



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101891192 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 18

(21) 申请号 201010216366. 4

审查员 索大鹏

(22) 申请日 2010. 07. 02

(73) 专利权人 山东大学

地址 250100 山东省济南市历城区山大南路
27 号

(72) 发明人 钱逸泰 马小健 王连成 郭春丽

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

代理人 赵会祥

(51) Int. Cl.

C01B 31/30 (2006. 01)

C01B 31/36 (2006. 01)

C01B 31/34 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101357762 A, 2009. 02. 04, 全文.

CN 1247520 A, 2000. 03. 15, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一种固相反应合成碳化物纳米粉体的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种固相反应合成碳化物纳米粉体的方法, 将硅源或金属源、碳源、Mg 粉和碘单质按照摩尔比 1 : (0. 05 ~ 2) : (1 ~ 25) : (1. 25 ~ 12) 混合, 密封在高压釜中, 将高压釜放置在干燥箱中, 于 100 ~ 500℃ 条件下反应 6 ~ 48 小时; 产物经洗涤、分离、干燥后处理, 得碳化物纳米粉体。本发明采用自然界广泛存在的葡萄糖或麦芽糖作碳源, 避免了使用四氯化碳、四氯乙烯等对操作环境不友好的含氯碳源, 反应温度和压力相对更加温和, 使之有规模化生产的潜力。

1. 一种碳化物纳米粉体的制备方法,包括步骤如下:

将硅源或金属源、碳源、Mg粉和碘单质按照摩尔比1:(0.05~2):(1~25):(1.25~12)混合,密封在高压釜中,将高压釜放置在干燥箱中,于100℃~500℃条件下反应6~48小时;产物经洗涤、分离、干燥后处理,得碳化物纳米粉体;

所述的碳化物是WC, NbC, MoC, VC, TiC, ZrC或SiC;

所述硅源选自硅藻土、石英砂、硅粉或单质硅;

所述金属源选自下列之一:

a. W、Nb、Mo、V、Ti或Zr金属粉末,

b. WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 或 ZrO_2 ,或

c. 无水钨酸钠;

所述碳源选自葡萄糖或麦芽糖。

2. 如权利要求1所述的碳化物纳米粉体的制备方法,其特征在于,硅源或者金属源、碳源、Mg粉和碘单质按照摩尔比1:(0.07~2):(3~20):(1.25~10)混合,密封在高压釜中,于120-450℃反应10小时~40小时。

一种固相反应合成碳化物纳米粉体的方法

技术领域

[0001] 本发明属于过渡金属碳化物及碳化硅纳米粉体的制备领域,尤其涉及一种利用固相反应低温合成碳化硅和过渡金属碳化物的方法。

背景技术

[0002] 碳化硅和过渡金属碳化物一般具有非常高的强度和韧性,可广泛用于陶瓷、金属及聚合物基体复合材料的增强剂(参见 Appl. Phys. Lett. 1995,66,3182.)。3C-SiC 是宽禁带半导体(2.3eV),本身具有工作温度高(可达 600℃)、电阻小、导热性好、p-n 结耐压高等优点,是一种潜在的微波吸收材料。它也是重要的新型半导体器件材料之一(参见 J. Alloys Comp. 2009,475,506-509.)。而碳化钨,碳化钼等碳化物,是良好的催化剂,可在一定领域替代贵金属。由于其超硬性能,碳化钨钻头通常用于地质钻探。过渡金属碳化物的还具有导电性好的优点,例如碳化铌,碳化钼是超导体。因而碳化硅和过渡金属碳化物是一类技术领域相当重要的无机碳化物材料。

