

文章编号: 1000-324X(2006)04-0833-05

溶胶 - 凝胶法制备硼酸镁纳米棒

江继伟, 汪 雷, 杨 青, 杨德仁

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 以硝酸镁、硼酸、柠檬酸为原料, 利用溶胶 - 凝胶法及不同温度后续煅烧制备了硼酸镁 (MgB_4O_7 和 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) 纳米棒. 用 X 射线衍射 (XRD) 分析了纳米棒的结构, 用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察了纳米棒的形貌. 实验结果表明, 750°C 煅烧产物为 MgB_4O_7 纳米棒, 950°C 煅烧产物为 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米棒, 纳米棒的径长比可以通过调节原料硝酸镁和硼酸的比例来控制. 用自催化机理解释了硼酸镁纳米棒的生长机理.

关 键 词: 溶胶 - 凝胶法; 硼酸镁; 纳米棒

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

一维纳米材料在电子, 光学, 机械等方面有广泛的应用前景^[1~3], 而硼具有较短的共价半径, sp^2 杂化轨道, 三中心缺电子结构, 高达 2300°C 的熔点, 接近金刚石的硬度等特点, 因此一维纳米硼及其化合物是当前研究的热点^[4~6]. 金属硼酸盐具有优异的机械性能^[7], 而在金属硼酸盐材料中, 一维硼酸镁材料具有轻质、高韧、耐热、耐磨、耐腐蚀等特性, 在增强增韧复合材料中有广泛的应用, 可提高复合材料的抗冲击强度、弹性模量、硬度和压缩强度等机械性能. 除此之外, 硼酸镁还是一种优异的热荧光材料^[8], 因此在高强度材料和电子陶瓷领域有广泛的应用前景^[9].

最近, Liu 用自催化法^[9], Cheng 用催化生长法制备了硼酸铝的纳米线^[10]. Renzhi Ma 以氧化镁、氧化铝和氧化硼为原料, 利用热蒸发法制备了硼酸镁和硼酸铝纳米线^[11]. 该小组又制备了单晶硼酸铝微米管^[12], 利用红外辐射加热法制备了硼酸镁纳米管^[13]. Qasrawi 等研究了 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 的热学、电学和光学性能^[14]. 目前所用的生长方法一般所需温度高, 生长条件要求高, 生产控制较难, 产品产量低, 不能满足工业化生产需要, 并且没有进行系统性的微观分析和测试研究. 溶胶 - 凝胶法是制备纳米材料的一种常用方法^[15~17], 我们研究组采用溶胶 - 凝胶法制备了硼酸铝一维纳米材料^[15], 即不用催化剂, 制备了两种硼酸镁纳米棒 (MgB_4O_7 和 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$). 通过调节 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 H_3BO_3 的比例实现了对纳米棒径长比的控制, 并研究了溶胶 - 凝胶法制备硼酸镁纳米棒的机理.

2 实验

将分析纯 ($>99\%$) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 H_3BO_3 按 1:0、1:1、1:2、1:3 的摩尔比在去离子水中混合, 加入柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 作为发泡剂. 将混合溶液放入烘箱中保持 150°C , 将去离

收稿日期: 2005-07-11, 收到修改稿日期: 2005-10-14

基金项目: 国家自然科学基金 (50272057, 60225010)

作者简介: 江继伟 (1980-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 杨德仁. E-mail: mseyang@zju.edu.cn

子水蒸发掉, 得到体积增大的白色发泡糊状物. 将这些糊状物倒入石英舟, 放到敞口石英管式炉中在 750 和 950°C 分别煅烧 4h 后将产物逐渐冷却到室温. 利用 X 射线衍射 (XRD, D/max-rA), 扫描电子显微镜 (SEM, JSMT20), 透射电子显微镜 (TEM, CM200/Philips, 200 kV 加速电压) 对产物进行了分析和表征. 为了研究柠檬酸在生长纳米棒中的作用, 作为对比实验, 将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 H_3BO_3 按 1:2 混合后, 不加柠檬酸, 在 750°C 煅烧 4h 后将所得产物同样进行了分析和测试.

