

## 乙醇/水混合溶剂沉淀制备纳米 BaF<sub>2</sub> 及粒径控制

吕燕飞<sup>\*,1,2</sup> 吴希俊<sup>1</sup> 吴大雄<sup>1,3</sup>

(<sup>1</sup> 浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027)

(<sup>2</sup> 杭州电子科技大学理学院, 杭州 310018)

(<sup>3</sup> 青岛科技大学材料科学与工程学院, 青岛 266042)

**摘要:** 采用水和乙醇混合溶剂沉淀的方法制备了不同粒径的 BaF<sub>2</sub> 纳米粉体。用 XRD、TEM 和 FSEM 表征了粉体的粒径和形貌。研究了陈化时间、水和乙醇的体积比对 BaF<sub>2</sub> 纳米粉体的粒径和形貌的影响。结果表明, 随混合溶剂中乙醇含量升高, 沉淀粒径减小。BaF<sub>2</sub> 沉淀粒径的倒数和溶剂介电常数的倒数呈线性关系, 据此关系可以控制 BaF<sub>2</sub> 纳米粉体的粒径。

**关键词:** BaF<sub>2</sub>; 纳米粉体; 粒径控制; 混合溶剂; 沉淀

中图分类号: O614.2; TQ110.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)07-1174-05

## Synthesis and Size Control for Nanocrystalline Barium Fluoride Powder by Precipitation in Ethanol/Aqueous Mixed Solvents

LU Yan-Fei<sup>\*,1,2</sup> WU Xi-Jun<sup>1</sup> WU Da-Xiong<sup>1,3</sup>

(<sup>1</sup>College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(<sup>2</sup>School of Science, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018)

(<sup>3</sup>College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042)

**Abstract:** The BaF<sub>2</sub> nanocrystalline powders with different particle sizes were synthesized by precipitation in the ethanol-water mixed solvents. The particle size and morphology of BaF<sub>2</sub> powder were characterized by TEM, FSEM and XRD. The influence of the aging time and the volume ratio of water to ethanol on the particle size and morphology of BaF<sub>2</sub> powders were studied. The results indicate that the size of BaF<sub>2</sub> powders decreases with increasing volume ratio of ethanol to water of mixed solvents. The particle size of BaF<sub>2</sub> nano-powder could be controlled according to the linear relationship between the reciprocal of BaF<sub>2</sub> particle size and the reciprocal of dielectric constant of mixed solvents.

**Key words:** BaF<sub>2</sub>; nanocrystalline powder; size control; mixed solvent; precipitation

BaF<sub>2</sub> 具有特殊的性能和用途而得到广泛的研究。它的发光性能好, 是最快的闪烁体, 在核物理和核技术中用来检测  $\gamma$  射线和带电粒子<sup>[1]</sup>, 将掺杂稀土金属的纳米 BaF<sub>2</sub> 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<sup>[2]</sup>。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<sup>[3]</sup>。近年来,

发现纳米氟离子导电性有了大幅度的提高<sup>[4-7]</sup>。氟化物纳米粉体的制备和研究也日益受到重视。到目前为止, BaF<sub>2</sub> 微粒的制备研究结果有, 水溶液直接沉淀法制备了 BaF<sub>2</sub> 微米粉体<sup>[8-11]</sup>, 石春山小组<sup>[12,13]</sup>用反相微乳液法制得了平均粒径大于 40 nm 的 BaF<sub>2</sub> 粉体、纳米 Ce:BaF<sub>2</sub> 和纳米 Er:BaF<sub>2</sub>, Burlitch<sup>[14]</sup>用微乳液法制得纳米 Nd:BaF<sub>2</sub>, Hu 等<sup>[15]</sup>用微乳液法制得了

收稿日期: 2007-03-16。收修改稿日期: 2007-05-15。

国家自然科学基金(No.59872031)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: lvyanfei@hdu.edu.cn; Tel: 0571-86878540

