



反胶束微乳液法合成纳米 SrTiO_3 研究

李月峰 赖琼钰*

(四川大学化学学院, 成都 610064)

关键词: SrTiO_3 ; 反胶束微乳液法; 表面活性剂; 合成; 纳米晶

中图分类号: O614.23+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0915-04

Study on Synthesis of Nano-crystalline SrTiO_3 by Inverse Micell Microemulsion Method

LI Yue-Feng LAI Qiong-Yu*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: The precursors of SrTiO_3 were prepared by inverse micell microemulsion method. SrTiO_3 nano-powders were synthesized by calcining the precursors at 800 °C in air for 4 hours and were characterized by XRD, IR, TG, SEM. The results show that the spherical SrTiO_3 nano-particles have narrow distribution with an average size of 40 nm. The surfactants played an important role in controlling shape and size of nano-particles, and combined surfactants were more effective than single surfactant.

Key words: SrTiO_3 ; inverse micell microemulsion method; surfactant; synthesis; nano-crystalline

0 引 言

钛酸锶是一种优良的电子陶瓷材料, 通过还原或掺杂后, 可用作晶界层电容器材料、气敏材料、电压敏材料、光催化电极材料、高温超导载体等, 用途非常广泛。随着人们对钛酸锶基陶瓷的研究越来越关注, 作为钛酸锶基陶瓷的主体, 钛酸锶粉末的合成也日益受到重视, 制备高纯超细钛酸锶粉末的合成方法也更具吸引力。钛酸锶粉末的制备方法主要有: 高温固相烧结法、水热法、化学共沉淀法、溶胶-凝胶法^[1-4]等。固相法反应温度高(一般在 1 000 °C 以上), 反应不完全, 制备的粉体粒度大, 分布宽, 不均匀; 水热法对实验设备要求高; 化学共沉淀法和溶胶-凝胶法所得产品虽然均一性较好, 但团聚较严重。

近年来, 采用反胶束微乳液法合成其他材料的报道很多^[5,6], 但合成 SrTiO_3 材料尚未见报道。反胶束

微乳液体系由于其自组装特性, 形成油包水的微小水核, 可用作纳米反应器, 控制产物的粒度在纳米范围内(10~100 nm)。由于反应在纳米反应器内进行, 反应物处于高分散状态下, 防止了局部过饱和, 因此所得微粒通常非常细小且是单分散的。又由于产物表面包覆了一层表面活性剂, 所以不易团聚。本文采用反胶束微乳液法, 通过两种表面活性剂的复配, 制备了 SrTiO_3 纳米球, 粒度 40 nm 左右, 分布窄, 形貌规整, 分散性好。

1 实验部分

1.1 试 剂

TiCl_4 (A.R.)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (A.R.)、十六烷基三甲基溴化胺(简称 CTAB, A.R.)、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、正辛烷(A.R.)、正丁醇(A.R.)、PEG4000、二次去离子水。

收稿日期: 2004-10-25。收修改稿日期: 2005-01-12。

四川省基础应用研究基金资助项目(No.川教科 9902)。

*通讯联系人。E-mail: laiqy5@hotmail.com

第一作者: 李月峰, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机非金属材料。

1.2 微乳液的制备

微乳液 A: 4.5 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TiCl_4 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 混合液; 25 mL 正辛烷; 10 mL 正丁醇; 8 g CTAB; 3.5 mL 5% PEG4000 溶液。

微乳液 B: 4.5 mL $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液; 25 mL 正辛烷; 10 mL 正丁醇; 8 g CTAB, 3.5 mL 5% PEG4000 溶液。

1.3 纳米 SrTiO_3 的制备

将微乳液 A 逐滴加入微乳液 B 中, 快速搅拌下反应, 再于 60°C 陈化数小时。沉淀于 5000 rpm 的离心机中离心分离, 洗涤, 真空干燥箱中 60°C 干燥 24 h, 分别于 400°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C 下烧结 4 h。

