

反相微乳液法合成棒状纳米碳酸锶

李加升^{1,2}, 龙光明¹, 祁米香¹, 杨占寿¹, 王舒娅¹, 邹兴武^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 在十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) - 正己烷 - 正己醇 - 水组成的反相微乳液体系中合成纳米棒状碳酸锶。利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对样品进行表征。研究了反应物浓度、 ω (水与表面活性剂 CTAB 的物质的量之比) 值等因素对产物尺寸和形貌的影响, 提出了在反相微乳液中棒状纳米碳酸锶的生长机理。

关键词: 碳酸锶; 反相微乳液; 纳米棒

中图分类号: TQ127.13

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)02-0039-04

引言

碳酸锶是重要的化工原料, 被用来作为添加剂生产彩色电视显像管和作为铁氧体的组成生产小型直流电动机^[1], 还被广泛用于生产特殊玻璃、染料、涂料、烟火、锶金属和其它锶金属化合物^[2]。而纳米碳酸锶被用于化学传感器^[3]和催化剂^[4]等方面的研究。

目前, 研究者通过不同方法合成多种形貌的纳米碳酸锶。例如, 水热法合成纳米花状结构^[5]、树枝状纳米结构^[6], 超声法合成纳米球^[7], 微波法合成一维纳米结构^[8], 微乳液辅助溶剂热法^[9]合成纳米球、纳米线等结构, CTAB 软模板法制备碳酸锶纳米棒^[10], 通过气液膜反应器合成纳米球^[11], 新制饱和 Sr(OH)₂ 暴露在空气中, 制备得到碳酸锶纳米线^[12]。

本工作首次在 CTAB - 正己烷 - 正己醇 - 水组成的反相微乳液体系中合成了棒状纳米碳酸锶, 研究了反应物浓度、 ω 值等因素对产物尺寸和形貌的影响, 并用 XRD、SEM 对产品进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB); 正己醇; 正己烷; Sr(NO₃)₂; Na₂CO₃; 无水乙醇; 上述试剂均为分析纯; 实验用水均为二次蒸馏水。

仪器: 78-1 型磁力加热搅拌器; TG₁₆-WS 型高速离心机; DG-I 电热鼓风干燥箱; X'pert Pro 型 X 射线衍射仪; JSM-5610LV 型扫描电子显微镜。

1.2 实验方法

1) 微乳液配制 微乳液 A 依次加入 1.98 g 十六烷基三甲基溴化铵、4.5 mL 正己醇、25 mL 正己烷、0.5 mL 0.1 mol/L 的 Sr(NO₃)₂ 溶液, 强烈磁力搅拌 30 min 至澄清透明, 此时溶液 $\omega = 5$ 。

微乳液 B 依次加入 1.98 g 十六烷基三甲基溴化铵、4.5 mL 正己醇、25 mL 正己烷、0.5 mL 0.1 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液, 强烈磁力搅拌 30 min 至澄清透明, 此时溶液 $\omega = 5$ 。

收稿日期: 2011-02-23; 修回日期: 2011-03-14

作者简介: 李加升 (1984-) 男, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米材料的制备。

2) 样品制备 将微乳液 B 快速倒入微乳液 A 中, 轻微磁力搅拌 10 min。所得混合液在室温下陈化 12 h, 得白色沉淀。高速离心分离得到产物, 用无水乙醇和蒸馏水洗涤多次, 最后在电热鼓风干燥箱中于 120 °C 干燥 4 h, 得到样品。

1.3 样品表征

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪对样品进行晶相结构分析, X 射线源

采用 Cu - Ka 靶, 波长 0.154 0 nm, 管压 40 kV, 电流 40 mA, 步长 0.016 7°, 扫描范围 20° ~ 80°; 采用日本电子株式会社 JSM - 5610LV 型扫描电子显微镜观察样品形貌, 所用电压为 20 kV, 发射电流为 95 mA, 图像分辨率为 3.5 nm。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

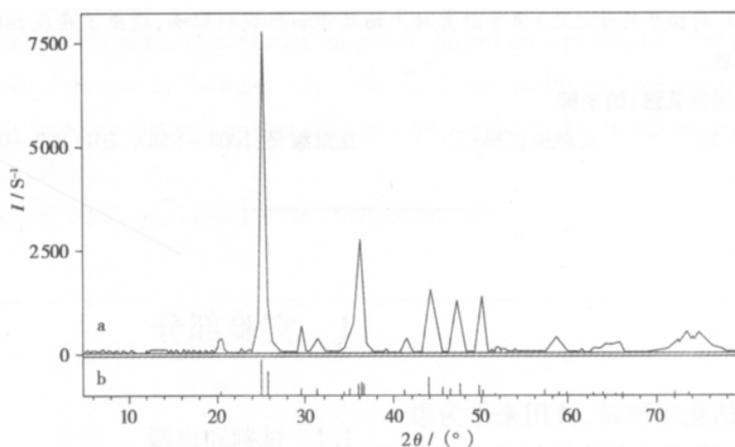


图 1 (a) 样品的 XRD 谱图; (b) SrCO_3 的 XRD 标准谱图

Fig. 1 (a) XRD spectrum of sample and (b) XRD standard spectrum of SrCO_3

图 1a 是 $\omega = 5$, 反应物浓度 0.1 mol/L, 其他条件相同时所得样品的 XRD 结果。结果表明, 所有的衍射峰均与 SrCO_3 的标准谱图 (JCPDS card no. 05 - 0418, 图 1b) 相符合, 属于正交晶系, 无杂质峰的出现。

