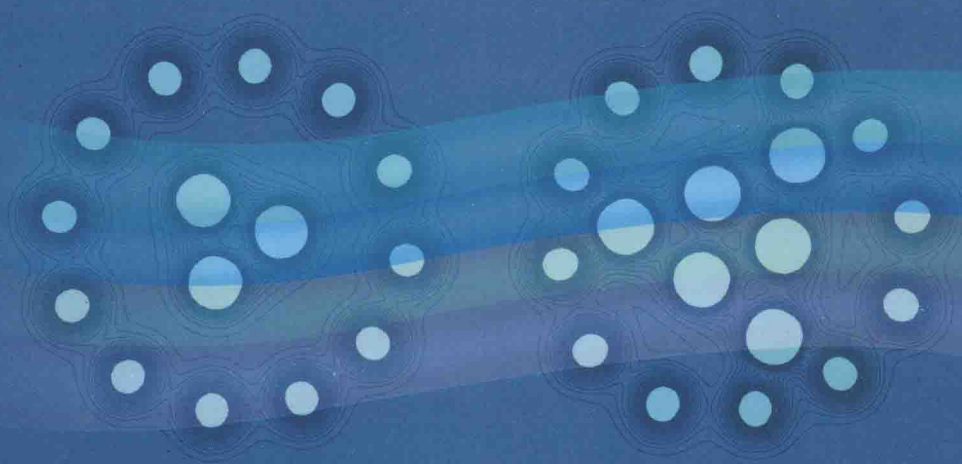


氮化硼纳米管

Danhuapeng Namiguan  的 Chanza Yu Xifu

掺杂与吸附

解 忱 著



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

氮化硼纳米管的掺杂与吸附

解 忱 著

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书主要以氮化硼纳米管为主线,采用基于密度泛函理论的第一性原理方法,重点研究了氮化硼纳米管填充、掺杂和吸附过渡金属以及气体的结构、电子和磁性。全书内容共分6章:第1章研究了氮化硼纳米管的制备、结构、性质及应用,氮化硼纳米管的结构缺陷与改性,以及本书的研究内容所使用的理论基础与研究方法;第2章研究了氮化硼纳米管、碳纳米管和氧化锌纳米管内填充过渡金属 Fe、Co 和 Ni 纳米线;第3章研究了氮化硼纳米管和碳纳米管内填充 Fe-Co 合金纳米线;第4章研究了氮化硼和氧化锌纳米管掺杂过渡金属原子;第5章研究了掺杂过渡金属的氮化硼纳米管吸附 CO 和 NO 分子;第6章研究了纳米管吸附过渡金属单原子链。

本书可作为凝聚态物理、材料科学与工程等相关专业研究生的教学参考用书,也可供低维纳米材料物理性质研究领域的科研工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

氮化硼纳米管的掺杂与吸附/解忧著. —徐州:

中国矿业大学出版社, 2014.9

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2424 - 8

I. ①氮… II. ①解… III. ①氮化硼陶瓷—纳米材料
—研究 IV. ①TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 171156 号

书 名 氮化硼纳米管的掺杂与吸附

著 者 解 忧

责任编辑 徐 玮 黄本斌

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 10.75 字数 211 千字

版次印次 2014 年 9 月第 1 版 2014 年 9 月第 1 次印刷

定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

纳米科学是指在纳米尺度上研究物质特性和相互作用,以及利用这些特性的科学,它使人类认识和改造物质世界的手段和能力延伸到了原子和分子。当物质尺寸小到一定程度时,纳米材料会出现许多块体材料所无法比拟的物理与化学性能优势,比如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、介电限域效应等。它们使纳米材料的声、光、电、磁、热、力学等特性与常规的粒子不同,这使得纳米材料有着非常广泛的应用前景。目前纳米材料已经广泛应用在医药、家电、纺织工业、机械工业、电子工业及环境保护等方面。因此研究纳米材料对社会的发展和进步具有重要的现实意义,对纳米材料的研究将是 21 世纪材料研究的焦点。

纳米结构材料是当今前沿科学技术中极富挑战性的研究领域之一。在低维纳米材料中,一维的纳米管,引起了世界各国科研工作者的极大兴趣,成为纳米材料领域的研究热点之一。纳米管具有优异的电学、磁学、力学、光学和机械性质,独特的结构特征和奇异的物理化学性能,在自旋电子器件、纳米光电子器件、传感器及热电子设备等方面具有非常广泛的应用前景。纳米管具有较大的比表面积,很多物理和化学过程,如表面扩散、吸附、氧化、催化、腐蚀等的发生都与表面有关。然而,由于制备方法众多、形成机理复杂、制备条件苛刻,在纳米管特别是氮化硼纳米管的合成过程中,不可避免地会使纳米管含有杂质或者缺陷。而且,在纳米管的内外表面上进行掺杂吸附等修饰改性,可以改变纳米管的物理和化学等性质,用来制备具有特定电子结构的新纳米材料体系,从而扩展纳米管的应用范围。

