**Hans**汉斯

# 纳米碳化硅的制备与应用研究进展

## 米春冬,王运厚,郭 晴,张千峰\*

安徽工业大学,分子工程与应用化学研究所,安徽 马鞍山

收稿日期: 2023年7月19日; 录用日期: 2023年9月13日; 发布日期: 2023年9月20日

## 摘要

纳米碳化硅(SiC)材料因具有耐磨、耐腐蚀、强度高、高热导等优良的物理与化学性质而备受关注,其作为多功能材料可广泛用于国防、航空、汽车工业、化工、机械工业、电子工业和生物陶瓷等领域。本文在国内外相关文献的基础上,重点介绍了纳米SiC的常用制备方法及相关领域的潜在应用,并对纳米SiC的研究前景提出建议。本文对纳米SiC的进一步深入研究具有积极的意义。

## 关键词

纳米碳化硅,制备方法,潜在应用,研究进展

# **Research Prospects of Application and Preparation of Nano-Silcon Carbon**

#### Chundong Mi, Yunhou Wang, Qing Guo, Qianfeng Zhang\*

Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui

Received: Jul. 19<sup>th</sup>, 2023; accepted: Sep. 13<sup>th</sup>, 2023; published: Sep. 20<sup>th</sup>, 2023

#### Abstract

Nano-SiC materials have attracted great concern because of its excellent physical and chemical properties such as wear-resistance, corrosion resistance, high temperature strength, high thermal conductivity. As a multi-functional material, it can be widely used in the fields of national defense, aviation, automotive industry, chemical industry, machinery industry, electronics industry and bioceramics and other fields. Based on the relevant literature at home and abroad, this paper focuses on the common preparation methods of nano-SiC and the potential applications in related fields, the research prospect of nano-SiC is also proposed. This paper has positive significance for further research on nano-SiC.

\*通讯作者。

## **Keywords**

#### Nano-SiC, Preparation Method, Potential Application, Research Prospect

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

CC O Open Access

## 1. 引言

碳化硅(SiC)是一种硬质材料,其碳(C)与硅(Si)之间呈四面体排列。SiC 材料具有众多优良的特性[1], 如膨胀系数低、抗辐射能力强、漂移速度大、工作强度高、热导率高、热稳定性好、抗氧化和耐腐蚀好 等[2] [3]。早在 19 世纪中后期人们就关注到 SiC 的制备与性质,目前在化工、石油钻探、雷达、汽车、 航空航天等领域内受到了广泛的应用。而纳米 SiC 因自身的晶体结构和微观形貌使其具备更多独特的优 异性能,可成为宽禁带半导体材料的重要组成单元[4]。本研究就纳米 SiC 制备及其不同领域的潜在应用 进行了最新的综述。

## 2. 纳米 SiC 制备

纳米 SiC 材料因其优异的性能在半导体领域内得到了广泛的应用,因此纳米 SiC 的需求量在日益增加。自从 1944 年美国亚利桑那大学的 Zhou [5]等人利用碳团簇和 SiO 制备出 SiC 纳米棒之后,出现了各种各样的 SiC 材料制备方法,下面就几种常见的制备方法进行相应的介绍。

## 2.1. 碳热还原法

碳热还原法是指在一定的温度下,以无机碳为还原剂与 SiO<sub>2</sub>发生氧化还原反应合成 SiC 的过程,原 理如图 1。反应式如下:

$SiO_2(s) + C(s) = SiO(g) + CO(g)$	(1	I)
------------------------------------	----	----

 $SiO_2(s) = SiO(g) + 1/2O_2(g)$  (2)

$$C(s) + 1/2O_2(g) = CO(g)$$

$$SiO(g) + 2C(s) = SiC(s) + CO(g)$$
(4)

$$SiO(g) + 3CO(g) = SiC(s) + 2CO_2(g)$$

$$C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$$



Figure 1. Carbon thermal reduction method schematic diagram 图 1. 碳热还原法原理图

最初在 1891 年,瑞典学者 Acheson 和他的团队在研究硅铝矿与焦炭的混合物时,发现了大量的 SiC 晶体[6]。该方法已有上百年大规模工业化生产历史,制得的 SiC 颗粒较大且易团聚,需要进一步地破碎、研磨、分类得到颗粒较小微米级别的 SiC。想要制备纳米级的 SiC [7],必须先制备得到纳米级别 SiO<sub>2</sub> 和

(3)

