



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105129802 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201510510568. 2

(22) 申请日 2015. 08. 19

(71) 申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路 1 号

(72) 发明人 马建锋 刘青 姚超

(51) Int. Cl.

C01B 31/36(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种碳化硅纳米片的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种碳化硅纳米片的制备方法,包括以下步骤:在水浴下向膨润土的悬浊液中滴加十六烷基三甲基溴化铵溶液,滴加完毕后再滴加丙酮,滴加完毕后于相同条件下继续搅拌,最后离心分离,洗涤烘干并研磨;将粉末置于管式炉中通 N_2 保护下碳化,将碳化后的固体物放入瓶中,加入盐酸溶液,搅拌,固液分离,洗涤,烘干;将得到的颗粒置于管式炉中,在氩气保护下,程序升温煅烧后冷却至室温,将煅烧的产物浸泡于氢氟酸与盐酸的混合酸中,清洗掉未反应二氧化硅,用去离子水洗涤烘干,得到碳化硅纳米片。该方法以膨润土中的硅为原材料,充分利用膨润土的片层结构,原料来源廉价,过程可控,易于实现工业化生产。

1. 一种碳化硅纳米片的制备方法,其特征是依次包括如下步骤:

(1) 在 60 ~ 65℃ 水浴下向含有 10g 膨润土的悬浊液中滴加含 5 ~ 10mmol 的十六烷基三甲基溴化铵溶液,十六烷基三甲基溴化铵溶液的浓度为 1 ~ 4mol/L,滴加过程中连续搅拌,滴加完毕后再滴加丙酮 1 ~ 3mL,滴加完毕后于相同条件下继续搅拌 2 ~ 3h,离心分离,将得到的固体物用去离子水洗涤 4 ~ 5 次,100 ~ 105℃ 下烘干,将固体物碾磨成 50 ~ 80 目的粉末,在该过程中阳离子表面活性剂通过离子交换的作用被作为单分子固定到膨润土层间;

(2) 将粉末置于管式炉中通 N₂ 保护,在 500 ~ 800℃ 下碳化 4 ~ 6h,再持续通 N₂ 冷却至室温,有机物被高温碳化,在膨润土层间形成炭质片层;

(3) 将碳化后的固体物 2 ~ 4g 放入瓶中,加入 10 ~ 15mL 浓度为 20 ~ 40% 的盐酸溶液,搅拌 5 ~ 10h,溶解掉膨润土中的铝氧结构,固液分离,用去离子水清洗,60 ~ 70℃ 恒温干燥 5 ~ 6h,得到碳层和氧化硅层相间结构的碳硅结合颗粒;

(4) 将碳硅结合颗粒置于管式炉中,在氩气保护下,以升温速率为 10 ~ 15℃ /min 升温至 600℃,恒温 60 ~ 120min,继续升温,速率为 10 ~ 15℃ /min,升温至 1400 ~ 1500℃,恒温 240 ~ 360min,然后降温至 300 ~ 400℃,通入空气,煅烧 60 ~ 120min,冷却至室温,将煅烧后的产物浸泡于氢氟酸与盐酸的混合酸中,氢氟酸与盐酸的摩尔比为 0.5-10:1,混合酸处理时间为 4 ~ 24h,清洗掉未反应二氧化硅,用去离子水洗涤至 pH = 7 后,80 ~ 105℃ 烘干,得到碳化硅纳米片。

一种碳化硅纳米片的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备技术领域,尤其涉及一种碳化硅纳米片的制备方法。

背景技术

[0002] 碳化硅(SiC)俗称金刚砂,宝石名称钻髓,为硅与碳相键结而成的陶瓷状化合物,碳化硅在大自然以莫桑石这种稀罕的矿物的形式存在。自1893年起碳化硅粉末被大量用作磨料。将碳化硅粉末烧结可得到坚硬的陶瓷状碳化硅颗粒,并将之用于诸如汽车刹车片、离合器和防弹背心等需要高耐用度的材料中,在诸如发光二极管、早期的无线电探测器之类的电子器件制造中也有使用。如今碳化硅被广泛用于制造高温、高压半导体。

[0003] 目前,制备SiC纳米材料的主要方法有模板生长法、碳热还原法、化学气相沉积法和有机前驱体热解法等。

[0004] 二维SiC纳米材料的制备方法主要存在以下几个问题:(1)工艺过程中温度高(模板法、激光烧蚀法、电弧放电法、热蒸发法、碳热还原法)或压力大(溶剂热法),涉及过程复杂;(2)产物中常含有金属杂质(如金属气-液-固(VLS)催化生长法)或表面包覆SiO₂层(激光烧蚀法、电弧放电法、碳热还原法),形貌不均一;(3)产量低(模板法、溶剂热法)。这些问题制约了高纯二维SiC纳米材料的制备及其本征性能的研究,也不利于实现二维SiC纳米材料的规模化生产。因此,发展新型低成本高纯二维SiC纳米材料的制备技术对于推动二维SiC纳米材料的研究、规模化生产以及在相关高科技领域中的应用具有十分重要的意义。

