

硼酸镁一维纳米材料的制备和表征

李天保, 梁建, 许并社, 王进

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 采用了溶剂热法(水和乙醇做溶剂)合成出了物相和形貌可控的一维硼酸镁纳米棒. 研究表明, 在溶剂的超临界状态下, 无需表面活性剂的参与, 能直接合成出一维硼酸镁纳米棒. 通过对不同反应阶段生成产物的 XRD 结构分析, 表明 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 结构的形成经历了从 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 到 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 的转变; 通过对相应阶段生成产物的 SEM 观察, 表明 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米棒的形貌经历了从片状到短柱状再到棒状的演变. 分析认为 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米棒的形成遵循着形核→溶解→各向异性生长→再结晶的过程.

关键词: 硼酸镁; 纳米材料; 溶剂热法

中图分类号: TB35

文献标识码: A

Preparation and Characteristic of One-dimensional Magnesium Borate Nanomaterials

LI Tian-Bao, LIANG Jian, XU Bing-She, WANG Jin

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Single-crystalline magnesium borate nanorods were fabricated by solvothermal method at the supercritical conditions. This reaction condition enabled the formation of magnesium borate with one dimensional nanostructure without the involvement of surfactants. The microstructures of as-synthesized products prepared at different reaction stages were characterized by X-ray diffraction. The results show that $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ structure is obtained through an intermediate transition from $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to $\text{MgBO}_2(\text{OH})$, and then from $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ to $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$. The morphology of the products at corresponding stages were observed by scanning electron microscope(SEM), showing that the formation process of $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ nanorods was from flake-like to short columnar and then to rod. The result suggests that the formation of $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ nanorods follow a process from nucleation → dissolution → anisotropic growing → recrystallization.

Key words: magnesium borate; nanomaterial; solvothermal method

金属硼酸盐是重要的陶瓷材料, 具有耐热、抗腐蚀、超强力学强度和高弹性系数等^[1]. 掺稀土离子的硼酸盐还是一类重要的热释光材料^[2]. 此外, 硼酸镁晶须也是当今复合材料领域最有希望广泛应用的晶须材料之一^[3]. 一维纳米材料在过去的十几年里以其独特的物理化学性质引起了人们的研究兴趣^[4-5]. 就硼酸镁而言, 已经实验合成出诸如纳米线、纳米棒、纳米管和纳米带等几种纳米形貌.

在 1050℃ 的高温下共同汽化镁氧化物和硼化物, Ma 等^[6]报道合成出几微米长的 MgB_4O_7 纳米线.

以纳米级 Pt/Pd 薄膜作催化剂, 涂在 MgO 衬底上, 于 750~1100℃ 的氩气氛下通入 $\text{BI}_3/\text{H}_3\text{B}_3$ 发生反应, 可以合成 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米线^[7]. 红外光辐照产生 850℃ 的高温下, 涂在硅片上的硼薄膜和镁片发生反应生成了纳米管状结构的硼酸镁^[8]. Elssfah 等^[9]用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 H_3BO_3 为原料在大气环境下于 900℃ 合成出 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米棒. Zhang 等^[10]在 1100℃ 的 $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ 气氛下, 合成出 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 纳米带. 可以看出它们都是在高温条件下进行的, 且产量较低. 水热、溶剂热法已经用来成功制备了多种材料的一维纳米

结构^[11-12], 而将其用于一维硼酸镁纳米结构的研究却未见报道. 本工作对硼酸镁纳米材料进行了溶剂热法(水和乙醇做溶剂)的合成试验, 并制备出了物相和形貌可控的一维硼酸镁纳米棒.

1 实验

在一个典型的合成工艺中, 反应之前先配置两个溶液. 将 0.7 g 无水氯化镁溶解于 20 mL 无水乙醇中形成溶液 1. 把 0.28 g 硼氢化钠添加到 20 mL 蒸馏水中形成溶液 2. 在室温下伴随着剧烈搅拌, 溶液 1 以 0.3 mL/min 的速率滴加到溶液 2 中. 在搅拌和滴加过程中, 有胶状类白色物生成. 把最后形成的混合溶液放入不锈钢反应釜中于 400℃ 密封反应 6 h. 反应完后, 将沉淀物离心过滤, 再用乙醇和蒸馏水反复冲洗几次后于 60℃ 烘干.

