



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108069408 A

(43)申请公布日 2018.05.25

(21)申请号 201711465053.0

(22)申请日 2017.12.28

(71)申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路422号

(72)发明人 方晓亮 欧道辉 郑南峰

(74)专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51)Int.Cl.

C01B 21/064(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种二维氮化硼纳米片的制备方法

(57)摘要

一种二维氮化硼纳米片的制备方法,涉及氮化硼纳米片。以块状六方氮化硼为原料,按照氮化硼原料与受热后能完全分解成气体的固态插层剂的质量比1:(5~50),将氮化硼原料与插层剂预混合均匀后,得混合物;将预混合后的混合物放入球磨罐中,按照球料比(6~80):1加入大小不一的球磨珠,且控制总装料量为球磨罐容积的1/3~2/3,以100~400r/min的转速搅拌球磨2~12h,通过球磨使氮化硼原料产生边缘缺陷然后插层剂嵌入氮化硼中实现插层,得到插层剂物理插层氮化硼混合物,呈均匀的白色固态混合物;将得到的白色固态混合物升温,得到固态二维氮化硼纳米片粉末;或将分散在异丙醇中即得到二维氮化硼纳米片分散液。

1. 一种二维氮化硼纳米片的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 以块状六方氮化硼为原料,按照氮化硼原料与受热后能完全分解成气体的固态插层剂的质量比1:(5~50),将氮化硼原料与插层剂预混合均匀后,得混合物;

2) 将步骤1)中预混合后的混合物放入球磨罐中,按照球料比(6~80):1加入大小不一的球磨珠,且控制总装料量为球磨罐容积的 $1/3 \sim 2/3$,以 $100 \sim 400 \text{r/min}$ 的转速搅拌球磨2~12h,通过球磨使氮化硼原料产生边缘缺陷然后插层剂嵌入氮化硼中实现插层,得到插层剂物理插层氮化硼混合物,呈均匀的白色固态混合物;

3) 将步骤2)中得到的白色固态混合物升温,得到固态二维氮化硼纳米片粉末;或将分散在异丙醇中即得到二维氮化硼纳米片分散液。

2. 如权利要求1所述一种二维氮化硼纳米片的制备方法,其特征在于在步骤1)中,所述块状氮化硼采用六方氮化硼,片径为 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求1所述一种二维氮化硼纳米片的制备方法,其特征在于在步骤1)中,所述插层剂选自碳酸氢铵、碳酸铵、尿素、草酸、草酸铵、草酸氢铵中的至少一种。

4. 如权利要求1所述一种二维氮化硼纳米片的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述球磨采用的设备为搅拌式球磨机或行星式球磨机。

5. 如权利要求1所述一种二维氮化硼纳米片的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述球磨珠采用不锈钢球、氧化锆球、氧化铝球玛瑙球、氮化硅球中的一种。

6. 如权利要求5所述一种二维氮化硼纳米片的制备方法,其特征在于所述球磨珠为氧化锆球和玛瑙球。

7. 如权利要求1所述一种二维氮化硼纳米片的制备方法,其特征在于在步骤2)中,所述球磨罐采用不锈钢罐、聚四氟罐中的一种。

8. 如权利要求1所述一种二维氮化硼纳米片的制备方法,其特征在于在步骤3)中,所述升温是在马弗炉或微波设备中升温,所述升温将马弗炉预先升温到 600°C 或微波设备升温到 600°C 后保温5~60min。

9. 如权利要求1所述一种二维氮化硼纳米片的制备方法,其特征在于在步骤3)中,所述升温的温度为 $400 \sim 700^\circ\text{C}$,升温的时间为5~120min。

一种二维氮化硼纳米片的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氮化硼纳米片,尤其是涉及利用受热后能完全分解成气体的固态插层剂的二维氮化硼纳米片的制备方法。

