



国家出版基金资助项目  
“十三五”国家重点图书  
材料研究与应用著作

# 氮化硼纳米管及其 陶瓷基复合材料

BORON NITRIDE  
NANOTUBES AND  
THEIR CERAMIC  
COMPOSITES

毕见强 王伟礼 杜明 著

哈尔滨工业大学出版社  
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



国家出版基金资助项目  
“十三五”国家重点图书  
材料研究与应用著作

# 氮化硼纳米管及其 陶瓷基复合材料

BORON NITRIDE  
NANOTUBES AND  
THEIR CERAMIC  
COMPOSITES

毕见强 王伟礼 杜明 著

哈尔滨工业大学出版社  
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

## 内容简介

本书以氮化硼纳米管复合材料为主题,重点针对氮化硼纳米管对陶瓷基复合材料的强韧化进行阐述。本书在详细介绍氮化硼纳米管的基本概念、性能和制备方法的同时,重点介绍氮化硼纳米管陶瓷基复合材料的制备和性能等。全书系统地介绍了氮化硼纳米管的性能和应用(第1章)、氮化硼纳米管的制备方法(第2章)、氮化硼纳米管/氧化铝复合材料(第3章)、氮化硼纳米管/二氧化硅复合材料(第4章),以及氮化硼纳米管/氮化硅复合材料(第5章)的制备、微观结构和性能表征。

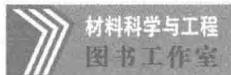
本书可供从事无机非金属材料研究的研究人员、教师、研究生和本科生参阅。

## 图书在版编目(CIP)数据

氮化硼纳米管及其陶瓷基复合材料/毕见强,王伟礼,杜明著.  
—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2017.6  
ISBN 978-7-5603-5904-5

I. ①氮… II. ①毕… ②王… ③杜… III. ①氮化硼陶瓷-  
纳米材料-研究 ②氮化硼陶瓷-陶瓷复合材料-研究  
IV. ①TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 057277 号



材料科学与工程  
图书工作室

策划编辑 张秀华 许雅莹  
责任编辑 范业婷 何波玲  
封面设计 卞秉利  
出版发行 哈尔滨工业大学出版社  
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006  
传 真 0451-86414749  
网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>  
印 刷 黑龙江艺德印刷有限责任公司  
开 本 660mm×980mm 1/16 印张 10.5 字数 153 千字  
版 次 2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978-7-5603-5904-5  
定 价 58.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

# 《材料研究与应用著作》

---

## 编写委员会

(按姓氏音序排列)

毕见强	曹传宝	程伟东	傅恒志
胡巧玲	黄龙男	贾宏葛	姜越
兰天宇	李保强	刘爱国	刘仲武
钱春香	强亮生	单丽岩	苏彦庆
谭忆秋	王铀	王超会	王雅珍
王振廷	王忠金	徐亦冬	杨玉林
叶枫	于德湖	藏雨	湛永钟
张东兴	张金升	赵九蓬	郑文忠
周玉	朱晶	祝英杰	

# 前 言

自从 20 世纪 90 年代日本科学家 Iijima 发现碳纳米管以来,碳纳米管的独特结构和物理、化学性能,引起了各国科学家广泛的关注和极大的兴趣。由此对于以碳纳米管为核心的一维纳米材料的研究在全世界范围内轰轰烈烈地开展起来。氮化硼纳米管和碳纳米管结构非常相似,B 原子和 N 原子以  $sp^2$  杂化态形成类似石墨的结构。1994 年,Rubio 等人用分子动力学方法预测了氮化硼纳米管的稳定存在。1995 年,Zettl 研究小组通过等离子电弧放电法成功地制备出氮化硼纳米管,从而拉开了氮化硼纳米管研究的序幕。多年来各国科学家围绕着氮化硼纳米管的制备、表征、性能以及应用进行了大量的研究工作。研究表明,氮化硼纳米管具有极好的化学稳定性和耐热性。同时,氮化硼纳米管为宽能隙半导体,电化学性能不受直径和手性影响,与碳纳米管截然不同。氮化硼纳米管所具有的独特性能决定了它具有广泛的应用前景和潜在的应用领域,势必引起研究者更为广泛的关注。

