

文章编号: 1000-324X(2007)05-0833-05

Glycothermal 法制备钛酸锶钡纳米晶的研究

孔祥蓉, 蔡 俊, 胡振兴, 曾燕伟

(南京工业大学 材料学院, 南京 210009)

摘 要: 采用 Glycothermal 法制备了尺寸分布窄的准球形钛酸锶钡纳米晶. 利用 XRD、拉曼光谱以及 TEM 对合成纳米晶结构及形貌进行了测定与表征, 研究了 Glycothermal 法制备 BST 纳米晶过程中醇-水比、温度和液相中 Ba/Sr 比等因素对产物组成、晶体结构、晶粒尺寸与结晶性的影响规律. 结果表明: 利用 Glycothermal 法, 可在无矿化剂的条件下制备出单分散性好的 BST 纳米晶.

关 键 词: Glycothermal 法; BST 纳米晶; 合成与制备

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A

Glycothermal Preparation of Barium Strontium Titanate Nanocrystals

KONG Xiang-Rong, CAI Jun, HU Zhen-Xing, ZENG Yan-Wei

(School of Materials Science and Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: (Ba,Sr)TiO₃ nanocrystals with narrow size distribution and quasi-spheric shape were successfully prepared by glycothermal method. The synthesized products were characterized by XRD, TEM and Raman spectroscopy. Chemical composition, crystal structure, particle size and crystallinity are strongly influenced by the factors including butanediol/water ratio, temperature and Ba/Sr ratio of the liquid media. The results manifest that the glycothermal process may provide a simple route to the synthesis of monodispersed BST nanocrystals without mineralizing agents.

Key words: glycothermal approach; BST nanocrystals; synthesis and preparation

1 引言

利用各种半导体和氧化物纳米晶构筑无机纳米有序结构功能材料或器件目前已受到人们的广泛关注和研究. 由于纳米晶的尺寸效应和能带结构的变化, 使其表现出许多独特的电学、磁学和光学性能. 功能氧化物纳米晶 (如磁性氧化物、铁电、压电氧化物等纳米晶) 自组装后可制备成纳米数据存储和传感器件, 可极大地提高器件的功能密度和响应速度, 满足人们对电子器件微型化、集成化和功能密度不断提高的要求^[1,2]. 钛酸锶钡 (BST) 是一种铁电电压材料, 其尺寸均一和形貌规则的纳米晶经自组装形成的阵列结构, 在新一代高密度铁电存储器中将有很大的发展潜力^[3,4]. 目前, 用于制

备氧化物纳米晶的方法主要有: 自燃烧法、溶胶-凝胶法、直接沉淀法、水热法等. 自燃烧法制备的钛酸锶钡相纯度不高, 溶胶-凝胶法、直接沉淀法作为有效的纳米晶的湿化学制备方法, 往往需要后期的热处理, 使纳米晶粒间易发生团聚而产生分散的困难^[5-8]. 水热合成虽被人们认为是最有潜力的方法, 但传统的水热法中需要以 NaOH、KOH 等强碱作为矿化剂^[9-13], 从而使所制备纳米晶有可能被碱金属或卤化物离子污染, 引起铁电材料的硬化^[14]. Glycothermal 法作为传统水热法的延伸, 是由 Inoue 等人^[15]提出的一种在高温及自生压力作用下于有机介质中合成无机材料的方法. 本工作利用 Glycothermal 方法, 就钛酸锶钡纳米晶的合成与制备进行了研究. 与其它纳米晶合成方法相比, 该

收稿日期: 2006-09-15, 收到修改稿日期: 2006-12-19

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK2006182)

作者简介: 孔祥蓉 (1981-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 曾燕伟, 教授. E-mail: zengyanwei@tom.com

方法新颖之处在于不需要使用矿化剂,避免了碱金属离子的污染.同时,通过该方法可以实现对晶粒大小和形貌的调控,合成得到适用于自组装的纳米晶粒.本文报道不同化学条件对 Glycothermal 方法合成单分散、准球形 (Ba,Sr)TiO₃ 纳米晶在化学成分、晶体结构,结晶性能等方面的影响规律,并对有关机理进行分析讨论.