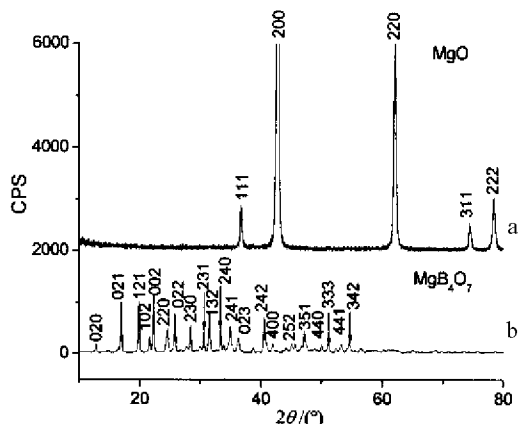


图 1 在 750°C 下煅烧 4h 后产物的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the products calcined at 750°C for 4h

3 结果和讨论

在利用 XRD, TEM 和 SEM 分析之前, 用去离子水冲洗样品去除杂质. 图 1b 是对 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 : \text{H}_3\text{BO}_3 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1:2:5$ 凝胶进行 750°C 煅烧后产物的 XRD 图谱. 它的衍射峰与简单正交相 MgB_4O_7 ($a=0.860\text{nm}$, $b=1.372\text{nm}$, $c=0.795\text{nm}$) 对应, 衍射数据与 31-0787JCPDS 卡片相符. 图 1a 是对 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1:5$ 凝胶进行 750°C 煅烧后产物的 XRD 图谱. 它的衍射峰与立方相 MgO ($a=0.421\text{nm}$) 对应.

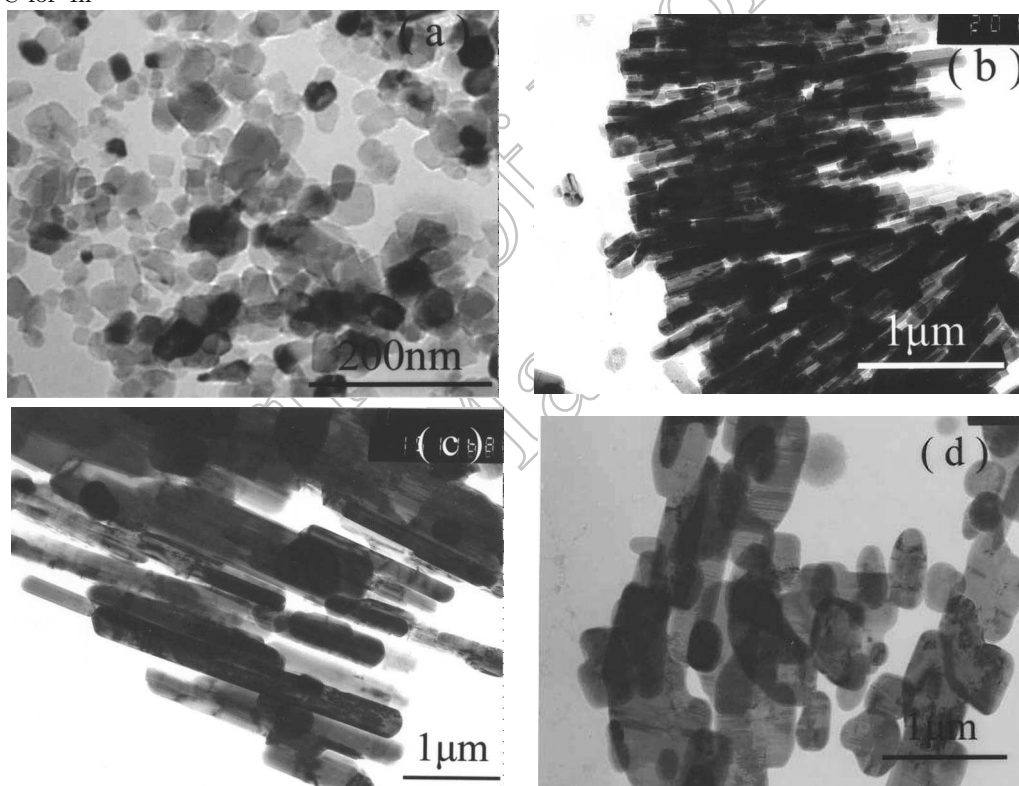


图 2 不同 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 : \text{H}_3\text{BO}_3$ 比例凝胶 750°C 煅烧 4h 产物的 TEM 照片
Fig. 2 TEM images of the as synthesized samples with different ratios of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 : \text{H}_3\text{BO}_3$
(a) 1:0; (b) 1:1; (c) 1:2; (d) 1:3

