

球磨时间对锰方硼石显微结构和发光特性的影响

叶原丰^{1,2)}, 梁 栋^{1,2)}✉

1) 金陵科技学院材料工程学院, 南京 211169 2) 南京市视光材料与技术重点实验室, 南京 211169

✉通信作者, E-mail: ld_fans@126.com

摘 要 使用三维震动高能球磨机对选矿后的锰方硼石粉末进行球磨, 球磨时间设定为 30、40 及 50 min, 采用透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 以及 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 对球磨后锰方硼石粉末的形貌和结构进行表征, 利用 Scherrer 公式计算样品半高宽和晶粒尺寸, 并讨论球磨时间对锰方硼石发光特性的影响。结果表明, 锰方硼石经 30、40、50 min 高能球磨后, 样品粒径分别达到 0.37、0.29、0.28 μm ; 随球磨时间增加, 锰方硼石衍射峰明显宽化, (202)、(114)、(404) 晶面的衍射峰强度明显降低, 晶面为不完全解理面; 锰方硼石样品发光强度随球磨时间增加明显降低。

关键词 锰方硼石; 高能球磨; 显微结构; 发光特性

分类号 TQ128+.56

Effect of milling time on microstructure and luminescent properties of chambersite

YE Yuan-feng^{1,2)}, LIANG Dong^{1,2)}✉

1) College of Materials Engineering, Jingling Institute of Technology, Nanjing 211169, China

2) Nanjing Key Laboratory of Optometric Materials and Technology, Nanjing 211169, China

✉Corresponding author, E-mail: ld_fans@126.com

ABSTRACT The chambersite powders after mineral separation were prepared by 3D high-energy ball milling for 30, 40, and 50 min in this paper. Scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), and X-ray diffraction (XRD) were utilized to characterize the microstructures of chambersite samples, and the Scherrer formula was used to calculate the half-height width and grain size of the samples. The luminescence properties of chambersite milled for different times were discussed. The results show that, the particle size of the chambersite samples after high-energy ball milling for 30, 40, and 50 min reaches 0.37, 0.29, and 0.28 μm , respectively. The diffraction peak of the chambersite samples is broadened with the increase of milling time, and the diffraction intensity of (202), (114), and (404) crystal faces decreases with the increases of milling time, noting the (202), (114), and (404) crystal faces are the incomplete cleavage planes. The luminescence intensity of the chambersite samples decreases remarkably with the increase of milling time.

KEY WORDS chambersite; high-energy ball milling; microstructure; luminescent properties

收稿日期: 2018-12-24

基金项目: 金陵科技学院高层次人才启动基金资助项目 (jlt-b-201824)

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2019.06.008; <http://journals.ustb.edu.cn>

硼(B)是可构成无机大分子结构的典型亲氧元素, 具有独特的化学性质, 现有的无机含硼化合物主要是以硼酸盐和无机硼氧酸的形式存在。硼氧原子的配位结构主要有 B-O 四面体(BO_4)和 B-O 平面三角形(BO_3)两种方式, 另外, 有一小部分硼酸盐晶体以 B_2O_5 、 B_2O_7 、 B_3O_6 、 B_3O_7 、 B_3O_8 、 B_3O_9 、 B_5O_{10} 、 B_4O_9 等结构形式存在。在众多硼酸盐晶体结构中, 硼以聚合硼氧键搭配的阴离子基团形式存在, 并且当硼原子配位数为 3 和 4 时, 阴离子基团的形式各不相同, 因此硼酸盐的种类较多, 结构相对复杂。目前在自然界中已经发现的以及人工制备的硼酸盐已有 200 多种^[1]。

金属硼酸盐具有优良的光学性质, 特别是碱金属类硼酸盐, 不仅可以作为优秀的双折射材料和非线性光学材料, 还可作为较好的荧光材料, 如 $\text{Li}_{14}\text{Be}_3\text{B}(\text{BO}_3)_9$ ^[2]、 $\text{Ba}_2\text{LiB}_5\text{O}_{10}$ ^[3]、 $\text{LiSr}_4\text{B}_3\text{O}_9$ ^[4]等。硼-氧基团因可提供不同结构类型的组合, 为新功能材料的研究提供了丰富的挖掘空间, 尤其是平面三角形(BO_3)³⁻基团更是吸引了众多学者的目光^[5-7]。当碱土金属元素或者是碱金属元素作为硼酸盐阳离子时, 晶体激发光吸收主要由阴离子基团综合作用后的能隙决定, 而(BO_3)³⁻基团的吸收峰在紫外 173 nm 波段处, 这就为开辟深紫外非线性材料提供了更大的可能性^[8-10]。此外, 通过掺入稀土离子来替换硼酸盐晶格中原碱土金属元素所在位置, 可以使一些硼酸盐获得更高的荧光效率。

