

LaF₃ 纳米线的低温溶剂热法制备及形成机理

张茂峰 孟建新* 时朝璞 刘应亮 满石清
(暨南大学化学系, 纳米化学研究所, 广州 510632)

关键词: LaF₃; 溶剂热法; 纳米线

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1883-04

LaF₃ Nanowires: Low Temperature Solvothermal Synthesis and Growth Mechanism

ZHANG Mao-Feng MENG Jian-Xin* SHI Zhao-Pu LIU Ying-Liang MAN Shi-Qing

(Department of Chemistry, Institute of Nano-chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: LaF₃ nanowires with high aspect ratios have been prepared via a low-temperature solvothermal method using LaCl₃ and KF or NH₄F as starting materials in absolute alcohol at 160 °C for 12 h. XRD pattern and TEM images show that the products are hexagonal structure with diameter of 80 nm and length up to 8 μm. The lanthanum sources played most important roles, reaction temperature and time also played important roles in the morphology control of final LaF₃ products. The optimal conditions for ideal LaF₃ nanowire are at a reaction temperature of 160 °C and reaction time for 14 h using LaCl₃ and NH₄F as starting materials. A possible formation mechanism for LaF₃ nanowires is proposed.

Key words: LaF₃; solvothermal; nanowire

0 引言

一维纳米线的特殊结构使其具有优异的光、电、磁等特性,近年来引起了人们的极大兴趣并成为凝聚态物理、化学、材料等多学科研究的热点^[1-4]。纳米线的特殊性质被应用于很多场合,在介观研究和纳米器件等方面也显示了很强的潜力。如金属纳米线在超大规模集成电路、光导纤维、气敏传感器等领域都得到了应用;半导体纳米线在发光二极管、生化传感器、光电传感器等领域均有应用。一维纳米线的制备有化学气相沉淀、电化学法、模板法、激光溅射等方法,但有些方法成本很高且条件苛刻,限制了工业上的应用。所以,人们一直致力于研究开发低成本、条件温和、环境污染少的制备新工艺,如水热、溶剂

热等方法。

LaF₃ 晶体具有低的声子能量,高的热和环境稳定性,被广泛用于发光基质材料^[5-8]。尤其是纳米形态的 LaF₃ 将有更广泛的应用,如作为润滑剂、钢铁和有色金属合金添加剂、电极材料、化学传感器和生物传感器等方面^[9-12]。目前,国内外对纳米形态的 LaF₃ 的研究主要集中在零维结构(纳米颗粒上)。Zhang 等^[13]研究了经表面修饰的 LaF₃ 纳米粒子在钢体系中的摩擦学特性。Pi 等^[14]在乙醇中利用离子反应制备了 LaF₃:Eu³⁺ 纳米粒子,研究了掺杂 Eu³⁺ 的发光性能。Stouwdam 等^[15]制备了 LaF₃ 纳米粒子,并对其掺杂 Er³⁺、Nd³⁺ 和 Ho³⁺ 稀土离子的近红外发光进行了研究。我们也报道了水热法制备 LaF₃:Eu³⁺ 纳米颗粒及发光性能方面的研究^[16]。然而氟化物纳米线的

收稿日期:2006-04-24。收修改稿日期:2006-06-28。

国家自然科学基金(No.20475021),广东省科学基金团队项目(No.05200555)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:tmjx@jnu.edu.cn

第一作者:张茂峰,男,25岁,硕士研究生;研究方向:纳米技术在分析化学中的应用。

研究却很少。据我们所知, LaF_3 纳米线的制备尚未见报道。本工作是在低温溶剂热合成条件下, 通过前驱物、反应温度和时间的选择, 控制所生成的纳米材料的尺寸和形貌, 从而获得一维 LaF_3 纳米线。利用 XRD 和 TEM 等对其物相及形貌进行了研究并对其形成机理做了初步探讨。

1 实验部分

1.1 样品制备

实验中所有试剂均为分析纯; 水为去离子水。 NH_4F 、 KF 、无水乙醇(广州化学试剂厂), $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{Ac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (国药上海化学试剂公司)。

