

四方相钛酸钡纳米枝晶阵列的水热合成

展红全* 江向平 陈 超 李小红 朱棉霞 李月明

(景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 景德镇 333001)

摘要: 采用水热法, 在表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和合适的矿化剂 NaOH 的作用下, 得到具有新颖结构的钛酸钡纳米枝晶阵列。X 射线衍射(XRD)和拉曼光谱(Raman)结果分析显示该枝晶为四方相, 随着时间的延长其结晶性增强、四方相更加明显。利用扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和电子衍射(ED)研究了该枝晶的生长特点和生长机理, 结果表明该枝晶其各枝均沿着[111]方向生长, 并且同级枝相互平行形成阵列; 在枝晶阵列的外侧部分会有 2 级子枝长出, 中间部位由于空间阻碍没有子枝形成。同时探讨了 CTAB 和 NaOH 在枝晶形成过程中的作用机理, 以及枝晶产品的介电性能。

关键词: 钛酸钡; 枝晶; 四方相; 水热法

中图分类号: O614.41*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)10-1938-07

Hydrothermal Synthesis of Tetragonal Barium Titanate Nano-Dendrite Arrays

ZHAN Hong-Quan* JIANG Xiang-Ping CHEN Chao LI Xiao-Hong ZHU Mian-Xia LI Yue-Ming

(Department of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute,
Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, Jingdezhen, Jiangxi 333001, China)

Abstract: The novel nano-dendrite arrays structure of barium titanate were prepared by hydrothermal method with the assistance of the surfactant *N*-cetyl-*N,N,N*-trimethylammonium bromide (CTAB) and the mineralizer NaOH. The Powder X-ray diffraction (XRD) patterns and Raman spectroscopy results reveal that the dendrites have been crystallized in the tetragonal phase, the crystallization and the tetragonal phase of the products become more significant with the reaction making progress. The growth characteristics and growth mechanism of the dendrite are further evidenced by the scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and electron diffraction (ED) in detail. The branches of the dendrites grow along the [111] orientation. The branches in the same grade parallel to each other and produce the final array structure. The two sub-branches grow on the trunk in the outside part of the dendrite array, while no sub-branch grow on the trunk in the middle of the dendrite array because of spatial effect. The role of CTAB and NaOH is also discussed in the formation process of the dendrites. The dielectric properties of the dendrites sample are significantly improved.

Key words: barium titanate; dendrite; tetragonal; hydrothermal

钛酸钡(BaTiO_3)是一种性能优异的铁电、介电材料, 它被广泛应用于制作多层陶瓷电容器(MLCC)、热敏电阻、动态随机存取存储器(DRAM)和其它光电器件^[1-3]。随着电子元件向小型化微型化发展, BaTiO_3 纳米材料的合成及其性能的研究显得更加重要。

BaTiO_3 纳米材料的性能不仅与其组成、相态有关, 而且还与其颗粒的形貌、结构、大小有密切的关系^[4-5]。目前, 具有不同形貌的 BaTiO_3 纳米材料, 如纳米晶^[6-9]、纳米线^[10-11]、纳米管^[12-13]、纳米空心球^[14]、纳米核壳结构^[15]等已经被合成出来, 这些形貌各异的纳

收稿日期: 2011-04-21。收修改稿日期: 2011-06-15。

国家自然科学基金重大研究计划(No.91022027); 国家自然科学基金(No.50862005, 51062005)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhq_0425@163.com

米材料具有独特的光、电、磁等性质及其潜在的应用前景。近年来,枝晶纳米材料由于其特殊的分级结构特点以及在电、磁、催化等领域表现出良好的性能,引起了科学界的广泛关注。目前有以下各种枝晶现象被发现:NaYF₄^[16]、PbS^[17]、Fe₂O₃^[18]、GaP^[19]、ZnO^[20]、Pt^[21]等。然而具有分级结构的 BaTiO₃ 枝晶纳米材料的报道还不是很多,目前仅有浙江大学的韩高荣^[22]小组和葡萄牙的 Paula M. Vilarinho 小组^[23]合成出了简单枝晶结构的 BaTiO₃ 纳米材料。本文基于水热方法,利用表面活性剂 CTAB 的作用,合成出了 BaTiO₃ 纳米枝晶阵列的新颖结构材料。这种枝晶纳米材料的枝呈阵列状分布,而且枝晶具有四方相,明显有别于前两者所合成的简单枝晶,相信这种材料的合成将会给晶体生长和电子器件的制备提供更广泛的材料基础。