2 实验

2.1 BST 纳米晶合成

水合二氧化钛凝胶制备:在磁力搅拌器剧烈搅拌下,于 40mL 冰冷冻无 CO₂ 去离子水中滴加 0.44mL TiCl₄,形成无色透明的 TiOCl₂ 溶液.稍后,滴加氨水 (26%),形成白色水合二氧化钛凝胶.将凝胶用无 CO₂ 去离子水清洗三次并离心分离,存放备用.

BST 纳米晶合成:依据化学计量,将一定量 Ba(OH)₂·8H₂O、Sr(NO₃)₂ 和水合 TiO₂ 凝胶加入尺寸为 $\phi 45\text{mm} \times 80\text{mm}$ 的聚四氟乙烯高压反应釜,并加入一定量 1,4-丁二醇和无 CO₂ 去离子水溶液,其醇水体积比 $B/W=0/6 \sim 6/0$.在反应釜中通入氮气,然后将其密封并放入设定温度的烘箱中,保温 12h.冷却后,将反应产物用甲酸中和,用无 CO₂ 去离子水离心清洗三次,用无水乙醇清洗三次,尔后于 65°C 下烘干.

为探讨醇水比、反应温度和液相中 Ba/Sr 比等因素对 BST 纳米晶形成及其结构的影响,实验中分别考虑了如下条件:(1)改变 $B/W(0/6 \sim 6/0)$,保持合成温度为 210°C, $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})=0.8$;(2)合成温度分别设置为 190、210 和 240°C,保持 $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})=0.8$, $B/W=3/3$;(3)设置 $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 为 0.7、0.8 和 0.9,保持合成温度为 210°C, $B/W=3/3$.合成样品编号与实验条件详见表 1,样品编号格式为 BST-A-B-C,其中 A 为合成温度, B 为醇水体积比, C 为 $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 摩尔比.

2.2 纳米晶结构测试

采用德国 Bruker 公司 D8-ADVANCE X 射线衍射仪进行纳米晶物相与结构测试,测试条件:40kV/30mA、 $\lambda=1.5418\text{\AA}/\text{CuK}\alpha$ 、 $2\theta=20^\circ \sim 60^\circ$;采用日本 JEOL 公司 JEM-200CX 型透射电子显微镜进行纳米晶观测,加速电压 200kV;采用美国尼高里公司 NEXVS870/670 型拉曼光谱仪对 BST 纳米晶样品进行物相结构测定.

表 1 钛酸锶钡样品与实验条件

Table 1 BST samples and their synthetic conditions

Sample	Ba/(Ba+Sr)	T/°C	B/W
BST-210-0/6-0.8	0.8	210	0/6
BST-210-2/4-0.8	0.8	210	2/4
BST-210-3/3-0.8	0.8	210	3/3
BST-210-4/2-0.8	0.8	210	4/2
BST-210-6/0-0.8	0.8	210	6/0
BST-190-3/3-0.8	0.8	190	3/3
BST-240-3/3-0.8	0.8	240	3/3
BST-210-3/3-0.7	0.7	210	3/3
BST-210-3/3-0.9	0.9	210	3/3

3 结果和讨论

3.1 B/W 对 BST 纳米晶组成 - 结构的影响

对不同醇水比条件下制得的钛酸锶钡纳米晶试样进行了 XRD 测定,并使用 Retica 软件对衍射数据进行全谱拟合分析,典型的衍射谱及拟合情况如图 1 所示(试样 BST-210-0/6-0.8).通过 XRD 衍射谱拟合分析,得到 BST 纳米晶的晶胞参数、进而确定其组成中的 Ba/Sr 比^[13];同时根据各晶面衍射峰峰形参数,分析纳米晶不同方向的尺度,其中具有最大强度的 (101) 衍射峰半高峰宽 (HWHM) 及相应由 Scherrer 公式计算得到的晶粒大小等 XRD 测试分析结果列于表 2.

