

文章编号: 1001-3806(2003)01-0068-03

激光法制备纳米粉体的研究现状

陈传忠 王佃刚 边 洁

(山东大学材料科学与工程学院, 济南, 250061)

摘要: 综述了激光法制备纳米粉体的应用研究现状。对各种纳米粉体的激光制备工艺、原材料及其特点进行了阐述, 具体分析了激光技术在 Si/C/N 纳米粉体及其它粉体制备中的应用, 并对该项技术应用前景进行了展望。

关键词: 纳米粉体; 激光技术; 制备; 研究现状

中图分类号: TF123; TN249 **文献标识码:** A

Present study situation of synthesis of nanopowders by laser technique

Chen Chuanzhong, Wang Diangang, Bian Jie

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan, 250061)

Abstract: The present application and study situation of laser technique on the synthesis of nanopowders are reviewed. The process, raw materials and characters of different nanopowders synthesis by laser are clarified. The application of laser technique on Si/C/N and other nanopowders synthesis are analyzed concretely, and finally the comments on the application prospect of this technique is given.

Key words: nanopowder; laser technique; synthesis; present study situation

引 言

纳米粉体材料在性能上由于具有普通材料所不能比拟的优越性, 在工业、医学、航空航天等领域都得到了广泛的开发和应用。激光是一种稳定性好、聚焦度很高、具有高能量密度的能源, 利用激光技术制备纳米粉体的开发和研究受到人们越来越多的关注。与其它纳米材料的制备方法相比, 激光法制备的纳米粉体具有颗粒小、粒径分布范围窄、无严重团聚、纯度高等优点, 被认为是一种较为理想的纳米制备方法。自 Haggerty 等人在 20 世纪 80 年代首次提出以来得到了迅速发展, 目前, 采用此技术已制备出了一系列金属、非金属单质以及碳化物、氮化物、氧化物等复合纳米粉体, 如 Zn^[1], Si^[2], Si-C-N^[3], Cr-V-O^[4], Ti(C,N)^[5] 等纳米粉体, 已成为材料科学与凝聚态物理研究的前沿领域。

1 Si/C/N 系列纳米粉体

随着科技的发展, 人们对 Si/C/N 系列陶瓷的性能提出了新的要求, 尤其要求晶粒尺寸更加细小,

激光纳米粉体制备技术的发展为这一问题的解决提供了一条新的途径。1986 年前后, 美国的 MIT 能源实验室最早利用激光诱导化学气相沉积法合成了纳米级的 SiC, Si₃N₄ 和 Si 粉^[6]。之后, 激光技术在纳米材料的制备中得到了越来越广泛的应用。激光纳米技术的发展大大提高了 Si/C/N 系列陶瓷的应用前景。激光制备的纳米硅粉不仅纯度高、粒度小、分散度好, 而且具有很高的化学吸附性, 更有利于复合陶瓷的合成; 激光合成的纳米 Si₃N₄ 陶瓷更表现出了极好的韧性和强度。

激光气相合成纳米硅粉一般选用昂贵的硅烷气体作为反应原料, 以一定配比与氩气或氢气混合后, 在激光的作用下, 分解生成硅粉^[2], 其反应方程式为: $\text{SiH}_4 \xrightarrow{h} \text{Si}(\text{g or s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 。激光诱导硅烷气相合成反应中 Si 粒子的形成首先是硅烷气在激光作用下分解产生过饱和的 Si 蒸气, 经气相凝聚均匀形核, 其后在 Si 原子蒸气环境中均匀生长, 直至粒子冲出反应区而终止长大, 最终形成单晶结构。又由于反应时间短、冷却速率大, 会使 Si 粒子的形成还要经历这些粒子的非弹性碰撞生长阶段, 导致粒子团聚并形成多晶, 加入氩气则可显著抑制粒子间的碰撞生长^[7]。

激光诱导合成 Si₃N₄, SiC 纳米粉以及 Si₃N₄-SiC

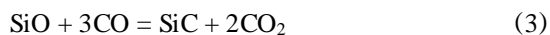
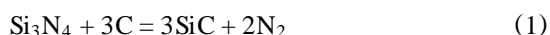
作者简介: 陈传忠, 男, 1963 年 2 月出生。博士, 教授, 博士生导师。主要研究方向是激光表面强化与改性。

