

β -环糊精作为超分子壳制备 BaTiO₃ 纳米晶体

孙晓红 郑春明 章福祥 杨雅莉 关乃佳*

(南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071)

摘要: 介绍了一种以环境友好的 β -环糊精(β -CD)为超分子壳合成纳米钛酸钡的水热方法。经样品 X 射线衍射(XRD), 透射电镜(TEM)和选区电子衍射(ED)表征证实, 合成的钛酸钡为纯立方相的纳米单晶, 结晶度好; 热重(TG)和红外光谱(IR)研究表明, β -CD 在水热条件下自组装为超分子壳的配位或空间位阻作用, 导致了 BaTiO₃ 晶体生长过程中的快速均匀成核和慢生长。 β -CD 的添加能明显抑制钛酸钡的粒径增长和颗粒团聚, 窄化其粒径分布(平均粒径: 42 ± 5 nm)。

关键词: 环糊精; 超分子壳; 钛酸钡; 纳米晶

中图分类号: O614.41; O629.12

文献标识码: A

文献标识码: 1001-4861(2008)01-0093-05

Synthesis of BaTiO₃ Nanocrystals with β -Cyclodextrin as a Supramolecular Shell

SUN Xiao-Hong ZHENG Chun-Ming ZHANG Fu-Xiang YANG Ya-Li GUAN Nai-Jia*

(Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: Well-dispersed barium titanate (BaTiO₃) nanocrystals were prepared by a hydrothermal method with β -cyclodextrin (β -CD) as a supramolecular shell. The nanocrystals were identified as cubic phase single-crystal by X-ray diffraction (XRD) and Electron diffraction (ED). The particle size and shape were characterized by transmission electron microscopy (TEM). Infrared spectroscopy analysis (IR) and thermogravimetric analysis (TG) were used to investigate the growth mechanism. Uniform and well-dispersed barium titanate (BaTiO₃) nanocrystals were formed due to rapid and homogeneous nuclei and slow growth of BaTiO₃ crystals when β -CD was used during the synthesis process as a supramolecular shell because of its coordination and steric hindrance.

Key words: cyclodextrin; supramolecular shell; barium titanate; nanocrystal

钛酸钡(BaTiO₃)具有典型的钙钛矿(ABO₃)结构, 是一种具有高介电常数以及优良的铁电、压电材料, 广泛应用于电子陶瓷和 PTC 陶瓷的制备工业中, 也是制备晶界陶瓷电容器、独石多层陶瓷电容器的基本原料^[1-4]。随着现代陶瓷制造技术的发展, 人们发现当陶瓷粉体的粒径达到纳米级时, 就会表现出特殊的物理和化学性质, 提高陶瓷材料的各项性能, 因此制备高纯、超细(纳米级)、无团聚、尺寸分布窄的 BaTiO₃ 成为了当前 BaTiO₃ 粉体制备的研究热点^[5,6]。BaTiO₃ 粉体的制备方法主要有固相烧结法、水热/溶

剂热合成法、溶胶凝胶法、沉淀法、微乳法等^[7-14]。其中, 固相烧结法制备的粉体颗粒粒径大、反应温度高, 且需要球磨, 易引入杂质, 不适应钛酸钡粉体高纯化、超细化要求; 液相法中的溶胶凝胶法, 所得粉体粒径较小、分布窄、纯度高, 但原料昂贵, 产量小, 且凝胶需高温煅烧后才能转化为钛酸钡粉体, 易导致颗粒的严重团聚; 沉淀法的反应活性有所提高, 粒径较小, 但粒径的尺寸分布宽, 造成烧结性能较差, 且反应过程影响因素较多, 反应条件不易控制; 其他方法如微乳法等, 在尺寸控制、粒径分布等方面有所

收稿日期: 2007-08-13。收修改稿日期: 2007-11-13。

国家重点基础研究发展计划(973 计划)(No.2003CB615801)、国家自然科学基金(No.20573059)、国家自然科学基金(No.20603019)、云南省院省校合作基金(No.2005YX39)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: guannj@nankai.edu.cn

第一作者: 孙晓红, 女, 25 岁, 博士研究生; 研究方向: 功能材料的合成及应用。

改进,但反应过程较复杂,还处于实验探索阶段。水热/溶剂热方法在较低温度下可直接制备钛酸钡晶体,是一种具有广泛前景的制备方法,但颗粒尺寸较大和粒径分布不均仍然是存在的主要问题,本文旨在通过有机壳的引入较好解决这一问题。

