科学通报 2011 年 第 56 卷 第 24 期：1987 ~ 1992
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

氧氯化锑的形貌转变: 从束状到准圆形

周静[①②], 赵赫威[①], 李丽东[①], 郭林[①*]

① 北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191;
② 东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012
* 联系人, E-mail: guolin@buaa.edu.cn

2011-05-17 收稿, 2011-05-24 接受
国家重点基础研究发展计划(2010CB93470)和国家自然科学基金(50725208, 50923019)资助项目

摘要 在室温下的溶液中以温和易行的实验条件, 成功制备了各种形貌不同的氯氧化锑, 包括束状、菱形片状、类似树叶的椭圆状和准圆片状. 利用 X 射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等手段对制备的各种不同形貌和结构的样品进行了表征. 在此基础上, 提出了可能的形成机理.

关键词
氯氧化锑
束状
准圆片
晶体分裂
形貌转变

过去 10 多年, 合成精确可控形貌和尺寸的无机材料是材料科学领域的一个研究热点. 材料在光学、电学、磁学以及催化方面许多独特的性能不仅依赖于它们的成分, 同时与其结构、晶相、形貌、尺寸及尺寸分布密不可分[1~8]. 近年来, 形貌及尺寸可控的无机纳米材料受到了人们的广泛关注. 尤其是那些具有预期形貌、晶相及尺寸的材料在不同领域有着许多潜在的应用前景, 得到了研究人员的极大关注.

在 Sb 系阻燃材料中, 氯氧化锑(SbOCl, $Sb_4O_5Cl_2$, $Sb_8O_{11}Cl_2$)具有优良的阻燃特性, 既可单独作为阻燃剂, 也可以与卤素配合, 发挥阻燃协效的作用[9]. 目前, 采用温和简单的溶液法制备氯氧化锑纳米材料的报道还相对较少. 研究者采用溶液法和水热法合成了 $Sb_4O_5Cl_2$ 纳米带[10], 不同形貌的 $Sb_8O_{11}Cl_2$ 晶体, 如纳米带[10]、纳米线、纳米花、纳米线束、纳米带束、纳米片束及空心棱柱[11], 以及针状的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 微晶[12]. 在目前的合成方法中, 仍存在着产物形貌不均匀以及混相等问题.

本文报道了一种在室温下用溶液法合成不同形貌 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 的简单方法. 通过改变 NaOH 的浓度, 从而改变产物晶体的分裂程度, 实现了最终产物氯氧化锑的形貌从束状、菱形片状、椭圆叶片状, 最后转变成准圆片状的衍变, 并详细分析了相应形貌的转变机理.

1 实验

(ⅰ) 制备方法. 本实验所用的试剂都是分析纯. 首先, 分别将 0.5550 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, M_W 58000)和 30 mL 0.033 mol/L $SbCl_3$ 乙二醇(EG)溶液加入圆底烧瓶中, 持续搅拌一段时间后形成无色透明的溶液, 然后再往其中逐滴加入不同浓度的 NaOH 溶液(0.25, 0.35, 0.40, 0.45, 0.48 和 0.50 mol/L), 连续搅拌 5 h, 将上述溶液静置 4 h 后得到白色的沉淀. 利用乙醇多次洗涤样品, 最后将之置于 50℃的烘箱内干燥 12 h 得到白色粉末。

(ⅱ) 实验仪器. 用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)及场发射透射电子显微镜(FTEM)对所制备的样品进物相、形貌及微结构进行表征. X 射线衍射仪为日本理学公司 Rigaku Dmac 2200 型, 铜靶 (λ = 1.5416 Å), 扫描速度为 0.02°/s, 扫描范围为 10°~60°. 场发射扫描电子显微镜为日本日立公司 Hitachi S-4800 型, 加速电压为 5 kV. 透射电子显微镜为日本电子公司 JEOL JEM-2100F 型, 加速电压为 200 kV. 利用美国康塔公司 NOVA 2200e

英文版见: Zhou J, Zhao H W, Li L D, et al. Shape evolution of antimony oxychloride from sheaf-like to quasi-wafer structures. Chinese Sci Bull, 2011, 56, doi: 10.1007/s11434-011-4735-1

型比表面孔径分析仪, 在 77 K 的条件下测试了产物的比表面积, 采用 BET 法计算比表面积, 而孔容及孔分布则采用 BJH 方程由脱附曲线进行计算.