收稿日期: 2002-06-04; 收到修改稿日期: 2002-07-15

复合粉末最早利用的硅基源材料也是硅烷^[3]。硅烷对波数为 944.2cm^{-1} 、波长为 $10.6\mu\text{m}$ 的激光能够很好共振吸收,由其制备的纳米粉具有粒度小、粒径分布均匀、高纯度等特点,并且其反应机理简单,反应过程较易控制。将硅烷同含有 N、C 的有机气体按一定比例混合,在激光诱导的作用下反应生成所要求的纳米粉。利用硅烷跟乙炔混合在低功率 (50W) 激光诱导下可制备高纯度 SiC 纳米晶粒^[8]; 利用硅烷跟二甲基胺脒 (DMA: $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$) 或甲基胺脒 (MMA: CH_3NH_2) 反应可制得以非晶相为主含有少量晶相 β -SiC 的 Si_3N_4 -SiC 复合粉末。虽然利用硅烷制备纳米粉有诸多优点,但是昂贵的价格使其使用受到了限制,于是人们不断寻求硅烷的替代物。二氯硅烷虽然性质优良,但价格同样昂贵;三氯硅烷以及甲基氯硅烷价格虽然较硅烷和二氯硅烷便宜得多,但红外光谱 (IR) 分析发现,这些物质在 $9\mu\text{m} \sim 11\mu\text{m}$ 的波长区域内,没有明显的吸收峰,将这些物质同 SF_6 或 SF_4 等激敏物混合后,则可使诱导反应得以进行,但由于激敏物的加入使所制备的纳米粉的纯度大大降低,从而降低了纳米粉的应用。目前采用最多的原料是廉价的有机硅烷:二甲氧基硅烷 (DEODMS: $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) 和六甲基二硅胺脒 (HMDS: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$)。这两种有机硅烷价格仅为硅烷的 $1/20$,并且沸点温度低 (分别为 112°C 和 125°C),极易加热成气态,对波长在 $9\mu\text{m} \sim 11\mu\text{m}$ 的激光具有很强的吸收能力,能够制造出理想的纳米粉体。利用 2kW CO_2 激光诱导 DEODMS 可合成平均直径小于 30nm 、粒径分布均匀的 SiC 非晶纳米粉体,在 DEODMS 诱导分解过程中,C 与 Si 直接结合生成 SiC,氧元素可与 C、H 结合生成 CO 、 CO_2 、 H_2O ,同时 C 与 H 生成 C_xH_y ,从而保证粉体的纯度^[9]。在真空度不高的情况下获得的粉体的 IR 分析发现了少量的 Si-O 和 H-O 化学键,这些化学键在 1873K 氮气环境下保温 1h 后可消除,并且非晶 SiC 转化为晶相 β -SiC 和少量的 α -SiC。利用 HMDS + NH_3 合成的 Si/C/N 纳米粉体主要由 Si-C、Si-N 键组成的非晶态物质, NH_3 的加入可使粉体中的碳含量降低氮含量增加。对 HMDS 和 SiH_4 合成的粉体进行对比分析发现,二者除了成本差异较大,制备产率的差别也较大 (HMDS + NH_3 为 $62\text{g/h} \sim 113\text{g/h}$, SiH_4 + C_2H_2 + NH_3 为 $1.5\text{g/h} \sim 4.8\text{g/h}$),并且 HMDS 能够制备出更为细小的纳米粉体,粉体为非晶,而 SiH_4 合成的粉体则含有少量的 α -SiC^[10]。

为了提高 Si/C/N 纳米陶瓷的性能,纳米粉体在烧结过程中往往添加 Al_2O_3 或 Y_2O_3 以增加其韧性和强度,但机械混合往往使其组织存在缺陷,性能达不到要求。激光诱导技术的发展可在合成 Si/C/N 纳米粉体的同时,在原位加入 Al 或 Y 的金属有机化合物 (如 $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$ 或 $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Y}$) 从而形成 SiC/AlYO 纳米粉。将 HMDS 同金属有机化合物混合后,利用超声波将混合液体注入反应区,反应可制得 $20\text{nm} \sim 30\text{nm}$ 的非晶纳米粉体。为了降低液体的粘滞性以提高产率,可将液体预热到 100°C 或加入异丙醇^[11]。

