

硼酸镍纳米棒溶胶-凝胶法合成及表征

陈爱民* 胡锋超 顾 培 倪哲明

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014)

摘要: 以硝酸镍、硼酸和柠檬酸为原料, 采用溶胶凝胶法于 150 °C 形成咖啡色干凝胶, 再于 750 °C 焙烧得到硼酸镍纳米棒。采用 XRD、SEM、TEM 和 FTIR 对产物结构和形貌进行表征。结果表明产物为分布均匀的 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ 纳米棒, 纳米棒的长度受硝酸镍和硼酸的物质的量之比影响, 硼酸用量越大, 长度越大。当 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}=1:3$ 时, 纳米棒直径为 200~300 nm, 长度为 2~3 μm 。对硼酸镍纳米棒的生长机理进行了探讨, 结果表明, 柠檬酸与镍离子反应产生网状结构的配合物, 促使镍源均匀地分散在网格间, 为硼酸镍纳米棒的生成提供有利的反应空间。

关键词: 硼酸镍; 纳米棒; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O614.83*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0030-05

Sol-gel Synthesis, Characterization of Nickel Borate Nanorods

CHEN Ai-Min* HU Feng-Chao GU Pei NI Zhe-Ming

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Nickel borate ($\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$) nanorods were synthesized by the sol-gel method using nickel nitrate and boric acid as reactants, citric acid as the foaming agent. The structure and morphologies of the synthesized samples were investigated by XRD, FTIR, SEM and TEM techniques. The length and diameter of the nanorods were controlled by adjusting the molar ratio of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{BO}_3$. The diameters of the nanorods were in the range of 200~300 nm and the lengths were in the range of 2~3 μm with $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}=1:3$. The role of the citric acid in the growth of nanorods was also discussed, and the results show that the reaction of citric acid and nickel ions will form coordination compound in mesh structure, thus prompting even dispersion of nickel between the grid and providing favorable response space for the formation of nickel borate nanorod.

Key words: nickel borate; nanorods; sol-gel method

0 引 言

由于一维纳米材料在介观物理和纳米器件合成上的应用, 一维纳米结构譬如纳米丝, 纳米棒, 纳米带和纳米管已经成为当前深入研究的焦点^[1-2]。一维纳米结构的能量量子化效应以及高的长径比使其具备了很多独特性质。目前已经有一些关于硼酸盐系列一维纳米材料的制备的报道, 例如 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 纳米

管/纳米带^[3-4]、 ZnB_4O_7 纳米管^[5]、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 纳米线/纳米棒^[6-7]、 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 纳米线/纳米棒^[8-10]、 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 纳米线/纳米棒^[11-12]、 GaBO_3 纳米线^[13]及 LaBO_3 ^[14]纳米线等。这些一维纳米硼酸盐材料在很多领域都有着潜在的用途, 例如增强材料或者陶瓷材料。

硼酸镍材料具有耐高温、耐酸碱、抗化学腐蚀、热绝缘和电绝缘等优异性能, 可以作为铝基复合材料、工程塑料、陶瓷等的添加剂, 以提高其抗压、抗拉

收稿日期: 2010-08-10。收修改稿日期: 2010-10-03。

浙江省自然科学基金(No.Y4080382)和浙江省教育厅重点科研项目(No.Z200907631)资助。

*通讯联系人。E-mail: amchen@zjut.edu.cn

能力、增强粘结能力和抗腐蚀性等,在增强复合材料、新型陶瓷及生物材料等领域具有广泛的用途^[15-17]。但关于纳米尺度硼酸镍的合成研究相对较少,姜方等^[18]采用均匀沉淀法合成了粒径为 40~50 nm 的硼酸镍纳米颗粒,研究发现纳米硼酸镍微粒能显著提高水的抗磨减磨性能。Menaka 等^[19]用微乳液法制备硼酸镍前驱体,于 800 °C 下焙烧得到粒径 25 nm 的硼酸镍颗粒,并且研究了其在一定温度下的抗磁性。目前,尚未见到一维纳米硼酸镍的报道。