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

X 射线衍射用来表征样品的化学结构以及物相. 如图 1 所示, 所有样品的衍射峰都能与斜方晶系的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ (JCPDS 卡片, 编号 77-1584) 相对应, 其晶格常数为 a = 0.9618 nm, b = 1.314 nm 和 c = 0.4078 nm. 产物 X 射线衍射峰的强度与标准样品 XRD 谱图进行对比, 可以用来讨论晶体的生长取向[13,14]. 实验结果表明, 采用不同浓度 NaOH 得到的不同形貌产物的 XRD 谱图中, (020)与(031)衍射峰之间的强度比值存在明显变化. 在图 1(a)中, (020)与(031)衍射峰之间的强度比值相比于标准 XRD 图谱中所对应的强度比值略低 (分别是 0.57 和 0.75). 而从图 1(b)~(e)观察, 随着 NaOH 浓度的增加, XRD 谱图中(020)与(031)衍射峰之间的强度比值是逐渐增加的(对应的数值分别是 0.62, 0.92, 1.01 和 3.57). 另外, 在图 1(e)中, (040) 与(031), (060) 与(031) 衍射峰之间的强度比值较其他谱图中对应的强度比值也明显增加了. 这些结果都表明在生长过程中, 晶体具有各向异性的生长, 我们将在后续的讨论中进行论证.

图 2 是采用不同 NaOH 浓度得到的产物的 SEM 图. 如图 2(a)和(b)所示, 当 NaOH 浓度为 0.25 或 0.35 mol/L 时, 产物皆为束状的氯氧化锑. 尽管两者都是所谓的“束状”结构, 顶部和底端都呈扇形发散, 中间

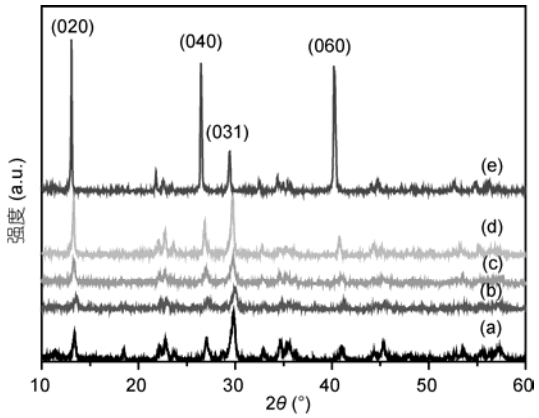


图 1 不同 NaOH 浓度下得到样品的 XRD 谱图
(a) 0.25, (b) 0.35, (c) 0.40, (d) 0.45 和 (e) 0.50 mol/L

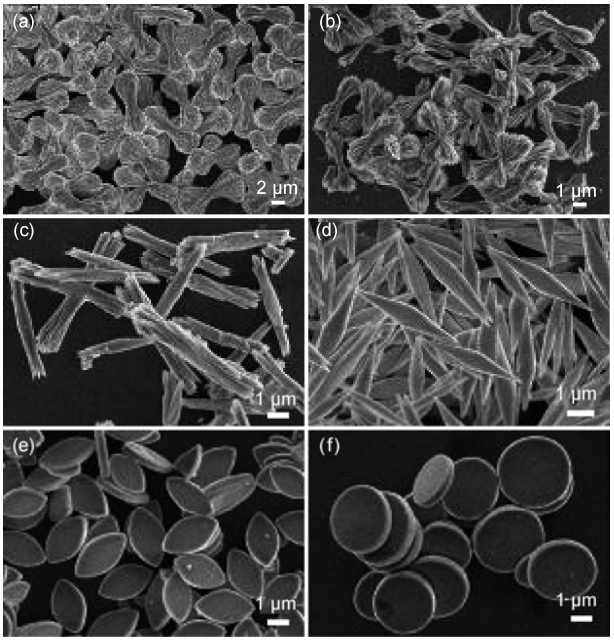


图 2 不同 NaOH 浓度下得到的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 样品 SEM 图
(a) 0.25, (b) 0.35, (c) 0.40, (d) 0.45, (e) 0.48 和(f) 0.50 mol/L

