

球磨退火法制备氮化硼纳米管及其生长机理研究

王佑君 韩佳琦 谢 芳 李艳娇* 陈 浩

(火箭军工程大学基础部,西安 710025)

摘 要 以氧化硼(B_2O_3)为主要原料,氨气为反应气体,采用球磨退火法制备了氮化硼纳米管(BNNTs)。采用 XRD、SEM、TEM 等手段对产物进行了表征分析。结果表明,合成的 BNNTs 尺寸较为均匀,瓷舟内的 BNNTs 直径 20~50nm,长度 2~20 μ m;陶瓷基片上的 BNNTs 直径 10~20nm,长度 2~20 μ m。研究了 BNNTs 生成的反应方式及其生长过程, B_2O_3 与氨气在高温下反应是通过气-气反应和气-固反应两种反应方式进行的,BNNTs 是由氮化硼纳米片(BNNSs)卷曲连接而形成的。

关键词 氮化硼纳米管,球磨退火法,表征,生长机理

Synthesis of boron nitride nanotubes by ball milling and annealing and its growth mechanism

Wang Youjun Han Jiaqi Xie Fang Li Yanjiao Chen Hao

(Ministry of Basic,Engineering University of Rockets Army,Xi'an 710025)

Abstract Boron nitride nanotubes were synthesized by ball mill and annealing method, used boron oxide, nitrogen, ammonia as the main raw material. The products were analyzed and characterized through XRD, SEM and TEM. The results showed that the diameter of nanotubes in porcelain boat were about 20~50nm and the length were up to 2~20 μ m, the diameter of nanotubes on ceramic substrate were about 10~20nm and the length were up to 2~20 μ m. The reactive mode and vegetation process were investigated by experiment. The conclusions were drawn from the experimental results that the boron oxide reacted with ammonia gas through gas-gas reaction and gas-solid reaction, and the boron nitride nanotubes were grown from the curly and connection of boron nitride nanosheets.

Key words boron nitride nanotubes(BNNTs), ball milling and annealing, characterization, growth mechanism

自从 1991 年 Iijima^[1]发现碳纳米管(CNTs)以来,它就以其独特的结构和优异的力学、热学及电学性能而成为研究的热点。基于对其特殊性能的期望,近 20 年,人们对与 CNTs 具有相似结构的氮化硼纳米管(BNNTs)产生了浓厚的兴趣,很多学者开始致力于 BNNTs 的研究。

1994 年 Rubio 等^[2]预测 BNNTs 具有发展前景。1995 年 Chopra 等^[3]通过电弧放电法成功制得 BNNTs,从而拉开对 BNNTs 的研究序幕。BNNTs 与 CNTs 结构相似,B 原子和 N 原子交错取代了 C 原子的位置,具有一些与 CNTs 相似的性能,还有 CNTs 所不具备的独特性质,这使得 BNNTs 具有十分广泛的应用前景。BNNTs 作为复合材料的添加剂^[4]可以改善基体力学、热学等方面的性质;良好的生物相容性使之可用于生物医药领域^[5],优异的

吸附性能使之可作为储氢材料、环境净化材料等^[6]。BNNTs 的制备方法主要有等离子电弧放电法^[3]、激光烧蚀法^[7]、化学气相沉积法^[8]、球磨退火法^[9-10]、模板法^[11]及溶剂热法^[12]等。虽然近年来在 BNNTs 的制备方面取得了一些成果,但总体来讲,仍未发现一种可以单次制备大量、高纯度 BNNTs 的方法^[13]。除此之外,大多数制备方法对于实验设备和仪器要求严格,且制得的 BNNTs 形态各异,缺陷多,成本较高,不利于这一材料的推广和应用。

球磨退火法具有成本低、设备简单、易于操作和便于控制等优点,得到了大力发展,是大量制备 BNNTs 的可行方法之一。本研究针对 BNNTs 大量制备问题,采用球磨退火法来制备 BNNTs,对其形貌结构进行表征,并通过对 BNNTs 的反应方式、生长机理和形成过程进行研究和分析判断,为高效

