

## 低维氮化硼纳米材料

李秀玲, 武晓君

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 安徽合肥 230026)

**摘要:**低维碳纳米材料的广泛研究, 引起了人们对于纳米尺度范围内不同维度的同素异形体材料的极大关注. 氮化硼纳米材料具有与碳纳米材料类似的结构, 但具有完全不同的性质. 不同于金属性和半导体性的碳纳米管, 氮化硼纳米管是一种电绝缘体, 其带隙不依赖于管子的几何构型, 它具有高的热传导率、优异的化学稳定性和良好的机械性能. 二维的氮化硼纳米薄膜具有同样的优点. 这些独特的性能使得氮化硼纳米管和纳米薄膜在各种潜在的领域, 如光电子器件、功能复合材料、储氢, 催化等, 具有重要的应用前景. 本文概述了我们在低维氮化硼纳米管、二维氮化硼纳米薄膜方面的一些理论研究, 包括氮化硼纳米管与单层材料的结构、缺陷、化学修饰、气体吸附以及三维氮化硼纳米超结构.

**关键词:**氮化硼; 氮化硼纳米管; 氮化硼纳米薄膜; 氮化硼纳米条带; 储氢; 多孔材料

**中图分类号:** O64      **文献标识码:** A      doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2014.05.005

**引用格式:** Li Xiuling, Wu Xiaojun. Low-dimensional boron nitride nanomaterials[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2014, 44(5):389-402.

李秀玲, 武晓君. 低维氮化硼纳米材料[J]. 中国科学技术大学学报, 2014, 44(5):389-402.

## Low-dimensional boron nitride nanomaterials

LI Xiuling, WU Xiaojun

(School of Chemistry and Materials Science, CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Hefei National Laboratory of Physical Science at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Extensive studies of low-dimensional carbon nanomaterials have attracted tremendous attention to the allotropes of other elements. Boron nitride nanomaterials are structurally analogous to carbon nanomaterials, but possess quite different properties. Unlike metallic or semiconducting carbon nanotubes (CNTs), the boron nitride nanotubes (BNNTs) are electrical insulators, basically independent of their diameters and chirality. BNNTs possess high thermal conductivity, excellent mechanical properties, and high chemical stability. The same advantages are applicable to two-dimensional monolayer

**收稿日期:** 2014-05-12; **修回日期:** 2014-05-22

**基金项目:** 国家自然科学基金(51172223), 中央高校基本科研业务费专项资金(WK2060140014, WK2060190025), 中国科学院“百人计划”和国家“青年拔尖人才计划”资助.

**作者简介:** 李秀玲, 女, 1989年生, 博士生. 研究方向: 低维功能材料电子结构计算. E-mail: lxlv@mail.ustc.edu.cn

**通讯作者:** 武晓君, 男, 1979年生, 中国科学技术大学材料科学与工程系、合肥微尺度物质科学国家实验室、中国科学院能量转换材料重点实验室教授, 入选中国科学院“百人计划”和国家首批“青年拔尖人才支持计划”. 多年来一直致力于低维纳米功能材料的理论计算与模拟, 基于多尺度方法模拟研究材料的结构与物性, 设计新型功能材料. 已在 J Am Chem Soc, Nano Lett, Angew Chem Int Ed, ACS Nano 等学术期刊上发表论文 60 余篇. E-mail: xjwu@ustc.edu.cn



boron nitride sheets. These unique properties make BNNTs and BN sheets promising nanomaterials in many potential fields, such as optoelectronic nanodevices, functional composites, hydrogen storage, and catalyze. This paper reviewed our theoretical studies on the BNNTs and BN sheets, including their electronic properties, chemical modification, defects, hydrogen storage and boron nitride super-architecture.

**Key words:** boron nitride nanotube; nanosheet; nanoribbon; hydrogen storage; porous materials

## 0 引言

近年来,低维纳米材料由于其中一个维度的尺寸在纳米量级,量子效应起到显著的作用,往往表现出独特的结构与性质,在许多领域具有传统体材料所无法比拟的优势.自从 1991 年碳纳米管被发现以来,纳米管材料以其独特的结构和电子性质引起了物理学家、化学家和材料学家的关注.碳纳米管的发现与随后石墨烯的广泛研究,引起了人们对于蜂窝状构型的低维纳米材料的极大关注.

硼和氮是周期表中紧靠碳的两种元素,在性质上与碳有许多共同的地方.六角型氮化硼在结构上类似于石墨.单层氮化硼材料具有二维蜂窝状构型,也被誉为“白石墨烯”.氮化硼的纳米管则视为由层状的氮化硼薄膜卷曲而成,在结构上类似于碳纳米管,只是所有的碳原子由硼原子和氮原子替代.然而相较于碳的纳米材料,氮化硼的纳米系统具有明显的差异和优势.它们属于电绝缘体,具有较大的能隙(大约 5~6 eV)<sup>[1-2]</sup>,优异的热、化学稳定性<sup>[3-4]</sup>,并且依然保持高的热导率和良好的机械性能.这些独特的性能使氮化硼低维纳米材料在各种潜在的领域,如光电子器件、功能复合材料、储氢、催化等,具有重要的应用前景与优势.通过缺陷、掺杂、化学修饰等多种物理化学手段调控氮化硼纳米材料的化学特性与物理特性,进一步设计氮化硼新型纳米结构,是其基础应用研究中的重要内容.

计算方法的发展与计算机能力的提高使得基于第一性原理的材料电子结构的计算成为可能.通过理论计算预测氮化硼纳米材料的结构与电子特性成为氮化硼纳米材料研究的一个重要方向.这些计算研究可以解释实验结果、预测新的特性、提供实验尚且无法实现的过程,从而进一步促进实验的进展.本文将综述我们在氮化硼纳米管与纳米单层材料方面的一些理论研究,包括氮化硼纳米管与单层材料的结构、缺陷、化学修饰、气体吸附以及三维氮化硼纳米超结构.

## 1 一维氮化硼纳米管材料

继碳纳米管之后,Rubio 等<sup>[1]</sup>预言了氮化硼也存在管状结构.1995 年 Zettl 小组<sup>[5]</sup>用填充氮化硼的钨电极与冷却的铜电极放电,第一次在实验上成功合成了多壁的氮化硼纳米管.制备的氮化硼纳米管的内层管径约 1~3 nm,长度约为 200 nm.1996 年,Loiseau 等<sup>[6]</sup>改进了实验方法,在氮气氛围利用 HfB<sub>2</sub> 做电极放电得到层数很少的氮化硼纳米管,包括单壁与多壁氮化硼纳米管.氮化硼纳米管在许多方面类似于碳纳米管.实验上获得的氮化硼纳米管的杨氏模量为 1.22±0.24 TPa<sup>[7]</sup>,接近碳纳米管的杨氏模量(约 1.3 TPa).其热传导率也接近碳纳米管的热传导率<sup>[8]</sup>.但是,不同于碳纳米管的金属性和半导体性,氮化硼纳米管是一个宽带隙的半导体,能隙大约有 5.5 eV<sup>[9]</sup>,且与管子的直径和手性无关.实验上和理论上对锯齿型氮化硼纳米管的研究较多<sup>[10-14]</sup>.虽然氮化硼纳米管是宽带隙的半导体,但它仍然可以观测到巨 Stark 效应<sup>[7]</sup>和场效应<sup>[15]</sup>.此外,氮化硼纳米管不易被氧化<sup>[16]</sup>.有报道提出,氮化硼纳米管还是一种很好的储氢材料<sup>[17-18]</sup>.所有这些特性都让氮化硼纳米管在未来的实际应用中表现出潜在的应用价值.

### 1.1 氮化硼纳米管的结构与电子性质

一维氮化硼纳米管可以看成由氮化硼薄膜卷曲而成,通常具有螺旋构型,即所谓的手性.氮化硼纳米管既可以是非手性的,也可以是手性的.非手性纳米管的镜像与管子源端一致.锯齿型和扶手椅型的纳米管都属于非手性的管子.横截面的类型决定了管子是锯齿型还是扶手椅型.然而,手性管子的镜像不是简单的管子源端的叠置,而与管子具体的螺旋对称性有关.纳米管的手征特性和直径可以由手性向量  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$  ( $n, m$ ) 表示<sup>[19]</sup>.  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  是单层氮化硼薄膜的原胞基矢,如图 1(a)所示.图 1(b)~(d)所示是  $\mathbf{C}_h$  分别为 (6, 6) (12, 0) 和 (10, 5) 的单壁硼氮纳米管.管子的直径定义为