[0003] 通常来说,碳化硅和过渡金属碳化物一般通过高温(> 1000℃)反应制得:如化学气相沉积法,碳热还原法,溶胶凝胶法,自蔓延法等。最近本申请的发明人利用高温反应釜发展了一系列低温手段合成碳化硅和过渡金属碳化物的纳米粉体的路线。以 SiC 为例:利用 SiCl₄, C₂H₅OH 和 Li 在 600℃ 下合成了 3C-SiC 纳米带(参见 J. Phys. Chem. B. 2004, 108,20102),利用 SiCl₄, CCl₄ 和 Na 在 400℃ 合成了 3C-SiC 纳米线(参见 Appl. Phys. Lett. 1999,75,507),利用 SiO₂, C₂H₅OH 和 Mg 在 200℃ 合成了 3C-SiC 纳米晶(参见 J Alloy Compd 2009,484,341)。利用硅粉,四氯乙烯,硫,金属钠在 130℃ 下合成 3C-SiC 纳米线(参见 Eur. J. Inorg. Chem. 2008,3883)。利用天然碳源如稻壳等制备 3C-SiC 可以很大程度上降低生产成本,但目前利用特殊处理过的稻壳制备碳化硅材料需要加热至 2000℃(参见 J. Am. Ceram. Soc. Bull.,1975,54,195;US patent,3754076.1973)。在 Na 和 S 存在的情况下,使用硅粉和四氯乙烯分别作为碳源低温合成了 SiC 纳米线(参见中国专利文件 CN200710113440.8),使用废塑料和 Si 粉别作为硅源和碳源,在较低温度下合成了 SiC 纳米粉体(参见中国专利文件 CN200910020098.6)。但硫钠体系合成需要注意,酸处理产生的 H₂S 气体造成的污染。葡萄糖是自然界分布最广泛的单糖,硅藻土是自然界广泛存在的矿物,因而在温和温度下利用自然界广泛存在的碳源和硅源或过渡金属源来规模制备结晶程度良好的碳化硅及过渡金属碳化物纳米粉体,对有效提升碳化物陶瓷的性能及其相关复合材料,降低其生产成本,以及扩大其应用都具有特别重要的意义。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明提供一种固相反应合成碳化物纳米粉体的方法,包括合成过渡金属碳化物及碳化硅的方法。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种碳化物纳米粉体的制备方法,包括步骤如下:

[0007] 将硅源或金属源、碳源、Mg 粉和碘单质按照摩尔比 1 : (0.05 ~ 2) : (1 ~ 25) : (1.25 ~ 12) 混合,密封在高压釜中,将高压釜放置在干燥箱中,于 100℃ ~ 500℃ 条件下反应 6 ~ 48 小时;产物经洗涤、分离、干燥后处理,得碳化物纳米粉体。

[0008] 本发明所述的碳化物是 WC, NbC, MoC, VC, TiC, ZrC 和 SiC。

[0009] 所述硅源选自下列之一:硅藻土,石英砂, SiO₂ 粉末或单质硅粉。

[0010] 所述过渡金属源选自下列之一:

[0011] a. W、Nb、Mo、V、Ti 或 Zr 金属粉末;

[0012] b. WO₃、MoO₃、V₂O₅、Nb₂O₅、TiO₂ 或 ZrO₂(氧化物);

[0013] c. 无水钨酸钠。

[0014] 所述碳源选自葡萄糖或麦芽糖。

[0015] 上述碳化物纳米粉体的制备方法,优选的实现方式是,将硅源或者过渡金属源、碳源、Mg 粉和碘单质按照摩尔比 1 : (0.07 ~ 2) : (3 ~ 20) : (1.25 ~ 10) 混合,密封在高压釜中,于 120~500℃ 反应 1 ~ 40 小时。

[0016] 上述碳化物超细粉体的制备方法,合成碳化硅时,优选的实现方式是,将硅粉、葡萄糖或麦芽糖、Mg 粉和碘单质按照摩尔比 1 : (0.07 ~ 2) : (3 ~ 20) : (1.25 ~ 10) 混合,密封在高压釜中,于 120 ~ 130℃ 反应 10 小时 ~ 15 小时。收集产物并用盐酸和去离子水分别洗涤,用氢氟酸与稀硝酸混合液洗涤处理过量的硅粉,然后将所得产物经过蒸馏水、无水乙醇分别再洗涤至 pH 中性后干燥,得碳化硅纳米粉体产物。

[0017] 进一步优选的,上述碳化物超细粉体的制备方法,合成碳化硅时,将硅粉 1.4g,葡萄糖或麦芽糖 1.4g, Mg 粉末 1.5g 和单质碘 I₂6g 混合,密封在 20mL 的高压釜中,在温度 120℃ 反应 12 小时。

[0018] 再进一步地,将上述碳化硅纳米粉体在硫酸或高氯酸中回流处理,或者在空气气氛中 600℃ 煅烧 3 小时,除去石墨,得纯化的碳化硅。

[0019] 对于碳化硅而言,产物结构主要为纳米线和塔状碳化硅,通过调节离心速度或反复沉降可选择分离,得到以碳化硅纳米线为主的粉体及塔状碳化硅为主的粉体。

[0020] 上述碳化物超细粉体的制备方法,合成 VC 时,优选的实现方式是,将 V₂O₅0.4 ~ 0.5g、镁粉 0.5 ~ 0.6g、I₂1 ~ 1.5g、葡萄糖或麦芽糖 0.1 ~ 0.2g 混合,密封在 20mL 的高压釜中,在 250℃ 下反应 6 小时。

