

碳化硼纳米线的制备和结构*

韦进全 江斌 李延辉 吴德海

(清华大学机械工程系, 北京 100084)

摘要 以碳纳米管为模板, 通过加热碳纳米管与硼粉的混合物, 获得了笔直的硼碳纳米线. 对纳米线的结构和成分进行研究, 结果表明纳米线主要为 B_4C 纳米线. 在部分 B_4C 纳米线的端部存在 Ni 颗粒, 这些端部具有 Ni 颗粒的纳米线构成了纳米磁针. 讨论了 B_4C 纳米线的生长机制, B_4C 纳米线的生长主要为硼原子在碳纳米管中扩散并发生化学反应, 使得碳纳米管晶格结构发生重组, 形成 B_4C 纳米线. 反应后, 硼原子部分取代了碳纳米管中碳原子, 修补了碳纳米管中的晶格缺陷, 获得了形态笔直的 B_4C 纳米线.

关键词: 碳纳米管(CNTs), 碳化硼纳米线, 掺杂

中图分类号: O641

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)是由一层或者多层石墨片按照一定螺旋角卷曲而成的一维纳米材料^[1]. 碳纳米管具有独特的结构和优异的物理、力学性能, 具有广泛的、诱人的应用前景, 因而受到研究者的广泛关注^[2-3]. 作为一个重要的应用, 碳纳米管可以作为制备其它准一维纳米材料的模板, 获得性能优异的准一维材料. Dai等人^[4]将碳纳米管和金属氧化物或者卤化物混合加热, 获得了金属碳化物的纳米线. Ajayan等人^[5]将氧化钒(V_2O_5)与碳纳米管混合加热, 将碳纳米管去除后, 获得了 V_2O_5 的纳米线. 对碳纳米管进行氮渗硼处理, 可以获得性能优异的CN、BNC纳米管和纳米线^[6-10]. 碳化硼是一种重要的高温耐火材料, 其熔点可达2400℃, 硼碳化合物的平衡相是 B_4C , 由于 B_4C 单晶的硬度很高, 与金刚石接近, 因而受到人们的关注. Han等人^[11]在较低的温度下加热氧化硼和碳纳米管的混合物, 获得了含硼的碳纳米管(B-CNTs), B在碳纳米管中含量很低. 我们采用纯硼粉对CNTs进行掺杂, 可以将弯曲的碳纳米管变成笔直的 B_4C 纳米线^[12]. 本文对 B_4C 纳米线的制备和结构进行研究.

1 实验方法

采用化学气相沉积法, 以硅藻土为载体, 镍颗粒为催化剂制备碳纳米管. 制备出的碳纳米管在

浓氢氟酸溶液中浸泡48h以去除催化剂载体以及附着在碳纳米管表面的催化剂颗粒. 将纯化处理后的碳纳米管粉末和硼粉(纯度99.5%), 按照B:C=4:1(摩尔比)的比例充分混合均匀, 随后放入磁舟中并置于电阻炉的中央. 在Ar保护下, 加热电阻炉到1000~1150℃, 保温30~60min, 待电阻炉冷却到室温后取出产物. 实验发现, 黑色的碳纳米管粉末变成灰白色的粉末. 将这些灰白色的粉末在酒精中超声分散后滴到微栅上制成透射电镜样品, 在透射电子显微镜(TEM, 200CX)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, 2010)下观测, 并对产物进行选区电子衍射(SAED)和电子能量损失谱(EELS)测量.

2 结果与讨论

图1a为纯化处理后碳纳米管的TEM照片. 从图1a可以明显看出碳纳米管的中空管状结构. 碳纳米管的外径为20~40nm, 平均直径为30nm, 长度为1~20μm. 采用催化裂解法制备出来的碳纳米管容易弯曲、缠绕在一起. 纯化处理后, 碳纳米管纯度很高, 绝大部分催化剂载体和金属催化剂颗粒都已在氢氟酸浸泡处理中被除去. 在TEM观测过程中, 在碳纳米管管腔内可以发现一些金属催化剂颗粒. 这些催化剂颗粒由于被包裹在碳纳米