背景技术

[0002] 自2004年英国曼彻斯特大学教授Geim等采用胶带剥离法首次从石墨中剥离出石墨烯以来,二维材料的结构、性质及潜在的应用,越来越引起研究人员的广泛关注。六方氮化硼(h-BN),俗称“白石墨”,对应的二维氮化硼纳米片则被称为“白色石墨烯”。相比于石墨烯,二维氮化硼纳米片具有高的热导、高强度的力学性能、更高的热与化学稳定性、绝缘性(5.5eV宽带半导体)、深紫外发光性能等众多优异的物理化学性质。这些独特性质赋予二维氮化硼纳米片不同于石墨烯的性能和应用。但是由于合成工艺的限制,二维氮化硼纳米片未能像石墨烯那样得到广泛而深入的研究。其本质原因在于六方氮化硼晶体层与层之间不仅存在范德华力而且还存在较强的离子键作用,这也使得二维氮化硼纳米片的制备远难于石墨烯的制备。

[0003] 现有的二维氮化硼纳米片的制备方法主要包括机械剥离法(J.Mater.Chem., 2011, 21, 11862-11866)、气相沉积法(J.Am.Chem.Soc. 2013, 135, 6758-6761)和液相剥离法(Adv.Mater. 2009, 21, 2889-2893)等。机械剥离法又包括微机械剥离法和球磨法,微机械剥离法可控性较差,制得的二维氮化硼纳米片尺寸较小且存在很大的不确定性,同时效率低,不适合大规模生产。为了克服这一缺点,通过CVD可以成功制备大面积的二维氮化硼纳米片,但是CVD处理条件苛刻,操作过程比较复杂,能量消耗大且不适合大规模生产。球磨法作为机械剥离法的另一种方法,在工业和实验室都被广泛应用。利用机械球磨法直接从廉价的六方氮化硼剥离制备单层或多层二维氮化硼纳米片,不仅原料易得,设备简单而且机械球磨法一直以来都以其高效率,低成本而备受人们青睐。因此,在现有的众多方法中,机械球磨剥离法被认为是大量快速制备二维氮化硼纳米片最有效的途径。近来,一种气相剥离二维材料的新方法被提出来,该方法采用无毒液氮气化方法宏量剥离制备二维少层纳米材料,提出了气相剥离二维材料的新思路。该法将六方氮化硼高温加热膨胀,再快速浸入低温液氮中,液氮渗入六方氮化硼层间并发生气化,进而剥离h-BN,通过多次重复,得到少层类石墨烯二维氮化硼纳米片。但是该法具有一定的危险性:高温物体快速浸入液氮,容易产生大量气体。此外,该法得到的二维氮化硼纳米片尺寸过小。

[0004] 在机械球磨法中,利用氢氧化钠或者氢氧化钠和氢氧化钾混合物作为介质对六方氮化硼进行湿法球磨是现有制备二维氮化硼纳米片的一种常用方法(Nano Lett. 2015, 15, 1238-1244),然而由于强碱与氮化硼的反应较强,且对氮化硼的结构破坏较大,因此所得二维氮化硼纳米片的产率(<20%)和质量较低,难以满足大规模制备的需求。最近利用尿素为球磨介质与六方氮化硼进行球磨,可以将六方氮化硼剥离成表面氨基功能化的二维氮化硼纳米片,虽然该法的产率较强碱球磨法较高(>20%),但所得二维氮化硼纳米片的尺寸过小,极大地限制了其应用前景与潜力(Nat. Commun. 2015, 6.)。因此,发展一种简单且能大规

模生产高质量的二维氮化硼纳米片的机械球磨方法,不仅对二维氮化硼纳米片的基础研究有着重要的意义,还能有力地推动二维氮化硼纳米片的实际应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足之处,提供成本低廉、操作简单、产率高且易于大量生产,并能够有效保证二维氮化硼纳米片的产率和质量的一种二维氮化硼纳米片的制备方法。

[0006] 本发明包括以下步骤:

[0007] 1) 以块状六方氮化硼为原料,按照氮化硼原料与受热后能完全分解成气体的固态插层剂的质量比1:(5~50),将氮化硼原料与插层剂预混合均匀后,得混合物;

