

镁热还原制备 BN 纳米管

Preparation of BN Nanotube by Magnesiothermic Reduction

李永利, 蔡柏奇, 张久兴

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

LI Yong-li, CAI Bo-qi, ZHANG Jiu-xing

(School of Materials Science & Engineering,

Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

摘要: 以三氧化二硼为硼源, 镁作为还原剂和促进剂, 氯化亚铁为催化剂, 在流动氨气中 1500~1600℃ 制备出大量 BN 多壁纳米管。在扫描电镜(SEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)观察到 BN 纳米管表面洁净光滑, 直径均匀约 50nm, 长度达 10~30μm。能谱、电子选区衍射和粉末 X 射线分析表明纳米管主要为 h-BN 多晶。

关键词: BN 纳米管; 镁热还原; 前驱体

中图分类号: O484 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0085-03

Abstract: A multi-walled boron nitride nanotubes were prepared by the magnesiothermic reaction at 1500-1600℃ under the ammonia gas flow, which employed B₂O₃ and Mg powders as raw materials and reductant respectively. The as synthesized BN nanotubes show a uniform diameter of around 50nm and a length of 10-30 μm. The smooth surface and open-ends of BN nanotubes were observed by SEM and HRTEM microscopy. XRD, EDS and SAED confirmed that the compositions of the nanotubes were mainly hexagonal BN.

Key words: boron nitride nanotube; magnesiothermic reduction; precursor

氮化硼纳米管(BNNT)具有与碳纳米管(CNT)相媲美的高模量和高强韧性,极好的化学稳定性和热稳定性。此外,BN 纳米管表现为宽带隙的半导体(~5.5eV),且电学性能与管径、螺旋度和管壁数目无关。这些特性使得 BN 纳米管正吸引着来自纳米半导体器件、纳米复相陶瓷、储氢材料等诸多领域中浓厚的研究兴趣^[1-6]。

BN 纳米管的制备方法主要有电弧法、激光烧蚀法、前驱体热解法、化学气相沉积法、碳纳米管模板法、球磨退火法等^[7]。虽然近年来在 BN 纳米管制备方面取得了一些成功和进展,但是总的来看,还存在产量、产率较低、易带入杂质,产物结构和微观形貌尺寸难以控制等问题。化学气相沉积法(CVD)是目前比较有前景的能够大量制备 BN 纳米管的方法,由于采用不同的起始物和反应工艺条件,所得产物具有不同的特点^[8-11]。ZHI 等^[12]以 MgO-FeO 作为催化剂,采用一定的工艺可得到较高纯度、尺寸均匀的 BN 纳米管,有实现大量制备的潜力。本工作以三氧化二硼为硼源,镁作为还原剂和促进剂,在氨气参与下制备出大量尺寸均匀的 BN 纳米管。

1 实验方法

在氨气保护下,将镁粉(99%,≤300μm)与氧化硼(AR)以摩尔比 3:1 在玛瑙研钵中混合均匀,平铺在氧化铝瓷舟中并加盖,瓷舟两端留出通气槽。事先将 5% 摩尔分数(相对氧化硼)的氯化亚铁溶于少量水,涂覆在瓷舟盖子内侧并烘干。将装有反应物的瓷舟置于管式炉恒温区中央,如图 1 所示。通入 500 mL/min 氨气冲洗炉管数分钟,然后固定氨气流量 50mL/min,升温至 1100℃时,关闭氨气并通入氮气,保持氮气流量为 30~50mL/min。待达到 1500~1600℃时,恒温 2h。恒温结束时同时关闭进气口和排气口,随炉冷却至室温。

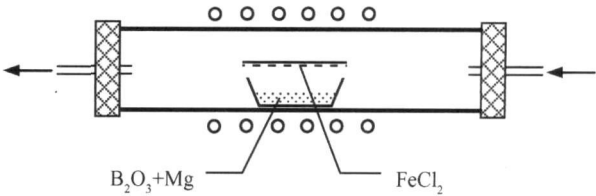


图 1 BN 纳米管制备装置图

Fig. 1 Schematic illustration for the fabrication of BNNT

采用 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪确定产物的相组成; 以 FEI nanoSEM 200 扫描电子显微镜(SEM)和 H-9000 型高分辨透射电镜(HRTEM)观察显微形貌, 并用能谱确定产物的元素组成。

2 结果与讨论

反应结束后, 瓷舟顶部沉积了大量白色产物, 疏松且有弹性。将沉积物收集并用稀硝酸浸泡 24 h, 过滤, 用去离子水洗涤数次直至 pH = 7, 烘干即得到所需产物, 产率约 30%。图 2 为产物的 XRD 谱图。该衍射图谱表明产物主要由结晶良好的 h-BN 组成。h-BN 的衍射峰有一定程度的宽化现象, 表明产物具有纳米晶结构特征。除此之外, 图谱上还出现了具有涡流层状结构的 t-BN 的衍射峰, 显示存在一部分结晶不完全的 BN。图 3a 是所得 BN 产物的 SEM 形貌照片。可以看出, 产物为典型的一维纳米结构, 粗细均匀, 长度为 10~ 30 μ m。相应的能谱分析结果表明(图 3b), 产物由 B, N 和少量的 O, Mg, Si 构成。能谱检测到的大量碳是由碳基导电胶带引入, 故可以排除; 而检出的 Si 则可能是在研磨过程中使用玛瑙研钵所致。其中 B, N 的原子比接近 1: 1, 因此可