但是,目前有关氮化硼纳米管的著作尚不多见。鉴于此,作者将高性能陶瓷材料课题组近几年关于氮化硼纳米管的制备及其相关的陶瓷基复合材料的研究成果整理成本书,以求为有关氮化硼纳米管特别是氮化硼纳米管复合材料的研究工作者和相关专业的研究生、本科生提供一些参考。

本书主要涉及氮化硼纳米管的制备、表征以及相关陶瓷基复合材料的制备和性能等。为了能够使读者对氮化硼纳米管有一个更加全面的认识,本书在详细介绍氮化硼纳米管/氧化铝复合材料、氮化硼纳米管/二氧化硅复合材料和氮化硼纳米管/氮化硅复合材料的同时,相应地介绍了氮化硼纳米管的基本概念、性能和制备方法等。由于对于氮化硼纳米管的研究尚处于起步阶段,很多研究还有待深入,所以书中内容不可避免地存在一些不足,敬请读者和同行批评指正。

全书共分为 5 章:第 1 章为氮化硼纳米管的基本概念与性能;第 2 章

为氮化硼纳米管的制备方法;第3章为氮化硼纳米管/氧化铝复合材料;第4章为氮化硼纳米管/二氧化硅复合材料;第5章为氮化硼纳米管/氮化硅复合材料。

全书由毕见强教授统稿,并参加了第1~5章的撰写,王伟礼博士参加了第1章、第2章和第3章部分内容的撰写,杜明博士和尹崇龙硕士参加了第4章部分内容的撰写,陈亚飞博士和油光磊硕士参加了第5章部分内容的撰写。

本研究工作先后得到国家自然科学基金项目(51272132,50972076,51042005,50872072)和山东省科技发展计划(2011GGX10205,2009GG10003001)的支持,并得到山东省工程陶瓷重点实验室和材料液固结构演变与加工教育部重点实验室同事提供的帮助,在此表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中难免有不足之处,恳请各位读者、同行批评指正。

作 者  
2016年7月

# 目 录

第 1 章 氮化硼纳米管的基本概念与性能 .....	1
1.1 氮化硼纳米管简介 .....	2
1.2 氮化硼纳米管的性能 .....	3
1.2.1 力学性能 .....	3
1.2.2 热稳定性 .....	6
1.2.3 热传导性能 .....	6
1.2.4 光学性能 .....	7
1.2.5 磁学性能 .....	8
1.2.6 电学性能 .....	9
1.2.7 润湿性能 .....	11
1.3 氮化硼纳米管的应用 .....	12
1.3.1 复合材料添加相 .....	12
1.3.2 储氢材料 .....	13
1.3.3 生物材料 .....	15
1.3.4 其他应用 .....	17
1.4 小结 .....	17
参考文献 .....	18
第 2 章 氮化硼纳米管的制备 .....	32
2.1 氮化硼纳米管制备方法简介 .....	32
2.1.1 电弧放电法 .....	32
2.1.2 激光烧蚀法 .....	33
2.1.3 化学气相沉积法和化学合成法 .....	35
2.1.4 球磨法 .....	36
2.1.5 模板法 .....	37

2.1.6 其他合成方法 .....	39
2.2 碳纳米管模板法制备氮化硼纳米管 .....	40
2.2.1 实验方法 .....	40
2.2.2 实验结果与分析 .....	41
2.2.3 BNNTs 的合成机理 .....	49
2.3 小结 .....	51
参考文献 .....	52
第3章 氮化硼纳米管/氧化铝复合材料 .....	56
3.1 BNNTs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料(I) .....	57
3.1.1 实验材料 .....	57
3.1.2 实验方法 .....	57
3.1.3 陶瓷基复合材料的设计原则 .....	58
3.1.4 烧结过程中的热力学与动力学 .....	61
3.1.5 常温力学性能 .....	64
3.1.6 微观形貌 .....	66
3.1.7 抗热震性 .....	71
3.1.8 界面结合 .....	77
3.2 BNNTs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料(II) .....	79
3.2.1 实验材料 .....	79
3.2.2 实验方法 .....	80
3.2.3 BNNTs 的分散 .....	81
3.2.4 常温力学性能 .....	82
3.2.5 高温力学性能 .....	85
3.2.6 界面结合 .....	87
3.2.7 抗热震性 .....	89
3.3 BNNTs 的强韧化机理 .....	94
3.4 小结 .....	101
参考文献 .....	101
第4章 氮化硼纳米管/二氧化硅复合材料 .....	106
4.1 BNNTs/ $\text{SiO}_2$ 复合材料 .....	107



