



碳化硅纳米材料的溶剂热合成

马小健¹ 孙常慧^{*,1,2} 钱逸泰^{1,2}

(¹ 山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

(² 合肥微尺度物质科学国家实验室, 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要: 本文综述了溶剂热法制备一系列碳化硅纳米材料的研究, 包括一维纳米线、纳米带、纳米棒、二维纳米片及空心球等; 同时, 碳源过量时可形成碳包覆碳化硅的复合材料。使用废塑料作为碳源合成了碳化硅纳米材料, 为废塑料的回收再利用提供了新途径。通过使用碘、硫等添加剂, 有效降低了合成温度, 显示出溶剂热技术在制备碳化硅方面的独特优势。

关键词: 碳化硅; 纳米材料; 溶剂热; 低温

中图分类号: O611.4; O612.4; O613.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)11-2276-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.359

Solvothermal Synthesis of Silicon Carbide Nanomaterials

MA Xiao-Jian¹ SUN Chang-Hui^{*,1,2} QIAN Yi-Tai^{1,2}

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

(² Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale and Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The study on the preparation of a series of silicon carbide nanomaterials, including 1D nanowires, nanobelts, nanorods, 2D nanosheets, hollow spheres, and so on, via solvothermal technique is summarized in this article. Meanwhile, SiC@C composite materials can be produced in the case of excess carbon sources. Silicon carbide nanomaterials can also be prepared by using waste plastics as carbon source, which provides a new route to the recycling and reutilization of waste plastics. Moreover, the synthesis temperature can be effectively decreased by using iodine and sulfur as additives, indicating the unique advantage of solvothermal technique in the preparation of silicon carbide nanomaterials.

Key words: silicon carbide; nanomaterials; solvothermal; low-temperature

0 引 言

碳化硅具有优异的电子和物化性能, 耐高温, 耐腐蚀, 导热性好, 具有极高的机械强度, 且生物相容性良好, 在微电子学、光电子学、机械工业及生物医学领域具有广泛的应用。在微电子工业领域, 碳化硅被认为是硅的有力替代者, 尤其是用于高电压、高功率、高温和高频器件^[1], 如电子开关和整流器等。理

论计算表明, 碳化硅纳米材料的电子性质与它的尺寸和表面组分关系密切^[2]。

碳化硅的晶体结构最显著的特征是具有大量的同质异构体。这是由于 Si-C 双层沿 *c* 轴不同的堆垛次序而造成的。目前已发现的碳化硅同质异构体超过 250 多种^[3]。其中最常见的是 3C, 2H, 4H, 6H 型 SiC。3C-SiC(即 β -SiC) 是唯一的立方相碳化硅多型体, 作为一种低温稳定相, 3C-SiC 更易在温和的条

收稿日期: 2013-05-17。收修改稿日期: 2013-06-11。

国家自然科学基金(No.20671058)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chhsun@ustc.edu.cn

件下成核和生长。

目前,合成碳化硅纳米材料的方法主要有激光熔融,电弧放电,脉冲激光沉积等物理方法^[4]以及碳热还原^[5],化学气相沉积^[6],溶胶-凝胶法^[7],自蔓延高温合成^[8],水热/溶剂热^[9-10]等化学方法。传统制备碳化硅纳米材料的方法一般需在较高温度下进行(> 1 000 °C),这对目标产物的形貌和尺寸调控带来一定的困难。

早在上世纪末科学家就探索碳化硅材料的低温制备策略。Ritter 曾在 130 °C 的低温条件下于非极性溶剂中使用金属钠还原四氯化硅和四氯化碳^[11],从而得到一种无定形的碳化硅前驱体,仍需要经过 1 450~1 750 °C 的高温烧结过程最终得到结晶的碳化硅产品。Shi 等利用自制的多级有序大孔-介孔 SiO₂/C 前驱体为自牺牲模板^[12],通过镁热固相还原反应在 600~800 °C 的较低温度和大气压下得到了结晶性的分级多孔碳化硅,镁同时起到了催化剂的作用。本文综述了近些年利用溶剂热技术合成碳化硅纳米材料的研究状况,并针对其中存在的问题提出了展望。