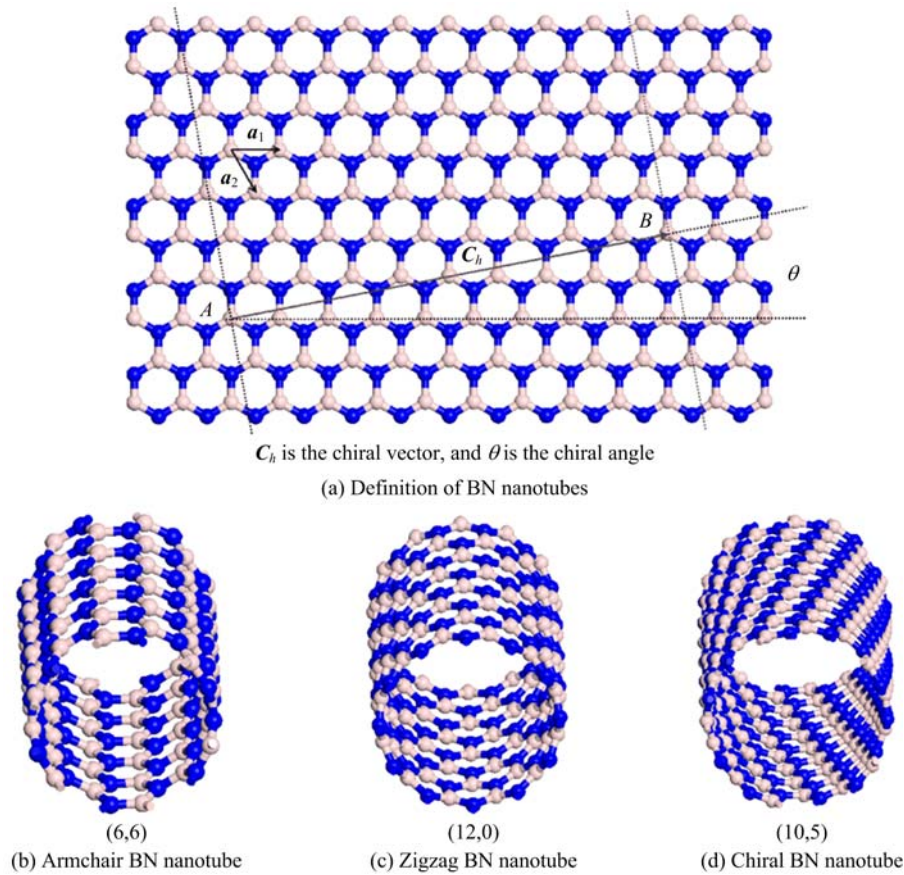


图 1 氮化硼纳米管的命名法以及几种不同类型的氮化硼纳米管  
Fig. 1 Definition of nanotubes and several different types of BN nanotubes

$$d = \frac{C_1}{\pi} = a \frac{\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi}$$

$a$  是平面内硼氮键的长度, 及旋角  $\theta$  定义为

$$\cos \theta = \frac{C_h \cdot a_1}{|C_h| |a_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$

可以唯一地表示管子的手性。

在结构上, 氮化硼纳米管不同于碳纳米管的一个特点是其在制备过程中具有结构趋向性。传统碳纳米管在制备过程中往往是获得不同手性的碳纳米管, 包括锯齿型与扶手椅型等。但是, 氮化硼纳米管更倾向于形成锯齿型纳米管, 而不是扶手椅型纳米管。理论计算表明, 虽然从张力能(张力能定义为纳米管的能量与片状结构的能量差)角度来看, 张力能的大小与氮化硼纳米管的手性没有关系, 但是对应扶手椅型的氮化硼纳米管的氮化硼纳米带的能量比相应宽度形成扶手椅型的氮化硼纳米带的能量要小。如果考虑氮化硼纳米管可以由氮化硼纳米带卷曲而成, 而张力能与手性无关, 则氮化硼纳米管在形成过程中应该倾向于锯齿型结构<sup>[14]</sup>。

不同于碳纳米管中  $sp^2$  杂化碳原子之间的共价键, 氮化硼纳米管中 B—N 共价键具有一定的离子键特性。这种成键特征使得氮化硼纳米管具有与碳纳米管截然不同的电子结构特征。早期理论工作利用紧束缚近似的方法研究氮化硼纳米管的电子结构, 证明氮化硼纳米管是直接带隙或者间接带隙的半导体。以(10, 0)锯齿型和(10, 10)扶手椅型单壁氮化硼纳米管为例, 局域密度泛函理论计算显示(10, 0)的管子为直接带隙半导体, 而(10, 10)的管子为间接带隙半导体, 而它们的能隙都为 4 eV 左右, 略小于实验值。这种误差主要源于传统密度泛函理论方法对半导体未占据态描述不够准确。随着氮化硼纳米管管径的减少, 锯齿型氮化硼纳米管的能隙很快减少, 而扶手椅型氮化硼纳米管的能隙基本保持不变<sup>[14]</sup>。这种均一的半导体特性使得氮化硼纳米管在电子器件领域的应用中更具有优势。

进一步地, 通过物理或者化学手段对氮化硼纳米管的电子结构与能隙进行调控, 可以扩展其在电子器件、光学器件等领域的应用。目前, 实验和理论



在这一方面取得许多进展,如通过加电场<sup>[20-26]</sup>、加应力<sup>[27-28]</sup>、掺杂<sup>[29-33]</sup>、缺陷<sup>[34-36]</sup>或者表面修饰<sup>[37-39]</sup>等方法,来调制氮化硼纳米管的电子结构.例如,(12,12)扶手椅型氮化硼单壁纳米管在 $0.2\text{ V}/\text{\AA}$ 的电场下,能隙可由 $4.5\text{ eV}$ 降到约 $2.5\text{ eV}$ <sup>[20]</sup>;通过氟化氮化硼纳米管,可以在氮化硼纳米管的宽能隙中引入一个非占据的局域态,从而减小了氮化硼纳米管的带隙<sup>[40]</sup>.

## 1.2 氮化硼纳米管表面的氢吸附

氢气被认为是未来最重要的清洁能源载体.但是氢气的存储却是实际应用中面临的一个关键问题.理想的储氢材料应该具有高的储氢量,并且在温和的条件下可快速、可逆地吸附和脱附氢.碳纳米管具有较大的比表面积、较轻的质量,以及较强的吸附氢气的的能力,被认为是一种具有潜在应用价值的储氢材料.然而,由于碳纳米管的电子性质敏感地依赖于管子的类型,因此不同实验所给出的单壁碳纳米管的储氢能力往往相互矛盾<sup>[41]</sup>.氮化硼纳米管是一个宽带隙的半导体材料,其电子性质与纳米管的结构无关,较为均一.氮化硼纳米管也具有高的比表面积,良好的热、化学稳定性,因此也可能是一种潜在

的储氢材料.实验方面, Ma 等<sup>[42]</sup>最早测量了氮化硼纳米管的储氢能力.他们发现多壁的和竹节状的氮化硼纳米管在约 $10\text{ MPa}$ 压强和室温的条件下,储氢能力达到 $2.6\%$ (质量分数),其中 $70\%$ 的氢属于化学吸附.对于坍塌形变的管子,同样条件下,储氢量可达 $4.2\%$ (质量分数)<sup>[18]</sup>.理论上,氮化硼纳米管储氢行为的研究主要关注氢与氮化硼纳米管表面之间的相互作用,以及如何提高氮化硼纳米管材料的储氢能力.

最早被关注的问题是单个氢原子在氮化硼纳米管的吸附行为.计算表明,氢原子在氮化硼纳米管表面的吸附具有位置选择性<sup>[43]</sup>.如图 2(a)~(c)所示,单个氢原子更倾向于化学吸附在氮化硼纳米管表面硼原子的正上方,形成 B—H 共价化学键.基于密度泛函理论广义梯度近似方法,单个氢原子的吸附能大约是 $0.32\text{ eV}$ .单个氢原子吸附在纳米管表面氮原子上是一个吸热过程,而且这一过程需要克服大约 $0.7\text{ eV}$ 的能垒.当单个氢原子吸附在表面时,氮化硼纳米管表面的硼或者氮原子会被氢原子拉出表面,发生 $sp^2$ 到 $sp^3$ 杂化的转变.这种吸附选择性可以由前线化学轨道解释,而氮化硼纳米管的前线化

