



原位电阻测试分析 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 制备 $\text{MgB}_2$ 的成相过程

果辰 蔡欣炜 罗文浩 黄子耕 冯庆荣 甘子钊

*In situ* resistance analysis of  $\text{MgB}_2$  formation process from  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

Guo Chen Cai Xin-Wei Luo Wen-Hao Huang Zi-Geng Feng Qing-Rong Gan Zi-Zhao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 197401 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210620

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210620>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

深红色 $\text{Mg}_{1+y}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Mn}^{4+},y\text{Mg}^{2+}$ 荧光粉的合成与发光性质

Preparation of  $\text{Mg}_{1+y}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Mn}^{4+},y\text{Mg}^{2+}$  deep red phosphor and their optical properties

物理学报. 2018, 67(18): 187801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180778>

Be, Mg, Mn掺杂 $\text{CuInO}_2$ 形成能的第一性原理研究

The first-principle study on the formation energies of Be, Mg and Mn doped  $\text{CuInO}_2$

物理学报. 2019, 68(10): 106102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182255>

单靶溅射制备铜锌锡硫薄膜及原位退火研究

Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sputtering quaternary compound target and the research of in-situ annealing

物理学报. 2017, 66(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.226801>

H对 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 力学性能影响的第一性原理研究

Effect of H on elastic properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  by the first principles calculation

物理学报. 2019, 68(17): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190368>

$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 掺杂Ag和Li的热电性能对比

Comparative study of thermoelectric properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$  doped by Ag or Li

物理学报. 2019, 68(11): 117201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190247>

$\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ 雪崩光电二极管的设计与模拟

Design and simulation of  $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$  avalanche photodiode

物理学报. 2021, 70(10): 108501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201923>

# 原位电阻测试分析 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 制备 $\text{MgB}_2$ 的成相过程

果辰 蔡欣炜<sup>†</sup> 罗文浩 黄子耕 冯庆荣 甘子钊

(北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2021年4月2日收到; 2021年5月25日收到修改稿)

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  作为优质的储氢材料, 在约 300 °C 开始分解释放  $\text{H}_2$ , 并最终生成  $\text{MgB}_2$ . 由于  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  的释氢反应可以在较低的温度下获得  $\text{MgB}_2$ , 使其成为了制备  $\text{MgB}_2$  超导材料的一种有效途径. 本文采用了原位电阻法, 通过测量  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  分解过程中电阻温度曲线, 详细地研究了  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  分解生成  $\text{MgB}_2$  的相变过程. 同时, 利用电阻温度的微分曲线, 确定了在分解过程中不同产物的成相温度 ( $T_{\text{PF}}$ ). 其中,  $\text{MgB}_2$  的成相温度可以低至 410 °C. 通过与粉末烧结法制备  $\text{MgB}_2$  块材的成相温度对比, 估算出反应前 Mg 的颗粒尺寸最低可达 3.4 nm. 此外, 样品的 XRD 分析给出了生成的  $\text{MgB}_2$  晶粒在 10—18 nm 之间, 在 SEM 图像中也同样观察到了  $\text{MgB}_2$  纳米纤维结构. 这表明,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  分解生成的 Mg 与 B 形成了接近原子级的混合, 从而使  $\text{MgB}_2$  可以在更低的成相温度 (410 °C)、更短的反应时间内成相. 该方法为  $\text{MgB}_2$  在超导应用的制备提供了新的思路, 有利于实现  $\text{MgB}_2$  的工业化生产.

**关键词:**  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , 原位电阻法

**PACS:** 74.70.AD

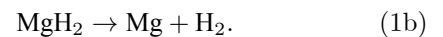
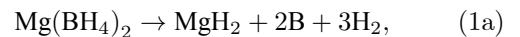
**DOI:** 10.7498/aps.70.20210620

## 1 引言

碱土金属硼氢化物  $M(\text{BH}_4)_n$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Sc}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) 一直以来是作为良好的储氢材料而被人们所熟知的. 其中,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  由于具有高达 14.9% 的储氢能力和较低的释氢温度 (低于 400 °C), 受到了人们的重视与瞩目<sup>[1,2]</sup>.  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  在从室温加热至 500 °C 后, 会经历一系列复杂的分解反应, 逐步释放出  $\text{H}_2$ , 并最终生成  $\text{MgB}_2$ <sup>[3,4]</sup>. 与其他制备  $\text{MgB}_2$  的工艺相比, 利用  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  的分解反应生成的  $\text{MgB}_2$  具有更低的成相温度. 而反应过程中释放的  $\text{H}_2$  可以有效地抑制产物 Mg 的氧化, 从而提高  $\text{MgB}_2$  的纯度. 此外, 作为原料的  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  成本低廉, 易于运输储存. 这使得利用

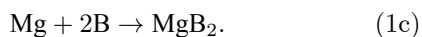
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  制备  $\text{MgB}_2$  的方法具有很大的发展潜力. 通过烧结  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  粉末, 可以有效地制备出  $\text{MgB}_2$  块材<sup>[5,6]</sup> 及纳米颗粒<sup>[7,8]</sup>; 而利用  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  乙醚溶胶作为原料, 已经制备出了  $\text{MgB}_2$  超导薄膜<sup>[9–11]</sup> 及超导接头<sup>[12,13]</sup>.

