

研究论文

水合硼酸锶纳米超结构的制备与表征

张林进, 叶旭初

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 采用液相沉淀法, 以氯化锶和硼酸氢铵为原料, 制备了由纳米片组成的水合硼酸锶 ($\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 花状、枣状纳米超结构, 并利用 SEM、TEM、XRD 进行了表征。化学分析及 XRD 结果表明, 产物为单一 $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 相, 纯度为 99.5%。通过研究产物形貌结构随反应时间的演变过程, 提出了水合硼酸锶纳米超结构的形成机理: 反应初期晶核球形团聚, 在此基础上晶核各向异性生长成片状结构, 最终形成由纳米片组成的枣状或花状超结构。此外, 研究了反应温度、反应物浓度等反应条件对产物形貌的影响。反应温度的升高使得纳米片尺寸增大, 形状由不规则片状向矩形片状演变; 团聚的有序度增加, 产物形貌由不规则团聚体逐步演变为花状、枣状超结构。反应物浓度的降低, 团聚体的有序度减小, 产物中出现不规则团聚微球。

关键词: 硼酸锶; 超结构; 液相沉淀; 形成机理

中图分类号: O 611.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 11-2924-07

Preparation and characterization of hydrated strontium borate superstructure

ZHANG Linjin, YE Xuchu

(State Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

Abstract: $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ flower-like and jujube-like superstructures consisting of nanoplates were prepared by a facile solution route, in which $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used as raw materials and the liquid precipitation method was adopted. The superstructures were characterized by SEM, TEM and XRD. The results of XRD and chemical analysis indicated that the products were single phase $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and the purity was 99.5%. Experiments were carried out to investigate the growth mechanism of the flower-like structures with the assistance of the TEM and SEM analysis. The mechanism of spherical aggregation of the $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nuclei followed by the strong anisotropic 2D crystal growth was proposed. The effects of reaction temperature and reactants concentrations were also studied. It was found that the sizes of the aggregates and nanoplates increased with the elevating of temperature. The structure of samples transformed from disordered aggregations into flower-like and jujube-like superstructures, and the temperature of 70°C was a crucial point for the change of substructure nanoplates from irregular shape to rectangular shape, and from disordered aggregation to ordered aggregation. With a lower concentration of the strontium reactant, the degree of orderliness decreased and the aggregates consisting of disorderly arranged nanoplates were observed.

Key words: strontium borate; superstructure; liquid precipitation; growth mechanism

引 言

近年来，纳米材料由于其独特的物理化学性能及潜在的应用前景受到广泛的关注。在过去的几年里，材料科学家们主要致力于对纳米材料的形貌、结构以及尺寸进行控制，因为在纳米尺度下，材料的这些参数对其物理化学性能的影响十分显著。最近，由纳米基础结构组成的超结构（superstructure，如球状、花状结构等）引起了众多研究小组的兴趣，这类结构往往具有独特的物理化学性能，如花状的 Ag 纳米片比 Ag 纳米球和纳米片具有更优越的表面增强拉曼散射性能^[1]。此外，这种由纳米结构单元组成的超结构不仅具有纳米材料的优异性能，同时其尺寸往往达到微米级，这使其比较容易进行分离，为其实际应用提供了基础。通常构建这种纳米结构需要各种模板的辅助，主要有软模板法以及硬模板法^[2-6]，如使用有机表面活性剂、微乳液、胶束、有机高分子球等来控制成核、生长及组装聚集。然而模板法合成因为引入了异质杂质（模板本身）使得必须进行后续处理除去模板，从而增加了反应复杂性和生产成本。因此，发展无模板合成该类超结构的方法成为该领域的研究热点。在已发展的方法中，Oswald 熟化和 Kirkendall 效应已被成功地运用到合成 TiO₂、ZnO 球状超结构中^[7-8]。但至今为止，用这种方法合成的超结构往往只是一些简单的金属氧化物，对于其他多元化合物合成的适用性还有待进一步验证。

