



金属硅化物纳米材料的化学合成

马剑华^{*1} 谷云乐² 钱逸泰^{*2}

(¹温州大学应用技术学院,温州 325035)

(²中国科学技术大学化学系、结构分析重点实验室,合肥 230026)

金属硅化物具有很高的熔点、较低的电阻率、很好的化学稳定性和热稳定性等性能,因此得到了广泛的重视。本课题组最近发展了熔盐(无机溶剂)法、四氯化硅溶剂热法、以氟硅酸钠为硅源的共还原法制备金属硅化物纳米材料等方法。本文就金属硅化物纳米材料化学合成的方法进行了综述。

关键词: 金属硅化物 纳米材料 熔盐 无机溶剂
分类号: O613.72

0 引言

金属硅化物由于其独特的化学和物理方面的性能,从20世纪初起,就引起了人们的关注。在五六十年来,许多研究者用单质粉末合成的技术来制备这些金属硅化物^[1]。绝大多数金属可与硅生成具有金属外观的金属间化合物,已知的二元金属硅化物以及硅金属间化合物已有119种之多,并有专门著述^[2]可供查阅。近期,本课题组对金属硅化物纳米材料的合成进行了研究。本文针对金属硅化物纳米材料合成的研究结果进行了综述。

1 金属硅化物的性质

金属硅化物的熔点一般都比较低,有相当一部分难熔金属硅化物的熔点都在2000℃以上,如:Ta₅Si₃的熔点为2505℃、Nb₅Si₃的熔点为2484℃、W₅Si₃的熔点为2370℃、TaSi₂的熔点为2220℃,能够满足新型结构材料使用温度要求(1600℃左右)。

金属硅化物往往具有较低的电阻率,其值一般都低于100 μΩ·cm,如TiSi₂为13.16 μΩ·cm,VSi₂为50~55 μΩ·cm,Pd₂Si为30~35 μΩ·cm,ZrSi₂为35~40 μΩ·cm,TaSi₂为35~55 μΩ·cm,WSi₂为30~70 μΩ·cm。

过渡金属硅化物一般都具有较好的化学稳定性,在碱和无机酸(除氢氟酸)的溶液中一般不溶解。

值得一提的是,一些金属硅化物还具有超导性能。很早以前,Hardy^[3]等人就提出ThSi₂是一种超导体,其超导临界转变温度 T_c 为2.41 K。而硅化钒V₃Si也是一种重要的超导材料,其超导临界转变温度 T_c 约为17 K^[4]。Sanfilippo等人认为一种高压相(16 GPa)的硅化钙具有A1B₂结构,它在高压条件下也具有超导性,其 T_c 大约为14 K^[5,6]。

2 金属硅化物的应用

由于金属硅化物具有很高的熔点、较低的电阻率、很好的化学稳定性,而且由于一些金属硅化物在高温氧化性环境使用时,在其表面会生成具有保护性的氧化物薄层,能阻止进一步的氧化。因此,金属硅化物以其优异的高温抗氧化性和较好的导电性、传热性,在电热元件^[7]、高温结构材料^[8-10]、电子材料^[11-22]等方面得到了广泛的应用。

3 金属硅化物纳米材料的制备方法

纳米涂层是指运用表面处理技术,将部分或全部含有纳米粉的材料涂覆于基体。由于纳米材料的作用,可改善基体表面的物理和化学性能,达到材料

收稿日期:2004-04-12。收修改稿日期:2004-06-16。

国家自然科学基金资助项目(No.90206008)。

*通讯联系人。E-mail:mjh820@ustc.edu; yqtian@ustc.edu.cn

第一作者:马剑华,男,40岁,博士研究生,副教授;研究方向:纳米材料的制备。

表面改性与功能化的目的。因此,金属硅化物纳米材料制备的研究就显得比较重要。一些研究工作者已对金属硅化物纳米材料的制备进行了一些工作。

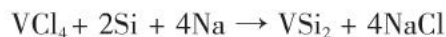
Lu^[23]等人通过电弧等离子体方法制备了硅化铁纳米粉体材料,它是由 FeSi₂ 和 FeSi 组成的混合物,粉体颗粒的平均直径大约为 10 nm; 利用同样的方法他们还制备了二硅化铬纳米晶材料^[24],目标产物的颗粒平均直径大约为 12 nm。Datta^[25]等人报导他们通过机械合金的方法成功制备出镍硅化物的纳米晶材料。Lu^[26]等人以三氯化铁和四氯化硅作为原料,以金属钠作为还原剂,在 450 °C 的温度下通过共还原反应苯热法制备出了硅化铁纳米晶材料,X 射线衍射结果显示产物是具有晶格常数 $a=0.2836$ nm 的立方相的 Fe₃Si,透射电镜照片显示颗粒的直径范围在 20~40 nm。