Si/C/N 纳米粉体在烧结过程中,由于温度过高会造成纳米粉体非晶结晶长大及粉末的团聚,从而失去了纳米材料应具有的特有性质,因此,烧结温度对纳米陶瓷的性质有很重要的影响。将激光合成的纳米粉体在氮气环境下进行热处理发现,随着温度的提高纳米粉体的结晶度不断提高,晶相 Si_3N_4 在 1350°C 以下不断增加,而在 1350°C 以上开始减少,同时 SiC 的含量开始增加,当温度达到 1850°C 时,晶体中基本全部转变为 SiC。退火状态下,尺寸为 $50\text{nm} \sim 80\text{nm}$ 的纳米粉末在 1350°C 时,会长到 $50\text{nm} \sim 150\text{nm}$,在 1750°C 时,则会长到 $0.2\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$,在 1850°C 时则为 $0.5\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 。因此,陶瓷粉末最好的烧结温度应在 1750°C 以下。在氩气环境下热处理会发现 Si_3N_4 的含量随温度的提高一直下降,并没有出现 1350°C 时的最大值,这是因为在热处理环境下,会发生如下反应:



在 1350°C 以下氮气环境中,反应主要以 (2)、(5) 式为主,在其它情况下,则以 (2) ~ (4) 式为主^[3]。

2 其它纳米粉体的制备

激光制备纳米粉体不仅具有一系列的优点,而且应用范围较广。除用来制备前述的 Si/C/N 纳米粉体外,还可用来制备 Fe、Ag 等金属粉体、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 CaO 等氧化物纳米粉体以及 Fe/C、AlN 等其它纳米粉体。制备这些纳米粉体时,可利用激光烧蚀法作用靶材,使靶材材料蒸发,直接冷凝或与作用介质发生化学反应形成纳米粉体。也可采用相

应的金属或非金属元素的有机物或无机物作为反应物制备纳米粉,如利用 CaCO_3 制备 CaO ,利用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 制备 Fe_2O_3 。这些反应物在常温下一般呈现气态或容易汽化的液态,在激光束的作用下,直接分解化合或与其它反应物质相作用,生成纳米粉末。

文献[12]中通过激光烧蚀银靶获得了纳米银粉,实验结果表明,保护气体种类和压力的不同会对所获得的银粉的粒径有较大的影响,认为以氦为保护气体所获得的微粒的粒径将小于以氩或氙作为保护气体所获得的微粒的粒径,而压强越低微粒尺寸会越小。另外,还可以廉价的 AgNO_3 为原料,在低功率 CO_2 激光的作用下,在溶液环境中制得粒径范围在 $10 \sim 1000\text{nm}$ 的球形银粉,激光照射浸入 AgNO_3 溶液中的不锈钢靶体,在靶体附近的溶液便发生分解形成纳米银粉^[13]。利用激光-感应复合加热法将 99.99wt% 工业纯铝高频感应加热至融化后引入激光,在氩气保护下,纯铝汽化、冷凝形成纳米铝粉,各种工艺参数下制得的粉末均为疏松状黑色粉末。高频感应的加热使金属的蒸发速度加快,有利于纳米粉制备的产率提高;引入激光后加大了蒸发源附近的温度梯度和压力梯度,有利于获得更为细小的铝粉^[14]。利用此方法还制备出了平均粒径 33.21nm ,且分布均匀的超微铝粉^[1]。将 $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.15, 0.5, 0.7$) 粉末,氢气的加入是为了消除反应物中的氯元素以提高纳米粉体的精度^[4]。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 O_2 混合后,利用激光气相反应法,以脉冲红外激光作为辅助光源,可反应生成晶形及无定形三氧化二铁超微粉,晶形超微粉 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 呈多边形,其粒径在 $12 \sim 100\text{nm}$ 之间,无定形 Fe_2O_3 超微粉呈球形,粒径在 $5 \sim 12\text{nm}$ 之间,所制得 Fe_2O_3 超微粉对 CO 氧化反应具有较好的催化活性及化学选择性。利用准分子脉冲激光对 Cu/Al 靶材进行烧蚀,可得到 Cu/Al 化合物的纳米级粉末。真空环境下激化 Cu 靶,可制得 $10 \sim 20\text{nm}$ 之间的 $(\text{CuO})_6 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$ 纳米粉,其中氧来源于真空处理后的残余氧气,在氮气环境下激化 Al 靶可制得细小的 AlN 纳米粉体,当氮气的压强升高时,喷出的等离子体羽会缩短,喷射物会减少,但气压过低时,则不足以形成 AlN 纳米粉体。采用激光固相热分解反应法,以 CW CO_2 激光作为辅助光源,激化 CaCO_3 薄片可分解合成球状 CaO 超精细粉末,