[0008] 在步骤1)中,所述块状氮化硼可采用六方氮化硼,片径为5~30 μm ;所述插层剂可选自碳酸氢铵、碳酸铵、尿素、草酸、草酸铵、草酸氢铵等中的至少一种;这些固体受热能完全分解为氨气或二氧化碳,不会有固体残留,也能保证产生足够的气体量和冲击力;但插层剂的种类并不以此为限,能够受热完全分解为气体的其他固体无机盐以及固体有机盐等也可作为插层剂使用。

[0009] 2) 将步骤1)中预混合后的混合物放入球磨罐中,按照球料比(6~80):1加入大小不一的球磨珠,且控制总装料量为球磨罐容积的的1/3~2/3,以100~400r/min的转速搅拌球磨2~12h,通过球磨使氮化硼原料产生边缘缺陷然后插层剂嵌入氮化硼中实现插层,得到插层剂物理插层氮化硼混合物,呈均匀的白色固态混合物;

[0010] 在步骤2)中,所述球磨采用的设备可为搅拌式球磨机或行星式球磨机;所述球磨珠可采用不锈钢球、氧化锆球、氧化铝球玛瑙球、氮化硅球中的一种,优选氧化锆球和玛瑙球的球磨效果较佳;所述球磨罐可采用不锈钢罐、聚四氟罐等中的一种。

[0011] 3) 将步骤2)中得到的白色固态混合物升温,得到固态二维氮化硼纳米片粉末;或将分散在异丙醇中即得到二维氮化硼纳米片分散液。

[0012] 在步骤3)中,所述升温可在马弗炉或微波设备中升温,所述升温可将马弗炉预先升温到600 $^{\circ}\text{C}$ 或微波设备升温到600 $^{\circ}\text{C}$ 后保温5~60min;所述升温的温度可为400~700 $^{\circ}\text{C}$,升温的时间可为5~120min。

[0013] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0014] 1) 本发明的快速制备二维氮化硼纳米片的方法只涉及氮化硼和插层剂两种物质的使用,以块状六方氮化硼作为前驱体,且整个制备过程都在固相中进行,避免了一系列化学试剂的使用,绿色环保无污染。

[0015] 2) 本发明制备二维氮化硼纳米片过程在固相中进行,无需使用化学试剂,也避免了抽滤、洗涤、分散等操作,能够有效避免二维氮化硼纳米片二次团聚的发生,制备出的二维氮化硼纳米片层效果好,产率高、缺陷少。

[0016] 3) 本发明所涉及的仪器设备简单常见,具有成本低、易于推广的优点,尤其适用于大规模工业化生产。

附图说明

[0017] 图1为本发明实施例1制备得到的二维氮化硼纳米片的扫描电镜图(SEM图,标尺为

4 μm)

[0018] 图2为本发明实施例1制备得到的二维氮化硼纳米片的扫描电镜图 (SEM图, 标尺为2 μm)。

[0019] 图3为本发明实验例1制备得到的二维氮化硼纳米片的透射电镜图 (TEM图)。

[0020] 图4为本发明实施例3制备得到的二维氮化硼纳米片的HRTEM图。

[0021] 图5为本发明实施例1制备得到的二维氮化硼纳米片的原子力显微镜图 (AFM图)。

[0022] 图6为本发明实施例1制备得到的二维氮化硼纳米片的高度与位置关系图。

[0023] 图7为本发明对比例1制备得到的二维氮化硼纳米片的扫描电镜图 (SEM图)。

[0024] 图8为本发明对比例1制备得到的二维氮化硼纳米片的原子力显微镜图 (AFM图)。

[0025] 图9为本发明对比例1制备得到的二维氮化硼纳米片的高度与位置关系图。

具体实施方式

[0026] 下面通过实施例结合附图对本发明作进一步说明。

[0027] 实施例1

[0028] 1) 以尿素固体作为插层剂, 按照氮化硼原料与插层剂的质量比为1:5的比例, 将氮化硼与插层剂预混合均匀后, 备用;

