

## 氧气辅助法制备氮化硼纳米管

李 娟<sup>1,2,3</sup>, 吴 浩<sup>4</sup>, 陈拥军<sup>2</sup>, 徐盛明<sup>1</sup>

(1. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 2. 海南大学 材料与化工学院, 海口 570228; 3. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004; 4. 清华大学 材料学院, 北京电子显微镜中心, 北京 100084)

**摘 要:** 将无定形硼粉于流动氨气(50 mL/min)和不同氧气流量(10、15、20、40 mL/min)的混合气氛下高温(1300℃)处理后, 在不锈钢基片上收集到白色棉花状产物。研究表明, 微量的氧气可将硼粉氧化成气态的  $B_2O_2$  中间体, 为 BN 纳米管的生长提供活性较高的硼源。当氧气流量适中时, 所得纳米管的平均直径为 80 nm, 长度可达几百微米。氧气流量对 BN 纳米管的直径和产量影响较大, 纳米管直径随着氧气流量的增大而增大, 产量则出现先升高后降低的趋势。氮化硼纳米管的生长机理属于气-液-固模型。

**关 键 词:** 氮化硼纳米管; 氧气辅助法; 气-液-固生长机理

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Oxygen Gas-assisted Synthesis of Boron Nitride Nanotubes

LI Juan<sup>1,2,3</sup>, WU Hao<sup>4</sup>, CHEN Yong-Jun<sup>2</sup>, XU Sheng-Ming<sup>1</sup>

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 4. Beijing National Center for Electron Microscopy, Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education of China and State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Wool-like products were fabricated on the stainless-steel substrates by directly heating amorphous B powder at high temperature (1300℃) at 50 mL/min ammonia gas with different flow of oxygen gas (10, 15, 20, 40 mL/min). It was found that B powder could be oxidized by trace oxygen gas to form the intermediate  $B_2O_2$  vapor, which can act as highly active boron source for the growth of BN nanotubes. When an appropriate amount of oxygen was introduced, the obtained nanotubes had an average diameter of about 80 nm and the lengths of several hundred micrometer. Both the diameter and the yield of BN nanotubes could be influenced dramatically by the flow rate of oxygen. With the increase of oxygen flow, the diameter of nanotubes was gradually increased, and the yield of nanotubes was improved obviously at first and then turned down. The formation mechanism of these nanotubes is governed by a vapor-liquid-solid (VLS) growth model.

**Key words:** boron nitride nanotubes; oxygen gas-assisted; vapor-liquid-solid growth model

自 1995 年 Chopra 等<sup>[1]</sup>通过等离子电弧放电法成功制备氮化硼(BN)纳米管以来, 它就以其独特的结构和优异的物理化学性质成为研究热点之一。与碳纳米管不同, BN 纳米管的电子结构不会随着直径和螺旋度的变化而改变, 其带隙宽度约为 5.5 eV, 与六方氮

化硼块体材料十分接近。BN 纳米管具有与碳纳米管一样优异的力学性能, 弹性模量约为 1 TPa<sup>[2]</sup>。另外, BN 纳米管良好的热稳定性、化学稳定性以及优异的储氢性能<sup>[3]</sup>, 都决定了它可作为一种优质的结构和功能材料, 在很多领域均有广阔的应用前景<sup>[4]</sup>。

目前, 人们已经通过不同方法成功制备出不同形貌的 BN 纳米管。主要方法有: 电弧放电法<sup>[5]</sup>、激光烧蚀法<sup>[6]</sup>、球磨退火法<sup>[7]</sup>、模板法<sup>[8]</sup>以及溶剂热法<sup>[9]</sup>。近期, 氧化物辅助法又成为制备 BN 纳米管的一种方法, 许多课题组采用不同的固态氧化物成功制备了大量 BN 纳米管。氧化物辅助法均涉及到 B 单质与氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ )的化学反应, 该反应为合成 BN 纳米管提供一种不可或缺的中间气态 B 源( $\text{B}_2\text{O}_2$ )。但是固态氧化物在制备 BN 纳米管的反应过程中不能得到连续补充, 因此不能为纳米管的生长持续提供  $\text{B}_2\text{O}_2$  蒸汽, 这就从根本上限制了纳米管的产量。本工作利用微量氧气取代传统的金属氧化物, 在不锈钢基片上合成高纯的 BN 纳米管, 详细研究了氧气流量对 BN 纳米管形貌和产量的影响, 并探讨了纳米管的形成机理。

