■自然科学研究

微纳米硼酸镍材料的制备及表征

李飒英

（陕西学前师范学院化学与化工系，陕西西安　710100）

摘　要：采用溶胶－凝胶法以醋酸镍、氯化镍、硼酸和表面活性剂为主要原料，通过改变反应物的比例和种类、反应温度、反应时间以及表面活性剂的用量和种类等条件，制备出了片状、粒状和棒状三种不同形貌的微纳米硼酸镍。在此基础上，对新合成出来的微纳米硼酸镍进行了 X 射线的粉末衍射（XRD）、红外光谱（FT-IR）、扫描电子显微镜（SEM）等多种表征。

关键词：微纳米材料；形貌；溶胶-凝胶法；表征

中图分类号：O614.81^{+3}　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：2095－770X(2016)09－0146－04

PDF **获取**：http://sxxqsfxy.ijournal.cn/ch/index.aspx　　**doi**：10.11995/j.issn.2095－770X.2016.09.033

The Preparation and Characterization of Micro/nano Nickel Borate Materials

LI Sa-ying

(*Department of Chemistry and Chemical Engineering*, *Shaanxi Xueqian Normal University*, *Xi'an* 710100, *China*)

Abstract: Three different shape micro/nano nickel borate such as flake, granular, and rod has been synthesized with nickel acetate, nickel chloride, boric acid and surfactant as the main raw materials under the Sol-Gel conditions, by changing the ratio of reactants and kinds, temperature, time and the amount of surfactant, etc. Meanwhile, the synthetic materials characterized by X-ray powder diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope (SEM).

Key words: micro/nano material; morphogy; Sol-Gel method; characterization

1　引言

在人们研究的相关纳米组装系统之中包括很多体系，如介孔组成的体系、被人们合成出来的由纳米阵列形成的体系、通过薄膜进行嵌镶的等多样的体系。这些纳米材料的系统已经越来越吸引着人们的注意力，目前已经作为了研究的新焦点[1]。随着材料的结构达到了纳米尺度可以调控的范围时，常常能表现出许多特别的优良效应。这些效应主要包括量子尺寸、表面、小尺寸、宏观量子隧道和介电限域等等[2]。由于纳米材料具有的特有的性能使得纳米材料的制备在材料科学的研究领域中占有举足轻重的地位。纳米材料还在光、磁、热等[3]多领域存在奇特和独自拥有的性能。随着纳米材料的应用逐渐扩大，硼酸盐纳米材料也渐渐的引入了人们的研究范围，同时也为硼酸盐材料的应用范围扩展开拓了一条宽广的道路。在众多的金属硼酸盐中，硼酸镍（$Ni_3B_2O_6$）的研究越来越受到重视。硼酸镍属于正交晶系、*pnmn*(58)空间点群，其中 $a=5.396$，$b=4.459$，$c=8.297$，在此种晶体的结构中，仅仅存有孤立的 BO_3 平面三角形基团和进行六配位的且没有发生畸变的 MO_6 八面体，BO_3 平面三角形和 MO_6 八面体结构单元之间通过共价键的作用进一步连成了三维网络的结构。硼酸镍的结构稳定，而且它的晶须还拥有很多优异的性能，如耐高温、耐酸碱、抗化学腐蚀、热绝缘和电绝缘等等。硼酸镍所具备的种种优

