

水/油型微乳液中球形及棒状钛酸锶钡纳米粒子的控制合成

朱启安^{*,1} 孙旭峰¹ 陈万平¹ 胡耐根² 张琪¹

(¹湘潭大学化学学院,湘潭 411105)

(²新余高等专科学校数理系,新余 338031)

关键词: 水/油微乳液; 钛酸锶钡; 纳米棒

中图分类号: O614.41[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0558-05

Control Synthesis of Spherical and Rod-like Barium Strontium Titanate Nanoparticles in W/O Microemulsion

ZHU Qi-An^{*,1} SUN Xu-Feng¹ CHEN Wan-Ping¹ HU Nai-Geng² ZHANG Qi¹

(¹College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105)

(²Department of Mathematics and Physics, Xinyu College, Xinyu, Jiangxi 338031)

Abstract: Barium strontium titanate nanoparticles with spherical and rod-like morphologies were synthesized in water/Triton X-100/*n*-hexanol/cyclohexane quaternary reverse microemulsion solution. The influences of the molar ratio of water to surfactant (ω_0) and the concentration of reactants on the morphology and size of barium strontium titanate nanoparticles were studied. The structure, compositions and morphology of the prepared products were characterized by XRD, SAED, ICP, EDS and TEM. The results show that the obtained $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ spherical nanoparticles with diameters of 20~100 nm and the $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ nanorods with diameters of 70~120 nm and lengths up to 600~800 nm are a single crystal, with a cubic phase. The molar ratio for barium, strontium and titanate in products is about 0.7:0.3:1.

Key words: W/O microemulsion; barium strontium titanate; nanorods

钛酸钡是一种非常重要的电子陶瓷材料,具有优异的介电、压电性能。它被广泛应用于制作体积小、容量大的微型电容器、多层基片、各种传感器、半导体材料、敏感元件和电子计算机的记忆元件等。但是,由于晶体结构的原因,使得 BaTiO_3 的居里点偏高,即在 120 °C 的居里点才有最大的介电常数值(约 10^4),而室温下的介电常数仅为居里点的 1/6 (约为 1800),从而大大影响了它的使用性能。根据理论推测,若 BaTiO_3 中半径较大的 Ba^{2+} 部分被半径较小的

Sr^{2+} 取代,则可使 BaTiO_3 的居里点前移并展宽。另外, Sr^{2+} 对 Ba^{2+} 的取代还可提高介电常数、降低介电损耗、提高热释电系数等^[1-5]。因此,长期以来,人们对钛酸锶钡纳米颗粒和纳米薄膜的制备进行了大量的研究^[6,7],但对钛酸锶钡纳米棒的制备研究较少^[8,9],且未见用反相微乳法制备钛酸锶钡纳米棒的文献报道。

随着现代科学技术的发展,人们注意到纳米材料的性质取决于纳米粒子的形貌和尺寸,然而如何

收稿日期:2006-11-23。收修改稿日期:2006-01-16。

国家自然科学基金资助项目(No.50472080),湖南省教育厅科学研究资助项目(No.06C829)。

*通讯联系人。E-mail: zqa7887550@126.com

第一作者:朱启安,男,43岁,硕士,副教授;研究方向:纳米材料的制备及应用。

调控它们的形貌和尺寸仍然是科学工作者面临的难题。因此,对纳米材料尺寸和形貌的可控制备成为材料科学研究的热点和前沿^[10]。由于反相微乳液的微反应器限制了纳米粒子成核、生长和聚结等过程,能够对纳米粒子的尺寸和形貌进行精确的控制,因此,反相微乳法用于预定形貌、尺寸纳米材料的控制合成被认为是一种很有前景的制备方法^[11,12]。本文以氢氧化钡、氢氧化锶、钛酸丁酯为反应物,采用水溶液/Triton X-100/正己醇/环己烷反相微乳液体系,合成了 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 单晶纳米棒或球形纳米粒子(其他组成的钛酸锶钡可通过改变反应物中钡锶的物质的量之比来制备),该方法未见文献报道。研究了水与表面活性剂的物质的量之比(ω_0)、反应物浓度等因素对产品尺寸和形貌的影响,用 TEM, SAED, EDS, XRD, ICP 对产品进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 广东台山化工厂)、钛酸丁酯(分析纯, 中国医药集团上海化学试剂有限公司)、正己醇(分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心)、环己烷(分析纯, 上海三浦化工仪器有限公司)、无水乙醇(分析纯, 湖南宁乡花明楼试剂厂)、辛基酚聚氧乙烯(9)醚(Triton X-100)(化学纯, 北京化学试剂公司)、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (化学纯, 上海新宝精细化工有限公司)、二次蒸馏水(自制)。

