

不同形貌的 SrMoO_4 材料的微乳液及其辅助的溶剂热法制备

邢光建* 李钰梅 孙 璞

(北京石油化工学院,材料科学与工程系,北京 102617)

摘要: 通过微乳液法及其辅助的溶剂热法制备出了不同形貌的 SrMoO_4 粉体材料,探讨了工艺参数对 SrMoO_4 材料形貌的影响。微乳液体系中表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)浓度、反应物浓度及溶剂热过程中反应时间、CTAB 浓度都会对 SrMoO_4 材料的形貌造成影响。通过调整上述工艺参数可以调控 SrMoO_4 材料的形貌,得到了近球状、哑铃状、纺锤体状、花簇状等特殊形貌的 SrMoO_4 微晶材料。 SrMoO_4 样品的室温光致发光谱是由发光中心在约 420 nm 处的单一紫光组成,样品的形貌不同发光强度和发光峰位置略有不同。

关键词: SrMoO_4 ; 微乳液; 溶剂热; 制备; 形貌

中图分类号: O614.23; TB321

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1651-06

Preparation of SrMoO_4 Material with Different Morphologies via Microemulsion and Solvothermal Methods

XING Guang-Jian* LI Yu-Mei SUN Pu

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617)

Abstract: SrMoO_4 powders with different morphologies were prepared via microemulsion and solvothermal methods. The effect of process parameters on the morphology of the SrMoO_4 products was investigated. The results show that CTAB content and reactant concentration in the microemulsion system, the reaction time and CTAB concentration in solvothermal process have great influence on the morphology of the SrMoO_4 products. By adjusting the above process parameters, we can control the morphologies of products then obtain special morphologies of the SrMoO_4 products, such as sphere, dumbbell, spindle and flower cluster like. The strong single violet emission centering at about 420 nm was observed in the room temperature PL spectra of the SrMoO_4 samples. The luminous intensity and peak position were different for the samples with different morphologies.

Key words: SrMoO_4 ; microemulsion; solvothermal; preparation; morphology

0 引 言

钼酸锶(SrMoO_4)由于优越的发光性能而使它成为一种重要的光电功能材料,具有广泛的应用前景,如声光调节器、变流装置、离子传导等^[1-4]。目前虽然针对 SrMoO_4 粉体材料的制备已进行了一些报道,如 Zhang 等^[5]利用水热法合成出了 SrMoO_4 纳米

线,Cameirao 等^[6]利用沉淀法得到了纺锤状及双锥状 SrMoO_4 粉体,Liu 等^[7]利用微乳液法通过调节陈化时间得到了纺锤状和大米状等形貌的 SrMoO_4 材料,但是总体看来研究较少。

近来,微乳液法及溶剂热法因具有过程简单易调控、反应条件温和等特点而在可控合成具有特定形貌和尺寸的功能材料方面引起了人们越来越多

收稿日期:2010-04-19。收修改稿日期:2010-06-13。

北京市教委面上项目(No.KM200910017004)资助。

*通讯联系人。E-mail: xingguangjian@bipt.edu.cn

第一作者:邢光建,男,36岁,博士,副教授;研究方向:无机纳米发光材料。

的兴趣^[8-9]。本文选用反相微乳法及其辅助的溶剂热法合成 SrMoO_4 粉体材料, 探讨工艺参数对 SrMoO_4 形貌的影响, 从而通过调整工艺参数可控合成了一些特定形貌的 SrMoO_4 材料。