作者简介:王佑君(1963-),男,博士,教授,主要从事机械设计及压力容器安全研究。

联系人:李艳娇(1976-),女,博士,讲师,主要从事纳米材料制备及性能研究。

制备 BNNTs 提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器设备

氧化硼粉末(B_2O_3 , 99.99%), 北京利承创欣金属材料科技有限公司; 高纯氮气(N_2 , 99.99%)、高纯氨气(NH_3 , 99.99%), 西安天泽特种气体有限公司; 陶瓷基片(Al_2O_3 , 96%), 西安林会电子科技有限公司。

球磨机(YXQM-4L 型), 长沙米淇仪器设备有限公司; 管式气氛保护退火炉(KSL-1600 型), 郑州科晶材料技术有限公司。

1.2 材料的球磨

按质量配合比为 100:1 称取不锈钢研磨球和 B_2O_3 粉末, 采用球磨机(YXQM-4L 型, 长沙米淇仪器设备有限公司)进行球磨, 设置球磨机程序参数, 采取正、反向旋转 10min 交替进行的方式, 并以 280r/min 的公转速率和约 800r/min 的自转速率进行球磨, 期间每隔 1h 通 1 次高纯氮气, 球磨总时间为 12h, 即制得球磨活化的 B_2O_3 前驱体粉末。

1.3 材料的退火

称取适量球磨活化后的 B_2O_3 粉末, 均匀平铺于干净的瓷舟底部, 并将一块白色干净陶瓷基片置于瓷舟中间正上方位置, 然后将其置于管式气氛保护退火炉(KSL-1600 型, 郑州科晶材料技术有限公司)炉管正中间, 设置管式炉升温速率为 $5^\circ C/min$, 加热至 $300^\circ C$ 时开始通入氨气, 流量为 $50\sim 60 mL/min$ 。设置管式炉恒温温度为 $1225^\circ C$, 保温时间为 8h。保温结束后以 $3^\circ C/min$ 的速率降温, 待降温至 $300^\circ C$ 时, 停止通入氨气并切断管式炉电源, 自然冷却至常温, 取出瓷舟, 收集瓷舟内产物, 即制得退火后的 BNNTs 粉末, 以备分析检测。

1.4 样品测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, X-Pro 型, 日本岛津公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型, 日本日立公司)对样品进行测试。采用高分辨透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F 型, 日本电子公司)对样品的形貌进行测试。采用数码照相机(佳能 G7 X Mark II 型, 佳能公司)对样品进行拍摄。

2 结果与讨论

2.1 SEM、XRD 分析

BNNTs 的 SEM 图和 XRD 谱图见图 1。从图

1(a)可以看出, BNNTs 为纯度较高且尺寸均匀的纤维状物质, 长度为 $2\sim 20\mu m$, 直径尺寸 $20\sim 50nm$ 。从图 1(b)可以看出, BNNTs 的特征衍射峰非常清晰, 说明 BNNTs 相结晶良好; 图中还存在明显的氮化铁(Fe_2N)的衍射峰, 说明制得的 BNNTs 粉末中含有 Fe_2N 。由于球磨过程中产生了铁杂质, 这些球磨活化的铁杂质与氨气反应生成了 Fe_2N , Fe_2N 的存在也是导致产物颜色呈灰白色的原因。

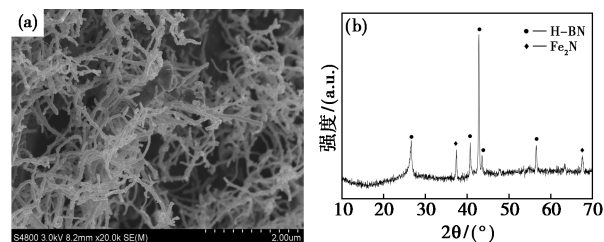


图1 BNNTs 的 SEM 图(a)和 XRD 谱图(b)

