

DOI: 10.13957/j.cnki.tcxh.2017.03.013

熔盐氮化法低温合成AlN粉体

田亮, 梁峰, 张杰峰, 王军凯, 谭操, 张海军, 张少伟
(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LiCl-KCl为熔盐介质, 以金属铝粉和三聚氰胺为原料, 采用熔盐氮化法低温合成了AlN粉体。研究了反应温度和熔盐/反应物比例对AlN粉体合成过程的影响, 采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对产物的物相和形貌进行表征。结果表明: 1)当熔盐/反应物比例为4:1时, 1000℃/3 h反应后所得试样中AlN的纯度较高, 所合成的AlN呈现不规则颗粒状, 其粒径约为200~800 nm; 2)AlN的含量随反应温度的升高而增加; 3)增加熔盐/反应物的比例有利于AlN的生成, 其含量随熔盐/反应物比例的增加而增加。

关键词:氮化铝; 熔盐氮化法; 反应温度

中图分类号: TQ174.75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-2278(2017)03-0352-04

Low Temperature Synthesis of AlN Powders by Molten Salt Nitridation Technique

TIAN Liang, LIANG Feng, ZHANG Jiefeng, WANG Junkai, TAN Cao, ZHANG Haijun, ZHANG Shaowei

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

Abstract: AlN powders were synthesized by molten salt nitridation technique using LiCl-KCl as molten salt medium, aluminum powders and melamine as raw materials. Effects of reaction temperature and molten salt/reactant ratio on the phases and the morphology of the products were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that AlN powders with high purity and excellent crystallinity are obtained at the salt/reactant mass ratio of 4:1 after reacting at 1000°C for 3h. The as-prepared AlN is irregular granular, and its particle size is about 200-800 nm. Reaction temperature and molten salt/reactant ratio obviously affect the synthesis of AlN powders, the content of AlN in the product increases with reaction temperature and molten salt/reactant ratio increasing.

Key words: aluminum nitride; molten salt nitridation technique; reaction temperature

0 引言

AlN陶瓷具有高强度、高硬度、高热导率、低热膨胀系数、低介电常数及绝缘性能好等特点, 被广泛应用于热、电、机械等领域^[1-3]。AlN陶瓷的成型、烧结及性能与AlN粉体的纯度、粒径大小及分布、颗粒形态等密切相关。因此, 高活性AlN粉体的制备是AlN陶瓷生产中的一个重要环节。

目前制备AlN粉体的方法主要有: 金属铝粉直接氮化法, 碳热还原法, 自蔓延高温合成法, 化学

气相沉积法, 等离子体化学合成法等^[4,5]。工业AlN主要通过前两种方法来合成, 但是, 金属铝粉直接氮化法的反应过程不易控制, 铝粉易熔融成块, 使反应难以完全; 碳热还原法合成温度高, 反应时间长, 且产物需要除碳处理。已有的研究表明, 熔盐法是一种简单易行、可重复性高的无机材料粉体的制备方法, 具有合成温度低, 反应时间短, 合成粉体的纯度高、粒径小等优点, 并且还可以通过改变熔盐种类和含量等来控制产物的形貌^[6-8]。近年来, 熔盐法被广泛用于各种氮化物的合成, 如

收稿日期: 2016-06-27。

修订日期: 2017-03-22。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51472184, 51472185, 51502216), 中国博士后科学基金(2014M560631), 湖北省科技支撑计划对外科技合作项目(2013BHE003), 湖北省教育厅高等学校优秀中青年科技创新团队计划(T201602)。

通信联系人: 张海军(1970-), 男, 教授。

Received date: 2016-06-27.

Revised date: 2017-03-22.

