

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 21/076

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01105782.3

[43]公开日 2001年9月12日

[11]公开号 CN 1312218A

[22]申请日 2001.3.23 [21]申请号 01105782.3

[71]申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所

地址 200050 上海市定西路1295号

[72]发明人 高 濂 李景国 张青红 孙 静

[74]专利代理机构 上海华东专利事务所

代理人 潘振魁

权利要求书2页 说明书4页 附图页数3页

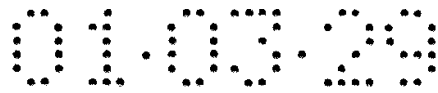
[54]发明名称 二氧化钛氮化法制备纳米氮化钛粉体

[57]摘要

本发明提供了一种制备纳米氮化钛粉体的方法。特征是以纳米二氧化钛为原料,在氨气氛中将二氧化钛于管式反应炉中高温氮化制得纳米氮化钛。通过选用不同形状和大小的纳米二氧化钛,以及改变氮化温度、氮化时间、氨气流量等工艺条件,可获得不同晶粒尺寸和形状的纳米氮化钛。本方法适用于制备氮化钛纳米粉体以及氮化钛与其它氮化物和氮化钛与氧化物等多种纳米复合粉体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版



权利要求书

1. 一种二氧化钛氮化法制备纳米氮化钛粉体的方法，包括纳米二氧化钛的制备，它是利用含钛物质为主要原料，在常温、常压下水解，得到无定形的白色沉淀，无定形的白色沉淀经 450℃，2 小时高温煅烧得到锐钛矿相纳米二氧化钛，其特征在于纳米二氧化钛在管式反应炉中，在流动氨气条件下，控制流量、反应时间和氮化温度在高温氮化制得纳米氮化钛粉体。

2. 按权利要求 1 所述的一种二氧化钛氮化法制备纳米氮化钛粉体的方法，其特征在于所述的含钛的化合物包括四氯化钛、偏钛酸、钛酸丁酯、钛酸异丙酯。

3. 按权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于将含钛的化合物，在 20-50℃水解 1-24 小时，用乙酸、草酸、氢氧化钠作为水解催化剂，最终水解产物中钛/水摩尔比 1:100~200。水解产物烘干条件是 120℃，8 小时。

4. 按权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于高温氮化温度为 800-1100℃，通过控制温度来控制纳米氮化钛的粒径和氮化速度。

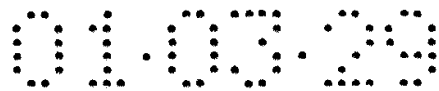
5. 按权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于通过控制反应时间来控制纳米氮化钛的粒径，反应时间为 2~5 小时。

6. 按权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于通过控制氨气流速来缩短反应时间，氨气流速为 0.5~5 升/分钟。

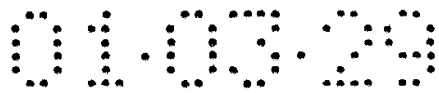
7. 按权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于制备的纳米氮化钛粒径小：纳米氮化钛粒径为 20-70nm。

8. 权利要求 1 所述的二氧化钛氮化法制备纳米氮化钛粉体的方法，适用于制备纳米氮化钛和 Si_3N_4 或 AlN 其他氮化物的纳米复合粉体；适用于制备纳米氮化钛和 Al_2O_3 或 ZrO_2 的氧化物纳米复合粉体。

9. 按权利要求 8 所述的二氧化钛氮化法制备纳米氮化钛粉体的方法，其特征在于只需将微米或亚微米级的氮化物如 Si_3N_4 、 AlN ，氧化物如 Al_2O_3 、 ZrO_2 ，以所需的比例分散在钛盐的溶液中，逐滴加入蒸馏水中，以乙酸或草



酸为水解催化剂，在钛/水摩尔比为 1:100~200，水解产物烘干条件在 120 °C 经 8 小时烘干，研磨过 200 目筛，然后经 450°C，2 小时煅烧，使无定型纳米二氧化钛转化为锐钛矿相纳米二氧化钛，先制备成氮化物-二氧化钛或氧化物-二氧化钛复合物，再在 800-1100°C，2-5 小时氮化条件下进行氮化，氨气流量为 0.5-5 升/分钟使二氧化钛氮化成氮化钛，从而制备成氮化钛与其它氮化物或氮化钛和氧化物的纳米复合粉体。



说明书

二氧化钛氮化法制备纳米氮化钛粉体

本发明涉及纳米氮化钛粉体的制备方法，更确切地说是二氧化钛氮化法制备纳米氮化钛粉体的方法，属于纳米粉体领域。

氮化钛是一种新型材料，具有硬度高（显微硬度为 21GPa）、熔点高（2950℃）、化学稳定性好的特点，是一种很好的耐熔耐磨材料。氮化钛还具有良好的导电性，可用作熔盐电解的电极和电触头等导电材料和较高超导临界温度的超导材料。另外，它还具有良好的生物相容性，可用作生物材料。但氮化钛微粉的烧结性能差，影响和限制了这种材料的广泛应用。

