第 49 卷第 6 期
2021 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 6
June，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200947

熔盐辅助合成 r-BN 纳米片及其电化学性能

王 杏，陈 洋，邓承继，余 超，丁 军，祝洪喜

(武汉科技大学，省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室，武汉 430081)

摘 要：以 KBH_4 和 NH_4Cl 为原料，NaCl 和 KCl 为熔盐介质，在 1 100 ℃合成了高纯度的 r-BN 纳米片。研究了无盐和熔盐两种方法对合成 r-BN 物相组成和晶体形貌的影响，并测试了 r-BN 的电化学性能。结果表明：与不添加熔盐方法相比，采用熔盐方法能够在相同温度下制备出结晶性高和形貌好的片状 r-BN；r-BN 表现出较好的循环稳定性；在 1 A/g 的电流密度下 r-BN 的比电容值为 16.35 F/g，且 r-BN 显示出较小的电荷转移电阻和内部电阻。

关键词：熔盐；菱形氮化硼；物相；显微结构；电化学性能
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)06–1041–07
网络出版时间：2021–04–07

Molten Salt-Assisted Synthesis of r-BN Nanosheets and Its Electrochemical Performance

WANG Xing, *CHEN Yang*, *DENG Chengji*, *YU Chao*, *DING Jun*, *ZHU Hongxi*
(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The high-purity r-BN nanosheets were synthesized at 1 100 ℃ by using KBH_4 and NH_4Cl as raw materials, NaCl and KCl as molten salt medias. The effects of salt-free and molten-salt methods on the phase composition and crystal morphology of r-BN were studied. And the electrochemical performance of r-BN was tested. Compared with the salt-free method, the molten-salt method can be used to prepare high-crystallinity and good-shaped sheet r-BN at the same temperature. r-BN shows good cycle stability. The specific capacitance of r-BN at a current density of 1 A/g is 16.35 F/g, and r-BN shows a small charge-transfer resistance and internal resistance.

Keywords: molten salt; rhombohedral boron nitride; phase; microstructure; electrochemical performance

菱形氮化硼(r-BN)作为一种重要的耐高温材料，具有优异的化学稳定性和抗氧化性。并且 r-BN 还具有宽带隙、高导热率和高电阻率，可用作高功率、高温和半导体的衬底材料和散热器材料等[1–2]。目前，制备 r-BN 的方法主要有化学气相沉积法[3–5]和固相反应法[6]。例如，Oku 等[7]采用化学气相沉积法，以 BCl_3 为原料，在 NH_3 和 H_2 混合气氛、1 600 ℃和 3~5 Torr 的压强下合成出 r-BN 颗粒，合成的 r-BN 中含有 c-BN，纯度较低，且该方法反应温度较高，需加压以及合成环境易燃易爆。Bao 等[8]以 $NaNH_2$ 和 B_2O_3 为原料，在 600 ℃保温 6 h 加压的条件下，合成出结晶性高的 r-BN 三角形纳米片，但该方法需要加压，且反应时间较长。总体来说，这些方法合成的 r-BN 纯度较低，且合成条件苛刻，如合成温度高、保温时间长和需加压反应等问题，这限制了 r-BN 工业化制备和广泛应用。

在反应条件和产物纯度等方面，熔盐法是被认为合成高纯度纳米材料的简便方法[9–15]。基于此，采用 KBH_4 和 NH_4Cl 为主要原料，NaCl 和 KCl 为熔盐介质，在氮气气氛下常压合成了 r-BN 纳米片。

收稿日期：2020–12–22。　修订日期：2020–12–31。
基金项目：国家自然科学基金(51574187，51502215，51602232)；湖北省自然科学基金创新群体项目(2018CFA022)；武汉科技大学研究生创新创业基金(JCX201904)。
第一作者：王 杏(1985—)，女，博士研究生。
通信作者：丁 军(1982—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–12–22.　**Revised date:** 2020–12–31.
First author: WANG Xing (1985–), female, Doctoral candidate
E-mail: 280996921@qq.com
Correspondent author: DING Jun(1982–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: dingjun@wust.edu.cn

研究了有盐和无盐条件下对合成 r-BN 物相组成和晶体形貌的影响，评估了 r-BN 的电化学性能，并揭示了合成 r-BN 的反应机理。

1 实验

1.1 样品制备

所用原料均为分析纯试剂。KBH_4(纯度≥97.0%，质量分数)和 NH_4Cl(纯度≥99.5%)为反应物，NaCl(纯度≥99.5%)和 KCl(纯度≥99.5%)为熔盐介质，在 1 100 ℃和氮气气氛(纯度≥99.999%)下常压合成 r-BN 纳米片。

