

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 9/08

C01F 11/22



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02123915.0

[43] 公开日 2003 年 1 月 1 日

[11] 公开号 CN 1388057A

[22] 申请日 2002.7.9 [21] 申请号 02123915.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 华瑞年 石春山

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 氟化物及复合氟化物纳米粒子的制备方法

[57] 摘要

一种氟化物及复合氟化物纳米粒子的制备方法, 采用反胶束法, 制备 LiBaF_3 、 BaF_2 、 SrF_2 、 CaF_2 及 BaF_2 : Ce 纳米粒子; 选择十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) - 仲辛醇 (2-octanol) - 水 (water) 为微乳体系。其中 CTAB : 2-octanol = 1 : 4 - 6, 水含量为 9.04 - 14.2% (w/w); 原料重量比: $\text{M}(\text{NO}_3)_2$: NH_4F = 1 : 1.5 - 2.5; 其中 M 为 Ca、Sr、Ba; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: LiNO_3 : NH_4F = 1 : 1 - 2 : 1 - 4; 室温下反应 5 - 15 分钟。本发明提供的方法制备出的纳米粒子分布均匀, 平均粒径小于 100nm。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种氟化物及复合氟化物纳米粒子的制备方法，以仲辛醇为溶剂，十六烷基三甲基溴化胺为表面活性剂制备纳米氟化物 MF_2 ，其中 M 为 Ca、Sr 或 Ba；

其主要制备步骤如下，其中所述的配比为重量百分比：

(A) 按表面活性剂:溶剂=1:4-6，称取表面活性剂和溶剂各两份，分别置于烧杯 I、II 中，搅拌 0.5-2 小时；

(B) 按上述金属盐: NH_4F =1:1-4 称取原料，将金属盐溶于水中配成 A 液； NH_4F 溶于水配成 B 液；

(C) 将 A 液缓慢滴入烧杯 I 中，B 液缓慢滴入烧杯 II 中，均搅拌 1-3 小时；

(D) 将步骤 C 处理后的 I 与 II 合并，室温下反应 5-15 分钟；离心 10-20 分钟，沉淀用无水乙醇洗涤数次，再离心 5-10 分钟，沉淀烘干，得目标产物。

2、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述纳米复合氟化物为 $LiBaF_3$ ，其中钡盐:锂盐: NH_4F =1:1-2:1-4，将钡盐与锂盐共溶于水中，配成 A 液。

3、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述纳米氟化物为 $BaF_2 \cdot Ce$ ，其中 $BaF_3:Ce$ =1:0.005-0.1，将钡盐与铈盐共溶于水中，配成 A 液。

4、如权利要求 1、2 或 3 所述的制备方法，其特征在于，所述各

种金属盐为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 LiNO_3 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ 。

5、如权利要求 1、2 或 3 所述的制备方法，其特征在于，所述原料配比分别是：制备 CaF_2 为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{F}=1:2.5$ 、制备 SrF_2 为 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{F}=1:2.5$ 、制备 BaF_2 为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{F}=1:1.5$ 、制备 $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ 时 Ce^{3+} 掺杂浓度为 2.0mol%。

6、如权利要求 1、2 或 3 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 D 中 A、B 溶液的水含量为 9.04-14.2%(w/w)。

7、如权利要求 1、2 或 3 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 D 中 A、B 溶液的水含量分别为 CaF_2 9.04%(w/w)、 SrF_2 10.6%(w/w)、 BaF_2 14.2%(w/w)、 $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ 11.7%(w/w)、 LiBaF_3 10.6%(w/w)。

8、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 D 中离心转速为 4000 转/分。

9、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 D 中无水乙醇洗涤次数为 5 次。

氟化物及复合氟化物纳米粒子的制备方法

技术领域

本发明涉及氟化物及复合氟化物纳米粒子的制备方法，具体地说涉及纳米氟化物 MF_2 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 和纳米复合氟化物 LiBaF_3 的制备方法。