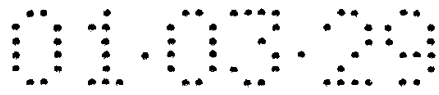
纳米氮化钛粉体是指其晶粒尺寸在 100 纳米以内的氮化钛粉体，用它代替微米级氮化钛粉体作原料可以降低烧结温度、提高烧结性能；用它作为增强相，可有效提高金属、陶瓷基体的强度和韧性。而且，由于颗粒小、比表面积大，能分散在其它材料中形成导电网络，大大提高复合材料的导电性能。故此，纳米氮化钛是一种具有广阔应用前景的材料。目前，制备纳米氮化钛粉体的常用方法有等离子体气相沉积法和高能球磨法，前一种方法需要昂贵的生产设备，难以工业化生产，后一种方法生产效率低，且产品中含有杂质、颗粒的形状不规整，难以得到纯度高纳米氮化钛粉体。

本发明的目的在于提供一种二氧化钛氮化法制备纳米氮化钛粉体的简便方法，该生产工艺所需生产设备简单，易于实现工业化生产，得到的纳米氮化钛粉体具有粒径小、分散性好、形状规整和纯度高等特点。

本发明的目的是这样实施的：以含钛的化合物为主要原料，将含钛的化合物在适当的条件下水解，得到纳米二氧化钛粉体；将纳米二氧化钛在管式反应炉中，在流动氨气条件下，高温氮化制得纳米氮化钛粉体。

具体实施可分为二大步：

第一步制备纳米二氧化钛粉体；第二步将纳米二氧化钛氮化来制备纳米



氮化钛粉体。现分别详述如下：

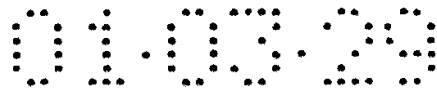
1、纳米二氧化钛粉体的制备

通过含钛的化合物水解，可以得到水合二氧化钛沉淀。本发明所提及的含钛的化合物可以是四氯化钛、偏钛酸、钛酸丁酯、钛酸异丙酯。将这些化合物配成适当浓度的溶液，在剧烈搅拌下，逐滴加入到含有水解催化剂的蒸馏水中或碱性溶液中水解，将水解产物过滤，用蒸馏水洗涤，除去杂质，再用无水乙醇洗涤二次，除去水解产物中的水分，避免硬团聚的生成，可以得到分散性良好的无定型纳米二氧化钛，将此产物在 450℃下，煅烧 2h，得到锐钛矿相纳米二氧化钛。常用的催化剂为草酸、乙酸、氢氧化钠。最终水解产物中钛/水摩尔比为 1:100~200，水解温度为 20~50℃，时间 1~24 小时，水解产物烘干条件为 120℃，8 小时，研磨过 200 目筛。

2、纳米氮化钛粉体的制备

将得到的锐钛矿相纳米二氧化钛粉体放入石英坩锅中，装入管式气氛炉，通入氨气，氨气流量为 0.5~5 升/分钟，升温至 800-1100℃，升温速率为 10~25℃/分钟，在此温度下，保温 2~5 小时，然后，在流动氨气下，自然冷却至室温。得到纳米氮化钛。可通过反应温度控制纳米氮化钛的粒径和氮化速度；通过控制反应时间控制纳米氮化钛的粒径；通过控制氨气流速来缩短反应时间。所以，这三个参数的选择均对反应后产物的粒径、产量有至关重要的影响，合理选择这三个参数，使之有机匹配是很重要的。

本发明提供的二氧化钛氮化法制备纳米氮化钛粉体的方法，适用于制备纳米氮化钛和其他氮化物（如 Si_3N_4 、 AlN ）的纳米复合粉体，适用于制备纳米氮化钛和氧化物（如 Al_2O_3 、 ZrO_2 ）的纳米复合粉体。只需将微米或亚微米级的氮化物如 Si_3N_4 、 AlN ，氧化物如 Al_2O_3 、 ZrO_2 ，以所需的比例分散在钛盐的溶液中，逐滴加入蒸馏水中，以乙酸或草酸为水解催化剂，在钛/水摩尔比为 1:100~200，水解产物烘干条件在 120℃经 8 小时烘干，研磨过 200 目筛。然后经 450℃，2 小时煅烧，使无定型纳米二氧化钛转化为锐钛矿相纳米二氧化钛，从而制备成氮化物-二氧化钛或氧化物-二氧化钛复合物，再



