

多步法制备纳米钛酸钡

张晓娟^{*,1} 唐丽华¹ 邱霜阳² 贾长英¹

(¹ 沈阳工业大学石油化工学院, 辽阳 111003)

(² 中国石油天然气股份有限公司辽阳石化分公司, 辽阳 111003)

摘要: 采用醋酸钡、碳酸钾、钛酸丁酯等为初始反应物, 通过多步反应的方法, 制得了纳米钛酸钡。所得产品采用 XRD、TEM 和 SEM 等进行了表征, 并对生长机理进行了分析。研究表明, 得到的碳酸钡为直径约 100 nm 的纳米棒, 再经室温下钛酸丁酯水解产生二氧化钛对碳酸钡纳米棒进行包覆, 可得到一维核-壳结构的碳酸钡/二氧化钛, 最后于 700 °C 下经固相反应而得到钛酸钡的纳米颗粒。这种制备纳米钛酸钡的方法可以有效地控制产品形貌及粒径。

关键词: 钛酸钡; 多步反应; 一维结构

中图分类号: O614.23

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1975-04

Fabrication of Nano-Barium Titanate via Multi-step Reactions

ZHANG Xiao-Juan^{*,1} TANG Li-Hua¹ QIU Shuang-Yang² JIA Chang-Ying¹

(¹ College of Petrochemicals, Shenyang University of Technology, Liaoyang, Liaoning 111003)

(² Liaoyang Petrochemical Company, PetroChina, Liaoyang, Liaoning 111003)

Abstract: Nano-barium titanate was fabricated by multi-step reactions using barium acetate, potassium carbonate and tetrabutyl titanate as raw materials. The products were characterized by XRD, TEM and SEM, and the formation mechanism of Nano-barium titanate was discussed. Barium carbonate nanorods with an average diameter of about 100 nm were obtained via a surfactant assisted hydrothermal method; then the nanorods were coated with titania by hydrolysis of tetrabutyl titanate to produce a core-shell barium carbonate /titania structure, and finally barium titanate nanoparticles were synthesized by a solid reaction at 700 °C. The morphology and particle size distribution of nano-barium titanate could be effectively controlled by this developed method.

Key words: barium titanate; multi-step reactions; one-dimensional structure

0 引 言

钛酸钡由于具有高介电常数和较低的制造成本已经成为电子工业中应用最广泛的陶瓷材料之一(全球年产量约为 11000 吨)。钛酸钡的主要用途是制造多层陶瓷电容器^[1], 现在多层陶瓷电容器的发展趋势是细微化和提高其电容量, 这要求其使用的钛酸钡具有较小的粒径和规整的形貌, 因此发展有

效的制备纳米钛酸钡的方法至关重要^[2,3]。已报道的制备纳米钛酸钡的方法主要有溶胶-凝胶法^[4-6]、水热法^[7-9]以及固相反应法^[10]等, 其中溶胶-凝胶法与固相反应法操作简单且成本较低, 但对产品形貌进行有效的控制仍具有较大的难度。水热法是利用特制的密闭反应容器, 采用水溶液作为反应介质, 通过对反应容器加热, 创造一个高温、高压反应环境, 使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶, 可以有效的

收稿日期: 2007-07-16。收修改稿日期: 2007-09-16

*通讯联系人。E-mail: zxj51565@163.com, tel: 13841911917

第一作者: 张晓娟, 女, 42 岁, 硕士, 教授; 研究方向: 精细化学品的合成。

控制产品的形貌;但经水热法得到的产品通常存在晶化程度不好等问题。本工作结合水热法与固相反应法的优点,采用多步反应的方法,先以表面活性剂胶束作为模板采用水热法合成了碳酸钡纳米棒,然后在纳米棒上包覆二氧化钛而成为核-壳结构的碳酸钡/二氧化钛,最后经固相反应得到纳米钛酸钡。