本书以氮化硼纳米管为主线,采用第一性原理方法,重点研究了氮化硼纳米管填充、掺杂和吸附过渡金属以及气体的结构、电子和磁性质。全书内容共分 6 章:第 1 章研究了氮化硼纳米管的制备、结构、

性质及应用,氮化硼纳米管的结构缺陷与改性,以及本书的研究内容所使用的理论基础与研究方法;第2章研究了氮化硼纳米管、碳纳米管和氧化锌纳米管内填充过渡金属 Fe、Co 和 Ni 纳米线;第3章研究了氮化硼纳米管和碳纳米管内填充 Fe-Co 合金纳米线;第4章研究了氮化硼和氧化锌纳米管掺杂过渡金属原子;第5章研究了掺杂过渡金属的氮化硼纳米管吸附 CO 和 NO 分子;第6章研究了纳米管吸附过渡金属单原子链。

本书是在归纳整理国内外大量原始文献的基础上,结合作者近年来在低维纳米材料物性方面的研究积累,而撰写的一本纳米材料物理性质方面的研究专著。本书的独创性内容主要源于作者的博士生导师张建民教授的指导,特此向张教授表示感谢!同时,感谢庞庆、杜秀娟、李姝丽和高丹,本书的部分内容参考引用了他们的研究工作作为对比。感谢霍义萍在本书素材整理和校对所做的工作。

作者感谢陕西省自然科学基金(2013JM8004)、中国博士后科学基金(2014M560798)、陕西省教育厅科研计划项目(12JK0454)、西安科技大学博士启动基金(2013QDJ002)对本书出版的支持。

本书属于研究型著作,涉及的知识领域方向性较强,可作为凝聚态物理、材料科学与工程等相关专业研究生的教学参考用书,也可供低维纳米材料物理性质研究领域的科研工作人员参考。

限于作者的学识和水平,书中的错误和不妥之处在所难免,热忱希望读者进行批评指正。

作 者

2013年12月于西安

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 纳米管的种类	2
1.3 氮化硼纳米管的制备、结构、性质及应用	3
1.4 氮化硼纳米管的结构缺陷与改性	10
1.5 本书的主要研究内容	15
1.6 理论基础与研究方法	16
1.7 计算程序 VASP 软件简介	30
2 纳米管内填充过渡金属 Fe,Co 和 Ni 纳米线	32
2.1 引言	32
2.2 计算参数设置	34
2.3 碳纳米管内填充 hcp 结构的过渡金属纳米线	35
2.4 氮化硼纳米管内填充 hcp 结构的过渡金属纳米线	43
2.5 氧化锌纳米管内填充 bcc 结构的过渡金属纳米线	50
2.6 本章小结	59
3 纳米管内填充 Fe-Co 合金纳米线	61
3.1 引言	61
3.2 碳纳米管内填充 Fe-Co 合金纳米线	62
3.3 氮化硼纳米管内填充 Fe-Co 合金纳米线	71
3.4 本章小结	77
4 氮化硼和氧化锌纳米管掺杂过渡金属原子	79
4.1 引言	79
4.2 氮化硼纳米管掺杂过渡金属原子的电子结构与磁性	80
4.3 氧化锌纳米管掺杂过渡金属原子的电子结构与磁性	86
4.4 本章小结	95

5 掺杂过渡金属的氮化硼纳米管吸附 CO 和 NO 分子	97
5.1 引言	97
5.2 计算结构模型和参数设置	98
5.3 结构稳定性	99
5.4 电荷转移与磁矩	103
5.5 电子结构特性	105
5.6 本章小结	107
 6 纳米管吸附过渡金属单原子链	 108
6.1 引言	108
6.2 氮化硼纳米管吸附过渡金属单原子链	109
6.3 碳纳米管内填充非磁性 Cu 原子链	118
6.4 碳纳米管内填充磁性 Ni 原子链	126
6.5 本章小结	133
 参考文献	 136

1 绪 论

1.1 引 言

伴随着 21 世纪信息、生物、纳米等技术的发展,其所用材料的特征尺寸逐渐由微米量级减至亚微米量级甚至纳米量级,材料中粒子尺寸的大小对材料的性能有着巨大的影响。当物质尺寸小到一定程度时,纳米材料会出现许多块体材料所无法比拟的物理与化学性能优势,比如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、介电限域效应等。它们使纳米材料的声、光、电、磁、热、力学等特性与常规的粒子不同,这使得纳米材料有着非常广泛的应用前景。目前纳米材料已经广泛应用于医药、家电、纺织工业、机械工业、电子工业及环境保护等方面。因此研究纳米材料对社会的发展和进步具有重要的现实意义,对纳米材料的研究将是 21 世纪材料研究的焦点。

