

TiO₂ 对水热法制备钛酸锶钡的影响

吴啸天, 薛 屹, 李松霞

(西南石油大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610500)

摘 要:以乙酸锶、乙酸钡、钛酸丁酯为原料,通过溶胶-凝胶法制备出钛酸锶钡(BST)前驱体。在前驱体中分别加入 10% 金红石 TiO₂、锐钛矿 TiO₂ 和用水热法制备的一维 TiO₂, 再进行水热合成, 得到 3 种不同的水热产物。用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、X 线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对前驱体和 3 种水热产物进行物相和形貌的表征, 并对水热产物的生长机理和形成原因进行探讨。结果表明, 在前驱体中添加锐钛矿 TiO₂ 能够制备出柱状晶结构的 BST; 添加一维 TiO₂ 的前驱体生成了一维的 BST 晶体。

关键词:前驱体; 水热法; 一维 TiO₂; 一维钛酸锶钡; 生长机理

中图分类号:TB321; TU52

文献标识码:A

Influence of TiO₂ on Preparation of Barium Strontium Titanate(BST) by Hydrothermal Method

WU Xiaotian, XUE Qi, LI Songxia

(School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The barium strontium titanate(BST) precursors were prepared by Sol-Gel method by using strontium acetate, barium acetate and tetrabutyl titanate(Ti(OC₄H₉)₄) as the raw materials. Ten percent of TiO₂ (anatase), TiO₂ (rutile) and one-dimensional TiO₂ were added respectively into the precursors. The three different products were produced from the precursors of different additives by the hydrothermal method with the same hydrothermal condition. The phase structure and morphology of products were characterized by Fourier transform infrared spectrometer(FTIR), X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The growth mechanism and formation reason of the hydrothermal products were discussed. The results indicated that the precursors with TiO₂ (anatase) could produce the columnar crystal of BST. Adding the one-dimensional TiO₂ prepared by hydrothermal method in the precursors can prepare BST crystal with one-dimensional morphology.

Key words: precursors; hydrothermal method; one-dimensional TiO₂; one-dimensional Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃; growth mechanism

0 引言

钛酸锶钡(BST)是一种非常重要的电子陶瓷材料,它是由钛酸锶和钛酸钡形成的固溶体,晶体结构为钙钛矿结构^[1-2]。它具备高介电常数、高热释电系数及优良的铁电、压电性能^[3-5]。这些优异的性能使其广泛的应用于光电子领域(热敏电阻等)和微电子领域(动态随机存储器等)^[6],成为近年来的研究热点。

BST 粉体制备法较多,如采用水热合成法、溶

胶-凝胶(Sol-Gel)法、脉冲激光沉积技术(PLD)和放电等离子烧结(SPS)法等都能制备出超细超纯的纳米级 BST 粉体^[7-9]。其中水热合成法是指水热前驱体在保持一定温度和压力的容器中,于水热条件下进行化学反应,经一定时间,粉体在水热介质中直接生成。该方法制备 BST 的反应机理主要是溶解-沉淀机理,即前驱物在水热环境中溶解,生成水合离子或其他络合离子,溶解的离子之间发生成核相变反应,生成 BST 晶核,剩余的前驱物供晶核长大或形成新的晶核^[10]。前驱体形貌和结构对后续

收稿日期:2016-12-01

基金项目:四川省教育厅基金资助项目(12ZB164)

作者简介:吴啸天(1991-),四川省成都市人,硕士生,主要从事陶瓷材料的研究。E-mail:1146674682@qq.com。通信作者:薛屹(1957-),男,教授,主要从事材料科学的研究。

水热产物的结构和性能的影响很大,很多关于水热法制备 BST 的研究中都有提到水热前驱体中有 TiO_2 相。研究表明,在前驱体中添加 TiO_2 能影响反应产物的晶体结构,但关于 TiO_2 晶体结构对水热反应过程及最终产物的影响的研究还较少^[11]。

