



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103874538 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201280043459. 9

代理人 王旭

(22) 申请日 2012. 06. 15

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2011/05035 2011. 07. 08 ZA

B01J 13/02 (2006. 01)

C01B 21/068 (2006. 01)

C01B 31/02 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 06

B82Y 30/00 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/053023 2012. 06. 15

C01B 31/36 (2006. 01)

C01B 33/02 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/008112 EN 2013. 01. 17

G22C 27/04 (2006. 01)

(71) 申请人 PST 传感器 (私人) 有限公司

地址 南非开普敦

(72) 发明人 大卫·托马斯·布里顿

曼弗雷德·鲁道夫·斯克里巴

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

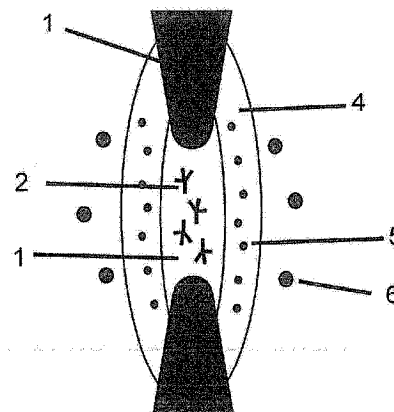
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

通过产生电火花制备纳米粒子的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种通过一种以上前体流体的合成制备在1nm至1000nm大小范围内的纳米粒子的方法,所述方法包括提供包含至少一种前体流体的流体介质和在所述流体介质内产生电火花以导致所述至少一种前体流体在相对热的等离子体区中的热解,以制备至少一种自由基物种。通过在所述等离子体区周围的较冷的反应区中的所述流体介质中成核以形成纳米粒子,此处所述自由基物种在构成所述纳米粒子的物质的合成中起反应物或催化剂的作用。通过具有在0.01Hz至1kHz之间的频率和0.01J和10J之间的总能量的放电产生所述火花。所述纳米粒子可以包含硅,或硅的化合物或合金,并且典型地可用于电子和电学用途中。



1. 一种通过一种以上前体流体的合成制备在 1nm 至 1000nm 大小范围内的纳米粒子的方法,所述方法包括提供包含至少一种前体流体的流体介质和在所述流体介质内产生电火花以导致所述至少一种前体流体在相对热的等离子体区中的热解,以制备至少一种自由基物种,并通过在所述等离子体区周围的较冷的反应区中的所述流体介质中成核以形成纳米粒子,其中,所述至少一种自由基物种在构成所述纳米粒子的物质的合成中起反应物或催化剂的作用。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述火花通过具有 0.01Hz 至 1kHz 之间的频率的放电产生。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述火花通过具有 1Hz 至 100Hz 之间的频率的放电产生。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其中,所述火花具有 0.01J 至 10J 之间的总能量。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,所述火花具有 0.1 至 1J 之间的总能量。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法,其中,所述前体流体包含至少一种处于气体形式的前体物质。

7. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法,其中,所述前体流体包含至少一种处于液体形式的前体物质,所述液体为纯的不导电液体或其他物质在合适的溶剂中的不导电的溶液。

8. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法,其中,所述前体流体包含至少一种前体物质,所述前体物质平常为固体或液体,并且作为由在载气中的粒子或液滴构成的气溶胶被引入所述火花中。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法,其中远离所述火花的区域的纳米粒子的快速凝聚导致球形纳米粒子的形成。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述球形纳米粒子为单晶。

11. 根据权利要求 9 或权利要求 10 所述的方法,其中,所述纳米粒子形成紧密的球形或椭球形簇。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法,其中,纳米粒子团聚以形成链、支化的簇、或网络。

13. 根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的方法,其中,纳米粒子在预先存在的纳米粒子周围成核,以制备具有核-壳结构的二元纳米粒子。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,所述纳米粒子在被注入围绕所述火花的介质的较冷区域中的预先存在的纳米粒子周围成核,以形成具有核-壳结构的二元纳米粒子。

15. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的方法,其中,在距所述火花不同距离处引入不同的前体物质,以允许具有组成梯度或核-壳结构的异质粒子的成核。

16. 根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的方法,其中,所述纳米粒子包含硅。

17. 根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的方法,其中,所述纳米粒子包含硅的化合物,所述硅的化合物包括二氧化硅、碳化硅、或氮化硅。

18. 根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的方法,其中,所述纳米粒子包含硅的合金,所述硅的合金包括被硼、磷、或砷掺杂的硅,以及硅-碳和硅-锆合金。

19. 根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的方法,其中,所述纳米粒子包含聚合物。

20. 根据权利要求 1 至 19 中任一项所述的方法,其中,所述纳米粒子包含无机半导体物质并且具有非绝缘表面,通常用于电子和电学用途,且具体用于需要半导体性质的那些用途。

## 通过产生电火花制备纳米粒子的方法

### 背景技术

[0001] 本发明涉及一种通过化学气相合成 (CVS) 制备纳米粒子的方法, 所述化学气相合成包括至少一种分子前体物种的热解。

[0002] 粒子制备的 CVS 方法基于至少一种前体气体的热解。为了本说明书的目的, 热解是指热辅助的分子的裂化 (尽管其他运动学上的碰撞过程也可以发生) 成为自由基, 如原子和离子。化学气相合成是指由在热解期间制备的反应性物种或通过它们与未反应的气体的分子的相互作用组装成较大的单元如分子、原子簇、纳米粒子和甚至微米尺度的粒子的全部过程。此相互作用可以是直接的化学反应或通过催化活性促进化学反应。

[0003] 在这些过程中, 将低浓度的其他气体包含在内可能导致将掺杂剂原子包含在纳米粒子内或合金的形成。本领域技术人员已知的由气相制备纳米粒子的过程包括激光热解、热壁反应器合成和等离子体热解。通过这样的方法合成的纳米粒子由于其作为荧光体的用途, 在印刷电子学中的用途, 在摩擦学、磁流体和电流变液中的用途, 和在纳米复合材料中的用途而具有工业意义, 并且在先进科学研究中有广泛应用。

### 发明内容

[0004] 根据本发明, 提供了一种通过一种以上前体流体的合成而制备纳米粒子的方法, 其中, 至少一种这样的前体经历由电火花引发的热解或裂化以制备一种以上自由基物种。自由基物种在组成通过在流体介质中成核而形成的纳米粒子的物质的合成中起反应物或催化剂的作用。在优选的实施方案中, 流体构成低压气体环境, 但在绝缘液体中也可能导致产生这样的火花。在后一种情况中, 液体自身可以形成前体物质或其可以包含含有前体物质的溶液。备选地, 在气体环境中, 可以将液体或固体前体物质作为在载气流中的粒子或液滴的气溶胶引入火花区域中。此载气可以自身包含前体物质或可以为惰性的并且不参与任何化学过程。类似地, 可以将惰性气体添加至前体气体作为稀释剂。

[0005] 更具体地, 根据本发明, 提供了一种通过一种以上前体流体的合成制备在 1nm 至 1000nm 大小范围内的纳米粒子的方法, 所述方法包括提供包含至少一种前体流体的流体介质和在所述流体介质内产生电火花以导致所述至少一种前体流体在相对热的等离子体区中的热解, 以制备至少一种自由基物种, 并通过在所述等离子体区周围的较冷的反应区中的所述流体介质中成核以形成纳米粒子, 其中, 所述至少一种自由基物种在构成所述纳米粒子的物质的合成中起反应物或催化剂的作用。

