

微波照射制备钛酸钡纳米晶

施新宇 吴东辉 华 平*

(南通大学化学化工学院, 南通 226007)

关键词: 钛酸钡; 微波照射; 纳米晶; 水热

中图分类号: O614.41+1; O614.23+3; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1182-04

Barium Titanate Nanocrystals Prepared under Microwave Irradiation

SHI Xin-Yu WU Dong-Hui HUA Ping*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226007)

Abstract: Cubic barium titanate nanocrystals were prepared by $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mixture with BaCl_2 aqueous solution under normal atmosphere microwave irradiation. Experiment results showed that when $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}=1.1$, $\varphi_{\text{EtOH}}=25\%$, highly dispersed barium titanate with particle size about 30 nm were completely formed by microwave irradiation only for 0.5 h. Microwave irradiation time had almost no effects on particle size and morphology of the product. Particle sizes were decreased with the increased EtOH amount, when $\varphi_{\text{EtOH}}=50\%$, microwave irradiation 2 h, barium titanate nanocrystals with average size only about 22 nm were obtained.

Key words: barium titanate; microwave irradiation; nanocrystal; hydrothermal

钛酸钡(BaTiO_3)是典型的铁电材料,是电子陶瓷中使用最广泛的材料之一。如四方相 BaTiO_3 可用于制备多层电容器(MLCC)^[1~3]、正温度系数(PTC)热敏电阻、压电陶瓷等^[4,5]的材料。

BaTiO_3 陶瓷粉体传统的制备方法是以 BaCO_3 和 TiO_2 为原料,在 1 200 °C 以上的高温条件下经固相反应而得^[6]。但该法制得的粉体粒径大且分布范围宽,虽经反复研磨,产物粒径也只能达到微米级,从而严重影响了陶瓷的性能。为了解决这一问题,人们开发出各种制备 BaTiO_3 陶瓷粉体的方法。其中水热法合成钛酸钡可以在较低温度下直接生成,且产物的结晶度高、粒径小、烧结活性好,正获得越来越广泛的重视^[4]。经进一步的研究发现,以乙醇和水作为反应介质制得的钛酸钡,产物的粒径较小、团

聚轻,具有比传统的水热法更突出的优点^[5]。

利用微波水热合成不仅可极大地加速合成与晶化的速度,而且可极大地改善目标产物的品质,使其表现出比常规方法合成的产物更优异的性能^[6]。采用微波水热法制备钛酸钡,虽有一些研究^[1~3],但制出的产物粒径一般在 150 nm 以上^[1,2];也有的虽然产物粒径较小,但微波水热反应需要在 180 °C 的温度下进行^[3]。所以在常压及较低的温度条件下,采用微波水热法制备较小粒径的纳米钛酸钡仍然是一个具有挑战性的课题。考虑到以乙醇+水作为反应介质时制备的钛酸钡粒径小^[5],本工作采用乙醇+水作为反应介质,在常压微波照射下制备钛酸钡,制得的钛酸钡粒径小且粒径分布集中,其粒径可低至 22 nm 左右。

收稿日期:2008-03-31。收修改稿日期:2008-05-12。

江苏省自然科学基金重点资助项目(No.BK2007704)。

*通讯联系人。E-mail:huaping130@163.com

第一作者:施新宇,女,46岁,硕士,讲师;研究方向:无机非金属材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钾(KOH)等试剂均为分析纯。pH值的测定采用上海雷磁仪器厂产 pHs-25 型数显 pH 计;微波反应器采用南京三乐微波技术发展公司产 WHL07S-2 型微波实验炉,配回流冷凝管,在常压条件下进行微波水热处理。微波发生器用 2M210-1M1 型连续波磁控管做振荡源(2 450 MHz),阳极电源为单相桥式全波整流电路,用晶闸管模块做功率控制调节元件,功率在 0~700 W 之间连续可调。