[0021] 本发明的方法,一方面原料易得,碘辅助镁共还原的方法可有效的利用自然界广泛存在的硅氧化物及常见的金属氧化物,降低反应温度从而降低成本。另一方面,碘辅助剂的存在,可以充当传输剂的角色,也可以有效的调控产物的形貌结构。

[0022] 本发明所用碳源选自自然界分布最广泛的糖:葡萄糖或麦芽糖,而不是四氯化碳或者四氯乙烯。金属源选自自然界广泛存在的矿物或最为易得的工业原料,如硅藻土, TiO₂, V₂O₅ 等原料。与现有合成技术相比,本发明优良效果在于:

[0023] 1. 使用了自然界广泛存在的碳源葡萄糖和麦芽糖,避免了使用四氯化碳、四氯乙烯等对操作环境不友好的含氯碳源。

[0024] 2. 本申请的发明人前期工作采用了 Li, Na, K 以及 Na-K 合金等金属的共还原得到碳化物,但这些金属在空气中不稳定,或易自燃,或需在手套箱内操作,对进一步放大操作不利,本发明利用了空气中稳定的 Mg 粉,有利于进一步的放大实验。

[0025] 3. 反应温度和反应压力相对温和。尽管申请人经过 Mg 共还原 SiO_2 和乙醇制备得到了 SiC (参见: J Alloy Compd 2009, 484, 341-346), 但体系压力相对较大, 对反应容器要求相对较高。另外镁共还原 WO_3 和乙醇制备得到了 WC, 也面临着类似的问题 (参见: Chem. Lett. 35 :1210-1211)。但在本发明中反应温度和压力相对更加温和, 具有规模化生产的可能性。

[0026] 4. 相对来说, 本发明体系是一类通用的合成路线, 可以合成一系列的碳化物, 而这些碳化物在技术领域应用较为广泛。

[0027] 与现有技术相比, 本发明所叙述制备碳化硅和过渡金属碳化物纳米粉末的方法具有反应温度较低, 操作相对简单易控的特点, 可提高陶瓷的韧性, 同时本发明可能具有工业化的前景。

附图说明

[0028] 图 1 为实施例 1 所得碳化硅纳米粉末的 XRD 谱图。

[0029] 图 2 为实施例 1 所得碳化硅纳米线的扫描电镜照片。

[0030] 图 3 为实施例 1 所得碳化硅塔状结构的扫描电镜照片。

[0031] 图 4 为实施例 1 所得碳化硅纳米线的高分辨透射电镜照片。

[0032] 图 5 为实施例 2 所得碳化硅纳米粉末的 XRD 谱图。

[0033] 图 6 为实施例 3 所得 VC 的 XRD 谱图。

[0034] 图 7 为实施例 3 所得 VC 的透射电镜照片。

[0035] 图 8 为实施例 3 所得 VC 的高分辨透射电镜照片。

[0036] 图 9 为实施例 4 所得碳化钨的 XRD 谱图。

[0037] 图 10 为实施例 5 所得碳化钛产物的 XRD 谱图。

[0038] 图 11 为实施例 6 所得碳化铌产物的 XRD 谱图。

具体实施方式

[0039] 下面通过实施例对本发明做进一步说明, 但不限于此。实施例中未加详细限定的均参照本领域现有技术。

[0040] 实施例 1:

[0041] 将硅粉 1.4g, 葡萄糖 1.4g, Mg 粉末 1.5g 和单质碘 I_2 6g 混合, 密封在 20mL 不锈钢反应釜中, 在温度 120°C 反应 12 小时, 待自然冷却后, 将所得灰白色粉末收集并用盐酸和去离子水分别洗涤处理, 用氢氟酸与稀硝酸混合液洗涤处理过量的硅粉, 然后将所得产物经过蒸馏水、无水乙醇分别再洗涤至 pH 中性后干燥, 得碳化硅粉体, 产物的分析谱图如图 1-4 所示。图 1 为得到的碳化硅产物的 XRD 衍射谱图, 和标准卡片值对应 (JCPDS no. 29-1129)。图 2 为所得碳化硅纳米线的扫描电镜照片, 可以看出其直径约为 65nm, 其长度约在数微米。图 3 为所得碳化硅塔状结构的扫描电镜照片, 其尺寸 750nm 左右。图 4 为所得碳化硅材料的高分辨透射电镜照片, 其晶面间距为 0.250nm 与 3C-SiC 的 (111) 晶面对应。XRD 表明其在 26° 有衍射峰, 和石墨的 (002) 衍射峰对应。