纳米结构材料是当今前沿科学技术中极富挑战性的研究领域之一。纳米结构是一种低维系统,广义上讲,是指在三维空间中至少有一维处于纳米(nanometer)尺度范围(小于 100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料。从不同角度可以把纳米材料划分为不同的类型。通常按照其维数的不同可以将纳米材料分成四类:零维纳米材料,即材料在空间的三维尺度均为纳米尺度,如量子点和原子团簇等;一维纳米材料,即材料在空间有两维处于纳米尺度,如纳米管、纳米线、纳米带以及纳米棒等;二维纳米材料,即材料在三维空间中有一维在纳米尺度,如石墨烯、超薄膜、多层膜和超晶格等;三维纳米材料,即在三维空间中含有上述纳米材料的块体,如纳米陶瓷等。上述典型的低维纳米结构如图 1-1 所示。

在这些低维纳米材料中,一维的纳米管以其优异的电学、磁学、力学、光学和机械性质,独特的结构特征和奇异的物理化学性能,以及在自旋电子器件、纳米光电子器件、传感器及热电子设备等方面的潜在应用,引起了世界各国科研工作者的极大兴趣,成为纳米材料领域的研究热点之一。

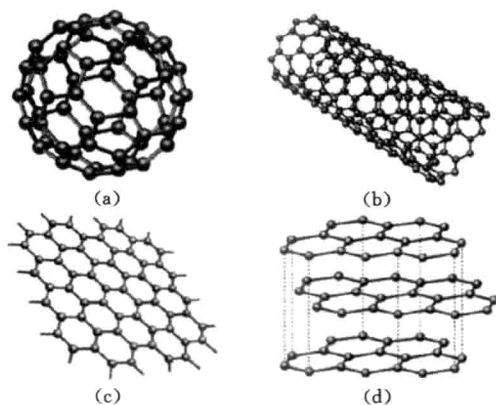


图 1-1 碳的同素异形体的晶体结构

(a) 零维富勒烯;(b) 一维碳纳米管;(c) 二维石墨烯;(d) 三维金刚石和石墨

1.2 纳米管的种类

1991 年日本 NEC 公司的 Sulnio Iijima 博士发现了一种新的材料——碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)^[1],为低维纳米结构的研究与应用开辟了崭新的领域。因此,探索各种可能的一维纳米管状结构材料受到了人们的广泛关注。

早在 1994 年,Rubio 等人就从理论上预言了氮化硼纳米管(Boron Nitride Nanotube, BNNT)的存在^[2];1995 年,美国加利福尼亚大学 Berkeley 实验室的 Chorpa 等人用氮化硼(Boron Nitride, BN)外包难熔金属作电极,采用等离子体电弧放电的方法,首次合成了 BNNT^[3]。

现如今,随着研究的不断深入,各种新颖的一维纳米管状材料相继被合成,例如:碳化硅(SiC)纳米管、碳化硼(B₄C)纳米管、硅(Si)纳米管;V 族化合物纳米管(BN, GaN, AlN, InP 等);硫族化合物纳米管(ZnS, CuS, CdS, CdSe, WS₂, MoS₂, WSe₂, MoSe₂, Bi₂S₃, NbS₂ 等);氧化物纳米管(ZnO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, VO 等);卤化物纳米管(NiCl₂)以及金属纳米管(Au, Ag, Co, Cd, Pd, Fe, Ni 等);等等。

目前,在各种纳米管状材料中,研究最为广泛的依然是 CNT。CNT 的研究工作几乎逐年呈数量级增长。然而我们知道,氮化硼(BN)和石墨(C)在结构上具有诸多相似性,特别是六方 BN(*h*-BN)结构非常类似于石墨的层状结构。因此,以 BN 为原料的 BNNT 成为非 CNT 的研究重点。BNNT 具有良好的化学惰性,有着不同于 CNT 的电学性质,再加上其他一些不同于 CNT 的特性(例如耐高温和抗氧化性等),使它在高温、高强度纤维、半导体材料等方面有着比

CNT 更接近实用的性质。尽管近几年有关 BNNT 的研究论文数量明显增多,但令人遗憾的是,与 CNT 的蓬勃发展相比,有关 BNNT 的研究工作依然相对较少。因此,进一步研究 BNNT 的相关物理性质(比如掺杂与吸附等特性)对于拓展 BNNT 的应用是非常必要的。

1.3 氮化硼纳米管的制备、结构、性质及应用

1.3.1 氮化硼纳米管的制备

能够获得一定数量、结构均匀且纯度较高的 BNNT 是进一步开展理论研究的基础,更是进行应用开发研究的前提和保证。经过多年的研究与探索,实验研究者逐步总结出一系列制备 BNNT 的方法。其中最具代表性的制备方法主要包括电弧放电法、激光烧蚀法、模板法、机械球磨法和化学气相沉积法等,下面分别对这些制备方法作一简单介绍。

1.3.1.1 电弧放电法(arc-discharge)

