

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510038877.0

[51] Int. Cl.

C30B 29/38 (2006.01)

C30B 29/62 (2006.01)

C30B 7/14 (2006.01)

C01B 21/068 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年6月4日

[11] 授权公告号 CN 100392159C

[22] 申请日 2005.4.12

[21] 申请号 200510038877.0

[73] 专利权人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市金寨路96号

[72] 发明人 钱逸泰 邹贵付 谷云乐

[56] 参考文献

CN1164582A 1997.11.12

CN1569628A 2005.1.26

非氧化物纳米材料的溶剂热合成. 钱逸泰等. 中国科学院院刊, 第1卷, 2001

审查员 贾连锁

[74] 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理有限公司

代理人 余成俊

权利要求书1页 说明书3页 附图4页

[54] 发明名称

一种 α - Si_3N_4 单晶纳米线的溶剂热反应制备方法

[57] 摘要

本发明 α - Si_3N_4 单晶纳米线的溶剂热反应制备方法, 特征是按摩尔比 1:1.5-15 将 SiCl_4 和 Mg_3N_2 混合, 密封在 550-700°C 反应 5 小时以上; 产物经酸洗和水洗、离心分离和干燥, 即获得 α - Si_3N_4 纳米线粉末。采用本发明方法制得的 α - Si_3N_4 纳米线平均直径约为 35 纳米, 长度约几个微米。本发明方法反应温度较低, 所得产物物相单一, 适合于产量较大的工业生产。

1、一种 α - Si_3N_4 单晶纳米线的溶剂热反应制备方法,其特征在于,按摩尔比 1:1.5-15 将 SiCl_4 和 Mg_3N_2 混合,密封在 550-700 °C 反应 5 小时以上;产物经酸洗和水洗、离心分离和干燥,即获得 α - Si_3N_4 纳米线粉末。

一种 α - Si_3N_4 单晶纳米线的溶剂热反应制备方法

技术领域:

本发明属于氮化硅纳米材料制备技术领域, 特别涉及 α - Si_3N_4 单晶纳米线的溶剂热反应制备方法。

背景技术:

美国《陶瓷会志》(JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY 88 (3): 566-569 MAR 2005) 报道了用非晶的氮化硅纳米粒子 1450-1550℃下在氮气流中退火制备氮化硅纳米线。波兰《化学科学院公报》(BULLETIN OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES-CHEMISTRY 50 (2): 165-174 JUN 2002) 报道了用硅凝胶和氨气在 1360℃下反应制备 α -氮化硅纳米线。但这些制备反应都需要很高的反应温度, 而且反应都需要在气流中进行, 需要较高的成本, 不利于大量制备氮化硅纳米线。荷兰《化学物理快报》(CHEMICAL PHYSICS LETTERS 372 (1-2): 269-274 APR 22 2003) 报道了在 1200℃利用催化剂在硅基底和气流中生长氮化硅纳米线。英国《材料化学》(JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY 12 (6): 1910-1913 2002) 也报道了采用催化方法来制备氮化硅纳米线。这些方法不但温度都较高而且利用了催化剂给制备提纯产物带来了复杂的过程。英国《材料化学》(JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY 14 (4): 590-594 FEB 21 2004) 报道了利用镓做熔剂在微波辐射下硅烷和氨气反应制备非晶氮化硅纳米线。荷兰《晶体生长》(JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH 233 (4): 803-808 DEC 2001) 报道了在 1200℃利用硅粉制备非晶氮化硅纳米线。这些制备方法很难得到结晶的产物, 而且产物不是物相单一的氮化硅纳米线。由于 α - Si_3N_4 单晶纳米线除了具备氮化硅纳米粒子的很多优点外, 而且它还具备很好的弹性和弯曲性能。所以 Si_3N_4 单晶纳米线如作为陶瓷的基体原料, 则有助于提高氮化硅陶瓷材料的强度和韧性。因此, 在较低温度下廉价的制备大量单相 α - Si_3N_4 纳米线, 对提升氮化硅陶瓷的性能和扩大其应用具有重要意义。