本文通过在水热前驱体中添加不同结构与形貌的 TiO_2 来制备 BST 粉体。通过对水热产物的物相和微观形貌进行分析,研究不同结构的 TiO_2 对水热产物的影响。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:钛酸丁酯、乙酸铈、乙酸钡、冰乙酸、乙二醇甲醚、无水乙醇、去离子水、异丙醇、纳米金红石 TiO_2 , 纳米锐钛矿 TiO_2 , 所有化学试剂都是分析纯。

仪器:傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪; X 线衍射 (XRD) 仪; 扫描电子显微镜 (SEM)。

1.2 样品制备

1.2.1 一维 TiO_2 制备

将钛酸丁酯与异丙醇按体积比 1:2 混合均匀, 温度调至 37 °C, 再将适量的 10 mol/L 的 NaOH 溶液缓慢加入到混合溶液中, 完成后将混合溶液继续搅拌 1 h。搅拌完成后, 将混合溶液移入 100 mL 水热釜中, 在 180 °C 下加热 24 h。取出水热产物进行酸洗, 酸洗完后将产物进行多次过滤、干燥。用 DX-2000 型 XRD 分析得到粉体的物相结构。用 JSM-7500 型 SEM 观察样品的微观形貌。

1.2.2 水热法制备 BST

将乙酸铈与乙酸钡按摩尔比 1:1 溶解于冰乙酸中, 标记为溶液 A。将钛酸丁酯 (保证钛与钡的摩尔比为 2:1) 溶解于无水乙醇中, 标记为溶液 B。将溶液 B 用玻璃棒缓慢引流到溶液 A 中, 在此过程中, 需不断的搅拌溶液 A。溶液 B 全部加完后, 再将用去离子水稀释过的乙二醇甲醚加入溶液 A 并搅拌, 待溶液混合均匀且形成溶胶后, 陈化 24 h 得到凝胶, 凝胶在 80 °C 下干燥得到前驱体。在制备的 BST 前驱体中分别加入纳米金红石 TiO_2 、纳米锐钛矿 TiO_2 及制备的一维 TiO_2 , 添加质量比为 10:1, 并搅拌均匀得到 3 种不同的前驱体。将前驱体与 2 mol/L 的 KOH 溶液混合, 置入 50 mL 的不锈钢反应釜中, 230 °C 下保温 12 h 反应完毕, 将产物分

散、过滤, 用去离子水洗涤, 在 80 °C 下烘干。

使用 NICOLET6700 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR), 对反应前驱体的基团进行测定。用 DX-2000 型 XRD 分析得到样品的物相结构。用 JSM-7500 型 SEM 观察样品的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 一维 TiO_2 的 XRD 与 SEM 检测分析

图 1 为一维 TiO_2 的 XRD 图像。由图可看出, 出现了许多杂峰说明试样中含有非晶态相, 将所得数据与标准卡片进行对比发现, 试样中有锐钛矿相的 TiO_2 和金红石相的 TiO_2 。

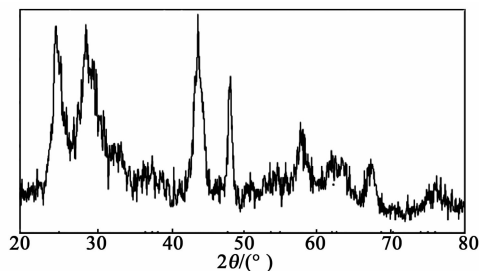


图 1 一维 TiO_2 XRD 图谱

图 2 为一维 TiO_2 SEM 图像。由图可看出, 制备的 TiO_2 晶体基本为一维结构, 根据比例尺可大概测出一维 TiO_2 晶体长度为 6~8 μm , 直径为 $\varnothing$ (50~200) nm。