图 2 是 750°C 煅烧产物的 TEM 照片. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 凝胶的比例分别为 1:0:5(图 2(a)), 1:1:5(图 2(b)), 1:2:5(图 2(c)) 和 1:3:5(图 2(d)). 不加 H_3BO_3 时, 生成物是粒径为 45nm 的 MgO 纳米颗粒. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 比例为 1:1:5 和 1:2:5 的凝胶制备出的纳米丝的直径范围分别是 100~200 和 200~500nm. 当 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 比例为 1:3:5 时, 纳米棒长度变短, 由棒状变为椭圆型的球. 纳米棒的径长比可以通过调节 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 H_3BO_3 的比例来控制, 比例越高径长比越大. 图 2(c) 中的插图是 MgB_4O_7 纳米棒的选区电子衍射图, 可知 MgB_4O_7 纳米棒是单晶的. 由图 2 还可以看出纳米棒易于生长成束.

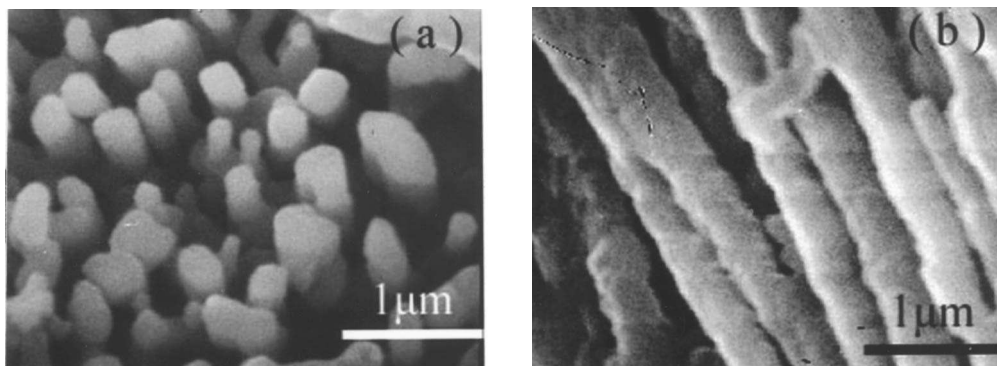


图 3 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}=1:2:5$ 凝胶 750°C 煅烧 4h 得到的 MgB_4O_7 纳米棒的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of MgB_4O_7 nanorods synthesized by heat treatment of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}=1:2:5$ gel at 750°C for 4h

(a) Top view; (b) Cross section view

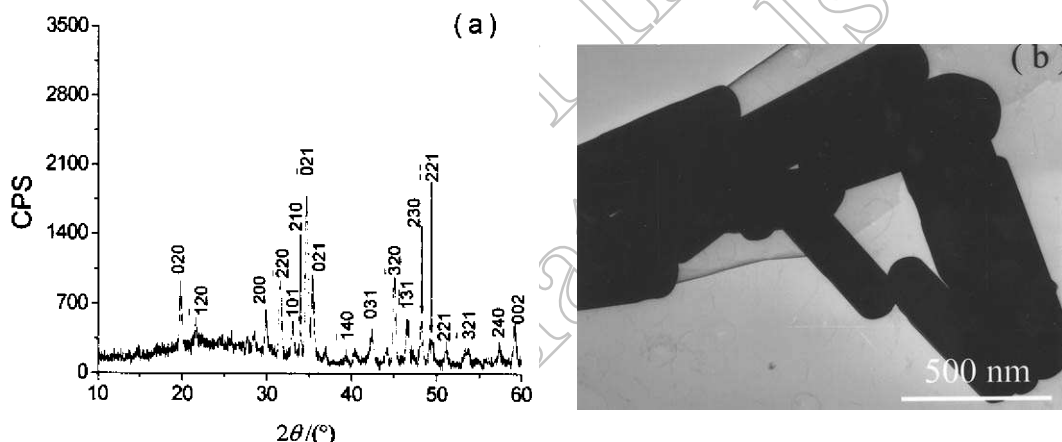


图 4 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}=1:2:5$ 凝胶 950°C 煅烧得到的 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米棒的 XRD 图谱 (a)