(5) (6) 炭的混合物作为反应前驱物,然后在高温条件下得到纳米 SiC。青岛工程学院的戴长虹等[8]以市售的 SiO<sub>2</sub> 纳米微体和炭黑纳米粉体作为原料,配料时炭黑过量 10%,通过碳热还原法,加热温度为 1250~1400℃,保温时间为 45~75 min,成功地合成了直径在 50~60 nm、纯度高达 98.7 %的纳米 SiC 粉末。然而,碳热还原法涉及到多个反应,过程相当复杂,经过不断地深入研究,目前已经基本被研究清楚,中间产物[SiO] 起着关键作用。反应式如(2)和(3)所示:

$$SiO_2(s) + C(s) = SiO(g) + CO(g)$$
<sup>(7)</sup>

$$SiO(g) + 2C(s) = SiC(s) + CO(g)$$
(8)

此外也有科研工作者直接以[SiO]作为硅源和碳材料反应制备出纳米 SiC 材料。例如,路易·巴斯德大 学的 Keller 等[9]利用[SiO]蒸气和 200 nm 碳纳米管在真空下 1200~1250℃反应 15 h 制备得到直径为 100 nm,长度为十几微米的 SiC 纳米管,同时测得比表面由碳纳米管原来的 20 m²/g 增加到 30~60 m²/g SiC 纳米管。我国学者 Sun 等[10]以[SiO]粉末为硅源,以直径为 10~50 nm 的碳纳米管为模板,通入氨气(95%) 和氢气(5%)混合气体,在 935℃条件下保温 40 min 也可得到 SiC 纳米管。渭南师范学院的王冬华[11]利 用 HRTEM 透射电镜和 FT-IR 红外光谱对碳热还原法制备的纳米碳化硅进行表征。结果表明,在 820~880 cm<sup>-1</sup>处有强吸收峰,证明为β-SiC 的伸缩振动,其次材料具有晶体结构,晶格间距为 0.25 mm 这与β-SiC 的(111)面的晶格间距相相同。

#### 2.2. 刻蚀法

刻蚀法主要由电化学刻蚀法和激光刻蚀法组成。激光刻蚀法是利用激光产生高温,从而生成纳米 SiC 的一种方法[12],原理如图 2。Shi 等人[13]在较低的温度下用激光烧蚀法合成 SiC 纳米线。在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管式 炉中放置 SiC 陶瓷,通入混有 5%氢气的氩气(50 cm<sup>3</sup>/min),并在炉子的另一端用石墨衬底,随后升温至 1100℃,用脉冲的 KrF 准分子激光器集中照射 SiC 陶瓷靶 2 h 后,可得到含有闪锌矿结构的 SiC 纳米线。 电化学刻蚀法是将惰性电极和半导体分别连接在电源的负和正极,随后二者均放入电解质溶液中,待到 半导体表面氧化后,氧化物会溶解在电解质中进行刻蚀,最后通过强力超声的方法制备出纳米颗粒悬浊 液,原理如图 3。Zhu [14]等人在体积比为 3:1 的氢氟酸(40 wt%)和硝酸(65 wt%)电解质中刻蚀一小时,随 后在酒精中超声得到了直径在 6.5 nm 的 SiC 纳米晶体。使用激光刻蚀法和电化学刻蚀法均可制备得到纳 米 SiC 且尺寸很小、分散性良好,然而该方法制备效率较低和生产成本较高是限制工业化生产的主要因 素。



Figure 2. Schematic diagram of laser etching method 图 2. 激光刻蚀法原理图



**Figure 3.** Schematic diagram of electrochemical etching 图 3. 电化学刻蚀原理图

#### 2.3. 化学气相沉积法

化学气相沉积法(CVD)又称热化学气相反应法,该法是在 20 世纪 80 年代后期发展起来的,广泛应 用于半导体工业中。CVD 法是在高温条件下,反应产物的蒸汽形成较高的蒸气压,从而促进产物凝结成 大量的核,随后这些核在加热区会聚集成大的颗粒,继而转变成微晶,原理如图 4。CVD 法制备纳米 SiC 材料的前提是具有充足前驱物(碳源和硅源),常用的原料为硅烷和烃类,其中 SiCl<sub>4</sub>、SiH<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub> 可提供 硅源,CH<sub>4</sub>和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>可提供碳源。青海大学新材料实验室的李昀珺[15]在通入 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和 CH<sub>4</sub>的条件下,利用 10.6 μm 的 CO<sub>2</sub> 激光持续照射甲烷气体,合成了 70 nm 的 SiC 微粒,其合成反应如下。

$$SiH_4(G) + CH_4(G) = SiC(S) + 4H_2(G)$$
 (9)

或 
$$2SiH_4(G) + C_2H_4(G) = 2SiC(S) + 6H_2(G)$$
 (10)