[0029] 2) 将步骤1) 中预混合后的混合物放入聚四氟乙烯球磨罐中, 按照球料比 (6~80): 1加入大小不一的200g二氧化锆研磨球, 且控制总装料量为球磨罐容积的1/3~2/3, 在球磨机中以300r/min的转速搅拌球磨4h, 得到均匀的白色固态混合物;

[0030] 3) 步骤2) 中得到的白色固态混合物置于耐高温瓷舟中, 在温度为600 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中保温1h, 取出, 冷却至室温后, 即得到固体的二维氮化硼纳米片。

[0031] 本实施例所得的二维氮化硼纳米片的扫描电镜 (SEM) 图及和透射电镜 (TEM) 图分别如图1~3所示, 从图中可明显观察到所得二维氮化硼纳米片样品呈均匀大片的片层结构。本发明实施例1制备得到的二维氮化硼纳米片的原子力显微镜图 (AFM图) 参见图5和6。

[0032] 实施例2

[0033] 1) 以碳酸氢铵固体作为插层剂, 按照氮化硼原料与插层剂的质量比为1:10的比例, 将氮化硼与插层剂预混合均匀后, 备用;

[0034] 2) 将步骤1) 中预混合后的混合物放入聚四氟乙烯球磨罐中, 按照球料比 (6~80): 1加入大小不一的200g二氧化锆研磨球, 且控制总装料量为球磨罐容积的1/3~2/3, 在球磨机中以400r/min的转速搅拌球磨2h, 得到均匀的白色固态混合物;

[0035] 3) 步骤2) 中得到的白色固态混合物置于耐高温瓷舟中, 在温度为700 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中保温5min, 取出, 冷却至室温后, 即得到固体的二维氮化硼纳米片。

[0036] 实施例3

[0037] 1) 以碳酸铵固体作为插层剂, 按照氮化硼原料与插层剂的质量比为1:50的比例, 将氮化硼与插层剂预混合均匀后, 备用;

[0038] 2) 将步骤1) 中预混合后的混合物放入聚四氟乙烯球磨罐中, 按照球料比 (6~80): 1加入大小不一的200g二氧化锆研磨球, 且控制总装料量为球磨罐容积的1/3~2/3, 在球磨机中以100r/min的转速搅拌球磨12h, 得到均匀的白色固态混合物;

[0039] 3) 步骤2) 中得到的白色固态混合物置于耐高温瓷舟中, 在温度为700 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉

中保温2h,取出,冷却至室温后,即得到固体的二维氮化硼纳米片。

[0040] 实施例3制备得到的二维氮化硼纳米片的HRTEM图参见图4。

[0041] 实施例4

[0042] 1) 以草酸固体作为插层剂,按照氮化硼原料与插层剂的质量比为1:20的比例,将氮化硼与插层剂预混合均匀后,备用;

[0043] 2) 将步骤1)中预混合后的混合物放入聚四氟乙烯球磨罐中,按照球料比(6~80):1加入大小不一的200g二氧化锆研磨球,且控制总装料量为球磨罐容积的1/3~2/3,在球磨机中以200r/min的转速搅拌球磨8h,得到均匀的白色固态混合物;

[0044] 3) 步骤2)中得到的白色固态混合物置于耐高温瓷舟中,在温度为400℃的马弗炉中保温30min,取出,冷却至室温后,即得到固体的二维氮化硼纳米片。

[0045] 实施例5

[0046] 1) 以草酸铵固体作为插层剂,按照氮化硼原料与插层剂的质量比为1:50的比例,将氮化硼与插层剂预混合均匀后,备用;

[0047] 2) 将步骤1)中预混合后的混合物放入聚四氟乙烯球磨罐中,按照球料比(6~80):1加入大小不一的200g二氧化锆研磨球,且控制总装料量为球磨罐容积的1/3~2/3,在球磨机中以200r/min的转速搅拌球磨8h,得到均匀的白色固态混合物;

