



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108423647 B

(45)授权公告日 2020.09.01

(21)申请号 201710076172.0

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2017.02.13

B82Y 40/00(2011.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 任乐

申请公布号 CN 108423647 A

(43)申请公布日 2018.08.21

(73)专利权人 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区独墅湖高教区若水路398号

(72)发明人 姚亚刚 许燕翠

(74)专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32256

代理人 王锋

(51)Int.Cl.

C01B 21/064(2006.01)

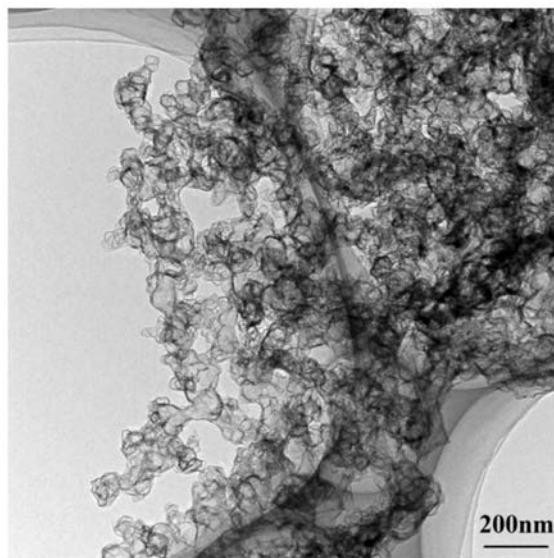
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法

(57)摘要

本发明公开了一种化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,包括:将前驱物在含氮反应气氛中加热至900℃~1450℃并保温,之后在保护气氛中冷却至室温,获得粗产物,所述前驱物包含氧化硼与氯化镁的均匀混合物;以及,对所述粗产物进行后处理,从而获得六方氮化硼粉体。本发明工艺采用的原料廉价易得,工艺流程简单,可一步得到粗产物,前驱物反应效率高达95%,粗产物经简单后处理后即可形成纯度高达99%的产物,而且本发明工艺中只需改变反应温度范围,即可得到两种完全不同形貌和功能的六方氮化硼粉体产物。藉由本发明的工艺可轻松实现六方氮化硼的克级以上制备。



1. 一种化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,其特征在于包括:

将前驱物在氨气气氛中加热至900℃~1450℃并保温,之后在保护气氛中冷却至室温,获得粗产物,所述前驱物包含氧化硼与氯化镁的均匀混合物;

对所述粗产物进行后处理,从而获得六方氮化硼粉体,所述六方氮化硼粉体包括宏观蓬松的多孔氮化硼粉体和/或宏观蓬松的高结晶性氮化硼纳米片。

2. 根据权利要求1所述的化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,其特征在于:所述氧化硼与氯化镁的摩尔比为2:3。

3. 根据权利要求1或2所述化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,其特征在于包括:将所述氧化硼与氯化镁进行固相混合均匀形成所述前驱物,其中采用的固相混合方式包括研磨或搅拌。

4. 根据权利要求1所述化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,其特征在于包括:将所述前驱物在氨气气氛中加热至900℃~1450℃并保温60~180min,之后在保护气氛冷却至室温,获得粗产物。

5. 根据权利要求1或4所述化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,其特征在于:所述保护气氛包括氮气和/或氩气气氛。

6. 根据权利要求1所述化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,其特征在于,所述后处理包括:将所述粗产物酸洗、干燥,从而获得宏观蓬松的六方氮化硼粉体。

7. 根据权利要求6所述化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,其特征在于,所述后处理包括:将所述粗产物经酸溶液浸泡8~12h,然后用去离子水洗涤,之后在60~80℃干燥6~12 h,获得宏观蓬松的六方氮化硼粉体。

8. 根据权利要求1、6或7所述化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,其特征在于:所述六方氮化硼粉体的纯度在99%以上。

9. 根据权利要求8所述化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,其特征在于:所述多孔氮化硼粉体的比表面积为140~151m²/g,所述多孔氮化硼粉体的平均孔径为5.84nm。

10. 根据权利要求9所述化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,其特征在于包括:

将前驱物在氨气气氛中加热至1000~1100℃并保温,之后在保护气氛中冷却至室温,获得所述粗产物,再对所述粗产物进行后处理,从而获得宏观蓬松的多孔氮化硼粉体;

