

氮化硼纳米管制备技术研究进展

龙晓阳 吴 隽*

(武汉科技大学耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉科技大学, 武汉 430081)

摘 要 氮化硼纳米管是类似于碳纳米管的一维纳米材料, 由于其双原子结构特征, 硼源难以控制, 以及催化剂效率低等多种因素, 致使它的合成技术至今尚未成熟。综述了氮化硼纳米管的各種制备技术, 重点介绍可能实现大批量制备氮化硼纳米管的方法, 主要包括化学气相沉积法与球磨法, 分析了其优缺点。在此基础上, 对今后批量制备氮化硼纳米管的方法提出了设想与展望。

关键词 氮化硼纳米管, 化学气相沉积, 等离子体法

Progress in synthesis of boron nitride nanotube

Long Xiaoyang Wu Jun

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Faculty of Materials and Metallurgy,
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract Boron nitride nanotubes (BNNTs) are one-dimensional materials. Though it is a structural analogy of carbon nanotubes (CNTs), synthesis of BNNTs is still has a long way to go due to its dual atomic structure characteristics, no proper boron source, and the low catalyst efficiency and many other factors. A review of the recent research advancements in BNNTs was provided. Then, the methods for large scale synthesis of BNNTs including chemical vapor deposition and ball-milling technique were focused. Meanwhile, the advantages and disadvantages of focused methods were discussed concisely. Finally, the prospect of research on BNNTs' synthesis was also proposed.

Key words boron nitride nanotube, chemical vapor deposition, plasma method

氮化硼纳米管(BNNTs)是类似于碳纳米管(CNTs)的一维纳米材料。虽然 BNNTs 与 CNTs 结构相似, 但 BNNTs 具有完全不同的理化性质, 是一种绝缘体, 禁带宽度达到 $5.5 \sim 6\text{eV}^{[1]}$ 。BNNTs 具有更好的耐高温、抗氧化性能^[2]及良好的中子辐射屏蔽性能^[3]。除此之外, BNNTs 还具有压电性^[4]、高导热^[5]、超疏水^[6]、超高层间粘滞摩擦力^[7]、催化^[8]及生物相容性^[9]等优异的性能。因此, BNNTs 在耐高温、高强度功能复合材料和生物医学等领域有巨大的应用潜力。

然而, 关于 BNNTs 的研究还相对较少, 可实现大量制备的方法屈指可数。BNNTs 的生长对反应条件要求苛刻, 产物存在产量低、纯度差和缺陷多等不足, 严重限制了 BNNTs 的应用。因此, 发展 BNNTs 的高效制备方法十分迫切。笔者简要综述了 BNNTs 的制备方法, 重点介绍可能实现大批量

制备氮化硼纳米管的方法, 并对其研究前景进行了展望, 以期对 BNNTs 的制备技术和工业应用提供理论参考。

1 BNNTs 的合成

1.1 电弧放电法

BNNTs 的首次合成采用的是电弧放电法, 但由于氮化硼(BN)良好的绝缘性, 不能直接用作电极, 因而需要采用不同的加工方法对 BN 进行处理。电弧放电法制备 BNNTs 的电极主要有: (1) 将 BN 或硼粉封装于金属管内作为电极; (2) 将硼粉(B)跟金属粉末压制或冶炼成铸锭用作电极; (3) 采用金属硼化物作为电极。电弧法制备 BNNTs 的研究工作主要围绕电极形式、气体成分及压强等参数进行。

1995 年, Chopra 等^[10]采用电弧放电法, 首次合成多壁 BNNTs。他们采用类似制备富勒烯的等离

基金项目: 国家自然科学基金(51522211); 中国科学院苏州纳米技术与仿生研究所纳米器件与应用重点实验室项目(15QT02)

作者简介: 龙晓阳(1991-), 男, 硕士, 主要从事氮化硼纳米管的制备研究。

联系人: 吴隽(1967-), 男, 博士, 教授, 主要从事半导体薄膜材料方面的研究。

子体电弧放电装置,以钨金属管包裹 BN 棒材为阳极材料,以快速冷却的铜电极为阴极,在氦气(He)气氛条件下放电制备了 BNNTs,制得的 BNNTs 内径 1~3nm,外径 6~8nm,长度 200nm,顶端可以观察到钨以及钨化合物颗粒。

