

以氯化铵为添加剂制备高比表面六方氮化硼多孔材料及性能研究

Preparation and Properties of h-BN Porous Material with High Specific Surface Area by Adding NH_4Cl

袁颂东^{1,2}, 熊 坤¹, 胡昆鹏¹, 张运华^{1,2}, 罗 意¹, 江国栋^{1,2}

(1 湖北工业大学 化学与化工学院, 武汉 430068; 2 湖北省催化材料 2011 协同创新中心, 武汉 430068)

YUAN Song-dong^{1,2}, XIONG Kun¹, HU Kun-peng¹, ZHANG Yun-hua^{1,2}, LUO Yi¹, JIANG Guo-dong^{1,2}

(1 School of Chemical and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2 The Synergistic Innovation Center of Catalysis Materials of Hubei Province, Wuhan 430068, China)

摘要: 本研究以廉价易得的硼酸和三聚氰胺为原料, 氯化铵为添加剂, 通过湿化学法制备前驱体 $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_3\text{BO}_3$, 再采用高温热解法制得高比表面氮化硼。运用 XRD, FT-IR, SEM, TEM, BET 对所制备的样品进行表征。结果表明, 产品主要为带状形貌、内部多孔的六方氮化硼, 比表面积为 $456.68\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 3.8303nm , 总孔容为 $0.4373\text{cm}^3/\text{g}$ 。

关键词: 氮化硼; 氯化铵; 高比表面; 前驱体; 多孔材料

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.10.009

中图分类号: TB321 文献标识码: B 文章编号: 1001-4381(2013)10-0053-04

Abstract: The precursor $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_3\text{BO}_3$ was prepared by wet chemistry method by using H_3BO_3 and $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$, which are cheap and available as raw material, and NH_4Cl as additive. Boron nitride with high specific surface area was prepared by pyrolysing the precursor under high temperature in N_2 atmosphere. The product was characterized by XRD, FTIR, SEM, TEM, BET. The results showed that the product is mainly porous hexagonal BN belt, which specific surface area was $456.68\text{m}^2/\text{g}$, average pore size was 3.8303nm and pore volume was $0.4373\text{cm}^3/\text{g}$.

Key words: boron nitride; ammonium chloride; high specific surface area; precursor; porous material

随着生物质化学催化转化与利用、 CO_2 干式重整等技术不断发展^[1], 对催化剂及载体的高温抗氧化性、抗酸碱性等性质要求更好。工业常用催化剂载体如 SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等常用于温和反应条件下催化剂载体^[2,3], 在高温反应条件下易与催化剂或反应物发生反应, 稳定性差。氮化硼是一种良好的透波材料^[4]、理想的高温介电材料^[5], 同时具有高的热导性、抗酸性、憎水性、高温抗氧化性、不与大多数化学物质反应等特点, 几乎与所负载的金属催化剂不发生界面反应, 可作为高温反应的催化剂载体, 如用作挥发性有机物(VOC)的氧化^[6]、丙烷氧化^[7]、 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 干式重整反应^[8]反应中的催化剂载体, 但现在市售的氮化硼比表面积低, 仅为 $20\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右^[9], 不适于作为催化剂载体材料。高比表面氮化硼的现有制备方法主要有水

(溶剂)热合成法^[10,11]、模板法^[12,13]以及有机先驱体转化法^[14,15], 然而这些方法均存在一些缺点, 例如水(溶剂)热合成法合成产率低, 对高压反应釜的材质要求高; 模板法工艺复杂; 有机先驱体热解法采用的原料如氨基硼烷、三氯硼吡啶、硼吡啶等成本高; 氮化硼纳米功能材料如 BN 纳米管、BN 纳米球制备工艺复杂、成本高^[16], 以上合成方法均难以实现工业化生产。本工作采用以廉价易得的硼酸和三聚氰胺制得的化合物 $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_3\text{BO}_3$ 为前驱体, 通过添加无机致孔剂氯化铵来制备高比表面多孔氮化硼材料。

1 实验

1.1 高比表面氮化硼的制备

依次将硼酸、三聚氰胺及添加剂氯化铵按一定

比例加入到一定量的去离子水中,反应温度保持在 80℃ 左右,反应结束后于室温自然冷却,经过抽滤、水洗以及真空干燥,得到氮化硼前驱体化合物。将前驱体置于真空管式炉内,在氮气气氛中于 1500℃ 下反应,真空管式炉自然冷却之后收集产品进行表征。