本工作以柠檬酸为发泡剂,硝酸镍和硼酸为原料,采用溶胶-凝胶法合成了直径为 200~300 nm,长度为 2~3 μm,分布均匀的硼酸镍纳米棒,对其结构和形貌进行表征,探讨了棒状结构的形成机理。

1 实验部分

1.1 样品的制备

分别称量 0.727 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.155 g H_3BO_3 ($n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}=1:1$) 在 50 mL 去离子水中混合,加入柠檬酸 2.63 g 作为发泡剂,磁力搅拌 2~3 h,将混合均匀的溶液放入烘箱中 150 °C 恒温 10 h,使水分蒸干后得到咖啡色的干凝胶,再将凝胶转移至马弗炉中 750 °C 焙烧 4 h,冷却至室温得到绿色粉体,分别用稀盐酸和去离子水洗涤数次,80 °C 恒温干燥,最终得到产物。硝酸镍和柠檬酸用量不变,改变硼酸的量,使 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ 分别为 1:2 和 1:3,方法不变,制备此条件下的产物。此外,为了研究柠檬酸在反应中的作用,使 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}=1:3$,未加柠檬酸,方法同上制备了此条件下的产物。

1.2 样品表征

产物的晶体结构表征采用荷兰 Thermo ARL SCINTAG X'TRA X 射线衍射(XRD,辐射源为 Cu, $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,工作电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速率 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, X'Celerator 超能探测器);采用日本 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜(SEM,加速电压为 15 kV)和荷兰 Tecnai G2 F30 S-Twin 型透射电镜(TEM,加速电压为 300 kV)对样品形貌进行表征;采用德国 STA449C/3/G 型热重-差热分析(TG-DTA)仪对凝胶的热稳定型进行测定,空气气氛,气体流速为 $25\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率为 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,产物的红外光谱用 Nicolet205 型傅里叶变换红外光谱仪采集。

2 结果与讨论

2.1 样品结构组成分析

图 1 是 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ 分别为 1:1、1:2 和 1:3 样品的 XRD 图,从图中可以看出,经 750 °C 反应 4 h,完全形成单一的 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ 晶体,产物纯净,无其它杂质。图中所有衍射数据与 PDF No.75-1809 卡片相符,属于 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ 正交晶系,晶格参数 $a=0.54\ \text{nm}$, $b=0.83\ \text{nm}$, $c=0.45\ \text{nm}$ 。由图可见,随着 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ 降低,衍射峰强度增大,表明随着硼酸用量的增加,硼酸镍结晶性更好。与传统熔盐法^[17]相比,由于溶胶-凝胶合成的硼酸镍粉体均匀,各组分以分子尺寸混合,反应的扩散距离短,因此溶胶-凝胶法制备硼酸镍合成温度显著降低。