和 TEM 图像 (b)

Fig. 4 XRD-pattern (a) and TEM image (b) of $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ nanorods synthesized by heat treatment of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}=1:2:5$ gel at 950°C

图 3 是 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}=1:2:5$ 凝胶 750°C 煅烧产物 MgB_4O_7 的 SEM 照片, (a) 是顶视图, (b) 是截面图. 图中同样可以验证纳米丝在几十微米区域内是成束生长的, 在同一微区内各个棒的生长方向相似, 接近定向生长.

图 4 是 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}=1:2:5$ 凝胶在 950°C 煅烧 4h 产物的 XRD 图谱和 TEM 照片. 它的衍射峰与简单三斜相 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($a=0.615\text{nm}$, $b=0.922\text{nm}$, $c=0.312\text{nm}$, $\alpha=$

90.47° , $\beta = 92.15^\circ$, $\gamma = 104.4^\circ$) 对应, 衍射数据与 15-0537JCPDS 卡片相符. 可知在该温度下煅烧时, 产物与 750°C 时不同, 纳米棒的晶体类型发生了变化, 得到的 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米棒的直径约为 170nm .

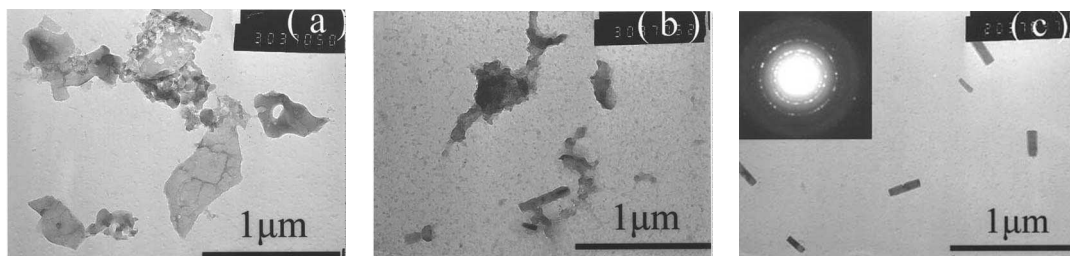


图 5 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}=1:2:5$ 凝胶在不同温度下煅烧产物的 TEM 图像

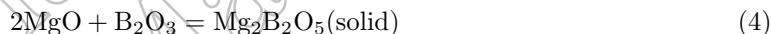
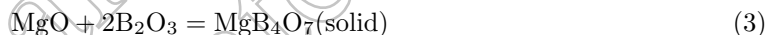
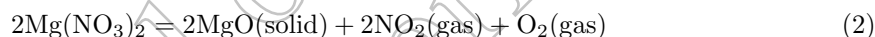
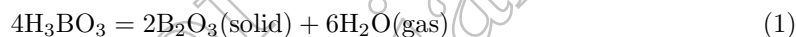
Fig. 5 TEM images of the samples synthesized by heat treatment of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3:$

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}=1:2:5$ gel at different temperatures

(a) 450°C ; (b) 550°C ; (c) 650°C

实验中, 在纳米棒末端没有发现催化剂颗粒, 所以可推断纳米棒的生长机理不是 VLS 机理^[18,19]. 为确定实验机理, 在 450°C 、 550°C 、 650°C 将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}=1:2:5$ 凝胶煅烧 4h. 实验结果见图 5. 在 450°C 下煅烧没有生成纳米棒, 主要是纳米颗粒; 在 550°C 时除了纳米颗粒外, 有少量纳米棒生成; 在 650°C 时生成了大量的纳米棒, 图 5(c) 的插图是选区电子衍射, 由图可知 650°C 生成的纳米棒是多晶的.