发明内容:

本发明提出一种利用溶剂热反应在相对较低的温度下通过均匀的反应制备单相 α - Si_3N_4 纳米线粉末的方法, 以克服现有技术反应温度高以及获得产品不纯的缺陷。

本发明 α - Si_3N_4 单晶纳米线的溶剂热反应制备方法, 其特征在于, 按摩尔比 1: 1.5-15 将 SiCl_4 和 Mg_3N_2 混合, 密封在 550-700℃反应 5 小时以上; 产物经酸洗和水洗、离心分离和干燥, 即获得 α - Si_3N_4 纳米线粉末。

反应时间太久产物几乎没什么变化, 通常反应时间在 5-24 小时比较合适。

上述反应的化学方程式为： $2 \text{Mg}_3\text{N}_2 + 3 \text{SiCl}_4 = 6 \text{MgCl}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$

与现有技术相比，本发明制备 α - Si_3N_4 纳米线的方法，由于采用了溶剂热反应，反应温度较现有技术相对较低，反应简单易控；所得产物物相单纯，纳米线的平均直径约为 35 纳米，长度约几个微米。本发明方法有利于实现产量较大的工业化生产。

附图说明：

图 1 是采用本发明方法制备的 α - Si_3N_4 纳米线产物的 X 光衍射谱 (XRD)。

图 2 是 α - Si_3N_4 纳米线的 Si2p 的光电子能谱图 (XPS)。

图 3 是 α - Si_3N_4 纳米线的 N1s 光电子能谱图。

图 4 是 α - Si_3N_4 纳米线的场发射电子显微镜照片。

图 5 是 α - Si_3N_4 纳米粉的透射电子显微镜照片。

图 6 为单根 α - Si_3N_4 纳米线的透射电子显微镜照片 (TEM) 及其透射电子显微镜选区电子衍射花样 (SAED)。

图 7 为图 6 中单根 α - Si_3N_4 纳米线相应的高分辨透射电子显微镜照片 (HRTEM)。

具体实施方式：

实施例 1：以氮化镁与四氯化硅反应制备 α - Si_3N_4 纳米线

取 2 毫摩尔的氮化镁和 5 毫摩尔四氯化硅，装入钎钎合金内衬的不锈钢反应釜中，用氮气排除釜中空气，密封并置于电阻炉内，分别在 550 °C、600 °C 和 700 °C (炉温控制在 ± 5 °C) 反应 5-24 小时；停止加热后，将反应釜自然冷却到室温；开釜，移去未反应的 SiCl_4 ，将所得产物经酸和水洗、离心分离和干燥，即获得 α - Si_3N_4 产品。在 50 °C 下真空干燥 6 小时，最后得到灰白色粉末产品。

采用日本 Rikagu Dmax γ A X 光粉末衍射仪以 Cu K α 射线 (波长 $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) 为衍射光源对产物作 X 光衍射分析。

图 1 为用以氮化镁与四氯化硅反应制备产物的 X 光衍射谱。由图 1 可见，X 光衍射谱图中 2θ 在 10-60 有 20 个衍射峰，位置和强度都与 α - Si_3N_4 标准粉末衍射卡相符合。所有衍射峰可指标为简单六方格子的 α - Si_3N_4 ，格子参数为 $a = 7.770$ 和 $c = 5.627 \text{ \AA}$ ，与 α - Si_3N_4 标准粉末衍射卡 (JCPDS# 83-0700) 的结果 $a = 7.765$ 和 $c = 5.627 \text{ \AA}$ 相符合。如果反应温度低于 550 °C，则得到的是混合相的产品。随着反应温度的提高，实验获得的产品是单一相且具有良好的结晶。如果反应温度高于 700 °C，则不易于纳米线的生成，产物会有更多的 Si_3N_4 纳米粒子。另一方面，如果反应时间少于 5 小时，实验获得的产品不纯或反应不完全。

