

# 不同催化剂热解法制备硼碳氮纳米管 过程中的影响<sup>\*</sup>

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

<sup>1)</sup> 郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

<sup>2)</sup> 河南大学润滑与功能材料重点实验室, 开封 475001)

(2002 年 9 月 29 日收到, 2002 年 11 月 18 日收到修改稿)

对以钴、镍、钴/镍、钴/二茂铁、镍/二茂铁和二茂铁为催化剂高温热解法制备的硼碳氮(BCN)纳米管的结构、产率等的影响进行了分析. 实验中发现催化剂在 BCN 纳米管的生长过程中有重要作用. 高分辨率透射电子显微镜图像显示在 860℃ 时, 以镍/二茂铁、钴/二茂铁为催化剂生成的 BCN 纳米管具有“竹节状”结构, 且管壁较薄, 镍、钴或镍/钴作催化剂生成的 BCN 纳米管不具有明显的“竹节状”结构, 管壁较厚, 且粗细不均匀, 而以二茂铁作催化剂没有 BCN 纳米管生成. 在所有生成的 BCN 纳米管中含有催化剂颗粒. 通过对生成的 BCN 纳米管的结构和产率进行比较, 得出催化剂的催化活性满足钴/二茂铁  $\approx$  镍/二茂铁  $>$  钴  $\approx$  镍  $>$  钴/镍  $\gg$  二茂铁. 对不同催化条件下生成物的拉曼光谱进行了分析.

关键词: BCN 纳米管, 热解, 催化剂, 拉曼光谱

PACC: 8120V, 7830, 6116D

## 1. 引 言

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>[1,2]</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>[3,4]</sup>, 因此对 BCN 纳米管进行了较多的研究<sup>[5-8]</sup>.

以钴、镍或二茂铁作催化剂, 利用电弧法<sup>[9-11]</sup>、激光蒸发法<sup>[12]</sup>、化学气相法<sup>[13]</sup>和热解法<sup>[14]</sup>已经成功地制备出了 BCN 纳米管, 所有制备过程中都表明了催化剂在 BCN 纳米管的生长过程中具有重要作用. 但催化剂在制备 BCN 纳米管过程中的作用因不同的实验方法和实验条件而异, 目前还未见文献对不同催化剂在高温热解法制备 BCN 纳米管生长过程中的作用进行研究. 本文利用硼氢化钠和乙二胺为原料, 采用单级加热方法, 在使用不同催化剂时制备出了具有不同结构和产率的 BCN 纳米管, 并依据所生成 BCN 纳米管的结构和产率说明了不同催化剂的催化活性, 对催化剂在 BCN 纳米管生长过程中

的作用进行了初步探讨.

## 2. 实 验

样品制备在石英管式炉中进行, 反应温度为 860℃, 实验装置见文献<sup>[15]</sup>. 将 0.5g 硼氢化钠溶于 15ml 乙二胺中, 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, 实验中分别以钴、镍、钴/镍、钴/二茂铁、镍/二茂铁、二茂铁为催化剂, 在不同催化剂作用下生成 BCN 纳米管(当用二茂铁作催化剂时, 将二茂铁和硼氢化钠一起溶于乙二胺中作前驱液). 所生成的 BCN 纳米管在 JEM 2010 型透射电子显微镜下观察其形貌. 为了提高 BCN 纳米管的纯度和质量, 将所制备的 BCN 纳米管样品在 400℃ 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, 以除去生成物中的铁、钴、镍等离子. 用 RENISHAW2000 显微拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试(激光波长为 532nm, 到达样品的功率约为 2mW).

<sup>\*</sup> 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.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: 36y6@vip.sina.com

### 3. 结果与分析

图 1(a)–(e)为反应温度为 860℃ ,催化剂分别为钴、镍、钴/镍、钴/二茂铁和镍/二茂铁所制备的 BCN 纳米管的透射电子显微镜照片.从图 1 可以看出 ,不同催化剂制备的 BCN 纳米管直径有所变化 ,同一种催化剂所生成的 BCN 纳米管的直径也有区别.不同催化剂所生成的 BCN 纳米管的结构略有区别 ,以钴、镍、钴/镍为催化剂时竹节状结构不明显 ,

管壁较厚且不平滑 ,在轴线方向上管径粗细不均匀 ;以钴/二茂铁和镍/二茂铁为催化剂时生成的 BCN 纳米管呈现明显的竹节状结构 ,管壁较薄 ,管壁平滑 ;以二茂铁为催化剂时没有生成物.在所有的 BCN 纳米管内部都发现了催化剂颗粒的存在.从不同催化剂所生成的 BCN 纳米管的透射电子显微镜照片上可以看出 ,以钴/二茂铁和镍/二茂铁为催化剂而生成的 BCN 纳米管的质量好于以钴、镍和钴/镍为催化剂所生成的 BCN 纳米管.