Correspondent author: ZHANG Haijun(1970-), male, Professor

E-mail: zhanghaijun@wust.com.cn

TiN^[9], BN^[10], Si₃N₄^[11]等,而熔盐法制备AlN粉体的研究尚未见报道。

本文以LiCl-KCl为熔盐介质,以金属铝粉和三聚氰胺为原料,采用熔盐氮化法制备了AlN粉体,研究了反应温度和熔盐/反应物比例对合成AlN粉体的影响。

1 实验

1.1 原料

实验用原料有铝粉(200目,纯度99%,国药集团化学试剂)、三聚氰胺(化学纯,天津泰兰德化学试剂)、氯化锂(分析纯,国药集团化学试剂)、氯化钾(分析纯,国药集团化学试剂)及氮气(纯度99.999%)等。

1.2 试样制备

以LiCl和KCl为熔盐介质,固定两者的质量比为45:55;以三聚氰胺和Al粉为原料,固定两者的质量比为3:1;熔盐与反应物原料的质量比分别为1:1, 2:1, 4:1。按以上配比称取原料,将其混合均匀后放入氧化铝坩埚中,先经80℃干燥5 h,再放置于刚玉管式炉中,在流通氮气气氛下700–1000℃范围内保温3 h。得到的粉体用去离子水清洗去除残留的盐,经过滤、干燥后得到产物。

1.3 表征

采用荷兰Philips公司的X-Pert Pro型X射线衍射仪(XRD),以Cu-K α 为辐射源,对产物进行物相定性分析,并通过Rietveld全谱拟合计算其中各物相的相对含量;采用美国FEI公司的Nova 400 Nano型扫描电子显微镜(SEM)及日本JEOL公司的JEM-2100型透射电子显微镜(TEM)观察产物的微观形貌,利用X射线能量色散谱(EDS)进行产物的微区元素分析。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对合成AlN的影响

固定熔盐/反应物比例为2:1,研究了反应温度对产物物相组成的影响,结果如图1所示。由图1a可知,当反应温度为700℃时,产物的主晶相为Al,其中仅含有少量AlN相。当反应温度升高至800℃时,产物中出现了明显的AlN相,但仍存在较多的Al残余。随着反应温度的升高,产物中AlN特征峰强度增强,Al峰强度减弱。当反应温度升高至1000℃时,产物的主晶相为AlN,且其衍射峰较尖锐;Al的特征峰变得很弱。仅有少量的Al残留。采用Rietveld全谱拟合计算了产物中各物相的相对含量(图1b),结果表明,Al的含量随温度的升高而

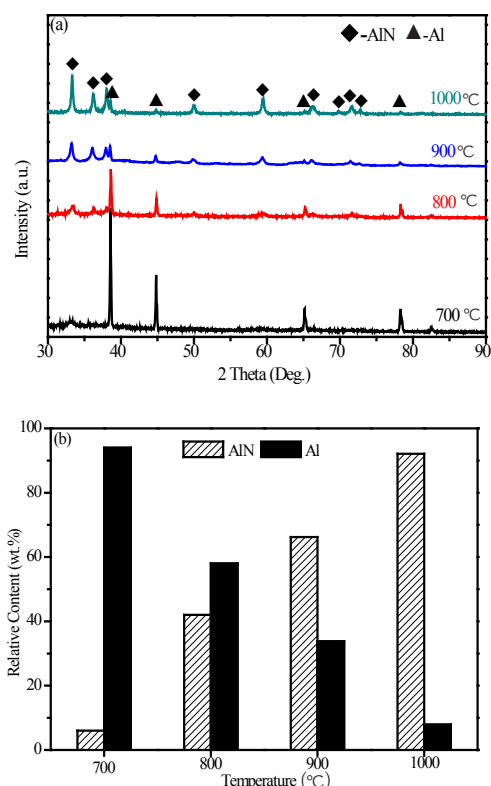


图1 反应温度对产物物相组成的影响:(a)不同温度下产物的XRD图谱;(b)不同温度下产物中各物相相对含量

Fig.1 Effect of reaction temperature on the phase composition of the products: (a)XRD patterns ; (b) Relative content of crystalline phases

减少, AlN的含量随反应温度的升高而增加;当反应温度为1000℃时,产物中AlN的含量约为92%。

2.2 熔盐/反应物比例对合成AlN的影响

1000℃反应3 h后,熔盐/反应物比例对产物物相组成的影响结果如图2所示。由图2a可知,当熔盐/反应物比例为1:1时,产物中存在AlN和Al。当熔盐/反应物比例增加至2:1时,产物中Al峰强度减弱。当熔盐/反应物比例增加至4:1时,产物的主晶相为AlN,其XRD图谱中仍存在着较弱的Al的特征峰。采用Rietveld全谱拟合计算了产物中各物相的相对含量(图2b),结果表明,AlN的含量随熔盐/反应物比例的升高而增加。当熔盐/反应物比例增加至4:1时,AlN含量达到97%。熔盐介质的存在促进了Al粉氮化反应的进程,其原因可能是熔盐能够提供熔融的环境让原料充分反应,同时加速反应物的扩散,进而促进了Al粉的氮化。