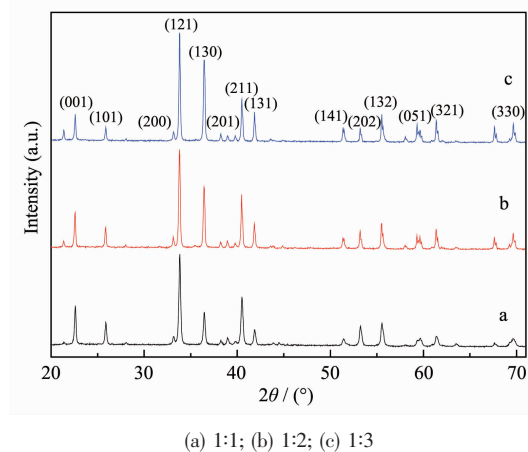


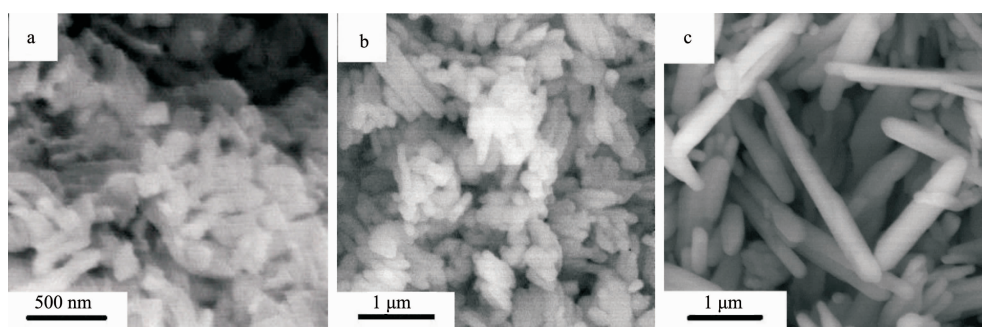
图 1 不同 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples with different $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}$

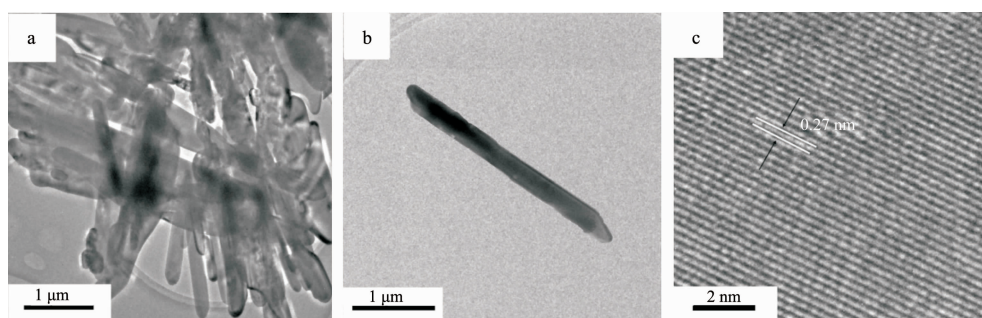
2.2 样品形貌分析

不同 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ 所得样品的 SEM 如图 2 所示。从图中可以看出,当 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}=1:1$ 时,所得产物是扁平状的纳米颗粒,宽 50~100 nm,长度为 200~300 nm;当物质的量之比为 1:2 时,产物为长葡萄形状的纳米短棒,直径为 50~100 nm,长度为 400~600 nm;随着硼酸用量的进一步增加,硼酸镍的长度增大,当比例为 1:3 时,得到了直径为 200~300 nm,长度在 2~3 μm 之间的纳米棒。由结果可知,纳米棒的长径比可以通过调节硼酸的用量来控制,在一定范围内,硼酸用量越大,则长径比越大。

为了进一步研究硼酸镍的形貌,我们对 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}=1:3$ 所得样品进行了 TEM 分析,图 3 是其表征结果。从图 3a 和 3b 可以看出所得硼酸镍为均匀分



(a) 1:1; (b) 1:2; (c) 1:3

图 2 不同 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ 所得样品的 SEM 图Fig.2 SEM images of samples with different $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ 

(a) TEM; (b) individual TEM; (C) HRTEM

图 3 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ 为 1:3 所得样品的 TEM 图Fig.3 TEM images of sample with $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ of 1:3

布的棒状结构,直径为 200~300 nm,长度为 2~3 μm ,该结果与其 SEM 分析一致;图 3c 是纳米棒的 HRTEM 图,从图中可以看到排列整齐呈直线型的晶格条纹,测得晶格间距为 0.27 nm,与晶面(200)对应。

2.3 干凝胶 TG-DTA 分析

为了研究凝胶在焙烧过程中可能发生的反应,我们对 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}=1:3$ 所得干凝胶样品进行了 TG-DTA 分析,结果如图 4 所示。凝胶的失重主要分为 3 个阶段。第一阶段,从室温到 150 $^{\circ}\text{C}$ 附近,失重 4% 左右,主要是由于凝胶所含水分的蒸发,DTA 曲线上有较弱的吸热峰。第二阶段,温度 150~600 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,凝胶质量迅速减少,失重约 66%,此间质量的变化可能是硝酸根(NO_3^-)分解脱除、硼酸分解和柠檬酸络合物的燃烧分解所引起的,与之对应 400 $^{\circ}\text{C}$ 附近有一宽放热峰。第三阶段,温度 600~700 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,质量损失 7% 左右,是有机物分解剩余的碳与氧气完全反应并放出热量,从图中看到此处有放热峰出现,温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 以后质量趋向平稳,表明有机物已经完全除尽,因此我们选择 750 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳焙烧温度。

