

氢气与氮气对硼碳氮纳米管生长的影响*

昆明举[†] 丁 佩 张红瑞 郭茂田 梁二军

(郑州大学物理工程学院, 材料物理国家教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2003 年 4 月 9 日收到, 2003 年 5 月 18 日收到修改稿)

在对不同温度和不同催化剂对硼碳氮(BCN)生长影响研究的基础上,进一步研究了氮气与氢气对高温热解法制备 BCN 纳米管结构、产量等的影响.实验中发现氮气在制备过程中只对 BCN 纳米管的产量有微小影响,对所生成的纳米管的结构有一定影响,气流量太小时,乙二胺的转化率低,气流量太大时,会在所生成的 BCN 纳米管管壁上出现断裂生长现象.与氮气不同的是氢气不仅对所生成的纳米管的结构有很大影响,还对产量有明显影响,当制备过程中没有氢气时,所生成的 BCN 纳米管有明显的弯曲,甚至出现了急剧的弯折,大部分管壁附着无定形碳,还伴随中空管的出现,当氢气流量为 40sccm 时,所生成的 BCN 纳米管的管壁较薄,管壁平滑干净,没有明显的无定形碳,“竹节”规律性较强,而当氢气流量继续增大至 80sccm 时,所生成的 BCN 纳米管管壁较氢气流量为 40sccm 时更薄,但是此时生成的纳米管的“竹节”变厚,并且更加弯曲,但是间距规律性减弱,在有些纳米管的管壁也出现了断裂现象.根据实验分析,认为在高温热解法制备 BCN 纳米管时,氮气流量应该控制在 150—210sccm 范围内,氢气流量应该在 40sccm 附近.对氮气和氢气的影响机理进行了讨论.

关键词:BCN 纳米管,热解,氢气,氮气

PACC:8120V,7830,6116D

1. 引言

自从 1986 年 Bartlett 等人^[1,2]第一次观察到 BCN 结构以来,对 BCN 结构已经进行了很多研究.BCN 纳米管可以看作石墨网络中部分碳原子被硼或氮原子取代,具有与石墨相同的结构.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^[3,4],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^[5,6],因此对 BCN 纳米管已经进行了较多的研究^[7-10].

以钴、镍或二茂铁作催化剂,利用电弧法^[11-13]、激光蒸发法^[14]、化学气相法^[15]和高温热解法^[16]已经成功地制备出了 BCN 纳米管,在所有的制备过程中都说明了制备温度及催化剂在 BCN 纳米管的生长过程中具有重要作用.对温度及催化剂在高温热解法制备 BCN 纳米管过程中的影响进行了研究^[17,18],但对氮气和氢气在高温热解法制备 BCN 纳米管的生长过程中的作用还未见文献报道.本文在

温度及催化剂对 BCN 纳米管生长影响研究的基础上,通过透射电子显微镜(TEM)图及所生成的纳米管的产量分析,对氮气和氢气在 BCN 纳米管生长过程中的作用进行了讨论,并对其影响机理进行了初步探讨.

2. 实 验

样品制备在石英管式炉中进行,温度控制在 860℃,实验装置同文献^[17,18].将 0.25g 二茂铁和 0.2g 硼氢化钠溶于 10ml 乙二胺中,0.3g 钴放置于石英管的中部,用 N₂/H₂ 混合气体将混合液从一端通过毛细管送入石英管中,在钴和铁催化剂的作用下生成 BCN 纳米管.实验时先固定氢气流量为 40sccm,变化氮气流量(0,40,80,120,160,200,240 和 280sccm),然后固定氮气流量为 200sccm,变化氢气流量(0,20,40,60 和 80sccm).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 550℃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 18% 的盐酸溶液中,

* 河南省高等院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: mjchao@163.com

加入几滴过氧化氢, 加热至微沸, 以除去生成物中的铁、钴和钠离子. 将提纯后的纳米管在 JEM 2010 型 TEM 下观察其形貌.

