

# 以石墨烯为碳源对 SiC 纳米颗粒的制备和表征

唐侠侠,姚宝殿,郝惠莲\*

(上海工程技术大学材料工程学院,上海 201620)

**摘要:**采用石墨烯和 Si 粉为原材料,利用气固法在无催化剂的条件下成功制备出耐高温、抗氧化、抗辐射的宽带隙半导体材料——SiC 纳米颗粒,并研究不同的煅烧条件对实验样品的影响。实验样品经 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)以及拉曼光谱(Raman)等手段进行分析表征测试。结果表明,在没有催化剂参与的情况下,将石墨烯和 Si 粉置于石墨坩锅中,并抽真空  $10^{-3}$  Pa 条件下成功制备了 3C-SiC 和 2H-SiC 混合晶型的纳米颗粒。

**关键词:**3C-SiC;2H-SiC;石墨烯;气固法

**中图分类号:**0649.4

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)04-0121-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.04.029

## Preparation and characterization of SiC nanoparticles with graphene as carbon source

TANG Xia-xia, YAO Bao-dian, HAO Hui-lian\*

(College of Material Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** As a kind of wide band gap materials that can work in a hostile environment, SiC nanoparticles have been prepared by making Si powder react with graphene under the condition of  $10^{-3}$  Pa in the graphite crucible. The prepared samples have been characterized through XRD, Raman, TEM and SEM. The results show that under the vacuum of  $10^{-3}$  Pa, the mixed crystal type of SiC including 2H-SiC and 3C-SiC has been prepared.

**Key words:** 3C-SiC; 2H-SiC; grapheme; vapor-solid method

SiC 是第 3 代宽带隙半导体材料,具有热稳定性高,化学稳定性好,临界击穿电场高,电子饱和迁移率大等优良特性<sup>[1-3]</sup>。相对于 SiC 体材料,其纳米材料不仅拥有其体材料的本征特性,而且还兼具纳米材料的诸多优异性能,如纳米材料的尺寸效应、界面效应、宏观量子隧道效应等,因而 SiC 纳米材料常常被用作功能材料和电子器件。常用来制备 SiC 纳米材料的方法有气固法<sup>[4-8]</sup>、熔盐法<sup>[9-12]</sup>、化学气相沉积法<sup>[13]</sup>、激光烧蚀法<sup>[14]</sup>等,其中碳热法相对简单,成本低廉。

利用不同碳源制备 SiC 纳米材料的报道很多。E. Munoz 等<sup>[4]</sup>用碳纳米管成功制备出了 SiC 纳米棒,但碳纳米管原料要经过特殊的制备方法,方法较为复杂,并且实验过程中还需要 Fe 催化剂的参与。Liu 等<sup>[9]</sup>以炭黑和有机碳为碳源制备出 SiC 纳米材料。Xie 等<sup>[12]</sup>用碳纤维成功制备出了 SiC 纳米棒,但是样品后处理比较复杂,容易引入新杂质。Levinson 等<sup>[15]</sup>用 C60 制得了 SiC 薄膜。石墨烯是一种具有特殊的二维结构、丰富的比表面积、大量的边

缘以及低体密度等优异特性的碳源。正是由于石墨烯具有大量的带有活跃的悬挂键和缺陷位点的边缘,使得其成为一种很好的碳源用于制备其他纳米材料,但是很少有人研究以石墨烯作为碳源来制备 SiC 纳米材料。Zhu 等<sup>[17]</sup>在压强为  $10^{-3}$  Pa、1 600℃ 下成功分解了 SiC 并得到了石墨烯。2015 年, Liu 等<sup>[6]</sup>首次报道氩气氛围下以石墨烯为碳源成功制备出了 3C-SiC 纳米线,但是该反应需要 1 600℃ 高温,并且样品后处理繁杂,需要用氢氟酸去除未参与反应的 Si 以及被氧化的 Si 的氧化物。

在无催化剂参与并抽真空至  $10^{-3}$  Pa 条件下,以石墨烯作为碳源,利用碳热法低温制备出 3C-SiC 晶型并混有少量的 2H-SiC 晶型。而且碳热反应结束后,样品后处理很简单。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

