

缺陷化合物 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ ($\lambda=0.000\sim0.046$) 粉末的水热合成及表征*

陈代荣^a 焦秀玲^b 徐如人^b

^a(山东大学化学系 济南 250100) ^b(吉林大学化学系 长春 130023)

摘要

水热法合成了系列缺陷化合物 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ ($\lambda=0.000\sim0.046$) 粉末, 利用 XRD 及 TEM 等技术对产物进行了表征; 氧缺陷浓度增大, 晶胞体积增大, 在 $\lambda=0.020$ 时, 化合物由正交相转变为四方相; 产物颗粒间聚集度较小, 颗粒外形呈较规则六面体, 平均直径 $0.1\sim0.3\mu\text{m}$ 。

关键词 缺陷化合物, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$, 水热合成

分类号 TF 123

1 引言

A 位存在阳离子缺陷的 ABO_3 型钙钛矿结构复合氧化物是应用前景广阔的固体电解质^[1]; 但是具有介电性的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ ^[2] 与 SrTiO_3 形成的固溶体是良好的介电材料^[3], 而含有部分氧缺陷的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, 即 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 其电性质则呈现某些新的特点, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 粉末通常是由高温固相反应而得, 将其进一步还原可制得具有不同氧缺陷浓度的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 粉末^[4]; 但是, 产物颗粒间有严重的硬团聚, 颗粒大小不均匀, 不利于制备性能优良的陶瓷体, 而且电性质也不稳定, 水热反应合成氧缺陷氧化物鲜见报道^[5], 本工作利用 $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 作前驱体, 水热反应合成了系列缺陷化合物 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ ($\lambda=0.000\sim0.046$) 粉末, 并利用 XRD 及 TEM 等实验技术对产物进行了表征。

2 实验

2.1 合成

所用含有少量螯合剂乙二胺 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$) 的化学试剂均为分析纯。

将氯化镧与氧氯化钛 (由四氯化钛部分水解而得) 的混合水溶液 (钛与镧的摩尔比为 2:3) 慢慢滴加于过量稀氨水中 ($0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), 电磁搅拌, 共沉淀物 $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 过滤后, 用水洗涤数次至 AgNO_3 不再检出 Cl^- 为止, 然后将沉淀加入水中搅拌打浆, 并加入一定量的矿化剂 NaOH ; 取 16cm^3 浆液加入 20cm^3 聚四氟乙烯衬的不锈钢反应釜中, 加热至一定温度并恒温数天, 反应釜冷却至室温后滤出沉淀物, 用 10% 的醋酸溶液打浆洗涤沉淀, 再次用水、乙醇洗涤, 所得粉末产物于 200°C 干燥, 置于真空干燥器中以备物相、元素及氧缺陷浓度分析。

* 1997-05-30 收到初稿, 1997-07-02 收到修改稿

前驱体浆液中加入双氧水重复上述操作.

2.2 表征

用 X 射线衍射 (XRD, Model D/Max-III A, $\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda=0.1541\text{nm}$) 分析产物的物相结构; 透射电镜 (TEM H-8100V) 观察产物颗粒的粒径大小、形貌及粒径分布; ICP 分析 (ICP-1000) 确定产物中金属成份的含量 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 的硝酸溶液作标样), 利用文献 [4] 所述热重法测定产物的氧缺陷浓度; 液氮 BET 表面吸附测定产物的比表面积.