## 1 实验方法

### 1.1 BN 纳米管的制备

取无定形 B 粉(硼源)0.5 g 于氧化铝瓷舟内, 并将一洁净的不锈钢基片覆盖于瓷舟之上, 不锈钢片与 B 粉之间的距离保持 1 cm。将此瓷舟放入密闭的管式气氛炉的反应中心, 抽真空检查系统的气密性, 并用大流量的氮气( $\text{N}_2$ )吹扫炉管 30 min 排除炉管内空气。在流动  $\text{N}_2$  气氛下以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至反应温度(1250、1300、1350 $^\circ\text{C}$ ), 并在流动的氨气(50 mL/min)和氧气(10、15、20、40 mL/min)的混合气氛下恒温 3 h。反应结束后, 在流动  $\text{N}_2$  气氛下使炉温自然冷却至室温。取出不锈钢基片, 可观测到靠近 B 粉一侧的不锈钢基片上沉积了一层白色棉絮状产物。

### 1.2 BN 纳米管的结构表征及性能测试

采用 D/max 2500V 型 X 射线衍射仪(XRD)分析产

物晶体结构, 使用 Cu 靶波长为 0.154 nm, 扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜(SEM, S-4500、S-5500)对产物的表面形貌进行观察分析。采用透射电子显微镜(TEM, JEM2010)分析产物的内部结构, 并用其附带的 X 射线能量损失谱(EDS)分析产物的成分。采用荧光发射光谱分析产物的光致发光性能, 荧光发射光谱采用汞灯作为激发光源, 激发光波长为 365 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BN 纳米管的结构表征

图 1 是在氧气流量为 10 mL/min、反应温度为 1300 $^\circ\text{C}$ 下所得棉花状产物的 XRD 图谱, 由图可知, 在  $2\theta = 26.8^\circ$ 、 $43.0^\circ$ 、 $54.9^\circ$  处衍射峰与六方结构 BN 化合物十分吻合, 这说明高温反应后的产物为结晶良好的 h-BN 晶体。

图 2 是在氧气流量为 10 mL/min、反应温度为 1300 $^\circ\text{C}$ 下所得产物的 SEM 照片。由图 2(a)可知, 白

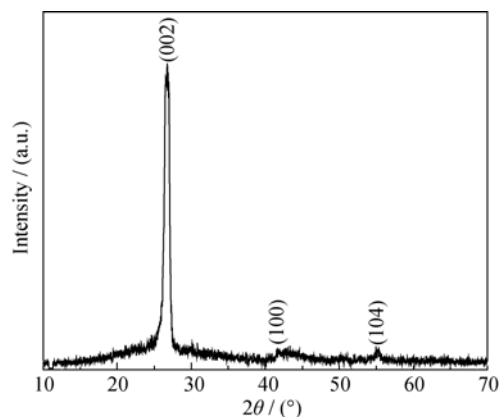


图 1 氧气流量为 10 mL/min、反应温度为 1300 $^\circ\text{C}$ 所得产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the product synthesized at 1300 $^\circ\text{C}$  and oxygen flow of 10 mL/min

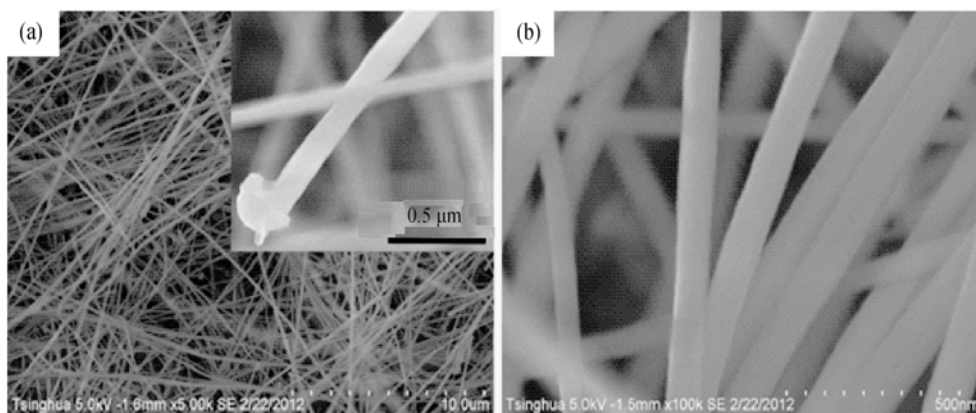


图 2 在氧气流量为 10 mL/min、反应温度为 1300 $^\circ\text{C}$ 下产物的低倍(a)和高倍(b) SEM 照片

Fig. 2 Low- (a) and high- (b) magnification SEM images of the product synthesized at 1300 $^\circ\text{C}$  and oxygen flow of 10 mL/min. Inset is the high-magnification image of a particle attached at the end of the 1D nanostructure