或者,将前驱物在氨气气氛中加热至1400~1450℃并保温,之后在保护气氛中冷却至室温,获得所述粗产物,再对所述粗产物进行后处理,从而获得宏观蓬松的高结晶性氮化硼纳米片。

化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法

技术领域

[0001] 本发明特别涉及一种化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,属于无机纳米材料技术领域。

背景技术

[0002] 氮化硼有以下四种不同的变体结构:六方氮化硼(HBN)、菱方氮化硼(RBN)、立方氮化硼(CBN)和纤锌矿氮化硼(WBN)。其中很重要的六方氮化硼,呈白色,是经典的类石墨烯层状结构,具有优异的高导热(热导率为石英的十倍)、耐高温(熔点3000℃)、抗氧化(1200℃以上开始在空气中氧化)、电绝缘、疏水、润滑,以及的良好化学稳定性(耐酸碱)和生物兼容性等,又被称为“白色石墨”。在六方氮化硼这个小家族中也有很多的成员如:氮化硼薄膜、氮化硼纳米片、氮化硼纳米管、多孔氮化硼、氮化硼纳米带、氮化硼纤维等。其中氮化硼薄膜在石墨烯电子器件和深紫外发光领域有着良好的应用的前景;氮化硼纳米片、氮化硼纳米管和氮化硼纤维是电子封装的热管理领域非常重要的散热填料,而且在润滑和摩擦领域也发挥着重要的作用;多孔氮化硼借助于其自身的多孔和疏水优势,是非常优良的自清洁环境友好型材料,在吸油、有机溶剂、染料等等除污方面发挥着重要的作用。

[0003] 现有的六方氮化硼的制备方法也很多,如机械剥离法和溶液剥离法,主要用来制备氮化硼纳米片(Angew.Chem.Int.Ed.2012,51,6498-6501);化学“鼓泡法”,主要制备氮化硼纳米片(Adv Mater.2011,23,4072-4076);化学溶剂合成法,可以制备高比表面积氮化硼(Nat.Commun.2013.4:1777);碳基材料高温置换反应,可制备氮化硼纳米管、氮化硼纳米片(ACS Nano.2014,8,9081-9088)等;化学气相沉积法,该方法改变前驱物和生长条件可以制备氮化硼薄膜、氮化硼纳米片、氮化硼纳米管、多孔氮化硼、氮化硼纳米带、氮化硼纤维等多种形貌和功能的六方氮化硼材料(Nano Lett.2012,12,161-166)。

[0004] 现有的制备方法虽然丰富多样,但因实验本身的局限性,但很难实现在大产量、高结晶性、低成本、环境友好型等这些方面都具有优越性,高成本、低效率严重制约了氮化硼的产业化发展进程。因此探索简约、高效的六方氮化硼制备技术具有十分重要的科研价值和现实意义。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,以克服现有技术的不足。

[0006] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0007] 本发明实施例提供了一种化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法,其包括:

[0008] 将前驱物在含氮反应气氛中加热至900℃~1450℃并保温,之后在保护气氛中冷却至室温,获得粗产物,所述前驱物包含氧化硼与氯化镁的均匀混合物;

[0009] 对所述粗产物进行后处理,从而获得六方氮化硼粉体。

[0010] 在一些实施方案中,所述氧化硼与氯化镁的摩尔比优选为2:3。

[0011] 在一些实施方案中,所述化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法包括:将所述氧化硼与氯化镁进行固相混合均匀形成所述前驱物,其中采用的固相混合方式包括研磨或搅拌等,且不限于此。

[0012] 在一些较佳实施方案中,所述化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法包括:将所述前驱物在含氮反应气氛中加热至900℃~1450℃并保温60~180min,之后在保护气氛冷却至室温,获得粗产物。

[0013] 进一步的,所述含氮反应气氛包括氨气气氛等,但不限于此。

[0014] 进一步的,所述保护气氛包括氮气和/或氩气气氛,如氮气气氛、氩气气氛、氮气与氩气混合气氛等,且不限于此。

[0015] 在一些实施方案中,所述后处理包括:将所述粗产物酸洗、干燥,从而获得宏观蓬松的六方氮化硼粉体。

[0016] 在一些较佳实施方案中,所述后处理包括:将所述粗产物经酸溶液浸泡8~12h,然后用去离子水洗涤,之后在60~80℃干燥6~12h,获得宏观蓬松的六方氮化硼粉体;所述酸溶液优选为低浓度的酸溶液。

