

# 硼碳氮纳米管的热解法制备及生长机理研究\*

张红瑞<sup>1)</sup> 梁二军<sup>1)†</sup> 丁 佩<sup>1)</sup> 杜祖亮<sup>2)</sup> 郭新勇<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

<sup>2)</sup> 河南大学材料化学与物理河南省重点实验室, 开封 475001)

(2002 年 2 月 4 日收到, 2002 年 4 月 7 日收到修改稿)

以乙二醇、二茂铁和硼氢化钠为原料, 以  $N_2$  和  $H_2$  为辅气, 用钴作催化剂, 在不同温度下制备出了具有竹节状结构的硼碳氮 (BCN) 纳米管. 根据透射电子显微镜观察, 分析了 BCN 纳米管的生长机理. B 和 N 的同时掺杂, 所形成的五边形结构比单独 N 掺杂时具有更低的形成能, 是竹节状结构形成的主要原因. 用 Raman 光谱可以用来表征 BCN 纳米管中 B 和 N 的掺杂程度及纳米管的质量. 分析表明, 在  $860^\circ\text{C}$  下制备的 BCN 纳米管竹节状结构最密集, 质量最好, 产率最高. 扫描俄歇微探针分析表明, 在  $860^\circ\text{C}$  下制备的 BCN 纳米管的元素组成比为  $B:N:C = 1.7:1.5:96.8$ .

关键词: BCN 纳米管, 热解, 透射电子显微镜, Raman 光谱

PACC: 8120V, 7830, 6116D

## 1. 引 言

由于碳纳米管具有非常优异的机械和电学性能, 具有高的化学稳定性和热稳定性, 人们对其进行了深入的研究<sup>[1,2]</sup>, 理论研究表明, 碳纳米管的直径决定碳纳米管的机械和电学性能<sup>[3]</sup>, 但是碳纳米管的直径很难控制. 与碳纳米管相比, 硼碳氮 (BCN) 纳米管具有非常独特的特性. 理论计算和实验研究都表明 BCN 纳米管不但具有比碳纳米管更优异的机械、电学性能和更高的抗氧化能力<sup>[4,5]</sup>, 而且 BCN 纳米管的机械和电学性能不受其直径的影响, 只与其组成有关<sup>[6,7]</sup>. 由此可见, BCN 纳米管在力学、电学和光学方面都有潜在的应用前景.

利用电弧法<sup>[8-11]</sup>、激光蒸发法<sup>[12]</sup>、化学气相法<sup>[13]</sup>和热解法<sup>[14]</sup>成功地制备出了 BCN 纳米管, 但用以上的方法制备出的纳米管晶形较差, 文献 [14] 以  $CH_3CN$  和  $BCl_3$  为原料采用两级加热来制备 BCN 纳米管. 本文利用硼氢化钠、二茂铁和乙二醇为原料, 采用单级加热制备出了具有竹节状结构的 BCN 纳米管. 同时还对竹节状结构的 BCN 纳米管的生长机理进行了初步的探讨.

## 2. 实 验

样品制备在石英管式炉中进行, 温度控制在  $780-970^\circ\text{C}$  范围内, 实验装置见文献 [15]. 将 0.5g 二茂铁和 0.5g 硼氢化钠溶于 15ml 乙二醇中, 用  $N_2/H_2$  混合气体将混合液从一端通过毛细管送入石英管中, 在 Co 催化剂的作用下生成 BCN 纳米管. 为了提高 BCN 纳米管的纯度和质量, 我们将所制备的 BCN 纳米管样品在  $650^\circ\text{C}$  的空气中氧化, 以除去无定形碳等非纳米管类物质; 然后将氧化后的样品放入体积比为 1:1 的水和 37% 的盐酸混合液中, 加入几滴过氧化氢, 加热至微沸, 以除去生成物中的 Fe、Co 和 Na 离子. 将提纯后的纳米管在 JEM 2010 型透射电子显微镜下观察其形貌. 用 PHI 595 SAM 扫描俄歇微探针进行成分分析, 实验条件为电子枪电压为 3kV, 电子束流为  $0.1\mu\text{A}$ , 氙离子枪溅射 (以  $SiO_2$  为标样) 速率为  $100\text{nm}/\text{min}$ , 溅射时间为 1min. 用 RENISHAW2000 显微 Raman 光谱仪进行 Raman 光谱测试 (激光波长为 532nm, 到达样品的功率约为 2.5mW).