在电弧放电法制备 BNNTs 过程中,导电电极的采用不可避免将金属杂质引入体系,致使产物不纯。

1.2 激光烧蚀法

激光烧蚀法以激光为热源可以获得较高能量,使前驱体表面温度瞬间升高(3000~5000℃)气化^[11-13],该方法普遍可以获得薄壁 BNNTs。激光烧蚀法制备 BNNTs 的主要影响因素有激光功率、激光波长、靶材成分及工作气氛等。Golberg 等在 1996 年首次采用激光烧蚀法制备了 BNNTs^[11]。在 5~15GPa 的高压氮气气氛中,采用 240W、焦点 80μm 的 CO₂ 激光加热立方 BN(c-BN)制备了 BNNTs。所得纳米管中不含任何金属颗粒,纯度较高。

Yu 等^[14]以 BN 为靶材,其中含 1%(原子数百分含量)铜(Cu)和镍(Ni)纳米颗粒,在不同气氛中制备了 BNNTs。研究发现反应气氛对 BNNTs 的结构具有显著影响,在氩气和氦气气氛中可获得单壁 BNNTs,直径 1.5~3.0nm,而在氮气中制备的 BNNTs 为双层结构,直径 4.0~7.7nm。制得的 BNNTs 未观察到有金属纳米颗粒包裹。

1.3 CNTs 置换反应制备 BNNTs

利用 BNNTs 和 CNTs 结构的相似性,以 CNTs 为模板,可以制备出 BNNTs。Han 等^[15]以氧化硼(B₂O₃)粉末为硼源,表面覆盖一层 CNTs,在 N₂ 气氛中和 1773℃ 条件下,成功合成了 BNNTs。该方法制得的 BNNTs 具有与 CNTs 相同的管长和直径。随后,Golberg 等^[16]通过在 B₂O₃ 粉末中加入三氧化钼(MoO₃)金属粉末,在 1773℃ 和 N₂ 气氛下退火,使 BNNTs 的性能和产量都得到很大提高。但该反应存在 CNTs 中的 C 原子不能完全被 B 和 N 原子取代的缺点,容易形成 B—C—N 纳米管,而且缺陷较多。

2 BNNTs 批量制备方法

2.1 球磨-退火法

尽管电弧放电法和激光烧蚀法可以成功制备 BNNTs,然而其存在管径分布范围宽、金属杂质多及产量低等缺点。Chen 等^[17]采用晶体硼球磨(球磨珠材质为不锈钢),以球磨珠上脱落的铁(Fe)、铬

(Cr)和锰(Mn)等金属颗粒为催化剂和成核粒子,以活化的无定型硼单质为硼源,以氮气或氨气为氮源生长 BNNTs。然而,此方法制得的 BNNTs 多为竹节状,且管径和长度分布均一性差。将球磨珠的材质更换为碳化钨^[18]后,竹节状明显减少,且壁数较薄。球磨法主要以球磨珠上脱落的金属颗粒为催化剂生长 BNNTs,但数量较少,从而导致产物中混有大量的无定型硼粉。为提高 BNNTs 的产量和纯度,向硼源中加入适量催化剂进行球磨是一种有效的途径。常见的催化剂有 Fe^[19]、硝酸铁[Fe(NO₃)₃]^[20-21]等。气体流速、催化剂比例和退火温度对 BNNTs 的形貌、性能和产率均有一定程度的影响^[22]。

通过理论分析和实验验证,球磨退火法制备 BNNTs 的生长机制为底部生长^[23]和毛细力^[24]作用。球磨过程中的保护气体主要为氨气和氮气,氨气在球磨过程中可以和硼直接反应生成氮化硼^[17],但氮气主要充当保护气体,不发生化学反应^[25]。

球磨退火法作为制备 BNNTs 的方法之一,具有反应温度低和产率高的特征,但它同时具有反应时间长和形貌可控性差等缺点。采用球磨法制备的 BNNTs 主要为竹节状,改变硼源种类、优化工艺参数、将球磨退火法与其他方法结合是提高 BNNTs 品质的重要途径。