1 实验部分

1.1 样品制备

反相微乳液体系选择 CTAB/ H_2O /环己烷/正丁醇体系。在实验过程中通过改变表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)浓度、离子浓度和反应时间来探讨这些工艺参数对 SrMoO_4 材料形貌的影响, 具体的实验步骤如下: 配制 40 mL 环己烷和 8 mL 正丁醇的混和溶液 2 份, 分别加入 0.9476 g ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 CTAB 加热搅拌溶解, 量取 4.0 mL $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 4.0 mL Na_2MoO_4 溶液 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别滴加在上述 2 份溶液中并搅拌 30 min 形成微乳液, 将这 2 份微乳液混和并继续搅拌 30 min, 然后于室温下静置陈化 1 h。溶剂热法的实验过程是将上述混和好的微乳液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中并密封 (填充度约 80%), 将反应釜放入烘箱中, 160°C 下加热至不同时间后自然冷却至室温。实验得到的白色沉淀经过滤并依

次用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 然后 120°C 烘干待用。

1.2 样品表征

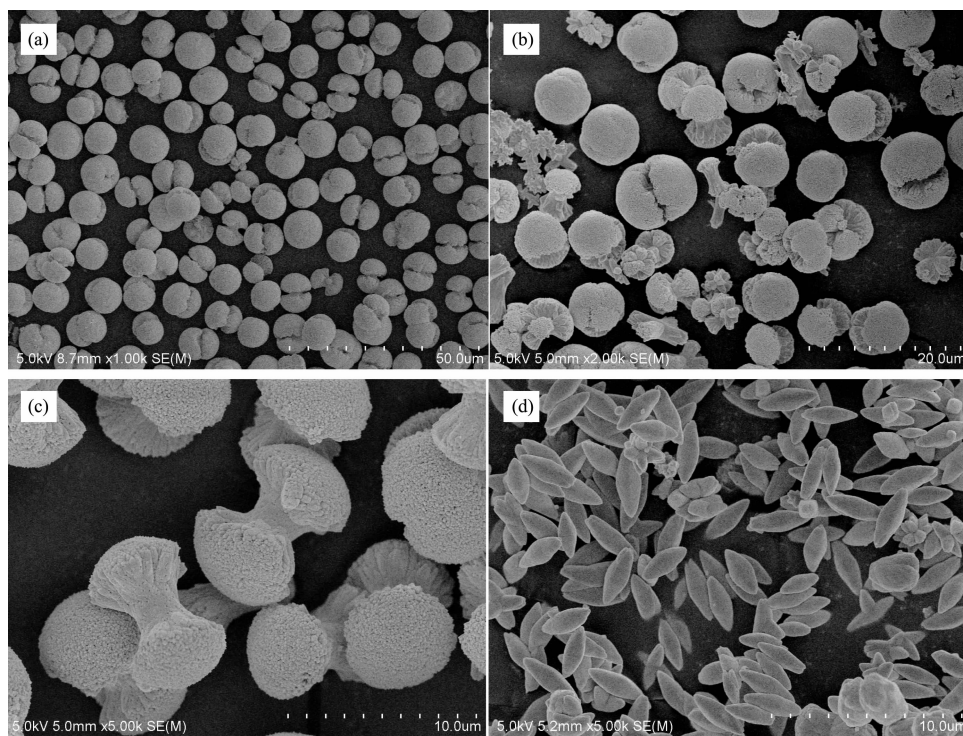
利用岛津 SHIMADZU XRD-7000 型 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分析, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 石墨单色器, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 步进扫描, 步长为 0.02° , 步扫时间为 2 s。利用日立 S-4800 型场发射扫描电镜观察 SrMoO_4 材料的形貌并分析其成分, 采用 Fluorolog-Tau-3 型荧光光谱仪分析材料的荧光发射光谱的变化, 采用 Xe 灯作为激发光源, 激发波长为 330 nm, 测量范围为 385~550 nm。采用 LabRAM Aramis 型激光共焦显微拉曼光谱仪测量样品的 Raman 光谱, 激光波长 532 nm。

2 结果与讨论

2.1 微乳液体系中反应条件对 SrMoO_4 产物形貌的影响

2.1.1 CTAB 浓度对产物形貌的影响

在实验过程中其他参数不变的情况下 ($c_{\text{Sr}^{2+}} = c_{\text{MoO}_4^{2-}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 陈化时间 1 h) 改变反应体系中 CTAB 浓度 (分别为 0.05、0.1、0.15 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 得到的 SrMoO_4 样品的 FESEM 照片见图 1。可以看出,



a: 0.05; b: 0.1; c: 0.15; d: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 1 不同 CTAB 浓度下得到的 SrMoO_4 样品的 FESEM 照片