有机壳,也叫表面活性剂或是包覆配合物,在合成系统中能够配位到粒子的表面,大量的有机壳分子能够使纳米粒子与外界环境分离,避免范德华相互作用导致的团聚,起到快速均匀成核和促进晶核缓慢生长的作用^[15]。然而,寻找适当的、环境友好的有机壳却往往不是一件易事。

环糊精(CD)是由多个葡萄糖单元通过糖苷键而键合成环的环状低聚糖(6 units= α -CD, 7 units= β -CD, 8 units= γ -CD),拥有亲水的外表面和疏水的内表面。由于 CD 的自组装特性且能包含有机物分子形成包合物而引起了广泛的关注,许多纳米结构的有机物都是 CD 自组装的结果^[16]。CD 的多个羟基可以通过 H 键有效调节其与无机物的兼容性^[17],最近我们报道了 β -CD 对无机氧化物 TiO_2 纳米结构形成的影响^[18],但 β -CD 对 ABO_3 型无机盐纳米结构形成的影响尚未见报道。

本工作以环境友好的 β -CD 自组装作为超分子壳,利用 β -CD 的配位及空间位阻作用,制备出了粒径明显较小的高分散纯立方相单晶钛酸钡纳米晶体,并对 β -CD 的自组装及超分子壳机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 BaTiO_3 纳米晶的制备

取 Degussa P-25 TiO_2 (锐钛相与金红石相的质量比为 7:3)0.96 g, $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 40 mL 与 0.4 g 的 β -CD 在 70°C 水浴加热下混合,剧烈搅拌约 0.5 h 后,转入以聚四氟乙烯为内衬的不锈钢釜中, 200°C 晶化 40 h,冷却后开釜,先用甲酸,后用去离子水,多次离心洗涤后分离, 60°C 烘干备用。

对比实验:除了没有加入 β -CD 作为超分子壳外,其他反应条件及物料比例与上述实验相同。

1.2 BaTiO_3 纳米晶的表征

合成的钛酸钡纳米晶体通过 XRD (X-ray diffraction, Rigaku D/max 2500) 鉴定其物相,采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$) 射线源,石墨单色器,电压 40 mV,电流 100 mA,测量范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$;通过 TEM (Transmission Electron Microscopy, JEOL 2010)

观测其形貌、粒径和分布,TEM 在 200 kV 加速电压下测定;FTIR (Fourier transform infrared, Bruker Vector 22 FT-IR spectrophotometer) 及 TG (Thermal Gravimetric Analysis, 209 F3) 用来分析 β -CD 的超分子壳机理。

2 结果与讨论

2.1 钛酸钡纳米晶体的结构分析

图 1 为加入 β -CD 与否水热法制备的样品的 XRD 图,插入图是加 β -CD 作为超分子壳制备的钛酸钡纳米晶体的(200)衍射峰的放大图。从图 1a 中可以看出, BaTiO_3 的特征衍射峰均能用立方相 BaTiO_3 指标化,晶胞参数为 $a=0.427 \text{ nm}$,与 BaTiO_3 的标准图(PDF No.31-0174)十分一致。与图 1b 对比,可以看出图 1a 中各峰半峰宽较宽,根据 Scherrer 公式半峰宽计算方法,求得的 BaTiO_3 晶粒的平均粒径为 $40\pm 5 \text{ nm}$ (见表 1)。从插入图中也可以看到, $2\theta=45.24^\circ$ 处的峰为一单峰,没有分裂,周围亦没有其他杂峰,而四方相钛酸钡纳米晶体在 44.85° 和 45.38° 处有两个重叠峰^[19],这充分说明我们以 β -CD 作为超分子壳合成的是纯的立方相的钛酸钡纳米晶体。

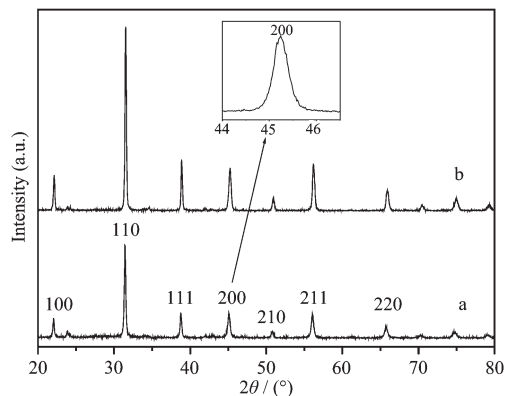


图 1 BaTiO_3 纳米晶体的 X 射线衍射图, β -CD 作为超分子壳(a),无 β -CD(b)(插入图是以 β -CD 作为超分子壳制备的钛酸钡纳米晶体的(200)衍射峰的放大图)