[0006] 形成所述火花的放电可以具有 0.01Hz 和 1kHz 之间的频率, 优选地具有 1Hz 和 100Hz 之间的频率。

[0007] 火花可以具有在 0.01J 和 10J 之间且优选地在 0.1 和 1J 之间的总能量。

[0008] 前体物质可以全部处于气体形式。

[0009] 备选地, 前体物质中的至少一种可以处于液体形式, 所述液体为纯的不导电液体或其他物质在合适的溶剂中的不导电的溶液。

[0010] 此外, 备选地, 前体物质中的至少一种可以平常为固体或液体, 并且作为由在载气

中的粒子或液滴构成的气溶胶被引入火花中。

[0011] 在所述方法的优选的实施方案中,远离火花的区域的纳米粒子的快速凝聚导致球形纳米粒子的形成。

[0012] 所述球形纳米粒子可以为单晶。

[0013] 所述纳米粒子可以形成紧密的球形或椭球形簇。

[0014] 所述纳米粒子可以聚集以形成链、支化的簇、或网络。

[0015] 所述纳米粒子可以在预先存在的纳米粒子周围成核,以制备具有核-壳结构的二元纳米粒子。

[0016] 特别地,纳米粒子可以在被注入围绕火花的介质的较冷区域中的预先存在的纳米粒子周围成核,以形成具有核-壳结构的二元纳米粒子。

[0017] 可以在距火花不同距离处引入不同的前体物质,允许具有组成梯度或核-壳结构的异质粒子的成核,其可以包含多个壳。

[0018] 纳米粒子可以包含硅。

[0019] 纳米粒子可以包含硅的化合物,包括二氧化硅、碳化硅、或氮化硅。

[0020] 纳米粒子可以包含硅的合金,包括被硼、磷、或砷掺杂的硅,以及硅-碳和硅-锗合金。

[0021] 纳米粒子可以包含聚合物。

[0022] 通过本发明的方法制备的纳米粒子包含无机半导体物质,并且具有非绝缘表面,通常用于电子和电学用途,特别用于需要半导体性质的那些用途。

#### 附图说明

[0023] 图 1 为显示通过使用在图 1 的反应仓室中的两个电极之间产生的电火花而形成的纳米粒子的制备的示意图;

[0024] 图 2 为由根据本发明的方法制备的硅纳米粒子获得的透射电子显微镜 (TEM) 图像;

[0025] 图 3 为根据本发明的方法制备的硅纳米粒子的体积分布的柱状图。

[0026] 图 4 为根据本发明的方法制备的硅纳米粒子的高放大率 TEM 图像;

[0027] 图 5 为压缩的通过本发明的方法制备的硅纳米粉末的电阻率的图;且

#### 具体实施方式

[0028] 在此发明中,使用放电或火花实施一种以上前体气体的热解,特别用于通过化学气相合成制备稳定的纳米粒子,包括至少一种分子前体物种的热解和周围的气相环境中的纳米粒子的成核。其特别关系到无机半导体物质的纳米粒子的合成,所述无机半导体物质具有非绝缘表面,通常用于电子和电学用途,且具体用于要求半导体性质的那些用途。

[0029] 先前的公知的实验研究了使用高能火花促进由简单的前体气体合成复杂的有机分子。具体地,由预期存在于年轻的地球的大气中的包括甲烷、氧和氨的气体混合物制备化合物如氨基酸。火花热解方法依靠前体气体通过火花等离子体中的电子和离子的电激发的解离或裂化。所述过程与具有短暂加热和快速冷却循环的脉冲激光热解方法具有类似性,但激发方法及周围的气体中等离子体的空间范围和相关的温度廓线均显著不同。类似地,

此处描述的方法与如 W02010 / 027959、US2006 / 0051505、和 US2006 / 269690 中所述的使用电子激发的射频耦合但有效激发整个气体气氛的等离子体增强化学气相合成方法具有表面上的类似性。