1.2 实验方法及产物表征

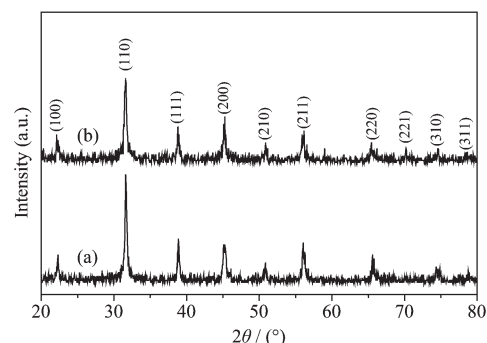
按预定的钡钛物质的量的比 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}$ 称取 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。分别将 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量水中;将 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 与预定量的乙醇混匀(以 φ_{EtOH} 表示加入乙醇的体积与反应体系总体积之比百分数),在剧烈搅拌下将 BaCl_2 水溶液滴入其中,此时有白色沉淀产生。经超声分散 10 min 后加入 KOH 固体,至 pH 值 14 左右。将前驱物定容在 80 mL(此时 Ba^{2+} 浓度约为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右),转入圆底烧瓶并置于微波实验炉中,装好回流冷凝管,于 200 W 微波照射功率下,常压反应预定时间。离心沉降后在沉淀中加入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀 HAc,搅拌至溶液呈中性,离心沉降,用煮沸后的蒸馏水(以降低水中 CO_2 从而减少产物中碳酸盐的量^[4])洗涤至 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液检验不出 Cl^- 为止,沉淀经 120°C 烘干得产物。XRD 用 Bruker AXS 公司产 D8 ADVANCE 型粉末 X 射线衍射仪进行表征, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, Ni 滤波片滤波,固体探测器,电压 40 kV,电流 30 mA,扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$;同时对样品的(110)面进行慢扫得半高宽,据 Scherrer 公式估算一次粒子的粒径(以微米级 SiO_2 为基准,扣除仪器宽度);FTIR 谱用 Nicolet370 型傅立叶变换红外光谱仪测试, KBr 压片法;粒子的形貌及大小用 JEOL 公司产 JEM-2100 型透射电子显微镜观测,加速电压 200 kV,样品经仔细研磨后以水作分散剂,超声分散后吸取悬浮液于铜网膜上干燥后观测。

2 结果与讨论

2.1 前驱体 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}$ 的影响

固定 $\varphi_{\text{EtOH}}=25\%$,微波照射时间为 2 h,改变前

驱体钡钛物质的量的比,制得产物的 XRD 图见图 1。由图 1 可见,所得产物均显示立方 BaTiO_3 的特征衍射峰而无其他杂峰存在,说明所得产物纯度较高;而随 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}$ 的增大,衍射峰强度减弱,宽度略有增大,即粒径略有减小。这可能是因为当钡钛物质的量的比高时,生成 BaTiO_3 的过饱和度大,从而产生更多的晶核,所以产物的粒径减小^[7]。



$\varphi_{\text{EtOH}}=25\%$, microwave irradiation 2 h; $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}$: (a) 1.1, (b) 1.6

图 1 不同 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}$ 前驱体所得产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of product obtained at different $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}$ of the precursors

图 2 为对应的 FTIR 谱图。由图 2 可见,在 580 和 400 cm^{-1} 附近出现了钙钛矿结构的吸收峰,分别对应于 Ti-O_6 八面体的伸缩振动和弯曲振动吸收峰,表明 BaTiO_3 已经形成^[8];在 $3\,200 \sim 3\,700 \text{ cm}^{-1}$ 出现了宽吸收带,对应于吸附在 BaTiO_3 晶体表面的 OH^- ,可能是因表面吸附水造成;在 $2\,350 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰,其峰位及峰形与吸附大气中的 CO_2 完全一致,故该峰归属于样品对大气中 CO_2 的吸附。另外由于 CO_3^{2-} 在 $1\,450 \text{ cm}^{-1}$ 附近有很强的吸收峰,由图 2 可见 FTIR 谱图上有很弱的 CO_3^{2-} 吸收峰,说明产物中有少量 BaCO_3 存在。

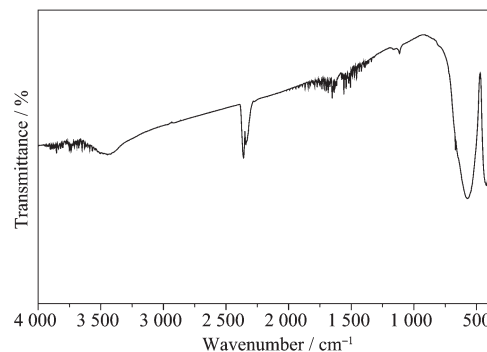


图 2 样品(a)的红外谱图

Fig.2 FTIR spectrum of sample (a)

2.2 反应时间的影响

控制前驱体中 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}=1.1$, $\varphi_{\text{EtOH}}=25\%$,改变微波

照射时间,制得产物的 XRD 图见图 3,由 XRD 估算的粒径见表 1。图 4 为对应的 TEM 照片,为了对比,图 4(d)为相同前驱体用常规水热合成法制得产物的 TEM 照片。