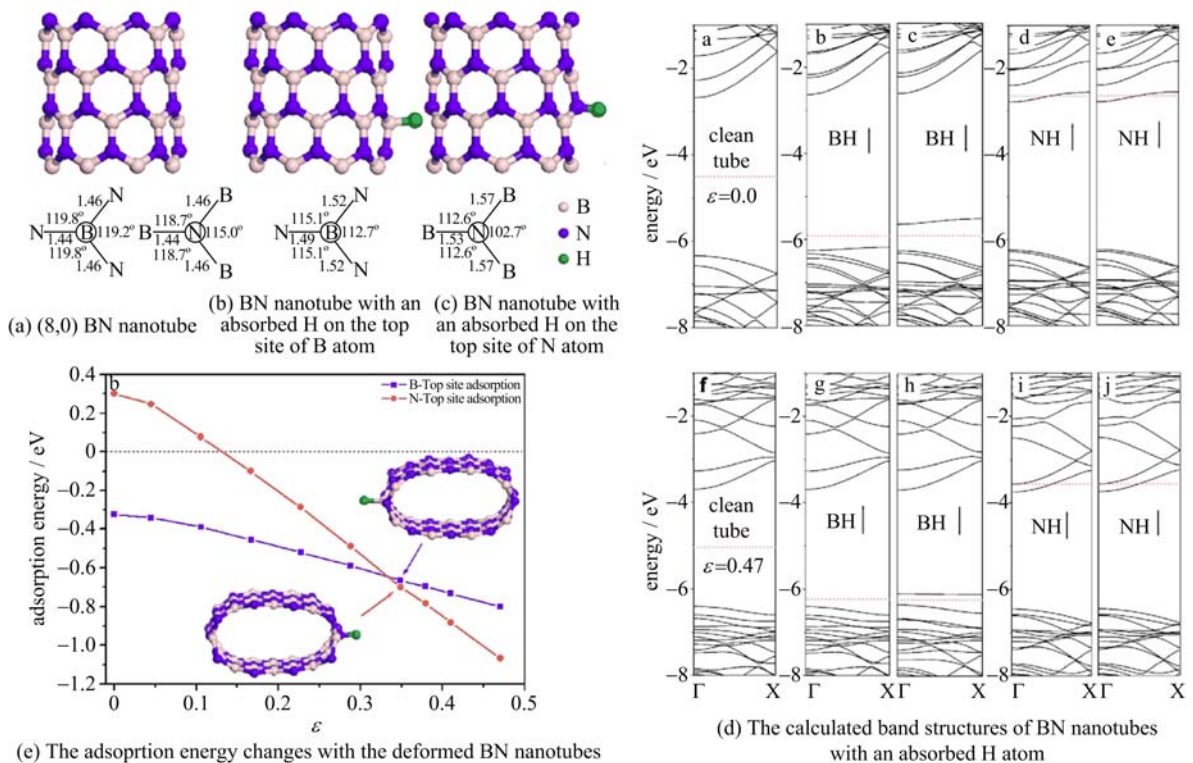


图 2 单个氢原子在氮化硼纳米管上的吸附构型、能带结构,以及吸附能的随着管子径向形变的关系

Fig. 2 The optimized geometries, the calculated band structures, and the adsorption energy of BN nanotubes with an absorbed H atom

学轨道主要由硼原子贡献。

有趣的是,这种选择性吸附可以对氮化硼纳米管的电子结构进行有效调控<sup>[43]</sup>。如图 2(d)所示,由于 B—N 键的离子型,氮化硼纳米管中的氮原子显现阴离子特征,而硼原子显现阳离子特征。当氢原子与氮成键时,会在阳离子型的硼原子上形成一个由硼原子的 p 轨道贡献的悬挂键。这个悬挂键将在氮化硼纳米管能隙中靠近导带处引入一个杂质态。相反地,当氢原子与硼原子成键时,也会在阴离子型的氮原子上产生一个由氮原子的 p 轨道贡献的悬挂键,从而在能隙中靠近价带处引入一个杂质态。

进一步的研究发现,氮化硼纳米管的径向形变会引起其电子性质发生连续、可逆地变化,进而影响氢原子在氮化硼纳米管表面的吸附位置与吸附能。这里,我们用  $\epsilon = (R_0 - b) / R_0$  定义管子径向形变量。图 2(e)显示氢原子的吸附能和管子径向形变的关系。可以看出,当  $\epsilon > 0.33$  时,氢原子更倾向于吸附在氮原子顶端,这个时候管子承受的压力大约为 10 GPa。此外,通过在氮化硼纳米管表面引入缺陷,同样可以改变氮化硼纳米管的电子结构和局域化学活性。氮化硼纳米管表面存在多种可能的点缺陷,如反

位缺陷、空位缺陷、Stone-Waals 缺陷等。理论计算表明,这些缺陷都会在氮化硼纳米管的能隙中引入杂质态。缺陷导致氮化硼纳米管表面局域电荷密度的变化将提高氢原子在该区域的吸附能力。

随着氢原子数目的增加,氢原子在氮化硼纳米管表面以一定的方式排列。比如,当第 1 个氢原子吸附在氮化硼纳米管表面的硼原子位后,第 2 个氢原子将倾向于吸附在相邻的氮原子上,而不是其他硼原子上。基于这种模式,理论工作总结了多个氢原子在(8,0)锯齿型氮化硼纳米管表面的吸附行为:①氢原子倾向于吸附在相邻的硼原子与氮原子上,并且沿着纳米管的管轴方向形成扶手椅式的氢原子链;②当考虑氢原子数目是偶数时,能量最优的吸附结构是吸附氢的硼与氮原子数目相等;③当吸附的氢原子数是奇数时,能量最优的吸附构型中吸附氢的硼原子数目比氮原子数目多 1<sup>[44]</sup>。基于这个规律,当氢原子的覆盖度达到 50% 时,氢原子以“pairs of lines”模式吸附在氮化硼纳米管表面,储氢量达到 4 wt%,如图 3(a)所示。可惜的是,氢原子的平均吸附能仍小于氢分子的平均键能,这表明从氢气出发获得氢原子吸附的氮化硼纳米管仍然是一个吸热过

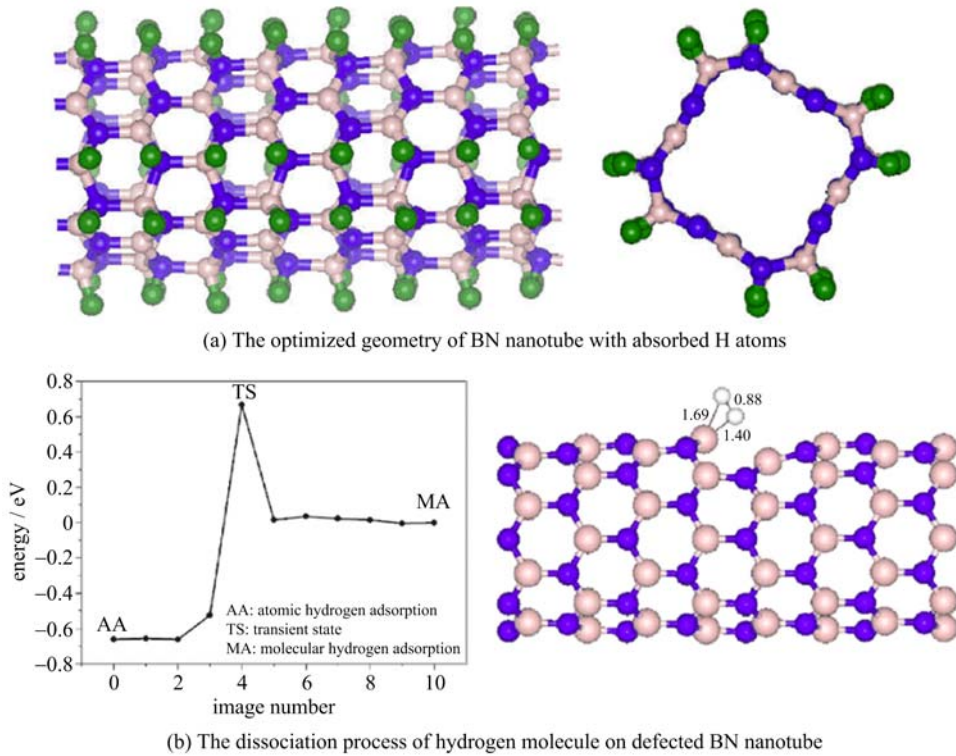


图 3 多个 H 原子在 BN 纳米管表面的吸附构型,以及氢分子在缺陷 BN 纳米管表面的解离  
 Fig. 3 The optimized geometry of BN nanotube with absorbed H atoms, and the dissociation process of hydrogen molecule on defected BN nanotube

程. 另一方面, 为了实现氢原子在氮化硼纳米管表面吸附, 需要考虑氢气分子在其表面的吸附解离过程. 理论计算表明, 氢气分子在理想的氮化硼纳米管表面的解离势垒高达 2.0 eV, 几乎无法实现. 而我们的理论工作表明, 氢气分子在存在点缺陷的氮化硼纳米管表面解离是一个放热过程, 同时解离势垒降低到 0.67 eV, 显示氢气分子在氮化硼纳米管的解离吸附可能通过表面缺陷实现, 如图 3(b) 所示<sup>[45]</sup>.

在实际的应用中, 为了较易实现氢原子和载体材料之间的吸附和脱附过程, 它们之间的键能最好在 0.2~0.3 eV<sup>[46]</sup>. 然而氢原子在氮化硼纳米管表面是化学吸附, 不利于氢的释放. 一个解决的办法是氮化硼纳米管材料的储氢是通过氢分子吸附实现的. 然而, 理论计算表明, 氢分子在氮化硼纳米管材料表面的吸附属于物理吸附, 吸附能太低. 为了增强氢分子在氮化硼纳米管表面的吸附能, 我们考虑用铂修饰的氮化硼纳米管作为储氢材料<sup>[47]</sup>. 铂原子的修饰实现了氢气分子在氮化硼纳米管材料表面的化学吸附, 平均键能约 0.36 eV. 但是, 铂掺杂的引入降低了能量密度. 另一方面, 铂原子在氮化硼纳米管表面可能聚集成团簇, 进一步降低材料的储氢能力. 总体来看, 基于氮化硼纳米管材料的储氢研究距离实际应用尚有一段距离.