由表 2 中数据可以看出,改变反应体系的醇水比可以制备出不同粒径的 BST 纳米晶,醇含量越高,粒径越小.而且,随着纳米晶粒径变小,其晶相 XRD 衍射峰积分强度分数明显降低.我们认为,这是随粒径减小,纳米晶粒中缺陷或结构的无序性相对增强所致.

图 2 为 BST-210-3/3-0.8 试样的 TEM 照片.可以看出,实验中合成的 BST 纳米晶粒形貌(整齐、均匀),呈现出清晰的准球状结构,由 Simple PCI 软件分析得出其平均粒径为 73.43nm,标准偏差为 13.45%,这一尺寸与 XRD 分析结果颇为一致.因此,由 Glycothermal 方法制备得到的 BST 纳米晶具有粒径分布集中、分散性好的特点.

对于从不同醇-水比液相介质中可以得到不同粒径的等大 BST 纳米晶的内在机制,我们认为与液相介质中相关组分结晶过程的成核-长大特性密

表 2 不同 B/W 钛酸锶钡纳米晶组成与 XRD 测试分析结果Table 2 XRD-derived chemical compositions and microstructures of BST nanocrystals synthesized in liquids with different B/W values

Sample	Cell parameters (a/c)/Å	Chemical composition	HWHM (101)	Crystal size/nm	Crystallinity/%
BST-210-0/6-0.8	3.9810/3.9691	Ba _{0.84} Sr _{0.16} TiO ₃	0.331	79.58	75.6
BST-210-2/4-0.8	3.9752/4.0068	Ba _{0.78} Sr _{0.22} TiO ₃	0.338	77.76	65.3
BST-210-3/3-0.8	3.9674/4.0324	Ba _{0.70} Sr _{0.30} TiO ₃	0.348	75.33	57.6
BST-210-4/2-0.8	3.9704/4.0298	Ba _{0.73} Sr _{0.27} TiO ₃	0.368	70.77	54.2
BST-210-6/0-0.8	3.9782/4.0181	Ba _{0.81} Sr _{0.19} TiO ₃	0.405	63.79	49.2

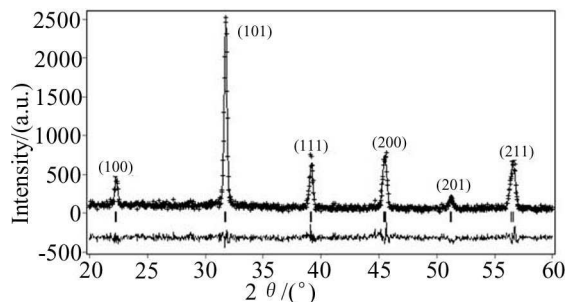


图 1 BST 纳米晶 (BST-210-0/6-0.8)XRD 图谱及其全谱拟合

Fig. 1 Typical XRD pattern of BST nanocrystals and its whole pattern fitting

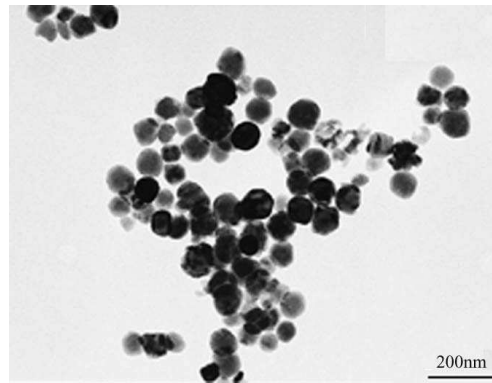


图 2 BST-210-3/3-0.8 试样的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of sample BST-210-3/3-0.8

