

成果与应用

非氧化物纳米材料的溶剂热合成^{*}

钱逸泰 谢 毅 唐凯斌

(中国科学技术大学 合肥 230026)

摘要 非氧化物如氮化物、碳化物纳米材料的通常制备方法,主要是高温反应。我们发展了溶剂热合成制备纳米材料的技术,在较低温度下制备了多种非氧化物纳米材料。

关键词 非氧化物,溶剂热合成,纳米材料

非氧化物纳米材料的制备方法传统上都是由金属和非金属单质或氢化物高温反应制得。目前,国际上已发展了自蔓延高温合成技术、高温固相置换反应、金属有机化合物热分解、水热合成等方法,但前两种方法所得的产物往往含有杂质,第三种方法因有些金属有机化合物难以合成且价格较贵,限制了其应用;第四种方法能用于制备氧化物和低价硫化物等,但在制备氮化物、磷化物等非氧化物时,由于反应物对水敏感而无法使用。

中国科技大学纳米化学和纳米材料实验室发展了溶剂热合成技术,设计和选择了多种新的化学反应,在较低的温度下实现了多种磷化物、砷化物、硒化物、碲化物和碳化物等纳米非氧化物材料的制备。其基本原理与水热合成类似,只是以有机溶剂代替水作为媒介,在密封体系中实现化学反应。

1 Ⅲ-Ⅴ族纳米材料的溶剂热合成

随着高速集成电路、微波和毫米波器件、量

子阱器件及光电集成电路向微型化方向发展,对材料的纳米化提出了要求。纳米半导体粒子随粒径减小,量子效应逐渐增大,其光学性质因而受到很大影响。理论计算表明,Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体纳米材料的量子尺寸效应比Ⅱ-Ⅵ族化合物更为显著。但由于制备上的困难,Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体的物性研究受到很大的局限。如传统上制备 InAs 需要很高的温度,或引入复杂的金属有机前驱物,所需反应条件苛刻,往往需要绝对无水无氧系统,这一切都使得制备操作过程复杂化,大大限制了Ⅲ-Ⅴ族半导体的大规模商业化生产,而且高温下难以获得纳米材料。这就使得寻求新的低温液相制备Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体纳米材料的方法成为必要。

1996 年,我们成功地在 300 °C 以下以 GaCl₃ 和 Li₃N 为原料苯热合成制得纳米氮化镓。文章发表在 *Science* 上^[1],并得到其审稿人的高度评价,认为“文章报道了两个激动人心的研究成果:在非常低的温度下苯热制备了结晶 GaN;观察到以

* 收稿日期:2000 年 12 月 11 日

前只在超高压下才出现的亚稳的立方岩盐相……从此溶液热合成技术将可能因此发展成为重要的固体合成技术,而发展产生亚稳态固体结构的方法是当今极其重要的研究领域。”至今这篇文章已被引用 45 次。

我们还成功地 在甲苯中 150 °C 温度下以金属钠共还原 InCl_3 和 AsCl_3 制得 InAs , 有关工作发表在 *J. Am. Chem. Soc.* 上。

用低温的砷源制备砷化铟是十分重要的。各种砷源的毒性依次为 R_3As ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Cl}, \text{etc.}$) $> \text{As}_2\text{O}_3$ ($\text{As}(\text{OH})_3$) $> (\text{RAsO})_n > \text{As}_2\text{O}_5$ ($\text{As}(\text{OH})_6$) $> \text{R}_n\text{AsO}(\text{OH})_{3-n}$ ($n = 1, 2$) $> \text{R}_4\text{As}^+ > \text{As}(0)$, 可见单质 As 在所有砷源中毒性最小, 于是我们建立了一种新的方法, 用单质 As 作原料, 在 KBH_4 的存在下, 成功地获得了粒度分布窄、颗粒均匀的 InAs 纳米晶。文章发表在 *Chem. Mater.* 上。

2 金刚石及硅化物、氮化物的中温溶剂热合成

提到金刚石的人工合成, 人们首先会想到已有几十年历史的石墨高温高压相变合成金刚石的方法。自 80 年代以来, 如何在各种化学气相沉积(CVD)条件下低压生长出人造金刚石成为世界范围的热点之一。1988 年, 美国和苏联报道了一种新的用炸药爆炸制备金刚石粉的方法。该法利用炸药产生的游离碳转变为金刚石粉, 但粉的质量有待提高。我们以廉价的四氯化碳和金属钠为原料, 在 700 °C 下制得了金刚石, X-射线和 Raman 光谱验证了金刚石的存在。该工作发表在 *Science* 上^[2], 立即被美国《化学与工程新闻》评价为“稻草变黄金”, 并被评为国家教育部 1998 年度十大科技新闻, 在国家自然科学基金委员会 1998 年年报“科学基金项目巡礼”一栏中报道。

类金刚石型氮化物陶瓷材料具有高熔点、高硬度、高化学稳定性和抗热震性, 是颇有前途的高温结构材料。我们在溶剂热合成条件下, 发展了一条新的还原-氮化合成路线——以 SiCl_4 和 NaN_3 为原料, 在 670 °C 的低温(比传统温度低

500 °C 以上) 和 450 个大气压下制备出晶态 Si_3N_4 , 文章发表在 *Adv. Mater.* 上^[3]。另一种还原-碳化路线则用 SiCl_4 和活性炭为 Si 和 C 源, 用金属 Na 为还原剂, 在 600 °C 下成功地制得纳米 SiC , 以类似的路线制得了纳米 TiC , 有关工作分别发表在 *Chem. Mater.* 和 *Chem. Phys. Lett.* 上。