利用 Factsage 热力学软件绘制 NaCl-KCl 熔盐系统的二元相图(图 1)，以确定 NaCl-KCl 的共熔点温度。当 w(KCl)/w(NaCl-KCl)质量比为 0.6[即 x(NaCl)/x(KCl)摩尔比为 1:1]时，NaCl-KCl 的共熔点温度为 569 ℃。实验所用反应物与熔盐介质的质量比为 1.2:1。其中反应物 $x(KBH_4)/x(NH_4Cl)$摩尔比为 1:2，熔盐介质 x(NaCl)/x(KCl)摩尔比为 1:1。按上述原料比例进行干混，将混合均匀的原料用刚玉坩埚盛放，并置于刚玉竖式气氛炉中，在流动的氮气气氛下先以 2 ℃/min 速率加热至 300 ℃，随后以 4 ℃/min 速率加热至 1 100 ℃并保温 4 h。之后用去离子水清洗反应产物以除去产物中残留盐，最后将产物在 110 ℃烘干得到 r-BN 粉体。称取 1.07 mg 合成的 r-BN 粉体，之后将粉体(未添加黏结剂或导电剂)均匀的平铺在泡沫镍上，在 10 MPa 压力下压制成尺寸为 1 cm^2 的工作电极进行电化学测试。

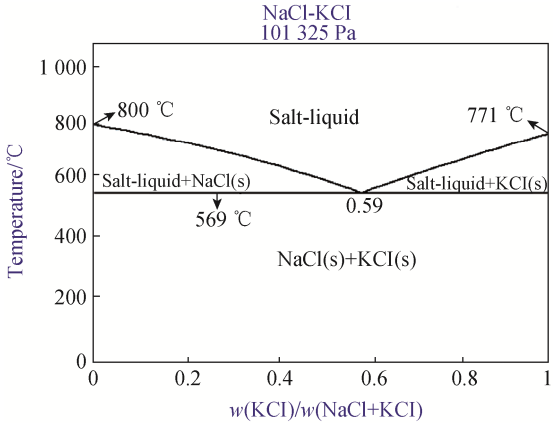


图 1 NaCl-KCl 的二元相图

Fig. 1 Binary phase diagram of NaCl-KCl system

1.2 表征和测试方法

采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD，PANalytical)分析产物的物相。采用激光器波长为 633 nm 的 LabRam HR Evolution 型光谱仪分析产物的 Raman 光谱。采用 Nova 400 Nano 型扫描电子显微镜(SEM，FEI)、JEM-2100 UHR STEM/EDS 型高分辨率透射电子显微镜(HRTEM，JEOL)和 NT-MDT Prima 型原子力显微镜(AFM)分析产物的显微结构。

采用 CHI 760E 型电化学分析仪，通过循环伏安法(CV)、恒电流充放电(GCD)、电化学阻抗谱(EIS)评估 r-BN 的电化学性能。使用三电极系统进行电化学测试：制备的 BN 电极作为工作电极，铂电极作为对电极，饱和甘汞电极作为参比电极，电解质溶液为 2 mol/L 的 KOH 溶液。此外，结合 GCD 曲线，根据式(1)计算样品的质量比电容[16]：

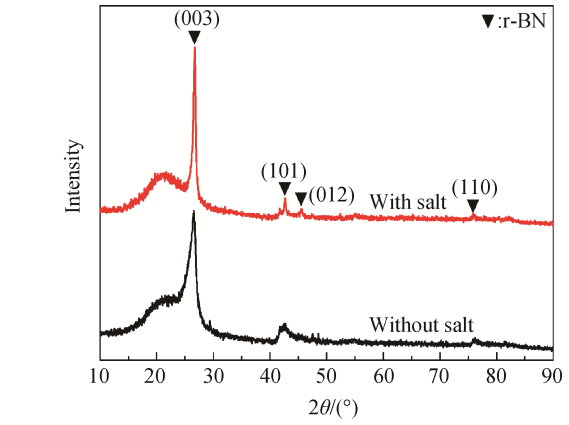
$$C=\frac{2I\int V\mathrm{d}t}{(\Delta V)^2} \tag{1}$$

其中：C 为比电容(F/g)；I 为放电曲线下的电流密度(A/g)；$\int V\mathrm{d}t$ 为 GCD 放电下的积分面积(V·s)；ΔV 为电势窗口(V)。