在反应釜中先加入 42 mL 无水乙醇, 再加入 0.5 mmol 固态 $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{La}(\text{Ac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 电磁搅拌充分溶解后, 加入 1 mL NH_4F 或 KF (均为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液, 继续搅拌约 5 min。溶液总体积约为反应釜体积的 70%。于 110~180 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 6~24 h。反应完成后使反应釜自然冷却至室温。产物经离心分离($8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min), 乙醇、去离子水反复洗涤数次, 70 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥, 产物收集后以备表征。

1.2 样品表征

利用 D/max-III A 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 扫描速度 $4^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, 对产物的晶体结构、结晶性能和晶向的择优取向进行了研究。将样品加入乙醇中超声分散 10 min 后, 在 C 膜的铜网上制样, 干燥后用 Tecnai-10 型透射电子显微镜(工作电压: 100 kV)研究了产物的形貌、尺寸大小和结晶状况。

2 结果与讨论

2.1 LaF_3 纳米线的结构表征和形貌分析

图 1 是所得产物 LaF_3 纳米颗粒(a)和纳米线(b)的 X 射线衍射图。强而尖锐的衍射峰表明了所得 LaF_3 纳米线结晶性好, 且与 LaF_3 的标准图(PDF No. 82-0684)符合得很好, 为六方晶系, 属于 $P\bar{3}c1$ 空间群。与 LaF_3 纳米颗粒的衍射图相比, LaF_3 纳米线的 [002] 衍射峰强度明显增强, 表明了 LaF_3 纳米线具有很强的沿 [002] 晶向的择优取向。

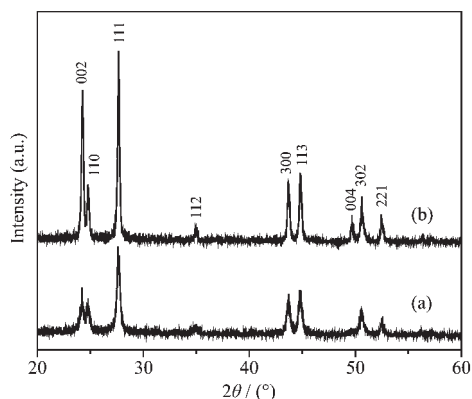
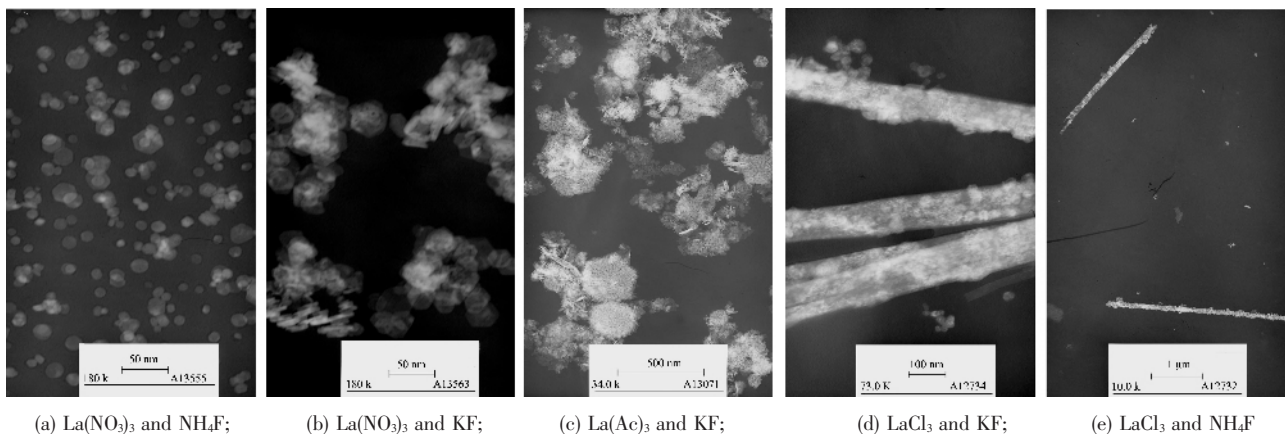


