

BaMoO₄ 微晶的微乳液可控合成及形成机理探讨

赵利民¹ 邵 鑫^{1,2} 尹贻彬¹ 朱玉华¹

(1. 聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 采用聚乙二醇对异辛基苯基醚(Triton X-100)/正戊醇/环己烷/水溶液所形成的微乳液体系, 控制合成出了四方晶系 BaMoO₄ 微晶, 考察了微乳液中水与表面活性剂物质的量之比和反应物浓度对产物形貌的影响。采用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)分别对产物的结构、粒度和形貌进行了表征。结果表明, 在微乳液体系中, 控制不同的实验条件, 可以成功地合成蝴蝶结状以及不同长度树枝状的 BaMoO₄ 微晶, 并且粒径分布集中, 无团聚现象。论文还对不同形貌 BaMoO₄ 微晶的形成机理进行了初步探索。

关键词: 微乳液; BaMoO₄; 微晶; 控制合成

中图分类号: TB321

引 言

白钨矿结构的钨酸盐、钼酸盐, 由于其具有优越的发光性能以及良好的显色、变色效应备受人们关注^[1-5]。钼的氧化物或钼酸盐能够发出波长单一的绿光或橙光, 它们有可能作为彩色显示器中的三基色的来源在超大屏幕彩色显示器中获得应用。钼酸钡作为良好的光学材料, 可以用于光子发光和激光光谱主材料等方面^[6-7]。

传统制备钼酸钡微粒的方法主要有球磨法和固相反应等方法, 而用液相法制备纳米钼酸钡的方法报道较少。最近 Li 等^[8]利用反胶束法制备了钼酸钡纳米线; Qi 等^[9]用阴阳离子混合表面活性剂形成的反胶束制备了羽毛状的钼酸钡。在这些合成方法中, 较高的反应温度和较长的反应时间都成了必不可少的条件。微乳液法是上世纪 80 年代发展起来的一种制备纳米粒子的有效途径, 该方法是以微乳液体系中的微乳液滴为纳米微反应器, 通过控制微反应器的大小及其他反应条件, 可以获得粒度分布均匀、分散性良好的纳米粒子^[10-12]。本文通过反胶团微乳液法在室温条件下快速制备出不同形貌的钼酸

钡微晶, 并对其形成机理进行了初步的探索。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

聚乙二醇对异辛基苯基醚(Triton X-100), 化学纯, 十六烷基三甲基溴化铵, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 正戊醇、环己烷、氯化钡、钼酸钠, 均为分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 丙酮, 分析纯, 天津化学试剂三厂; 无水乙醇, 分析纯, 莱阳经济开发区精细化工厂; 实验中均采用去离子水。

1.2 钼酸钡微晶制备

用表面活性剂 Triton X-100 4.00 g, CTAB 0.40 g, 助表面活性剂正戊醇 4.00 mL, 环己烷 30.00 mL 组成混合液, 将 0.1 mol/L 的 BaCl₂ 溶液 1.50 mL 和 0.1 mol/L 的 Na₂MoO₄ 溶液 1.50 mL 分别加到上述混合液中, 充分振荡, 得澄清透明的 A 液和 B 液。然后将 B 液缓慢加入到 A 液中并搅拌, 陈化 30 min 后, 离心分离, 依次用丙酮、无水乙醇、二次水洗涤沉淀多次, 60 ℃ 真空干燥, 得白色样品。为了考察不同因素对样品形貌的影响, 在其他实验条件不变的情况下, 改变所取 BaCl₂ 溶液和 Na₂MoO₄ 溶液的体积或浓度, 用同样方法制备其他样品。

1.3 样品表征

样品晶体结构采用德国 D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪, 粒度和形貌由日本电子 JSM-6380LV 型扫描电子显微镜观察(无水乙醇超声分散), 微乳液粒度分析采用英国 Malvern 公司 Nano ZS 型纳米

收稿日期: 2009-12-21

基金项目: 聊城大学校级青年项目(X081002); 固体润滑国家重点实验室开放课题(0804)