1 实验部分

所有原料均购自上海国药集团公司,为分析纯。实验方法如下:配置浓度合适的硝酸钡溶液;将适量的表面活性剂 CTAB 在磁力搅拌下直接加入到一定量的去离子水中,再加入硝酸钡溶液,搅拌得到均匀溶液;往上述溶液中逐滴加入钛酸四丁酯,使得表面活性剂、钛和钡的浓度分别都达到预期值:0.05、0.05、0.06 mol·L⁻¹;最后往混合物中逐滴加入 NaOH 溶液使其浓度为 0.5 mol·L⁻¹,搅拌均匀后将反应混合物倒入带聚四氟乙烯内衬的水热反应釜,填充度约为 60%,封釜,置于一定温度(220 °C)烘箱中进行水热反应。加热一段时间后从烘箱中取出水热釜,自然冷却至室温。样品离心分离得到白色产物,并用去离子水、0.1 mol·L⁻¹ 稀醋酸和乙醇交替洗涤数次,以除去残留在颗粒表面的表面活性剂,最后,在 60 °C 干燥箱中干燥,得到固体粉末。

样品 XRD 测试使用 RIGAKUD/MAX 2200 VPC 粉末 X 射线衍射仪,配备石墨单色器,Cu 靶 K α 射线 ($\lambda=0.154\ 16\ \text{nm}$),操作电压和电流分别是 40 kV 和 30 mA,扫描速度为 10°·min⁻¹,扫描范围为 20°~80°。SEM 照片使用 FEI Quanta 400 热场发射扫描电镜,加速电压为 15 kV。TEM 观察使用 JEM-2010 透射电镜,加速电压为 200 kV。拉曼测试使用 Renishaw inVia 型激光显微拉曼光谱仪,激发波长 514.5 nm,功率为 5%×20 mW。将得到的粉体压片,在 1100 °C 保温烧结 2 h 得到陶瓷样品,该样品经备银焙烧,使用 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪进

行介电常数测量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

在表面活性剂 CTAB 作用下,用实验所述的水热方法,在 220 °C 下于不同反应时间合成 BaTiO₃ 样品的 XRD 图如图 1 所示。从图中可以看出:随着时间的延长,产品的结晶性也越来越强;在 30 min 前没有衍射峰出现,产品为无定形的产物;当反应进行到 1 h 后,有明显的衍射峰出现;以后随着时间的延长,衍射峰的强度逐渐增加,说明 BaTiO₃ 的结晶性越来越好;经 Jade 软件分析,其样品所有衍射峰都与四方相 BaTiO₃ 的标准衍射卡片相符 (PDF No. 05-0626, 相应的晶胞参数分别是 $a=b=0.399\ 4\ \text{nm}$, $c=0.403\ 8\ \text{nm}$)。从插图中的 XRD 图可以看出在 45° 处,有峰的轻微劈裂,说明产物是四方相 BaTiO₃^[24]。

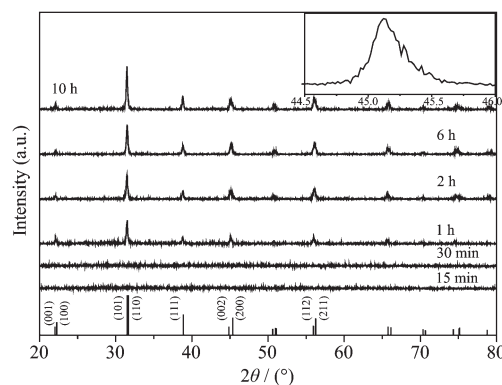


图 1 220 °C 反应不同时间所得 BaTiO₃ 样品的 XRD 图,插图是 6 h 样品的 45° 处放大图

Fig.1 Powder XRD patterns of the BaTiO₃ samples synthesized at 220 °C with different reaction times, the inset showed the reflection around 45° of 6 h sample