电弧放电法是把反应物用做电极,进行电弧放电来获得纳米管的一种方法。BNNT 就是在电弧放电产生等离子体条件下首次合成的。由于电绝缘的 BN 材料不能直接用做电极,研究者通常将 BN 包裹上难熔金属来做电极。Chorpa 等人用外包金属钨的 BN 做正极^[3],用水冷铜做负电极,氮气作为缓冲气体,经电弧放电制备出了 BNNT。其产品主要是内部直径为 1~3 nm 的多壁 BNNT。这种方法的进一步发展,便是采用金属硼化物作为电极。采用电弧放电法制备 BNNT 的优点是结晶良好,但缺点主要是其产量很低,而且往往合成的 BNNT 管端都有尺寸与纳米管外径相当的金属或者金属硼化物颗粒(BN 纳米囊状物、纳米笼状物等)。

1.3.1.2 激光烧蚀法(laser ablation)

激光烧蚀法是用激光在高压的氮气(N_2)或氩气(Ar)氛围中辐照 BN 体材料来制备 BNNT 的。1996 年, Golberg 等人首次采用激光烧蚀法合成了 BNNT^[4]。单晶立方 BN 靶作为先驱体, CO_2 激光辐照靶的边缘,把它加热到 5 000 K,在熔化层获得了多壁 BNNT。在随后的实验中^[5-8], h -BN 也被用做先驱体,采用激光烧蚀法合成了单壁^[5]和多壁 BNNT^[7]。使用激光烧蚀法在没有催化剂的情况下也能合成 BNNT^[8]。但是,研究发现利用 Co 或 Ni 作为催化剂,有利于获得更长的纳米管,而且原子的层数更少。相对于其他方法合成的 BNNT,采用激光烧蚀法制备出的 BNNT 的层数较少,大多为单壁管,并且管径分布范围窄,结构更加有序化。但是其主要缺点仍然是产率太低。产物中除了 BNNT,还有圆锥状 BN、洋葱状 BN 以及无定型的硼片。

1.3.1.3 模板法(template synthesis)

有两种模板法可以用来制备 BNNT:多孔的氧化铝模具和 CNT 的替代反应。阳极氧化铝有完美排列的孔隙,极其适合作为合成纳米结构物质的刚性模具。Shelimov 等人在 $700\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热解 2、4、6-三氯环硼氮烷(Trichloroborazine)^[9],在氧化铝基底上沉积出 BNNT,产物为平均直径 280 nm 的管状结构。此外,由于 CNT 和 BNNT 具有相似的层状结构和接近的晶格常数,研究者认为可以用 CNT 作为模板,用 B、N 原子取代 CNT 上的 C 原子,从而有可能得到 BNNT。Han 等人首次用 CNT 模板法合成出 BNNT^[10]。在 CNT 模板法中,CNT 所起的主要作用是提供 BNNT 生长的骨架。

1.3.1.4 机械球磨法(ball milling)

机械球磨法多用于制备纳米粉末。Chen 等人首先用此方法合成了 BNNT^[11],并证明该方法中 BNNT 的形成过程多是固态过程。他们对六方 BN 粉末进行球磨以产生高度紊乱和无定形的纳米结构,然后在 $1\ 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对其进行退火处理,由此得到了 BNNT 和竹节状的 BN 纳米结构。制备过程中没有使用特定的催化剂。不锈钢容器中含有的 Fe 被认为是 BNNT 生成的有效催化剂。但是合成的 BNNT 产率很低,并且产品中混有大量的非晶材料。随后,实验上使用 B 粉末,在球磨过程中引入 NH_3 作为保护气体,并且优化退火条件来提高 BNNT 的质量和纯度^[12-14]。改进后的方法产生出的 BNNT 确实有所提高,产量有所增加,直径减少到不足 10 nm。然而,产品的纯度依然很低。

1.3.1.5 化学气相沉积法与化学合成法(chemical vapor deposition and chemical synthesis)

化学气相沉积法本身就属于化学合成法,很难把化学气相沉积法从化学合成法中严格地单独分离出来。化学气相沉积是指在活性(热、光和等离子等)气氛中利用气体反应物在固体表面上进行化学反应,最终生成稳定的固态产物的过程。Lourie 等人最初使用硼氮烷($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$)作为硼氮源^[15],硼化镍颗粒作为催化剂,在 $1\ 000\sim 1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行反应,通过化学气相沉积法制备了 BNNT。使用化学气相沉积法,Yap 及其合作者利用等离子体激光脉冲沉积在低温($600\text{ }^{\circ}\text{C}$)下合成了 BNNT^[16]。此外,Ma 等人使用无金属催化剂的化学气相沉积法也成功制备出 BNNT^[17]。

1.3.1.6 其他方法

在金属 Li 存在的条件下,Terauchi 等人将无定形的 B 放在盛有 BN 的坩埚中^[18],进行高温退火处理,得到了螺旋结构的 BNNT。Pokropivny 等人用碳热法(carbothermal synthesis)成功制备出多壁 BNNT^[19]。此外,还有一些其他的合成 BNNT 的方法,但是没有后续的研究去确认那些方法的有效性。这也许是由于样品的质量不好或者产量太低等。例如,Shimizu 等人用等离子体喷射