色棉絮状产物是由大量一维圆柱状纳米结构组成,一维纳米结构的产量很大,且没有其它固体颗粒掺杂。图2(b)是产物的高倍电镜照片,由照片可知,这些一维纳米结构表面十分光滑,直径在50~100 nm之间,长度可达200  $\mu\text{m}$ 以上。仔细观察发现,在某些一维纳米结构的顶端附着有形貌不规则的小颗粒(图2a插图),这是气-液-固生长机制的典型特征<sup>[10]</sup>。

图3(a)是在氧气流量为10 mL/min、反应温度为1300 $^{\circ}\text{C}$ 下产物的TEM照片,由图可知这些一维纳米结构为中空的多壁纳米管。管的内腔比较小,管壁较厚。图3(a)插图是一根管头附着有小颗粒的纳米管的SEM形貌,这也印证了纳米管气-液-固的生长机制。图3(b)为产物的高分辨透射电镜照片,由图可知,纳米管具有良好的结晶度,晶面间距为0.345 nm,对应于BN的(002)晶面。图3(c)和3(d)分别为3(a)插图中纳米管头部颗粒和管身的EDX图谱,由图可知,纳米管顶端颗粒主要由B、N元素组成,并含有微量的O、Si、Cr、Mn元素;纳米管管壁由B、N以及微量的O、Si元素组成。图3(c)和(d)中的Cu峰都来自于透射电镜的铜微栅。

通过以上分析表征可知,将无定形B粉在氨气与氧气的混合气氛下经过高温处理后,可在不锈钢基片上合成结晶良好的BN纳米管,这其中涉及的反应方程式可能为:

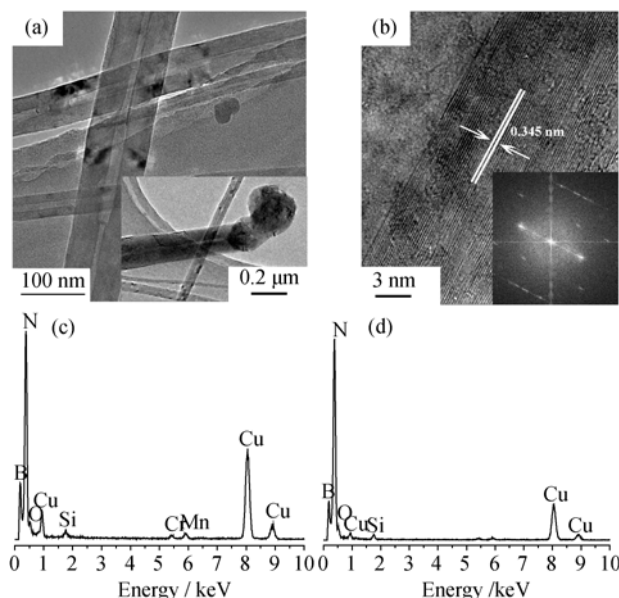
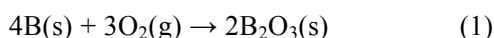


图3 BN纳米管TEM照片(a)(插图头部带有颗粒的BN纳米管的TEM照片)和管壁的HRTEM照片(b)及其相应的EDX图谱(c,d)

Fig. 3 TEM image (inset TEM image showing a particle attached at the end of a BN nanotube) (a) and HRTEM image (b) of BN nanotube wall, and their EDX patterns (c,d), respectively

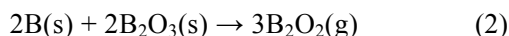


图4是BN纳米管的光致发光图谱,由图可知,在443、512和703 nm的位置出现了三条明显的发光峰。由于h-BN的能带间隙在3.6~7.1 eV之间<sup>[11]</sup>,BN纳米管的本征发光峰应在175~345 nm之间。本实验合成的BN纳米管的本征发光峰在443 nm处,具有显著的蓝移现象,这可能是由于纳米材料的量子尺寸效应引起的<sup>[12]</sup>。位于512 nm处的发光峰可能是由掺杂的氧原子引起的<sup>[13]</sup>;出现在703 nm处的发光峰归结于BN纳米管的晶格缺陷<sup>[14-15]</sup>。由测试结果可知,通过氧气辅助法制备所得的BN纳米管具有较好的光致发光性能,尤其在长波长发光领域内具有潜在的应用前景。