第一作者: 吕燕飞, 女, 29 岁, 讲师; 研究方向: 纳米氟化物粉体的制备和性能研究。

BaF<sub>2</sub> 纳米晶须, Stark 小组<sup>[16]</sup> 用火焰法制备了 BaF<sub>2</sub> 等多种碱土金属氟化物纳米粉体。本小组为了研究不同粒径纳米 BaF<sub>2</sub> 的氟离子导电性, 需先制备不同粒径的 BaF<sub>2</sub> 粉体。微乳液法易于控制粒径和进行良好的表面修饰和防止纳米粒子团聚, 但产量小, 难以满足氟化物离子导电性研究样品量的需要, 同时粒子纳米颗粒吸附的表面活性剂可能影响氟离子导电性。水热法等制备氟化物也存在产量低的问题, 火焰法不易控制粒径。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, 探寻新的方法使得直接沉淀制备能有效控制粒径将是非常有意义的。

溶剂的介电常数可以直接影响物质的溶解度。溶解度变化导致溶质的热力学状态、动力学过程, 以及热力学和动力学平衡的改变。同时, 溶剂介质改变, 固态粒子间的相互作用, 固体和溶剂的相互作用也发生改变。因此溶剂环境的变化会大大改变产物的状态。据此近年来发展了混合溶剂制备法, 主要的研究工作是用醇/水混合溶剂制备 TiO<sub>2</sub><sup>[17,18]</sup>, ZrO<sub>2</sub><sup>[19]</sup>, CeO<sub>2</sub><sup>[20]</sup>, NiO<sup>[21]</sup> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[22,23]</sup> 等氧化物粒子和一些有机物粉体<sup>[24]</sup>, 研究表明, 使用混合溶剂缓和了实验条件, 改善了产物粒子的粒径和形貌。混合溶剂的组分和配比可调节范围广, 有广阔的应用前景。

基于混合溶剂的上述优点, 本工作尝试采用混合溶剂沉淀法制备 BaF<sub>2</sub> 纳米粉体, 在没有使用任何表面活性剂和其它位阻剂的情况下, 仅通过改变混合溶剂的配比控制沉淀粒径, 同时改善沉淀粒子的形貌。

## 1 实验部分

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99.5%)、NH<sub>4</sub>F (99.5%)、无水乙醇 (99.7%), 均为分析纯; 实验用水经过 3 次蒸馏。配制水和乙醇体积比分别为 3:1, 1:1, 3:5, 1:4 的混合溶剂。用纯水和各混合溶剂, 配制 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 饱和溶液和 NH<sub>4</sub>F 饱和溶液。在搅拌情况下, 将过量 4 倍的 NH<sub>4</sub>F 饱和溶液迅速加入相同溶剂的 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 饱和溶液中。混合后, 沉淀浊液放置 2 d。水和乙醇体积比 1:1 的部分沉淀, 以一定时间间隔提取沉淀样, 考察沉淀在陈化过程中粒径的变化。各沉淀样品离心分离, 用相应的混合溶剂清洗沉淀 5 次, 然后室温真空干燥。

所获得的干燥 BaF<sub>2</sub> 沉淀粉体, 用乙醇分散, 超声 40 min, 滴一滴样品在铜网上制成电镜观察样品, 采用日本 JEM200CX 透射电镜进行观察, 工作

电压为 100 kV, 滴于特制的金属支撑台上用荷兰 SIRION 场发射扫描电镜观测沉淀粉体的粒径和形貌。用 XRD(RIGAKU, Rint2200/PC) 分析 BaF<sub>2</sub> 粉体的物相和粒径, 用 Cu K $\alpha$  线, 石墨单色器, 波长  $\lambda=0.15406$  nm, 工作电压 40 kV, 电流 200 mA, 扫描步径为 0.01°, 速率 1°·min<sup>-1</sup>, 扫描范围 20°~50°。以粗晶 BaF<sub>2</sub> 粉体为标样, 将试样和标样衍射线进行 K $\alpha_1$  和 K $\alpha_2$  双线分离, 用 Voigt 函数法扣除仪器展宽后, 得到晶粒细化引起的物理展宽值  $\beta$ , 用谢乐公式计算 BaF<sub>2</sub> 粉体的晶粒尺寸。

