

Y₂O₃ 纳米颗粒催化氮化 Si 粉制备 Si₃N₄ 粉体

赵万国, 张海军, 段红娟, 邓先功, 王军凯

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 以聚乙二醇为表面活性剂, 以氨水为沉淀剂, 先采用沉淀法将氧化钇(Y₂O₃)纳米颗粒催化剂原位沉积于 Si 粉表面, 再通过催化 Si 粉氮化工艺制备 Si₃N₄ 粉体。研究了催化剂 Y₂O₃ 的用量及氮化温度等对 Si₃N₄ 粉体合成的影响。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜及能谱仪对产物的物相组成及显微结构进行了表征。结果表明: 当 Y₂O₃ 纳米颗粒的加入量为 1%(质量分数, 下同)时, 试样于 1350 °C/2 h 催化氮化后产物中残余单质 Si 含量最小, 低于 1%; 氮化后产物中存在着长度约为几个微米, 直径在 20~200 nm 的晶须状 Si₃N₄, 其生长机理主要为气相-气相-固相(VVS)机理。

关键词: 催化氮化; Y₂O₃ 纳米颗粒; Si₃N₄ 晶须; VVS 机理

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-099-04

氮化硅(Si₃N₄)陶瓷因其较好的力学性能以及优异的化学稳定性, 被广泛应用于电子、化工、机械和军工等行业^[1,2], 具体如雷达天线罩、高速切削刀具和高温耐腐耐磨零部件等。

Si₃N₄粉体主要的制备方法有碳热还原法^[3]、直接氮化法^[4]、熔盐法^[5]、自蔓延法^[6]、气相法^[7]和溶胶-凝胶法^[8]等。在众多制备方法中, 直接氮化法具有生产成本低、工艺简单等优点, 是目前工业化生产Si₃N₄粉体最常用的方法。但该工艺存在以下几点不足: 1) 氮化温度高且周期长, 通常需要在1400 °C以上长时间保温, 导致能源浪费严重^[9,10]; 2) 不易氮化, 存在“硅芯”等问题。为了提高Si粉氮化效率及降低氮化温度, 研究人员引入催化剂, 采用催化Si粉氮化法来制备Si₃N₄粉体^[11-14]及Si₃N₄基复合材料。Hu^[11]等人采用Si粉为原料, 微米级ZrO₂为催化剂, 研究了ZrO₂用量对Si粉氮化效率的影响。结果表明, 纯Si粉的氮化率仅为83%; 当ZrO₂的加入量为5%时, 其氮化效率达到最大, 约为94%。Yang^[12]等人采用微米级3Y-ZrO₂为催化剂, 研究了3Y-ZrO₂对Si粉氮化行为的影响。结果表明: 纯Si粉的试样中氮化率仅为43%; 当试样中催化剂3Y-ZrO₂的用量为10%时, Si粉的氮化率可达到96%。在这些研究工作中, 催化剂的使用确实降低了Si₃N₄的制备温度, 但微米级的金属氧化物粉末不易于均匀地分散于Si粉表面, 并且其催化效果也不理想。

基于此, 本实验以原位沉淀反应生成的 Y₂O₃ 纳米颗粒为催化剂, 通过原位催化 Si 粉氮化的工艺制备了

Si₃N₄, 并研究了催化剂用量及氮化温度等因素对 Si 粉氮化制备 Si₃N₄ 粉体过程的影响。在实验的基础上探讨了所制备晶须状 Si₃N₄ 的生长机理。

1 实验

实验使用的原料有: 工业 Si 粉(纯度≥99.5%, d₅₀=10 μm)、六水合硝酸钇(Y(NO₃)₃·6H₂O, 纯度≥99%, 国药试剂集团)、氨水(NH₃·H₂O, 25%~28%, 武汉市红大化工厂)以及聚乙二醇(PEG, 纯度≥99%, 国药试剂集团)。