则紧密地捆绑在一起, 但产物(a)向外扩张的程度明显大于产物(b), 而且其长度也长于后者. 当 NaOH 浓度增加至 0.40 mol/L 时, 产物的形貌是束状向菱形片状过渡的中间结构, 主要为准菱形状, 两端仍有分叉, 如图 2(c)所示. 继续增加 NaOH 浓度至 0.45 mol/L, 会形成大多数呈菱形片状结构的产物, 极少数菱形片的两端还存在少量分叉(图 4(d)). 将 NaOH 浓度提高至 0.48 mol/L 时得到如图 2(e)所示的椭圆叶片状结构, 其长度约为 3 μm, 宽约为 1.8 μm, 厚度约为 0.4 μm. 将 NaOH 浓度继续升至 0.50 mol/L 时, 所得产物为准圆片状的结构, 如图 2(f)所示. 如果 NaOH 浓度超过 0.50 mol/L, 得到的产物则是 Sb_2O_3 而不是 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$, 这在我们其他的研究中进行了讨论[15]. 图 2 清晰地呈现出通过改变 NaOH 浓度, 产物的形貌由束状、扩张程度减小的束状向准圆片状的整个转变过程.

图 3 所示为所得样品的 TEM 形貌表征结果. 图 3 更加清晰地呈现出产物的形貌由束状、菱形片状、椭圆叶片状到准圆片状的转变. 图 3(a) ~ (f)的插图为每种产物顶端的选区电子衍射(SAED)谱图. 在图 3(a)和(b)的插图中, SAED 谱图呈现的是由断续亮的延长点组成的衍射环, 表明束状微晶是一种多晶结构. 而图 3(c)到(f)中的 SAED 谱图呈现规则的点

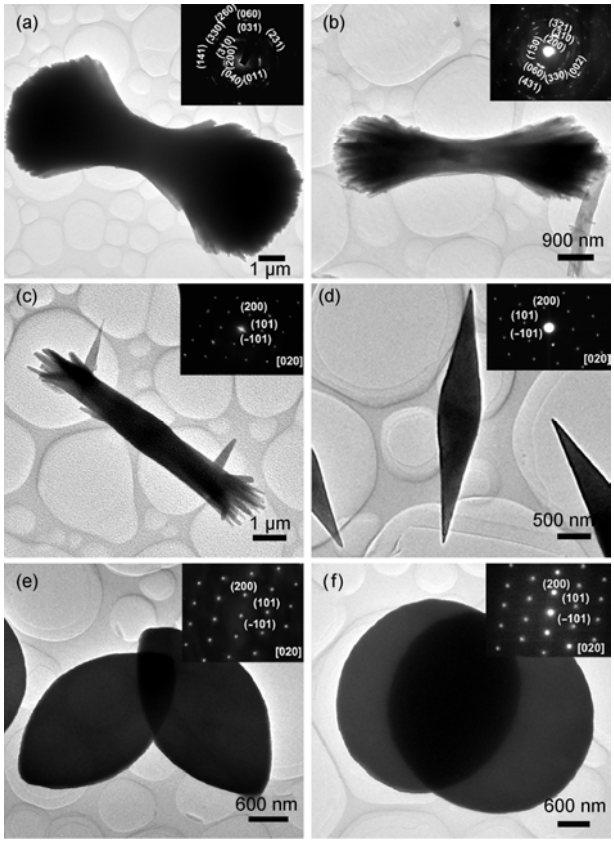


图 3　不同 NaOH 浓度下得到的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 样品 TEM 图

(a) 0.25, (b) 0.35, (c) 0.40, (d) 0.45, (e) 0. 48 和(f) 0.50 mol/L. 插图是相应的选区电子衍射(SAED)谱图

阵结构, 表明所得到的产物是单晶, 对应于单斜晶系的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 的[020]晶面, 这与之前 XRD 的结果一致, 表明产物形貌从束状到准圆片状的生长是有一定取向的.

