

BN 纳米管——一种新型的纳米材料*

邢光建 陈光华

(北京工业大学材料学院 新型功能材料教育部重点实验室 北京 100022)

摘要 文章综述了 BN 纳米管的最新进展,介绍了 BN 纳米管的结构和制备技术发展情况,包括电弧放电、电弧熔融、激光烧蚀、机械球磨、碳纳米管取代反应和化学反应法,探讨了 BN 纳米管的机械和电学性质,并展望了 BN 纳米管的应用前景,提出了 BN 纳米管的发展方向。

关键词 BN 纳米管 结构 制备 应用

BN NANOTUBES——A NEW NANOSCALE MATERIAL

XING Guang-Jian CHEN Guang-Hua

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials Ministry of Education; School of Materials Science and Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

Abstract Recent progress on BN nanotubes is reviewed briefly. The structure of BN nanotubes and the development of synthetic technologies, including arc discharge, arc-melting, laser ablation, ball milling, carbon nanotube substituted reactions and chemical reaction methods are described. The mechanical and electric properties of these nanotubes are discussed, and the prospects for application and future development are outlined.

Key words BN nanotubes, structure, synthesis, application

1 前言

自从 1991 年 S. Iijima^[1]制备出碳纳米管(Carbon nanotubes, 以下称作 C-NTs)后,世界上许多科学工作者都被这种不寻常的中空碳原子的排列结构及其呈现出的各种独特性质所吸引,并从事这方面的研究工作.经过近几年的研究,人们用各种方法合成出了各种 C-NTs,并对其结构和各种物理化学性质进行了详细的测量和研究,发现^[1-3]C-NTs 是由石墨的碳原子层卷曲成的径向尺寸很小的碳管.管的直径一般在几个纳米到几十个纳米,而管壁的厚度仅为几个纳米.电子在 C-NTs 内的运动在径向受到限制,表现出典型的量子限制效应,而在管的轴向,它却具有几十微米的长度,电子在此方向上的运动不受任何限制,可以认为 C-NTs 是天然的一维量子线.C-NTs 的物理性质与它的结构密切相关,就导电性而言,C-NTs 可以是金属性的,也可以是半导体性的,甚至在同一根 C-NTs 上,由于结构的变化,在 C-NTs 的不同的部位也可以呈现出不同的导电性质,而在两处不同的导电性质部分的交接处会形成一个异质结,具有整流的作用.除了奇特的导

电性质外,C-NTs 还有非凡的力学性质.理论计算表明,C-NTs 应具有最高的强度和最大的韧性.例如,由一层碳原子的六方网格卷曲而成的单层 C-NTs 的强度估计为钢的 100 倍,而比重却只有钢的 1/6.人们估计 C-NTs 作为力学材料的前景是十分乐观的.当然,C-NTs 还有其他独特的物理、化学性质.

人们在研究 C-NTs 的同时,也对碳相关化合物材料发生了极大的兴趣.由于 BN 和 C 在性质上的相似之处,特别是 h-BN 具有石墨结构,并且理论上块体结构中有层状结构的都有可能形成纳米管和富勒烯结构,因此研究者试图把 BN 层像 C 层一样卷曲起来,以形成 BN 纳米管(BN nanotubes,以下称作 BN-NTs).在 1995 年,美国的 Nasreen G. Chopra^[4]等人用等离子体电弧放电的方法,首次合成了 BN-NTs.此后,研究者又发展了各种方法来制备 BN-NTs 和纳米囊等,并在制备出的基础上研究了其结构和特性等.

* 国家自然科学基金(批准号:69876003;19874007)资助项目;北京市自然科学基金(批准号:2982013)资助项目
2001-06-22 收到初稿,2001-08-03 修回

2 结构

BN-NTs 包括单壁纳米管和多壁纳米管. 采用高分辨率电镜技术对 BN-NTs 的结构研究表明, 单壁 BN 纳米管(single wall nanotubes)是由一层 BN 卷曲而成, 直径为零点几纳米至几十纳米, 侧面由 B, N 原子六边形组成, 长度一般为几十纳米至微米级, 两端由 B, N 原子的五边形和六边形等封顶. 单壁纳米管按 B, N 原子的排列方式可能存在三种类型的结构, 分别称为单臂纳米管、锯齿形纳米管和手性形纳米管. 它们的具体结构^[5]见图 1—3:

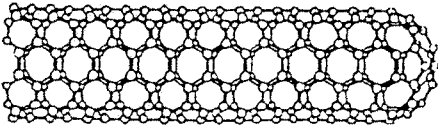


图 1 单臂(armchair)纳米管

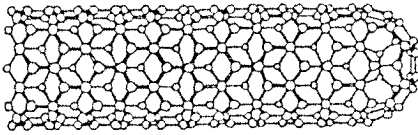


图 2 锯齿形(zigzag)纳米管

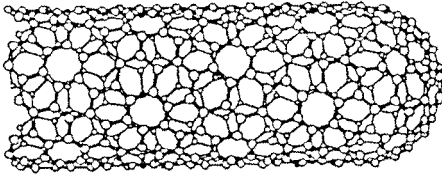


图 3 手性形(chiral)纳米管

不同类型的 BN-NTs 可依据其一个单胞来进行解释, 在图 4^[6]示出的 BN 层中, a_1, a_2 为单位矢量, 手性矢量 $C = na_1 + ma_2$, n, m 为整数. 为了形成纳米管, 可以想象, 这个单胞 $aa'bb'$ 被卷起来, 使 a 与 a', b 与 b' 相重合, 从而形成纳米管, 不同类型的纳米管具有不同的 m, n 值. 当 BN 被卷起来形成纳米管的圆筒部分时, 手性矢量的端部彼此重合, 手性矢量形成了纳米管圆形横截面的圆周, 不同的 m 和 n 值导致不同纳米管结构. 多壁纳米管一般由几个到几十个单壁纳米管同轴构成, 管间距为 0.33nm 左右, 和块体 h-BN 之间的层与层之间的距离 0.333nm 相一致.

C-NTs 的顶端用二分之一富勒烯封顶, 而 BN-NTs 和 C-NTs 不同, BN-NTs 具有很多种形状

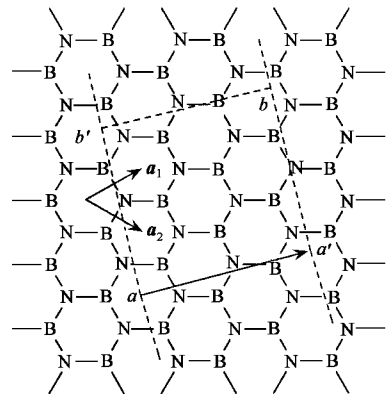


图 4 二维 BN 片上形成 BN-NTs 的单胞 $aa'bb'$ 示意图

的顶端^[7,8], 有平形的、三角形的、圆柱形的、圆锥形的等. 这些形状可能与纳米管的制备方法和制备条件有关.

3 合成方法

自 1995 年 Nasreen G. Chopra 等人首次报道 BN-NTs 的合成后, 工作者们又发展了各种方法, 大体包括以下三种方法: 物理法、机械法和化学法. 具体如下.

3.1 物理法

3.1.1 电弧放电法

Nasreen G. Chopra 等人用合成 C-NTs 相似的等离子体放电仪器制备出了 BN-NTs. 具体来说, 是把一个压紧的 h-BN 棒放进一个空的 W 电极中, 该电极作为阳极, Cu 作阴极, 在 650Torr (1Torr = 133.33Pa) 的压力下放电, 灰白色烟灰状物沉积在 Cu 极上, 用 HRTEM 对此烟灰状物进行观测, 能清晰地看到 BN-NTs 结构. 由于此方法合成出的 BN-NTs 具有少量 W 等杂质原子, 1996 年, A. Loiseau^[7]等人发展了此方法, 用 HfB_2 作为电极, 在 N_2 氛围下进行放电, 产生了很多纯的 BN-NTs, 甚至包括单壁纳米管. 1999 年, Yhachi Saito^[9]等人研究了 A. Loiseau 的方法, 改用 ZrB_2 作电极, 在 N_2 氛围下放电, 也产生了 BN 纳米管. 这几种方法都导致了纳米管中含有许多的金属原子, 这些原子可能对纳米管的生长有利, 也可能阻碍了纳米管的生长. 至今 BN-NTs 的生长机理和这些金属原子在 BN-NTs 生长中所起的作用还没有研究清楚. 电弧放电法的缺点是必须采用较大的电流和惰性气体的保护, 且反应时的温度较高, 得到的产物由于含有金属原子而不纯, 产率也不高.

3.1.2 电弧熔融法

Takanori Hirano^[10]等人将混合了 Au 和 Fe₃O₄ 的 B 粉压制成片,然后将该片放进电弧炉中,在 N₂ 氛围下进行电弧熔融,得到了包含 Au 和 Fe₃O₄ 的 BN 纳米管和纳米囊.随后,他们^[11]又将包含 Au 和 Fe 的 B 粉压制成片,进行电弧熔融,也得到了 BN - NTs.用这种方法得到的纳米管也包含金属原子.