1 溶剂热法合成一维碳化硅纳米材料

一维碳化硅纳米材料如纳米线、纳米带等可用于构建分子电子器件^[13],因此引起了极大的关注。碳化硅纳米线具有优异的力学性能和导电性能,可用于增强型复合材料或在严酷条件下作为纳米电导体使用^[2]。另外,碳化硅纳米线具有优良的场发射性能和生物相容性,在储氢、光催化和传感等领域都有广泛的应用前景^[14]。哈佛大学的 Lieber 课题组早在 1995 年就开展了碳化硅纳米棒的合成研究^[15],以可挥发性的 Si 的氧化物(SiO)或卤化物(SiI₄),可在反应过程中形成中间体 SiI₄ 为硅源,在 1 100~1 400 °C 下将碳纳米管转化为直径较小的碳化硅纳米棒。利

用溶剂热技术,合成了多种一维碳化硅纳米材料,如 3C-SiC 纳米线、纳米棒及纳米带等,同时探索了一维碳化硅纳米材料的低温制备策略。

Pol 等^[16]在 800 °C 下裂解硅油(聚二甲基硅氧烷)而得到高产率的 3C-SiC 纳米棒,长度达 1.5 μm,比表面积高达 563 m²·g⁻¹,并表现出较好的储氢性能。以四氯化硅和 2-乙氧基乙醇(HOCH₂CH₂OCH₂CH₃)为原料^[17],使用镁带作为还原剂,通过在 600 °C 下的 1 h 快速反应得到了独特的 3C-SiC 纳米棒阵列(图 1a),其截面呈近矩形,且表面光滑,粗细均一。如适当降低反应物浓度,则可制得带有尖锐顶端的纳米锥阵列(图 1b),顶端直径仅为 8 nm,生长方向均为 [111] 方向。镁带在反应体系中起到了基底的作用,并在镁颗粒的催化下生长出一维碳化硅纳米材料。另外,这些纳米棒和纳米锥阵列表现出较好的场发射性质,有望在半导体器件领域发挥作用。受有机合成方法中武兹反应的启发,使用溶剂热技术,在高压反应釜内,利用四氯化硅、四氯化碳与金属钠的共还原反应,在 400 °C 时合成了结晶良好的 3C-SiC 纳米棒^[18],化学反应式为:



制得的纳米棒直径约为 25 nm,长度可达到数微米,实验发现纳米棒的生长遵循金属钠自催化的气-液-固(VLS)生长机制。同样,Ning 等^[19]以金属钾共还原四氯化硅和四氯化碳可在相同的温度下制备出单晶 3C-SiC 纳米棒。

同时发展了多种反应体系实现碳化硅纳米线的溶剂热条件合成。如,使用硅粉为硅源,与四氯化碳和金属钠反应可在 700 °C 时生成直径约为 15~20 nm,5~10 μm 长的 3C-SiC 纳米线^[20],光致发光光谱发现其在 448 nm 处有一强烈的发射峰,呈现蓝移现象。以四氯化硅和六氯苯为原料,以金属钠为还

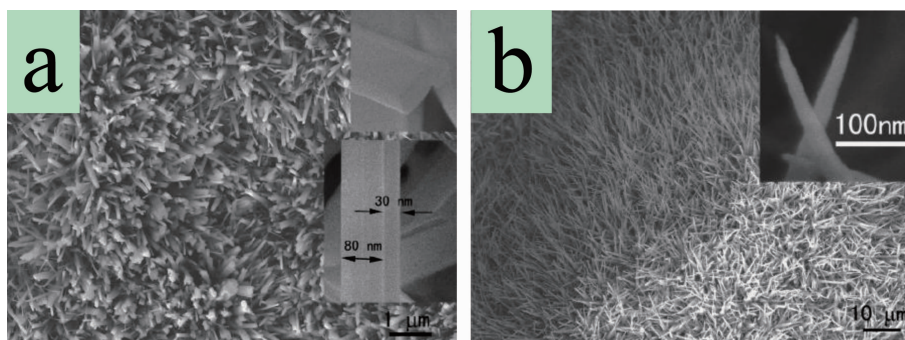


图 1 碳化硅纳米棒(a)和纳米锥阵列(b)^[17]

Fig.1 SiC nanorods (a) and nanocone (b) array^[17]