[0042] 将以上碳化硅初产物进一步在硫酸或高氯酸中回流处理, 或者在气氛中 600°C 煅烧 3 小时, 除去石墨, 得纯化的碳化硅。

[0043] 实施例 2 :

[0044] 如实施例 1 所述,所不同的是将 1.4g 葡萄糖替换为麦芽糖 1.4g。图 5 为所得产物的 XRD 谱图。可以标定为立方晶系的 3C-SiC(JCPDS no. 29-1129)。

[0045] 实施例 3 :

[0046] 将五氧化二钒 (V_2O_5)0.43g, 镁粉 0.551g, I_2 1.215g, 葡萄糖 0.14g 混合, 密封在 20mL 不锈钢反应釜中。在 250℃ 下反应时间为 6 小时。经洗涤、分离、干燥后处理, 所得产物的 XRD 谱图如图 6, 可以标定为面心立方晶系的 VC, 和标准卡片符合很好 (JCPDSno. 65-8074)。图 7 为其透射电镜照片, 表明所得材料为纳米级。图 8 为其高分辨透射电镜的照片, 表明其晶面间距为 0.204nm, 与 VC 的 (002) 面符合较好。

[0047] 实施例 4 :

[0048] 如实施例 3 所述, 所不同的是将五氧化二钒 (V_2O_5) 用三氧化钨 (WO_3) 代替, 并调整反应物的量为: WO_3 1.009g, 镁粉 2.556g, I_2 7.6g 葡萄糖 1.004g, 反应温度为 450℃, 反应时间为 12 小时。所得产物的 XRD 如图 9 所示, 表明产物中含有 WC。

[0049] 实施例 5 :

[0050] 如实施例 3 所述, 所不同的是将五氧化二钒 (V_2O_5) 用五氧化铌 (Nb_2O_5) 代替, 调整反应物的量为: Nb_2O_5 0.8g, Mg 1.4g, I_2 7.6g, 葡萄糖 1.0g。反应温度为 500℃, 反应时间为 12 小时。产物 XRD 如图 10 所示, 其中含有 NbC, 和标准卡片值一致 (JCPDS no. 65-7964)。

[0051] 实施例 6 :

[0052] 如实施例 3 所述, 所不同的是将五氧化二钒 (V_2O_5) 用 TiO_2 代替, 并调整反应物的量为: TiO_2 0.613g, 镁粉 1.4g, I_2 7.6g, 葡萄糖 0.225g。在 450℃ 反应 6 小时。产物 XRD 如图 11 所示, 其中含有 TiC, 和标准卡片值一致。