最近,本课题组对金属硅化物纳米材料的制备方法进行了深入系统的研究,合成了一系列的目标产物。

3.1 采用熔盐法制备金属硅化物纳米材料^[27]

溶剂一般来说可以分为三大类:以水为代表的质子溶剂、以有机溶剂(如苯、四氯化碳等)为代表的惰性溶剂和以熔盐为代表无机溶剂。本研究以熔盐作为无机溶剂来合成金属硅化物纳米材料。无机溶剂热法具有一系列的特点:提供液态的介质环境、溶剂对其他物质具有非凡的溶解能力、化学反应过程中传质传热速率快效率高、反应温度低、产品纯度高、粒度小且分布均匀、溶剂容易清洗、可以达到的温度范围很广(<100~1000 °C)等。因此,无机溶剂热合成纳米材料是对水热法和有机溶剂法合成纳米材料的延伸和补充,弥补了其他两种合成法温度范围的不足。

我们以硅粉和 VCl₄ 为原料、以金属钠为还原剂,在 650 °C 的氯化镁和氯化钠组成的熔盐中,在高压釜中通过还原硅化法成功合成了具有六方相结构的、颗粒平均直径约为 35 nm 的 VSi₂ 纳米材料^[28],化学反应式如下:



其中,熔盐作为无机溶剂在金属硅化物纳米晶成核和生长方面起到了很好的控制作用。

采用该法在 450~650 °C 的温度下还合成了 NbSi₂、CrSi₂、MoSi₂、WSi₂、FeSi、CoSi/CoSi₂、NdSi₂ 和 YSi₂ 等其他金属硅化物纳米材料。其他产物具体的实验结果见表 1。

3.2 采用四氯化硅溶剂热法制备金属硅化物纳米材料^[27]

以四氯化硅和三氯化铬为原料,以金属镁粉作为还原剂,在 600 °C 的温度下以原料四氯化硅为溶剂通过共还原法,成功合成了直径为 40~80 nm、最大长度为 1.0 μm 的 Cr₃Si 纳米棒材料,化学反应式可表示如下:



在该反应中,四氯化硅既是原料又作为反应的溶剂,其在高温下产生的压力有利于产物形成纳米尺寸,同时采用反应活性较低的金属镁粉作为还原剂有助于纳米棒的形成。

对于金属钛的硅化物纳米材料的制备,采用不同的金属还原剂得到的产物是不同的。以四氯化硅和四氯化钛为原料,当以金属钠作为还原剂、反应温度为 650 °C 时制备的产物为具有正交结构的颗粒平均直径约为 60 nm 的 C-54 型 TiSi₂ 纳米材料;而当以金属镁、锌和铝作为还原剂时得到的是六方相的 Ti₅Si₃ 纳米材料,颗粒直径的平均尺寸分别为 40

表 1 熔盐法合成的其他金属硅化物纳米材料

Table 1 Other Nanocrystalline Metal Silicides Prepared by Molten-salt Route

product	starting materials	inorganic solvent	temperature / °C	structure	shape	size / nm
NbSi ₂	NbCl ₅ , Si, Na	MgCl ₂ + NaCl	650	hexagonal	particle	40~50
CrSi ₂	CrCl ₃ , Si, Na	MgCl ₂ + NaCl	500	hexagonal	particle	40~60
MoSi ₂	MoCl ₅ , Si, Na	AlCl ₃	500	hexagonal	particle	30~60
WSi ₂	WCl ₆ , Si, Na	MgCl ₂ + NaCl	650	tetragonal	particle	20~40
FeSi	FeCl ₃ , Si, Na	MgCl ₂ + NaCl	450	cubic	needle	10×(50~100)*
CoSi/CoSi ₂	CoCl ₂ , Si, Na	MgCl ₂ + NaCl	550	cubic	needle	15×(50~150)*
NdSi ₂	NdCl ₃ , Si, Na	MgCl ₂ + NaCl	650	tetragonal	particle	~40
YSi ₂	YCl ₃ , Si, Na	MgCl ₂ + NaCl	650	hexagonal	particle	~60