图5是在1300 $^{\circ}\text{C}$ 不同氧气流量((a)和(b) 15 mL/min、(c)和(d) 20 mL/min、(e)和(f) 40 mL/min)下所得BN纳米管的SEM照片。由图5可知氧气流量对纳米管的形貌和产量具有较大的影响。对比图2(a),当氧气流量为15 mL/min时,不锈钢基片上所得白色棉花状产物的总产量明显增大,纳米管的平均直径略微增大,约为80 nm;如图5(c,d)所示当氧气流量为20 mL/min时,产物产量开始减少,而纳米管直径进一步增大;如图5(e)和(f)所示,继续增大氧气流量至40 mL/min,不锈钢基片上仅有少量白色薄膜生成,产物中大部分是管径较粗的微米管。

图6是在氧气流量为10 mL/min、反应温度分别为1200 $^{\circ}\text{C}$ (图6(a))和1350 $^{\circ}\text{C}$ (图6(b))时沉积产物的SEM照片。当反应温度降低至1200 $^{\circ}\text{C}$ 时,不锈钢基片表面沉积的白色棉絮状物产量减少,合成的纳米管为竹节状,且有固体颗粒存在。纳米管直径有所减小,但是长度变短;当反应温度升高到1350 $^{\circ}\text{C}$ ,不锈钢基片表面沉积的白色棉絮状物产量明显提高,

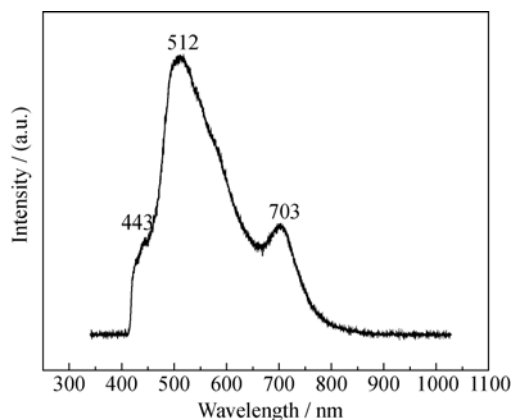


图4 BN纳米管的光致发光图谱

Fig. 4 Photoluminescence spectrum of the BN nanotubes

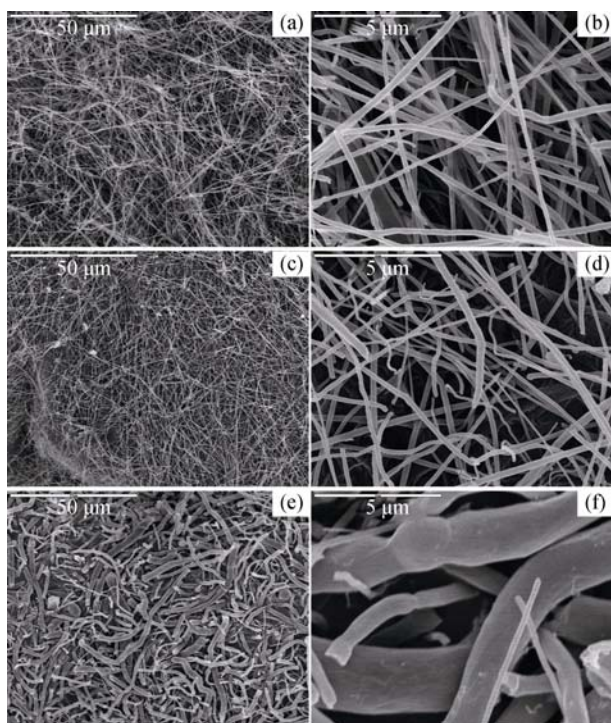


图 5 1300℃不同氧气流量下所得 BN 纳米管的低倍和高倍 SEM 照片

Fig. 5 Low- and high-magnification SEM images of BN nanotubes synthesized at 1300℃ and different flow rates of oxygen