原剂,可在 700 °C 时制得直径约为 20 nm 的碳化硅纳米线^[21],反应温度降低则得到 3C-SiC 纳米空心球。这种通过对反应条件的简单调整而实现对不同目标产物的选择性合成对于纳米材料的可控合成研究具有重要意义。以四氯化硅和 1,2-二甲氧基乙烷(CH₃OCH₂CH₂OCH₃)为硅源和碳源,1,10-邻二氮杂菲为分子模板剂,在镁粉的共还原作用下在 650 °C

时制备了直径约 8 nm 的超细 3C-SiC 纳米线^[22],如图 2 所示,电子衍射照片显示出超细纳米线的单晶特征,高分辨透射电镜表明其生长方向为 [111] 方向,并表现出优秀的场发射性能和光电特性。1,10-邻二氮杂菲作为一种双齿杂环配体,其与 Si 原子形成配体以及位阻作用,使得碳化硅沿一维方向自组装形成纳米线结构。

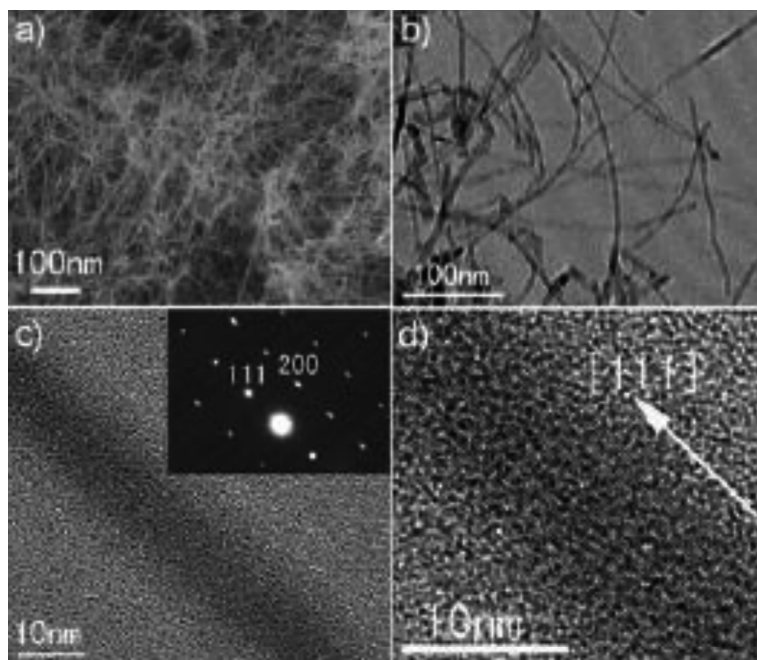
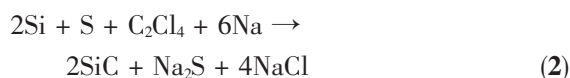


图 2 超细 3C-SiC 纳米线的扫描电镜(a),低倍透射电镜(b),高倍透射电镜(c)和高分辨透射电镜(d)照片, c 图中为选区电子衍射照片^[22]

Fig.2 SEM (a), low-magnification TEM (b), high-magnification TEM (c) and HRTEM (d) images of ultrathin 3C-SiC nanowires, the insert in (c) is the corresponding SAED pattern^[22]

通过摸索在合成体系中使用各种添加剂或发展新的反应体系,以降低碳化硅纳米线的合成温度,如三碘甲烷、硅粉和金属钠在 230 °C 时反应生成直径为 10~80 nm 的 3C-SiC 纳米线^[23],若将反应温度升至 500 °C,并且适当调整反应物用量,则可以得到结构独特的 3C-SiC 多面体结构。通过二氧化硅、乙醇和镁粉在 200 °C 下的镁热反应可制备出直径在 10~30 nm 的 3C-SiC 纳米线^[24]。利用硅粉和四氯乙烯(C₂Cl₄)为原料,金属钠为还原剂,硫粉为添加剂在 130 °C 时合成了直径为 30 nm 左右的 3C-SiC 纳米线^[25],产率超过 70%,其化学反应式如下:



热力学计算得知硫粉的加入降低了合成反应势垒,使得反应可在较温和的条件下进行,并且生成的

Na₂S 对碳化硅纳米线的形成起到了一定的催化作用。另外,采取硅粉和葡萄糖或麦芽糖为原料,在镁粉和碘为添加剂的共同作用下,于 120 °C 的低温条件下制备了线状和塔状的一维碳化硅纳米结构^[26],透射电镜照片表明线状纳米结构是由碳化硅三角纳米片采取斜靠式相叠而成的,而塔状纳米结构是由这些纳米片以水平垒叠的方式形成的,堆叠方向均为 [111] 方向,碘在反应中起到了类似化学气相反应中传输剂的作用,反应过程中释放出大量的热,提供了巨大的能量,促进了低温条件下新型碳化硅形态的生成。

利用反应釜内的溶剂热法合成了多种碳化硅纳米带。分别以四氯化硅和乙醇作为硅源和碳源,通过金属锂辅助在 600 °C 时合成了数十微米长的 3C-SiC 纳米带^[27],如图 3a 所示,分析显示纳米带的生长

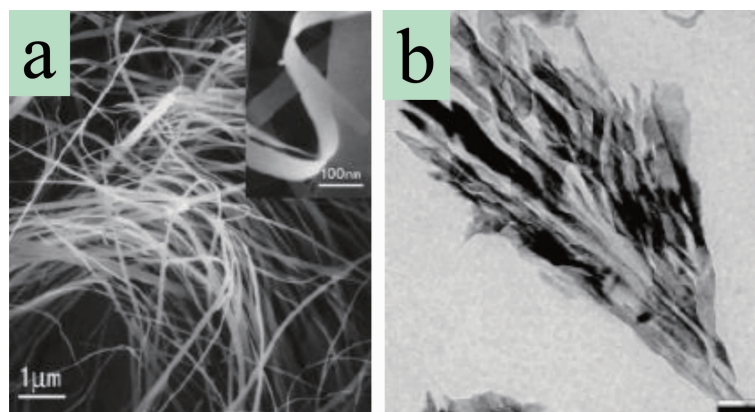


图 3 溶剂热法制备碳化硅纳米带(b 中标尺为 80 nm)^[27-28]

Fig.3 SiC nanobelts prepared via solvothermal route, the scale bar in (b) presents 80 nm^[27-28]

方向为[111]方向,并采取类似气-固(VS)的生长机制,气相 CLi_x 中间体和气态 SiCl_4 分子直接形成了碳化硅纳米带。光致发光研究发现纳米带相对于碳化硅纳米线和薄膜出现了蓝移现象,其在 402 nm 处表现出强烈的发射峰。有机硅烷产品同时含有 Si 和 C 元素,因此可用于制备碳化硅材料的单一前驱体,简化制备程序。600 °C 下在高压反应釜内裂解甲基三氯硅烷(CH_3SiCl_3),制备了海带状的 3C-SiC 纳米带^[28],如图 3b 所示,与之前报道的纳米带不同的是,其生长方向为[100]方向。

2 溶剂热法合成其它形貌碳化硅纳米材料

除上述一维碳化硅纳米材料外,利用溶剂热法也制备了纳米晶、二维纳米片及空心球等新型碳化硅纳米材料,扩展了溶剂热法的应用范围。

以活性炭材料为碳源,与四氯化硅和金属钠作用在 600 °C 的条件下制备出直径约 25 nm 的高结晶性 3C-SiC 球状纳米晶^[29],其生长过程可归结为还原-碳化路径,即首先通过快速还原产生活性硅颗粒,然后经由活性炭作用的碳化过程形成碳化硅纳米晶。通过硅化镁(Mg_2Si)和过量四氯化碳在 450~600 °C 时的反应也可制得平均直径为 30~80 nm 的 3C-SiC 纳米颗粒^[30],同时存在少量的纳米线和纳米棒。

2004 年石墨烯材料的成功剥离使得二维晶体材料得到广泛关注,其它二维材料相继被合成出来,其中化学法具有可控性强、产物纯净等特点而被广泛使用。采取溶剂热技术,在高压反应釜内以过量的四氯化硅和碳化钙(电石)为原料,在 180 °C 的温和条件下合成了尺寸在 200~500 nm,厚度约为 15 nm 的

2H-SiC 纳米片^[31],化学反应如下式所示:



这些纳米片易于团聚为类球形,电镜照片显示纳米片沿[001]方向生长。过量的四氯化硅原料不仅作为反应物,同时也起到溶剂的作用,使得反应釜内产生较大的自生压力,有利于在低温条件下得到结晶性碳化硅。