\* 河南省高校创新人才培养对象基金(批准号:1999-125)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: fhsliang@371.net

### 3. 结果与分析

图 1 中(a)–(f)分别为在(a)780°C (b)820°C, (c,d)860°C (e)920°C和(f)970°C下制备的 BCN 纳米管的透射电子显微镜照片,从图 1 中可以看出,在不同的温度下制备的 BCN 纳米管都具有竹节状结构,每节的长度为 40–100nm 不等,在平行于纳米管

轴线的方向上除节面处有一定的凹陷外,整体较平滑.同时还观察到在 970°C 时制备的 BCN 纳米管外表面有烧毁的现象,这可能是在实验结束时 BCN 纳米管氧化的结果,这与报道的 BCN 纳米管的抗氧化能力约为 1000°C 相符<sup>[16]</sup>.相比之下 860°C 时制备的 BCN 纳米管的“竹节状”结构最明显且分布最密集,扫描俄歇微探针分析表明,其元素组成为 B:C:N = 1.7:1.5:96.8.

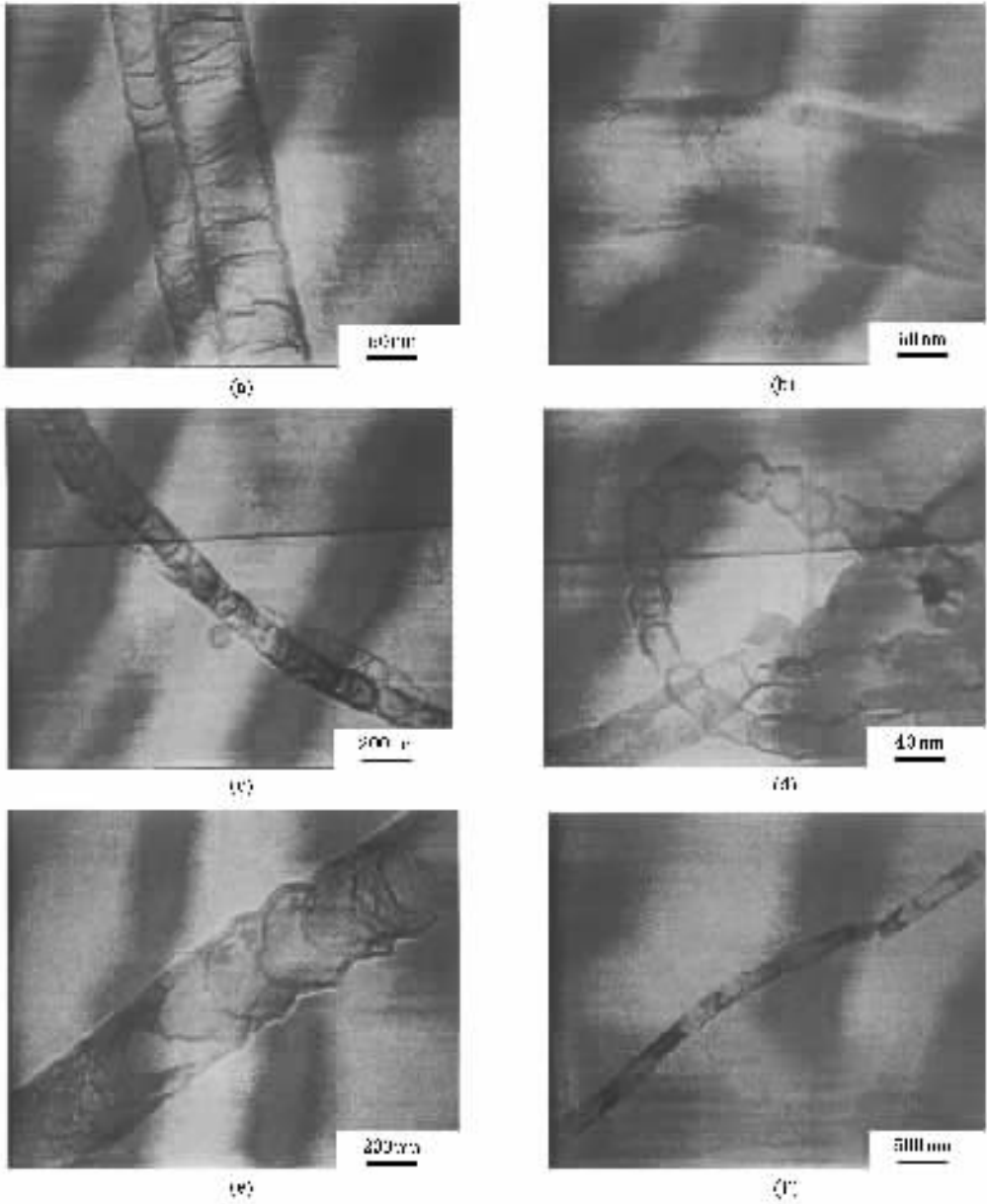


图 1 (a)为 780°C (b)为 820°C (c和 d)为 860°C (e)为 920°C (f)为 970°C 下制备的 BCN 纳米管的透射电子显微镜照片

关于 BCN 纳米管的特殊结构以及生长机理的研究目前还不多,我们通过比较相同实验方法下所

制备的 C 纳米管、 $CN_x$  纳米管和 BCN 纳米管的不同形貌特征来探讨 BCN 纳米管的形成机理.与我们所

制备出的中空状 C 纳米管<sup>[15]</sup>“锥形物”堆积 CN<sub>x</sub> 纳米管(见图 2)相比,BCN 纳米管的管壁明显变薄,而且包含了大量弯曲闭合的分子面.我们推断 BCN 纳米管的独特的结构应该源于 B 和 N 原子的掺杂所形成的五边形结构.