主要仪器: 日本日立 H-800 型透射电子显微镜; 美国 TJA 公司 TJA IRIS AP 型 ICP-AES 测试仪; 日本理学 D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$; 湖南湘仪 JB-3 型定时恒温磁力搅拌器; 日本电子 JSM-6360LV 型扫描电镜, 加速电

压为 20 kV; 美国伊达克斯 GENESIS 60S 能谱仪(与 SEM 配合使用)。

1.2 反相微乳液的配制

反相微乳液 A: 将 2 mL Triton X-100、30 mL 环己烷、1 mL $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 总浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合水溶液(其中 Ba^{2+} 与 Sr^{2+} 的物质的量之比为 0.7:0.3)、1 mL 正己醇依次加入 100 mL 圆底烧瓶中, 剧烈搅拌 15 min, 得澄清透明的反相微乳液, 其 P 值(助表面活性剂正己醇与表面活性剂 Triton X-100 的物质的量之比)为 1.78, ω_0 值为 10。保持 P 值不变, 在相同的操作条件下, 配制出 ω_0 值为 5、8 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 总浓度为 0.15 、 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的澄清透明的反相微乳液。

溶液 B: 钛酸丁酯溶于环己烷配成与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 的总浓度相同浓度的溶液。

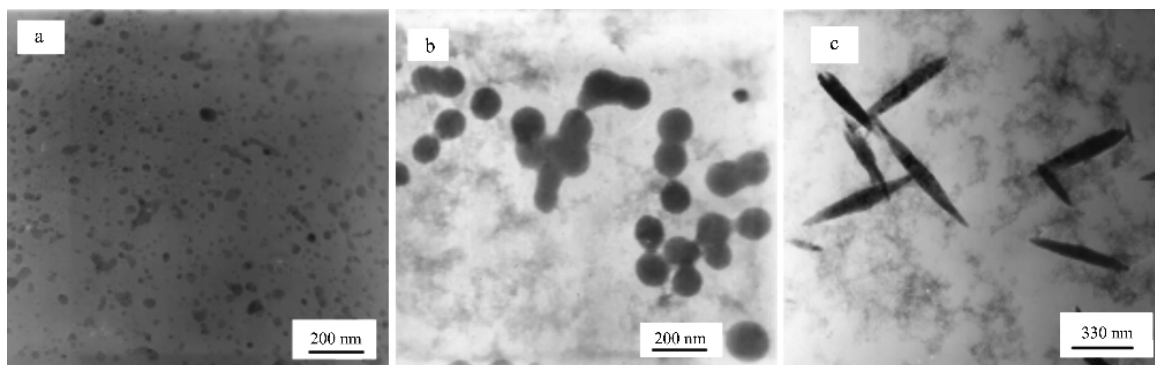
1.3 钛酸锶钡纳米棒的制备

将 1 mL 溶液 B 逐滴加入到上述反相微乳液 A 中(使钡、锶与钛的物质的量之比为 0.7:0.3:1), 同时轻微磁力搅拌, 室温(25°C)下恒温反应 1 h, 体系变成白色浑浊, 再于室温下陈化 24 h, 得白色沉淀。离心分离后, 沉淀用无水乙醇超声洗涤并离心数次除去表面活性剂和其它有机溶剂后, 得产品。将产品干燥、称量, 计算出反应物的转化率。

2 结果与讨论

2.1 ω_0 值的影响

图 1 为钡锶的总浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (保持钡、锶的物质的量之比为 0.7:0.3), 其它条件不变, 改变 ω_0 值所制得产品的 TEM 照片。从图 1 可以看出, 随 ω_0 值的变化, 产品的形貌和尺寸会发生明显的变化: 当 $\omega_0=5$ 、8 时, 得到的为球形纳米颗粒, 其粒径