第一作者: 男, 1976 年生, 讲师

E-mail: Zhaolimin@lcu.edu.cn

粒度分析仪。

2 结果与讨论

2.1 钼酸钡晶体结构分析

钼酸根离子微乳液和钡离子微乳液混合后,乳液迅速变混浊,有白色产物生成。图 1 中谱线 a 是室温反应 1 min 后得到产物的 X 射线粉末衍射图,图 1 中所有衍射峰都与四方晶系 BaMoO₄ (JCPDS 卡片 No. 29-193) 相对应并且没有散杂峰,其晶胞参数为 $a = 5.58$ 和 $c = 12.82$ 。衍射图中较高的衍射强度和较窄的半峰宽说明在很短的时间内就可以得到结晶性较好的 BaMoO₄ 晶体。图 1 中谱线 b、c 为 Ba²⁺ 与 MoO₄²⁻ 浓度均为 0.15 mol/L,水溶液的量分别为 1.0 mL 和 2.0 mL 时得到产物的 XRD 图,谱线 d 和 e 为溶液体积为 2 mL,浓度分别为 0.05 mol/L 和 0.10 mol/L 时得到产物的 XRD 图,从图中可以看出均与谱线 a 相似,这说明在不同反应条件下得到的样品均是结晶良好的 BaMoO₄ 晶体。

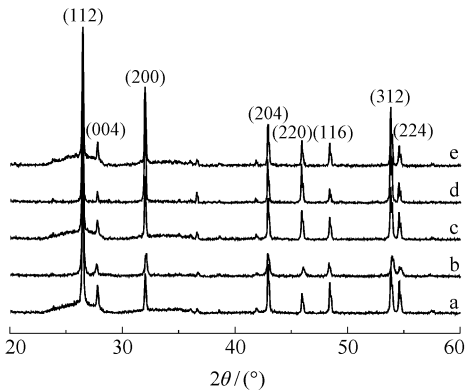


图 1 微乳液中制备 BaMoO₄ 的 XRD 图

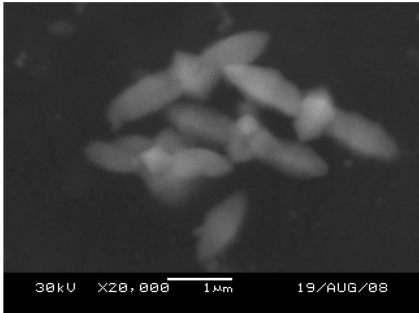
Fig.1 XRD patterns of BaMoO₄ crystallites obtained in W/O microemulsions

2.2 影响钼酸钡微晶形貌的因素

2.2.1 水与表面活性剂物质的量之比(ω)

图 2 为在其他条件一定,改变微乳液中水与表面活性剂 (Triton X-100 和 CTAB) 物质的量之比(ω)对 BaMoO₄ 微晶形貌影响的 SEM 图。图 2(a)、(b)、(c)中 Ba²⁺ 与 MoO₄²⁻ 浓度均为 0.15 mol/L,在不改变微乳液体系中其他组分物质的量的条件下,从(a)到(c),水溶液的量分别为 1.0 mL,1.5 mL 和 2.0 mL。可以看出,随着 ω 的增大,BaMoO₄ 微晶的形貌发生明显的变化。 ω 较小($\omega = 7.5$,图 2(a))时,合成的 BaMoO₄ 微晶是由四面双锥组成的蝴蝶

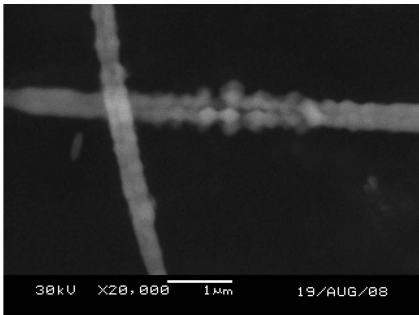
结型晶体,长度约为 2 μm ,粒径约为 700 nm;当取中间值($\omega = 11.25$,如图 2(b))时,得到的微晶长度增加到 3 μm 左右,粒径略有下降;而当 ω 较大($\omega = 15$,如图 2(c))时,得到的产物则为形貌规整的树枝状 BaMoO₄ 微晶,平均直径约为 500 nm,长约 6 μm 。仔细观察可以发现树枝状微晶由许多微小的四面双锥型白钨矿结构的 BaMoO₄ 组成。由此可见,改变微乳体系中水与表面活性剂的物质的量的比对 BaMoO₄ 微晶的形貌有着很大的影响。