### 1.3 氮化硼纳米管的化学修饰

纳米管的化学修饰是提高纳米管的溶解性, 制备纳米管化学衍生物的一个重要手段. 实验方面, 一些化学官能团, 如 PEG、氨基分子、PmPV、 $C_{10}H_7COCl$  等, 可以通过共价或者非共价方式修饰氮化硼纳米管<sup>[48-50]</sup>. 紫外吸收光谱显示, 氮化硼纳米管的 HOMO-LUMO 能隙宽度可以通过化学修饰调控. 理论方面, 氮化硼纳米管化学修饰的研究主要关注化学官能团修饰氮化硼纳米管的结构与电子性质.

在共价化学修饰方面, 早期的理论工作是基于密度泛函理论研究氨基化合物修饰的氮化硼纳米管, 包括  $NH_3$ ,  $NH_2CH_3$ ,  $NH_2CH_2COOH$ ,  $NH_2CH_2OCH_3$ , 和  $NH_2COOH$ <sup>[51]</sup>. 研究表明,  $NH_3$  分子通过与纳米管表面的硼原子形成 B—N 键化学吸附在氮化硼纳米管表面. 通过对反应路径的模拟, 可以看出  $NH_3$  吸附在氮化硼纳米管表面是一个放热过程, 仅需要克服一个很小的能垒. 同时,  $NH_3$  从氮化硼纳米管表面脱附需要克服一个 0.42 eV 的反应能垒. 因此, 通过  $NH_3$  化学吸附, 可以实现氮化硼纳米管的化学提纯. 从反应机理上看,  $NH_3$  分子吸

附在氮化硼纳米管表面是一个电荷转移机制, 电荷从  $NH_3$  分子转移到氮化硼纳米管表面形成 B—N 化学键. 因此, 氨基分子与氮化硼纳米管表面的化学键的强弱依赖于氨基分子的电负性. 计算表明,  $NH_3$  和  $NH_2CH_2$  具有最大的化学吸附能, 而  $NH_2COOH$  则有最小的化学吸附能. 这也反映在形成的 B—N 键长以及电荷转移量.  $NH_3$  和  $NH_2CH_2$  的吸附对应着最大的电荷转移量和最小的 B—N 键长, 而  $NH_2COOH$  则相反. 图 4(a) 给出了不同氨基化合物修饰的氮化硼纳米管的结构信息.

尽管这些物质化学吸附在氮化硼纳米管表面, 但它们对氮化硼纳米管的电子结构的影响微弱. 所有氨基修饰的氮化硼纳米管都是宽带隙半导体, 其能隙宽度与理想的氮化硼纳米管类似, 如图 4(b) 所示. 不同于理想氮化硼纳米管的能带结构, 当氨基官能团中还有氧原子时, 会在氮化硼纳米管的能隙中产生杂质态, 杂质态的位置靠近氮化硼纳米管的价带边或导带边, 因此可能可以提高氮化硼纳米管的化学反应活性. 更多的工作显示, 如果选择合适的化学官能团, 如  $C_{10}H_7CO$  等, 将有效地改变氮化硼纳米管的能隙宽度, 通过改变化学官能团的极性实现氮化硼纳米管的 p 型或者 n 型掺杂.

不同于共价化学修饰, 非共价化学修饰是化学官能团与纳米管通过弱相互作用结合在一起, 这对于研究氮化硼纳米管在生物医学等领域的应用具有重要的意义. 以苯环与杂环芳香化合物(咪唑、吡咯、噻吩、吡啶等)修饰的氮化硼纳米管为例, 理论计算表明, 这些分子与氮化硼纳米管之间的相互作用是弱相互作用, 属于非共价化学修饰<sup>[52]</sup>. 图 5 显示的是吡咯分子吸附在(8,0)氮化硼纳米管表面的结构与电子能带结构. 从结构上来看, 这些芳香分子倾向于环中心吸附在氮原子的顶位形成堆积模式. 由于氮化硼纳米管中硼与氮原子形成极性共价键, 芳香化合物在氮化硼纳米管表面的吸附作用依赖于分子的极性. 例如, 具有较大极性的芳香分子在氮化硼纳米管表面的吸附能更大. 从电子结构上来看, 吸附分子不会引起氮化硼纳米管本身电子结构的变化, 但是往往会在氮化硼纳米管能隙中引入一个完全由杂环分子贡献的杂质态, 减少整个体系的能隙宽度.

## 2 二维氮化硼单原子层材料

近年来, 随着石墨烯材料的发现, 二维单原子层材料得到人们广泛的关注. 从结构上看, 二维单原子



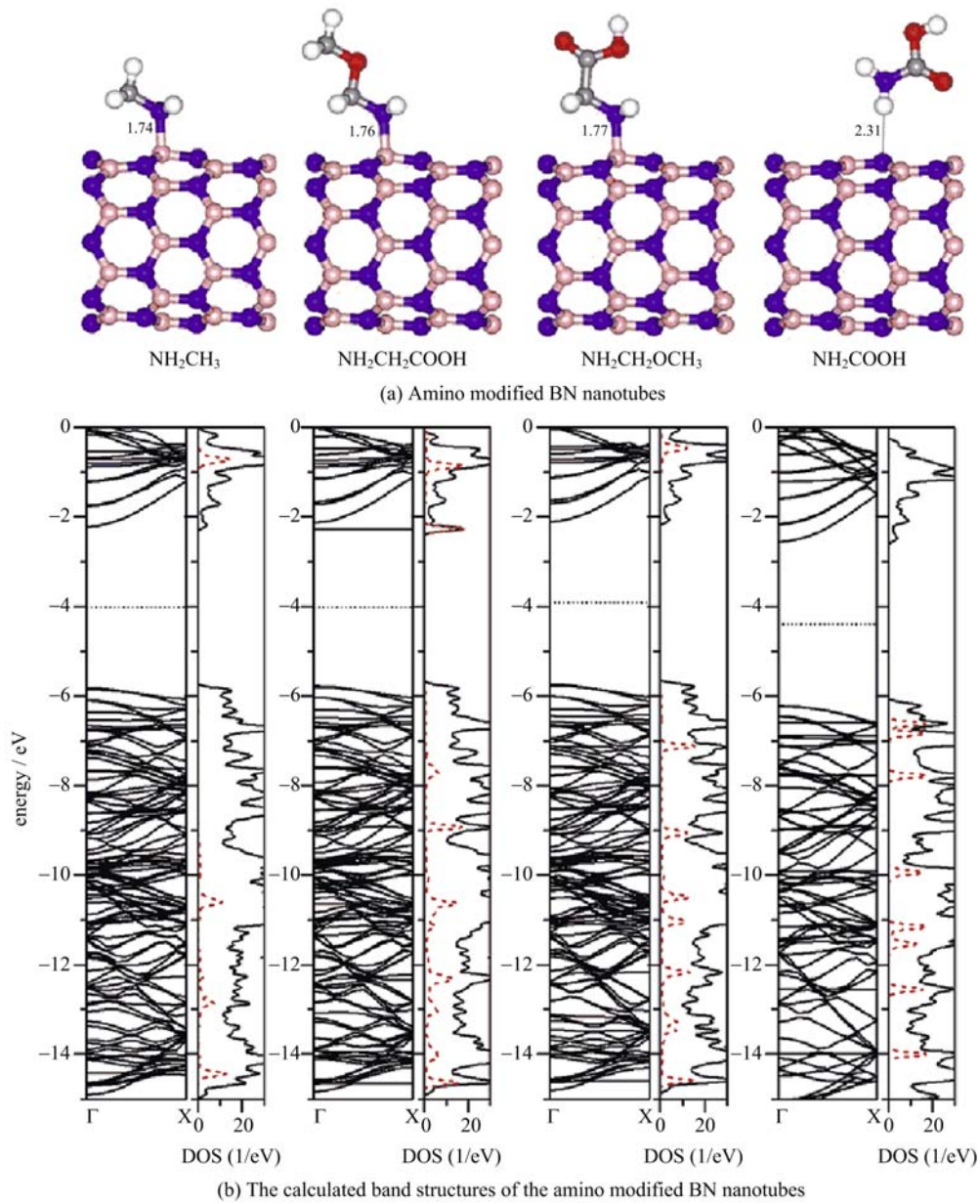


图 4 氨基修饰的 BN 纳米管以及能带结构

Fig. 4 Amino modified BN nanotubes and the calculated band structures

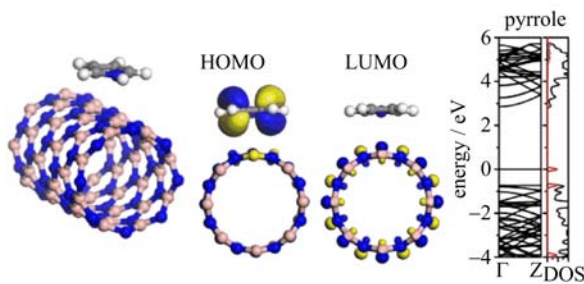


图 5 吡咯分子吸附在(8,0)氮化硼纳米管表面的结构与电子能带结构

Fig. 5 A (8,0) BN nanotube with a pyrrole adsorbed on the surface and the calculated band structure

层材料可以看做从层状体材料中剥离出的单层材料,或者剖开一个单壁纳米管材料. 例如,从层状石墨材料中剥离一个单原子层可以获得石墨烯,而单壁碳纳米管可以看做是由石墨烯卷曲而成的.