(a) $\omega_0=5$, (b) $\omega_0=8$, (c) $\omega_0=10$; $c(\text{Ba}^{2+}) + c(\text{Sr}^{2+}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n(\text{Ba}^{2+})/n(\text{Sr}^{2+}) = 0.7/0.3$; aged for 24 h

图 1 不同 ω_0 值制备样品的 TEM 照片

Fig.1 TEM images of samples prepared with different ω_0 values

分别约为 20 nm (图 1a)、100 nm (图 1b); 而当 $\omega_0=10$ 时, 得到的产品为棒状, 长约 600 nm (图 1c)、直径约为 70 nm。这是因为微乳液体系中所合成纳米材料的大小和形貌与水核的直径密切相关, 而水核的直径则由 $\omega_0=n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{表面活性剂})$ 决定, 由于纳米粒子的生成是在水核软模板中进行的, 因此水核的大小直接决定了纳米粒子的形貌和尺寸, 同时, ω_0 的变化也会影响微乳液体系中水核界面膜的强度, 从而会影响反应物碰撞、聚结及晶化的过程, 因而也可能使产物的尺寸和形貌发生变化^[13]。当 $\omega_0=5$ 时, 水核较小, 在水核界面上定向排列了较多的表面活性剂分子, 界面强度较大, 水相液滴以球形反

胶团的形态存在, 得到尺寸较小的球形纳米颗粒 (直径约为 20 nm); 随着 ω_0 值的增大, 水核体积增大, 水核中所容纳的反应物量增加, 得到的球形纳米颗粒直径增加, 当 $\omega_0=8$ 时, 直径达 100 nm^[10]; 当 ω_0 值进一步增大时, 水核体积也进一步增大, 表面活性剂的用量相对不足, 以球形反胶团形态存在的水核的界面膜强度随之下落, 水核容易变形, 由规则的球形向棒状转变 (棒状反胶团)^[14,15], 因此, 当 $\omega_0=10$ 时, 得到的产品为棒状。其生长机理的示意图如图 2 所示。另外, 从图 1 还可以看出, 纳米粒子分散性良好, 没有团聚现象, 这是由于粒子表面吸附了一层表面活性剂的缘故。

2.2 浓度的影响

取 $\omega_0=10$, 其它条件不变, 钡锶的总浓度分别为 0.10、0.15、0.20 mol·L⁻¹ (其中钡、锶的物质的量之比保持 0.7:0.3 不变) 时所得产品的 TEM 照片如图 1c 和图 3 所示。由图可以看出, 随反应物浓度增加, 钛酸锶钡纳米棒的尺寸增加: 当反应物浓度为 0.10、0.15、0.20 mol·L⁻¹ 时, 所得纳米棒的长度分别约为 600 (图 1c)、700 (图 3a)、800 nm (图 3b), 直径约为 70、80、120 nm。这是因为在 ω_0 值不变时, 水核的大小不变, 反应物浓度增加, 在同样大小的水核中所容纳的反应物量增加, 同时, 钛酸锶钡纳米晶的生长速度加快, 从而导致产品尺寸的增大^[9,16]。从图 3c 的电子衍射图可以看出, 所得 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 纳米棒为单晶。另外, 经称取干燥后产品的质量, 计算得 $\omega_0=10$ 时氢氧化钡和氢氧化锶转变成钛酸锶钡纳米棒的转化率约为 86%。