碳化硅空心球可用于药物输送、储氢和催化剂载体等用途,因此在近年来受到较大关注。上述以四氯化硅、六氯苯和金属钠制备碳化硅纳米线的反应体系,降低反应温度至 600 °C 即可得到直径为 50~100 nm 的 3C-SiC 纳米空心球^[21]。另外,使用 Na-K 合金为还原剂,以四氯化硅和三溴甲烷为原料^[32],在 130 °C 时制得了 3C-SiC 纳米空心球(图 4),直径为 80~120 nm,电镜照片显示其表面粗糙,因此是由颗粒聚集而成。如单独使用金属钠或钾为还原剂,则只能得到杂乱的碳化硅纳米线,且合成温度也随之提高。因此,Na-K 合金具有更强烈的还原性,可降低反应势垒,从而有利于 3C-SiC 纳米空心球的低温制备。

按理说,所有含碳材料都可用于制备碳化硅纳米材料的碳源。因此,以废塑料(饮料瓶或塑料袋等)和硅粉为原料,镁粉、金属钠和硫粉为添加剂,在 350~500 °C 的条件下合成了碳化硅纳米材料^[33],由饮料瓶等高密度聚烯烃材料制得的碳化硅产物主要是 3C-SiC 六角片,而由塑料袋等低密度聚烯烃材料制得碳化硅产物则主要是 3C-SiC 纳米线,电子衍射照片显示两者都为单晶结构。基于 Si 元素计算的产率约为 39%,为废物重新利用提供了一种新途径。

另外,Chen 课题组研究了利用干冰-碱金属反应体系制备碳化硅纳米材料的途径,分别利用 Si 和

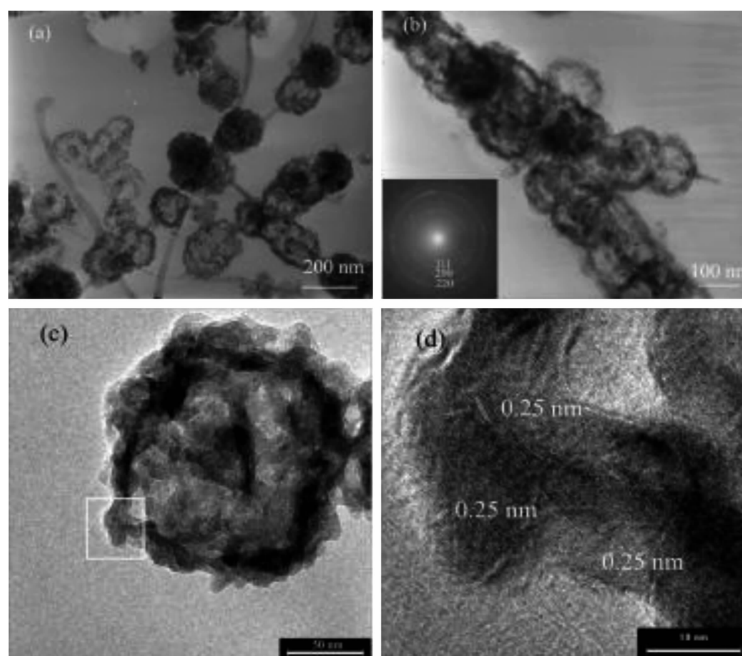


图 4 a~c 为碳化硅空心球的透射电镜照片, b 图左下角为电子衍射照片, d 为高分辨透射电镜照片^[32]

Fig.4 TEM (a~c) and HRTEM (d) images of SiC hollow spheres, the insert in (b) is the corresponding SAED pattern^[32]

FeSi 合金^[34-35]作为硅源在 460 °C 时制备了 6H-SiC 单晶和 3C-SiC 粉体。干冰在封闭的反应釜环境下可形成或接近超临界态,在碱金属(Na)的作用下实现了 C 原子的构型由 sp 到 sp^2 或 sp^3 的转化,形成不同结构的碳化硅纳米材料。