1.4 样品表征

样品晶体结构采用日本理学电机公司 D/MAX-rA 型旋转阳极 X 光衍射仪测定 (管压: 40 kV, 管流: 100 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 扫描范围: $10^\circ \sim 70^\circ$, $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$); 粒度和形貌由日本电子 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜观察 (5% PEG4000 溶液作为分散剂, 超声分散); 热分析采用日本 SEIKO 公司 EXSTAR6000 型差热分析仪 (扫描范围: $25 \sim 900^\circ\text{C}$, 空气气氛, 进气量: $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率: $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$); 采用 Nicolet 公司 170SX 型傅立叶变换红外光谱仪进行红外测试 (测试范围: $350 \sim 3900 \text{ cm}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

由图 1 可以看出, 400°C 烧结 4 h 的样品中出现 SrCO_3 和 TiO_2 的衍射峰, 但未出现 SrTiO_3 衍射峰

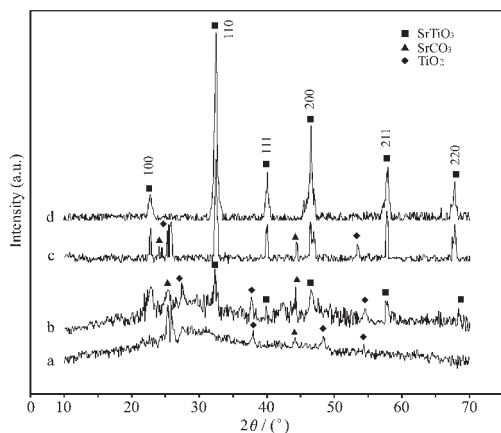


图 1 不同温度下焙烧 4 h 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns for samples calcined at different temperatures for 4 h
(a. 400°C ; b. 600°C ; c. 700°C ; d. 800°C)

(图 1a)。随着烧结温度升高到 600°C , 出现 SrTiO_3 特征衍射峰, 但也有 SrCO_3 和 TiO_2 衍射峰 (图 1b), 700°C 时 SrTiO_3 衍射峰增强许多, 只有很少的杂相峰 (图 1c), 800°C 烧结 4 h, 其衍射峰与 JCPDS 卡片 (5-0634) 完全吻合 (图 1d), 说明前驱体在 800°C 烧结 4 h 已得到 SrTiO_3 单一物相, 比固相法合成温度低很多。其衍射峰宽化, 强度较弱, 利用谢乐公式 $d = K\lambda / \beta \cos \theta$ ($K = 0.89$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, β 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角) 计算其平均粒径为 29 nm 左右 (未扣除仪器宽化因素)。根据 X 射线多晶粉末衍射理论, 峰的宽化是因为产物粒径变小所致。

2.2 IR 分析

图 2 为不同烧结温度下微乳液法样品 (图 2a, b, c) 和固相法样品 (图 2d) 的红外光谱对照图。由图 2a 可以看出, 3420 cm^{-1} 附近是前驱物中水的伸缩振动峰; 1680 cm^{-1} 、 1420 cm^{-1} 、 1300 cm^{-1} 、 806 cm^{-1} 附近对应于 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 及其与金属离子络合的吸收峰^[7]; 530 cm^{-1} 可能是 Ti-O 键吸收峰。图 2b 中 3420 cm^{-1} 处水峰明显减弱, $1375 \sim 1509 \text{ cm}^{-1}$ 的双峰、 1070 cm^{-1} 和 850 cm^{-1} 附近的吸收峰是碳酸盐的吸收峰^[7], 说明 400°C 烧结后, 结晶水已逐步脱除, 草酸盐已基本分解成碳酸盐, $400 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 之间宽化的峰可能是金属离子与氧键合的吸收峰。由图 c 可看出在 800°C 烧结后, 水峰已几乎看不到, 而 Ti-O 八面体吸收峰强度明显增强。与图 2d 固相法比较, TiO_6 八面体伸缩振动 (600 cm^{-1}) 和弯曲振动 (400 cm^{-1}) 相对应的频

