

# 高压水热法制备硼酸铝纳米晶须

梅园<sup>1</sup>, 谭映月<sup>1</sup>, 赵延茂<sup>1</sup>, 朱学栋<sup>1,2\*</sup>

(1. 华东理工大学工业大型反应工程教育部工程研究中心, 上海 200237;

2. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:**以硼砂、铝粉、氯化铵为原料, 利用高压水热法合成了长度为 2~5 μm, 直径为 45~110 nm, 长径比可达 225 的硼酸铝纳米晶须。采用 X-射线衍射(XRD)、超高分辨场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线能谱(EDS)对合成产物进行了表征。结果表明, 在高压下, 氯化铵分解生成的氨气阻碍了氧化铝颗粒过于团聚在氧化铝颗粒周围, 避免了侧面上过饱和度增高, 从而抑制了径向生长的二维成核, 晶须在生长过程中, 表面上吸附的有限氧化铝通过表面扩散向结晶尖端迁移, 给晶须尖端上的螺旋位错供料。

**关键词:**硼酸铝; 晶须; 水热法; 生长机理

中图分类号: 0641

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0078-04

## Synthesis of aluminum borate nano whiskers via hydrothermal method in high pressure

MEI Yuan<sup>1</sup>, TAN Ying-yue<sup>1</sup>, ZHAO Yan-mao<sup>1</sup>, ZHU Xue-dong<sup>1,2\*</sup>

(1. Engineering Research Centre of Large Scale Reactor Engineering and Technology, East China University of

Science & Technology, Shanghai 200237, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Aluminum borate ( $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ) nano whiskers were synthesized via a hydrothermal method at low temperature (400–550°C) using borax, ammonia chloride and aluminum as raw materials. The structure and morphology of the as-prepared products were characterized by X-ray diffraction(XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), transmission electron microscopy (TEM) and Energy Dispersive Spectrometer (EDS). The results showed that the product prepared at 500°C was  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  nano whiskers. The diameter of  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  nano whiskers was in the range of 45–110 nm and the length was in the range of 2–5 μm. The possible formation mechanism of aluminum borate nano whiskers synthesis by hydrothermal method was proposed. Ammonia generated from the decomposition of ammonium chloride prevents the excessive agglomeration of boron oxide around the alumina particles to avoid the increase of supersaturation on the side surface. Thus, nucleation growth at radial direction is inhibited. In the whisker forming process, limited boron oxide adsorbed on the surface migrates to the top through diffusion to feed for the screw dislocation.

**Key words:** aluminum borate; whisker; hydrothermal method; mechanism

晶须是在人工控制条件下以单晶结构形式生长的高纯度针状纤维材料。晶须的直径细小, 原子排列高度有序, 内含缺陷较少, 其强度接近材料原子间键力的理论值, 是一种高性能的增强材料<sup>[1]</sup>。当晶须含量一定时, 较小的晶须尺寸在变形时所产生的几何必须位错密度越高, 所产生的应变梯度越大, 有更好的增强效果和更强的载荷承受能力<sup>[2]</sup>。硼酸铝晶须的组成式为  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ , 常见的 3 种形态是  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 。工业化硼酸铝晶须主要指  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , 因其具有高强、耐磨、耐热、防腐、绝缘、导电、减振、阻燃、吸波等特殊性能, 可作为塑料、金属和陶瓷的补强材料, 用于航天、航空、建材、汽车等领域<sup>[3-5]</sup>。

由于硼酸铝纳米复合材料的优异性能, 硼酸铝晶须和纤维已经通过各种技术成功地合成出来<sup>[6]</sup>。硼酸铝晶须的制备方法主要来源于一维纳米材料的制备方法, 分为气相法、熔融法<sup>[7]</sup>、烧结法<sup>[8-10]</sup>、助