Fig.1 FESEM images of SrMoO_4 samples prepared with different CTAB concentrations

在 $c_{\text{CTAB}}=0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SrMoO_4 样品(图 a)呈单一的近球状结构(直径约 $7\sim 8 \mu\text{m}$),该结构由 2 个半球连接而成,且两半球间有一定的缝隙。CTAB 浓度增大到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, SrMoO_4 样品的形貌(图 b)还是以近球状结构为主,但是有些球状结构出现了破裂,并且样品出现了少量的哑铃状结构。CTAB 浓度为 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,样品则全部为哑铃状结构(见图 c),长度约 $8 \mu\text{m}$,哑铃两端呈蓬松的毛刷状。浓度增大为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,样品则转变为表面较为光滑致密且尺寸均匀的纺锤体状结构(见图 d),长度约 $3 \mu\text{m}$ 。由以上结果可知表面活性剂 CTAB 的浓度对产物形貌有显著的影响,因而可以通过调节反应体系中的 CTAB 的含量方便地调控 SrMoO_4 样品的形貌。

利用反相微乳液法合成的产物形貌与尺寸是由微乳液体系中模板的形状和结构、 ω_o (水与表面活性剂的摩尔比)、反应物浓度和粒子本身的生长习性等多种因素协同作用的结果^[10]。在其他条件不变时,微乳液体系中材料的颗粒大小和形貌与 ω_o 密切相关, ω_o 值反映了 W/O 型微乳液中反相胶束水核的大小,而水核是 SrMoO_4 产物结晶和生长之处,胶束会吸附在新生成的 SrMoO_4 晶核表面,导致这些晶面的自由能降低,并且吸附和解吸的速度也有所不同,因此能够通过选择性的吸附改变晶体不同晶面的生长速度,从而使产物发生取向生长。另外, ω_o 的变化也会影响微乳液中界面膜的强度,从而影响反应物碰撞、聚结及晶化的过程,因此有可能使产物的尺寸和形貌发生变化,但目标产物不一定与水核直径成正比,对于不同的体系可能会有不同的影响^[9]。

图 2 是图 1 中 SrMoO_4 样品的 XRD 图。由图可以看出, SrMoO_4 样品皆呈明显的衍射峰,经标定与

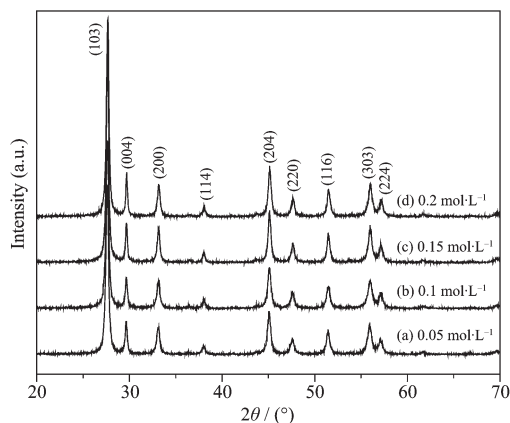


图 2 不同 CTAB 浓度下得到的 SrMoO_4 样品的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of SrMoO_4 samples prepared with different CTAB concentrations

标准的 PDF 85-0586 卡片数据一致,为体心四方晶型 SrMoO_4 的特征峰,说明在此实验条件下,已形成具有白钨矿结构的纯相 SrMoO_4 ,比较尖锐的 XRD 衍射峰表明 SrMoO_4 样品结晶良好。

