



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102976295 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201210583096. X

(22) 申请日 2012. 12. 27

(73) 专利权人 山东大学

地址 250061 山东省济南市历下区经十路
17923 号

(72) 发明人 郝霄鹏 李先磊 吴拥中

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限
公司 37219

代理人 宁钦亮

(51) Int. Cl.

C01B 21/064 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

(56) 对比文件

CN 101244812 A, 2008. 08. 20, 说明书第 4 页
实施例 1.

CN 101913576 A, 2010. 12. 15, 说明书第 3 页
实施例 1.

WO 2012115348 A2, 2012. 08. 30, 说明书第
5-8 页.

审查员 蒋涛

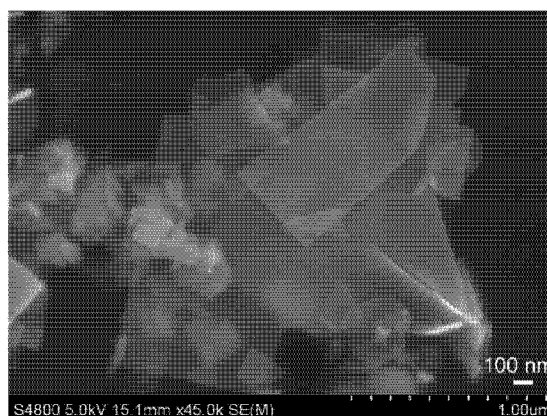
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种利用熔融碱制备二维六方氮化硼纳米片的方法

(57) 摘要

本发明提出一种利用熔融碱制备二维六方氮化硼纳米片的方法,包括以下步骤:(1)将碱和六方氮化硼(h-BN)按摩尔比 1:1-100:1 的比例混合并研磨均匀,并转移到反应釜中;(2)将反应釜置于加热炉中进行加热反应,加热温度为碱的熔点温度至熔点以上 50℃之间,使碱熔融,反应时间为 1-24 个小时,取出反应釜,冷却至室温;(3)将反应釜中的反应产物水洗至 pH 值 6-8,再溶于溶剂中分离,即可得到氮化硼纳米片。本发明将碱与六方氮化硼一起加热反应,利用熔融后的碱来剥离氮化硼,以此制备出氮化硼纳米片,操作简单,成本低,不需要复杂昂贵的仪器设备,所用碱原料廉价易得,对环境毒性小,并且反应所需温度较低。



1. 一种利用熔融碱制备二维六方氮化硼纳米片的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将碱和六方氮化硼按摩尔比 1:1-100:1 的比例混合并研磨均匀,并转移到反应釜中,所述碱是氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾三种碱中的一种或者是两种任意比例的混合物;

(2) 将反应釜置于加热炉中进行加热反应,加热温度为碱的熔点温度至熔点以上 50℃ 之间,使碱熔融,反应时间为 1-24 个小时,取出反应釜,冷却至室温;

(3) 将反应釜中的反应产物水洗至 pH 值 6-8,再溶于溶剂中分离,即得到氮化硼纳米片。

一种利用熔融碱制备二维六方氮化硼纳米片的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用熔融碱剥离氮化硼粉体制备氮化硼纳米片的方法,属于晶体材料技术领域。

背景技术

[0002] 随着石墨烯研究的兴起,二维材料(材料的厚度在 1nm 到 100nm 之间)以其特有的性质越来越受到人们的重视。在这些二维材料中,六方氮化硼(h-BN)因在结构上和石墨最为接近,引起了很多科研小组的关注和兴趣:二维六方氮化硼会不会像石墨烯那样具有很多特殊的性质?迄今为止,国际上很多研究小组相继报道了二维 h-BN 的许多优异性质。但是,与石墨不同的是,由于 h-BN 的层与层之间具有较强的离子键作用,使得剥离氮化硼的难度比剥离石墨的难度要大很多。这也是很多用于制备石墨烯的方法在制备六方氮化硼纳米片时收效甚微的原因之一。

[0003] 从目前的研究成果可以看出,二维 h-BN 具有很多其他维度结构的氮化硼(如氮化硼纳米管,纳米线)所不能比拟的优点,例如 C. R. Dean 等人报道用几十纳米厚度的 h-BN 作衬底的石墨烯器件性能更好;L. A. Ponomarenko 等人用 h-BN 纳米片和石墨烯制作的夹心结构可以实现石墨烯从金属到绝缘体的转变(见参考文献 Dean, C. R. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotech.* 5, 722-726, 2010; Ponomarenko, L. A. et al. Tunable metal-insulator transition in double-layer graphene heterostructures. *Nature Phys.* 7, 958-961, 2011; Golberg, D. et al. Boron nitride nanotubes and nanosheets. *ACS Nano.* 4, 2979-2993, 2010; Coleman, J., N. et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science* 331, 568 - 571, 2011; Perim, E. & Galvao, D. S. The structure and dynamics of boron nitride nanoscrolls. *Nanotechnology* 20, 335702, 2009; Y. Lin, J. W. Connell, *Nano scale.* 4, 6908, 2012)。到目前为止,制备 h-BN 纳米片的方法有微机械剥离法(D. Pacile, J. C. Meyer, C. O. Girit, A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 133107),液相剥离法(C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg, *Adv. Mater.* 2009, 21, 2889; K. Zhou, N. Mao, H. Wang, Y. Peng, H. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 1.),气相沉积法(L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* 2010, 10, 3209),这些方法基本上都是借鉴石墨烯的制备方法。