用日本理学 Rigaku D/max 2500 型 X 射线仪对粉状样品进行物相分析, 测试条件: Cu 靶($K\alpha$, $\lambda = 0.15418$ nm), 管压为 40 kV, 管流为 100 mA, 扫描角度范围为 20~80°. ESCALab220i-XL 型 X 射线光电子谱 (XPS) 用于对样品成分及价态分析. JSM-6700F 型冷场发射电子显微镜对样品进行形貌观察, 操作电压为 10 kV. 取少量样品在乙醇中超声分散, 将悬浮液滴在微栅铜网上, 干燥后用 JEM-2010 型高分辨透射电镜(HRTEM, 加速电压为 200 kV, 点分辨率为 0.19 nm)对其进行形貌与结构表征.

2 结果和讨论

溶剂热法可以看作是一种溶剂在超临界或接近其超临界的温度和压力区间所发生的化学反应. 溶剂在这种情况下所表现的特殊物理和化学性质会显著改变涉及反应的化学物种的扩散方式, 进而使其发生一些常规反应路径不可获得的反应, 并伴随着纳米尺度产物的形成^[13].

图 1 为 400℃ 保持 6 h 的最终黑色产物的 XRD 图谱. 从图 1 可看出最终产物的结晶度很高, 所有的衍射峰都与三斜相 $Mg_2B_2O_5$ 的峰吻合, 其 PDF 卡号为 NO.15-0537, 晶胞参数分别为 $a = 0.6155$ nm、 $b = 0.9220$ nm 和 $c = 0.3122$ nm. 从 XRD 尖峰可判断并没有其它杂质的存在, 表明生成的产物纯度很高.

图 2(a)为产物的场发射扫描电子显微图像(FESEM), 从图中可看出产物由大量棒型类纳米结构所组成, 直径分布较为集中, 范围在 100~150 nm 之

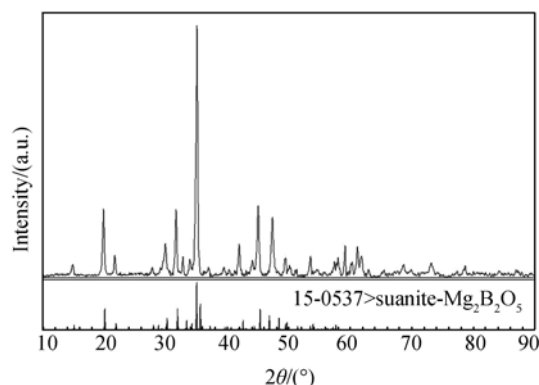


图 1 400℃ 保持 6 h 的最终黑色产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the as-obtained final black products prepared at 400℃ for 6h

间, 长度大约为 1 μ m. 图 2(b)是图 2(a)对应的透射电子显微像(TEM). 高分辨透射电子显微像(HRTEM)对纳米棒结构的进一步分析(图 2(c)), 通过对晶面间距和夹角的计算, 可进一步确认纳米棒是三斜相 $Mg_2B_2O_5$, 0.447 和 0.297 nm 的晶面间距分别对应于它的(110)和(011)面, 两晶面之间的夹角为 74.7°.

产物的 XPS 图谱如图 3 所示, 结果表明样品中只存在 Mg、B 和 O 三种元素, 它们的结合能位置分别在 1303、192.6 和 531.4 eV. 尖峰强度的定量计算表明, Mg、B 和 O 三种元素的原子数比为 1:1:2.6, 与 $Mg_2B_2O_5$ 相的成份非常接近.

为了研究 $Mg_2B_2O_5$ 纳米棒的形成机理, 对不同阶段形成的产物进行了分析. 实验研究表明, 产物的形貌和成份受温度和反应时间共同影响. 首先, 对室温时形成的白色胶状类物质做了分析, 图 5(a)是它的 FESEM 像, 呈现不规则的小扁平片. XRD 研究结果表明, 它的所有衍射峰都与 PDF 卡号为 No.07-0239 的 $Mg(OH)_2$ 相吻合(如图 4(a)). 随着高压釜内温度增加到 320℃, 如图 5(b)的 FESEM 像所示, 产物形貌发生变化, 呈现短柱状. 通过 XRD 分析, 这些呈短柱状的颗粒是正交结构的 $MgBO_2(OH)$ 相, 其对应的 PDF 卡号为 No.29-0864(如图 4(b)). 当温度升高到 400℃时, 如图 5(c)所示, 一些纳米颗粒倾向于相互束缚连接在一起, 出现了纳米棒结构的物质. 当反应在 400℃保持 2 h 时, 如图 5(d)所示, 产物大部分呈现纳米棒形貌. 结合 XRD 分析确认这个阶段的产物已经是三斜相 $Mg_2B_2O_5$ (如图 4(c), PDF 卡号 No.15-0537). 图 5(e)与图 5(d)相比较, 可以看出随着反应时间进一步延长到 6 h, 对纳米棒的长径比并没有造成太大的影响. 但是从它的 XRD 尖峰可看出明显尖锐化(如图 4(d)), 表明晶化程度随着时间的延长得到了改善.