关于  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  的分解释氢反应, Hanada 等<sup>[14]</sup> 通过热重分析 (TG), 差热分析 (DTA) 及质谱分析 (MS), 给出了  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  随温度的分解变化. 文章中指出,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  的主要分解反应发生在 305—410 °C 之间, 可以用如下反应式来概括:



最终, 随着温度从 410 °C 上升至 580 °C,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  分解生成的 Mg 与 B 发生反应, 形成了  $\text{MgB}_2$ , 即

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [xwcai@pku.edu.cn](mailto:xwcai@pku.edu.cn)



然而,文中关注的重点在于  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  的释氢反应,而非  $\text{MgB}_2$  的成相过程,没有给出最终产物  $\text{MgB}_2$  具体的成相温度.因此,本文通过原位电阻法,将  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  粉末压块,测量烧结期间样品阻值的变化,进一步研究  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  生成  $\text{MgB}_2$  的成相过程.利用原位电阻法研究  $\text{MgB}_2$  成相具有如下优点.一方面,样品的电阻取决于内部的物相及晶格结构,由  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  分解引起的相变会如实的反映到阻值的变化,而最终产物  $\text{MgB}_2$  的电阻率要远低于分解过程的中间产物,因此可以将不同温度下样品内部的主要物相区分开.另一方面,电阻法属于无损检测,可以得到从室温加热至退火温度下样品的整体的电阻-温度曲线,通过对曲线进行微分处理,进而确定  $\text{MgB}_2$  的成相温度.

在利用粉末烧结法制备  $\text{MgB}_2$  块材的工作中,Zhuang 等<sup>[15]</sup>便指出,  $\text{MgB}_2$  的成相温度会随着 Mg 粉颗粒度的减少而逐渐降低,并给出了 Mg 粉颗粒度与成相温度之间的拟合公式.而对于  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  分解制备  $\text{MgB}_2$  的方法中,  $\text{MgB}_2$  成相温度的降低必定与  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  分解生成的 Mg 和 B 的晶粒尺寸相关.本文从块材烧结的电阻曲线出发,利用该拟合公式,进而估算出  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  分解生成的 Mg 颗粒的尺寸,确定了生成  $\text{MgB}_2$  前的分解产物是 Mg 和 B 接近原子级的混合.

## 2 实验内容

实验中,将  $\text{NaBH}_4$  和  $\text{MgCl}_2$  粉末以原子比为 2:1 的比例均匀混合,并把混合好的粉末放入作为反应溶剂的无水乙醚中,利用反应  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + 2\text{NaCl}$  来制备  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ .反应的产物  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  可溶于乙醚,而  $\text{NaCl}$  不溶于乙醚.通过过滤来分离产物,可以得到溶于乙醚的  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  溶液.将制备好的溶液加热至 100 °C,同时进行浓缩,最终获得白色的  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  粉末.

将制得的  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  粉末研磨均匀,并置入 25 mm × 10 mm × 4 mm 的模具中.模具中同时插入 4 根引线,用以实时测量烧结过程中样品的电阻.对样品施加近 300 MPa 的压力,使  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  粉末受压成块,得到了作为烧结前驱体的  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  块.将  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  块放入通有 Ar 保护气的烧结舱中以 5 °C/min 进行加热,将样品在 3 h 内从室温

加热到 600 °C.加热过程中,利用四引线法记录样品电阻随温度的变化曲线.待反应完成后,可以得到如图 1 所示的  $\text{MgB}_2$  块材.



图 1  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  原位烧结制备的  $\text{MgB}_2$  块材  
Fig. 1.  $\text{MgB}_2$  bulk fabricated by *in situ* reaction from  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ .

使用 Rigaku D/max 衍射仪 (12 kW) 测量了制备的  $\text{MgB}_2$  样品的 XRD 衍射图.使用四引线法测量了  $\text{MgB}_2$  样品烧结过程中的电阻温度曲线 ( $R-T$ ).使用 Quantum Design 公司的 MPMS XL-7,通过零场冷却 (ZFC),测量了  $\text{MgB}_2$  样品在 50 Oe 下的抗磁性曲线 ( $M-T$ ).使用 FEI Nova NanoSEM430 测量了  $\text{MgB}_2$  样品在电镜下的表面形貌.