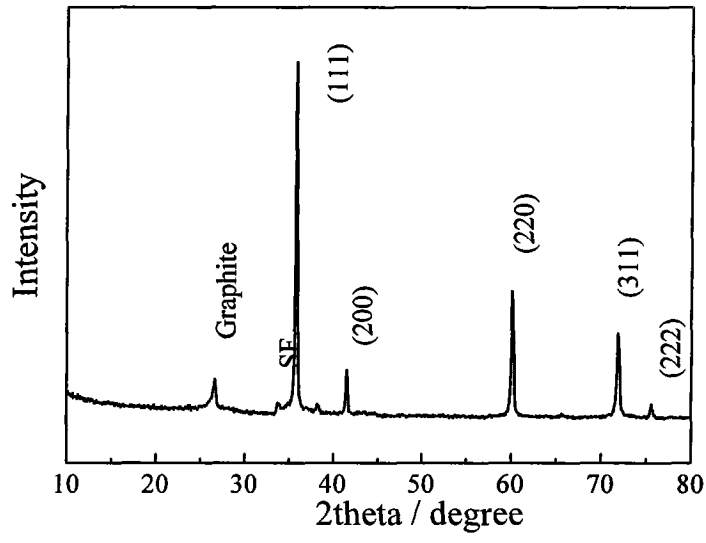


图 1



图 2



图 3

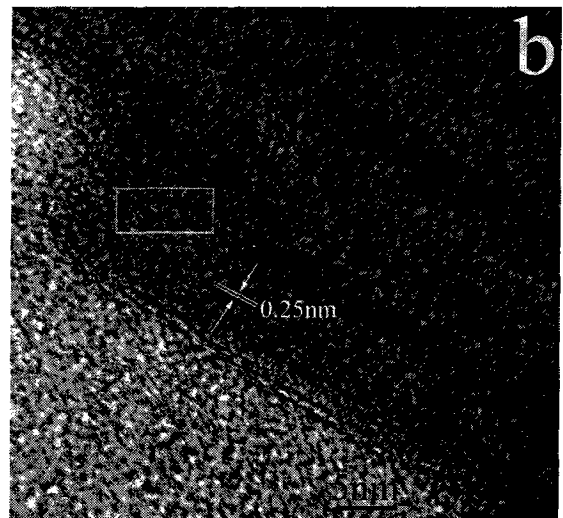


图 4

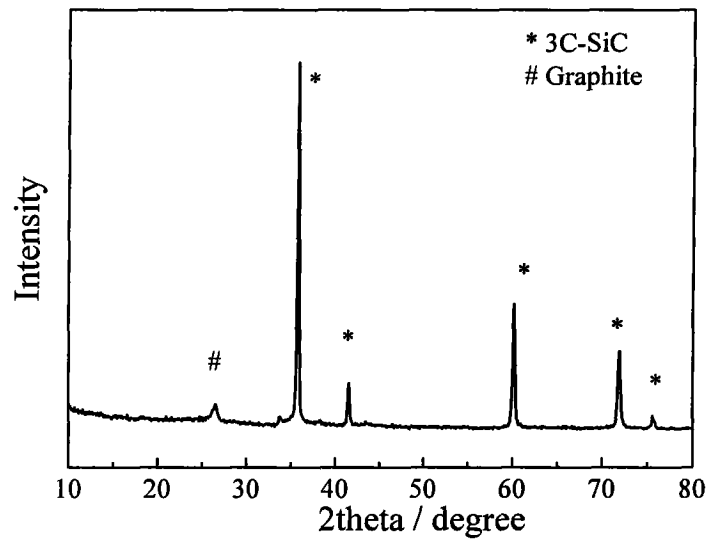


图 5

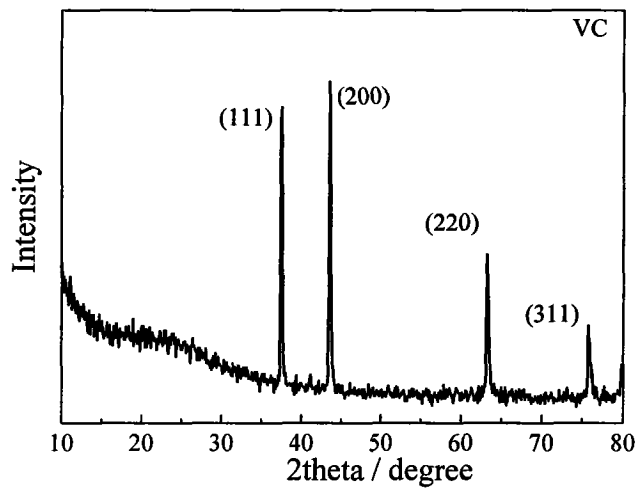


图 6