熔剂法<sup>[11]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[12]</sup>、液相生长法<sup>[13]</sup>等。其中气相法在工业生产中操作较困难, 而熔融法的制备温度又太高, 较难达到工业化要求。目前工业上应用较广的是助熔剂法也存在晶须产品尺寸过大, 多停留在微米级, 产物多为多向乱序排列等问题, 导致复合材料的增强效果还是略逊于更小尺寸的纳米晶须产品。在现有的硼酸铝晶须的制备及复合材料应用和机理的研究中<sup>[14-15]</sup>, 对纳米硼酸铝晶须的制备一直不能避免使用高温条件, 因此纳米硼酸铝晶须工业化受到诸多限制。因此, 制备高纯度、形貌一致的硼酸铝纳米晶须并可工业化的方法至今仍有较大的研究空间。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

硼砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 分析纯, 上海凌

收稿日期: 2014-11-06

作者简介: 梅园 (1991-), 女, 硕士生, 从事纳米无机材料的制备及应用研究工作, meiyuan2010@gmail.com; 朱学栋 (1967-), 男, 博士, 教授, 从事大型反应器设计和化工工艺开发, 通讯联系人, 021-64252834, xdzhu@ecust.edu.cn。

峰化学试剂有限公司生产; 铝粉(Al), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 盐酸(HCl), 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 乙醇( $C_2H_5OH$ ), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。

## 1.2 硼酸铝纳米晶须制备

采用高压水热法制备硼酸铝纳米晶须, 原料配比为  $n(B):n(Al):n(NH_4Cl) = 1:1:x$  ( $x = 0, 2, 3, 3.5$ ), 制备方法如下: 称取一定量硼砂和氯化铵粉末, 溶于去离子水并混合均匀, 装入刚玉内衬, 放入不锈钢反应釜内, 加入铝粉, 将反应釜密封, 置于马弗炉中, 加热至  $T^\circ C$  ( $T = 400, 500, 550, 600^\circ C$ ), 升温速率为  $10^\circ C/min$ , 恒温 10 h。反应釜冷却后, 收集产物于烧杯内, 将其分别用浓盐酸、去离子水、无水乙醇清洗后置于烘箱,  $120^\circ C$  下烘干, 最终得到白色粉末状产物。

## 1.3 产物表征

采用 Thermo Fisher(美国产) ESCALAB 250Xi 型 X-射线衍射(XRD)仪, 电压为 40 kV, 电流为 100 mA; 利用 FEI(美国) NOVA Nano SEM450 型超高分辨场发射扫描电子显微镜对产物表面形貌及结构进行观察, 表征前需采用检测中心配备的自动离子溅射镀膜仪进行喷铂处理; 通过 EDAX(美国)的 TEAMEDS 电制冷能谱仪对样品进行元素定量分析, 能谱仪能量分辨率为  $129\text{ eV}$  ( $MnK\alpha$ ), 元素检测范围 Be4-Pu94; 通过日本电子生成的 JEM-2100 高分辨透射电镜对样品进行形貌观察, 电镜点分辨率为  $0.23\text{ nm}$ , 线分辨率为  $0.14\text{ nm}$ , 放大倍数达到 800 000 倍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度的影响

$n(B):n(Al):n(NH_4Cl) = 1:1:3$  时, 不同反应温度下反应产物的 XRD 结果如图 1 所示。利用 Jade 软件对谱线进行分析可知,  $500^\circ C$  下实验产物是高结晶度的硼酸铝纳米相  $Al_4B_2O_9$ , PDF 对应卡片