## 3 实验结果

在罗文浩等<sup>[6]</sup>的文章中,给出了  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  粉末的热重分析 (TG) 曲线,并得到了其分解过程的释氢图像.  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  在 200 °C 开始明显的释放  $\text{H}_2$ .直到 550 °C,样品总共释放了质量含量为 13.4% 的 H.其 TG 曲线给出的释氢过程和对应的温度区间与 Hanada<sup>[14]</sup>等得到的  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  的分解图像相一致.为了进一步研究  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  分解过程,本文在烧结样品期间同步测量了对应的电阻,得到了如图 2 所示的电阻温度曲线及其微分曲线.对于稳定物相的样品而言,随着温度的升高,电阻阻值应呈现出缓慢增加或者缓慢下降的趋势.当样品发生相变时,样品内部的晶格结构发生变化,从而对样品的载流能力产生影响,阻值会发生明显的改变.图 2 中显示出样品的电阻一共发生了 3 次剧烈的变化,说明了在升温过程中,样品发生了 3 次明显的相变过程.在 200 °C 到 305 °C 前,样品的电阻呈现缓慢上升的趋势,说明在这段温度内,样品的晶格结构没有明显的改变.随着温度的升高, H 不断的从  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  的晶胞中逸出,而  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  的结构维

持不变. 当温度上升到 305 °C 时, 电阻的变化趋势由缓慢上升转变为缓慢下降, 一直持续到 330 °C. 此时,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  由于 H 的不断流失, 结构开始发生变化, 从而导致样品电阻变化趋势的改变. 这与 Hanada 等 [14] 得到的 305 °C 时样品的  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  的 XRD 峰消失相一致. 从 330 °C 到 345 °C 之间, 样品的电阻发生了第一次骤变, 说明样品中生成了新的物相, 致使电阻突然的下降. 而在 345 °C 到 370 °C 之间, 样品的电阻阻值略有波动, 但维持在同一数量级, 说明此时中间产物维持在一个相对稳定的物相. 从  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  的释氢图像 [14] 可知, 这段温度区间生成的中间产物为  $\text{MgH}_2$ . 在电阻温度的微分曲线中可以看到, 电阻下降速率最快的温度在 335 °C, 可以认为这是生成中间产物  $\text{MgH}_2$  的相变点. 在 370 °C 到 400 °C 之间, 样品的电阻发生第二次骤变, 说明随着温度的升高, 样品中的中间产物  $\text{MgH}_2$  开始分解, 释放出剩余的 H, 致使阻值的急剧上升. 微分曲线给出了  $\text{MgH}_2$  大量分解的温度在 390 °C. 而在 400 °C, 样品的电阻到达极大值, 说明了中间产物  $\text{MgH}_2$  分解完全, 此时样品中剩下分解产物的 Mg 和 B. 在 400 °C 到 550 °C, 样品的电阻发生第三次骤变, 阻值从  $10^7 \Omega$  迅速下降至几  $\Omega$ . 这说明, 分解产物 Mg 和 B 开始结合, 生成了导电的  $\text{MgB}_2$ , 致使样品电阻的变化. 微分曲线给出了电阻变化速率的极值温度在 410 °C, 此即生成  $\text{MgB}_2$  的相变温度. 最终, 在 550 °C, 样品阻值不再明显变化, 说明 Mg 和 B 完全结合形成了  $\text{MgB}_2$  块材.

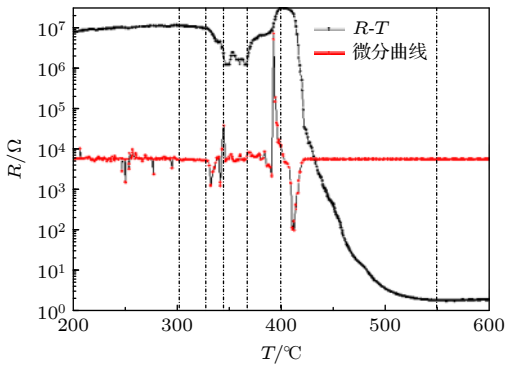


图 2  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  原位烧结的电阻温度曲线及微分曲线  
Fig. 2.  $R$ - $T$  curve and differential curve for *in situ* reaction from  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ .

通过电阻温度曲线的分析中可以看到, 在 400 °C 时,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  已经完全分解生成了 Mg 和 B. 而样

品中这种混合状态并没有维持稳定, 高活性的 Mg 和 B 立即开始反应, 在 410 °C 时便结合形成了  $\text{MgB}_2$ . 整个相变过程在 400—550 °C 间, 约 45 min 内便已完成. 而对于传统的利用 Mg 粉和 B 粉混合烧结制备  $\text{MgB}_2$  块材的工作中,  $\text{MgB}_2$  的烧结温度在 700 °C 以上, 烧结时间持续近 2 h [16]. 这是由于, 在粉末烧结法制备块材的成相过程中, Mg 颗粒是以熔渗的方式, 逐渐扩散进入到与 B 的晶格中进行反应, 期间会经历多个中间态 ( $\text{MgB}_7$ ,  $\text{MgB}_4$  等) [17]. 因此, Mg 粉和 B 粉的混合程度, 以及粉末的颗粒度会直接影响  $\text{MgB}_2$  成相的速度和温度. 在 Chen 等 [16,18] 的文章中便指出, 在利用粉末烧结法制备  $\text{MgB}_2$  的实验中, 利用纳米级 Mg 粉制备出  $\text{MgB}_2$  的成相温度要远低于微米级 Mg 粉制备的成相温度. Zhuang 等 [15] 则通过对不同尺寸 Mg 粉颗粒和 B 粉颗粒进行烧结, 得到了不同颗粒度的 Mg 粉制备  $\text{MgB}_2$  的烧结温度曲线, 并给出了  $\text{MgB}_2$  成相速率的理论公式:

$$\frac{d\gamma}{dt} = C \frac{1}{a^3} e^{-Q/(RT)} (1 - \gamma), \quad (2a)$$

其中:  $\gamma$  对应于  $\text{MgB}_2$  在成相过程中在样品中的占比, 而  $1 - \gamma$  可以看做是未反应的 Mg 粉在样品中的占比;  $Q$  代表着成相所需的活化能;  $R$  是理想气体常数;  $a$  为 Mg 粉颗粒的尺寸;  $C$  为比例常数.

在成相过程中, 成相的  $\text{MgB}_2$  的占比是与样品的电阻呈正相关的, 即有越多  $\text{MgB}_2$  成相, 样品的阻值越低. 当电阻曲线的阻值变化最快时, 样品中  $\text{MgB}_2$  的成相速率也越快, 即  $\frac{d\gamma}{dt}$  处于最大值. 对电阻曲线取微分, 即可得到成相速率最快的温度点  $T_{PF}$ , 此即为  $\text{MgB}_2$  的成相温度. 由此可以得到:

$$\left. \frac{d^2\gamma}{dt^2} \right|_{T=T_{PF}} = 0. \quad (2b)$$

从而推算出:

$$a = \lambda \beta^{\frac{1}{3}} T_{PF}^{\frac{2}{3}} e^{-\frac{1}{3\beta T_{PF}}}, \quad (2c)$$

其中,  $\beta = R/Q$ ,  $\lambda$  为一常量.

通过对不同颗粒度 Mg 粉制备的  $\text{MgB}_2$  成相的电阻曲线进行微分, 可以得到对应的  $\text{MgB}_2$  的成相温度, 在表 1 中给出. 将数据代入之前的理论公式进行拟合, 可以得到:

$$a = 7.252 \times 10^7 \cdot T_{PF}^{\frac{2}{3}} e^{-2.865 \times 10^4 / T_{PF}}. \quad (2d)$$

表 1 不同颗粒度 Mg 粉对应的 MgB<sub>2</sub> 成相温度  
Table 1. Phase forming temperature of MgB<sub>2</sub> fabricated by different sized Mg powders.

样品编号	1	2	3	4
$T_{PF}/K$	908	876	842	727
$a/\mu\text{m}$	100	45	15	0.04

图 3 给出了颗粒尺寸与成相温度的数据点和对应的拟合曲线. 从曲线中可以明显看出, 随着 Mg 粉颗粒度的降低, MgB<sub>2</sub> 成相温度逐渐下降. 而对于利用 Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 原位法制备 MgB<sub>2</sub> 的工作中, MgB<sub>2</sub> 的成相温度  $T_{PF}$  可以低至 410 °C. 将该温度代入上述的拟合曲线中, 可以估算出成相前样品中对应的 Mg 的颗粒度大小在 3.4 nm. 对于 Mg 而言, 其晶胞大小为 0.32 nm × 0.32 nm × 0.52 nm, 这说明, 分解生成的 Mg 颗粒相当于几十个 Mg 原子形成的团簇. 这样的 Mg 原子团簇具有相当高的化学活性, 从而可以在更低的温度下与 B 结合生成 MgB<sub>2</sub>. 同时, 接近原子级的 Mg 颗粒极大的增加了与 B 颗粒的接触面积, 减少了 Mg 向 B 扩散的距离, 使得 Mg 和 B 形成了原子级的混合, 大幅缩短了 MgB<sub>2</sub> 的成相时间. 因此, 与传统的 MgB<sub>2</sub> 制备工艺相比, 利用 Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的分解反应制备 MgB<sub>2</sub> 可以降低反应温度, 提高反应速率, 这为 MgB<sub>2</sub> 在工业上的大批量生产提供了可能.

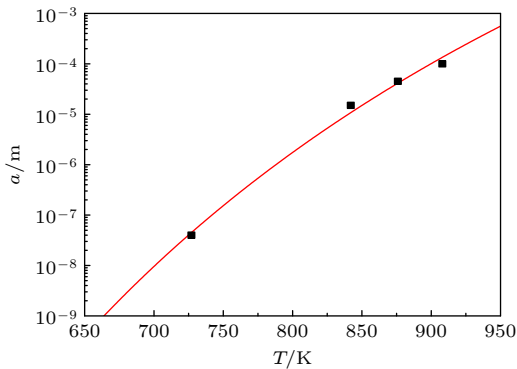


图 3 成相温度与 Mg 颗粒度之间的拟合曲线

Fig. 3. Fitting curve of Mg particle size dependence of phase forming temperature.