2.2 TEM、EDS 分析

BNNTs 的 TEM 图和 EDS 谱图见图 2。从图 2(a)可以看出, BNNTs 为空心管状结构, 管外径 $20\sim 50nm$ 之间, 管的形貌可分为圆柱形和竹节形两种结构, 图中箭头 1 为竹节形管, 其特征为管内有类似竹节的结构; 图中箭头 2 为圆柱形管, 其特征为管内为光滑圆柱状, 没有竹节结构存在。从图 2(b)可以看出, 产物中 B:N 的原子比为 $33.46:32.68$, 近似 1:1, 接近氮化硼(BN)的原子当量比, 证明产物成分为 BN, 能谱图中的 C、Cu 峰来源于制样所用的微栅, O 和 Si 为产物中的少量杂质。

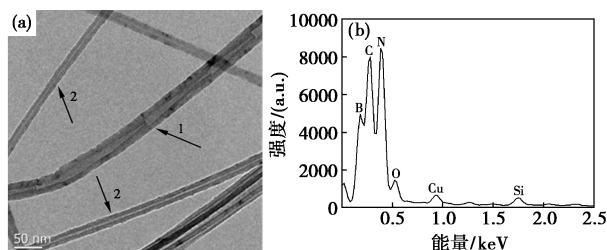


图2 BNNTs 的 TEM 图(a)和 EDS 谱图(b)

2.3 反应方式分析

为了探究球磨退火法制备 BNNTs 过程中的反应方式, 将球磨活化的 B_2O_3 粉末置于瓷舟中后, 在瓷舟上方加 1 块陶瓷基片采用管式气氛保护退火炉(KSL-1600 型, 郑州科晶材料技术有限公司)进行退火反应, 待反应结束后通过数码照片及 SEM 图观察退火前后陶瓷基片表面颜色变化及物质的微观形态变化情况。

退火前后陶瓷基片表面的数码照片见图 3。从图可以看出, 退火前, 陶瓷基片表面呈白色, 而在退

火后,瓷片表面呈灰白色。由此可以判断退火后瓷片表面有新物质产生,致使其颜色发生变化。

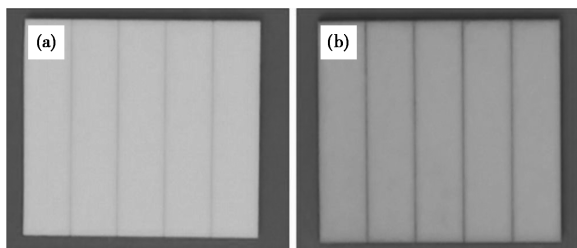


图 3 退火前(a)后(b)陶瓷基片表面的数码照片

退火前后陶瓷基片表面的 SEM 图见图 4。从图可以看出,退火前陶瓷基片表面非常光滑,没有其他物质存在;退火后陶瓷基片表面生成了大量直径均匀的纤维状物质。能谱分析及透射电镜分析表明,该纤维状物质为 BNNTs。其直径 $10 \sim 20 \text{ nm}$, 长度 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

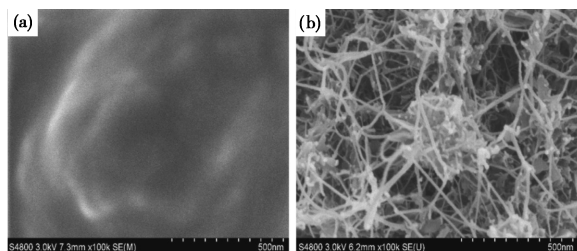


图 4 退火前(a)后(b)陶瓷基片表面的 SEM 图

由上述研究结果可见,球磨退火法制备 BNNTs 的过程中,不仅瓷舟内的 B_2O_3 粉末和氨气反应在瓷舟内生成 BNNTs,由于球磨活化作用使得球磨后的 B_2O_3 粉末活性增强,在高温作用下瓷舟内的部分物料升华,与氨气发生气-气反应,在陶瓷基片表面沉积,也生成了 BNNTs,使瓷片表面颜色产生变化。相比于瓷舟内生成的 BNNTs,陶瓷基片表面沉积的 BNNTs 直径更小,更均匀,纯度也更高。