图 1 LaF_3 纳米颗粒和纳米线的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of (a) LaF_3 nanoparticles and (b) nanowires

2.2 前驱物的影响

在反应温度和反应时间一定的条件下 (160 $^{\circ}\text{C}$ 、12 h), 研究了不同前驱物对产物形貌的影响, 所得产物形貌分别如图 2(a~e) 所示。有 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{La}(\text{Ac})_3$ 参与的反应, 产物呈现不同的形貌, 前者大都为六边形形状的纳米颗粒, 后者为球形、六边形和棒状的纳米粒子集合体。对比发现, 只有 LaCl_3 参与的反应才



(a) $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and NH_4F ;

(b) $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and KF ;

(c) $\text{La}(\text{Ac})_3$ and KF ;

(d) LaCl_3 and KF ;

(e) LaCl_3 and NH_4F

图 2 由不同前驱物制备的产物 TEM 形貌

Fig.2 TEM images of products prepared by different starting materials

能生成一维纳米线结构(图 2d、2e), 制备的 LaF_3 纳米线直径约 80 nm, 长约 4~8 μm 。而氟化物只起到提供 F^- 的作用, 对产物形貌却没有影响, 但有 NH_4F 参与反应的产物较 KF 易洗涤。这可能是因为 Cl^- 、 NO_3^- 和 Ac^- 离子在溶液中与 La^{3+} 离子形成的配合物的差异所致。相对而言, Cl^- 形成的配合物的配位数最多, 配位能力最弱, 空间位阻最小, 为配合物彼此占据对方空间提供了可能。当 Cl^- 被 F^- 取代后, 产物将继续保持取代前的空间结构, 随后发生团聚、成核和定向生长, 随反应的进行 LaF_3 以线状结构沉淀出来。以上结果说明, 前驱物的选择对 LaF_3 纳米线的形成有决定性作用, 我们选用 LaCl_3 和 NH_4F 作为前驱物。

2.3 反应温度的影响

在前驱物和反应时间(12 h)一定的条件下, 考察了反应温度对 LaF_3 纳米线形成的影响, 如图 3a~e 所示。TEM 结果表明, 当反应温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产物为不规则纳米颗粒(图 3a); 140 $^{\circ}\text{C}$ 时生成海胆状和棒状产物(图 3b); 150 $^{\circ}\text{C}$ 时初步生成结构疏松的纳米棒(图 3c); 160 $^{\circ}\text{C}$ 时则由纳米棒生长成大量纳米线(图 3~d), 且结晶性良好, 其直径约 80 nm, 长度约 4~8 μm ; 当温度升至 180 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纳米线直径变宽, 约 200 nm, 长度增长(图 3e); 可见, 反应温度对 LaF_3 纳米线的形成也有重大影响, 为获得直径较窄的纳米线, 我们选定 160 $^{\circ}\text{C}$ 作为反应温度。