采用原位沉淀反应将 Y(OH)₃ 纳米颗粒负载于 Si 粉表面, 其具体步骤如下: 将 Y(NO₃)₃·6H₂O 配制成 0.0053 mol L⁻¹ 的溶液, 加入 0.1 g 的 PEG 为表面活性剂, 用磁力搅拌器搅拌 5 min 后再加入 5 g 的 Si 粉, 继续搅拌 30 min 后, 再缓慢加入 NH₃·H₂O 调节其 pH=7.4。搅拌 10 min 后, 再快速加入 NH₃·H₂O 使其 pH 达到 9.0 左右, 搅拌 30 min 使 Y³⁺ 离子完全沉淀。将沉淀反应后所制得的悬浮液抽滤并干燥 12 h, 将干燥后的复合粉体置于管式炉中, 在氮气气氛下, 升温速率为 3 °C/min, 升至 1200~1350 °C, 并且保温 2 h。制得 Si₃N₄ 粉体。

采用 X'pertpro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析产物的物相组成, 采用 Rietveld 全谱拟合计算产物中各物相含量, 采用 Nova400 NanoSEM 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察产物的显微结构, 采用 X 射线能量散射谱(EDS)分析样品的化学组成。

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51472184, 51472185); 湖北省自然科学基金重点项目(2013CFA086); 湖北省科技支撑计划对外科技合作项目(2013BHE003)

作者简介: 赵万国, 男, 1991 年生, 硕士生, 武汉科技大学, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862829, E-mail: 1620495755@qq.com

2 结果与讨论

2.1 Y₂O₃ 纳米颗粒用量对 Si 粉催化氮化的影响

图 1 为不同用量催化剂的试样于 1300 °C/2 h 氮化后产物的 XRD 图谱。从中可知，1) 不加催化剂的情况下，所得产物的主晶相为单质 Si，同时还存在少量的 α/β -Si₃N₄ 以及部分的 Si₂N₂O，Si₂N₂O 的生成量应该与 Si 粉表面的 SiO₂ 及气体的纯度有关；2) 随着催化剂用量增加至 1% 时，Si 的衍射峰强度有所下降，Si₃N₄ 的衍射峰明显增强；3) 随着催化剂用量增加至 2%~3% 时，Si 的衍射峰强度变化不大；4) 随着催化剂用量进一步增加至 4% 时，Si 的衍射峰强度略有增加，Si₃N₄ 的衍射峰略有降低。

图 2 为加入不同量催化剂的 Si 粉 1300 °C/2 h 氮化后所得试样中各物相相对含量的变化。从中可知，产物中残余 Si 的含量随 Y₂O₃ 纳米颗粒用量的逐渐增

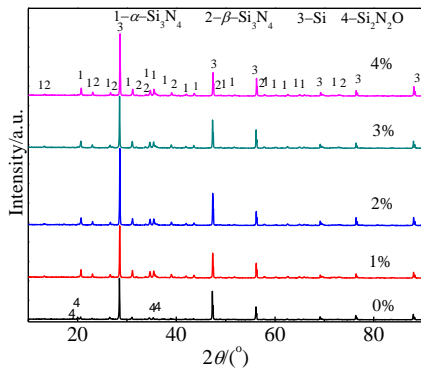


图 1 加入不同量 Y₂O₃ 纳米颗粒为催化剂时，1300 °C/2 h 氮化后试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples nitrided at 1300 °C/2 h with different additions of Y₂O₃ nanoparticles as catalysts

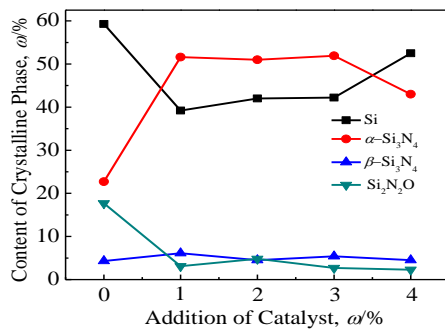


图 2 不同用量 Y₂O₃ 纳米颗粒为催化剂时，1300 °C/2 h 氮化后试样中各物相的相对含量

Fig.2 Contents of crystalline phase in samples nitrided at 1300 °C/2 h with various additions of Y₂O₃ nanoparticles as catalysts

