



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101838886 A

(43) 申请公布日 2010.09.22

---

(21) 申请号 201010204481.X

(22) 申请日 2010.06.21

(71) 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大  
直街 92 号

(72) 发明人 温广武 张晓东 黄小萧 孙梦  
朱建东 耿欣

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事  
务所 23109

代理人 韩未洙

(51) Int. Cl.

D04H 1/42 (2006.01)

D01F 9/10 (2006.01)

---

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种氮化硅纳米无纺布及其制备方法

(57) 摘要

一种氮化硅纳米无纺布及其制备方法，它涉及氮化硅纳米材料及其制备方法。本发明解决现有氮化硅纳米纤维在实际应用中易团聚、分散不均匀、难以形成固定形状的问题。无纺布由单晶 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米纤维自组装交叉叠加形成，厚度为0.5~20mm，其中氮化硅纳米纤维为单晶 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、长度分布在0.1~60mm。方法：凝胶溶胶法制得非晶态Si-B-O-C复合粉体，然后将复合粉体放置于坩埚底部，盖上坩埚盖，并置于气氛烧结炉，在氮气氛围中热处理即可。氮化硅纳米无纺布克服了现有氮化硅纳米纤维应用中分散不均匀、容易团聚等问题，有优良的均匀性，纯度高，物理化学稳定性高，有广阔的应用前景。制备工艺简单、节能环保、易控制、成本低及产率高。

1. 一种氮化硅纳米无纺布,其特征在于氮化硅纳米无纺布是由氮化硅纳米纤维自组装交叉叠加在一起形成,氮化硅纳米无纺布的厚度为 0.5~20mm,其中,氮化硅纳米纤维为  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的单晶相,单根氮化硅纳米纤维直径为 30~300nm,长度达到 0.1~60mm。

2. 根据权利要求 1 所述的一种氮化硅纳米无纺布,其特征在于氮化硅纳米无纺布的厚度为 10~40mm。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种氮化硅纳米无纺布,其特征在于单根氮化硅纳米纤维直径为 100~200nm,长度达到 5~40mm。

4. 如权利要求 1 所述的一种氮化硅纳米无纺布的制备方法,其特征在于氮化硅纳米无纺布的制备方法是通过以下步骤实现的:

一、非晶态 Si-B-O-C 复合粉体的制备 :a、按 C 和 Si 摩尔比为 2~5:1 的比例将蔗糖加入硅溶胶中,再加入硼酸,搅拌 3~5h 得复合溶胶,然后将复合溶胶在 70~120 °C 的温度下放置 60~84h 得干凝胶粉,其中加入的硼酸与硅溶胶中硅元素的摩尔量为 0.03~0.16:1 ;b、将 a 步骤得到的干凝胶粉置于管式炉内,然后以 500~1000mL/min 的速率通入惰性气体,然后再以 8~12 °C /s 的升温速率加热到 700~1000 °C ,保温 0.5~2h,然后随炉冷却即得非晶态 Si-B-O-C 复合粉体;

二、氮化硅纳米无纺布的制备 :a、将步骤一得到的非晶态 Si-B-O-C 复合粉体放入坩埚底部,然后将坩埚放入气氛烧结炉中,然后抽真空至气氛烧结内真空间度低于 1Pa ;b、向气氛烧结炉内通入氮气至炉内气体压强为 0.1~2MPa,然后气氛烧结炉以 5~30 °C /min 的速率升温,升温到 1200 ~ 1600 °C ,再保温烧结 5 ~ 360min,随炉冷却至室温,即得氮化硅纳米无纺布。

5. 根据权利要求 4 所述的一种氮化硅纳米无纺布的制备方法,其特征在于步骤一 a 中加入的硼酸质量与硅溶胶中硅摩尔量的比例为 0.08~0.12:1。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的一种氮化硅纳米无纺布的制备方法,其特征在于步骤二 b 中向气氛烧结炉内通入氮气至炉内气体压强为 0.5~1.5MPa。