2.2 Raman 分析

为了进一步确认所得 BaTiO₃ 样品的晶型,对以上产品进行 Raman 分析,图 2 是不同时间的 BaTiO₃ 样品的 Raman 谱图。从图中可以看出:在 30 min,无定形的样品没有 Raman 峰出现,以后随着时间的延长,产品结晶性增强,其 185、260、307、515、715 cm⁻¹ 等 5 个主要的 Raman 峰逐一显露出来。立方相 BaTiO₃ 属于 *Pm3m* 点群,没有 Raman 活性,但是当它由立方相转变为四方相时,由于 Ti 原子在晶格中的位置畸变会导致其在 260 和 515 处各有 1 个宽峰,这 2 个也是由立方相到四方相转变的过渡峰位^[25]。185 cm⁻¹ 之前的几个峰是 BaCO₃ 的杂质峰。四方

相 BaTiO_3 的空间群为 $P4mm$, 其 Raman 活性模式为 $3A_1+4E+B_1$, 其中 $185, 260, 515 \text{ cm}^{-1}$ 是 $A_1(\text{TO})$ 对称声模, 307 cm^{-1} 是 B_1 对称声模, 715 cm^{-1} 是 $A_1(\text{LO})$ 对称声模, 而 305 和 715 cm^{-1} 是四方相 BaTiO_3 的特征峰^[24,26-27]。从图中可以看出随着时间的延长, 其特

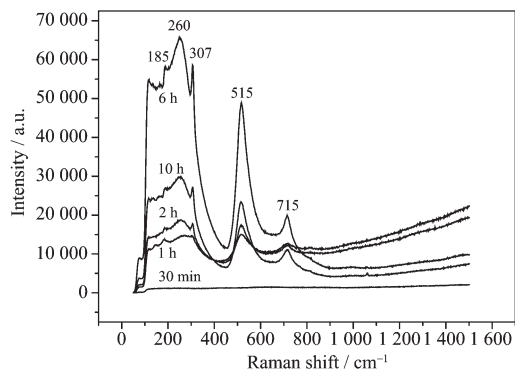


图 2 220 °C 反应不同时间所得 BaTiO_3 样品的 Raman 谱图

Fig.2 Raman spectra of the BaTiO_3 samples synthesized at 220 °C with different reaction times

征峰强度越来越明显, 到 6 h 左右其 307 和 715 cm^{-1} 峰最强, 而后再逐渐变弱, 这可能和晶体的结构形貌密切相关^[4], 该 6 h 的样品(图 3d)颗粒尺寸最大, 因而其峰强度最高。Raman 谱图进一步说明 6 h 的样品是四方相 BaTiO_3 。

2.3 形貌结构分析

为了进一步分析产品的结构, 对以上不同时间产品的晶体结构进行扫描电镜观察, 其结果如图 3 所示。从图中可以看出不同时间的产物形貌有所不同: 在反应的最初阶段, BaTiO_3 是无定形的球形颗粒(图 3a); 随后小颗粒不断地团聚到一起(图 3b), 颗粒迅速地长大; 随着反应时间的延长, 有 BaTiO_3 的枝晶开始从这些颗粒聚集体中长出(图 3c), 其结晶性也相应增强; 之后枝晶不断地长大, 当反应进行到 6 h 左右, 比较规整的 BaTiO_3 枝晶已经形成, 如图 3d 典型的枝晶形貌所示, 枝晶的枝由一个基底长出, 枝晶的中间部分是许多平行的长枝, 在边缘部分有一些侧枝长出, 侧枝和母枝成一定角度; 当反