图 4(a)~(c)为 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 的氮等温吸附-脱附曲线, 表现为典型的Ⅳ吸附等温线. 采用不同 NaOH 浓度(分别是 0.25, 0.40 和 0.45 mol/L)得到的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 样品的 BET 表面积分别是 9.49±0.5, 8.98±0.5 和 8.47±0.5 m^2/g. 随着 NaOH 浓度的增加, 产物的 BET 表面积有所降低. 为了进一步研究不同产物的孔结构, 我们采用 BJH 方程计算得到了孔分布曲线, 如图 4(a)~(c)插图所示. 而不同 NaOH 浓度得到的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 产物孔径大小的中心值分别为 3.83, 3.06 和 2.75 nm, 这意味着产物具有微孔结构.

2.2　生长机理

针对之前报道过的其他束状晶体, 包括 Bi_2S_3[16~18], β-FeO(OH)[19], $BaWO_4$[20,21], 镧矾酸盐[22], Sb_2S_3 与 Sb_2Se_3[23,24], CuO [25,26], CeO_2[27]与掺杂 Tb 的 $CePO_4$[28], 当前广泛认为这种束状结构形成的机理是由于在生长过程中存在晶体分裂. 溶液的过饱和或加入一些影响晶体成长过程的添加剂都可能导致晶体分裂. 实验结果表明, 在本文的反应体系中 PVP 的加入对束状结构的形成是至关重要的. 在相同条件下, 如果不添加 PVP 仅能得到有一些分叉的不规则的纳米棒(图 4(a)). 而 PVP 作为一种有效的晶面掩蔽剂和表面稳定剂, 可能会选择性地吸附到特定的晶面上, 从而控制晶面的生长速率. 在本溶液体系中, PVP 选择吸附在特定的晶面上, 使某个晶面优先快速生长, 最终导致晶体分裂.

PVP 的用量对产物的形貌有很大的影响. 图 5 是在没有 PVP 存在下, 采用不同 NaOH 浓度所得的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 样品的 SEM 图. 对比之前的结果, 很明显看到, 当 NaOH 浓度低于 0.45 mol/L 时, 所得产物与有 PVP 存在条件下所得产物的形貌是不同的; 而当 NaOH 浓度增大至 0.45, 0.48 或 0.50 mol/L 时, 仍可得到类似的菱形片状、准椭圆片状或准圆片状的形貌.

我们用晶体分裂理论及晶体成核与生长理论来解释不同形貌产物的形成原因. 众所周知, 如果溶液的过饱和超过了一定的临界值, 就可能发生晶体分裂, 在快速生长的条件下就会形成束状结构. 然而, 当 NaOH 浓度增加时, 在很短的时间内会形成更多的晶核, 之后这些大量的晶核缓慢生长, 这将抑制晶体分裂过程[18,29]. 与之类似, 在添加了 PVP 的实验结果中, 晶体分裂的程度是随着 NaOH 浓度的增加而减小的, 如分裂程度大的束状结构 (所用 NaOH 浓度为 0.25 mol/L)、程度减少的束状(NaOH 浓度为 0.35 mol/L)、分裂程度较小的小束状(NaOH 浓度为 0.40 mol/L)、几乎没有分裂的菱形片状(NaOH 浓度为 0.45 mol/L)以及没有分裂的椭圆叶片和准圆片状结构(NaOH 浓度为分别是 0.48 和 0.50 mol/L). 因此, 在有 PVP 存在的溶液体系中, 所得产物形貌的变化与反应物的浓度是相关的. 而在没有 PVP 的情况下, 当 NaOH 浓度低于 0.45 mol/L 时, 所得产物的形貌与有 PVP 条件下得到的产物形貌是不同的, 而 NaOH 浓度大于 0.45 mol/L 时, 产物的形貌又与有 PVP 条件下得到的产物形貌类似. 因此, 我们推测, 当 NaOH 浓度低于 0.45 mol/L 时, PVP 的存在对于形成

