

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 1 500~4 000 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}

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

(² Chemistry 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, 以微乳体系中的微乳液滴水核(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,用无水乙醇洗去过量的表面活性剂,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(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。

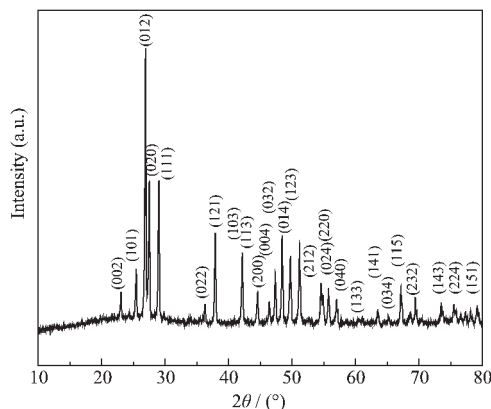


图 1 产物的 XRD 图

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。

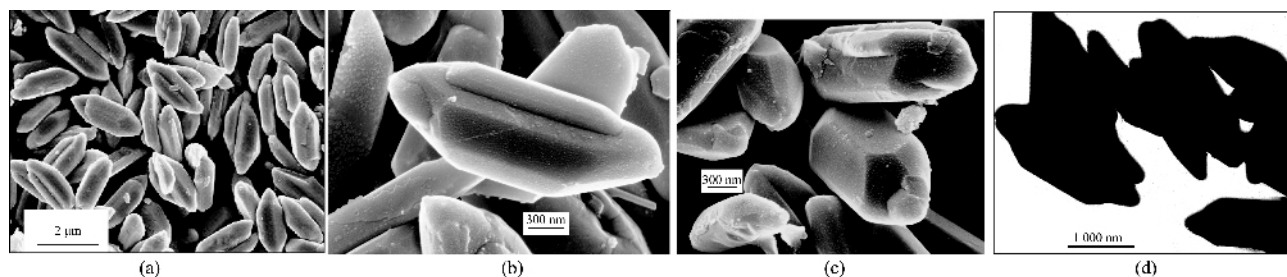


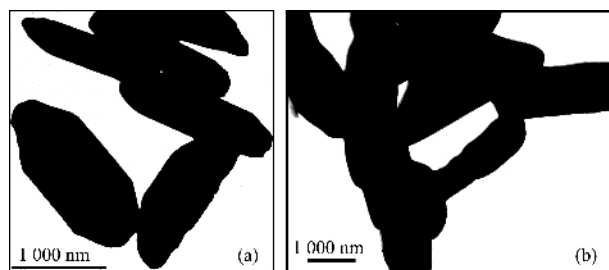
图2 产物的SEM和TEM照片

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

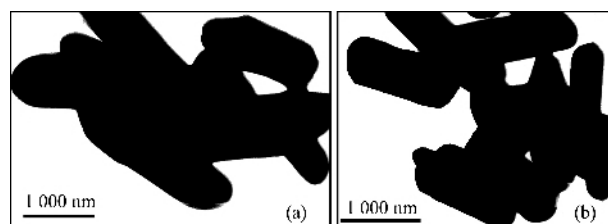
图3 不同反应物浓度的影响

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。

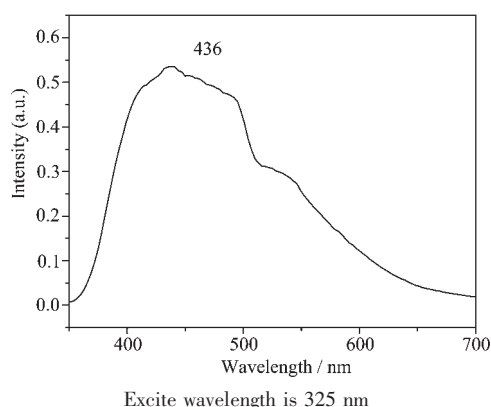


图 5 室温下的 PL 光谱图

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