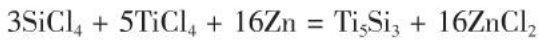
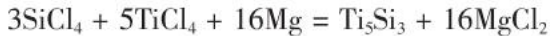
* length × diameter

表 2 以氟硅酸钠为硅源合成的其他金属硅化物纳米材料

Table 2 Other Nanocrystalline Metal Silicides by Using Sodium Fluorosilicate as Starting Material

product	starting materials	temperature / °C	structure	shape	size / nm
FeSi	Na ₂ SiF ₆ , FeCl ₃ , K	650	cubic	particle	20~50
MnSi	Na ₂ SiF ₆ , MnCl ₂ , K	650	cubic	particle	40~80
ZrSi	Na ₂ SiF ₆ , ZrCl ₄ , K	650	orthorhombic	particle	20~60
TiSi ₂	Na ₂ SiF ₆ , TiCl ₄ , K	650	orthorhombic	particle	30~40
WSi ₂	Na ₂ SiF ₆ , WCl ₆ , K	650	tetragonal	particle	40~60
VSi ₂	Na ₂ SiF ₆ , VCl ₄ , K	650	hexagonal	particle	30~60
NdSi ₂	Na ₂ SiF ₆ , NdCl ₃ , K	650	tetragonal	particle	~25
YSi ₂	Na ₂ SiF ₆ , YCl ₃ , K	650	hexagonal	particle	~30
CeSi ₂	Na ₂ SiF ₆ , CeCl ₃ , K	650	tetragonal	particle	~30

nm、30 nm 和 25 nm。他们的化学反应式可以如下表示:



该系列实验中,由于金属还原剂的不同反应活性,导致形成了不同结构的硅化钛纳米材料。

3.3 以氟硅酸钠为硅源制备金属硅化物纳米材料^[27]

以氟硅酸钠和无水三氯化铬作为原料,以金属钾作为还原剂,在 650 °C 的温度下采用共还原法成功制备出具有六方相结构的颗粒平均直径为 35 nm 的 CrSi₂ 纳米材料。在该合成反应的过程中,随着加热温度的上升,氟硅酸钠在高于 400 °C 的条件下分解成氟化钠和四氟化硅:



因此金属硅化物的合成实际变成了金属氯化物和四氟化硅被金属钾共还原的过程。反应式可表示如下:



根据自由能计算,氯化铬被金属钾还原的反应是热力学自发放热过程,一旦该反应发生,产生的大量的热量不仅能驱使反应的进一步反应而且也熔化了副产品(氟化钠、氟化钾和氯化钾)。因此,反应(4),即被还原的初生态的金属铬原子和硅原子结合生成硅化铬,在上述熔盐体系发生并完成,熔化了的熔盐及高压釜内气体产生的压力有助于硅化铬纳米

晶的生成。因此,该共还原法制备硅化铬纳米晶有三个步骤:即氟硅酸钠的分解;四氟化硅和氯化铬的共还原;熔盐体系中硅化铬纳米晶的形成。

采用同样的共还原法还合成了 FeSi、MnSi、ZrSi、TiSi₂、WSi₂、VSi₂、NdSi₂、YSi₂ 和 CeSi₂ 等金属硅化物纳米材料,具体的实验结果见表 2。