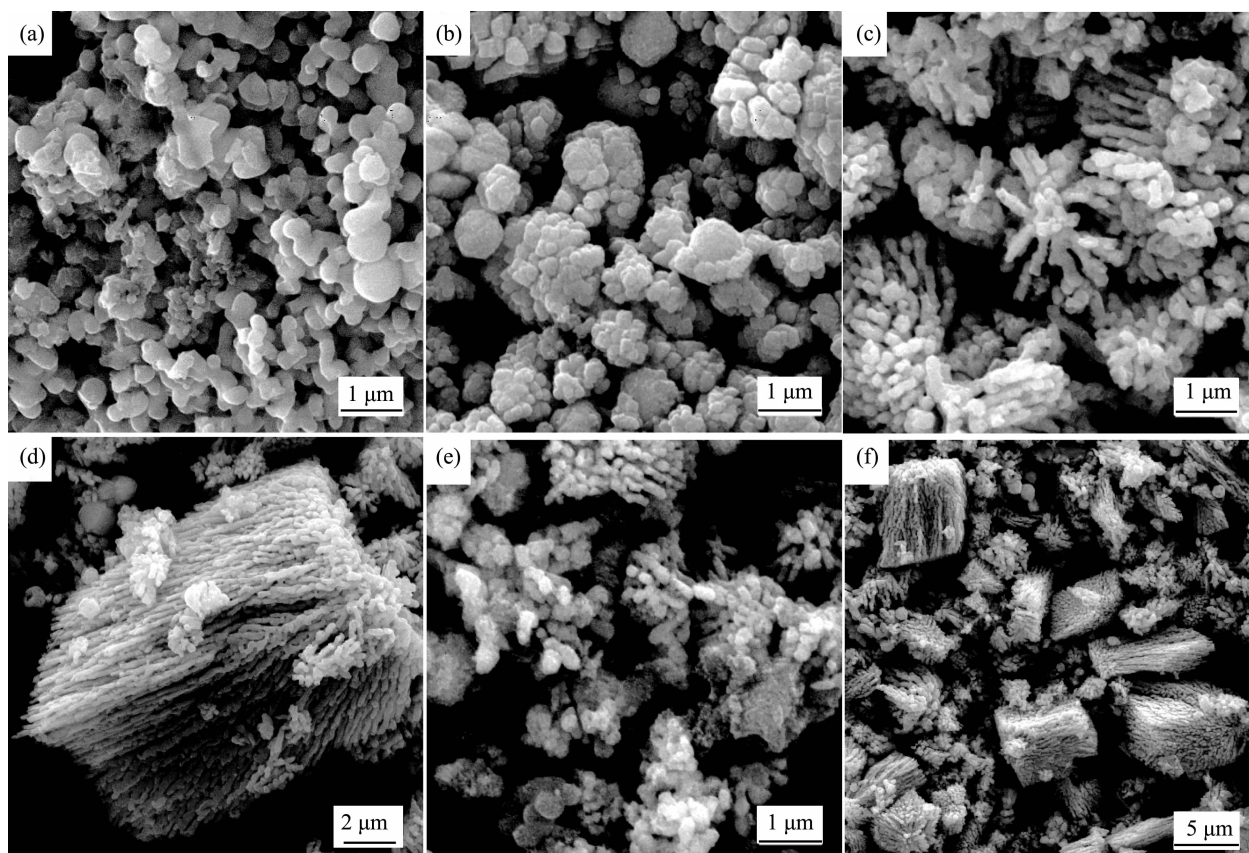


图 3 220 °C 反应不同时间所得 BaTiO_3 样品的 SEM 图, f 是 d 样品的低倍 SEM 图, 水热反应时间(a) 15 min, (b) 30 min, (c) 1 h, (d) 6 h, (e) 10 h, (f) 6 h

Fig.3 SEM images of the BaTiO_3 samples synthesized at 220 °C with different reaction times, f is the low resolution SEM of d, (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 1 h, (d) 6 h, (e) 10 h, (f) 6 h

都是从[111]方向生长,因而同级枝晶相互平行,形成类似阵列的结构。图 4g 是中间部分较长枝的切片 TEM,电子衍射和不同部位的 HRTEM 分析可以看出,中间部位的枝也是沿着[111]方向生长,只是由于空间位阻效应的影响,它没有子枝生长出来,这主要是由于该枝处于枝晶阵列的中间,周围同级枝晶的生长阻碍其子枝的长出。结合 SEM 可以知道枝晶长度处于 2~10 μm 之间,直径处于 100~200 nm 之间。

根据晶体生长的 BFDH 法则和 Curie-Wulff 规则, BaTiO_3 晶体的 3 个面(100)、(110)、(111)的晶面能不同,其中(111)面的晶面能最大,因而该方向的生长速度最快^[28-29],如果没有表面活性剂的作用,最后产品的形貌为立方块。在溶液中有 CTAB 存在时,CTAB 通过其长链高分子与体系中粒子的某个面整合,可以抑制粒子的无规则聚集生长,有效地控制产物的形貌和尺寸^[16,30]。本实验中,在合适的 NaOH 浓度的作用下,CTAB 通过整合作用吸附在 BaTiO_3 的(100)、(010)表面上,使得这 2 个面的表面能降低,生长速度减慢,从而使其更容易沿着[111]方向生长,形成最终的枝晶结构。当形成规则枝晶以后,随着时间的延长,溶液中的 BaTiO_3 颗粒不断地消耗,枝的生长减慢,在新的溶解平衡作用下,生成的枝又不断地溶解,从而使得枝晶结构遭到破坏;另外,随着时间地延长,溶液中 OH^- 离子会不断地取代部分的 CTAB,这样 OH^- 离子就不断地侵蚀枝晶,打断 Ti-O

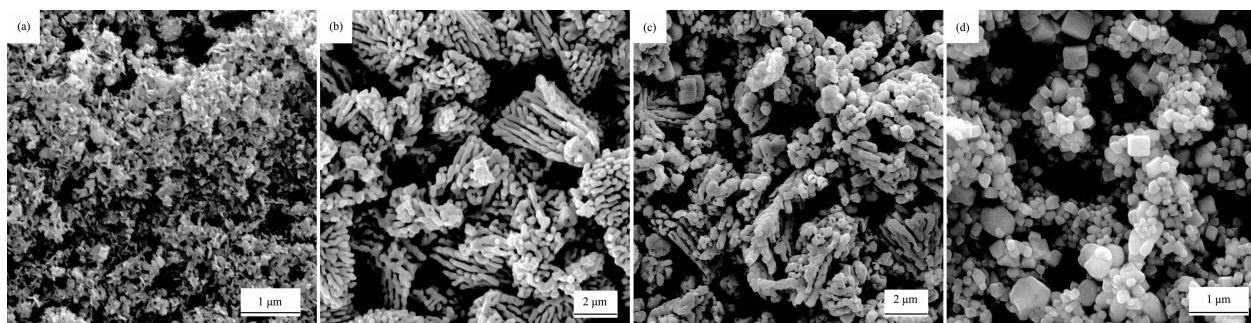
键之间的连接,使其结构也得到破坏。

2.4 影响因素分析

据文献报道,NaOH 在 BaTiO_3 的生成反应中起着重要的作用,过小的溶液 pH 值不利于 BaTiO_3 的生成^[31-32]。为了进一步了解 BaTiO_3 枝晶的生成机理,我们通过改变矿化剂 NaOH 的浓度来观察对生成 BaTiO_3 的影响。

图 5 是在没有表面活性剂 CTAB,含有不同 NaOH 浓度的条件下得到的 BaTiO_3 样品的 SEM 图。从图中可以看出随着 NaOH 浓度的增大, BaTiO_3 的产品形貌发生一系列的变化:在 NaOH 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,其形貌为一些细小的纳米颗粒(图 6a);当 NaOH 浓度增加到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,我们可以明显地看到大量 BaTiO_3 枝晶的生成(图 6b),此时枝晶较短,生长不是特别整齐;继续增大 NaOH 浓度到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,我们发现枝晶逐渐碎掉(图 6c),生成大量无规则小颗粒;当 NaOH 浓度增加到 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,枝晶完全消失,产品为具有规则立方块形貌的 BaTiO_3 (图 6d)。

BaTiO_3 枝晶的形成是由 Ti-O 键不断的连接生长,当 NaOH 浓度过大时,溶液中含有大量的 OH^- ,过多 OH^- 的存在会打断 Ti-O 键之间的连接,从而使得枝晶的结构遭到破坏, BaTiO_3 按照立方相的习性生长为标准的立方块^[32]。只有在合适的 NaOH 浓度作用下,有表面活性剂 CTAB 的影响, BaTiO_3 才可以形成最终规则整齐的枝晶阵列结构。



(a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (c) $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (d) $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

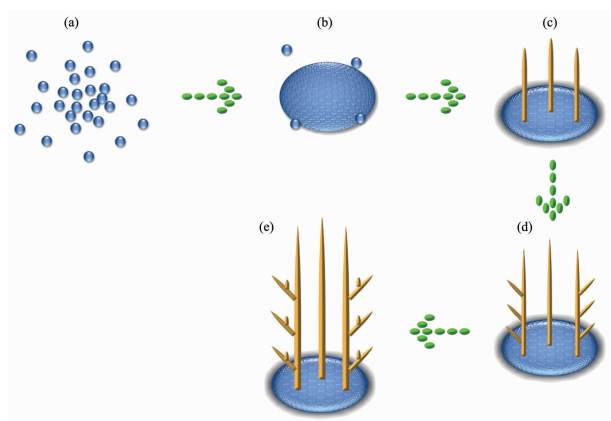
图 5 不同 NaOH 浓度 220 $^{\circ}\text{C}$ 反应 6 h 所得 BaTiO_3 样品的 SEM 图

Fig.5 SEM images of the BaTiO_3 samples synthesized at 220 $^{\circ}\text{C}$ for 6 h with different NaOH concentration

2.5 枝晶阵列形成示意图

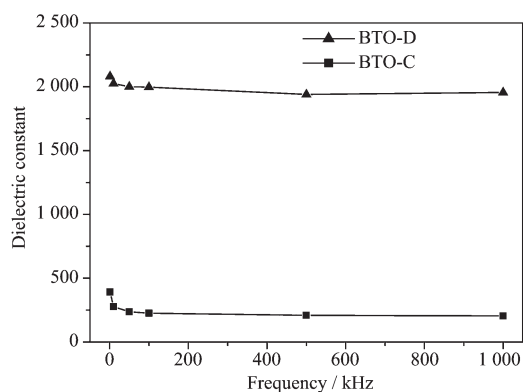
通过 SEM 和 HRTEM 分析, BaTiO_3 纳米枝晶阵列的生长过程如图 6 示意所示:首先反应生成无定形颗粒;这些无定形颗粒团聚形成枝晶生长基底;在表面活性剂 CTAB 的作用下,从基底沿着[111]方

向长出枝晶;枝晶不断长大,并且在外侧的枝晶又长出新的 1 级子枝;随着时间的延长,枝晶进一步长大,在新的 1 级子枝上又长出 2 级子枝,处于中间位置的母枝由于位阻效应,没有长出子枝,从而最后形成类似阵列的枝晶结构。

图 6 BaTiO₃ 枝晶阵列形成示意图Fig.6 Schematic illustrating the formation process of the BaTiO₃ dendritic array

2.6 介电性能研究

将在 220 °C, 6 h 得到的 BaTiO₃ 枝晶样品压片, 在 1100 °C 烧结制备成陶瓷。另外使用 TiO₂ 作为钛源, 在不添加表面活性剂 CTAB, 其他条件相同下得到常规的 BaTiO₃ 粉体, 同样条件制备成陶瓷。图 7 为室温下两个样品在不同频率条件下的介电常数 ϵ_r , 从图中可以看出枝晶样品的介电常数明显高于常规样品, 这主要是由于其特殊的结构和晶型, 从而对其性能产生巨大的影响。

图 7 室温下 BaTiO₃ 枝晶阵列产品和常规产品的介电常数随频率的变化图Fig.7 Dielectric constant vs the frequency at room temperature of the BaTiO₃ dendritic array sample (BTO-D) and the conventional sample (BTO-C)

3 结 论

根据以上分析可以知道, 结构新颖的 BaTiO₃ 枝晶阵列在水热条件下生成, 该枝晶是一个具有四方相的单晶, 其子枝是沿着[111]方向生长, 并且同级子枝相互平行形成类似阵列的结构。在枝晶的生成

过程中表面活性剂 CTAB 以及矿化剂 NaOH 的浓度起着重要的作用。这种具有特殊结构的四方相 BaTiO₃ 枝晶阵列产品具有较高的介电常数, 在晶体生长以及材料的应用上具有广泛的意义。

参考文献:

- [1] Pithan C, Hennings D, Waser R. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2005**, *2*(1):1-14
- [2] Lott J, Xia C, Kosnosky L, et al. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*(19): 3649-3653
- [3] HAO Su-E(郝素娥), WANG Wei-Li(王威力), WANG Chun-Yan(王春艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(6):1062-1066
- [4] GUO Hui-Fen(郭惠芬), ZHANG Xing-Tang(张兴堂), LIU Bing(刘兵), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**, *20*(2):164-168
- [5] DING Shi-Wen(丁士文), ZHAI Yong-Qing(翟永青), LI Ying(李颖), et al. *Sci. China, Ser. B: Chem. (Zhongguo Kexue)*, **2000**, *43*(4):374-377
- [6] SHI Xin-Yu(施新宇), WU Dong-Hui(吴东辉), HUA Ping(华平), *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(7):1182-1185
- [7] SUN Xiao-Hong(孙晓红), ZHENG Chun-Ming(郑春明), ZHANG Fu-Xiang(章福祥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(1):93-97
- [8] CUI Bin(崔斌), WANG Xun(王训), LI Ya-Dong(李亚栋). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**, *28*(1):1-5
- [9] O'Brien S, Brus L, Murray C B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*(48):12085-12086
- [10] ZHU Qi-An(朱启安), SONG Fang-Ping(宋方平), CHEN Wan-Ping(陈万平), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**, *27*(9):1612-1614
- [11] Urban J J, Yun W S, Gu Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*(7):1186-1187
- [12] Mao Y, Banerjee S, Wong S S. *Chem. Commun.*, **2003**, *39*(3):408-409
- [13] Hernandez B A, Chang K S, Fisher E R, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*(2):480-482
- [14] Nakano H, Nakamura H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, *89*(4): 1455-1457
- [15] Buscaglia M T, Viviani M, Zhao Z, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*(17):4002-4010
- [16] Liang X, Wang X, Zhuang J, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*(15):6050-6055
- [17] Lau Y K A, Chernak D J, Bierman M J, et al. *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **2009**, **131**(45):16461-16471
- [18]Cao M, Liu T, Gao S, et al. *Angew. Chem. Inter. Edi.*, **2005**, **44**(27):4197-4201
- [19]Manna L, Milliron D J, Meisel A, et al. *Nat. Mater.*, **2003**, **2**(6):382-385
- [20]Sounart T L, Liu J, Voigt J A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(51):15786-15793
- [21]Wang L, Yamauchi Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(26): 9152-9153
- [22]Wang Y, Xu G, Yang L, et al. *Mater. Lett.*, **2009**, **63**(2):239-241
- [23]Maxim F, Ferreira P, Vilarinho P M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**(9):3309-3315
- [24]Asiaie R, Zhu W, Akbar S A, et al. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**(1):226-234
- [25]Smith M B, Page K, Siegrist T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(22):6955-6963
- [26]Shiratori Y, Pithan C, Dornseiffer J, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2007**, **38**(10):1288-1299
- [27]Shiratori Y, Pithan C, Dornseiffer J, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2007**, **38**(10):1300-1306
- [28]Adireddy S, Lin C, Cao B, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(6): 1946-1948
- [29]Zhu X H, Wang J Y, Zhang Z H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**, **91**(3):1002-1008
- [30]Kuang D B, Xu A W, Fang Y P, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**(20):1747-1750
- [31]Eckert J O, Hung-Houston C C, Gerstan B L, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, **79**(11):2929-2939
- [32]Xia C T, Shi E W, Zhong W Z, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **1995**, **40**(23):2002-2006