[0030] 类似于此处描述的方法但不包括关键的热解步骤的方法为：如 W02003 / 022739 或 JP2010 / 095422 所述的公知的通过两个分开的电极之间的连续的电弧制备纳米粒子，所述电极中至少一个由构成纳米粒子的物质制成。来自所述电极之一或两者的物质蒸发到电弧等离子体中，通过在周围的介质中成核而导致纳米粒子的形成。对此方法的已知更改包括将电极物质蒸发到反应性环境例如空气或氧中，以制备氧化物纳米粒子。

[0031] 图 1 示意性地显示了在化学气相合成期间发生的过程。当在两个电极 (1) 之间产生电弧放电时，自由基物种 (2) 通过一种以上前体在火花 (3) 的相对热的等离子体核心中的热解产生。在火花的等离子体核心的周围的较冷的反应区域 (4) 中，生成的自由基物种中的一种或多种经历相互作用，以形成包含想要的纳米粒子的物种 (5)。自由基物种之间的相互作用或自由基和未反应的物种之间的相互作用可以简单地形成一种达到化学合成的途径，或者，至少一种这样的自由基可以起到促进任何其他存在的物种之间的反应的催化剂的作用。更特别地，这样的催化反应应当包括一种以上未裂化的前体物种。

[0032] 最终产物的局部过饱和导致在周围介质中纳米粒子 (6) 的成核和生长。因此，粒子的大小、形态和内部结构主要被五个因素控制：周围介质的压力和温度、以及火花的长度、能量和持续时间。可以将纳米粒子制备在 1nm 至 1000nm 大小范围内，但优选在 5nm 至 200nm 范围内，且更优选在 20nm 至 70nm 范围内。

[0033] 在此发明中，在火花中形成具有小空间范围的等离子体。因此裂化过程与那些在等离子体增强化学气相合成中发生的裂化过程类似，其中其他运动碰撞过程可以在前体分子的裂化中起作用以形成自由基物种。与等离子体增强化学气相合成的另一个表面上的类似性为等离子体的电激发，该等离子体的电激发在本发明中是不同的，在本发明中，其为直接耦合的并且仅仅激发直接位于两个电极之间的介质的有限的区域，而非如现有技术中使用的利用射频耦合的方法中的整个气体气氛。

[0034] 因此，在本发明中，与在等离子体增强化学气相合成中相比，流体介质含有较冷的区域，使得粒子可以以较快的速率形成和冷却，从而限制构成粒子的原子或分子的生长和重新排列。因此，所述方法更好地适于制备可以为非晶态、多晶或单晶的小的球形粒子。通过对周围的物质的物理参数（例如对于气相合成，为流量、压力、仓室温度和骤冷或稀释气体的存在）的控制，可以控制结晶度，并可以获得处于期望的大小范围内的单晶粒子。

[0035] 与在等离子体增强化学气相合成中不同，在在此处公开的方法中，火花和相关的等离子体为寿命短暂的，并且因此等离子体的时间廓线与具有短暂加热和较长冷却循环的脉冲激光热解具有一些类似性。然而，本方法不仅激发方法显著不同，而且等离子体的空间范围也显著不同，并且由此在周围介质中的温度廓线也显著不同。更特别地，在本发明中，火花没有显著地加热周围的介质。

[0036] 周围的介质中的温度和压力的变化可以用于改变粒子的成核和凝聚速率，允许更大的结构的形成。尤其是，粒子可以原位融合以形成紧密的球形或椭球形的簇、链、支化的簇或复杂的树状网络。在升高的温度下，如果允许纳米粒子在基底上撞击，所述方法可以适于紧密的层和涂层的沉积。

[0037] 本发明可以用于制备大多数其前体可以以气相或液相或作为气溶胶引入火花中的物质的纳米粒子。在气溶胶中,载气可以为惰性的或由前体物质之一构成。因此,本发明包括所有已知在化学气相沉积(CVD)过程中沉积为薄膜的材料例如半导体、金属和陶瓷的纳米粒子的制造。以与最常见的化学气相沉积过程类似的方式,掺杂和合金化可以通过在将混合物进料到仓室中之前将前体和掺杂剂混合而实现,或通过将它们分别地注入火花区域而实现。类似地,其他相的引入,例如对于具有核壳结构的二元粒子的制备,可以通过将气溶胶注入到围绕火花的成核区域中而完成。