3 结果与讨论

3.1 粉末合成

反应体系中加入双氧水可得到不存在氧缺陷的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$; 探讨 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 的水热合成条件, 考察了矿化剂浓度, 反应温度及时间对产物的影响. 图 1 示出了反应温度恒定在 200°C , 反应时间 240h, 不同矿化剂浓度作用下产物的 XRD 谱. 矿化剂浓度为 $2.0\sim 6.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 产物为烧绿石型 (PY) $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和金红石型 (R) TiO_2 的混合物; 不加入矿化剂, 晶化产物是单一的 R- TiO_2 , 实际上还包括 La_2O_3 物相, 由于使用醋酸洗涤时将其溶解, 所以图 1 的 XRD 谱示出产物是单一的 R- TiO_2 ; 矿化剂浓度为 $6.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, 开始有 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 生成, 达到 $8.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, 生成单一物相的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$. 恒定矿化剂为浓度 $8.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 分别在 160 、 200 及 240°C 反应 240h, 水热产物的 XRD 谱表明, 在 160°C 即有 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 生成, 至 200°C 时, 产物为单一物相的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$; 恒定反应温度 240°C , 矿化剂浓度仍为 $8.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 实验发现, 反应进行 48h, 产物中含有少量 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, 但是大部分仍为 R- TiO_2 , 合成单一钙钛矿相的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, 反应至少应进行 200h; 上述结果也说明, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 的生成可能是以 R- TiO_2 的成核为基础. 为进一步证实这一结论, 选用共沉淀物 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 作前驱体, 重复上述实验, 但是水热产物不用醋酸洗涤, 实验发现, 240°C 反应 160h 所得产物为 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.984}$ 和 R- TiO_2 的混合物, 也就是说按照化学计量, 铪全部生成了 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.984}$, 而多余的钛则转化成 R- TiO_2 ; 这说明前驱体中钛过量利于缺陷计量化合物的生成, 为上述结论提供了一个有力的旁证. 同水热条件下其它钙钛矿型复合氧化物, 如 $\text{PbTiO}_3^{[7]}$, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3^{[8]}$ 等的合成相比, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 的晶化速度较慢; 进一步实验发现, 反应前驱体浆液浓度 (以 La 计) 在 $0.1\sim 0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 范围内变化, 对产物物相没有明显影响.

图 2 示出了具有代表性的三种氧缺陷化合物 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.994}$, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.977}$ 及 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.954}$ 的 XRD 谱. $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.994}$ 及 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.997}$ 是正交相结构, 而 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.954}$ 则为四方相. 考察反应条件对 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 氧缺陷浓度的影响, 在表 1 所示条件下进行水热反应, 所得产物 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 的氧缺陷浓度及对应物相也列于表 1.

反应前驱体浆液浓度对产物的氧缺陷浓度有重要影响, 浆液浓度增大, 氧缺陷浓度增高; 但是浆液浓度增大至 $0.6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 产物难以完全晶化; 对比 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 的合成, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ ($\lambda > 0.000$) 的氧缺陷浓度和反应体系中氧含量与前驱体的相对含量有关, 前驱体浓度小, 体系中氧含量相对较高, 氧缺陷浓度低; 相对氧含量较低, 氧缺陷浓度较高.

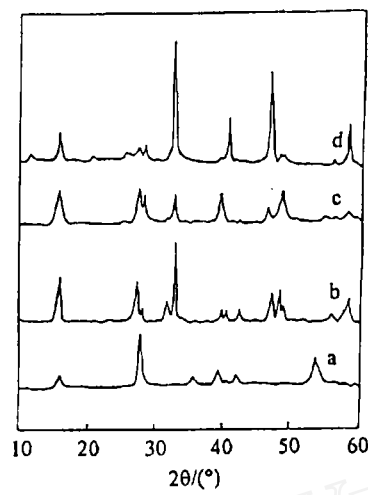


图 1 不同浓度的矿化剂作用下的产物的 XRD 谱

Fig.1 XRD of the products with different mineralizer contents

a. 0.1; b. 2.0; c. 6.0; d. 8.0 mol·dm⁻³

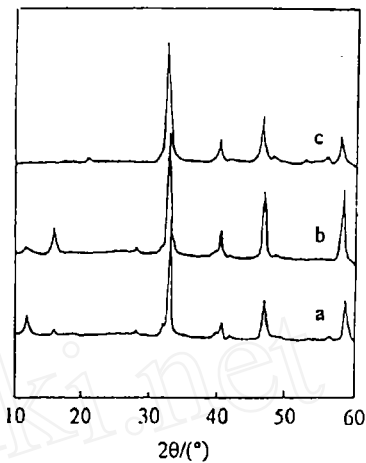


图 2 三种 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 化合物的 XRD 谱

Fig.2 XRD of three $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ compounds
 λ : a. 0.006, b. 0.023, c. 0.046

表 1 不同条件下制得的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 氧缺陷浓度及对应物相

Table 1 The deficient oxidation and corresponding phase of the product prepared under various conditions