2.3 AlN粉体的显微结构

当熔盐/反应物比例为4:1时,1000℃反应3 h后产物的SEM照片如图3a所示。由图3a可知,所生成的AlN为不规则颗粒状,其粒径约为200–800 nm(图3a)。图3a中点1处颗粒的EDS图谱(图3b)

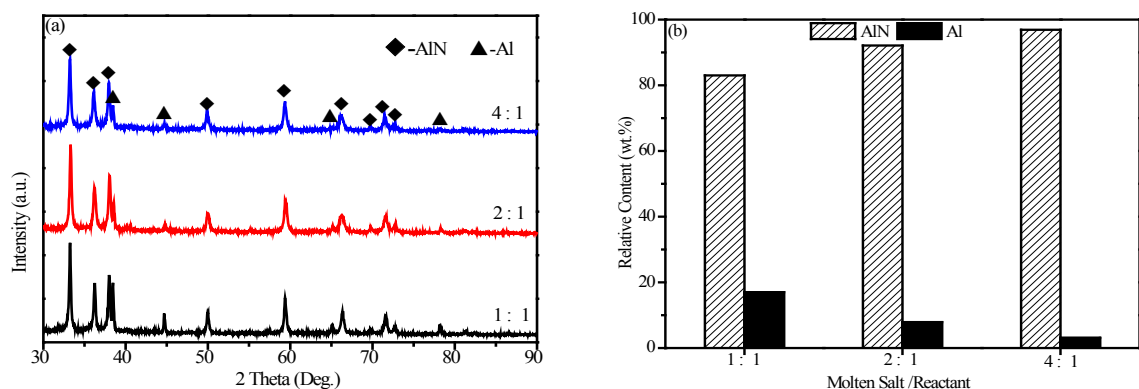


图2 熔盐/反应物比例对产物物相组成的影响:(a)产物XRD图谱; (b)产物物相相对含量
Fig. 2 Effect of molten salt/reactant ratio on the phase composition of the products:
(a) XRD patterns; (b) Relative content of crystalline phases

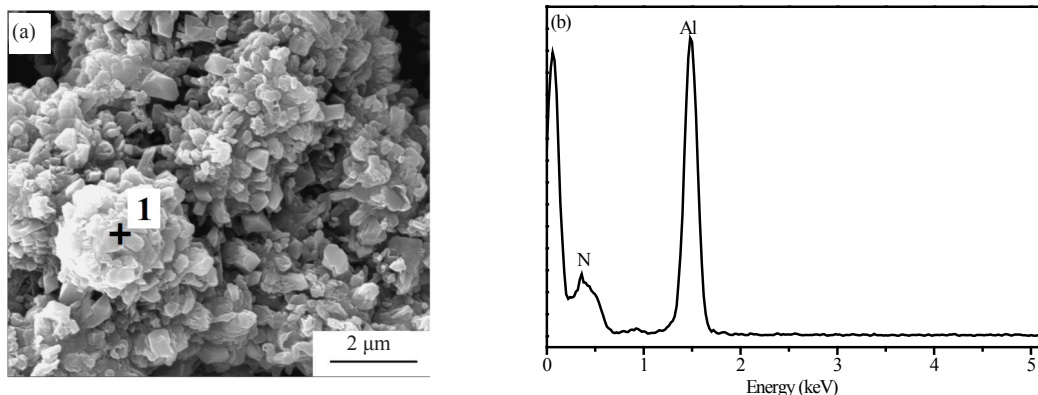


图3 产物的SEM照片(a)及其EDS图谱
Fig. 3 SEM image (a) and corresponding EDS spectrum (b) of a sample prepared using a salt/reactant mass ratio of 4:1 at 1000 °C for 3 h