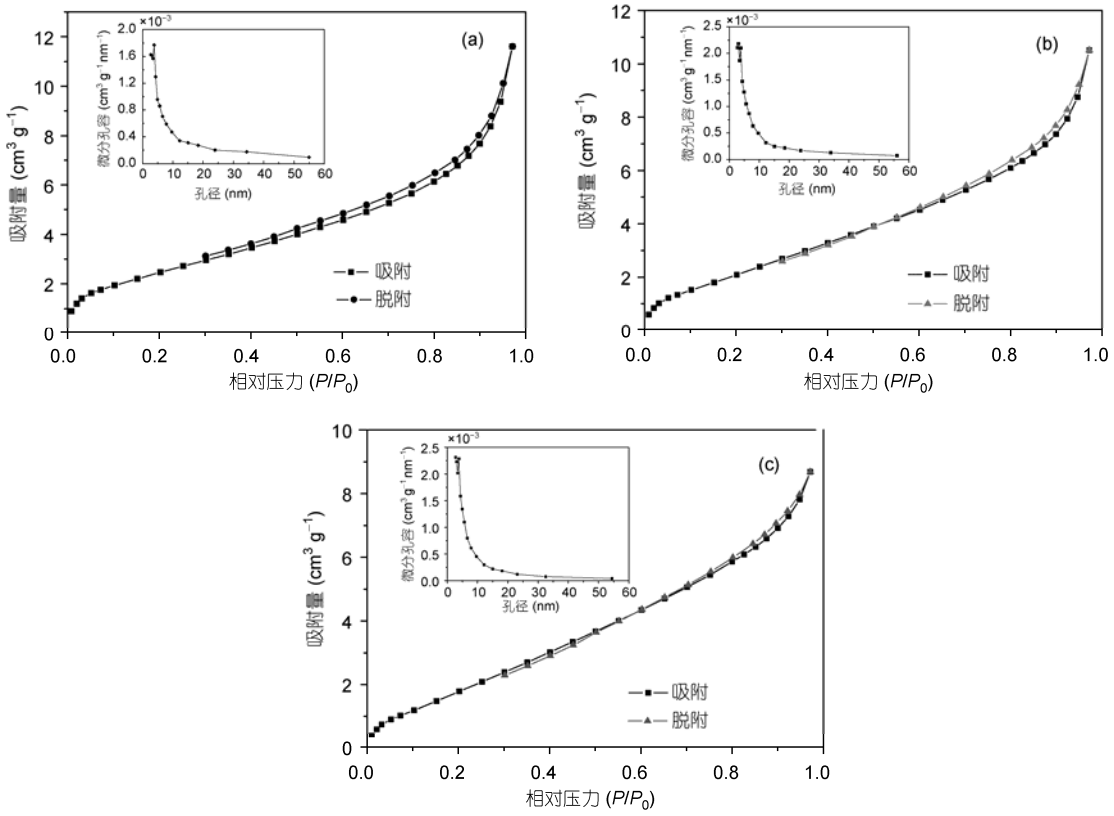


图 4 不同 NaOH 浓度下得到的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 氮等温吸附-脱附曲线和孔分布曲线