[0004] 由于迄今为止六方氮化硼单晶依然没有商品化,所以微机械剥离法制备氮化硼纳米片就受到了限制;此外,该方法产率非常低。液相剥离法需要选择合适的溶剂,而这些溶剂往往价格昂贵,沸点高,此外实验时需要特殊的处理。气相沉积法制备 h-BN 纳米片往往需要温度很高,通常是 1000℃,而且原料有毒,实验过程难以控制。

发明内容

[0005] 针对现有制备六方氮化硼(h-BN)纳米片制备技术存在的不足,本发明提出一种

操作简单、成本低的利用熔融碱制备二维六方氮化硼纳米片的方法。

[0006] 本发明利用熔融碱制备二维六方氮化硼纳米片的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将碱(如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等)和六方氮化硼(h-BN)按摩尔比1:1-100:1的比例混合并研磨均匀,并转移到反应釜中;

[0008] (2) 将反应釜置于加热炉中进行加热反应,加热温度为碱的熔点温度至熔点以上50°C之间,使碱熔融,反应时间为1-24个小时,取出反应釜,冷却至室温;

[0009] (3) 将反应釜中的反应产物水洗至pH值6-8,再溶于溶剂中分离,即可得到氮化硼纳米片。

[0010] 所述碱是一种碱,或者是两种碱任意比例的混合物。采用两种碱的混合物时,步骤(2)中所述碱的熔点为两种碱的共熔点,需要根据两种碱的比例确定。

[0011] 所述溶剂为甲苯、乙醇、甲醇、异丙醇、水或其它能够使氮化硼纳米片分离的溶剂。

[0012] 本发明将碱与六方氮化硼一起加热反应,利用熔融后的碱来剥离氮化硼,以此制备出氮化硼纳米片,操作简单,成本低,不需要复杂昂贵的仪器设备,所用碱原料廉价易得,对环境毒性小,并且反应所需温度较低,

附图说明

[0013] 图1是本发明制备的氮化硼纳米片分别溶于甲苯、乙醇、异丙醇和水中(由左至右)在激光照射下产生的丁达尔现象的照片。

[0014] 图2是本发明制备的氮化硼纳米片的扫描电镜照片。

[0015] 图3是本发明制备的氮化硼纳米片的透射电镜照片(100nm是长度标尺)。

[0016] 图4给出了本发明制备的氮化硼纳米片的原子力显微镜照片及纳米片的厚度大小。左边图为纳米片的形貌图,右边图为纳米片不同位置的厚度尺寸。

具体实施方式

[0017] 实施例1

[0018] (1) 称量氢氧化钠2.060g、氢氧化钾2.716g和h-BN(六方氮化硼)0.2482g(氢氧化钠和氢氧化钾的摩尔比为51.5:48.5,两种碱的混合物与h-BN的摩尔比为10:1),混合后置于玻璃材质的研钵中,研磨10分钟(对研磨细度没有要求,研磨的目的是为了混合均匀),转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中。

[0019] (2) 将反应釜置于180°C加热炉中反应2个小时,取出反应釜,冷却至室温。氢氧化钠和氢氧化钾按摩尔比51.5:48.5混合后的共熔点的温度是165°C,反应温度可设置在180°C。

[0020] (3) 将反应釜中的反应产物溶于300ml去离子水,通过布氏漏斗过滤,清洗至滤液pH值6-8。再溶于甲苯、乙醇、异丙醇或水中,静置分离或离心分离,即可得到氮化硼纳米片。