1.2 材料测试与表征

采用 X 射线衍射分析仪(Rigaku D/max2550VB/PC)表征样品的晶型结构,测试条件为:CuK α 射线($\lambda=0.15406\text{nm}$),工作电压 36kV,工作电流 20mA,步宽 0.02°,扫描速率 4(°)/min,扫描范围 $2\theta=10\sim80^\circ$ 。

采用 Nexus FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行定性分析,通过测定样品基团特征红外吸收峰来确定样品成分,测试方法:分别取 1~2mg 样品与 10 倍量的无水 KBr 混合研磨成细粉末,然后倒入压片模具中压片,用透过法测定傅里叶变换红外光谱图。

采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜分析样品的微观形貌,表征氮化硼产品的长度、直径、长径比及表面孔洞分布情况,最大放大倍数为 80 万倍,分辨率为 1nm。

采用 JEM-2100F STEM/EDS 型场发射高分辨透射电子显微镜观察样品内部结构与晶面间距。通过低分辨率图像观察样品整体形貌与表面孔洞分布情况,通过高分辨率图像观察样品晶相并得出晶面间距。测试参数:TEM 分辨率:0.23nm(点),0.102nm(晶格),STEM 分辨率:0.20nm(晶格),最小束斑尺寸:0.5nm。

采用 BELSORP-Mini II 型全自动比表面和孔隙度分析仪表征样品比表面积和孔结构,将样品在 250℃ 下预处理 4h,然后在 -198℃ 条件下进行 N₂ 吸附与脱附,测定样品在不同 P/P_0 下 N₂ 凝聚量,绘制出等温吸脱附曲线,从而测定其比表面积、孔容和孔径分布。利用 BET 方法测定样品比表面积(BET 的线性范围取在 $0.05 < P/P_0 < 0.3$)和总孔容(取 $P/P_0=0.990$ 时氮气吸附量的冷凝值),由吸附总体积和 BET 比表面积算得平均孔径,利用 BJH 理论计算得出最可几孔半径、中孔孔容及中孔比表面积。

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射分析

图 1 为样品的 XRD 图。从图 1 可以看出,在 $2\theta=$

25.952°($d=0.34305\text{nm}$),42.052°($d=0.21469\text{nm}$),76.672°($d=0.12418\text{nm}$)处出现了三个衍射峰,通过与 h-BN 的 JCPDS 标准谱图对比可知,在 $2\theta=25.952,42.052,76.672^\circ$ 处的三个衍射峰分别对应于 h-BN 的(002),(100)以及(110)晶面,其中(002)晶面的衍射峰强度最高,属于主峰,(002)晶面的出现证明 h-BN 中存在堆叠有序的层状结构。

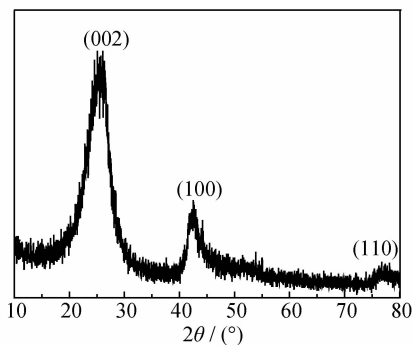


图 1 高比表面氮化硼的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of BN with high specific surface area

2.2 傅里叶变换红外吸收光谱分析(FT-IR)

样品的红外光谱图如图 2 所示。图 2 出现了三个吸收峰,出现在 1382.39,808.12cm⁻¹处的两个吸收峰分别对应于 h-BN 的 $\nu(\text{B-N})$ 和 $\delta(\text{B-N})$,说明样品主要是 BN,在高频区 3419.67cm⁻¹处出现的红外振动吸收峰对应于产品表面存在的一OH 的伸缩振动,这是由空气中的水分子吸附在样品表面造成的。