(a) 0.25, (b) 0.40, (c) 0.45 mol/L

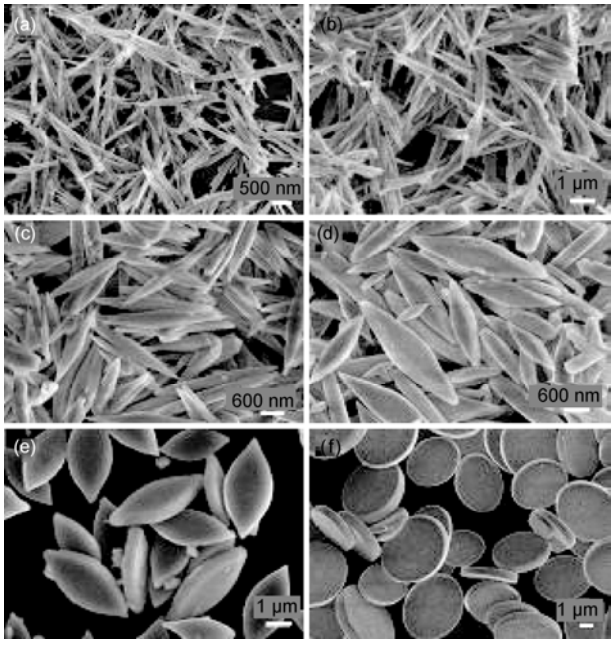


图 5 在没有 PVP 存在下, 不同 NaOH 浓度所得的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 样品 SEM 图

(a) 0.25, (b) 0.35, (c) 0.40, (d) 0.45, (e) 0.48 和(f) 0.50 mol/L

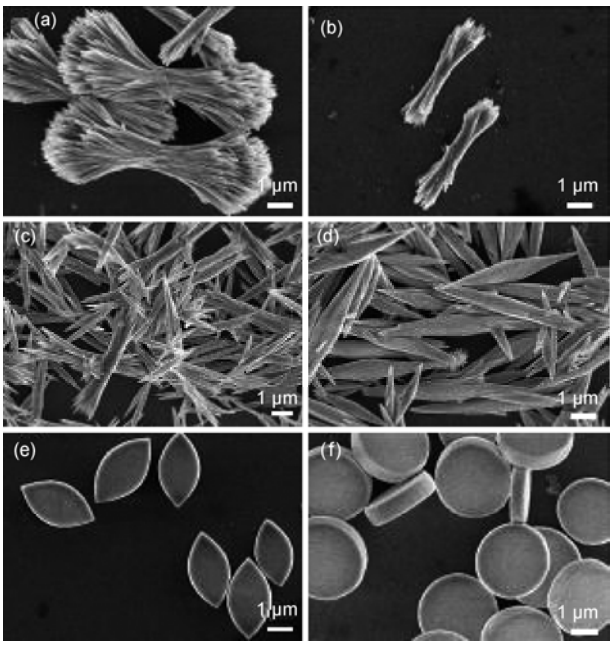


图 6 不同 Sb^{3+} 摩尔量所得到的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 样品 SEM 图

(a) 0.90, (b) 0.80, (c) 0.70, (d) 0.60, (e) 0.53 和(f) 0.50 mmol. 所用的 NaOH 浓度为 0.25 mol/L

具有不同晶体分裂程度的束状结构很重要; 而当 NaOH 浓度大于等于 0.45 mol/L 时, NaOH 浓度的作用就显现出来了, 无论是否存在 PVP, 都会在很短的时间内形成更多的晶核, 然后缓慢生长, 最终导致晶体没有分裂. 同样这个结论也可以通过固定 NaOH 浓度, 改变体系中 Sb^{3+}的摩尔量来证明(图 6). 从图 6(a)~(f)可清楚地观察到, 随着 Sb^{3+}浓度的减少, 产物的形貌从束状、菱形片状、椭圆叶片状到准圆片状发生了一系列的转变. 这与之前固定 Sb^{3+}的摩尔量, 改变 NaOH 浓度的结果是一致的.