3.1.3 激光烧蚀法

受激光烧蚀法合成碳纳米管的启发, D. P. Yu^[12]等人尝试用此方法来合成 BN - NTs,并取得了成功.该方法是利用频率为 10Hz、波长为 248nm 的激光,以 Ar 或 N₂ 作载气,在 1200℃ 下,对 BN 粉末和纳米尺寸的 Ni 和 Co 加热形成的靶进行烧蚀.得到的产物也含有 Ni 和 Co 等金属原子杂质,并且该方法采用的靶必须含有纳米尺寸的 Ni, Co 原子,这在制备技术上具有一定的难度.

3.2 机械球磨法

球磨法是制备纳米粉末常用的方法,但 Ying Cher^[13,14]等人用此方法分别合成出了 C - NTs 和 BN - NTs.他们在室温下分别对 B 粉和 BN 粉末进行球磨,然后对其进行退火处理,得到了 BN - NTs.在该方法中,退火是形成纳米管极其重要的一步,不经过退火处理,得不到纳米管.与上述电弧放电法和电弧熔融法相比,球磨法是在室温下进行的,且退火温度低(< 1500℃),但是在进行球磨的时候必须充入惰性气体进行保护,以避免氧化,而且球磨时间过长(如 140h),在球磨时容易掺进一些金属杂质.

3.3 化学法

3.3.1 碳纳米管取代反应法

在合成出 C - NTs 后,考虑到 C - NTs 和 BN - NTs 具有相似的层状结构和接近的晶格常数,研究者想到用 C - NTs 作为模板(或前驱体),用 B, N 原子取代 C - NTs 上的 C 原子,得到 BN - NTs. Weiqiang Han 等人^[15,16]将此方法定义为碳纳米管取代反应法,并首次用此方法合成出了 BN - NTs.碳纳米管在此反应所起的作用是提供 BN - NTs 生长的骨架,实验得到的 BN - NTs 经验证该结构与 C - NTs 相似.用此方法制备 BN - NTs 是以消耗 C - NTs 为前提的,但得到的 BN - NTs 具有结构上的统一性,并且产率不受限制.此外,可以用此方法尝试合成其他的纳米管,如 B_xN_yC_z 或 C - BN - C 纳米管等.

3.3.2 化学反应法

由于上述各种方法的缺点和限制,现在应用软

化学方法合成 BN - NTs 越来越受到人们的重视.与上述方法相比,软化学方法反应原料易于选择,且反应温度低,易于控制,并能够实现大量生产(“克”级). Takeo Oku^[17,18]等人选择 CO(NH₂)₂ 和 H₃BO₃ 分别作为 N 源和 B 源,并和 AgNO₃ 混合溶于水中,在充分溶解后用旋转蒸发把水分除去,得到混合物,然后在 700℃ 下用 H₂ 对此混合物进行还原,得到包含 Ag 粒子的 BN - NTs 和纳米囊.由于前驱体 [H₃BO₃, CO(NH₂)₂ 和 AgNO₃ 的混合物] 易于形成,且还原温度低,因此这种方法与前几种方法相比,是较容易和可靠的,并且产率较高.这种方法开辟了用纯化学法合成 BN - NTs 的新领域,并且给大批量生产 BN - NTs 带来了光明的前景.

4 性能及应用研究

4.1 机械力学性能及应用

在制备出 BN - NTs 后,对其性能作了许多研究工作. C - NTs 具有很强的力学性能,如它具有很高的杨氏模量,较强的韧性及高强度.在所有材料中,单壁 C - NTs 的杨氏模量和抗张强度最高,如它的杨氏模量为 1.26TPa.单壁 BN - NTs^[19]的平均杨氏模量接近 C - NTs,为 1.22TPa,也是较高的.因此, BN - NTs 具有 C - NTs 所具有的强韧性和高强度,可以像 C - NTs 一样用其制造刀具和模具等,不仅能提高产品的耐磨性,而且可以提高用其加工出的工件的精度及使用寿命.并且若能实现产业化,其经济效益和社会效益是非常巨大的.另外,由于 BN 的高热稳定性和化学稳定性,若能用 BN - NTs 作为覆层,用其包裹易氧化的纳米粒子或其他原子,能够起到较好的效果.