1 实验部分

1.1 分析仪器

样品的物相确定采用 Philip XPert PRO X-射线衍射仪(XRD,选用 Cu $K\alpha$ 辐射,固体探测器,波长 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,工作电压 40 kV,电流 200 mA,扫描步径为 0.01° ,速率 $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $15^\circ\sim 70^\circ$),样品的形貌和大小采用扫描电子显微镜(SEM,JEOL, JSM-7401F,加速电压 15 kV)和透射电子显微镜(TEM,Hitachi,H-800,加速电压 200 kV)进行观察,测试前采用无水乙醇做分散剂,超声波振荡 20 min。

1.2 试剂

醋酸钡、碳酸钾、十二烷基硫酸钠(SDS)、钛酸丁酯(均为分析纯,购自天津科密欧化学试剂有限公司,使用前未经进一步纯化),无水乙醇(分析纯,上海化学试剂一厂),蒸馏水(自制)。

1.3 合成

BaCO_3 的合成在密封的 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内进行。一个典型的试验操作如下:将 0.4 g 醋酸钡与 0.4 g SDS 用 20 mL 去离子水溶解,然后逐滴加入溶解有 0.4 g 碳酸钾的水溶液 20 mL,搅拌 10 min,再转移至内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中。将反应釜密封后置入预先加热的 $160\ ^\circ\text{C}$ 烘箱内,恒温静止反应 15 h,自然冷却至室温,过滤,依次用无水乙醇、蒸馏水洗涤 3 次,产品在 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 4 h 得样品 1。

量取钛酸丁酯 0.3 g 溶解于 20 mL 无水乙醇中,再取 0.2 g 样品 1 加入溶液中(钛酸丁酯与碳酸钡物质的量比约为 1:1),搅拌 10 min,在持续搅拌状态下将 20 mL 乙醇与水的混合液(体积比 1:1)于 30 min 内逐滴加入以上混合物中, $25\ ^\circ\text{C}$ 下搅拌 24 h,过滤,依次用无水乙醇、蒸馏水洗涤 3 次,产品在 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 4 h 得样品 2。

固相反应在管式炉中进行,取 0.2 g 样品 2 于磁舟中,在空气氛围下于 $700\ ^\circ\text{C}$ 分别煅烧 1 h、3 h、5 h,随炉降温,样品取出后用于检测。

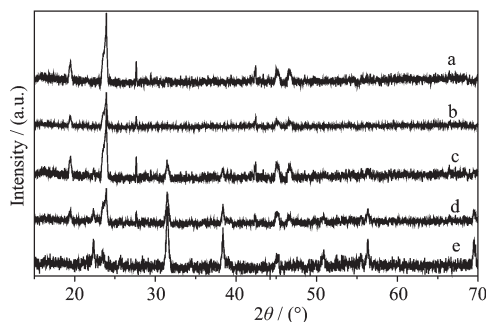
2 结果与讨论

2.1 X-射线粉末衍射(XRD)分析

图 1 是样品的 XRD 图,图中 a、b 分别对应样品 1、2, c、d、e 分别代表样品 2 经 1 h、3 h 和 5 h 煅烧的衍射峰。由 a 可知,经水热法合成产品为正交晶系的 BaCO_3 ,空间点群为 $Pmcn(62)$,没有检测到其他杂质峰。由于 b 与 a 相比没有明显变化,但经 EDX 进行元素分析样品 2 中含有大量的 Ti,结合 XRD 与 EDX 两种分析手段所得的结果,样品中含有 Ti 却检测不到其衍射峰,因此推断 TiO_2 应以非晶态存在。c 为样品 2 经过 1 h 煅烧后的 XRD 衍射图,可以看出除了存在与 BaCO_3 对应的峰以外,已经开始出现 BaTiO_3 的峰(四方晶系,空间点群 $P4mm$),说明 BaCO_3 已经开始转化成为 BaTiO_3 ,随着煅烧时间的延长,d 中 BaCO_3 的峰变得相对较弱而 BaTiO_3 的峰则变得较强,而在 e 中,几乎观察不到 BaCO_3 的衍射峰,说明固相反应基本已经完成, BaCO_3 全部转变为 BaTiO_3 。