以推断纳米管的成分为 BN。TEM 观察表明, BN 纳米管呈空心管状结构, 端部为开口纳米管, 由头部到尾部表面干净, 没有覆盖物, 很少发现管身内部有明显的填充物。管直径约 50nm, 相应的选区电子衍射(SAED)衍射斑标定对应 h-BN, 并显示出明显的一维结构特征。如图 4b 所示, 在高倍下观察, BN 为典型的多壁纳米管, 管壁厚 10~ 15nm。在 BN 纳米管管壁内侧为结晶良好的 h-BN, (002) 晶面条纹清晰, 表明具有较高的结晶度, 而外侧为结晶不完全的 t-BN, 晶格缺陷较为明显。

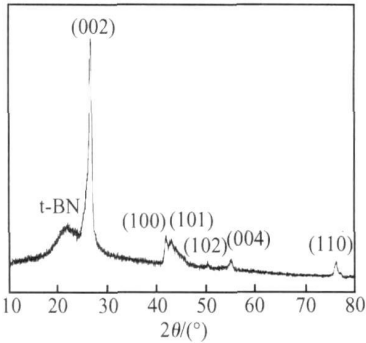


图 2 BN 纳米管 XRD 图谱
Fig 2 XRD pattern of the BNNT

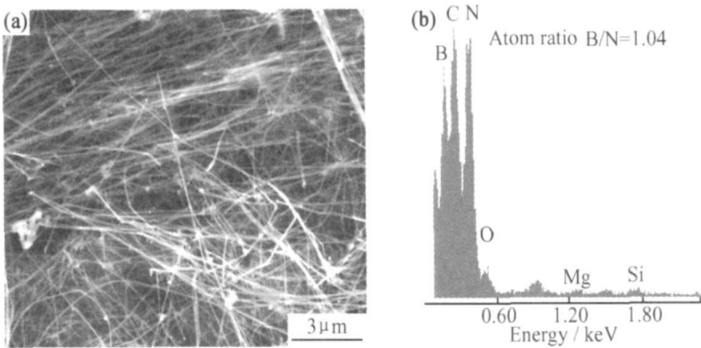


图 3 产物 BN 纳米管的 SEM(a)形貌及 EDS(b)能谱
Fig. 3 SEM image of as-synthesized BNNT (a) and EDS results of the BNNT (b)

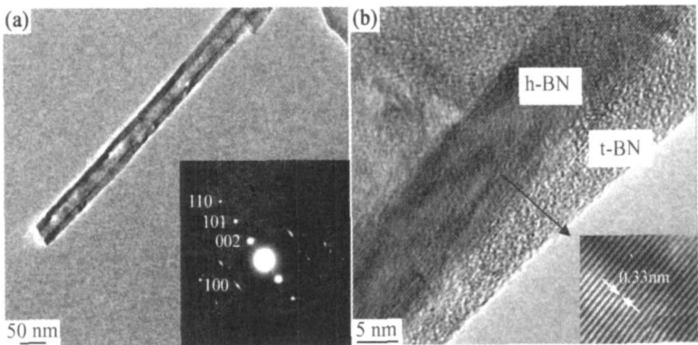


图 4 单根 BN 纳米管的低倍 TEM 形貌与 SEAD(a)及其管壁的高分辨像(b)
Fig. 4 Low magnification TEM image of an individual nanotube showing the open structure, inset is corresponding SAED (a) and high resolution TEM image of a muti-walled BNNT (b)

在电镜下能够观察到酸洗之前 BN 纳米管的端部存在球形的颗粒,能谱分析表明是以 Fe 为主的催化剂,酸洗之后裸露的催化剂被除去,仅有少量催化剂颗粒由于封于 BN 胶囊内部而保留下来。由此可以认为 BN 纳米管的生长符合气-液-固(VLS)生长过程,根据制备中的现象和检测结果,推测具体过程为(图5):首先 B_2O_3 在高温惰气环境下被 Mg 还原成 B,在继续升高温度时 B 和 MgO 生成气态的 B_2O_2 与 Mg;在浓度梯度的作用下,向催化剂 Fe 的部位运输,在 NH_3 参与下形成 BN,随着气态的 B_2O_2 源源不断地蒸发输运到催化剂表面并沉积下来,BN 纳米管便不断生长析出。同时随着 B_2O_2 一同蒸发出来的气态 Mg 在上升时又重新被氧化,一部分回落到瓷舟底部,另一部分重新氧化的 MgO 随载气带出反应区,在炉管口形成白色的粉末。