收稿日期：2015－12－28；**修回日期**：2016－03－24

作者简介：李飒英，女，陕西蓝田人，陕西学前师范学院化学与化工系讲师，理学博士，主要研究方向：配合物的合成与性质研究。

秀的性质和功能使得其能在多种应用领域发挥重大的作用。如可用作铝基复合材料、工程中的塑料、陶瓷领域中的添加剂，这些用途可以提升抗压、抗拉的能力，也能在很大程度上提升粘结能力以及抗腐蚀性等。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，还可应用在增强复合材料和润滑油添加剂中。硼酸镍在 1963 年被首次报道出来[4]，但到目前为止对于它的微纳米结构的合成报道甚少。Menaka 等人[5-6]采用反相微乳液法，通过将两种不同组分的微乳液进行混合，再进行煅烧的方法得到了 25nm 大小的硼酸镍纳米微粒，并研究了它的磁学性质。郭宗文课题组[7]采用溶胶-凝胶法以酒石酸、$Ni(NO_3)_2$、硼酸为原料得到了硼酸镍纳米棒，并研究了硼酸含量的不同对物质形貌的影响。陈爱民等人[8]通过溶胶-凝胶法以硝酸镍、硼酸和柠檬酸为原材料分别合成出了纳米带的硼酸镍，并探讨了结构的形成机理。陈爱民课题组[9]还通过采用前驱物中温固相法以草酸、H_3BO_3和硝酸镍为原料合成出了硼酸镍纳米棒，并探讨了物质的量比的不同而对形貌产生的影响。刘晓菲等人[10]通过热分解转换的方法得到微米级棒状的硼酸镍，并研究了其光学性质。高艳秋等人[11]采用回流的方法，以硼砂、油酸、无水乙醇和硫酸镍为原料，得到了颗粒状的硼酸镍，并研究了其抗磨减摩性。庞欢等人[12]通过高温固相的方法得到了硼酸镍纳米带，并研究了其抗菌性和电化学性。胡锋超课题组[13]虽然也采用高温固相法，但是以硝酸镍、$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 和硼酸为原料则得到了低维硼酸镍。由此可见改变原材料和煅烧的温度可得到不同形貌和大小不同的硼酸镍。

就目前的研究现状而言，硼酸镍纳米材料相对还没有那么多，而对一维纳米材料的合成报道更是少之甚少。就反应温度而言都很高，一般情况下都发生在 1000℃以上，这在极大程度上限制了硼酸镍纳米材料在工业上的应用。基于目前的研究现状，开展纳米硼酸镍的研究是非常有意义的。

在制备纳米硼酸镍的过程中，采用的合成方法有以下几种：高温固相法、回流法、前驱体法、微乳液法和溶胶-凝胶法等等[5-13]。而溶胶-凝胶法始于 20 世纪 60 年代，是纳米材料制备过程中新引进来的一种方法。它是通过把均匀分散的液相体系（溶液或溶胶）在浓缩之后，使其变为一种高度分散的固相体系，然后将所得凝胶经过干燥和热处理从而实现材料的组分变为微粒。由于这种反应易于进行调控，并且能在一定程度上得到分子水平上的均匀，使得激活的离子能处在基质晶格中，且能进行均匀的分布。溶胶-凝胶法还可以得到使用其它工艺却没有办法获得的多组分或复合型的材料。

本实验即采用溶胶-凝胶法，以不同的镍源和硼源作为主要原料，通过优化反应条件制备出了片状、粒状和棒状三种不同形貌的微纳米硼酸镍，并通过 XRD、FT-IR、SEM、EDS 等手段对产品进行了一系列表征。

2　实验部分

2.2　试剂与仪器

试剂：醋酸镍，氯化镍，硼酸，无水乙醇，表面活性剂聚乙二醇 PEG-4000，实验中试剂的级别都达到分析纯（A. R），在实验的过程中，所用的水都是二次蒸馏水。

仪器：WG-43 电热鼓风干燥箱（天津市泰斯特仪器有限公司），FA1104 型电子天平，扫描电子显微镜（SEM，Quanta200，Philips-FEI），X 射线粉末衍射仪（XRD，Rigaku D/MAX-Ⅲ C，Cu 靶 Ka 线，石墨片滤波，管压 30kV，电流 40mA，步长 8°/min，扫描范围 10°～70°）及 FT-IR 红外光谱仪（Nicolet NEXUS 670，采用 KBr 压片法，波数范围为：400～4000 cm^{-1}）。

2.2　$Ni_3B_2O_6$的制备

2.2.1　片状微纳米硼酸镍的制备

称取 1.29g 的无水氯化镍、1.0g 硼酸，将称取的固体物质倒入 50mL 的烧杯中，然后把量取的 25mL 的二次蒸馏水到入此烧杯中。接着向烧杯中放入小磁子，并将烧杯的口用保鲜膜封住，并且在保鲜膜上扎上均匀的眼，然后将烧杯放在磁力搅拌器上，在加热的条件下使其混合均匀直至达到溶胶状态，然后将得到的溶胶转移到坩埚中，随后，将坩埚置于马弗炉中，设定温度。使其以 5℃/min 的速率从室温升至 800℃，在此温度下进行为期 3 天的反应，使其再自然冷却到室温。最后将所得到的物质分别用二次水和无水乙醇各洗涤三次，在 50℃的烘箱中烘干，再将得到的样品放入干燥器中进行恒重。