2.2 形貌与结构分析

从样品 1 的扫描电子显微镜(SEM)照片(图 2)可以看出,经表面活性剂辅助的水热法制得的产品大多为单分散的纳米棒,直径约 100 nm,长度约为 $1\ \mu\text{m}$ 。样品 2 主要也由纳米棒组成(图 2),只是纳米棒的直径与样品 1 相比略有增加,这可以归结为由表面包覆的 TiO_2 造成,由于 TiO_2 为无定型状态,由 SEM 图片可见样品 2 的表面较为模糊。从样品 2 的透射电子显微镜(TEM)照片(图 2)可以明显的观察到纳米棒的中心与边缘呈现不同的亮度,应为不同的成份组成,由此可推断样品 2 为核-壳结构,其中核是 BaCO_3 纳米棒,而壳层是随后包覆上的无定型状态的 TiO_2 。



a: BaCO_3 nanorods, b: $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ core-shell structure, c: after 1 h calcinations, d: after 3 h calcinations, e: after 5 h calcinations

图 1 样品的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of samples

图 3 为样品 2 经过 700 ℃下煅烧不同时间的 SEM 照片,可以看出经过固相反应晶体形貌的演化过程。经煅烧 1 h 后,产品的形貌仍与样品 2 类似,只是产品表面变得较为粗糙,说明固相反应已经发生,这也与 XRD 数据相互对应。煅烧 3 h 后,产品为纳米

棒与纳米颗粒共存的状态,说明随着反应的进一步进行,纳米棒有离解成为纳米颗粒的趋势。经过 5 h 的煅烧,产物则主要为纳米颗粒,大小约为 100 nm~200 nm, 这些纳米颗粒分散均匀且没有团聚现象产生,明显优于由传统固相反应法制得的 BaTiO₃。