将石墨烯(吉仓纳米, JCG-98-2-50)和 Si 粉(200 目, 国药集团化学试剂有限公司生产)分开放

置(首先将 0.03 g 石墨烯置于小石墨坩埚中,然后将 2.8 g Si 粉及装有石墨烯的小坩埚置于密闭的大石墨坩埚中)。然后置于真空热压烧结炉中(型号 ZT-40-20Y),在真空  $10^{-3}$  Pa 下分别升温至 1 200、1 250、1 300℃ 及 1 350℃,保温 6 h,随后随炉冷却至室温。为研究加热时间对实验的影响,在 1 200℃ 加热条件下,加热时间延长至 12 h 制备样品,作为对比实验。

## 1.2 样品的测试表征

样品的物相组成和晶相结构由 X 射线衍射仪(XRD)(PANalytical X'Pert, 荷兰, 铜靶, 40 kV, 40 Ma)测试得出;样品的形貌和微观结构由场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)(JEOL JSM-7000F, 日本生产)和场发射透射电子显微镜(TEM)(FEI Tecnai F20, USA 生产)观察分析;并用 Raman 光谱仪(Dilor LABRAM-1B, 法国生产)对样品的组成及结构进一步分析。

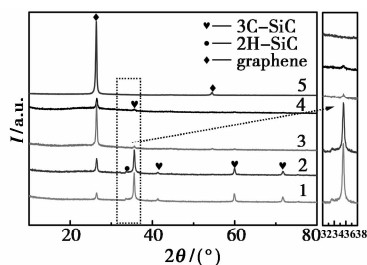
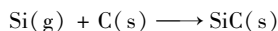
## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对制备 SiC 纳米颗粒的影响

不同煅烧温度下制备样品的 XRD 图如图 1 所示。图 1 右侧是  $32 \sim 38^\circ$  的 XRD 局部放大图。 $2\theta$  为  $26.38^\circ$  处的衍射峰对应石墨烯的(002)晶面, $35.57^\circ$ 、 $41.26^\circ$ 、 $59.89^\circ$ 、 $71.63^\circ$  和  $75.42^\circ$  处的衍射峰分别对应 3C-SiC 相的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面(PDF 卡片号:00-001-1119)。此外, $33.53^\circ$  处的衍射峰对应着 2H-SiC 相的(100)晶面(PDF 卡片号:00-029-1126)。由图 1 可知,当温度

升高至 1 200℃ 时,样品中开始出现 3C-SiC 的衍射峰,表明样品中有 SiC 相的生成。进一步升至 1 300℃ 时,3C-SiC 衍射峰的强度明显增强,同时还有微弱的 2H-SiC 相衍射峰出现(如 XRD 局部放大图所示),表明在此温度条件下生成了 3C-SiC 和 2H-SiC 两相共存的混晶 SiC。1 350℃ 时,3C-SiC 和 2H-SiC 衍射峰的强度均达到最大,表明此温度条件下最适合 SiC 的生长。

从图 1 可看出,随着煅烧温度从 1 200℃ 升高到 1 350℃,SiC 的衍射峰强度逐渐增强,当温度为 1 200℃,Si 粉高温熔融并转化为气态 Si 原子,然后扩散并吸附于石墨烯表面。相比于石墨烯中心位置完好的价键,Si 更容易吸附在石墨烯边缘的缺陷、悬挂键和自由基上,生成 Si-C 键<sup>[6]</sup>。Si-C 键的形成和 C-C 键的断裂同时进行,然后逐渐向石墨烯中心位置扩展。Si 与石墨烯的反应可以用下面的式子表示:



1—1 350℃;2—1 300℃;3—1 250℃;4—1 200℃;5—原料石墨烯

图 1 不同温度下保温 6 h 制备的样品 XRD 图  
(右侧为  $32 \sim 38^\circ$  的 XRD 局部放大图)

(上接第 120 页)

- [3] 姜峰,蒲万芬,杜代军,等. 双尾型丙烯酸类疏水缔合共聚物的合成与表征[J]. 化工学报,2015,66(3):15-20.
- [4] 何江川,廖广志,王正茂. 油田开发战略与接替技术[J]. 石油学报,2012,33(3):519-525.
- [5] 陈锡荣,黄凤兴. 驱油用耐温抗盐水性聚合物的研究进展[J]. 石油化工,2009,38(10):1132-1137.
- [6] 于海洋. 绥中 36-1 油田聚合物驱深部液流转向技术研究[D]. 北京:中国石油大学,2009.
- [7] Liu R, Pu W, Jia H, et al. Rheological properties of hydrophobically associative copolymers prepared in a mixed micellar method based on methacryloxyethyl-dimethyl cetyl ammonium chloride as surfmer[J]. International Journal of Polymer Science, 2014, 10(5):1-15.
- [8] Taylor K C, NASR-EL-DIN H A. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, 19(3): 265-280.
- [9] FENG Y, Billon L, Grassl B, et al. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared

by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine[J]. Polymer, 2005, 46(22):9283-9295.