2.2.2　粒状微纳米硼酸镍的制备

称取 2.38 g 的四水合醋酸镍和 1.0g 的硼酸，其余步骤同 2.2.1，使其以 5℃/min 的速率从室温升至 700℃，其它的处理办法同 2.2.1 所述，得到了粒状的微纳米硼酸镍。

2.2.3　棒状微纳米硼酸镍的制备

称取 2.38 g 的四水合醋酸镍、0.1g 聚乙二醇 PEG-4000 和 1.0g 的硼酸，制备的方法同 2.2.2 粒状微纳米硼酸镍的合成。

3　结果与讨论

3.1　样品的 EDS 能谱分析

X 射线的能量可以通过公式 $E = h \cdot \nu$ 来进行计算，其中 h 是普朗克常数，ν 是光子振动的频率，

不同的元素所发出来的特征 X 射线的频率是不一样的，所以每一种元素都可以发射不同的能量，只需将不同光子的能量进行检测，就完全可以对不同的元素进行定性的分析。图 1 给出了样品的 EDS 能谱分析图，图中有 B、O、Ni、Au 元素的峰，其中显示的 Au 元素为扫描电镜测试前用离子溅射仪对所测样品喷金所致[14]，因此所得样品中只含有 Ni、B 和 O 三种元素。

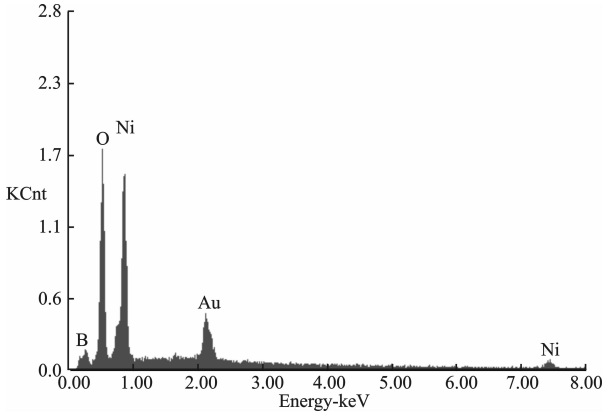

图 1　样品的 EDS 图谱

3.2　样品的 SEM 形貌分析

所制备样品的 SEM 照片如图 2 所示。

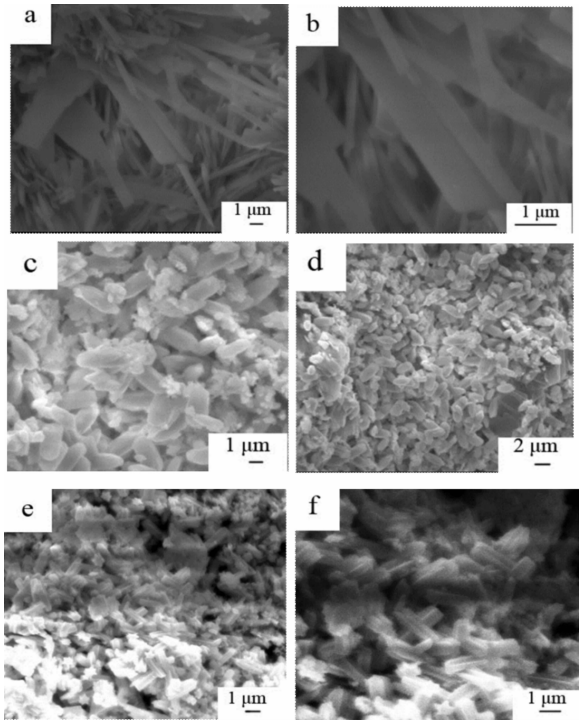

图 2　样品的扫描电镜照片

图 a、b 是不同放大倍数的以氯化镍、硼酸为原料合成的微纳米硼酸镍，其样品形貌呈现片状，宽 0.5-1μm，长为 5-6μm；图 c、d 是不同放大倍数的以醋酸镍和硼酸为原料合成的微纳米硼酸镍，其样品形貌微呈现粒状，宽 0.5-1μm，长为 1.5-2μm；图 e、f 是不同放大倍数的以醋酸镍、聚乙二醇 PEG-4000 和硼酸为原料合成的棒状微纳米硼酸镍，宽 0.5-1μm，长为 2-3μm。从结果可知，镍源的不同以及表面活性剂的添加与否都会改变产物的形貌与尺寸大小。

