

Bi-Ba-Fe-O-Cl 棱柱形微米 - 纳米管

沈若范 王发扬 熊兆贤 薛 茹

(厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘要 用固体反应直接生长法合成一种过渡金属氧氯化物无机纳米 - 微米管。它具有特殊的四方棱柱外形。根据 SEM 测定, 该纳米微米管外径为 100 ~ 500 nm, 有的更小, 内径是外径的五分之三, 约 60 ~ 300 nm。根据 XRD、TEM 和 SEM 测定, 这种纳米微米管晶体属于正交晶系, 其晶格常数为 $a = 0.5864(2)$ nm, $b = 0.6032(2)$ nm, $c = 2.972(2)$ nm。具有半导体性质。由 $\log(1/\rho) \sim 1/T$ 关系获得其能隙 $E_g = 1.2$ eV。它制备简捷, 成本低廉, 可做为高科技领域的微电子元件。

关键词: 微米管, 纳米管, 正交晶系, 光电极

纳米管的研制, 已成为纳米材料研究领域中的一个活跃的分支。人们研究较多的是非硬质的碳纳米管和有机纳米管, 碳管以外的纳米管, 特别是无机纳米管, 为数甚少^[1-5]。而且, 在无机材料的纳米管中, 除了模板复制的以外, 大部分不具有单根独立存在的性能, 多数是以块状中的孔洞管存在。从制备方法看, 用模板复制法制备微米 - 纳米管, 工艺烦杂, 过程冗长, 且成本昂贵。

本文合成了一种新化合物 Bi-Ba-Fe-O-Cl 棱柱晶质微米 - 纳米管。它具有一定的独立外观形状, 绝大多数管的截面为四方形, 四方棱柱管面多数向内凹折, 是一种真正空心晶体微米 - 纳米管。这种通过固相反应直接生长出来的、具有一定外形的、能单根独立存在的过渡金属氧氯化物硬质微米 - 纳米管尚未见报导。

1 实验部分

一定配比的 AR 纯 Bi、Ba 和 Fe 的硝酸盐和氯化物等, 以摩尔比为 Bi: Ba: Fe = 1: 1: 1 相混合, 经过研磨, 700 °C 加热 3 h; 再研磨, 再在 700 °C 加热 3 h; 再研磨、压片, 然后在 95 °C 烧结 36 h, 制成样品。

样品用 XRD 衍射仪 (Japan Rigakui Rotaflex D/max-c XRD), SEM (Hitachi-S-520 SEM) 和 TEM (JEOL 100CXII) 测试, 均在室温下进行, 电阻

率 - 温度 ($\log(1/\rho) \sim 1/T$) 曲线是用标准四电极法测定, 测量温度为 200 ~ 350 K。

2 结果讨论

2.1 微米 - 纳米管状晶体

由 SEM 结果可以看到, 样品是由长条片状晶体和管状晶体组成, 且长条片状晶体和管状晶体混合生长。管状晶体如 SEM 形貌图 1(a) 所示。由 SEM 图可看出, 这些管状晶体均存在纵向黑影线条, 这是由于每个棱柱管表面均出现沿管轴方向的向内凹折痕迹所致。管状晶体外形如 SEM 形貌图 1(b) 和 1(c) 所示。由图可以看到, 棱柱管的端头截面为方形, 绝大部分晶面出现凹折, 说明这些晶质管的外形呈柱面内凹四方棱柱管。此外, 由这些管的端头孔洞可以证明, 它们确实是空心管。提高烧结温度时, 棱柱管晶体的管壁发生了不同程度的部分熔化, 整根棱柱管沿管轴纵向显露出空心孔洞。SEM 图 1(d) 显示出一根根同向堆叠, 排列整齐有序的四方棱柱空心管状晶体及其管洞。上述 SEM 实验证实了棱柱管是通根空心的微米 - 纳米管。由图 1 及一系列的 SEM 测试获得, 管的外径为 100 ~ 500 nm, 有的更小。管的内径为外径的五分之三, 大部分在 100 nm 以下, 管壁很薄, 约 20 ~ 70 nm。以上实验结果证明, 本实验制成的新化合物

