

文章编号: 1000-324X(2003)01-0233-05

氨解法制备纳米氮化铬粉体

李耀刚, 高 濂

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 以沉淀法制备的纳米 Cr_2O_3 为原料, 采用氨解法在 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 、氮化 $4\sim 8\text{h}$ 制备了纳米氮化铬粉体. 对不同氨解温度、氨解时间合成的 CrN 粉体用 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 等方法进行了表征. 研究了氨解温度、氨解时间对 CrN 粉体性能的影响. 结果表明: 该方法所需设备简单, 氮化温度低, 反应时间短, 产品纯度高. 在 800°C 氮化 8h 可得到粒度为 $40\sim 80\text{nm}$ 的纯立方相 CrN 纳米粉体.

关 键 词: 氨解; 氮化铬; 纳米粉体

中图分类号: TF123 **文献标识码:** A

1 引言

固态氮化物因具有工程应用特性而受到关注. 例如一些过渡金属氮化物强度高、硬度大, 而且具有良好的导热和导电性能. 由于氮化物具有不同的性能, 目前已在封装材料、结构材料和催化剂方面得到应用^[1,2]. 氮化铬具有良好的物理和机械性能, 是比目前应用较广的氮化钛更好的耐磨材料^[3,4]. 氮化铬膜具有硬度高, 附着性好, 颗粒致密, 耐腐蚀等一系列优良性能^[5]. 而且氮化铬是氮化物里唯一具有反铁磁性的材料^[6]. 作为一种新型材料, 氮化铬具有广泛的应用前景.

工业上, 氮化铬通常由氯化铬或氢化铬与氮气加氢气反应, 或铬金属与氨气在约 1000°C 反应制得. 反应的最大缺点是所需时间长 (制备细粉需 $2\sim 3$ 周)^[7]. 近年来, 一些新方法用来制备超细氮化铬^[6~9], 例如高能球磨法、机械活化合成法、苯热法、自蔓延高温合成法. 铬在氮气中高能球磨 $180\sim 300\text{h}$ 可得到纳米氮化铬. 但研磨时间较长, 研磨介质磨损对产品质量有一定的影响, 而且生产效率低. 机械活化合成在室温下通过高能球磨对反应物活化, 在高温下反应合成氮化铬, 较前一种方法有所改善, 但产品中仍含有一定的杂质. 苯热法需要高纯原料, 产品中含有 $<20\%$ 的碳, 需要二次处理. 有机溶剂高温处理潜在的危险性和产率较低, 增加了其工业化生产的难度. 自蔓延高温合成法制得的产品粒度在微米范围内.

本文首次以沉淀法制备的纳米氧化铬为原料, 采用氨解法制备了超细氮化铬粉体. 该法具有下列优点: (1) 可得到高纯度纳米氮化铬粉体; (2) 氮化反应所需温度较低; (3) 所用设备简单; (4) 易大规模生产. 文中对氨解温度、氨解氮化时间对粉体性能的影响进行了系统研究.

收稿日期: 2001-12-06, 收到修改稿日期: 2002-01-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999064506); 上海市科学技术发展基金