(a) 1.0 mL



(b) 1.5 mL



(c) 2.0 mL

图 2 微乳液中不同水与表面活性剂物质的量之比(ω)对 BaMoO₄ 微晶形貌的影响

Fig.2 Influence of different molar ratio of water to surfactant (ω) on the morphology of BaMoO₄ crystallites prepared in W/O microemulsions

2.2.2 反应物浓度

图 3 为在其他条件一定,BaCl₂ 溶液和 Na₂MoO₄

溶液均为 2 mL 时,考察改变反应物浓度对 BaMoO_4 微晶形貌影响的 SEM 图。图 3(a) 中 Ba^{2+} 与 MoO_4^{2-} 浓度均为 0.01 mol/L,得到的 BaMoO_4 微晶为分散性较好的四方双锥型白钨矿结构,长度不到 1 μm ;当 Ba^{2+} 与 MoO_4^{2-} 浓度增加到 0.05 mol/L 时,得到的为树枝状微晶,长度为 1 μm 左右,粒径变小(图 3(b));

当反应物浓度继续增加到 0.10 mol/L 时,树枝状微晶变长变粗,长度为 3 μm 左右,粒径大约 1 μm (如图 3(c));然而,当反应物浓度增加到 0.15 mol/L 时,树枝状微晶的长度继续增加到 6 μm 左右,粒径大约为 500 nm。

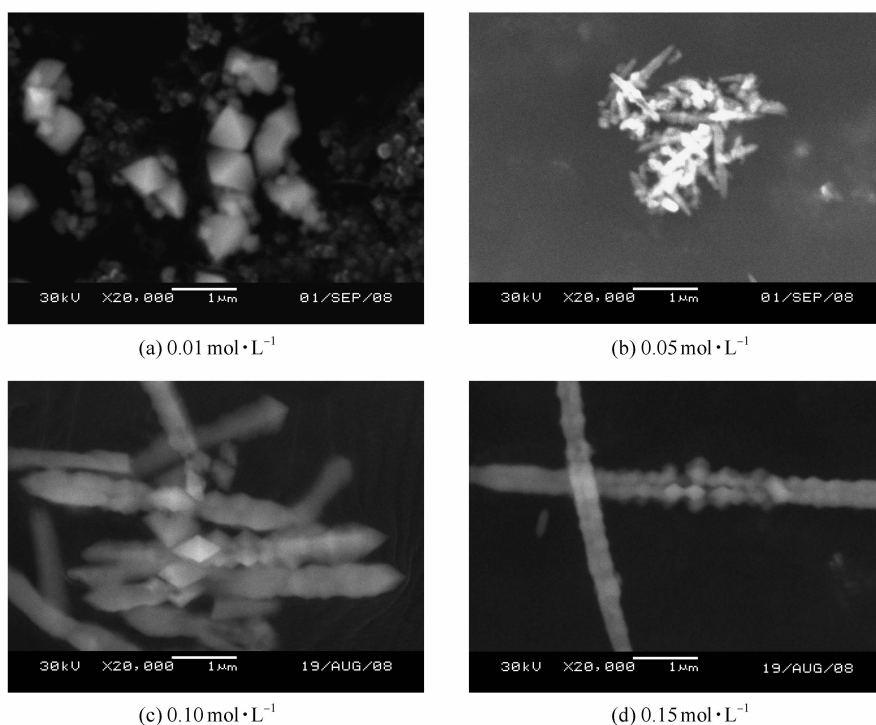


图 3 不同反应物浓度对 BaMoO_4 微晶形貌的影响

Fig. 3 Influence of concentrations on the morphology of BaMoO_4 crystallites

2.3 不同形貌 BaMoO_4 微晶的形成机理

不同实验条件对 BaMoO_4 微晶的形貌影响很大,因为粒子的形貌是由微乳体系中模板的形状和结构、 ω 、反应物浓度和粒子本身的生长习性等诸多因素协同作用的结果。 ω 值是微乳体系中水与表面活性剂的物质的量比,通常认为它直接影响反胶束液滴的尺寸。实验表明:若 ω 变化,则“水池”的大小、界面膜强度要发生变化。图 4 为采用纳米粒度分析仪测量的不同 ω 时微乳体系中 BaCl_2 和 Na_2MoO_4 形成的反胶束液滴粒度,从图中可以看出随着 ω 的增加,反胶束粒径的尺寸明显增大。