7. 根据权利要求 6 所述的一种氮化硅纳米无纺布的制备方法,其特征在于步骤二 b 中然后气氛烧结炉以 10 ~ 20 °C /min 的速率升温。

8. 根据权利要求 4、5 或 7 所述的一种氮化硅纳米无纺布的制备方法,其特征在于步骤二 b 中升温到 1400 ~ 1550 °C 。

9. 根据权利要求 8 所述的一种氮化硅纳米无纺布的制备方法,其特征在于步骤二 b 中再保温烧结 60 ~ 240min。

10. 根据权利要求 8 所述的一种氮化硅纳米无纺布的制备方法,其特征在于步骤二 b 中再保温烧结 100 ~ 180min。

## 一种氮化硅纳米无纺布及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种氮化硅纳米线材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 氮化硅纳米纤维,即一维氮化硅纳米材料,作为一种特殊的氮化硅材料,具有优异的力学性能和半导体发光性能,已经成为研究的热点,有望在纳米元器件和复合材料增强领域得到应用。截至当前,有关氮化硅准一维纳米材料的制备也已多见报导。Yin 等人利用氨气和二氧化硅为原料通过气固反应于 1400℃得到了纯 a 相的氮化硅纳米带 (L. W. Yin, Y. Bando, Y. C. Zhu, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 83:3584)。Han 等以 CNTs 为模板制备出氮化硅纳米棒 (W. Han, S. Fan, Q. Li, et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 71:2271-2)。中国科学院固体物理研究所的张立德等利用碳热还原氮化法成功地制备了氮化硅纳米线 (L. D. Zhang, G. W. Meng, F. Philipp. Mater. Sci. Eng. A, 2000, 286:34-38)。Kim 等借助催化剂作用,在氨气等气氛下于 Si 基体上生长出氮化硅纳米线 (H. Y. Kim, J. Park, H. Yang. Chem. Phys. Lett., 2003, 372:269)。然而,现有的氮化硅纳米纤维在用作复合材料增强体使用时,容易出现混合不均匀、团聚等问题,致使增强的效果不佳甚至会造成复合材料的力学性能下降。这样,氮化硅纳米纤维自身的优异的力学性能就难以发挥出来。此外,当氮化硅纳米纤维用于纳米催化、过滤和光电子领域,需要将大量的纳米纤维固定成为一定的形状,而现有的氮化硅纳米纤维难以保持固定形状,从而限制了其应用。

[0003] 当前,解决“纤维增强复合材料造成的分散不均匀和团聚问题”的一个行之有效的方法就是将纤维纺织成布或编织物,然后采用浸渍和烧结工艺可以得到力学性能优良的复合材料。例如,连续碳纤维可以被纺织成布或做成三位编织物,能够有效解决碳纤维在增强复合材料的使用过程中容易团聚、混合不均匀以及增强效果的各向异性等问题,而且“碳纤维布”让碳纤维的应用更广泛、更方便。与此同时,许多纤维材料也相继被制作成“无纺布”,让原本无法被纺织成布的短纤维也可以成为布状,在工业、国防和航天等领域得到了广泛应用。

[0004] 为了充分利用氮化硅纳米纤维的优异性能,基于氮化硅纳米纤维的氮化硅纳米无纺布将成为必然的选择。首先,将大量氮化硅纳米纤维做成布状,有利于克服纳米纤维在使用过程中容易团聚、难以分散等实际困难,具有强大的市场需求;其次,现有的制备工艺无法获得连续的氮化硅纳米纤维,单根纳米纤维的长度最大仅能达到厘米量级,不能满足纺织要求。所以,氮化硅纳米无纺布将成为解决氮化硅纳米纤维使用中容易团聚和难以被纺织成布等问题的突破口,具有重要的科学价值和实用价值。但是,有关氮化硅纳米无纺布尚未见报道。

### 发明内容

[0005] 本发明提供了一种氮化硅纳米无纺布及其制备方法,解决现有氮化硅纳米纤维在实际应用过程中易团聚、分散不均匀,以及现有氮化硅纤维难以被纺织成布的问题。

[0006] 本发明的氮化硅纳米无纺布是由氮化硅纳米纤维自组装交叉叠加在一起形成，氮化硅纳米无纺布的厚度为 0.5~20mm，其中，氮化硅纳米纤维为  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的单晶相，单根氮化硅纳米纤维直径为 30~300nm，长度达到 0.1~60mm。

[0007] 本发明的氮化硅纳米无纺布的制备方法是通过以下步骤实现的：

一、非晶态 Si-B-O-C 复合粉体的制备 :a、按 C 和 Si 摩尔比为 2~5:1 的比例将蔗糖加入硅溶胶中，再加入硼酸，搅拌 3~5h 得复合溶胶，然后将复合溶胶在 70~120℃ 的温度下放置 60~84h 得干凝胶粉，其中加入的硼酸与硅溶胶中硅元素的摩尔比为 0.03~0.16:1 ;b、将 a 步骤得到的干凝胶粉置于管式炉内，然后以 500~1000mL/min 的速率通入惰性气体，然后再以 8~12℃ /s 的升温速率加热到 700~1000℃，保温 0.5~2h，然后随炉冷却即得非晶态 Si-B-O-C 复合粉体，本步骤 b 过程中；

二、氮化硅纳米无纺布的制备 :a、将步骤一得到的非晶态 Si-B-O-C 复合粉体放入坩埚底部，然后盖上坩埚盖，再将坩埚放入气氛烧结炉中，然后抽真空至气氛烧结内真空气度低于 1Pa ;b、向气氛烧结炉内通入氮气至炉内气体压强为 0.1~2MPa，然后气氛烧结炉以 5~30℃ /min 的速率升温，升温到 1200 ~ 1600℃，再保温烧结 5 ~ 360min，随炉冷却至室温，即得氮化硅纳米无纺布。

[0008] 本发明的氮化硅纳米无纺布由单晶相的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米纤维组成，在宏观上，氮化硅纳米无纺具有布的外观，具有防潮、透气、柔韧、质轻、不助燃、无毒无刺激性、价格低廉等优点。具有其它纳米材料所不具备的优良的均匀性和可操作性，高机械强度，很好的耐高温性能、耐冲击性能、电绝缘性能，极高的化学稳定性、抗热震性，低热膨胀、自润滑性能等独特性能。使氮化硅纳米无纺布具有广阔的应用前景，如机械、化学及高温核辐射环境下的微电子和光学方面，以及纳米元器件和复合材料增强等领域。在宏观上以层叠状应用于复合材料，或以单层层片应用于半导体薄膜以及其它纳米元器件。本实施方式的氮化硅纳米无纺布作为增强相得到的复合材料中氮化硅纳米纤维的分布均匀，所占体积分数大，得到的复合材料的机械性能更均衡，复合材料力学性能各向同性，并且抗断裂强度高，力学和热学性能大大提高，更适合高温的使用环境，扩大了复合材料的使用范围。