背景技术

过渡金属或稀土离子掺杂的氟化物及复合氟化物纳米复合膜，因其结构与特性的优势，用作激光放大材料在光通讯领域中会展现出崭新前景。材料制备的关键是纳米粒子的合成。2000年美国 Cornell 大学 C. M. Bender 等在《Chemistry of Materials》第 12 期 1969-1976 页上报道了反胶束法合成掺钕氟化钡 $\text{BaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ 纳米粒子的技术。在一定掺杂浓度范围内得到粒径近 100nm 的纳米颗粒产物。但该方法难以实现纳米粒子的均匀分布。

发明内容

本发明的目的在于提供一种氟化物及复合氟化物纳米粒子的制备方法，具体地说是纳米氟化物 MF_2 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 和纳米复合氟化物 LiBaF_3 的制备方法，该方法可以实现纳米粒子的均匀分布。

本发明采用的技术方案其原理是：选用的微乳体系是十六烷基三甲基溴化胺 (Cetyltrimethylammonium bromide) (CTAB)-仲辛醇

(2-Octanol)-水(water); 反应物的阳离子与阴离子于胶束中以不同配比混合, 采用非离子型表面活性剂使其形成氟化物或复合氟化物, 并通过调节水含量及表面活性剂与溶剂配比, 即可控制产物颗粒尺寸在 100nm 以内。本方法还适用于 $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ 纳米粒子的制备。

本发明选择 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 LiNO_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4F 为原料, 以仲辛醇(2-octanol)为溶剂, 十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)为表面活性剂。制备 LiBaF_3 时, 按 $\text{CTAB}:2\text{-octanol}=1:4-6$, 称取 CTAB 和 2-octanol 各两份, 分别置于烧杯 I 和 II 中, 搅拌 0.5-2 小时; 按 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2:\text{LiNO}_3:\text{NH}_4\text{F}=1:1-2:1-4$ 称取原料, 将 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 与 LiNO_3 溶于一定量水中, 配成 A 液, 将 NH_4F 溶于一定量水中配成 B 液。将 A 液缓慢滴入烧杯 I 中; 将 B 液缓慢滴入烧杯 II 中, 搅拌 1-3 小时后, I 与 II 合并, 室温下(20℃)反应 5-15 分钟, 此时水含量为 10.6%(w/w)。离心 5-25 分钟, 4000 转/分, 沉淀用无水乙醇洗涤 5 次(每次 8 毫升), 再离心 5-15 分钟, 沉淀烘干, 得白色粉末。产物经 X-射线衍射(XRD)鉴定为单相 LiBaF_3 多晶; 扫描电子显微镜(SEM)测定及谢乐公式计算表明产物平均晶粒度小于 100nm。

制备 CaF_2 纳米粒子, 除 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{F}=1:2.5$, 最佳水含量控制在 9.04%(w/w)外, 其它与 LiBaF_3 制备方法相同。

制备 SrF_2 纳米粒子, 除 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{F}=1:2.5$, 最佳水含量控制在 10.6%(w/w)外, 其它与 LiBaF_3 制备方法相同。

制备 BaF_2 纳米粒子，除 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{F}=1:1.5$ ，最佳水含量控制在 14.2%(w/w) 外，其它与 LiBaF_3 制备方法相同。

制备 $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ (2.0mol%) 纳米粒子，除最佳水含量控制在 11.7%(w/w) 外，其它与 BaF_3 制备方法相同。

具体实施方式

实施例 1

在 I，II 两个烧杯中分别加入 10g 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 及 40g 仲辛醇 (2-octanol)，此时 $\text{CTAB}:2\text{-octanol}=1:4$ ，搅拌 1 小时；

取 0.0015mol (0.3921g) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 及 0.003mol (0.206g) LiNO_3 ，溶于 5.50mL 水中，配成 A 溶液；取 0.01mol (0.3704g) NH_4F 溶于 5.50mL 水中，配成 B 溶液。

将 A 溶液缓慢滴入 I 烧杯中，将 B 溶液缓慢滴入 II 烧杯中，搅拌 2 小时后将 I，II 溶液合并，室温 (20℃) 反应 5min，此时水含量为 10.6%(w/w)，然后离心，4000 转/分，15min，用无水乙醇洗 5 次 (每次用 8mL)，再次离心 10min，沉淀物在红外灯下烘干，得白色粉末。XRD 鉴定为立方钙钛矿结构 BaLiF_3 ，谢乐公式计算及扫描电镜观察产物平均粒径约 75nm。