香港大学的 Zhou 等人[16]采用热丝化学气相沉积技术,以甲烷为沉积源, SiO<sub>2</sub>和 Si 的混合粉体为原料,氢气为载气,合成直径为 5~20 nm,长度为1 μm 左右的 SiC 纳米线。意大利 IMEM-CNR 研究所的G.A.等人[17]采用化学气相沉积法,以硅作为衬底材料,氢气作为载气,CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>和 SiH<sub>4</sub>为前驱物,金属铁为催化剂,合成直径 30~100 nm,长度为几十个微米的 SiC 纳米线。上海研究所的梁博等人[18]利用(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>为前驱物,以氢气为源气和载气在高温反应室中加热到 1400℃反应成核形成 SiC 纳米粉体,先后通过 XRD、TEM 表征分析可得纳米 SiC 粉体颗粒为球形状,尺寸均匀分布,平均颗粒尺寸范围为 40~70 nm,且这些颗粒完全由 6~8 nm 的β-SiC 微晶组成。台湾成功大学的 Wen [19]利用 FTIR、SEM和 XRD 等手段对化学气相沉积法合成产物的晶体结构进行检测表征,结果表明,随着温度的不断变化,产物为薄膜、晶须和球状产物对应的温度区间分别为 1720℃~1050℃,1050℃~820℃,820℃~600℃。由上述可知,化学气相沉积法具有投资小、易于连续化生产、操作容易等优点。但原料纯度高、产率也不高和产品粒度大成为限制其应用的主要因素。因此对此方法需进行深入的研究。



**Figure 4.** Chemical vapor deposition schematic 图 4. 化学气相沉积原理图

#### 2.4. 溶剂热法

溶剂热法在水热法的基础上演变而来,很大程度上拓宽了水热法的使用范围。原理如图 5,该方法 主要是把原料反应物(一般为硅源、碳源、还原剂)和溶剂(有机物或非水溶媒)放在特殊的密闭体系(如高压 釜)内,加热升温到一定的温度,随着温度的升高,反应体系内溶媒受热膨胀,产生很高的压力,提供一 个在常压条件下无法达到的特殊的物理化学环境,再加上反应物中一般有较强还原性的金属单质如 Na、 Mg 或 Zn 等,使得一些很难生成的物质在相对低的温度的条件下就能合成。其次该法还适应很多反应体 系,例如,在硅粉中通入 CCl₄和金属钠加热至 700℃反应合成纳米 SiC 纳米线。或以金属钠为还原剂加 入 SiCl₄和六氯苯,加热至 700 同样可以合成 SiC 纳米线。

中国矿业大学的Ju [20]等人开发了一种新型S-辅助溶剂热法该方法在很低的温度下(130℃)成功制备 β-SiC 纳米线。他们是将硅粉,硫粉、四氯乙烯(C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)和金属纳作为反应物放入反应釜中,随后在加热炉 中加热至 130℃保温 40 h 制备得到平均直径为 30 nm 的 SiC 纳米线;其中硫粉可以降低反应温度,若不 添加硫粉,反应温度至少达到 270℃才能合成 SiC 纳米线。中国科学技术大学的 Xi 等人[21]利用溶剂热 法,以金属镁带作为还原剂,2-乙氧基乙醇和四氯化硅为碳源和硅源,在 600℃的条件下反应 1 h 可得到 β-SiC 棒状和针状纳米线。该方法虽然具有形貌大小可控、耗能低和颗粒不易团聚的优点,但是其高温高 压的反应条件,限制了此法的发展。



Figure 5. Schematic diagram of solvothermal method 图 5. 溶剂热法原理图

#### 2.5. 镁热还原法

镁热还原法是最近十年才出现的一种制备各种相应单质或化合物的方法,原理如图 6。主要是利用 在相对较低的温度下熔融态或液态金属镁的还原性和活泼的化学性质,使得各种金属氧化物与镁发生反 应。目前镁热还原法因其成本低的优点得到了广泛的应用。

2013 年加拿大艾伯塔大学的 Dasog 等人[22]以粒径在 30~200 nm 的 SiO<sub>2</sub> 纳米球作为模板和 Mg 粉、 C 粉混合均匀,通过镁热固相还原法在 600℃下反应,成功地制备 SiC 纳米晶颗粒,进一步通过 HR-TEM 表征显示纳米晶颗粒为球状且分布均匀,点阵间距为 0.25 nm。美国加州大学的 Shi 等人[23]利用 F127 三嵌段共聚物和聚苯乙烯球为双模版剂制备了有序分层大孔 - 介孔的 SiO<sub>2</sub>/C 前驱物,然后将前驱物与镁 粉混合均匀加热至 700℃反应 12 h,经酸处理去除副产物 MgO,最终得到形貌结构与前驱物相似的三维 (3D)有序分层大孔 - 介孔 SiC 纳米尺度结构。