加呈先降低后增加趋势。当 Y₂O₃ 的用量为 1% 时，试样中 Si 的残余量最低，约为 40%。继续增加 Y₂O₃ 的加入量为 2%~3% 时，试样中 Si₃N₄ (α -Si₃N₄+ β -Si₃N₄) 的相对含量变化不大，仅为 60% 左右；但当 Y₂O₃ 的用量增加为 4% 时，氮化后试样中 Si₃N₄ 的相对含量却下降为 48%。其原因可能是当催化剂用量过多时，催化剂纳米颗粒发生团聚，导致其催化活性降低，进而降低了氮化效率。

2.2 氮化温度对 Si 粉催化氮化的影响

图 3 为加入 1% Y₂O₃ 纳米颗粒的试样在 1200~1350 °C/2 h 氮化后产物的 XRD 图谱。实验结果表明：氮化温度为 1200 °C 时，产物中以单质 Si 为主晶相，仅有微弱的 Si₃N₄ 及 Si₂N₂O 的衍射峰；氮化温度升高到 1250~1300 °C 时，产物中 Si 的衍射峰强度逐渐降低；氮化温度进一步升高到 1350 °C 时，Si 的衍射峰几乎消失，说明试样中 Si 粉已经完全氮化。

图 4 为加入 1% Y₂O₃ 纳米颗粒的试样 1200~1350 °C/2 h 氮化后产物中各物相相对含量的变化。从中可知，氮化温度为 1200 °C 时，残余 Si 的含量约为 67%；氮化温度升高到 1250 °C 时，残余 Si 总量降低为 43%；氮化温度进一步升高到 1350 °C 时，残余 Si 的含量已经降低至 1% 以下。相比之下，不加催化剂时，1400 °C 条件下，纯 Si 粉仍不能完全氮化^[12]。与 Hu^[11] 等人使用 ZrO₂ 为催化剂的结果相比，以 Y₂O₃ 纳米颗粒为催化剂，在相同氮化温度下，试样中残余 Si 的含量明显降低。说明 Y₂O₃ 纳米颗粒的引入可以有效地促进 Si 粉的氮化。

采用 SEM 研究了催化氮化后试样的显微形貌，如图 5 所示。结果表明：1) 产物中存在着块状及晶须状两种形貌，晶须的直径为 20~200 nm，长度为几微米；

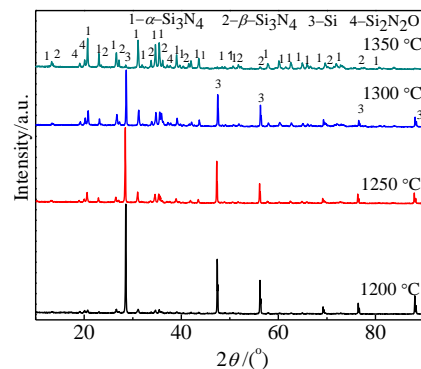


图 3 1% Y₂O₃ 纳米颗粒为催化剂时，1200~1350 °C/2 h 氮化后试样的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of samples nitrided at 1200~1350 °C/2 h with 1% Y₂O₃ nanoparticles as catalysts

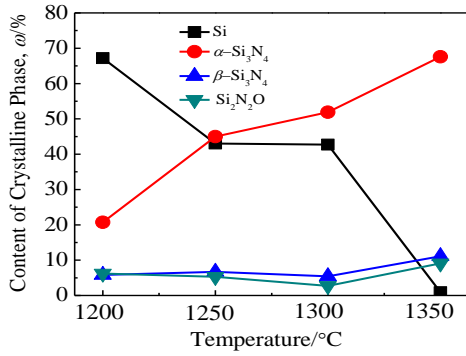


图 4 1% Y₂O₃ 纳米颗粒为催化剂时, 1200~1350 °C/2 h 氮化后试样中各物相的相对含量

Fig.4 Contents of crystalline phase in samples nitrified at 1200~1350 °C/2 h with 1% Y₂O₃ nanoparticles as catalysts