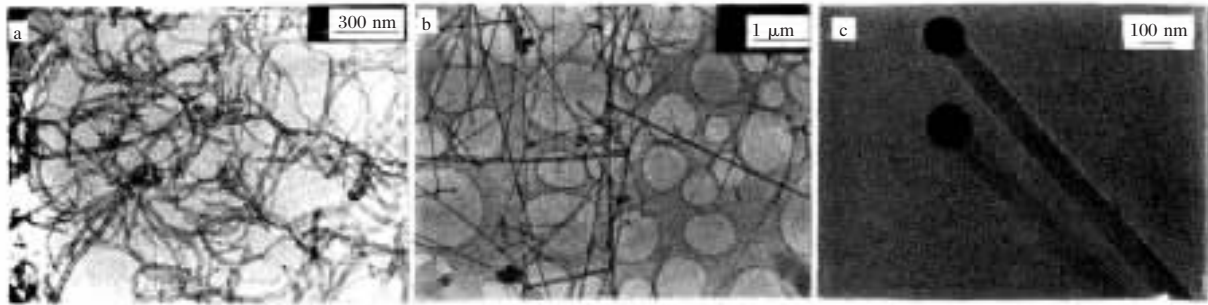


图 1 碳纳米管和硼碳纳米线的透射电镜照片

Fig. 1 TEM images of the carbon nanotubes and boron carbide nanowires

a) purified carbon nanotubes; b) boron carbide nanowires, the arrows show the Y-shape or T-shape nanowires;

c) boron carbide nanowire with a nickel particles at the tip

管管腔内而在氢氟酸处理后残留下来。

图 1b 为对碳纳米管掺杂硼处理后典型产物的 TEM 照片, 绝大部分碳纳米管已经转变成了实芯的硼碳纳米线。与碳纳米管的弯曲形态不同, 硼碳纳米线具有笔直形态。纳米线的直径为 40~80 nm, 约为碳纳米管外径的 2 倍, 而长度与掺杂前碳纳米管的长度相当。在产物中可以发现一些具有 T 形或者 Y 形分叉结构的纳米线, 如图中箭头所示。这些 T 型、Y 型结构的纳米线是由于两根相互靠近生长的碳纳米管在形成硼碳纳米线的时候, 相互搭接, 而沿着两根碳纳米管方向生长而形成的。

图 1c 是两根端部具有球状颗粒纳米线的 TEM 照片, 可以清晰地看出球状颗粒与纳米线连接紧密。球状颗粒的直径通常稍大于纳米线的直径。在产物中, 端部具有球状颗粒的纳米线约占产物的 5% (质量百分比)。对这些球状颗粒进行电子能谱的检测表明, 颗粒主要由镍组成。这些 Ni 颗粒来源于残

留在碳纳米管管腔的金属催化剂。由于 Ni 具有顺磁性, 通过对含有催化剂颗粒 Ni 的碳纳米管进行 B 掺杂, 我们获得了端部具有磁性的硼碳纳米线。通过外加一磁场, 可以很容易将这些具有球状颗粒纳米线从产物中分离出来。

图 2a 是一典型硼碳纳米线的 EELS 谱。从图 2a 中可以看出, 纳米线上只有 B 和 C 两种元素。这两种元素的原子比 B/C 为 3.8, 表明产物主要是 B_4C 纳米线。对端部有 Ni 颗粒的 B_4C 纳米线进行电子能量损失谱的研究, 以确定各元素在纳米线上的分布。图 2b 和 2c 为 B_4C 纳米线不同部位的能量损失谱。可以看出, 在纳米线上, 仅包含 B 和 C 两种元素, 并且 B/C = 4.01 (摩尔比)。说明了纳米线主要是 B_4C 。而在球状颗粒附近的纳米线上, 除了 B 和 C 以外, 出现了少量的 Ni 元素, 其中 B/C = 2.5。在有球状小颗粒端部的附近, B 的含量比纳米线上的稍低, 说明在该处 B 和 C 的反应尚未充分形成 B_4C 的结构。而在球状小颗粒端部, 主要是 Ni, 也有少量的 B 和 C。

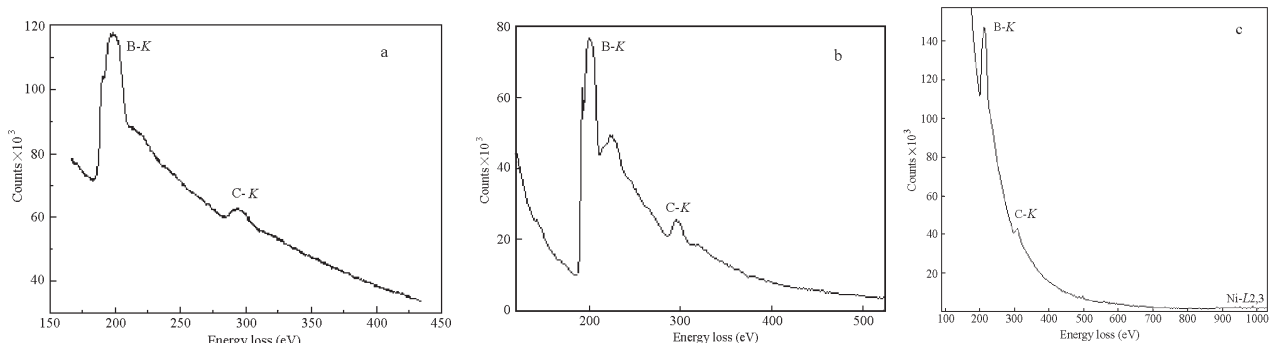


图 2 硼碳纳米线的电子能量损失谱

Fig. 2 The EELS spectra of the boron carbide nanowires

a) Typical boron carbide nanowire, B-K and C-K edges are characterized; b) The boron carbide nanowire with a nickel particle at the tip, only B-K and C-K edges are characterized;

c) At the connection part between the boron carbide nanowire and the nickel particle, B-K, C-K and Ni-L_{2,3} edges are characterized.

