

文章编号: 1674-2869(2019)04-0350-04

# 间歇式推舟-CVD法制备竹节状氮化硼纳米管

范明聪<sup>1</sup>, 吉钰纯<sup>2,3</sup>, 王吉林<sup>2,3</sup>, 谷云乐<sup>\*1</sup>

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205;

2. 桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;

3. 桂林理工大学有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 广西 桂林 541004

**摘要:**以平均粒径在250 nm左右的超细碳化硼粉为前驱体,控制反应气氛为氨气,在1 150~1 250 °C下利用间歇式推舟-化学气相沉积法制备竹节状氮化硼纳米管(BNNTs)。采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线衍射、拉曼光谱和傅里叶转换红外光谱分析仪对产物的结构和形貌进行表征,结果表明,BNNTs的直径在150~450 nm范围内,平均长度约为5 μm。该方法工艺简单,合成温度低,BNNTs的纯度高。

**关键词:**碳化硼;氮化硼纳米管;竹节状;化学气相沉积

中图分类号:TQ126.2\*9 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2019.04.009

## Preparation of Bamboo-Like Boron Nitride Nanotubes by Semi-Continuous Process of Chemical Vapor Deposition

FAN Mingcong<sup>1</sup>, JI Yuchun<sup>2,3</sup>, WANG Jilin<sup>2,3</sup>, GU Yunle<sup>\*1</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Science and Technology, Guilin 541004, China;

3. Key Laboratory of the Ministry of Education for New Technologies of Nonferrous Metals and Materials Processing, Guilin University of Science and Technology, Guilin 541004, China

**Abstract:** Bamboo-like boron nitride nanotubes (BNNTs) were produced using ultrafine boron carbide powder with an average diameter of 250 nm as the precursor through a semi-continuous process of chemical vapor deposition at the temperatures of 1 150–1 250 °C. The products were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectrum and Fourier transform infrared spectroscopy. The results show that the diameters of the as-prepared BNNTs are in the range of 150 nm to 450 nm with an average length of about 5 μm. The high-purity boron nitride nanotubes were obtained by the simpler process at low temperatures.

**Keywords:** boron carbide; boron nitride nanotubes; bamboo-like; chemical vapor deposition

氮化硼纳米管(boron nitride nanotubes, BNNTs)与碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)的结构相似,具有强度高、韧性强的特点,可以用于制作性能优良的刀具和模具,将其作为添加剂能极

大提升陶瓷材料的性能,常用于制备纳米陶瓷材料<sup>[1]</sup>等。同时,BNNTs作为宽带隙半导体材料,带隙约为5.5 eV,其电学性能不随直径和手性的变化而改变<sup>[2]</sup>,这截然不同于CNTs的带隙随纳米管的

收稿日期:2018-10-24

基金项目:国家自然科学基金(51741204);广西自然科学基金(2016GXNSFBA380155);广西中青年骨干教师基础能力提升项目(KY2016YB187)

作者简介:范明聪,硕士研究生。E-mail:1146795030@qq.com

\*通讯作者:谷云乐,博士,教授。E-mail:380055108@qq.com

引文格式:范明聪,吉钰纯,王吉林,等.间歇式推舟-CVD法制备竹节状氮化硼纳米管[J].武汉工程大学学报,2019,41(4):350-353,359.

直径和手性不同而敏感地变化,使 BNNTs 在半导体材料方面有着不俗表现,可用于制备特殊要求的纳米电子器件。此外, BNNTs 的结构决定其具有良好的物理化学性能,在高温、高强度、耐腐蚀材料等方面也有极大的使用空间。BNNTs 所具备的特性使其在实际运用中有着广阔的潜在前景<sup>[3-10]</sup>。

可以大量制备高纯度氮化硼的方法能为氮化硼材料的理论研究和实际应用提供保证,目前较成熟的 BNNTs 制备方法主要有电弧放电法、激光烧蚀法、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法、高温合成法等<sup>[11]</sup>。