图 3a 和 3b 分别是图 1(a)中 SrMoO_4 样品的 Raman 谱和 EDS 能谱图。从图 3a 可以看出,样品在 886.9 cm^{-1} 附近有 1 个强的振动峰,这是白钨矿特征振动强峰,对应于 MoO_4^{2-} 离子团完全对称光学伸缩振动模 A_g 。位于 846.0 和 796.5 cm^{-1} 处的 2 个峰归属于 Mo-O 的伸缩振动,分别对应于 $\nu_3(B_g)$ 和 $\nu_3(E_g)$ 模; 367.0 和 327.5 cm^{-1} 处的 2 个峰归属于 O-Mo-O 面内弯曲振动,分别对应于 $\nu_4(B_g)$ 和 $\nu_2(A_g)$ 模^[11-12]。从图 3b 可以看出,样品只存在 O、Sr 和 Mo 元素,不存在其他杂质元素。成分分析表明, Sr、Mo、O 的原子比约为 1:1:4,符合其化学式 SrMoO_4 中的原子成分比例。由上述的 Raman 和 EDS 结果,可以进一步验证所制备出的样品为白钨矿结构的 SrMoO_4 。

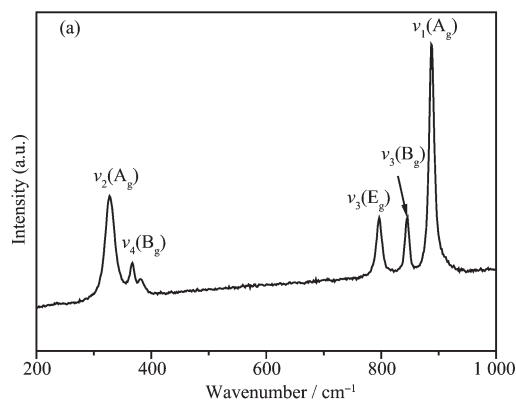


图 3(a) SrMoO_4 样品的 Raman 光谱
Fig.3(a) Raman spectrum of SrMoO_4 sample

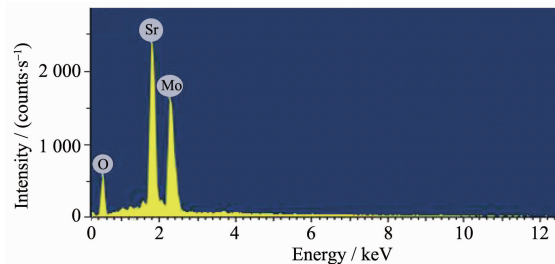
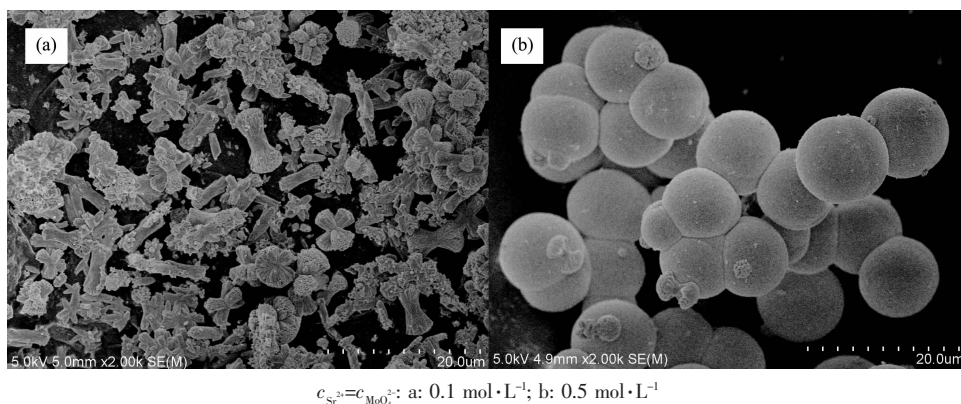