锰方硼石($\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$)为金属硼酸盐大分子结构, 于 1957 在美国某油田的回收卤水中首次被发现, 其后又在墨西哥、美国路易斯安纳等地发现少量的锰方硼石矿石, 1971 年在中国天津蓟县发现了世界上唯一成矿的锰方硼石矿床^[11]。1975 年, 前苏联科学家别洛夫利用原子核 γ -射线共振法, 对锰方硼石的基本结构进行了初步研究。2014 年至今, 本课题组对锰方硼石的电磁特性^[12]、荧光特性^[13]、摩擦特性^[14-15]等进行了研究。高能球磨是粉末冶金技术中用来预处理粉体的常用方法之一^[16], 锰方硼石在选矿后粒径较大, 经高能球磨处理可得到颗粒细小、粒径分布均匀的锰方硼石粉体, 便于后续对锰方硼石及其复合材料的结构和物理特性进行研究。锰方硼石作为我国独有的稀有矿石, 对其结构、性能及应用进行研究具有重要意义, 本文对选矿后锰方硼石粉体进行高能球磨, 分析与讨论了球磨时间对锰方硼石粉体显微结构和发光性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料及制备

以选矿后的锰方硼石粉末(纯度 98%)为实验原料, 与无水乙醇充分混合均匀, 采用三维震动高能球磨机(主轴转速 1400 r/min, 不锈钢球, 球料比 13:1)高能球磨 30、40 和 50 min, 球磨结束后, 将样品置于电热恒温鼓风干燥箱中, 在 80 °C 干燥 1 h, 将干燥后样品研磨 3 min 得到实验所需样品。

1.2 材料物理性能表征

采用德国里奥公司生产的 LEO1450VP 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对锰方硼石选矿后的原始粉末进行形貌表征; 利用日本电子株式会社生产的 JEM-100CX II 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)对高能球磨锰方硼石样品进行形貌表征; 使用日本理学生产的 DMAX-RB 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对锰方硼石晶体结构进行分析, 靶材为 Cu 靶, 扫描范围 20°~70°。

利用 Scherrer 公式(式(1))对锰方硼石的晶粒尺寸进行计算。

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

式中: D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度, K 为 Scherrer 常数, B 为实测样品衍射峰的半高宽, θ 为衍射角, λ 为 X 射线波长。

将球磨后锰方硼石粉末用磨具压制成直径 2 cm、厚度 0.5 cm 的测试基片, 利用日本日立公司 F4500 荧光光谱仪(fluorescence spectrophotometer)对球磨锰方硼石样品的发射特性进行测定, 激发波长 470 nm, 监测波长范围选择 500~750 nm, 步长为 1 nm。

2 结果与讨论

2.1 球磨时间对锰方硼石表面形貌的影响

图 1 是锰方硼石经选矿处理后的原始粉末扫描电子显微形貌和经高能球磨处理后的透射电子显微形貌, 由图可以看出, 锰方硼石选矿后的粉体为不规则多面体, 粉体颗粒尺寸约为 50 μm , 且粉体颗粒尺寸分布均匀。选矿后粉体经高能球磨处理之后, 随着球磨时间增加, 粉体颗粒尺寸不断降低, 且在颗粒表面产生了微米和纳米颗粒附着, 利用软件在相同面积视场内计算, 高能球磨 30、40、50 min 样品平均颗粒尺寸分别为 0.37、0.29、0.28 μm , 球磨 40 min 和球磨 50 min 样品尺寸基本相当。