3. 结果与分析

3.1. 固定氢气流量, 变化氮气流量

图 1 给出不同氮气流量时所得提纯后 BCN 纳米管的产量图. 从图 1 可以看出不同氮气流量时所得纳米管的产量变化不大. 在氮气流量太小时, 纳米管的产量相对较低, 并且在反应区后部有明显的焦油状黄褐色物质生成, 而氮气流量太大时, 产量也开始降低. 为了进一步分析不同氮气流量制备的 BCN 纳米管的产量, 我们对不同流量下制备的纳米管进行了 TEM 观察. 图 2 给出氮气流量分别为 0, 80, 200 和 280 sccm 时所得纳米管的 TEM 图. 从图 2 可以看出, 氮气流量太小时, 所生成的纳米管中有一些无定形碳出现, 流量为 280 sccm 时所生成的 BCN 纳米管管壁较薄, 部分位置会出现一些断裂现象. 这说明氮气在制备 BCN 纳米管的过程中具有一定的作用, 当氮气流量太小时, 石英管内气体流量太小, 不能使硼、碳和氮源充分扩散, 因而不利于 BCN 纳米管的生长, 从而出现无定形碳类物质. 由于不能充分热解, 部分乙二胺转化成了高烃类物质^[9], 从而会在石英管的中后部生成焦油状黄褐色的物质. 而当氮气流量太大时, 硼、碳和氮物种来不及与催化剂颗粒形成固溶体, 会被氮气带入冷却区, 同时由于气流量太大, 对催化剂表面的催化活性会造成一定的影响, 从而不能有效地形成 BCN 纳米管, 由于生长源供应不均匀, 会在纳米管管壁上出现断裂.

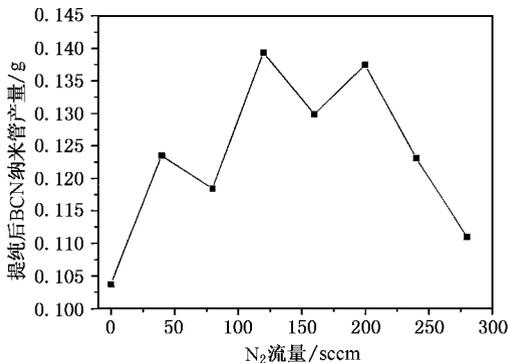


图 1 提纯后 BCN 纳米管的产量随氮气流量变化图

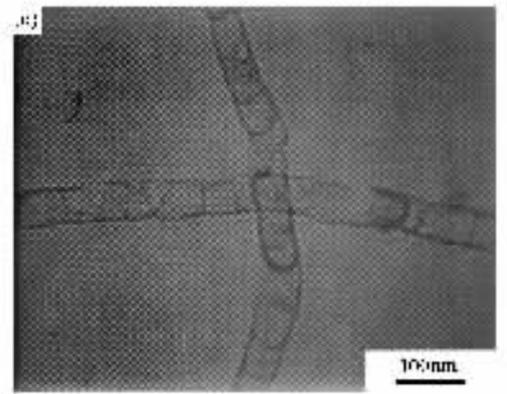
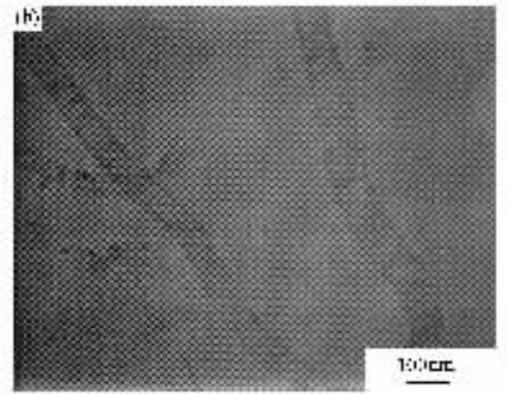
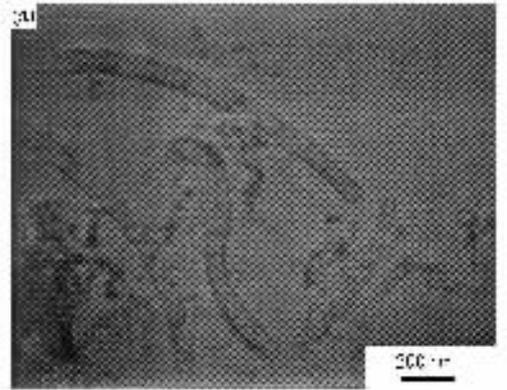


图 2 不同氮气流量时所得 BCN 纳米管的 TEM 图. 氮气流量分别为 (a) 0 sccm (b) 80 sccm (c) 200 sccm (d) 280 sccm

3.2. 固定氮气流量,变化氢气流量

实验时,固定其他实验条件,氮气流量固定在 200sccm,分别对氢气流量为 0,20,40,60 和 80sccm 时所生成的 BCN 纳米管进行了产量测量和 TEM 观察,结果如图 3 和图 4 所示.从图 3 可以看出,在氢气流量为 40sccm 时生成的 BCN 产量最高,在氢气流量为零时 BCN 纳米管的产量接近于零,当气流量接近 80sccm 时所得纳米管的产量也很低.主要原因为氢气流量太小时,催化剂活性太低;而气流量太大时,会使催化剂表面活性太高,造成碳原子不能有效键合,致使纳米管的产量降低,而且在整个过程中氢气的分压影响烃类的分解速率,从而影响纳米管的产量^[20,21].