[0009] 本发明的氮化硅纳米无纺布的制备方法克服现有技术制备工艺复杂、难控制、成本高及产率低的不足，提供一种大量制备耐高温和高强度的氮化硅纳米纤维的方法，且能得到由氮化硅纳米纤维构成的高纯度、表面干净、结构完美的氮化硅纳米无纺布。第一，使用极其常见和价格低廉的硅溶胶、蔗糖和硼酸作为原料，所得的 Si-B-O-C 复合粉体具有非常高的反应活性，低成本获得高纯度、高产率的由氮化硅纳米纤维自组装而成的氮化硅纳米无纺布。第二，采用高压气氛热处理工艺，工艺简便、易于操作，利于环保和规模化生产。第三，组成无纺布的氮化硅纳米纤维的结构和形貌以及无纺布的厚度都可以通过温度、气氛压力等工艺参数控制。第四，只要炉内温度均匀，炉内所有空间都可以用于氮化硅纳米纤维的生产，进而自组装为氮化硅纳米无纺布，因此产量大、效率高，适用于大规模生产。

[0010] 本发明制备方法所获得的氮化硅纳米无纺布，既可以在坩埚底部的原料上生长，也可以附着在坩埚内壁上，容易分离和取样，便于规模化生产和应用。

[0011] 综上，本发明能够简单高效的合成由氮化硅纳米纤维自组装而成的氮化硅纳米无纺布，能够成功解决氮化硅纳米纤维在复合材料中的分散问题，对氮化硅纳米纤维增强复合材料起到较大的推动和促进作用，同时还将进一步扩大氮化硅纳米纤维的应用领域(如

过滤催化、光电子器件等)。

### 附图说明

[0012] 图1是具体实施方式一得到的氮化硅纳米无纺布的X-射线衍射物相分析谱图；图2是具体实施方式三十一得到的氮化硅纳米无纺布的扫描电子显微镜(SEM)形貌图(放大200倍)；图3是具体实施方式三十一得到的氮化硅纳米无纺布的扫描电子显微镜(SEM)形貌图(放大30000倍)；图4是具体实施方式三十一得到的氮化硅纳米无纺布的宏观形貌图；图5是具体实施方式三十一得到的氮化硅纳米无纺布的宏观形貌图；图6是具体实施方式三十三得到的氮化硅纳米无纺布的宏观形貌图。

### 具体实施方式

[0013] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式，还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0014] 具体实施方式一：本实施方式氮化硅纳米无纺布是由氮化硅纳米纤维自组装交叉叠加在一起形成，氮化硅纳米无纺布的厚度为0.5~20mm，其中，氮化硅纳米纤维为 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的单晶相，单根氮化硅纳米纤维直径为30~300nm，长度达到0.1~60mm。

[0015] 本实施方式的氮化硅纳米无纺布克服了现有氮化硅纳米材料在应用过程中易团聚、分散不均匀的弊端，具有广阔的应用前景，如机械、化学及高温核辐射环境下的微电子和光学方面，以及纳米元器件和复合材料增强等领域。在宏观上以层叠状应用于复合材料，或以单层层片应用于半导体薄膜以及其它纳米元器件。本实施方式的氮化硅纳米无纺布作为增强相得到的复合材料中氮化硅纳米纤维的分布均匀，所占体积分数大，得到的复合材料的机械性能更均衡，复合材料力学性能各向同性，并且抗断裂强度高，力学和热学性能大大提高，更适合高温的使用环境，扩大了复合材料的使用范围。

[0016] 对本实施方式的氮化硅纳米无纺布进行X射线衍射谱图测试，测试得到的XRD谱图如图1所示。由图1可见，氮化硅纳米无纺布由单晶相的 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米纤维组成。

[0017] 具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是氮化硅纳米无纺布的厚度为10~40mm。其它参数与具体实施方式一相同。

[0018] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一不同的是氮化硅纳米无纺布的厚度为25mm。其它参数与具体实施方式一相同。

[0019] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一、二或三不同的是单根氮化硅纳米纤维直径为100~200nm，长度达到5~40mm。其它参数与具体实施方式一、二或三相同。

[0020] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是单根氮化硅纳米纤维直径为120~160nm，长度达到10~20mm。其它参数与具体实施方式一至四之一相同。

[0021] 具体实施方式六：本实施方式如具体实施方式一所述的氮化硅纳米无纺布的制备方法是通过以下步骤实现的：

一、非晶态Si-B-O-C复合粉体的制备：a、按C和Si摩尔比为2~5:1的比例将蔗糖加入硅溶胶中，再加入硼酸，搅拌3~5h得复合溶胶，然后将复合溶胶在70~120℃的温度下放置60~84h得干凝胶粉，其中加入的硼酸与硅溶胶中硅元素的摩尔的比为0.03~0.16:1；b、将a步骤得到的干凝胶粉置于管式炉内，然后以500~1000mL/min的速率通入惰性气体，然

后再以 $8\sim12^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的升温速率加热到 $700\sim1000^{\circ}\text{C}$ ,保温 $0.5\sim2\text{h}$ ,然后随炉冷却即得非晶态Si-B-O-C复合粉体;