图 4 给出了利用 Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 粉末压块烧制的样品升温至 600 °C 时的 XRD 衍射图. 图中显示出样品的主要物相为 MgB<sub>2</sub>, 不同取向的衍射峰已在图中标出. 同时, 在衍射图中观察到了 MgO(111) 和 MgO(220) 的峰, 说明了样品中存在着少量的 MgO. 此外, MgO(111) 和 MgB<sub>2</sub>(102) 的峰与标准

谱相比有明显的左偏, 这是由于样品中存在着微量的 Mg, MgO 和 MgB<sub>2</sub> 的峰与 Mg(101) 和 Mg(103) 的峰相合导致峰偏移的出现. Mg 的存在说明了 Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的分解会先一步生成 Mg 和 B, 而 Mg 和 B 再进一步反应生成 MgB<sub>2</sub>. 衍射图中不再观察到 Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 及 MgH<sub>2</sub> 等中间产物的衍射峰, 说明 Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 已经分解完全. 利用图谱分析, 可以得知样品中 MgB<sub>2</sub> 的质量占比为 95.2%, MgO 的质量占比为 3.8%, Mg 的占比不到 1%. 由此可见, 在从 400 °C 升温至 600 °C 的 1 h 的反应时间里, Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 分解产物的 Mg 和 B 已经基本反应完全, 生成了纯度较高的 MgB<sub>2</sub> 块材. 由于 Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 分解生成的原子级的 Mg 具有较高的化学活性, 在反应过程中更容易与烧结舱内残余的 O 结合形成 MgO. 然而, 反应后样品中 MgO 的占比要低于利用粉末烧结法制备的 MgB<sub>2</sub> 块材. 这是因为, Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 在分解过程中会产生大量的 H<sub>2</sub>, 使得整个反应处于 H 的强还原气氛, 从而有效地抑制 Mg 的氧化, 减少 MgO 的生成. 与标准的 MgB<sub>2</sub> 图谱作对比发现, 样品中 MgB<sub>2</sub> 衍射峰的半高宽较宽, 这说明生成的 MgB<sub>2</sub> 样品的晶粒尺寸要更加细小. 通过对不同角度的衍射峰进行拟合, 利用谢尔方程对晶粒尺寸进行计算, 可以估算出样品中 MgB<sub>2</sub> 的晶粒尺寸在 10—18 nm 之间, 平均约为 13.1 nm. 这表明, 利用 Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 分解生成了纳米级的 MgB<sub>2</sub> 的晶粒. 这证实了反应前 Mg 和 B 的颗粒接近原子级的尺寸, 从而生成了更加细小的 MgB<sub>2</sub> 晶粒.

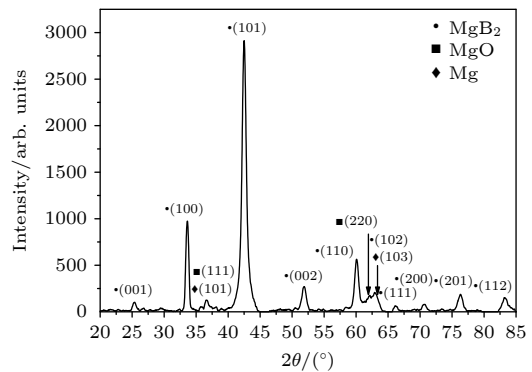


图 4 Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 原位烧结制备的 MgB<sub>2</sub> 的 XRD 衍射图

Fig. 4. XRD diffraction pattern of MgB<sub>2</sub> fabricated by *in situ* reaction from Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

将制备好的 MgB<sub>2</sub> 样品粉末在零场下冷却至 5 K, 之后在 50 Oe 下升温, 测量得到如图 5 所示

的抗磁性曲线. 从图中可以看到, 样品在 35 K 时开始出现超导转变, 说明了利用  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  可以成功制备出具有一定的超导性能的  $\text{MgB}_2$ . 不过, 在烧结过程中样品内生成的少量的  $\text{MgO}$  和  $\text{Mg}$  等非超导的不纯相, 会使  $\text{MgB}_2$  的超导性能有所下降. 此外, 由于实验中制备  $\text{MgB}_2$  是在较低的烧结温度和较短的烧结时间下进行的, 而在  $\text{MgB}_2$  块材的制备过程中, 烧结温度的降低和烧结时间的缩短会明显降低样品中  $\text{MgB}_2$  的结晶度 [19,20], 使得样品的连接性变差, 进而导致样品的超导转变宽度变宽. 因此, 后续的工作可以考虑在同样的烧结温度下延长样品烧结时间, 以提高  $\text{MgB}_2$  的结晶度和连接性, 有望进一步提升样品的超导性能.