多元化合物硼酸锶盐由于其本身优良的物化性能逐渐引起了研究者的关注，如 SrB₂O₄ 具有优良的介电特性^[9]；SrB₄O₇ 是一种高力学性能的光学材料^[10]；Sr₂Be₂B₂O₇ 是优良的非线性光学材料^[11]。鉴于硼氧配阴基团如 [B₃O₆]³⁻、[B₃O₇]⁵⁻ 等结构有利于产生非线性光学效应^[12]，研究者开始在硼酸盐中寻找新的非线性光学材料。至今为止，还未有过关于纳米级硼酸锶盐合成的报道。作者利用液相沉淀法首次成功实现 SrB₆O₁₀ · 5H₂O 纳米结构的制备，发现 SrB₆O₁₀ · 5H₂O 结晶生长过程中，晶核首先发生球形团聚，然后通过 Oswald 熟化和 Kirkendall 效应，形成了由纳米片组成的花状、枣状超结构。因此，本文主要讨论 SrB₆O₁₀ · 5H₂O 的结晶生长过程中产物形貌形成机理，利用 SEM、TEM 等表征手段研究了反应温度、反应物浓度等条件对产物形貌的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水氯化锶 (SrCl₂ · 6H₂O)，上海新宝精细化工厂；硼酸氢铵 (NH₄HB₄O₇ · 3H₂O)，国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

D max/RB X 射线衍射仪（日本理学公司）；JSM-5900 扫描电子显微镜（日本电子公司）；JEM-2010 UHR 高分辨透射电镜（日本电子公司）。

1.2 枣状 SrB₆O₁₀ · 5H₂O 的制备

实验步骤如下：首先配制 50 ml 六水氯化锶 (SrCl₂ · 6H₂O, 1 mol · L⁻¹) 溶液，将此溶液置于水浴中搅拌升温至 90℃，10 min 后，逐滴加入 300 ml 硼酸氢铵 (NH₄HB₄O₇ · 3H₂O, 0.5 mol · L⁻¹) 溶液，溶液逐步浑浊，产生乳白色沉淀，在此温度下持续搅拌 3 h。将沉淀分离，经两次水洗、一次醇洗、40℃ 烘干后，得到干燥 SrB₆O₁₀ · 5H₂O 粉体。

1.3 化学分析

称取一定量已恒重的样品，HCl 溶解后，用去离子水定容于 100 ml 容量瓶，用 EDTA 法测 Sr²⁺，用甘露醇法测总硼含量，用差减法测定失水量。

2 结果与分析

2.1 产物的表征

图 1 是水合硼酸锶样品的 XRD 图，实验采用 CuK_α 作为辐射源，λ = 0.1540562 nm。由图 1 可见，衍射峰的位置与标准图谱 (JCPD 16-495) 一致，无其他杂峰的出现，说明所得产物为纯的 SrB₆O₁₀ · 5H₂O。化学分析结果为 (理论值/实验

