

掺希土离子 Eu^{3+} 的 BaTiO_3 超细微粉的制备及物性表征

张军安 李次然*

(山东大学化学院, 济南 250100)

钕离子
掺杂

关键词: 硬脂酸盐法
分类号: O751

钛酸钡超细微粉

纳米晶体

近年来人们对材料及由材料制备的元件提出了高可靠性、多功能等要求。为了达到这种要求, 人们从多种途径进行了探索, 其中, 对现有材料进行掺杂就是很有效的方法之一^[1,2]。本文报道对 BaTiO_3 超细微粉进行 Eu^{3+} 的有效掺杂并对其进行了物性表征。

1 实验部分

1.1 硬脂酸钡的制备

取 0.125 mol 的硬脂酸, 0.125 mol 的 NaOH 及 0.062 mol 的 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将 NaOH 和 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 200 mL 蒸馏水中, 均加热至 70-80℃, 再将硬脂酸加热至 70℃ 熔化后, 缓慢倒入 NaOH 溶液中, 即产生大量白色蜡状沉淀, 升温至沸腾, 不断搅拌至生成的硬脂酸钠在热水中完全溶解, 再缓慢加入 BaCl_2 的水溶液, 逐渐生成白色絮状沉淀, 在 130℃ 下烘干, 便制得粉状的硬脂酸钡^[3]。

1.2 硬脂酸钕的制备

称取 0.0035 mol 的 Eu_2O_3 溶于 HCl 中使之生成 EuCl_3 , 加入少量蒸馏水使之成为澄清液移至容量瓶中, 使含 EuCl_3 为 0.007 mol, 再称取 0.021 mol 的硬脂酸, 0.021 mol 的 NaOH 按 1.1 的步骤制得硬脂酸钕, 用 P_2O_5 脱水干燥。

1.3 掺入 Eu^{3+} 的 BaTiO_3 超细微粉

称取硬脂酸 30.50 g, 钛酸四正丁酯 2.92 g, 将硬脂酸熔化后再加入硬脂酸钕, 逐滴加入钛酸四正丁酯充分搅拌, 静止冷却后得淡黄色凝胶。将凝胶在 N_2 气氛中 650℃ 下焙烧 2 小时, 即制得淡黄色掺入 Eu^{3+} 的 BaTiO_3 超细微粉。用日本日立-850 型荧光分光光度计, 日本理学 D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪, 日本 JEM-100CX II 型透射电镜, 美国 Nicolet 的 SDX 型红外光谱仪, 美国 PE 公司的 DTA 分别测定了样品的组成, 颗粒大小, 热分解情况等。

收稿日期: 1997-02-25。 收修改稿日期: 1998-05-25。

* 通讯联系人。

第一作者: 张军安, 男, 26 岁, 硕士, 研究方向: 纳米材料的制备。现在山东省淄博市经委工作

2 结果和讨论

掺入 BaTiO_3 中 Eu^{3+} 的量用 X 光荧光分析溶液共发光法^[1]测得 Eu^{3+} 的掺入量 1% 与实际掺入量吻合。说明所有的 Eu^{3+} 都掺入到 BaTiO_3 中去了。图(1a)为纯 BaTiO_3 超细微粉的 XRD 图,图(1b)为掺入 Eu^{3+} 的 BaTiO_3 超细微粉的 XRD 图。

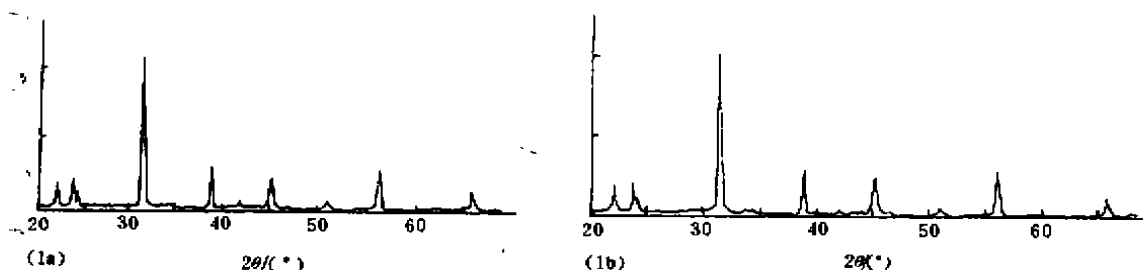


图 1 (a) BaTiO_3 和 (b) Eu^{3+} : BaTiO_3 超细微粉的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of (a) BaTiO_3 and (b) Eu^{3+} : BaTiO_3 ultra-fine powders