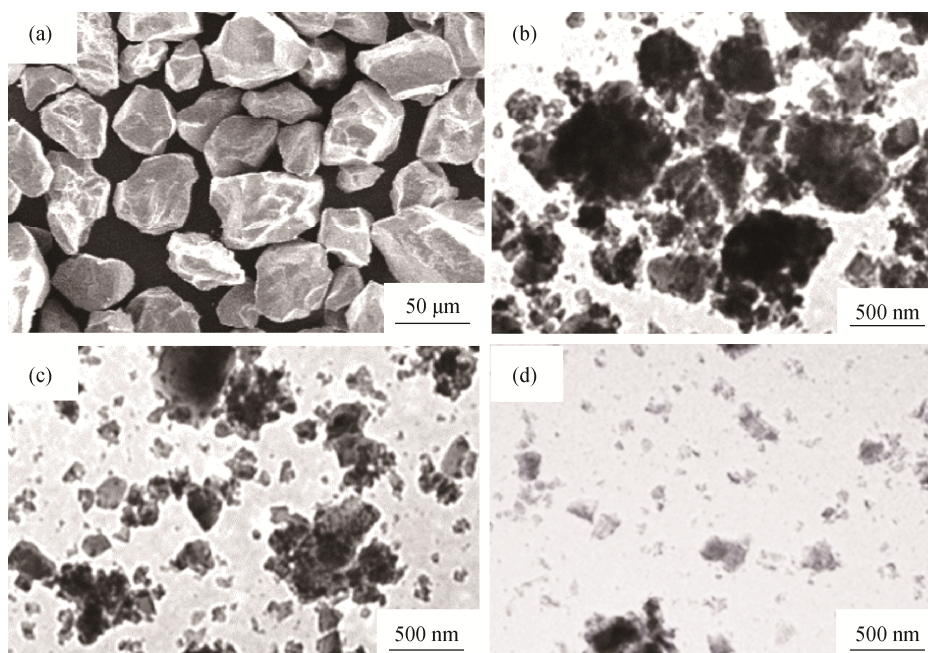


图 1 锰方硼石选矿后原始粉末扫描电子显微形貌和经高能球磨后透射电子显微形貌: (a) 原始粉末扫描电子显微形貌; (b) 球磨 30 min 透射电子显微形貌; (c) 球磨 40 min 透射电子显微形貌; (d) 球磨 50 min 透射电子显微形貌

Fig.1 Microstructures of chambersite powders after mineral separation and high-energy ball milling: (a) SEM image of raw powders; (b) TEM image of powders milled for 30 min; (c) TEM image of powders milled for 40 min; (d) TEM image of powders milled for 50 min

2.2 球磨时间对锰方硼石结构的影响

锰方硼石属于斜方晶系, 晶胞常数为 $a = 86.8 \text{ nm}$ 、 $b = 86.8 \text{ nm}$ 、 $c = 122.6 \text{ nm}$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 空间点群为 $Pca2_1(29)$ 。图 2 所示为锰方硼石选矿后的原始粉末和球磨处理粉末的 X 射线衍射谱图。利用 Jade 软件对各样品衍射谱图进行晶体结构分析, 不同球磨时间处理的样品衍射峰位置均与锰方硼石标准 PDF 卡片衍射峰位相吻合, 为锰方硼石结构。经球磨处理后锰方硼石 X 射线衍射谱图有以下特点: (1) 锰方硼石晶体进行高能球磨后, 其衍射峰位无变化; (2) 锰方硼石晶体在 (114)、(202)、(404) 晶面的衍射峰强度随球磨时间增加而明显降低, 而在 (411)、(220) 晶面的衍射峰强度随球磨时间增加而升高; (3) 锰方硼石晶体经高能球磨之后, 在 (220)、(202)、(331) 等晶面的衍射峰存在着明显的峰宽化现象。

由于锰方硼石粉体在球磨过程中存在颗粒与对磨球之间、颗粒与颗粒之间、颗粒与罐壁之间的碾压和碰撞, 使得锰方硼石颗粒在剪切应力的作用下发生破碎, 微观下晶体、晶面之间发生破裂, 造成晶体结构显微缺陷增多。由图 2 可知, (114)、(202)、(404) 晶面的相对衍射峰强度随球磨时间增加明显降低, (411) 和 (220) 晶面的相对强度随球磨时间增加而升高, 这说明前者是不完全解理面, 后者为相对完全的解理破裂面, 这些晶面经球磨发

生破碎或塑性变形, (411) 晶面衍射峰明显增高, 说明 (411) 晶面是相对完全的解理面^[17-18]。球磨过程中产生的纳米颗粒附着在锰方硼石晶粒表面, 使得其衍射峰出现宽化。

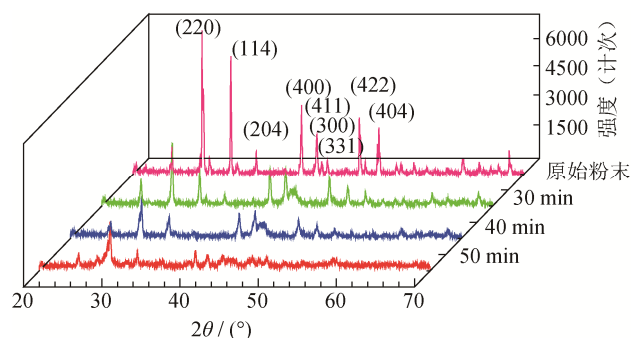


图 2 锰方硼石原始粉末和球磨粉末 X 射线衍射谱图

Fig.2 XRD patterns of chambersite raw powders and ball-milled powders

利用 Scherrer 公式计算得到不同球磨时间锰方硼石的晶粒尺寸和半高宽 (full width at half maximum, FWHM), 如图 3 所示。随着球磨时间的增加, 锰方硼石在颗粒尺寸降低的同时, 晶粒尺寸也不断减小, 在球磨 40 min 时达到最小值 (25.2 nm), 球磨处理 40 min 之后锰方硼石晶粒尺寸保持不变, 这与图 2 中锰方硼石颗粒尺寸变化规律一致, 同时样品半高宽曲线与晶粒尺寸曲线变化规律呈反比。