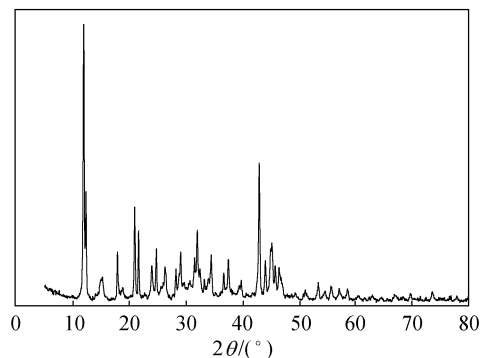
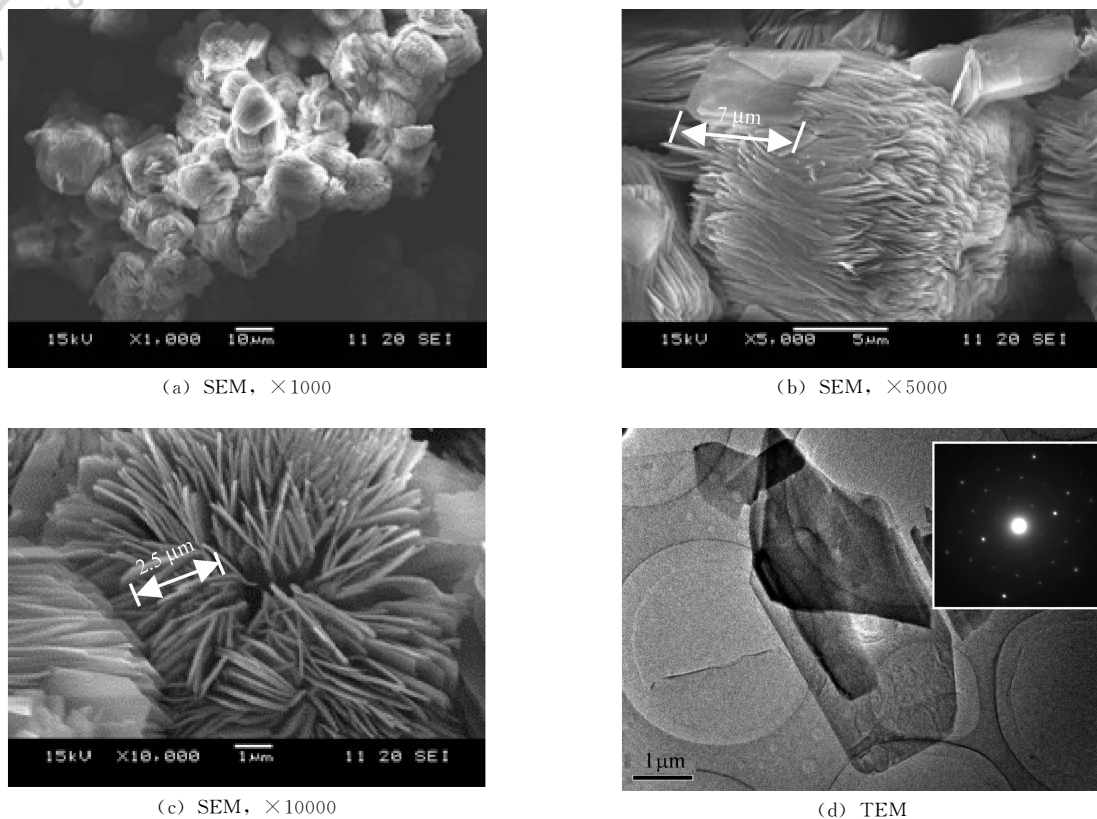


图 1 SrB₆O₁₀ · 5H₂O 粉体的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern image of SrB₆O₁₀ · 5H₂O particle

图 2 $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉体的 SEM 及 TEM 图Fig. 2 SEM and TEM image of $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ particle

值, 质量分数): SrO (25.75%/25.61%), B_2O_3 (51.89%/51.67%), H_2O (22.36%/22.50%); 样品的纯度为 99.5%, 硼锶摩尔比 ($\text{B}_2\text{O}_3/\text{SrO}$) 为 3:1。

图 2 是产物 $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉体的 SEM 及 TEM 图。产物 $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉体为枣状微球, 直径约为 $10 \sim 14 \mu\text{m}$, 如图 2 (a) 所示。图 2 (b)、(c) 为高倍率 SEM 照片, 从中可以看出, 微球由厚度为 $90 \sim 100 \text{ nm}$ 左右的矩形纳米片组成。根据不同视角下观察的微球形貌以及散落在枣状微球外的纳米片, 可知构成超结构的基本单元为矩形纳米片, 平面尺寸约为 $2.5 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ 。

图 2 (d) 是单片 $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 TEM 图。纳米片长约 $6 \sim 7 \mu\text{m}$, 宽约 $2.5 \mu\text{m}$, 与扫描电镜照片下尺寸基本一致。选区电子衍射 (SAED) 表明, 组成枣状微球的纳米片为单晶体。由于粉末衍射卡片数据库中缺乏 $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 相关的晶胞晶面参数, 晶体择优生长方向等参数还有待进一步研究。

