

文章编号: 1001-2486 (2000) 01-0100-04

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 和 N_2H_4 反应产物为先驱体制备 Si/C/N 纳米微粉*

盘毅, 张术华, 熊热元, 张长安

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 采用 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 和 N_2H_4 反应产物为先驱体, 在 H_2 、 NH_3 气条件下, 用化学气相裂解法制备出 Si/C/N 纳米复合微粉这一全新的合成体系。对温度、气体流量, H_2/NH_3 的比例等合成工艺条件对微粉的性质、形貌、组成等的影响进行了较为系统的讨论, 并从热力学和动力学的角度初步讨论了产物裂解机理及组成的变化形成机理。所合成的 Si/C/N 微粉为无定型球状颗粒, N 的含量从 16.49% ~ 26.75% 可调, 粒径最小达 40 nm。

关键词: 纳米; 微粉; 无定形

中图分类号: TQ174.578 文献标识码: B

Preparation of Si (C/N) Nano-size Powders from Precursor of Reaction Product between $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ and N_2H_4

PAN Yi, ZHANG Shu-hua, XIONG Re-yuan, ZHANG Chang-an

(College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Using Low-molecular organosilazane [$(\text{CH}_3)_2\text{NHN}]_n$ as precursor, which is reaction product between $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ and N_2H_4 , Si/C/N ultrafine composite powder was synthesized by vapor reaction decomposition. The pyrolysis mechanism and reaction mechanism of gas-phase precursor under H_2 , NH_3 atmosphere and the influence of the pyrolysis conditions (pyrolysis temperature, gas flowing rate, H_2/NH_3 ratio) on the morphological characteristics, the composition of the powder were discussed. Nano-powder is amorphous with 16.49% ~ 26.75% Nitrogen, the least particle size about 40 nm.

Key words: nano-size; powders; amorphous

近年来的大量研究表明^[1~3], $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ 复相陶瓷材料其性能明显优于单一的 SiC、 Si_3N_4 及常规的 $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料, 比如 SiC 材料高得多的断裂性能, 比 Si_3N_4 材料高的高温强度、抗蠕变性及高温抗氧化性等。采用含有 Si、C、N 元素的有机低分子先驱体高温裂解制备的 Si/C/N 纳米微粉为原料, 热压烧结的 $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷可实现 SiC、 Si_3N_4 纳米结构上的复合, 这就要求选择合适的先驱体制备合格的 Si/C/N 纳米复合微粉。国内外研究常用八甲基环四硅氮烷^[4]、六甲基二硅胺烷^[5~7] 等为先驱体用化学气相裂解法制备 Si/C/N 纳米复合微粉。但是对于合成较高 N 含量的微粉, 存在一定的困难。本研究工作采用 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 和 N_2H_4 反应产物为有机先驱体, 用化学气相裂解法制备 Si/C/N 纳米复合微粉。该硅氮烷先驱体, 避免了使用价格昂贵的高纯 NH_3 气合成有机先驱体, 低温时无结晶物, 气化时不发生交联等副反应, 并能提高先驱体和粉体中的 N 的含量, 降低粉体中残碳的含量, 产率高, 不含腐蚀性元素, 裂解工艺简单, 容易控制, 成本低。

1 实验与表征

1.1 有机先驱体的合成及表征

以乙醚为溶剂, 在室温下, 将无水 N_2H_4 慢慢加到新蒸馏过的 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 中, 反应数小时, 然

* 收稿日期: 1999-05-20

基金项目: 国家部委基金资助项目 (12.4.2.2)

作者简介: 盘毅 (1960), 男, 工程师。

后过滤, 蒸出溶剂乙醚, 产物为无色透明液体。用冰点降低法测分子量: 238 g/mol , 产物得率 76% (相对 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$)。热分析表明, 先驱体在 $80\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 范围失重达 100% (见图 1)。

IR 图谱显示: 先驱体存在 N-H 峰 (3355 cm^{-1}), G-H 峰 (2970 cm^{-1}), $-\text{NH}_2$ 峰 ($1600 \text{ cm}^{-1}\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$), Si-CH₃ 峰 (1420 cm^{-1} , 1255 cm^{-1}), Si-N-N 峰 (1348 cm^{-1}), Si-N 峰 (900 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 800 cm^{-1}), Si-O-Si 峰 (1080 cm^{-1})。