[0005] 膨润土是以蒙脱石(Montmorillonite)为主要矿物的粘土岩。蒙脱石是一种含水的层状铝硅酸盐矿物,由两个硅氧四面体中间夹一个铝(镁)氧(氢氧)八面体组成,属于2:1型的三层粘土矿物。晶层间距离为0.96~2.14nm,这些纳米片层团聚在一起,形成几百纳米到几微米的粘土颗粒。膨润土有很强的阳离子交换能力,在一定的物理-化学条件下,Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、Fe²⁺、Cu²⁺等可相互交换。阳离子交换性是膨润土的重要工艺特性,利用这一特性,可以对膨润土进行改性并利用,如制备膨润土负载催化剂。

发明内容

[0006] 为克服上述现有技术的缺陷,本发明提供一种原料廉价、环境污染小的碳化硅纳米片的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 在60~65℃水浴下向含有10g膨润土的悬浊液中滴加含5~10mmol的十六烷基三甲基溴化铵溶液,十六烷基三甲基溴化铵溶液的浓度为1~4mol/L,滴加过程中连续搅拌,滴加完毕后再滴加丙酮1~3mL,滴加完毕后再于相同条件下继续搅拌2~3h,离心分离,将得到的固体物用去离子水洗涤4~5次,100~105℃下烘干,将固体物碾磨成50~80目的粉末,在该过程中阳离子表面活性剂通过离子交换的作用被作为单分子固定到膨润土层间;

[0008] (2) 将粉末置于管式炉中通N₂保护,在500~800℃下碳化4~6h,再持续通N₂冷

却至室温,有机物被高温碳化,在膨润土层间形成炭质片层;

[0009] (3) 将碳化后的固体物 2 ~ 4g 放入瓶中,加入 10 ~ 15mL 浓度为 20 ~ 40% 的盐酸溶液,搅拌 5 ~ 10h,溶解掉膨润土中的铝氧结构,固液分离,用去离子水清洗,60 ~ 70℃ 恒温干燥 5 ~ 6h,得到碳层和氧化硅层相间结构的碳硅结合颗粒;

[0010] (4) 将碳硅结合颗粒置于管式炉中,在氩气保护下,以升温速率为 10 ~ 15℃ /min 升温至 600℃,恒温 60 ~ 120min,继续升温,速率为 10 ~ 15℃ /min,升温至 1400 ~ 1500℃,恒温 240 ~ 360min,然后降温至 300 ~ 400℃,通入空气,煅烧 60 ~ 120min,冷却至室温,将煅烧后的产物浸泡于氢氟酸与盐酸的混合酸中,氢氟酸与盐酸的摩尔比为 0.5-10:1,混合酸处理时间为 4 ~ 24h,清洗掉未反应二氧化硅,用去离子水洗涤至 pH = 7 后,80 ~ 105℃ 烘干,得到碳化硅纳米片。

[0011] 本发明的有益效果是:

[0012] 本发明与现有技术相比具有下述特征和优点:(1) 以层间有机物为碳源,发挥了膨润土的特殊结构所带来的内比表面积大、层间厚度薄的特点,首先在膨润土层间制备得到碳层,有利于反应物硅源与碳源充分接触,反应完全。(2) 以膨润土片层的硅为原材料,充分利用膨润土的层状结构,使硅源与碳源能层层相间,最大化利用碳源和硅源。(3) 原料来源廉价,过程可控,易于实现工业化生产。