2.2 形成机理

为了研究枣状超结构的形成过程, 在不同反应

阶段进行取样分析, 所得产物形貌如图 3 所示。反应初期, 随着硼酸氢铵溶液的加入, 溶液逐渐浑浊, 产物的成核速率和生长速度均较快, 从反应 10 min 的样品的 SEM 照片中可以看到纳米颗粒的团聚体 [图 3 (a)], 高倍率扫描电镜照片 [图 3 (b)] 显示, 其中部分颗粒已经具有片状结构, 但尺寸远远小于最终产物中纳米片的尺寸。反应 20 min 后, 生成的晶核逐步增多, 这些晶核进一步团聚, 形成球状结构, 同时纳米片进行二维方向的各向异性生长, 此时纳米片尺寸仍然较小, 平面尺寸约为 500 nm 左右, 厚度约为 $30 \sim 50 \text{ nm}$, 形状为无规则二维片状 [图 3 (d)]; 随着反应的进行, 这些团聚的纳米颗粒进行强烈的各向异性生长, 形成矩形的纳米片, 从而得到图 3 (e)、(f) 中的枣状超结构。从 30 min ~ 3 h 的电镜图可以看出, 最大的纳米片可以达到 $6 \sim 7 \mu\text{m}$, 而厚度为 100 nm 左右。

基于以上实验结果, 纳米 $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 超结构的形成机理可以通过如图 4 所示的过程来描述。首先是成核过程, 当体系中的晶核数量逐渐增多时, 它们开始自发地聚集以达到更稳定的热力学

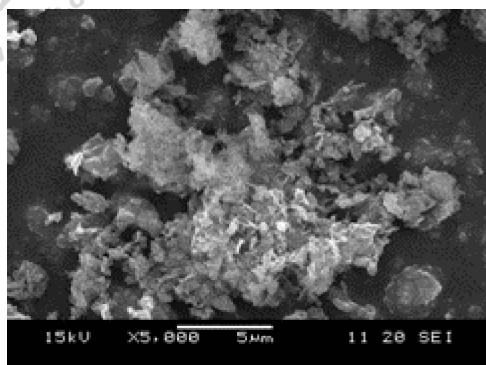
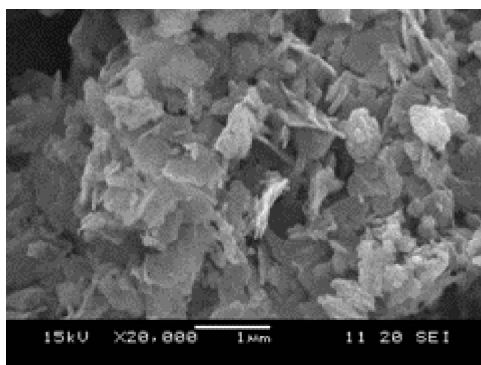
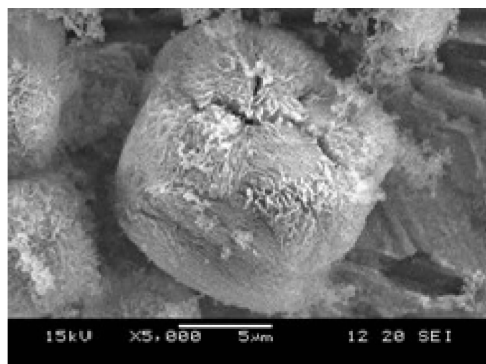
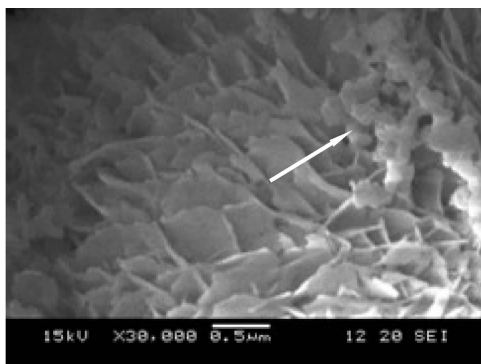
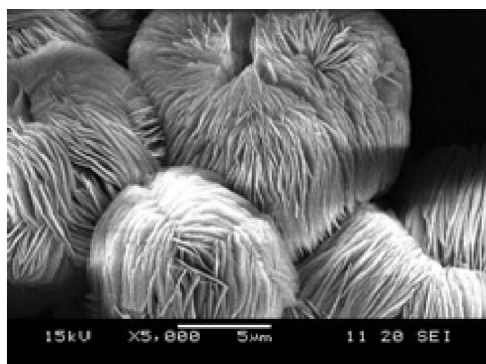
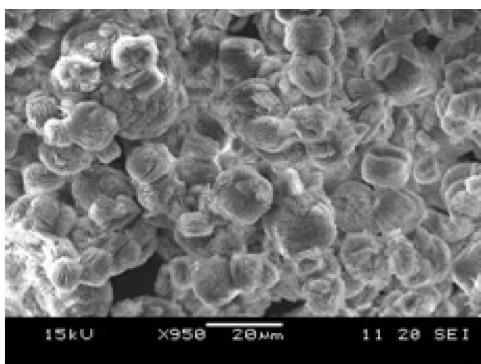
(a) 10 min, $\times 5000$ (b) 10 min, $\times 20000$ (c) 20 min, $\times 5000$ (d) 20 min, $\times 30000$ (e) 30 min, $\times 5000$ (f) 30 min, $\times 950$