^1NMR 图谱显示: 先驱体存在三种 H, $\equiv\text{SiCH}_3$ ($\delta = (0\sim 0.8) \times 10^{-6}$), $-\text{NH}$ ($\delta = (2.1\sim 3.5) \times 10^{-6}$), $=\text{NNH}_2$ ($\delta = (1.0\sim 1.4) \times 10^{-6}$)。根据 IR 图谱、 ^1NMR 谱图推导 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 和 N_2H_4 反应产物的主要单元结构: $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNHN}]_n$ 。

1.2 高纯气体

氢气: 洛阳高纯气体厂出品, 纯度 99.999% , $\text{O}_2 \leq 1 \times 10^{-6}$, $\text{N}_2 \leq 5 \times 10^{-6}$, $\text{CO} \leq 1 \times 10^{-6}$, $\text{CO}_2 \leq 1 \times 10^{-6}$, $\text{H}_2\text{O} \leq 3 \times 10^{-6}$ 。氦气: 长沙高科特种气体厂出品, 纯度 99.995% , $\text{O}_2 \leq 3 \times 10^{-6}$, $\text{H}_2\text{O} \leq 5.2 \times 10^{-6}$ 。

1.3 分析与测试

红外光谱: 日立 270-30 型红外分光光度计。TG 分析: 日本 Rigaku Thermoflx 热分析仪。分子量测定: 德国 KUAUER 冰点测定。 $^1\text{HNMR}$: 瑞士 AG-80Brucker 核磁共振仪。形貌和粒径: 日本 JCM-300 型扫描电子显微镜。Si、C、N 的元素分析结果由中南地勘局 230 所提供。

1.4 高温气相裂解装置

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 和 N_2H_4 反应产物的高温气相裂解装置如图 2。

2 实验结果与讨论

2.1 裂解温度对微粉特性的影响

在进行热裂解有机先驱体制备 Si/C/N 微粉的过程中, 热裂解炉反应段温度对产物的 N、C 的含量有明显的影。实验结果表明, 在气流相同的条件下, 随着反应段温度的升高, 所得到的粉体外观颜色差别很大, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 产物为无色透明液体, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 产物为纯白色, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 为浅黄色, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 土黄色, $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 土色, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 为褐色, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 深褐色。颜色的变化主要是先驱体在不同的温度下由有机相向无机相的转化及无机相中 C 含量的增大所致。从先驱体的主要单元结构分析, C 与 N 的比例较为接近, 而在裂解过程中, 粉体中的 C 与 N 的比例随着 $\equiv\text{Si-CH}_3$ 键的断裂而形成 CH_4

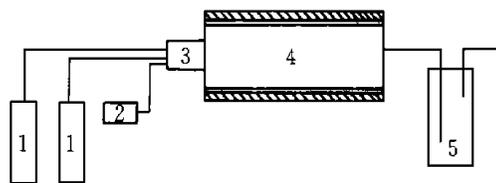


图 2 高温气相裂解装置示意图

Fig 2 Schematic diagram of the apparatus for thermal decomposition

1. H_2 and NH_3 2. Input pump 3. Vaporizing oven
4. Oven for decomposition 5. Collection filter

气体, CH_4 气体的逸出量以及高温下重新反应或自身分解成 C、 H_2 直接影响到粉体中的 C 与 N 的比例。表 1 为不同温度下裂解产物的化学分析结果。从表 1 看出: C 的含量从 $800\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$, 以“高 \rightarrow 低 \rightarrow 高”变化。 $800\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ C 的含量从高 \rightarrow 低的变化主要来自 $\equiv\text{Si-CH}_3$ 的未完全裂解到完全裂解, 而 $1000\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 C 的含量由低 \rightarrow 高变化主要来自裂解产生的 CH_4 有部分与 $\equiv\text{Si}\cdot$ 反应, 或分解到大量的与 $\equiv\text{Si}\cdot$ 反应或分解形成游离碳或 $\equiv\text{Si-C}$ 键。从 N 的含量变化看, $800\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, 以“低 \rightarrow 高 \rightarrow 低”变化, 这与 C 的含量的变化相反对应; $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 时 N 的含量升高来自 $-\text{H}$ 的完全裂解。