[0048] 3) 步骤2)中得到的白色固态混合物置于耐高温瓷舟中,在温度为400℃的马弗炉中保温30min,取出,冷却至室温后,即得到固体的二维氮化硼纳米片。

[0049] 实施例6

[0050] 1) 以草酸氢铵固体作为插层剂,按照氮化硼原料与插层剂的质量比为1:40的比例,将氮化硼与插层剂预混合均匀后,备用;

[0051] 2) 将步骤1)中预混合后的混合物放入聚四氟乙烯球磨罐中,按照球料比(6~80):1加入大小不一的200g二氧化锆研磨球,且控制总装料量为球磨罐容积的1/3~2/3,在球磨机中以350r/min的转速搅拌球磨4h,得到均匀的白色固态混合物;

[0052] 3) 步骤2)中得到的白色固态混合物置于耐高温瓷舟中,在温度500℃的马弗炉中保温30min,取出,冷却至室温后,即得到固体的二维氮化硼纳米片。

[0053] 对比例1

[0054] 1) 以尿素固体作为插层剂,按照氮化硼原料与插层剂的质量比为1:10的比例,将氮化硼与插层剂预混合均匀后,备用;

[0055] 2) 将步骤1)中预混合后的混合物放入聚四氟乙烯球磨罐中,按照球料比(6~80):1加入大小不一的200g二氧化锆研磨球,且控制总装料量为球磨罐容积的1/3~2/3,在球磨机中以350r/min的转速搅拌球磨8h,得到均匀的白色固态混合物;

[0056] 3) 步骤2)中得到的白色固态混合物置于耐高温瓷舟中,在温度700℃的马弗炉中保温5min,取出,冷却至室温后,即得到固体的二维氮化硼纳米片。

[0057] 对比例1的扫描电镜图参见图7,对比例1的AFM图及其对应的厚度参见图8和9。

[0058] 对比例2

[0059] 1) 以碳酸铵固体作为插层剂,按照氮化硼原料与插层剂的质量比为1:10的比例,将氮化硼与插层剂预混合均匀后,备用;

[0060] 2) 将步骤1)中预混合后的混合物放入聚四氟乙烯球磨罐中,按照球料比(6~80):

1加入大小不一的200g二氧化锆研磨球,且控制总装料量为球磨罐容积的 $1/3\sim 2/3$,在球磨机中以350r/min的转速搅拌球磨8h,得到均匀的白色固态混合物;

[0061] 3) 步骤2)中得到的白色固态混合物置于耐高温瓷舟中,在温度800℃的马弗炉中保温5min,取出,冷却至室温后,即得到固体的二维氮化硼纳米片。

[0062] 对比例3

[0063] 1) 以尿素固体作为插层剂,按照氮化硼原料与插层剂的质量比为1:20的比例,将氮化硼与插层剂预混合均匀后,备用;

[0064] 2) 将步骤1)中预混合后的混合物放入聚四氟乙烯球磨罐中,按照球料比(6~80):1加入大小不一的200g二氧化锆研磨球,且控制总装料量为球磨罐容积的 $1/3\sim 2/3$,在球磨机中以400r/min的转速搅拌球磨8h,得到均匀的白色固态混合物;

[0065] 3) 步骤2)中得到的白色固态混合物置于耐高温瓷舟中,在温度700℃的马弗炉中保温30min,取出,冷却至室温后,即得到固体的二维氮化硼纳米片。

[0066] 本发明将块状氮化硼原料与受热后能完全分解成气体的固态插层剂混合球磨实现插层,通过球磨使氮化硼原料产生边缘缺陷然后插层剂嵌入氮化硼中实现插层,得到插层剂物理插层氮化硼混合物,呈均匀的白色固态混合物;使用大小不一的研磨球,不同大小相互配合,能够球磨得到粒径不一的氮化硼材料,从而使氮化硼产生不一的边缘缺陷,从而促进插层剂嵌入氮化硼中实现更好地混合插层;插层剂在高温下完全分解成气体,气体分子渗入氮化硼片层中并克服氮化硼片层间的范德华力,使氮化硼达到有效剥离。本发明具有制备过程简单,制造成本低廉,工艺操作方便,快速高效,绿色环保,产品质量高,易大规模使用等优势。