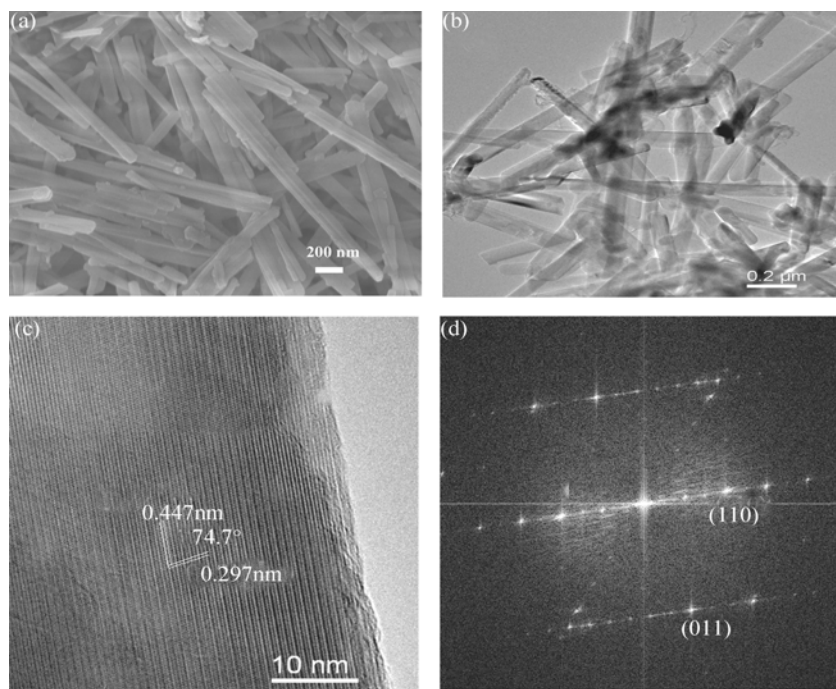


图2 产物的SEM照片(a)和TEM照片(b), 单根纳米棒的HRTEM照片(c)和对应的傅立叶变换像(d)

Fig. 2 SEM (a) and TEM (b) images of the as-prepared nanorods, the HRTEM (c) and FFT images (d) of single nanorod. The lattice spacing of about 0.447 and 0.296 nm corresponding to (110) and (011) planes spacing of triclinic phase $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, respectively. The angle between the above planes is 74.7° .

