

麦粒状 PbF_2 材料的制备与表征

许 可^{1,2} 毛昌杰¹ 朱俊杰^{*1}

(¹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)

(²皖西学院化生系, 六安 237012)

摘要: 用乳液法制备了 $\alpha\text{-PbF}_2$ 材料。用粉末 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)等对所制备产物的结构和形态进行了表征。实验结果表明合成产物的形状为麦粒状, 其直径为 400~500 nm, 长度为 1500~4000 nm。产物形貌规整, 分散性好, 尺寸可控, 在室温下有优良的荧光性质。

关键词: $\alpha\text{-PbF}_2$; 微乳液法; 荧光

中图分类号: O614.24 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)06-1011-04

Synthesis and Characterization of PbF_2 with Wheat-like Morphology

XU Ke^{1,2} MAO Chang-Jie¹ ZHU Jun-Jie^{*1}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Key Lab. of Analytical Chemistry for Life Science, Nanjing 210093)

(²Chemistry and Biology Department, West Anhui College, Liuan, Anhui 237006)

Abstract: PbF_2 with wheat-like morphology has been synthesized via a microemulsion route from an aqueous solution of lead acetate and ammonium fluoride. Reaction conditions, such as the concentration of initial reagents and ω , were found to have close relation with the morphologies of final products. The possible formation mechanism has been proposed. Room temperature photoluminescence of PbF_2 samples has also been investigated.

Key words: $\alpha\text{-PbF}_2$; microemulsion; luminescence

0 引 言

氟化物材料由于它的独特的光电性质, 在微电子和光电子器件上有着潜在的应用, 比如可以在绝缘-半导体结构材料中充当宽能带绝缘层, 门分电器, 绝缘器和缓冲层^[1], 也可以作为固体电解质、传感器、理想的 Cherenkov 辐射体、高能粒子显示器和电磁的热量测定的闪烁器等^[2-5]。氟化铅是氟化物材料的代表之一, 它的晶体有两种典型结构, 分别为正交结构(α 相)和立方结构(β 相), 其密度分别为 $8.445 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $7.750 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 相变伴随着很大的体

积收缩(8%)^[6]。近年来, 由于其潜在的应用前景, 引起了科技工作者越来越多的兴趣。

微乳液法是 20 世纪 80 年代发展起来的一种制备材料的有效途径^[7]。微乳液是由油、水、乳化剂等组成的各向同性, 热力学上稳定的胶体分散体系。当表面活性剂溶解在有机溶剂中, 其浓度超过临界胶束浓度时能形成亲水基朝内, 疏水链朝外的结构, 以微乳体系中的微液滴滴水核(其中增溶有反应物)为微反应器, 可以获得粒度分布集中、分散性良好的微粒, 还可以通过改变反应物的浓度, 水和表面活性剂的物质的量之比来控制材料的形貌尺寸,

收稿日期: 2007-02-01。收修改稿日期: 2007-05-08。

国家自然科学基金(No.20635020, 90606016)和江苏基金资助(No.BK2006114)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jjzhu@nju.edu.cn; Tel&Fax: 025-83594976

第一作者: 许 可, 男, 44 岁, 南京大学高级访问学者, 研究方向: 材料化学。

达到对材料的可控制备。

目前,仅有少数制备 PbF_2 材料的相关报道,如刘金芳等^[8]采用惰性气体蒸发法获得 PbF_2 纳米粒子,其晶粒度分别为 21 nm ($\alpha\text{-PbF}_2$) 和 41 nm ($\beta\text{-PbF}_2$),他们研究了相结构、相变和离子电导率。Thangadurai 等^[9]也采用惰性气体蒸发法制备了由 $\alpha\text{-PbF}_2$ 和 $\beta\text{-PbF}_2$ 两相组成、尺寸分别为 21 nm 和 43 nm 左右的 PbF_2 纳米粒子,并在不同温度下进行退火处理后进行了 Raman 和 PL 光谱研究。Huang 等^[10]发现过量的氟离子导致纳米 $\beta\text{-PbF}_2$ 转变成纳米 $\alpha\text{-PbF}_2$ 。但是,这些制备方法大多对反应条件要求较为苛刻,要求使用惰性控制气氛或者使用高温高压控制合成,相应的能耗也较大。寻求一种设备简单、反应条件温和、工艺简单的氟化铅材料的制备方法是很有必要的。本工作采用微乳液法在乳液体系中制备了 $\alpha\text{-PbF}_2$ 材料。用 X-射线粉末衍射、透射电子显微镜、透扫描电子显微镜等对产物的结构和形态进行了表征,发现所合成的产物的形状为麦粒状,其直径为 400~500 nm,长度为 1 500~4 000 nm;其形貌规整,分散性好,尺寸可控,并且在室温下有优良的荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:所用的试剂均为分析纯,无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),南京化学试剂有限公司;三水合乙酸铅($\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),上海试剂四赫维化工有限公司;氟化铵(NH_4F),上海化学试剂有限公司;环己烷,上海试剂四赫维化工有限公司;OP-10 乳化剂(triton XT-triton10),上海凌峰化学试剂有限公司;正戊醇,上海凌峰化学试剂有限公司。