在反应区内含 C、N、B 的气体分子在催化剂金属颗粒一定晶面上吸附分解生成亚稳态的 C、N、B 化合物,C、N、B 物种与金属颗粒形成固溶体,并沿浓度梯度扩散,在金属背面生成结晶有序的类石墨层结构.如果没有金属颗粒参与反应,则更易形成无定形碳类物质<sup>[17]</sup>.B、N 原子的掺杂,促使五边形结构形成,分子面弯曲,使类石墨层结构像“帽子”似的盖在金属颗粒的背面.大量碳物种不断扩散进入催化剂颗粒背面的生长区,促使石墨层结构沿“帽子”边沿生长,累积在石墨层分子面下面的力可能是使“帽子”被顶起的动力<sup>[18]</sup>.分子面沿着与金属颗粒表面垂直但有一定角度的方向生长,这就形成了一个一端封闭的“短纳米管”,在“短纳米管”不断生长的同时,由于 B、N 原子的掺杂,在其内部会重新生成盖在催化剂颗粒表面的弯曲石墨层结构,下一个“短纳米管”开始生长.最终形成一个一个“短纳米管”首尾相连呈现“竹节状”结构,而催化剂颗粒的尺寸决定 BCN 纳米管的直径.

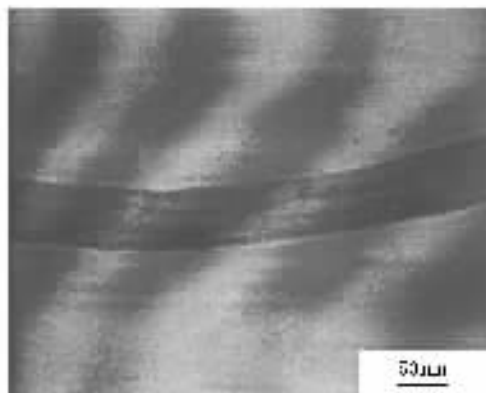


图 2 860°C 下制备的 CN<sub>x</sub> 纳米管的透射电子显微镜照片

理论研究表明,在五边形结构的形成过程中,N 原子处于五边形的位置上会明显降低它的形成能<sup>[19]</sup>.与 CN<sub>x</sub> 纳米管的“锥形物”结构相比,提供 B 源所得到的 BCN 纳米管弯曲分子面明显增多,说明了 B 的掺杂比 N 的掺杂能更显著的促进五边形结构的产生.综合以上的讨论,我们得出不同温度下制备的 BCN 纳米管均为竹节状结构,少量 B、N 原子的掺杂就能够显著改变碳纳米管的结构.金属催化剂在 BCN 纳米管的生长过程中具有重要作用.根据需

要,我们可以通过控制催化剂颗粒的直径来控制 BCN 纳米管的直径.我们相同条件下比较所制备的 C 纳米管、CN<sub>x</sub> 纳米管和 BCN 纳米管的结构,可以得出如下结论,即 B 和 N 掺杂的五边形结构比 N 掺杂的五边形结构具有更低的形成能.

