

[Note]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

硼酸镁纳米带的制备、结构和生长机理

张 弼* 赵彦明

(华南理工大学物理科学与技术学院, 广州 510640)

摘要 以晶态 B 和纳米 MgO 粉末为原料, 在 1100 °C 含水的气氛下反应制备了新型准一维纳米材料硼酸镁纳米带. 采用多种表征方法, 如 X 射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM), 透射电镜(TEM), 能量色散谱仪(EDS)和傅立叶红外(FT-IR)等, 研究了产物的形貌和结构. 结果表明, 除了部分附着的 $Mg_3B_2O_5$ 颗粒外, 产物主要为单晶的 $Mg_3B_2O_6$ 纳米带. 其宽度在 100~200 nm, 长度达到几十微米, 生长方向大致为[010]方向. 简要讨论了硼酸镁纳米带的生长机理和反应温度对产物的影响.

关键词: 硼酸镁, 单晶, 纳米带, 生长机理

中图分类号: O642, O613.8

Synthesis, Structure and Growth Mechanism of Magnesium Borate Nanobelts

ZHANG, Jiang*

ZHAO, Yan-Ming

(School of Physics Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China)

Abstract Magnesium borate nanobelts, a new kind of quasi one-dimensional nanomaterials, has been synthesized by heating mixed powders of crystalline boron and MgO nanoparticles in the presence of H_2O at 1100 °C. The produced white sample was characterized by different techniques, such as the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results show that the products are single-crystalline $Mg_3B_2O_6$ nanobelts except some attached $Mg_3B_2O_5$ particles. The widths of the nanobelts are in the range of 100~200 nm and the lengths are up to several ten micrometers. The growth direction of the nanobelts nears to crystalline $Mg_3B_2O_6$ [010] direction. Finally, the growth mechanism for these novel $Mg_3B_2O_6$ nanobelts and the effect of reactive temperature on the products have been primarily presented.

Keywords: Magnesium borate, Single-crystalline, Nanobelts, Growth mechanism

碳纳米管^[1]的发现引起了科学家对一维纳米材料极大的关注. 随后的研究发现, 除了管状结构外, 一维纳米材料还有纳米线(丝)、纳米棒等, 它们的共同特征是截面为圆形或椭圆形. 2001年, Wang 等^[2]首次报道了准一维的氧化物半导体纳米带, 其结构特点是横截面为一窄矩形, 带宽为 30~300 nm, 厚度为 5~10 nm, 而长度可达几毫米. 与碳纳米管以及硅

和复合半导体线状结构相比, 这是迄今为止发现的具有可控结构且无缺陷的宽带隙半导体准一维带状结构, 而且具有比碳纳米管更独特的结构和优越的物理性能. 此后又陆续合成了其他一系列氧化物半导体纳米带^[3-5]. 同时也出现了一些非氧化物的纳米带, 如高温反应制备的 GaN 纳米带^[6], 触媒还原制备的碳纳米带^[7], 水热法制备的 Te 纳米带^[8], 激光烧蚀

Received: May 24, 2005; Revised: August 20, 2005. *Correspondent, E-mail: jonney@scut.edu.cn; Tel: 020-87114127.

国家自然科学基金(50472055)和广东省自然科学基金博士科研启动基金(05300307)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

法制备的硼纳米带^[9]等. 对非氧化物纳米带的研究扩大了纳米带这类准一维纳米材料的研究范围, 对于发现新的纳米结构和发展纳米技术新的应用具有极大的意义.

硼酸镁最早是以天然晶须的形式在韩国南部被发现^[10], 这种天然矿物称为遂安石(suanite). 最初人工合成的硼酸镁晶体是片状和棱柱状^[11], 不是晶须状形式. 直到 1984 年在日本四国工业技术研究所成功地人工合成了硼酸镁晶须^[12]. 高温反应制备的生成物主要是 $Mg_2B_2O_5$, 但产品是单晶和三晶的混合物, 或含有 MgB_4O_7 , 或含有 $Mg_3B_2O_6$. 其特点是轻质、高韧、耐磨、耐腐蚀, 而且同其他晶须材料相比, 具有价格低廉的优势, 是当今复合材料领域最有希望广泛应用的晶须材料之一. 此外硼酸镁还是一种热释光荧光体^[13]. 硼酸镁的纳米颗粒可以作为减摩材料添加到润滑油中^[14], 同时硼酸镁还可以作为清净剂在加氢油中使用^[15]. 最近, Ma 等^[16]在 Si 基片上生长了单晶的硼酸镁($Mg_3B_2O_6$)纳米管. 本文则报道了准一维结构的单晶 $Mg_3B_2O_6$ 纳米带.