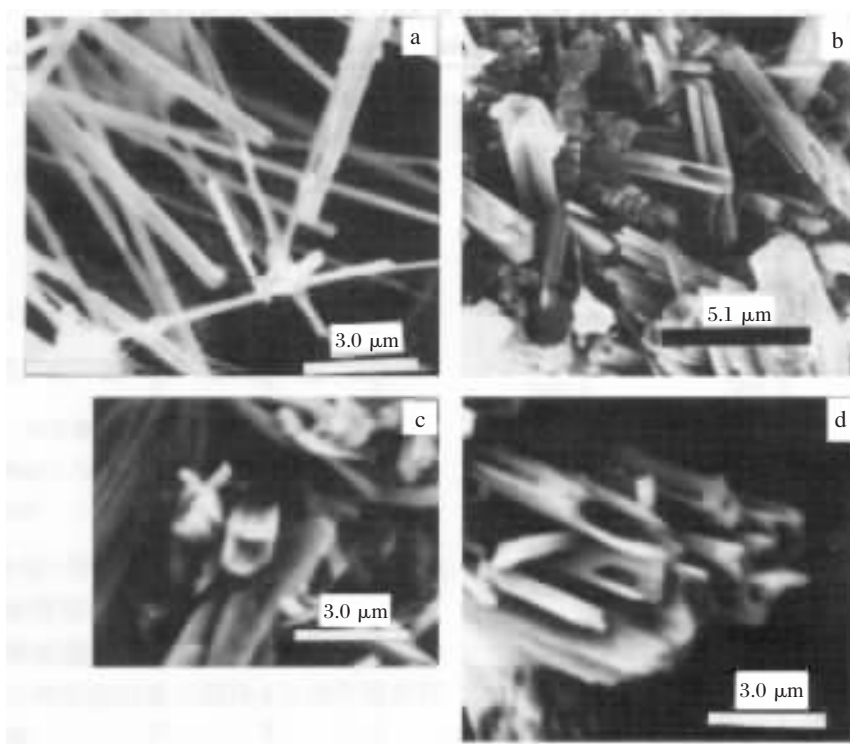


图 1 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph

(a) micro-nanotube, (b, c) external shape of Bi-Ba-Fe-O-Cl micro-nanotube, (d) partial tube wall has been molten

Bi-Ba-Fe-O-Cl 晶质管, 是空心四方棱柱型微米 - 纳米管. 从一系列的 SEM 观测还可以看出, 管状晶体多于长条片状晶体, 管状晶体约占两者的 60% 以上. 两者之和, 占样品总量的 80% - 90%. 由于新化合物晶体是微米 - 纳米级柱面凹折四方棱柱管状晶体, 因此它具有大的比表面. 加之每根管均具有较多的晶棱和晶面, 因此表面化学活性高, 可作为催化剂, 贮存气体 (如贮氢或贮氧)、离子或其他分子, 还可贮存能量, 是一种很有前途的材料. 此外, 微米 - 纳米管由过渡金属氧氯化物组成, 具有其它有机或碳纳米管所缺乏的性能, 如耐高温、抗氧化和防燃烧等, 可应用于条件较苛刻的环境.

2.2 微米 - 纳米管的尺寸、晶体类型及晶格常数

微米 - 纳米管状晶体的外径约为 100 - 500 nm, 有的更小可达几十纳米. 它们的管壁很薄, 约 20 - 70 nm. 内径为外径的五分之三, 约 60 ~ 300 nm, 属于微米 - 纳米级四方棱柱管, 管的长度为十几到几十微米. TEM 及 XRD 测试说明, 该管状晶

体属于正交晶系, 其图谱如图 2 所示. 晶体的晶胞参数为: $a = 0.5864(2) \text{ nm}$, $b = 0.6032(2) \text{ nm}$ 和 $c = 2.972(2) \text{ nm}$, 将谱峰进行指标化, 结果 Bi-Ba-Fe-O-Cl 微米 - 纳米管样品的绝大多数 XRD 谱峰都能被指认. 其晶面间距的观测值和计算值如表 1 所示.

由表 1 和图 2 可以看出, Bi-Ba-Fe-O-Cl 微米 - 纳米管晶相在样品中占绝大多数, 约 85% 以上, 是主晶相. 其余在 15% 以下. 由 XRD 与 SEM 实验可以看出, 长条片状晶体与管状晶体可能属于同种晶相, 具有相同的晶体结构, 该两晶相的量, 占样品总量的 85% 以上. 因为上述 SEM 测试中, 两种不同外形的晶体总量, 即长条片状和管状晶体两者的量, 占总样品量的 80% - 90%, 与 XRD 相分析估计的结果相符. 此结果说明, 二者可能属于相同的晶相, 都是由过渡金属氧氯化物 Bi-Ba-Fe-O-Cl 组成.