[0017] 进一步的,所述六方氮化硼粉体的纯度在99%以上。

[0018] 更进一步的,所述六方氮化硼粉体包括宏观蓬松的多孔氮化硼粉体和/或宏观蓬松的高结晶性氮化硼纳米片,其中,所述多孔氮化硼粉体的比表面积为140~151m²/g,和/或,平均孔径为5.84nm。

[0019] 进一步的,所述方法可以包括:将前驱物在含氮反应气氛中加热至1000~1100℃并保温,之后在保护气氛中冷却至室温,获得所述粗产物,再对所述粗产物进行后处理,从而获得宏观蓬松的多孔氮化硼粉体。

[0020] 进一步的,所述方法可以包括:将前驱物在含氮反应气氛中加热至1400~1450℃并保温,之后在保护气氛中冷却至室温,获得所述粗产物,再对所述粗产物进行后处理,从而获得宏观蓬松的高结晶性氮化硼纳米片。

[0021] 与现有技术相比,本发明的优点包括:

[0022] 1. 本发明提供的化学气相沉积法制备宏量氮化硼粉体的方法采用氧化硼和金属氯化物为原料,两者皆是廉价易得的材料,工艺流程简单,可一步得到粗产物;

[0023] 2. 本发明提供的化学气相沉积法制备宏量氮化硼粉体的方法,可以采用相同的前驱物和反应气氛,而通过改变反应温度,即可得到两种完全不同形貌和功能的六方氮化硼粉体产物,这些产物在诸多领域有潜在的应用价值;

[0024] 3. 本发明提供的化学气相沉积法制备宏量氮化硼粉体的方法,其前驱物反应效率高达95%,后处理所得产物纯度高达99%;

[0025] 4. 本发明提供的化学气相沉积法制备宏量氮化硼粉体的方法可轻松实现六方氮化硼的克级以上制备,对六方氮化硼的产业化进程有很大促进作用。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例1中六方氮化硼粗产物的实物照片;

[0027] 图2为本发明实施例1中经过后处理的六方氮化硼粉体实物照片;

- [0028] 图3为本发明实施例1中六方氮化硼的SEM图；
[0029] 图4为本发明实施例1中六方氮化硼的TEM图；
[0030] 图5为本发明实施例1中六方氮化硼的XRD图；
[0031] 图6为本发明实施例2中六方氮化硼纳米片的SEM图；
[0032] 图7为本发明实施例2中六方氮化硼纳米片的TEM图；
[0033] 图8为本发明实施例2中六方氮化硼纳米片的XRD图；
[0034] 图9为本发明实施例2中六方氮化硼纳米片的疏水角测试图。

具体实施方式

[0035] 鉴于现有技术中的不足，本案发明人经长期研究和大量实践，得以提出本发明的技术方案。如下将对该技术方案、其实施过程及原理等作进一步的解释说明。

[0036] 本发明实施例的一个方面提供的一种化学气相沉积法制备宏量六方氮化硼粉体的方法包括：

[0037] 将前驱物在含氮反应气氛中加热至900℃~1450℃并保温，之后在保护气氛中冷却至室温，获得粗产物，所述前驱物包含氧化硼与氯化镁的均匀混合物；

[0038] 对所述粗产物进行后处理，从而获得六方氮化硼粉体。

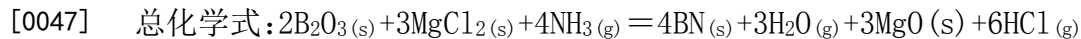
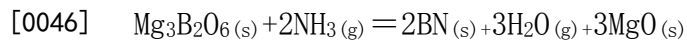
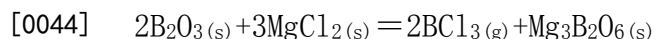
[0039] 在一较为具体的实施方案中，可以将氧化硼和氯化镁混合均匀作为前驱物放入管式炉中，在氨气气氛中，将所述混合物加热至900℃~1450℃，并于900℃~1450℃下保温60~180min，之后在保护气氛下降至室温，获得粗产物，再对所述粗产物进行后处理，得到纯度在99%以上的六方氮化硼粉体。