1 实验

1.1 硼酸镁纳米带的制备

首先将晶态 B 和纳米 MgO 粉末按 1:1 的摩尔比球磨混合. 卧式高温炉中间插有一根直径 40 cm 的石英管, 称取 0.5 g 混合粉末放入石英舟中, 置于石英管的中心热区. 通入流量为 $300\sim 500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 Ar 气, Ar 气流经装有去离子水的洗气瓶, 带入一定的水汽. 同时用电加热器加热洗气瓶, 温度控制在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 左右. 从室温快速(约 1 h)升温至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 1.5 h. 反应结束后在灰色粉末表面得到了白色产物. 为了研究温度对反应产物的影响, 在其他条件不变的情况下, 分别在温度为 900、1000 和 1200

$^\circ\text{C}$ 下进行实验.

1.2 结构表征

产物的相结构用 X 射线衍射仪(Rigaku, DMax/2500)分析. 采用扫描电镜(SEM, Sirion-FSEM)观察产物的形貌, 扫描电镜配有能量色散谱仪(EDS). 同时用镊子取少量产物, 在无水乙醇中超声 10 min, 将一滴悬浊液滴到覆有碳膜的透射电镜用铜网上, 在透射电镜(TEM, JEM-200CX)下观察产物的形貌和微观结构. 高分辨电镜(HRTEM)观察在 Philips-CM200 电镜上进行. 产物的红外光谱用 Nicolet 5DX-FT 傅立叶红外谱仪采集.

2 结果与讨论

图 1a 是白色产物的 SEM 形貌. 从图中可以明显看到大量带状纳米结构, 部分纳米带呈弯曲形状, 这说明合成的纳米带具有良好的塑性, 可以承受较大的变形. 单根纳米带宽度均匀, 边缘规则、清晰. 纳米带的宽度在 $100\sim 200\text{ nm}$ 之间, 长度可达几十微米. 单根纳米带的 EDS 测试(图 1b)表明纳米带的化学组成大约是 $Mg:B:O=1.0:0.6:2.0$, 与 $Mg_3B_2O_6$ 的化学组成很接近. 此外还可以看到有部分颗粒(箭头所示)黏附在纳米带上, 我们认为这是产物附带的灰色粉末, 下面的 XRD 分析也证明了这一点.

图 2 是白色产物及灰色粉末的 XRD 图谱. 图 2 中谱线(a)的衍射峰可以标定为正交晶系的 $Mg_3B_2O_6$ 相, 点阵参数为 $a=0.5401\text{ nm}$, $b=0.8423\text{ nm}$, $c=0.4507\text{ nm}$ (JCPDS 38-1475), 此外还有部分三斜晶系的 $Mg_2B_2O_5$ 相(JCPDS 83-0625). 灰色粉末的 XRD 图谱(谱线 b)则表明粉末中只有 $Mg_2B_2O_5$ 相. 所以白色产物应是 $Mg_3B_2O_6$, 这与 EDS 成分测试的结果相对应. TEM 的观察与分析也证实, 得到的带状纳米结构是 $Mg_3B_2O_6$ 纳米带.

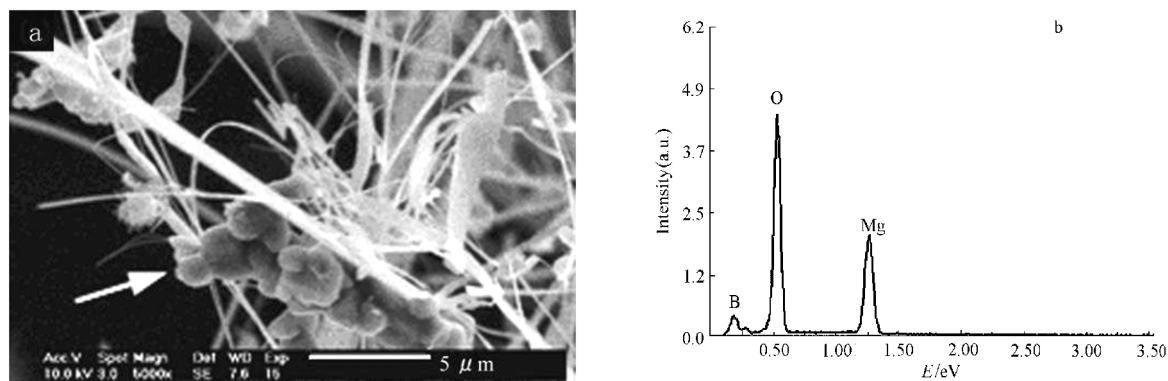


图 1 白色产物的 SEM 照片(a)和单根纳米带的 EDS 图谱(b)