4.1.1	实验方法	107
4.1.2	物相组成和微观结构	108
4.1.3	相对密度和力学性能分析	112
4.1.4	介电性能	113
4.2	烧结温度对 BNNTs/SiO <sub>2</sub> 复合材料的影响	114
4.2.1	物相组成与微观结构	114
4.2.2	相对密度和力学性能	118
4.2.3	介电常数分析	121
4.3	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BNNTs 复合材料	123
4.3.1	实验方法	123
4.3.2	物相组成和微观形貌分析	125
4.4	小结	129
	参考文献	130
第 5 章	氮化硼纳米管/氮化硅复合材料	133
5.1	BNNTs/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 复合材料(I)	134
5.1.1	实验材料	134
5.1.2	实验方法	135
5.1.3	BNNTs/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 复合材料的设计	136
5.1.4	BNNTs/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 复合材料的烧结	137
5.1.5	BNNTs/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 复合材料的力学性能	138
5.1.6	BNNTs/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 复合材料的物相及微观形貌	139
5.2	BNNTs/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 复合材料(II)	145
5.2.1	实验设计	145
5.2.2	BNNTs 的质量分数对 BNNTs/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 复合材料性能的影响	146
5.3	小结	153
	参考文献	154
	名词索引	156

# 第 1 章 氮化硼纳米管的基本概念与性能

自从 1991 年日本科学家 Iijima 首次报道发现碳纳米管 (Carbon Nanotubes, CNTs) 以来<sup>[1]</sup>, 由此而引发的关于纳米材料和纳米科技的热潮迅速席卷全球。碳纳米管以其独特的结构和物理、化学性能, 引起了各国科学家广泛的关注和极大的兴趣<sup>[2-4]</sup>。在过去的 20 多年中, 世界各国的科研工作者对于以碳纳米管为首的纳米材料尤其是一维纳米材料进行了深入而广泛的研究。氮化硼纳米管 (Boron Nitride Nanotubes, BNNTs), 是一种结构和 CNTs 极为相似的一维纳米材料, 只需将石墨中的碳原子完全用硼和氮原子替换即可, 甚至无须改变原子间距<sup>[5-9]</sup>。图 1.1 为单壁 CNTs 与 BNNTs 结构示意图。

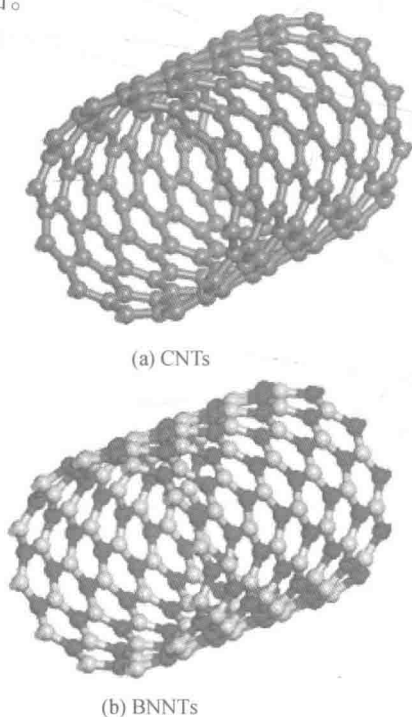


图 1.1 单壁 CNTs 与 BNNTs 结构示意图<sup>[5]</sup>

1981年, Ishii 等人就发现了具有竹节状氮化硼(Boron Nitride, BN)的一维纳米结构, 即 BN 晶须<sup>[10]</sup>。1994年, 美国加州大学伯克利分校的Rubio等人用分子动力学方法预测了 BNNTs 的稳定存在<sup>[11]</sup>。1995年, 同样来自美国加州大学伯克利分校的 Chopra 等人通过等离子电弧放电法成功地制备了 BNNTs, 从而拉开了 BNNTs 研究的序幕<sup>[12]</sup>。在接下来的数年中, 世界各国的科研工作者围绕着 BNNTs 的制备和表征进行了大量的研究工作。在理论研究方面, 人们对于 BNNTs 的电子结构、性能的调控、储氢、磁性能等各个方面都进行了细致全面的模拟计算<sup>[13-18]</sup>。在实验研究方面, 对于 BNNTs 的制备方法同样进行了大量的尝试, 并且成功地制备出各类不同直径、长度和形貌的 BNNTs<sup>[19-23]</sup>。同时, 对于其物理和化学性质也进行了相应的研究, 并对 BNNTs 在聚合物、陶瓷、储氢材料等方面的应用进行了初步的研究<sup>[24-30]</sup>。