电弧放电法是最先制备出 BNNTs 的方法,该方法将反应原料做为电极,通过电弧放电使原料之间发生反应从而获得目标产物。该方法能耗大,不适合批量生产。激光烧蚀法是用激光在高压的惰性气体气氛中轰击块状反应物后得到所需产物,缺点是能耗高,产量很低,不适合推广和产业化。高温合成法是将配比好的原料充分混合均匀后在高温环境下进行反应生成粗产物,通过后续除杂、干燥工艺得到最终产物。CVD 法作为单批次制备 BNNTs 的方法,其基本原理是将气体反应物与固体反应物在活性气氛中相接触进而发生化学反应,最终在基底上得到稳定的固态产物。该方法在材料合成上具有优势,但是做为单批次生产,产量不高。鉴于此,本文采用自主设计的间歇式连续推舟退火炉,通过自主合成的高活性碳化硼(B<sub>4</sub>C)纳米粉体做为硼源,尝试大批量制备 BNNTs。

近几年来,本课题组致力于无机非金属氧化物功能材料的合成及性能研究,通过自蔓延高温合成(self-propagation high-temperature synthesis, SHS)法合成了包括制备纳米硼粉<sup>[12-13]</sup>、纳米二硼化钛多晶粉<sup>[14]</sup>、碳化锆超细粉<sup>[15]</sup>等多种高活性材料,不断拓宽该合成法的使用范围<sup>[16-17]</sup>。

此前本课题组张来平<sup>[11]</sup>选择氧化硼/蔗糖/镁粉原料体系,通过 SHS 制备了晶粒直径范围为 50~200 nm 的 B<sub>4</sub>C 多晶粉,并且使用自蔓延高温反应炉和卧式管式氮化退火炉两台独立设备,采用先合成多孔前驱体后进行氮化退火的方式制备出竹节型 BNNTs。本课题组李月星等<sup>[18]</sup>采用硼酸/葡萄糖/镁粉原料体系,优化反应过程,设计原料配比后通过 SHS 法制备了晶粒尺寸在 400 nm 左右的 B<sub>4</sub>C 多晶粉,在一定程度上降低了制备成本。此外, Wang 等<sup>[19]</sup>通过自蔓延高温合成和化学气相沉积(SHS-CVD)用玻璃纤维织物制备了具有宽直径范

围的 BNNTs。为了进一步优化 BNNTs 的合成体系,改进设备,提高 BNNTs 的合成效果,本文首先使用硼酸/葡萄糖/镁粉反应体系通过 SHS 制备超细 B<sub>4</sub>C 粉,再以 B<sub>4</sub>C 粉为前驱体利用间歇式推舟-CVD 法制备竹节状 BNNTs,并对制备的 BNNTs 样品进行扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、拉曼光谱和傅里叶转换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)表征测试。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和设备

主要原料为根据文献<sup>[18]</sup>制备的超细 B<sub>4</sub>C 粉,粒径平均约为 250 nm; BNNTs 合成设备为本课题组自主发明的推舟式半连续 BNNTs 制备炉。图 1 为设备结构简图。

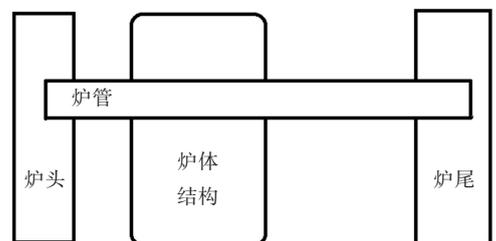


图 1 反应设备简图

Fig. 1 Equipment sketch for preparing boron nitride nanotubes

在实验过程中,第一个装有超细 B<sub>4</sub>C 粉的陶瓷舟放入炉膛中心位置反应完成后将陶瓷舟推向循环水冷却区,第二个装有超细 B<sub>4</sub>C 粉的陶瓷舟即可被推入炉膛内进行反应,依次重复进行,可极大节省装置重复开启的时间,达到连续大量合成 BNNTs 的目的。

### 1.2 样品制备

检查设备运行良好后,将超细 B<sub>4</sub>C 粉均匀平铺在多个氧化铝陶瓷舟中,并将第一个陶瓷舟放入炉膛中心位置。关闭炉头炉尾炉门,从炉尾持续向炉管内通入氮气/空气混合气体,控制 V(氮气):V(空气)=1:1~1:3,气体流速为 0.6~1.2 L/min,控制炉膛内以 8 °C/min 的速率持续升温,待炉管被加热至 1 200 °C 后恒温 2~4 h。反应完成后打开炉头炉门将陶瓷舟推向循环水冷却区,并将第二个装有 B<sub>4</sub>C 粉的陶瓷舟推入炉膛内,待第一个陶瓷舟冷却后由炉尾炉门取出第一个陶瓷舟内的退火产物,依次重复进行。将产物放入质量分数 15% 的