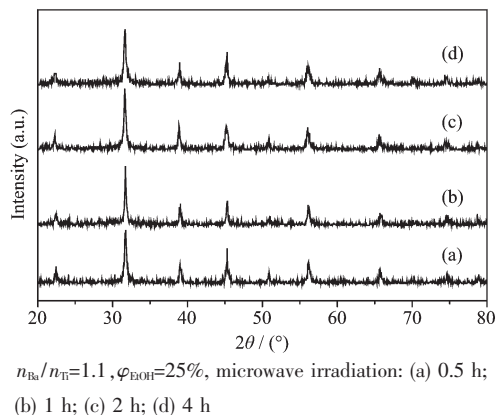


图 3 不同反应时间所得产物的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of product obtained from different reaction time

由图 3(a)可见,即使在常压条件下,微波照射仅 0.5 h 就已形成 BaTiO₃,且 XRD 衍射峰较强,说明产

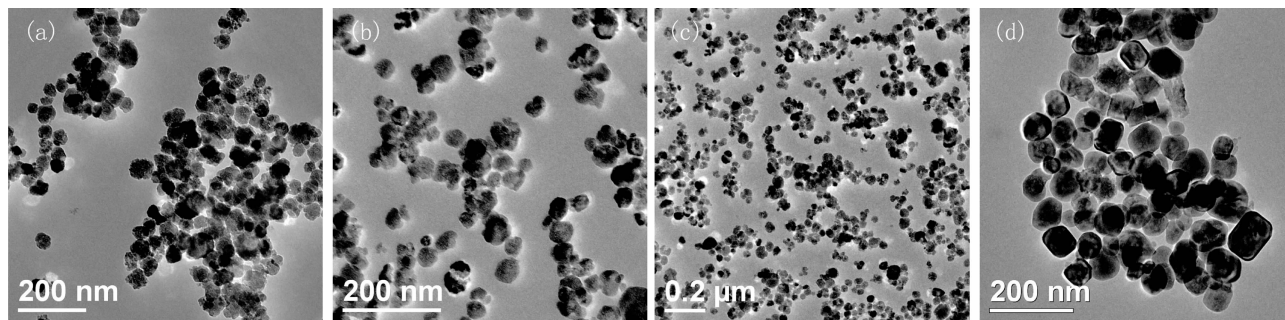
物的结晶度较高;由对应的 TEM 照片可见(图 4a),产物粒径约为 30 nm 左右,此时已无 TiO₂·xH₂O 非晶背景,则前驱物已完全转化为 BaTiO₃。在对比实验中,前驱物经 150 °C 处理 12 h,经测试在 XRD 图上也仅显示 BaTiO₃ 的特征衍射峰(图略),但此时粒径明显增大,由图 4(d)可见平均粒径约为 60 nm 左右。以上结果显示,在微波照射条件下不仅可以大大提高合成与晶化速率,且制得的 BaTiO₃ 粒径小,表现出比常规水热合成法更突出的优点。另外还由于在反应体系中加入乙醇,这样将产生更高的 BaTiO₃ 过饱和度,使成核与晶化速率进一步增大,故即使在常压条件下短时间内也可完全转变为 BaTiO₃。

随着微波照射时间的延长,由图 3 可见,XRD 衍射峰的峰强及峰宽并没有明显的变化,即说明产物粒径基本不变;由图 4 的 TEM 照片及表 1 也可见,随着时间的延长,产物粒径及形貌基本不变。这可能是由于微波水热法可极大地加速成核与晶化速率,反应 0.5 h 前驱物即全部转化为 BaTiO₃,故再延长微波照射时间,产物粒径也不明显增大。

表 1 部分产物的 XRD 及 TEM 粒径

Table 1 Particle size as estimated from XRD and TEM measurements

Sample	$n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}$	$\varphi_{\text{EtOH}} / \%$	Reaction time / h	Size from XRD / nm	Size from TEM / nm
1	1.1	25	0.5	29.5	30
2	1.1	25	1	33.6	—
3	1.1	25	2	29.0	32
4	1.1	25	4	30.2	31
5	1.1	0	2	37.3	Aggregated
6	1.1	12.5	2	32.8	—
7	1.1	50	2	21.8	22



$n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}=1.1$, $\varphi_{\text{EtOH}}=25\%$, microwave irradiation: (a) 0.5 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) normal hydrothermal synthesis, 150 °C, 12 h

图 4 不同微波照射时间及常规水热法所得产物的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of product obtained from microwave irradiation and normal hydrothermal method

2.3 溶剂组成的影响

控制前驱体中 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}=1.1$,微波照射 2 h,改变乙醇的加入量,制得产物的 XRD 图见图 5。由图 5

