

微波固相法合成硼酸镁晶须

汪海东 原力 尉敬华 余世英

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 应用微波合成技术,以氧化锌为加热介质,合成出了硼酸镁($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$)晶须,与常规固相反应相比,微波法可在微波辐射下(2.45GHz)仅20min内使反应完成。在详细研究相转变的同时,对微波在固相合成中的作用进行了初步的讨论。

关键词 微波固相合成 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须

随着现代高科技的迅速发展,新型陶瓷基、金属基和树脂基复合材料的优异性能越来越引起了世界各国材料科学工作者的极大关注,各种复合材料的研究日新月异,取得了很大的进展。晶须是制备各种复合材料的主要补强增韧材料之一^[1],新型复合材料的飞速发展极大地推动了各种晶须材料的研制和开发。

晶须作为原子晶体,结构比较完整,因此具有强度高、硬度大、耐磨等特性,且强度和模量均接近其完整晶体材料的理论值,是一种力学性能十分优异的新型复合材料补强增韧剂。

自发现晶须以来,世界各国材料科学工作者一直努力探索多种晶须材料的合成方法,通常采用的方法如:化学气相沉积法、溶胶凝胶法、碳还原法、水热法、热处理法等。 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须的合成则以传统高温固相法制备而成,其反应历程长、能耗高。而本文所呈现的是采用微波辐射技术合成偏硼酸盐 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须的研究,最终结果显示,我们不仅合成出了晶须化合物,而且还大大提高了反应速度,降低了整个合成过程中的能耗。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

微波固相法合成晶须的反应物为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (A. R., 北京新光化学试剂厂); $\text{Mg-Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. R., 上海振光试剂厂)和 NaCl (A. R., 合肥市永青医药化工厂);反应设备采用美国 CEM 公司产 MDS-2000 型微波炉(输出频率:2.45GHz,最大输出功率:630W);产物 X 射线物相分析在日本理学 D-MAX/ III B 型 X 射线衍射仪上进行 Cu、K α 衍射;产物晶体形貌照片由扫描电子显微镜拍摄。

1.2 合成方法

按化学计量比称取反应物,研混均匀,装入到 20ml 瓷坩埚内并将瓷坩埚放到装有加热介

质的石英坩埚中,然后再放入到微波炉内反应。所有反应均在空气中进行,加热介质采用氧化锌,反应在微波输出功率的 50%下进行,反应时间在 20min 左右。

2 结果与讨论

2.1 微波法与传统高温固相合成法的比较

多硼酸镁晶须的传统固相合成与微波固相合成条件分别列于表 1 中。由于反应物在室温状态下吸收微波辐射能力不强,因此实验中采用了强吸收微波辐射的氧化锌作为加热介质^[2]。若不利用加热介质,体系将不能达到反应温度,并使微波固相反应不能得到产物。由于常用测温方式热电偶不适于在微波炉内测量温度用(需屏蔽),我们采用熔点法对微波固相合成时反应物位置温度进行了估测^[3]。其方法如下:在一定微波输出功率下,微波加热 20min 后取出观察坩埚内物质是否熔化,由此估计反应进行时反应物位置的温度。微波炉中以氧化锌为加热介质,输出功率在 50%时,用 NaCl(熔点:804℃)和 K₂SO₄(熔点:1069℃)测定温度。此熔化结果显示,以氧化锌作为加热介质,其加热温度在 804℃—1069℃间,而这一温度区间完全符合多硼酸镁晶须反应温度要求。从合成条件的表中我们不难看出:应用传统高温固相反应,其完成反应所需时间为 6h^[4],而微波固相反应仅需 20min,这说明微波固相反应中微波起到了一种意想不到的作用,使反应的速度大大提高,缩短了反应时间,提高了能量的利用率。

表 1 合成硼酸镁晶须条件

传统高温固相法				微波固相法				
反应物配比 Mg : B : Na	合成温度 (℃)	反应时间 (h)	产物	反应物配比 Mg : B : Na	加热介质	微波输出功率 (W)	反应时间 (min)	产物
2 : 3 : 7	850	6	Mg ₂ B ₂ O ₆	2 : 3 : 7	氧化锌	315	20	Mg ₂ B ₂ O ₅

2.2 X 射线衍射

图 1 是微波法合成得到的硼酸镁晶须 X—射线粉末衍射图,经检索后与标准谱图对照获知:合成出的该化合物为多硼酸镁,而且无其它杂质,产物为纯相。这说明采用微波法合成硼酸镁晶须所得产物同样能达到常规法制得的产物质量。

2.3 扫描电子显微镜

由扫描电子显微镜照片可以看到(见图 2),微波固相法所得产物从其形貌上可以分辨出是晶须,且长度基本在几十微米左右,与常规法合成出的晶须长度大体相近,同时其均一性要好于常规法合成出的晶须产物。