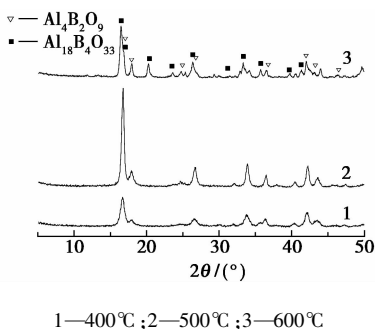


图 1 不同反应温度下产物的 XRD 图

数为 29-0010, 晶格常数为  $a = 0.7623\text{ nm}$ ,  $b = 0.7623\text{ nm}$ ,  $c = 0.2833\text{ nm}$ , 且并无其他相关杂相。由图 1 可以看出, 在  $400 \sim 500^\circ C$  的温度区间内, 能获得纯净的硼酸铝纳米晶体, 其中  $500^\circ C$  样品结晶度最高; 当温度达到  $600^\circ C$  时, 特征峰的个数及位置均有所变化, 通过软件检测发现, 所得产品的物相除  $Al_4B_2O_9$  外, 还产生了  $Al_{18}B_4O_{33}$ , 与 PDF 标准卡片对比来看,  $Al_4B_2O_9$  的部分特征峰发生了峰偏移, 表明  $Al_4B_2O_9$  发生了晶格畸变。

$n(B):n(Al):n(NH_4Cl) = 1:1:3$  时, 反应温度为  $600^\circ C$  产品 EDS 图及 EDS 元素定量表分别如图 2 和表 1 所示。

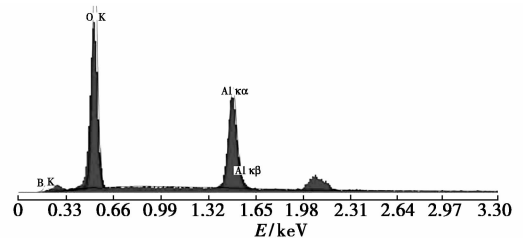


图 2 反应温度为  $600^\circ C$  产品的 EDS 图

表 1 反应温度为  $600^\circ C$  产品 EDS 元素定量表

元素	质量分数/%	原子质量分数/%	净强度	净强度误差/%
B K	14.13	23.40	1.51	7
O K	43.16	48.28	69.33	1
Al K	42.70	28.33	46.21	1

从图 2 可以看出, 产物元素组成为 B、O、Al 元素, 未标出峰值为制样中喷散的铂。这说明产物中无其他元素杂质出现, 反应体系纯净。由表 1 可以看出, 硼、铝原子比约为 1:1, 符合物料投放比。

反应温度分别为  $400, 500^\circ C$  和  $600^\circ C$  时, 原料配比为  $n(B):n(Al):n(NH_4Cl) = 1:1:3$  产物的 FESEM 图如图 3 所示。在不同的温度条件下, 硼酸铝的表面形貌有较大差异。由图 3(c) 和 3(d) 可知,  $500^\circ C$  所得产物为一维纳米材料, 且观测到产物形貌显现出高度的一致性, 硼酸铝晶须长度大约为  $600 \sim 700\text{ nm}$ , 直径为  $20 \sim 30\text{ nm}$ , 长径比为  $20 \sim 35$ , 可达到其他文献报道的平均水平。由图 3(e) 可知,  $400^\circ C$  时硼酸铝晶须的生长明显未进行完全, 大部分成束状, 这种密堆束状形貌是由于铝粉的不规则分布引起的。由图 3(f) 可知, 在铝粉分布较为均匀的区域, 硼酸铝纳米晶须虽已具雏形, 但明显较短, 未能完全生长。当反应温度达到  $600^\circ C$  时, 形貌特征同  $500^\circ C$  时典型  $Al_4B_2O_9$  的晶须形貌一致, 且部分晶须长径比也更大。而图 3(a) 中, 硼酸铝晶须显示的

形貌则更接近纳米棒,结合 XRD 射线衍射结果可推测,产品中为纳米棒形貌的产物为  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 。根据  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  相图,  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  晶体向  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  晶体转变是在高温下发生的,而图 3 中的形貌变化规律也符合这一趋势。