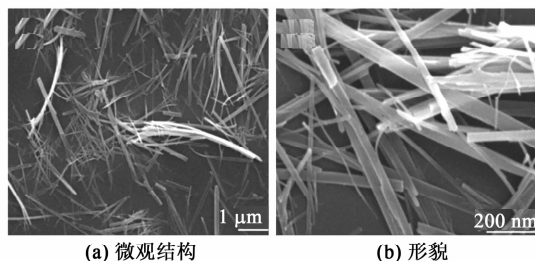


图 2 一维 TiO_2 SEM 图像

2.2 BST 凝胶前驱体的红外与 XRD 检测分析

图 3 为凝胶 XRD 图谱。由图可知, 凝胶呈非晶态, 无明显的特征峰。但在 25° 处有一个锐钛矿 TiO_2 宽化峰衍射图中尖锐的衍射峰, 图中并未出现关于 Ba 和 Sr 的晶体衍射峰, 说明 Ba 和 Sr 是以离子态存在于前驱体中。图 4 为所制备的凝胶的红外图谱。根据红外光谱手册可得出, 凝胶在波数为 3 382 cm^{-1} 处具有较强且宽的吸收带 (3 600 ~ 3 200 cm^{-1}), 此处是分子间的氢键或水分子中的 O—H 的伸缩振动峰, 在 1 565 cm^{-1} 和 1 420 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰分别对应的是 COO—反对称伸缩

振动峰与对称伸缩振动峰,在 $1\,051\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—O—C 伸缩振动峰。在 669 cm^{-1} 与 619 cm^{-1} 处是 Ti—O—Ti 振动伸缩峰说明在凝胶中已产生钛氧键。

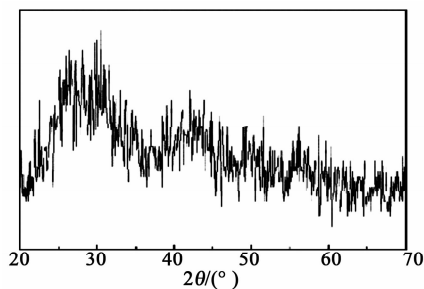


图3 凝胶 XRD 图谱

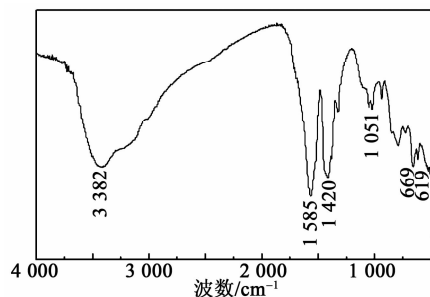


图4 凝胶的红外图谱

2.3 3种水热产物 XRD 分析

图5为不同条件下制备的一维 TiO₂ 的水热产物的 XRD 图谱。将图5(a)产物的 XRD 数据与标准卡片 JCPDS 75—0213 进行对比分析可发现,添加金红石合成的产物中并未生成单一相的 BST 晶体,而是生成了 BaTiO₃ 和 SrTiO₃。说明 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 并未形成固溶体,添加金红石 TiO₂ 不能有效合成出 BST。导致这种现象出现的原因可能是因为金红石 TiO₂ 并未变成钛胶状物,即并未吸附结合溶液中的 Ba²⁺、Sr²⁺ 一并形成 BST,而是直接与溶液中的 Ba²⁺、Sr²⁺ 发生局部化学反应生成 BaTiO₃ 和 SrTiO₃。对图5(b)产物的 XRD 图像进行分析可发现,反应产物为单一相的 BST。说明前驱体中添加锐钛矿相的 TiO₂ 能合成 BST。图5(c)产物的 XRD 图像说明,反应产物为 BST 单一相,但图5(c)曲线的最高峰高于图5(b)曲线的最高峰。这说明添加一维 TiO₂ 合成的 BST 的结晶度比添加锐钛矿相 TiO₂ 合成的 BST 的结晶度要高。由此可见,在水热合成时添加一维 TiO₂ 能有效提高 BST 晶体的结晶度,更有利于 BST 晶体的形成与生长。