[0040] 前述粗产物为宏观蓬松的白色粗产物。

[0041] 进一步的，所述的后处理可以包括：对所述粗产物进行酸洗、过滤、干燥操作，从而获得宏观蓬松的六方氮化硼粉体。

[0042] 藉由前述的方法，在较优合成条件下，在两种特定反应温度范围内可形成两种独特的六方氮化硼；调整前驱物质量，可实现其克级以上宏量制备。

[0043] 在前述的具体实施方案中，所述制备方法涉及以下化学反应：



[0049] 进一步的，所述前驱物中氧化硼和氯化镁可以按2:3的摩尔比称取，当然也可以是其它合适比例。

[0050] 进一步的，可以将氧化硼和氯化镁进行固相研磨混合均匀而形成所述前驱物。

[0051] 进一步的，可以将氧化硼和氯化镁进行固相搅拌混合均匀而形成所述前驱物。

[0052] 进一步的，所述保护气氛为氮气和/或氩气气氛。

[0053] 在一些实施方案之中，所述后处理包括：将所述粗产物经酸溶液浸泡8~12h，然后用去离子水洗涤，过滤，之后在60~80℃干燥6~12h，获得所述纯度在99%以上的宏观蓬松的六方氮化硼粉体；所述酸溶液优选为低浓度的酸溶液。

[0054] 前述的低浓度的酸溶液可以为浓度为2.0mol/L的稀硝酸或稀盐酸等。

[0055] 进一步的,在1000℃和1450℃这两种特定反应温度,可主要得到以下两种宏观蓬松的六方氮化硼形态,即:比表面积为140~151m²/g,和/或,平均孔径为5.84nm的多孔氮化硼粉体以及高结晶性氮化硼纳米片。

[0056] 因此,相应的,本发明实施例的另一方面还提供了由上述方法制备的六方氮化硼粉体,即前述的两种宏观蓬松的六方氮化硼形态,即:比表面积为140~151m²/g,和/或,平均孔径为5.84nm的多孔氮化硼粉体以及高结晶性氮化硼纳米片。

[0057] 前述的六方氮化硼粉体在除污、电子封装的热管理、生物医药等诸多领域可发挥重要作用。

[0058] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进,因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

[0059] 实施例1:将B₂O₃和MgCl₂以2:3的摩尔比,取2g B₂O₃和4.1g MgCl₂置于氧化铝坩埚中,然后放入石英管式炉中,通入200sccm的NH₃,升温到1000℃左右,在1000℃左右恒温反应180min后关闭NH₃,改为通入200sccm的Ar,在Ar气氛中降至室温,取出,得到白色宏观蓬松的粗产物。然后将所得产物在2mol/L稀盐酸中过夜浸泡,过滤,干燥,可得纯度在99%以上的宏观蓬松白色多孔六方氮化硼粉体。图1为本实施例制备所得六方氮化硼粗产物的照片。图2为本实施例经过后处理的六方氮化硼粉体的照片,本实施例可以获得95%的产率。图3为本实施例所得六方氮化硼的SEM图,可看到清晰的孔状结构。图4为本实施例所得六方氮化硼的TEM图。图5为本实施例所得六方氮化硼的XRD图,证实为六方结构BN。

[0060] 实施例2:将B₂O₃和MgCl₂以2:3的摩尔比,取2g B₂O₃和4.1g MgCl₂置于氧化铝坩埚中,然后放入氧化铝管式炉中,通入200sccm的NH₃,升温到1450℃左右,在1450℃左右恒温反应180min后关闭NH₃,改为通入300sccm的Ar,在Ar气氛中降至室温,取出,得到白色宏观蓬松的粗产物。然后将所得产物在2mol/L稀硝酸中过夜浸泡,过滤,干燥,可得纯度在99%以上的宏观蓬松白色六方氮化硼纳米片粉体。图6为本实施例所得六方氮化硼的SEM图,可看到叠在一起的高结晶性氮化硼纳米片。图7为本实施例所得六方氮化硼的TEM图。图8为本实施例所得未经后处理的六方氮化硼纳米片的XRD图,有显著的六方氮化硼的峰,证实为六方结构BN。图9为经后处理的六方氮化硼纳米片的疏水角测试图,其疏水角平均值可达150°。