Fig.1 SEM image of white products (a) and EDS pattern of an individual nanobelt (b)

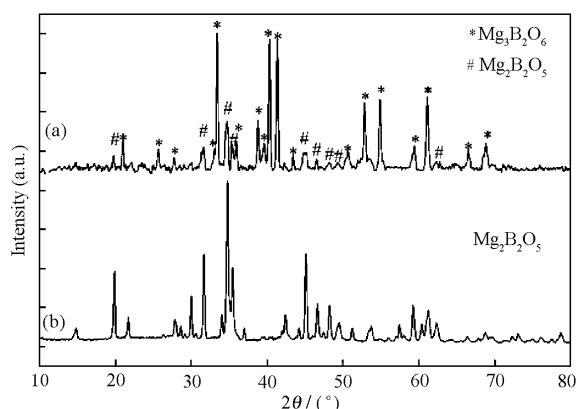


图2 白色产物(a)和灰色粉末(b)的XRD图谱

Fig.2 XRD spectra of white products(a) and grey powders(b)

图3为不同形貌产物的TEM图像和单根纳米带的HRTEM图像。图3(a)中主要是平直的纳米带,其边缘平滑,宽度在100~200 nm,长度达到几十微米。在透射电镜电子束辐照下纳米带的衬度较低,估计其厚度在几十纳米。图3(b)给出了弯曲纳米带的形貌,从纳米带弯折处估测其厚度为50~100 nm,宽厚比为5~10。在图3(b)中还可以发现有波纹状的衬度出现,这主要是由纳米带弯曲引发的应变所导致的弯曲消光条纹。图3(c)是一些特殊形貌的纳米结构,如边缘呈现之字形的纳米带(图中箭头所示),带有分叉的纳米结构。这种结构在超声制备电镜样品

的过程中没有脱落,说明这种结构有很好的稳定性。图3(d)给出了单根 $Mg_3B_2O_6$ 纳米带的典型HRTEM图像,图中右侧是相应的选区衍射(SAED)($[10\bar{1}]$ 晶带轴)花样,左下角插图是放大的高分辨像。图中条纹的间距约为0.27 nm,与 $Mg_3B_2O_6$ (121) 面间距相当。通过对图3(d)中选区衍射花样的分析,可知纳米带为缺陷较少的单晶结构,其生长的方向近似为 $[010]$ 方向。

图4是白色产物的FT-IR光谱。在1387、1024、717和501 cm^{-1} 处的吸收峰是 $Mg_2B_2O_5$ 的红外吸收特征峰,而1290、1201、679和609 cm^{-1} 处的吸收峰是 $Mg_3B_2O_6$ 的红外吸收特征峰^[7],其中 $Mg_2B_2O_5$ 的吸收峰来自白色产物上附着的颗粒。两者强度的差别主要是由 $Mg_3B_2O_6$ 和 $Mg_2B_2O_5$ 的红外活性不同引起的。

对于氧化物纳米带的生长机理,目前还不是很明确。Wang等^[8]对高温蒸发法制备的ZnO纳米带提出了一个可能的机理,认为在高温下原料被气化后以分子形式存在,然后在低温区沉积到基底上形核。随着反应的继续,被气化的其他分子继续在已获得的晶核上沉积,并首先开始形成具有最低能量的晶面。更多的分子附着在生长前沿的粗糙表面,导致晶面面积的继续扩张。头部的粗糙表面使得新到的原子迅速堆积,快速形成纳米带,经过一定时间后,生长成为长纳米带。电镜观察显示出纳米带的端部为