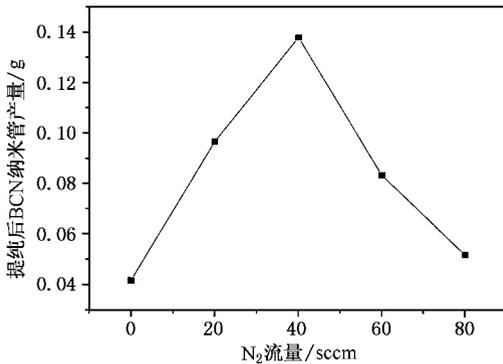


图 3 不同氢气流量时所得 BCN 纳米管的产量图 ■ 为实验测试数据

图 4 为不同氢气流量时所得 BCN 纳米管的 TEM 图.从图 4 可以看出,制备过程中若没有氢气,所生成的 BCN 纳米管有明显的弯曲,还出现了急剧的弯折,并且大部分管壁附着无定形碳,还伴随“中空”结构纳米管的出现;当氢气流量为 40sccm 时,所生成的 BCN 纳米管的管壁较薄,管壁平滑干净,没有明显的无定形碳;“竹节”规律性较强,特别值得注意的是在此条件下生成的纳米管中发现了多壁缠绕的管子结构[见图 4(d)],我们对此种结构纳米管的 HRTEM 像观察发现,在边缘管中发现了催化剂颗粒的存在(如图 5 箭头所示),这种结构可能是由于钴催化剂不同晶面的催化活性不同,当条件适合时,将会同时在多个晶面同时生长出纳米管,从而形成这种结构;而在氢气流量为 80sccm 时所生成的 BCN 纳米管管壁较氢气流量为 40sccm 时更薄,但是此时生成的纳米管的“竹节”变厚,并且更加弯曲,但是间距规律性减弱,在有些纳米管的管壁上出现断裂.实验

中,不同的氢气流量时没有发现在纳米管直径上的明显变化.综合 TEM 观察及产量分析,可以认为氢气在纳米管的生长过程中具有排除纳米管表面无定形碳的作用,而且氢气在金属表面上的化学吸附可降低金属表面的活化能,阻止石墨片层的凝聚,由于钴催化剂在各个晶面上的催化活性不同,氢气还能起到均衡各个晶面活性的作用.当氢气流量为零时,由于气流量太小,催化剂不能有效地活化,此时金属催化剂表面能较高,所以不能有效地生长“竹节状”的 BCN 纳米管,而钴的催化活性经常是各向异性的^[22,23],催化活性的各向异性会导致沿生长方向不同位置的生长速度不恒定(如恒定,则生长直形管),为了保持纳米管的完整性,各个速度矢量的终点就必须保持在同一平面上,这就必然引起纳米管向生长速度慢的一侧弯曲生长,此时由于氢气流量不能有益地弥补钴催化剂不同晶面活性的差异,所以出现了急剧弯折生长;当氢气流量过大时(80sccm),由于金属表面活性太高,致使碳原子不能有效地键合,会出现“竹节状”的不规律生长,还会在管壁的某些部位出现断裂;而在氢气流量为 40sccm 时,此时钴原子的表面活性较强,所以会出现多个晶面活化,此时就会出现图 5 所示生长现象,而此时由于氢气流量适中,又能弥补钴催化活性的各向异性,所以生成的纳米管较为平直,“竹节状”较为规律.这说明我们在制备 BCN 纳米管时,必须选择合适的氢气流量,才能制备出质量较好的 BCN 纳米管.

4. 结 论

本文通过对所生成的 BCN 纳米管的 TEM 图和产量分析,研究了氮气和氢气在高温热解法制备的 BCN 纳米管过程中的作用.实验中发现氮气在制备过程中只对 BCN 纳米管的产量有微小影响,对所生成的纳米管的结构有一定影响,当氮气流量太小时,在生成的纳米管中有一定量的无定形碳出现,当氮气流量太大时,又会在纳米管管壁上出现断裂.与氮气不同的是氢气不仅对所生成的纳米管的结构有很大影响,还对生成的纳米管的产量有影响.当制备过程中没有氢气时,所生成的 BCN 纳米管有明显的弯曲,甚至还出现了急剧的弯曲,大部分管壁附着无定形碳,还伴随中空管的出现;当氢气流量为 40sccm 时,所生成的 BCN 纳米管的管壁较薄,管壁平滑干净,没有明显的无定形碳;“竹节”规律性较强,而当

氢气流量继续增大至 80sccm 时,所生成的 BCN 纳米管管壁较氢气流量为 40sccm 时更薄,但是此时生成的纳米管的“竹节”变厚,并且更加弯曲,但是间距规律性减弱,在有些纳米管的管壁上出现断裂生长.综

合以上分析,可以认为在高温热解法制备 BCN 纳米管时,氮气流量应该控制在 150—210sccm 范围内,氢气流量应该在 40sccm 附近.根据实验,对产生这种现象的原因进行了分析.