加长反应时间有利于获得纯相的产品。如果反应时间超过 24 小时,产物几乎没有什么变化,所以通常较适合的反应时间为 5-24 小时。由图 1 可见,实验所得到的产物是纯相且结晶良好的 α - Si_3N_4 ;从 XRD 花样看,产物中不含 β - Si_3N_4 和立方 Si_3N_4 ,也不含副产物和其他杂质。另外,如果 Mg_3N_2 和 SiCl_4 摩尔比小于 1.5:1 不利于产生纯相的 α - Si_3N_4 ,如果摩尔比大于 15:1 则生成大量的纳米粒子。因此通常选 Mg_3N_2 与 SiCl_4 的摩尔比为 1.5-15:1 比较合适。

使用 VGESCALAB MKII 型光电子能谱(XPS)分析仪,以未单色化的镁 $K\alpha$ 线(能量为 1253.6 eV)作为激发光源对产物组成分析。图 2 和图 3 分别给出了产物的 Si2p 和 N1s 光电子能谱图。图 2 中的 Si2p 峰和图 3 中的 N1s 峰结合能位置分别为 101.55 和 397.75 eV,与荷兰《材料科学杂志》(*J. Mater. Sci.* 1988, 7, 548)、美国《真空科学和技术杂志》(*J. Vac. Sci. Technol.* 1989, A7, 3048)及美国《化学物理杂志》(*J. Chem. Phys.* 1978, 68, 1776)所报道的 Si_3N_4 的 Si2p 峰和 N1s 峰的数值一致,在这些报道中 Si_3N_4 的 Si2p 峰和 N1s 峰分别是在 101.60 eV 和 397.70 eV 左右,说明产物中的硅与氮化合为氮化硅。根据图 2 中 Si2p 峰和图 3 中 N1s 峰计算得到的硅与氮的原子比是 3.1:4,也与 Si_3N_4 的相符合,因为 Si_3N_4 的硅与氮的原子比是 0.75,说明产物是氮化硅,且具有 Si_3N_4 的硅与氮的原子比。

使用 JEOL 公司的 JSM-6300F 场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 2010 型透射电子显微镜(TEM)观察产物的形貌和颗粒尺寸,并对产物进行选区电子衍射(SAED)分析:

从图 4 给出的 FESEM 照片可见,产物是由大量直径约为 35nm 的纳米线组成(有些纳米线直径只有约 20 纳米),长度有几微米。除了纳米线之外,也还有一些纳米粒子存在。

从产物的 TEM 照片图 5 可见,不同衬度的纳米线显微镜照片显示纳米线很细而且直径不均匀。

图 6 和图 7 是单根 α - Si_3N_4 纳米线的透射电子显微镜照片及其 SAED 花样(图 6 右上角)和及其高分辨的透射电子显微镜(HRTEM)照片。从对 SAED 的分析,可以指标出纳米线的晶带轴为[010],而且指标的电子衍射花样点与 XRD 的结果一致,这也说明了所得样品是单晶的纳米线。

在纳米线的 HRTEM 照片图 7 中, α - Si_3N_4 纳米线的(002)和(200)晶面清晰可见,它们的面间距分别为 0.336 和 0.281 纳米。结合 SAED 和 HRTEM,证实纳米线沿着[001]方向生长。