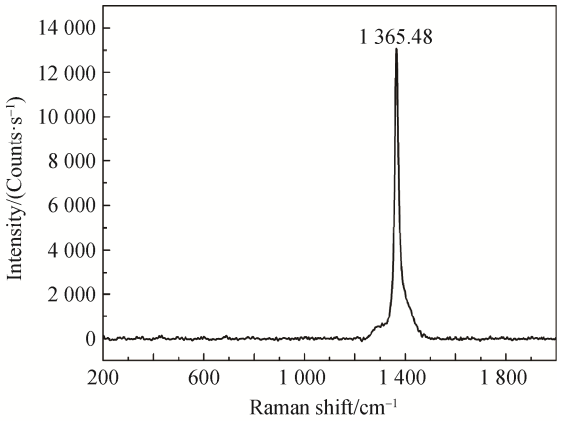
2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 2a 为样品经 1 100 ℃热处理后的 XRD 谱。不加盐的样品在 26.58°、42.65°和 76.21°的 2θ(衍射角)处检测到 r-BN 的衍射峰，分别对应于 r-BN 的(003)、(101)和(110)晶面[15]。当加入熔盐时，r-BN 的衍射峰强度显著增强，衍射峰变得更加尖锐，且在 45.46°的衍射角处检测到新的衍射峰，对应于 r-BN 的(012)晶面。这表明熔盐的添加能有效促进 r-BN 晶体发育。不同条件下合成的粉体均在衍射角 22°处观察到 1 个微弱的驼峰，这可能对应于无定形 B_2O_3。由于在加热过程中，来自 N_2 中少量 O_2 会导致生成的 BN 被轻微的氧化[15]。此外，采用 Debye-Scherrer 公式[14,17]计算 r-BN 的晶粒尺寸，结果如表 1 所示。其中 $FWHM_{(003)}$为(003)晶面的半高宽，$d_{(003)}$为(003)晶面的晶面间距。由表 1 可知，随着熔盐的添加，r-BN 晶粒尺寸显著增大，并且晶面间距更接近其理论值(0.333 nm)，这更加说明熔盐的添加有利于 r-BN 的生长。图 2b 为采用熔盐法合成的 r-BN 的 Raman 谱。在 1 365.48 cm^{-1} 处仅观察到 1 个尖锐的峰，这归因于 sp^2 杂化的 B-N 在平面内振动[4]，较窄的半峰宽(18 cm^{-1})表明合成的 r-BN 具有较高的结晶度。



(a) XRD patterns (with and without salt)



(b) Raman spectrum (with salt)

图 2　含盐和不含盐的样品在 1 100 ℃合成的 XRD 谱和 Raman 谱

Fig. 2　XRD patterns and Raman spectrum of the samples with and without salt synthesized at 1 100 ℃

表 1　在 1 100 ℃合成的 r-BN 的晶粒尺寸

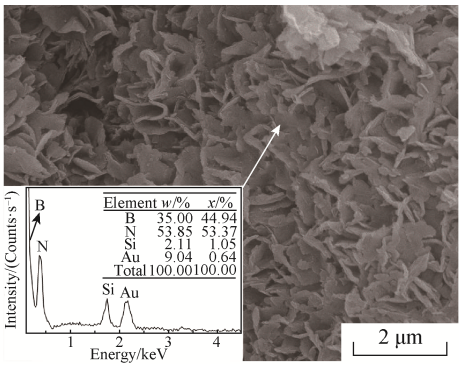
Table 1　Grain size of r-BN synthesized at 1 100 ℃

Sample	$FWHM_{(003)}$	2θ/(°)	$d_{(003)}$/nm	Crystallite size/nm
Without salt	0.672	26.583	0.335	12.15
With salt	0.336	26.712	0.334	24.30

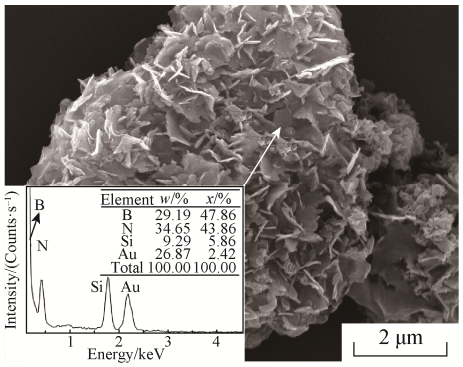
$FWHM_{(003)}$ is full width at half maxima of (003) crystalplane.