二、氮化硅纳米无纺布的制备:a、将步骤一得到的非晶态Si-B-O-C复合粉体放入坩埚底部,然后盖上坩埚盖,再将坩埚放入气氛烧结炉中,然后抽真空至气氛烧结内真空度低于 $1\text{Pa}$ ;b、向气氛烧结炉内通入氮气至炉内气体压强为 $0.1\sim2\text{MPa}$ ,然后气氛烧结炉以 $5\sim30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,升温到 $1200\sim1600^{\circ}\text{C}$ ,再保温烧结 $5\sim360\text{min}$ ,随炉冷却至室温,即得氮化硅纳米无纺布。

[0022] 本实施方式得到的氮化硅纳米无纺布在坩埚底部的非晶态Si-B-O-C复合粉体上原位生成,从坩埚底部轻轻揭开,取出即可使用。

[0023] 本实施方式制备得到的氮化硅纳米无纺布是由氮化硅纳米纤维自组装交叉叠加在一起形成,其中氮化硅纳米无纺布的厚度为 $0.5\sim20\text{mm}$ ,氮化硅纳米纤维为单晶相 $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$ ,单根纳米纤维的直径达到 $30\sim300\text{nm}$ ,长度达到厘米量级( $2\sim6\text{cm}$ )。宏观上具有无纺布优良的均匀性和可操作性等优良性能、方便应用;微观上的氮化硅纳米纤维,具有氮化硅纳米材料高温下仍保持高的机械强度、耐热冲击、耐腐蚀和很好的半导体发光性能等各种优异性能。

[0024] 本实施方式将溶胶凝胶法制备得到的非晶态Si-B-O-C复合粉体置于气氛烧结炉中,结合了化学气相沉积和物理蒸镀的工艺,即可在原料上或者坩埚内壁上自组装形成氮化硅纳米无纺布。制备工艺简单、容易控制、成本低及产率高,能够大量制备耐高温和高强度的氮化硅纳米纤维,且得到的由氮化硅纳米纤维构成的氮化硅纳米无纺布纯度高、表面干净、结构完美。同时,得到的氮化硅纳米无纺布的形状和大小可依坩埚或者附着载体的形状和大小变化,因此利用本实施方式可以得到任何想要的形状和尺寸的氮化硅纳米无纺布。

[0025] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式六不同的是步骤一a中按C和Si摩尔比为 $3:1$ 的比例将蔗糖加入硅溶胶中。其它步骤及参数与具体实施方式六相同。

[0026] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式六或七不同的是步骤一a中然后将复合溶胶在 $80\sim120^{\circ}\text{C}$ 的温度下放置 $60\sim84\text{h}$ 得干凝胶粉。其它步骤及参数与具体实施方式六或七相同。

[0027] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式六或七不同的是步骤一a中然后将复合溶胶在 $80\sim100^{\circ}\text{C}$ 的温度下放置 $68\sim76\text{h}$ 得干凝胶粉。其它步骤及参数与具体实施方式六或七相同。

[0028] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式六或七不同的是步骤一a中然后将复合溶胶在 $90^{\circ}\text{C}$ 的温度下放置 $72\text{h}$ 得干凝胶粉。其它步骤及参数与具体实施方式六或七相同。

[0029] 具体实施方式十一:本实施方式与具体实施方式六至十之一不同的是步骤一a中加入的硼酸质量与硅溶胶中硅摩尔量的比例为 $0.08\sim0.12:1$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至十之一相同。

[0030] 具体实施方式十二:本实施方式与具体实施方式六至十之一不同的是步骤一a中加入的硼酸质量与硅溶胶中硅摩尔量的比例为 $0.1:1$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至十之一相同。

[0031] 具体实施方式十三：本实施方式与具体实施方式六至十二之一不同的是步骤一 b 中然后以  $9\sim11^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的升温速率加热到  $750\sim900^{\circ}\text{C}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至十二之一相同。

[0032] 具体实施方式十四：本实施方式与具体实施方式六至十二之一不同的是步骤一 b 中然后以  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的升温速率加热到  $800^{\circ}\text{C}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至十二之一相同。

[0033] 具体实施方式十五：本实施方式与具体实施方式六至十四之一不同的是步骤一 b 中保温  $1\sim1.8\text{h}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至十四之一相同。

[0034] 具体实施方式十六：本实施方式与具体实施方式六至十四之一不同的是步骤一 b 中保温  $1.5\text{h}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至十四之一相同。

[0035] 具体实施方式十七：本实施方式与具体实施方式六至十六之一不同的是步骤一 b 中然后以  $600\sim900\text{mL}/\text{min}$  的速率通入惰性气体。其它步骤及参数与具体实施方式六至十六之一相同。

[0036] 具体实施方式十八：本实施方式与具体实施方式六至十六之一不同的是步骤一 b 中然后以  $800\text{mL}/\text{min}$  的速率通入惰性气体。其它步骤及参数与具体实施方式六至十六之一相同。

[0037] 具体实施方式十九：本实施方式与具体实施方式六至十八之一不同的是步骤一 b 中惰性气体为氩气、氦气或者氖气。其它步骤及参数与具体实施方式六至十八之一相同。

[0038] 本实施方式中片状高温稳定制品作为载体，在其上生长氮化硅纳米纤维，纳米纤维并自组装成无纺布，无纺布从片状高温稳定制品载体上很容易揭下，而且载体价格低廉、容易获得，而且可重复使用，节省成本。石墨制品的形状、大小可控，进而可形成不同形状、大小的氮化硅纳米无纺布，因此得到的氮化硅纳米无纺布的形状和大小可任意改变，得到预期的氮化硅纳米无纺布。