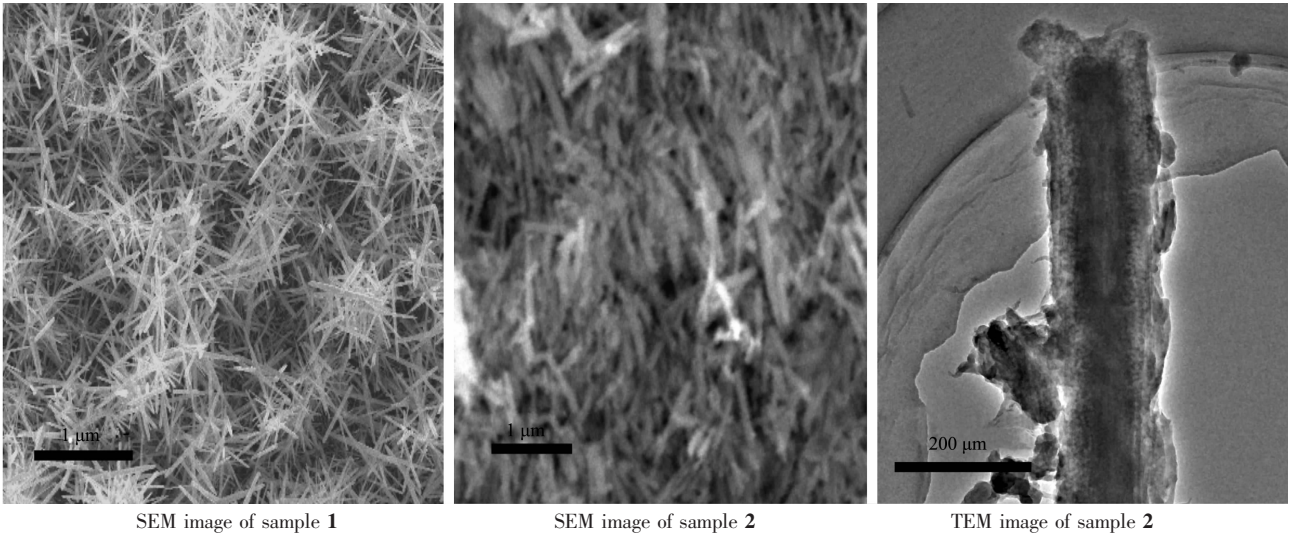


图 2 样品的 SEM 照片和 TEM 照片
Fig.2 SEM and TEM images of sample

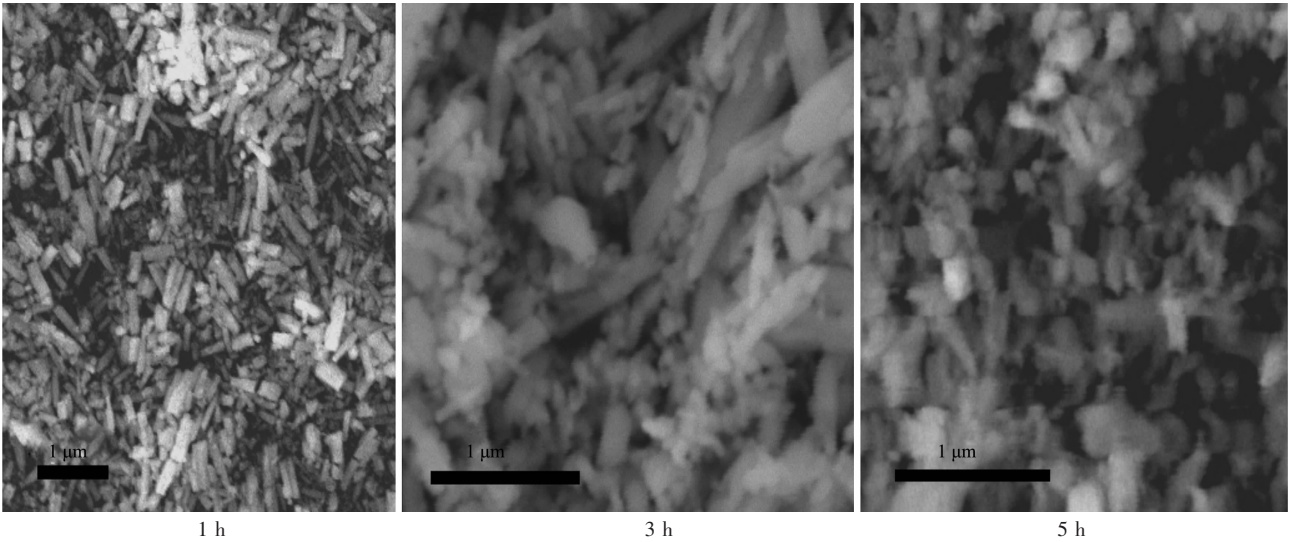
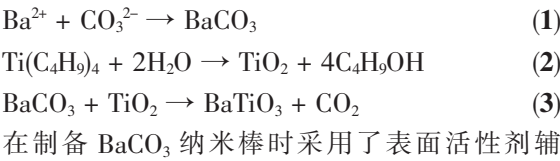


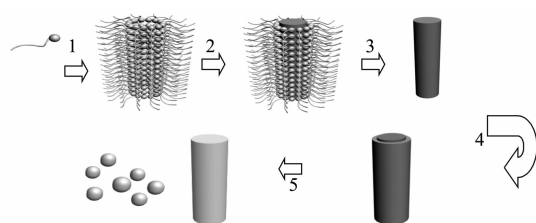
图 3 样品 2 经过 700 ℃下煅烧不同时间的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of sample 2 after calcination at 700 ℃ for different times

2.3 生长机理分析

图 4 为反应过程的示意图。实验过程中所涉及



助的水热法,水热法的优点是可以在较温和的反应条件下进行结晶,并能通过不同的反应条件对晶体形貌进行有效的控制。在水热过程中经常通过添加表面活性剂或有机配体以影响晶体的成核及生长,这些添加物可以选择性地吸附在某些晶面上以抑制或促进这些晶面的生长,或者通过在溶液中形成胶束以起到软模板的作用^[11~13]。本工作所用的水热体



(1) SDS assembled into micelles, (2) SDS micelle assisted growth of BaCO_3 nanorods, (3) formation of BaCO_3 nanorods, (4) coating BaCO_3 nanorods with TiO_2 , (5) solid state reaction to form BaTiO_3 nanostructures