[0038] 公开的方法尤其适于制备包含以下各项的纳米粒子:硅;它的化合物如二氧化硅、氮化硅和碳化硅;及其合金,其中包括被硼掺杂的和被磷掺杂的硅,以及硅-碳和硅-锗合金。

[0039] 聚合物和其他有机纳米粒子,以及碳相例如纳米管和巴克明斯特-富勒烯分子,可以在与如 Gleeson 等在 W02007145657 中所述的在引发的化学气相沉积中的热灯丝处发生的过程类似的过程中,通过使用火花热解催化自由基的前体而制备。特别相关的是如 W09742356 中所公开的碳氟化合物,和聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA),其可以如上所公开的在预先存在的金属和陶瓷纳米粒子的核周围成核。

[0040] 在本发明的优选的实施方案中,通过在两个电极之间施用高电压而在反应仓室内部的气体环境中产生火花。反应仓室的大小可以变化,并且可以由不锈钢或玻璃或任何其他适合的材料构成,并通过 O 形环等对大气密封,防止空气进入仓室中。反应仓室充有被引入反应仓室的前体气体,且其流量和压力可以被调节。根据本发明,通过火花热解制备的纳米粒子的形态、结构、结晶度和大小可以被火花间隙距离、火花的能量、反应仓室内部的压力、前体气体的组成和流量的变化影响。

[0041] 电极可以由任何导体材料构成,但优选具有高熔点和耐腐蚀性的难熔金属。根据经验,已证明钨丝为出色的电极材料。仅当满足用于仓室中的气体的离子化的条件时才产生火花。所述条件由压力、电压和火花距离确定。因此,对于固定的火花间隙,火花间隙上的电压必须足够高,以在特定的压力下引发火花。仓室内部的火花位置以及仓室大小也可以变化,以影响纳米粒子的粒径和团聚。纳米粒子的成核速率可以进一步通过由冷却或加热控制仓室的温度来调节。

[0042] 可以通过仓室上相同或不同部位处的单个入口或多个入口将一种或多种前体气体引入反应仓室中,允许前体和反应性物种的空间变化分布。作为实例,一种或多种气体可以在仓室内部放射状地分布,促进在组成上具有梯度或具有核-壳结构的纳米粒子的生长,当不同的物种在距火花不同的距离处成核时,有具有多个壳的可能性。

[0043] 实施例:掺杂的硅纳米粒子的制备

[0044] 为了更完全地说明本发明的方法,使用 p-型硅纳米粒子的制备作为一个实例。前体气体为用 0.1 体积%二硼烷( $B_2H_6$ )稀释的纯单硅烷( $SiH_4$ ),其以 50sccm 的流量被递送至反应仓室,并保持在 80 毫巴的压力下。可以通过将二硼烷的浓度由约 1ppm 改变为超过 10 体积%而控制生成的纳米粒子中的掺杂水平。可以通过将其他任何已知的掺杂剂的各自的已知的前体包括在内而将它们添加至纳米粒子。作为特别的实例,通过添加磷或二磷而实现用磷的 n-型掺杂,而通过添加砷实现用砷的 n-型掺杂。

[0045] 可以使用其他已知的硅前体如二硅烷和卤代硅烷例如氯硅烷或氟硅烷。可以使用

惰性稀释剂气体例如氩或氦。如硅膜的化学气相沉积中公知的，用氢稀释前体气体也会导致纳米粒子的制备，但对于获得稳定的表面而言是不推荐的。可以通过分别使用氧和氮之一或两者作为稀释剂气体，制备包含氧化物、氮化物和氧氮化物的粒子或具有包括这样的材料的表面层的粒子。