3 金属硫属化合物纳米材料的溶剂热合成和室温合成

硫属化合物是重要的光电半导体材料, 其中多元硫属化合物在许多领域如光发射二极管、光电池、非线性光学材料等领域都有潜在的应用前景。在溶剂热合成条件下, 我们设计了多种反应路线, 用以制备各种金属硫属化合物, 特别是在相对低的温度下将溶剂热合成拓展到实现多元化合物的制备, 成功地制得了多系列多元硫属化合物。如 CuFeS_2 , CdIn_2S_4 , AgBiS_2 , Cu_3BiS_3 , CuSbS_2 , Ag_3SbS_3 , FeIn_2S_4 , Ag_3CuS_2 等矿物半导体和 IV-V 族三元硫化物 AgMS_2 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$), Ag_9GaS_6 , CuGaS_2 , AgIn_5S_8 等系列。有关文章分别发表在 *Chem. Commun.* 和 *Adv. Mater.*^[4] 上。

4 一维纳米材料的溶剂热合成控制生长

一维半导体纳米材料如纳米棒(或纳米线)、纳米管等具有特殊的机械、电学、光学、磁学性能, 而且理论上这些性能可由它们的直径和对称性的变化来调节, 在介观研究和纳米器件等方面显示了很强的潜力。目前对一维纳米材料的研究主要集中在碳纳米管和各种化合物纳米线。我们工作的特色是在溶剂热合成条件下, 通过溶剂和络合剂的选择, 控制所生成的纳米材料的尺寸和形貌, 成功地获得多种一维、准一维的非氧化物纳米材料。其中用溶剂液相分子模板自组装取向生长技术, 制成 CdE ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 纳米线的工作发表在 *Chem. Mater.*^[5] 上, 文章被选为 47 篇高引用的文章之一。

此外, 我们在高压釜中 400 °C 温度下用金属钠还原 SiCl_4 和 CCl_4 制成一维 SiC 纳米棒的工作发表在 *Appl. Phys. Lett.*。审稿人作了这样的评价:“ SiC 是非常重要的材料, 这篇文章报道了一

个新的、非常有趣的合成方法……将促进该领域更深入的工作”。另外我们还设计了一种新的化学合成路线——“化学剪刀法”，通过溶剂的选择“剪去”单分子前驱物中“无用的”基团，并利用溶剂分子模板实现取向生长，成功地获得了具有量子尺寸效应的 CdS 纳米线，文章发表在 *Chem. Commun.* 上。我们还设计了各种反应路线，尽可能地降低反应温度，以至于室温和近室温，其中 KBH_4 还原法成功地在室温下制得 CdSe、PbSe 等系列硫属化物纳米线，有关工作发表在 *Adv. Mater.* 和 *J. Am. Chem. Soc.*^[6] 上。

最近，我们在 100 个大气压、350 °C 温度下，用金属钾还原六氯代苯合成了多层碳纳米管，文章发表在 *J. Am. Chem. Soc.* 上。

五年来，我们在溶剂热合成制备纳米非氧化物材料方面发表 *SCI* 论文 175 篇，其中 35 篇发表在影响因子 3.0 以上的国际重要刊物上，占文章总数的 20%，达到了发达国家同类实验成果水平。被 *Science*、*J. Am. Chem. Soc.* 等国际杂志引用超过 100 次，多次应邀参加国际会议作报告，还应邀在美国 *Handbook of Nanostructured Materials & Nanotechnology* 中编写一章。

参考文献

- 1 Xie Y, Qian Y T *et al.* A benzene- thermal synthetic route to nanocrystalline GaN. *Science*, 1996, 272: 1 926- 1 927.
- 2 Li Y D, Qian Y T, Liao Hongwei *et al.* A reduction- pyrolysis- catalysis synthesis of diamond. *Science*, 1998, 281: 246.
- 3 Tang Kaibin, Hu Junqing, Lu Qinyi *et al.* A novel low-temperature synthesis route to crystalline Si_3N_4 . *Advanced Materials*, 1999, 11(8): 653- 655.
- 4 Li B, Xie Y, Huang J X *et al.* Synthesis by a solvothermal route and characterization of CuInSe_2 nanowhiskers and nanoparticles. *Advanced Materials*, 1999, 11(17): 1 456 - 1 459.
- 5 Yu Shu Hong, Han ZhaoHui, Yang Jian *et al.* Synthesis and formation mechanism of $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ Via a novel solvothermal pressure - relief process. *Chem. Mater.*, 1999, 11 (2): 192- 194.
- 6 Wang Wenzhong, Geng Yan, Yan Ping *et al.* A novel mild route to nanocrystalline selenides at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(16): 4 062- 4 063.

Solvothermal Synthesis of Non- oxide Nanoscale Materials

Qian Yitai Xie Yi Tang Kaibing

(University of Science and Technology of China, 230026 Hefei)

The synthesis methods of non- oxides are usually high temperature reaction. Our group developed the solvothermal methods and prepared some non- oxide nanomaterials at relatively low temperature.

钱逸泰 男，无机材料化学家。中国科技大学化学系教授，化学与材料学院院长，中国科学院院士，中国科学院化学部常委。1962 年毕业于山东大学化学系。曾在美国布朗大学和普渡大学从事催化和固体化学研究。发展了溶剂热合成制 IV-VI 族纳米材料技术，运用结晶化学原理设计和发现了多种新超导体，发展了超导材料的制备科学。在国际杂志上共发表论文 200 余篇。