仪器:电磁搅拌器;超声清洗仪 KQ-50B 型(昆山市超声仪器有限公司);Shimadzu XD-3A 型 X-射线粉末衍射仪(日本 Shimadzu);LEO-1530 VP 场发射扫描电子显微镜(美国 LEO 公司);JEOL-JEM 200CX 型透射电子显微镜(日本 JEOL)

1.2 微乳液的制备

选用 OP-10/正戊醇/环己烷/水微乳液体系。其中 OP-10 为表面活性剂,10 mL;正戊醇为助表面活性剂,6 mL;环己烷为油相,50 mL; $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ 溶液为水相,水相用量由参数 ω (油水比)确定, ω 分别取 5, 10, 15 等值。将它们混合后在磁力搅拌器上

强烈搅拌,制成澄清透明微乳液。

1.3 麦粒状 $\alpha\text{-PbF}_2$ 纳米材料的制备

将微乳液置于恒温磁力搅拌器上,在缓慢搅拌的条件下按铅氟物质的量的比为 1:2 慢慢滴加 F-溶液,其中氟的浓度是 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,微乳液立即变为乳白色,恒温搅拌 0.5 h,陈化 12 h,离心分离后,用无水乙醇洗去过多的表面活性剂,得 PbF_2 样品。

1.4 表征

XRD 测试采用日本 Shimadzu XD-3A 型 X-射线衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$,管电压为 35 kV,管电流为 15 mA,扫描速率为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围: $10^\circ \sim 80^\circ$)。在 JEOL-JEM 200CX 型透射电子显微镜(加速电压为 200 kV)和 LEO-1530 VP 场发射扫描电子显微镜(加速电压为 200 kV)上观测产物的形貌和尺寸。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

制备产物的 X-射线衍射图示于图 1。结果表明它为正交晶系 $\alpha\text{-PbF}_2$ 。峰的位置与文献值相匹配[PDF-2(1999) card No.06-0288, $a=0.3899 \text{ nm}$, $b=0.6442 \text{ nm}$, $c=0.7651 \text{ nm}$],没有发现杂相峰,表明产品的纯度较高,峰形尖锐,表明结晶较好。

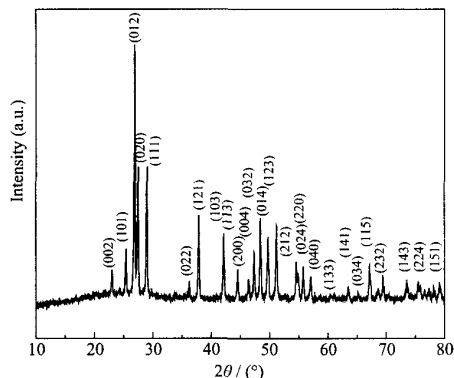


图 1 产物的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the sample

2.2 形貌表征

麦粒状 PbF_2 是 $\omega=10$ 且陈化 12 h 时制备的样品。图 2(a, b, c)为产物的 SEM 照片,从图 2a 中可见制备的 $\alpha\text{-PbF}_2$ 材料形貌为麦粒状,形貌和尺寸规整,分散性好。从图 2b 和图 2c 可以清楚地看出产物的直径约为 480 nm,长约为 2 400 nm。图 2d 是产物的 TEM 照片,在图中可进一步证明制备的 $\alpha\text{-PbF}_2$ 形貌为麦粒状。

