

# Preparation of Hexagonal Boron Nitride Nano-Powders by Chemical Vapor Deposition

Jun-sheng Li, Chang-rui Zhang, Bin Li, Feng Cao, Si-qing Wang

State Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers and Composites, College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha, PR China, 410073  
Email: charlesljs@163.com

**Abstract:** Boron nitride nanopowder was prepared with borazine as precursor, by chemical vapor deposition at temperatures of 800 °C and 900 °C. The powder was characterized by IR, XRD, and SEM. It is shown that the powder prepared at 800 °C has some amount of hydrogen. However, the powder deposited at 900 °C is pure and partially crystallized h-BN with the size of about 50 nm.

**Keywords:** chemical vapor deposition; boron nitride, borazine; nanopowder

## 化学气相沉积法制备六方 BN 纳米粉体

李俊生, 张长瑞, 李斌, 曹峰, 王思青

国防科学技术大学 航天与材料工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 湖南 长沙 410073  
Email: charlesljs@163.com

**摘要:** 以环硼氮烷为先驱体, 采用化学气相沉积工艺, 在 800 °C 和 900 °C 的较低温度制备了纳米 BN 粉体, 并对其进行 IR、XRD 和 SEM 分析。结果表明 800 °C 的产物中含有少量氢, 900 °C 的产物为较纯净的的部分结晶纳米 BN 粉体, 粉体粒度约 50 nm。

**关键词:** 化学气相沉积; 氮化硼; 硼氮烷; 纳米粉体

## 1 引言

氮化硼是一种重要的陶瓷材料, 具有耐高温, 抗热震, 耐烧蚀、耐化学腐蚀, 抗氧化性能好, 热导率高, 绝缘性能好, 抗辐射, 优良的介电性能和摩擦磨损性能, 光电性能优异等诸多特点。因此, 氮化硼不仅是重要的结构材料, 而且被广泛应用于核防护, 透波、烧蚀、催化剂载体、光学和电子元器件等功能材料领域, 在航空航天、冶金、机械、核工业、电子和能源等领域具有广泛应用前景<sup>[1-5]</sup>。纳米粉体具有尺寸小, 比表面积大, 表面能高, 活性点多等特点, 因而与传统粉体相比产生了许多新的效应, 如体积效应、表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、介电限域效应和宏观量子隧道效应等。相比传统的微米粉体, 纳米粉体能在较低的温度下实现烧结致密化<sup>[6-7]</sup>。制备氮化硼纳米粉体的方法有很多, 包括化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, 简称 CVD)、喷雾热解法、固相热解法、高能机械球磨法、

溶剂热法等<sup>[8-13]</sup>。其中化学气相沉积法具有制备条件温和、产物纯度高、产量大、产率高、产物成分易于控制和易于实现连续化生产等特点, 而备受人们青睐。传统的 CVD 法制备 BN 纳米粉体一般以  $\text{BCl}_3$  或  $\text{B}_2\text{H}_6$  为硼源, 以  $\text{N}_2$  或  $\text{NH}_3$  为氮源。由于  $\text{BCl}_3$  和  $\text{B}_2\text{H}_6$  均为有毒气体, 且  $\text{BCl}_3$ 、 $\text{NH}_3$  及反应产生的尾气  $\text{HCl}$  具有较强的腐蚀性, 因此对设备提出了较高的要求, 给工业化生产带来了较大的困难<sup>[14-15]</sup>。此外, 采用上述先驱体还具有产物纯度不高, 产率低等缺点。环硼氮烷 ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ , 又称“无机苯”), 具有与苯类似的结构, 其分子结构为 B 和 N 相间的六元环, 每个 B 原子和 N 原子链接一个 H 原子。环硼氮烷中仅含有 B、N、H 三种元素, 且 B:N 原子比为 1:1, 与氮化硼中的 B:N 相同, 环硼氮烷的结构与六方氮化硼的基本结构单元 (硼氮六元环) 相似, 因此以环硼氮烷为先驱体, 有望制备高纯度的氮化硼<sup>[16]</sup>。然而以环硼氮烷为先驱体采用化学气相沉积法制备纳米氮化硼粉体的研究却鲜有报道。本文以环硼氮烷为先驱体, 采用 CVD 工艺制备了 BN 纳米粉体, 并对其结构进行了表征。

资助信息: 国家自然科学基金资助项目 (Nos.50902150, Nos. 90916019)