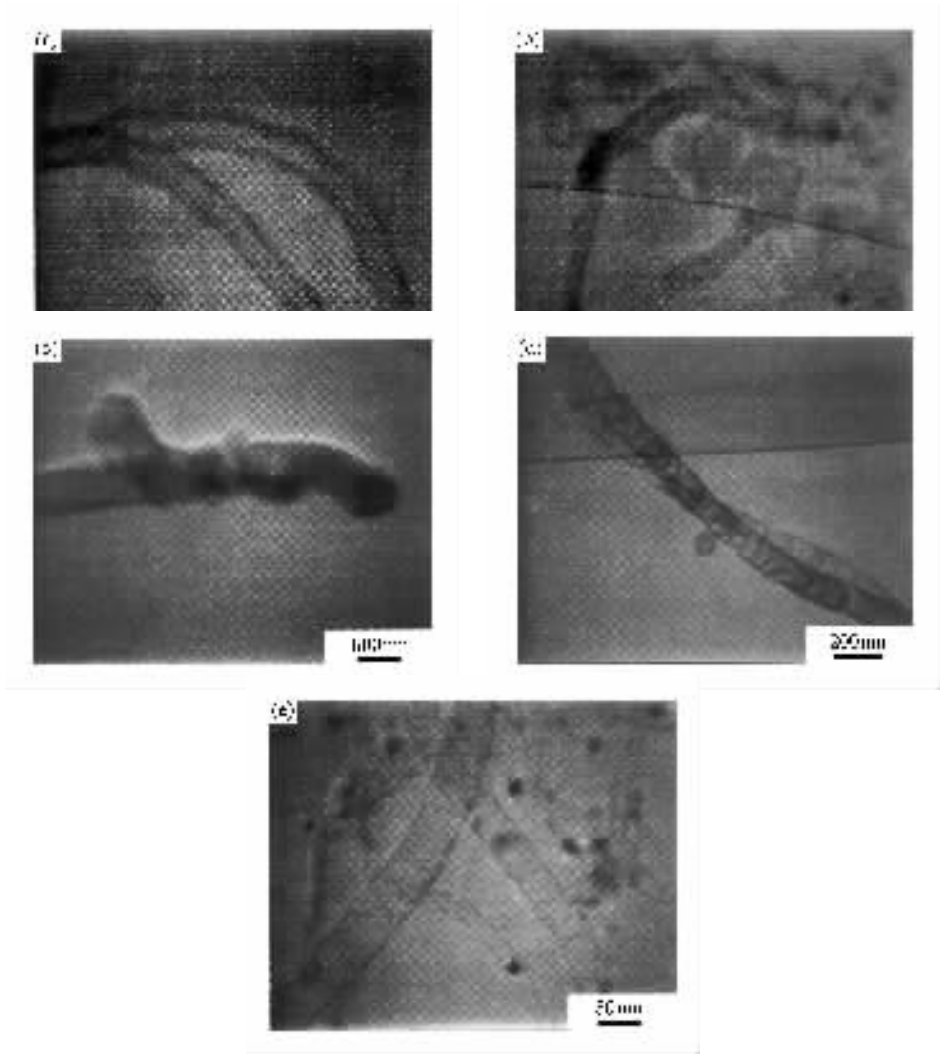


图 1 温度为 860℃ ,催化剂分别为钴(a)、镍(b)、钴/镍(c)、钴/二茂铁(d)、镍/二茂铁(e)对制备的 BCN 纳米管的透射电子显微镜图

本文对不同催化条件下所制备的 BCN 纳米管的产率进行了计算 ,见表 1. 如果以产率为判断依据 ,不同催化剂生成的 BCN 纳米管的产率由高到低为 :钴/二茂铁≈镍/二茂铁、镍≈钴、钴/镍、二茂铁. 综合以上不同催化剂所生成的 BCN 纳米管的结构和产率 ,得出不同催化剂的催化活性在 860℃