图 3 不同反应时间下产物的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of samples treated at different time

状态^[2,13]。随着反应物 $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7$ 的持续加入，溶液中未反应的 Sr^{2+} 与 $\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6^{2-}$ 继续反应，并不断从溶液中析出，在如图 3 (d) 所示的高能点成核生长^[14]。由于 $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体各向异性，这些纳米晶开始进行二维片状生长。随着晶体生长的不断进行，不规则的二维片状逐渐演变为矩形纳米片。为了能够容纳更多的这类较大的矩形纳米片，也为了使体系能量降低，这些矩形纳米片会自发地进行有趋向性的排列，形成最终的枣状超结构。图 3 中不同反应时间的产物形貌清楚地演示了

$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米结构随着反应时间的演变过程。此外，在生长过程中，大晶粒不断的消耗小晶粒 (Oswald 熟化)，当外部小晶粒消耗殆尽，由于内外浓度梯度的存在，内部小晶粒不断向外扩散至外表面 (Kirkendall 效应)^[15]，从而在反应后期，超结构内部出现了中空现象，结构单元具有向外生长的趋势，如图 2 (c) 所示，这与文献结构相似^[8]。

2.3 温度的影响

图 5 是不同反应温度下产物的形貌图，反应温

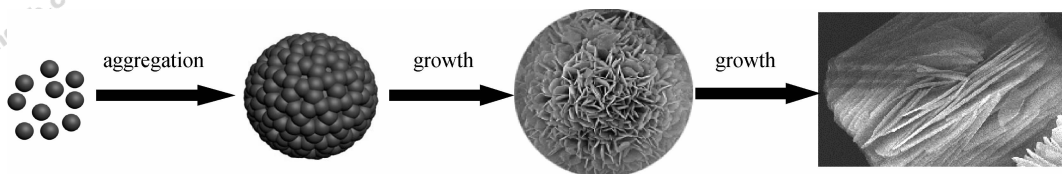
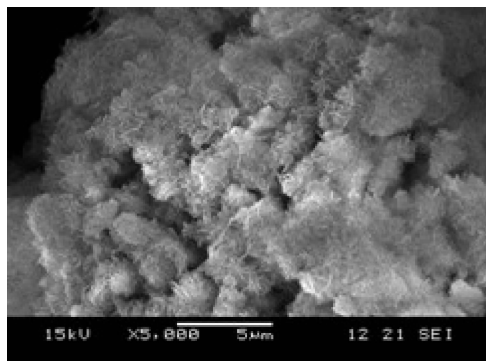
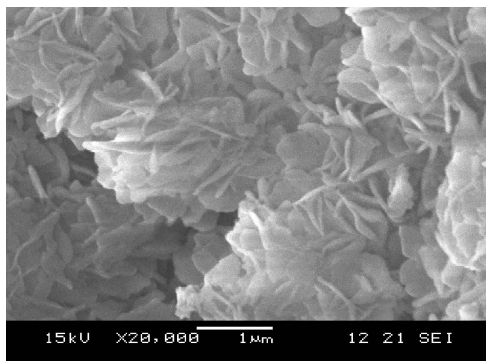