## 2 结果与讨论

### 2.1 陈化时间对沉淀粒径的影响

水和乙醇体积比 1:1 的混合溶剂, 反应物混合后一生成沉淀, 在 2 min 内很快制成电镜观测样品, 其 TEM 观察结果如图 1(a) 所示, 可以看出颗粒非常均匀, 粒径均不超过 10 nm, 对照片中的观察区域进行衍射, 有稍弥散的衍射环, 如图 1(a) 左上角所示, 表明小颗粒结晶良好。溶液中的沉淀经陈化 23 h 后, 电镜观测结果如图 1(b) 所示, 小粒子已经消失, 长成平均 50 nm 左右较大的方形粒子。可见在陈化

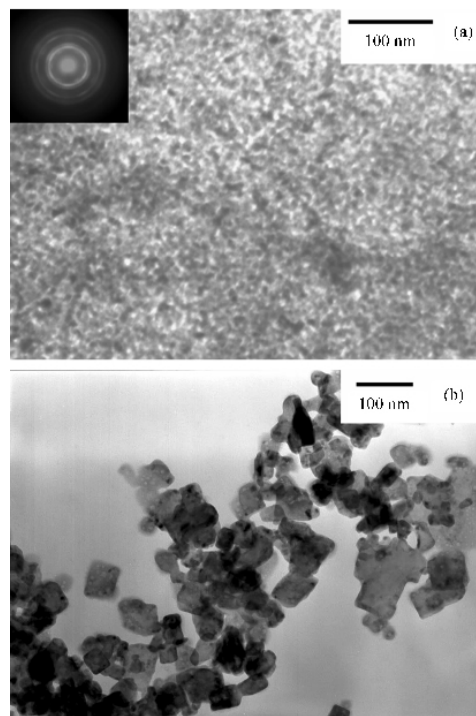


图 1 水和乙醇体积比 1:1 的混合溶剂中的 BaF<sub>2</sub> 沉淀, 经(a)2 min 和(b)23 h 陈化后的 TEM 图

Fig.1 TEM images of BaF<sub>2</sub> particles precipitated in the ethanol / water mixed solvent with the volume ratio of 1:1, and aged for (a) 2 min and (b) 23 h, respectively

过程中沉淀粒子发生了明显变化。离心分离不同陈化时间的 1:1 的混合溶剂沉淀,洗涤干燥后,对粉体进行 XRD 分析,所得晶粒粒径随时间变化情况如图 2 所示。结果表明,混合后马上进行分离的沉淀,晶粒粒径为 36 nm, 陈化 2 h 后分离的粉体晶粒尺寸为 52 nm, 继续陈化粒径趋于稳定。

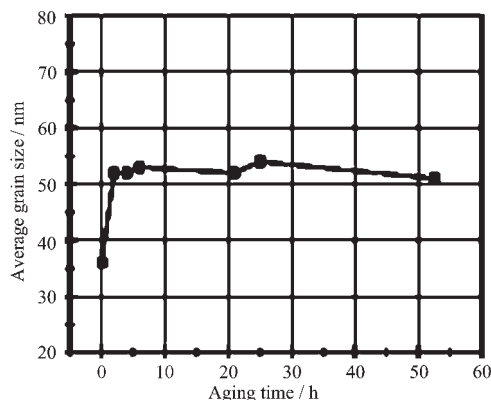


图 2 水/乙醇体积比为 1:1 的混合溶剂中获得的  $\text{BaF}_2$  粉体的晶粒粒径与陈化时间的关系

Fig.2 Variation of grain size with aging time for  $\text{BaF}_2$  powder prepared in ethanol / water mixed solvent with volume ratio of 1:1

本工作用饱和的  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶液和过量 4 倍的饱和  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液进行反应,混合瞬间在溶液各处均形成极高的过饱和度,使得沉淀初期都形成极细小的粒子,晶粒尺寸分布很窄的细小粒子在类似的环境中同时长大,可以使终态粒径分布集中。细小的沉淀粒子经足够长时间陈化后,达到相对稳定的状态,在稳定状态下才能体现不同配比的乙醇/水混合溶剂对沉淀粒径的影响。通过 1:1 混合溶剂中获得的干燥粉体晶粒粒径随陈化时间的变化研究表明,陈化 2 h 后分离的粉体晶粒粒径已经稳定。纯水溶剂和水/乙醇体积比 3:1, 3:5, 1:4 的混合溶剂中的沉淀的陈化时间为 48 h, 该陈化时间足够长,可以得到晶粒尺寸稳定的  $\text{BaF}_2$  粉体。