[0039] 具体实施方式二十：本实施方式与具体实施方式六至十九之一不同的是步骤二 a 中然后抽真空至气氛烧结内真空度低于  $0.1\text{Pa}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至十九之一相同。

[0040] 具体实施方式二十一：本实施方式与具体实施方式六至二十之一不同的是步骤二 b 中向气氛烧结炉内通入氮气至炉内气体压强为  $0.5\sim1.5\text{MPa}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至二十之一相同。

[0041] 具体实施方式二十二：本实施方式与具体实施方式六至二十之一不同的是步骤二 b 中向气氛烧结炉内通入氮气至炉内气体压强为  $1\text{MPa}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至二十之一相同。

[0042] 具体实施方式二十三：本实施方式与具体实施方式六至二十二之一不同的是步骤二 b 中然后气氛烧结炉以  $10\sim20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温。其它步骤及参数与具体实施方式六至二十二之一相同。

[0043] 具体实施方式二十四：本实施方式与具体实施方式六至二十二之一不同的是步骤二 b 中然后气氛烧结炉以  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温。其它步骤及参数与具体实施方式六至二十二之一相同。

[0044] 具体实施方式二十五：本实施方式与具体实施方式六至二十四之一不同的是步骤

二 b 中升温到  $1400 \sim 1550^{\circ}\text{C}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至二十四之一相同。

[0045] 具体实施方式二十六 :本实施方式与具体实施方式六至二十四之一不同的是步骤二 b 中升温到  $1500^{\circ}\text{C}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至二十四之一相同。

[0046] 具体实施方式二十七 :本实施方式与具体实施方式六至二十六之一不同的是步骤二 b 中再保温烧结  $60 \sim 240\text{min}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至二十六之一相同。

[0047] 具体实施方式二十八 :本实施方式与具体实施方式六至二十七之一不同的是步骤二 b 中再保温烧结  $100 \sim 180\text{min}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至二十七之一相同。

[0048] 具体实施方式二十九 :本实施方式与具体实施方式六至二十七之一不同的是步骤二 b 中再保温烧结  $120\text{min}$ 。其它步骤及参数与具体实施方式六至二十七之一相同。

[0049] 具体实施方式三十 :本实施方式与具体实施方式六至二十九之一不同的是步骤二 a 中的坩埚盖还可以用石墨纸、石墨片或者氧化铝片代替。其它步骤及参数与具体实施方式六至二十九之一相同。

[0050] 具体实施方式三十一 :本实施方式氮化硅纳米无纺布的制备方法是通过以下步骤实现的 :

一、非晶态 Si-B-O-C 复合粉体的制备 :a、按 C 和 Si 摩尔比为 3:1 的比例将蔗糖加入硅溶胶中, 再加入硼酸, 搅拌 5h 得复合溶胶, 然后将复合溶胶在  $90^{\circ}\text{C}$  的温度下放置 72h 得干凝胶粉, 其中加入的硼酸与硅溶胶中硅元素的摩尔比为 0.1:1 ;b、将 a 步骤得到的干凝胶粉置于管式炉内, 然后以  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的升温速率加热到  $800^{\circ}\text{C}$ , 保温 1.5h, 然后随炉冷却即得非晶态 Si-B-O-C 复合粉体, 本步骤 b 过程中以  $800\text{mL}/\text{min}$  的速率通入惰性气体;

二、氮化硅纳米无纺布的制备 :a、将步骤一得到的非晶态 Si-B-O-C 复合粉体放入坩埚底部, 然后盖上坩埚盖, 再将坩埚放入气氛烧结炉中, 然后抽真空至气氛烧结内真空度低于  $1\text{Pa}$ ; b、向气氛烧结炉内通入氮气至炉内气体压强为  $1\text{MPa}$ , 然后气氛烧结炉以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温, 升温到  $1500^{\circ}\text{C}$ , 再保温烧结  $120\text{min}$ , 随炉冷却至室温, 即得氮化硅纳米无纺布。

[0051] 本实施方式步骤二中使用的坩埚的敞口的直径为  $110\text{mm}$ , 在石墨纸上最终得到的氮化硅纳米无纺布的直径为  $110\text{mm}$ , 厚度为  $5\text{mm}$ 。

[0052] 本实施方式得到的氮化硅纳米无纺布的 X- 射线衍射物相分析谱图与图 1 一致。由图 1 可见, 氮化硅纳米无纺布由单晶相的  $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米纤维组成。

[0053] 本实施方式对得到的氮化硅纳米无纺布进行扫描电子显微镜 (SEM) 形貌表征, 分别得到放大倍数为 200 倍的图 2 和放大倍数为 30000 倍的图 3。由图 2 可见, 氮化硅纳米无纺布由单晶相的  $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米纤维交叉叠加在一起形成, 而且纳米纤维分布均匀; 且长度可以达到毫米量级(约  $5\sim 40\text{mm}$ )。由图 3 可见, 本实施方式得到的氮化硅纳米无纺布中的单晶  $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米纤维的表面平滑, 直径达到  $200\sim 300\text{nm}$ 。

[0054] 本实施方式得到的氮化硅纳米无纺布的宏观照片分别如图 4 和图 5 所示。由图 4 可以看出氮化硅纳米无纺布的直径为  $110\text{mm}$ , 由图 5 可以看出氮化硅纳米无纺布的厚度为  $5\text{mm}$ , 表观上具有无纺布的外观, 致密、均匀性好。

[0055] 具体实施方式三十二 :本实施方式氮化硅纳米无纺布的制备方法是通过以下步骤实现的 :