Fig.1 XRD patterns of BaTiO_3 nanocrystals: (a) with β -CD (b) β -CD free (Inset: the enlarged XRD patterns of (200) peak of BaTiO_3 synthesized with β -CD)

2.2 钛酸钡纳米晶体的形貌分析

图 2a 为加 β -CD 作为超分子壳制备的钛酸钡纳米晶体的 TEM 图。图 2b 为没有加 β -CD 作为超分子壳水热法制备的钛酸钡纳米晶体的 TEM 图。从图 2 中可以明显看出钛酸钡晶体的形状从大的立方

体(没有加 β -CD 作为超分子壳)变成了小的球形(加 β -CD 作为超分子壳), β -环糊精(β -CD)的添加能明显抑制钛酸钡的粒径增长和颗粒团聚。从图中选取约 100 个粒子计算平均尺寸, 与 XRD Scherrer 公式计算的晶粒尺寸结果相一致(见表 1), 这也说明制备的 BaTiO_3 纳米粒子均为单晶粒组成。

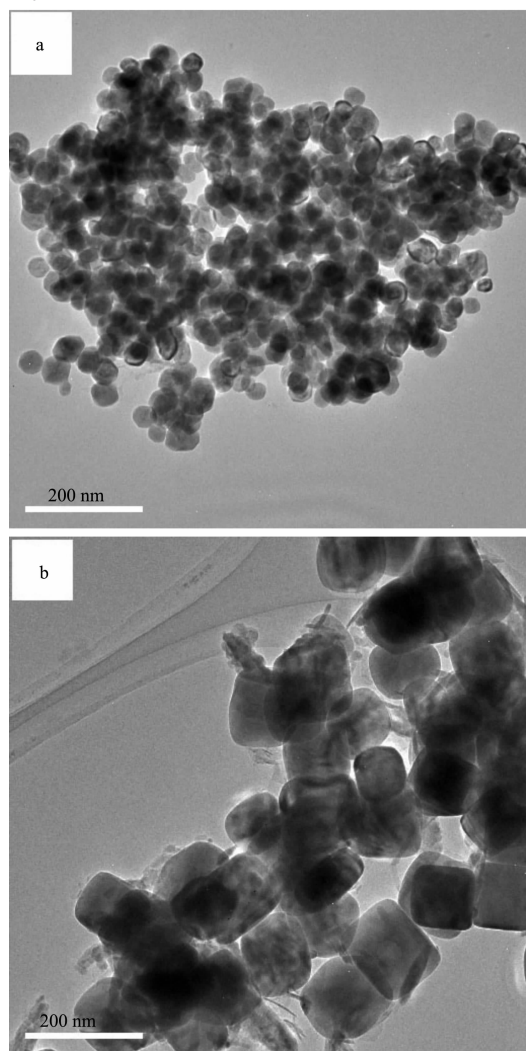


图 2 BaTiO_3 纳米晶体的透射电镜图, β -CD 作为超分子壳 (a), 无 β -CD (b)

Fig.2 TEM images of BaTiO_3 nanocrystals: (a) with β -CD (b) β -CD free

表 1 BaTiO_3 纳米晶体的粒径大小

Table 1 Average size of BaTiO_3 nanocrystals

Characterization method	Diameter / nm	
	With β -CD	β -CD free
XRD	40 ± 5	105 ± 10
TEM	42 ± 5	108 ± 10