- [10] 马俊涛,赵林,张熙,等. 非离子型疏水缔合聚合物 PBAM 的合成[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(4):89-92.
- [11] 付美龙,刘传宗,张伟,等. 一种新型疏水缔合聚合物的合成及性能评价[J]. 西安石油大学学报:自然科学版,2013,28(5): 92-95.
- [12] 梁小杰,陈鹏,梁兵. 一种疏水缔合聚合物的合成及溶液性能[J]. 精细化工,2013,30(6):680-685.
- [13] Pu W F, Liu R, Wang K Y, et al. Water-soluble core-shell hyperbranched polymers for enhanced oil recovery[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(3):798-807.
- [14] 耿愿,罗辉辉,丁彬,等. 无机离子对疏水缔合聚合物溶液行为的影响[J]. 油田化学,2015,32(2):232-241.
- [15] 侯吉瑞,张凤敏,赵凤兰,等. 化学驱微观机理及体系优选实验研究[J]. 科学技术与工程,2015,15(10):72-82.
- [16] 刘锐,蒲万芬,彭欢,等. 超支化缔合聚合物的制备及驱油性能[J]. 西南石油大学学报(自然科学版),2015,37(2):145-152. ■

## 2.2 不同保温时长下制备 SiC 纳米颗粒

1 200℃保温 6 h 和 12 h 所制备样品的 XRD 图如图 2 所示。由图 2 可以看出,不同保温时长的 XRD 图谱上均出现了 3C-SiC 的衍射峰,并且相比于 6 h 的保温时长,12 h 保温时长的 XRD 图谱的衍射峰强度增强,结晶度提高,在靠近 3C-SiC 衍射峰的位置(33.53°)处出现了 2H-SiC 的弱峰,表明随着保温时间的增长有少量 2H-SiC 生成。

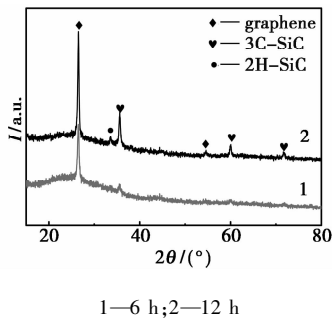


图 2 不同保温时长下制备的样品的 XRD 图

根据谢乐公式( $D = K\lambda/B\cos\theta$ )计算 1 200℃升至 1 350℃保温 6 h 和 1 200℃保温 12 h 条件下制备的 2H-SiC 和 3C-SiC 的晶粒尺寸,结果如表 1 所示。结合表 1、图 1 可以看出,当温度升高,晶粒尺寸逐渐增大,除了生成 3C-SiC 晶型还生成了部分的 2H-SiC 晶型。随着晶粒尺寸增大,部分 3C-SiC 转化为 2H-SiC,小晶粒尺寸对应着高对称的结构,而大晶粒表面能相对较小,从而不同程度上降低了总自由能,3C-SiC 结构相对于 2H-SiC 结构对称性较高,因此小晶粒尺寸时 SiC 的晶型表现为 3C-SiC,晶粒尺寸增加,则表现为 2H-SiC 和 3C-SiC 的混晶<sup>[9]</sup>。

表 1 不同温度和保温时长下所制备的 SiC 晶粒尺寸

温度/℃	2H-SiC 晶粒尺寸/nm	3C-SiC 晶粒尺寸/nm
1200(6 h)	—	20
1200(12 h)	26	24
1250(6 h)	—	21
1300(6 h)	26	27
1350(6 h)	47	32

1 350℃制备并在 700℃空气中煅烧 24 h 所得样品的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 可以看出,样品中含有大量颗粒状的小晶体,由于石墨烯是高温结构稳定的物质<sup>[17]</sup>,而煅烧后的石墨烯是黑色的无定形碳,故不可能是任何形式的碳,表明小颗粒晶体是 SiC 晶体。由表 1 可知,晶粒生长的尺寸约 30 nm,

表明 SEM 图中的小颗粒是由尺寸约 30 nm 左右的小晶粒结合生成,并且从图 3(a)、图 3(b)和图 3(c)可看出,颗粒状的 SiC 晶体相互交织在一起的,构成了一个整体。图 3(d)中不仅可以看出生成的 SiC 颗粒比较均匀,相互之间交织在一起,并且可以测量出 SiC 棒状颗粒尺寸,直径约为 163 nm,长约为 480 nm。