盐酸溶液中浸泡约 12 h 后取出经水洗、抽滤至滤液 pH 为中性,取出产物滤饼放入温度为 80 °C 的真空干燥箱中保温约 12 h。最终得到白色粉末状样品。

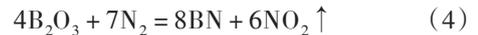
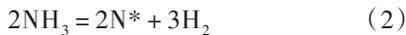
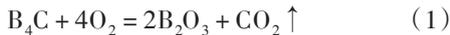
### 1.3 样品表征

XRD 分析采用 X 射线粉末衍射仪 (RiGaKu D/ MAX-III A 型, 30 kV, 20 mA,  $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ),  $2\theta$  的范围为 15~75°;扫描电子显微镜 (日立-SU3500SEM), 首先使产物样品粉末尽可能地分布在导电胶带上,然后将样品粘在样品铜台上喷金处理,最后进行观察;透射扫描电子显微镜 (JEOL JEM-2100F), 将微量产物样品粉末加入到无水乙醇中,封装后使用超声波清洗器对样品进行超声分散,从充分分散的样品溶液中吸取少量液体通过滴定的方式沉积在带有碳膜的铜网上进行观察;拉曼光谱仪 (Nicolet DXR), 采用 Nd:YAG 激发光源,选择其激发光波长 532 nm;傅里叶红外光谱仪 (Nicolet Impact 6700), 样品采用 KBr 粉末压片。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应机理

结合前人的研究成果<sup>[11-12, 17, 20-21]</sup>, 本文制备 BNNTs 的化学反应方程式如下:



$\text{B}_4\text{C}$  在空气环境中 800 °C 以下基本稳定,但在更高的温度下易氧化形成  $\text{B}_2\text{O}_3$  呈气相流失,氧化形成  $\text{CO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。在反应方程式中,式(1)~式(3)是主要反应过程,在高温环境下超细  $\text{B}_4\text{C}$  粉被空气中的  $\text{O}_2$  氧化成气相  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$  在高温下分解为高活性的  $\text{N}^*$  和  $\text{H}_2$ 。气相  $\text{B}_2\text{O}_3$  在高温下直接与  $\text{N}^*$ 、 $\text{H}_2$  发生化学反应合成 BNNTs, 无金属氧化物充当催化剂。由于空气中含有较多的  $\text{N}_2$ , 在式(1)反应后,式(3)反应的同时可能存在式(4)所示反应。

### 2.2 BNNTs 的表征

图 2(a) 为 BNNTs 样品的 XRD 图,从图 2(a) 中可以看到非常清晰的特征衍射峰,表明样品有良好的结晶度。图 2(a) 中特征衍射峰的  $2\theta$  值出现在 27.08, 41.13, 42.40 和 54.37° 处,与六方氮化硼的 (002)、(100)、(101) 和 (004) 晶面分别对应。计算得出的该产物晶胞常数  $a=0.251\ 0\ \text{nm}$ ,  $c=0.676\ 6\ \text{nm}$ , 与六方氮化硼标准卡 JCPDF 73-2095 中的  $a=0.250\ 4\ \text{nm}$ ,  $c=0.666\ 1\ \text{nm}$  基本对应,表明制得的产品是六方氮化硼。并且从 XRD 图谱中未发现  $\text{B}_4\text{C}$  没反应完全的峰,表明原料  $\text{B}_4\text{C}$  反应完全。

图 2(b) 是 BNNTs 的 FT-IR 谱图,图 2(b) 中位于  $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$  和  $798\ \text{cm}^{-1}$  的吸收带分别对应于六方