我们对不同温度下制备的纳米管的产率计算后发现,在 860°C 时制备的 BCN 纳米管的产率最高(见表 1),原因可能为在较低温度时热分解不充分,而在较高温度时又有氧化发生,所以产率较低.

表 1 BCN 纳米管的产率

制备温度 $T/^\circ\text{C}$	780	820	860	920	970
提纯前质量 $M_1/\text{g}$	1.259	1.358	1.415	1.700	1.930
提纯后质量 $M_2/\text{g}$	0.2484	0.2640	0.7385	0.3654	0.3683
产率( $M_2/M_1$ )	0.1973	0.1918	0.5219	0.2149	0.1908

图 3 为不同温度下所制备的 BCN 纳米管的 Raman 光谱.在 1350、1580 和 1610 $\text{cm}^{-1}$  附近的喇曼带分别称为 D 带、G 带和 D'带,G 带对应于石墨状物质中的对称振动模  $E_{2g}$ .对于 BCN 纳米管,D 带源自晶粒边界、B 和 N 原子的掺杂及其他不纯引起的缺陷所造成的对石墨状区域尺寸的限制,而在 2700 $\text{cm}^{-1}$  附近的模称为 D\*带,是 D 带的二阶峰.在文献 [14] 中,我们用 D 带和 G 带的相对强度来表征 C 纳米管的无序程度,对 BCN 纳米管而言,可以用 BCN 纳米管的 Raman 光谱的 D 带与 G 带的相对强

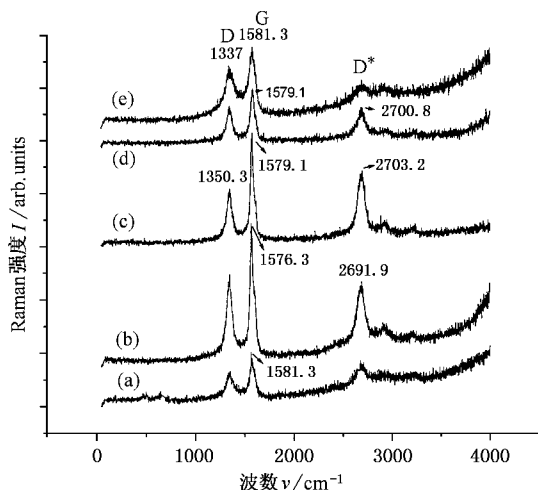


图 3 (a)为 780°C (b)为 820°C (c)为 860°C (d)为 920°C 和 (e)为 970°C 下制备的 BCN 纳米管的 Raman 光谱

度  $I_D/I_G$  来表征 BCN 纳米管的 B 和 N 元素的相对

掺杂程度和纳米管的结构缺陷.经计算,在 780, 820, 860, 920 和 970℃ 制备 BCN 纳米管的  $I_D/I_G$  分别为 0.591, 0.636, 0.743, 0.489 和 0.413,这说明在 860℃ 时制备的 BCN 纳米管的 B 和 N 元素的相对含量较高,与透射电子显微镜的观察结果一致.即此温度下的 BCN 纳米管“竹节”最明显,也最密集.因此,我们可以用 D 带和 G 带的相对强度来判断 BCN 纳米管中 B, N 两种元素的掺杂程度.从另一个方面而言,在 800℃ 附近,用同样的方法制备的多壁 C 纳米管的 G 带出现在  $1574\text{cm}^{-1}$ ,而 BCN 纳米管的 G 带出现在  $1576\text{—}1581\text{cm}^{-1}$ ,G 带向高波数方向移动,这可能是由于 B 和 N 元素的掺杂引起的. B 和 N 两种元素的掺杂程度增大时, G 带将向更高的波数方向移动.从 780 到 860℃,  $I_D/I_G$  值依次增大,说明 B 和 N 的掺杂程度是随着温度的升高而增大的.然而,在 920 和 970℃ 下所制备的 BCN 纳米管的  $I_D/I_G$  值却随着温度的升高而降低,这时不完全说明 B 和 N 的

掺杂程度降低,而是这时的纳米管由于温度过高而有烧灼现象,970℃ 下最明显.