六角型氮化硼材料具有类似于石墨的层状结构,其单原子层材料与石墨烯具有完全相同的晶格结构与参数. 它们的不同之处在于,石墨烯是一个零带隙半导体,而氮化硼单原子层材料是一个宽带隙半导体材料,其能隙宽度大约为 6 eV. 氮化硼单原子层材料可以通过分解环硼氮烷来制备,或者通过超声破碎法处理六方氮化硼得到<sup>[53-54]</sup>. 其热、化学

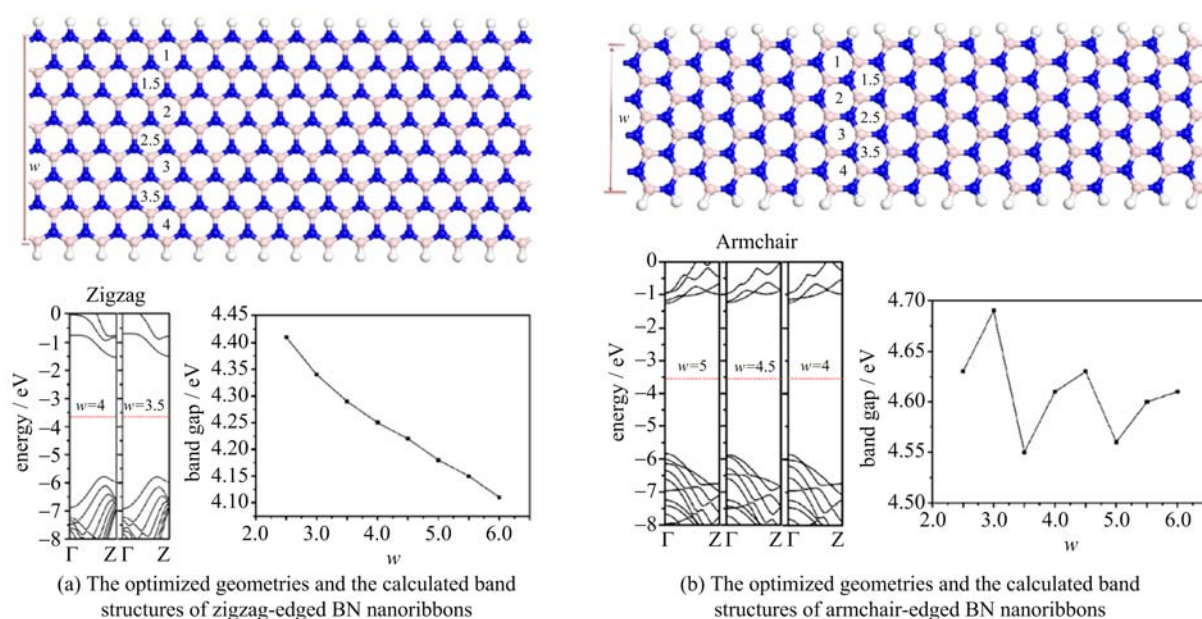


图 6 锯齿型、扶手椅型氮化硼纳米条带的几何结构和能带图

Fig. 6 The optimized geometries and the calculated band structures of zigzag and armchair BN nanoribbons

性质稳定. 氮化硼单原子层的弯曲模量依赖于薄膜的厚度, 具有良好的机械性能. 这些优异的性能使得氮化硼单原子层材料在光电子器件等领域具有优势. 理论上, 如何调控其电子性质是二维氮化硼单原子层材料研究的重要内容. 在本节中, 我们将介绍氮化硼单原子层材料的一些理论研究, 包括纳米条带与线缺陷.

### 2.1 氮化硼纳米条带

将二维的氮化硼单原子层剪切成一维的纳米条带, 由于边界态的出现, 氮化硼纳米条带将会展现出丰富的电、磁学性质. 以锯齿型边界的氮化硼纳米条带为例. 理论研究<sup>[55-56]</sup>表明, 当氮化硼纳米条带的边界没有氢饱和时, 以氮原子为终端的边界倾向于铁磁性耦合方式, 以硼原子为终端的边界倾向于反铁磁性耦合; 当氮化硼纳米条带的边界都被氢原子饱和, 体系则保持抗磁性. 通过第一性原理计算还证明了, 氢饱和的锯齿型氮化硼纳米条带属于间接带隙半导体, 能隙大于 4.0 eV, 且随着带宽增加, 能隙单调降低, 如图 6 所示. 不同的是, 氢饱和的扶手椅型氮化硼纳米条带属于直接带隙半导体, 能隙大于 4.5 eV, 随着带宽的增加, 能隙周期性振荡减小, 如图 6 所示.

进一步地, 通过不同的化学官能团对氮化硼纳米条带的边界进行化学修饰, 可以有效调节氮化硼纳米条带的电子结构. 利用—F, —Cl, —OH, —NO<sub>2</sub> 4 种官能团修饰氮化硼纳米条带的边界, 可

以有效地调控纳米条带的能隙宽度<sup>[56]</sup>.

### 2.2 氮化硼单原子层材料中的扩展线缺陷

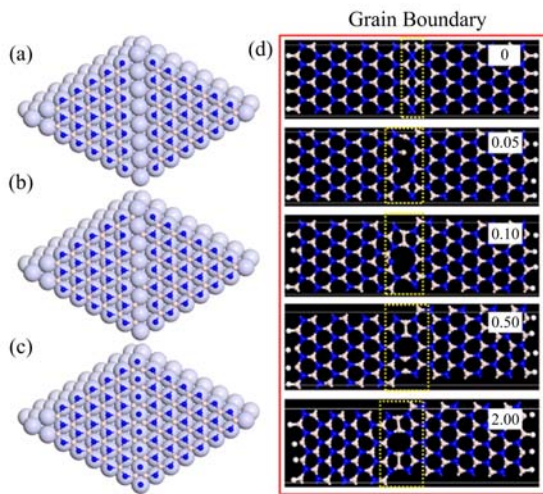
除了将二维材料裁剪成一维纳米条带, 在氮化硼单原子层材料中引入缺陷也是调控其电子性质的有效手段. 缺陷是晶体材料的生长和制备过程中难以避免的. 缺陷对材料的性质有非常重要的影响, 尤其是纳米材料. 传统材料中的缺陷, 如空位缺陷与 Stone-Waals 缺陷等, 往往是局域缺陷.

2003 年, Auwärter 等<sup>[57]</sup>发现在 Ni (111) 表面单层氮化硼材料的生长会产生不同取向的畴结构, 这主要是由于硼原子吸附在 Ni(111) 表面不同的空位所导致的, 如图 7(a) 所示. 第一性原理分子动力学模拟显示, 如果在不同单层氮化硼畴之间的空隙处填入硼或者氮原子, 将会在单层氮化硼材料中引入由五元环与八元环依次排列的 5-8-5 线缺陷结构, 如图 7(b)~(d) 所示<sup>[58]</sup>.

这种线缺陷的存在对单层氮化硼的结构和电子结构都有明显的影响. 例如, 在氮化硼纳米条带结构引入 5-8-5 线缺陷结构可以构造一种新型的纳米带结构, 如图 8(a) 所示. 这种结构的独特之处在于, 其纳米带的两个边界都是由同一种元素组成. 有趣的是, 如果两个边界原子都是由单原子组成, 这种包含线缺陷的纳米带将展现半极金属特性. 而这种半极金属材料是制备自旋电子器件最理想的材料.

如果在单层氮化硼材料中引入一对线缺陷结





(a) Schematic structural model of a BN monolayer on the Ni(111) surface, where two BN domains with different orientations are formed  
 (b) B atoms are introduced in the gap region between two separated BN domains. (c) B and N atoms are introduced in the gap region following the introduction of B atoms.  
 (d) Snapshots of zigzag BN nanoribbons containing a line defect in the BOMD simulation

图 7 单层氮化硼在镍(111)表面的生长, 以及瞬间线缺陷的模拟

Fig. 7 Simulations of a BN monolayer on the Ni(111) surface and the line defects between different domains