一、非晶态 Si-B-O-C 复合粉体的制备 :a、按 C 和 Si 摩尔比为 3:1 的比例将蔗糖加入硅溶胶中, 再加入硼酸, 搅拌 5h 得复合溶胶, 然后将复合溶胶在  $90^{\circ}\text{C}$  的温度下放置 72h 得干凝

胶粉,其中加入的硼酸与硅溶胶中硅元素的摩尔比为 0.1:1 ;b、将 a 步骤得到的干凝胶粉置于管式炉内,然后以 10℃ / s 的升温速率加热到 800℃,保温 1.5h,然后随炉冷却即得非晶态 Si-B-O-C 复合粉体,本步骤 b 过程中以 800mL/min 的速率通入惰性气体;

二、氮化硅纳米无纺布的制备 :a、将步骤一得到的非晶态 Si-B-O-C 复合粉体放入坩埚底部,然后盖上坩埚盖,再将坩埚放入气氛烧结炉中,然后抽真空至气氛烧结内真空度低于 1Pa ;b、向气氛烧结炉内通入氮气至炉内气体压强为 1MPa,然后气氛烧结炉以 15℃ / min 的速率升温,升温到 1400℃,再保温烧结 100min,随炉冷却至室温,即得氮化硅纳米无纺布。

[0056] 本实施方式得到的氮化硅纳米无纺布的直径为 120mm,厚度为 1mm。氮化硅纳米无纺布由单晶相的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米纤维自组装交叉叠加在一起形成,而且纳米纤维分布均匀。本实施方式得到的氮化硅纳米无纺布中的单晶  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米纤维的表面平滑,单根氮化硅纳米纤维的直径达到 120~160nm,长度到厘米量级(约 1~6cm)。

[0057] 具体实施方式三十三 :本实施方式氮化硅纳米无纺布的制备方法是通过以下步骤实现的 :

一、非晶态 Si-B-O-C 复合粉体的制备 :a、按 C 和 Si 摩尔比为 3:1 的比例将蔗糖加入硅溶胶中,再加入硼酸,搅拌 5h 得复合溶胶,然后将复合溶胶在 90℃ 的温度下放置 72h 得干凝胶粉,其中加入的硼酸与硅溶胶中硅元素的摩尔比为 0.1:1 ;b、将 a 步骤得到的干凝胶粉置于管式炉内,然后以 10℃ / s 的升温速率加热到 800℃,保温 1.5h,然后随炉冷却即得非晶态 Si-B-O-C 复合粉体,本步骤 b 过程中以 800mL/min 的速率通入惰性气体;

二、氮化硅纳米无纺布的制备 :a、将步骤一得到的非晶态 Si-B-O-C 复合粉体放入坩埚底部,然后将石墨纸将坩埚盖住,再将盖有石墨纸的坩埚放入气氛烧结炉中,然后抽真空至气氛烧结内真空度低于 0.1Pa ;b、向气氛烧结炉内通入氮气至炉内气体压强为 2MPa,然后气氛烧结炉以 10℃ / min 的速率升温,升温到 1500℃,再保温烧结 240min,随炉冷却至室温,即得氮化硅纳米无纺布。

[0058] 本实施方式得到的氮化硅纳米无纺布的直径为 125mm,厚度为 20mm。本实施方式得到的氮化硅纳米无纺布的宏观照片如图 6 所示,由图 6 可以看出,得到的氮化硅纳米无纺布的直径为 125mm,具有无纺布的外观,致密、均匀。氮化硅纳米无纺布由单晶相的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米纤维自组装交叉叠加在一起形成,而且纳米纤维分布均匀。本实施方式得到的氮化硅纳米无纺布中的单晶  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米纤维的表面平滑,单根氮化硅纳米纤维的直径达到 100~200nm,且长度可以达到毫米量级 0.1~9mm。