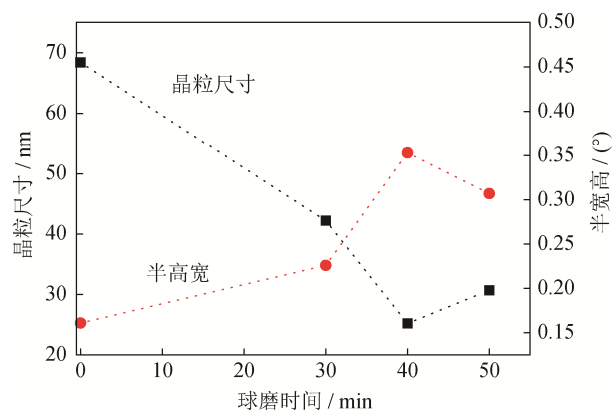


图3 由 Scherrer 公式计算得到的锰方硼石晶粒尺寸及半高宽
Fig.3 Grain size and FWHM of chambersite powder particles calculated by the Scherrer formula

2.3 球磨时间对锰方硼石发光性能的影响

由图4可以看出,球磨后锰方硼石样品在470 nm波长的激发下存在绿光波段(530 nm)和红光波段(700 nm)两个发射峰,这与典型锰方硼石的发光特点一致;随着锰方硼石粉体球磨时间的增加,锰方硼石光谱发射峰强度变弱,当球磨时间增加至50 min时,在相同激发光的情况下,锰方硼石两个波段的发射峰几乎消失。究其原因,一方面是因为在高能球磨过程中,锰方硼石由于自身、磨球和罐壁之间的碰撞和碾压作用,使得粉体在颗粒和晶粒变小的同时,晶体解理断裂引入大量晶格畸变和结构缺陷,这些缺陷作为电子陷阱,使得晶体内部淬灭中心增加,发光强度降低^[19];另一方面,锰方硼石晶体和磨球、球磨罐罐体发生摩擦和碰撞,由剪切应力和压应力带来的摩擦磨损会引入一些铁元素杂质,这也杂质附着在颗粒表面,对锰方硼石的发光强度有着非常不利的影响^[20]。

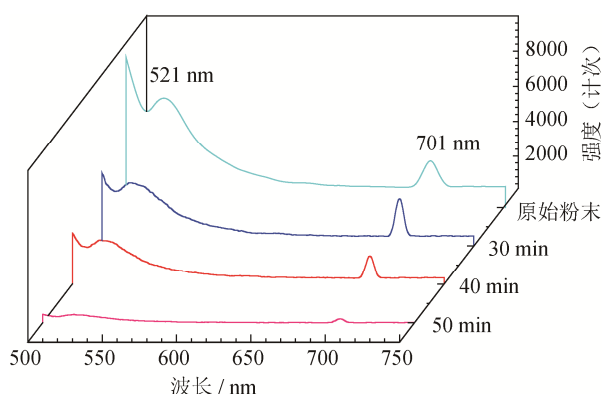


图4 原始粉末及球磨处理锰方硼石试样在470 nm波长激发下的发射光谱

Fig.4 Emission spectra of the raw and milled chambersite samples excited at 470 nm wavelength

3 结论

(1) 高能球磨30、40、50 min后,选矿后锰方硼石粉体颗粒尺寸可达0.37、0.29、0.28 μm ;球磨时间超过40 min后,颗粒尺寸基本保持不变。

