

文章编号: 1673-9981(2014)02-0108-04

碳酸钡纳米棒的合成与表征*

朱仁志, 张欢, 王淞, 王帅, 刘汉鼎, 裴立宅

安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002

摘要:以乙酸钡和碳酸钠为原料, 添加5%的乙二醇, 采用水热法制备了碳酸钡纳米棒. X射线衍射(XRD)分析结果表明, 该纳米棒由斜方结构的BaCO₃晶相构成; 扫描电子显微镜(SEM)结果显示, 所得的纳米棒长度小于1 μm, 直径约50~150 nm. 乙二醇的浓度、水热温度和保温时间对碳酸钡纳米棒的形成有重要的影响. 当乙二醇的添加量为5%时, 在180 °C下保温24 h, 所得的碳酸钡主要由纳米结构构成.

关键词:碳酸钡纳米棒; 生长条件; 影响; 扫描电子显微镜

中图分类号: TN305.3

文献标识码: A

碳酸钡是重要的无机非金属材料, 在结构陶瓷、陶瓷电容器、玻璃、磁性材料、微电子器件及超导领域具有广泛的应用前景^[1]. 普通碳酸钡的尺寸为微米级, 而纳米级碳酸钡由于具有磁导率高、损耗低等特点, 在高性能电容器、传感器、电子陶瓷、高性能填充剂及颜料方面具有良好的应用潜力^[2].

以氯化钡和尿素为原料, 采用均相沉淀法, 在80 °C下反应6 h可以制备出分散性良好, 直径0.4~1.2 μm、长10~35 μm的针状碳酸钡^[3]. 高远浩等人^[4]报道了以有机钛偶合胶束为模板剂, 以油酸、乙醇及双氧水为溶剂, 采用溶剂热合成法制备出了直径25~60 nm、长数十微米的单晶碳酸钡纳米线. 以氯化钡、碳酸钠为原料, 聚环氧乙烷为溶剂, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂, 在140 °C下保温12 h, 经过溶剂热过程可制备出直径20~30 nm、长约1 μm的碳酸钡纳米棒^[5]. Ma等人^[6]报道了以硝酸钡、碳酸铵为原料, 在水/乙二醇溶剂中在80 °C下保温30 min, 通过溶剂热合成法制备出了碳酸钡纳米棒. 由于这些制备方法都需要使用对环境有污染的有机溶剂, 从环境保护角度来考虑, 不采用有机溶剂, 探索简单、环保的合成方法制备碳酸钡纳米棒是目前的研究方向之一.

水热法是一种简单、环保的合成方法, 可以制备

出不同种类的纳米棒^[7-9]. 本文以乙酸钡和碳酸钠为原料, 添加适量乙二醇, 制备出了碳酸钡纳米棒. 分析了水热条件对碳酸钡纳米棒形成的影响, 并讨论了碳酸钡纳米棒的形成过程.

1 实验

所有原料在使用前没有经过纯化处理. 将一定质量的乙酸钡(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产)、碳酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产)和乙二醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产)置于60 mL蒸馏水中, 乙酸钡与碳酸钠的摩尔比为1:1, 并且混合均匀, 然后将已混合均匀的溶液放入100 mL反应釜内, 密封反应釜. 将密封的反应釜放入烘箱内, 于水热温度80~180 °C下保温0.5~24 h, 随后反应釜在空气气氛中自然冷却至室温. 在反应釜底部可以得到白色沉淀物, 采用蒸馏水将白色沉淀物清洗数次, 并用离心机离心处理, 然后放于烘箱内于60 °C在空气中干燥数小时, 最终可得到干燥的白色絮状粉末.

采用德国Bruker公司生产的AXS D8型X射线衍射仪分析产物的物相和结构. Cu靶K_α辐射, 波长0.15406 nm, 扫描范围20°~80°, 扫描速率

收稿日期: 2013-12-05

* 基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(201310360019); 安徽省大学生创新创业训练计划项目(AH201310360019); 安徽省科技厅自然科学基金资助项目(1208085QE98)

作者简介: 朱仁志(1993-), 男, 安徽合肥人, 学士.

0.05°/s. 将白色絮状粉末样品在蒸馏水内进行超声波处理约 15 min, 然后滴于约 1 cm×1 cm 清洁的铜片表面, 在空气中自然晾干. 采用日本 JEOL 公司生产的 Nova nano SEM FEI 430 型高分辨场发射扫描电子显微镜分析样品的形貌.

