

# A 离子缺陷型钙钛矿 $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$ 的水热合成和表征\*

李宝华<sup>†</sup> 郑文君 庞文琴  
(吉林大学化学系水热合成开放实验室 长春 130023)  
<sup>†</sup>(沈阳农业大学基础部 沈阳 110161)

## 摘 要

本文利用水热晶化法首次合成出正交钙钛矿结构的  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$ , 产物为约 300nm 粒径的多晶粉末, 且有一定团聚现象. 水热条件对合成的影响研究表明, 最佳合成条件为:  $\text{KOH}/\text{Ti}=80$ ,  $\text{La}/\text{Ti}=0.7$ ,  $[\text{Ti}]=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $260^\circ\text{C}$  下晶化 7 天.

关键词 镧-钛复合氧化物, 水热合成, 反应条件

## 1 引言

近年的研究报道表明  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  与  $\text{MTiO}_3$  ( $M=\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Pb}$ ) 等形成的固溶体具有良好的介电性质<sup>[1,2]</sup>, 且  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  中的  $\text{La}$  被锂部分取代时, 可呈现出良好的锂离子导电性<sup>[3]</sup>. 因  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  基质氧化物构成了一类重要的陶瓷材料, 高纯度、高均匀性粉体材料的制备已为人们所关注. 最近, Prasadara<sup>[4]</sup> 和 Yoshioka<sup>[5]</sup> 等报道了  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  的溶胶-凝胶法制备, 但是,  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  的水热合成尚未见报道. 我们以克服固相烧结法 ( $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ ) 的不足, 改善材料均匀性和致密性、降低制备过程中能耗为目的, 开展了  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  基质电学陶瓷材料的水热合成研究, 初步研究结果报道如下.

## 2 实验

### 2.1 试剂

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (分析纯);  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Ti}$ (分析纯);  $\text{KOH}$ (分析纯) 和去离子水.

### 2.2 合成方法

钛源制备: 将  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Ti}$  滴加到  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{KOH}$  溶液中, 充分水解后, 过滤、洗净作为钛源.  $\text{TiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  凝胶在  $850^\circ\text{C}$  下灼烧 8h, 称重, 按  $\text{TiO}_2$  计量形式计算凝胶中  $\text{Ti}$  含量.

合成方法: 将一定摩尔比的反应物混合制成浆状物, 搅拌均匀, 装入带有聚四氟乙烯衬套的不锈钢反应釜中, 在  $60\sim 260^\circ\text{C}$  下晶化一定时间. 产物经稀醋酸、去离子水洗涤, 过滤后干燥.

### 2.3 仪器

物相鉴定用日本理学 D/MAX-III A 型 X 射线粉末衍射仪 ( $30\text{kV}$ 、 $20\text{mA}$ 、 $\text{CuK}\alpha$ ); 晶体形貌用日本日立 X-650 型扫描电镜; 红外光谱用美国 Nicolet 50X-FTIR 分光光度计测定,  $\text{KBr}$  压片. XPS 测定用英国 VG 公司 MAR-II 型 X 射线光电子能谱仪, 以  $\text{MgK}\alpha$  辐射为 X 射线激发源, 检测真空度为  $1.33\times 10^{-7}\text{Pa}$ , 电子结合能采用污染碳  $\text{C}_{1s}=255.00\text{eV}$  为内标,

\* 1996 年 11 月 28 日收到初稿, 1997 年 2 月 17 日收到修改稿

产物组成用重量法测定 La/Ti.

### 3 实验结果

#### 3.1 产物的结构表征

产物的 X 射线粉末衍射图 (图 1) 表明  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  为正交钙钛矿结构, 结晶度一般, 且无杂相生成. 但与溶胶-凝胶法制备的产物<sup>[4,5]</sup>相比, 本工作的产物在结晶度上有明显提高. 产物组成的化学分析结果表明,  $\text{La}/\text{Ti}=0.64\sim 0.67$ . SEM 测定结果 (图 2) 表明,  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  产物为近似球形的多晶粉末, 且有一定的团聚现象, 粒度约为 300nm. 产物的红外光谱测定结果 (图 3) 表明,  $400\sim 500\text{cm}^{-1}$  和  $550\sim 750\text{cm}^{-1}$  两个宽吸收带为  $\text{TiO}_6$  八面体伸缩和弯曲振动吸收带<sup>[6]</sup>,  $1500\sim 1700\text{cm}^{-1}$  处吸收峰则可归结为水和羟基吸收峰<sup>[7]</sup>. 产物的  $\text{Ti}(2p^3)$  XPS 测定结果如图 4 所示.  $\text{Ti}(2p^3)$  的 XPS 谱图呈现两个对称性较好的谱峰, 分别对应于 458.25eV 和 472.17eV. 这一电子结合能与文献值吻合良好<sup>[9]</sup>.