图 3a 为加 β -CD 作为超分子壳水热法制备的钛酸钡纳米晶体的高分辨透射电镜图, 从图中可以

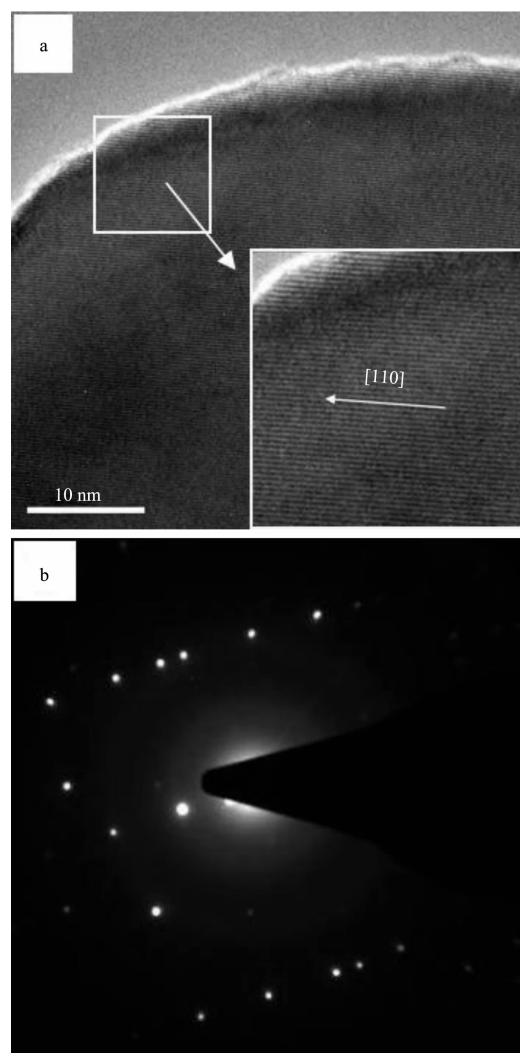


图 3 加 β -CD 作为超分子壳水热法下制备的 BaTiO_3 纳米晶体的高分辨透射电镜图 (a) 和选区电子衍射图 (b)

Fig.3 High-resolution TEM of BaTiO_3 nanocrystals synthesized with β -CD (a) and Electron-Diffraction pattern (b)

看到, 钛酸钡纳米晶体的晶粒结晶度高, 晶格排列完整, 紧密有序, 无缺陷, 根据由仪器给出的晶面间距分布图可以计算其(110)晶面间距约为 0.37 nm, 与文献报道的立方相钛酸钡纳米晶体的(110)晶面间距相吻合^[3]。图 3b 为钛酸钡纳米晶体的选区电子衍射图, 可见为完整排列的衍射点, 进一步说明了制备的 BaTiO_3 纳米粒子均为单晶粒结构。

2.3 β -CD 在合成高分散小粒径钛酸钡纳米晶体中的作用

从表 1 中我们可以清楚的看到, β -CD 的加入能有效地减小制备的钛酸钡纳米晶体的尺寸大小, 抑制粒径的增长, 更易制得性能优良的钛酸钡陶瓷材

料。为了进一步的验证 β -CD 在制备钛酸钡纳米晶体过程中所起的作用,我们进行了机理探讨。

图 4 为以 β -CD 为超分子壳制备的钛酸钡纳米晶体在纯 N_2 气氛下的 TG 图,从图中我们可以明显看出,制备的钛酸钡纳米晶体除了低温下物理吸附的水对应的重量损失外,在 200~630 $^{\circ}C$ 及 630 $^{\circ}C$ 以后仍然有重量损失,对应钛酸钡纳米晶体表面包覆的有机物的两步分解,总重量损失约为 6%,而不加 β -CD 作为超分子壳水热法下制备的钛酸钡纳米晶体由于表面无其他有机物结构,在 N_2 气氛下除了低温区有物理吸附的水对应的重量损失外,无其他重量损失^[12],这充分说明了本实验制备的钛酸钡纳米晶体表面包覆有有机物。