具体实施方式

[0013] 实施例 1

[0014] 在 65℃ 水浴下向含有 10g 膨润土的悬浊液中滴加含 10mmol 的十六烷基三甲基溴化铵溶液,十六烷基三甲基溴化铵溶液的浓度为 1mol/L,滴加过程中连续搅拌,滴加完毕后再滴加丙酮 1mL,滴加完毕后于相同条件下继续搅拌 2h,离心分离,将得到的固体物用去离子水洗涤 5 次,105℃ 下烘干,将固体物碾磨成 80 目的粉末,在该过程中阳离子表面活性剂通过离子交换的作用被作为单分子固定到膨润土层间;将粉末置于管式炉中通 N₂ 保护,在 800℃ 下碳化 6h,再持续通 N₂ 冷却至室温,有机物被高温碳化,在膨润土层间形成炭质片层;将碳化后的固体物 4g 放入瓶中,加入 15mL 浓度为 40% 的盐酸溶液,搅拌 10h,溶解掉膨润土中的铝氧化物,固液分离,用去离子水清洗,70℃ 恒温干燥 6h,得到碳层和氧化硅层相间结构的碳硅结合颗粒;将碳硅结合颗粒置于管式炉中,在氩气保护下,以升温速率为 15℃ /min 升温至 600℃,恒温 120min,继续升温,速率为 10℃ /min,升温至 1500℃,恒温 360min,然后降温至 400℃,通入空气,煅烧 120min,冷却至室温,将煅烧后的产物浸泡于氢氟酸与盐酸的混合酸中,氢氟酸与盐酸的摩尔比为 10:1,混合酸处理时间为 24h,清洗掉未反应二氧化硅,用去离子水洗涤至 pH = 7 后,105℃ 烘干,得到碳化硅纳米片。

[0015] 实施例 2

[0016] 在 60℃ 水浴下向含有 10g 膨润土的悬浊液中滴加含 5mmol 的十六烷基三甲基溴化铵溶液,十六烷基三甲基溴化铵溶液的浓度为 4mol/L,滴加过程中连续搅拌,滴加完毕后再滴加丙酮 3mL,滴加完毕后于相同条件下继续搅拌 3h,离心分离,将得到的固体物用去离子水洗涤 4 次,100℃ 下烘干,将固体物碾磨成 50 目的粉末,在该过程中阳离子表面活性剂通过离子交换的作用被作为单分子固定到膨润土层间;将粉末置于管式炉中通 N₂ 保护,在 500℃ 下碳化 4h,再持续通 N₂ 冷却至室温,有机物被高温碳化,在膨润土层间形成炭质片层;

将碳化后的固体物 2g 放入瓶中,加入 10mL 浓度为 20% 的盐酸溶液,搅拌 5h,溶解掉膨润土中的铝氧化物,固液分离,用去离子水清洗,60℃ 恒温干燥 5h,得到碳层和氧化硅层相间结构的碳硅结合颗粒;将碳硅结合颗粒置于管式炉中,在氩气保护下,以升温速率为 10℃ /min 升温至 600℃,恒温 60min,继续升温,速率为 15℃ /min,升温至 1400℃,恒温 240min,然后降温至 300℃,通入空气,煅烧 60min,冷却至室温,将煅烧后的产物浸泡于氢氟酸与盐酸的混合酸中,氢氟酸与盐酸的摩尔比为 0.5:1,混合酸处理时间为 4h,清洗掉未反应二氧化硅,用去离子水洗涤至 pH = 7 后,80℃ 烘干,得到碳化硅纳米片。

[0017] 实施例 3

[0018] 在 60℃ 水浴下向含有 10g 膨润土的悬浊液中滴加含 8mmol 的十六烷基三甲基溴化铵溶液,十六烷基三甲基溴化铵溶液的浓度为 4mol/L,滴加过程中连续搅拌,滴加完毕后再滴加丙酮 3mL,滴加完毕后于相同条件下继续搅拌 2h,离心分离,将得到的固体物用去离子水洗涤 4 次,100℃ 下烘干,将固体物碾磨成 80 目的粉末,在该过程中阳离子表面活性剂通过离子交换的作用被作为单分子固定到膨润土层间;将粉末置于管式炉中通 N₂ 保护,在 800℃ 下碳化 5h,再持续通 N₂ 冷却至室温,有机物被高温碳化,在膨润土层间形成炭质片层;将碳化后的固体物 4g 放入瓶中,加入 15mL 浓度为 40% 的盐酸溶液,搅拌 10h,溶解掉膨润土中的铝氧化物,固液分离,用去离子水清洗,70℃ 恒温干燥 6h,得到碳层和氧化硅层相间结构的碳硅结合颗粒;将碳硅结合颗粒置于管式炉中,在氩气保护下,以升温速率为 15℃ /min 升温至 600℃,恒温 120min,继续升温,速率为 15℃ /min,升温至 1500℃,恒温 360min,然后降温至 400℃,通入空气,煅烧 100min,冷却至室温,将煅烧后的产物浸泡于氢氟酸与盐酸的混合酸中,氢氟酸与盐酸的摩尔比为 10:1,混合酸处理时间为 24h,清洗掉未反应二氧化硅,用去离子水洗涤至 pH = 7 后,105℃ 烘干,得到碳化硅纳米片。