(plasma jet method)^[20] 和 Lee 等人用电弧喷射等离子体(arc-jet plasma)制备 BNNT^[21]。虽然产品的纯度很差,但是管的结晶程度很完美。Bengu 和 Marks 使用低能电子回旋共振等离子体(low-energy electron-cyclotron resonance plasma)法合成了数量有限的单壁 BNNT^[22],并且利用透射电镜(TEM)研究了它们的几何结构。

1.3.2 氮化硼纳米管的几何结构

对纳米管结构的分析研究不仅对其实际应用有重要的作用,而且还有助于理解其生长机理。众所周知,BN 有着类似于石墨的结构,比如都具有金刚石型(*c*-BN)、石墨型(*h*-BN)和无定形等结构,以及具有相似的晶格参数和键参数等。特别是六方 BN(*h*-BN)有着类似于石墨的层状结构,*h*-BN 的晶胞参数 [$a=2.504 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA}=10^{-10} \text{ m}$), $c=6.660 \text{ \AA}$]与石墨的晶胞参数($a=2.464 \text{ \AA}$, $c=6.708 \text{ \AA}$)几乎相同。因此 BNNT 的结构也和 CNT 的结构相似,B 原子和 N 原子交替取代了类石墨片中的 C 原子而形成了管状结构。armchair 型、zigzag 型以及手性 BNNT 的几何结构^[23]如图 1-2 所示。

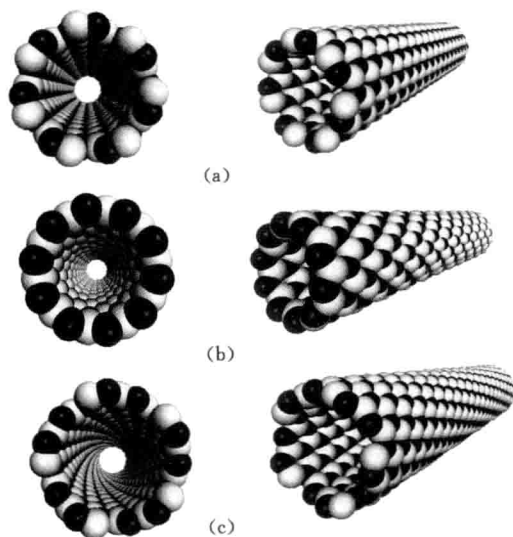


图 1-2 BNNT 的几何结构

(a) armchair 型(7,7);(b) zigzag 型(10,0);(c) 手性管(10,5)

与 CNT 类似,根据层数的多少,可将 BNNT 分为单壁纳米管(single-wall nanotube)和多壁纳米管(multi-wall nanotube)两类。Loiseau 等人提出了一系列具有不同层数的 BNNT^[24]。理想的单壁 BNNT 被认为是由六方 BN(*h*-BN)六角网络平面卷成无缝筒状而形成无缺陷的管状物质,其直径通常为零点几纳米至几十

纳米。几个甚至几十个直径不同的单壁 BNNT 同轴嵌套就构成了多壁 BNNT。当将一个 h -BN 层卷成一根圆柱的时候,按照 h -BN 单层卷曲方向的不同,可以引进一个螺旋度的概念。螺旋度可以用手性矢量来表示,也可以用直径和手性角来表示,现在常用手性矢量在两个基矢上的投影(m, n)来表示 BNNT。根据 BNNT 螺旋度的不同,可以将 BNNT 分为扶手椅型纳米管($\text{armchair}, m=n$)、锯齿型纳米管($\text{zigzag}, n=0$)和手性纳米管($\text{chiral}, m \neq n$)。对 BNNT 的电子衍射花样研究发现,试验中合成的 BNNT 中有很大大一部分为 zigzag 型纳米管^[25]。Arenal 等人的统计结果表明^[26],在同一批合成的 BNNTs 样品中,螺旋角在 $0^\circ \sim 5^\circ$ 之间的 BNNT 所占的比例为 21.5%,zigzag 型 BNNT 的比例为 12%,而 armchair 型 BNNT 比例仅为 3%。可见 zigzag 型 BNNT 的比例占绝大多数。另外,根据 BNNT 端部是否封口,还可将 BNNT 分为开口纳米管和封口纳米管。

其实 BNNT 的形状是多种多样的,目前,大部分的报道主要集中在中空、柱状形状的纳米管上。因此,本书主要讨论中空、柱状的 armchair 和 zigzag 两种类型的 BNNT。

1.3.3 氮化硼纳米管的性质与应用

由于 B 原子和 N 原子在元素周期表中分别属于三五族元素,它们最外层的电子数分别有 3 和 5,因此 BN 共价化合物具有明显的离子性。一方面,BNNT 与 CNT 有许多相似的地方,如 BNNT 和 CNT 一样有着较强的韧性和较高的强度,可以像 CNT 一样用来制造刀具和模具,还可以作为纳米尺度的电子器件、纳米结构的陶瓷材料。而另一方面,BNNT 与 CNT 也有许多不同的地方,特别是具有一些优于 CNT 的特性,比如宽禁带特征、禁带宽度相对于结构的稳定性以及在空气中的抗热性。这些特性使得 BNNT 在高温半导体、绝缘体、气体储存、单电子晶体管、磁性致冷等电子器件方面有着广阔的应用前景。再加上其禁带宽度对于结构的稳定性,在现有的制备技术下,提供了更可能的现实应用前景。