[0061] 此外,本案发明人还参照实施例1-2的方式,利用本说明书述及的其它工艺条件进行了试验,例如通过将氧化硼与氯化镁混合前驱物在所述的含氮反应气氛中加热至900℃、1050℃、1100℃、1300℃、1450℃并保温180min、150min、120min、100min、60min,之后在所述的保护气氛中冷却至室温,获得了一系列的粗产物,再通过采用前述的后处理方式对这些粗产物进行后处理,获得了一系列六方氮化硼粉体,这些六方氮化硼粉体均呈宏观蓬松形态。其中,当温度在1000℃左后所获的是多孔氮化硼粉体,其比表面积为140~151m²/g,和/或,平均孔径为5.84nm。而当温度在1450℃左右时,所获的是高结晶性氮化硼纳米片。

[0062] 应当理解,上述实施例仅为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡

根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。



图1



图2

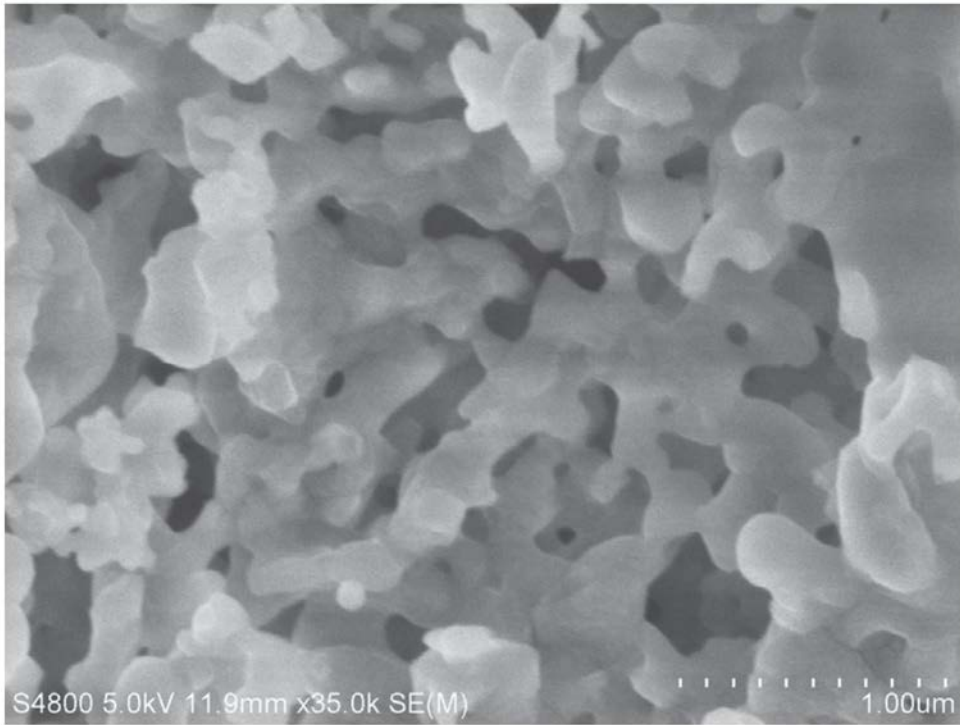