4.2 电学性质

理论研究表明: C - NTs 的电子性质是从金属性到半导体性质变化的,取决于管的直径和螺旋性.而与 C - NTs 不同, BN - NTs^[4]是半导体性的,能带宽度为 5.5eV,并且带隙几乎和管的直径、螺旋性和管壁层数无关.这对技术应用来说是非常重要的,因为包含多种不同尺寸的样品能够具有可预测的电子性质. BN 本身由于是宽带隙材料,一般不能作为发射源.而在具有 B - B 和 N - N 化学键组成的尖端顶部的 BN - NTs^[20]中,由于 B - B 和 N - N 化学键在 BN 的带隙间产生了新的电子能级,当施加外电场时, BN 提供电子到新形成的电子能级上,然后施加的电

场就集中在管的顶部,因此在新形成能级上的电子就发射到真空中.这个场发射过程在很低的外加电压下工作,这对场发射来说是具有潜在应用价值的.在多层 C-NTs 自定向组装中,这种场发射已取得成功,但 BN-NTs 还未取得如此进展.此外,在单电子开关和磁性材料上,人们也做了一些尝试工作. Takeo Oku^[17]在合成出包裹 Ag 粒子的 BN-NTs 后,期望它能够控制单电子穿过绝缘层.另外,包裹 Fe₃O₄ 的 BN-NTs^[10]显示出了较弱的超顺磁性.

5 结束语

自 BN-NTs 合成出后,虽然科学工作者对其结构和性能作了一些研究,但只是初步的工作.要想完全揭示 BN-NTs 的本质特征,需要作进一步深入细致的探讨和研究,并致力于以下两个方面的研究:

第一, BN-NTs 的制备技术.现在报道的 BN-NTs 制备方法虽然很多,但所得到的 BN-NTs 结构分散,产量纯度低,若能找出一种低成本、高产量、纯度高、生长可控的制备方法,实现批量生产和商业应用,对其研究和应有将具有十分重要的意义.

第二, BN-NTs 的性能及应用研究.现在虽然已经知道了 BN-NTs 的一些性质,但大部分性能及应用还未知晓,一些结论和成果只停留在理论研究的阶段,还未得到实验的论证.并且由于制备 BN-NTs 比较困难,它的实际应用研究只是刚刚起步,目前还未见 BN-NTs 实际应用的文献报道.这就要求科技工作者在今后的研究中,不仅对其合成方法和生产工艺进行优化,找到最佳合成路线,而且对其性能及实际应用作更多的深入研究. BN-NTs 以其独特的结构和广阔的应用前景,势必引起越来越广泛的重

视,并开辟纳米科学研究的新领域.

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Nature, 1992, 354: 56
- [2] Shekhar S. Adv. Mater. 1998, 10(15): 1157
- [3] Li W Z, Xie S S, Qian L X *et al.* Science, 1996, 274: 1701
- [4] Nasreen G C, Luken R J, Cherrey K *et al.* Science, 1995, 269: 966
- [5] Vkadimir V P, Valery V S, Galina S O *et al.* J. Solid State Chem. 2000, 154: 154
- [6] Jishi R A, White C T, Mintmire J W. Inter. J. Quantum Chem., 2000, 80: 480
- [7] Loiseau A, Willaime F, Demoncey N *et al.* Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 4737
- [8] Yahachi S, Masatomo M. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 1291
- [9] Yahachi S, Masatomo M, Takehisa M. Jpn. J. App. Phys., 1999, 38: 159
- [10] Takatori H, Takeo O, Katsuki S. J. Mater. Chem., 1999, 9: 855
- [11] Takatori H, Takeo O, Katsuki S. Diamond and Related Materials, 2000, 9: 625
- [12] Yu D P, Sun X S, Lee C S *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 72: 1966
- [13] Chen Y, Chadderton L T, Gerald J F *et al.* Appl. Phys. Lett., 1999, 74: 2960
- [14] Chen Y, Chadderton L T, Williams J S *et al.* Materials Science Forum, 2000, 343-346: 63
- [15] Han W Q, Bando Y, Kurashima K *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 73: 3085
- [16] Golberg D, Bando Y, Han W *et al.* Chem. Phys. Lett., 1999, 308: 337
- [17] Oku T, Kusunose T, Niihara K *et al.* J. Mater. Chem., 2000, 10: 255
- [18] Oku T, Hirano T, M Kuno *et al.* Materials Science and Engineering, 2000, B74: 206
- [19] Chopra N G, Zettl A. Solid State Commun., 1998, 105: 297
- [20] Vaccarini L, Goze C, Henrard L *et al.* Carbon, 2000, 38: 1681

封 面 说 明

封面图片为美国 JILA 小组于 1995 年 6 月首次利用中性铷原子获得玻色-爱因斯坦凝聚体(BEC)的像,在 170nK 时开始形成 BEC,进一步冷却至 20nK,可以得到很“纯”的 BEC,其中的原子数为 2000 左右.上图为利用吸收成像法拍摄的三幅照片,第一幅表示在 BEC 形成之前的情形,原子云为均匀球对称分布;第二幅为 BEC 形成以后的情形,中心突出部分为 BEC;第三幅为接近纯 BEC 的情况,边缘几乎没有热原子.下图是对应上面三部分的原子空间分布的三维像, x, y 轴对应空间分布, z 轴对应原子数密度.

(北京大学电子学系 陈徐宗)