## 2.2 水/乙醇体积比对粉体粒径的影响

纯水, 及水和乙醇体积比为 3:1, 1:1, 3:5, 1:4 的混合溶剂中生成的沉淀陈化 48 h 后, 分离得干燥粉体, 其 XRD 分析结果分别如图 3(a), (b), (c), (d), 和 (e) 所示。可以看出, 各沉淀物相相同, 对照 PDF 卡片 (04-0452), 均是单相萤石结构, 表明不同配比的混合溶剂没有影响终态沉淀的晶体结构。图 3 中, 沉淀的衍射峰随乙醇含量增加逐渐宽化, 尤其在水和乙醇体积比为 1:4 的混合溶剂中的沉淀衍射峰比纯水溶

剂沉淀的峰明显宽化。根据 XRD 衍射峰计算的晶粒粒径如表 1 所示。纯水中获得的沉淀的晶粒粒径为 70 nm, 随乙醇含量增加粒径逐渐减小, 水和乙醇体积比 1:4 时, 沉淀的晶粒粒径减小到 33 nm, 小于石春山等<sup>[12]</sup>用微乳液法制得的晶粒尺寸 40 nm, 和 Stark 等<sup>[16]</sup>用燃烧法制得的纳米  $\text{BaF}_2$  尺寸 34 nm 类似, 本研究中如进一步提高乙醇含量, 可以继续减小沉淀的晶粒粒径。由表 1 还可以看出, 纯水溶剂中的沉淀, (200) 晶面方向的尺寸比其余晶面大, 有明显的择优生长现象, 随溶剂中乙醇含量增加, 沉淀颗粒在该晶面的择优生长逐渐减弱。当水和乙醇体积比为 3:5 时, 各峰计算的晶粒粒径值基本一致, 择优生长消失。

图 4 为沉淀粉体的场发射扫描(FSEM)照片。图 4(a)是纯水溶剂的沉淀, 放大倍数是 100 000 $\times$ , 图中可以看出颗粒粒径分布较大, 团聚明显, 略成长方形。图 4(b)是 1:1 混合溶剂中生成的沉淀, 放大倍数为 200 000 $\times$ , 粒径比纯水溶剂中的沉淀小, 分布变窄, 团聚现象减轻, 呈方形。图 4(c)是 1:4 混合溶剂中获得的沉淀, 放大倍数为 200 000 $\times$ , 粒径明显最小, 分散性好, 呈规则的方形。FSEM 观察得到的粒径和取向生长随混合溶剂乙醇含量升高的变化规律与 XRD 测试分析结果是一致的。在图 4 中, 取 300 个纳米颗粒对粒径进行统计计算, 得到的平均颗粒粒径与 XRD 的平均晶粒粒径是一致的, 表明制得的沉淀粒子是一次粒子。

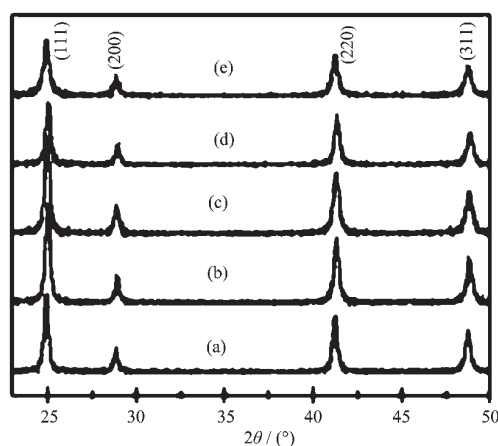
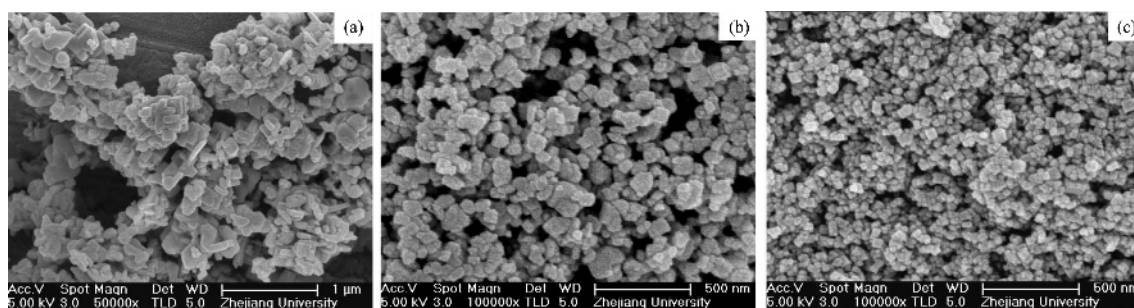