(a) and (b): 15 mL/min; (c) and (d): 20 mL/min; (e) and (f): 40 mL/min

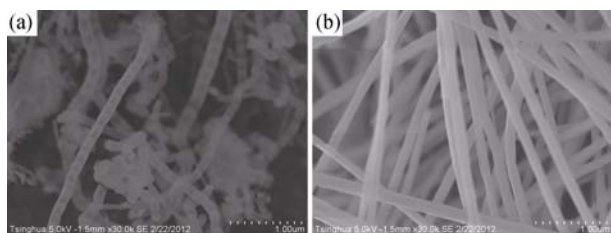


图 6 在氧气流量为 10 mL/min、1200℃(a)和 1350℃(b)下所得产物的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the nanotubes synthesis at 1200℃ (a), 1350℃(b) and oxygen flow of 10 mL/min

合成的纳米管为圆柱状, 表面光滑且没有其它杂质存在, 但是纳米管直径增大。

## 2.2 分析讨论

无定形 B 粉在氧气与氨气的混合气氛下经过高温处理, 直接在不锈钢基片上生长出高纯的 BN 纳米管。首先 B 粉在高温下与系统中微量的氧气反应生成气态中间物  $B_2O_2$ , 在流动氨气的作用下,  $B_2O_2$  被吹送到不锈钢基片的下表面, 与此同时, 不锈钢基片的表面上形成一层低共熔合金(Fe-Si-Cr-Mn)小液滴。这些合金小液滴从周围的环境中不断吸收  $B_2O_2$  和  $NH_3$ (或者由  $NH_3$  分解而来的  $N_2$  和  $H_2$ ), 随

后气体之间发生反应, 生成 BN 晶核, 并且在合金液滴中扩散。当溶解度达到饱和, BN 晶体就会在气-液界面析出, 像“帽子”似地扣在液滴的一侧。随着析晶的不断进行, 在表面应力的作用下, “帽子”被托起, 从而形成一个中空头部。流动的气氛更促进了一维 BN 纳米管的生长。BN 纳米管的整个生长过程与已有的报道类似<sup>[16-17]</sup>, 而管端头附着的颗粒也证明了其生长机理为气-液-固模式。管头颗粒的 EDX 图谱中没有出现 Fe 元素的峰, 这是因为在还原气氛下(引入的氧气是微量级), Si-Cr-Mn 与 O 的结合力比 Fe 强<sup>[18]</sup>, 所以 Si-Cr-Mn 便从  $B_2O_2$  或者系统的氧气中夺取其中的 O, 形成 O-Si-Cr-Mn 原子团, 因而在纳米管的顶端便出现含有 O-Si-Cr-Mn 的颗粒。

氧气流量对纳米管的结构和产量具有重要的影响。当通入适量的氧气(10、15 mL/min)时, 反应体系中  $B_2O_2$  气体的产量和生成速率适合 BN 纳米管的生长, 因此所得产物的产量大、直径分布相对均匀。如果引入过多的氧气(20 mL/min),  $B_2O_2$  气体的生成速率会大大提高, 反应体系中的  $B_2O_2$  气体浓度在较短的时间内迅速提高。一部分反应气体在与氨气反应前便被气流带出反应区, 从而降低纳米管的产量; 多余的  $B_2O_2$  气体会以纳米管为生长基体, 通过气-固生长机理直接沉积在纳米管表面<sup>[19]</sup>, 从而使纳米管的直径变大。如果反应体系中的氧气浓度过高(40 mL/min), 不锈钢基片大部分被氧化失去了催化活性, 因此 BN 纳米管的产量急剧降低, 同时大量的  $B_2O_2$  气体导致微米管的形成。

反应温度对纳米管的形貌也有很大的影响, 通过调节温度参数可以得到不同形貌的纳米管。反应温度较低时, 一般得到的是竹节状纳米管; 反之则得到圆柱状纳米管。B/N 原子在小液滴表面和内部均会发生扩散, 表面扩散有利于纳米管管壁的生长, 而内部扩散则有利于纳米管内部隔层的生长。当反应温度较低时, 表面扩散和内部扩散的速率相差不大, 因而管壁和隔层均能得到良好的生长, 从而形成竹节状纳米管; 当反应温度较高时, 表面扩散和内部扩散的速度均会提高, 但是表面扩散的速率升高的更为显著<sup>[20]</sup>, 因而纳米管管壁的生长具有明显的优势, 而隔层的生长相对受到抑制, 从而最终形成圆柱状纳米管。另外, 升高反应温度, 可提高纳米管的结晶取向度, 且隔层受到的压应力会显著增强, 隔层就会处于热力学不稳定状态。根据能量最低定律可知, 圆柱结构的能量最低, 结构最为稳定, 因此竹节状纳米管便转化成圆柱状纳米管。