Figure 6. Schematic diagram of magnesium thermal reduction method 图 6. 镁热还原法原理图

## 2.6. 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是非常重要的化学合成方法,可在低温条件下合成纳米 SiC,原理如图 7。目前该法已广 泛应用于纳米粒子的制备工艺中。乔冠军[24]将 Si 源和 C 源分散在溶剂中,在水解反应下生成活性单体, 继而合成粒度细小的 SiO<sub>2</sub>和 C 的混合物,最后将混合物加热至 1500℃左右生成纳米 SiC 微粉。目前, 国内外学者对该法进行了大量的研究,但没有统一的合成方法。如张洪涛[25]利用有机金属化合物为原料, 制备出 99.92 %和颗粒尺寸 10 nm 的β-SiC。



Figure 7. Sol-gel method schematic diagram 图 7. 溶胶凝胶法原理图

## 2.7. 其他合成方法

陈静[26]在高温条件下,以蔗糖碳化为碳源包裹 SiO<sub>2</sub>颗粒,合成直径为 15~30 mm 的  $\beta$  型 SiC。合成 SiC 纳米线的化学反应式如下:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + \hbar H_2SO_4 = 12C(s) + 11H_2O$$
(11)

$$SiO_2(s) + C(s) = SiO(g) + CO(g)$$
(12)

$$SiO(g) + 2C(s) = SiC(s) + CO(g)$$
(13)

$$SiO(g) + 3CO(g) = SiC(s) + 2CO_2(g)$$
(14)

孟国文[27]采用纳米尺度液滴外延法,在1200℃的高温下,将0.1 Mpa的Ar气通入含Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>活性碳的高炉中,4h后将SiCl₄载入炉内,高温加热1.5h后可合成长度为几微米SiC。反应过程如下:

$$SiCl_4(G) + 2H_2(G) = Si(G) + 4HCl$$
 (15)

$$Si(G) + C(S) = SiC(S)$$
 (Fe 作催化剂) (16)

Garcia-caure [28]将辉光放电与 CVD 相结合提出了等离子体法,合成了 10~30 nm 的 SiC。

### 2.8. 六种常见制备方法的对比

具体对比如下表1所示。

## Table 1. Comparison of six common methods for preparing silicon carbide 表 1. 六种常见制备碳化硅方法的对比

制备方法	优点	缺点
碳化还原法	成本较低,反应物纯度高,制作技术简单	生产过程复杂,只能满足小批量的纳米碳化 硅,无法大规模生产
刻蚀法	纳米碳化硅尺寸很小、分散性良好	制备效率较低和生产成本较高,难以工业化
化学气相沉积法	纳米碳化硅纯度高,粒径分布窄且较小,成 分易于控制	制作成本高,难以大批量生产
溶剂热法	形貌大小可控、耗能低和颗粒不易团聚	反应条件需要高温高压。
镁热还原法	成本低,反应温度温和	热利用低,还原罐寿命短
溶胶凝胶法	混合均一性好,易于控制微纳米碳化硅形状 与颗粒大小	常采用有机溶剂,其残留物会危害身体健康, 且成本较高

## 3. 纳米 SiC 的潜在应用

在过去的几十年里,研究人员在探索纳米 SiC 实际应用方面做出了巨大的努力。接下来,就纳米 SiC 在复合材料、场发射体、传感器、催化剂、超级电容器和波吸收体等潜在应用方面进行简要讨论。

### 3.1. 复合材料

基体材料中加入纳米晶须、纳米粒子、纳米纤维等[29]可以明显的提高材料的力学性能和抗氧化性能。 而纳米 SiC 因其具有弹性模量高、强度高、热稳定性好以及耐腐蚀优良等特性,被认为是复合材料最理 想的补强增韧剂,可广泛用于陶瓷基复合材料[30]、聚合物复合材料、金属基复合材料以及 C/C 复合材 料[31],表 2 列出了部分具体应用。伊朗材料和能源研究中心的 Akbarpour [32]等人以 SiC 纳米颗粒和铜 粉为原料,通过高能球磨法制备得到 Cu/SiC 的纳米复合材料。抗压实验表明,Cu/SiC 纳米复合材料的屈 服强度为 630 Mpa 高于单一组分 Cu 材料的 505 MPa,这是由于通过球磨方式引入 SiC 纳米粒子可以改善 Cu 基材料的晶粒结构,从而可改善整体的机械性能。西北理工大学的 Fu [33]等人以 SiC 纳米线作为补强 增韧剂,成功地引入到硅酸镁铝中。节点断裂性能测试表明,SiC 纳米线的添加能够有效地阻止沿界面 裂纹的扩展并改善其相应的抗剪强度。

特性	器件	应用
	复合陶瓷	作为填料,增加复合材料的韧性
钾饪快里向	改性树脂	作为改性剂,增加复合材料的韧性
强度高	陶瓷磨具	碳化硅的硬度仅次于金刚石和 碳化硼
	飞机机身结构材料	作为增强材料,与碳纤维合用
热稳定性好	导热胶	电子系统
	电子封装材料	高温工作环境
耐腐蚀性优良	高性能涂料和涂层	一些特殊工作环境