Slurry temp./°C		180			200			240						
Concentration /mol·dm ⁻³	Time/h	240	288	576	240	288	432	576	180	240	288	480		
	0.1	—	0.006(O)		—	0.012(O)		0.006(O)		—	0.006(O)		0.009(O)	
	0.2		—				0.015(O)				0.008(O)			
	0.3	—	0.008(O)		—	0.017(O)		0.024(T)		0.013(O)		0.018(O)		
	0.4		—				0.020(T)		—		0.019(O)			
	0.5	—	0.010(O)			0.034(T)		0.032(T)		0.033(T)		0.030(T)		
	0.6		—			—	0.043(T)		0.046(T)		—	—	0.037(T)	0.033(T)

Mineralizer concentration: 8.0 mol·dm⁻³; -: Mixed phases; O: Orthorhombic; T: Tetragonal

3.2 晶体结构

如图 3 所示，一个 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 单胞，实际是由两个钙钛矿结构的亚晶胞叠加而成，也就是说 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 是双钙钛矿结构。每一个亚晶胞的八个顶点为 La^{3+} 或空位所占据，六个面心位置是 O^{2-} ，若存在氧缺陷，可含有一定范围内有序的氧空位^[6]；氧缺陷浓度对晶体结构有重要影响，依据 X-Ray 慢扫描（扫描速度：0.25°/min，KCl 作内标）结果计算单胞的各项

参数, 为图示方便 (图 4), 以每一亚晶胞为单位计算不同氧缺陷浓度所对应的晶胞参数. 图 4 表明, 氧缺陷浓度 <0.020 , 产物为正交相结构, $>$ 或 $=0.020$ 时是四方相, 晶胞体积随氧缺陷浓度的增高而增大, a 、 c 轴增大, 但 b 轴逐渐减小; 上述结果同文献值非常接近, 但是固相法合成的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$, 在 $\lambda=0.024$ 时产物仍是正交相^[4]; 这说明 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 的物相结构, 除了与氧缺陷浓度有关外, 其形成过程及条件也是一重要因素.

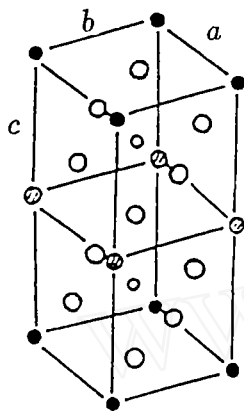


图 3 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 的晶胞结构

Fig.3 The cell structure of $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$

● La^{3+} , ○ La^{3+} or vacancy, ○ Ti^{4+} , ○ O^{2-}

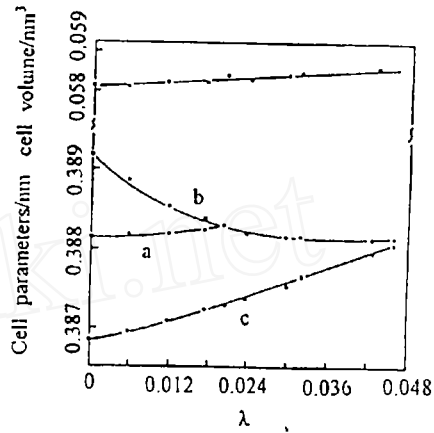


图 4 不同氧缺陷浓度的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 的晶胞参数

Fig.4 The crystal parameters of $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ with deficient oxidation

3.3 颗粒性质

透射电镜观察分析产物的颗粒性质^[9], $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 粉末颗粒为较规则的六面体 (图 5), 颗粒大小均匀, 粒径分布范围窄, 平均为 $0.1\sim0.3\mu\text{m}$, 氧缺陷浓度增高, 颗粒增大, 如图 6

表 2 五种缺陷化合物的比表面积及颗粒直径

Table 2 The surface areas and mean particle-sizes of five deficient compounds

Sample	$D_x/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Mean particle-size/ μm	
			from BET	from TEM
$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$	5.328	3.52	0.329	0.208
$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.994}$	5.326	3.57	0.316	0.208
$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.983}$	5.322	3.46	0.326	0.210
$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.978}$	5.320	3.24	0.348	0.210
$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.954}$	5.316	3.03	0.372	0.212

所示. 在水热反应过程中, 前驱体、反应体系的离子强度、反应温度及时间均影响产物的颗粒大小^[6]; 较高的反应温度或体系的离子强度弱, 利于小颗粒产物的生成, 而反应时间长或体系的离子强度强, 则易得到大颗粒的产物, 一般说来, 较高浓度的前驱体溶液也利于小颗粒产物的形成; 从表 1 可看出, 反应温度升高, 利于氧缺陷浓度较低的产物的形成, 同时