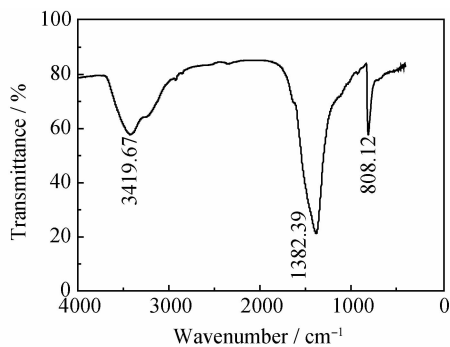


图 2 高比表面氮化硼的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of BN with high specific surface area

2.3 场发射扫描电镜(SEM)分析

图 3 为样品的 SEM 图。由图 3(a)和图 3(b)可以看出,所制备高比表面氮化硼呈纤维状形貌,且有部分团聚,图 3(c)是单根氮化硼纤维的 SEM 图,从中可以发现样品呈带状形貌,其直径为 500~1000nm,其长度为 5~15 μm ,其长径比在 5~15 范围。

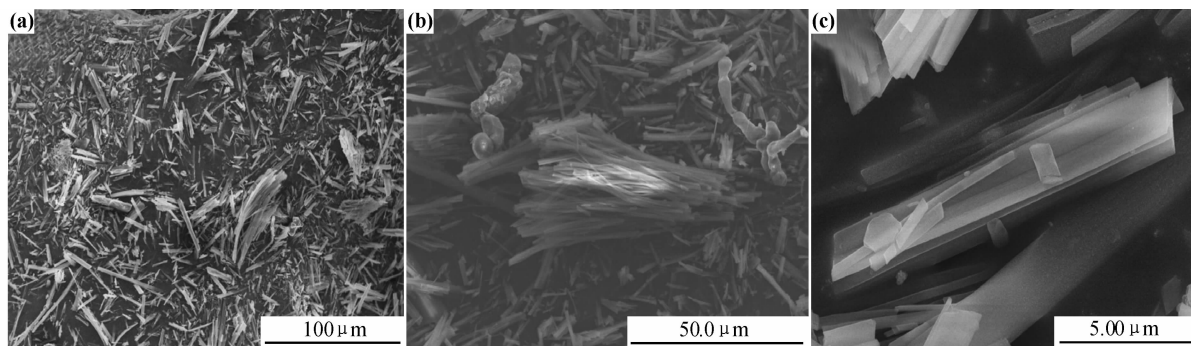


图3 高比表面氮化硼的 SEM 图

(a)整体形貌;(b)团聚纤维形貌;(c)单根纤维形貌

Fig. 3 SEM images of BN with high specific surface area

(a)the overall morphology;(b)reunion morphology;(c)single fiber morphology

2.4 透射电镜(TEM)分析

对样品进行透射电镜分析的结果如图4所示。由图4(a)可见,样品呈一维带状纤维结构,且样品表面有大量孔洞存在。由图4(b)可见,样品表面孔隙分布

呈无序排列状态。由图4(c)可见样品内部六方氮化硼晶格排列不规整,主要是层状的六方氮化硼结构,层数为10左右,层间距约在0.34nm左右,氮化硼层状结构之间有大量的孔洞,孔径在2~5nm之间,这是氮