图 4 生长机理示意图

Fig.4 Schematic illustration of the formation process

系中通过添加表面活性剂 SDS 来调节 BaCO_3 晶体的生长,在不加表面活性剂的情况下,只能得到 BaCO_3 的颗粒,并无一维结构生成,因此推测表面活性剂形成的胶束对 BaCO_3 纳米棒的形成起到了软模板的作用。如图 4 所示,表面活性剂在水中达到其临界胶束浓度(cmc)后,便可以组装形成胶团或者胶束,这种胶团或胶束可以引导纳米颗粒的生长和聚集,从而得到 BaCO_3 纳米棒。

对 BaCO_3 纳米棒进行包覆是通过水解钛酸丁酯产生 TiO_2 实现的,水解产生的 TiO_2 最初在溶液中大量成核并生长为小微粒状,这种小颗粒具有十分小的粒径,致使其具有很高的表面能,这便决定了其在热力学上是不稳定的,需要进行聚集而降低其表面能。在适当的溶液环境中, BaCO_3 与 TiO_2 胶体表面可以带有相反的电荷^[14,15],在这种电荷吸引力的驱动下, TiO_2 小颗粒就更容易在 BaCO_3 的表面进行聚集以降低表面能而达到一种更稳定的状态,这就形成了一种 $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ 的核-壳结构。

传统的固相反应法制备 BaTiO_3 是由 BaCO_3 与 TiO_2 的粉体直接混合然后进行煅烧,通常反应温度很高,在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}\sim 1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,且制得的产品在反应过程中极易团聚结块而影响其使用。我们采用前面的方法制得核-壳结构的 $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$,具有较小的粒径而且大大增加了 BaCO_3 与 TiO_2 的接触面积,因此可以显著降低固相反应所需要的温度,外层包覆的 TiO_2 还可以起到防止颗粒团聚的作用^[16],所以经过 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的煅烧我们便可以得到形貌规整且分散均匀的 BaTiO_3 纳米颗粒。在固相反应的初始阶段,由于 BaCO_3 未完全参加反应,产品仍保留了纳米棒的形态,随后便逐渐转变为纳米颗粒,这种现象可由反

应过程中产生的 CO_2 来解释, CO_2 的产生可以使纳米棒中产生空洞,这些空洞可以通过不断的聚集而变大,最后导致纳米棒的离解,当反应完全时,几乎全部转化成为 BaTiO_3 纳米颗粒^[17]。

3 结 论

采用多步反应的方法,分别制得了 BaCO_3 纳米棒、核-壳结构的 $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$ 以及 BaTiO_3 纳米颗粒。这种方法兼具水热法和固相反应法的优点,可以有效地对产品的形貌进行控制并且显著降低了制备 BaTiO_3 的反应温度,所得产品具有较小的粒径以及良好的分散度。

参考文献:

- [1] Nair K M, Bhalla A S. *Westerville: Am. Ceram. Soc.*, **1999**, **100**:1~12
- [2] Reynolds T G. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **2001**,**80**:29~33
- [3] Randall C A. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2001**,**109**:S₂~S₆
- [4] Fan G N, Huangpu L X, He X G. *J. Cryst. Growth*, **2005**, **279**:489~493
- [5] Hwang U Y, Park H S, Koo K K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, **87**:2168~2174
- [6] Hernandez B A, Chang K S, Fisher E R, et al. *Chem. Mat.*, **2002**,**14**:480~482
- [7] Sun W A, Pang Y, Li J Q, et al. *Chem. Mat.*, **2007**,**19**:1772~1779
- [8] Zhu X H, Zhu J M, Zhou S H, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**, **284**:486~494
- [9] Yan T, Liu X L, Wang N R, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**, **281**:669~677
- [10] Buscaglia M T, Bassoli M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, **88**:2374~2379
- [11] Cao M H, Wang Y H. *Langmuir*, **2004**,**20**:4784~4786
- [12] Tian Z R, Voigt J A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:12954~12955
- [13] Yin Y, Alivisatos A P. *Nature*, **2005**,**437**:664~670
- [14] Li C C, Jean J H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**,**85**:2977~2983
- [15] Bae H S, Lee M K. *Colloids Surf. A*, **2003**,**220**:169~177
- [16] Buscaglia M T, Buscaglia V, Alessio R. *Chem. Mat.*, **2007**, **19**:711~718
- [17] Yu H, Wang D, Han M Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:2333~2337