2.2 样品的 SEM 分析

1) 反应物浓度的影响 图 2 是 $\omega = 5$, 其它

条件相同时, 改变反应物浓度时 SrCO_3 的扫描电镜图。由图可知, 产品形貌为棒状结构, 反应物浓度对纳米棒的直径几乎没影响, 直径约 60 nm。但随着反应物浓度增加, 纳米棒的长度依次增加, 反应物浓度为 0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.4 mol/L 时, 纳米棒的长度依次为 0.8 μm (图 2a)、1 μm (图 2b)、1.5 μm (图 2c)。

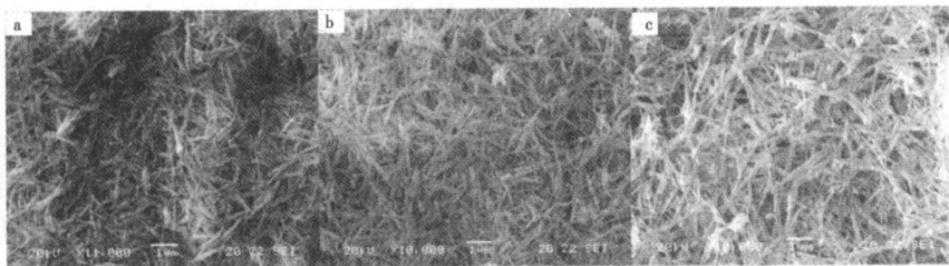


图 2 不同反应物浓度时 SrCO_3 的扫描电镜图 (a) 0.1 mol/L; (b) 0.2 mol/L; (c) 0.4 mol/L

Fig. 2 SEM images of sample SrCO_3 with different concentration of reactants
(a) 0.1 mol/L; (b) 0.2 mol/L; (c) 0.4 mol/L

这是因为 ω 值不变时,水核大小不变,随着反应物浓度增大, SrCO_3 纳米晶的生长速度加快,同时水核中容纳的反应物的量增加,从而导致产品长度的增大。

2) ω 值的影响 图 3 是反应物浓度 0.1 mol/L ,其它条件相同,通过改变 ω 值时 SrCO_3 的扫描电镜图。由图可知,当 $\omega = 10$ 时,所得产品为长约 $1 \mu\text{m}$,直径约 150 nm 的棒状结构。与图 2a 相比,随着 ω 值增大,纳米棒的

尺寸增大。这是因为纳米棒的生成是在水核中进行的 ω 值增大,水核也随之增大。但随着 ω 值的继续增大,当 $\omega = 15$ 时,所得产品尺寸增大,但形貌不规则,大部分是棒状,也有其它不规则形貌出现。这是因为随 ω 值增大,水核中自由水增多,使表面活性剂极头排列疏松,从而降低界面膜强度,液滴碰撞时,界面膜容易破裂,导致水核中微粒发生聚结,使产物形貌不规则。

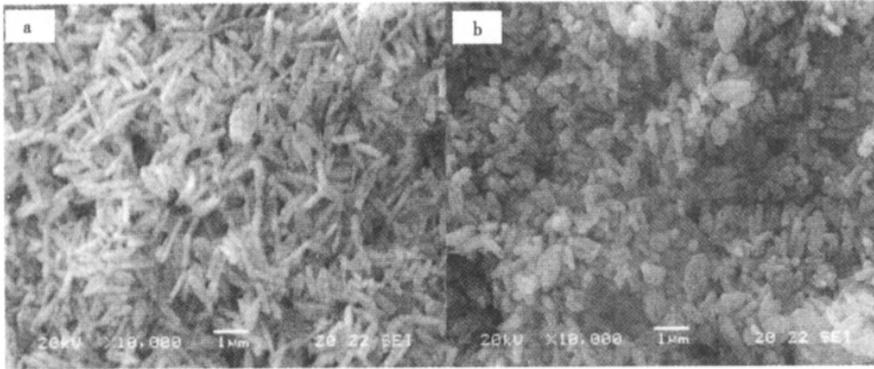


图 3 不同 ω 值时 SrCO_3 的扫描电镜图 (a) $\omega = 10$; (b) $\omega = 15$

Fig. 3 SEM images of sample SrCO_3 with different ω values (a) $\omega = 10$; (b) $\omega = 15$

2.3 机理分析

当微乳液 A 和微乳液 B 混合后,由于胶团颗粒之间的碰撞、融合、分离、重组等过程^[13-14],使反应物在水核内互相交换、传递及混合,在一个水核中同时有 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2CO_3 两种反应物而发生化学反应,生成 SrCO_3 。含有 SrCO_3 分子的胶团颗粒经无数次碰撞后,在水核中形成产物的过饱和溶液,达到一定过饱和程度就会产生 SrCO_3 晶核。晶核形成后,粒子在水核中逐渐长大,生成棒状结构。