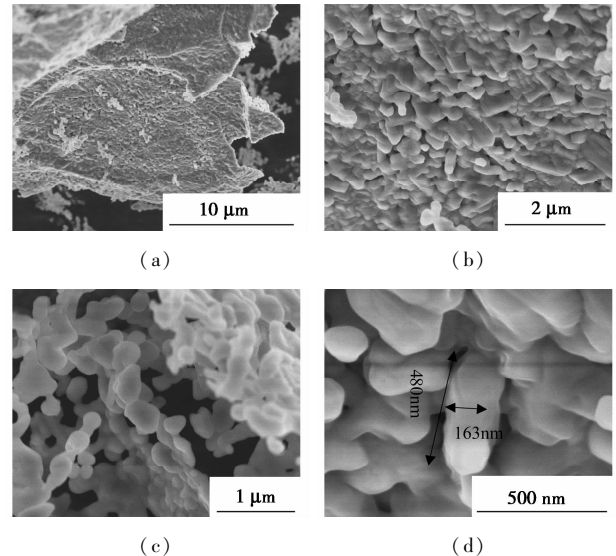
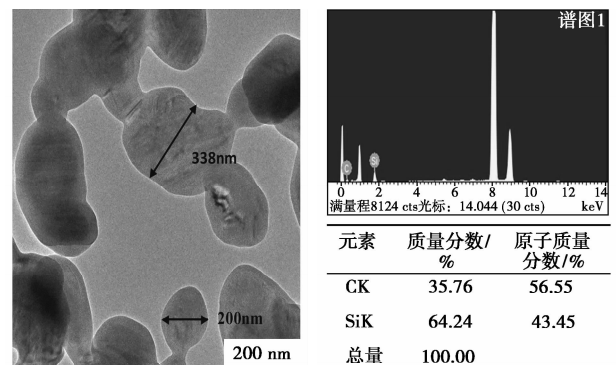


图 3 1 350℃下制备并且经过纯化的样品的 SEM 图

1 350℃下制备并经过纯化的 SiC 样品的 TEM 图如图 4 所示。图 4(a)是 1 350℃制备并在 700℃空气中煅烧 24 h 后所得的样品的 TEM 图,图 4(b)是对应 TEM 扫描区的 EDX 的元素分析图谱,其中 Si 和 C 原子数比约为 4:5,证明颗粒是 SiC 晶体颗粒。图 4(a)显示晶粒长大后相互交织在一起形成的形状。

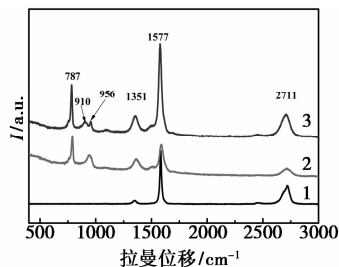


(a) 1 350℃下制备并经过纯化的 SiC 样品 (b) TEM 扫描区的 EDX 的元素分析

图 4 1 350℃下制备并经过纯化的 SiC 样品的 TEM 图及 EDX 的元素分析图谱

1 350℃和 1 250℃下制备的 SiC 样品与原料石

石墨烯的 Raman 图如图 5 所示。图 5 中谱线 1 是原料石墨烯的拉曼峰, 1 350、1 585  $\text{cm}^{-1}$  和 2 722  $\text{cm}^{-1}$  分别为石墨烯的缺陷峰、G 峰和 2D 峰<sup>[16]</sup>。比较石墨烯和 1 250℃ 制备样品的拉曼图谱可知, 有新物质生成。文献[18]中报道, 3C-SiC 的拉曼特征峰在 790  $\text{cm}^{-1}$  (TO) 和 970  $\text{cm}^{-1}$ , 再结合 XRD 谱图, 可判断 787、956  $\text{cm}^{-1}$  对应于 3C-SiC 的 TO 声子峰和 LO 声子峰。同样, 结合拉曼图和 XRD 图谱也可以得出, 901  $\text{cm}^{-1}$  是 2H-SiC 的 LO 声子峰<sup>[19]</sup>, 有一定程度的频移, 这是因为尺寸限制效应或者是结构的缺陷。