高温热解法制备 BCN 纳米管时的顺序为 :钴/二茂铁≈镍/二茂铁>钴≈镍>钴/镍≫二茂铁. 关于 BCN 纳米管的特殊结构、生长机理及 BCN 纳米管的识别已经在文献 [16] 中进行了初步讨论 ,在生成的 BCN 纳米管中发现的催化剂颗粒的存在证明了文献 [16] 中所推断的 BCN 纳米管的生长机理. 高温热

解法制备 BCN 纳米管时 ,反应区内含碳、氮、硼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硼、碳、氮物种 ,碳、氮、硼物种与金属颗粒形成固溶体 ,并沿浓度梯度扩散 ,在金属背面析出而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>[17,18]</sup> . 硼、氮原子的掺杂 ,促使五边形结构形成 ,分子面弯曲 . 实验中钴/二茂铁、镍/二茂铁之所以表现出较强的催化活性 ,我们分析为当二茂铁进入反应区时高温分解 ,产生了大量游离态的铁原子或离子团簇 ,而铁原子形成固溶体的温度较低<sup>[18]</sup> ,对硼和氮元素的溶合能力强 ,这些纳米级的金属团簇在富含碳、硼和氮源的环境下 ,很容易成为 BCN 纳米管生长的形核点 ,而放在反应区内的钴或镍粉催化剂颗粒本身尺寸较

大 ,而且形成固溶体的温度较高<sup>[19]</sup> ,在 860℃ 时对硼和氮的溶合和析出能力较弱 ,能够形成成核点的团簇数量较少 ,因此不利于 BCN 纳米管的生长 ,但却能够为二茂铁分解出的铁原子或离子团簇提供有效的生长载体 ,所以在钴/二茂铁或镍/二茂铁双催化时生长出的 BCN 纳米管管壁较薄 ,具有“竹节状”结构 ,而单独的钴、镍或钴/镍作催化剂时 ,不能有效地生长出高硼、氮含量的 BCN 纳米管 ,所以管壁较厚、粗细不均匀 ,且“竹节状”结构不明显 ,在以单独的二茂铁作催化剂时 ,反应区内温度较高 ,分离出的铁原子团簇与硼、碳、氮物种原子溶合后 ,由于没有有效的生长载体生成铁碳化合物 ,铁原子团簇失去催化活性 ,所以不能生长出 BCN 纳米管 .

表 1 860℃ 时不同催化剂所制备的 BCN 纳米管的产率

催化剂种类	钴	镍	钴/镍	钴/二茂铁	镍/二茂铁	二茂铁
催化剂质量/g	0.25	0.25	钴 0.125 镍 0.125	钴 0.125 二茂铁 0.25	镍 0.125 二茂铁 0.25	0.25
提纯前质量 $M_1$ /g	0.7904	0.7643	0.5123	1.4152	1.3902	0
提纯后质量 $M_2$ /g	0.2457	0.2638	0.1370	0.7385	0.6877	0
产率( $M_2/M_1$ )	0.311	0.345	0.267	0.522	0.495	—

图 2 为 860℃ 时 ,不同催化条件下所制备的 BCN 纳米管的拉曼光谱 . 在 1350 和 1600 $\text{cm}^{-1}$  附近的拉曼带分别称为 D 带和 G 带 ,G 带对应于石墨状物质中的对称振动模  $E_{2g}$ <sup>[20]</sup> . 对于 BCN 纳米管 ,D 带源自晶粒边界、硼和氮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 . 对 BCN 纳米管而言 ,我们用 BCN 纳米管的拉曼光谱的 D 带与 G 带的相对强度  $I_D/I_G$  来表征 BCN 纳米管的硼和氮元素的相对掺杂程度和纳米管的结构缺陷 . 经计算 ,860℃ 时 ,催化剂为镍/二茂铁、钴/二茂铁、钴/镍、镍、钴时生成的 BCN 纳米管拉曼光谱的 D 带与 G 带的相对强度  $I_D/I_G$  依次为 0.785 ,0.743 ,0.651 ,0.543 和 0.526 ,这说明在催化剂为钴/二茂铁、镍/二茂铁时制备的 BCN 纳米管的硼和氮元素的相对含量较高 ,而催化剂为钴、镍或钴/镍时生成的 BCN 纳米管中的硼和氮元素相对含量低 ,拉曼光谱的观察结果与透射电子显微镜和产率的分析结果一致 .