图 4 $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉体的生长机理

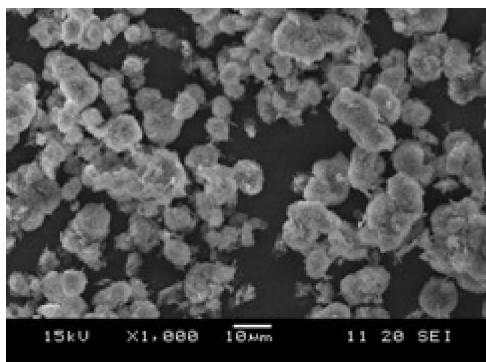
Fig. 4 Schematic illustration of formation of $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ superstructures



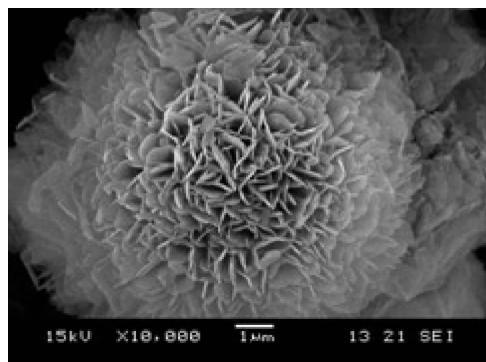
(a) 30°C, ×5000



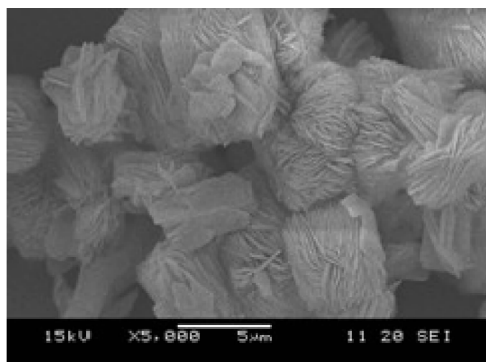
(b) 30°C, ×20000



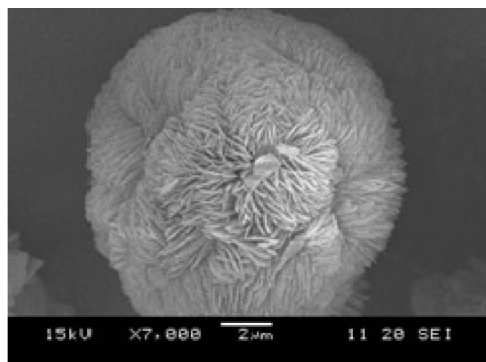
(c) 50°C, ×1000



(d) 50°C, ×10000



(e) 70°C, ×5000



(f) 70°C, ×7000

图 5 不同反应温度下产物的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of products prepared at different reaction temperature

度分别为 30、50、70°C。已有的研究表明，反应温度对晶体的成核和生长情况有着很大的影响，一般情况下，在某个温度区间，反应温度越低，生长

越慢，结晶性能越差，产物形貌的规则性可能就越差。本研究中，当反应温度为 30°C 时，产物存在大量无规则的团聚体，且团聚都由尺寸较小的纳米

片团聚而成，如图 5 (a)、(b) 所示。当反应温度提高到 50℃ 时，产物多为花状微球，且微球仍由尺寸较小的纳米片无规则团聚而成，纳米片厚度约为 40~50 nm，平面尺寸约为 750 nm。由图 5 (a)~(d) 可以看出，在温度较低条件下，纳米片的团聚均是无序的。随着温度的进一步升高，70℃ 的产物中出现两种不同的形貌。一是由纳米片无序团聚而成的花状微球，一是由纳米片有序组装而成的枣状微球，显然，70℃ 产物的形貌介于 50℃ 与 90℃ 之间。可以看出，温度对产物的形貌影响比较显著。温度的升高使得纳米片尺寸增大，团聚的有序度增加。