## 1.1 氮化硼纳米管简介

BN 是一种由第 III 主族和第 V 主族元素组成的二元化合物。BNNTs 和 CNTs 极为相似, 是由于它们的结构、性能和形态上的相似性。氮化硼是由 B 和 N 原子以  $sp^2$  杂化成键形成的管状结构<sup>[31,32]</sup>, 与 CNTs 一样, BNNTs 也分为单壁和多壁两种结构。单壁 BNNTs 与 CNTs 相同, 可以用手性矢量  $C = ma_1 + na_2$  来表示,  $n, m$  均为整数,  $a_1, a_2$  均为单胞基矢,  $a_1$  的方向称为锯齿方向,  $C$  与  $a_1$  的夹角为手性角  $\theta$ 。根据手性角的角度, 可以将单壁 BNNTs 分为扶手椅型、锯齿型和手性管, 如图 1.2 所示<sup>[32,33]</sup>。多壁 BNNTs 则是由多个同轴单壁纳米管构成的, 管间距为 0.33 ~ 0.34 nm。对于 BNNTs 的端帽结构, 通过研究发现, 锯齿型 BNNTs 倾向于形成平顶状结构, 而扶手椅型的 BNNTs 则倾向于形成锥形的端帽结构, 大多数手性管的端帽都是无定形形态的<sup>[34,35]</sup>。

BNNTs 与 CNTs 一样, 具有优良的力学性能, 即弹性模量达到 TPa 的级别。BNNTs 的弹性模量较 CNTs 略低, 为 0.7 ~ 0.9 TPa, 并且不同的制

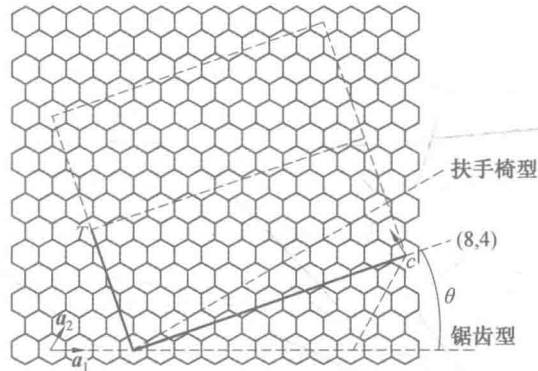


图 1.2 单层 BN 卷曲成 BNNTs 示意图<sup>[32,33]</sup>

备方法制备出的纳米管有所不同<sup>[34-40]</sup>。在热学性能方面,理论和实验结果都证明 BNNTs 的热导率与 CNTs 相当<sup>[41-45]</sup>。

BNNTs 是一个等电子结构,但是由于 B 和 N 原子的电负性不同,导致局部偶极矩的存在,使得 B—N 键当中含有相当离子键的成分。这种极性极大地影响了 BNNTs 的电子结构,从而使 BNNTs 和 CNTs 有诸多明显的不同之处<sup>[46-48]</sup>。最明显的莫过于,BNNTs 是白色的,而 CNTs 是黑色的。BNNTs 的禁带宽度在 5.0 ~ 6.0 eV 之间,且与手性无关<sup>[49,50]</sup>。如此使得 BNNTs 是一种较好的绝缘材料,而 CNTs 则依手性的不同,表现出金属和半导体的性质。BNNTs 受到电子或者光子激发会有紫光或者紫外线发射,而 CNTs 依手性不同而有不同的红外线发射<sup>[51-53]</sup>。此外,BNNTs 相比 CNTs 具有更好的热稳定性和化学稳定性,抗氧化温度可高达 900 °C,远高于 CNTs 的 400 ~ 500 °C<sup>[54-57]</sup>。