也使产物颗粒降低; 氧缺陷浓度增高, 产物晶化所需反应时间越长, 尽管较高的前驱体浓度可使产物的颗粒度降低, 但是竞争的结果是产物的颗粒度略有增大。

表 2 示出了所制备的五种缺陷化合物的比表面积及平均颗粒直径; 产物颗粒间的聚集度较低, 随氧缺陷浓度的增大, 产物的平均粒径增大, 约为 $0.1\sim0.3\mu\text{m}$, 而且颗粒间的聚集略有增加。

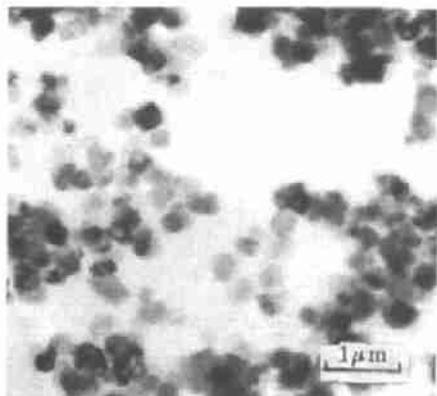


图 5 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.977}$ 粉末的 TEM

Fig.5 TEM of $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.977}$ powders

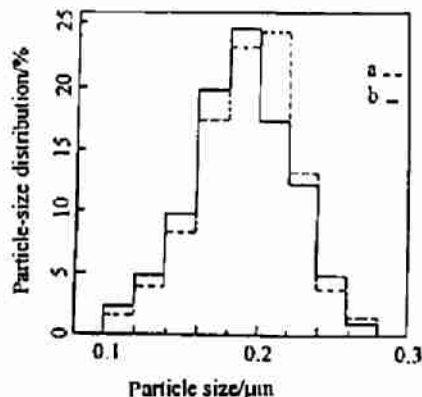


图 6 两种缺陷化合物的颗粒分布

Fig.6 The particle-size distribution of $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$

λ : a. 0.000; b. 0.023

4 结论

1. 水热反应可以合成系列氧缺陷化合物, 氧缺陷浓度与前驱体浓度, 反应温度及时间有关。
2. 氧缺陷浓度变化可导致晶体结构发生变化, 合成过程及条件也对其物相结构有影响。
3. 所得产物颗粒大小均匀, 平均粒径为 $0.1\sim0.3\mu\text{m}$, 具有较小的团聚, 随氧缺陷浓度的增大, 颗粒度略有增大。

参 考 文 献

- 1 Tofield B C, Greaves C, Fender B E F. *Mat. Res. Bull.*, 1975, 10: 737-746
- 2 MacCHESNEY J B, Saver H A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, 45: 416-422
- 3 Johnson D W, Cross L E, Hummel F A. *J. Appl. Phys.*, 1970, 41: 2828-2833
- 4 Abe M, Uchino K. *Mat. Res. Bull.*, 1974, 9: 147-156
- 5 郑文君. 吉林大学博士论文, 1996
- 6 Kin In-Seon, Nakamura T, Inaguma Y, et al. *J. Solid State Chem.*, 1994, 113: 281-288
- 7 Sato S, Murakata T, Yanagi H, et al. *J. Mater. Sci.*, 1994, 29: 5657-5663
- 8 Cheng H, Ma J, Zhu B, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76: 625-629
- 9 张立德, 牟季美. 纳米材料科学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994

Hydrothermal Synthesis and Characterization of Oxygen Deficient Compounds $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ ($\lambda=0.000\sim0.046$) Powders

CHEN Dai-Rong^a JIAO Xiu-Ling^b XU Ru-Ren^b

^a(Department of Chemistry, Shandong University Jinan 250100 China)

^b(Department of Chemistry, Jilin University Changchun 130023 China)

Abstract

The series deficient compounds $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ ($\lambda=0.000\sim0.046$) powders were hydrothermally synthesised from double hydrous oxides $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, and characterized by XRD, TEM and other technologies. The cell volumes of the products would change to large with the increasing of deficient oxidation, and the crystal symmetry transforms from orthorhombic to tetragonal at $\lambda=0.020$. The particle-sizes of these powders were about $0.1\sim0.3\mu\text{m}$ with a mode of particle-size distribution, and increased with the increasing of deficient oxidation.

Key words deficient compound, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$, hydrothermal sythesis