作者简介: 李耀刚 (1966-), 男, 博士研究生, 副教授. 通讯联系人: 高 濂, E-mail: liangaoc@online.sh.cn

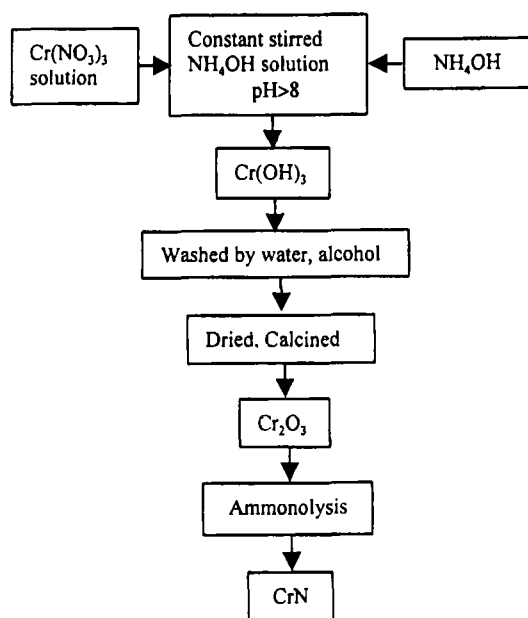


图 1 粉体合成工艺流程

Fig. 1 Flow chart for synthesizing powders by the ammonolysis method

2 实验

2.1 粉体的制备

粉体的制备工艺如图 1 所示. 将适量的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配成 0.1M 的溶液, 在剧烈搅拌下, 逐滴加入到 pH>8 的碱性溶液中, 同时滴加氨水溶液, 保持溶液的 pH=8~9, 产生沉淀. 将沉淀物过滤, 用蒸馏水洗涤, 除去杂质, 再用无水乙醇洗涤二次, 除去沉淀物中的水分, 避免硬团聚的生成, 可以得到分散性良好的无定型氢氧化铬. 将此产物在 100°C 烘干 12h, 在 450°C 下煅烧 2h, 研磨过 200 目筛, 得到纳米氧化铬. 将得到的纳米氧化铬, 放入石英舟中, 装入管式气氛炉, 通入氨气, 氨气流量为 0.5~5L/min, 升温至 800~900°C, 升温速率为 10~25°C/min, 保温 4~8h, 然后, 在流动氨气下, 自然冷却至室温, 得到氮化铬超细粉体.

2.2 粉体的表征

用 D/MAX-2550V 型 X 射线衍射仪 (Cu K α , 40kV, 60mA) 对粉体进行物相分析, 测定粉体的物相组成.

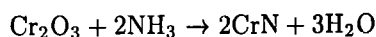
用日本 JEOL 公司制造的 JEM-200CX 分析电镜观察粉体的颗粒形貌和颗粒尺寸.

3 结果和讨论

3.1 氨解温度和氨解时间对粉体物相的影响

图 2 是 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 粉体在 450°C 煅烧 2h 粉体的 X 射线衍射图. 与 JCPDS 卡片 38-1479 中 Cr_2O_3 的衍射峰完全一致, 说明该条件下煅烧可以得到 Cr_2O_3 粉体. TEM 观察表明平均粒径为 30nm.

图 3 是 800°C 氨解不同时间所得粉体的 X 射线衍射图. 图 3(a) 与图 2 相比, 800°C 氨解 6h 合成粉体的图谱中, 出现三个新的衍射峰, 与 JCPDS 卡片 11-65 中立方 CrN 的衍射峰完全一致, 说明此条件下有 Cr_2O_3 被氮化成 CrN , 但仍有未被氮化的 Cr_2O_3 存在. (b) 为 800°C 氮化 8h 粉体的谱图, 可以看出, Cr_2O_3 的衍射峰消失, 该条件下可合成 X 射线衍射纯 CrN 粉体. 与文献 [7] 相比反应温度降低了 100°C 以上, 与文献 [6] 报道的 180~300h 及文献 [5] 报道的 2~3 周相比, 反应时间大大缩短. 这主要是由于一方面纳米氧化铬比表面积大, 反应活性高; 另一方面氨解 Cr_2O_3 制备 CrN 的反应为:



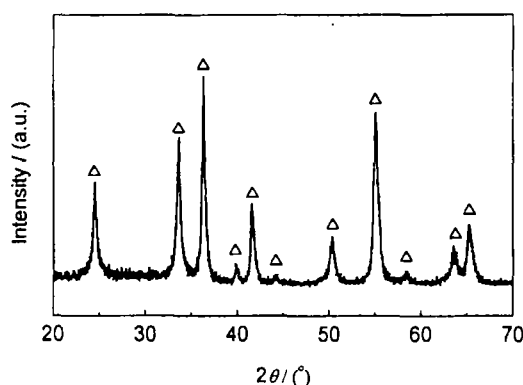
图 2 氨解前 Cr_2O_3 粉体的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of the Cr_2O_3 powder before ammonolysis

氮分子具有很高的稳定性, 氮气的反应活性比氮气高, 更适合于氮氧化物制备氮化物. Cr_2O_3 中正三价 Cr 与 NH_3 中负三价 N 结合生成 CrN, 比 Cr 金属与 NH_3 或 N_2 更利于反应.