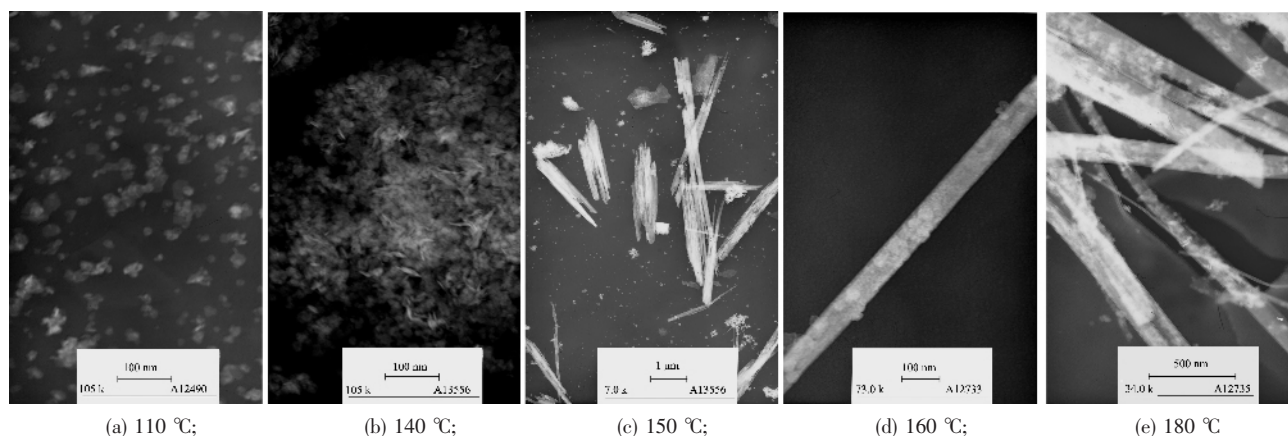


图 3 不同反应温度条件下制备的产物 TEM 形貌

Fig.3 TEM images of products prepared at different temperatures

2.4 反应时间的影响

固定其它反应条件改变反应时间, 研究了反应时间对产物形貌的影响, 如图 4a~c 和图 3d。由图可

知, 反应 6 h 开始形成颗粒带, 带内由极小的 LaF_3 纳米颗粒组成, 带间出现明显的边界线; 反应 9 h 时则形成了一系列定向排列的纳米颗粒; 12 h 时已经

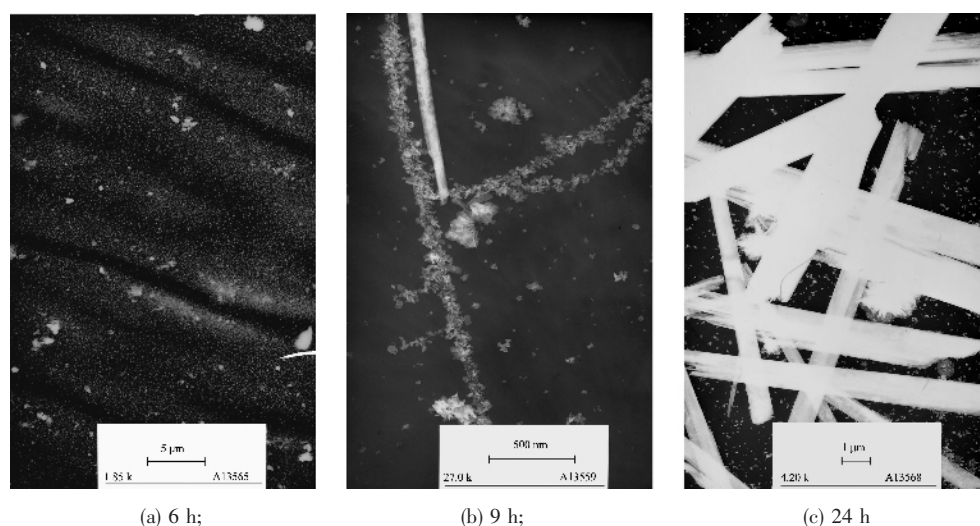


图 4 不同反应时间条件下制备的产物 TEM 形貌

Fig.4 TEM images of products prepared for different time

由颗粒重结晶成纳米线;反应 24 h 所得 LaF_3 纳米线平面光滑,线伸长增宽,长径比增加,表明了随反应时间的延长, LaF_3 纳米线继续生长,结晶性增强。为了得到一定长度和宽度的纳米线,可通过调整反应时间来实现。综上所述,本实验的最优反应条件分别是:以 LaCl_3 和 NH_4F 作为前驱物,160 °C 和 14 h。

2.5 LaF_3 纳米线的形成机理

溶剂热法是制备一维纳米材料的简单方法。Wang 等^[17]利用溶剂热法制备了 CdS 纳米线,并提出其形成机理: Cd^{2+} 和 S^{2-} 离子分别与溶剂形成稳定的络合物,络合物缓慢释放出的离子形成 CdS 分子,慢的反应速率有利于 CdS 成核并定向生长成纳米线。Hu 等^[18]利用溶剂热法制备了 Sb_2S_3 纳米线,认为纳米线的形成是由于在溶剂热条件下,无定性的 Sb_2S_3 颗粒发生定向团聚生长所致。