[0046] 类似地，包含硅与其他元素的合金或化合物的粒子可以通过将对于这些物质的化学气相沉积的从业者而言已知的前体包括在内而合成。此列表是广泛的，并且不应被限于以下实例。例如，为合成碳化硅或硅-碳合金的纳米粒子，可以通过添加甲烷，短链烷如乙烷、丙烷或丁烷，或烯如乙烷或丙烯作为第二前体气体，或芳香化合物或其他喷雾形式的高级烃，而将碳包括在内。类似地，可以通过添加相应的锆烷或用相应的锆烷代替硅烷而制备包含硅-锆合金或元素锆的纳米粒子。

[0047] 将用于生成火花的高压电源保持在自由运行模式，电容跨火花间隙重复地充电和放电。在此布置中，火花放电的平均频率及其能量取决于击穿电压，而击穿电压取决于火花间隙的大小和反应仓室内部的压力。在本实例中，火花频率为 9.5Hz 且区域中的火花能量为 0.6J。

[0048] 在备选的过程中，可以使用限定在低于 1kHz 且理想地高于 0.01Hz 的频率的经调制的高压脉冲，例如但不限于正方形、三角形、正弦或半波整流的波形。最优选地，火花频率应当在 1Hz 至 100Hz 之间，每个火花的总能量在 0.01 至 10J 之间，且最优选地在 0.1 至 1J 的范围内。

[0049] 根据本发明的上述实施例制备的硅纳米粒子示于图 2 的 TEM 图中。硅纳米粒子为球形的，平均粒径在 20 至 40nm 之间，如图 3 的粒径分布柱状图中所示。此柱状图表示在 40 毫巴下制备的固有的硅纳米粒子。

[0050] 根据本发明的方法，在 80 毫巴和 0.1% 二硼烷的存在下制备的硅纳米粒子为单晶。这在图 4 中的 TEM 图像中通过在整个粒子上可见的晶格结构揭示。其显示了晶体结构如何完全地延伸至粒子的外部原子层。

[0051] 纳米粒子的大小和结晶度两者均可以通过改变反应仓室中的火花能量、压力和气体的流量而控制成核区中的成核速率和温度来改变。快速成核导致形成球形粒子，在高压下将导致多晶或非晶态的内部结构。在较高的流量下，粒子将更小并且更少团聚。因此，控制气流和反应参数也可以允许包含纳米粒子的大的结构例如粒子的紧密的球形或椭圆形簇、支化的树状簇和大网络的合成。

[0052] 随着二硼烷前体气体浓度的增加，由电阻率的减少确认了硅纳米粒子被硼的掺杂。通过在两个导电棒之间将被测量的参比硅纳米粉末和相同量的通过本发明的方法制备的纳米粉末压缩至相同的密度，测量根据本发明的方法制备的粒子的电阻率。在 80 毫巴和 0.01%、0.1% 和 1% 浓度二硼烷的条件下按照本发明制备的硅纳米粒子的电阻率示于图 5 中。电阻率随着二硼烷浓度增加的降低表明根据本发明制备的硅纳米粒子中的掺杂浓度的增加。