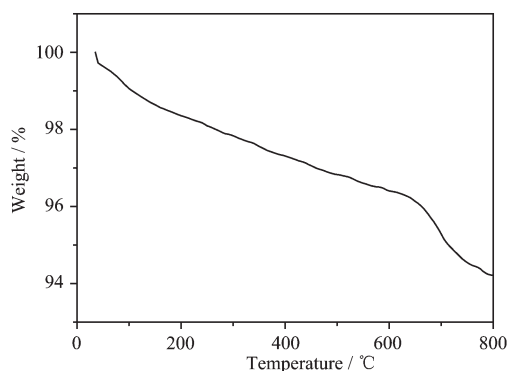


图 4 加入 β -CD 制备的钛酸钡纳米晶体的 TG 图

Fig.4 TG of $BaTiO_3$ nanocrystals synthesized with β -CD

为了进一步确定钛酸钡纳米晶体表面的有机物结构,进行了 IR 分析,图 5 为以 β -CD 为超分子壳制备的钛酸钡粉体与纯 β -CD 的 IR 对比图,图 5a 中,波数 410 cm^{-1} , 560 cm^{-1} 出现了钙钛矿结构材料的宽谱特征吸收峰,分别对应 $Ti-O_6$ 八面体的伸缩振动吸收和弯曲振动吸收^[20]。而其他特征吸收峰与纯 β -CD(图 5b)的特征吸收峰几乎相一致,其中波数 3400 cm^{-1} 左右对应 O-H 键的伸缩振动吸收,波数 1448 cm^{-1} 左右对应 $-CH_2-$ 键的弯曲振动吸收,波数

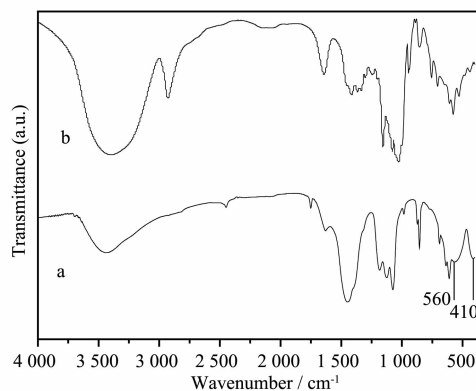


图 5 以 β -CD 为超分子壳制备的钛酸钡粉体的 IR 图(a),纯 β -CD 的 IR 图(b)

Fig.5 IR spectra of $BaTiO_3$ nanocrystals synthesized with β -CD (a) and raw β -CD (b)

1185 cm^{-1} , 1126 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} 左右对应 C-O 键的伸缩振动吸收^[19]。这充分证明了钛酸钡纳米晶体表面包覆有 β -CD 超分子壳。且由于 β -CD 与钛酸钡纳米晶体之间的物理化学吸附作用,使各对应振动吸收峰位置有所偏移,强度有所增减^[3],如 2900 cm^{-1} 左右的 C-H 振动吸收峰包覆前后有明显的减弱,主要是包覆的 β -CD 与钛酸钡纳米粒子之间的氢键作用,使 β -CD 的 C-H 作用弱化所致。

基于 β -CD 特殊的结构性质,其自组装机理,我们在以前的工作中已经作出了简明扼要的推理^[18],如图 6 所示。 β -CD 结构中有很多羟基,最活泼的是 C6 位的羟基。高压水热状态下水溶液中生成的 Ti 核能够通过氢键优先吸附在这些活泼的羟基上(图 6a);每个 β -CD 分子与 Ti 核的吸附如图 6b 所示;在整个反应体系中, β -CD 在两个方向上发生自组装:纵向(图 6c)和横向(图 6d),在纵向上通过 β -CD 的分子间相互作用组装成长链;由于 β -CD 具有外亲水内疏水的结构特征,在横向上,Ti 核就以均等的机会与不同的 β -CD 相吸附,从而在 Ti 核的媒介作用下, β -CD 自组装成有序的结构;最终形成三维立体