2.4 生长机理分析

为探究 BNNTs 的形成过程及生长机理,对产物中少量灰色反应不完全的物质进行了观察。结果发现,灰色物质为大量片状物质,见图 5。从图 5(a)可以看出,大颗粒表面都是片状物质,主要成分为 BN,说明球磨活化的 B_2O_3 颗粒与氨气反应,表面生成了氮化硼纳米片(BNNSs)。从图 5(b)可以看出,区域 1 为平滑表面,区域 2 开始出现褶皱和裂痕,而区域 3 存在着大量尺寸均匀的 BNNSs。由此可以推断在反应过程中,区域 3 处于 B_2O_3 颗粒的表层,与氨气接触充分,该区域开始与氨气进行反应,随着时间的增加,反应不断深入,区域 3 的

BNNSs 不断增多,同时结构也变得松散,区域 2 的 B_2O_3 成分也开始接触氨气并发生反应,表现在形貌上开始出现局部破裂,有进一步反应为 BNNSs 的趋势,区域 1 可能因为时间、气体等条件不足,形态结构上还没有发生明显变化,如满足一定的时间及接触反应气体条件,区域 1 最终将反应生成 BNNSs,形成和图 5(a)相同的结构。

进一步观察发现,通常存在纳米管的位置也会存在大量纳米片,而存在纳米片的位置则不一定有纳米管,这说明纳米管的生长次序要晚于纳米片。从图 5(c)可以清晰的观察到有数根纳米管从纳米片中生长出来,两者之间并无明显的界限,而在图 5(d)中,也可以发现大量 BNNTs 附着于 BNNSs 上。由此可以推断,在整个反应过程中,首先由 B_2O_3 颗粒与氨气发生反应生成 BNNSs,随着反应的深入,当温度、时间、气体流量达到一定条件时,在 BNNSs 的基础上会生长出 BNNTs 来。因此,BNNSs 是 BNNTs 在反应前期的一种形态,两者在生成顺序上存在先后关系,BNNTs 是由 BNNSs 卷曲连接形成的。

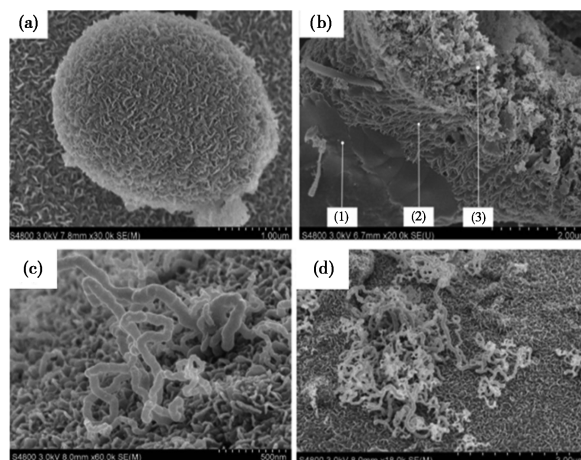


图 5 灰色产物的 SEM 图

[(a) B_2O_3 颗粒表面的片状物质; (b) 反应过程中的 B_2O_3 颗粒; (c) BNNSs 中生长出的 BNNTs; (d) B_2O_3 颗粒表面管片共存区域]

3 结论

(1) 以 B_2O_3 为主要原料,氨气为反应气体,采用球磨退火法在 1225°C 制得 BNNTs。瓷舟内所得 BNNTs 长度 $2 \sim 20 \mu\text{m}$, 直径 $20 \sim 50 \text{ nm}$; 陶瓷基片上所得 BNNTs 长度 $2 \sim 20 \mu\text{m}$, 直径 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 。

(2) 以 B_2O_3 为主要原料,氨气为反应气体,采用球磨退火法制备 BNNTs 的过程中,氨气与 B_2O_3 在高温下反应是通过气-气反应和气-固反应两种反