## 2 实验

### 2.1 先驱体的合成

参照文献[16]，在一定条件下合成了一无色透明液态先驱体（环硼氮烷）。

### 2.2 CVD 法制备 BN 粉体

以环硼氮烷为先驱体，以  $N_2$  为载气，采用鼓泡方式将先驱体带入反应沉积室。沉积温度控制在 800~900 °C 之间。反应装置采用石英管式炉。

### 2.3 分析测试

(1) 红外分析。分析合成产物及粉体的结构和组成。采用 Nicolet360 型红外光谱仪，波谱范围为 4000~400  $cm^{-1}$ 。

(3) X 射线衍射分析。分析产物的结晶状态。采用德国 BRUKER 公司 ADVANCED 型 X 射线衍射仪。CuK $\alpha$  管电压：35kV；管电流：35mA； $2\theta$  范围 10~90°。

(4) 扫描电镜分析。分析产物的微观形貌。采用日本日立公司 S-4800 高分辨场发射扫描电镜。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同温度下沉积产物的成分分析

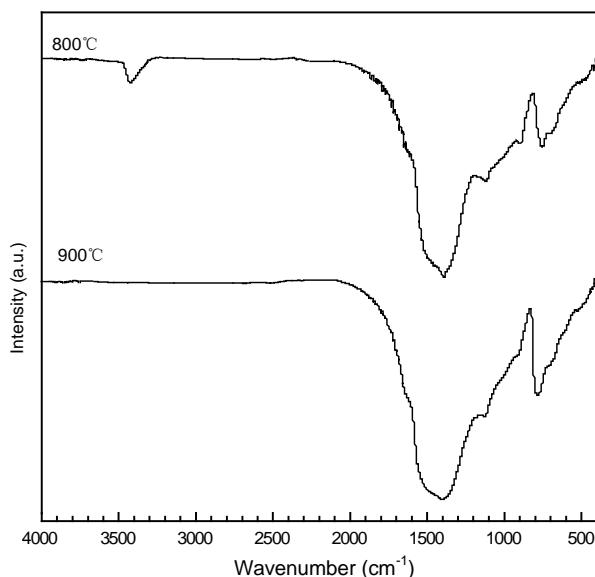
本实验分别在 800 °C 和 900 °C 的温度下沉积制得了粉体。分别对两种条件得到的粉体进行傅里叶红外光谱分析，结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出，在 800 °C 的产物中，已出现了明显的 h-BN 的特征吸收峰 1398  $cm^{-1}$  和 793  $cm^{-1}$ ，分别归属于 B-N 的面内伸缩振动 ( $A_{2u}$  横向声子模) 和 B-N-B 的面外弯曲振动 ( $E_{1u}$  横向声子模)。此外，在 3396  $cm^{-1}$  还有一个弱的吸收峰，归属于 N-H 键<sup>[17-18]</sup>。这说明，在 800 °C 时环硼氮烷分解不完全，产物中仍然含有微量的氢。而 900 °C 沉积的产物的 FTIR 谱图中只有 h-BN 的特征峰，未看到 B-H 键或 N-H 键。这说明 900 °C 沉积时，可以得到较纯净的 BN。

### 3.2 沉积产物的物相分析

对 900 °C 条件下制备的粉体及将其在惰性气氛下 1600 °C 晶化处理后所得的产物进行 X 射线衍射分析

(XRD)。如图 2 所示。在 900 °C 的产物中，出现了较为明显的 h-BN 的衍射峰 25.1°(002)、41.8°(100)。在 1600 °C 晶化处理后所得的产物中，只有 h-BN 的特征衍射峰，26.7°(002)、41.8°(100)、50.2°(102)、55.2°(004)、75.9°(110)、82.2°(112) 等，并没有出现其他的衍射峰<sup>[19]</sup>。这说明，900 °C 的产物为部分结晶的 h-BN，将其 1600 °C 晶化处理后，得到结晶良好的 h-BN 粉体。环硼氮烷的结构为硼氮相间的六元环，这是构成 h-BN 的基本结构单元，这有利于环硼氮烷向 h-BN 的转变。