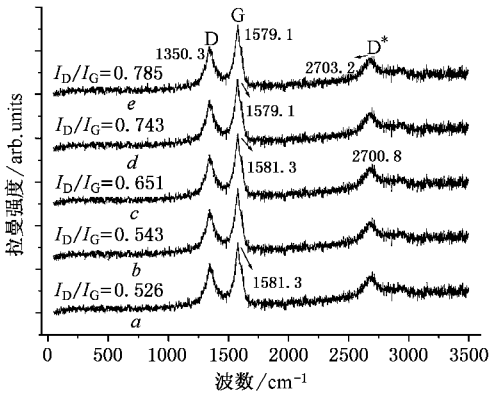


图 2 温度为 860℃ ,催化剂分别为钴(谱线 a)、镍(谱线 b)、钴/镍(谱线 c)、钴/二茂铁(谱线 d)和镍/二茂铁(谱线 e)时制备的 BCN 纳米管的拉曼光谱

4. 结 论

本文以乙二胺和硼氢化钠为原料 ,以  $N_2$  和  $H_2$  为辅气 ,采用单级加热 ,利用热分解的方法在催化剂分别为钴、镍、钴/镍、钴/二茂铁、镍/二茂铁和二茂铁

时制备出了 BCN 纳米管.通过对不同催化剂时生成物的结构和产率进行分析,结合生成物的拉曼光谱分析得出,上述 6 种催化剂的催化活性依次为:钴/二茂铁  $\approx$  镍/二茂铁 > 镍  $\approx$  钴 > 钴/镍  $\gg$  二茂铁.当

然影响 BCN 纳米管的结构和产率的因素很多,并且有可能是多种因素综合作用的结果,这些都有待于进一步研究.

[ 1 ] Liu A Y *et al* 1989 *Phys. Rev. B* **39** 1760

[ 2 ] Yu J *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2984

[ 3 ] Blasé X *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 197

[ 4 ] Ma X Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2023( in Chinese ) [ 马锡英等 2001 物理学报 **50** 2023 ]

[ 5 ] Guo J D *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 124

[ 6 ] Bai X D *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2624

[ 7 ] Bai X D *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 67

[ 8 ] Zhi C Y *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 5325

[ 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 Scattering* **13** 205( in Chinese ) [ 梁二军等 2001 光散射学报 **13** 205 ]

[ 16 ] Zhang H R *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2901( in Chinese ) [ 张红瑞等 2002 物理学报 **51** 2901 ]

[ 17 ] Sinnott S B *et al* 1999 *Chem. Phys. Lett.* **315** 25

[ 18 ] Ding P *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 237( in Chinese ) [ 丁佩等 2003 物理学报 **52** 237 ]

[ 19 ] Yudasaka M *et al* 2002 *Appl. Phys. A* **74** 377

[ 20 ] Zhang H Y *et al* 2000 *Chin. Phys.* **9** 375

# The effect of different catalysts on the growth of boron carbonitride nanotubes by thermal decomposition<sup>\*</sup>

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

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

<sup>2)</sup>( Laboratory of Special Functional Materials , Henan University , Kaifeng 475001 , China )

( Received 29 September 2002 ; revised manuscript received 18 November 2002 )

## Abstract

The effect of cobalt , nickel , cobalt/nickel , cobalt/ferrocene , nickel/ferrocene and ferrocene catalysts on the morphology and yield of boron carbonitride( BCN ) nanotubes produced by thermal decomposition at 860℃ was studied. It is found that the catalysts have a strong effect on the growth of BCN nanotubes. Transmission electron microscopy images reveal that bamboo-shaped thinner wall nanotubes with a higher yield are produced with nickel/ferrocene and cobalt/ferrocene as catalysts , whereas thicker wall nanotubes with a lower yield are generated with cobalt , nickel and cobalt/nickel as catalysts. BCN nanotubes cannot be produced with ferrocene alone as catalyst. Catalyst particles were found together with the BCN nanotubes. The morphology and yield of BCN nanotubes depend on the catalysts in the following order : nickel/ferrocene  $\approx$  cobalt/ferrocene > cobalt  $\approx$  nickel > cobalt/nickel  $\gg$  ferrocene. Their Raman spectroscopies were also studied.

**Keywords :** BCN nanotube , pyrolysis , catalyst , 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 ).