图 3 纯水(a)和水/乙醇混合溶剂(b)~(e)中获得  $\text{BaF}_2$  沉淀的 XRD 图

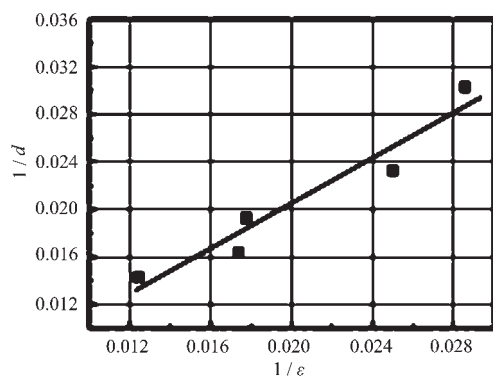
Fig.3 XRD patterns of  $\text{BaF}_2$  powder prepared in (a) pure water and in mixed solvents of ethanol to water with volume ratios of (b) 3:1, (c) 1:1, (d) 3:5 and (e) 1:4, respectively

表 1 纯水和不同体积比的水/乙醇混合溶剂中 BaF<sub>2</sub> 沉淀的晶粒粒径Table 1 Grain size of BaF<sub>2</sub> powder prepared in pure water and in mixed solvents

Solvents	Grain size calculated by different XRD peaks / nm				Average Size / nm
	(111)	(200)	(220)	(311)	
Pure water	59	83	70	68	70
3:1	52	68	65	57	61
Mixed 1:1	53	58	47	48	52
solvents 3:5	44	44	43	39	43
1:4	32	32	34	34	33

图 4 纯水(a)和水/乙醇体积比为(b)1:1和(c)1:4的混合溶剂中获得的 BaF<sub>2</sub> 沉淀的 FSEM 照片Fig.4 FSEM images of BaF<sub>2</sub> powder prepared in pure water (a) and in ethanol / water mixed solvents with volume ratios of (b) 1:1 and (c) 1:4, respectively

Chen 等<sup>[20]</sup>根据溶液静电模型、沉淀时平衡化学势、经典过饱和度和沉淀理论,推导出沉淀稳定晶核粒径的倒数和溶液介电常数的倒数呈线性关系。根据文献<sup>[20]</sup>中不同配比的乙醇/水混合溶剂的介电常数数据,本文得到 BaF<sub>2</sub> 纳米粉体晶粒粒径的倒数  $1/d$  和溶剂介电常数的倒数  $1/\epsilon$  之间的关系如图 5 所示,根据最小二乘法,线性拟合方程为  $\frac{1}{d}=0.002+0.946\frac{1}{\epsilon}$ ,实验结果符合 Chen 等的理论。

图 5 BaF<sub>2</sub> 粒径的倒数(1/d)和混合溶剂介电常数的倒数(1/ε)关系图Fig.5 Relationship between reciprocal of BaF<sub>2</sub> particle size (1/d) and reciprocal of dielectric constant of mixed solvents (1/ε)

以上结果表明,混合溶剂沉淀制备的 BaF<sub>2</sub> 粒径明显比纯水溶剂的粒径小,并随乙醇含量升高而减小。沉淀形貌随混合溶剂中乙醇含量增加而趋向方形。沉淀颗粒之间的分散性也随乙醇含量增加而变好。混合溶剂中沉淀的粒径、形貌和分散性的变化,源于混合溶剂介电常数的降低,介电常数降低导致 BaF<sub>2</sub> 溶解度减小,溶解度减小引起溶剂的热力学和动力学状态变化,使得混合溶剂中能稳定存在的 BaF<sub>2</sub> 沉淀粒径减小,沉淀颗粒之间以及颗粒和溶剂之间的相互作用减弱,也使各晶面的生长速度趋向一致,形貌更规则,分散性变好,从而综合改善沉淀粒径和形貌。一种配比的水/乙醇混合溶剂对应一种相对稳定的沉淀粒径和形貌,使用混合溶剂方法有效控制了 BaF<sub>2</sub> 沉淀粒子的粒径。