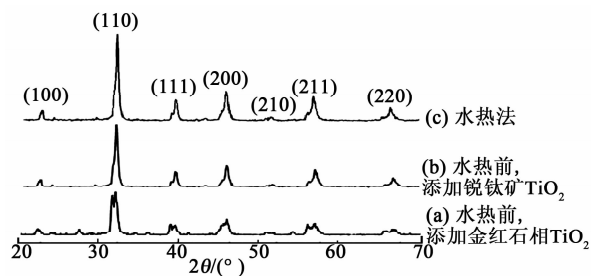


图5 3种水热产物的 XRD 图谱

2.4 SEM 观察 3种水热产物的微观形貌

图6为添加金红石 TiO₂ 合成产物的微观形貌图像。由图可见,产物中出现了形貌不规则颗粒与柱状晶,原因可能是因为在有水热合成时, Ba²⁺、OH⁻ 与 TiO₂ 反应生成 BaTiO₃ 和 H₂O 的吉布斯自由能小于 Sr²⁺、OH⁻ 与 TiO₂ 反应生成 SrTiO₃ 和 H₂O 的吉布斯自由能,这说明在反应体系中 Ba²⁺ 能率先与 TiO₂ 反应生成 BaTiO₃,并附着在金红石表面进行成核与生长,这导致 BaTiO₃ 有充足的反应原料从而能生长成柱状晶,而 SrTiO₃ 只能由凝胶提供 Ti 源,凝胶中的各元素均匀分散导致只能生成颗粒。

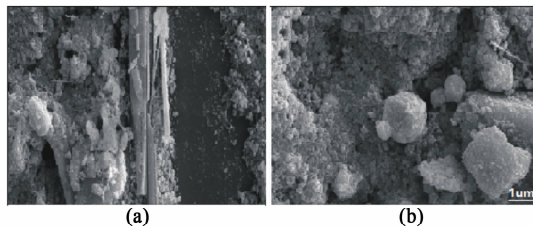
图6 添加金红石 TiO₂ 水热产物 SEM

图7为添加锐钛矿 TiO₂ 合成产物的微观形貌图像。由图可看出,产物主要为柱状晶,只有很少的颗粒。这说明添加锐钛矿 TiO₂ 的前驱体的水热合成产物较均匀,且从生成的 BST 的形貌呈柱状以及其他学者的研究可推断出, BST 延(111)面的生长速度快于其他晶面。

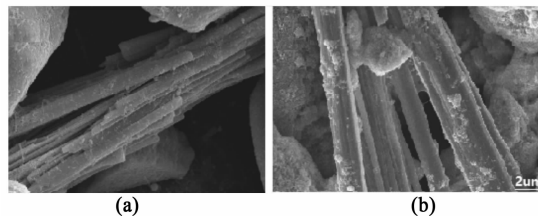
图7 添加锐钛矿 TiO₂ 水热产物 SEM

图8为一维 TiO₂ 合成产物的微观形貌图像。由图可看出,水热产物为一维的 BST。由图8(a)、

(b) 可看出, 制备出的一维 BST 晶体的长为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$, 直径约为 $\varnothing 200 \text{ nm}$ 。由图 8(c)、(d) 可推测, BST 晶体的生长方式为外延生长, 即先在一维前驱体上生长出与前驱体晶向相同的单晶纳米 BST 粒子, 再生长形成单晶层, 完全覆盖住一维前驱体, 最后原料继续覆盖在外层进行生长, 如图 9 所示。在形核过程中, TiO_2 溶解并形成钛酸吸附在一维 TiO_2 表面, 并吸附 OH^- 形成 $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ 。第二阶段中, Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 开始吸附在钛酸形成的胶状物上面, 并结合在一起。第三阶段是 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 与 $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ 进行反应达到临界成核尺寸后, 形成晶核。