基于上述研究, 可以推测出体系中存在 PVP 以及反应物之间的比率, 对于从束状到准圆片状结构的形貌转变都是十分关键的因素. 图 7 是不同形貌的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 微晶生长过程的示意图. 当体系中存在 PVP, Sb^{3+}/OH^-的比率为 1∶1.5 时, 会发生晶体分裂, 从而形成束状结构的产物. 当 Sb^{3+}/OH^-的比率变为 1∶2.1 时, 晶体分裂的程度会减小, 形成扩张程度相对减小的束状结构. 当 Sb^{3+}/OH^-的比率达到 1∶2.4 和 1∶2.7 时, 只存在少量的晶体分裂, 所得产物的顶端只有少量的分叉. 而 Sb^{3+}/OH^-的比率分别为 1∶2.88 和 1∶3 时, 所得到的椭圆叶片状和准圆片状结构表明晶体在生长过程中没有发生晶体分裂. 在合成 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$微晶中, 添加 PVP 和采用不同浓度的反应物会直接影响生长过程中晶体分裂的程度.

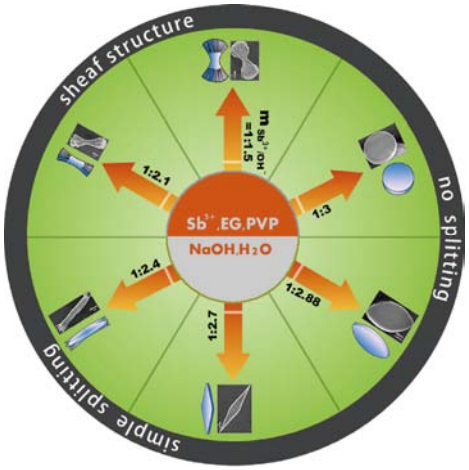


图 7 不同形貌的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 微晶生长过程的示意图

3 结论

在有 PVP 存在的条件下, 采用简单温和溶液法合成了形貌可控的 $Sb_8O_{11}Cl_2(H_2O)_6$ 微晶. 仅通过改变 NaOH 的浓度就很容易得到一系列不同形貌的产物, 如束状、菱形片状、椭圆叶片状和准圆片状. 基于推测出的生长机理, 我们相信这种简单易行的方法对于合成其他形貌可控的无机材料具有潜在的指导作用. 另外, 这种氯氧化锑作为有前景的阻燃剂, 因其自身包含卤素可单独作为阻燃剂, 也可为其他卤化的有机化合物提供良好的协效作用.

参考文献

1 Min Y, Akbulut M, Kristiansen K, et al. The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly. Nat Mater, 2008, 7: 527–538
2 Wang D, Lieber C M. Inorganic materials: Nanocrystals branch out. Nat Mater, 2003, 2: 355–356
3 Nguyen T D, Dinh C T, Do T O. Shape- and size-controlled synthesis of monoclinic ErOOH and cubic Er_2O_3 from micro- to nanostructures and their upconversion luminescence. ACS Nano, 2010, 4: 2263–2273
4 Jang S Y, Song Y M, Kim H S, et al. Three synthetic routes to single-crystalline PbS nanowires with controlled growth direction and their electrical transport properties. ACS Nano, 2010, 4: 2391–2401
5 Gao J H, Gu H W, Xu B. Multifunctional magnetic nanoparticles: Design, synthesis, and biomedical applications. Acc Chem Res, 2009, 42: 1097–1107
6 Xiong Y J, Wiley B J, Xia Y N. Nanocrystals with unconventional shapes—a class of promising catalysts. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 7157–7159
7 Lu X B, Wen Z H, Li J H. Hydroxyl-containing antimony oxide bromide nanorods combined with chitosan for biosensors. Biomaterials, 2006, 27: 5740–5747
8 Li J H, Zhang J Z. Optical property and applications of hybrid semiconductor nanomaterials. Coordin Chem Rev, 2009, 253: 3015–3041
9 Costa L, Paganetto G, Bertelli G, et al. Thermal decomposition of antimony oxyhalides: I. Oxychlorides. J Therm Anal, 1990, 36: 1141–1153
10 Chen X Y, Huh H S, Lee S W. Hydrothermal synthesis of antimony oxychloride and oxide nanocrystals: $Sb_4O_5Cl_2$, $Sb_8O_{11}Cl_2$, and Sb_2O_3. J Solid State Chem, 2009, 181: 2127–2132