切相关. 一般来说, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 凝胶为无序网络状结构, 在水中溶解并形成 Ti-O 基团, 它们之间的相互作用可形成具有一定配位结构的、自由端羟基化而呈负电性的复合 Ti-O 基团, 并可通过吸附液相中的 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 离子而形成 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 晶体所需的晶核. 成核驱动力来自于在一定温度下凝胶结构的消融, 并在体系中形成成核所需的 Ti-O 基团过饱和度, 反应质点通过有效碰撞生成晶核. 同时, Ti-O 基团连同 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 在晶核界面上沉积、取向叠合、有序化重排、脱水等, 使得晶核逐渐长大并最终形成晶粒. 晶核的产生与晶粒的长大相互竞争, 由于晶核数量多、离子晶体生长速度大而会在短时间内消耗液相中大量反应物质, 致使反应物质点相互有效碰撞几率降低, 从整体上说使溶液中不再具备生成晶核的条件. 显然, 这一晶粒的成核-生长过程将使所得到的纳米晶粒具有大致相同的形貌和粒径.

另一方面, 液相中醇水比的改变在相当程度上影响了组分离子的迁移扩散性能. 在固液界面上, 反应物的传输受限于离子通过液相中扩散层的迁移. 因此, 液相的粘度、离子的扩散性以及其他与质量传输相关的性质均可以影响晶粒生长. 由于 1, 4-丁二醇粘度较高^[16], 带有 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 离

子的 Ti-O 基团在 1, 4-丁二醇中的迁移性较低, 且随着醇含量提高, 介质粘度的进一步提高, 在一定程度上限制了组分离子转移到固液界面上的速度和晶核的生长速率, 并由于反应质点迁移速度低, 易使体系出现原位成核, 从而导致体系醇含量越高, BST 纳米晶粒尺寸越小的规律.

3.2 合成温度对 BST 纳米晶的影响

图 3 所示为合成温度分别为 190、210、240°C 时所得试样的 XRD 图谱, 其拟合分析结果列于表 3. 可以看出, 在 190~240°C 温度区间内, 均可合成得到 BST 纳米晶, 且随合成温度的升高, 纳米晶组分中 Sr^{2+} 含量单调增加, 而其平均粒径则表现出先减小, 后又增加的规律. 经分析, 这一现象的出现是因为在较低温度下 (如 190°C), BST 的形成反应已经发生, 前驱液中水合二氧化钛界面的阳离子悬键与溶液中羟基键接成带负电的“生长基元”. 反应罐中温度和压力比较低, 晶核形成机理主要为“原位结晶”, “生长基元”吸附 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 离子, 在结晶过程中发生脱水反应, 即 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 离子的进入打破 Ti-O 键形成含有一定量羟基的 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, 产物在 XRD 中表现为衍射峰较低, 晶体的缺陷较多, 相应的晶粒尺寸较大; 随着温度的升高, 压力增大, 前驱物 Ti-O 离子团

胶体在水中的溶解度变大,并能快速脱水形成晶核,其形成机理转为以“溶解-结晶”为主,得到结晶较好和尺寸较小的 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 纳米晶粒.此外,温度的升高在一定程度上使纳米晶组分在液相中的饱和浓度值有所提高,因而可以引起与之共存的纳米晶尺寸有所减小.当温度进一步升高 ($T=240^\circ\text{C}$),粒径开始变大,这可能是由于随着温度的升高,“生长基元”和胶体基团完全溶解,相关组分过饱和度降低,成核速度减小,但晶体生长速率增大所致.合成温度对纳米晶成核-生长速度的影响从图 3 中不同温度 XRD 谱图和表 3 中晶相衍射积分强度分数的差别可以看出,合成温度的升高有利于纳米晶相含量的增加.

3.3 液相中 Ba/Sr 比对 BST 纳米晶的影响

当液相中 $B/W=3/3$,合成温度为 210°C , $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})(\text{mol}\%)$ 分别为 0.7、0.8、0.9 时,制备得到的 BST 纳米晶试样 XRD 图谱分析数据如表 4 所示.可以看出,在合成温度与液相 B/W 相同的条件下, BST 纳米晶尺寸及其组分中 Ba 含

量均随液相中 Ba/Sr 的增大而增加.这一现象反映了 Ti-O 基团对 Ba、Sr 离子吸附随其在液相中浓度变化的基本规律以及 BST 纳米晶大小与其晶胞大小的正比关系.