## 4. 结 论

我们以乙二胺、二茂铁和硼氢化钠为原料,以  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  为辅气,用钴作催化剂,采用单级加热的方法,利用热分解的方法在不同温度下制备出了具有竹节状结构的 BCN 纳米管.通过透射电子显微镜观察,分析了竹节状 BCN 纳米管的生长机理. B 和 N 的掺杂更易促进五边形结构的形成,引起分子面的弯曲,是竹节状 BCN 纳米管形成的主要原因.通过对比 C,  $\text{CN}_x$  和 BCN 纳米管的结构特征,我们认为 B 和 N 的掺杂比单独 N 的掺杂使五边形的形成能更低.通过 Raman 光谱分析可以来判断 B 和 N 的掺杂程度和纳米管的质量.在 860℃ 下所制备的 BCN 纳米管竹节状结构最密集,质量最好,产率也最高.

- [ 1 ] Bethune D S *et al* 1993 *Nature* **363** 605  
 [ 2 ] Liang Feng *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1095 [ in Chinese ] 梁风等 1999 物理学报 **48** 1095 ]  
 [ 3 ] Hamada N *et al* 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579  
 [ 4 ] Liu A Y *et al* 1989 *Phys. Rev. B* **39** 1760  
 [ 5 ] Yu J *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2984  
 [ 6 ] Blasé X *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 197  
 [ 7 ] Man X Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2023 [ in Chinese ] 马锡英等 2001 物理学报 **50** 2023 ]  
 [ 8 ] Stephan O *et al* 1994 *Science* **266** 1683  
 [ 9 ] Weng-Sieh Z *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 11229  
 [ 10 ] Redlich P *et al* 1996 *Chem. Phys. Lett.* **260** 465  
 [ 11 ] Suenaga K *et al* 1997 *Science* **278** 653  
 [ 12 ] Zhang Y *et al* 1997 *Chem. Phys. Lett.* **279** 264  
 [ 13 ] Yu J *et al* 2000 *Chem. Phys. Lett.* **323** 529  
 [ 14 ] Terrones M *et al* 1996 *Chem. Phys. Lett.* **257** 576  
 [ 15 ] Liang E J *et al* 2001 *Chin. J. Light Scatter.* **13** 205 [ in Chinese ] [ 梁二军等 2001 光散射学报 **13** 205 ]  
 [ 16 ] Sen R *et al* 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 671  
 [ 17 ] Sinnott S B *et al* 1999 *Chem. Phys. Lett.* **315** 25  
 [ 18 ] Lee C J and Park J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3397  
 [ 19 ] Sjöström H *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1336

# Production and growth mechanisms of BCN nanotubes<sup>\*</sup>

Zhang Hong-Rui<sup>1)</sup> Liang Er-Jun<sup>1)</sup> Ding Pei<sup>1)</sup> Du Zu-Liang<sup>2)</sup> Guo Xin-Yong<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> School of Physical Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China )

<sup>2)</sup> Henan Province Key Laboratory of Materials Chemistry and Physics, Henan University, Kaifeng 475001, China )

( Received 4 February 2002 ; revised manuscript received 7 April 2002 )

## Abstract

Bamboo-shaped BCN nanotubes have been prepared by pyrolysis of ethylene diamine, ferrocene and sodium borohydride over cobalt catalyst in N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> atmosphere at 780—970 °C. The growth mechanisms of the bamboo-shaped nanotubes are discussed based on the transmission electron microscopy( TEM ) and Raman spectroscopic observations. A comparison of the structures for C, CN<sub>x</sub> and BCN nanotubes indicates that a pentagonal structure hybridized with both B and N has lower formation energy than with only N. This is the main reason for the bamboo-shaped morphology. It is shown that BCN nanotubes generated at 860 °C possess the densest bamboo-shaped structure, best quality and highest yields. Scanning Auger micro-probe analysis indicates that the composite ratio of B:N:C is 1.7:1.5:96.8.

**Keywords :** BCN nanotube, pyrolysis, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy

**PACC :** 8120V, 7830, 6116D

<sup>\*</sup> Project supported by the Foundation for University Creative Persons of Henan Province, China( Grant No. 1999-125 ).