物质的结构决定着物质的性质,而物质的性质又决定着其在生产实践中的应用。BNNT 正是由于其特殊的结构带来的一些优良的性质才引起了人们的广泛关注。下面从不同方面对 BNNT 所具有的性能及应用作一简单介绍^[23]。

1.3.3.1 BNNT 的电学性质

BNNT 具有独特的电学性质。我们知道 CNT 禁带宽度很敏感地随着 CNT 的直径和手性发生变化,表现出从金属到半导体的电学性质。然而理论和实验研究表明,所有 BNNT 都是宽带隙的半导体,带隙宽度大约为 $5.0 \sim 6.0$ eV,理论计算的介电常数值为 5.9 ^[27]。并且带隙和介电常数都几乎与管的直径、螺旋性以及管层层数没有关系。这些特性主要是由 BN 较高的离子性决定的。BNNT 这些稳定的固有电学性质使其在电子和机械器件的应用方面

有着重要优势,也使其在场发射器件和分子传输等潜在应用方面起着重要作用。

Cumings 和 Zettl 对 BNNT 伏安特性的研究发现,在相当低的电压下, BNNT 有明显的场发射电流^[28]。研究还发现,在 BNNT 中适当掺杂 F 原子和 C 原子,其电学输运性质能够得到显著的改善^[29,30]。例如, Tang 等人研究发现, 当在 BNNT 中掺杂 F 原子后^[29], BNNT 的电阻率由 $300 \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $0.2 \sim 0.6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。Golberg 等人研究了 BNNT 掺杂 C 原子的输运特性^[31],发现相对于纯 BNNT 的绝缘性和 CNT 的金属性,掺杂 C 原子的 BNNT 表现出明确的半导体特性。此外,在掺杂 C 原子的 BNNT 中还观察到了电子场发射^[32]、场效应管^[33]以及电子整流效应^[34]。这些研究工作意味着掺杂是修改 BNNT 能带结构的有效方式,这些都与理论预测相一致。

Bai 等人首先发现了多壁 BNNT 的压电现象^[35],并通过纳米管在变形下电输运驱动的实验进行了证实。他们发现个别 BNNT 的绝缘特征在纳米管弯曲的情况下能够发生极大的变化,可以检测到数十纳安(nA , $1 \text{ A} = 10^9 \text{ nA}$)的显著电流通过纳米管,而且输运是可逆的。Takeo 等人在合成出包裹 Ag 粒子的 BNNT 后^[36],期望它能够用来控制单电子穿过绝缘层以及用于制作单电子晶体管。

1.3.3.2 BNNT 的力学性质

很多理论工作研究了 BNNT 的弹性^[37-40]。在所有材料中,单壁 CNT 的杨氏模量和抗张强度最高,比如它的杨氏模量高达 $1.22 \sim 1.25 \text{ TPa}$ 。而 BNNT 的杨氏模量在 $0.837 \sim 0.912 \text{ TPa}$ 之间^[37]。Chopra 和 Zettl 测试了由电弧放电制备的单根多壁 BNNT 的杨氏模量,这个纳米管据称是高度结晶而且缺陷非常少。经过鉴定,单壁 BNNT 轴向的杨氏模量为 $1.22 \pm 0.24 \text{ TPa}$,这甚至比理论计算值还要高。因此, BNNT 具有类似 CNT 的强韧性和高强度。用 BNNT 制造刀具和模具等,不仅能提高产品的耐磨性,而且还可以提高产品的精度及使用寿命。Hernández 等人利用非正交紧束缚方法计算了不同手性 BNNT 的杨氏模量和泊松比^[37]。其结果显示:当改变 armchair 型单层 BNNT 的管径时,其泊松比变化不大;而对于 zigzag 型单层 BNNT,泊松比则随着管径的增加而增加。不管是 armchair 型还是 zigzag 型单层 BNNT,其杨氏模量都随管径的增大而增大。进一步地,当管径较大时, BNNT 的杨氏模量和泊松比均可近似看做常数。

此外, Dumitrica 等人研究了单壁 BNNT 在外加应力和热裂解情况下的力学特性^[41]。研究结果显示,相对于 CNT, BNNT 对于外加的应力和热扰动具有更好的抵御性能。Golberg 等人^[42]利用高分辨电镜观察多壁 BNNT 在外加应力下的形变情况,实验发现 BNNT 在外加应力下严重变形,管轴的扭曲程度达到 70° 。然而在应力去除后, BNNT 立即恢复形状,而且原先的形变处没有任何