2 结果与讨论

图 1 为以乙酸钡和碳酸钠为原料, 添加 5% 的乙二胺, 在 180 °C 下保温 24 h 的水热条件下所得的碳酸钡纳米棒的 XRD 图谱. 通过检索可知, 碳酸钡纳米棒的衍射峰对应于斜方结构的 BaCO₃ 晶相 (JCPDS 卡, 卡号: 05-0378). 从 XRD 图谱可以看出, 产物中除了斜方结构的 BaCO₃ 晶相外, 没有发现其他不纯相, 显示所得产物为高纯斜方结构的碳酸钡纳米棒.

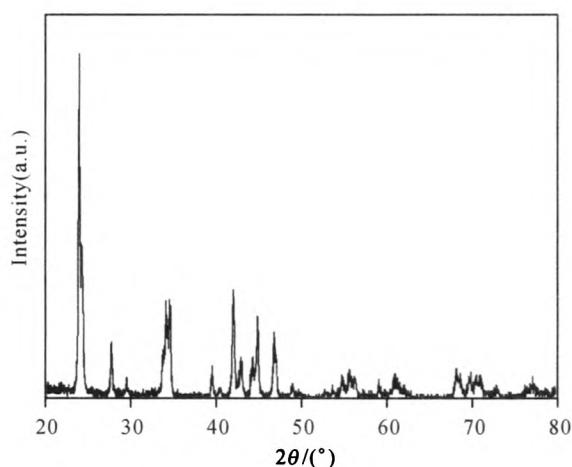


图 1 碳酸钡纳米棒的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the barium carbonate nanorods

采用扫描电子显微镜分析了碳酸钡纳米棒的典型形貌及尺寸(见图 2). 从图 2 中可以看出, 所得产物由均匀及自由分散的纳米棒构成, 纳米棒的长度小于 1 μm, 直径约 50~150 nm. 除纳米棒状结构外, 在图中没有发现其他纳米结构, 说明采用这种水热过程可以得到形状单一的碳酸钡纳米棒.

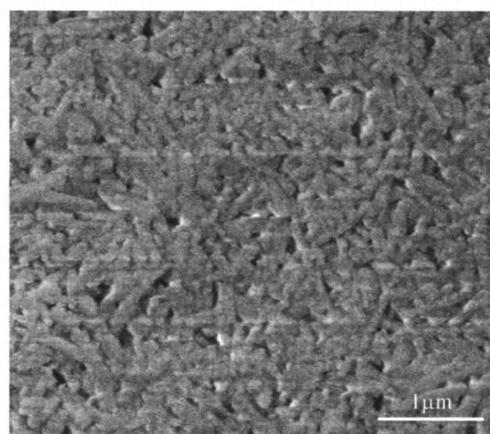


图 2 碳酸钡纳米棒的 SEM 图像

Fig. 2 SEM image of the barium carbonate nanorods

为了分析碳酸钡纳米棒的形成过程, 系统地分析了乙二胺浓度、水热温度及保温时间等水热生长条件对碳酸钡纳米棒形成的影响. 图 3 所示为添加不同浓度的乙二胺, 在 180 °C 下保温 24 h 所得的碳酸钡纳米棒的 SEM 图像. 从图 3(a) 可以看出, 未添加乙二胺时, 所得的产物为无规则的形态, 添加了 3% 的乙二胺, 产物中有大量的纳米棒状结构, 但仍有少量的无规则结构, 见图 3(b). 乙二胺作为配位剂, 与碳酸钡作用可形成配位化合物, 对碳酸钡纳米棒的形成有至关重要的作用.

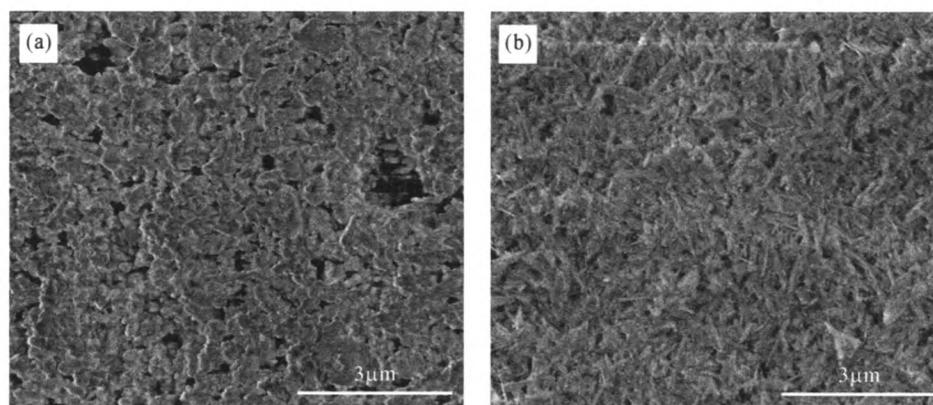


图 3 添加不同浓度的乙二胺在 180 °C 下保温 24 h 所得碳酸钡的 SEM 图像

(a) 未添加乙二胺; (b) 添加 3% 乙二胺

Fig. 3 SEM images of the barium carbonate obtained from 180 °C for 24 h using ethylenediamine with different concentrations