2.2 传统化学气相沉积法

化学气相沉积法(CVD)是一种高效制备 BNNTs 的方法^[26]。CVD 制备 BNNTs 需要合适的硼源与氮源,然而硼源是限制 CVD 制备 BNNTs 的关键因素之一。

Lourie 等^[27]以硼吡啶(B₃N₃H₆)为先驱体,在硼化镍(Ni₂B)晶体的催化作用下,基于根部生长机制,在 Ni₂B 表面形成了稠密的灌木状 BNNTs,长度为 5μm。该方法获得的产物中还含有其他形貌的 BN 纳米结构,如球杆状、旗帜状。Su 等^[28]以乙硼烷(C₂H₆)为硼源,在二氧化硅-三氧化铝(SiO₂-Al₂O₃)粉体上负载 Fe 催化剂,在粉体中得到多壁 BNNTs。

然而,这类反应使用的气态硼源,如三氯化硼(BCl₃)^[29]、乙烷(C₂H₆)^[30]和硼吡啶(B₃N₃H₆)^[31]等具有毒性大、易爆炸等特征,很难用于大规模制备。因此,易产生含硼气体的固态前驱物的选取成了核心问题。

Tang 等^[32]首次采用 B 和氧化镁(MgO)为前驱体制备 BNNTs。该方法主要通过 B 与 MgO 发

生反应产生高活性的亚稳 B_2O_2 蒸汽和 Mg 金属蒸汽,在低温区形成金属液滴团簇形核生长 BNNTs。在该实验中,BNNTs 的产量、纯度和结构强烈依赖于反应温度。温度升高会提高 BNNTs 的产量,但同时也会导致 BNNTs 直径的增大。研究发现,当加入氧化亚铁(FeO)后,反应效率大大提高,这是因为 Fe 具有高效的催化活性。受 Fe 的催化影响,BNNTs 可以在 $1100 \sim 1700^\circ\text{C}$ 范围内合成,产量随温度升高而提高,且纯度和直径不受影响,对合成温度的控制要求较为宽松^[26]。利用该方法,可一次制备几百毫克的 BNNTs,纯度高达 90%^[33]。

氧化硼化学气相沉积法(BOCVD)在批量制备 BNNTs 方面具有很大潜力,能在 $1100 \sim 1700^\circ\text{C}$ 生长 BNNTs,平均直径 50nm,产品易提纯。已制得多种前驱体组合,如硼、氧化镁和氧化亚铁或氧化铁混合物[B/MgO/FeO(Fe_2O_3)]、硼和氧化锂混合物(B/Li₂O)^[33-34]、硼和四氧化三铁(B/ Fe_3O_4)^[35]、硼与五氧化二钒和氧化铁混合物(B/ V_2O_5/Fe_2O_3)以及硼、五氧化二钒和三氧化二镍混合物(B/ V_2O_5/Ni_2O_3)^[36]等。其中,B/MgO/FeO(Fe_2O_3)是采用最广和反应效率最高的硼和金属氧化物组合。该方法制得的 BNNTs 品质好、缺陷少,禁带宽度达到 6.0eV,可用于深紫外光电领域。

2.3 等离子体化学气相沉积法

BNNTs 制备方法的温度较高,需要较高的能量。采用热等离子体作为热源,不仅能提供较高的能量,还能大面积加热前驱体。采用等离子体与 CVD 相结合的方法,能够制备克量级的 BNNTs。

Kim 等^[37]利用感应耦合热等离子体反应器,在无金属催化剂的条件下,制备出大量的 BNNTs,管径 5nm 左右,且结晶性好。该方法采用 B 粉为原料注入高温等离子体区,并瞬间气化分解成热流。B 的热气流在冷凝器中快速冷却,形成纳米 B 液滴为成核点,在反应气体中以底部生长的方式形成 BNNTs。该方法能连续不断制备 BNNTs,产量达到 20g/h,能应用于纺丝、BN 纸及透明 BN 薄膜等领域。