2.4 反应物浓度的影响

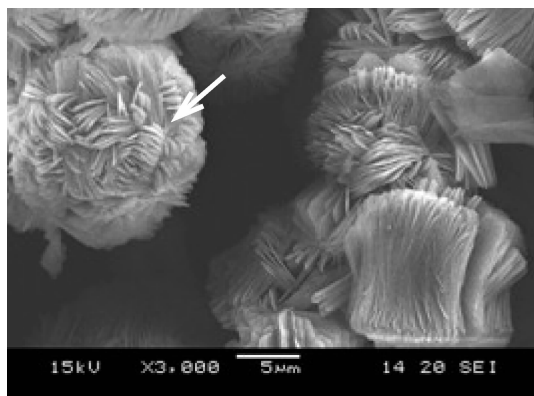
为考察反应物浓度对产物形貌的影响，实验在保持反应物摩尔比不变的条件下，分别在 0.5、0.1 mol·L⁻¹ SrCl₂ 溶液（浓度分别为原来的 1/2 和 1/10）中逐滴加入硼酸氢铵溶液，产物形貌如图 6 所示。当 SrCl₂ 溶液浓度降至 0.5 mol·L⁻¹ 时，球状结构的团聚度有所减小，且矩形纳米片的

尺寸也随之减小，平均平面尺寸为 2 μm×6 μm。这是因为，较低的反应浓度使得单位时间内生成的晶核浓度降低，相应的晶核的团聚度减小，再经过随后的晶核的片状生长，获得了团聚度较小的超结构。此外，纳米片尺寸的减小导致纳米片的有序度降低，如图中箭头所示，产物中还是一些由纳米片不规则团聚形成的微球。随着反应物浓度的降低，纳米片尺寸进一步减小，这使得产物中出现更多的不规则团聚微球，如图 6 (b)、(c) 所示。

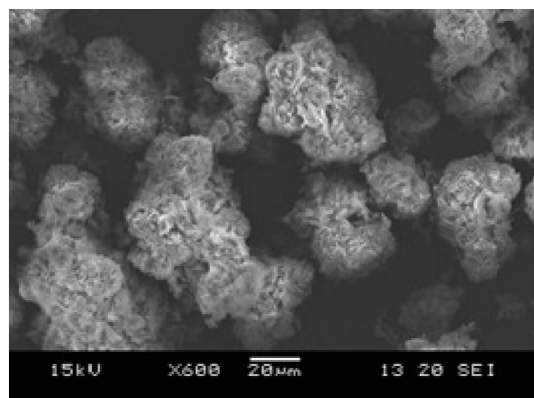
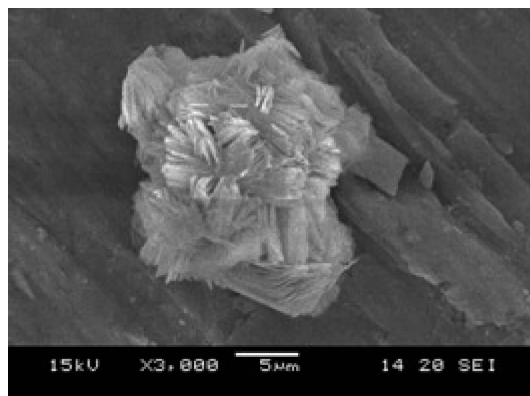
3 结 论

(1) 采用液相沉淀法，以氯化锶和硼酸氢铵为原料，制备了直径约为 10~14 μm 的水合硼酸锶 (SrB₆O₁₀·5H₂O) 枣状及花状超结构微球，微球由厚度为 90~100 nm 的矩形纳米片组成，纳米片的平面尺寸为 2.5 μm×7 μm 左右。

