

超声化学法制备 BaF_2 纳米粒子及纳米方块

郭 琦^{1,2} 耿 珺^{1,2} 姜立萍^{*2} 朱俊杰²

(¹ 江苏教育学院化学系, 南京 210013)

(² 南京大学化学化工学院, 生命分析化学教育部重点实验室, 南京 210093)

关键词: BaF_2 ; 超声化学; 形貌控制; EDTA; CTAB

中图分类号: O614.23+3; O613.41

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)11-2121-05

Sonochemical Syntheses of BaF_2 Nanoparticles and Cubes

GUO Qi^{1,2} GENG Jun^{1,2} JIANG Li-Ping^{*2} ZHU Jun-Jie²

(¹Department of Chemistry, Jiangsu Institute of Education, Nanjing 210013)

(²Department of Chemistry, Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science,
Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: BaF_2 nanoparticles were synthesized via a mild sonochemical route from an aqueous solution of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and NH_4F in the presence of complexing agent EDTA under ambient air. XRD, TEM and SEM were used to characterize the structure and shape of the product. The as-prepared BaF_2 nanocrystals crystallize in a cubic structure and have an average crystal size of 10 nm. The amount of EDTA plays an important role in controlling the shape and size of the product. Comparative experiments using CTAB as surfactant instead of complexing agent EDTA showed cubic-shaped product with diameter of 400~500 nm.

Key words: BaF_2 ; sonochemistry; morphology-control; EDTA; CTAB

0 引 言

BaF_2 的用途非常广泛,可用于光学玻璃、陶瓷色料、玻璃光导纤维、激光发生器、助熔剂及防腐剂等。 BaF_2 是最快的闪烁体,在核物理和核技术中用来检测 γ 射线和带电粒子^[1]。将掺杂稀土金属的纳米 BaF_2 粒子嵌入有机或玻璃基体以发挥其发光性能的研究越来越引起重视^[2]。碱土氟化物和许多半导体的晶格匹配性良好,可以用不同碱土氟化物层来连接晶格常数不同的半导体^[3]。

近年来,发现纳米氟离子导电性有了大幅度的

提高^[4-6]。氟化物纳米粉体的制备和研究也日益受到重视, BaF_2 的制备方法主要有:水溶液直接沉淀法^[7-10],反相微乳液法^[11-12],微乳液法^[13-14],火焰法^[15],及混合溶剂法^[16]等。相比之下,水溶液直接沉淀法简单易行,产量大,但反应条件不易控制,沉淀物粒径分布不均匀。探求一种更为简单易行,通过调节反应条件达到控制 BaF_2 形貌及粒径的制备方法,具有实用意义。

本工作通过一种温和的超声途径,在配位剂 EDTA 的存在下,由 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 NH_4F 的水溶液于室温下制备得到 BaF_2 纳米粒子。用 X 射线衍射

收稿日期:2010-03-20。收修改稿日期:2010-08-03。

国家自然科学基金(No.20635020,20805022)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:jianglp@nju.edu.cn

第一作者:郭 琦,女,48 岁,副教授;研究方向:纳米材料合成及表征。

(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)对所合成样品的物相结构及形貌进行了表征。得到的 BaF_2 纳米晶体为立方相结构,平均尺寸约 10 nm。配位剂 EDTA 的用量对产物形态和尺寸有显著影响。不添加配位剂而添加表面活性剂 CTAB 体系的对比实验显示产物为尺寸 400~500 nm 的方块。

1 实验部分

1.1 主要药品与仪器

试剂: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯,上海泗联化工厂); NH_4F (分析纯,上海化学试剂总厂);乙二胺四乙酸二钠(EDTA)(分析纯,上海化学试剂总厂);十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司);盐酸(分析纯,南京化学试剂有限公司)。

仪器:超声仪 JY92-2D 超声波细胞粉碎仪(宁波新芝生物科技有限公司);透射电镜(TEM)(日本 JEOLJEM-200CX);扫描电镜(SEM)(日本 Hitachi S4800);X 射线衍射(XRD)(日本 SHIMADZU X-Ray Diffractometer (XRD-6000));荧光光谱仪(PL)(日本岛津 RF-5301PC)。