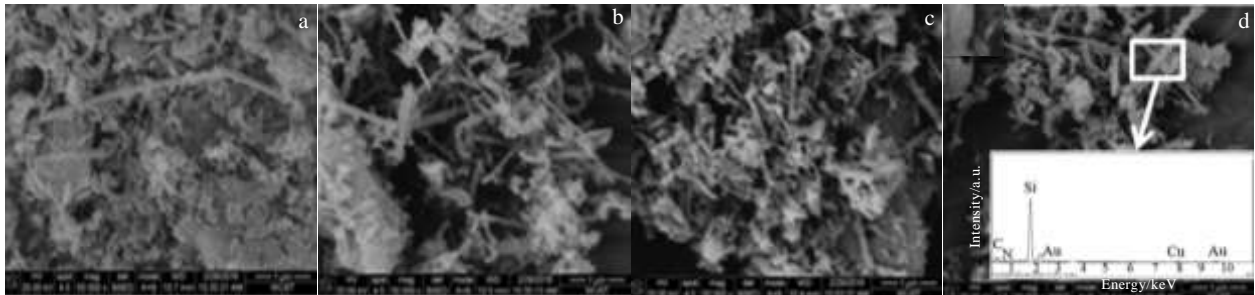


图 5 加入不同量 Y₂O₃ 纳米颗粒为催化剂时, 在 1300 °C/2 h 氮化后试样的 SEM 像及晶须的 EDS 图谱

Fig.5 SEM images and EDS result of the samples nitrified at 1300 °C/2 h with different amounts of Y₂O₃ nanoparticles as catalyst: (a) 1%, (b) 2%, (c) 3%, and (d) 4%

图 5 的 SEM 结果表明产物中的晶须端部不存在颗粒状物质。由此, 推测晶须状 Si₃N₄ 的生长机理应为气-气-固(VVS)机理^[15]。其生长过程示意图如图 6 所示。首先, Si 颗粒与 N₂ 分子反应生成 Si₃N₄ 晶核(图 6a); 其次, Si 颗粒与其表面的 SiO₂ 在高温下形成 SiO(g), 同时在 Y₂O₃ 纳米颗粒的作用下, N₂ 分子也被活化为 N 原子, N 原子再与气相中的 SiO 反应生成

2) 随着催化剂用量的增高, 晶须数量逐渐变多、其直径也逐渐增粗。EDS 结果表明, 晶须中包含的元素为 Si 和 N, 其原子比接近 Si₃N₄ 的理论比, 这说明晶须状物质确实为 Si₃N₄。

2.3 Y₂O₃ 纳米颗粒催化 Si 粉氮化的机理

氮气(N₂)分子中 N≡N 三键的存在使得其具有较高的化学稳定性, 并且 Si 粉与 N₂ 发生氮化反应的活化能也很高, 使得 Si 粉氮化反应较难发生。推测催化剂的引入促进 Si 粉氮化反应发生的原因可能是 Y₂O₃ 纳米颗粒的引入活化了 N₂ ^[13,14], 最终促进了 Si₃N₄ 的生成。Y₂O₃ 纳米颗粒吸附 N₂ 分子后将其外层价电子转移至 N₂ 分子的反键轨道中(分子轨道理论), 削弱了 N≡N 三键的结合强度, 有效降低了 Si 粉发生氮化反应所需的活化能, 进而有效提高了 Si 粉的氮化效率。

Si₃N₄ 并沉积在 Si₃N₄ 晶核表面(图 6b)。随着氮化反应的进行, 在界面处沉积的 Si₃N₄ 晶体不断地吸收气相中的 SiO(g)和 N 原子, 并最终生长成晶须状的 Si₃N₄(图 6c)。