图 3(b) SrMoO_4 样品的 EDS 谱图
Fig.3(b) EDS spectrum of SrMoO_4 sample

2.1.2 反应物浓度对产物形貌的影响

图 4 是 CTAB 浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,不同的反应物浓度条件下 ($c_{\text{Sr}^{2+}}=c_{\text{MoO}_4^{2-}}=0.1$ 和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)陈化 1 h 得到的 SrMoO_4 样品的 FESEM 图片。由图 4

图 4 不同反应物浓度下得到的 SrMoO_4 样品的 FESEM 照片Fig.4 FESEM images of SrMoO_4 samples prepared with different reactant concentrations

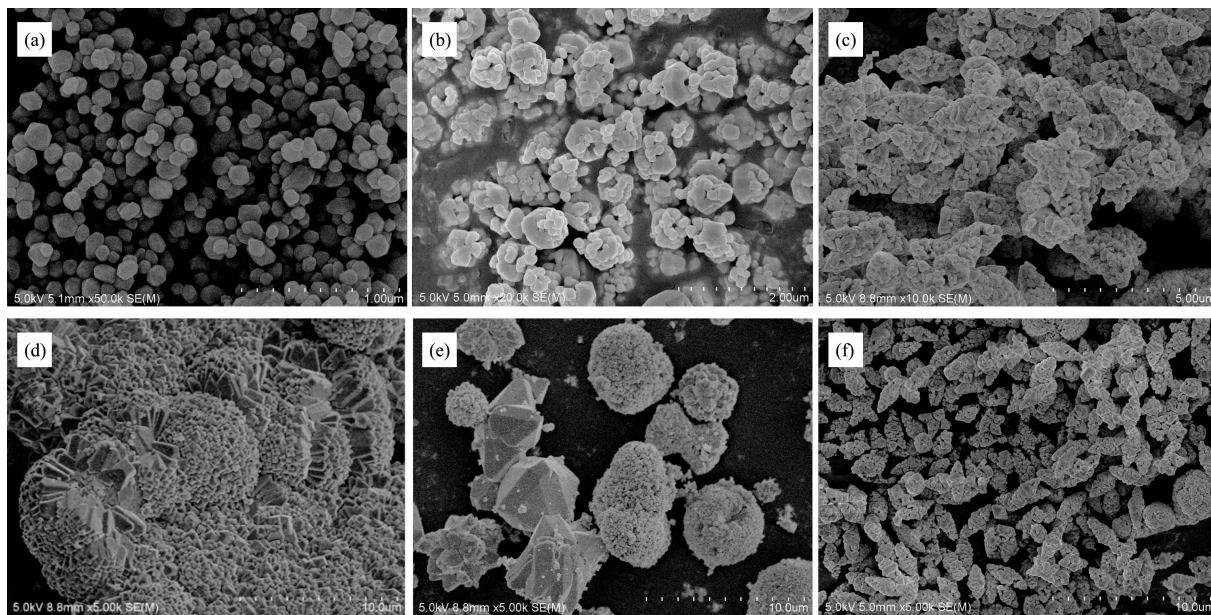
(a) 可以看到, 在 $c_{\text{Sr}^{2+}}=c_{\text{MoO}_4^{2-}}=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SrMoO_4 样品形貌不均, 有大量的束状结构、哑铃状结构, 还有少量的花球状结构。反应物浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 样品为近球状结构(见图 1(a)); 浓度增大到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 样品则为完整的球体结构(图 4(b)), 没有图 1(a) 中近球体之间的缝隙, 且球的尺寸要比图 1(a) 中的稍大并且有团聚的趋势。从上述结果来看, 反应物浓度不同产物的形貌也不尽相同。在反相微乳液体系中, 固定 ω_o 后, 水核的直径基本固定, 在反应离子浓度较低的情况下, SrMoO_4 成核数量较少, 反应体系有足够的空间使得核能够进一步随机自由长大, 故导致图 4(a) 中多种形貌的产物形成。而在离子浓度增大后, 一定的空间则容纳了更多的反应离