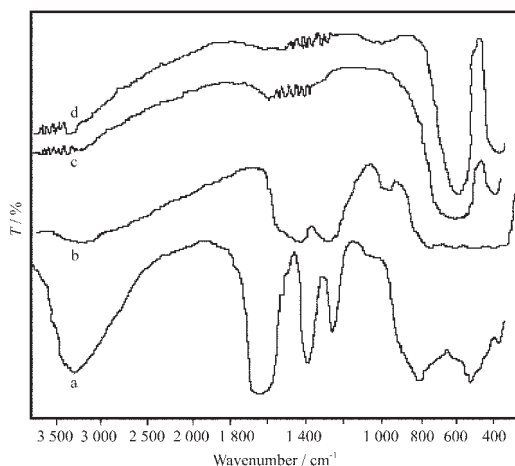


图 2 样品红外光谱图

Fig.2 IR spectra of samples

a. precursors heated at 60°C ;
b. calcined at 400°C for 4 h;
c. calcined at 800°C for 4 h;
d. solid phase method at 1050°C

率范围内,吸收峰强度减弱,因为当粒径减小时,材料表面及界面原子所占比例增大,缺陷浓度增加,原子配位数不足,失配键增多,从而使得纳米晶粒的体内产生较大应力,晶格发生畸变,对红外吸收减弱^[8]。

2.3 TG 分析

图3是前驱物在25~900℃之间的热重曲线。由图中可以看出,前驱物经历了3个失重阶段。根据相关 K_{sp} ^[9]计算,当 $pH \leq 1.0$ 时,前驱物主要是草酸盐沉淀物,而不是氢氧化物沉淀,结合IR分析推测其前驱物为 $SrTiO(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ 。在280℃以下,约有13.76%的失重(样品已于60℃下烘干),这可能是由前驱物中的少量有机物和结晶水或表面吸附水的损失造成。温度升至280~580℃之间,约有32.3%的失重,主要为前驱物分解吸氧除碳过程,同时伴随有少部分的剩余有机物的损失,其主要反应可表示如下:



在580~640℃之间为 $SrTiO_3$ 合成反应阶段,失重为10.19%。其反应为:



各反应阶段的理论失重和实验失重结果对比如下:反应(1)理论失重和实际失重分别是29.02%和32.30%;反应(2)分别是12.77%和10.19%,实验失重与理论失重基本吻合。结合XRD和IR结果,可认为前驱物烧结合成的过程是按照上述反应进行。

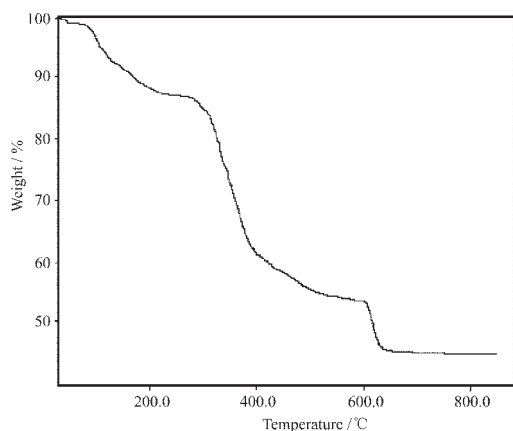


图3 前驱体的TG曲线

Fig.3 TG curve of the precursor sample

2.4 SEM 分析

图4是使用单一表面活性剂(CTAB)的前驱物经800℃烧结4h后所得产物经超声分散后放大2万倍的SEM照片,由图上可以看出,产品均一性较好,只有极少数大粒子,粒子粒度在50~80nm之间,但

形状不是很规则,而且团聚较严重。图5是使用复合表面活性剂(CTAB+PEG4000)的前驱体800℃烧结4h所得产物经超声分散后放大5万倍的SEM照片。可以看出,样品比较均一,粒度在40nm左右,呈球形,分散性比较好。