3 结 论

在 CTAB - 正己烷 - 正己醇 - 水组成的反相乳液体系中合成纳米棒状碳酸锶。研究了反应物浓度、 ω 值等因素对产物尺寸和形貌的影响。 ω 值一定时,水核大小不变,随着反应物浓度增加,水核中所容纳的反应物量增多,导致

产品尺寸的增大。反应物浓度一定时 ω 值的增大,水核体积会增大,导致产品尺寸增大,但随着 ω 值继续增大也会降低界面膜强度,导致产品形貌不规则。

参考文献:

- [1] Bastow T J. Electric field gradients at the M-site in MCO_3 : M = Mg, Ca, Sr and Ba [J]. Chem. Phys. Lett., 2002, 354(1-2): 156-159.
- [2] Erdemoglu M, Canbazoglu M. The leaching of SrS with water and the precipitation of SrCO_3 from leach solution by different carbonating agents [J]. Hydrometallurgy, 1998, 49(1-2): 135-150.
- [3] Shi J J, Li J J, Zhu Y F, et al. Nanosized SrCO_3 -based chemiluminescence sensor for ethanol [J]. Anl. Chim. Acta. 2002, 466(1): 69-78.
- [4] Omata K, Nukui N, Hottai T, et al. Strontium carbonate supported cobalt catalyst for dry reforming of methane under pressure [J]. Catal. Commun. 2004 5(12): 755-758.
- [5] Li S Z, Zhang H, Xu J, et al. Hydrothermal synthesis of flower-like SrCO_3 nanostructures [J]. Materials Letters, 2005 59(4): 420-422.
- [6] Huang Q, Gao L, Cai Y, et al. Synthesis and characteriza-

- tion of Strontium carbonate nanowires with a axis orientation and dendritic nanocrystals[J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33 (3) : 290 – 291.
- [7] Thongtem T, Tipcompor N, Phuruangrat A *et al.* Characterization of SrCO₃ and BaCO₃ nanoparticles synthesized by sonochemical method[J]. *Materials Letters* 2010, 64(4) : 510 – 512.
- [8] Ma M G, Zhu Y J. Microwave synthesis of SrCO₃ one – dimensional nanostructures assembled from nanocrystals using ethylenediamine additive [J]. *Materials Letters*, 2008, 62 (15) : 2512 – 2515.
- [9] Cao M H, Wu X L, He X Y *et al.* Microemulsion-mediated solvothermal synthesis of SrCO₃ nanostructures [J]. *Langmuir*, 2005, 21(13) : 6093 – 6096.
- [10] 张明轩, 霍冀川, 郝桂军, 等. CTAB 软模板法碳酸锶纳米棒制备[J]. *粉体纳米技术* 2008, 14(2) : 14 – 17.
- [11] Jia Z Q, Chang Q, Qin J *et al.* Preparation of nanoparticles with a gas-liquid membrane contactor[J]. *Joumat of Membrane Science* 2009, 342(1 – 2) : 1 – 5.
- [12] Wang L, Zhu Y F. An easy method to prepare nanowire [J]. *Chemistry Letters* 2003, 32(7) : 594 – 595.
- [13] Lin J C, Dipre J T, Yates M Z. Microemulsion-directed synthesis of molecular sieve fibers [J]. *Chem. Mater.*, 2003, 15(14) : 2764 – 2773.
- [14] Towey T F, Odhi A K, Robinson B H. Kinetics and mechanism of formation of quantum-sized cadmium-sulphide particles in water-aerosol-OT-oil microemulsions [J]. *J. Chem. Soc-Faraday. Trans.*, 1990, 86(22) : 3758 – 3763.
- [10] 张明轩, 霍冀川, 郝桂军, 等. CTAB 软模板法碳酸锶纳

Synthesis of SrCO₃ Nanorods by Reverse Microemulsion Method

LI Jia-sheng^{1,2}, LONG Guang-ming¹, QI Mi-xiang¹, YANG Zhan-shou¹,
WANG Shu-ya^{1,2}, ZOU Xing-wu^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

(2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: SrCO₃ nanorods were synthesized in CTAB – hexane – hexanol – water reverse microemulsion. The products were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The effects of different conditions such as reactant concentration and the molar ratio of water to surfactant CTAB on the morphology and the size of the products were studied. The growth mechanism of SrCO₃ nanorods in reverse microemulsion was proposed.

Key words: Strontium carbonate; Reverse microemulsion; Nanorods

《盐湖研究》2011 年征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993 年创刊并在国内外公开发行。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊, A₄ 开本, 72 页, 每季末月 5 日出版发行。单价: 8.00 元/本, 全年订价: 32.00 元。中国标准刊号: ISSN1008 – 858X; CN63 – 1026/P。邮发代号: 56 – 20。全国各地邮局均可订阅, 也可直接与《盐湖研究》编辑部联系, 联系电话: 0971 – 6301683