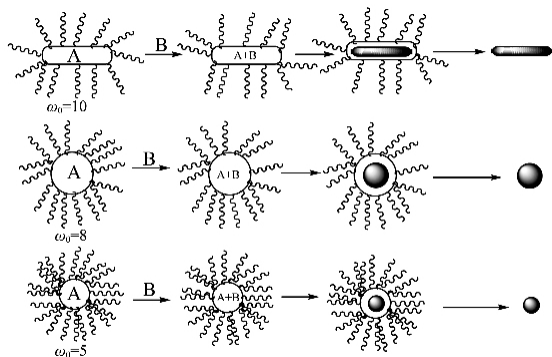
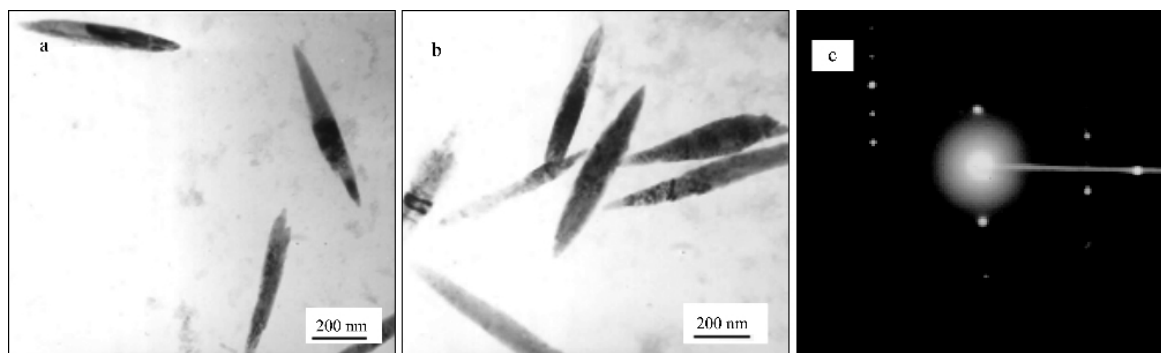


图 2 反相微乳液中钛酸锶钡纳米粒子的生长机理示意图

Fig.2 Schematic drawing of growing mechanism of barium strontium titanate nanoparticles in reverse microemulsion



(a) $c(\text{Ba}^{2+})+c(\text{Sr}^{2+})=0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $c(\text{Ba}^{2+})+c(\text{Sr}^{2+})=0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (c) $c(\text{Ba}^{2+})+c(\text{Sr}^{2+})=0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $n(\text{Ba}^{2+})/n(\text{Sr}^{2+})=0.7/0.3$; $\omega_0=10$; aged for 24 h

图 3 不同反应物浓度制备样品的 TEM 照片和图 3(b)样品的选区电子衍射图

Fig.3 TEM images of samples prepared with different reactant concentration and SAED patterns of figure 3 (b) sample

2.3 样品的 XRD 分析

按图 3b 样品的制备条件制得产品, 将产品用无水乙醇超声洗涤除去表面活性剂和其它有机溶剂后, 进行 XRD 分析, 其结果见图 4。将图 4 的谱图与

BaTiO₃ 的标准卡片 JCPDS 75-0213 对照知, 在 BaTiO₃ 中掺杂锶后得到的 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 纳米棒的晶体结构和 BaTiO₃ 一样属于立方相钙钛矿结构, 并且衍射峰明显宽化, 说明粒径较小。与 BaTiO₃ 标准卡

片相比, $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 的各相应衍射峰都向高角度方向偏移(晶面间距减少), 根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 和晶面间距公式对(110)晶面的衍射峰进行计算, 得出 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 的晶面间距 d 值为 0.281 6 nm, 比 BaTiO_3 标准卡片 JCPDS 75-0213 相应(110)晶面的晶面间距($d=0.2852$ nm)小; 晶格常数 a 为 0.385 2 nm, 也比标准卡片相应晶面的晶格常数 ($a=0.4034$ nm)小, 这是由于 Sr^{2+} 的离子半径($R=0.112$ nm)比 Ba^{2+} 的离子半径($R=0.135$ nm)小的结果。

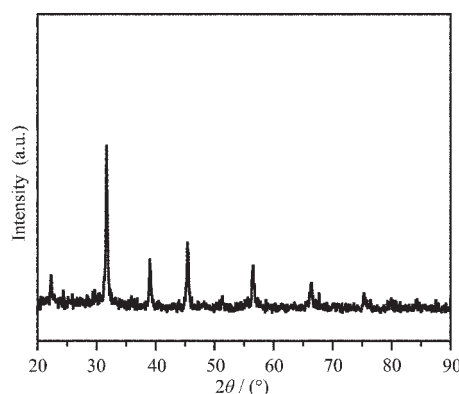


图4 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 纳米棒的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ nanorods

2.4 样品的 EDS 分析

$\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 纳米棒的 EDS 能谱图如图 5 所示。从图 5 可以看出, 在 EDS 能谱图上有 O、Sr、Pt、Ti、Ba 5 种元素的峰 (Ti 和 Ba 峰的位置相近, 几乎重叠), 其中 Pt 来自为使样品导电而在样品表面所喷的铂, 其余元素来自钛酸锶钡纳米棒。EDS 分析结果还表明, 样品中 Ba、Sr、Ti 的物质的量之比约为 0.708:0.299:1.000。