结合实验过程, 我们认为可以用自催化机理来解释硼酸镁纳米棒的生长过程. H_3BO_3 在 250°C 左右分解成 B_2O_3 , B_2O_3 在 450°C 左右熔化. 随着温度的升高, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 在 330°C 左右分解. 反应方程式如下:



MgO 小颗粒分散到熔融的 B_2O_3 液滴中. 这些 B_2O_3 液滴就像 VLS 机理生长时的金属催化剂颗粒一样, 作为纳米棒的生长核心, 然后 MgO 颗粒和 B_2O_3 反应. 液态 B_2O_3 吸收 MgO 颗粒生成硼酸镁纳米棒. 由于高温促进结晶, 所以在较低温度时只有多晶纳米棒生成, 较高温度时 (如 750°C 以上) 才能生成单晶纳米棒. 因为在 750°C 和 950°C 时的稳定相分别为 MgB_4O_7 和 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, 所以混合物在 750°C 生成 MgB_4O_7 , 在 950°C 生成 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$. 在不加柠檬酸的对比实验中无法生成直径均匀的纳米棒, 生成物的形状不规则, 尺寸分布范围比较大. 可见柠檬酸在实验中起到使反应产物均匀, 减小生成物尺寸的作用.

4 结论

用溶胶 - 凝胶法及不同温度后续煅烧制备了硼酸镁 (MgB_4O_7 和 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) 纳米棒, 根据 XRD 结果发现 750°C 煅烧产物为 MgB_4O_7 , 950°C 煅烧产物为 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$. 根据 TEM 结果

可知, 纳米棒的径长比可以通过调节 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 H_3BO_3 的比例来控制. 利用自催化机理对纳米棒的生长过程进行了解释.

参考文献

- [1] Gudiksen M S, Lauhon L J, Wang J, *et al.* *Nature*, 2002, **415**: 617–620.
- [2] Calvert P. *Nature*, 1999, **399**: 210–211.
- [3] Sha J, Niu J, Ma X, *et al.* *Adv. Mater.*, 2002, **14**: 1219–1221.
- [4] Yang Q, Sha J, Xu J, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **379**: 87–90.
- [5] Yang Q, Sha J, Ma X, *et al.* *Supercond Sci. Technol.*, 2004, **17**: 31–33.
- [6] Yang Q, Sha J, Wang L, *et al.* *Physica E*, 2005, **27**: 319–324.
- [7] Peng L M, Zhu S J, Ma Z Y. *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, **265**: 63–70.
- [8] Furetta C, Prokic M, Salamon R, *et al.* *Appl. Radiation and Isotopes*, 2000, **52**: 243–250.
- [9] LIU Y, LI Q, FAN S. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **375**: 632–635.
- [10] Cheng C, Tang C, Ding X X, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **373**: 626–629.
- [11] Ma R, Bando Y, Sato T. *App. Phys. Lett.*, 2002, **81(18)**: 3467–3469.
- [12] Ma R, Bando Y, Sato T, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 10668–10669.
- [13] Ma R, Bando Y, Golberg D, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed*, 2003, **42**: 1836–1838.
- [14] Qasrawi A F, Kayed T S, Mergen A, *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 2005, **40**: 583–589.
- [15] Yang Q, Sha J, Ma X, *et al.* *Materials Letters*, 2005, **59**: 1967–1970.
- [16] 李 昱, 张孝彬, 徐军明, 等 (LI Yu, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20(1)**: 71–76.
- [17] 张巍巍, 谢平波, 张慰萍, 等 (ZHANG Wei-Wei, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16(1)**: 10–15.
- [18] Wanger R S, Ellis W C. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4(5)**: 89–90.
- [19] Duan X F, Wang J F, Lieber C M. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76(9)**: 1116–1118.

Synthesis of Magnesium Borate Nanorods by Sol-Gel Process

JIANG Ji-Wei, WANG Lei, YANG Qing, YANG De-Ren

(State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The magnesium borate (MgB_4O_7 and $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) nanorods were fabricated with magnesium nitrate, boric acid and citric acid as the starting reagents by the sol-gel method. The structures and morphologies of the nanorods were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results show that the products synthesized by calcining were MgB_4O_7 at 750 °C and $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ at 950 °C. The ratios of diameter and length of the nanorods can be controlled by adjusting the proportion of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and H_3BO_3 . The self-catalytic mechanism was used to explain the growth of the magnesium borate nanorods.

Key words sol-gel; magnesium borate; nanorods