可见,在上述条件下,产物均为 BaTiO₃;另外随着乙醇加入量的增加,XRD 峰宽变宽,则产物的粒径逐渐减小,由 XRD 估算的粒径见表 1。

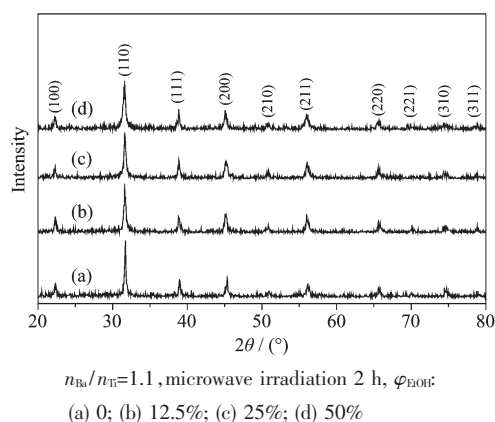
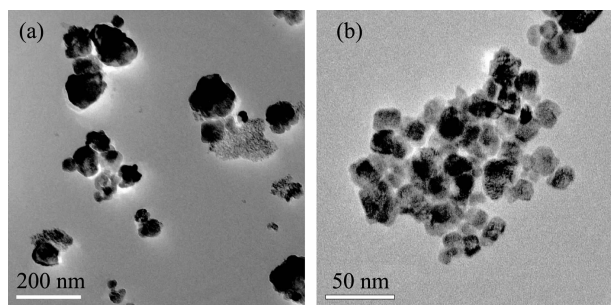


图5 不同 φ_{EtOH} 所得产物的 XRD 图
Fig.5 XRD patterns of product obtained at different φ_{EtOH}

对应产物的 TEM 照片见图 6 及图 4(b)。由图 6 (a)可见,未加乙醇时,在上述条件还有少许 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 非晶背景存在,即转化不太完全,且产物粒径大小不一、有一定程度团聚;当加入少量乙醇时,产物的粒径减小、均分散性提高,且无非晶背景存在,说明此时转化已经完全(见图 4b)。特别是当 $\varphi_{\text{EtOH}}=50\%$ 时,产物粒径分布均匀、平均粒径仅为 22 nm(见图 6b),由表 1 可见,该值与 XRD 所得粒径极为接近,说明粒子间无团聚。



$n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}=1.1$, microwave irradiation 2 h, φ_{EtOH} : (a) 0; (b) 50%

图6 不同 φ_{EtOH} 制得部分产物的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of some products obtained from different φ_{EtOH}

由此可见,加入乙醇并未改变产物的形貌及相组成,但对微波条件下 BaTiO_3 粒径大小及分布产生重大影响。加入少量乙醇可减少产物的团聚、且能使产物粒径减小,这可能是因为加入乙醇后产生更高的 BaTiO_3 过饱和度,成核速率增大,粒径减小;另外乙醇的引入,将有部分乙醇被 BaTiO_3 表面吸附,可降低粒子间的团聚^[7],从而制得分散性好的 BaTiO_3 纳米晶。

3 结 论

通过在反应体系中加入乙醇,采用常压微波水热法制备钛酸钡,当 $n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ti}}=1.1$, $\varphi_{\text{EtOH}}=25\%$,微波照射仅 0.5 h,即可完全转化为粒径约为 30 nm 左右、分散性较好的钛酸钡。而当乙醇的用量增加时,产物的粒径逐渐减小,当 $\varphi_{\text{EtOH}}=50\%$,微波照射 2 h,可得平均粒径仅为 22 nm 左右的钛酸钡纳米晶。

参考文献:

- [1] Newalkar B L, Komarneni S, Katsuki H. *Mater. Res. Bull.*, **2001**,**36**:2347~2355
- [2] Guo L T, Luo H J, Gao J Q, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**:3011~3014
- [3] Jhung S H, Lee J H, Yoon J W, et al. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**:3161~3165
- [4] Chen K Y, Chen Y W. *Powder Technol.*, **2004**,**141**:69~74
- [5] Kwon S G, Park B H, Choi K, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**,**26**:1401~1404
- [6] ZHONG Guo-Fa(钟国法), ZHAO Jing-Lian(赵景联). *J. Chem. Eng. Chinese Univ. (Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao)*, **2006**,**20**(1):138~141
- [7] Lu W, Quilitz M, Schmidt H. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**,**27**(10):3149~3159
- [8] RUAN Sheng-Ping(阮圣平), DONG Wei(董 玮), WU Feng-Qing(吴凤清), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(1):17~20