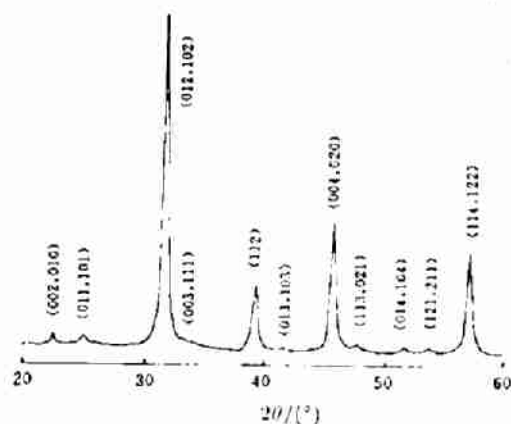


图 1  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  产物的 XRD 谱图

Fig.1 X-ray powder diffraction pattern of  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$

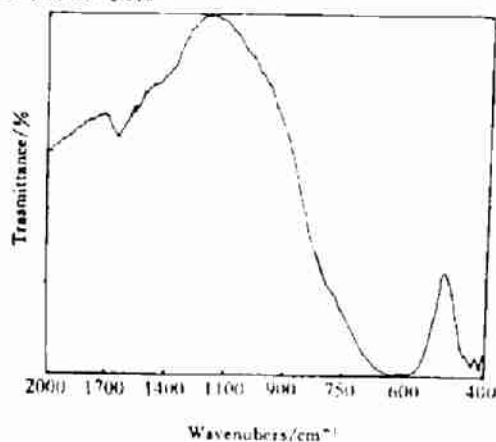


图 3  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  的红外谱图

Fig.3 IR spectrum of  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$

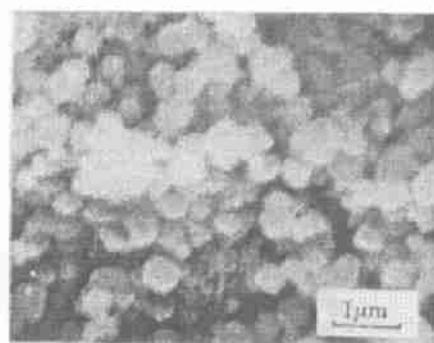


图 2  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$

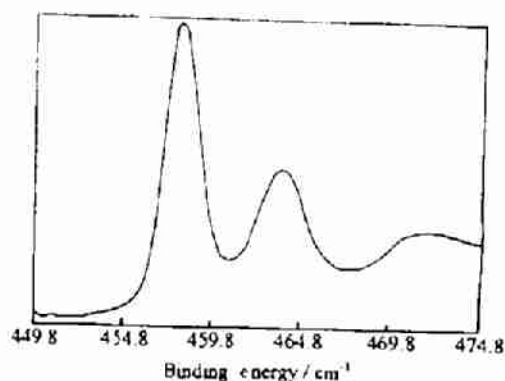


图 4  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  的  $\text{Ti}(2p^3)$  XPS 谱图

Fig.4  $\text{Ti}(2p^3)$  XPS spectrum of  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$

### 3.2 水热合成条件对合成的影响

为考察水热条件对合成的影响,在表 1 范围内对晶化温度、 $\text{KOH}/\text{Ti}$ 、 $\text{La}/\text{Ti}$  和浓度等水热条件对合成的影响进行了探讨,结果如表 1 所示.由表 1 可知, $\text{La}/\text{Ti}=1.1$  时,所有碱度下,产物中均含有较多的无定形成分,且产物的结晶度较低,表明反应物晶化程度较低,无定形成份主要为残余反应物和过量的  $\text{La}(\text{OH})_3$ . $\text{La}/\text{Ti}=0.66$  时,产物基本为  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  纯相,且随介质碱度增大,产物结晶度增大,无定形成分减少.当  $\text{La}/\text{Ti}=0.4$  时,产物结晶度很低,且残留有少量结晶度较低的立方  $\text{TiO}_2$ .