构,如图 8(b)所示,那么缺陷将在单层氮化硼能隙中产生成对缺陷态. 不同于点缺陷产生的局域电子

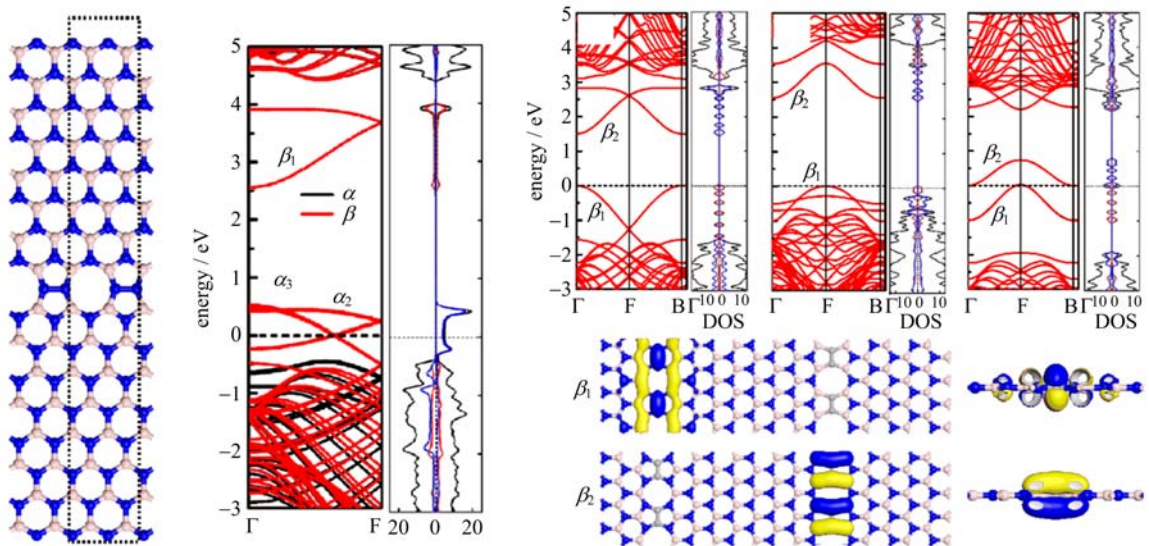
态,线缺陷产生的杂质态是一种扩展态,其中占据与未占据的缺陷态分属不同的缺陷. 这种独特的电子结构使得其电子与空穴的传导分别沿着不同的线缺陷进行,实现电子与空穴的有效分离.

### 3 三维氮化硼纳米超材料

氮化硼纳米管与单层氮化硼材料在原子成键结构上具有相似性,代表着一维和二维的氮化硼纳米结构. 以不同维度的氮化硼纳米结构为基本构建单元,采用共价键结合的方式,可以设计一系列新型三维氮化硼纳米超结构,实现基本单元的结构集成和性能集成.

#### 3.1 氮化硼纳米管超结构

如图 9 所示,基于(6,6)和(8,0)单壁氮化硼纳米管,通过引入多元环缺陷结构,理论上设计了 4 种纳米管结的结构,实现不同方向氮化硼纳米管之间的无缝链接. 计算显示,在氮化硼纳米管结中,八元环比七元环在稳定性上更有优势,这主要是由于在后者中形成了大量的 B—B 键与 N—N 键. 通过设计的纳米管结,可以将一维氮化硼纳米管组装成二维与三维的氮化硼纳米管超结构. 在所设计的氮化硼纳米管超结构中,具有六角对称性的二维氮化硼纳米管超结构与具有金刚石对称性的三维氮化硼纳米管超结构稳定性最好. 在所有的三维氮化硼纳米管超结构中,从电子结构上来看,所有的氮化硼纳米



(a) The optimized geometry and the calculated band structure of BN nanoribbon with line defects

(b) The optimized geometries, the calculated band structures, and the top and side views of the profiles of  $\beta_1$  and  $\beta_2$  states at the  $\Gamma$  point for the BN monolayers with line defects

图 8 包含线缺陷的氮化硼纳米条带以及单层氮化硼薄膜

Fig. 8 The optimized geometries of BN nanoribbons and BN monolayer with line defects

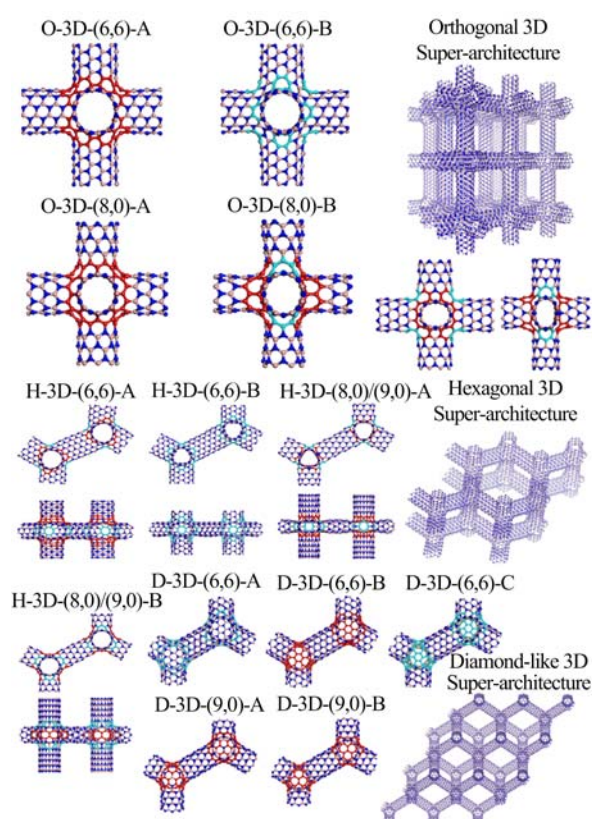


图 9 不同成键方式的氮化硼纳米管超结构

Fig. 9 Superstructures of BN nanotubes with different bonding styles

管超结构的能隙宽度都小于理想的一维氮化硼纳米管的能隙宽度. 其中, 最稳定的二维与三维氮化硼纳米管超结构具有最大的能隙宽度.

### 3.2 三维氮化硼多孔结构

同样的, 以单层氮化硼纳米带为基本结构单元, 可以构造三维氮化硼多孔超结构. 最近的理论工作显示, 将氮化硼纳米带直接通过边界的硼与氮原子相连接, 可以形成多孔氮化硼超结构, 如图 10 所示<sup>[59]</sup>. 在这种结构中, 所有的硼原子与氮原子都是以  $sp^2$  杂化方式成键, 与单层氮化硼中的硼氮成键类似. 另外一种构建方式是氮化硼纳米带之间通过单个硼氮链相互连接, 形成氮化硼多孔材料. 在这种结构中, 不同的是连接处的硼原子与氮原子是  $sp^3$  杂化成键方式, 而其他的硼原子与氮原子都是  $sp^2$  成键方式.

声子谱计算与分子动力学模拟显示, 这两种多孔氮化硼材料具有很高的热稳定性. 而电子结构计算则显示, 这两类氮化硼多孔材料可能是窄带隙或者宽带隙半导体, 其能隙大小取决于组成单元氮化

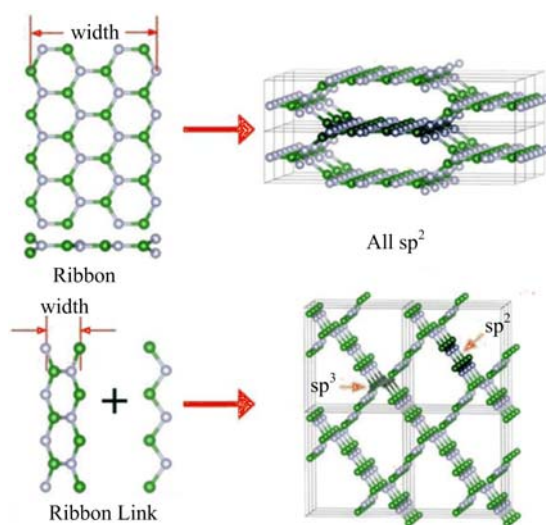


图 10 基于氮化硼纳米带构建两种三维氮化硼多孔材料

Fig. 10 Two three-dimensional porous boron nitride materials based on BN nanoribbons

硼纳米带的宽度. 图 11 所示是几种不同的氮化硼多孔材料对应的能带. 多孔的氮化硼结构分别以宽度为 2 个原子链长度和宽度为 4 个原子链长度的锯齿型纳米条带为基础, 再以  $sp^2$  或  $sp^3$  方式成键而形成的. 这种多孔材料的优点在于, 其具有非常大的比表面积. 理论计算显示, 这种三维氮化硼多孔材料的比表面积可以达到  $2\ 800 \sim 4\ 800\ \text{m}^2/\text{g}$ . 尤其对于包含  $sp^2$  和  $sp^3$  成键结构的三维多孔氮化硼材料, 其对氢气的吸附能大约为  $-0.18\ \text{eV}/\text{H}^2$ , 显示这类材料可能用于室温储氢材料. 另外, 由于这类材料具有依赖于纳米带宽度的能隙, 因此可用于光电材料.

三维的氮化硼, 除了传统的六方构型、金刚石构型、纤锌矿构型、闪锌矿构型, 近年来, 又有一系列新的氮化硼材料被预言, 如  $\text{bct-BN}^{[60-61]}$ ,  $\text{Z-BN}^{[62]}$ ,  $\text{P-BN}^{[63]}$ ,  $\text{B}_4\text{N}_4^{[64]}$  等. 尽管结构上具有多样性, 但是到目前为止, 所有已报道的三维的氮化硼同素异形体都具有相当大的能隙. 是否存在金属性的氮化硼晶体引起了人们的好奇.