子, 使 Sr^{2+} 和 MoO_4^{2-} 的扩散速度加快, 碰撞几率增加, 溶液过饱和而成核的过程比低浓度时快, 另外物质的量的增加使更多的成核 SrMoO_4 粒子相互碰撞聚集成较大颗粒而形成球状结构。

另外, 我们又探讨了不同的陈化时间对产物形貌的影响, 结果(FESEM 照片未示出)表明陈化时间对样品的形貌基本没有影响, 样品大都保持陈化反应 1 h 后的形貌。

2.2 溶剂热法中反应条件对 SrMoO_4 产物形貌的影响

图 5(a~c) 是利用微乳液辅助的溶剂热法在 160°C 下反应不同时间(4、8 和 12 h)制得的 SrMoO_4 样品的 FESEM 照片($c_{\text{CTAB}}=0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Sr}^{2+}}=c_{\text{MoO}_4^{2-}}=0.2 \text{ mol} \cdot$



$c_{\text{CTAB}}=0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, reaction time: a: 4 h; b: 8 h; c: 12 h; $c_{\text{CTAB}}=0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, reaction time: d: 4 h; e: 8 h; f: 12 h

图 5 溶剂热法制备的 SrMoO_4 样品的 FESEM 照片Fig.5 FESEM images of SrMoO_4 samples prepared with solvothermal method

L^{-1})。从图 5(a)可以看出,在反应时间为 4 h 的情况下, SrMoO_4 样品为尺寸较为均匀且分散较好的形状不规则的多面体颗粒,大小约 100 nm。反应时间增加至 8 h,颗粒尺寸有所增大且多个颗粒团聚在一起形成不规则的形状(见图 b),而时间增至 12 h,样品(图 c)则出现了形态较为均一的类似双棱锥结构(长度约 3 μm),是由多个颗粒团聚形成,颗粒之间有缝隙而使得棱锥表面不致密。

图 5 (d~f) 同样是利用溶剂热法制得的 SrMoO_4 样品的 FESEM 照片,与图 5(a~c)样品的区别只是 CTAB 浓度改变为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从图 5(d)中可以看出,样品呈现密实的花簇状结构,它是由大量的端部呈棱锥形的长条状颗粒紧密叠加形成的。反应时间增至 8 h,则出现了尺寸较大的双锥状多面体颗粒和花球状的混和结构,12 h 后则又转变为图 5(c)类似的双棱锥状结构。由上述结果可知,在利用微乳液辅助的溶剂热法制备 SrMoO_4 样品时,反应时间和反应体系中表面活性剂 CTAB 的浓度都会影响样品的形貌,具体的影响机制还有待于进一步分析。

Cameira 等^[6]与 Liu 等^[7]曾报道过与图 1(a)、(d)类似的呈桔子状及纺锤体状的 SrMoO_4 材料,而本文得到的图 1(c)的哑铃状结构、图 5(c)的双棱锥体状及图 5(d)的簇状结构还鲜有报道。从上述结果可知,在利用微乳液及其辅助的溶剂热法制备 SrMoO_4 材料时,反应条件的不同会导致不同形貌的样品出现,因此可以通过调整工艺参数实现 SrMoO_4 材料的可控合成。

针对上述不同形貌的 SrMoO_4 样品,我们进行了光致发光(PL)性能测试,图 6 是样品的室温 PL 谱,其中 a、b、d 曲线分别是图 5(a~c)样品的发光谱图,c 和 e 曲线分别是图 1(c~d)样品的发光谱图。从图中看出,在 330 nm 波长激发下,利用微乳液法及溶剂热法制备出的 SrMoO_4 样品基本呈现 420 nm 左右的发光峰,呈紫光发射,发射中心位置及发射强度随样品制备条件不同而稍有不同。利用溶剂热法制备出的 SrMoO_4 样品,其发光强度是随着反应时间的延长而增加(见曲线 a、b、d)。而利用微乳液法制备的 SrMoO_4 材料,其发光强度要比溶剂热法制备出的样品高。发光强度及发光峰位置的不同是与上述样品的不同形貌有关。钼酸盐发光材料的发光机理是由于电子在 MoO_4^{2-} 离子团内的跃迁所致,即由 O 的 2p 轨道向 Mo 的 4d 空轨道转移^[13]。对于粉