[0021] 图1是本发明制备的氮化硼纳米片分别溶于甲苯、乙醇、异丙醇和水中(由左至右)在激光照射下产生的丁达尔现象的照片。

[0022] 图2给出了本实施例制备的氮化硼纳米片的扫描电镜照片。

[0023] 图3给出了本实施例制备的氮化硼纳米片的透射电镜照片。

[0024] 图 4 给出了本实施例制备的氮化硼纳米片的原子力显微镜照片及纳米片的厚度大小。

[0025] 实施例 2

[0026] 如实施例 1 所述,不同之处在于:步骤(1)中称量氢氧化钠 4.120g、氢氧化钾 5.432g 和 h-BN (六方氮化硼)0.2482g (氢氧化钠和氢氧化钾的摩尔比为 51.5:48.5,两种碱的混合物与 h-BN 的摩尔比为 10:1)。氢氧化钠和氢氧化钾混合后的共熔点温度是 160°C,反应温度为 160°C。反应时间为 15 个小时

[0027] 实施例 3

[0028] 如实施例 1 所述,不同之处在于:步骤(1)中称量氢氧化锂 3.473g、氢氧化钠 14.2g 和 h-BN (六方氮化硼)0.2482g (氢氧化锂和氢氧化钠的摩尔比为 29:71,两种碱的混合物与 h-BN 的摩尔比为 50:1),氢氧化锂和氢氧化钠混合物的共熔点温度是 220°C,反应温度设置为 225°C,反应时间为 6 个小时。反应釜中的产物溶于甲苯中。

[0029] 实施例 4

[0030] 如实施例 1 所述,不同之处在于:步骤(1)中称量氢氧化锂 7.425g、氢氧化钾 38.713g 和 h-BN (六方氮化硼)0.2482g (氢氧化锂和氢氧化钾的摩尔比为 31:69,两种碱的混合物与 h-BN 的摩尔比为 100:1),氢氧化锂和氢氧化钾混合物的共熔点的温度是 225°C,反应温度设置为 235°C,反应时间为 20 个小时。反应釜中的产物溶于水中。

[0031] 实施例 5

[0032] 称取氢氧化锂 0.2395g 和 h-BN 粉末 0.24g(氢氧化锂和 h-BN 的摩尔比为 1:1),研磨混合均匀后转移至反应釜,将反应釜置于 480°C 加热炉中反应 24 个小时,取出反应釜,冷却至室温。水洗至滤液 pH 值 6-8。反应釜中的产物溶于甲苯中。氢氧化锂的熔点是 471°C,反应温度设置为 480°C。

[0033] 实施例 6

[0034] 称取氢氧化钠 8g 和 h-BN 粉末 0.24g (氢氧化钠和 h-BN 的摩尔比为 20:1),研磨混合均匀后转移至反应釜,将反应釜置于 330°C 加热炉中反应 6 个小时,取出反应釜,冷却至室温。水洗至滤液 pH 值 6-8。反应釜中的产物溶于甲醇中。氢氧化锂的熔点是 318°C,反应温度设置为 330°C。

[0035] 实施例 7

[0036] 称取氢氧化钾 28.053g 和 h-BN 粉末 0.24g (氢氧化钾和 h-BN 的摩尔比为 50:1),研磨混合均匀后转移至反应釜,将反应釜置于 410°C 加热炉中反应 1 个小时,取出反应釜,冷却至室温。水洗至滤液 pH 值 6-8。反应釜中的产物溶于异丙醇中。氢氧化锂的熔点是 360°C,反应温度设置为 410°C。