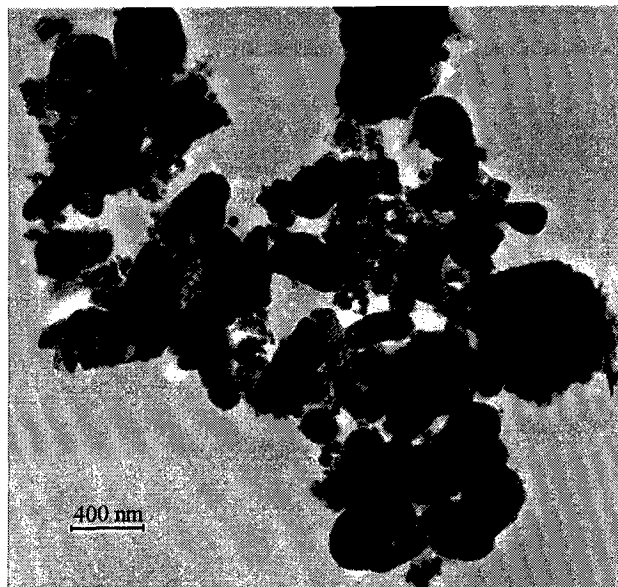


图 7

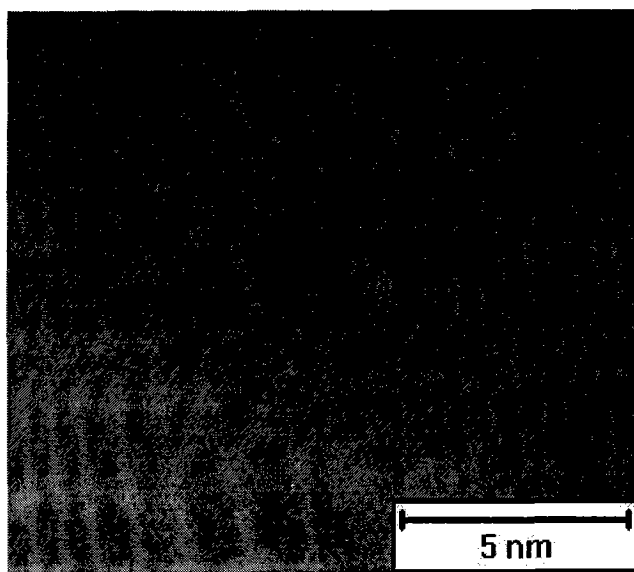


图 8

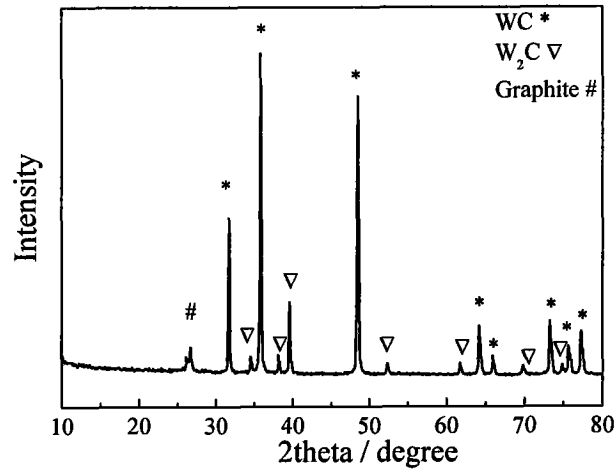


图 9

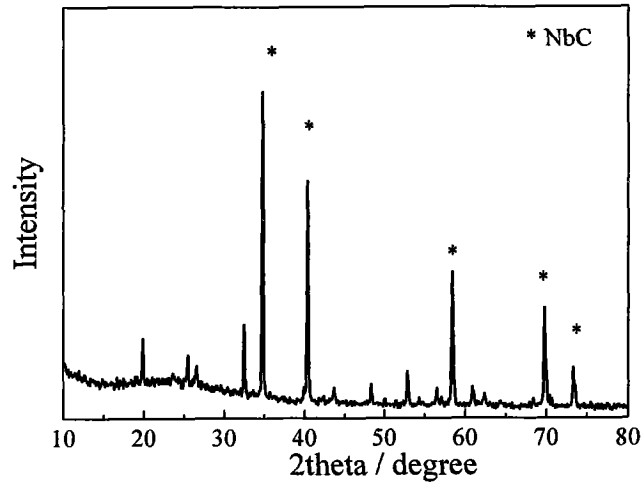


图 10

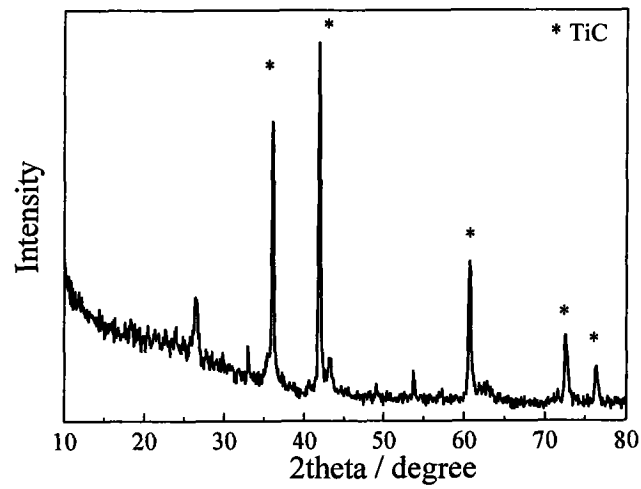


图 11