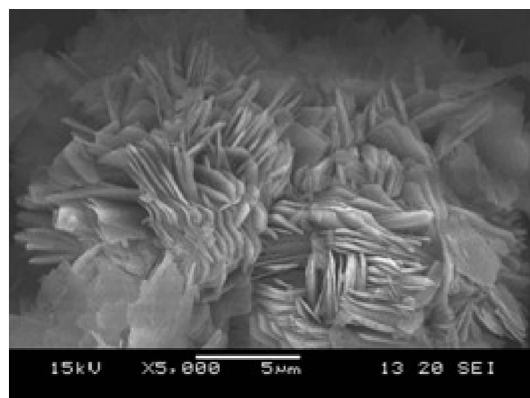
(2) 通过对枣状超结构各生长阶段的 SEM 图分析，探讨了其形成机理：成核过程中晶核先团聚，然后在此基础上进行二维方向的两向异性生长。



(a) 0.5 mol·L⁻¹ SrCl₂, ×3000



(b) 0.1 mol·L⁻¹ SrCl₂, ×600



(c) 0.1 mol·L⁻¹ SrCl₂, ×5000

图 6 不同反应物浓度下产物的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of products prepared with different reactant concentration

(3) 反应温度对产物形貌的影响显著, 随着温度的升高, 微球以及其构筑单元纳米片尺寸均有所增加, 且纳米片规则度(从无规则或圆形纳米片到矩形纳米片)且有序度亦随之提高。

(4) 反应物浓度的减小使产物中组成微球的纳米片尺寸减小, 团聚有序度降低。

References

- [1] Lu L, Kobayashi A, Tawa K, *et al.* Silver nanoplates with special shapes: controlled synthesis and their surface plasmon resonance and surface-enhanced Raman scattering properties. *Chem. Mater.*, 2006, **18**: 4894
- [2] Li Jun, Zhang Junhao, Qian Yitai. Surfactant-assisted synthesis of bundle-like nanostructures with well-aligned Te nanorods. *Solid State Sci.*, 2008, **10**: 1549
- [3] Shen Xiaoping, Zhao Hui, Shu Heqing, *et al.* Self-assembly of CuS nanoflakes into flower-like microspheres: synthesis and characterization. *J. Phys. Chem. Solids*, 2009, **70**: 422
- [4] Yang Hui, He Xiaoyan, Cao Minhua. Microemulsion-mediated solvothermal synthesis of tin(IV) hydrogen phosphate rose-like three-dimensional nanostructures and their electrochemical properties. *Mater. Res. Bull.*, 2009, **44**: 509
- [5] Xing Yan, Song Shuyan, Feng Jing. Microemulsion-mediated solvothermal synthesis and photoluminescent property of 3D flowerlike $MnWO_4$ micro/nanocomposite structure. *Solid State Sci.*, 2008, **10**: 1299
- [6] Caruso F, Spasova M, Susa A, *et al.* Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 109
- [7] Yang Huagui, Zeng Huachun. Preparation of hollow anatase TiO_2 nanospheres via ostwald ripening. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**: 3492
- [8] Liu Bin, Zeng Huachun. Fabrication of ZnO "Dandelions" via a modified Kirkendall process. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**: 16744
- [9] Kim J B, Lee K S, Kim J N. Growth and dielectric properties of SrB_2O_4 single crystal. *Mater. Lett.*, 1997, **31**: 93
- [10] Pan Feng, Shen Guangqiu, Wang Ruji, *et al.* Growth, characterization and nonlinear optical properties of SrB_4O_7 crystals. *J. Cryst. Growth*, 2002, **241**: 108
- [11] Chen Chuangtian, Wang Yebin, Wu Baichang, *et al.* Design and synthesis of an ultraviolet-transparent nonlinear optical crystal $Sr_2Be_2B_2O_7$. *Nature*, 1995, **373**: 322
- [12] Chen Guojun (陈国军). Research on some new borate nonlinear optical crystal materials [D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2007
- [13] Chang Yu, Teo J, Zeng Huachun. Formation of colloidal CuO nanocrystallites and their spherical aggregation and reductive transformation to hollow Cu_2O nanospheres. *Langmuir*, 2005, **21**: 1074
- [14] Xi Guangcheng, Xiong Kan, Zhao Qingbiao, *et al.* Nucleation-dissolution-recrystallization: a new growth mechanism for *t*-selenium nanotubes. *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**: 577
- [15] Yin Y D, Rioux R M, Erdonmez C K, *et al.* Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect. *Science*, 2004, **304**: 711