(a) Without ethylenediamine; (b) 3% ethylenediamine

图4为添加5%的乙二胺,在180℃下分别保温0.5,6及12h后所得的碳酸钡的SEM图像.从图4(a)可以看出,保温0.5h时,所得产物由无规则结构构成;当保温时间延长至6h时,产物中除无规

则结构外,还出现了少量的纳米棒状结构,见图4(b);当保温时间延长至12h时,所得产物主要由纳米棒构成,见图4(c).上述结果表明,延长保温时间促进了碳酸钡的形成及在长度方向上的生长.

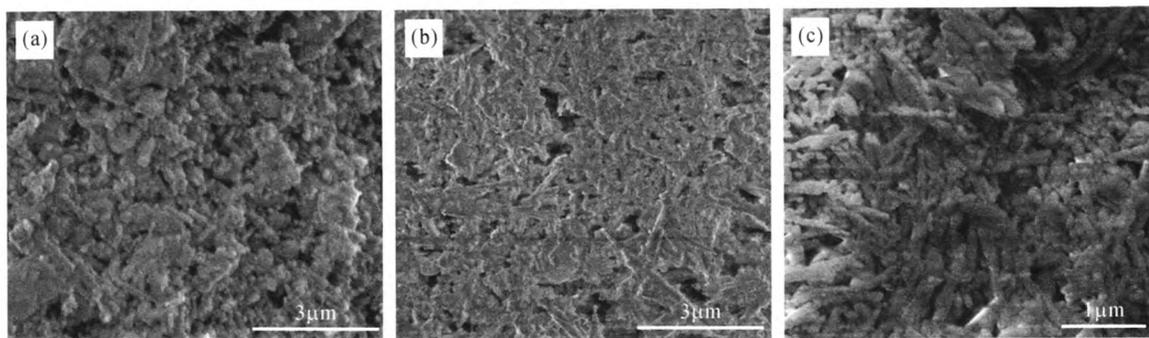


图4 添加5%的乙二胺在180℃下保温不同时间所得碳酸钡的SEM图像
(a) 0.5 h;(b) 6 h;(c) 12 h

Fig.4 SEM images of the barium carbonate obtained from 180 °C for different duration time using 5% ethylenediamine

添加5%的乙二胺,在不同水热温度下保温24h所得的碳酸钡纳米棒的SEM图像如图5所示.从图5(a)可看出,在80℃下保温24h所得产物主要由无规则结构构成,仅含有少量的碳酸钡纳米棒.当

水热温度升至120℃时,所得产物中纳米棒的数量明显增加,见图5(b),表明水热温度对碳酸钡纳米棒的形成与生长具有重要的影响.

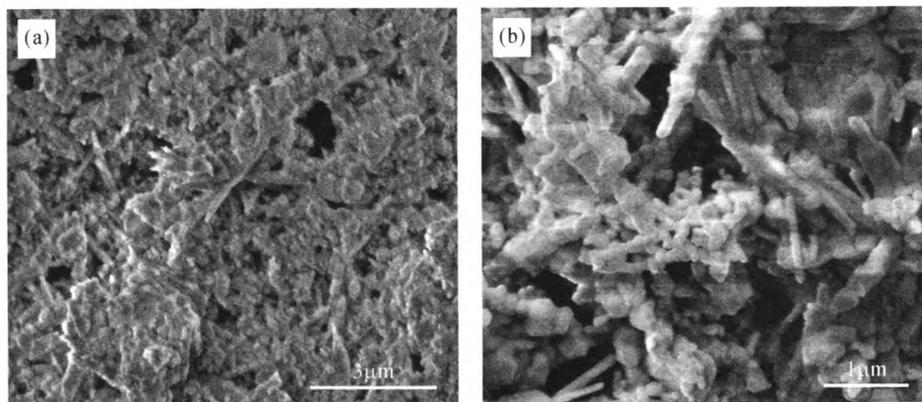


图5 添加5%的乙二胺在不同温度下保温24h后所得碳酸钡的SEM图像
(a) 80℃;(b) 120℃

Fig.5 SEM images of the barium carbonate obtained from different temperatures for 24 h using 5% ethylenediamine

由此可见,乙二胺的浓度、水热温度和反应时间对碳酸钡纳米棒的形成与生长的影响显著.在水热处理前,将乙酸钡和碳酸钠溶于水中,在水热反应的初始阶段,乙酸钡与碳酸钠反应形成了碳酸钡.随着水热温度的升高及保温时间的延长,碳酸钡在水溶液中达到过饱和状态,纳米碳酸钡颗粒自发地从饱和溶液中析出,形成了碳酸钡晶核.乙二胺作为一种典型的脂肪二胺,由于其特殊的化学结构,可与钡离子反应形成或乙二胺-钡配位化合物^[10],乙二胺对

于Ba(II)的配位是形成碳酸钡纳米棒状结构的关键因素.随着反应的持续进行,通过“Ostwald 熟化”机制引起了碳酸钡纳米棒的持续生长^[11-12],从而导致了碳酸钡纳米棒的最终形成.