图 4 是 900°C 氨解不同时间合成粉体的 X 射线衍射图. 由 (a) 可以看出: 900°C 氨解 4h 合成的粉体还存在 Cr_2O_3 衍射峰, 比较图 3(a) 与图 4(a) 中 Cr_2O_3 衍射峰与 CrN 衍射峰的相对强度, 可以看出: 900°C 氨解 4h 合成粉体的氮化率比 800°C 氨解 6h 的低. 图 4(b)、(c) 分别为氨解 6h、8h 的图谱, 可以看出: Cr_2O_3 的衍射峰消失, 说明 900°C 氨解 6h 可合成 X 射线衍射纯 CrN 粉体. 图 4(c) 的衍射峰比图 4(b) 的更强, 说明氨解时间越长, 粉体粒径越大, 结晶程度越高. 这与 TEM 分析结果完全一致.

传统的碳热还原法制备氮化物, 首先是碳在一定的温度下将氧化物还原为金属, 然后金属与通入的氮气在更高的温度下反应生产氮化物. 其缺点是反应温度高, 产品粒度大, 需二次除碳工艺, 制备成本高. 采用 N_2 与 H_2 的混合物与采用 NH_3 作为氮化剂相比, 相同条件下, 不能与氧化物反应生成氮化物^[10]. 氨解法制备氮化物粉体, 氨气与氧化物直接反应生成氮化物, 可降低反应温度, 产品粒度小, 纯度高. 需要指出的是, 反应过程中, 部分氨气会分解成氮气和氢气, 这一方面有利于带走反应产生的水, 另一方面不利于氨解反应. 随着温度的升高, 氨气分解率增大, 应同时增大氨气通入量, 及时带走气氛炉中的 N_2 、 H_2 及 H_2O , 更利于氨解反应的进行.

综上所述, 氨解 Cr_2O_3 制备 CrN 是一个气固反应过程, 从反应动力学角度来看, 需要

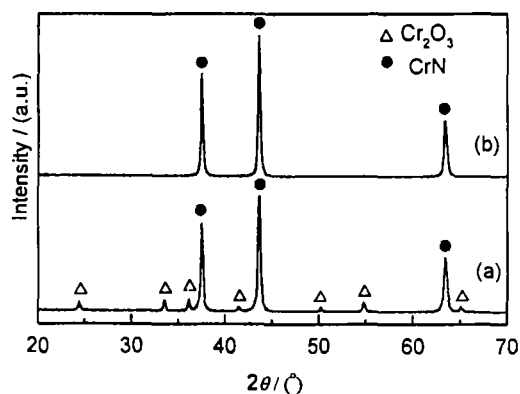
图 3 800°C 氨解不同时间所得粉体的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of the powders synthesized at 800°C ammonolysis for different time

(a) 6h; (b) 8h

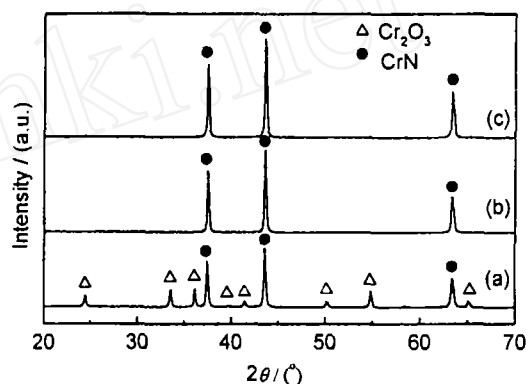
图 4 900°C 氨解不同时间合成粉体的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of powders synthesized at 900°C ammonolysis for different time

(a) 4h; (b) 6h; (c) 8h

一定的反应温度和反应时间. 温度较低, 反应速度较慢, 提高温度会加快反应速度, 但同时又会使晶粒长大. 时间较短, 氮化不完全, 延长时间也会导致晶粒长大. 所以, 氨解温度和氨解时间是影响氮化率和 CrN 粉体粒度的两个重要因素, 合理选择这两个参数, 在保证完全氮化的前提下, 可得到纳米 CrN 粉体.

3.2 CrN 粉体的 TEM 观察

图 5 是不同氨解条件下合成 CrN 粉体的透射电镜照片. 由图 5(a) 可以看出: 800°C 氨解 8h 可合成颗粒状 CrN 纳米粉体, 其粒径在 40~80nm 范围. 由图 5(b) 可以看出: 900°C 氨解 8h 可合成颗粒尺寸在 80~100nm 的 CrN 粉体, 随着温度的提高, CrN 晶粒长大.