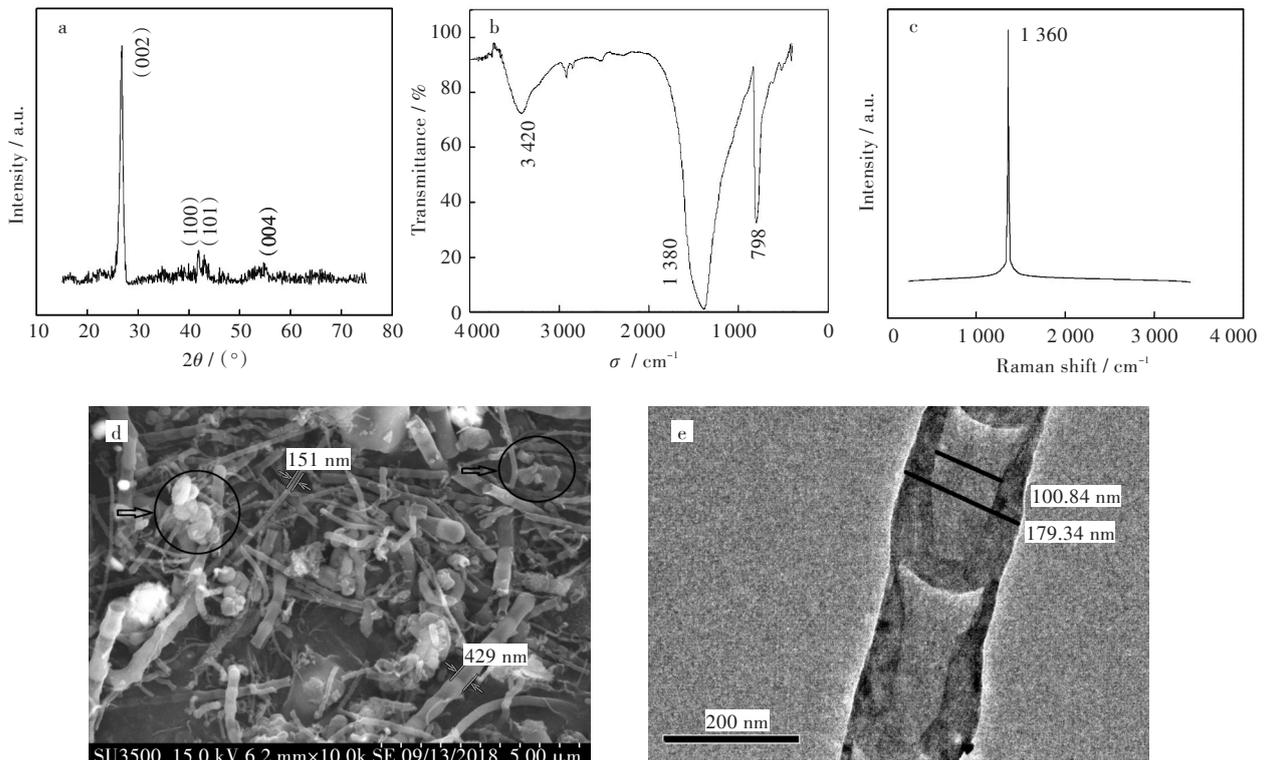


图 2 BNNTs 样品:(a)XRD 图,(b)FT-IR 谱,(c)Raman 谱图,(d)SEM 图,(e)TEM 图

Fig. 2 BNNTs sample:(a)XRD pattern,(b)FT-IR spectrum,(c)Raman spectrum,(d)SEM image,(e)TEM image

BN材料中B—N的面内伸缩振动和B—N面外弯曲振动模式<sup>[20-21]</sup>。另外,由于氮化硼表面吸附了空气中的水使得在 $3\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 左右还出现了—OH的特征伸缩峰<sup>[22]</sup>。此外在FT-IR谱图中未出现其他的特征吸收峰。

图2(c)为BNNTs样品的Raman谱图,在图中 $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰与六方氮化硼网状结构的 $E_{2g}$ 面内振动模式对应<sup>[23-24]</sup>,此外无其他特征吸收峰出现,这与XRD和FT-IR谱图的结果相吻合,表明样品成分为高纯度六方氮化硼。

图2(d)为BNNTs样品的SEM图,从图2(d)中可以看到,产物样品由大量的一维纳米结构组成,均匀分散,纳米管直径范围在150~450 nm之间,平均长度超过 $3\ \mu\text{m}$ 。同时在SEM图中还发现少量片状结构(见图中标记),但未发现颗粒状结构。