3.3　样品的 XRD 分析

不同原料制得的微纳米硼酸镍 X 射线粉末衍射谱图如图 3 所示：图 a 为片状样品的 XRD 谱图，图 b 为粒状样品的 XRD 谱图，图 c 为棒状样品的 XRD 谱图。X 射线粉末衍射谱图中，2θ 衍射角为 19.580、25.879、38.200、39.782、40.509 和 55.813°，其相应的 d 值为 4.530、3.440、2.354、2.264、2.225 和 1.645，其与标准卡片(22-0745)一致，该谱图上没有出现其他物质的衍射峰，表明所生成的化合物是纯相。

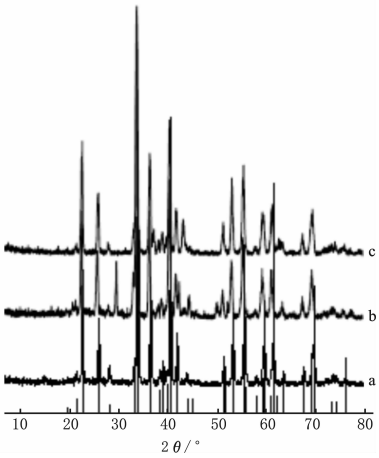

图 3　样品的 XRD 图

3.4　样品的 FT-IR 光谱分析

新合成的微纳米硼酸镍的 FT-IR 光谱图如图 4 所示。

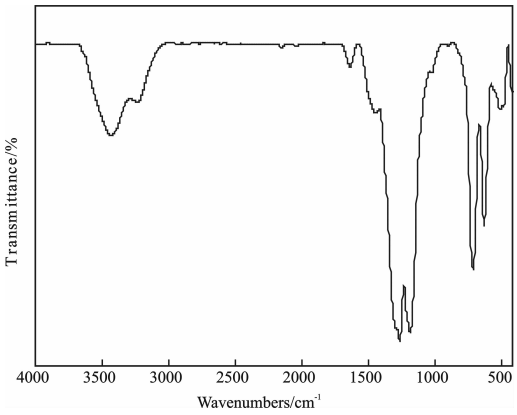

图 4　样品的 FT-IR 图

对出现的特征吸收峰的波数归属如下：3438cm^{-1}处出现的强峰是 O-H 键的伸缩振动；1635cm^{-1}处出现的峰是 H-O-H 的弯曲振动，这也说明分子的表面是存在吸附水的；1364cm^{-1} 和

908cm^{-1}处出现的峰可以认为是进行三配位的硼氧键($B_{(3)}$-O)的反对称和对称的伸缩振动产生的峰；1121cm^{-1}处出现峰应该是B-O-H的面内弯曲振动而产生的；1069cm^{-1}、1015cm^{-1}和798cm^{-1}处的峰可以归于进行四配位的硼氧键($B_{(4)}$-O)所产生的反对称和对称伸缩振动；710cm^{-1}和656cm^{-1}处吸收峰为($B_{(3)}$-O)的面外弯曲振动；567cm^{-1}和523cm^{-1}处吸收峰分别为$B_{(3)}$-O和$B_{(4)}$-O的弯曲振动。

4　结论

本实验利用溶胶-凝胶法，以醋酸镍、氯化镍、PEG-4000和硼酸为原料，制备出了三种微纳米硼酸镍，在原有的基础上使用X射线粉末衍射(XRD)、红外-光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)等表征方式对新生成的产物进行了物相的鉴定和形貌的表征。结果表明，合成出了片状、粒状、棒状三种不同形貌的硼酸镍，并且以上三种形貌的硼酸镍纯度较高，里面无杂质。这为以后进行硼酸镍性质研究提供了有效的数据。

[参考文献]

[1] 白春礼. 纳米科技——现在与未来[M]. 成都：四川教育出版社，2002.

[2] Zheng Y H, Wang Z C, Tian Y M, Guan S, et al. Synthesis and performance of 1D and 2D copper boratenano/micro structures with different morphologies [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2009, 349: 156-161.