2.2　显微结构

图 3 为样品经 1 100 ℃烧成后的 SEM 照片，结合 XRD(图 2a)和 X 射线能谱(EDS)(图 3 插图)结果来确定产物。EDS 检测到的 Si 元素来自盛放样品的硅片。不含盐的样品中观察到不规则的片状 r-BN，且晶粒边缘不规则，这些片状 r-BN 蜷曲交织在一起并形成较多微孔(图 3a)，微孔主要是由于反应产生的 BH_3、KH 和 H_2 等气体溢出形成的，并且生成的大量气体会对 r-BN 晶粒边缘产生刻蚀作用，使其边缘不规则。随着熔盐的添加，生成的片状 r-BN 形貌变得更加规则，尺寸均一，这些片状 r-BN 彼此交错生长，且形成的微孔较少(图 3b)。2 种方法的差异归因于熔盐介质的添加，在高温加热过程中熔盐介质形成液相环境，这能有效的缓解气体的急剧膨胀，并能控制离子/原子的扩散速率，从而降低产物的微孔量以及提高 r-BN 结晶性。



(a) Without salt



(b) With salt

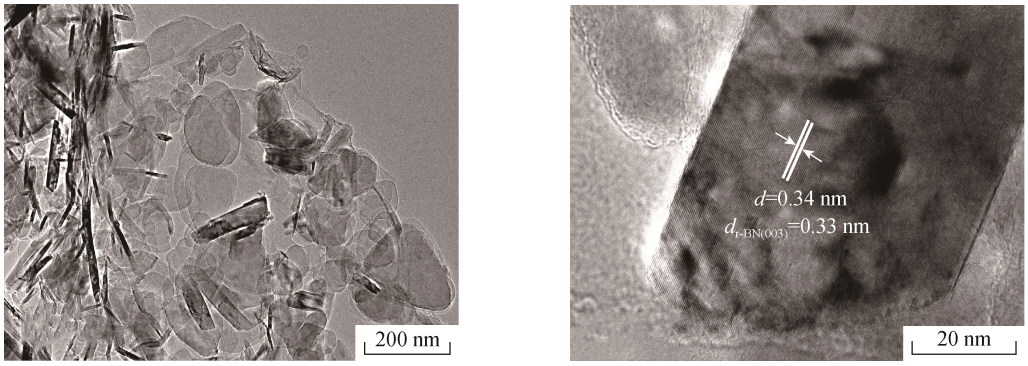
w is mass fraction; *x* is mole fraction.

图 3　含盐和不含盐的样品在 1 100 ℃合成的 SEM 照片

Fig. 3　SEM images of the samples with and without salt synthesized at 1 100 ℃

图 4 为在 1 100 ℃和熔盐条件下合成的 r-BN 的 TEM 照片。如图 4a 所示，r-BN 为厚度均匀的片状结构，其平均长度为 123.37 nm、平均厚度为 15.80 nm。此外，HRTEM 照片显示 r-BN 的晶面间距为 0.34 nm，这对应于 r-BN(0.33 nm)的(003)晶面(图 4b)，表明 r-BN 纳米片沿着[003]方向优先生长[15]。

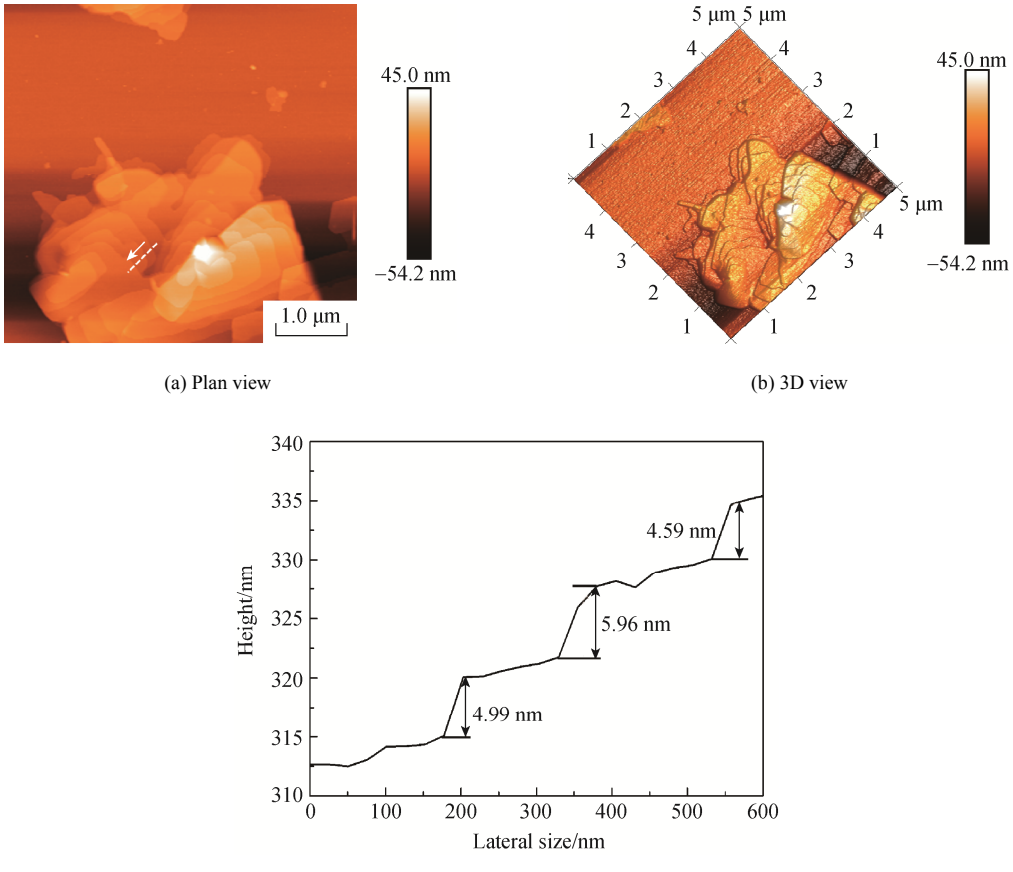
采用 AFM 对 r-BN 进行三维结构分析，以进一步探明 r-BN 生长规律。图 5 为采用熔盐法在 1 100 ℃合成的 r-BN 的 AFM 照片。如图 5a 和图 5b 所示，观察到 r-BN 连续的阶梯结构，呈台阶分布，这些台阶互不重叠，且台阶表面平滑，表明 r-BN 的生长方式为台阶生长[15,18]。沿图 5a 中的白色箭头测量的 AFM 线轮廓结果如图 5c 所示，测量的台阶平均高度为 5.18 nm。