图2(e)为BNNTs样品TEM图,从图2(e)可以观察到纳米管呈竹节状周期性变化,纳米管外壁光滑,内部空心结构呈锥形,外径约为200 nm,和SEM图相吻合。

合成竹节状BNNTs主要包括 $B_4C$ 的SHS制备和CVD氮化退火过程。首先采用硼酸/镁粉/葡萄糖反应体系通过SHS法制备超细 $B_4C$ 粉,通过调节原料配比来控制其晶粒大小分布<sup>[17]</sup>,再以制得的 $B_4C$ 粉为前驱体利用间歇式推舟-CVD法制备竹节状BNNTs。其生产过程连续、能耗较低,具备工业化生产的潜能,是一种大批量快速制备BNNTs的新途径,为BNNTs的研究及应用提供保障。

### 3 结 语

以超细 $B_4C$ 粉为原料,在氨气和空气混合气氛下采用间歇式推舟-CVD法成功合成了竹节状BNNTs。采用XRD、SEM、TEM、Raman、FT-IR对样品的成分、形貌和结构进行表征,结果表明以超细 $B_4C$ 粉作为硼源采用间歇式推舟-CVD法制备出了直径范围在150~450 nm、平均长度约为 $5\ \mu\text{m}$ 、内部空心结构为锥形的竹节状BNNTs。

本实验与此前课题组合成BNNTs过程相比较,在原料及设备做出了极大改进:1) $B_4C$ 由SHS制备而成,其反应热可通过吸热反应比率和原料配比进行调控,反应过程较其他合成手段更温和,制备出的 $B_4C$ 粒径小且分布相对集中,生产成本相对较低。以此超细 $B_4C$ 粉为唯一固体原料制备BNNTs,反应过程温和、简单,制备出的竹节状BNNTs纯度高;2)本课题组自主研发的推舟式半连续BNNTs制备炉,生产连续性好,操作简单,

能实现连续批量生产,在保证品质的同时提高产量,为BNNTs的大量高效合成提供了支持,具有良好的工业应用前景。

### 参考文献

- [1] 李宗鹏,梁兵,宁志高,等.氮化硼陶瓷纤维的制备与应用[J].当代化工,2017,46(7):1453-1457.
- [2] LI L H, CHEN Y, GLUSHENKOV A M. Synthesis of boron nitride nanotubes by boron ink annealing [J]. Nanotechnology, 2010,21(10):105601(1)-105601(5).
- [3] HAN W Q, BANDO Y, KURASHIMA K, et al. Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction [J]. Applied Physics Letters, 1998,73(21):3085-3089.
- [4] LOURIE O R, JONES C R, BARTLETT B M, et al. CVD growth of boron nitride nanotubes [J]. Chemistry of Materials, 2000,12(7):1808-1810.
- [5] GLEIZE P, SCHOULER M C, GADELLE P, et al. Growth of tubular boron nitride filaments [J]. Journal of Materials Science Letters, 1994,29(6):1575-1580.
- [6] SHEN Z Q, HE L L, WU E D, et al. Boron nitride nanotubes filled with zirconium oxide nanorods [J]. Journal of Materials Research, 2002, 17 (11) : 2761-2764.
- [7] TANG C C, CHAPELLE M L D L, LI P, et al. Catalytic growth of nanotube and nanobamboo structures of boron nitride [J]. Chemical Physics Letters, 2001, 342(5/6) : 492-496.
- [8] 张旺玺,罗伟,王艳芝,等.六方氮化硼纳米材料的研究进展[J].中原工学院学报,2017,28(1):31-35.
- [9] 杜森,李阳,张光荣.氮化硼纳米片的制备及其应用研究进展[J].无机盐工业,2019,34(2):8-10.
- [10] 王策,陈兴刚,李青芳,等.球形氮化硼的研究进展[J].中国陶瓷,2018,54(1):7-11.
- [11] 张来平.含硼无机非金属纳米材料的合成与表征[D].武汉:武汉工程大学,2012.
- [12] 武汉工程大学.纳米硼粉的制备方法:201010227137.2 [P]. 2010-10-20.
- [13] WANG J L, GU Y L, LI Z L, et al. Synthesis of nano-sized amorphous boron powders through active dilution self-propagating high-temperature synthesis method [J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48 (6):2018-2022.
- [14] 武汉工程大学.纳米二硼化钛多晶粉的制备方法:201010227287.3 [P]. 2010-11-24.
- [15] DA A Y, LONG F, WANG J L, et al. Preparation of nano-sized zirconium carbide powders through a novel