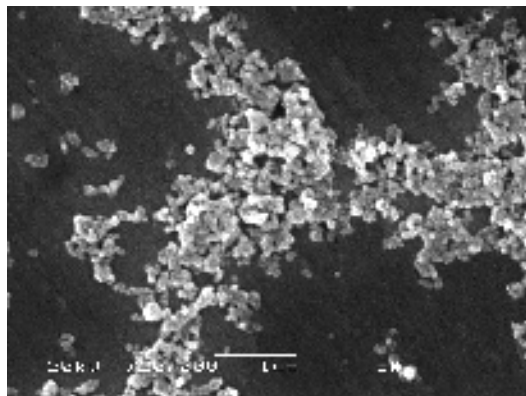


图4 样品的SEM图(CTAB)

Fig.4 SEM image for sample CTAB

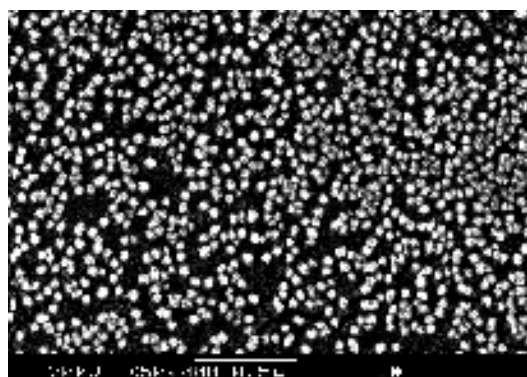


图5 样品的SEM图(CTAB+PEG4000)

Fig.5 SEM image for sample (CTAB + PEG4000)

2.5 表面活性剂的影响

由图4和图5可以看出使用复合表面活性剂比使用单一表面活性剂效果要好;形貌更规整,粒度更均匀,分散性更好。这可能与PEG4000在微乳液的形成、前驱物沉淀的生成和洗涤这3个阶段的作用有关:第一阶段,仅使用CTAB,未添加PEG4000的微乳液配成后,虽然整体是相对稳定的,但某些局部可能因为外界物理因素如温度的变化而引起水核的聚并^[10],即当微乳液内部两个球形水核在一个沉积层内相邻接触时,或由于布朗运动碰撞时,界面上的液膜会变薄或受到扰动,而导致接触部分的液膜遭到破坏,致使球形水核变形或使两个水核形成一个较大的水核,如图6a所示。水核聚并是导致前驱物不能保持均匀大小和规则球形的原因。使用CTAB

并添加了 PEG4000 的微乳液中,PEG4000 这种高聚物具有很强的进入油水界面的能力,而且其在界面的吸附不像低分子量表面活性剂那样易受物理因素的影响。在微乳液油水界面间,低分子量的阳离子表面活性剂 CTAB 形成的类胶团和 PEG4000 发生相互作用,CTAB 亲水基团通过离子-偶极作用结合到 PEG4000 链的极性基上,形成聚合物-表面活性剂的复合物。这些高分子链上的 CTAB 带电类胶团相互排斥,高分子链会伸展开来^[11],而且这种复合表面活性剂膜可以增强 Gibbs-Marangoni 效应,增加 Gibbs 弹性或界面粘度,因此可以相对有效地减少聚并^[10],提高反胶束微乳液的稳定性,从而保证了形成前驱物的纳米反应器球形水核的均一性和稳定性,达到控制最终产物纳米粒度和球形形貌的目的。整个制备前驱物的反应过程如图 6b 所示。第二阶段,前驱物沉淀生成后,表面活性剂复合物在沉淀颗粒表面吸附,由于复合物浓度较大,其在沉淀粒子表面会因疏水效应而形成二维缔合物,也可因同样的效应使体相溶液中的表面活性剂复合物参与二维缔合物的形成,导致吸附量急剧增加。由于许多的高分子表面活性剂复合物分子将沉淀粒子包围分散,增大了空间位阻,起到很好的立体保护作用,其对粒子表面覆盖和包封效果比单一使用低分子量 CTAB 强,更能防止粒子间的聚集^[11]。第三阶段,由于 PEG4000 复合物在粒子表面的吸附作用比仅使用低分子量表面活性剂 CTAB 有所加强,因此在洗涤过程中复合物仍会有保留而不被洗去,可以减弱-OH 与产物粒子表面的键合作用,减小产生团聚的毛细管力,同时非桥-OH 也有所减少,从而有效地减少了干燥和烧结