(a) TEM (b) HRTEM

图 4 在 1 100 ℃和熔盐条件下合成的 r-BN 的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 4 TEM and HRTEM images of r-BN synthesized at 1 100 ℃ in molten salt



(a) Plan view (b) 3D view

(c) AFM line profile

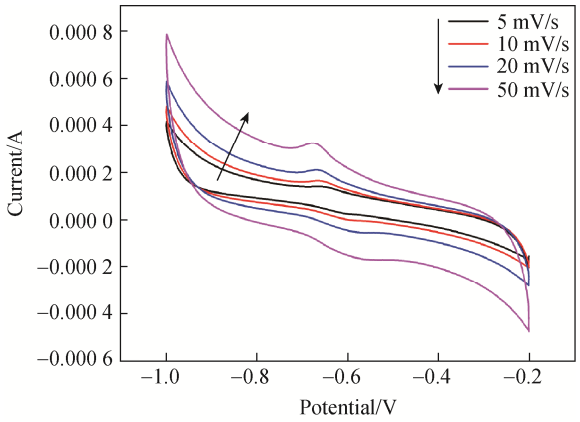
图 5 在 1 100 ℃和熔盐条件下合成的 r-BN 的 AFM 照片

Fig. 5 AFM images of r-BN synthesized at 1 100 ℃ in molten salt

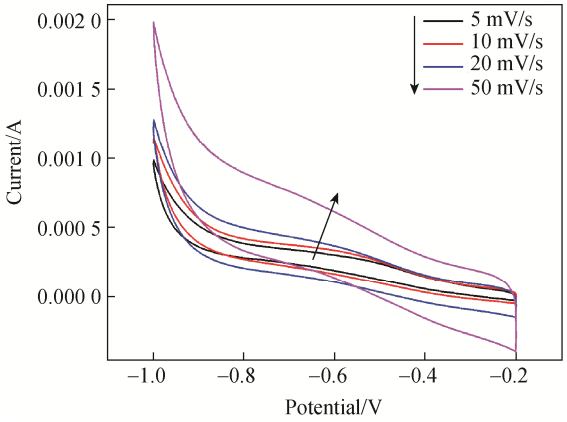
2.3 电化学性能

以泡沫镍作为空白组进行不同扫描速率(5、10、20 mV/s 和 50 mV/s)下的 CV 测试，结果如图 6a 所示。图 6a 中存在一对微弱的氧化还原峰，这是泡沫镍表面被氧化所致[19]。相对于泡沫镍，r-BN 具有较大的 CV 曲线面积(图 6b)，且不同扫描速率下曲线具有相似的形状，无明显的氧化还原峰，r-BN 表现出双电层电容特征，具有较好的倍率性能。对在扫描速率为 20 mV/s 下、循环 500 次后的 r-BN 电极进行 CV 测试，结果如图 6c 所示。循环前后的 CV 曲线形状没有较大的变化，说明 r-BN 具有较好的循环稳定性。不同电流密度(1、2、3 A/g 和 5 A/g)的 r-BN