3 溶剂热法合成碳-碳化硅复合纳米材料

在合成体系中碳源相对过量的情况下,可合成多种碳包覆碳化硅的复合结构。利用硅粉,六氯苯和

金属钠的反应,可在 700 °C 时制得碳包覆的 SiC@C 共轴纳米线^[21]。

另外,以 1, 2-二甲氧基乙烷为碳源,以四氯化硅为硅源,在镁粉的作用下 600 °C 时制备了碳层包覆的珍珠链状 3C-SiC 纳米颗粒^[36],如图 5 所示,碳层厚度约为 3~5 nm,首先经由还原条件下产生的活性 C 原子和 Si 原子形成初始的碳化硅纳米颗粒,反应后期由于碳源过量而在碳化硅纳米颗粒间形成碳片,最后在碳化硅纳米颗粒表面连接成碳层,从而形成包覆结构。

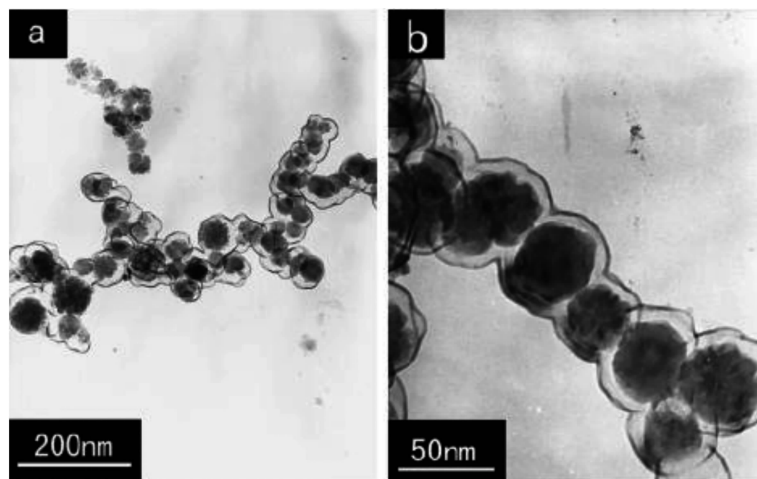


图 5 碳化硅纳米颗粒包覆于波浪状碳管中的透射电镜照片^[36]

Fig.5 TEM images of SiC nanoparticles encapsulated in branched wavelike carbon nanotubes^[36]

4 结 论

通过溶剂热法合成了多种碳化硅纳米材料,如纳米线,纳米带,纳米棒,二维纳米片,空心球以及复合结构等,如表 1 所示。尽管如此,溶剂热法合成碳

化硅材料仍有许多研究需要深入:产物的均一性有待提高;对所制备的碳化硅纳米材料进行电学及光学等的性能研究不够,这些都是在以后的研究中需要为之努力的方向。

表 1 溶剂热合成碳化硅纳米材料
Table 1 Solvothermal synthesis of SiC nanomaterials

No.	Reaction System	Reaction Temperature / °C	Final Products
1	SiCl ₄ , CCl ₄ , Na ^[18]	400	3C-SiC nanorods
2	SiCl ₄ , CCl ₄ , K ^[19]	400	3C-SiC nanorods
3	SiCl ₄ , C, Na ^[29]	600	3C-SiC sphere-like nanocrystals
4	SiCl ₄ , C ₆ Cl ₆ , Na ^[21]	600	3C-SiC nanospheres
		700	3C-SiC nanowires
5	SiCl ₄ , C ₂ H ₅ OH, Li ^[27]	600	3C-SiC nanobelts
6	SiCl ₄ , CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃ , Mg ^[36]	600	SiC@C chain-like structure
7	SiCl ₄ , CaC ₂ ^[31]	180	2H-SiC nanoflakes
8	SiCl ₄ , HOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃ , Magnesium belt ^[17]	600	3C-SiC nanorods and nanoneedles
9	SiCl ₄ , (C ₅ H ₅) ₂ Fe, Na ^[37]	500	3C-SiC nanowires
10	SiCl ₄ , CHBr ₃ , Na-K ^[32]	130	3C-SiC nanospheres
11	SiCl ₄ , CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃ , Mg, 1, 10-phenanthroline ^[22]	650	3C-SiC nanowires
12	Si, dry ice, Na ^[34]	460	6H-SiC single crystals
13	Si, CCl ₄ , Na ^[20]	700	3C-SiC nanowires
14	Si, C ₆ Cl ₆ , Na ^[21]	700	SiC@C nanowires
15	Si, C ₂ Cl ₄ , Na, S ^[25]	130	3C-SiC nanowires
16	Si, waste plastics, Mg, Na, S ^[33]	350~500	3C-SiC hexagonal flakes or nanowires
17	Si, maltose or glucose, Mg, I ^[26]	120	3C-SiC wire-like and tower-like structure
18	Si, CHI ₃ , Na ^[23]	230	3C-SiC nanowires
		500	3C-SiC polyhedrons
19	FeSi ₈ , dry ice, Na ^[35]	460	3C-SiC powders
20	Mg ₂ Si, CCl ₄ ^[30]	450~600	3C-SiC nanoparticles
21	Poly(dimethylsiloxane) ^[16]	800	3C-SiC nanorods
22	CH ₃ SiCl ₃ ^[28]	600	3C-SiC nanobelts
23	SiO ₂ , C ₂ H ₅ OH, Mg ^[21]	200	3C-SiC nanowires