## 1.2 氮化硼纳米管的性能

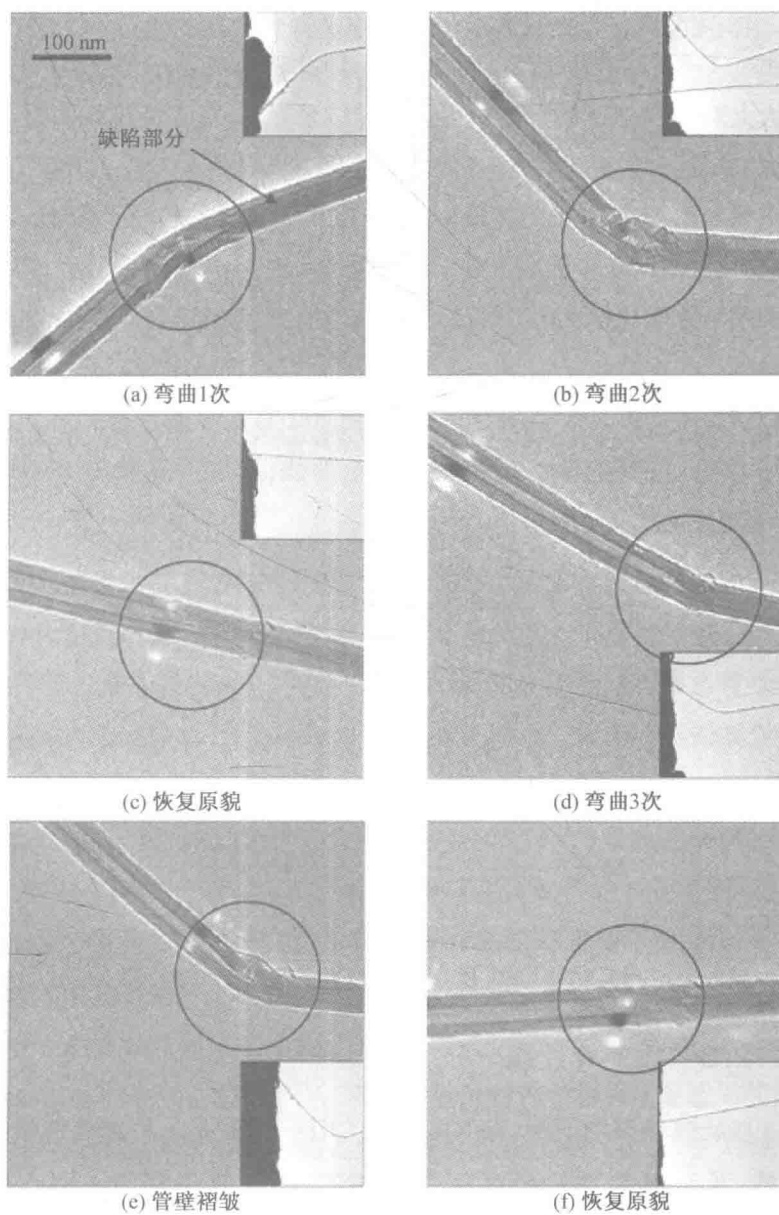
### 1.2.1 力学性能

理论研究证明,BNNTs 与 CNTs 类似,也具有非常高的弹性模量。但是,相比于 CNTs(弹性模量为 1.22 ~ 1.25 TPa),BNNTs 的弹性模量略小一

些(0.837 ~ 0.912 TPa)<sup>[38]</sup>。然而, Dumitrică 和 Yakobson 的研究结果表明,与 CNTs 相比,在 BNNTs 中产生缺陷的激活能相对较低,但是其形成能较高<sup>[58]</sup>。因此,在不同的环境中,这两种纳米管各有优势:即在常温状态下, CNTs 的强度更高,在高温环境中, BNNTs 更稳定,强度更高一些。

由于不同的制备方法制备的 BNNTs 略有不同,而且 BNNTs 中的缺陷也有多有少,因此对于其力学性能的实验测试也是结果各异。最早对 BNNTs 进行弹性模量实验测试的是 Chopra 和 Zettl<sup>[39]</sup>,他们通过在透射电镜下观察单根悬臂的多壁 BNNTs 的热振动振幅,计算出其轴向弹性模量为  $1.22 \pm 0.24$  TPa,高于 Hernández 等人的理论计算结果。在另一项由 Suryavanshi 等人完成的实验测试中,利用电场导致共振的方法计算了多壁 BNNTs 的平均弹性模量为 722 GPa<sup>[37]</sup>。Golberg 等人则采用透射电子显微镜和原子力显微镜集合而成的压电驱动支持器,直接对多壁 BNNTs 的弹性模量进行测量,其结果在 0.5 ~ 0.6 TPa 之间<sup>[59]</sup>。在另一篇报道中,来自相同课题组的 Wei 等人对于多壁 BNNTs 的拉伸强度和弹性模量进行了细致的研究和分析,通过测试计算,其弹性模量约为 926 GPa,而其拉伸强度约为 30 GPa<sup>[60]</sup>。