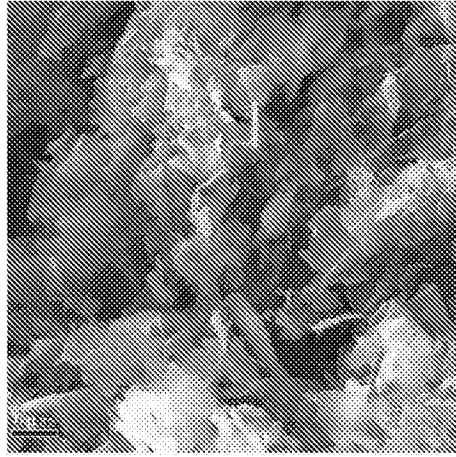


图1

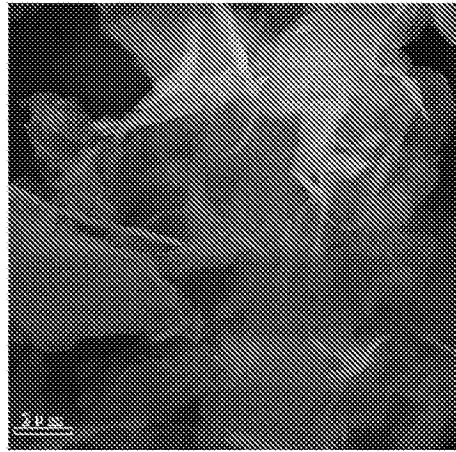


图2

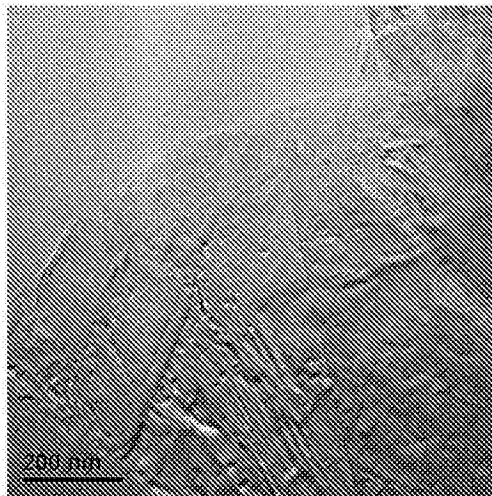


图3

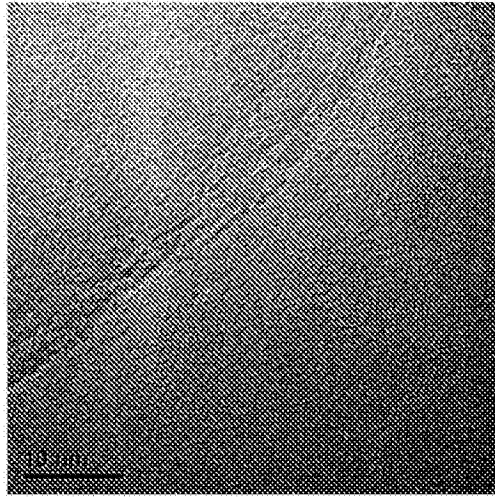


图4

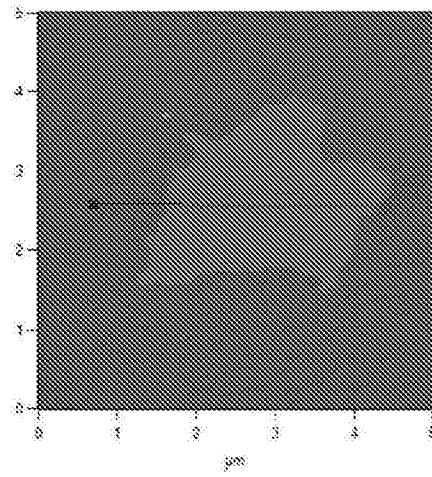