基于密度泛函理论方法和全局结构搜索方法, 理论预测了两种具有金属性的三维氮化硼多孔材料<sup>[65]</sup>. 在这两种材料中, 所有的硼原子与氮原子都是  $sp^2$  杂化成键. 图 12 即两种新结构, 分别被命名为  $(\text{P-6M2})\text{-BN}$  和  $(\text{IMM2})\text{-BN}$ . 通过声子谱计算以及 Born-Oppenhein 分子动力学模拟证明其结构也具有很高的稳定性. 计算得到的能带图明显表明  $(\text{P-6M2})\text{-BN}$  和  $(\text{IMM2})\text{-BN}$  表现出金属性. 与氮化硼纳米薄膜和纳米管类似, 这两种氮化硼多孔材料都



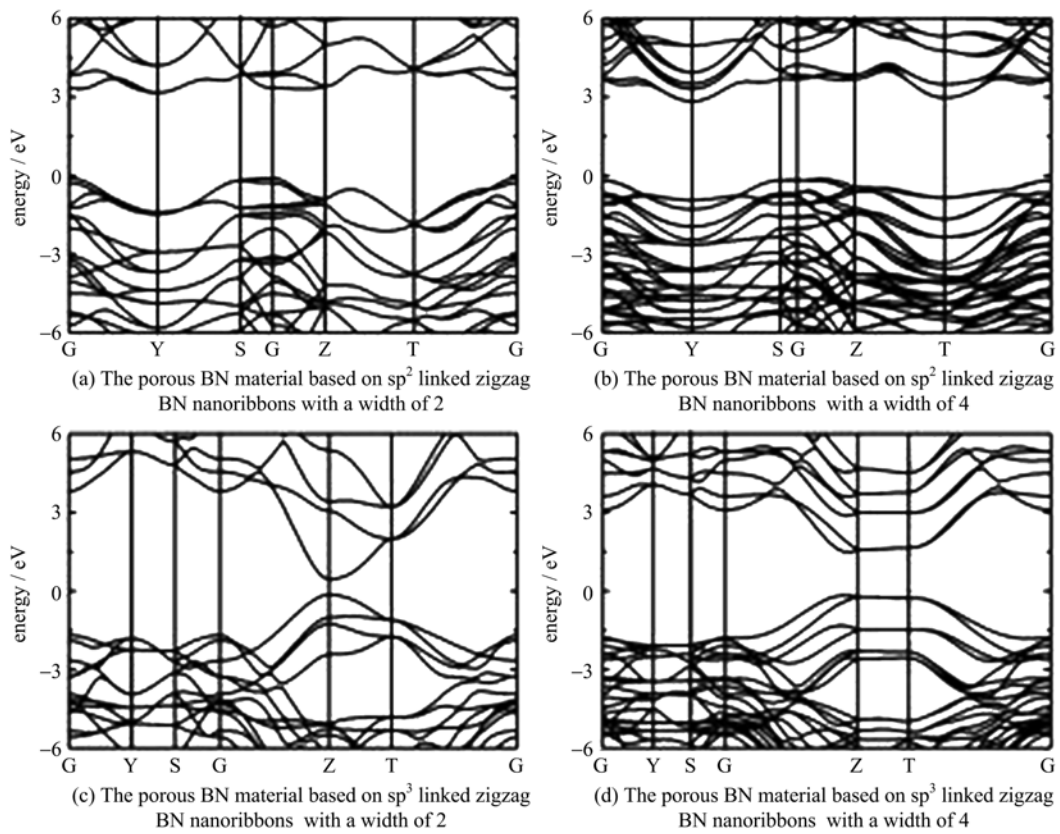


图 11 不同宽度的锯齿型氮化硼纳米条带以  $sp^2$  或  $sp^3$  方式成键的三维氮化硼多孔材料的能带结构  
 Fig. 11 The calculated band structures of three-dimensional porous BN materials based on  $sp^2$  or  $sp^3$  linked zigzag BN nanoribbons with different widths

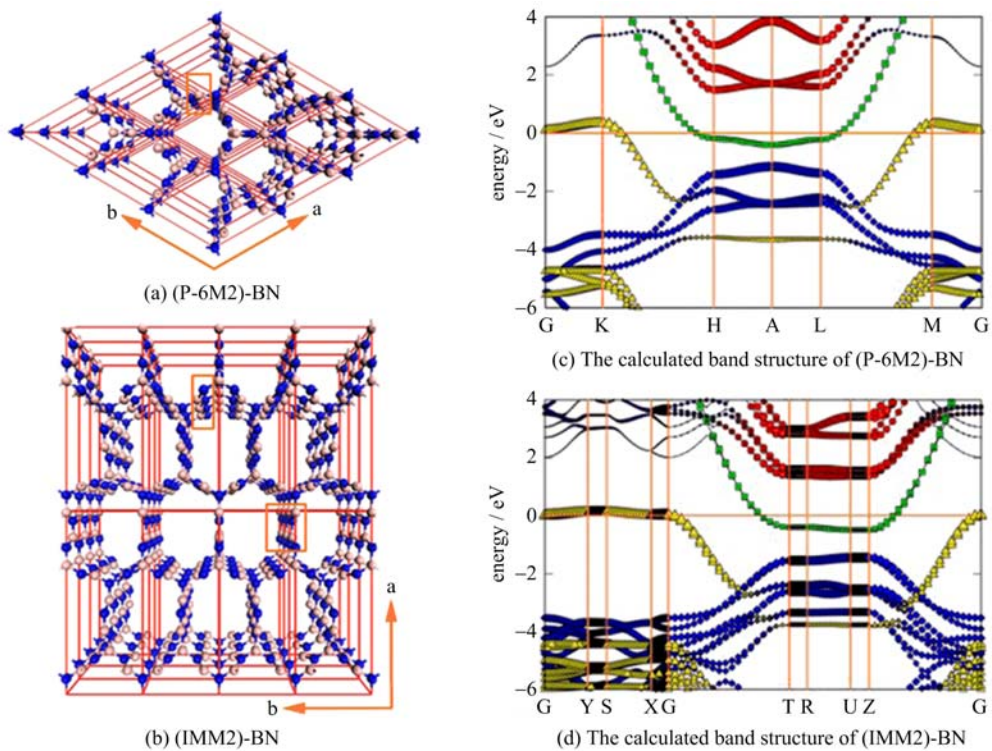


图 12 金属性三维氮化硼多孔材料  
 Fig. 12 Metallic microporous boron nitride networks



具有很高的比表面积( $3\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ )。多孔的氮化硼新结构无疑丰富了现有的氮化硼材料的种类,未来在气体存储、气体分离和过滤等领域具有很好的应用前景。

## 4 结论与展望

综上所述,氮化硼纳米材料具有丰富的构型,良好的物理、化学性质,在各领域展现了不同的应用价值,是非常有潜力的一类纳米材料。现阶段对 BN 纳米材料的实验和理论研究工作也非常丰富。但是,要实现氮化硼纳米材料真正生产化、生活化的应用,还有待于我们的继续努力。

### 参考文献(References)

- [1] Rubio A, Corkill J L, Cohen M L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes[J]. *Physical Review B*, 1994, 49: 5 081-5 084.
- [2] Blase X, Rubio A, Louie S G, et al. Stability and band-gap constancy of boron-nitride nanotubes [J]. *Europhysics Letters*, 1994, 28: 335-340.
- [3] Golberg D, Bando Y, Kurashima K, et al. Synthesis and characterization of boron nitride multiwalled nanotube ropes [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44: 1 561-1 564.
- [4] Chen Y, Zou J, Campbell S J, et al. Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84: 2 430-2 432.
- [5] Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K, et al. Boron nitride nanotubes [J]. *Science*, 1995, 269 (5226): 966-967.
- [6] Loiseau A, Willaime F, Démoncy N, et al. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 76 (25): 4737; doi: 10. 1103/PhysRevLett. 76. 4737.
- [7] Chopra N G, Zettl A. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube [J]. *Solid State Communications*, 1998, 105(5): 297-300.
- [8] Ishigami M, Sau J D, Aloni S, et al. Observation of the giant Stark effect in boron-nitride nanotubes [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94 (5): 056804; doi: 10. 1103/PhysRevLett. 94. 056804.
- [9] Blase X, Rubio A, Louie S G, et al. Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 1994, 28 (5): 335; doi: 10. 1209/0295-5075/28/5/007.
- [10] Loiseau A, Willaime F, Démoncy N, et al. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 76 (25): 4737; doi: 10. 1103/PhysRevLett. 76. 4737.
- [11] Bengu E, Marks L D. Single-walled BN nanostructures [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86(11): 2385; doi: 10. 1103/PhysRevLett. 86. 2385.
- [12] Menon M, Srivastava D. Structure of boron nitride nanotubes: Tube closing versus chirality [J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 307(5): 407-412.
- [13] Lee R S, Gavillet J, de La Chapelle M L, et al. Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(12): 121405; doi: 10. 1103/PhysRevB. 64. 121405.
- [14] Xiang H J, Yang J, Hou J G, et al. First-principles study of small-radius single-walled BN nanotubes [J]. *Physical Review B*, 2003, 68 (3): 035427; doi: 10. 1103/PhysRevB. 68. 035427.
- [15] Radosavljević M, Appenzeller J, Derycke V, et al. Electrical properties and transport in boron nitride nanotubes [J]. *Applied physics letters*, 2003, 82(23): 4 131-4 133.
- [16] Chen Y, Zou J, Campbell S J, et al. Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation [J]. *Applied physics letters*, 2004, 84(13): 2 430-2 432.
- [17] Ma R, Bando Y, Sato T, et al. Novel BN tassel-like and tree-like nanostructures [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(7): 1 397-1 402.
- [18] Tang C C, Bando Y, Ding X X, et al. Catalyzed collapse and enhanced hydrogen storage of BN nanotubes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(49): 14 550-14 551.
- [19] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, et al. Electronic structure of chiral graphene tubules [J]. *Applied Physics Letters*, 1992, 60(18): 2 204-2 206.
- [20] Chen C W, Lee M H, Clark S J. Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field [J]. *Nanotechnology*, 2004, 15(12): 1837; doi: 10. 1088/0957-4484/15/12/025.
- [21] Guo J D, Zhi C Y, Bai X D, et al. Boron carbonitride nanojunctions [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(1): 124-126.
- [22] Attacalite C, Wirtz L, Marini A, et al. Absorption of BN nanotubes under the influence of a perpendicular electric field [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2007, 244(11): 4 288-4 292.
- [23] Hu S L, Li Z Y, Zeng X C, et al. Electronic structures of defective boron nitride nanotubes under transverse electric fields [J]. *The Journal of Physical*