[3] 叶毅，董浚修，陈国需，陈波水，胡泽善. 纳米硼酸盐的摩擦学特性初探[J]. 润滑与密封，2000(4)：20-21.

[4] GöTZ W. Raumgruppenbestimmung des Nickelborates $Ni_3(BO_3)_2$ [J]. Naturwissenschaften, 1963, 17(50): 567.

[5] Menaka Lofland S E, Ramanujachary K V, Ganguli A K. A new low temperature methodology to obtain pure nanocrystalline nickel borate [J]. J. Organomet. Chem, 2010, 695(7): 1002-1005.

[6] Menaka Soma S, Ramanujachary K V, Ganguli A K. Controlling the size and morphology of anisotropic nanostructures of nickel borate using microemulsions and their magnetic properties[J]. J. Colloid. Interf. Sci, 2011, 360(2): 393-397.

[7] 赵楠，赵雪川，冯林娜，赵孝菊，郭宗文. 酒石酸为络合剂合成纳米硼酸镍[J]. 山东化工，2015，44(24)：34-37.

[8] 陈爱民，胡锋超，顾培，倪哲明. 硼酸镍纳米棒溶胶-凝胶法合成及表征[J]. 无机化学学报，2011，27(1)：30-34.

[9] 米丽萍，陈爱民. 前驱物中温固相法合成硼酸镍纳米棒[J]. 复旦学报，2012，51(5)：592-596.

[10] Liu X F, Zhu W C, Cui X L, Liu T, Zhang Q. Facile thermal conversion route synthesis, characterization, and optical properties of rod-like micron nickel borate [J]. Powder. Technol, 2012, 222: 160-166.

[11] 高艳秋. 纳米硼酸镍微粒的合成及其抗磨减摩性的研究[D]. 大庆：东北石油大学，2011.

[12] Pang H, Lu Q Y, Chen C Y. Facile synthesis of $Ni_3(BO_3)_2$ nanoribbons and their antimicrobial, electrochemical and electrical properties [J]. J. Mater. Chem, 2011, 21: 13889-13894.

[13] 胡锋超. 低维硼酸镍-硼酸镧纳米材料的合成及表征研究[D]. 杭州：浙江工业大学，2011.

[14] Huang H S, Liu Z H. Enhanced photoluminescence property of $CaB_2O_4:Eu^{3+}$ phosphor prepared by calcining the $Ca_4B_{10}O_9 \cdot 7H_2O:Eu^{3+}$ precursor[J]. Mater. Res. Bull, 2014, 49: 88-93.

[学术编辑　赵大洲]
[责任编辑　朱毅然]

(上接第145页)

民意不能突破刑法的基本原则，但法官在坚持法律底线的同时又合理引导民意，并且在不触犯刑法基本原则的前提下利用某些合理性民意，这就做到了刑事审判既维护了法律的正义，又保障了社会秩序的稳定，进一步实现民意与刑事司法的和谐发展。

[参考文献]

[1] 郭玙. 试论民意对刑事司法的影响[D]. 南京：南京大学，2011.

[2] Hemmessy B C. public opinion[M]. Belmout: Wadsworth Publishing Company: 1970: 24－25.

[3] 中国社会科学院语言研究所词典编辑室. 现代汉语词典[M]. 北京：商务印书馆，2010：884.

[4] 李英. 民意的基础对死刑政策的影响——兼谈刑法学者的责任[J]. 前沿，2009(4)：156－159.

[5] 贝卡利亚. 论犯罪与刑罚[M]. 黄风，译. 北京：法律出版社，2002：54.

[6] 贾宇. 死刑研究[M]. 北京：法律出版社，2006：330.

[7] 陈泽宪. 死刑改革的多重视角与具体途径[M]. 北京：中国法制出版社，2014：90.

[8] 许发民，徐光华. 刑法解释中的民意考量——以死刑案件为视角[J]. 刑法论丛，2008，16(4).

[9] 何静. 理性对待刑事司法过程中的民意[J]. 中国刑事法杂志，2010(6)：68－73 .

[10] 游伟. 许霆盗窃案涉及的法律关系梳理及反思[J]. 法律适用，2008(9)：9－12.

[责任编辑　朱毅然]