在  $\text{KOH}/\text{Ti}=50$ ,  $\text{La}/\text{Ti}=0.66$  条件下,  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  在  $140\sim 260^\circ\text{C}$  温度范围内均可生成.在  $140^\circ\text{C}$  下晶化时,产物结晶度很低,  $180^\circ\text{C}$  下晶化时的结晶度与  $260^\circ\text{C}$  时的晶化产物的结晶度无显著差别,但无定形成分相对较多.

如表 1 所示,碱度对合成的影响较为显著.这种作用主要表现在两个方面:碱度增大时,(1)提高产物的结晶度;(2)减少无定形成分量.

在  $\text{KOH}=80$ ,  $\text{La}/\text{Ti}=0.7$ , 晶化温度为  $260^\circ\text{C}$  的水热条件下,考察了浓度对合成的影响.结果表明,  $[\text{Ti}]>0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,产物中无定形成分随浓度增大而逐渐增多.表明反应物浓度较大时,晶化反应较难进行完全;当  $[\text{Ti}]=0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,产物结晶度等方面并未见有显著提高,但产物量较少.因此,我们认为  $[\text{Ti}]=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  较为合适.

表 1 水热条件对合成的影响

Table 1 Effect of hydrothermal conditions on the synthesis of  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$

$\text{La}/\text{Ti}$	$\text{KOH}/\text{Ti}$	Temp./ $^\circ\text{C}$	Time/h	Phases by XRD analyses	Crystallinity
1.1	30	$240\sim 260$	$120\sim 168$	LTO+impurity	bad
	50	$240\sim 260$	$120\sim 168$	LTO+amorphous	bad
	80	$240\sim 260$	$120\sim 168$	LTO+amorphous	bad
	100	$240\sim 260$	$120\sim 168$	LTO+amorphous	bad
0.66	30	$240\sim 260$	$120\sim 168$	LTO	general
	50	$240\sim 260$	$120\sim 168$	LTO	general
	80	$240\sim 260$	$120\sim 168$	LTO	good
0.40	80	$240\sim 260$	$120\sim 168$	LTO+amorphous	bad
0.66	30	$240\sim 260$	72	LTO+amorphous	bad
	50	$240\sim 260$	72	LTO+amorphous	bad
0.66	50	140	$120\sim 168$	LTO+amorphous	bad
	50	180	$120\sim 168$	LTO+amorphous	bad
	50	240	$120\sim 168$	LTO	general

LTO:  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$

## 4 结果与讨论

在上述水热条件下,  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  的结晶不是很高,这可能与其结构特征有关. $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  中 A 位离子空位高达其等效位置的  $1/3$ ,因此,其 X 射线衍射峰较弱.在产物的 IR 谱图中,可观察到  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{OH}^-$  的吸收峰.仲维卓等<sup>[8]</sup>在  $\text{BaTiO}_3$  水热合成中,已证明  $\text{TiO}_2$  过量时,产物中  $\text{OH}^-$  缺陷增多,并通过锐钛矿与  $\text{BaTiO}_3$  的结构相似性,说明了两种结构相联结时,锐钛矿基元中  $\text{Ti}-\text{O}_6$  八面体自由端失配而保留了  $\text{OH}^-$ ,此  $\text{OH}^-$  正好位于  $\text{BaTiO}_3$  晶粒中的  $\text{Ba}^{2+}$  位置.即  $\text{OH}^-$  在晶粒中取代了  $\text{Ba}^{2+}$  位置. $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  为 A 离子缺陷型钙钛矿, A 空位高达等效位置的  $1/3$ ,在水热条件下合成时,通过这种结构的相

似性, 发生一定程度的  $\text{OH}^-$  取代了  $\text{La}^{3+}$  而进入产物是完全可能的.

由水热条件对合成影响的研究表明: 原料中的  $\text{La}/\text{Ti}$  偏离理论值 ( $\text{La}/\text{Ti}=0.66$ ) 时, 均不利于产物的合成. 对此, 我们认为可归结为以下两个方面的影响: (1)  $\text{K}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  体系在上述水热条件下, 可能形成的化合物较多, 如烧绿石结构的  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7^{[10]}$  等, 且我们在改变水热条件的尝试中, 也曾得到数种不同类型的化合物, 故  $\text{La}/\text{Ti}$  偏离较大时, 不能保证  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  成核过程为优势成核作用; (2)  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Ti(IV)}$  离子的一方浓度较大时, 晶核表面的吸附物种较为单一, 且在碱性介质中,  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Ti(IV)}$  的溶解度均很有限, 使晶核表面物种组成与目的产物组成偏离较大, 限制了产物晶核的进一步生长.