Fathalizadeh 等^[38]也采用类似方法,改进了高频感应热等离子体反应系统,在高压及无 H_2 条件下,制备出 BNNTs。其产量提高到 35g/h,管径约 4nm。与 Kim 等^[37]方法相比,该方法在高压下进行,具有反应速率快,无需 H_2 催化剂的特征。该团队设计的反应装置能够控制压力,改变载气和给料种类及速率,通过调节各参数,能够制备出特定纳米

结构的 BN。

与传统的 BNNTs 制备方法相比,基于等离子体技术的制备方法能够达到较高的合成温度($4000 \sim 8000^\circ\text{C}$),制得的 BNNTs 品质好、产量大。

3 结语与展望

BNNTs 的制备方法虽然很多,但能够可控、高产制备 BNNTs 的方法仍然很少,因此对 BNNTs 制备工艺的研究仍是一个难点。采用高压气体冷凝法,巧妙地利用物理方法获得高温条件,结合 CVD 的优势,为 BNNTs 制备提供了一种新的思路。等离子体化学气相沉积法可以采用微波等离子体、电感耦合等离子体等多种放电形式,反应的活性取决于等离子体中离子的温度,离子温度取决于气体压力、功率等。因而,通过对气体压力、功率和冷却条件等的改进,有望制备出高品质和大批量的 BNNTs。然而,基于等离子体化学气相沉积法制备 BNNTs 相关装置的设计和开发,还需要进一步的实践和探索。

参考文献

- [1] Lee C H, Xie M, Kayastha V, et al. Patterned growth of boron nitride nanotubes by catalytic chemical vapor deposition[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(5): 1782-1787.
- [2] Lee C H, Bhandari S, Tiwari B, et al. Boron nitride nanotubes: recent advances in their synthesis, functionalization, and applications[J]. Molecules, 2016, 21(7): 922-927.
- [3] Chu S H, Park C, Lowther S E, et al. Porous polyimide nanocomposite films with high neutron absorption effectiveness [C]. Washington: American Chemical Society, 2013.
- [4] Kang J H, Sauti G, Park C, et al. Multifunctional electroactive nanocomposites based on piezoelectric boron nitride nanotubes[J]. Acs Nano, 2015, 9(12): 11942-11950.
- [5] Jakubinek M B, Niven J F, Johnson M B, et al. Thermal conductivity of bulk boron nitride nanotube sheets and their epoxy-impregnated composites[J]. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 2016, 213(8): 2237-2242.
- [6] Boinovich L B, Emelyanenko A M, Pashinin A S, et al. Origins of thermodynamically stable superhydrophobicity of boron nitride nanotubes coatings[J]. Langmuir, 2012, 28(2): 1206-1216.
- [7] Nigues A, Siria A, Vincent P, et al. Ultrahigh interlayer friction in multiwalled boron nitride nanotubes[J]. Nature Materials, 2014, 13(7): 688-693.
- [8] Grant J T, Carrero C A, Goeltl F, et al. Selective oxidative dehydrogenation of propane to propene using boron nitride catalysts[J]. Science, 2016, 354(6319): 1570-1573.
- [9] Salvetti A, Rossi L, Iacopetti P, et al. In vivo biocompatibility