由于 BST 纳米晶存在四方相与立方相的不同结构,且因其 a 、 c 轴相差甚小在 XRD 图谱中很难分辨^[12],实验采用拉曼光谱进行 BST 的物相鉴别.图 4 分别为液相中 $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})(\text{mol}\%)$ 分别为 0.7、0.8、0.9 时制备的钛酸锶钡试样的拉曼光谱.其中 305cm^{-1} 附近谱带对应于 B1 振动模式,是四方相钛酸锶钡的特征谱带^[13].比较样品的 Raman 图谱可以看出,组成为 $\text{Ba}_{0.61}\text{Sr}_{0.39}\text{TiO}_3$ 的 BST 纳米晶在 305cm^{-1} 附近未出现明显的特征谱带,故认为其为立方相.与前者不同, $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ 在 305cm^{-1} 附近开始出现一台阶, $\text{Ba}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{TiO}_3$ 则在 305cm^{-1} 附近出现一尖锐的带峰,因此可以认为 $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ 及 $\text{Ba}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{TiO}_3$ 纳米晶具有四方相晶体结构,说明 BST 纳米晶晶体结构随 Ba 含量的增加而由立方相向四方相转变.

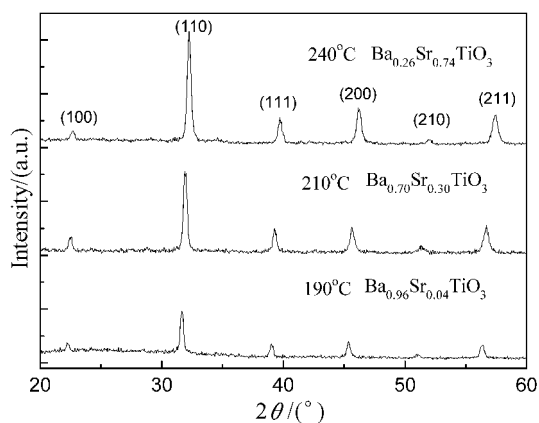


图 3 不同温度合成 BST 纳米晶 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of BST nanocrystals synthesized at different temperatures

($B/W=3/3$, $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})=0.8$)

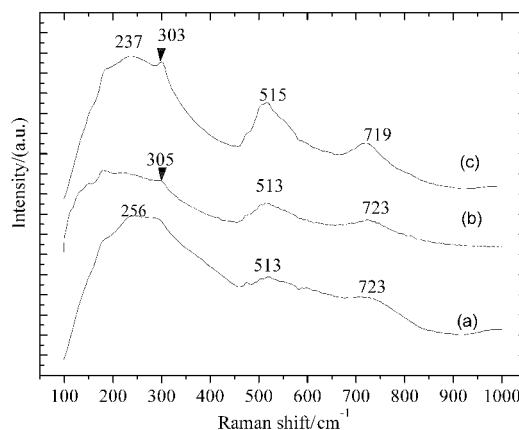


图 4 不同 Ba/Sr 比 BST 纳米晶的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of BST nanocrystals synthesized in the liquids with different Ba/Sr ratios

(a) 0.7; (b) 0.8; (c) 0.9 ($B/W=3/3$, $T=210^\circ\text{C}$)

表 3 不同温度钛酸锶钡纳米晶组成与 XRD 测试分析结果

Table 3 XRD-derived chemical compositions and microstructures of BST nanocrystals synthesized at different temperatures

Sample	Cell parameters (a/c)/Å	Chemical composition	HWHM(110)	Crystallite size/nm	Crystallinity/%
BST-190-3/3-0.8	3.9919/4.0084	$\text{Ba}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{TiO}_3$	0.313	84.75	40.78
BST-210-3/3-0.8	3.9610/4.0324	$\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$	0.348	75.33	57.60
BST-240-3/3-0.8	3.9259/3.9259	$\text{Ba}_{0.26}\text{Sr}_{0.74}\text{TiO}_3$	0.340	77.15	68.75