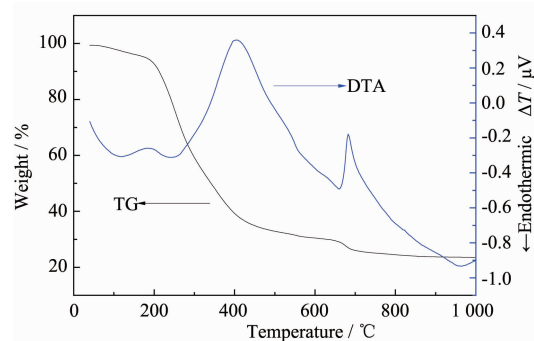


图 4 凝胶样品的 TG-DTA 曲线

Fig.4 TG-DTA curves of gel sample

2.4 样品 FTIR 分析

图 5 是 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}=1:3$ 凝胶样品焙烧前后的红外图谱。曲线 a 中,1660 和 1402 cm^{-1} 是羧酸根离子的不对称和对称伸缩振动,说明在生成凝胶的过程中柠檬酸中的羧基和镍离子发生了反应,这与文献报道的柠檬酸可与多种金属离子形成稳定的络合物是一致的^[20]。同时可以看到 1732 cm^{-1} 处仍存在柠檬酸的羰基($\text{C}=\text{O}$)特征峰,说明凝胶中有过量的柠檬酸。此外,814 cm^{-1} 是硝酸根(NO_3^-)的特征峰。焙烧

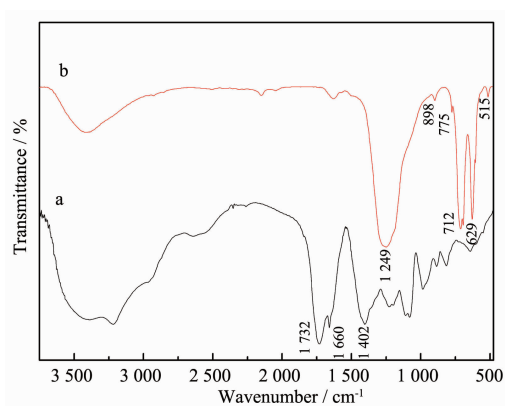


图 5 凝胶焙烧前后红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of gel samples (a) before calcination; (b) after calcination

后,曲线 b 中的上述特征峰已经消失,说明柠檬酸和硝酸根已经除尽,与凝胶的热重曲线吻合。同时,曲线中出现了硼酸镍的 $B_{(3)}-O$ 和 $B_{(4)}-O$ 单元特征峰,1 249 和 898 cm^{-1} 附近的吸收峰是 BO_3 单元的 B-O 的不对称和对称伸缩振动,775 cm^{-1} 对应于 BO_4 单元 B-O 的伸缩振动峰,712 cm^{-1} 是 BO_3 单元的 B-O 的面外弯曲振动,629 和 515 cm^{-1} 分别是 BO_3 单元 B-O 和 BO_4 单元 B-O 的弯曲振动。

2.5 机理探讨

为了研究柠檬酸在制备硼酸镍纳米棒过程中的作用,我们进行了对比性实验,即不加柠檬酸,在 $n_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}=1:3$ 条件下制备凝胶并在 750 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧,并对所得产物进行了 XRD 和 SEM 表征,结果如图 6 所示。从 a 图看到,其衍射峰位置与加入柠檬酸所得硼酸镍 XRD 完全一样,说明不加柠檬酸也可以得到纯的 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$,但是其电镜(b 图)显示产物形状不规则,无法得到直径均匀的纳米棒,有团聚现象,说明柠檬酸对使反应产物均匀及形貌有着重要的影响。