实施例 2

在 I，II 两个烧杯中分别加入 10g 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 及 40g 仲辛醇 (2-octanol)，此时 $\text{CTAB}:2\text{-octanol}=1:4$ ，搅拌 1 小时；

取 0.0015mol (0.3921g) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 及 0.003mol (0.206g) LiNO_3 , 溶于 5.50mL 水中, 配成 A 溶液; 取 0.01mol (0.3704g) NH_4F 溶于 5.50mL 水中, 配成 B 溶液。

将 A 溶液缓慢滴入 I 烧杯中, 将 B 溶液缓慢滴入 II 烧杯中, 搅拌 2 小时后将 I, II 溶液合并, 室温 (20°C) 反应 15min, 此时水含量为 10.6% (w/w), 然后离心, 4000 转/分, 20min, 用无水乙醇洗 5 次 (每次用 8mL), 再次离心 10min, 沉淀物在红外灯下烘干, 得白色粉末。XRD 鉴定为立方钙钛矿结构 BaLiF_3 , 谢乐公式计算及扫描电镜观察, 产物平均粒径约 85nm。

实施例 3

在 I, II 两个烧杯中分别加入 7g 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 及 42g 仲辛醇 (2-octanol), 此时 CTAB:2-octanol=1:6, 搅拌 1 小时;

取 0.0020mol (0.5228g) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 及 0.0025mol (0.1704g) LiNO_3 , 溶于 5.50mL 水中, 配成 A 溶液; 取 0.01mol (0.3704g) NH_4F 溶于 5.50mL 水中, 配成 B 溶液。

将 A 溶液缓慢滴入 I 烧杯中, 将 B 溶液缓慢滴入 II 烧杯中, 搅拌 2 小时后将 I, II 溶液合并, 室温 (20°C) 反应 10min, 此时水含量为 10.6% (w/w), 然后离心 4000 转/分 15min, 用无水乙醇洗 5 次 (每次用 8mL), 再次离心 5min, 沉淀物在红外灯下烘干, 得白色粉末。XRD 鉴定为立方钙钛矿结构 BaLiF_3 , 谢乐公式计算及扫描电镜观察产物平均粒径约 90nm。

实施例 4

在 I, II 两个 150mL 烧杯中分别加入 10g 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 及 40g 仲辛醇 (2-octanol), 此时 CTAB:2-octanol=1:4, 搅拌 1 小时;

取 0.002mol (0.4723g) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 5.00mL 水中, 配成 A 溶液;
取 0.05mol (0.1852g) NH_4F 溶于 5.00mL 水中, 配成 B 溶液。

将 A 溶液缓慢滴入 I 烧杯中, 将 B 溶液缓慢滴入 II 烧杯中, 搅拌 2 小时后将 I, II 溶液合并, 室温 (20°C) 反应 10min, 此时水含量为 9.04% (w/w), 然后离心, 4000 转/分, 15min, 得无色透明胶状沉淀, 用无水乙醇洗 5 次 (每次用 8mL), 再次离心 10min, 沉淀物在红外灯下烘干, 得白色粉末。XRD 鉴定为单相立方结构 CaF_2 , 谢乐公式计算及扫描电镜观察产物平均粒径约 60nm。

实施例 5

在 I, II 两个 150mL 烧杯中分别加入 7g 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 及 42g 仲辛醇 (2-octanol), 此时 CTAB:2-octanol=1:6, 搅拌 1 小时;

取 0.002mol (0.4723g) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 5.00mL 水中, 配成 A 溶液;
取 0.05mol (0.1852g) NH_4F 溶于 5.00mL 水中, 配成 B 溶液。

将 A 溶液缓慢滴入 I 烧杯中, 将 B 溶液缓慢滴入 II 烧杯中, 搅拌 2 小时后将 I, II 溶液合并, 室温 (20°C) 反应 15min, 此时水含量为 9.04% (w/w), 然后离心, 4000 转/分, 15min, 得无色透明胶状沉淀, 用无水乙醇洗 5 次 (每次用 8mL), 再次离心 10min, 沉淀