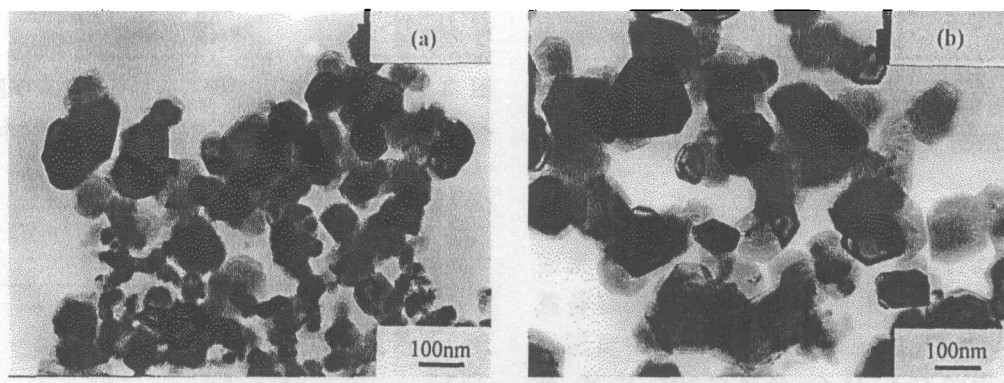


图 5 不同氨解条件下合成氮化铬粉体的 TEM 图

Fig. 5 TEM micrographs of CrN powders synthesized at different ammonolysis conditions

(a) 800°C for 8h; (b) 900°C for 8h

4 结论

1. 以纳米氧化铬为原料, 采用氨解法在 800°C 氮化 8h 可以合成 X 射线衍射纯立方相 CrN 超细粉体. 与其它方法相比, 反应温度降低, 反应时间大大缩短, 产品纯度高.

2. 氨解温度和氨解时间是影响 CrN 粉体性能的两个重要因素, 提高氮化温度、延长氮化时间有利于 CrN 的形成, 但又会导致晶粒长大. 800°C 氨解 8h 可以合成粒径在 40~80nm 的 CrN 纳米粉体.

致谢: 本所阮美玲老师、史为在透射电镜测试方面提供了帮助, 作者在此表示感谢.

参考文献

- [1] Disalvo F J. *Science*, 1990, 247: 649-655.
- [2] Volpe L, Boudart M J. *Solid State Chem.*, 1985, 59: 332-347
- [3] Navinsek B, Panjan P, Cvelbar A. *Surf. Coat. Technol.*, 1995, 74/75(1-3): 155-161.
- [4] Herr W, Mattes B, Broxzeit E, et al. *Surf. Coat. Technol.*, 1993, 60(1-3): 428-433.
- [5] Lai F D, Wu J K. *Surf. Coat. Technol.*, 1996, 88(1-3): 183-189.
- [6] Qian X F, Zhang X M, Wang C, et al. *Mater. Res. Bull.*, 1999, 34: 433-436.
- [7] Ren R M, Yang Z G, Shaw Leon L. *Nanestruct Mater.*, 1999, 11(1): 25-35.
- [8] Calka A, Williams J S. *Mater Sci. Forum.*, 1992, 88-90: 787-794.

- [9] Yoshihiko Takano, Masahiro Hachiya, Masaru Yoshinaka, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(2): 448-450.
- [10] Roger Marchand, Yves Laurent, Jean Guyader, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1991, **8**: 197-213.

Synthesis of Nanosized CrN Powder by the Ammonolysis Method

LI Yao-Gang, GAO Lian

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramic, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The nanosized chromium oxide powders were synthesized by the precipitation method. Then they were nitrided by NH_3 at $800\sim 900^\circ\text{C}$ for $4\sim 8\text{h}$, and $40\sim 80\text{nm}$ chromium nitride powders obtained. X-ray powder diffraction and TEM were adopted for the characterization of the powders obtained under different ammonolysis conditions. The influences of the ammonolysis temperature and the holding time on the powder properties were investigated. The results show that this process for preparing CrN powders possesses many advantages such as time saving, temperature lowering, and simpler equipment needed.

Key words ammonolysis; chromium nitride; nanocrystalline powders