2.3 晶体生长方向及其陶瓷性质

根据 SEM 观测, 管状晶体的生长方向较为一

表 1 Bi-Ba-Fe-O-Cl 微米 - 纳米管 XRD 观测和计算的晶面间距值

Table 1 XRD observed and calculated interplanar spacing of Bi-Ba-Fe-O-Cl micro-nanotube

$2\theta/(\circ)$	d_{obs}/nm	d_{cal}/nm	h	k	l	I/I_{0010}
21.260	0.4176	0.4177	1	0	5	16
23.240	0.3789	0.3784	1	0	6	19
29.580	0.3018	0.3016	0	2	0	60
30.060	0.2970	0.2972	0	0	10	100
30.440	0.2934	0.2932	2	0	0	42
31.060	0.2877	0.2877	1	0	9	49
31.980	0.2796	0.2795	0	2	4	41
41.920	0.2153	0.2150	2	1	8	19
43.320	0.2087	0.2087	2	3	0	30
44.720	0.2025	0.2023	2	2	4	13
45.180	0.2005	0.2006	1	3	1	16
45.480	0.1993	0.1993	0	3	2	14
45.720	0.1983	0.1982	2	2	5	13
46.980	0.1933	0.1935	2	2	6	13
49.440	0.1843	0.1842	2	2	8	15
52.460	0.1743	0.1741	3	1	6	16
53.220	0.1720	0.1719	2	0	14	28
54.600	0.1695	0.1693	1	3	8	18
55.280	0.1660	0.1659	2	2	11	13
56.240	0.1634	0.1633	0	3	10	20
56.760	0.1621	0.1620	3	1	9	18
57.400	0.1613	0.1613	0	3	11	13
62.380	0.1487	0.1487	0	0	20	12
63.760	0.1459	0.1460	1	4	0	11
64.340	0.1447	0.1448	2	3	10	10

* The observed peaks of the XRD pattern of the new compound sample are indexed by the orthorhombic unit cell with lattice constants $a=0.5864(2)$ nm, $b=0.6032(2)$ nm, $c=2.972(2)$ nm; Indices hkl , observed interplanar spacing d_{obs} , calculated interplanar spacing d_{cal} , and normalized observed intensity I/I_{0010} are given.

致。从 SEM 图 1(d) 中可以看出，管的排列方向基本一致，管口的朝向也基本一致，是从样品内部朝向表面。从 SEM 形貌图可以看出，样品表面的一个个大小不一的孔径是晶体微米 - 纳米管的出口。晶质管的排列方向和管口朝向的一致性是该管状晶体的一个优点，它有利于离子、分子及能量的储存和分子的分离，为其应用创造了有利的条件。根据该无机氯化物的陶瓷本性，可将样品模压后烧结成各种形状的陶瓷，它们可将无数的微米 - 纳米管组装在一起，集中本身的许多优良性质在一小体积中。尤其是可制成各种形状的陶瓷，用于各种形状要求的复杂空间。

2.4 电性质

由电阻率对温度作 $\log(1/\rho) \sim 1/T$ 图，结果如图 3 所示。由图可以看出，室温时电阻率很大。随着温度的升高，电阻率下降。另外， $\log(1/\rho) \sim 1/T$

呈直线关系。由图求得半导体禁带宽度为 1.2 eV，说明本文合成的新化合物晶体微米 - 纳米管具有良好的半导体特性。该特性可以使此材料用于制做光电池和光解电池的电极。又由于其具有陶瓷性，可以制成复杂形状的陶瓷器件，用于微电子领域。