图3

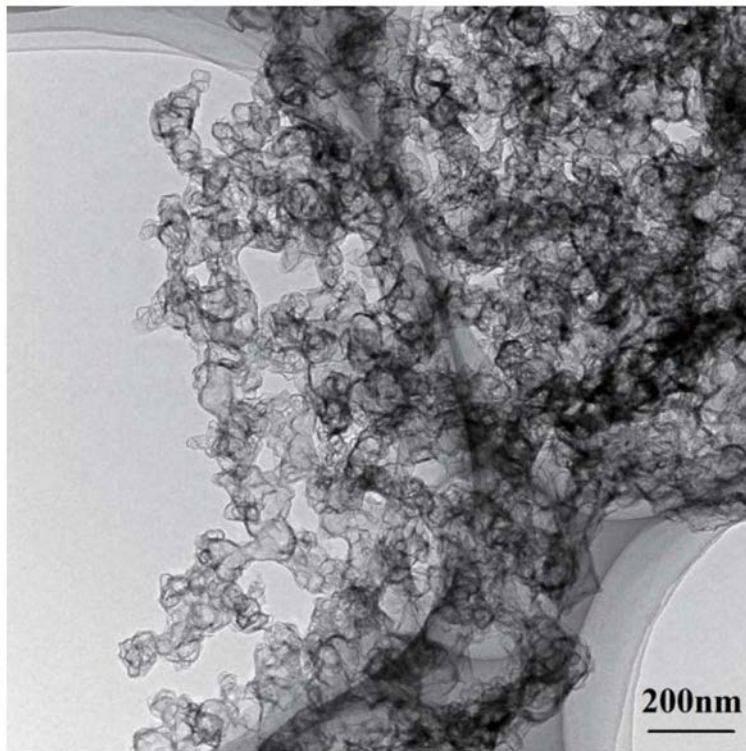


图4

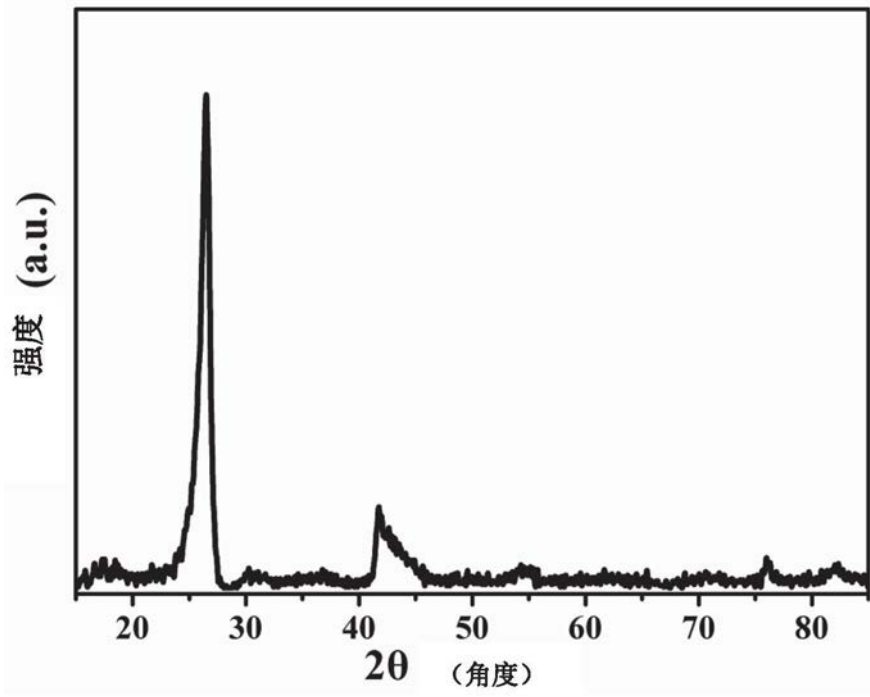


图5

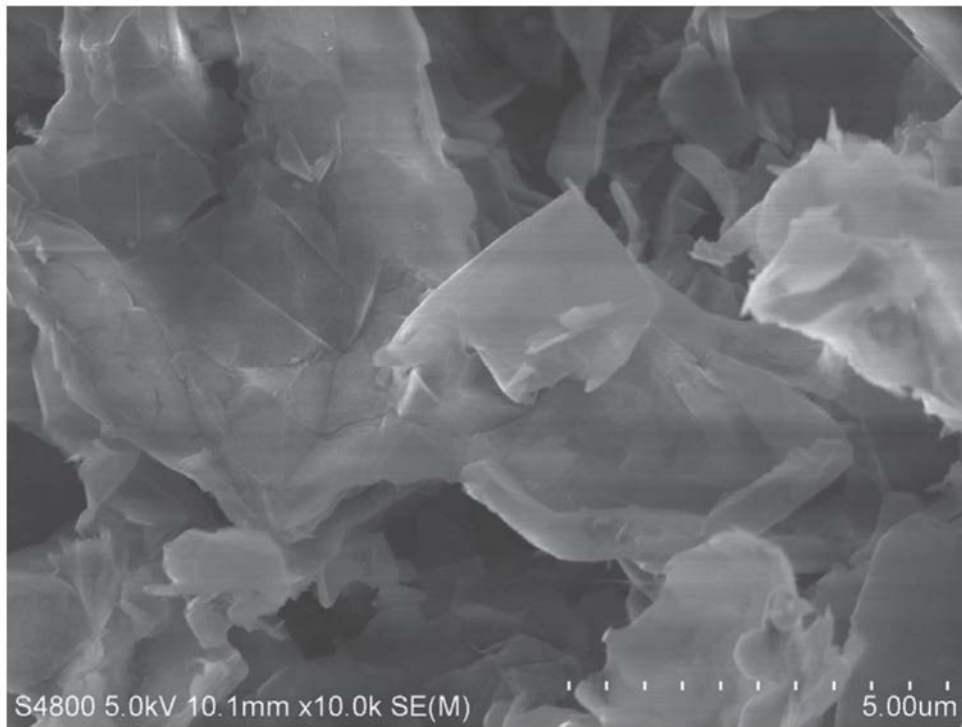


图6

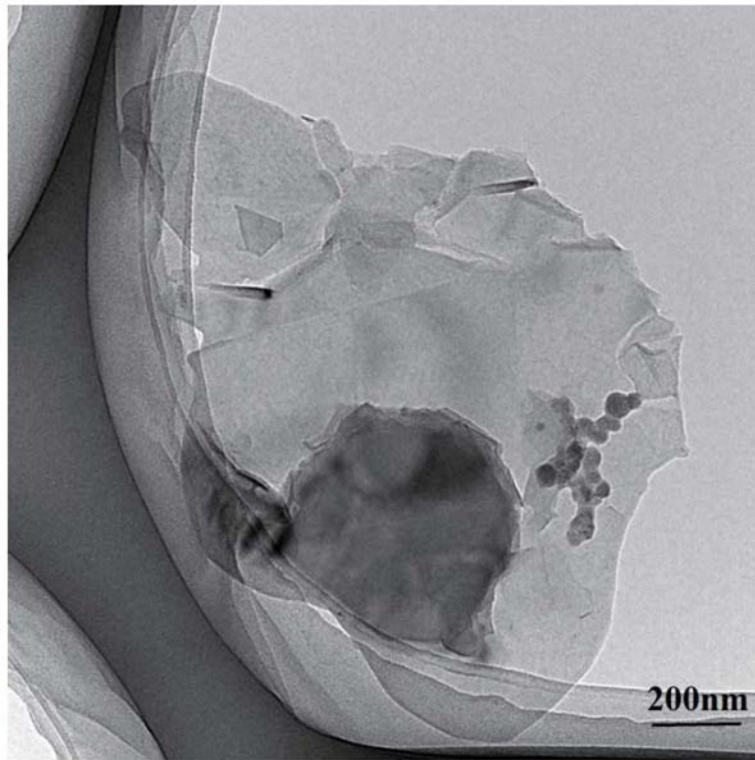


图7

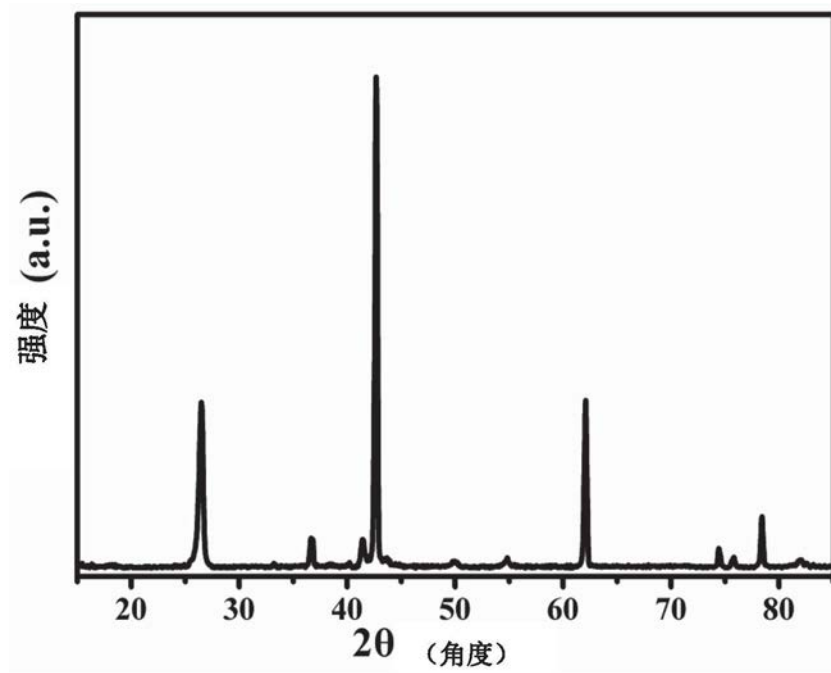


图8



图9