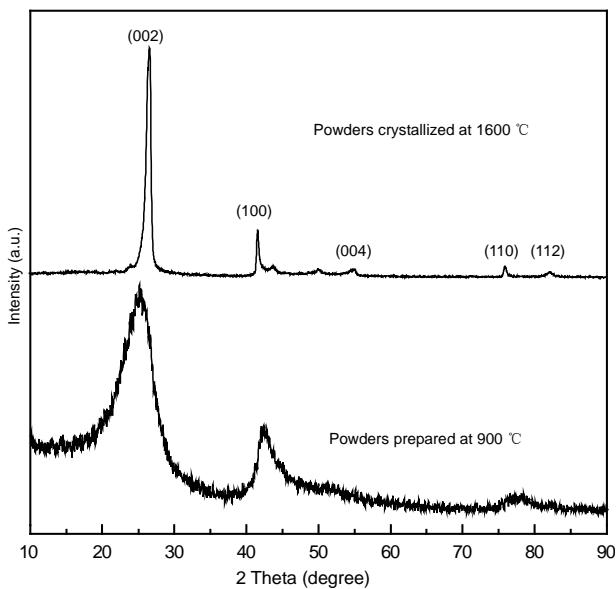


**Figure 1. Infrared spectrums of products prepared at 800 °C and 900 °C**

图 1.不同温度下产物的红外吸收光谱图

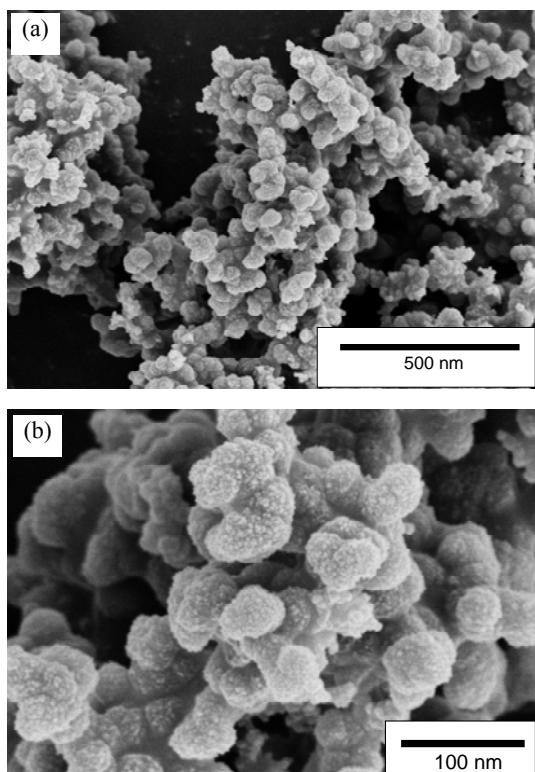
### 3.3 产物的形貌分析

沉积产物宏观上为均匀细腻的白色粉末，质地松软。对 900 °C 下沉积的 BN 粉末进行微观形貌观察，如图 3 所示。由图 3 可以看出，所制得 BN 粉体整体上呈疏松多孔状，粉体为比较规则的细小球形颗粒，尺寸均匀，颗粒大小约为 50 nm，但纳米粉体之间存在一定的团聚。将此球形颗粒进一步放大，进一步观察其微观结构。可以看到，此球形颗粒表面凹凸不平，是由许多更微小的球组成的，这对于提高粉体的比表面积具有重要意义。



**Figure 2. XRD patterns of BN powders prepared at 900 °C and that subsequently crystallized at 1600 °C**

**图1. 900 °C 制备的 BN 粉体及 1600 °C 晶化处理后产物的 X 射线衍射分析图**



**Figure 3. SEM photograph of BN powders**  
**图3. BN 粉体的 SEM 照片**

## 4 结 论

- (1) 以环硼氮烷为先驱体，采用化学气相沉积工艺，制得了BN纳米粉体。
- (2) 沉积温度为800 °C时，产物中含有少量的氢。沉积温度为900 °C时，可以得到较纯净的BN。
- (3) 900 °C的产物为部分结晶的BN，将其1600 °C晶化处理后可得到完全结晶的h-BN。
- (4) 900 °C的产物为粒度50~70 nm的纳米球形颗粒，此球形颗粒是由许多更微小的球组成的。