参 考 文 献

- [1] Wehrmann R. *In High-temperature Materials and Technology*, eds Campbell I. E., Sherwood E. M., Wiley: New York, 1967, p399.
- [2] Bereznoi A. S. *Silicon and Its Binary System*, Consultants Bureau: N. Y., 1960.
- [3] Hardy G. F., Hulm J. K. *Phys. Rev.*, 1954,93,1004.
- [4] Bruning H. A. C. M. *Philips Res. Rep.*, 1967,22,349.
- [5] Sanfilippo S., Elsinger H., Nunez-Regueiro M., Laborde O., Lefloch S., Affronte M., Olcese G. L., Palenzona A. *Phys. Rev.*, 2000,B61,R3800.
- [6] Affronte M., Sanfilippo S., Nunez-Regueiro M., Laborde O., LeFloch S., Bordet P., Hanfland M., Levi D., Palenzona A., Olcese G. L. *Physica*, 2000,B284~288,1117.
- [7] Bizsarra V., Linder B., Lindskey N. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1989,68(10),18345.
- [8] Vasudevan A. K., Petrovic J. J. *Mater. Sci. & Eng.*, 1992, A155,1.
- [9] Shah D. M., Anton D. L. *Mater. Sci. Eng.*, 1992,A153,402.
- [10] Raj S. V. *Intermetallics*, 1999,7,743.
- [11] Gambino J. P., Colgan E. G. *Materials Chemistry and Physics*, 1998,52,99.
- [12] Leong D. et al. *Nature*, 1997,387,686.

- [13]Rademacher K. et al. *Phys. Rev.*, **1993**,**B48**,8002.
- [14]Ali I. et al. *Semiconductor Sci. & Techn.*, **2001**,**16**,966.
- [15]Ling T. G. L., Montelius L. *Sensors & Actuators*, **2000**,**B70**, 83.
- [16]Robertset G. A. et al. *J. Powder Sourcers*, **2002**,**110**,424.
- [17]MAO Da-Li(毛大立), ZHANG Lan-Ting(张澜庭), XIA Nian-Sheng(夏年生), MAO Li-Zhong(毛立忠), WU Jian-Sheng(吴建生) *Shanghai Jiaotong Daxue Xuebao(Journal of Shanghai Jiaotong University)*, **1998**,**32**(2),123.
- [18]Roberts G. A., Cairns E. J., Reimer J. A. *J. Power Sources*, **2002**,**110**,424.
- [19]Wolfenstine J. *J. Power Sources*, **2003**,**124**,241.
- [20]Kolesko V. M., Belitskii V. F., Khodin A. A. *Phys. Stat. Sol.*, **1986**,**(a)**93,29.
- [21]Hofmann R., Henle W. A., Öfner H., Ramsey M. G., Netzer F. P., Braun W., Hom K. *Phys. Rev.*, **1993**,**B47**,10407.
- [22]Grönig P., Greber T., Osterwalder J., Schlapbach L. *Vacuum*, **1990**,**41**,1439.
- [23]Lu J. S., Yang H. B., Liu B. B., Zou G. T. *Mater. Res. Bull.*, **1999**,**34**(12~13),2109.
- [24]Lu J. S., Yang H. B., Liu B. B., Han J., Zou G. T. *Materials Chemistry & Physics*, **1999**,**59**,101.
- [25]Datta M. K., Pabi S. K., Murty B. S. *Materials Science & Engineering*, **2000**,**A284**,219.
- [26]Lu Q. Y., Hu J. Q., Tang K. B., Qian Y. T., Zhou G. E., Liu X. M. *Solid State Ionics*, **1999**,**124**,317.
- [27]MA Jian-Hua(马剑华) *Thesis for doctorate of University of Science and Technology*(中国科学技术大学博士论文), **2004**.
- [28]Ma J. H., Gu Y. L., Shi L., Chen L. Y., Yang Z. H., Qian Y. T. *Journal of Alloys and Compounds*, **2004**,**370**,281.

Chemical Synthesis of Nanocrystalline Metal Silicides

MA Jian-Hua^{*1} GU Yun-Le² QIAN Yi-Tai^{*2}

(¹College of Applied Technology, Wenzhou University, Wenzhou 325035)

(²Structure Research Laboratory and Department of Chemistry University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Due to their high melting point, low electronic resistivity, good chemical stability and good thermal stability in high temperature, metal silicides have attracted great interest for their potential uses. Recently, our group developed some new methods, such as molten salt (inorganic-solvent) route, silicon tetrachloride solvent route and co-reduction route by using sodium fluorosilicate as starting material, to prepare nanocrystalline metal silicides. This paper reviewed these different chemical synthesis methods of nanocrystalline metal silicides.

Keywords: metal silicides nanomaterials molten salt inorganic-solvent