除了具有较高的拉伸强度和弹性模量外,一些实验结果也证明了 BNNTs 具有较好的弹塑性变形能力。Golberg 等人的实验结果表明,将 BNNTs 固定在高分辨透射电子显微镜中的两根金质细线中间,其表现出了良好的变形能力。在经过数次 70° 的弯曲变形之后,尽管管壁出现了褶皱,但在卸载之后 BNNTs 能够很好地恢复到原来的形状,如图 1.3 所示<sup>[61]</sup>。

图 1.3 BNNTs 连续弯曲和恢复原貌的高分辨透射电子显微镜图<sup>[61]</sup>

### 1.2.2 热稳定性

由于B—N键中含有离子键的成分,因此将会产生一个较强的电场,从而大大降低BNNTs的分解温度。研究表明,对于块状h-BN(六方氮化硼)来说,分解温度高达3 000 ℃,而BNNTs仅为1 000~1 700 ℃<sup>[56]</sup>。

尽管如此,BNNTs依然表现出比CNTs更为优良的热稳定性能。在空气气氛中,BNNTs至少能在700 ℃以内保持稳定,而对于缺陷较少,结晶程度好的纳米管能达到900 ℃<sup>[54]</sup>。Golberg等人对BNNTs和CNTs的抗氧化能力进行了热重分析。BNNTs在900~950 ℃才开始出现明显的氧化行为,而CNTs在550 ℃已经明显被氧化,到700 ℃基本被完全氧化<sup>[55]</sup>。图1.4为CNTs和BNNTs在空气中的热重曲线,可以明显看出BNNTs比CNTs有更好的抗氧化能力<sup>[7]</sup>。

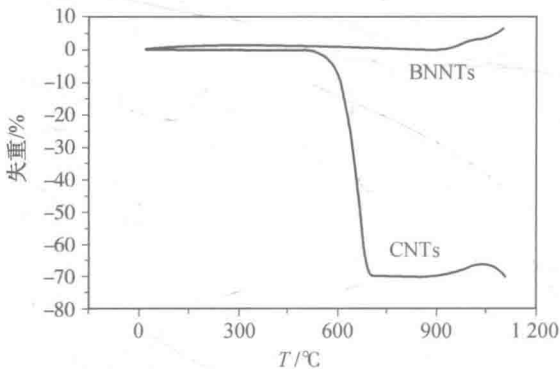


图1.4 BNNTs和CNTs在空气中的热重曲线<sup>[7]</sup>

### 1.2.3 热传导性能

一些研究结果均证明,BNNTs也和CNTs一样,是一种传热性能极好的材料,甚至有的理论研究证明,BNNTs的热导率超过CNTs,达到6 000 W/(m·K)<sup>[62-64]</sup>。在Chang等人对直径为30~40 nm的BNNTs热导率测试中发现,当纳米管中的B均为同位素<sup>11</sup>B时,BNNTs的热导率完全可以达到CNTs的水平<sup>[41]</sup>。但是,测试结果远远低于理论研究的结果,

热导率仅为  $350 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。研究发现,纳米管与块状材料在传热时有很大的不同<sup>[65]</sup>。在块状 BN 材料当中,所有的层都会起到传热的作用,而在纳米管中,仅有少量的层在传热中起作用。直径同为  $40 \text{ nm}$  的 CNTs 的热导率也仅约为  $300 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ,也与单壁 CNTs 的理论计算值 ( $6000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ) 相差甚远。

除此之外,也有一些研究报道关注 BNNTs 的热导率。Chang 等人测试了由 BNNTs 构成的垫子的热导率,结果室温热导率仅为  $1.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[44]</sup>。他们认为是因为表面热阻过高造成的这种结果。另外,Tang 等人同样测试了 BNNTs 构成的垫子的热导率,约为  $4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ;当其中均为竹节状结构的 BN 纤维时,数值提高到  $14 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[42]</sup>。