1.2 实验步骤

称取 1.3 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 50 mL 水,加入 1.86 g EDTA,搅拌均匀得到澄清溶液;另称取 0.37 g NH_4F 溶于 50 mL 水,并加入上述 Ba-EDTA 溶液,将该澄清溶液放入超声仪,超声探头浸入反应溶液液面下方,超声功率 600 W,超声工作时间 9 s,间隙 1 s,超声总反应时间 30 min。超声完毕,得到白色沉淀。将反应溶液离心分离,分别用水、无水乙醇洗涤沉淀 3 次,沉淀于 50 °C 条件下恒温烘箱干燥 24 h。取干燥 BaF_2 粉体,用乙醇超声分散,取样品点在铜网上制成电镜观察样品。

对比实验中称取表面活性剂 CTAB 1 g,溶于 100 mL 的蒸馏水中,将此溶液分为 2 份,分别将 1.3 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.37 g NH_4F 溶解于上述 2 份溶液中;再将 2 份溶液混合均匀,在相同超声条件下反应 30 min。

对得到的 BaF_2 纳米颗粒用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)进行物相分析和颗粒尺寸形貌测定。XRD 使用 Cu 靶($\text{Cu } K\alpha$ 发射线为 $\lambda=0.15418$ nm),工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,扫描速率 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。TEM 和 SEM 加速电压 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 产物的结构及形貌表征

2.1.1 XRD

产物的 X 射线衍射图如图 1 所示,显示产物为面心立方结构 BaF_2 ,各衍射峰与标准图一致(JCPDS No.04-0452)。图中 BaF_2 的 4 个特征峰 $2\theta=24.8^\circ$, 28.8° , 41.1° 和 48.6° 非常明显,分别对应于(111)、(200)、(220)和(311)晶面。衍射峰宽化,说明晶粒尺寸很小,根据 Debye-Scherrer 方程计算产物平均粒径约为 10 nm。

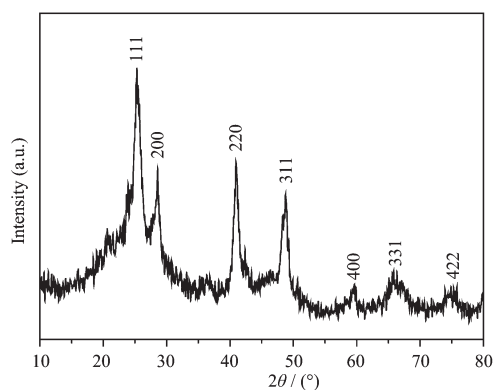


图 1 BaF_2 的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of the as-prepared BaF_2 nanoparticles

2.1.2 产物的 TEM 图片

图 2 为产物的 TEM 图,显示产物为直径约 10 nm 的 BaF_2 纳米粒子,与 XRD 结果相符。由于产物尺寸很小,具有较高的表面能,容易团聚,因此在没有分散剂存在的情况下一些小粒子团聚形成直径约 500 nm 的球状,如图 2b 所示。

2.2 不同反应条件对产物形貌的影响

2.2.1 配位剂对产物的影响

配位剂对合成 BaF_2 纳米粒子具有重要影响。配位剂可以降低溶液中自由 Ba^{2+} 离子的浓度并影响反应速率。配位剂的用量对产物粒径和形态也有影响。图 3 为不同 EDTA 用量条件下得到的 BaF_2 纳米粒子的 TEM 图像。我们发现随着 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{EDTA}}$ 比例的增加,得到的 BaF_2 纳米粒子尺寸变大。当 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{EDTA}}=1$ 时,得到图 2 所示尺寸约 10 nm 的纳米粒子;当 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{EDTA}}=2$ 时,产物为不规则形态,尺寸从 200 nm 到 500 nm 不等,如图 3a 所示;而当 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{EDTA}}=4$ 时,产物尺寸更大,在 1~2 μm 左右,如图 3b 所示。我们认为当 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{EDTA}}$ 比例增大时, Ba^{2+} 没有完全与配位剂配位,因此溶液中自由 Ba^{2+} 离子的浓度较大, BaF_2 成核速率变