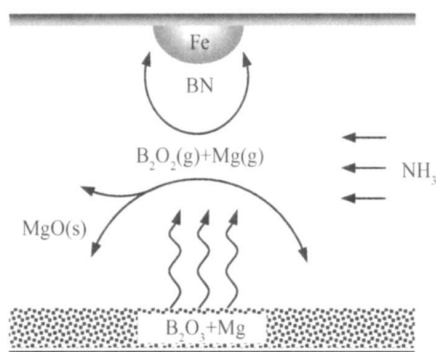
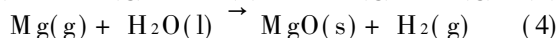
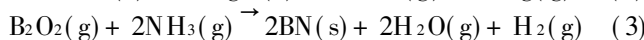
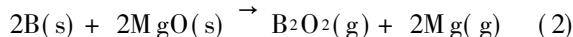


图 5 反应制备 BN 纳米管过程模型

Fig 5 A schematic of BNNT formation process

制备过程涉及如下反应:



MA 等^[11]人认为, B_2O_2 是能否最终得到 BN 纳米管的关键前驱体,如式(2), (3) 所示。 B_2O_2 稳定性较差,为使反应平衡能够向生成 B_2O_2 方向移动,需要过量的 MgO。在本工作涉及的体系中, MgO 的量由 Mg 控制,当 Mg 过量时,相应回落到瓷舟底部的 MgO 量也增加,会堆积在反应物表面,反而对 B_2O_2 的产生起到抑制作用,导致产率降低,同时也会增加高温下 Mg 蒸汽在 BN 纳米管管身内部填充的机会,不利于获得高纯度 BN 纳米管。因此, Mg/ B_2O_3 摩尔比为 2.5~3 时较为理想。

3 结论

(1) 以三氧化二硼为硼源,镁为还原剂和促进剂,

氮气作为氮源,在 1500~1600℃ 制备出大量 BN 纳米管。

(2) 纳米管的尺寸均匀,直径约 50nm,长度 10~30μm,管身由内向外分别由 t -BN 和 b -BN 构成,表面没有吸附物。纳米管的生长通过 VLS 过程进行。

(3) Mg/ B_2O_3 比例是影响 BN 纳米管的产率的重要因素, Mg/ B_2O_3 摩尔比为 2.5~3 时能够获得较为理想的高产率、洁净、尺寸均匀的 BN 纳米管。

参考文献

- [1] CHOPRA N G, LUYKEN R J, CHERREY K, et al. Boron nitride nanotubes[J]. Science, 1995, 269: 966-967.
- [2] CHOPRA N G, ZETTL A. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube[J]. Solid State Communications, 1998, 105: 297-300.
- [3] OKU T, HIRANO T, KUNO M, et al. Synthesis, atomic structures and properties of carbon and boron nitride fullerene materials[J]. Mater Sci Eng B, 2000, 74: 206-217.
- [4] OKU T, NARITA I, NISHIWAKI A, et al. Atomic structures, electronic states and hydrogen storage of boron nitride nanocage clusters, nanotubes and nanohorns[A]. Diffusion and Defect Data. Pt A Defect and Diffusion Forum[R]. 2004, 226-228: 113-140.
- [5] 籍凤秋, 曹传宝, 徐红, 等. 碳热还原法合成氮化硼纳米管[J]. 人工晶体学报, 2006, 35: 233-236.
- [6] MPOURPAKIS G, FROUDAKIS G E. Why boron nitride nanotubes are preferable to carbon nanotubes for hydrogen storage? An ab initio theoretical study[J]. Catalysis Today, 2007, 120: 341-345.
- [7] TERRONES M, ROMO-HERRERA J M, CRUZ-SILVAL E, et al. Pure and doped boron nitride nanotubes[J]. Materials Today, 2007, 10: 30-38.
- [8] MA R, BANDO Y, SATO T. Controlled synthesis of BN nanotubes, nanobamboos, and nanocables[J]. Advanced Materials, 2002, 14: 366-368.
- [9] 张弼, 吕春菊, 李宗全. 氧化物辅助生长法合成氮化硼纳米管[J]. 化学物理学报, 2005, 18: 113-116.
- [10] 成会明, 唐蓓, 李峰, 等. 一种以水为生长促进剂大量制备氮化硼纳米管方法[P]. 中国专利: CN1854065A, 2006.
- [11] TANG C, BANDO Y, SATO T, et al. A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes[J]. Chemical Communications, 2002, 1290-1291.
- [12] ZHIC, BANDO Y, TAN C, et al. Effective precursor for high yield synthesis of pure BN nanotubes[J]. Solid State Communications, 2005, 135: 67-70.

基金项目: 国家自然科学基金(50602001); 北京工业大学青年科学基金(97009011200501)

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-18

作者简介: 李永利(1971—), 男, 副教授, 博士, 现从事纳米功能陶瓷的研究, 联系地址: 北京市朝阳区平乐园 100 号北京工业大学材料学院(100124)。E-mail: lyli@bjut.edu.cn