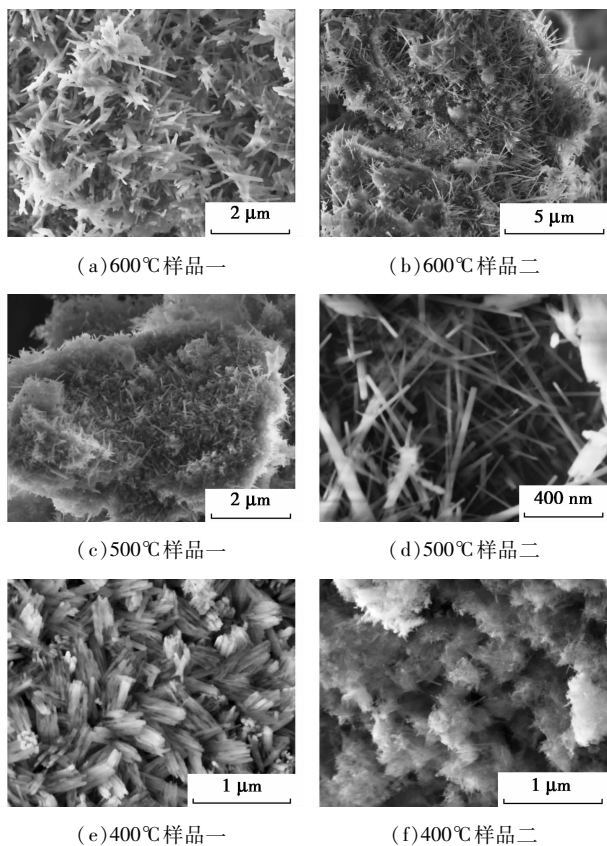


图 3 不同反应温度下产物的 FESEM 图

鉴于采用高压反应釜作为反应器在之前的硼酸铝制备研究未被涉及,为证实其必要性,进行了对比实验。在相同实验条件,即原料配比为  $n(\text{B}):n(\text{Al}):n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1:1:3$ ,反应温度为  $500^\circ\text{C}$ ,用坩埚代替高压水热反应釜作为反应容器,放入马弗炉进行加热,所得产物经 XRD 表征证明为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,不是硼酸铝晶体。因此可以推断,高压反应釜提供的一个密闭高压的环境,是较低温度下合成硼酸铝纳米晶须的一个必要条件。

## 2.2 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 的影响

$550^\circ\text{C}$  下不同  $\text{NH}_4\text{Cl}$  添加量产物的 XRD 图如图 4 所示。

由图 4 可以看出,  $n(\text{B}):n(\text{Al}):n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1:1:2$  时,硼酸铝晶体结构发生了晶型的转变,软件分析结果表明,样品同时有  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  和  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  2 种晶型,这一结果与其他  $\text{NH}_4\text{Cl}$  添加量产物有较大差异。 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  的 XRD 标准谱线在  $1\sim 50^\circ$  范围内

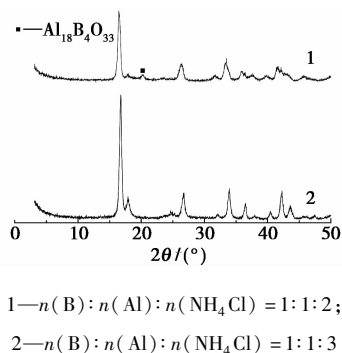


图 4  $550^\circ\text{C}$  下不同  $\text{NH}_4\text{Cl}$  添加量产物的 XRD 图

主特征峰有较多重叠,对比可以看出,原料配比为  $n(\text{B}):n(\text{Al}):n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1:1:2$  的  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  特征峰明显变矮变宽,表明其晶体的生长并未达到一个良好的状态,图中标注的特征峰是  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  的 1 个典型特征峰。 $n(\text{NH}_4\text{Cl}):n(\text{Al}) = 3:1$  是反应进行氧化还原反应需要的配比,低于  $3:1$  发生了  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  向  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  的转晶,可以推测,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分解产生的氨气在反应过程中起到了稳定  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  晶体结构和抑制转晶的作用。

$550^\circ\text{C}$  反应温度下,不同  $\text{NH}_4\text{Cl}$  添加量下硼酸铝的 FESEM 图如图 5 所示。由图 5 可以看出,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  对硼酸铝形貌和分布都有显著的影响。由图 5(a) 可以看出,当  $n(\text{B}):n(\text{Al}):n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1:1:2$  时,由于发生了部分转晶,硼酸铝晶须出现了明显的硬团聚现象,进行团簇状生长。在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  添加量较低的情况下,硼酸铝晶须的生长有部分明显围绕晶核长出,随着添加量的不断增大,团簇状生长