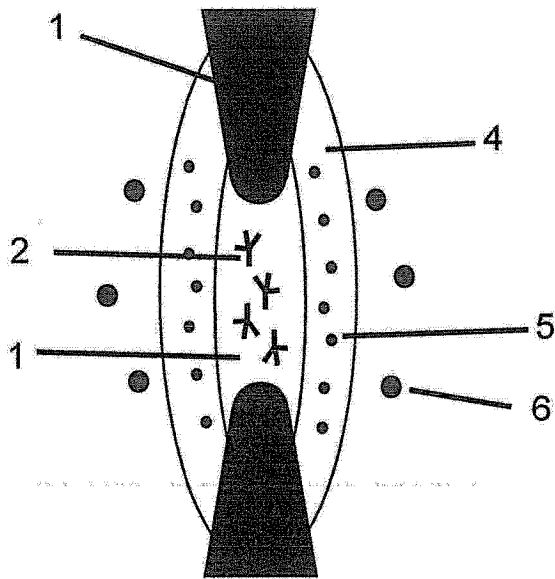


图 1

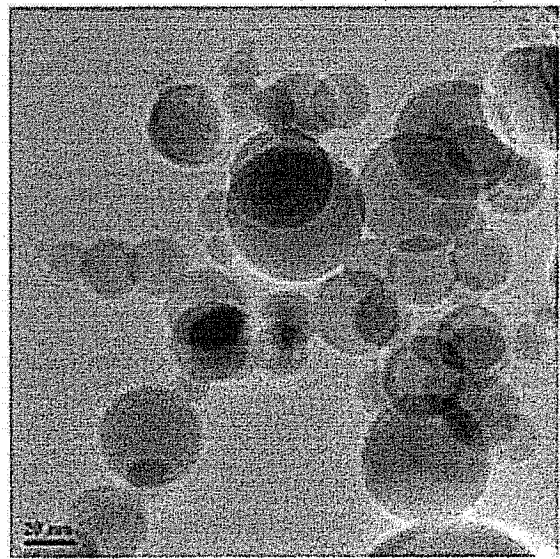


图 2

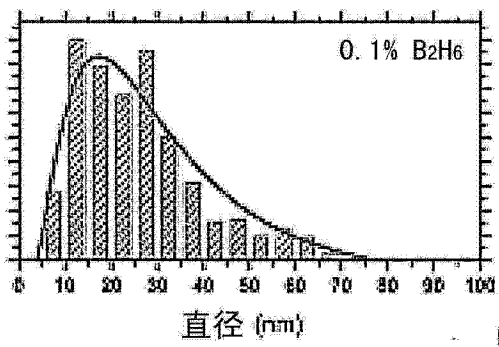


图 3

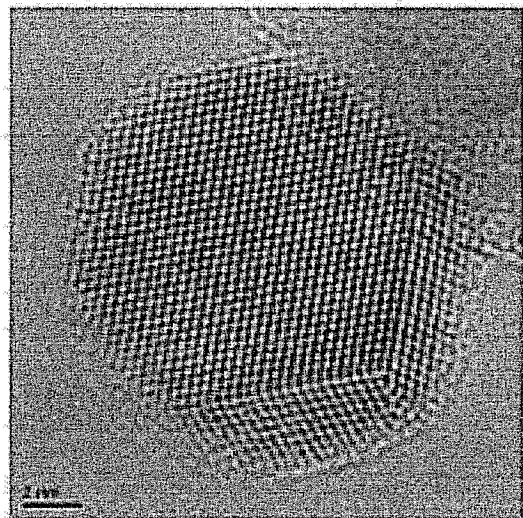


图 4

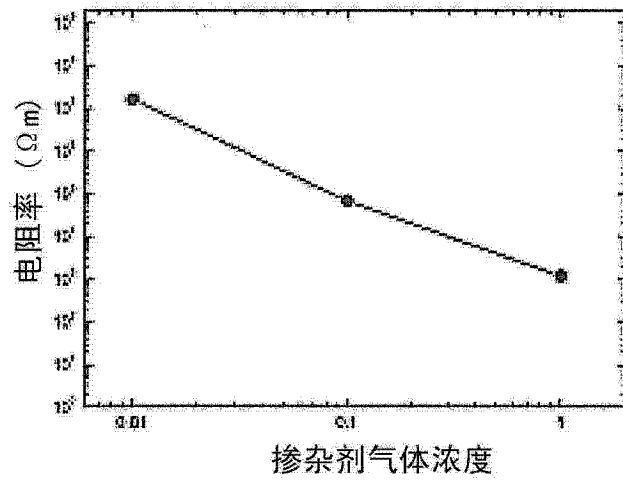


图 5