利用该方法可推广至类似的金属碳酸盐热解反应制备金属氧化物纳米粉体的合成反应。另外,利用三甲基铝与 N_2O 反应,可制得粒径在 $15 \sim 20\text{nm}$ 的 Al_2O_3 粉,因三甲基铝与 N_2O 对红外激光的吸收不强,需加入乙烯作为光敏剂,制得的纳米粉在 $1200 \sim 1400$ 时,转化为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。利用 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 可制得比表面积可达 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的 SiO_2 纳米粉^[6]。利用激光诱导液固界面反应法,在丙酮环境下,可使石墨六方结构原子团过渡到石墨菱形结构,然后转变为立方金刚石晶核,最后形成金刚石纳米晶^[15,16]。

3 展望

纳米粉体由于具有小尺寸效应、量子效应、表面效应等特点,纳米材料必将成为 21 世纪新材料发展的一个重要领域。激光技术作为一种新兴技术在纳米粉体的制备中已显示出了较大的优越性,为纳米粉体的制备和研究提供了一种崭新的思路和方法。激光技术在纳米粉体制备中的开发和应用在拓宽纳米粉体的制备和研究中具有重要的现实意义,也将促进新型纳米材料的应用和发展。

参 考 文 献

- [1] 胡军辉,吴润,黄为 *et al.* 激光技术,2000,24(2):99~101.
- [2] Douglas H L, Christopher M R, Thundat T G. *J Mater Res*, 1999,14(2):359~370.
- [3] Pan Z W, Xie S S, Wang G *et al.* *J Mater Sci*, 1999,34:3047~3052.
- [4] Oyama T, Iimura Y, Takeuchi K *et al.* *J Mater Sci*, 1999,34:439~444.
- [5] 张炳春,李梅,王亚庆 *et al.* 材料研究学报,1998,12(6):663~664.
- [6] 陈志远,梁勇.应用激光,1999,19(4):174~177.
- [7] Daraktchieva, Baleva M, Mateeva E *et al.* *Vacuum*, 2000,58(8):369~373.
- [8] 张滨,刘常,国玉军 *et al.* 中国激光,1999,A26(1):93~96.
- [9] 俞肇元,贺春林,张滨 *et al.* 粉末冶金技术,2001,19(3):162~164.
- [10] 潘正伟,李华伦,张立同. 复合材料学报,1997,14(2):35~39.
- [11] Cauchetier M, Armand X, Herlin N *et al.* *J Mater Sci*, 1999,34:5257~5264.
- [12] William T N, Gokul M, Dale E H *et al.* *J Nanoparticle Res*, 2000,2:141~145.
- [13] Subramanian R, Denney P E, Singh J *et al.* *J Mater Sci*, 1998,33:3471~3477.
- [14] 胡军辉,吴润,夏辉 *et al.* 激光技术,2000,24(6):348~350.
- [15] 王金斌,杨国伟. 高压物理学报,1999,13(2):147~150.
- [16] 王金斌,刘金香,杨国伟 *et al.* 高压物理学报,1998,12(4):303~306.