当包含钡离子和钼酸根离子的两微乳液混合后,液滴间的碰撞融合使得 BaMoO_4 快速成核。在浓度及浓度比和其他条件一定的情况下,当 ω 值较小时,液滴粒径较小,界面膜强度较大,微乳液滴比较稳定,其中水含量较少,同样液滴中可用于反应的

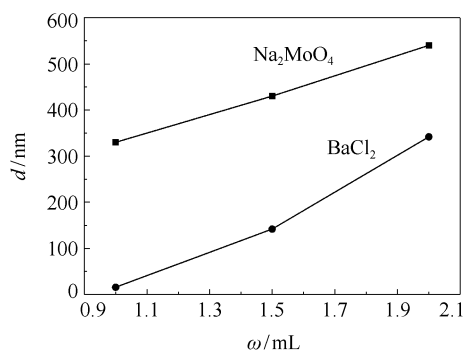


图 4 不同水与表面活性剂物质的量之比(ω)时微乳体系中反胶束液滴粒度

Fig. 4 The reverse micelles sizes for different molar ratios of water to surfactant (ω) in the W/O microemulsions

自由水比例也较少,因此,反胶束液滴多近似球形。当含有晶核的反胶束液滴通过相互间的碰撞而使得晶体逐渐长大时,由于 Na_2MoO_4 胶束粒径显著大于

BaCl₂ 胶束粒径,使得晶核沿各个方向的生长速度不同,晶核沿径向生长得到四面双锥型 BaMoO₄ 粒子。当 ω 取中间值时,反胶束液滴中的自由水含量增加,从而使得液滴呈椭球状。融合后的胶束液滴含有一个棒状晶核,相对于棒的中间部分,棒的两端含有大量的自由水。因此在棒状晶核的中间部分,表面活性剂分子牢固吸附在晶核的表面,从而限制了晶核沿径向的生长;相反在棒状晶核的两端,大量存在的自由水使得表面活性剂在晶核上的吸附相对自由,液滴间迅速通过其两端的自由水进行物质交换形成棒状的纳米粒子。当 ω 值继续增大, BaCl₂ 和 Na₂MoO₄ 形成的反胶束液滴粒径相差较小,反胶束乳液中的自由水含量也逐渐增大,液滴间的碰撞和物质交换速度也加剧,由于微乳液体系中模板形状的限制,晶核优先沿着 [001] 方向生长,这样晶核长大则得到 BaMoO₄ 树枝状晶体。

乳液中离子是以水溶液的形式存在的,水溶液中离子的浓度直接影响胶束进行反应时的成核速度和晶体生长速度,因此会对产物的形貌产生影响。分析原因,当离子浓度较低时,成核速度明显大于生长速度,所以得到分散性较好的微晶。随着离子浓度的增加,液滴间的碰撞和物质交换速度也加剧, BaMoO₄ 微晶的生长速度加快并大于成核速度并沿 [001] 方向进行生长。另一方面,晶核形成后晶体的生长受到熟化和取向生长两种机制的影响,熟化通过化学势使小晶体生长为大的晶体,取向生长机制使晶体有序生长形成具有一定形状的晶体。随着浓度增加,单分散的 BaMoO₄ 粒子通过组装生长形成不同形貌的 BaMoO₄ 微晶。

3 结论

不同实验条件对 W/O 型微乳液体系中合成的四方晶系的 BaMoO₄ 微晶的形貌具有较大的影响:增大微乳液中水与表面活性剂物质的量之比, BaMoO₄ 微晶由蝴蝶结型变为树枝状并且长度增加,粒径变小;随着反应物浓度的增加, BaMoO₄ 微晶的长度也在逐渐增加。

参考文献:

- [1] Ryu J H, Yoon J W, Lim C H, et al. Microwave-assisted synthesis of barium molybdate by a citrate complex method and oriented aggregation[J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40: 1468 - 1476.
- [2] Afanasiev P. Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals[J]. Materials Letters, 2007, 61: 4622 - 4626.
- [3] Cui C H, Bi J, Shi F, et al. Unique photoluminescence properties of highly crystallized BaMoO₄ film prepared by chemical reaction[J]. Materials Letters, 2007, 61: 4525 - 4527.
- [4] 金达莱, 岳林海, 徐铸德. 锌负极材料锌酸钙的晶体形貌和物化性质研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 265 - 269.
Jin D L, Yue L H, Xu Z D. Morphology and physical properties of calcium zincate[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(2): 265 - 269. (in Chinese)
- [5] 蒋文俊, 张春祥, 朱俊武, 等. 介孔纳米钼酸钡粉末的制备与表征[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(6): 1385 - 1389.
Jiang W J, Zhang C X, Zhu J W, et al. Preparation and characterization of mesoporous barium molybdate nanopowders[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2008, 37(6): 1385 - 1389. (in Chinese)
- [6] Thongtem T, Phuruangrat A, Thongtem S. Characterization of MMoO₄ (M = Ba, Sr and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation[J]. Materials Letters, 2008, 62: 454 - 457.
- [7] Spassky D A, Ivanov S N, Kolobanov V N, et al. Optical and luminescent properties of the lead and barium molybdates[J]. Radiation Measurements, 2004, 38: 607 - 610.
- [8] Li Z, Du J, Zhang J, et al. Synthesis of single crystal BaMoO₄ nanofibers in CTAB reverse microemulsions[J]. Materials Letters, 2005, 59: 64 - 68.
- [9] Shi H T, Qi L M, Ma J M, et al. Architectural control of hierarchical nanobelt superstructures in catanionic reverse micelles[J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15: 442 - 450.
- [10] 马天, 黄勇, 杨金龙, 等. 纳米微反应器法制备球形超细氧化钼粉体[J]. 无机材料学报, 2003, 18(5): 1107 - 1112.
Ma T, Huang Y, Yang J L, et al. Preparation of ultrafine zirconia spherical powder by nano-reactor of microemulsion[J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(5): 1107 - 1112. (in Chinese)
- [11] 文德, 曾红梅, 王妍娉, 等. P(St-co-AA) 与 Fe₃O₄ 纳米粒自组装制备高分子磁微球[J]. 无机材料学报, 2008, 23(1): 29 - 32.
Wen D, Zeng H M, Wang Y Y, et al. Self-assembling

- magnetic microspheres by P(St-co-AA) and Fe_3O_4 nanoparticles [J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23 (1): 29 – 32. (in Chinese)
- [12] 朱启安, 张琪, 刘桂松, 等. 反相微乳液法合成碘化铅纳米棒 [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28 (6):

1021 – 1023.

Zhu Q A, Zhang Q, Liu G S, et al. Synthesis of lead iodide nanorods by inverse microemulsion method [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28 (6): 1021 – 1023. (in Chinese)

Controlled synthesis and mechanisms of formation of BaMoO_4 crystallites with different morphologies in water/oil microemulsions

ZHAO LiMin¹ SHAO Xin^{1,2} YIN YiBin¹ ZHU YuHua¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng Shandong 252059;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou Gansu 730000, China)

Abstract: Tetragonal BaMoO_4 crystallites with different morphologies have been prepared in microemulsions containing poly(ethyleneglycol) tert-octylphenyl ether (Triton X-100), n-amyl alcohol, cyclohexane and water. The structures and morphologies of the BaMoO_4 crystallites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), and X-ray powder diffraction (XRD). The influence of varying the molar ratio of water to surfactant and the concentration of the reactant on the morphologies and sizes of the BaMoO_4 crystallites were studied. Bow-tie shaped BaMoO_4 crystallites or dendritic BaMoO_4 crystallites with different lengths can be prepared under different experimental conditions. The mechanisms of formation of the various morphologies of BaMoO_4 crystallites in microemulsions are also discussed.

Key words: microemulsion; BaMoO_4 ; crystallites; controlled synthesis