结合实验现象和文献报道^[21-26],我们认为硼酸镍纳米棒形成可能机理如下:采用柠檬酸作为胶体粒子的保护剂能使金属离子均匀地分散于柠檬酸水溶液中,柠檬酸与镍离子配位形成稳定的柠檬酸镍,在凝胶干燥过程中,挥发的水分子和部分柠檬酸分解产生的 CO 、 CO_2 气体,使其膨胀成疏松多孔的干凝胶(图 7),使金属离子均匀地分布在具有网络结构的凝胶中。凝胶前驱体在焙烧过程中,柠檬酸镍分解生成 NiO ,而 H_3BO_3 分解生成液态 B_2O_3 ,不断吸附凝胶网络结构中临近分解出的 NiO 颗粒,液态 B_2O_3 作为自催化剂及生长中心,促使其与表面吸附的 NiO 颗

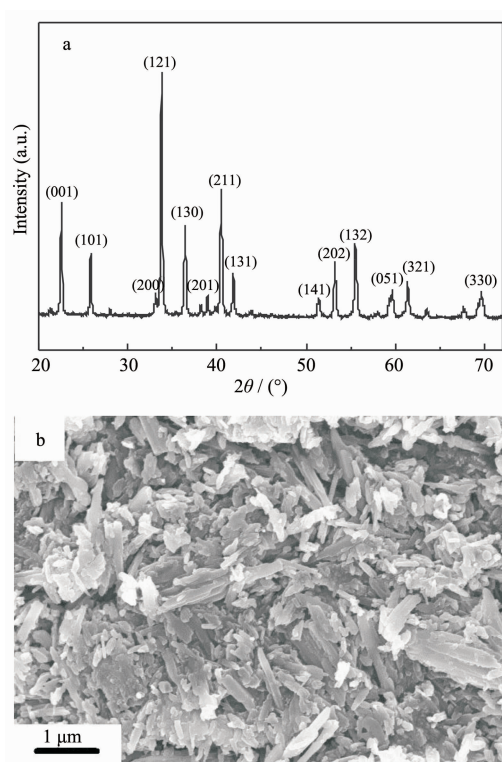
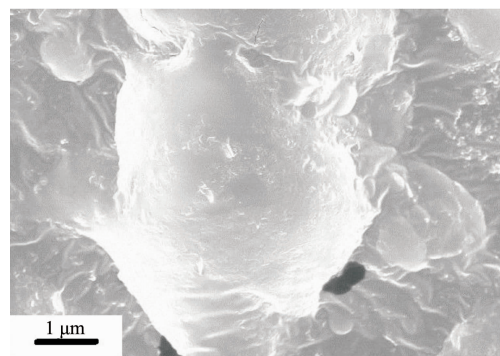
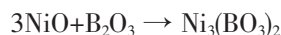
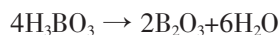
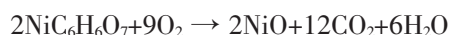
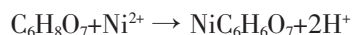
图 6 未加柠檬酸焙烧产物的 XRD 图(a)和 SEM 图(b)
Fig.6 XRD patten (a) and SEM image (b) of the sample without citric acid

图 7 含有柠檬酸样品干凝胶的 SEM

Fig.7 SEM image of the gel sample with citric acid

粒反应,生成大量 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ 晶核,作为纳米棒的生长核心,与 NiO 反应并按照一定方向生长为硼酸镍纳米棒,反应方程式如下:



一方面,在纳米棒成核后,液态 B_2O_3 作为载体将 NiO 颗粒输送至晶核的晶面上,在生长速度较快的晶面上迅速生长,从而形成纳米棒;另一发面,液

态 B_2O_3 源源不断地提供硼源参与反应,控制纳米棒的生长的长度,这也是纳米棒长度随 H_3BO_3 含量增加而增加的主要原因。利用柠檬酸分子的空间位阻作用,减小胶粒间的内聚力,增加胶体粒子的稳定性,从而有效地防止粉体团聚,有助于形成分布均匀、团聚较少的硼酸镍纳米棒。