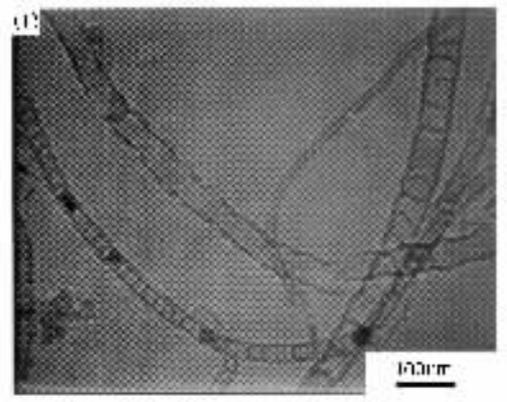
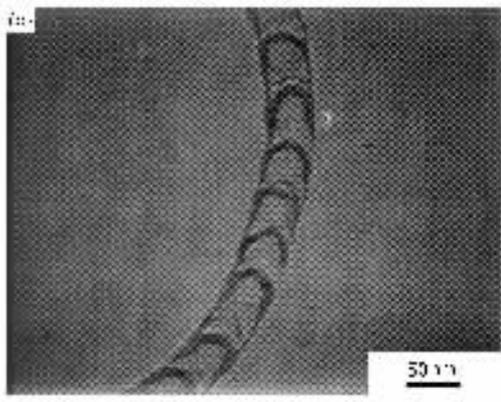
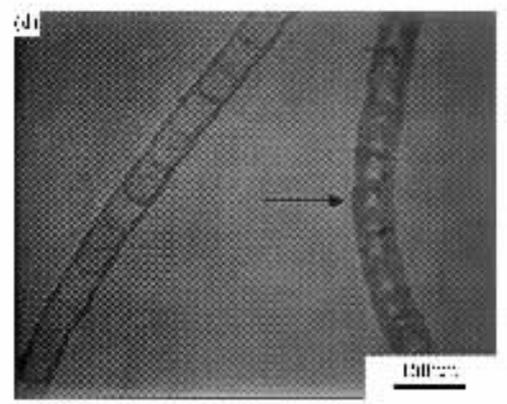
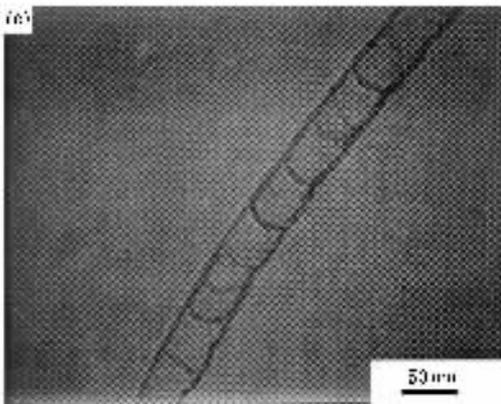
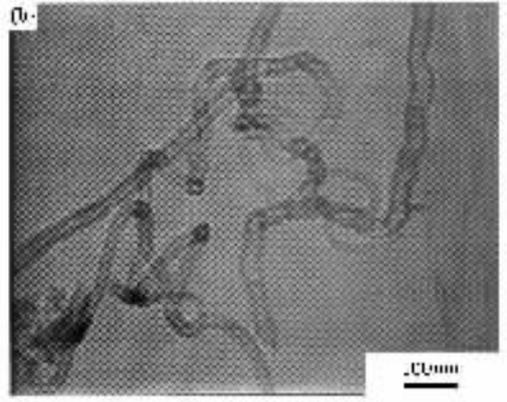
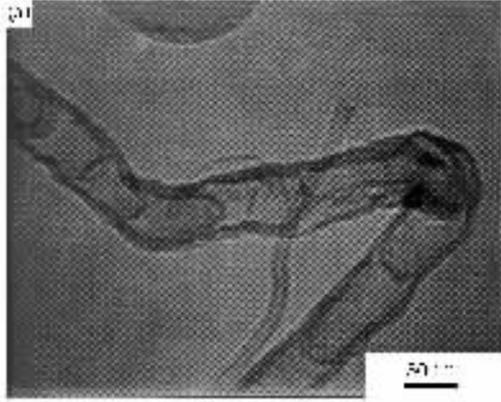