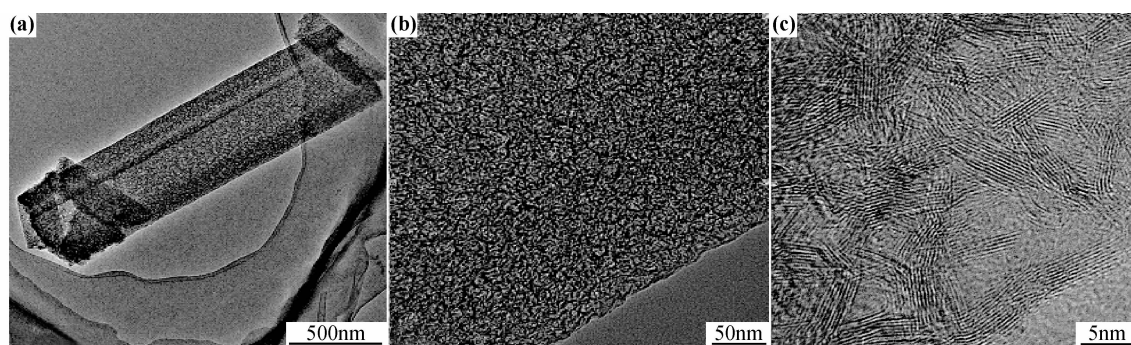


图4 高比表面氮化硼的 HRTEM 图

(a),(b)氮化硼带的 HRTEM 图;(c)孔隙周边氮化硼的 HRTEM 图

Fig. 4 TEM images and HRTEM images of BN with high specific surface area

(a),(b)HRTEM image of BN belt;(c)HRTEM image of BN near hole

化硼比表面积大幅提高的主要原因。

2.5 比表面与孔径分析

图5为样品的氮气吸附-脱附曲线。由图5可以看出,样品的吸脱附等温线属IUPAC分类中的IV型,典型的特征是吸附与脱附曲线不一致,可以观察到迟滞回线,说明样品中的孔主要为中孔。从图5还可以看出,在相对压力 $P/P_0 < 0.05$ 时仍有很强的吸附现象发生,说明在样品中存在微孔。图6为样品的孔径分布曲线,由图6可看出,样品的最可几孔半径为1.22nm。通过BET方法计算得到样品的比表面积为 $456.68\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 3.8303nm ,总孔容为 $0.4373\text{cm}^3/\text{g}$ 。由BJH理论算得样品的中孔孔容为 $0.3677\text{cm}^3/\text{g}$,占总孔容的84.09%,中孔比表面积为

$340.06\text{m}^2/\text{g}$,占总比表面积的74.46%。

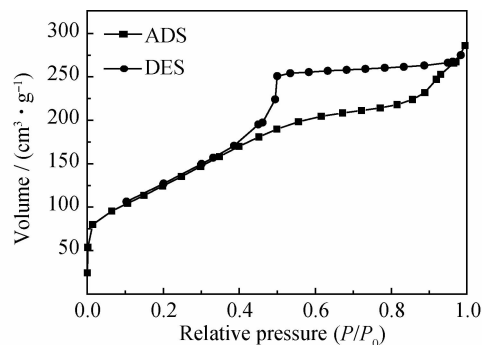


图5 高比表面氮化硼吸附-脱附曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of BN with high specific surface area

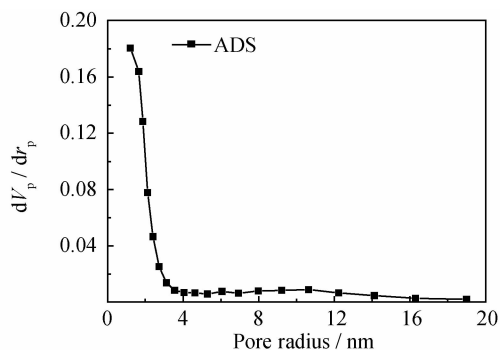


图6 高比表面氮化硼的孔径分布曲线

Fig. 6 Pore size distribution curve of BN with high specific surface area

3 结论

(1)以三聚氰胺和硼酸为原料,氯化铵为添加剂,在 80℃ 的水浴温度下反应,氯化铵可与析出的白色沉淀即先驱体 $C_3N_6H_6 \cdot 2H_3BO_3$ 充分混合。在随后的高温热解中,氯化铵受热分解产生氯化氢气体和氨气,同时留下孔隙,致使最终产物具有多孔结构。

(2)制备的高比表面氮化硼材料为带状纤维,比表面为 $456.68 m^2/g$,平均孔径为 $3.8303 nm$,总孔容为 $0.4373 cm^3/g$,中孔孔容为 $0.3677 cm^3/g$,占总孔容的 84.09%,中孔比表面积为 $340.06 m^2/g$,占总比表面积的 74.46%,说明样品中大部分孔为中孔。

(3)高比表面氮化硼内部为排列不规整的层状六方氮化硼结构,层状结构之间有大量的孔洞,其孔径在 2~5 nm 范围,大量空洞的存在是氮化硼带状纤维比表面积大幅提高的主要原因。