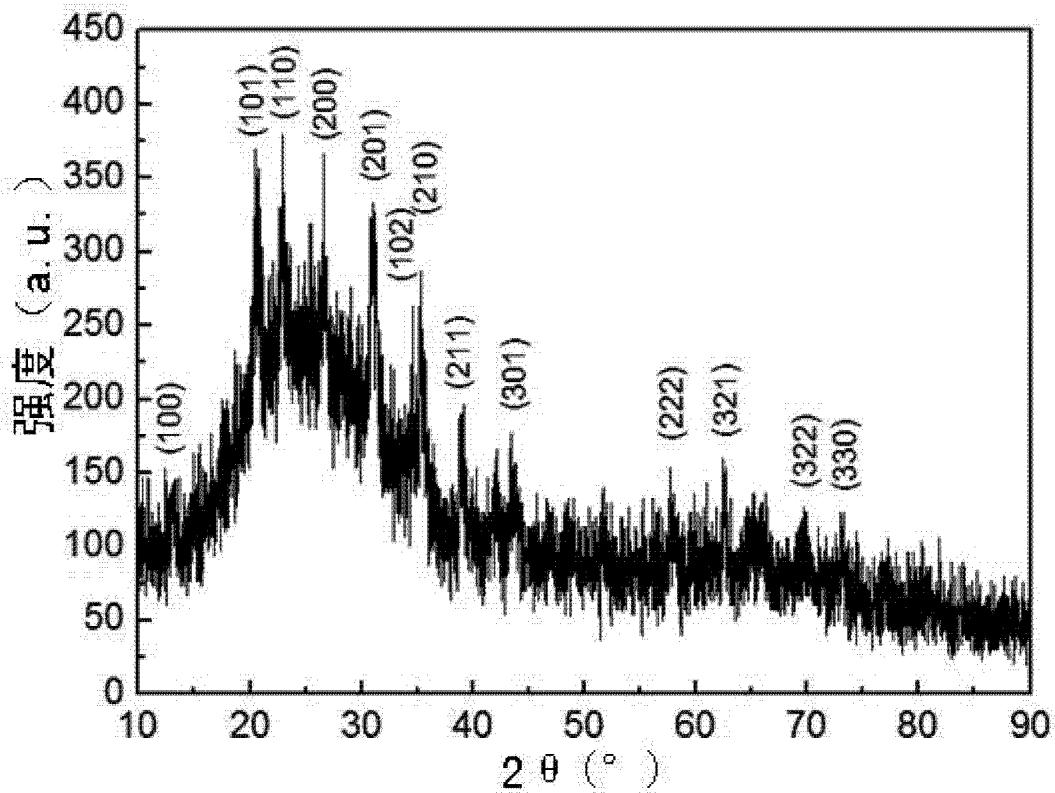


图 1

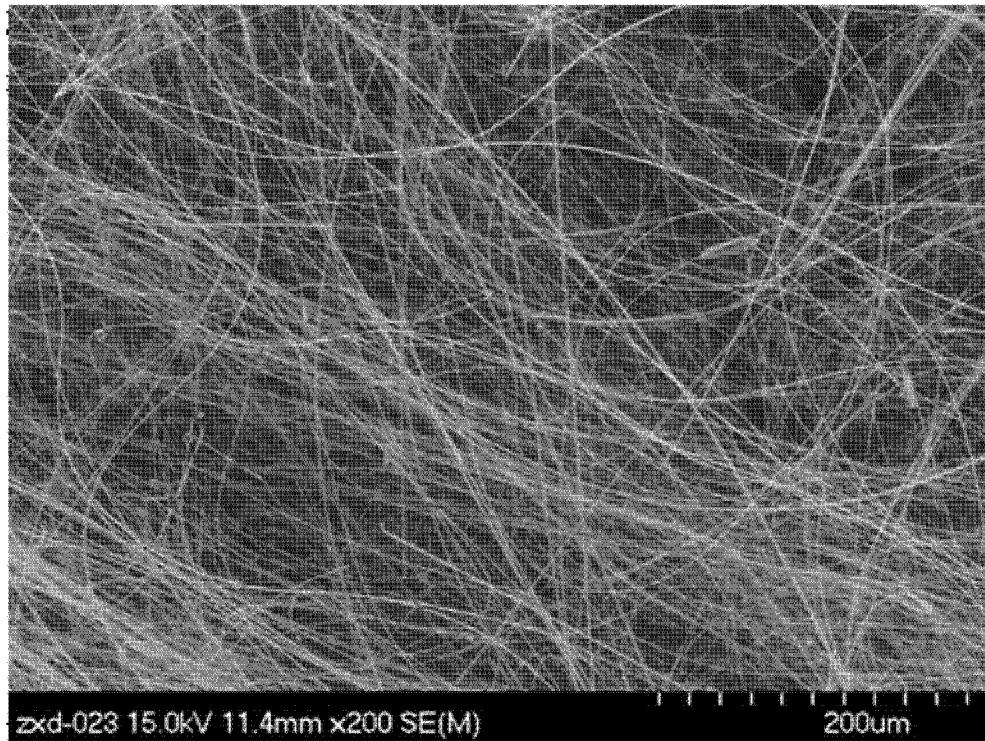


图 2

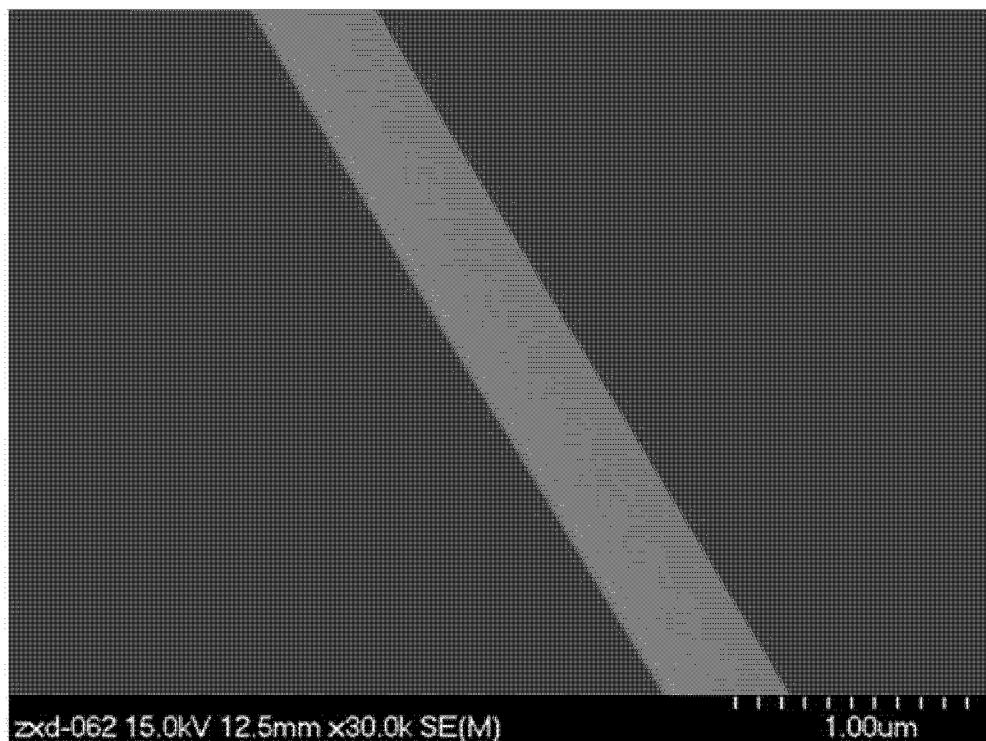


图 3