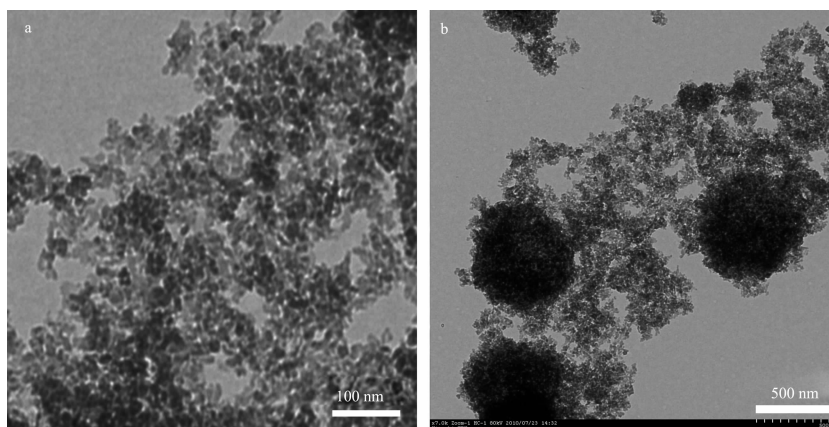


图 2 产物的 TEM 形貌图片

Fig.2 TEM images of the product

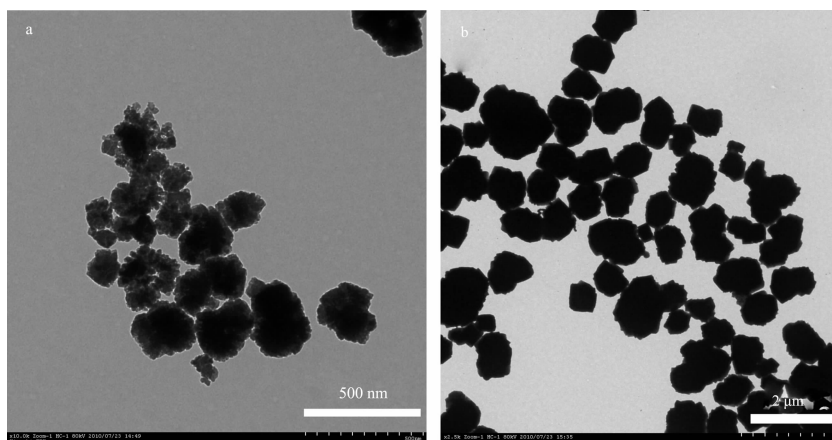
(a) $n_{\text{Ba}}/n_{\text{EDTA}}=2$; (b) $n_{\text{Ba}}/n_{\text{EDTA}}=4$

图 3 不同 EDTA 用量下产物的 TEM 图片

Fig.3 TEM images of the products obtained under different amounts of EDTA

大,产物趋向不规则形态,并且尺寸较大。我们也做了增大 EDTA 用量的对比实验,当 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{EDTA}}=1/2$ 时,反应体系存在过量 EDTA, Ba^{2+} 全部被其配位,因此超声反应 30 min 后,只有极少量产物,显示反应较难发生。

2.2.2 产物的超声化学形成过程

BaF_2 纳米粒子的形成过程可以表示如下:

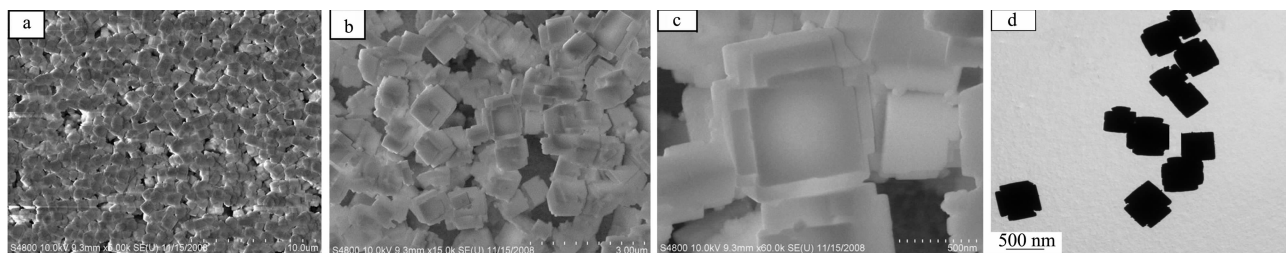


最初,由于 Ba^{2+} 和 EDTA 的配位作用形成 Ba-EDTA 配合物。当加入 NH_4F 溶液后, F^- 离子将与从 Ba-EDTA 配合物中超声释放出来的 Ba^{2+} 结合形成 BaF_2 晶核。这些新生成的晶核将生长为较大粒子直到变得稳定。众所周知,由于较大的比表面和大量悬挂键的存在,小尺寸纳米粒子的表面 Gibbs 自由能通常很高。这些小粒子有团聚的趋势以减小表面的