11 Tang J J, Wang Y, Jiao Z, et al. Self-assembly nanostructures of one-dimensional antimony oxide and oxychloride. Mater Lett, 2009, 63: 1481–1484
12 Li B J, Zhao Y B, Xu X M, et al. A simple method for the preparation of containing Sb nano- and microcrystallines via an ultrasound agitation. Ultraso Sonochem, 2007, 14: 557–562
13 Sui Y M, Fu W Y, Yang H B, et al. Low temperature synthesis of Cu_2O crystals: Shape evolution and growth mechanism. Cryst Growth Des, 2010, 10: 99–108
14 Wang H H, Tian F, Li X P, et al. Preparation and shape evolution of cuprous oxide in the solution phases of copper (II) dodecyl sulfate. Powder Technol, 2010, 197: 298–302
15 Zhou J, Zhao H W, Li L D, et al. One-step synthesis and flame retardancy of sheaf-like microcrystal antimony oxychloride. J Nanosci Nanotech, 2011 (in press)
16 Tang J, Alivisatos A P. Crystal splitting in the growth of Bi_2S_3. Nano Lett, 2006, 6: 2701–2706
17 Li L S, Sun N J, Huang Y Y, et al. Topotactic transformation of single-crystalline precursor discs into disc-Like Bi_2S_3 nanorod networks. Adv Funct Mater, 2008, 18: 1194–1201
18 Tian L, Tan H Y, Vittal J J. Morphology-controlled synthesis of Bi_2S_3 nanomaterials via singleand multiple-source approaches. Cryst Growth Des, 2008, 8: 734–738
19 Hu Y H, Chen K Z. Crystal splitting in the growth of β-FeO(OH). J Cryst Growth, 2007, 308: 185–188
20 Luo Z J, Li H M, Xia J X, et al. Controlled synthesis of different morphologies of $BaWO_4$ crystals via a surfactant-assisted method. J Cryst Growth, 2007, 300: 523–529
21 He J H, Han M, Shen X P, et al. Crystal hierarchically splitting in growth of $BaWO_4$ in positive cat-anionic microemulsion. J Cryst Growth, 2008, 310: 4581–4586
22 Deng H, Liu C M, Yang S H, et al. Additive-mediated splitting of lanthanide orthovanadate nanocrystals in water: Morphological evolution from Rods to sheaves and to spherulites. Cryst Growth Des, 2008, 8: 4432–4439
23 Chen G Y, Dneg B, Cai G B, et al. The fractal splitting growth of Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 hierarchical nanostructures. J Phys Chem C, 2008, 112: 672–679
24 Ota J, Roy P, Srivastava S K, et al. Morphology evolution of Sb_2S_3 under hydrothermal conditions: Flowerlike structure to nanorods. Cryst Growth Des, 2008, 8: 2019–2023
25 Zhang M, Xu X D, Zhang M L. Hydrothermal synthesis of sheaf-like CuO via ionic liquids. Mater Lett, 2008, 62: 385–388
26 Pan Q T, Huang K, Ni S B, et al. Synthesis of sheaf-like CuO from aqueous solution and their application in lithium-ion batteries. J Alloys Comp, 2009, 484: 322–326
27 Kim S, Lee J S, Mitterbauer C, et al. Anomalous electrical conductivity of nanosheaves of CeO_2. Chem Mater, 2009, 21: 1182–1186
28 Zhang F, Wong S S. Ambient large-scale template-mediated synthesis of high-aspect ratio single-crystalline, chemically doped rare-earth phosphate nanowires for bioimaging. ACS Nano, 2010, 4: 99–112
29 Liu K, You H P, Jia G, et al. Hierarchically nanostructured coordination polymer: Facile and rapid fabrication and tunable morphologies. Cryst Growth Des, 2010, 10: 790–797