### 3 结 论

在没有使用表面活性剂的情况下,采用 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 NH<sub>4</sub>F 在纯水和乙醇/水混合溶剂中沉淀的方法制备了不同粒径的纳米 BaF<sub>2</sub> 粉体。BaF<sub>2</sub> 粒径和形貌与陈化时间有关,水和乙醇体积比为 1:1 的混合溶剂中的沉淀粒子陈化时间超过 2 h 后粒径趋于稳定,约为 52 nm。稳定的 BaF<sub>2</sub> 沉淀粒径与水/乙醇的体积比有关,当水/乙醇体积比由 3:1 变为 1:4

时,沉淀的粒径由 61 nm 减小为 33 nm,而且分散性变好,粒径分布变窄,择优生长逐渐消失,形貌更趋于方形。结果表明,BaF<sub>2</sub> 沉淀粒径的倒数和溶剂介电常数的倒数呈线性关系,据此关系可以有效控制 BaF<sub>2</sub> 纳米粉体的粒径。

#### 参考文献:

- [1] Yonezawa T, Matsuo K, Kawamoto Y, et al. *Journal of Crystal Growth*, **2002**,**236**:281~289
- [2] Beecroft L L, Ober C K. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**:1302~1307
- [3] Klamra W, Kerek A, Moszyński M. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **2000**,**444**:626~630
- [4] Wu X J, Su F, Qin X Y, et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1993**,**286**:27~32
- [5] SU Fang(苏 昉), WU Xi-Jun(吴希俊), XIE Bin(谢 斌), et al. *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, **1993**,**38**:221~223
- [6] Prin W, Heitjans P. *Nanostructured Materials*, **1995**,**6**:885~888
- [7] Sata N, Eberman K, Maier J, et al. *Nature*, **2000**,**408**:946~949
- [8] Barone J P, Svrjcek D, Nancollas G H. *Journal of Crystal Growth*, **1983**,**62**:27~33
- [9] Bochner R A, Rahman A A, Nancollas G H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1984**,**80**:217~224
- [10] Yoshikawa Y, Nancollas G H. *Journal of Crystal Growth*, **1984**, **69**:357~361
- [11] Kolar Z, Binsma J J M, Subotic B. *Journal of Crystal Growth*, **1984**,**66**:179~188
- [12] Hua R N, Zang C Y, Shi C S, et al. *Nanotechnology*, **2003**, **14**:588~591
- [13] Lian H Z, Liu J, Shi C S, et al. *Chemical Physics Letters*, **2004**,**386**:291~294
- [14] Bender C M, Burlitch J M. *Chem. Mater.*, **2002**,**12**:1969~1976
- [15] Cao M H, Hu C W, Wang E B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:11196~11197
- [16] Grass R N, Stark W J. *Chem. Commun.*, **2005**,1967~1769
- [17] Park H K, Moon Y T, Kim D K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**,**79**:2727~2732
- [18] Fang C S, Chen Y W. *Materials Chemistry and Physics*, **2003**,**78**:739~745
- [19] Moon Y T, Park H K, Kim D K. et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**,**78**:2690~2694
- [20] Chen H I, Chang H Y. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**,**242**:61~69
- [21] Hamada S, Nhezeki S, Kudo Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, **59**:3443~3450
- [22] LI Ya-Dong(李亚栋), LI Cheng-Wei(李成韦), QIAN Yi-Tai(钱逸泰), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1997**,**12**:1921~1923
- [23] QIN Chen-Qing(秦振平), GUO Hong-Xia(郭红霞), LI Dong-Sheng(李东升), et al. *Gongneng Cailiao(Journal of Functional Materials)*, **2003**,**34**:98~99
- [24] Frdric R, Egon M. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2000**,**229**:207~211