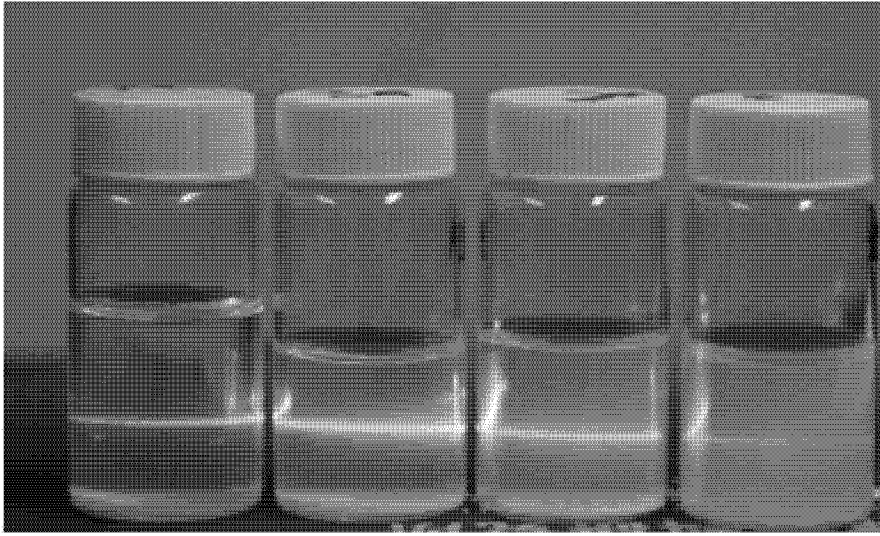


图 1

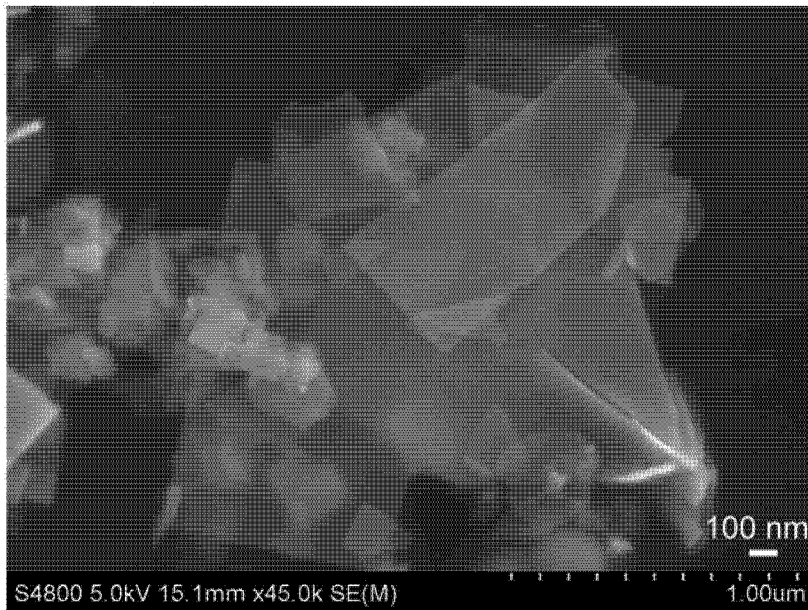


图 2

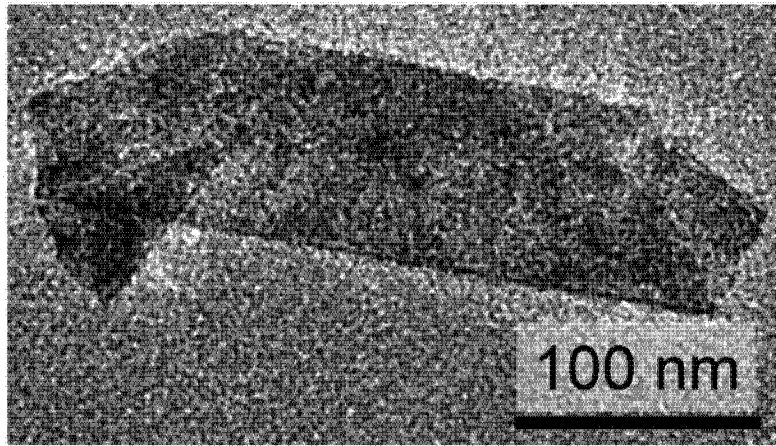


图 3

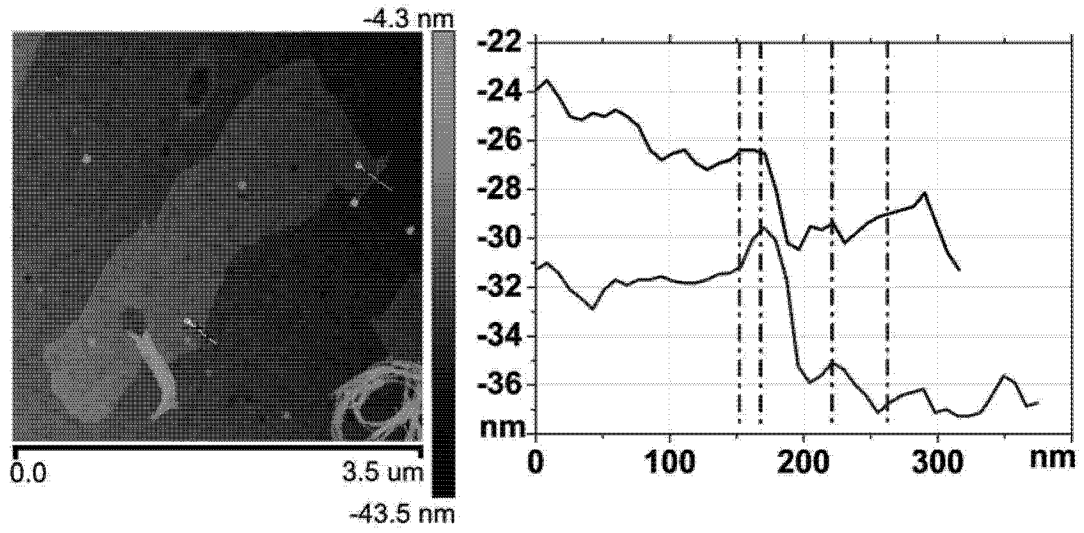


图 4