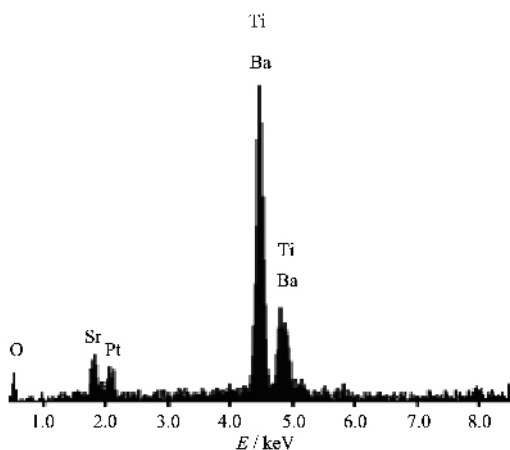


图5 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 纳米棒的选区 EDS 能谱图

Fig.5 EDS patterns of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ nanorods

2.5 样品的 ICP 测试

按图 3b 的条件制得样品溶于浓盐酸后, 进行 ICP 测试。结果表明, 所制备的钛酸锶钡中钡、锶、钛的物质的量之比约为 0.7:0.3:1.0, 其结果与反应物的物质的量之比一致。

3 结 论

采用水溶液/Triton X-100/正己醇/环己烷反相微乳液体系合成了分散性良好的立方相单晶 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 纳米棒, 棒的长约 600~800 nm, 直径约 70~120 nm。通过改变 ω_0 、反应物浓度等因素能对钛酸锶钡纳米粒子的尺寸和形貌进行方便地调控: 当反应物浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\omega_0=5, 8$ 时, 得到的产品为粒径约 20~100 nm 的球形纳米粒子; 而当 $\omega_0=10$, 反应物浓度为 $0.10, 0.15, 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 得到的产品为纳米棒。随反应物浓度增加, 棒的尺寸增加。经 EDS 和 ICP 分析, 产品中钡、锶、钛的物质的量之比约为 0.7:0.3:1.0, 与反应物的物质的量之比基本一致。

参考文献:

- [1] HUANG Zhi-Liang(黄志良), WANG Qi-Lin(汪奇林), ZHANG Lian-Meng(张联盟), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2005**, **63**(15):1439~1433
- [2] GUO Hui-Fen(郭惠芬), ZHANG ZhongSuo(张忠锁), LIU Bing(刘 兵), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Physico-Chimica Sinica)*, **2003**, **19**(11):1005~1009
- [3] SHEN Zhi-Gang(沈志刚), CHEN Jian-Feng(陈建峰), LIU Fang-Tao(刘方涛), et al. *Gongneng Cailiao (Journal of Functional Materials)*, **2003**, **34**(5):556~558
- [4] DING Shi-Wen(丁士文), WANG Jing(王 静), KANG Quan-Ying(康全影), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2002**, **60**(12):2141~2144
- [5] Brankovi G, Brankovi Z, Goes M S, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2005**, **122**:140~144
- [6] Deshpande S B, Kholam Y B, Boraskar S V, et al. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**: 293~296
- [7] Sharma P K, Varadan V V, Varadan V K. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**:2590~2596
- [8] Maensiri S T, Nuansing W W, Klinkaewnarong J T, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **297**:578~583
- [9] ZHU Qi-An(朱启安), SONG Fang-Ping(宋方平), CHEN Wan-Ping(陈万平), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2006**, **27**(9):1612~1614

- [10]SONG Fang-Ping(宋方平), ZHU Qi-An(朱启安), WANG Shu-Feng(王树峰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(2):355~358
- [11]Yano J, Helga F M, Wachte E, et al. *Langmuir*, **2000**,**16**: 9996~10004
- [12]Chen D H, Wu S H. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:1354~1360
- [13]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
- [14]ZHOU Hai-Cheng(周海成), XU Jian(徐建), XU Sheng(徐晟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(8):815~818
- [15]YANG Peng-Fei(杨鹏飞), WANG Ming-Gang(王明刚), MENG Fan-Jun(孟凡君), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(4):607~611
- [16]GUO Guang-Shen(郭广生), GU Fu-Bo(顾福博), WANG Zhi-Hua(王志华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(7):860~862