 Table 2. Application of silicon carbide in the field of composite materials

 表 2. 碳化硅在复合材料领域的应用

#### 3.2. 场发射体

场发射是一种在强外电场作用下固体中的电子从阴极表面逸出的现象。SiC 在恶劣的条件下具有高的抗氧化性和热稳定性,可以承受高的电流密度。因此,在场发射阴极材料领域中有很好的应用潜力[34] 表 3 列出了碳化硅在场发射阴极材料领域的部分应用。香港城市大学的 Pan 等人[35]在 1400℃的高温下将碳纳米管和 SiO 合成定向排列的 β-SiC 线。通过 24 h 连续测试后发现,β-SiC 线的发射电流在 5 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下一直在±3%之间浮动。证明了 β-SiC 线具有较好的稳定性。

 Table 3. Application of silicon carbide in field emission cathode materials

 表 3. 碳化硅在场发射阴极材料领域的应用

特性	器件	应用
抗氧化性好	射频器件	提高射频器件的使用寿命
热稳定性好	良好热耗散的大功率器件	卫星、航空系统
	高集成度 IC	各种电子系统

#### 3.3. 传感器

SiC 纳米线具有较大的比表面积,其电导率对于其表面电子状态的改变十分敏感,这使得 SiC 纳米 线拥有优越的半导体特性,在传感器领域拥有广阔的应用前景,表 4 列出了碳化硅在传感器领域的部分 应用。宁波工业大学材料研究所的 Gao 等人[36]通研究了 6H-SiC 纳米线在不同外力作用下的压阻性质, 结果表明,在偏压相同的条件下,随着压力的增加,6H-SiC 纳米线的电阻逐渐降低。6H-SiC 纳米线的横 向压阻系数范围在 51.2×10<sup>-11</sup> – 159.5×10<sup>-11</sup> Pa<sup>-1</sup>。郑州大学的 Wang [37]等人制备电容型 SiC 纳米线传 感器,并进行了室温湿度敏感性能的研究,测试结果表明,传感器对湿度的变化敏感度很高,当相对湿 度从 11%增加到 95%,传感器电容在 100 Hz 下增加超过 960%,同时 SiC 纳米线传感器的响应和恢复时 间分别为 105 s 和 85 s,这明显要短于介孔 SiC 湿度传感器。另外,这些传感器还表现出高测量重复性和 长期稳定性等特点。

## Table 4. Application of silicon carbide in sensor field 表 4. 碳化硅在传感器领域的应用

特性	器件	应用
优越的半导体特性	功率器件	新能源汽车中的主驱逆变器、 DC/DC转换器、充电系统中的车 载充电机和充电桩等,光伏、风电 等领域
	微波射频器件	无线通讯

#### 3.4. 催化剂及催化剂载体

纳米 SiC 材料由于具有比表面积大,稳定性好等优点,有望发展成为新型的催化剂载体[38],表 5 列出了碳化硅在催化领域的部分应用。北京工业大学的 Liu 等人[39]以规则碳化硅纳米线和石墨粉为原料 合成介孔 β-SiC 纳米线阵列。在紫外光照射下,对光分解水的催化性能的研究,研究结果表明,由于介 孔β-SiC 纳米线具有很大的比表面积和光生电流的大小是暗生电流的 1000 倍等特点使它具有优异的光催 化分解水性能。福州大学化肥催化剂研究中心的肖益鸿等人[40]通过碳热还原法,采用蔗糖为碳源、正硅 酸乙酯(TEOS)为硅源,以硝酸镍为催化剂,在 1000℃的真空条件下合成比表面积为 104 m<sup>2</sup>/g 的 SiC 纳米 小球(粒径为 40~60 nm)。通过浸渍法制备了催化活性较好的 Pt/SiC 催化剂,另外在催化剂中加入助铁剂 可以明显提高 CO 催化氧化反应。

特性	器件	应用
比表面积大	复合催化材料	催化工业
	多级孔结构材料	环境和能源催化领域
稳定性优良	新型燃料电池的催化剂	电催化

## Table 5. Application of silicon carbide in the field of catalysis 表 5. 碳化硅在催化领域的应用

#### 3.5. 超级电容器

超级电容器为一种储能系统,主要依靠电极材料和电解质之间的双电层来存储电荷。目前超级电容器已经被广泛应用于各个领域[41],而纳米 SiC 具有热力学及化学稳定性,使其可成为一种理想的超级电容器材料,表 6 列出了碳化硅在催化领域的部分应用。加州大学伯克利分校的 Alper 等人[42]通过气相沉积法制备得到由纳米线组成的 SiC 薄膜,并作为阴极材料测量其传递单位电容大约为 240 μFcm<sup>-2</sup>,这一