#### 1.2.4 光学性能

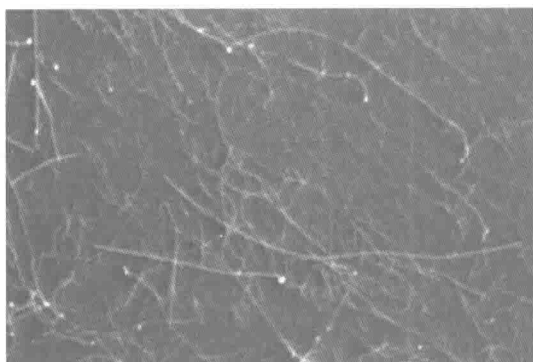
到目前为止,对于 BNNTs 的发光和光吸收性能的理论 and 实验研究比较多。大多数对 BNNTs 光学性能的理论研究是基于能带结构进行理论计算的<sup>[66-69]</sup>。最近的一项研究表明,BNNTs 的光吸收性能与纳米管中激子的影响有很大的联系<sup>[66]</sup>。另外,BNNTs 的手性和外部横向场对其发光和吸收谱也有一定的影响<sup>[70,71]</sup>。

在实验研究方面,Lauret 等人对于单壁 BNNTs 的吸收性能进行了研究,结果在  $4.45 \text{ eV}$  和  $5.5 \text{ eV}$  两处观察到了光跃迁<sup>[51]</sup>。同时,对于其光致发光和阴极发光性能的研究也非常多,研究结果都表明了 BNNTs 是一种具有较强紫光 and 紫外线发射的材料。由于制备工艺 and 材料结构上的差异,研究发现的发射峰也略有不同,分别在波长为  $230 \text{ nm}$ ,  $279 \text{ nm}$ ,  $338 \text{ nm}$ ,  $460 \text{ nm}$  等处发现了发射峰<sup>[72-80]</sup>。对于这些发射谱的解释也是意见各异。

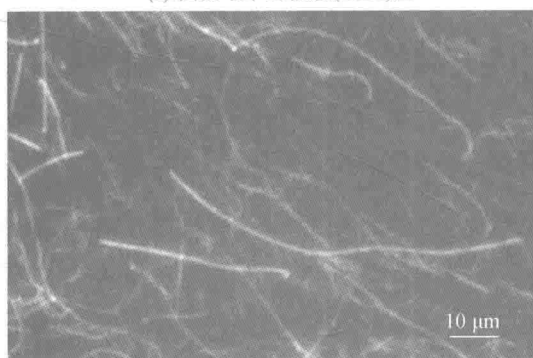
其他研究人员对 BNNTs 的光学性能也进行了相关研究,并对结果进行了报道。Zettl 课题组通过对 BNNTs 的时间分辨光致发光性能的研究发现,发生在层内的电荷快速重组会控制 BNNTs 内的电荷重组。然而,延迟过程则是由于电荷转移 and 层间的电荷重组造成的<sup>[52]</sup>。Chen 等人对 BNNTs 的可控发光性能进行了报道,他们通过研究掺杂 Eu 的 BNNTs 发



现,通过调控 Eu 的掺杂量可以使竹节状的 BN 结构的发射带发生移动<sup>[81]</sup>。图 1.5 为掺杂 Eu 的 BNNTs 的扫描电子显微镜(SEM)和阴极发光(CL)图,可以观察到 BNNTs 具有明显的阴极发光性能。



(a) 扫描电子显微镜(SEM)图



(b) 阴极发光(CL)图

图 1.5 掺杂 Eu 的 BNNTs 的 SEM 图和 CL 图<sup>[81]</sup>

### 1.2.5 磁学性能

研究发现,通过掺杂 O, C, V, Cr, Ge, F, Be 和 H 都可以导致 BNNTs 产生磁性<sup>[17,82-87]</sup>。其中大部分的磁矩源于掺杂的元素,而并非 B 和 N 原子。例如,掺杂 C 的 BNNTs 会导致反铁磁的有序半导体态,但是掺杂 B 和 N 的 CNTs 却没有磁性。由于掺杂之后的情况比较复杂,到目前为止还没有对这种现象做出详细的解释。而 BNNTs 的磁性主要是通过电子顺磁性、核磁共振得到的,这些性能是与块状的 BN 进行比较观察到的。BNNTs 的四