在上述氮化条件下进行氮化，使二氧化钛氮化成氮化钛，从而制备成氮化钛与其它氮化物或氮化钛和氧化物的纳米复合粉体。

本发明提供的纳米氮化钛的制备方法的特点是：

1. 制备的纳米氮化钛粉体粒径小、分散性好、形状规则和纯度高。
2. 生产工艺简单、所需生产设备价格低廉，易于实现工业化生产。
3. 生产过程中使用氨气作为还原剂，比用氢气作还原剂更安全、可靠。

图 1 是实施例 1 制备的纳米氮化钛的 X 射线衍射图。

图 2 是实施例 1 制备的纳米氮化钛的透射电镜照片。

图 3 是实施例 2 制备的纳米氮化钛的透射电镜照片。

图 4 是实施例 3 制备的氮化钛-氮化硅纳米复合粉体的 X 衍射图。

图 5 是实施例 3 制备的氮化钛-氮化硅纳米复合粉体的透射电镜照片。

图 1 和图 4 的横坐标为衍射角，纵坐标为峰值强度。

用下列非限定性实施例进一步说明实施方式及效果。

实施例 1

取钛酸丁酯 20g，溶于 180ml 无水乙醇溶液中，加入 1 g 草酸作为水解催化剂，将钛酸丁酯的无水乙醇溶液，在剧烈搅拌下，逐滴加入到含有水解催化剂的蒸馏水中，控制最终的钛/水摩尔比为 1:150，将水解产物过滤，用蒸馏水洗涤，除去杂质，再用无水乙醇洗涤两次，将滤饼在 120℃ 烘干 8h，研磨、过 200 目筛，然后在 450℃ 煅烧 2 h。将得到的纳米二氧化钛放入石英坩锅中，装入管式气氛炉，通入氨气，氨气流量为 1 升/分钟，升温至 800℃，升温速率为 10℃/分钟。在此温度下保温 5 小时，然后，在流动氨气下，自然冷却至室温。得到纳米氮化钛。图 1 为本实施例制备的纳米氮化钛的 X 射线衍射图，表明 800℃ 氨气氮化 5 小时，得到的是纯氮化钛，图中峰 1 表示氮化钛 (111) 晶面衍射峰，峰 2 为 (200) 晶面衍射峰，峰 3 为 (220) 晶面衍射峰。图 2 为其透射电镜照片，表明其颗粒尺寸约为 20 纳米，大小均匀。

实施例 2

室温下往 1M 四氯化钛溶液滴加 1M 的氢氧化钠溶液，中和至 pH=7，得到白色沉淀，用蒸馏水反复洗涤后，再用无水乙醇洗涤二次，将滤饼在 120℃ 烘干 8h，研磨、过 200 目筛，然后 450℃ 煅烧 2h。将得到纳米二氧化钛，放入石英坩锅中，装入管式气氛炉，通入氨气，氨气流量为 1 升/分钟，升温至 1000℃，升温速率为 10℃/分钟，在此温度下，保温 2 小时，然后在流动氨气下，自然冷却至室温，得到纳米氮化钛。本实施例制备的纳米氮化钛粉体的 X 射线衍射图与实施例 1 相同，如图 1 所示。表明 1000℃ 氨气氮化 2 小时，得到的是纯氮化钛。图 3 为其透射电镜照片，颗粒尺寸约为 70 纳米，说明氮化温度高，氮化钛晶粒易长大。其余同实施例 1。

实施例 3

取氮化硅 80 g 分散于 500ml 蒸馏水中，球磨 24 h。将钛酸丁酯 200g，溶于 1800ml 无水乙醇溶液中，加入 10g 草酸作为水解催化剂，将钛酸丁酯的无水乙醇溶液，在剧烈搅拌下，逐滴加入到含有 10g 草酸水解催化剂的氮化硅水溶液中，控制最终的钛/水摩尔比为 1:150，将水解产物过滤，用蒸馏水洗涤，除去杂质，再用无水乙醇洗涤二次，将滤饼在 120℃ 烘干 8h，研磨、过 200 目筛，然后在 450℃ 煅烧 2h。将得到的氮化硅-纳米二氧化钛复合粉体，放入石英坩锅中，装入管式气氛炉，通入氨气，氨气流量为 3 升/分钟，升温至 900℃，升温速率为 10℃/分钟，在此温度下，保温 5 小时，然后在流动氨气下，自然冷却至室温。得到氮化硅-纳米氮化钛复粉体。图 4 为本实施例制备的氮化硅-纳米氮化钛复合粉体的 X 射线衍射图，表明 900℃，氨气氮化 5 小时，氮化反应完全。其中硅的衍射峰是在测试中添加的硅内标来校准衍射角所引起的。图 5 为其透射电镜照片，大颗粒为氮化硅，颗粒尺寸小的为纳米氮化钛颗粒。