的纠结。这一结果说明了 BNNT 具有超强的机械塑性和弹性。

1.3.3.3 BNNT 的湿润性质

Lee 等人合成了 BNNT 薄膜并用其进行水接触角的测试^[43],发现 BNNT 薄膜比 BN 薄膜具有更明显的疏水性。测量出 BNNT 薄膜的水接触角为 $145^{\circ} \sim 160^{\circ}$,而 BN 薄膜的水接触角 $44^{\circ} \sim 52^{\circ}$ 。这种差异可能是由于小直径 BNNT 和低密度堆积的 BNNT 阵列所具有较弱的吸附能力而诱导的。经过压缩,通过降低管与管之间与空气接触的面积,平板 BNNT 薄膜表面形貌呈现一个较小的大约 135° 水接触角。

Yum 和 Yu 研究了 BNNT 的湿润特性^[44]。采用标准的 Wilhelmy 方法分析了 BNNT 与各种液体间的相互作用,包括溴萘(bromonaphthalene,非极性液体)、乙二醇(ethylene glycol)、甘油(glycerol)和水(极性液体)。测量出 BNNT 的接触角相对 CNT 稍微增大^[45]。水在与 BNNT 形成接触角时部分湿润和非湿润特性都被观察到。BNNT 的表面张力计算值为 27 mN/m ,接近于 CNT 的表面张力值 27.8 mN/m 。

1.3.3.4 BNNT 的热学稳定性

BNNT 拥有超高的抗氧化能力^[46-48]。在空气中,BNNT 在至少 700°C 下都非常稳定。高结晶低缺陷的 BNNT 在达到 900°C 时也只是管帽发生了氧化^[46]。BNNT 的热重分析表明^[47],其在超过 950°C 后才会产生氧化产物 B_2O_3 ,在 1250°C 下才会发生明显氧化,而 CNT 在不到 750°C 时便完全被氧化。因此,BNNT 优异的热稳定性使其可以在高温、强腐蚀性等各种极端条件下使用。然而,应该看到,不管是 BNNT 还是 CNT,它们的抗氧化能力都与其结构的完美程度密切相关。

Xu 等人近来的工作表明^[48],由于 B—N 键的离子性质,强电场能够显著地降低个别 BNNT 的击穿温度。在 $1000 \sim 1700^{\circ}\text{C}$ 时 BNNT 将被分解,远远低于体 $h\text{-BN}$ 的分解温度 3000°C 。局部地方的电场高达 0.28 和 0.80 V/nm 是造成较低分解温度的原因;B—N 键的离子性使得 B 原子和 N 原子在电场中受到了不同的作用力,这个库仑力作用是要尽量分开 B—N 键。

1.3.3.5 BNNT 的磁性

很多理论工作对 BNNT 的磁性进行了探讨,发现掺杂 $\text{O}^{[49]}$, $\text{C}^{[50]}$, $\text{V}^{[51]}$, Cr 和 $\text{Mn}^{[52]}$, $\text{Ge}^{[53]}$, $\text{F}^{[54]}$, $\text{Be}^{[55]}$ 以及 $\text{H}^{[56]}$ 原子能够诱导 BNNT 的磁性。掺杂不同的元素后,发现平均每个掺杂原子的饱和磁矩从 $1 \mu_{\text{B}}$ 到 $3.98 \mu_{\text{B}}$ 也不尽相同。其磁矩主要来自于掺杂的原子而不是 BNNT 中的 B 或者 N 原子。然而有趣的是,C 掺杂 BNNT 可能会导致反铁磁序的半导体态,而在 CNT 中掺杂 B 和 N 原子则是没有磁性的^[50]。这说明了 BNNT 和 CNT 在电子结构上的差异性。由于掺杂位置的严格限制,BNNT 中掺杂诱导磁性在实验上很难实现。例如,

彼此相邻的两个氢原子吸附在两个 B 原子上时,这种 H-BNNT 系统能够自发磁化。然而,当两个氢原子吸附于两个相邻 N 原子或两个相邻 B 原子和 N 原子的 BNNT 系统中时,却没有观察到磁性^[56]。包裹 Fe_3O_4 颗粒(小于 3 nm)的 BNNT 则显示出了较弱的超顺磁性,因此有望应用于磁制冷机。

1.3.3.6 BNNT 的导热性能

BNNT 的一个吸引人的特性是,它拥有非常高的导热系数^[57]。CNT 的导热性被证明是由于电子和声子特征作用。但是对于 BNNT,其导热性仅仅是由于声子特征^[58]。一些理论工作者甚至预言,不同于石墨相对于 *h*-BN 拥有较高的导热性,BNNT 的导热系数或许比 CNT 的还要高,达到 6 000 W/mK^[58,59]。然而,这只是一个没有经过详细计算的推测。在另一个由 Stewart 等人所做的工作中^[60],得到了(8,0)BNNT 的导热系数大约为 200 W/mK。此外,类似于各种各样的一维系统,BNNT 在室温下的导热系数不遵从热传导的 Fourier 经验定律(Fourier's empirical law)^[58]。