## References (参考文献)

- [1] Timuçin Uğurlu, Murat Turkoğlu. Hexagonal Boron Nitride as a Tablet Lubricant and a Comparison with Conventional Lubricants[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2008, 353(1): 45-51.
- [2] Jens Eichler, Christoph Lesniak. Boron Nitride (BN) and BN Composites for High-Temperature Applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(5): 1105-1109.
- [3] Dong Wang, Yong-sheng Li, Fei-lai Cheng, Li-tong Zhang, Yong-dong Xu. Nitride High Temperature Radome Material and Its Application Progress[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2008, (3): 70-73 (Ch).  
王东, 刘永胜, 成来飞, 张立同, 徐永东. 氮化物高温透波材料及其应用研究进展[J]. 航空制造技术, 2008, (3): 70-73.
- [4] Lei Ge, Jian Yang, Tai Qiu. Study Progress of Preparation Methods of Hexagonal Boron Nitride[J]. *Electronic Components and Materials*, 2008, 27(6): 22-29 (Ch).  
葛雷, 杨建, 丘泰. 六方氮化硼的制备方法研究进展[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(6): 22-29.
- [5] Yan-ping Lu. Applications of Chemical Vapor Deposited h-BN Ceramic[J]. *Vacuum Electronics*, 2005, (5): 4-8 (Ch).  
鲁燕萍. 气相沉积 h-BN 陶瓷的应用[J]. 真空电子技术, 2005, 5): 4-8.
- [6] Zhi-gang Shen, Jian-feng Chen, Run-jing Liu, Hai-kui Zou. The Present Status and Prospect Of Inorganic Nano-Sized Powder Preparation and Synthesis Technologies[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2002, 34(3): 18-21 (Ch).  
沈志刚, 陈建峰, 刘润静, 邹海魁. 无机纳米粉体制造技术的现状及展望[J]. 无机盐工业, 2002, 34(3): 18-21.
- [7] Hai-yan Gao, Shun-hua Cao. Progress in Manufacture Techniques Of Nanopowder[J]. *Cemented Carbide*, 2005, (5): 4-8 (Ch).  
高海燕, 曹顺华. 纳米粉制备方法进展[J]. 硬质合金, 2002, 19(2): 96-99.
- [8] Jie Duan, Rongshu Xue, Yafei Xu, Chen Sun. Preparation of boron nitride flakes by a simple powder reaction[J]. *Journal Of The American Ceramic Society*, 2008, 91(7): 2419-2421.
- [9] Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, Charles J. O'Connor. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(9): 3893-3946.
- [10] Lian Gao, Jingguo Li. Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder[J]. *Journal Of The American Ceramic Society*, 2003, 86(11): 1982-1984.
- [11] Luyang Chen, Yunle Gu, Zhefeng Li, Yitai Qian, Zeheng Yang, Jianhua Ma. Low-Temperature Synthesis and Benzene-Thermal Growth of Nanocrystalline Boron Nitride[J]. *Journal Of Crystal Growth*, 2005, 58(3): 3634-3636.
- [12] Li Hou, Faming Gao, Guifang Sun, Huiyang Gou, Min Tian. Synthesis of High-Purity Boron Nitride Nanocrystal at Low Temperatures[J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7(3): 535-540.
- [13] Jianyu Y. Huang, Hidehiro Yasuda, Hirotaro Mori. HRTEM and

- EELS Studies on the Amorphization of Hexagonal Boron Nitride Induced by Ball Milling [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(2): 403-409.
- [14] Yu Cheng, Xiaowei Yin, Yongsheng Liu, Siwei Li, Laifei Cheng, Litong Zhang. BN Coatings Prepared by Low Pressure Chemical Vapor Deposition Using Boron Trichloride - Ammonia - Hydrogen - Argon Mixture Gases [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 222(1): 166-175.
- [15] Ching-Yuan Su, Wen-Yi Chu, Zhen-Yu Juang, Ko-Feng Chen, Bing-Ming Cheng, Fu-Rong Chen, Keh-Chyang Leou, Chuen-Horng Tsai. Large-Scale Synthesis of Boron Nitride Nanotubes with Iron-Supported Catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(33): 14732-14738.
- [16] Jun-sheng Li, Chang-rui Zhang, Bin Li, Feng Cao, Si-qing Wang. An Improved Synthesis of Borazine with Aluminum Chloride as Catalyst[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 2010(12): 1763-1766.
- [17] Bin Li, Chang-rui Zhang, Feng Cao, Si-qing Wang, Ying-bin Cao, Jian Feng, Bang Chen. Fabrication of high density three-dimensional carbon fibre reinforced nitride composites by precursor infiltration and pyrolysis [J]. *Advances In Applied Ceramics*, 2008, 107(1): 1-3.
- [18] Bin Li, Chang-rui Zhang, Feng Cao, Si-qing Wang, Yong-gang Jiang. Ceramization Of Hybrid Polyborosilazanes [J]. *Journal Of Inorganic Materials*, 2008, 23(2): 229-232 (Ch). 李斌, 张长瑞, 曹峰, 王思青, 姜勇刚. 混杂聚硼硅氮烷的陶瓷化过程研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(2): 229-232.
- [19] Jiabiao Lian, Tongil Kim, Xiaodi Liu, Jianmin Ma, Wenjun Zheng. Ionothermal Synthesis of Turbostratic Boron Nitride Nanoflakes at Low Temperature[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(21): 9135-9140.