- of boron nitride nanotubes: effects on stem cell biology and tissue regeneration in planarians[J]. *Nanomedicine*, 2015, 10 (12): 1911-1922.
- [10] Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K, et al. Boron-nitride nanotubes[J]. *Science*, 1995, 269(5226): 966-967.
- [11] Golberg D, Bando Y, Eremets M, et al. Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(14): 2045-2047.
- [12] Lee R S, Gavillet J, De La Chapelle M L, et al. Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration[J]. *Physical Review B*, 2001, 64 (12): 121405-121413.
- [13] Naumov V G, Kosyrev F K, Vostrikov V G, et al. Synthesis of boron nitride multi-walled nanotubes by laser ablation technique[J]. *Laser Physics*, 2009, 19(5): 1198-1200.
- [14] Yu D P, Sun X S, Lee C S, et al. Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(16): 1966-1968.
- [15] 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): 3085-3087.
- [16] Golberg D, Bando Y, Kurashima K, et al. MoO₃-promoted synthesis of multi-walled BN nanotubes from C nanotube templates[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 323(1/2): 185-191.
- [17] Chen Y, Fitz Gerald J, Williams J S, et al. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling[J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 299: 260-264.
- [18] Fitz Gerald J D, Chen Y, Conway M J. Nanotube growth during annealing of mechanically milled Boron[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2003, 76(1): 107-110.
- [19] Chen H, Chen Y, Liu Y, et al. Over 1.0mm-long boron nitride nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, 463(1/3): 130-133.
- [20] Li L H, Chen Y, Glushenkov A M. Synthesis of boron nitride nanotubes by boron ink annealing[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(10): 105601-105605.
- [21] Li L, Li L H, Chen Y, et al. Mechanically activated catalyst mixing for high-yield boron nitride nanotube growth[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012(7): 417-424.
- [22] Zhuang C, Xu H, Li L, et al. Systematic investigation of the ball milling-annealing growth and electrical properties of boron nitride nanotubes[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(114): 113415-113423.
- [23] Velázquez-Salazar J J, Muñoz-Sandoval E, Romo-Herrera J M, et al. Synthesis and state of art characterization of BN bamboo-like nanotubes: Evidence of a root growth mechanism catalyzed by Fe[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 416(4/6): 342-348.
- [24] Chadderton L T, Chen Y. A model for the growth of bamboo and skeletal nanotubes: catalytic capillarity[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 240: 164-169.
- [25] Kim J, Lee S, Uhm Y R, et al. Synthesis and growth of boron nitride nanotubes by a ball milling-annealing process[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(7): 2807-2813.
- [26] Zhi C Y, Bando Y, Tan C C, et al. Effective precursor for high yield synthesis of pure BN nanotubes[J]. *Solid State Communications*, 2005, 135(1/2): 67-70.
- [27] 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.
- [28] Su C Y, Chu W Y, Juang Z Y, et al. Large-scale synthesis of boron nitride nanotubes with iron-supported catalysts[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(33): 14732-14738.
- [29] Batterman S, Kovacs E. Threshold quantity criteria for risk management programs: recommendations for toxic releases[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 105(1/3): 39-60.
- [30] Lin C C, Wang J D, Hsieh G Y, et al. Increased risk of death with congenital anomalies in the offspring of male semiconductor workers[J]. *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 2008, 14(2): 112-116.
- [31] Torres-Vega J J, Vasquez-Espinal A, Caballero J, et al. Minimizing the risk of reporting false aromaticity and antiaromaticity in Inorganic heterocycles following magnetic criteria[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(7): 3579-3585.
- [32] Tang C, Bando Y, Sato T, et al. A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes[J]. *Chemical Communications*, 2002(12): 1290-1291.
- [33] Huang Y, Lin J, Tang C C, et al. Bulk synthesis, growth mechanism and properties of highly pure ultrafine boron nitride nanotubes with diameters of sub-10 nm[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(14): 145603-145609.
- [34] Li L, Liu X W, Li L H, et al. High yield BNNTs synthesis by promotion effect of milling-assisted precursor[J]. *Microelectronic Engineering*, 2013, 110: 256-259.
- [35] Zhuang C C, Feng J, Xu H, et al. Synthesis of boron nitride nanotube films with a nanoparticle catalyst[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2016, 27(6): 871-874.
- [36] Nithya J S M, Pandurangan A. Efficient mixed metal oxide routed synthesis of boron nitride nanotubes[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(51): 26697-26705.
- [37] Kim K S, Kingston C T, Hrdina A, et al. Hydrogen-catalyzed, pilot-scale production of small-diameter boron nitride nanotubes and their macroscopic assemblies[J]. *Acs Nano*, 2014, 8(6): 6211-6220.
- [38] Fathalizadeh A, Pham T, Mickelson W, et al. Scaled synthesis of boron nitride nanotubes, nanoribbons, and nanococoons using direct feedstock injection into an extended-pressure, inductively-coupled thermal plasma[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4881-4886.