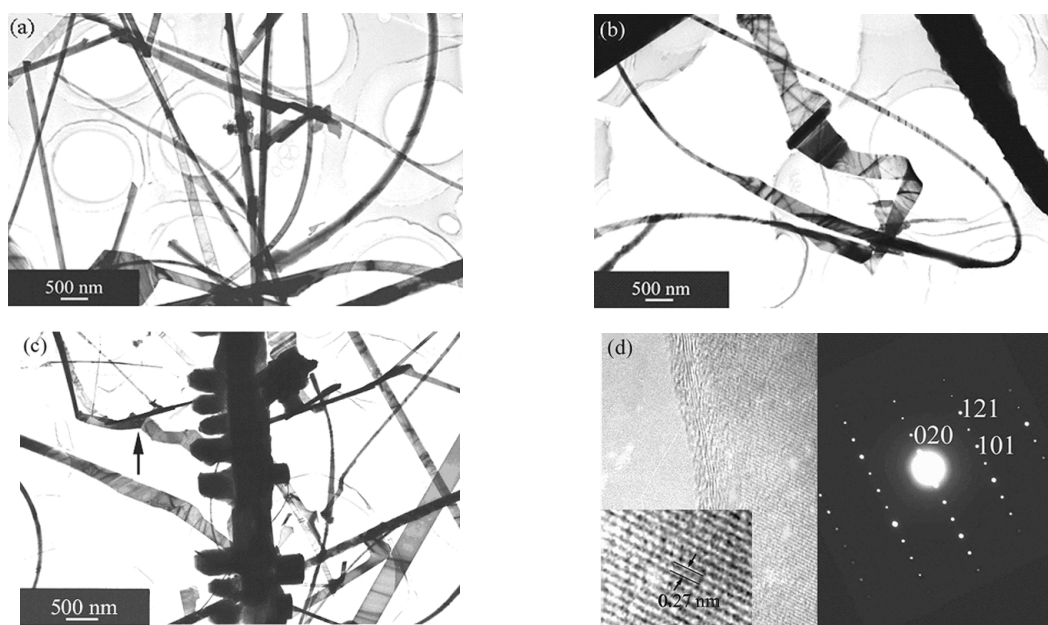


图3 纳米带的TEM图像和HRTEM图像

Fig.3 TEM morphologies of the nanobelts and HRTEM image of the nanobelt

(a) straight nanobelts; (b) curved nanobelts; (c) special morphologies of nanobelts; (d) a typical HRTEM image of an individual nanobelt and corresponding SAED pattern

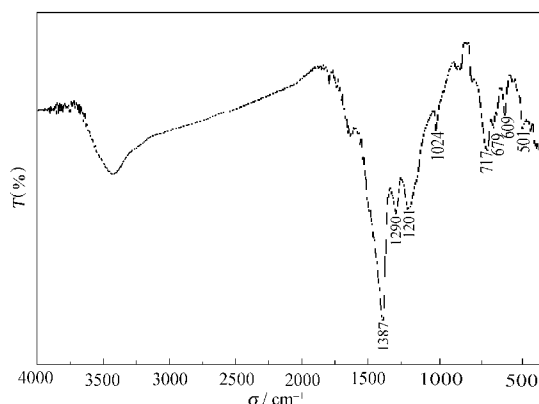


图4 白色产物的 FT-IR 光谱

Fig.4 FT-IR spectrum of the white products

弧形,说明生长前沿为富集台阶、突起等的原子级粗糙面.新到的分子可能落在生长前沿,也可能落在侧面,但是由于侧面原子级光滑和生长温度下分子的活性很高,阻止分子在侧面的停留.纳米带的截面尺寸由生长温度和晶体生长动力学的过饱和度决定.

我们制备 $Mg_3B_2O_6$ 纳米带的过程与上述制备 ZnO 的过程不同,纳米带不是在低温区得到的,而是从没有完全反应的原料表面收集的,从而没有原料气化后在基底重新形核生长的过程.参考Ma等^[6]提出的 $Mg_3B_2O_6$ 纳米管生长的机理,我们提出以下的生长机理.首先,反应过程中 B 颗粒的表面被 MgO 或 Ar 气带进的水汽氧化成 B_2O_3 .然后 B 将与熔融的 B_2O_3 反应生成玻璃状聚合物 $(BO)_n$,同时 Mg 或 MgO 蒸气会沉积在聚合体的表面,并溶到玻璃体中,当溶解达到过饱和时,就会析出 $Mg_3B_2O_6$.析出的 $Mg_3B_2O_6$ 首先开始形成具有最低能量的晶面,随着硼酸镁的进一步析出,沿特定的方向(在本文中近似是[010])生长成纳米带.与制备 $Mg_3B_2O_6$ 纳米管的过程不同,本实验中没有纳米管形核所必需的纳米孔洞^[6],因而产物不是纳米管而是纳米带.