Gibbs 自由能而使表面变得稳定。大多数情况下,纳米粒子尺寸越小越容易团聚。另一方面,超声过程中声空化气泡会在液体中产生冲击波,冲击波的强度足以使聚合物链的化学键断裂。当冲击波通过团聚粒子时,可以引起液体在粒子表面的快速碰撞,促使键的断裂^[17]。因此,团聚体将破裂成小粒子,并在超声的强冲击波存在下进一步分散。当团聚和分散达到平衡时,形成最终产物。

2.2.3 表面活性剂对产物的影响

通过配位剂控制金属离子的释放以控制产物的形态和尺寸是纳米材料可控合成中常用方法之一,另一常用方法就是通过在反应体系中添加表面活性剂,控制晶体的成核与生长,以达到形态控制的目的。因此我们也做了不用配位剂而用表面活性剂 CTAB 来制备 BaF_2 纳米晶体的对比实验。图 4 为当反应体系加入 1 g CTAB 时产物的 SEM 及 TEM 图,



(a) low-magnification SEM image; (b) high-magnification SEM image; (c) high-magnification SEM image of one cube, and (d) TEM image

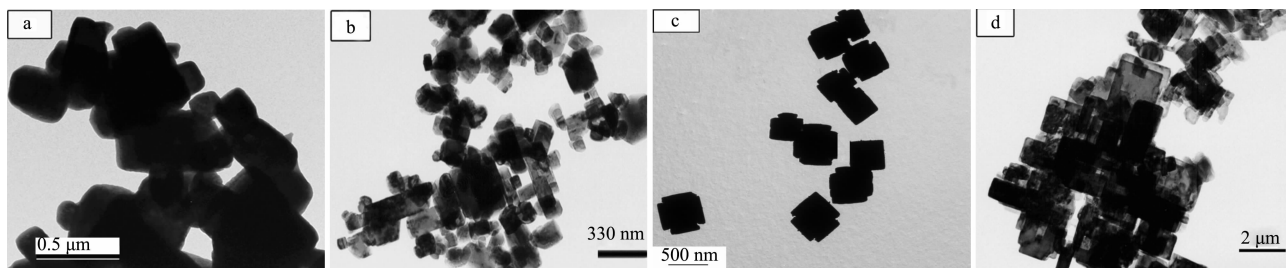
图 4 使用表面活性剂 CTAB 时的产物形貌图片

Fig.4 SEM and TEM images of products obtained using CTAB as surfactant

由图 4 可见,粒子形貌均匀,为立方体形状,粒径在 400~500 nm。从图 4c 的 SEM 图中我们可以看出,实验产物的立方体是由纳米片堆积而成的。

我们也考察了不同表面活性剂浓度对产物的影响,结果显示,添加 CTAB 对产物的形貌具有显著影

响。图 5 分别为未添加 CTAB 体系、以及 CTAB 的用量分别为 0.5、1.0、1.5 g 体系下得到的产物 TEM 图片。如图所示,只有在添加 1 g CTAB 的反应体系中得到的产物粒径分布均匀,而其他反应体系产物尺寸都不太均一。



(a) without CTAB; (b) CTAB 0.5 g; (c) CTAB 1.0 g; (d) CTAB 1.5 g

图 5 表面活性剂 CTAB 用量对 BaF_2 晶体形貌影响的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of products

与使用 EDTA 做配位剂的反应产物(10 nm 粒子)相比,使用表面活性剂 CTAB 的反应体系产物(400 nm 方块)尺寸要大的多,因此我们推测,使用配位剂控制金属离子释放对控制产物成核更有效,而表面活性剂对控制晶体后期生长可能更有效。

另外,超声辐射对产物形成也有一定影响,图 6 为普通搅拌体系得到的产物 TEM 图片,可以看出没有超声辐射的反应产物形态不均一,粒径也较大,因此我们认为,超声对该反应体系得到均一产物具有重要作用。