数值可以达到目前先进的碳基电极材料。此外实验测得在含水电解质溶液中,纳米 SiC 阴极材料在经过 2×10<sup>5</sup>次循环充放电后电容量还能达到原始的 95%,证明了 SiC 纳米线具有稳定的热力学和化学性质。

 Table 6. Application of silicon carbide in the field of supercapacitor materials

 表 6. 碳化硅在超级电容器材料领域的应用

	器件	应用
热力学稳定	硅基超级电容器件	集成储能系统
化学稳定性好	介孔碳化硅/碳复合材料	能源电池领域

#### 3.6. 吸波材料

具有介电损耗和磁损耗性质的材料在电磁波干扰下,能够有效吸收屏蔽电磁波,因此吸波材料的研究 对军用和民用都有非常重要的意义。传统吸波材料具有较好的吸波性能,但是其密度较大并且容易被腐蚀, 导致在恶劣环境下工作很容易导致吸波性能的退化,所以未来该类吸波材料将被淘汰。纳米 SiC 是一种理 想的高温轻质吸波材料,它可以产生介电损耗从而吸收电磁波,并且吸波性能可调,可以实现宽频带和多 频段吸收[43],同时还具有化学和力学性能稳定、密度小、比表面积大的优点。因此,SiC 纳米材料可在极 端条件下使用,在吸波领域的发展前景巨大,表7列出了碳化硅在吸波材料领域的部分应用。

国立中正大学的 Chiu 等人[44]制备了 β-SiC 纳米线/环氧树脂的纳米复合材料,并在 2~40 GHz 下进 行电磁波吸收性能的测试,结果表明含有 35 wt% SiC 纳米线的复合材料表现出很好的吸波性能,在 8.3 和 2.7 GHz 时有两个吸收峰,反射损耗值(RL)分别达到-31.7 dB 和-9.8 dB。另外,SiC 纳米材料可以和 其它元素掺杂,达到更好的吸收强度和吸收频带宽度。北京化工大学的 Zhao 等人[45]制备得到 N 参杂的 SiC 纳米颗粒,并在 8.2~18 GHz 频率范围内进行吸波性能研究,发现含有 7 wt%吸波材料/石蜡厚度为 3 mm 的压片在频率范围 9.8~15.8 GHz 反射损耗值(RL)均低于-10 dB,其吸波性能相对于 SiC 纳米颗粒来 说有明显的提高。

特性	器件	应用
	短波长发光电器	全彩色显示
宽频带吸收	蓝光激发二极管	高密度数据存储
	抗辐射器件	核电、宇航
多频段吸收	雷达波吸收剂	军事隐身领域

**Table 7.** Application of silicon carbide in the field of wave absorbing materials 表 7. 碳化硅在吸波材料领域的应用

### 4. 结论与展望

通过对纳米 SiC 材料制备与应用的综述,可知纳米 SiC 材料的制备技术已经取得了丰硕的成果,每 种制备方法都具有独特的优势和相对的应用范围,使得纳米 SiC 材料成为目前最具产业化前景的功能性 纳米材料,在国民经济和高技术领域具有重要的应用前景。

因此为了满足诸多领域对纳米 SiC 材料的广泛需求和较高的要求,纳米 SiC 材料的制备技术仍需不断完善。本领域科学工作者将需要做以下几个方面:(1)要在现有的技术上加强研究,完善工艺过程,实现对材料结构和性能的设计与精确控制;(2)利用好现有技术的优势和特点,加强技术集成创新,以获得新性能和多功能的纳米材料;(3)要加强制备新技术的开发;为此使得纳米 SiC 的制备与应用在经济和效果上取得最佳业绩与创新。