Mg 的熔点(650 °C)较低,而玻璃状的氧化硼的蒸气压较低,所以气相中主要是 Mg,同时在水汽的条件下, Mg 蒸气还可以被氧化,所以气相中还有 MgO.根据 MgO- B_2O_3 的相图^[8], MgO 过量时更容易生成 $Mg_3B_2O_6(3MgO \cdot B_2O_3)$,这就可以解释为什么生成的是 $Mg_3B_2O_6(3MgO \cdot B_2O_3)$ 纳米带,而不是 $Mg_2B_2O_5(2MgO \cdot B_2O_3)$ 或 $MgB_4O_7(MgO \cdot 2B_2O_3)$ 相.

在研究温度对硼酸镁纳米带制备的影响时发现,当反应温度为 900 °C,没有纳米带生成,在 1000

°C 反应生成的纳米带的产量很少,而当反应温度为 1200 °C 得到的产物很粗大,形成了硼酸镁晶须.这是由于生长温度过高,反应物原子的活性也大大增强,生长速度加快使得产物更加粗大.因此,制备硼酸镁纳米带合适的温度应该在 1100 °C 左右.

3 结论

在含有水汽的 Ar 气氛中,加热 B 和纳米 MgO 的混合粉末到 1100 °C,得到了单晶的硼酸镁纳米带. XRD 和 EDS 测试表明纳米带为 $Mg_3B_2O_6$ 结构. TEM 观察和分析表明,纳米带是结晶完整 $Mg_3B_2O_6$ 单晶结构,生长方向接近[010]方向. $Mg_3B_2O_6$ 纳米带的生长遵循一种溶解析出的过程.进一步的实验表明,硼酸镁纳米带生长的合适温度约为 1100 °C.

References

- 1 Iijima, S. *Nature*, **1991**, **354**: 56
- 2 Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L. *Science*, **2001**, **291**: 1947
- 3 Zhang, J.; Zhang, L. *Solid State Communication*, **2002**, **122**: 493
- 4 Jian, J. K.; Chen, X. L.; Wang, W. J.; Dai, L.; Xu, Y. P. *Appl. Phys. A*, **2003**, **76**: 291
- 5 Dai, Z. R.; Pan, Z. W.; Wang, Z. L. *Advanced Functional Materials*, **2003**, **13**: 9
- 6 Bae, S. Y.; Seo, H. W.; Park, J. H.; Yang, H.; Park, J. C.; Lee, S. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **81**: 126
- 7 Liu, J. W.; Shao, M. W.; Tang, Q.; Zhang, S. Y.; Qian, Y. T. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 6329
- 8 Mo, M. S.; Zeng, J. H.; Liu, J. W.; Yu, W. C.; Zhang, S. Y.; Qian, Y. T. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**: 1656
- 9 Wang, Z.; Shimizu, Y.; Sasaki, T.; Kawaguchi, K.; Kimura, K.; Koshizaki, N. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **368**: 663
- 10 Watanabe, T. *Mineral J.*, **1952**, **1**: 54
- 11 Nefedov, E. I. *Materialy Vses.*, **1961**, **2**: 243
- 12 Kitamura, T.; Kato, S.; Wada, H. Whisker of magnesium borate and its preparation. J. P. Patent, 1985. 60-204697
- 13 Shahare, D. I.; Dhoble, S. J.; Moharil, S. V. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1993**, **12**: 1873
- 14 Hu, Z. S.; Lai, R.; Lou, F.; Wang, L. G.; Chen, Z. L.; Chen, G. X.; Dong, J. X. *Wear*, **2002**, **252**: 370
- 15 Xu, X. H.; Liu, Q. S. *Lubrication Engineering*, **2000**, **5**: 45 [徐小红, 刘全山. 润滑与密封(*Runhua Yu Mifeng*), **2000**, **5**: 45]
- 16 Ma, R. Z.; Bando, Y.; Golberg, D.; Sato, T. *Angew. Chem.*, **2003**, **42**: 1836
- 17 Farmer, V. C. Infrared spectroscopy of mineral. Trans. Ying, Y. P.; Wang, S. S.; Li, C. G. Beijing: Science Press, 1982: 126 [矿物的红外光谱. 应育浦, 汪寿松, 李春庚译. 北京: 科学出版社, 1982: 126]
- 18 Mutluer, T.; Timucin, M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1975**, **58**: 196