

BaCO₃ 单晶纳米线的制备和表征

高远浩 牛和林 陈乾旺*

(中国科学院中国科技大学结构分析重点实验室, 中国科技大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

本文以有机钛偶合体胶束作模板剂, 采用溶剂热技术, 成功制备了单晶碳酸钡纳米线, 并通过 X-射线衍射(XRD)、能量损失谱(EDX)、透射电子显微镜(TEM)、高分辨电子显微镜(HRTEM)、选区电子衍射(SAED)对纳米线进行了表征。碳酸钡纳米线呈均匀的直线形, 直径为 25~60nm, 长度达到十几微米。并对 BaCO₃ 纳米线的形成机理进行了浅析。

关键词: 单晶 碳酸钡纳米线 溶剂热法 胶束模板

分类号: O614.23*3

一维纳米材料由于在光学、磁学、微电子学等领域中具有广阔的应用前景而引起科技工作者的广泛兴趣。目前, 研究得最多的一维纳米材料为碳纳米管^[1-3], 它在场发射和面积平面显示技术及在扫描探针显微术中的应用研究, 均取得突破性进展, 显示出诱人的前景^[4,5]。总体来说纳米线的研究尚处于初始阶段, 至今已合成或制备的纳米线有 MoS₂、CdSe、InS、GaAs、GaN、SiC、PbCl₂、ZnO、Si、Ag、Ni 等^[6-13], 从化学的角度说它们都是一元单质或二元化合物, 而关于 BaCO₃ 等多元化合物盐类纳米线的报道极少^[14,15]。众所周知, 碳酸钡产品主要用于电子行业, 是彩色显象管、磁性材料的重要添加剂。在彩色显象管和计算机显示器玻璃中加入纳米碳酸钡粉体材料, 可有效吸收 X-射线; 由纳米碳酸钡粉体材料制成的陶瓷电容器具有较大的介电常数和温度特性; 在玻璃生产中加入纳米碳酸钡粉体, 可改变许多光学性能。当碳酸钡进入纳米线结构时可能产生许多奇异的理化现象, 因此, 对碳酸钡纳米线的制备和研究将是一件十分有意义的工作。本文采用溶剂热技术, 以有机钛偶合体胶束作模板剂, 成功制备了碳酸钡纳米线, 纳米线呈均匀的直线形, 直径为 25~60nm, 长度达到十几微米。选区电子衍射(SAED)花样和 HRTEM 照片研究表明碳酸钡纳米线为单晶。

1 实验部分

1.1 试剂

Ti(OC₄H₉)₄(A. R.); Ba(OH)₂·8H₂O(A. R.); 无水乙醇(A. R.); 油酸(C₁₇H₃₃COOH)(A. R.); H₂O₂(30%)。

1.2 仪器

18kW 精靶 X-射线衍射仪(Cu Kα 射线, λ = 1.54056Å); 日立 H-800 透射电镜(加速电压 200kV); 日本 JEOL-2010 型高分辨透射电镜(加速电压 200kV); 不锈钢高压釜(容积 80mL)。

1.3 实验步骤

在聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜(容积 80mL)中加入 40mL 无水乙醇、5mL 油酸和 2mL Ti(OC₄H₉)₄, 磁力搅拌反应 30min 后, 逐滴加入 3mL H₂O₂(30%), 得亮黄色稀溶胶, 然后加入 2g Ba(OH)₂·8H₂O 细粉, 混匀后, 密封高压釜, 置于 180℃ 烘箱中, 自生压力下恒温溶剂热处理 8h 后, 自然冷却至室温。取出淡黄色沉淀物, 抽滤, 无水乙醇和去离子水洗涤至中性, 真空烘箱 30℃ 烘干, 得到微黄色 BaCO₃ 粉末样品。用 18kW 精密转靶 X-射线衍射仪(XRD)和能量损失谱(EDX)对样品进行物相和成份分析, 并通过透射电镜(TEM)、选区电子衍射(CBED)对 BaCO₃ 纳米线进行表征。

收稿日期:2002-09-10。收修改稿日期:2002-10-21。

国家自然科学基金资助项目(No. 20125103)。

* 通讯联系人。E-mail: cqw@ustc.edu.cn

第一作者: 高远浩, 男, 34 岁, 平顶山师专讲师, 中国科技大学访问学者; 研究方向: 无机合成。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 TEM 分析

图 1 是样品 BaCO_3 的 XRD 粉末衍射图。图中各峰的 d 值分别为 4.5531、4.4489、3.7140、3.6561、3.2146、3.0194、2.6541、2.6221、2.5888、2.2784、2.1465、2.1017、2.0430、2.0163、1.9348、1.8610, 其峰位置及峰强度与 JCPDS 标准卡 (No. 5-378) 正交相 BaCO_3 [空间群: $Pm\bar{c}n(62)$] 的衍射数据一致。根据 XRD 数据计算样品 BaCO_3 的格子常数 $a = 5.2937\text{\AA}$, $b = 8.9037\text{\AA}$, $c = 6.4266\text{\AA}$, 与 JCPDS 卡标准值 ($a_0 = 5.314\text{\AA}$, $b_0 = 8.904\text{\AA}$, $c_0 = 6.430\text{\AA}$) 基本吻合。尤其注意到, 在样品 BaCO_3 的 XRD 粉末衍射图中没有出现任何杂质衍射峰, 如 TiO_2 和 BaTiO_3 等。它充分说明反应体系中的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 并没有发生完全水解反应生成 TiO_2 粒子, 同时也说明所得样品为纯的正交相 BaCO_3 。