## 参考文献

- [1] 和丽芳. 纳米碳化硅材料的制备及应用[D]: [硕士学位论文]. 太原: 山西大学, 2011.
- [2] 董博, 余超, 邓承继, 等. 碳化硅陶瓷导热性能的研究进展[J]. 材料工程, 2023, 51(1): 64-75.
- [3] 刘超, 邢雪青, 史颖, 等. 纳米 SiC 增强铝基复合材料中增强颗粒含量对材料结构和性能的影响[J]. 塑料科技, 2021, 49(10): 59-64.
- [4] 开翠红, 王蓉, 杨德仁, 皮孝东. 基于碳化硅衬底的宽禁带半导体外延[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(9): 1780-1795.
- [5] Zhou, D. and Seraphin, S. (1994) Production of Silicon Carbide Whiskers from Carbon Nanoclusters. *Chemical Physics Letters*, **222**, 233-238. <u>https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00342-4</u>
- [6] Choyke, W.J. and Pensl, G. (1997) Physical Properties of SiC. MRS Bulletin, 22, 25-29. https://doi.org/10.1557/S0883769400032723
- [7] Su, J., Gao, B., Chen, Z., *et al.* (2016) Large-Scale Synthesis and Mechanism of β-SiC Nanoparticles from Rice Husks by Low-temperature Magnesiothermic Reduction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 6600-6607. <u>https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01483</u>
- [8] 戴长虹,水丽.碳化硅超细粉的制备新法[J].中国粉体技术,2001,7(1):10-11.
- [9] Keller, N., Pham-Huu, C., Ehret, G., Keller, V. and Ledoux, M.J. (2003) Synthesis and Characterisation of Medium Surface Area Silicon Carbide Nanotubes. *Carbon*, 41, 2131-2139. <u>https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00239-2</u>
- [10] Sun, X.-H., Li, C.-P., Wong, W.-K., et al. (2002) Formation of Silicon Carbide Nanotubes and Nanowires via Reaction of Silicon (from Disproportionation of Silicon Monoxide) with Carbon Nanotubes. Journal of the American Chemical Society, 124, 14464-14471. <u>https://doi.org/10.1021/ja0273997</u>
- [11] 王冬华. 溶胶-凝胶和碳热还原法制备高比表面积碳化硅[J]. 化工新型材料, 2011, 39(9): 74-91.
- [12] Chen, Y., Zhang, C., Li, L., *et al.* (2019) Hybrid Anodic and Metal-Assisted Chemical Etching Method Enabling Fabrication of Silicon Carbide Nanowires. *Small*, **15**, Article ID: 1803898. <u>https://doi.org/10.1002/smll.201803898</u>
- [13] Shi, W., Zheng, Y., Peng, H., Wang, N., Lee, C.S. and Lee, S.-T. (2000) Laser Ablation Synthesis and Optical Characterization of Silicon Carbide Nanowires. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 3228-3230. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01714.x
- [14] Zhu, J., Liu, Z., Wu, X.L., et al. (2007) Luminescent Small-Diameter 3C-SiC Nanocrystals Fabricated via a Simple Chemical Etching Method. Nanotechnology, 18, Article ID: 365603. <u>https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/36/365603</u>
- [15] 李昀珺, 铁生年, 李星. 碳化硅纳米材料研究进展[J]. 青海科技, 2008, 15(6): 52-56.
- [16] Zhou, X.T., Wang, N., Au, F.C.K., et al. (2000) Growth and Emission Properties of β-SiC Nanorods. Materials Science & Engineering A, 286, 119-124. <u>https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00654-7</u>
- [17] Attolini, G., Rossi, F., Negri, M., et al. (2014) Growth of SiC NWs by Vapor Phase Technique Using Fe as Catalyst. Materials Letters, 124, 169-172. <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.061</u>
- [18] 梁博,黄政仁,江东亮,等. 化学气相沉积法制备 SiC 纳米粉[J]. 无机材料学报, 1996(3): 441-447.
- [19] Leu, I.-C., Lu, Y.-M. and Hon, M.-H. (1998) Factors Determining the Diameter of Silicon Carbide Whiskers Prepared by Chemical Vapor Deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 56, 256-361. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00189-8
- [20] Ju, Z., Xing, Z., Guo, C., Yang, L., Xu, L. and Qian, Y. (2008) Sulfur-Assisted Approach for the Low-Temperature Synthesis of β-Sic Nanowires. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 3883-3888. https://doi.org/10.1002/ejic.200800198
- [21] Xi, G., Liu, Y., Liu, X., Wang, X. and Qian, Y. (2006) Mg-Catalyzed Autoclave Synthesis of Aligned Silicon Carbide Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 14172-14178. <u>https://doi.org/10.1021/jp0617468</u>
- [22] Dasong, M., Smith, L.F., Purkait, T.K. and Veinot, J.G.C. (2013) Low Temperature Synthesis of Silicon Carbide Nanomaterials Using a Solid-State Method. *Chemical Communications*, 44, 7004-7006. https://doi.org/10.1039/c3cc43625j
- [23] Shi, Y., Zhang, F., Hu, Y.-S., et al. (2010) Low-Temperature Pseudomorphic Transformation of Ordered Hierarchical Macro-Mesoporous SiO<sub>2</sub>/C Nanocomposite to SiC via Magnesiothermic Reduction. Journal of the American Chemical Society, 132, 5552-5553. <u>https://doi.org/10.1021/ja1001136</u>
- [24] 乔冠军, 金志浩. 碳化硅粉体制备技术[J]. 硅酸盐通报, 1993, 12(3): 34-39.
- [25] 张洪涛, 徐重阳, 许辉华. Sol-Gel 法制备纳米碳化硅粉体的研究[J]. 功能材料, 2000, 31(4): 366-368.