此外,Chang 等人研究 BNNT 发现^[61],当外部不均匀地负载重分子 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Pt}$ 时,BNNT 拥有不对称轴向热传导性质,在质量密度减少的方面具有更大的热流,但是他们用常规的理论却不能解释清楚。如果制造出 BNNT 热整流器,将会在纳米尺寸器件方面有着巨大的应用价值,比如可以应用于热量计、微电子处理机、电冰箱以及储能建筑等。

1.3.3.7 BNNT 的高压相变特性

理论上对 BNNT 阵列的变形和相变情况进行了研究。在 0~4 GPa 的压力下,Guerini 等人研究了(16,0)BNNT 组成的纳米阵列的转变情况^[62]。发现在 1 GPa 的压力下,体积发生了不连续的减少,产生了对称破缺转变,这与 CNT 的情况类似。Hao 等人的计算结果证明^[63],在高压下,出现了不寻常的 $\text{sp}^2\text{-sp}^3\text{-sp}^2$ 转变以及一些新的 BN 晶相。然而,这些转变出现的条件是至关重要的;BNNT 阵列应该按照所谓的反平行极性键的规则排列。这可能是到目前为止实验还没有发现这种独特转变的原因。

通过拉曼光谱或 X 射线衍射监测 BNNT 的高压实验,BNNT 样品由 B 和金属氧化物的化学气相沉积法所制备,然而却得到了自相矛盾的结果。拉曼光谱研究发现^[64,65],在一个非常低的大约 12 GPa 压力下(与 CNT 的大约 51 GPa 压力相比),检测到 BNNT 经历了一个不可逆转的相变,可能形成了一个非晶相。这被解释为由于 B—N 键的离子特征。相反,X 射线衍射研究表明^[66],在 3.2 GPa 时出现了 ω -BN 相,直到 19.1 GPa 时样品依然为晶体。

1.3.3.8 BNNT 的光学特性

与研究 BNNT 其他的特性相比,相当多的理论和实验工作分析了 BNNT 的发光和吸收特性。近来的理论工作揭示了 BNNT 的吸收行为与激子效应密

切相关^[65]。然而,大部分的有关 BNNT 光学特性的理论研究都是基于能带结构的计算^[67-69]。研究表明,BNNT 的发光和吸收光谱依赖于其手性和外部横向电场^[67,70]。

Lauret 等人研究了由激光烧蚀法合成的单壁 BNNT 的光学吸收特性^[71]。发现在 4.45 eV 和 5.5 eV 处有两个光学转变。他们讨论并提出了两种解释。一种解释是,这些光学转变出现在单壁 BNNT 的一维态密度的范霍夫奇点(van Hove singularities)之间。但是,另一种解释,把 4.45 eV 处的峰值归因于一个激子看似更为合理。由于实验是在室温下而不是在低温下所做,因此不能提供更多的信息。

BNNT 的光致发光和阴极发光研究表明,它是一种有效的紫光和紫外光发射材料。其发射峰主要取决于样品。分别在 230 nm, 279 nm, 338 nm 和 460 nm 附近发现了发射峰^[72-77]。在不同的文章中,对于不同发射峰的解释是很复杂的,包括带隙转变^[72,73]、激子效应^[74],或者 O 中心发射^[75]。

1.4 氮化硼纳米管的结构缺陷与改性

1.4.1 氮化硼纳米管的结构缺陷

由于制备方法众多、形成机理复杂、制备条件苛刻,在 BNNT 的合成过程中,不可避免地会使制备出的 BNNT 含有杂质或者缺陷。实际上,实验上很难合成完美的 BNNT。由于在实验和生产中存在很多有缺陷的 BNNT,所以更多的应用潜力将来源于这些有缺陷的 BNNT。因此,对于含有缺陷的 BNNT 的研究就显得非常必要。简单来说,BNNT 中的缺陷可大概分为以下几种情况:① 拓扑类缺陷。BNNT 中非六元环的出现而造成的 BNNT 外形的变化。② 不完全键合缺陷。如果 BNNT 上形成了有位错的边,就会有不完全键的存在,如空位(vacancy)、错位(dislocation)、悬挂键(dangling bond)等结构。③ 化学缺陷。某些原子或者官能团共价结合在 BNNT 的晶格上构成的缺陷。例如在 CNT 置换法中,可能出现 C 原子没有被 B 原子、N 原子完全置换的缺陷。④ 掺杂或吸附缺陷。在 BNNT 的制备过程中,掺杂或吸附了一些其他金属或非金属的原子或分子。

迄今为止,已经有大量的实验和理论工作对 BNNT 的单空位缺陷、双空位缺陷以及反位置缺陷等进行了系统的研究^[78-81]。例如,一项最近的研究表明,在电子束辐照下,BNNT 中非常容易形成空位缺陷^[78]。此外,最新的研究发现双空位缺陷是最稳定的缺陷方式^[78],同时也指出双空位缺陷也是六边形 BN 中最稳定的缺陷方式^[79]。在某些情况下,这些缺陷也是有益的,例如化学缺陷和结构缺陷的存在,可以使得 BNNT 的化学活性增强,从而容易和其他原子产生