图(1a)和(1b)中的各主峰的 d 值和 ASTM 衍射卡的四方相 BaTiO_3 的八条最强峰的 d 值完全吻合,只不过图(1b)中的八条特征峰强度稍有降低,同时还增加了一些子峰,这表明 BaTiO_3 中的 Ba^{2+} 可能被稀土离子取代了。

图(2)为凝胶的 TG 及 DTA 曲线,由图可见由凝胶烧成掺入 Eu^{3+} 的 BaTiO_3 超细微粉失重大致分两个阶段,在 180°C – 360°C 之间有显著的失重,并且由 DTA 曲线可见在 280°C 附近有一大的吸收峰,这是由有机物燃烧分解而造成的。如硬脂酸分解为 CO_2 和水蒸气,硬脂酸钡分解为 BaCO_3 ,钛酸四正丁酯分解为 TiO_2 等所致。在 390 – 500°C 还有一个小的失重过程,这可能由于 BaCO_3 , TiO_2 等进一步反应生成 BaTiO_3 ,放出 CO_2 所致。

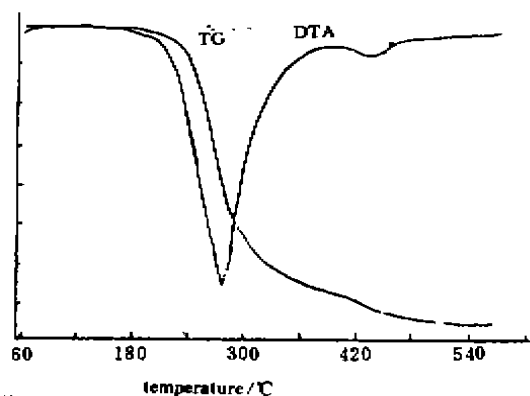


图 2 BaTiO_3 凝胶的 TG 和 DTA 曲线

Fig. 2 TG and DTA curves of BaTiO_3 gel

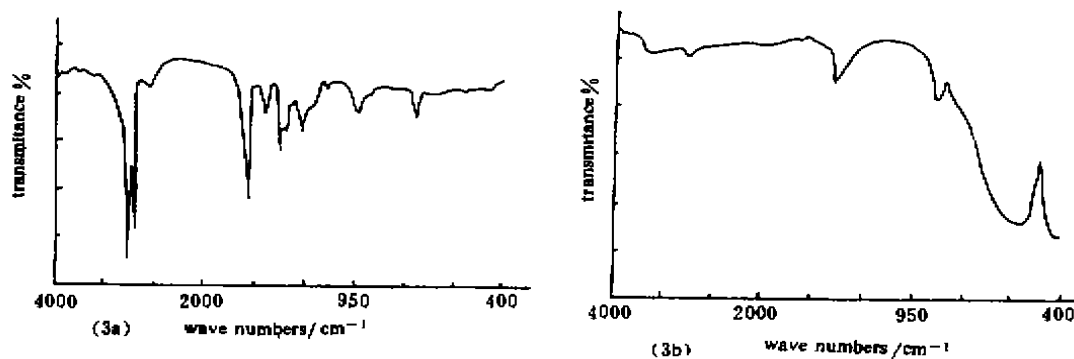


图 3 BaTiO_3 凝胶(a)和 BaTiO_3 超细微粉(b)的 IR 谱图

Fig. 3 IR spectra of (a) BaTiO_3 gel and (b) BaTiO_3 ultra-fine powders

图(3a)和图(3b)分别为凝胶和 BaTiO_3 超细微粉的红外光谱图,在图(3a)中, 1500 cm^{-1} 处和 1400 cm^{-1} 处为硬脂酸盐中羰基反对称和对称吸收峰。在图(3b)中以上有机峰基本消失。在 120 cm^{-1} 处的 BaTiO_3 的特征吸收峰已很强。