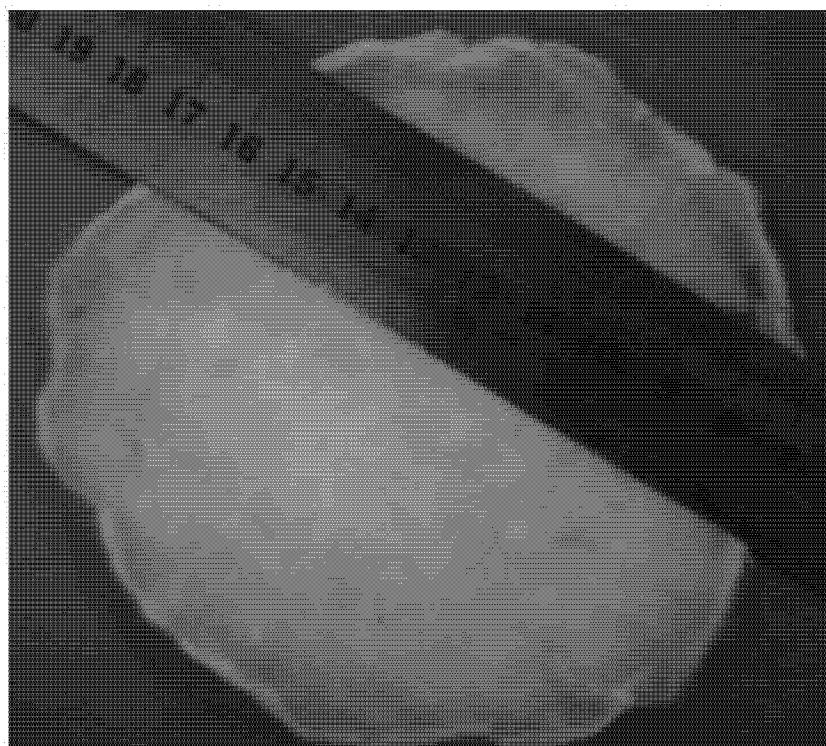


图 4

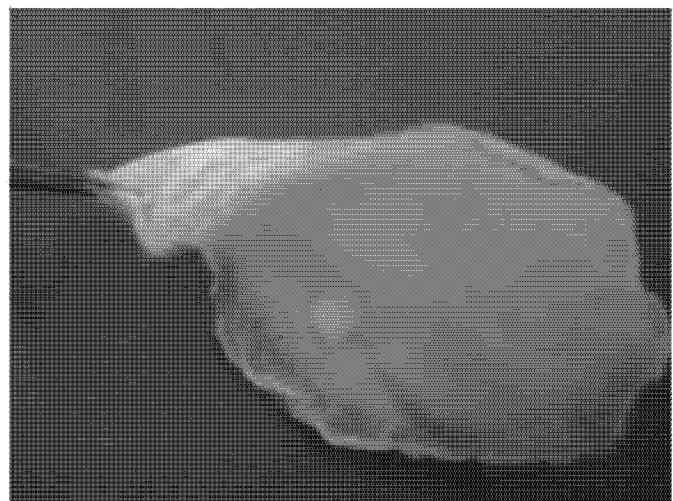


图 5

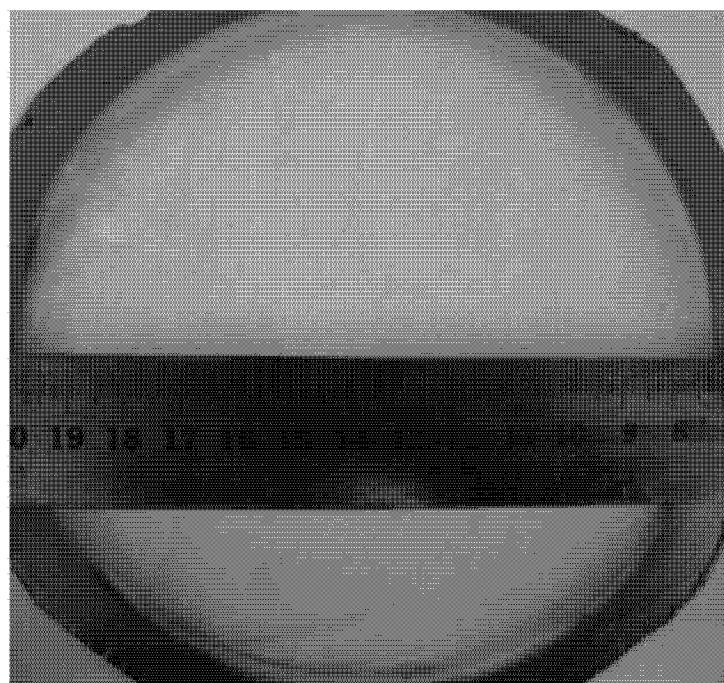


图 6