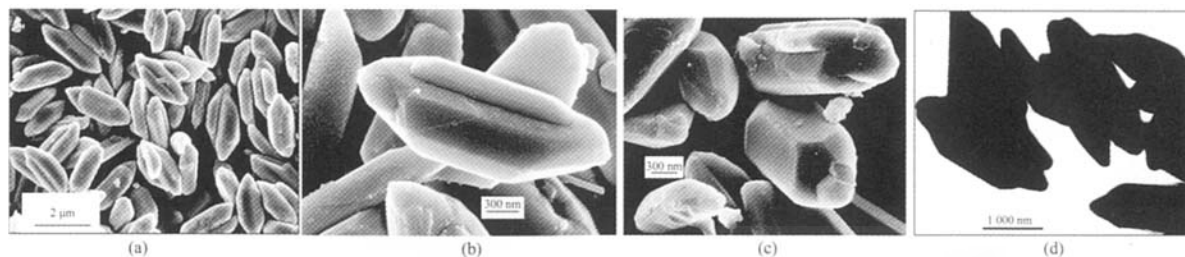


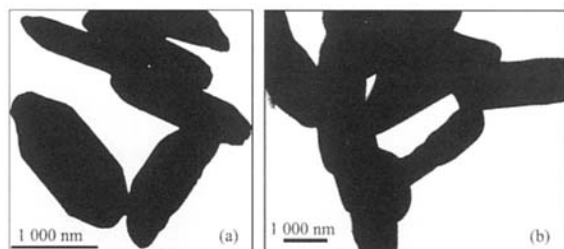
图 2 产物的 SEM 和 TEM 照片

Fig.2 SEM (a, b, c) and TEM (d) images of the sample

2.3 制备因素对 PbF_2 形态的影响

2.3.1 浓度的影响

保持 $\omega=10$ 和其他条件不改变,只改变反应物的起始浓度,所制备的 PbF_2 的 TEM 照片如图 3(a) 和(b)所示。当 Pb^{2+} 的浓度分别为 0.3,0.5,0.8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,所得的麦粒状 PbF_2 的长度分别约为 1 500 nm(图 2a),2 400 nm(图 2c)和 3 500 nm(图 2b),直径基本保持不变。可见,在 ω 保持不变的情况下,增大反应物的起始浓度,麦粒状 PbF_2 的长度随之增加。这是由于当 ω 保持不变时,水核的大小和形状不会发生变化,而增大反应物的起始浓度,在水核中容纳的反应物的量将增加^[11],从而导致 PbF_2 的长度也随之增加。



$\omega=10$, aged for 12 h, $C_{\text{Pb}^{2+}}:C_{\text{F}^{-}}=(\text{a}) 0.3:0.6; (\text{b}) 0.8:1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

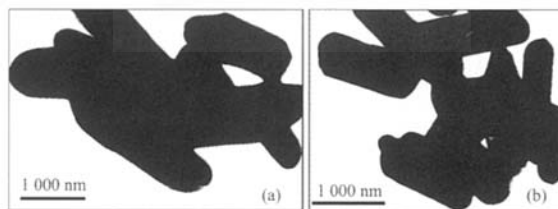
图 3 不同反应物浓度的影响

Fig.3 Effect of the concentration of initial reagents

2.3.2 ω 的影响

图 4 是其他条件不变,保持 Pb^{2+} 浓度为 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,改变 ω 值制得样品的 TEM 照片。从图 4 中可以看出,在保持反应物起始浓度不变的情况下,所得 PbF_2 的长度随着 ω 值的不同而发生变化。当 ω 从 10 增大到 15 时, PbF_2 的长度由 2 400 nm 减少到 2 200 nm;当 ω 从 15 增大到 20 时, PbF_2 的长度由 2 200 nm 减少到 1 600 nm。所得 PbF_2 的形貌在 ω 变化时,基本保持不变。这可能是由于 ω 的变化影响了微乳液中水核的大小,但是目标产物的大小不一定与 ω 成正比,对于不同的体系可能有不

同的影响^[12]。



$C_{\text{Pb}^{2+}}:C_{\text{F}^{-}}=0.5:1.0$, aged for 12 h, (a) $\omega=15$, (b) $\omega=20$