- Chemistry C, 2008, 112(22): 8 424-8 428.
- [24] Khoo K H, Mazzoni MSC, Louie S G. Tuning the electronic properties of boron nitride nanotubes with transverse electric fields: A giant dc Stark effect[J]. Physical Review B, 2004, 69(20): 201401;doi: 10.1103/PhysRevB.69.201401.
- [25] Park C H, Louie S G. Energy gaps and stark effect in boron nitride nanoribbons[J]. Nano Letters, 2008, 8(8): 2 200-2 203.
- [26] Lan H P, Ye L H, Zhang S, et al. Transverse dielectric properties of boron nitride nanotubes by ab initio electric field calculations [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94 (18): 183110; doi: 10.1063/1.3129170.
- [27] Zheng F W, Zhou G, Hao S G, et al. Structural characterizations and electronic properties of boron nitride nanotube crystalline bundles[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123(12): 124716;doi: 10.1063/1.2035097.
- [28] Wang Z G, Li Z, Cheng D M. Effects of uniaxial strain on the band structure of boron nitride nanotubes: A first principles study [J]. The European Physical Journal Applied Physics, 2009, 46(02): 20601;doi: 10.1051/epjap/2009037.
- [29] Guerini S, Kar T, Piquini P. Theoretical study of Si impurities in BN nanotubes[J]. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 2004, 38(3): 515-518.
- [30] Zhang J, Loh K P, Yang S W, et al. Exohedral doping of single-walled boron nitride nanotube by atomic chemisorption [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(24): 243105;doi: 10.1063/1.2140876.
- [31] Yan B, Park C, Ihm J, et al. Electron emission originated from free-electron-like states of alkali-doped boron-nitride nanotubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(50): 17 012-17 015.
- [32] Cho Y J, Kim C H, Kim H S, et al. Electronic structure of Si-doped BN nanotubes using X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(1): 136-143.
- [33] Gou G Y, Pan B C, Shi L. The Nature of Radiative Transitions in O-Doped Boron Nitride Nanotubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(13): 4 839-4 845.
- [34] Schmidt T M, Baierle R J, Piquini P, et al. Theoretical study of native defects in BN nanotubes [J]. Physical Review B, 2003, 67(11): 113407;doi: 10.1103/PhysRevB.67.113407.
- [35] An W, Wu X J, Yang J L, et al. Adsorption and surface reactivity on single-walled boron nitride nanotubes containing stone-wales defects [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(38): 14 105-14 112.
- [36] Li Y F, Zhou Z, Golberg D, et al. Stone-Wales defects in single-walled boron nitride nanotubes: formation energies, electronic structures, and reactivity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(5): 1 365-1 370.
- [37] Wu X J, Yang J L, Zeng X C. Adsorption of hydrogen molecules on the platinum-doped boron nitride nanotubes[J]. The Journal of Chemical Physics, 2006, 125(4): 044704;doi: 10.1063/1.2210933.
- [38] Wang R X, Zhu R X, Zhang D J. Adsorption of formaldehyde molecule on the pristine and silicon-doped boron nitride nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2008, 467(1): 131-135.
- [39] Zhang Z H, Guo W L. Tunable ferromagnetic spin ordering in boron nitride nanotubes with topological fluorine adsorption [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(19): 6 874-6 879.
- [40] Zhou Z, Zhao J J, Chen Z F, et al. Atomic and electronic structures of fluorinated BN nanotubes: Computational study [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(51): 25 678-25 685.
- [41] Zandonella C. Is it all just a pipe dream? [J]. Nature, 2001, 410(6830): 734-735.
- [42] Ma R Z, Bando Y, Zhu H W, et al. Hydrogen uptake in boron nitride nanotubes at room temperature[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(26): 7 672-7 673.
- [43] Wu X J, Yang J L, Hou J G, et al. Deformation-induced site selectivity for hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes[J]. Physical Review B, 2004, 69(15): 153411;doi: 10.1103/PhysRevB.69.153411.
- [44] Wu X J, Yang J L, Hou J G, et al. Hydrogen adsorption on zigzag (8, 0) boron nitride nanotubes [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 121(17): 8 481-8 485.
- [45] Wu X J, Yang J L, Hou J G, et al. Defects-enhanced dissociation of H<sub>2</sub> on boron nitride nanotubes[J]. The Journal of Chemical Physics, 2006, 124(5): 054706;doi: 10.1063/1.2162897.
- [46] Jhi S H, Kwon Y K. Hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes: A path to room-temperature hydrogen storage [J]. Physical Review B, 2004, 69(24): 245407;doi: 10.1103/PhysRevB.69.245407.
- [47] Wu X J, Yang J L, Zeng X C. Adsorption of hydrogen molecules on the platinum-doped boron nitride nanotubes[J]. The Journal of Chemical Physics, 2006,

- 125(4): 044704;doi: 10.1063/1.2210933.
- [48] Zhi C Y, Bando Y, Tang C C, et al. Perfectly dissolved boron nitride nanotubes due to polymer wrapping [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(46): 15 996-15 997.
- [49] Xie S Y, Wang W, Fernando K A S, et al. Solubilization of boron nitride nanotubes[J]. *Chemical Communications*, 2005 (29): 3 670-3 672.
- [50] Zhi C Y, Bando Y, Tang C C, et al. Covalent functionalization: Towards soluble multiwalled boron nitride nanotubes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(48): 7 932-7 935.
- [51] Wu X J, An W, Zeng X C. Chemical functionalization of boron-nitride nanotubes with NH<sub>3</sub> and amino functional groups [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(36): 12 001-12 006.
- [52] Zhao Y, Wu X J, Yang J L, et al. Ab initio theoretical study of non-covalent adsorption of aromatic molecules on boron nitride nanotubes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(24): 11 766-11 772.
- [53] Han W Q, Wu L J, Zhu Y M, et al. Structure of chemically derived mono-and few-atomic-layer boron nitride sheets [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(22): 223103;doi: 10.1063/1.3041639.
- [54] Zhi C Y, Bando Y, Tang C C, et al. Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(28): 2 889-2 893.
- [55] Topsakal M, Aktürk E, Ciraci S. First-principles study of two-and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride[J]. *Physical Review B*, 2009, 79 (11): 115442; doi: 10.1103/PhysRevB.79.115442.
- [56] Wu X J, Wu M H, Zeng X C. Chemically decorated boron-nitride nanoribbons[J]. *Frontiers of Physics in China*, 2009, 4(3): 367-372.
- [57] Auwärter W, Muntwiler M, Osterwalder J, et al. Defect lines and two-domain structure of hexagonal boron nitride films on Ni (111)[J]. *Surface Science*, 2003, 545(1): L735-L740.
- [58] Li X L, Wu X J, Zeng X C, et al. Band-gap engineering via tailored line defects in boron-nitride nanoribbons, sheets, and nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 4 104-4 112.
- [59] Dai J, Wu X J, Yang J L, et al. Porous boron nitride with tunable pore size [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5:393-398.
- [60] Wen B, Zhao J, Melnik R, et al. Body-centered tetragonal B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: a novel sp<sup>3</sup> bonding boron nitride polymorph[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(32): 14 565-14 570.
- [61] Hromadová L, Martoňák R. Pressure-induced structural transitions in BN from ab initio metadynamics[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(22): 224108;doi: 10.1103/PhysRevB.84.224108.
- [62] He C, Sun L, Zhang C, et al. Z-BN: A novel superhard boron nitride phase[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(31): 10 967-10 971.
- [63] Jiang X, Zhao J, Ahuja R. A novel superhard BN allotrope under cold compression of h-BN[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, 25 (12): 122204; doi:10.1088/0953-8984/25/12/122204.
- [64] Germaneau É, Su G, Zheng Q R. New boron nitride structures B<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: a first-principles random searching application[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, 25 (12): 125504; doi:10.1088/0953-8984/25/12/125504.
- [65] Dai J, Wu X J, Yang J L, et al. Unusual Metallic Microporous Boron Nitride Networks[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(20): 3 484-3 488.