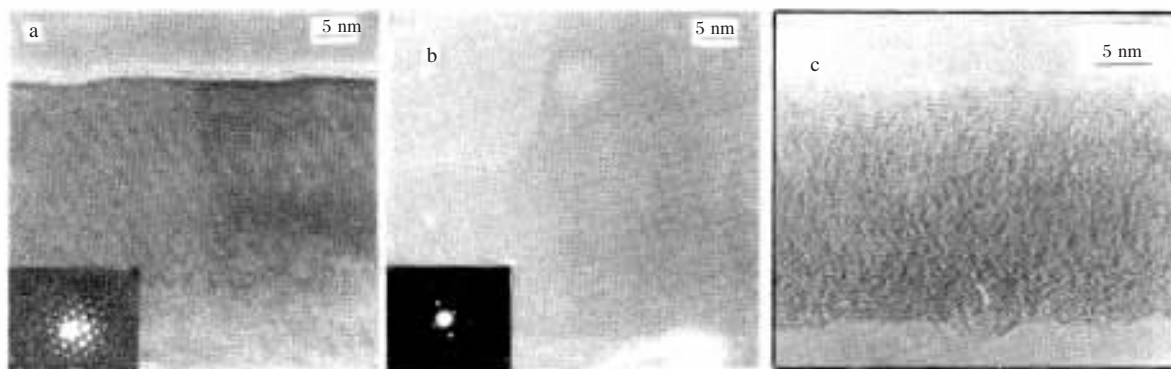


图3 反应产物的 HRTEM 照片

Fig. 3 The HRTEM images of the product

a) Typical boron carbide nanowire, inside is the SEAD pattern of the nanowire; b) T-shape boron carbide nanowire, inside is the SEAD pattern of the T-shape nanowire; c) boron doping carbon nanotube ($T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$)

图3为硼碳纳米线的高分辨透射电镜(HRTEM)照片.从图3a可以清晰看出纳米线的晶格结构.硼碳纳米线的晶格很完整,缺陷很少.晶格条纹之间的间距分别为0.445和0.403 nm(如图 所示),分别对应着 B_4C 的(01 $\bar{1}$)与(003)的面间距.图3a中的插图给出了该纳米线的选区电子衍射花样,从电子衍射花样看出,硼碳纳米线的晶格结构完整.图3b是一根具有T型结构的硼碳纳米线的HRTEM照片,可以看出,构成T型结构的两根纳米线的晶格取向完全一致,说明了纳米线的生长是沿着两个方向同时进行的.晶格条纹的间距约为0.38 nm,与 B_4C 的(012)面间距相对应.从其SAED花样可以看出(见图3b中的插图),T型结构的纳米线晶格完整,晶体缺陷较少.从图3a和3b可以看出,硼碳纳米线的晶格已经失去了碳纳米管的轴向对称结构.选区电子衍射的结果表明,纳米线具有 B_4C 的结构.

实验发现, B_4C 纳米线的生长主要取决于反应温度.在用 B_2O_3 对CNTs进行掺杂时,700 $^{\circ}\text{C}$ 时,硼开始与CNTs发生化学反应,硼原子进入到碳纳米管晶格中,形成了含硼的碳纳米管(B-CNTs)^[11].而在采用硼粉对CNTs进行掺杂时,当反应温度低于900 $^{\circ}\text{C}$,产物中主要是具有中空结构的B-CNTs.图3c为反应温度为900 $^{\circ}\text{C}$ 时,B-CNTs的HRTEM照片.可以看出,B-CNTs依然具有中空结构,但是管壁上晶格取向已经发生变化,不再具有轴对称结构.当反应温度大于1000 $^{\circ}\text{C}$ 时,产物主要为 B_4C 纳米线,很少看到中空结构的B-CNTs存在.