3 结论

1) Y₂O₃ 纳米颗粒的引入有效地提高了 Si 粉的氮化效率, 同时也降低了其开始及完全氮化时的温度。

2) Y₂O₃ 纳米颗粒的用量为 1%时, 1350 °C/2 h 氮化后 Si 粉几乎可以完全氮化, 氮化后试样中残余 Si 的含量小于 1%。

3) 产物中存在着大量 Si₃N₄ 晶须, 其生长机理应该为 VVS 机理。

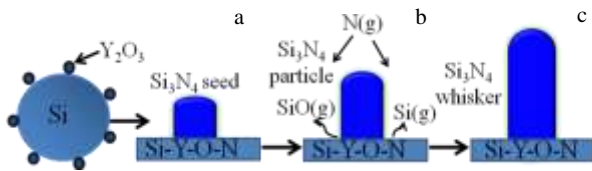


图 6 Y₂O₃ 纳米颗粒催化制备 Si₃N₄ 晶须机理示意图

Fig.6 Vapor-vapor-solid (VVS) mechanism for the growth of Si₃N₄ whiskers using Y₂O₃ nanoparticles as catalysts: (a) Si₃N₄ seed, (b) Si₃N₄ particle, and (c) Si₃N₄ whisker

参考文献 References

[1] Tong Wenxin(童文欣), Wu Shanghua(伍尚华), Zhang Zhilin(张志林) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 740

- [2] Wei Lei(尉磊), Wang Changan(汪长安), Dong Wei(董薇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 547
- [3] Li Yawei(李亚伟), Zhang Xin(张忻), Tian Haibing(田海兵) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐通报)[J], 2003, 22(1): 30
- [4] Li Hong(李虹), Huang Liping(黄丽萍), Jiang Xin(蒋薪) *et al. Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报)[J], 1996, 11(2): 241
- [5] Chen L D, Goto T, Hirai T. *J Mater Sci Technol*[J], 1993, 20(28): 5543
- [6] Xu Xiewen(徐协文), Qian Ruifen(钱瑞芬), Xie Jianguo(谢建国) *et al. Ceramics Engineering* (陶瓷工程)[J], 1999, 33(4): 4
- [7] Ding J, Zhu H X, Li G Q *et al. Ceram Int*[J], 2016, 42(2): 2892
- [8] Liu Qide(刘启德). *Materials Review* (材料导报)[J], 2000, 14(11): 57
- [9] Gao Xiaoyun(高晓云), Guo Guangsheng(郭广生), An Zhitang(安志棠) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 1992, 7(3): 289
- [10] Zhao Wanguo(赵万国), Gu Yajun(古亚军), Li Faliang(李发亮) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐通报)[J], 2016, 35(4): 1106
- [11] Hu H L, Zeng Y P, Xia Y F *et al. Ceram Int*[J], 2014, 40(5): 7579
- [12] Yang W L, Shi Z Q, Jin Z H *et al. Mater Sci Forum*[J], 2011, 695:409
- [13] Gu Y J, Lu L L, Zhang H J *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2015, 98(6): 1762
- [14] Gu Yajun(古亚军), Cao Yingnan(曹迎楠), Li Faliang(李发亮) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2014, 42(12):1585
- [15] Huang J T, Zhang S W, Huang Z H *et al. Ceram Int*[J], 2014, 40(7): 11 063

Catalytic Effect of Y_2O_3 Nanoparticles on Nitridation of Silicon Powders

Zhao Wanguo, Zhang Haijun, Duan Hongjuan, Deng Xiangong, Wang Junkai

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Using PEG as surfactant and $NH_3 \cdot H_2O$ as precipitant, Y_2O_3 nanoparticle (NP) catalysts were homogeneously deposited on the surface of Si powders by an in-situ precipitation method and Si_3N_4 was then prepared by nitridation of Si powders. The effects of various processing parameters including the amount of catalyst and nitridation temperature on the synthesis of Si_3N_4 powders were investigated. Phase composition and microstructure of the Si_3N_4 were characterized by X-ray diffraction and field emission-scanning electron microscopy equipped with EDS, respectively. The results show that when the sample is nitrided at $1350\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ with 1 wt% of Y_2O_3 NPs as catalysts, the residual Si content in the final sample is less than 1wt%. Many of Si_3N_4 whiskers with 20~200 nm in diameter and several microns in length form in the final products. Vapor-vapor-solid (VVS) growth mechanism is responsible for the growth of Si_3N_4 whiskers.

Key words: catalytic nitridation; Y_2O_3 nanoparticles; Si_3N_4 whiskers; VVS mechanism

Corresponding author: Zhang Haijun, Ph. D., Professor, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862829, E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn