

乙二醇辅助水热法制备不同形貌的 $\text{CaTiO}_3/\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 微晶

杨丽丽¹ 邹少瑜¹ 王 荣¹ 孟建新^{*2}

(¹暨南大学化学系, 广州 510632)

(²暨南大学纳米化学研究所, 广州 510632)

摘要: 对乙二醇存在下水热法制备 CaTiO_3 微晶的形貌进行了研究。对所得样品用 X 射线衍射、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析及红外光谱(FTIR)进行了表征。结果表明, 制备的 CaTiO_3 微晶随着乙二醇和水配比的不同, 可以形成立方体、三维十字架形及正十二面体等规整的外形。乙二醇在晶粒表面的配位吸附对这些不同形貌的形成有决定的作用。所得样品粒度分布均匀, 基本不团聚。掺杂少量 Pr^{3+} 离子后对样品的微观形貌基本不影响, 在 200 °C 低温水热获得的 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 样品就有明显的荧光和长余辉发光性能。样品在 900 °C 煅烧后其外形并不发生变化, 也不会团聚, 但发光性质得到大幅度提高。

关键词: CaTiO_3 ; 水热法; 乙二醇

中图分类号: TQ174; O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1345-04

Ethylene Glycol Assisted Hydrothermal Synthesis of $\text{CaTiO}_3/\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$

YANG Li-Li¹ ZOU Shao-Yu¹ WANG Rong¹ MENG Jian-Xin^{*2}

(¹Chemistry Department, Jinan University, Guangzhou 510632)

(²Institute of Nano-Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: The morphology of hydrothermal synthesized CaTiO_3 in the presence of ethylene glycol was studied. The samples were characterized with X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and FTIR. CaTiO_3 micro-crystal with various morphology, such as cube, three-dimensional cross and dodecahedron, can be achieved. The morphology was mainly affected by the different ratios of ethylene glycol and water. Preferential adsorption of ethylene glycol on the grain surface is believed to result in the different morphology. The samples give good dispersion properties and almost no aggregation. Obvious fluorescence and long afterglow can be observed in $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ samples hydrothermal synthesized at temperature as low as 200 °C. The samples can keep their original morphology and dispersion property after calcined at 900 °C, while the fluorescence and long afterglow greatly increased.

Key words: CaTiO_3 ; hydrothermal; ethylene glycol

钛酸钙(CaTiO_3)是近年来开发用作电子陶瓷材料的精细化工产品, 已广泛用于制作中、高压陶瓷电容器、PTC 热敏电阻等电子元器件^[1-2], 掺 Pr 钛酸钙是一种重要的长余辉发光材料^[3-4]。制备 CaTiO_3 粉体最常用的方法是高温固相反应合成法^[5-7], 亦即用

TiO_2 和 CaCO_3 (或 CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) 作原料通过两者在高温下的固相反应来制备。但由于使用高达 1 000~1 200 °C 的温度, 得到的粉体团聚严重, 表面活性差, 因而最终影响元件性能。采用沉淀法^[8]、溶胶-凝胶法^[9]、熔盐合成法^[10]等方法也可以得到 CaTiO_3 粉

收稿日期: 2010-02-08。收修改稿日期: 2010-05-11。

国家自然科学基金项目(No.30670523)和广东省自然科学基金团队项目(No.05200555)资助。

*通讯联系人。E-mail: tmjx@jnu.edu.cn

第一作者: 杨丽丽, 女, 25 岁, 硕士, 助教; 研究方向: 无机纳米材料在分析中的应用。

体,但都必须经过焙烧工序才能获得产物。我们曾以硝酸钙和氯化镨混合液、四氯化钛溶液为原料一步水热合成了钛酸钙粉末,操作简单,所得样品结晶性很好,粒度均匀,即使在高温煅烧后也可以得到很好的分散性^[11]。本文进一步详细研究了水热体系中加入乙二醇后,所得钛酸钙样品微观形貌的变化。发现控制水热体系中合适的乙二醇和水的配比可以获得具有三维十字架、正十二面体等不同规则微观外形的钛酸钙粉体,并对其形成机理和掺杂 Pr^{3+} 后的发光性能进行了初步探讨。

1 实验部分

分别移取硝酸钙 ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、硝酸镨 ($2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和四氯化钛 ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液,按照适当的配比 ($n_{\text{Ca}}+n_{\text{Pr}}=n_{\text{Ti}}=1.0 \text{ mmol}$) 混合均匀。搅拌下加入氢氧化钠溶液(氢氧化钠溶于不同配比的乙二醇/水混合溶剂,浓度 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 至总体积约为 33 mL ,混合均匀后置于容积为 50 mL 的内衬聚四氟乙烯的高压反应釜内,密闭后放入烘箱,于一定温度恒温反应一段时间。反应完成后,将所得沉淀物进行离心、洗涤, 60°C 真空干燥,得到 $\text{CaTiO}_3/\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 微晶。样品的粉末衍射图采用日本 Rigaku/Dmax-rB 型

Cu 靶 $K\alpha$ 辐射 X 射线衍射仪 (36 kV , 20 mA , $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 扫描速度为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$) 测定;样品的微观形貌采用 XL-30 型扫描电子显微镜进行测定;用美国 Nicolet 6700 傅立叶变换红外光谱仪 (KBr 压片) 测量样品红外光谱;热重分析采用 SDT Q600 热重分析仪进行。

2 结果与讨论

2.1 乙二醇对水热制备 CaTiO_3 的影响

图 1 给出了不同反应条件下所得样品的 XRD 图。文献报道^[12]在简单水热体系中,可以获得 CaTiO_3 纯相的最低反应温度为 100°C 。向反应体系中加入乙二醇后,可以获得 CaTiO_3 纯相的最低温度随着乙二醇用量的增加而升高。从图 1a 可以看出,当体系中乙二醇和水的体积比为 1:1 时,最低制备温度为 200°C 。继续提高反应温度对 CaTiO_3 纯相的形成影响不大,但在相同的反应时间时样品的结晶性更好。进一步的研究表明,即使在较高的温度下,体系中过多的乙二醇也会阻碍 CaTiO_3 纯相的形成,如图 1b 所示固定反应温度为 200°C ,反应时间为 6 h 时,乙二醇和水的体积比增加到 5:1 时就不能形成 CaTiO_3 纯相。

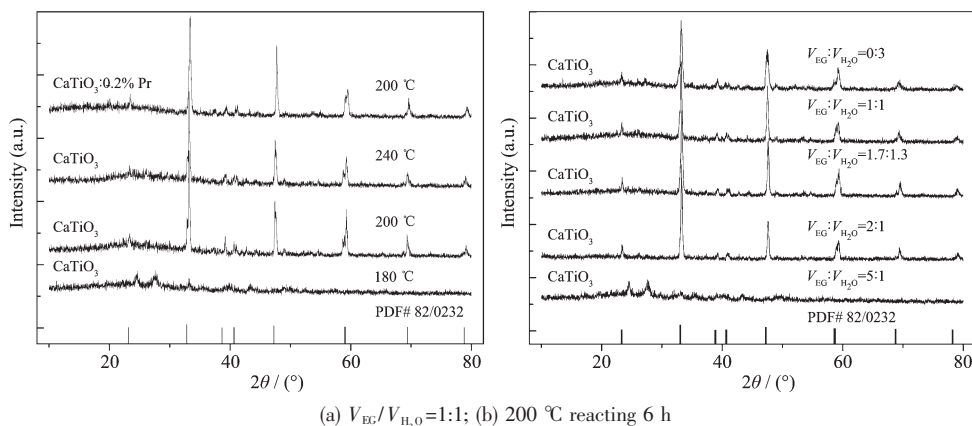


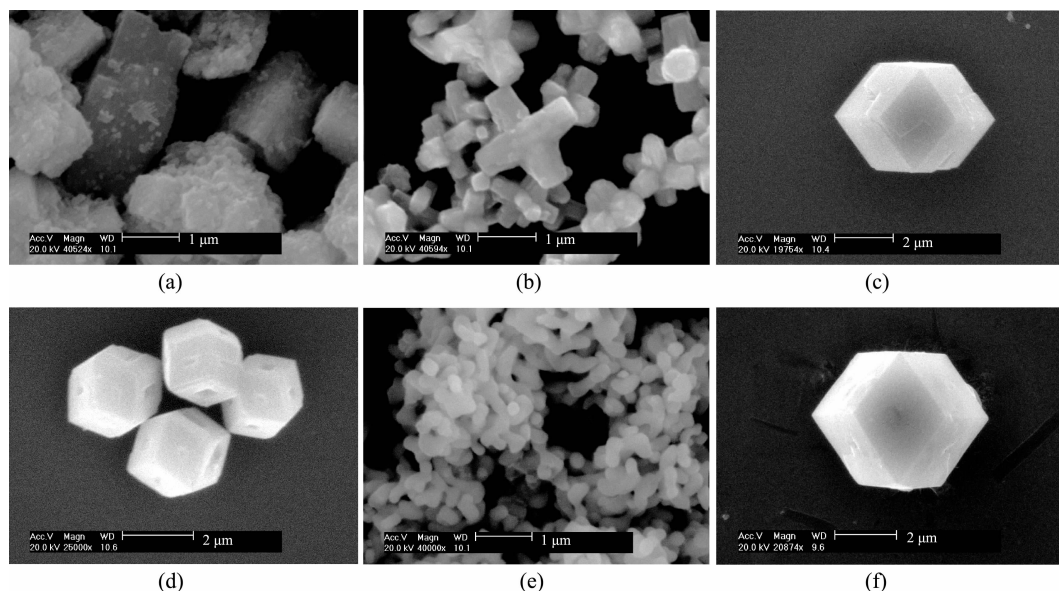
图 1 不同水热条件所得 $\text{CaTiO}_3/\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{CaTiO}_3/\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

2.2 乙二醇对 CaTiO_3 形貌的调控

文献^[12]报道的简单水热法制备 CaTiO_3 时,样品粒径约为 $1 \mu\text{m}$,外形近似立方体。水热法得到的 CaTiO_3 结晶性良好,即使在 900°C 高温煅烧,样品也不易发生团聚。乙二醇的加入使所得 CaTiO_3 微晶的粒径和外形发生很大的变化。图 2 是固定反应温度为 200°C ,反应时间为 6 h ,不同乙二醇和水配比时 CaTiO_3 样品的 SEM 图。体系中没有乙二醇时,得

到的 CaTiO_3 依然为近似立方体的外形(如图 2a),在立方体的表面还分布了一些粒径约为 20 nm 的小颗粒,与文献^[12]的结果一致。体系中加入少量的乙二醇 ($V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}} < 1/2$) 时,所得样品仍呈立方体结构,但表面小颗粒的量明显减少。进一步增加乙二醇的量,样品的形貌依次变为三维十字架形(如图 2b,对应的 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 1/2$) 和正十二面体形(如图 2c),粒径分别为大约 $1 \mu\text{m}$ 和 $2\sim4 \mu\text{m}$ 。形成正十二面体外形



$V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=0:3$ (a); 1:2 (b); 1.7:1.3 (c); 1.8:1.2 (d); 2:1 (e); 1.7:1.3 (f, 900 °C sintering 1 h)

图 2 不同乙二醇和水配比的 CaTiO_3 样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of CaTiO_3 prepared with different ratios of EG and water

时对应的 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1.7:1.3$, 在这个配比附近有偏离时, 也可以得到棱面有缺陷的十二面体(如图 2d)。三维十字架形和十二面体外形的样品结构均为 CaTiO_3 纯相。体系中过高的乙二醇浓度可使所得样品的外形转变为类球形(如图 2e), 但球形样品已不是 CaTiO_3 的相, 而为无定形结构的物质, 对这种类球形样品进一步煅烧仍可以得到 CaTiO_3 纯相, 表明这些无定形物质可能为相关金属离子的氢氧化物沉淀。

对十二面体外形的 CaTiO_3 微晶在 900 °C 煅烧 1 h, 所得样品的 SEM 示于图 2f。可以看出, 正十二面体外形的 CaTiO_3 微晶煅烧后依然保持了完美的正十二面体外形。甚至没有简单水热法所样品煅烧时出现的崩裂现象, 粒子间也没有团聚现象。这种完美而不团聚的外形在有序结构材料的研究中十分有用。

2.3 样品的红外和热重分析

乙二醇对 CaTiO_3 微晶晶粒外形的这种调控作用, 应该与乙二醇在水热反应过程中与晶粒的相互作用有关。样品红外光谱表明, 在 3400 cm^{-1} 处出现属于 O-H 伸缩振动的宽吸收峰, 在 $2800\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 处出现归属于 C-H 面内弯曲振动的吸收峰; 在 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处出现归属于 C-O 伸缩振动的吸收峰。这些红外吸收峰都与乙二醇的结构特征相对应, 而不会出现在纯的 CaTiO_3 的红外光谱中, 这说

明所得 CaTiO_3 微晶中有大量乙二醇的存在。将水热所得样品在 60 °C 真空干燥后, 进行热失重过程(如图 3)的研究表明: 体系中没有乙二醇时, 在样品的热重曲线上只在 $280\sim 500\text{ °C}$ 区间有一个明显的失重峰, 对应于样品中吸附的配位水的失去。而在乙二醇的存在下, 所得样品的热重曲线发生了很大的变化。 200 °C 以下的失重很明显, 这与乙二醇沸点较高, 蒸气压较低因此在低温干燥时不易失去是相符的。在 $200\sim 400\text{ °C}$ 区间这一配位水最易失去的温度区间, 样品失重并不明显, 说明样品中吸附的配位溶剂主要是乙二醇。乙二醇较高的沸点和螯合配位更强的配位能力, 使其失去的温度区间上升到 $400\sim 700\text{ °C}$ 。失重率约为 9.5%, 说明真空干燥后 CaTiO_3 样品中存在相当量的乙二醇。

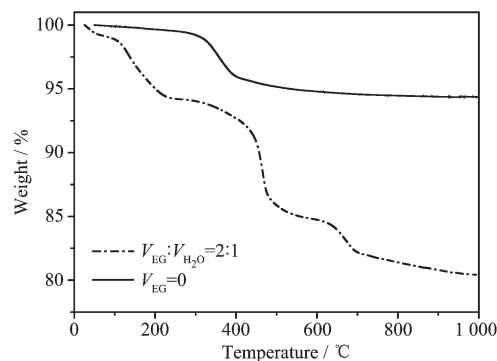


图 3 CaTiO_3 样品的热重曲线

Fig.3 TG curves of CaTiO_3 sample

对 CaTiO_3 样品的热重曲线和红外光谱的分析表明,乙二醇存在下所得 CaTiO_3 样品中存在大量配位结合的乙二醇分子,这些乙二醇分子的合理结合部位应该是样品微粒的表面,因为很难想象如果内部有大量的结晶乙二醇存在,在高温煅烧分子逸失过程中,不会造成微粒外形的任何变化(图 2f)。我们推测,正是这些结合在微粒外表面的乙二醇分子,对不同外形晶体的形成起了决定性的作用。 CaTiO_3 结构属典型的立方晶系,在简单水热条件下易形成正如我们的结果所示的立方体外形。而乙二醇作为一个具有螯合配位性质的分子,在立方体外形的小晶粒上吸附时,应易于与处于晶体表面的 Ca^{2+} 离子形成螯合配位作用。由于棱角处的 Ca^{2+} 离子比棱面处的 Ca^{2+} 离子有更多的可用配位位置,有利于螯合配位结构的形成,因此乙二醇在较低浓度时应优先结合在晶体棱角处,这样有可能有利于立方体裸露的 6 个面的生长而形成十字架外形。在进一步提高乙二醇浓度时,乙二醇在晶体表面的吸附增加,扩散到晶体表面的其它部位,有可能使立方体 12 条棱边对应的晶面优先生长,而形成正十二面体的结构。但过多的乙二醇使所有固体微粒的表面都完全被乙二醇配位覆盖,使晶体生长时不同部位的差异消失,各方向均匀生长而形成类球形的无定形化合物。

2.4 $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 样品的发光性质

Pr^{3+} 离子掺杂的 CaTiO_3 是一种重要的红色长余辉发光材料。这种发光材料的制备通常采用高温固相法,将样品在高至 $1000\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下煅烧制得^[13]。我们发现用水热法可以在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下获得具有一定长余辉发光性质的 $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 微晶,所得 $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 微晶与上述 CaTiO_3 微晶有相同的

外形,XRD 测试表明掺杂少量的 Pr^{3+} 不会影响 CaTiO_3 纯相的形成(如图 1(a))。不同的 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}$ 所得 $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 有相似的发光性质,当 $V_{\text{EG}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1.7:1.3$ 时 $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ 样品的发光性质如图 4 所示。样品最大激发和发射波长分别为 326 nm 和 612 nm ,与高温固相法所得样品一致。从图 4 还可以看出,将样品在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 后,样品的激发和发射光谱形状基本不变,但强度提高到原来的 5 倍。图 4 的插图还给出了对样品余辉衰减曲线的测试结果。表明水热法所得样品已有一定的长余辉性能。煅烧后余辉时间远大于未经煅烧的样品,但余辉时间约为 5.2 s ,仍比高温固相法所得样品的余辉时间短。

参考文献:

- [1] Kell R C, Greenham A C, Olds G C E. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1973**,**56**(7):352-354
- [2] XIAO Mi(肖 谧), LI Ling-Xia(李玲霞), WANG Hong-Ru(王洪儒), et al. *J. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2000**,**28**(3):294-298
- [3] Zhang X M, Zhang J H, Nie Z G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**,**90**:151911
- [4] Zhang X M, Zhang J H, Zhang X, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**,**434**:237-240
- [5] QI Yan(綦 艳), MENG Jian-Xin(孟建新), SHI Zhao-Pu(时朝璞), et al. *Spectrosc. Spectral Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2007**,**27**(7):1287-1290
- [6] Evans I R, Howard J A K, Sreckovic T, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2003**,**38**:1203-1213
- [7] Zhang X M, Zhang J H, Ren X G, et al. *J. Solid State Chem.*, **2008**,**181**:393-398
- [8] PENG Zi-Fei(彭子飞), WANG Guo-Zhong(汪国忠), ZHANG Wei(张伟), et al. *Adv. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **1996**,**27**(5):429-430
- [9] ZHANG Qi-Long(张启龙), WANG Huan-Ping(王焕平), YANG Hui(杨 辉). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(9):1657-1662
- [10] Huang K C, Huang T C, Hsieh W F. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**(19):9180-9184
- [11] WANG Rong(王 荣), MENG Jian-Xin(孟建新). *J. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2009**,**27**(3):349-352
- [12] WANG Rong(王 荣), MA Hao(马 浩), MENG Jian-Xin(孟建新). *Electronic Components Materials (Dianzi Yuanjian Yu Cailiao)*, **2008**,**27**(11):12-14
- [13] Yin S H, Chen D H, Tang W J, et al. *Mat. Sci. Eng. B: Solid*, **2007**,**136**:193-196

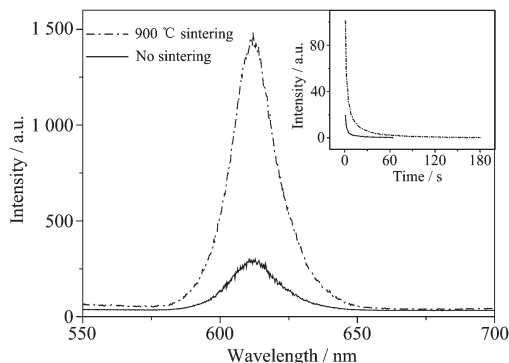


图 4 $\text{CaTiO}_3\text{:0.2mol\% Pr}^{3+}$ 样品的荧光发射光谱以及余辉衰减曲线(插图)

Fig.4 Emission spectra and fluorescence decay curves (inset) of $\text{CaTiO}_3\text{:0.2mol\% Pr}^{3+}$