### 3 结论

将无定形硼粉在流动的混合气氛(氨气和氧气)下经高温处理后,即可在不锈钢基片上得到结晶良好的高纯 BN 纳米管。适量氧气可充当金属氧化物的作用协助 BN 纳米管的生长。在反应过程中连续引入氧气, B 粉与氧气不断反应,为纳米管的生长提供源源不断的  $B_2O_2$  气体,从而极大地提高了 BN 纳米管的产量。然而,当氧气流量过大时,  $B_2O_2$  气体在反应体系中的浓度会过高,不锈钢基片也会被氧化而导致其催化活性降低,从而使纳米管的产量迅速减少,管径也突变成微米级。通过氧气辅助法制备的 BN 纳米管具有良好的光致发光性能,尤其在长波长发光领域具有潜在的应用前景。

### 参考文献:

- [1] CHOPRA N G, LUYKEN R J, Cherrey K, *et al.* Boron nitride nanotubes. *Science*, 1995, **269**(5226): 966–967.
- [2] SURYAVANSHI A P, YU M F, WEN J G, *et al.* Elastic modulus and resonance behavior of boron nitride nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(14): 2527–2529.
- [3] OKU T, NARITA I. Calculation of  $H_2$  gas storage for boron nitride and carbon nanotubes studied from the cluster calculation. *Physica B*, 2002, **323**(2): 216–218.
- [4] GOLBERG D, BANDO Y, TANG C C, *et al.* Boron nitride nanotubes. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(18): 2413–2432.
- [5] LOISEAU A, WILLAIME F, DEMONCY N, *et al.* Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**(25): 4737–4740.
- [6] GOLBERG D, BANDO Y, EREMETS M. Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure. *Appl. Phys. Lett.* 1996, **69**(14): 2045–2047.
- [7] YU J, CHEN Y, WUHRER R. *In situ* formation of BN nanotubes during nitriding reactions. *Chem. Mater.* 2005, **17**(21): 5172–5176.
- [8] HAN W Q, MICKELSON W, CUMINGS J, *et al.* Transformation of  $B_xC_yN_z$  nanotubes to pure BN nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(6): 1110–1112.
- [9] XU L Q, PENG X Y, MENG Z Y, *et al.* A co-pyrolysis method to boron nitride nanotubes at relative low temperature. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(13): 2675–2680.
- [10] LIURI O R, JONES C R, BARTLETT B M, *et al.* CVD growth of boron nitride nanotubes. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(7): 1808–1810.
- [11] SOLOZHENKO V L, LAZARENKO A G, PETITET J P, *et al.* Bandgap energy of graphite-like hexagonal boron nitride. *J. Phys. Chem. Solids*, 2001, **62**(7): 1331–1334.
- [12] WANG Y, HERRON N. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(2): 525–532.
- [13] HAN W Q, YU H G, ZHI C Y, *et al.* Isotope effect on band gap and radiative transitions properties of boron nitride nanotubes. *Nano Lett.*, 2008, **8**(2): 491–494.
- [14] CHEN Z G, ZOU J, LIU G, *et al.* Long wavelength emissions of periodic yard-glass shaped boron nitride nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(2): 023105–1–3.
- [15] ZHU Y C, BANDO Y, XUE D F, *et al.* New boron nitride whiskers: showing strong ultraviolet and visible light luminescence. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(20): 6193–6196.
- [16] MO L B, CHEN Y J, LUO L J. Solid-state reaction synthesis of boron carbonitride nanotubes. *Appl. Phys. A*, 2010, **100**(1): 129–134.
- [17] LI J, LIN H, CHEN Y J, *et al.* The effect of iron oxide on the formation of boron nitride nanotubes. *Chem. Eng. J.*, 2011, **174**(3): 687–692.
- [18] WILSON P R, CHEN Z. Characterization of surface grain boundary precipitates formed during annealing of low carbon steel sheets. *Scr. Mater.*, 2005, **53**(1): 119–123.
- [19] CHEN Y J, BO C, DENISE C M, *et al.* An effective approach to grow boron nitride nanowires directly on stainless-steel substrates. *Nanotechnology*, 2006, **17**(12): 2942–2946.
- [20] KIM N S, LEE Y T, PARK J, *et al.* Dependence of the vertically aligned growth of carbon nanotubes on the catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(36): 9286–9290.