图 4 不同氢气流量时所得 BCN 纳米管的 TEM 图 氢气流量分别为(a)和(b) 20sccm (c)和(d) 40sccm (e)和(f) 80sccm

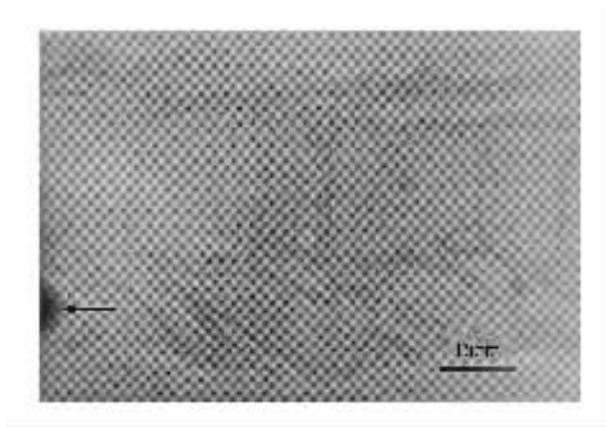


图 5 BCN 纳米管的特殊结构

- [1] Kaner R B *et al* 1987 *Mater. Res. Bull.* **22** 399
- [2] Kouvetakis J *et al* 1986 *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **9** 1758
- [3] Liu A Y *et al* 1989 *Phys. Rev. B* **39** 1760
- [4] Yu J *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2984
- [5] Blasé X *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 197
- [6] Man X Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2023 [in Chinese] 马锡英等 2001 *物理学报* **50** 2023]
- [7] Guo J D *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 124
- [8] Bai X D *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2624
- [9] Bai X D *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 67
- [10] Zhi C Y *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 5325
- [11] Weng-Sieh Z *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 11229
- [12] Redlich P *et al* 1996 *Chem. Phys. Lett.* **260** 465
- [13] Suenaga K *et al* 1997 *Science* **278** 653
- [14] Zhang Y *et al* 1997 *Chem. Phys. Lett.* **279** 264
- [15] Yu J *et al* 2000 *Chem. Phys. Lett.* **323** 529
- [16] Terrones M *et al* 1996 *Chem. Phys. Lett.* **257** 576
- [17] Zhang H R *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2901 [in Chinese] 张红瑞等 2002 *物理学报* **51** 2901]
- [18] Zhang H R *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1808 [in Chinese] 张红瑞等 2003 *物理学报* **52** 1808]
- [19] Soneda Y *et al* 2002 *Carbon* **40** 965
- [20] Krishnakutty N *et al* 1996 *J. Catal.* **158** 217
- [21] Olsson R G *et al* 1974 *Mater. Trans.* **5** 21
- [22] Bai X D *et al* 2000 *Chem. Phys. Lett.* **325** 485
- [23] Amelingkx S *et al* 1994 *Science* **265** 635

The effect of hydrogen and nitrogen on the growth of boron carbonitride nanotubes^{*}

Chao Ming-Ju Ding Pei Zhang Hong-Rui Guo Mao-Tian Liang Er-Jun

(*School of Physical Science and Engineering , Key Laboratory of Materials Physics ,Ministry of Education of China ,Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 ,China*)

(Received 9 April 2003 ; revised manuscript received 18 May 2003)

Abstract

On the basis of the study of different temperature and catalyst , the effect of hydrogen and nitrogen on the morphology and yield of boron carbonitrid(BCN) nanotubes produced by thermal decomposition at 860°C was studied. It is found that nitrogen has a little effect on the growth of BCN nanotubes. Different from nitrogen , transmission electron microscopy(TEM) images reveal that hydrogen is important to the growth of BCN nanotube. Bamboo-shaped thinner wall nanotubes with higher yield are produced with hydrogen flow rate of 40 sccm , whereas curved nanotubes with lower yield and are generated with hydrogen flow rate of 0 sccm. BCN nanotubes with some holes on were produced with the flow rate of 80 sccm. Basic on previous analysis , we think that the appropriate range of N₂ should be 150—210 sccm , and that of H₂ should be about 40 sccm. At last , the reasons were also analysed.

Keywords : BCN nanotube , pyrolysis , hydrogen , nitrogen

PACC : 8120V , 7830 , 6116D

^{*} Project supported by the Foundation for University Creative Persons of Henan Province , China (Grant No. 1999-125).