根据不同反应条件下的实验结果分析,我们建议 LaF_3 纳米线最可能的形成机理为:首先,由于溶液中离子的相互扩散和溶剂的作用,使刚加入的 F^- 与溶液中的自由 La^{3+} 以一定的反应速率结合成 LaF_3 晶粒;其次,溶液中离子的扩散运动使晶粒成核长大,当周围离子的扩散速率小于成核速率时,在边缘处开始出现明显的断面,形成一系列颗粒带(图 4a);再次,由于颗粒带内微粒的相互碰撞及晶体的各向异性现象,晶体将沿生长速度快的晶面方向生长,并促使周围晶粒发生团聚和定向排列(图 4b)。最后,定向排列的晶粒通过自组装作用粘结在一起并重结晶成棒状颗粒(图 3c),这些棒状颗粒可能提供生长纳米线的初始模板,使颗粒带中微粒扩散到棒的两端并发生晶体的成核和外延生长,从而形成细纳米线。随反应的进行,细纳米线有结合邻近其它纳米线形成结晶较完善的纳米线的趋势。

3 结 论

利用溶剂热法制备的 LaF_3 纳米线,结晶性好,为六方晶系, $P\bar{3}c1$ 属于空间群。 LaF_3 纳米线直径约 80 nm,长度约 4~8 μm 。研究了不同前驱物、反应温度和时间对产物形貌的影响,结果表明,前驱物的选择对纳米线的形成具有决定性作用,而反应温度和时间也是其形成的重要影响因素,随温度的升高和时间的延长,纳米线直径变宽长度增长。本实验的最

优反应条件分别是:以 LaCl_3 和 NH_4F 作为前驱物,160 °C 和 14 h。

参考文献:

- [1] Huang M H, Mao S, Yang P D, et al. *Science*, **2001**,**292**:1897~1899
- [2] Gudixsen M S, Lauhon L J, Lieber C M, et al. *Nature*, **2002**, **415**(6872):617~620
- [3] Wu Y, Xiang J, Lieber C M, et al. *Nature*, **2004**,**430**(6995): 61~65
- [4] Mao C B, Solis D J, Belcher A M, et al. *Science*, **2004**,**303**: 213~217
- [5] Zheng H R, Wang X J, Meltzer R S. *J. Lumin.*, **2004**,**108**: 395~399
- [6] Wang X J, Huang S H, Yen W M, et al. *J. Lumin.*, **2001**,**94** ~**95**:229~233
- [7] Sanabe S, Hayashi H, Onodera N, et al. *Opt. Mater.*, **2002**, **19**:343~349
- [8] Zhou J F, Wu Z S, Zhang Z J, et al. *Wear*, **2001**,**249**:333~337
- [9] ZHOU Hui-Di(周惠娣), YUE Mei-E(岳美娥), YE Yin-Ping (冶银平), et al. *Mocaxue Xuebao(Chinese Journal of Tribology)*, **2004**,**24**(3):225~229
- [10] Bralic M, Radic N, Brinic S, et al. *Talanta*, **2001**,**55**:581~584
- [11] Vijayakumar M, Selvasekarapandian S, Gnanasekaran T, et al. *J. Fluorine Chem.*, **2004**,**125**:1119~1123
- [12] Miura N, Hisamoto J, Yamazoe N, et al. *J. Salardenne, Sens. Actuators B*, **1989**,**16**:301~304
- [13] Zhang Z F, Yu L G, Liu W M, et al. *Tribol. Int.*, **2001**,**34**:83~88
- [14] Pi D B, Wang F, Zhang Y, et al. *Spectrochim. Acta A*, **2005**, **61**:2455~2459
- [15] Stouwdam J W, Van Veggel F C J M. *Nano Letters*, **2002**,**2** (7):733~737
- [16] ZHANG Mao-Feng(张茂峰), MENG Jian-Xin(孟建新), LIU Ying-Liang(刘应亮), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(J. Chin. Rare Earths)*, **2005**,**23**(5):564~567
- [17] Wang Q Q, Xu G, Han G R. *J. Solid State Chem.*, **2005**,**178**: 2680~2685
- [18] Hu H M, Mo M S, Qian Y T, et al. *J. Cryst. Growth*, **2003**, **258**:106~112