阶段的团聚^[12],得到分散性良好的产物。

3 结 论

采用反胶束微乳液法制备前驱物,经 800 °C 空气中烧结 4 h 可得到 SrTiO₃ 单相,比固相法烧结温度低很多,省时节能。产物形貌为球形,粒度分布窄,平均粒度为 40 nm。表面活性剂对控制产物的形貌和粒度有很大影响,复合表面活性剂 (CTAB+PEG4000) 比单一表面活性剂 (CTAB) 更有效。

参考文献:

- [1] CAO Quan-Xi(曹全喜), ZHOU Xiao-Hua(周小华), CAI Shi-Dong(蔡式东), et al. *Gongneng Cailiao(Journal of Functional Materials)*, **1995**,**26**(5):439~441
- [2] Yan Zhuang, Yan Zheng. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1989**,**72**(8):1444~1446
- [3] Wang Fan, Lauri Niinistö. *Materials Research Bulletin*, **1994**,**29**(4):451~458
- [4] Gerhard Pfaff. *J. Mater. Chem.*, **1993**,**3**(7):721~724
- [5] Chen Dong-Hwang, Chen Yuh-Yuh. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2001**,**236**(1):41~46
- [6] Pillai V, Shah D O. *Journal of Magnetism and Materials*, **1996**,**163**(2):243~248
- [7] Nakmoto K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Beijing: Chemical Industry Press, **1991**. 272~282
- [8] Ruan Sheng-Ping(阮圣平), Wu Feng-Qing(吴凤清), WANG Yong-Wei(王永为), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys. Chim. Sin)*, **2003**,**19**(3):275~277
- [9] CAO Xi-Zhang(曹锡章), SONG Tian-You(宋天佑), WANG Xing-Qiao(王杏乔). *Inorganic Chemistry(无机化学)*. Beijing: Higher Education Press, **1994**.494~512
- [10] LIANG Wen-Ping(梁文平), YIN Fu-Shan(殷福珊). *Application of Surfactant in Dispersion System*(表面活性剂在分散体系中的应用). Beijing: China Light Industry Press, **2003**.12~18
- [11] XIAO Jin-Xin(肖进新), ZHAO Zhen-Guo(赵振国). *Applied Theories of Surfactant*(表面活性剂应用原理). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.444~457
- [12] XU Ming-Xia(徐明霞), FANG Dong-Pu(方洞浦), GUO Rui-Song(郭瑞松), et al. *Journal of Tianjing University*, **1994**,**27**(2):172~178

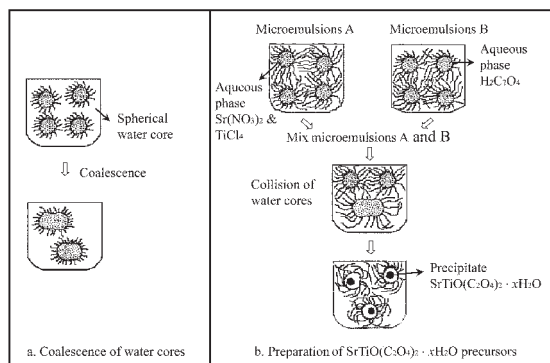


图 6 水核聚并和前驱物的制备示意图

Fig.6 Scheme for coalescence of water cores and preparation of precursors