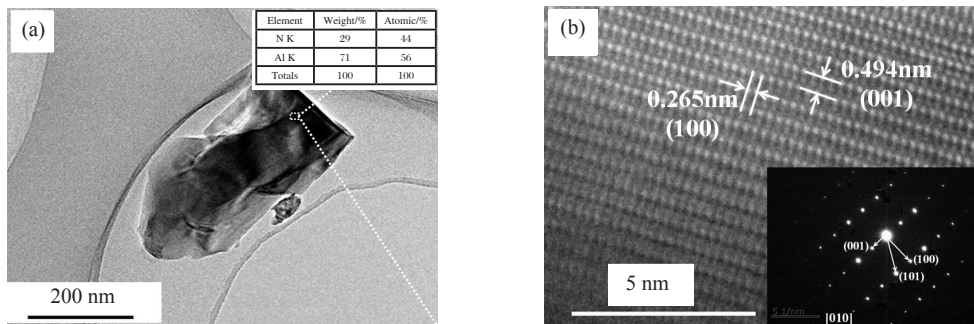


图4 AlN的TEM照片(a)、HRTEM照片和对应的SAED图谱(b)
Fig. 4 TEM image (a), HRTEM image (b) and SAED pattern (the inset in b) of as-prepared AlN powders

表明,该颗粒是由N元素和Al元素组成的,其原子百分含量分别为44%和56%,接近AlN的理论化学计量比1:1。

进一步采用TEM观察了所合成AlN的显微结构,如图4所示。实验条件下所合成的粉体呈不完全的六方柱状,其大小约为400 nm(图4a)。对图4a中颗粒的白色区域进行HRTEM和SAED表征,结果

如图4b及其插图所示。HRTEM中存在着明显的晶格条纹,其晶面间距分别为0.265 nm和0.494 nm,对应AlN的(100)和(001)晶面。沿[010]晶带轴的SAED花样(图4b插图)表明,所合成的AlN颗粒为单晶。

3 结论

以LiCl-KCl为熔盐介质,以金属铝粉和三聚

氰胺为原料,经700–1000℃熔盐氮化反应后合成了不规则颗粒状的AlN。当熔盐/反应物比例为4:1,1000℃/3h反应后的产物中AlN的纯度为97%,其粒径约为200–800 nm。AlN的含量随反应温度的升高而增加。增加熔盐/反应物比例有利于AlN的生成,产物中AlN的含量随熔盐/反应物比例的增加而增加。

参考文献:

- [1]WU H, QIN M, CHU A, et al. AlN powder synthesis by sodium fluoride-assisted carbothermal combustion [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(9): 14447–14452.
- [2]NIU J, SUZUKI S, YI X, et al. Fabrication of AlN particles and whiskers via salt-assisted combustion synthesis[J]. *Ceramics International*, 2014, 41(3): 4438–4443.
- [3]JUNG Woo-Sik. Conversion of alumina to aluminum nitride using polymeric carbon nitride as a nitridation reagent [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(5): 1520–1524.
- [4]秦明礼, 曲选辉, 林健凉, 等. 氮化铝陶瓷研究和发展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2002, 31(1): 8–12.
- [5]杨清华, 王焕平, 徐时清. 氮化铝粉体制备的研究及展望[J]. *陶瓷学报*, 2010, 31(4): 651–657.
- [6]LIANG F, TIAN L, ZHANG H, et al. Low temperature synthesis of LiSi_2N_3 nanobelts via molten salt nitridation and their photoluminescence properties [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6: 68615–68618.
- [7]HUANG Z, DUAN H, LIU J, et al. Preparation of lanthanum cerate powders via a simple molten salt route [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(8): 10482–10486.
- [8]LIU J, HUANG Z, HUO C, et al. Low-temperature rapid synthesis of rod-like ZrB_2 powders by molten-salt and microwave co-assisted carbothermal reduction [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(9): 2895–2898.
- [9]DING J, DENG C, YUAN W, et al. The synthesis of titanium nitride whiskers on the surface of graphite by molten salt media [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(3): 2995–3000.
- [10]Ye L, Liang F, Zhao L, et al. Facile synthesis of hexagonal boron nitride nanoplates via molten-salt-mediated magnesiothermic reduction[J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 14941–14948.
- [11]Ding J, Zhu H, Li G, et al. Catalyst-assisted synthesis of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ in molten salt[J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 2892–2898.