3 结 论

硼酸镍纳米棒的形成过程如下:溶胶-凝胶过程中,柠檬酸的羧基与镍离子配位形成配合物,后在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧得到了最终产物。通过 XRD 分析可知产物为正交晶系 $Ni_3(BO_3)_2$, 它的 SEM 和 TEM 图显示,当 $n_{Ni(NO_3)_2}:n_{H_3BO_3}=1:3$ 时,所得硼酸镍纳米棒直径为 $200\sim 300\text{ nm}$, 长度为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$, 纳米棒的长度可以通过改变 $Ni(NO_3)_2$ 和 H_3BO_3 的物质的量之比来控制。柠檬酸分子的空间位阻作用,可以有效地防止粉体团聚,对形成尺寸均匀的硼酸镍纳米棒起到一定作用。

参考文献:

- [1] JIN Chuan-Gui(晋传贵), PEI Li-Zhai(裴立翟), YU Hai-Yun(俞海云). *One-dimensional Inorganic Nanomaterials*(一维无机纳米材料). Beijing: Metallurgical Industry Press, **2007**.
- [2] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**(5):353-389
- [3] Ma R Z, Bando Y, Golberg D, et al. *Angew. Chem.*, **2003**, **42**(16):1836-1838
- [4] Zhang J, Li Z Q, Zhang B. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, **98**(2/3):195-197
- [5] Chang J B, Yan P X, Yang Q. *J. Cryst. Growth*, **2006**, **286**(1): 184-187
- [6] Zeng Y, Yang H B, Fu W Y, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2008**, **43**(8/9):2239-2247
- [7] Liu J P, Li Y Y, Huang X T, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(1):250-257
- [8] Liu Y, Li Q, Fan S S. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **375**(5/6):632-635
- [9] Zhou J, Su D G, Luo J M, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2009**, **44**(1):224-226
- [10] CHEN Ai-Min(陈爱民), XU Shu-Fen(徐淑芬), NI Zhe-Ming(倪哲明). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(12):2570-2574
- [11] Ma R Z, Bando Y, Sato T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **81**(18):3467-3469
- [12] Wang J, Sha J, Yang Q, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2005**, **40**(9): 1551-1557
- [13] Ding X X, Huang Z X, Huang X T, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**, **263**(1/2/3/4):504-509
- [14] Lin J, Huang Y, Zhang J, et al. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**(7): 1596-1600
- [15] LI Wu(李武). *Inorganic Wishker*(无机晶须). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**:95-96
- [16] Effenberger H, Pertlik F Z. *Kristallogr.*, **1984**, **166**(1/2):129-140
- [17] Shikoku. JP4280899-A; JP3199393-B2[P].1992-10-6
- [18] LOU Fang(娄方), CHEN Bo-Shui(陈波水), GONG Bin(龚斌), et al. *Mater. Rev. (Cailiao Daobao)*, **2008**, **22**:117-119
- [19] Menaka, Lofland S E, Ramanujachary K V, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2010**, **695**(7): 1002-1005
- [20] Han Y C, Li S P, Wang X Y, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2004**, **39**(1):25-32
- [21] Li Q, Wang L S, Hu B Y, et al. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**(8/9): 1615-1618
- [22] Xiu Z L, Lü M K, Liu S W, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2005**, **40**(9):1617-1622
- [23] ZHANG Zhi-Gang(张志刚), YUAN Yuan(袁媛), LIU Chang-Sheng(刘昌胜). *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2005**, **33**(8):968-974
- [24] JING Mao-Xiang(景茂祥), SHEN Xiang-Qian(沈湘黔), SHEN Yu-Jun(沈裕军). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2004**, **19**(2):289-294
- [25] JIANG Ji-Wei(江继伟), WANG Lei(汪雷), YANG Qing(杨青), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**, **21**(4):833-837
- [26] Wang J, Sha J, Yang Q, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2005**, **40**(9): 1551-1557