01.03.29

说明书附图

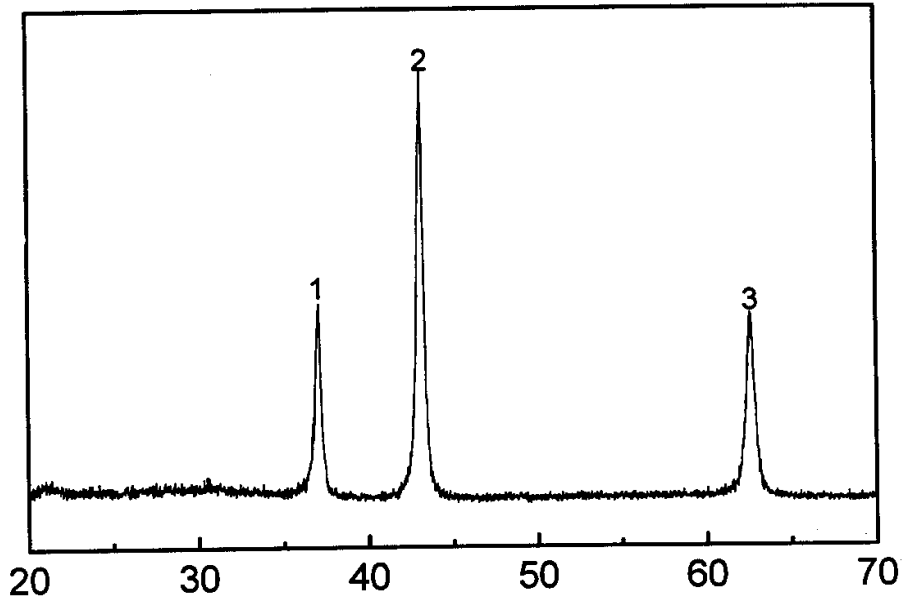


图 1



图 2

0103.29



图 3

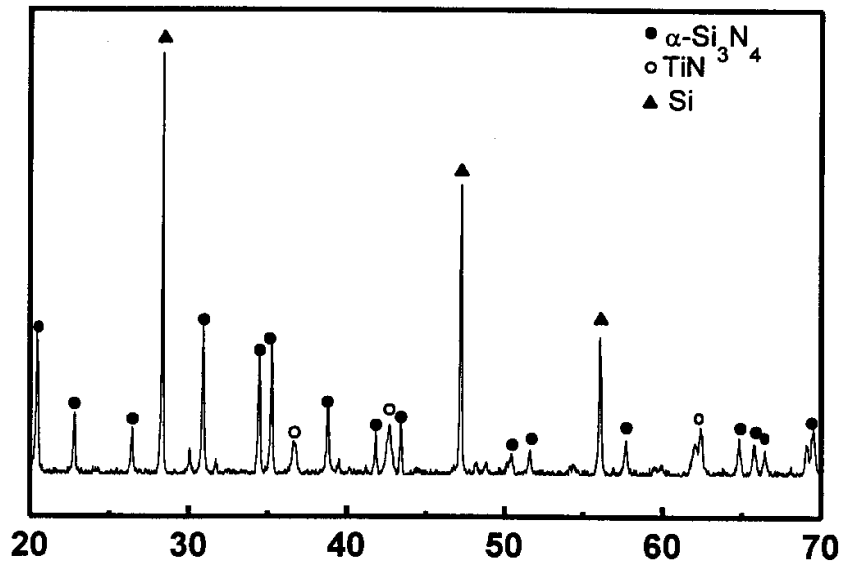


图 4

0100-09

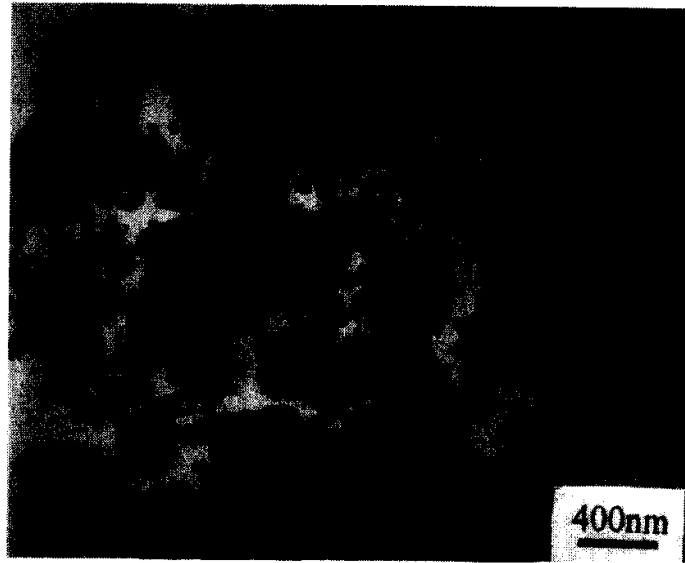


图 5