表 4 液相中不同 Ba/Sr 比的钛酸锶钡纳米晶组成的 XRD 测试分析

Table 4 XRD-derived chemical compositions and microstructures of BST nanocrystals synthesized in liquids with different Ba/Sr ratios

Sample	Cell parameters (<i>a/c</i>)/Å	Chemical composition	HWHM(110)	Crystallite size/nm	Crystallinity/%
BST-210-3/3-0.7	3.9594/3.9594	Ba _{0.61} Sr _{0.39} TiO ₃	0.478	53.76	62.8
BST-210-3/3-0.8	3.9610/4.0324	Ba _{0.70} Sr _{0.30} TiO ₃	0.348	75.33	57.6
BST-210-3/3-0.9	3.9844/4.0100	Ba _{0.88} Sr _{0.12} TiO ₃	0.303	87.78	59.8

4 结论

1. 利用 Glycothermal 法制备了 BST 纳米晶. 与传统水热法制备 BST 纳米晶相比, Glycothermal 法无需使用矿化剂, 纳米晶体形貌整齐、均匀, 呈现清晰的准球状结构, 粒径分布集中, 分散性好. 在 210°C, Ba/(Ba+Sr)=0.8, *B/W*=3/3 时, 制备得到的 BST 纳米晶平均粒径为 73.43nm, 标准偏差 13.45%.

2. 通过控制液相中 *B/W*, 可以实现对 BST 纳米晶粒径大小的调节. 在相同合成温度和 Ba/Sr 比的条件下, BST 纳米晶尺寸随 *B/W* 增加而减小.

3. 合成温度对 BST 纳米晶组成与结构有明显的影响, 升高温度有利于纳米晶生长速率的提高, 同时有利于 Ti-O 基团对液相中半径较小的 Sr²⁺ 离子的吸附, 从而促进具有立方结构 BST 纳米晶的形成.

4. 液相中 Ba/(Ba+Sr) 比的增加, 有利于 BST 纳米晶尺寸及其组分中 Ba/Sr 比的提高, 从而利于四方相 BST 纳米晶的形成.

参考文献

- [1] Bao Yuping, Michael Beerman, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109** (15): 7220–7222.
- [2] Li Guangshe, Li Liping. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127** (24): 8659–8666.
- [3] 周志刚, 王耘波. 信息记录材料, 2002, **3** (1): 31–35.
- [4] 朱小红, 郑东宁. 物理, 2004, **33** (1): 34–39.
- [5] 臧 军, 曾燕伟, 孔祥蓉, 等. 材料导报, 2006, **20**: 34–37.
- [6] 黄国军, 黄新友. 兵器材料科学与工程, 2005, **6** (29): 69–72.
- [7] 栾伟玲, 高 濂, 郭景坤 (LUAN Wei-Ling, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (4): 457–461.
- [8] 马景云, 苗鸿雁. 云南大学学报 (自然科学版), 2005, **27** (5A): 429–433.
- [9] Andrea Testino, Buscaglia M T, Buscaglia V, *et al.* *Chem. Mater.*, 2004, **16** (8): 1536–1543.
- [10] Chen Huei-Jyh, Chen Yu-Wen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42** (3): 437–483.
- [11] Liu Shi-fang, Isaac Robin Abothu, Sridhar Komarneni. *Mater. Lett.*, 1999, **38**: 344–350.
- [12] Xu Huarui, Gao Lian, Guo Jinkun. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**: 1163–1170.
- [13] Wei Xuezheng, Nitin P. Padture. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2004, **5** (2): 175–178.
- [14] Jung Yong-Jin, Lim Dae-Young, Nho Jun-seok, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2005, **274**: 639–652.
- [15] Inoue M, Inui T. *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**: 5835–5841.
- [16] Yang Changsheng, Ma Peisheng, Zhou Qing. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, **49**: 582–587.