应方式进行的,气-气反应方式所得 BNNTs 的直径更小,更均匀。

(3)反应过程中球磨活化的 B_2O_3 颗粒先与氮气反应形成 BNNSs,然后由纳米片卷曲连接形成 BNNTs。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] Rubio A, Corkill J L, Cohen M L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes[J]. Physical Review B, 1994, 49(7): 5081-5084.
- [3] Chopra N G, Luyken R J, Crespi V H, et al. Boron nitride nanotubes[J]. Science, 1995, 269(5226): 966-967.
- [4] Li L H, Chen Y, Zbigniew H, et al. Boron nitride nanotube reinforced polyurethane composites[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2013, 23(2): 170-173.
- [5] Ciofani G, Raffa V, Menciassi A, et al. Cytocompatibility, interactions, and uptake of polyethyleneimine-coated boron nitride nanotubes by living cells: confirmation of their potential for biomedical applications[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2008, 101(4): 850-858.
- [6] Ma R, Bando Y, Zhu H, et al. Hydrogen uptake in boron nitride nanotubes at room temperature[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(26): 7672-7673.
- [7] Smith M W, Jordan K C, Park C, et al. Very long single- and few-walled boron nitride nanotubes via the pressurized vapor/condenser method[J]. Nanotechnology, 2009, 20: 505604-505608.
- [8] Tang C C, Ding X X, Huang X T, et al. Effective growth of boron nitride nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 356: 254-258.
- [9] Chen Y, Gerald J F, Williams J S, et al. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling[J]. Chemical Physical Letters, 1999, 299: 260-264.
- [10] Li L H, Chen Y, Glushenkov A M. Synthesis of boron nitride nanotubes by boron ink annealing[J]. Nanotechnology, 2010, 21: 105601-105608.
- [11] Zhong B, Song L, Huang X X, et al. Synthesis of boron nitride nanotubes with SiC nanowire as template[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46: 1521-1523.
- [12] 籍凤秋, 曹传宝, 徐红, 等. 碳热还原法合成 BN 纳米管[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(2): 233-236.
- [13] 王晓冰. 氮化硼纳米材料的合成与应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2015, 43(12): 24-26.

收稿日期: 2016-12-22

修稿日期: 2018-03-01

(上接第 183 页)

- [3] Liu J, Liu Y, Liu N, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway[J]. Science, 2015, 347(6225): 970-974.
- [4] Xing C, Zhang Y, Yan W, et al. Band structure-controlled solid solution of $Cd_{1-x}Zn_xS$ photocatalyst for hydrogen production by water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(14): 2018-2024.
- [5] Reber J F, Rusek M. Photochemical hydrogen production with platinized suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1986, 90(5): 824-834.
- [6] Yu J G, Zhang J, Jaroniec M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H_2 -production activity of CdS quantum dots-sensitized $Cd_{1-x}Zn_xS$ solid solution[J]. Green Chemistry, 2010, 12(9): 1611-1614.
- [7] Jia L, Wang D H, Huang Y X, et al. Highly durable N-doped graphene/CdS nanocomposites with enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light irradiation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(23): 11466-11473.
- [8] Villoria J A, Navarro Yerga R M, Al-Zahrani S M, et al. Photocatalytic hydrogen production on $Cd_{1-x}Zn_xS$ solid solutions under visible light: influence of thermal treatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(15): 6854-6861.
- [9] Del Valle F, Ishikawa A, Domen K, et al. Influence of Zn concentration in the activity of $Cd_{1-x}Zn_xS$ solid solutions for water splitting under visible light[J]. Catalysis Today, 2009, 143(1): 51-56.
- [10] 王立英, 蔡灵剑. 金属纳米颗粒制备中的还原剂和修饰剂[J]. 化学进展, 2010, 22(4): 580-592.
- [11] 宋锦. CdS 的制备与光催化降解有机染料的研究[D]. 北京: 北京大学, 2007.
- [12] 公绪春. 硫化锌纳米材料的液相合成及其机理分析[D]. 济南: 山东大学, 2011.
- [13] Li Q, Meng H, Zhou P, et al. $Zn_{1-x}Cd_xS$ solid solutions with controlled bandgap and enhanced visible-light photocatalytic H_2 -production activity[J]. ACS Catal, 2013, 3(5): 882-889.
- [14] Li N X, Zhou B Y, Guo P H, et al. Fabrication of noble-metal-free $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/NiS$ hybrid photocatalyst for efficient solar hydrogen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(26): 11268-11277.
- [15] 杜彩芳, 陈小平, 陈澍, 等. 水热法制备 $NiS/Cd_{1-x}Zn_xS$ 及其高效光催化产氢性能[J]. 物理化学学报, 2015, 31(1): 153-158.

收稿日期: 2017-01-22

修稿日期: 2018-02-26