图5

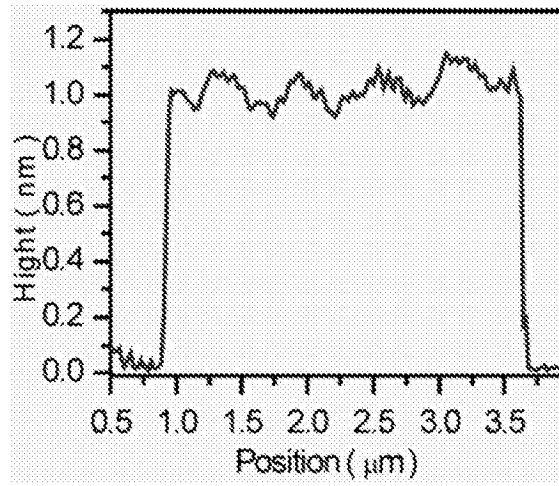


图6

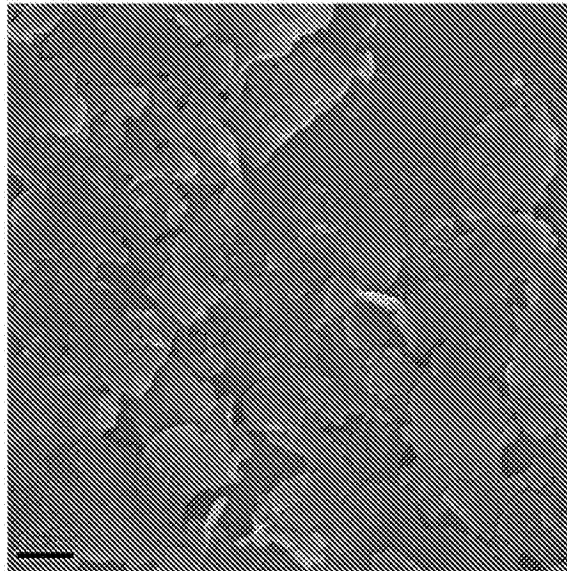


图7

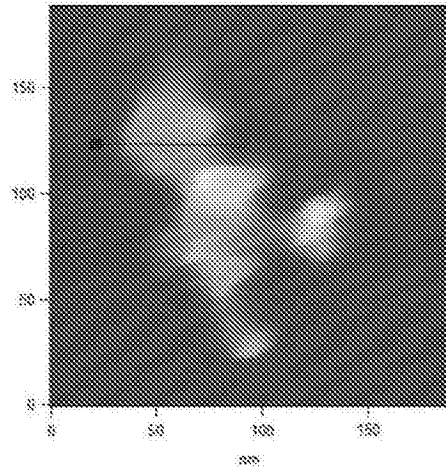


图8

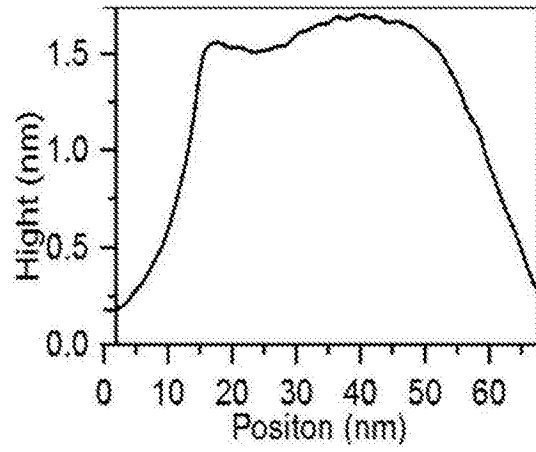


图9