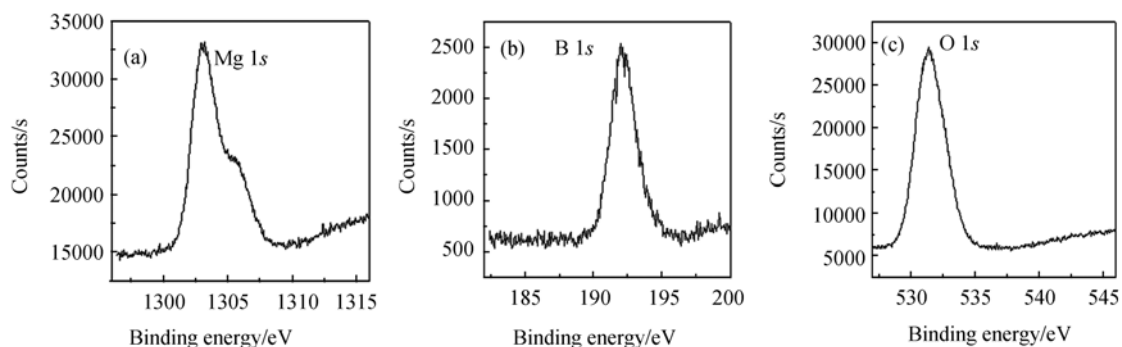


图3 产物纳米棒的XPS图谱

Fig. 3 XPS spectra of the as-prepared nanorods

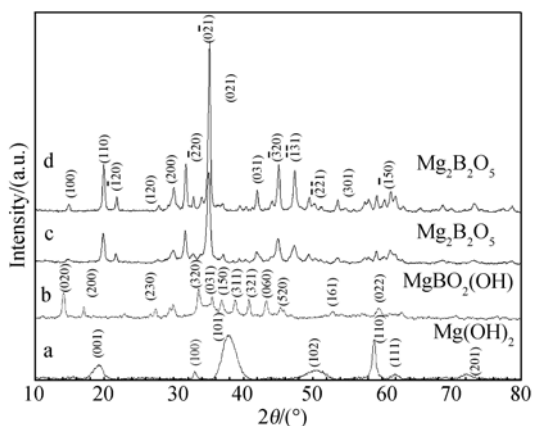
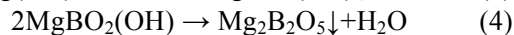
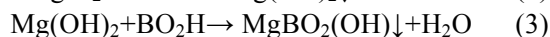
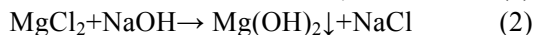
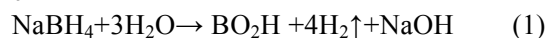


图4 (a) 室温形成的白色胶状沉淀物; (b) 320°C形成的中间产物; (c)和(d)分别为400°C保持2 h和6 h的最终黑色产物的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of the initial white precipitate at room temperature (a), as-prepared transitional black products at 320°C (b), as-prepared final black products at 400°C for 2h (c), and 6h (d)

从以上对不同阶段的形貌和物相分析, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米棒的形成经历了如下四个化学反应:



首先, NaBH_4 和水进行如方程(1)的反应, 反应形成碱性溶液, 并放出氢气, 这可以从实验过程中观察到气泡得到证实. 当 MgCl_2 增加到以上形成的溶液时, 金属镁离子发生如方程(2)的水解反应, 形成白色胶状物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相, 形貌呈不规则的小扁平片. 当混合液在高压釜内的温度升高到 320°C 时, 发生方程 3 的反应生成 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 相, 相应的形貌也发生了变化, 代之以出现短柱状颗粒形貌特征. $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 本身在水热条件下并不是稳定相, 随着温度进一步升高到 400°C, 它发生如方程(4)的反应,

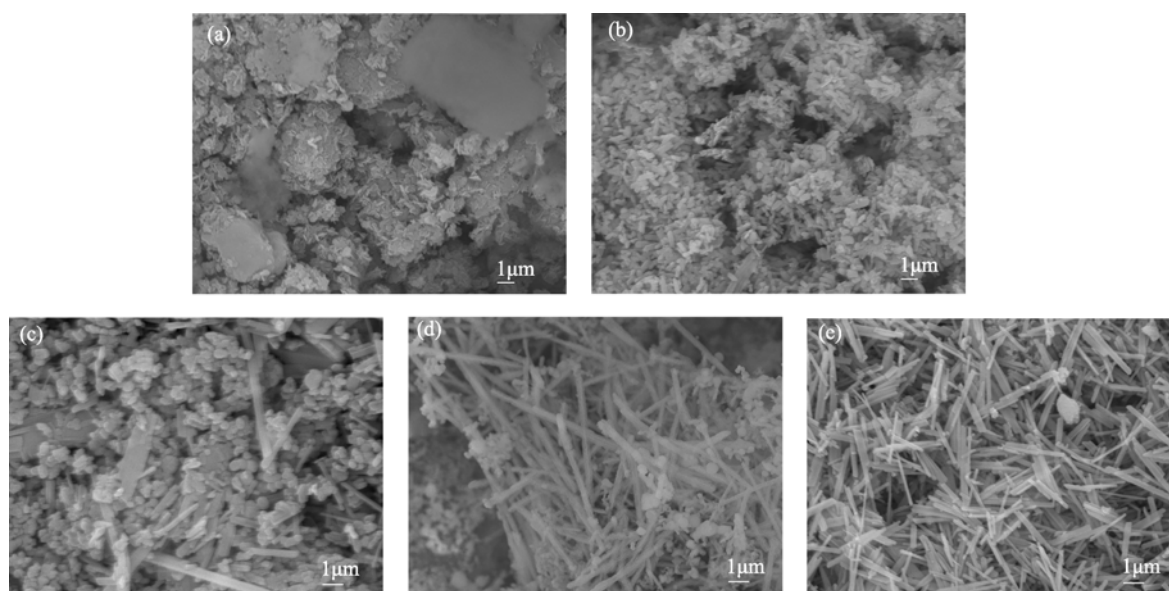
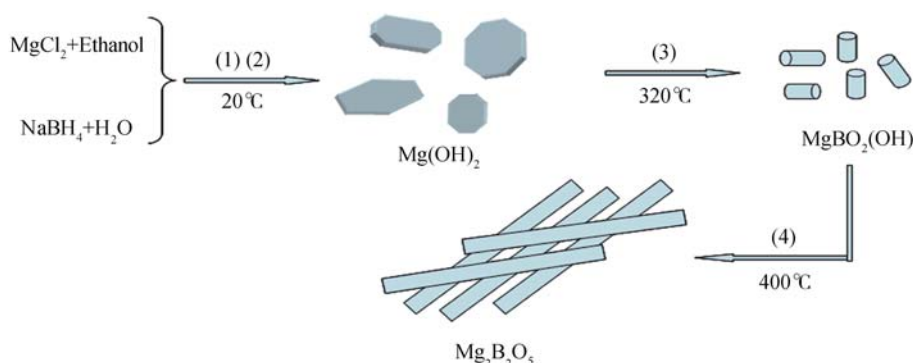