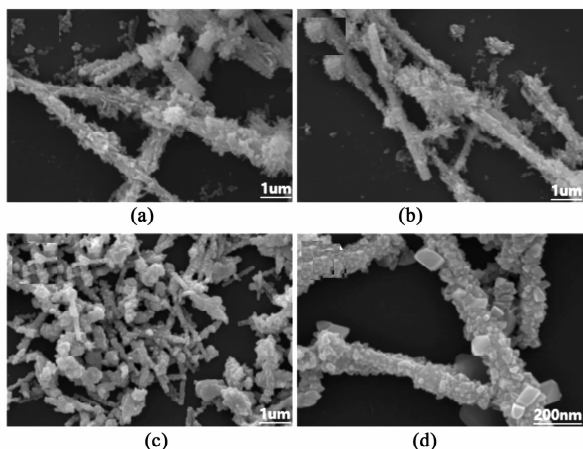


图 8 添加一维 TiO_2 水热产物 SEM

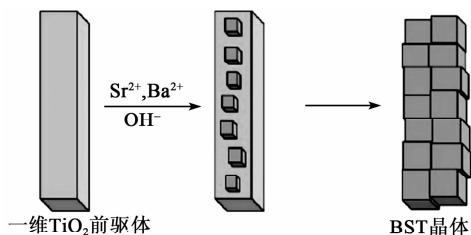


图 9 一维 BST 的生长过程

3 结束语

本文 BST 的前驱体通过溶胶-凝胶制备而得。在前驱体中分别添加金红石 TiO_2 、锐钛矿 TiO_2 和用水热法制备的一维 TiO_2 , 然后进行水热合成, 在 230°C 下保温 12 h 得到 3 种不同的水热产物。添加金红石 TiO_2 合成产物的物相组成为 BaTiO_3 与 SrTiO_3 。添加锐钛矿 TiO_2 合成了物相为组成单一的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_3$, 并且通过对其微观形貌的观测发现主要为柱状晶。将水热法合成的一维 TiO_2 晶体加入

前驱体制备出了一维 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_3$ 晶体, 水热制得的一维 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_3$ 晶体长度为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$, 直径约为 $\varnothing 200 \text{ nm}$, 生长方式为外延生长。

参考文献:

- [1] 周菊红, 王涛, 陈友存, 等. 水热法合成一维纳米材料的研究进展[J]. 化学通报, 2008, 71(7): 510-517.
- [2] 杨文, 常爱民, 杨邦朝. 晶粒尺寸对 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 陶瓷介电电特性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(3): 390-392.
- [3] GARCIA D, GUO R, BHALLA A S. Growth and properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ single crystal fibers[J]. Materials Letters, 2000, 42(1): 136-141.
- [4] JIANG W, GONG X, CHEN Z, et al. Preparation of barium strontium titanate $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.2$) single-crystal nanorods by a novel combined method [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2007, 14(2): 208-212.
- [5] TAO R, WOESTMAN J T, JAGGI N K. Electric field induced solidification [J]. Appl Phys Lett, 1989, 55(18): 1844-1846.
- [6] BONDURANT D W, GNADINGER F P. Ferroelectrics for nonvolatile RAMs [J]. IEEE Spectrum, 1989, 26(7): 30-33.
- [7] JIANG S, ZHANG H, LIN R, et al. Electrical properties of BST thin films fabricated by a modified Sol-Gel processing [J]. Integrated Ferroelectrics, 2005, 70(1): 1-9.
- [8] CHENG J G, MENG X J, LI B, et al. Ferroelectricity in Sol-Gel derived $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ thin films using a highly diluted precursor solution [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(14): 2132-2134.
- [9] GOUX L, GERVAIS M, GERVAIS F, et al. Pulsed laser deposition of ferroelectric BST thin films on perovskite substrates: an infrared characterization [J]. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3(7): 839-842.
- [10] SU B, HE J Y, CHENG B L, et al. Dielectric properties of spark plasma sintered (SPS) barium strontium titanate (BST) ceramics [J]. Integrated Ferroelectrics, 2004, 61(1): 117-122.
- [11] ZHAO T, LU H, CHEN F, et al. Highly conductive Nb doped SrTiO_3 epitaxial thin films grown by laser molecular beam epitaxy [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 212(3): 451-455.