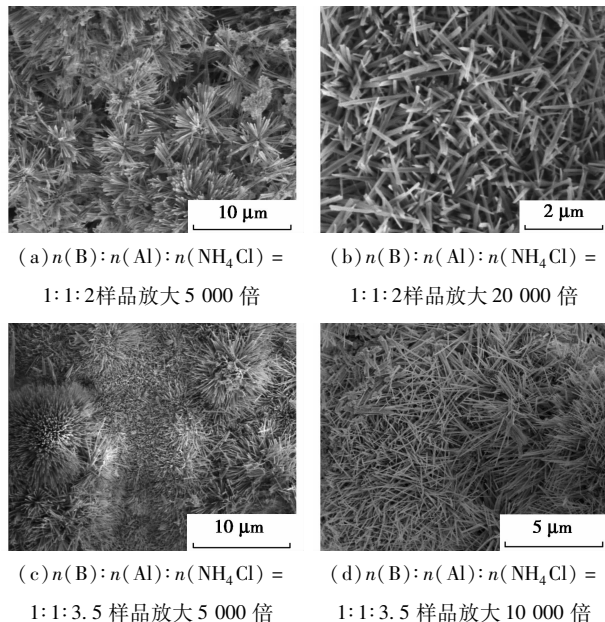


图 5 不同  $\text{NH}_4\text{Cl}$  添加量产物的 FESEM 图

的晶须数量不断减少,而变成大部分呈无序状发展,硼酸铝晶须的长度增加,长径比不断扩大,晶须粗细均匀,形貌完整。由图5(d)可知,当 $n(\text{B}):n(\text{Al}):n(\text{NH}_4\text{Cl})=1:1:3.5$ 时,硼酸铝晶须长度为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ ,直径为 $45\sim 110\ \text{nm}$ ,长径比可达225。

选取总体形貌最好的 $n(\text{B}):n(\text{Al}):n(\text{NH}_4\text{Cl})=1:1:3.5$ 产物进行TEM形貌表征,结果如图6所示。从图6(a)中测量得出产物直径为 $94\ \text{nm}$ ,长度为 $3.13\ \mu\text{m}$ ,长径比为33。由于TEM具有最低放大倍数,因此在本样品中还有长度更大的晶须未能在一个视野中完全体现。图6(b)中则能明显看到晶须的乱序生长状态,样品直径相对一致,但长度还有差异。

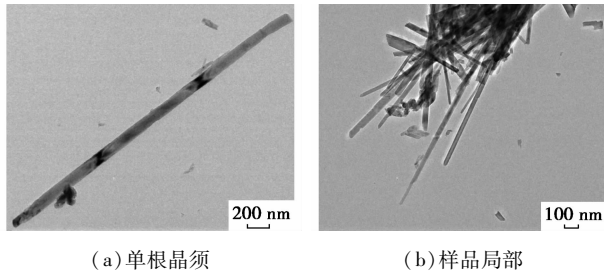
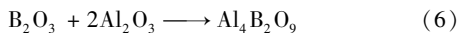
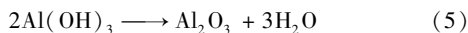
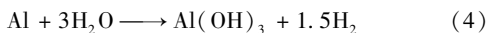
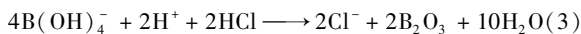
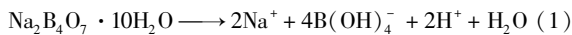


图6  $550^\circ\text{C}$ 下 $n(\text{B}):n(\text{Al}):n(\text{NH}_4\text{Cl})=1:1:3.5$ 硼酸铝晶须TEM图