图 5 纳米棒生长过程的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images showing the growth process of the nanorods

(a) some $\text{Mg}(\text{OH})_2$ granular crystals existed before hydrothermal reaction, (b) $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ granular crystals appeared when reaction temperature rising to 320°C ; (c) nanorods appeared after reaction at 400°C ; (d) and (e) nanorods became longer and better-crystallized after reaction for 2h and 6h, respectively

图 6 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米棒形成过程的示意图Fig. 6 Schematic illustration of growth processes of $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ nanorods

生成最终的产物 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 相, 呈现纳米棒状形貌. 基于以上的系列反应和形貌变化, 可以认为 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米棒的形成遵循着一种从形核→溶解→各向异性生长→再结晶的过程. 其对应的形貌演变过程如图 6 所示.

3 结论

利用水和乙醇处于超临界的特殊状态, 合成了一维硼酸镁纳米棒. 通过对不同反应阶段生成产物的 XRD 结构分析, 表明 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 结构的形成经历了从 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 再到 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 的转变; 通过对相应阶段生成产物的 SEM 观察, 表明 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米棒的形貌经历了从片状到短柱状再到棒状的演变. 分

析认为 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米棒的形成遵循着一种从形核→溶解→各向异性生长→再结晶的过程. 可以认为该合成工艺为其它硼酸盐结构的合成也提供了一个新的研究方向.

参考文献:

- [1] Peng L M, Zhu S J, Ma Z Y, *et al.* High temperature creep deformation of $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whisker-reinforced 8009 Al composite. *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, **265**(1/2): 63–70.
- [2] Shahare D L, Dhoble S J, Moharil S V. Preparation and characterization of magnesium-borate phosphor. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1993, **12**(23): 1873–1874.
- [3] Wu P L, Tian Z, Wang L D, *et al.* Effect of changing rate of residual stress on thermal expansion behavior of magnesium borate whisker-reinforced aluminum composite. *Thermochim. Acta*, 2007,

- 455(1/2):** 7–10.
- [4] Kuchibhatla S V N T, Karakoti A S, Bera D, *et al.* One dimensional nanostructured materials. *Prog. Mater. Sci.*, 2007, **52(5)**: 699–913.
- [5] Xia Y, Yang P, Sun Y, *et al.* One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. *Adv. Mater.*, 2003, **15(5)**: 353–389.
- [6] Ma R, Bando Y, Sato T. Nanowires of metal borates. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81(18)**: 3467–3469.
- [7] Li Y, Fan Z, Lu J G, *et al.* Synthesis of magnesium borate ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) nanowires by chemical vapor deposition method. *Chem. Mater.*, 2004, **16(13)**: 2512–2514.
- [8] Ma R, Bando Y, Golberg D, *et al.* Nanotubes of magnesium borate. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42(16)**: 1836–1838.
- [9] Elssfah E M, Elsanousi H A, Zhang J, *et al.* Synthesis of magnesium borate nanorods. *Mater. Lett.*, 2007, **61(22)**: 4358–4361.
- [10] Zhang J, Li Z, Zhang B. Formation and structure of single crystalline magnesium borate ($\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$) nanobelts. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **98(2/3)**: 195–197.
- [11] Rao C N R, Deepak F L, Gundiah G, *et al.* Inorganic nanowires. *Prog. Solid State Chem.*, 2003, **31(1/2)**: 5–147.
- [12] Lu J G, Chang P, Fan Z. Quasi-one-dimensional metal oxide materials-synthesis, properties and applications. *Mater. Sci. Eng. R*, 2006, **52(1/2/3)**: 49–91.
- [13] Rabenau A. The role hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **24(12)**: 1026–1040.