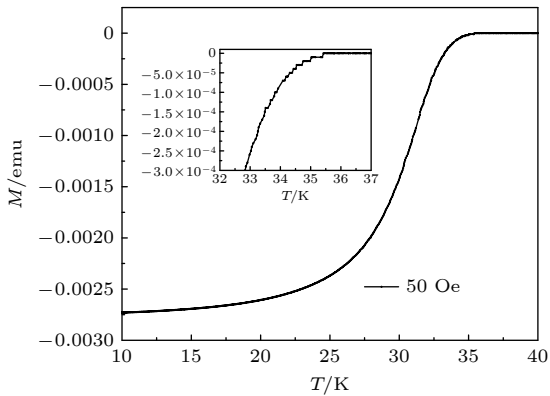


图 5 50 Oe 下  $\text{MgB}_2$  样品的抗磁性曲线, 插图为超导转变温度 ( $T_c$ ) 附近的放大曲线

Fig. 5.  $M$ - $T$  curve of the  $\text{MgB}_2$  sample measured under 50 Oe, the inset shows the enlarged curve near  $T_c$ .

图 6 给出了利用  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  制备的  $\text{MgB}_2$  块材的 SEM 图像. 在低倍镜下的图像给出了块材样品的整体形貌 (图 6(a)). 可以看出, 样品由大量细

小的  $\text{MgB}_2$  的颗粒聚集而成, 部分表面呈现出絮状的形貌. 这明显有别于传统的  $\text{MgB}_2$  块材的结构. 在高倍镜下观察这种絮状的表面 (图 6(b)), 可以看到大量的网状的纤维结构. 这些纤维的长度可达几  $\mu\text{m}$ , 而直径却不到 100 nm. 在 Yang 等 [7] 的文中指出, 利用  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  制备的  $\text{MgB}_2$  会倾向于形成这种纳米纤维的结构, 并给出了相近的 SEM 图像. 由前文的成相分析可知,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  分解会生成原子级混合的  $\text{Mg}$  和  $\text{B}$ , 并迅速结合形成  $\text{MgB}_2$  晶粒. 而在  $\text{MgB}_2$  晶粒生长的过程中, 由于样品不断的释放  $\text{H}_2$ , 使得样品内部形成一定的压力环境.  $\text{MgB}_2$  晶粒在一定的  $\text{H}_2$  气流压力的作用下, 会倾向于生长形成这种亚稳态的纤维状结构, 并逐渐聚集形成图 6(b) 中给出的网簇状的纤维. 在 XRD 的测试中, 衍射峰的拟合结果给出了  $\text{MgB}_2$  晶粒尺寸为 10—18 nm, 而这些晶粒即对应 SEM 图像中的中的纳米纤维, 其直径接近 nm 级的尺寸. 图 6(c) 给出了样品较为平整部分的表面形貌. 图中显示出  $\text{MgB}_2$  纤维已经生长完全, 结合形成了较大的  $\text{MgB}_2$  晶块. 这些晶块的尺寸在 1  $\mu\text{m}$  左右. 晶块之间存在较多的孔隙. 这些孔隙是由于样品在烧结过程中释放的  $\text{H}_2$  而形成. 在晶块中间可以看到明显的数量众多的白色晶粒, 这即是由前文所述的  $\text{MgB}_2$  纤维. 这说明,  $\text{MgB}_2$  纳米纤维通过网状交叠生长, 最终可以形成约 1  $\mu\text{m}$  的  $\text{MgB}_2$  晶块, 从而提高了样品的连接性, 同时保证了  $\text{MgB}_2$  块材结构的稳定.

从上述分析结果可以看出, 利用  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  制备  $\text{MgB}_2$  的方法具有诸多的优势和潜力. 通过烧结  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , 可以在非常低的温度 (410  $^\circ\text{C}$ ) 和非

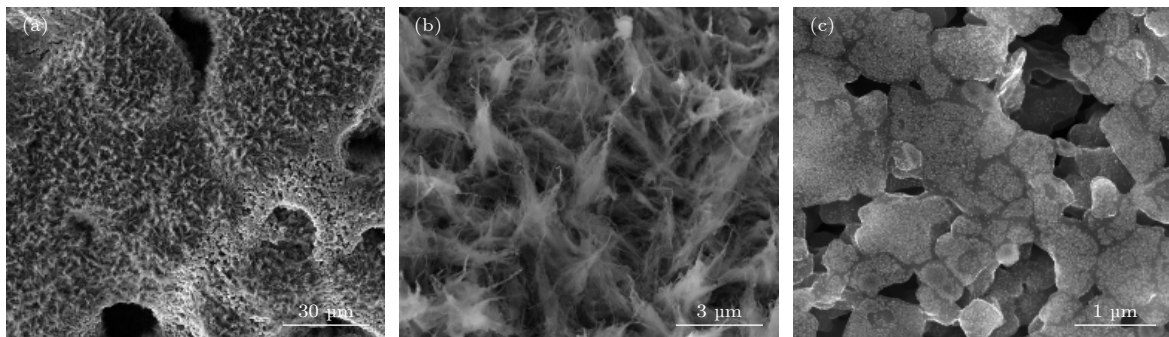


图 6  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  制备的  $\text{MgB}_2$  的 SEM 图像 (a)  $\text{MgB}_2$  块材的整体形貌; (b)  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  制备出的  $\text{MgB}_2$  纳米纤维; (c)  $\text{MgB}_2$  纳米纤维生长形成的  $\text{MgB}_2$  晶块

Fig. 6. SEM image of  $\text{MgB}_2$  fabricated by  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ : (a) The morphology of the  $\text{MgB}_2$  bulk; (b)  $\text{MgB}_2$  nanofibers generated from  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ; (c)  $\text{MgB}_2$  grains formed by  $\text{MgB}_2$  nanofibers.