3 结 论

以乙酸钡和碳酸钠为原料,添加5%的乙二胺,采用水热法制备出了碳酸钡纳米棒.所得碳酸钡纳

米棒由斜方结构的 BaCO_3 晶相构成,纳米棒的长度小于 $1\ \mu\text{m}$,直径约 $50\sim 150\ \text{nm}$ 。在未添加乙二胺、水热温度低及保温时间短时,所得产物由无规则结构构成。随着乙二胺含量的增加、水热温度的升高和保温时间的延长,产物中逐渐形成了碳酸钡纳米棒,当添加 5% 的乙二胺,在 $180\ ^\circ\text{C}$ 下保温 24 h 时,所得的碳酸钡主要由纳米结构构成。此种水热合成过程具有简单、环保及重复性好等特点,可为制备其他种类的纳米棒提供参考。

参考文献:

- [1] 于鲸,杜军,刘作华,等. 纳米碳酸钡制备方法的研究现状[J]. 广东化工,2009,36(10):76-78.
- [2] 陈龙武,王玉栋,甘礼华. 球状和低轴比棒状碳酸钡纳米微粒的制备[J]. 同济大学学报:自然科学版,2005,33(3):346-349.
- [3] 张嫦,周小菊. 针状碳酸钡的合成工艺研究[J]. 矿冶工程,2004,24(1):70-72.
- [4] 高远浩,牛和林,陈乾旺. BaCO_3 单晶纳米线的制备和表征[J]. 无机化学学报,2003,19(1):37-40.
- [5] LI L L, CHU Y, LIU Y, et al. Microemulsion-based synthesis of BaCO_3 nanobelts and nanorods[J]. Mater Lett,2006,60:2138-2142.
- [6] MA M G, ZHU Y J, ZHU J F, et al. A simple route to synthesis of BaCO_3 nanostructures in water/ethylene glycol mixed solvents [J]. Mater Lett, 2007, 61: 5133-5136.
- [7] NIAN J N, TENG H. Hydrothermal synthesis of single-crystalline anatase TiO_2 nanorods with nanotubes as the precursor[J]. J Phys Chem B,2006,110(9):4193-4198.
- [8] LIU B, ZENG H C. Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of $50\ \text{nm}$ [J]. J Am Chem Soc,2003,125(15):4430-4431.
- [9] WAN J X, CHEN X Y, WANG Z H, et al. A soft-template-assisted hydrothermal approach to single-crystal Fe_3O_4 nanorods[J]. J Cryst Growth, 2005, 276 (3-4): 571-576.
- [10] 姜姐,翟玉春,陈元涛,等. 乙二胺-水体系中合成氧化锌纳米带[J]. 过程工程学报,2006,6(5):841-844.
- [11] BURLAKOV V M. Ostwald ripening in rarefied systems[J]. Phys Rev Lett,2006,97:155703.
- [12] MA H, YANG X J, TAO Z L, et al. Controlled synthesis and characterization of porous FeVO_4 nanorods and nanoparticles [J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13 (3): 897-901.

Synthesis and characterization of barium carbonate nanorods

ZHU Renzhi, ZHANG Huan, WANG Song, WANG Shuai, LIU Handing, PEI Lizhai
School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China

Abstract: Barium carbonate nanorods have been synthesized by hydrothermal method with 5wt. % ethylenediamine using barium acetate and sodium carbonate as the raw materials. X-ray diffraction (XRD) analysis shows that the nanorods are composed of orthorhombic BaCO_3 . Scanning electron microscopy (SEM) observation shows that the length and diameter of the nanorods are $1\ \mu\text{m}$ and $50\text{-}150\ \text{nm}$, respectively. Ethylenediamine concentration, hydrothermal temperature and reaction time play important roles on the formation and growth of the barium carbonate nanorods. The barium carbonate products consist of nanostructures when the experiment was performed from $180\ ^\circ\text{C}$ for 24 h using 5% ethylenediamine.

Key words: barium carbonate nanorods; growth conditions; effect; scanning electron microscopy