晶化温度的实验结果表明, 温度较低时, 产物结晶度下降, 无定形成分增加, 若考虑聚四氟乙烯衬套的极限温度 ( $280^\circ\text{C}$ ), 则在  $240\sim 260^\circ\text{C}$  下水热晶化制备  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  是适宜的. 仅就  $\text{La}(\text{OH})_3$  自身而言, 在较低温度下进行水热晶化更为有利, 因为  $\text{La}(\text{OH})_3$  的溶解度随温度升高而下降<sup>[11]</sup>. 但是, 实验结果表明, 晶化温度较低时, 产物结晶度并不好. 因此, 我们认为温度对合成的影响, 主要可归结为对产物晶体生长速度的影响. 较高温度下, 虽然  $\text{La}(\text{OH})_3$  的溶解度较小, 但晶体的生长和再晶化速度较快, 因此, 总体上仍然有利于  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  晶化过程的完成.

介质碱度对  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  水热合成产物结晶度有着显著影响. 我们认为这种影响与碱度对  $\text{BaZrO}_3$  等的影响相似<sup>[12]</sup>, 可归结为两点: 一是使反应物  $\text{La}(\text{OH})_3$  和  $\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  形成羟基配合物趋势增大, 从而降低了体系的过饱和度, 使产物晶化过程被促进, 产物结晶度增大; 二是增大产物溶解度, 使产物的再晶化过程加快, 产物结晶度增大.

产物中的无定形成分, 我们认为主要有两个方面, (1) 当  $\text{La}/\text{Ti}$  偏离理论值时, 主要为残留的单一反应物 ( $\text{TiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{La}(\text{OH})_3$ ); (2) 碱度和温度较低时, 主要是由于反应进行得不够完全, 导致产物中的无定形成分较多.

## 5 结论

由上述报道表明, 水热晶化法作为  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  的一种新的合成方法是可行的. 水热晶化法的主要优点是产物的结晶度和纯度高于溶胶-凝胶法等合成方法的产物. 水热条件对  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  合成的影响表明, 适宜的水热条件为:  $\text{KOH}/\text{Ti}=80$ ,  $\text{La}/\text{Ti}=0.7$ ,  $[\text{Ti}]=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 在  $260^\circ\text{C}$  下水热晶化 5~7 天.

## 参 考 文 献

- 1 Ho J C, Lin I N, Liu K S. *J. Mater. Sci.*, 1994, 29: 1884.
- 2 Kim I S, Jung W E, Inaguma Y. *Mater. Res. Bull.*, 1994, 30: 307.
- 3 Inaguma Y, Ligan C, Itoh M, Nakamura T. *Solid State Commu*, 1993, 86 (10): 689.
- 4 Prasadaro A V, Selvarai V, Komarneni S, et al. *J. Mater. Res.*, 1992, 7: 2859.
- 5 Yoshioka H. *J. Mater. Res.*, 1994, 8: 2133.
- 6 Nyquist R N, Kagel R O, In: *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press. New York and London (1971).
- 7 Nakamoto K, In: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley & Sone 1986.
- 8 仲维卓, 夏长泰, 施尔畏等. *人工晶体学报*, 1996, 25 (3): 192.
- 9 Standard Esca Spectra of the Elements and Line Energy Information".  $\Phi\text{CO}$ . USA.
- 10 Panasenkov E B, Begunova R G, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1984, 29: 1430.

- 11 曹锡章等. 无机化学(下) 第二版. 北京: 高教出版社.  
12 郑文君, 刘 川, 庞文琴. 无机材料学报, 1995, 10 (4): 463.

## Hydrothermal Synthesis and Characterization of Perovskite-Type $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$ with A-Site Deficiency

LI Baohua<sup>†</sup> ZHENG Wenjun PANG Wenqin

(Key Laboratory of Inorganic Hydrothermal Synthesis, Department of Chemistry,  
Jilin University Changchun 130023 China)

\*(Basic Course Department, Shenyang Agricultural University Shenyang 110161 China)

### Abstract

Orthorhombic perovskite  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_{2.993}$  was Synthesized by hydrothermal method. The particle size of the product was about 300nm, and had agglomeration in some degree. The effect of hydrothermal conditions on the syntheses was investigated. The results indicated that the optimum KOH/Ti, La/Ti, [Ti], temperature and reaction time are 80, 0.7, 0.1mol·L<sup>-1</sup>, 260°C and 7 days, respectively.

**Key words** lanthanum-titanium complex oxide, hydrothermal synthesis, reaction condition