常短的时间内 (45 min) 生成  $\text{MgB}_2$ , 这可以大大降低制备  $\text{MgB}_2$  材料的成本, 为  $\text{MgB}_2$  工业化生产提供了可行性. 而  $\text{MgB}_2$  成相温度较低的原因是因为  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  的分解生成了接近原子级的 Mg 和 B. 原子级的 Mg 和 B 增加了 Mg 和 B 的接触面积, 减少了 Mg 向 B 扩散的距离, 从而降低了成相温度, 提高成相速率. 而  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  在分解过程中释放出的  $\text{H}_2$  为  $\text{MgB}_2$  成相提供了还原性气氛, 从而有效地抑制了  $\text{MgO}$  的生长, 保证  $\text{MgB}_2$  样品的纯度 (95.2%). 此外, 原子级的 Mg 和 B 结合会生成纳米尺寸的  $\text{MgB}_2$  晶粒, 在样品中呈现出了纳米纤维的结构.

## 4 结 论

本文利用  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  进行原位烧结, 成功制备出了  $\text{MgB}_2$  块材. 通过测量烧结过程中随温度变化的样品的电阻, 进一步研究了  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  释氢过程的图像, 确定了分解产物的相变温度. 其中中间产物  $\text{MgH}_2$  在 335 °C 时生成, 并在 390 °C 时大量分解. 而在 400—550 °C 间,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  分解产物的 Mg 和 B 相结合, 最终生成了  $\text{MgB}_2$ . 电阻温度的微分曲线给出了生成  $\text{MgB}_2$  的相变温度可以低至 410 °C. 通过拟合公式, 计算出反应前的 Mg 颗粒的尺寸约为 3.4 nm. 这表明  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  分解产物 Mg 和 B 形成了接近原子级的混合. 这增加了 Mg 与 B 的反应接触面积, 缩短了 Mg 向 B 扩散的距离, 从而大幅降低了  $\text{MgB}_2$  的成相温度, 减少了成相时间. XRD 的结果给出了样品中  $\text{MgB}_2$  的纯度可以达到 95.2%, 而  $M$ - $T$  测量结果给出样品的转变温度  $T_C$  为 35 K. 这说明, 利用  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  的确可以在较低的温度和较短的时间内制备出具有一定超导性能的高纯度的  $\text{MgB}_2$ . 此外, 通过对 XRD 衍射峰进行拟合计算, 得到了  $\text{MgB}_2$  样品的晶粒尺寸在 10—18 nm 之间. 同时, SEM 图像给出了  $\text{MgB}_2$  样品在微观上形成了网簇状的纳米纤维结构. 这进一步说明了  $\text{MgB}_2$  的成相过程是原子级晶粒之间的反应, 最后形成了直径在纳米尺寸的超导纤维. 上述分析结果表明, 利用  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  制备  $\text{MgB}_2$  的方法可以在较低的成本下 (低成相温

度) 获得较高产率的  $\text{MgB}_2$  (高纯度), 同时制备出了纳米级的  $\text{MgB}_2$  晶粒. 这种方法为  $\text{MgB}_2$  材料的制备提供了新的思路, 有望成为未来制备  $\text{MgB}_2$  材料的主要制备技术.

由衷感谢广东中民工业技术创新研究院有限公司对研究工作的资金支持.