表1 不同温度下裂解产物的化学分析结果

Tab. 1 The chemical analysis results for powders under different temperature

T/ °C	Si/wt%	C/wt%	N/wt%	C/N
800	45.49	15.35	16.14	1.1
900	47.89	14.62	16.40	1.0
1000	47.36	13.05	21.88	0.7
1100	51.03	15.64	17.77	1.0
1200	52.32	19.82	16.49	1.4
1300	52.79	22.68	19.29	1.4

从不同温度下裂解产物的红外光谱(见图3)看:在800~900 °C,有明显的Si-CH₃峰存在,1000 °C时完全消失,在1200 °C以前粉体中有-NH₂峰的存在,到1300 °C完全消失,且=NH峰明显变小。在整个裂解过程中,随着裂解温度的提高,裂解产物中的各种有机基团的特征峰逐步消失,在800~900 °C出现明显较宽的无机物特征峰,并随着温度的提高,其峰的宽度逐步增大。

从实验中发现,不同的裂解温度对裂解后的微粉的粒径影响较大,粒径随温度的升高而减少(见表2),但对其形貌影响不大,且大部分为球形。在裂解反应器中,虽然反应气体的浓度以及反应物在裂解段的停留时间基本相同,但高温有利于提高有机先驱体的裂解速度,达到增加均匀成核数的目的,从而使形成的微粉粒径小,颗粒分散均匀。从XRD的分析结果来看,在1000~1300 °C裂解的产物是无定型状态。

表2 裂解温度对微粉的平均粒径的影响

Tab. 2 Effect of pyrolysis temperature on particle average size

T/ °C	1000	1100	1200	1300
Particle average size/ nm	220	160	80	60

2.2 载气的流量对Si/C/N微粉特性的影响

控制裂解温度1300 °C,预热气化温度400 °C,先驱体注入量为0.15 ml/min, H₂的流速从240 ml/min改变为600 ml/min,则微粉的粒径由60 nm减少到40 nm。因为随着H₂的流速增大,反应物气相浓度减少,反应气体在裂解高温段的停留时间明显减少,粒子在裂解高温段相互碰撞的几率减少,而致使微粉的粒径减少;相反减少H₂的流量,反应物浓度增加,反应气体在高温裂解段的停留时间增长,导致微粉粒子在高温裂解段碰撞的几率增大,致使微粉的粒径增大及粒径分布不均匀。所以从微粉的粒径尺寸来看,加大H₂的流量,可以获得尺寸均匀、粒径较小的产物。另外从产物的外观来看,H₂的流量越快,粉体的颜色越浅;从反应机理分析,主要是裂解生成的CH₄高温分解过程中其分解成碳的程度降低所致。

2.3 NH₃气流量对微粉特性的影响

在制备Si/C/N微粉的过程中一个重要的研究内容就是使微粉中C、N的比例可调,以便制备出不同的C/N比例的Si/C/N纳米微粉。实验中在H₂中混入NH₃可达到调节微粉中C、N的比例目的。控制裂解温度1300 °C,预热气化温度400 °C,先驱体注入量为0.15 ml/min,总气流量240 ml/min,改变H₂:NH₃的比例进行裂解实验,化学分析结果见表3。从表中可以看出:当H₂:NH₃=2:1时,微粉中的N的含量变化不大,说明气相反应仍以生成Si-C趋势为主导;当H₂:NH₃=1:1时,微粉中的N