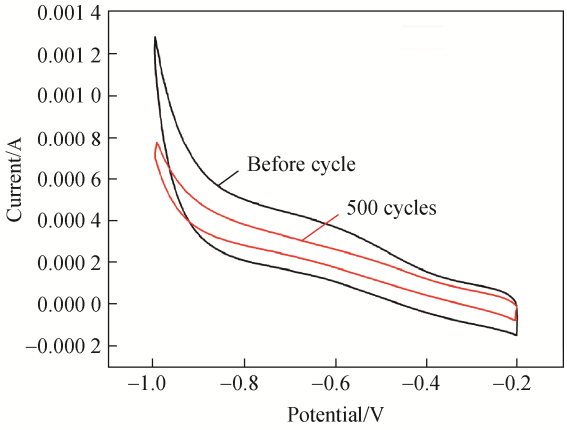
的 GCD 曲线显示出高度的对称性(图 6d)。由于活性材料的利用率会随着电流密度的增加而降低，致使充放电时间缩短、比电容降低[20]。根据图 6d 和式(1)计算 r-BN 的质量比电容，计算结果如图 6e 所示。随着电流密度的增加，r-BN 的比电容从 16.35 F/g 降低到 5.22 F/g，电容的保持率为 32%。图 6f 为 r-BN 的电化学交流阻抗谱，插图是曲线在高频区的局部放大图。在高频区域的半圆弧几乎是不可见的，表明材料具有较小的电荷转移电阻，放大图表明材料的内部电阻约为 0.45 Ω，r-BN 具有良好的导电性。



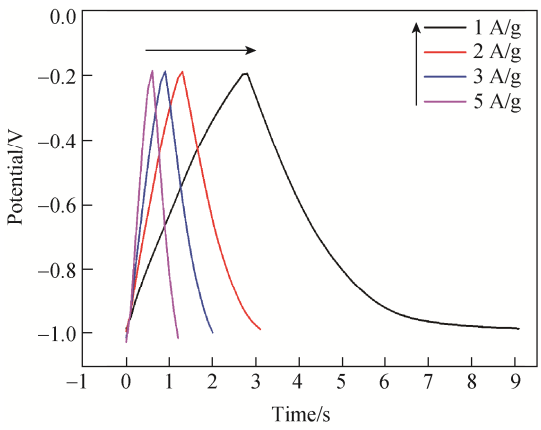
(a) CV curves of nickel foam



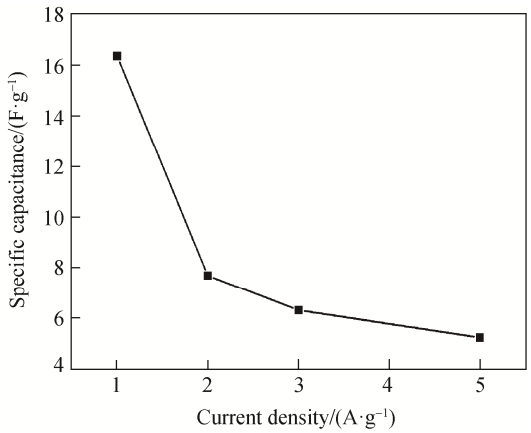
(b) CV curves of r-BN



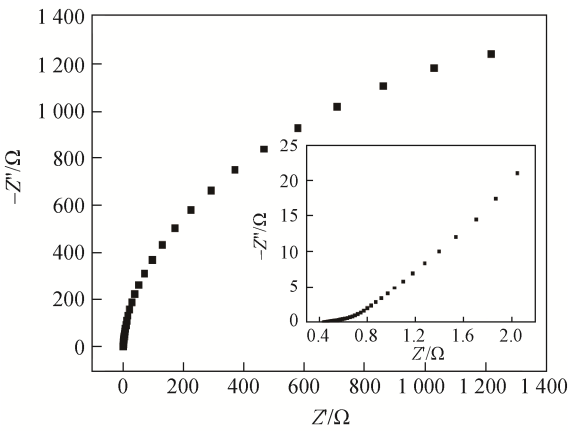
(c) CV curves of r-BN after 500 cycles at 20 mV/s



(d) GCD curves of r-BN



(e) Specific capacitance of r-BN



(f) Nyquist plots of r-BN

图 6　在 1 100 ℃和熔盐条件下合成的 r-BN 和泡沫镍的电化学性能

Fig. 6　Electrochemical performance of nickel foam, and r-BN synthesized at 1100 ℃ in molten salt