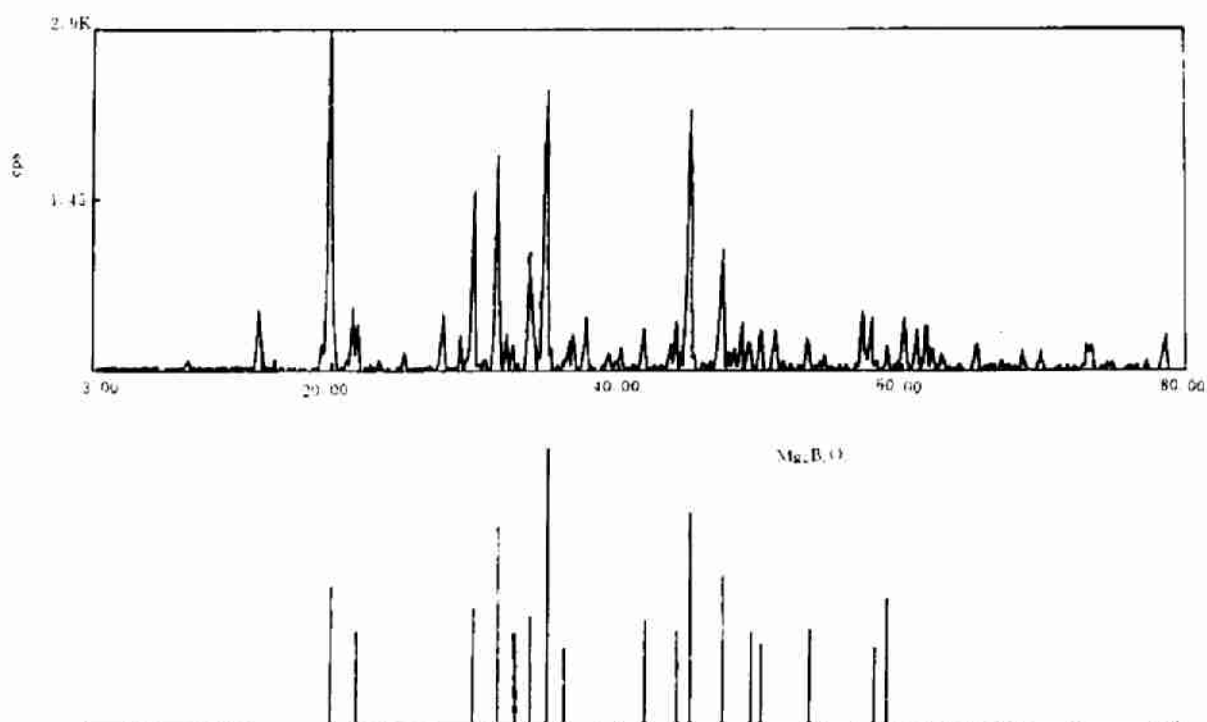


图1 多硼酸镁 X 射线衍射图与标准谱图

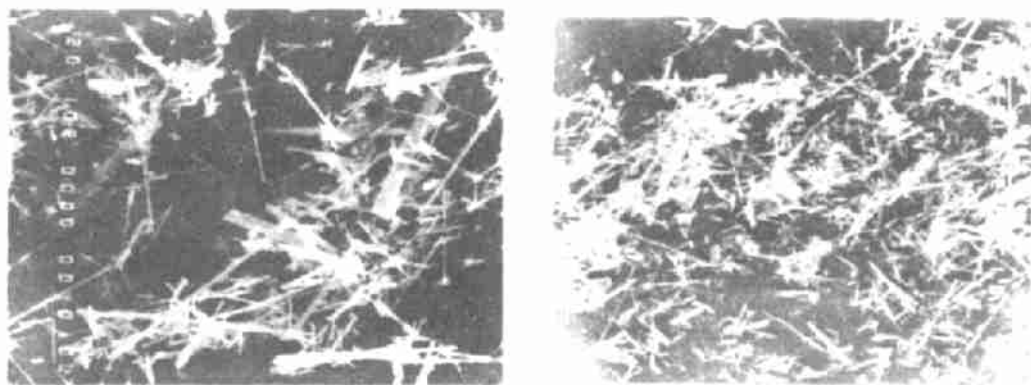


图2 多硼酸镁电镜照片

从微波合成实验中,我们可以看到其最大的特点是使反应速度大幅度提高。出现实验提速这一结果的原因可能基于以下两点:(1)在微波场的作用下,反应物受到微震荡和微搅拌作用,使反应物分子之间的碰撞频率急剧增加,促使反应加快。

(2)加热介质的存在使反应体系在升温过程中对微波的吸收有了改变,也就是反应物由原来不吸收微波变成部分吸收微波,因而使体系反应速度加快。

3 结论

采用微波辐射技术合成了硼酸镁晶须。实验表明,用微波法合成物质其反应速度快,与传统固相反应比较,前者大大降低了反应的能耗,而且产物具有较均匀、无杂相等特点。因此,以微波辐射技术作为一种新的合成方法,将赋予合成化学以新的内容,同时,也必将推动合成化学的发展。

参 考 文 献

- [1]袁建君,方琪,刘智恩,Materials Science & Engineering,1996,14(4):1.
- [2]B. Vaidhyanathan,Munia Ganguli and K. J. Bao,J. Solid State Chem. 1994,113:448.
- [3]冯守华,庞广生,徐如人,Chem. J. Chinese Universitics,1996,17(10):672.
- [4]Takao Kitamura,kahji Sakane,Hideo Wada,J. Mat. Sei lett. ,1988,7:467.

Preparation of Magnesium Diborate Whisker By Microwave Irradiation

Wang Haidon Yuan Li Wei Jinhua Yu Shiyong

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

Abstract

Magnesium diborate whisker has been successfully prepared by a new method — microwave irradiation. The preparation of reaction was processed in a commercial microwave oven operation at 2.45GHz. We used ZnO as heating medium in order to induce the temperature. The fast reaction by microwave irradiation was observed. The Microwave solid state reaction was completed within only 20 min. The possible effect of the microwave irradiation on the solid state reaction was discussed.

Keyword Microwave solid state reaction, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_6$, Whisker