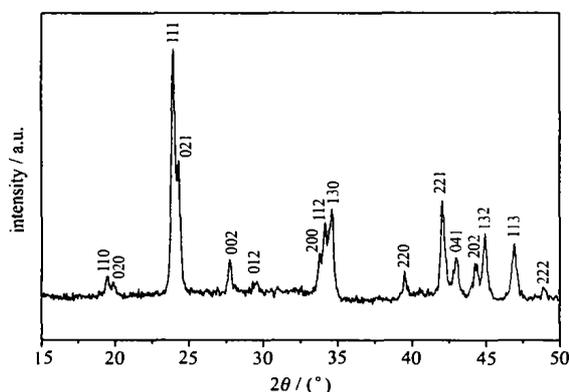


图 1 样品 BaCO_3 的 XRD 粉末衍射
Fig. 1 XRD pattern of BaCO_3 powder

图 2 和图 3 是样品的透射电镜 (TEM) 照片。从图 2a, 2b 可清楚看到, BaCO_3 样品的形貌主要为线状, 线状结构的含量在 90% 以上, 另外还有很少量的颗粒。纳米线呈均匀的直线形, 直径大约为 25 ~ 60nm, 长度范围为几至十几微米。为了进一步确定纳米线的组成, 用 EDX 对单根纳米线成分进行了分析, 结果如图 4 所示, 可见纳米线由 Ba、C、O 三元素组成, 其中 Ba、O 原子百分数比接近 1:3, 而 C 的原子百分数明显偏大, 应该为铜网上碳膜所致。EDX 谱图中的 Cu 峰为铜网所致。

图 3 是直径为 30nm 的单根 BaCO_3 纳米线的 TEM 照片, 其中, 图 a 为该纳米线的 SAED 花样, 图 b 为该纳米线的 HRTEM 图片。SAED 花样呈现明显

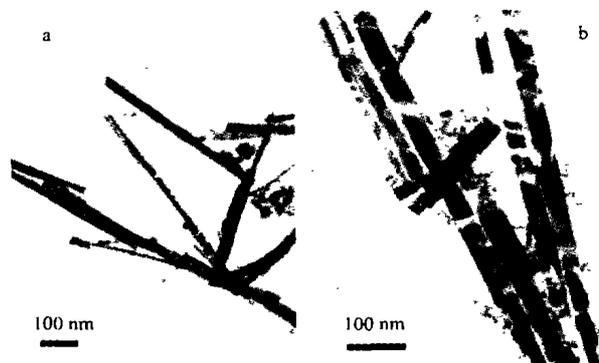


图 2 样品 BaCO_3 纳米线的 TEM 照片
Fig. 2 TEM microscopy of BaCO_3 nanowires

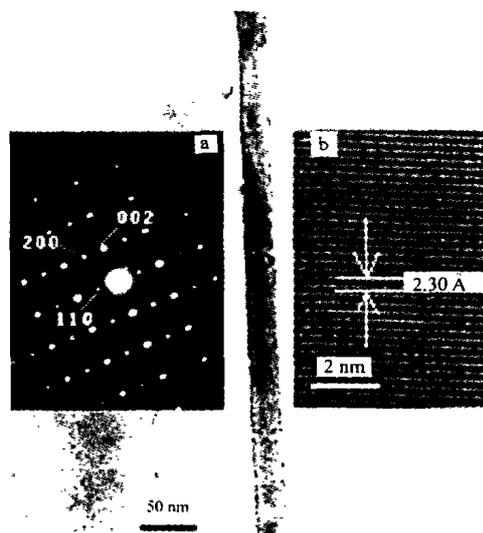


图 3 直径 30nm 单根 BaCO_3 纳米线的 TEM 照片
Fig. 3 TEM image of a 30nm diameter BaCO_3 nanowire
Left inset: Selected area electron diffraction (SAED) pattern of the individual nanowire. The SAED pattern exhibits the diffraction spots characteristic of single-crystalline BaCO_3 .
Right inset: A high-resolution TEM image of the same nanowire.