2.4 热力学分析

采用 Factsage 软件中的 Equilib 模版对 KBH_4-NH_4Cl 体系在氮气气氛下进行热力学模拟(图 7)。模拟条件为：温度为 600～1 300 ℃；原料 KBH_4 和 NH_4Cl 的摩尔比为 1:2；原料在氮气充足的环境下反应。KBH_4-NH_4Cl 体系为放热反应[21]，反应过程中会生成大量的 BH_3、KH 和 H_2 等气体，反应剧烈。当温度升高到 569 ℃时，反应体系中开始形成液相(图 1)，此时部分 KBH_4 和 NH_4Cl 以离子/原子的形式溶于液相中。随着温度的升高，更多液相的形成加速了反应物的溶解和扩散。在加热过程中，伴随着 KBH_4 和 NH_4Cl 的挥发和分解，生成 BH_3、KH、NH_3 和 HCl 气体。BH_3 和 NH_3 之间反应生成气态 $B_3N_3H_6$ 中间产物[15,22]。之后 $B_3N_3H_6$ 脱氢分解形成 r-BN 纳米颗粒，最后 r-BN 纳米颗粒聚集成核并沿着 *c* 轴方向生长形成片状纳米片结构。

反应产物 H_2 一部分来自 KH 和 HCl 之间反应生成，另一部分来自 $B_3N_3H_6$ 脱氢。随着温度的升高，BH_3、KH 和 $B_3N_3H_6$ 生成量增加。当温度达到 1 200 ℃时，由于含硼源的物质(BH_3 和 $B_3N_3H_6$)仍以气体形式存在，且含硼源的物质生成量随着温度的升高而不断增加，从而导致 BN 的生成量显著降低。在实际反应过程中，反应温度过高会使生成的 BH_3 和 $B_3N_3H_6$ 等气体过多的随 N_2 溢出，降低 BN 的生成量。而熔盐介质在高温下形成的液相环境会包裹并渗透到反应物中，并溶解气体，从而阻止反应物的过度挥发并减少生成气体的流失，提高 r-BN 的生成量。

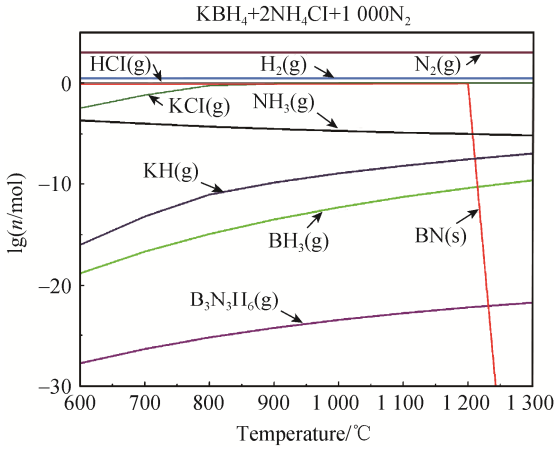


图 7 反应温度对 KBH_4-NH_4Cl 体系在氮气环境下各物相组成的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on the phase composition of KBH_4-NH_4Cl system under nitrogen atmosphere

3 结论

1) 与不添加熔盐的方法相比，采用熔盐法可以降低反应物的过度挥发，减少生成的气体对 BN 的刻蚀作用，并提高 r-BN 的生成量。熔盐法合成的 r-BN 具有较高的结晶度，其(003)晶面间距更接近理论值，且晶体形貌更加规则，尺寸均一。r-BN 以台阶方式生长，其台阶平均高度为 5.18 nm。

2) 采用熔盐法合成的 r-BN 材料表现出双电层电容特征，具有较好的循环稳定性；在 1 A/g 的电流密度下的 r-BN 比电容为 16.35 F/g，内部电阻约为 0.45 Ω，表现出较小的电荷转移电阻。

参考文献:

[1] TANIGUCHI T, SATO T, UTSUMI W, et al. In-situ X-ray observation of phase transformation of rhombohedral boron nitride under static high pressure and high temperature[J]. Diam Relat Mater, 1997, 6(12): 1806–1815.

[2] GODEC Y L, MARTINEZ-GARCIA D, SOLOZHENKO V L, et al. Compression and thermal expansion of rhombohedral boron nitride at high pressures and temperatures[J]. J Phys Chem Solids, 2000, 61(12): 1935–1938.

[3] CHUBAROV M, PEDERSEN H, HÖGBERG H, et al. Chemical vapour deposition of epitaxial rhombohedral BN thin films on SiC substrates[J]. Cryst Eng Comm, 2014, 16(24): 5430–5436.

[4] CHUBAROV M, PEDERSEN H, HÖGBERG H, et al. Boron nitride: a new photonic material[J]. Phys B Condens Matter, 2014, 439: 29–34.

[5] CHUBAROV M, PEDERSEN H, HÖGBERG H, et al. On the effect of silicon in CVD of sp^2 hybridized boron nitride thin films[J]. Cryst Eng Comm, 2013, 15(3): 455–458.

[6] MARUYAMA Y, KUROZUMI T, OMORI K, et al. Ammonothermal synthesis of rhombohedral boron nitride[J]. Mater Lett, 2018, 232: 110–112.