(2) 球磨时间增加,锰方硼石晶粒不断变小;不完全解理面的晶体衍射峰强度随球磨时间增加而降低,完全解理面的晶体衍射峰强度随球磨时间增加而升高。

(3) 随球磨时间增加,由于显微缺陷和杂质的增加,锰方硼石发射光谱发射强度降低。

参考文献

- [1] Grice J D, Burns P C, Hawthorne F C, et al. Borate minerals. II. A hierarchy of structures based upon the borate fundamental building block. *Can Mineral*, 1999, 37(3): 731
- [2] Luce J L, Schaffers K I, Keszler D A, et al. Structure of the borate $\text{Li}_4\text{Be}_5\text{B}(\text{BO}_3)_9$. *Inorg Chem*, 2002, 33(11): 2453
- [3] Liu Y F, Yang Z P, Yu Q M, et al. Luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{LiB}_5\text{O}_{10}:\text{Dy}^{3+}$ phosphor. *Mater Lett*, 2011, 65(12), 1956
- [4] Chen C, Bowen D T, Giagounidis A A, et al. Identification of disease- and therapy-associated proteome changes in the sera of patients with myelodysplastic syndromes and del(5q). *Leukemia*, 2010, 24(11): 1875
- [5] Prokhorov A A, Chernush L F, Minyakaev R, et al. Structural and magnetic properties of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals doped with Co^{2+} . *J Alloys Compd*, 2018, 765: 710
- [6] Lü X S, Wei L, Wang X P, et al. Crystal growth, electronic structure and optical properties of $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$. *J Solid State Chem*, 2018, 258: 283
- [7] Frolov K V, Lyubutin I S, Alekseeva O A, et al. Dynamics of structural and magnetic phase transitions in ferroborate $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$. *J Alloys Compd*, 2018, 748: 989
- [8] Yu H, Deng D G, Su W T, et al. Broadband near-infrared downconversion luminescence in Yb^{3+} -doped $\text{BaZn}_2(\text{BO}_3)_2$. *Opt Mater*, 2018, 80: 160
- [9] Cheng Z Y, Yu J J, Zhang Y J, et al. Luminescence and energy transfer mechanism of $\alpha\text{-Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$. *J Lumin*, 2017, 192: 1004
- [10] Xu R, Liang Y J, Liu S Q, et al. Structure and luminescence properties of Ce^{3+} doped $\text{KBa}_{1-x}(\text{Mg/Zn})_x\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ and $\text{K}_{1-y}\text{Na}_y\text{BaY}(\text{BO}_3)_2$ phosphors evolved from cation substitution. *Opt Laser Technol*, 2017, 93: 41
- [11] Wang Q S, Xu H, Gao S, et al. Synthesis of the rare

- mineral chambersite and its ore deposit geological significance. *Earth Sci Front*, 2013, 20(3): 123
(王秋舒, 许虹, 高燊, 等. 稀有矿物锰方硼石的合成及其矿床地质意义. 地学前缘, 2013, 20(3): 123)
- [12] Liang D, Cao L, Jia C C, et al. Preparation and property of $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ microwave attenuation powders. *Adv Mater Res*, 2015, 1081: 156
- [13] Xiong S, Liang D, Cao L, et al. Microstructure and luminescence characteristics of self-doped nano- $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ crystal. *Mater Lett*, 2016, 178: 87
- [14] Gong L L, Cao L, Jia C C, et al. Friction properties of chambersite. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2014, 36(3): 354
(龚立丽, 曹林, 贾成厂, 等. 锰方硼石的摩擦性能. 北京科技大学学报, 2014, 36(3): 354)
- [15] Gong L L, Cao L, Jia C C, et al. Effect of chambersite on friction and wear behavior of Cu-based friction material. *Powder Metall Technol*, 2013, 31(4): 279
(龚立丽, 曹林, 贾成厂, 等. 锰方硼石对铜基摩擦材料摩擦性能的影响. 粉末冶金技术, 2013, 31(4): 279)
- [16] Zhang Y F, Ji Z, Liu G M, et al. Manufacturing process and properties of Al_2O_3 dispersion strengthened copper-based composite with high electrical conductivity. *Powder Metall Technol*, 2016, 34(5): 346
(张一帆, 纪箴, 刘贵民, 等. Al_2O_3 弥散增强 Cu 基高导电率复合材料的制备及性能研究. 粉末冶金技术, 2016, 34(5): 346)
- [17] Borc J, Sangwal K. On the perfection of cleavage planes of potassium bichromate single crystals. *Surf Sci*, 2007, 601(4): 1160
- [18] Yanagimoto F, Shibamura K, Suzuki K, et al. Local stress in the vicinity of the propagating cleavage crack tip in ferritic steel. *Mater Des*, 2018, 144: 361
- [19] Xu Z, Gu W B, Feng H, et al. Enhancement of structure stability and luminescence intensity of $\text{LiYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ nanocrystals. *J Rare Earths*, 2017, 35(9): 844
- [20] Santos H D A, Novais S M V, Jacinto C, et al. Optimizing the $\text{Nd}:\text{YF}_3$ phosphor by impurities control in the synthesis procedure. *J Lumin*, 2018, 201: 156