B_4C 纳米线生长主要体现为B原子在碳纳米管中的扩散和碳纳米管的晶格重组.当反应温度升高

到700 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,B开始向CNTs扩散,B原子进入到碳纳米管石墨网格中,与C原子发生反应,形成了含硼的碳纳米管B-CNTs.由图3c可以看出,B原子扩散到碳纳米管晶格后,最先是碳纳米管内腔开始发生晶格变化的.Han等人^[9]采用 B_2O_3 对碳纳米管进行掺杂,也具有相类似的结果.随着反应温度的升高,B原子扩散能力也不断增强,碳纳米管中的硼元素的含量不断增加.B原子不断进入到CNTs中,与碳原子发生反应,占据了C原子原有的位置,使得CNTs发生晶格重构,形成了结构完整的 B_4C 纳米线(如图3a所示),大大减少了纳米线中的晶体缺陷,从而形成笔直的 B_4C 纳米线.反应中,碳纳米管起到提供碳源和限制 B_4C 纳米线生长的模板作用. B_4C 纳米线的生长是以CNTs为基础的.与采用 B_2O_3 作为硼源不同,由于没有氧的作用,反应后,碳原子依然存在于纳米线中,因此, B_4C 纳米线的直径要比CNTs的粗大,接近于原始碳纳米管直径的两倍.Ni在 B_4C 纳米线的生长过程中起到催化剂的作用.由于被包裹在碳纳米管管腔的催化剂Ni的尺寸在几个纳米之间,在1000 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下,Ni已经熔融为液体.随着 B_4C 纳米线的生长,Ni颗粒不断被推进,直到位于 B_4C 纳米线的端部.从图2c中可以看出,在Ni颗粒附近,B原子的含量要比在纳米线上的含量稍低,说明了 B_4C 纳米线沿着CNTs不断推进的生长过程.

3 结论

以碳纳米管为模板,采用纯硼粉对碳纳米管进行掺杂处理,获得了笔直的纳米线.对硼碳纳米线的成分、结构进行了分析,表明纳米线主要为 B_4C

纳米线. 部分纳米线的端部具有球状的 Ni 颗粒, 由这些具有 Ni 颗粒组成的纳米线构成了纳米小磁针. 对 B_4C 纳米线的生长机制进行了研究, B_4C 纳米线的生长是硼原子在碳纳米管中的扩散作用和与碳原子结合而使碳纳米管发生晶格重组而形成的, Ni 在纳米线生长过程中起到了催化剂的作用.

References

- 1 Iijima, S. *Nature*, **1991**, **354**: 56
- 2 Charlier, J. C.; Lambin, P.; Ebbesen, T. W. *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**: R8377
- 3 Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; de Heer, W. A. *Science*, **2002**, **297**: 787
- 4 Dai, H. J.; Wong, E. W.; Lu, Y. Z.; Fan, S. S.; Lieber, C. M. *Nature*, **1995**, **375**: 769
- 5 Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Redlich, P.; Colliex, C. *Nature*, **1995**, **375**: 564
- 6 Chopra, N. G.; Luyken, R. J.; Cherrey, K.; Crespi, V. H.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A. *Science*, **1995**, **269**: 966
- 7 Loiseau, A.; Willaime, F.; Demoncey, N.; Hug, G.; Pascard, H. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **76**: 4737
- 8 Golberg, D.; Bando, Y.; Eremets, M.; Takemura, K.; Kurashima, K.; Yusa, H. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, **69**: 2045
- 9 Han, W. Q.; Redlich, P.; Ernst, F.; Ruhle, M. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**: 1875
- 10 Zhang, Y.; Gu, H.; Suenaga, K.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, **279**: 264
- 11 Han, W. Q.; Bando, Y.; Kurashima, K.; Sato, T. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **299**: 368
- 12 Wei, J. Q.; Jiang, B.; Li, Y. H.; Xu, C. L.; Wu, D. H.; Wei, B. Q. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**: 3121

Preparation and Structure of Boron Carbide Nanowires*

Wei Jin-Quan Jiang Bin Li Yan-Hui Wu De-Hai
(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract To obtain boron carbide nanowire, the mixture of carbon nanotubes and boron powder is heated to 1000 ~ 1100 °C for 30 ~ 60 min. The results of transmission electronic microscopy examination show that most of the carbon nanotube in our sample transfer into straight boron carbide nanowire. The structure of the nanowire is studied by the selected area electronic diffraction(SAED) and HRTEM, which shows that most of the nanowire is B_4C nanowire. There is a nickel particle at the end of some boron carbide nanowires. The nickel particles come from the catalyst encapsulated in the hollow of the carbon nanotube. The growing mechanism of the boron carbide nanowire is discussed. Carbon nanotube acts as template for the growth of boron carbide nanowire. During the reaction, boron atoms replace some sites of the carbon in the nanotube, resulting in reconstructing the crystal of the nanotube and mending the defects in the carbon nanotube.

Keywords: Carbon nanotubes, Boron carbide nanowires, Doping