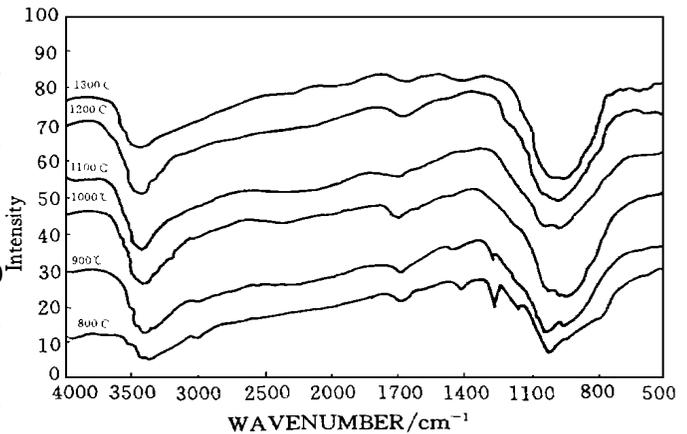


图3 不同温度下裂解产物的红外光谱

Fig. 3 The spectra of powder under different pyrolysis temperature

的含量有明显提高, 此时由于气相中 NH₃ 的含量的提高, 反应生成 Si-N 的趋势居主导地位; 当 H₂:NH₃= 1: 2 时, 微粉中的 N 的含量仍有提高。实验结果表明: 随着气相中 NH₃ 浓度的增大, 先驱体裂解生成的 ≡Si· 自由基与 NH₃ 碰撞反应的几率增大, 生成 ≡Si-NH₂^[8], 从而使微粉中 N 的含量提高。实验发现: 通入 NH₃ 后微粉的粒径 (120 nm) 较纯 H₂ 气条件的粒径大 (60 nm), 主要是由于 NH₃ 在反应过程中起到桥梁作用, 使生成的 ≡Si-NH₂ 进一步与 ≡Si· 反应生成 ≡Si-NH-Si≡, 而使微粉的粒径增大。

表 3 不同 NH₃ 流量下反应产物的化学分析结果Tab 3 The chemical analysis results for powders under different NH₃ flow rate

NH ₃ gas flowing rate / ml·min ⁻¹	H ₂ gas flowing rate / ml·min ⁻¹	N/ wt%	C/ wt%
0	240	19. 29	26. 42
80	160	19. 64	27. 50
120	120	24. 64	14. 54
160	80	26. 75	4. 01

3 结论

(1) 采用 (CH₃)₂SiCl₂ 和 N₂H₄ 反应产物为先驱体, 通过化学气相裂解法制备 Si/C/N 纳米复合微粉是可行的。合成的先驱体中 C/N 比例接近于 1, 在低温时无结晶物, 气化时不发生交联等副反应, 裂解工艺简单, 容易控制。

(2) 控制裂解温度、H₂ 气及反应气 NH₃ 的流量, 可以在较大范围内控制裂解微粉的组成及性质, 其中裂解温度主要影响到先驱体的裂解历程, NH₃ 气的引入影响到先驱体的裂解、反应历程和微粉中粒径的大小, H₂ 的流量主要影响到微粉的粒径的大小。在 1300 °C 条件下, 裂解所制备的微粉是无定形的球状颗粒, 微粉中 N 的含量从 16%~ 26. 75% 可调。

参考文献:

- [1] Large F F. Effect of microstructure on strength of Si₃N₄-SiC composite system [J]. J. Am. Ceram. Soc, 1973, 56 (9): 445
- [2] Riedel R, Strecker K, Pelzow G. In situ polysilane derived silicon carbide particulate dispersed in silicon nitride composite [J]. J. Am. Ceram. Soc, 1989, 72 (11): 2071.
- [3] Niibara k, Nakahira K. Strengthening and Toughening Mechanisms in Nanocomposite Ceramics [A]. Ann. Chem (Paris), 1991, 86: 479-86
- [4] 顾培芷, 张伟儒, 李勇等. 采用有机先驱体制备 Si₃N₄-SiC 纳米复相陶瓷 [J]. 硅酸盐学报, 1995, 23 (3): 266-271
- [5] 江东亮, 陆忠乾, 黄政仁等. 六甲基二硅胺烷 (HMD6) 为原料 CVD 制备硅基纳米粉体的研究 [J]. 无机材料学报, 1997, 12 (3): 357-362
- [6] Rice R W, Woodin R L. Kinetics and mechanism of Laser-driven powder synthesis from organosilane precursors [J]. J. Mater. Res, 1989, 4 (6): 1538-48
- [7] Rice R W. Laser synthesis of Si/C/N powder from 1, 1, 1, 3, 3, 3, -hexamethyldisilazane [J]. J. Am. Ceram. Soc, 1986, 69 (8): e-183-185.
- [8] 朱宏杰, 李春忠, 陈红等. 化学气相淀积制备 Si₃N₄ 超细微粉 [J]. 无机材料学报, 1995, 10 (1): 43.