图 4 不同 ω 值的影响Fig.4 Effect of different ω

2.4 可能的反应机理

众所周知,通过液相法制备材料,其产物的微粒的形貌和尺寸要受到其结晶习性的影响与控制。而这种结晶习性又受到环境相和生长条件的制约。这些粒子只有在合适的合成环境中,才能形成有一定的形貌。在本文中,由于微乳液体系提供的微反应器为规则的球形液滴,这种环境才可能生成具有麦粒状的产物形态。所以我们可以认为 PbF_2 在微乳液体系中的生长过程如下:以环己烷为油相,OP-10 为表面活性剂,正戊醇为助表面活性剂,充分混合后形成透明乳液,而 Pb^{2+} 、 F^{-} 被这些乳液包裹获得了稳定的油包水(W/O)型微乳液,其均匀地分散在油相中。在不断搅拌的情况下,这些液滴相互碰撞导致了水核内的物质在液滴的表面交换,发生了化学反应,各个生长基元就形成了具有一定结构的晶核。接下来生长基元在晶核上继续定向生长,由于受到球形液滴的限制,产物具有弧形,生成的产物为弧形棒,即麦粒状产物。

2.5 室温 PL 光谱

氟化铅块状单晶在低温 $T=7 \text{ K}$ 下,存在着 PL 紫外发光峰 282 nm(4.4 eV),302 nm(4.1 eV)和蓝色发光峰 564 nm(2.2 eV),386(3.2 eV),当温度上升到 40 K 时完全猝灭^[13]。对于紫外发光峰,一般认为,它起源于晶格中 Pb^{2+} 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁,而辐射能量较

低的蓝色发光峰则被认为是氟化铅晶体中 2 个相邻氟离子之间形成的自陷空穴(V_K 心)所引起。2005 年 Thangadurai 等^[9]制备了由 α - PbF_2 和 β - PbF_2 两相组成的材料, 在不同温度下退火处理后进行了 Raman 和 PL 光谱研究, 其发光峰约 564 nm(2.2 eV)。本工作制备的 α - PbF_2 材料在室温下的激光固体 PL 光谱如图 5 所示。所用激发光波长为 325 nm, 光电倍增管的电压为 550 V, 可观察到明显的 PL 发射, 峰的中心为 436 nm(2.84 eV)。发光机理归因于其中的本征结构缺陷所产生的局部发光中心, 如点缺陷、位错或大量电子-空穴对。

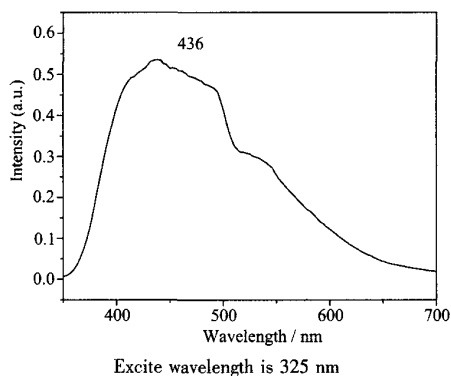


图 5 室温下的 PL 光谱图

Fig.5 Room-temperature photoluminescence of PbF_2 samples

3 结 论

通过操作简单、快速高效的微乳液法制备了麦粒状 α - PbF_2 材料, 材料直径为 400~500 nm, 长为 1 500~4 000 nm。通过 XRD、SEM、TEM 等对样品的形貌和尺寸进行了表征, 结果表明所得的产物形态规整, 分散性好, 尺寸可控。 PbF_2 的形成极大地受到初始产物浓度和油水比 ω 的影响, 随着反应物起始

浓度的增大, PbF_2 的长度也随之增加; 改变 ω , 也会导致产物的长度发生改变。该制备方法所需设备及工艺流程简单, 反应条件温和且可容易地控制产物的长度。另外, 产物在室温下具有优良荧光性质。

参考文献:

- [1] Singh R, Sinha S, Chou P, et al. *J. Appl. Phys.*, **1989**, **66**: 6179~6181
- [2] Costales A, Blanco M A, Pandey R, et al. *Phys. Rev. B*, **2000**, **61**:11359~11362
- [3] Wang F, Grey P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**:6637~6638
- [4] Lorenzana H E, Klepeis J E, Lipp M J, et al. *Phys. Rev. B*, **1997**, **56**:543~551
- [5] Woody C L, Kierstead J A, Levy P W, et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci. NS, Vol. 40*. Orlando, FL, **1993**.546~551
- [6] Jones D A. *Proc. Phys. Soc. B*, **1955**, **65**:165~170
- [7] Boutonnet J H, Kizling J, Stenius P, et al. *Colloids Surf.*, **1982**, **5**:209~225
- [8] LIU Jin-Fang(刘金芳), WU Xi-Jun(吴希俊), XU Guo-Liang(许国良), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(J. Inorg. Mater.)*, **2000**, **15**(3):447~450
- [9] Thangadurai P, Ramasamy S, Kesavamoorthy R. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2005**, **17**:863~874
- [10] Huang B, Hong J M, Xue Z L, et al. *Solid State Commun.*, **2005**, **133**:393~395
- [11] ZHOU Hai-Cheng(周海成), XU Jian(徐建), LI Ya-Dong(李亚栋). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2002**, **23**(9):1645~1647
- [12] ZHU Qi-An(朱启安), SONG Fang-Ping(宋方平), CHEN Wan-Ping(陈万平), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2006**, **27**:1612~1614
- [13] Itoh M, Nakagawa H, Kitaura M, et al. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1999**, **11**:3003~3011

麦粒状PbF₂材料的制备与表征

作者: [许可](#), [毛昌杰](#), [朱俊杰](#), [XU Ke](#), [MAO Chang-Jie](#), [ZHU Jun-Jie](#)
 作者单位: [许可, XU Ke\(南京大学化学化工学院, 生命分析化学教育部重点实验室, 南京, 210093; 皖西学院化生系, 六安, 237012\)](#), [毛昌杰, 朱俊杰, MAO Chang-Jie, ZHU Jun-Jie\(南京大学化学化工学院, 生命分析化学教育部重点实验室, 南京, 210093\)](#)
 刊名: [无机化学学报](#) **ISTIC** **SCI** **PKU**
 英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY](#)
 年, 卷(期): 2007, 23(6)
 被引用次数: 2次

参考文献(13条)

1. Singh R, Sinha S, Chou P [查看详情](#) 1989
2. Costales A, Blanco M A, Pandey R [查看详情](#) 2000
3. Wang F, Grey P [查看详情](#) 1995
4. Lorenzana H E, Klepeis J E, Lipp M J [查看详情](#) 1997
5. Woody C L, Kierstead J A, Levy P W [查看详情](#) 1993
6. Jones D A [查看详情](#) 1955
7. Boutonnet J H, Kizling J, Stenius P [查看详情](#) 1982
8. 刘金芳, 吴希俊, 许国良 [查看详情](#)[期刊论文]-[Wuji Cailiao Xuebao\(J Inorg Mater \)](#) 2000(03)
9. Thangadurai P, Ramasamy S, Kesavamoorthy R [查看详情](#) 2005
10. Huang B, Hong J M, Xue Z L [查看详情](#) 2005
11. 周海成, 徐建, 李亚栋 [查看详情](#)[期刊论文]-[Chemical Journal of Chinese Universities](#) 2002(09)
12. 朱启安, 宋方平, 陈万平 [查看详情](#)[期刊论文]-[Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao](#) 2006
13. Itoh M, Nakagawa H, Kitaura M [查看详情](#) 1999

相似文献(1条)

1. 期刊论文 [许可, XU Ke PbF₂条状材料的制备与表征 -南京工业大学学报\(自然科学版\) 2008, 30\(3\)](#)
 为合成具有重要光电特性的氟化物材料, 采用超声法在微乳液体系中制备了 α -PbF₂材料. 用X射线粉末衍射、透射电子显微镜和扫描电子显微镜等对产物的结构和形态进行了表征, 并对其荧光性质进行了研究. 实验结果表明, 合成的 α -PbF₂为条状结构: 厚100~160nm、宽500~1000nm、长4500~20000nm; 该 α -PbF₂材料形貌规整、分散性好、尺寸可控; 在室温下有强的荧光, 具有良好的应用价值.

引证文献(2条)

1. 宋立民, 张淑娟, 陈斌 α -PbF₂中空纳米球的微乳溶剂热法制备与表征[期刊论文]-[人工晶体学报](#) 2009(5)
2. [许可 PbF₂条状材料的制备与表征](#)[期刊论文]-[南京工业大学学报\(自然科学版\)](#) 2008(3)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_wjhxsb200706012.aspx
 授权使用: 赵华(wfnjdx), 授权号: c002d9bb-0040-488c-96c4-9df600ec8467

下载时间: 2010年9月19日