以上分析证实了实验获得的产品是结晶良好的 α - Si_3N_4 单晶纳米线。

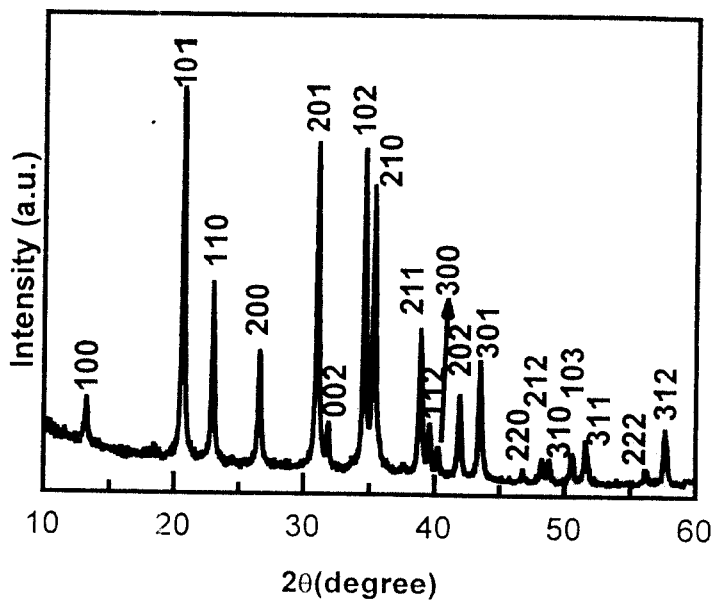


图 1

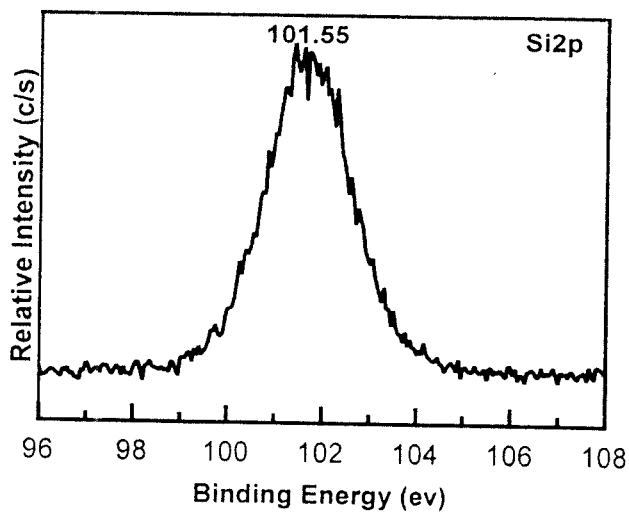


图 2

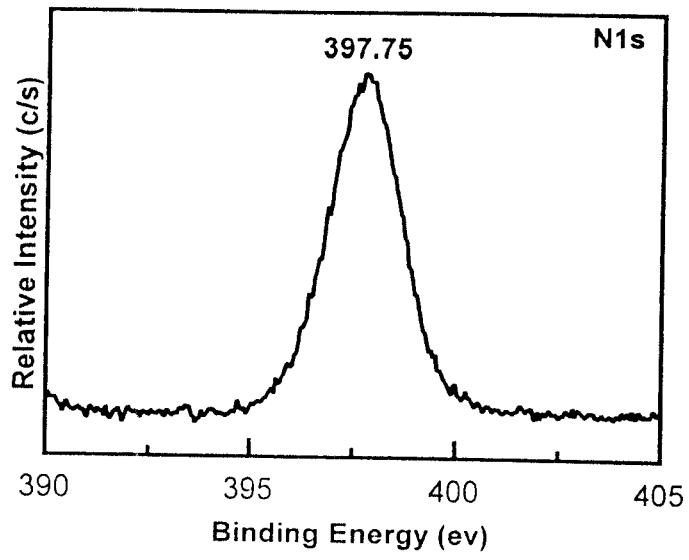