1—石墨烯原料; 2—1 250℃; 3—1 350℃

图 5 不同温度下制备样品和原料石墨烯的 Raman 光谱图

### 3 结论

利用石墨烯和 Si 粉在  $10^{-3}$  Pa 下制备出 SiC 纳米颗粒。考察了温度和保温时长对实验的影响, 并且探究了其生长机理。结果发现, 随着温度的升高和保温时间的加长, SiC 的峰增强, 晶粒尺寸增大, 结晶度也逐渐提高, 实验的最佳反应温度为 1 350℃。同时, 当晶粒尺寸增大到一定尺度, 会有部分 3C-SiC 晶型向 2H-SiC 晶型转化, 随着晶粒尺寸的减小, 则生成 3C-SiC 晶型。较小的晶体尺寸对应着高对称的结构, 当晶粒尺寸增大时对应着低对称 2H-SiC。采用石墨烯为碳源, 制备出了 SiC 纳米棒, 为以后研究利用石墨烯生长二维 SiC 纳米材料或者其他 SiC 纳米晶型材料提供了研究基础和借鉴。

### 参考文献

[1] 吴仁兵. 形貌多元化 SiC 纳米材料生长、结构及其性能研究 [D]. 浙江: 浙江大学材料科学与工程系, 2009.  
 [2] 李鹏. 碳化硅等含硅纳米材料的溶剂热合成 [D]. 山东: 山东大学化学与化工学院, 2008.  
 [3] 鞠治成. 纳米结构碳化硅和碳材料的制备与性能研究 [D]. 山东: 山东大学化学与化工学院, 2011.

[4] Munoz E, Dalton A B, Collins S, *et al.* Synthesis of SiC nanorods from sheets of single-walled [J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 359: 397-402.  
 [5] Taguchi T, Igawa N, Yamamoto H, *et al.* Preparation and characterization of single-phase SiC nanotubes and C-SiC coaxial nanotubes [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2005, 28(4): 431-438.  
 [6] Liu Z, Kong Q Q, Chen C M, *et al.* From two-dimensional to one-dimensional structures: SiC nano-whiskers derived from graphene via a catalyst-free carbothermal reaction [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(8): 5946-5950.  
 [7] Pan Y W, Zhu P W, Wang X, *et al.* Preparation and characterization of one-dimensional SiC-CNT composite nanotubes [J]. *Diamond and Related Materials*, 2011, 20(3): 310-313.  
 [8] Taguchi T, Shamoto S. Synthesis of multilayered composite nanotube heterostructure; SiC-SiO<sub>2</sub>, C-SiO<sub>2</sub>, and C-SiC-SiO<sub>2</sub> nanotubes [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(10): 4363-4369.  
 [9] Liu X, Antonietti M, Giordano C, *et al.* Manipulation of phase and microstructure at nanoscale for SiC in molten salt synthesis [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(10): 2021-2027.  
 [10] Wu R B, Zhou K, Yang Z H, *et al.* Molten-salt-mediated synthesis of SiC nanowires for microwave absorption application [J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15(3): 570-576.  
 [11] Ding J, Deng C J, Yuan W J, *et al.* Novel synthesis and characterization of silicon carbide nanowires on graphite flakes [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 4001-4007.  
 [12] Xie W, Mobus G, Zhang S W, *et al.* Molten salt synthesis of silicon carbide nanorods using carbon nanotubes as templates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(45): 18325-18330.  
 [13] Guo J Z, Zuo Y, Li Z J, *et al.* Preparation of SiC nanowires with fins by chemical vapor deposition [J]. *Physica E*, 2007, 39: 262-266.  
 [14] Shi W S, Zheng Y F, Peng H Y, *et al.* Laser ablation synthesis and optical characterization of Silicon carbide nanowires [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(12): 3228-3230.  
 [15] Levinson J A, Hamza A V, Shaqfeh E S G, *et al.* Growth of SiC films via C 60 precursors and a model for the profile development of the silicon underlayer [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1998, 16(4): 2385-2384.  
 [16] 冯颖, 黄世华, 康凯等. 石墨烯片的制备与表征 [J]. *新型炭材料*, 2011, 26(1): 26-30.  
 [17] Zhu K, Guo L W, Lin J J, *et al.* Graphene covered SiC powder as advanced photocatalytic material [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(2): 023113.  
 [18] Nasir N F M, Leech P W, Reeves G K, *et al.* The study of morphological structure and raman spectra of 3C-SiC membranes [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 554: 66-70.  
 [19] Zhang H, Ding W Q, Kai D, *et al.* Synthesis and characterization of crystalline silicon carbide nanoribbons [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 381(5/6): 628-633. ■