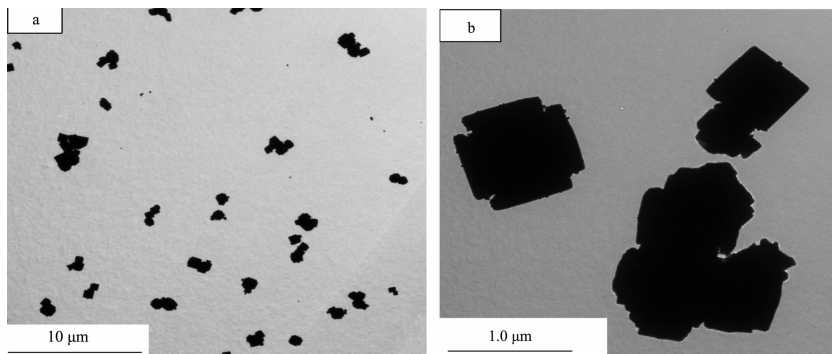


图 6 普通搅拌体系得到的产物 TEM 图片

Fig.6 TEM images of the product prepared with stirring

2.3 荧光发射光谱

根据文献报道 BaF_2 具有发光性^[18-19],我们对其

进行了荧光发射光谱的试验,见图 7。选择 354 nm 波长作为激发光源,在 423 nm 处有一弱的荧光峰,

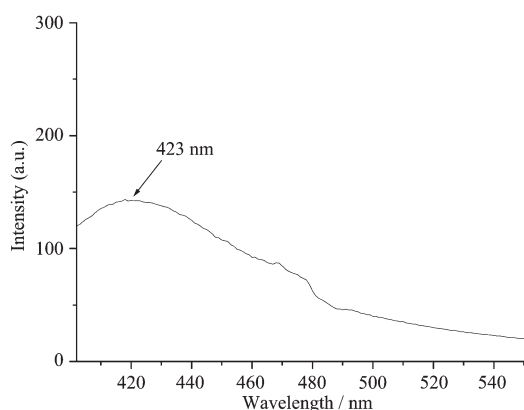


图 7 在 354 nm 激发波长下的 BaF₂ 纳米粒子的荧光图谱

Fig.7 PL spectrum of the as-prepared BaF₂ nanoparticles under photon excitation of 354 nm

说明 BaF₂ 具有一定的荧光性。

参考文献:

- [1] Yonezawa T, Matsuo K, Kawamoto Y, et al. *J. Cryst. Growth*, **2002**,**236**:281-289
- [2] Beecroft L L, Ober C K. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**:1302-1307
- [3] Klamra W, Kerek A, Moszyfiski M. *Nucl. Instrum. Meth. A*, **2000**,**444**:626-630
- [4] SU Fang(苏 昉), WU Xi-Jun(吴希俊), XIE Bin(谢 斌), et al. *Chinese Sci. Bull.(Kexue Tongbao)*, **1993**,**38**:221-223
- [5] Prin W, Heitjans P. *Nanostruct. Mater.*, **1995**,**6**:885-888
- [6] Sata N, Eberman K, Maier J, et al. *Nature*, **2000**,**408**:946-949
- [7] Barone J P, Svrjcek D, Nancollas G H. *J. Cryst. Growth*, **1983**,**62**:27-33
- [8] Bochner R A, Rahman A A, Nancollas G H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1984**,**80**:217-224
- [9] Yoshikawa Y, Nancollas G H. *J. Cryst. Growth*, **1984**,**69**:357-361
- [10] Kolar Z, Binsma J J M, Subotic B. *J. Cryst. Growth*, **1984**, **66**:179-188
- [11] Hua R N, Zang C Y, Shi C S, et al. *Nanotechnology*, **2003**,**14**:588-591
- [12] Lian H Z, Liu J, Shi C S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **386**:291-294
- [13] Bender C M, Burlitch J M. *Chem. Mater.*, **2002**,**12**:1969-1976
- [14] Cao M H, Hu C W, Wang E B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:11196-11197
- [15] Grass R N, Stark W J. *Chem. Commun.*, **2005**(13):1767-1769
- [16] LÜ Fei-Yan(吕燕飞), WU Xi-Jun(吴希俊), WU Da-Xiong(吴大雄). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(7):1174-1178
- [17] Suslick K S, Price G J. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1999**,**29**:295-326
- [18] Gao P, Xie Y, Li Z. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**:3261-3265
- [19] YANG Jing-Jing(杨菁菁), ZHANG Jin(张 晋). *Phys. Guangxi(Guangxi Wuli)*, **2001**,**22**(2):12-15