物在红外灯下烘干，得白色粉末。XRD 鉴定为单相立方结构 CaF_2 ，谢乐公式计算及扫描电镜观察产物平均粒径约 80nm。

实施例 6

在 I，II 两个 150mL 烧杯中分别加入 10g 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 及 40g 仲辛醇 (2-octanol)，此时 CTAB:2-octanol=1:4，搅拌 1 小时；

取 0.003mol (0.6349g) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 6.00mL 水中，配成 A 溶液；
取 0.09mol (0.3334g) NH_4F 溶于 6.00mL 水中，配成 B 溶液。

将 A 溶液缓慢滴入 I 烧杯中，将 B 溶液缓慢滴入 II 烧杯中，搅拌 2 小时后将 I，II 溶液合并，室温 (20℃) 反应 5min，此时水含量为 10.6%(w/w)，然后离心，4000 转/分，10min，得无色透明胶状沉淀，用无水乙醇洗 5 次 (每次用 8mL)，再次离心 6min，沉淀物在红外灯下烘干，得白色粉末。XRD 鉴定为单相立方结构 SrF_2 ，谢乐公式计算及扫描电镜观察产物平均粒径约 70nm。

实施例 7

在 I，II 两个 150mL 烧杯中分别加入 7g 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 及 42g 仲辛醇 (2-octanol)，此时 CTAB:2-octanol=1:6，搅拌 1 小时；

取 0.003mol (0.6349g) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 6.00mL 水中，配成 A 溶液；
取 0.09mol (0.3334g) NH_4F 溶于 5.70mL 水中，配成 B 溶液。

将 A 溶液缓慢滴入 I 烧杯中，将 B 溶液缓慢滴入 II 烧杯中，搅拌 2 小时后将 I，II 溶液合并，室温 (20℃) 反应 5min，此时

水含量为 10.6%(w/w)，然后离心, 4000 转/分, 15min, 得无色透明胶状沉淀, 用无水乙醇洗 5 次 (每次用 8mL), 再次离心 5min, 沉淀物在红外灯下烘干, 得白色粉末。XRD 鉴定为单相立方结构 SrF_2 , 谢乐公式计算及扫描电镜观察产物平均粒径约 80nm。

实施例 8

在 I, II 两个 150mL 烧杯中分别加入 5g 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 及 30g 仲辛醇 (2-octanol), 此时 CTAB:2-octanol=1:6, 搅拌 1 小时;

取 0.002mol (0.52228g) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 6.00mL 水中, 配成 A 溶液; 取 0.005mol (0.185g) NH_4F 溶于 5.70mL 水中, 配成 B 溶液。

将 A 溶液缓慢滴入 I 烧杯中, 将 B 溶液缓慢滴入 II 烧杯中, 搅拌 2 小时后将 I, II 溶液合并, 室温 (20℃) 反应 5min, 此时水含量为 14.2%(w/w), 然后离心, 4000 转/分, 15min, 用无水乙醇洗 5 次 (每次用 8mL), 再次离心 8min, 沉淀物在红外灯下烘干, 得白色粉末。XRD 鉴定为单相立方结构 BaF_2 , 谢乐公式计算及扫描电镜观察产物平均粒径约 75nm。

实施例 9

在 I, II 两个 150mL 烧杯中分别加入 5g 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 及 30g 仲辛醇 (2-octanol), 此时 CTAB:2-octanol=1:6, 搅拌 1 小时; 称取 0.002mol (0.52228g) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 0.00004mol (0.01737g) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ba: Ce =1:0.02) 溶于 5.00mL 水中, 配成 A 溶液; 取 0.005mol (0.185g) NH_4F 溶于 4.50mL

水中，配成 B 溶液。

将 A 溶液缓慢滴入 I 烧杯中，将 B 溶液缓慢滴入 II 烧杯中，搅拌 2 小时后将 I，II 溶液合并，室温（20℃）反应 5min，此时水含量为 11.7% (w/w)，然后离心，4000 转/分，20min，用无水乙醇洗 5 次（每次用 8mL），再次离心 10min，沉淀物在红外灯下烘干，得白色粉末。XRD 鉴定为单相立方结构 BaF_2 ，谢乐公式计算及扫描电镜观察产物平均粒径约 80nm。