图 3

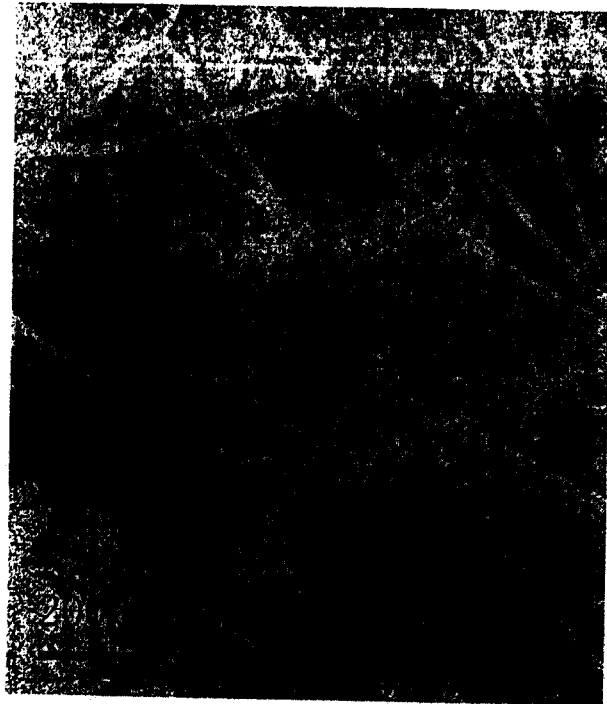


图 4



图 5

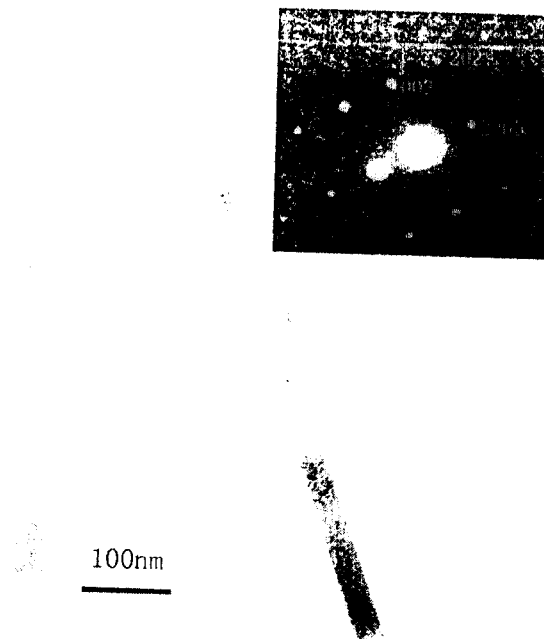


图 6

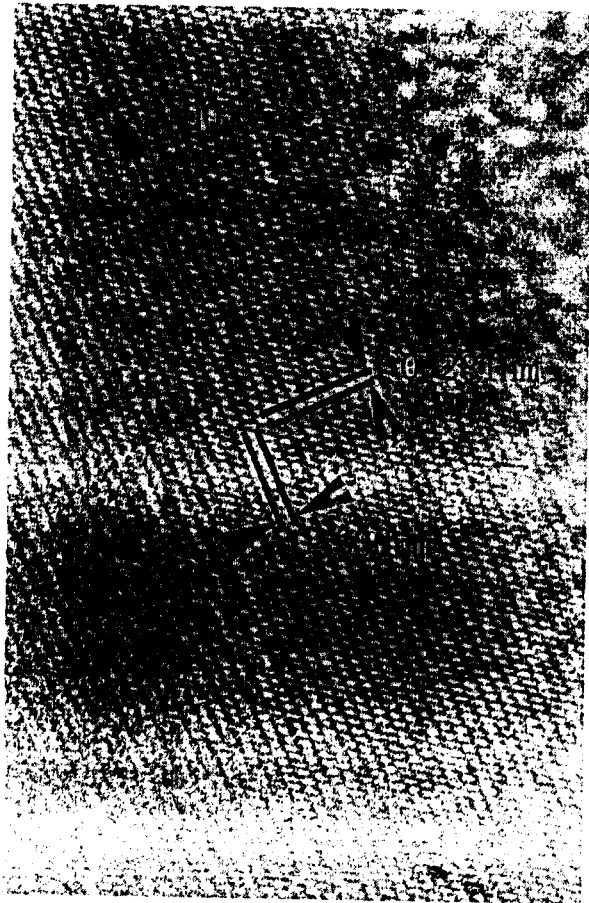


图 7