的单晶衍射特征; HRTEM 照片进一步揭示了 BaCO_3 纳米线的单晶特征, 晶格条纹清晰可辨, 相邻的晶格条纹间距约为 2.30Å, 与 BaCO_3 的 (220) 面间距相一致, 表明纳米线长轴与 (110) 面的法线方向一致。有趣的是, 在高分辨电镜实验中, 我们发现经过十多秒电子束轰击后, BaCO_3 纳米线的形貌发生了较大变化 (辐照损伤), 有些区域出现了水密纹结构, 有些区域出现了周期性的沟道 (如图 5), 这可能与 BaCO_3 是离子晶体, 对电子束比较敏感有关。

2.2 BaCO_3 纳米线形成机理分析

BaCO_3 纳米线制备实验中, 整个反应体系由溶

在无水乙醇溶剂中相互作用形成棒状胶束有关。胶束外表面的羧基与 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 H_2O_2 反应形成聚电解质长链, 该长链起着模板的作用, 成为 BaCO_3 单晶纳米线形成的“微反应基地”。纳米线的形成因素是相当复杂的, 它不仅与实验条件和胶束体系有关, 而且还受到晶体生长习性的制约, 更深层次的机理有待进一步研究。 BaCO_3 纳米线的成功制备为深入研究其低维物化特性提供了很好的样品。

参 考 文 献

- [1] Amelinckx S., Zhang X. B., Bernaerts D., Zhang X. F., Ivanov V., Nagy J. B. *Science*, **1994**, **265**(5172), 635.
- [2] Frank S., Poncharal P., Wang Z. L., de Heer W. A. *Science*, **1998**, **280**(5370), 1744.
- [3] Bockrath M., Cobden D. H., McEuen P. L., Chopra N. G., Zettl A., Thess A., Smalley R. E. *Science*, **1997**, **275**(5308), 1922.
- [4] de Heer W. A., Chatelain A., Ugarte D. *Science*, **1995**, **270**(5293), 1179.
- [5] Nagy G., Levy M., Scarmozzino R. et al *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **73**(4), 529.
- [6] Zelenski C. M., Dorhout P. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**(4), 734.
- [7] Routkevitch D., Bigioni T., Moskovits M., Xu J. M. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**(33), 14037.
- [8] Xie Y., Wang W. Z., Qian Y. T. et al *J. Solid. State. Chem.*, **1999**, **147**(1), 82.
- [9] WU Qing-Sheng (吴庆生), ZHENG Neng-Wu (郑能武), DING Ya-Jun (丁亚军) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, **2001**(6), 898.
- [10] Yu D. P., Lee C. S., Bello I., Sun X. S., Tang Y. H., Zhou G. W., Bai Z. G., Zhang Z., Feng S. Q. *Solid State Communications*, **1998**, **105**(6), 403.
- [11] Setlur A. A., Lauerhaas J. M., Dai J. Y., Chang R. P. *Spring Ser. Mater. Sci.*, **1998**, **33**, 43.
- [12] Lauerhaas J. M., Zhang Li-De, Qin Yong et al *Chin. Phys. Lett.*, **1998**, **15**(9), 689.
- [13] Zhou Y., Yu S. H., Wang C. Y., Li X. G., Zhu Y. R., Chen Z. Y. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**(10), 850.
- [14] Zhang N. W., Wu Q. S., Ding Y. P. et al *Chem. Lett.*, **2000**, **6**, 638.
- [15] Qi L. M., Ma J. M., Cheng H. M. et al *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**(18), 3460.
- [16] ZHANG Peng-Yi (张彭义), YU Gong (余刚), JIANG Zhan-Peng (蒋展鹏) *Huanjing Kexue Jinzhan (Environ. Sci. Progress)*, **1998**, **6**(5), 50.
- [17] CHEN Long-Wu (陈龙武), GAN Li-Hua (甘礼华), XU Zi-Jie (徐子颀) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, **2001**, **22**(11), 1916.
- [18] CAO Xi-Zhang (曹锡章), WANG Xing-Qiao (王杏乔), SONG Tian-You (宋天佑) *Inorganic Chemistry (无机化学)*, Beijing: High Education Press, **1995**, p939.
- [19] WANG Shi-Quan (王世权), WANG Ze-Xin (王泽新), WU Shi-Ying (伍世英), CHEN Zong-Qi (陈宗淇) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, **1994**, **15**(2), 283.

Preparation and Characterization of BaCO_3 Single-Crystalline Nanowires by a Solvothermal Process

GAO Yuan-Hao NIU He-Lin CHEN Qian-Wang*

(Structure Research Laboratory, Department of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Single-crystal BaCO_3 nanowires have been successfully prepared by a solvothermal process, using organic titanate compound micelles as templates. The nanowires have been characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray analysis (EDX), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution electron microscopy (HRTEM) and convergent beam electron diffraction (CBED). Lattice parameters of BaCO_3 single-crystal nanowires are consistent with the standard values in JCPDS card of BaCO_3 , which belongs to orthorhombic system, space group $Pm\bar{c}n(62)$. The morphology of BaCO_3 nanowires is mainly straight. The diameters of the nanowires are about 25 ~ 60nm and lengths reaches up to 10 μm . The formation mechanism for BaCO_3 nanowires was also discussed. This paper presents a promising method for the preparation of nanowires of complex salts.

Keywords: single-crystal BaCO_3 nanowire solvothermal process micelle-template