## 参考文献

- [1] Nakamori Y, Miwa K, Ninomiya A, Li H, Ohba N, Towata S I, Zuettel A, Orimo S I 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045126
- [2] Voss J, Hummelshøj J S, Łodziana Z, Vegge T 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 012203
- [3] Li H W, Kikuchi K, Nakamori Y, Ohba N, Miwa K, Towata S, Orimo S 2008 *Acta Mater.* **56** 1342
- [4] Chlopek K, Frommen C, Leon A, Zabara O, Fichtner M 2007 *J. Mater. Chem.* **17** 3496
- [5] Fujii H, Ozawa K 2011 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 095009
- [6] Luo W H, Huang Z G, Cai X W, Niu R R, Nie R J, Feng Q R, Wang F R, Gan Z Z 2019 *Supercond. Sci. Technol.* **32** 085006
- [7] Yang J Z, Zhang X Z, Zheng J, Song P, Li X G 2010 *Scripta Mater.* **64** 225
- [8] Yang J, Zheng J, Zhang X Z, Li Y Q, Yang R, Feng Q R, Li X G 2010 *Chem. Commun.* **46** 7530
- [9] Chen L P, Zhang C, Wang Y B, Wang Y, Feng Q R, Gan Z Z, Yang J Z, Li X G 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 015002
- [10] Zhang C, Chen L P, Wang Y B, Wu T L, Liu W J, Liu Y X, Xue C, Feng Q R 2011 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **33** 97 (in Chinese) [张辰, 陈丽萍, 王银博, 吴桃李, 刘文静, 刘雨潇, 薛驰, 冯庆荣 2011 *低温物理学报* **33** 97]
- [11] Guo Z S, Chen Y L, Feng Q R 2012 *J. Vac. Sci. Technol.* **32** 693 (in Chinese) [郭峥山, 陈艺灵, 冯庆荣 2012 *真空科学与技术学报* **32** 693]
- [12] Chen Y L, Liao X B, Cai X Q, Yang C, Guo Z S, Niu R R, Zhang Y, Jia C Y, Feng Q R 2017 *Physica C* **542** 34
- [13] Guo C, Wang H Z, Cai X W, Luo W H, Huang Z G, Zhang Y, Feng Q R, Gan Z Z 2021 *Physica C* **584** 1353863
- [14] Hanada N, Chopek K, Frommen C, Lohstroh W, Fichtner M 2008 *J. Mater. Chem.* **18** 2611
- [15] Zhuang C G, Liu X X, Guo T, Wang B, Li X G, Chen C P, Feng Q R 2007 *Supercond. Sci. Technol.* **20** 1125
- [16] Chen C P, Zhou Z J, Li X G, Xu J, Wang Y H, Gao Z X, Feng Q R 2004 *Solid State Commun.* **131** 275
- [17] DeFouw J D, Quintana J P, Dunand D C 2008 *Acta Mater.* **56** 1680
- [18] Feng Q R, Chen C P, Xu J, Wang Y H, Chen X 2004 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **26** 46 (in Chinese) [冯庆荣, 陈晋平, 徐军, 王宇昊, 陈鑫 2004 *低温物理学报* **26** 46]
- [19] Yamamoto A, Shimoyama J-i, Ueda S, Katsura Y, Horii S, Kishio K 2004 *Supercond. Sci. Technol.* **18** 116
- [20] Yamamoto A, Shimoyama J, Ueda S, Katsura Y, Iwayama I, Horii S, Kishio K 2006 *Physica C* **445-448** 806

# *In situ* resistance analysis of MgB<sub>2</sub> formation process from Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Guo Chen   Cai Xin-Wei<sup>†</sup>   Luo Wen-Hao   Huang Zi-Geng  
Feng Qing-Rong   Gan Zi-Zhao

(State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, Department of  
Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

( Received 2 April 2021; revised manuscript received 25 May 2021 )

## Abstract

Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> was previously studied as a promising hydrogen storage material, because of its high gravimetric storage capacities for hydrogen and suitable thermodynamic properties. Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> began to decompose at about 300 °C, and formed MgB<sub>2</sub> at the end of hydrogen desorption process with the weight content of 14.9% of hydrogen lost. Aside from the prominent hydrogen storage property, the decomposition process from Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> to MgB<sub>2</sub> can be a potential method for fabricating superconducting MgB<sub>2</sub> at a low sintering temperature. In this paper, MgB<sub>2</sub> bulk was prepared by an *in-situ* reaction, using the Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pressed block as a precursor. The resistance change of the sample was monitored during the Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> decomposition process and the resistance-temperature (*R-T*) curve of this process was recorded. Phase of MgH<sub>2</sub>, Mg and B were formed as the block slowly release its hydrogen before MgB<sub>2</sub> occurred. According to the *R-T* curve, the phase formation of MgB<sub>2</sub> started in a relatively low temperature of 410 °C. Because MgB<sub>2</sub> was critically formed by Mg and B derived from Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, we can compare our formation temperature with previous study on MgB<sub>2</sub> prepared by Mg and B in different particle size. The fitting result indicated that the particle size of Mg and B harvest from Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> decomposition was only 3.4 nm on average. The nearly atomic level mixture of Mg and B resulted in a high chemical reactivity, which was the main reason for low sintering temperature. X-ray diffraction results showed that the purity of MgB<sub>2</sub> was 95.2%, and the size of MgB<sub>2</sub> grains was 10–18 nm. SEM images showed that the MgB<sub>2</sub> bulk had a porous structure and poor connectivity, which was caused by large amount the hydrogen release during the decomposition. MgB<sub>2</sub> nanofibers can also be observed inside the bulk. In the superconductivity test, the superconducting transition temperature of the bulk was 35 K. After all, such *in situ* method to fabricate MgB<sub>2</sub> showed a great advantage in some aspects, as its low-cost precursors, low sintering temperature, small grain-size and high superconducting transition temperature in the formed MgB<sub>2</sub>, which have the potential in industrial scale fabrication of MgB<sub>2</sub> bulks and wires.

**Keywords:** MgB<sub>2</sub>, Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, *in situ* resistance measurement

**PACS:** 74.70.AD

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210620

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xwcai@pku.edu.cn](mailto:xwcai@pku.edu.cn)