- [26] 陈静. 一种碳化硅纳米线的合成方法[J]. 淮阴工学院学报, 2006, 15(3): 50-52, 56.
- [27] 张立德, 牟季美. 纳米材料与纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 34-48, 116-139, 490-491.
- [28] Garcfa-Caurel, E., Viera, G., Bertran, E. and Canillas, A. (1999) Characterization of Silicon and Silicon Carbide Nanometric Powder Using Infrared Phase Modulated Ellipsometry. *Advances in Science and Technology*, 14, 317-321.
- [29] Wong, E.W., Sheehan, P.E. and Lieber, C.M. (1997) Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science*, 277, 1971-1975. <u>https://doi.org/10.1126/science.277.5334.1971</u>
- [30] An, Q., Chen, J., Ming, W. and Chen, M. (2021) Machining of SiC Ceramic Matrix Composites: A Review. Chinese Journal of Aeronautics, 34, 540-567. <u>https://doi.org/10.1016/j.cja.2020.08.001</u>
- [31] Lu, X.-F. and Xiao, P. (2013) Preparation of in Situ Grown Silicon Carbide Nanofibers Radially onto Carbon Fibers and Their Effects on the Microstructure and Flexural Properties of Carbon/Carbon Composites. *Carbon*, **59**, 176-183. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.007
- [32] Akbarpour, M.R., Salahi, E., Hesari, F.A., *et al.* (2013) Microstructural Development and Mechanical Properties of Nanostructured Copper Reinforced with SiC Nanoparticles. *Materials Science & Engineering A*, 568, 33-39. https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.01.010
- [33] Fu, Q.-G., Jia, B.-L., Li, H.-J., Li, K.-Z. and Chu, Y.-H. (2012) SiC Nanowires Reinforced MAS Joint of SiC Coated Carbon/Carbon Composites to LAS Glass Ceramics. *Materials Science & Engineering A*, 532, 255-259. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.088
- [34] Wu, R., Zhou, K., Wei, J., et al. (2012) Growth of Tapered SiC Nanowires on Flexible Carbon Fabric: Toward Field Emission Applications. Journal of Physical Chemistry C, 116, 12940-12945. <u>https://doi.org/10.1021/jp3028935</u>
- [35] Pan, Z., Lai, H.-L., Au, F.C.K., et al. (2000) Oriented Silicon Carbide Nanowires: Synthesis and Field Emission Properties. Advanced Materials, 12, 1186-1190. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200008)12:16<1186::AID-ADMA1186>3.0.CO;2-F
- [36] Gao, F., Zheng, J., Wang, M., Wei, G. and Yang, W. (2011) Piezoresistance Behaviors of P-Type 6H-SiC Nanowires. *Chemical Communications*, 47, 11993-11995. <u>https://doi.org/10.1039/c1cc14343c</u>
- [37] Wang, H.Y., Wang, Y.Q., Hu, Q.F. and Li, X.J. (2012) Capacitive Humidity Sensing Properties of SiC Nanowires Grown on Silicon Nanoporous Pillar Array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 166-167, 451-456. <u>https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.087</u>
- [38] Tuci, G., Liu, Y., Rossin, A., et al. (2021) Porous Silicon Carbide (SiC): A Chance for Improving Catalysts or Just another Active-Phase Carrier? *Chemical Reviews*, **121**, 10559-10665. <u>https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00269</u>
- [39] Shao, R., Zheng, K., Zhang, Y., et al. (2012) Piezoresistance Behaviors of Ultra-Strained SiC Nanowires. Applied Physics Letters, 101, Article ID: 233109. <u>https://doi.org/10.1063/1.4769217</u>
- [40] 肖益鸿, 郑勇, 蔡国辉, 等. 纳米 SiC 的合成及其作为载体在 CO 氧化反应中的应用[J]. 应用化学, 2008, 25(11): 1311-1314.
- [41] Chen, Y., Zhang, X. and Xie, Z. (2015) Flexible Nitrogen Doped SiC Nanoarray for Ultrafast Capacitive Energy Storage. ACS Nano, 9, 8054-8063. <u>https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01784</u>
- [42] Alper, J.P., Kim, M.S., Vincent, M., et al. (2013) Silicon Carbide Nanowires as Highly Robust Electrodes for Micro-Supercapacitors. Journal of Power Sources, 230, 298-302. <u>https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.085</u>
- [43] 崔若鹏, 耿志挺, 王琪, 等. 碳化硅材料吸波性能的研究[J]. 材料科学, 2021, 11(5): 593-600.
- [44] Chiu, S.-C., Yu, H.-C. and Li, Y.-Y. (2010) High Electromagnetic Wave Absorption Performance of Silicon Carbide Nanowires in the Gigahertz Range. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 1947-1952. https://doi.org/10.1021/jp905127t
- [45] Zhao, D.-L., Luo, F. and Zhou, W.-C. (2010) Microwave Absorbing Property and Complex Permittivity of Nano SiC Particles Doped with Nitrogen. *Journal of Alloys & Compounds*, **490**, 190-194. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.008