为进一步证明 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 在此方法中的作用,同样还进行了 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 添加量为0的对比实验。空白组反应结束后并无产物生成,釜底附着有未进行反应的铝粉。说明在未添加 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 的情况下,铝粉并不能通过其他反应途径转变成氧化铝进而生成硼酸铝晶须。

### 2.3 机理探讨

从反应温度和 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 的影响因素考察的过程中,通过各种平行及空白实验的对比可以推测高压反应釜中发生的反应如下:



依据反应机理推测,随着 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 添加量的增大,反应产生更多氨气阻碍了氧化硼颗粒过于团聚在氧化铝颗粒周围,避免了侧面上过饱和度增高,从而抑制了径向生长的二维成核。晶须在生长过程中,表面吸附的有限氧化硼通过表面扩散向结晶尖端迁移,给晶须尖端上的螺旋位错供料。在 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 添加量较少时,氧化铝晶体形成的晶核周围包裹的氧化硼分子过多,在生长过程中首先倾向团聚状态,

在后期分散的氧化硼分子数量变少后可更容易沿径向生长。

### 3 结论

(1)采用高压不锈钢反应釜作为反应器,突破传统的高温限制,在 $600^\circ\text{C}$ 以内合成了维度一致、长径比可达225的 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 纳米晶须。

(2)随着温度升高,产物长径比增加,但温度达到 $600^\circ\text{C}$ 时,出现了由 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 向 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 转晶的现象。

(3)随着 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 添加量的增大,抑制了径向生长的二维成核,硼酸铝纳米晶须的长径比增大,表现出良好的纳米晶须形貌特征。

### 参考文献

- [1] 戴静,王敏,张金才. 硼酸盐晶须在复合材料中的应用[J]. 化工矿物与加工,2005,(10):36-38.
- [2] Xi G, Peng Y, Yu W, *et al.* Synthesis, characterization, and growth mechanism of tellurium nanotubes[J]. Crystal Growth & Design, 2004,5(1):325-328.
- [3] 胡晓兰,朱光明,梁国正. 硼酸铝晶须及其在聚合物基复合材料中的应用[J]. 宇航材料工艺,2002,32(2):12-17.
- [4] Wang H, Jia G, Wang Y, *et al.* Crystal growth and spectral properties of pure and  $\text{Co}^{2+}$ -doped  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  crystal[J]. Optical Materials, 2007,29(12):1635-1639.
- [5] Reshak A H, Auluck S, Majchrowski A, *et al.* Band structure features of nonlinear optical yttrium aluminium borate crystal[J]. Solid State Sciences, 2008,10(10):1445-1448.
- [6] Becker H, Heim U. Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2000,83(1/2/3):130-135.
- [7] Ogawa Junichi, Ri Takeoki. Granular aggregate of aluminum borate whisker:JP,07330499[P]. 1995-12-19.
- [8] 隗学礼,赵宽放. 硼酸铝晶须制备方法:中国,1093065A[P]. 1994-10-05.
- [9] Ma R, Bando Y, Sato T. Single-crystal  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  microtubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(36):10668-10669.
- [10] J X Li, T Narita J, Ogawa M Wadasako. In situ synthesis of porous ceramics with a framework structure of aluminium borate whisker[J]. Journal of Materials Science, 1998,33(10):2601.
- [11] Wada H, Sakane K, Kitamura T, *et al.* Synthesis of aluminum borate whiskers in potassium-sulfate flux[J]. Journal of Materials Science Letters, 1991,10(18):1076-1077.
- [12] 陈爱民,徐淑芬,倪哲明. 硼酸铝纳米棒的制备、结构及生长机理[J]. 物理化学学报, 2009,25(12):2570-2574.
- [13] 隗学礼. 硼酸铝晶须的研制[J]. 材料科学进展, 1991,5(3):276-277.
- [14] Ma R, Bando Y, Sato T. Nanowires of metal borates[J]. Applied Physics Letters, 2002,81(18):3467-3470.
- [15] Yang W, Xie Z, Ma J. Polygonal single-crystal aluminum borate microtubes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(2):485-487. ■