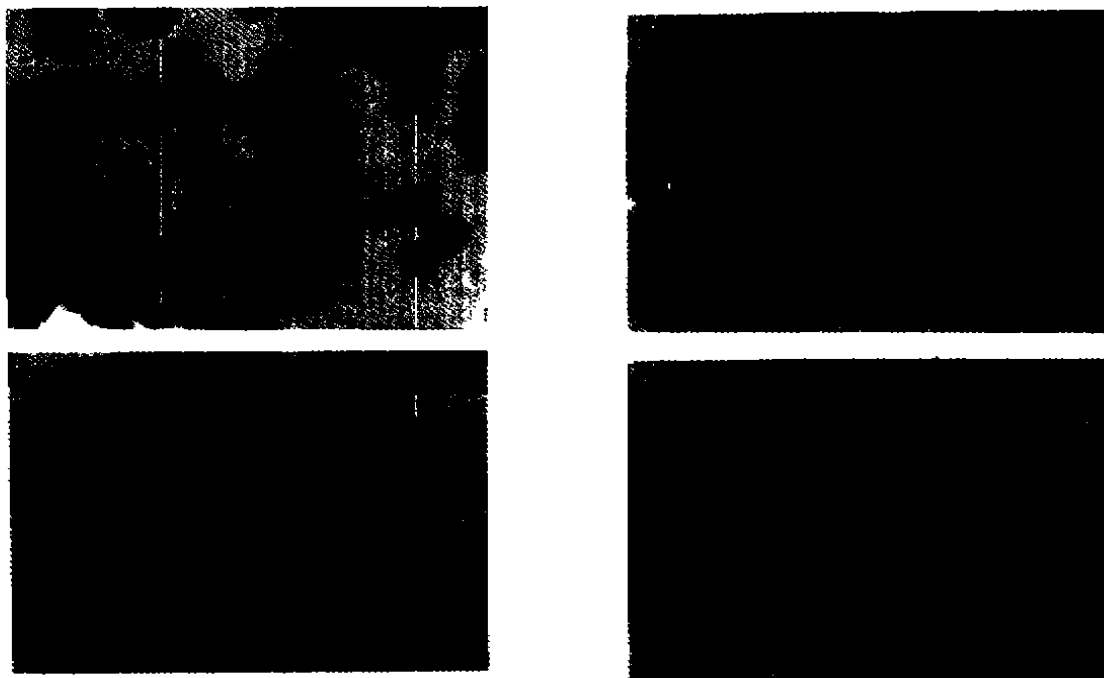


图4 BaTiO_3 (a)和 $\text{Eu}^{3+}:\text{BaTiO}_3$ (b)超细微粉的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photograph of (a) BaTiO_3 and (b) $\text{Eu}^{3+}:\text{BaTiO}_3$ ultra-fine powders

图(4a)和图(4b)分别为纯 BaTiO_3 和掺入 Eu^{3+} 的 BaTiO_3 超细微粉的 TEM 照片。图(4a)中的 BaTiO_3 呈四方形,平均粒度为 50 nm 左右。图(4b)中掺入 Eu^{3+} 的 BaTiO_3 超细微粉仍呈四方形,平均粒度变大,约为 70 nm 左右。并且由图(4b)的 1,2,3 可见,掺入的 Eu^{3+} 浓度越大,粒径越大,焙烧的温度越高,粒径也越大。

参 考 文 献

- [1] YAN Dong-Sheng(严东生) *Wuji Cailiao Xuebao (J. Inorg. Materials)*, 1995, 10(1), 1.
- [2] JIN Chun-Min(靳春民) et al *Kezue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, 1995, 40(1b), 1452.
- [3] WANG Xiao-Hui(王晓慧) et al *Gaofeng Xuebao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, 1994, 15(2), 159.
- [4] YANG Jing-He(杨景和) et al *Hendang Fenxi (Trace Analysis)*, 1987, 3(3-4), 120.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ULTRA-FINE POWDER OF RARE-EARTH Eu^{3+} DOPED BaTiO_3

ZHANG Jun-An LI Ci-Ran

(Chemistry Department of Shandong University, Jinan 250100)

Ultra-fine powder of barium titanate doped with rare-earth Eu^{3+} was prepared by stearate sol-gel method. The physical properties of the ultra-fine powders were characterized by XRD, IR, TG, DTA and TEM.

Keywords: stearate method barium titanate ultra-fine powders nano-crystal