参考文献:

- [1] Masri P. *Surf. Sci. Rep.*, **2002**,**48**:1-51
- [2] Fan J Y, Wu X L, Chu P K. *Prog. Mater. Sci.*, **2006**,**51**:983-1031
- [3] Pedersen H, Leone S, Kordina O, et al. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**:2434-2453
- [4] Deno H, Kamemoto T, Nemoto S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, **254**:2776-2782
- [5] Lu P, Huang Q, Mukherjee A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:1005-1012
- [6] Wu R B, Zhou K, Wei J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**: 12940-1294
- [7] Zheng H W, Wang Z Q, Liu X Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2011**,**99**:222512
- [8] Yang W, Araki H, Tang C, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**: 1519-1523
- [9] Zhu Y C, Li Q W, Mei T, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**:13756-13764
- [10] Xu L Q, Li S L, Zhang Y X, et al. *Nanoscale*, **2012**,**4**:

- 4900-4915
- [11] Ritter J J. *Adv. Ceram.*, **1987**, **21**:21-31
- [12] Shi Y F, Zhang F, Hu Y S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:5552-5553
- [13] Appell D. *Nature*, **2002**, **419**:553-555
- [14] Zekentes K, Rogdakis K. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2011**, **44**: 133001
- [15] Dai H J, Wong E W, Lu Y Z, et al. *Nature*, **1995**, **375**:769-772
- [16] Pol V G, Pol S V, Gedanken A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:11237-11240
- [17] Xi G C, Liu Y K, Liu X Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:14172-14178
- [18] Lu Q Y, Hu J Q, Tang K B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**:507-509
- [19] NING Ji-Qiang (宁吉强), YANG Bei-Fang (杨磊芳), FU Zheng-Ping (傅正平), et al. *Chinese J. Chem. Phys.*, **2004**, **17** (5):633-636
- [20] Hu J Q, Lu Q Y, Tang K B, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:5251-5254
- [21] Shen G Z, Chen D, Tang K B, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **375**:177-184
- [22] Xi G C, He Y T, Wang C. *Chem. Eur. J.*, **2010**, **16**:5184-5190
- [23] Pang Q L, Xu L Q, Ju Z C, et al. *J. Alloy Compd.*, **2010**, **501**:60-66
- [24] Li T, Xu L Q, Wang L C, et al. *J. Alloy Compd.*, **2009**, **484**: 341-346
- [25] Ju Z C, Xing Z, Guo C L, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, **24**:3883-3888
- [26] Ma X J, Yuan Y Y, Guo C L, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2013**, **13**:5914-5918
- [27] Xi G C, Peng Y Y, Wan S M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:20102-20104
- [28] Dong C, Zou G F, Liu E K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, **90**:653-656
- [29] Hu J Q, Lu Q Y, Tang K B, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**: 2369-2371
- [30] Ying Y C, Gu Y L, Li Z F, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:4163-4166
- [31] Zou G F, Dong C, Xiong K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **88**:071913
- [32] Li P, Xu L Q, Qian Y T. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**:2431-2436
- [33] Ju Z C, Xu L Q, Pang Q L, et al. *Nanotechnology*, **2009**, **20**: 355604
- [34] Sun J J, Chen Q W. *Mater. Lett.*, **2006**, **60**:2855-2857
- [35] Chen J F, Qian W, Ye Y, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2006**, **39**:1472-1476
- [36] Xi G C, Yu S J, Zhang R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:13200-13204
- [37] Ju Z C, Ma X C, Fan N, et al. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**:3913-3915