本文的微米 - 纳米管还具有其它化合物管状晶

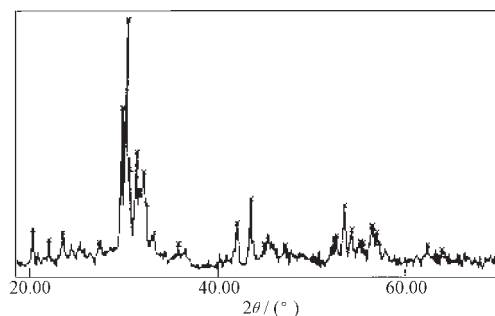


图 2 微米 - 纳米管晶体样品的 XRD 图

Fig. 2 The XRD pattern of micro-nanotube sample

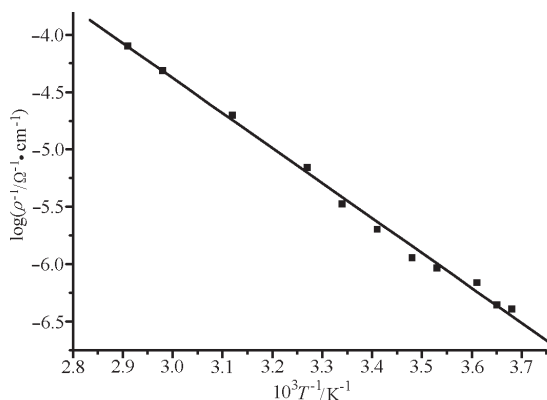


图3 微米 - 纳米管晶体样品 $\log(1/\rho) \sim 1/T$ 图

Fig. 3 The $\log(1/\rho) \sim 1/T$ for micro-nanotube sample

体(包括碳纳米管)所没有的一个特点,即这些一根根的微米或纳米管可以单根独立存在,且具有一定外形,是一种硬质晶质管,可以把单根的微米 - 纳米硬管应用于各种用途的微小器件,如用作精密仪器的微区探头等。

该微米 - 纳米管是由过渡金属氧氯化物组成,过渡金属氧化物往往具有许多优良的性质,如 Bi

系超导体的超导电性及 Bi 系氧化物的巨磁电阻性质。因此该新化合物微米 - 纳米管将可能具有许多特异的性质等待着人们去开发。新化合物无机微米 - 纳米管是通过固相反应直接生长出来的。因此它具有制备方法简便、成本低廉等优点。若优化其制备条件,如温度、组份等,可提高其生产率,可望得到性能更优越,适合多种用途的无机晶质微米和纳米管家族。

References

- 1 Millet P, Henry J Y, Mila F, Galy J. *J. Solid State Chem.*, **1999**, **147**: 676
- 2 Tomoko Kasuga, Masayoshi Hiramatsu, Akihiko Hoson, Toru Sekino, Koichi Niihara. *Langmuir*, **1998**, **14**: 3160
- 3 Remskar M, Skraba Z, Ballif C, Sanjines R, Levy F. *Surf. Sci.*, **1999**, **433**: 637
- 4 Michael E Spahr, Petra Stoschitzki-Bitterli, Reinhard Nesper, Otto Haas, Petr Novak. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(8): 2780
- 5 Pelloquum D, Michel C, Maignan A, Hervieu M, Raveau B. *J. Solid State Chem.*, **1998**, **138**: 278

Bi-Ba-Fe-O-Cl Micro-nanotube of Tetragonal Prism Crystal

Shen Ruo-Fan Wang Fa-Yang Xiong Zhao-Xian Xue Ru

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A micro-nanotube of new inorganic compound with external shape of tetragonal prism has been synthesized. It is made of transitional metal oxychloride. From SEM detection, the micro-nanotube has an external diameter of 100 – 500 nm and an internal diameter of 60 – 300 nm. Its wall is very thin, 20 – 70 nm, and its length is from a dozen micro to dozens of microns(to see Fig. 1(a-d)). It has been prepared by solid state reaction in a direct growth way.

From XRD, TEM and SEM determination, the micro-nanotube crystal belongs to orthorhombic system and its lattice constants are $a = 0.5864(2)\text{nm}$, $b = 0.6032(2)\text{nm}$ and $c = 2.972(2)\text{nm}$ (to see Fig. 1 ~ 2 and Table 1). It possesses semiconducting properties. From curve $\log(1/\rho) \sim 1/T$, its energy gap is $E_g \approx 1.2\text{eV}$ (to see Fig. 3). The micro-nanotube material will be a prospect material used as catalysts, material to store gases or energy, and material used as electrode in photoelectric cell and photoelectrolytic cell.

Additionally, the preparation of the micro-nanotube material by solid state reaction is simple in operation and cheap in cost.

Keywords: Nanotube, Microtube, Orthorhombic system, Photoelectric cell