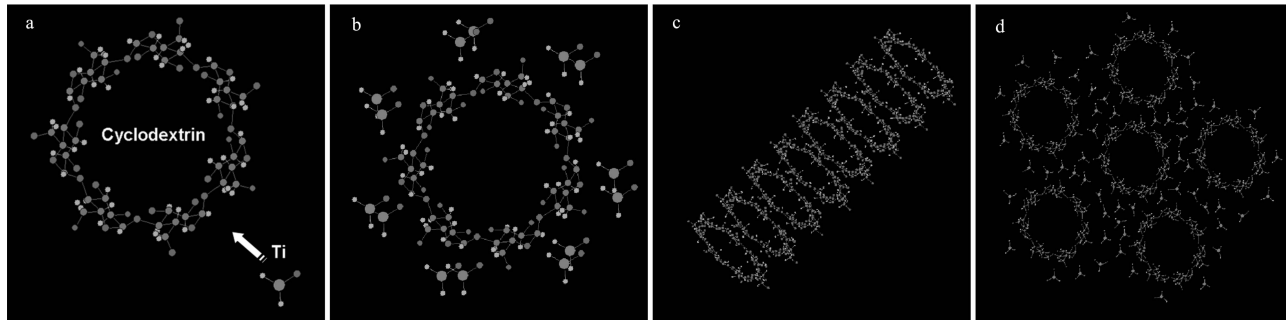


图 6 β -CD 与 Ti 核的自组装机理

Fig.6 Proposed self-assembly process of β -CD and the Ti species

的规则有序有机壳结构。在本实验的整个晶体生长过程中, 由于 β -CD 上的多羟基能够以氢键的形式吸附在某些特定的晶面上, 或是与晶核原子配位, 导致钛酸钡晶粒的快速均匀成核, 形成超细均匀的晶核^[15,17]; 另一方面, β -CD 自组装形成超分子壳, 利用其位阻作用, 有效抑制钛酸钡晶核的生长和团聚, 钛酸钡的生长速度因此下降^[16]。考虑以上因素, 在 β -CD 存在下钛酸钡快速成核, 缓慢生长, 最终形成均一旦尺寸较小的纳米钛酸钡晶体。

3 结 论

(1) 以 β -CD 作为超分子壳水热法制备出晶粒较小, 高分散的单晶立方相钛酸钡纳米晶体。

(2) β -CD 的配位和空间位阻作用, 促进了 BaTiO₃ 晶体生长过程中的均匀成核和慢生长, β -CD 自组装形成的超分子壳, 可以有效抑制钛酸钡的粒径增长和颗粒团聚, 窄化其粒径分布。

参考文献:

- [1] Oledzka M, Brese N E, Riman R E. *Chem. Mater.* **1999**, **11** (7):1931~1935
- [2] SU Yi(苏毅), HU Liang(胡亮), YANG Ya-Ling(杨亚玲), et al. *Materials Science & Technology(Cailiao Kexue Yu Gongyi)*, **2000**, **8**(3):84~87
- [3] Kolen'ko Y V, Kovnir K A, Neira I S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111** (20): 7306~7318
- [4] HAO Su-E(郝素娥), WEI Yong-De(韦永德), WEI Hua(韦华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(6):623~626
- [5] Phule P P, Risbud S H. *J. Mater. Sci.*, **1990**, **25**(2B):1169~1183
- [6] Oledzka M, Brese N E, Riman R E. *Chem. Mater.*, **1999**, **11** (7):1931~1935
- [7] Venigalla S, Clancy D J, Miller D V, et al. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1999**, **78**(10):51~54
- [8] Urek S, Drofenik M. *Journal of the European Ceramic Society*, **1998**, **18**(4):279~286
- [9] Peng Z F, Chen Y. *Microelectronic Engineering*, **2003**, **66**(1~4):102~106
- [10] Wada S, Tsurumi T, Chikamori H, et al. *J. Crystal Growth*, **2001**, **229**(3):433~439
- [11] XU Hua-Rui(徐华蕊), GU Hong-Chen(古宏晨), GAO Lian(高廉), et al. *Journal of Inorganic Materials(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2002**, **17**(5):938~944
- [12] LI Qing-Lian(李青莲), CHEN Shou-Tian(陈寿田), YAO Pu(姚朴), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2000**, **16**(2):170~174
- [13] SONG Fang-Ping(宋方平), ZHU Qi-An(朱启安), WANG Shu-Feng(王树峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(2):355~358
- [14] ZHAO Yan-Min(赵艳敏), WANG Yue(王越), WANG Gong-Ying(王公应). *Chinese Journal of Synthetic Chemistry (Hecheng Huaxue)*, **2003**, **11**(4):300~306
- [15] Cushing B L, Kolesnichenko V L, O' Connor C. *J. Chem. Rev.*, **2004**, **104**(9): 3893~3946
- [16] Douhal A. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**(4):1955~1976
- [17] Han B H, Polarz S, Antonietti M. *Chem. Mater.*, **2001**, **13** (11):3915~3919
- [18] Li L D, Sun X H, Yang Y L, et al. *Chemistry-An Asian Journal*, **2006**, **1**(5):664~668
- [19] LIU Xiao-Lin(刘晓林), GAO Li-Jie(高礼杰), FU Ji-Wen(付极文), et al. *Journal of Beijing University of Chemical Technology(Beijing Huagong Daxue Xuebao)*, **2004**, **31**(6):13~17
- [20] RUAN Sheng-Ping(阮圣平), DONG Wei(董玮), WU Feng-Qing(吴凤清), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(1):17~20