参考文献

- [1] 璩莫汗,付晓娟,雷艳秋,等. 介孔 $Ni-\beta-Mo_2C/SBA-16$ 催化剂在 CH_4/CO_2 重整合成气反应中的催化性能[J]. 催化学报,2013,34(2):379-384.
NAO M H, FU X J, LEI Y Q, et al. Catalytic performance of mesoporous material supported bimetallic carbide $Ni-\beta-Mo_2C/SBA-16$ catalyst for CH_4/CO_2 reforming to syngas[J]. Chinese Journal of Catalyst, 2013, 34(2): 379-384.
- [2] 徐东阳,李涤尘,吴海华,等. 钇铝石榴石对氧化铝陶瓷型芯高温性能的影响[J]. 航空材料学报,2011,31(2):67-71.
XU D Y, LI D C, WU H H, et al. Effect of yttrium aluminum garnet on high-temperature properties of alumina-based ceramic cores [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2011, 31(2): 67-71.
- [3] 刘培生,夏凤金,崔光. 一种具有微纳孔隙结构的二氧化钛多孔膜层光催化系统[J]. 材料工程,2012,(3):93-96.
LIU P S, XIA F J, CUI G. Study on a porous titanium dioxide film photocatalytic system with micro-nano porous structure[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (3): 93-96.

- [4] 邹晓蓉,张长瑞,王思青,等. 空心石英纤维增强氮化物基低介电复合材料的制备及其性能[J]. 航空材料学报,2010,30(3):38-42.
ZOU X R, ZHANG C R, WANG S Q, et al. Fabrication and properties of hollow silica fiber reinforced nitride composites of low dielectric[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2010, 30(3): 38-42.
- [5] HOU Z L, CAO M S, YUAN J, et al. High-temperature conductance loss dominated defect level in h-BN: Experiments and first principles calculations[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(7):076103-076106.
- [6] WU J C S, LIN Z A, PAN J W, et al. A novel boron nitride supported Pt catalyst for VOC incineration [J]. Applied Catalysis A, 2001, 219(1-2):117-124.
- [7] WU J C S, LIN S J. Novel BN supported bi-metal catalyst for oxydehydrogenation of propane[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1-3):391-397.
- [8] WU J C S, CHOU H C. Bimetallic Rh-Ni/BN catalyst for methane reforming with CO_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148(2-3):539-545.
- [9] WOOD G L, PAINE R, PAINE T. Aerosol synthesis of hollow spherical morphology boron nitride particles [J]. Chem Mater, 2006, 18(20):4716-4718.
- [10] ZHENG M T, LIU Y L, GU Y L, et al. Synthesis and characterization of boron nitride sponges as a novel support for metal nanoparticles[J]. Sci China Ser B-Chem, 2008, 51(3):205-210.
- [11] MENG X L, LUN N, QI Y Q, et al. Low-temperature synthesis of meshy boron nitride with a large surface area[J]. Eur J Inorg Chem, 2010, 12(20):3174-3178.
- [12] VINU A, TERRONES M, GOLBERG D, et al. Synthesis of mesoporous BN and BCN exhibiting large surface areas via templating methods[J]. Chem Mater, 2005, 17(24):5887-5890.
- [13] SCHLIENGER S, ALAUZUN J, MICHAUX F, et al. Micro-mesoporous boron nitride-based materials templated from zeolites[J]. Chem Mater, 2012, 24(1):88-96.
- [14] YUAN S D, ZHU L H, FAN M X, et al. Fluffy-like spherical structure of boron nitride synthesized by epitaxial growth[J]. Mater Chem Phys, 2008, 112(3):912-915.
- [15] POSTOLE G, CALDARARU M, BONNETOT B, et al. Characterization of high surface area hexagonal boron nitride by in situ electrical conductivity[J]. Diamond & Related Materials, 2009, 18(5-8):1052-1056.
- [16] YUAN S D, DING X X, HUANG Z X, et al. Synthesis of BN nanobamboos and nanotube from barium metaborate[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 256(1-2):67-72.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51172066);湖北省自然科学基金资助项目(2009CDB366)

收稿日期:2012-05-20; **修订日期:**2013-07-19

作者简介:袁晓东(1967—),男,博士,教授,研究方向为环境能源材料、资源再生技术,联系地址:湖北省武汉市武昌南湖李家墩一号,湖北工业大学化学与化工学院(430068),E-mail:yuansd2001@163.com

通讯作者:江国栋(1982—),男,博士,讲师,研究方向为环境能源材料、电池材料,联系地址:湖北省武汉市武昌南湖李家墩一号,湖北工业大学化学与化工学院(430068),E-mail:jianggd66@yahoo.com.cn