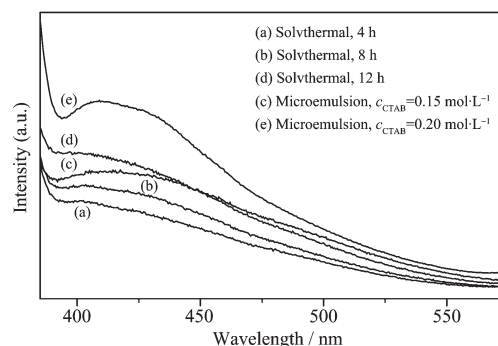


图 6 SrMoO_4 样品的室温 PL 谱

Fig.6 PL spectra at room temperature of SrMoO_4 samples

体的微观形貌和大小尺寸可以影响到其发光性能,一个普遍认同的观点是:粉体的微观形貌和大小尺寸能够调整其电子结构,进而影响到载流子从禁带到导带的激发,对这种电子激发影响使得在表面释放出来的光子能量或数量存在不同,最终导致发光性能的改变^[14]。

3 结 论

利用微乳液法及其辅助的溶剂热法制备出了不同形貌的白钨矿结构的 SrMoO_4 材料,探讨了反应条件对样品的形貌影响。在微乳液反应体系中 CTAB 浓度和反应物浓度对 SrMoO_4 材料的形貌影响显著,不同的反应物浓度和 CTAB 浓度条件下得到了如球状、哑铃状和纺锤体状等不同形貌的 SrMoO_4 材料,而反应时间基本上没有影响。溶剂热法制备过程中反应时间和 CTAB 浓度对 SrMoO_4 材料形貌的影响较大,不同条件下样品呈现出多面体颗粒状、双棱锥状和花簇状等不同的形貌特征,其中一些形貌鲜有报道。 SrMoO_4 样品的室温 PL 谱表明样品呈紫光发光,样品的形貌不同发光强度和发光峰位置不同。

参考文献:

- [1] Porto S P S, Scott J F. *Phys. Rev.*, **1967**,**157**:716-719
- [2] Bi J H, Wu L, Zhang Y F, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**91**:135-143
- [3] Titipun T, Anukorn P, Somchai T. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**:454-457
- [4] Titipun T, Anukorn P, Somchai T. *Curr. Appl. Phys.*, **2008**, **8**:189-197
- [5] Zhang Y M, Yang F D, Yang J, et al. *Solid State Commun.*, **2005**,**133**:759-763

- [6] Cameirao A, David R, Espitalier F, et al. *J. Crystal Growth*, **2008**, **310**:4152-4162
- [7] Liu J, Ma J F, Lin B T, et al. *Ceramics International*, **2008**, **34**:1557-1560
- [8] ZHU Qi-An (朱启安), SONG Fang-Ping (宋方平), CHEN Wan-Ping (陈万平), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**, **27**(9):1612-1614
- [9] ZHOU Hai-Cheng (周海成), XU Jian (徐建), LI Ya-Dong (李亚栋). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**, **23**(9):1645-1647
- [10] XU Wang-Hua (徐汪华), SHEN Yu-Hua (沈玉华), XIE An-Jian (谢安建), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(4):600-607
- [11] HAN Lin (韩琳), SONG Feng (宋峰), WAN Cong-Shang (万从尚), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2007**, **56**(3):1751-1757
- [12] Titipun T, Anukorn P, Somchai T. *J. Cera. Proc. Res.*, **2008**, **9**(2):189-191
- [13] Chen D, Tang K B, Li F Q, et al. *Crystal Growth & Design*, **2006**, **6**:247-252
- [14] Chen D, Shen G Z, Tang K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:11280-11284