[7] OKU T, HIRAGA K, MATSUDA T, et al. Twin structures of rhombohedral and cubic boron nitride prepared by chemical vapor deposition method[J]. Diam Relat Mater, 2003, 12(3–7): 1138–1145.

[8] BAO K, YU F Y, SHI L, et al. Synthesis of highly crystalline rhombohedral BN triangular nanoplates via a convenient solid state reaction[J]. J Solid State Chem, 2009, 182(4): 925–931.

[9] 葛胜涛, 谭操, 段红娟, 等. 熔盐镁热还原制备 SiC 纳米粉体及其氧化动力学[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(6): 813–817.
GE Shengtao, TAN Cao, DUAN Hongjuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(6): 813–817.

[10] 王晓玲, 王周福, 王玺堂, 等. 熔盐中镁热还原合成二硼化钛纳米粉体[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(6): 709–713.
WANG Xiaoling, WANG Zhoufu, WANG Xitang, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(6): 709–713.

[11] DING J, DENG C J, YUAN W J, et al. The synthesis of titanium nitride whiskers on the surface of graphite by molten salt media[J]. Ceram Int, 2013, 39(3): 2995–3000.

[12] CHAI Z N, DING J, DENG C J, et al. Ni-catalyzed synthesis of hexagonal plate-like alpha silicon nitride from nitridation of Si powder in molten salt media[J]. Adv Powder Technol, 2016, 27(4): 1637–1644.

[13] DING J, ZHU H X, LI G Q, et al. Catalyst-assisted synthesis of α-Si_3N_4 in molten salt[J]. Ceram Int, 2016, 42(2): 2892–2898.
[14] KAN X Q, DING J, ZHU H X, et al. Low temperature synthesis of nanoscale titanium nitride via molten-salt-mediated magnesiothermic reduction[J]. Powder Technol, 2017, 315: 81–86.
[15] CHEN Y, WANG X, YU C, et al. Low temperature synthesis via molten-salt method of r-BN nanoflakes, and their properties[J]. Sci Rep, 2019, 9: 16338.
[16] MAI L Q, MINHAS-KHAN A, TIAN X C, et al. Synergistic interaction between redox-active electrolyte and binder-free functionalized carbon for ultrahigh supercapacitor performance[J]. Nat Commun, 2013, 4: 2923.
[17] CHEN Y, DENG C J, YU C, et al. Molten-salt nitridation synthesis of cubic ZrN nanopowders at low temperature via magnesium thermal reduction[J]. Ceram Int, 2018, 44(7): 8710–8715.
[18] 杨红梅. 立方氮化硼合成后的触媒结构表征及热力学分析[D]. 济南: 山东建筑大学, 2013.
YANG Hongmei. Microstructures of synthesized catalyst and thermodynamic analysis of cubic boron nitride (in Chinese, dissertation). Jinan: Shandong Jianzhu University, 2013.
[19] XING W, QIAO S Z, WU X Z, et al. Exaggerated capacitance using electrochemically active nickel foam as current collector in electrochemical measurement[J]. J Power Sources, 2011, 196(8): 4123–4127.
[20] 王新星. 新型(类)石墨烯二维层状纳米材料及复合物: 制备、性能调控与电化学应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
WANG Xinxing. Novel graphene, graphene-like two-dimensional layered nanomaterials and their composites: preparation, performance regulation and electrochemical applications (in Chinese, dissertation). Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2016.
[21] HU J Q, LU Q Y, TANG K B, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline boron nitride[J]. J Solid State Chem, 1999, 148(2): 325–328.
[22] LIN L X, ZHENG Y, ZHENG Y, et al. Facile synthesis of hexagonal boron nitride fibers and flowers[J]. Mater Lett, 2007, 61(8/9): 1735–1737.

※　※　※　※　※　※　※　※　※　※　※



丁军，武汉科技大学材料与冶金学院副教授，硕士生导师。湖北省“楚天学者计划”楚天学子。围绕耐火材料设计制备、耐火原料高值高效利用及材料性能表征等领域开展研究。先后主持和参与国家科技支撑计划、973 计划前期专项和国家自然科学基金等 15 项，以第一及通信作者在国内外学术刊物上发表研究论文 65 篇，其中被 SCI 检索论文 37 篇，以第一完成人授权国家发明专利 10 项，合作制定行业标准 1 项，获省部级一等奖 2 项、二等奖 2 项。



王杏，武汉科技大学材料科学与工程博士研究生，研究方向为非氧化物绿色合成及其在碳复合耐火材料中的应用。所在课题组研究项目包括：基于菱镁矿的氧化镁基耐高温复合材料的物相重构与转化机理及服役行为；精密加工用纳米 B_4C 研磨陶瓷制备关键技术与应用；碳氮化钛的烧结机理和性能及应用。