

# 稀土钛酸盐复合氧化物的水热合成和微结构特征研究\*

李广社<sup>a,c</sup> 李莉萍<sup>b</sup> 汪敏强<sup>a</sup> 冯守华<sup>c</sup> 姚 熹<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(西安交通大学电子材料研究所 西安 710049)

<sup>b</sup>(吉林大学物理系凝聚态物理教研室 长春 130023)

<sup>c</sup>(吉林大学化学系无机合成与制备化学开放实验室 长春 130023)

## 摘 要

用水热法合成了稀土钛酸盐  $ReNaTi_2O_6$  ( $Re=Ce, Nd$  和  $Eu$ ), 对其进行了 XRD、SEM、XPS 和  $^{151}Eu$  Mössbauer 表征. 晶化条件 (如矿化剂和初始摩尔浓度等) 决定产物的结构类型和纯度. 在晶化过程中钠离子占据到钙钛矿格位没有造成 Ti 离子价态还原.  $CeNaTi_2O_6$  的  $Ce3d_{5/2}$  主峰位结合能为 885.45 eV, 这表明  $CeNaTi_2O_6$  中 Ce 离子主要以 Ce(III) 形式存在.  $NdNaTi_2O_6$  具有更规则的晶型.  $EuNaTi_2O_6$  中晶场贡献大于二级  $4f$  贡献. 和固相反应法相比, 水热产物中缺陷浓度较低, 晶格畸变度较小.

关 键 词 水热法, 双钙钛矿, Mössbauer 谱

分 类 号 TM 534

## 1 引言

稀土钛酸盐是一类重要的微波介电陶瓷材料, 在微波通讯领域有很重要的应用. 然而直到现在它的一些新的物理性质才被发现. 如  $LaNaTi_2O_6$  具有量子顺电性<sup>[1]</sup>; 而当晶格中的钠离子被锂取代时, 可获得非常高的离子导电<sup>[2]</sup>.  $ReMTi_2O_6$  ( $Re$  为稀土元素,  $M$  为碱金属元素) 的相图和微结构为此受到广泛重视<sup>[3,4]</sup>. 而合成手段仍沿用传统的固相法. 该方法存在明显缺点, 最典型是空气污染和能量消耗. 特别在合成含低挥发点元素时, 高温烧结容易造成组份非整比. 另外, 不同的制备法可导致不同的结构稳定性和微结构特征. 如在  $Re_2O_3$ - $TiO_2$  固相反应体系中, 可得到焦绿石、缺位式钙钛矿等结构<sup>[4]</sup>. 由于水热法可加快氧化物材料在低温条件下的反应动力学过程<sup>[5]</sup>, 水热产物的结构类型、相平衡或微结构特征可能不同于其它合成法得到的产物. 因此进行这类微波材料的水热合成, 并有效地利用光谱技术对其微结构进行研究是非常有意义的. 本文在  $ReNaTi_2O_6$  水热合成系列实验的基础上, 利用光谱技术研究了其晶体结构、离子价态及微结构特征.

## 2 实验部分

原料为  $TiO_2$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$ 、 $Nd_2O_3$  和  $Eu_2O_3$  (均为化学纯), 矿化剂为  $NaOH$ . 首

\* 1998-06-01 收到初稿, 1998-06-26 收到修改稿

全国博管会博士后基金 (6750), 国家自然科学基金委重点基金 (373A2) 和吉林大学无机合成与制备化学开放基金 (383B1) 资助项目

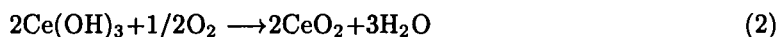
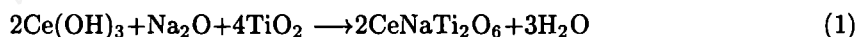
先将  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于蒸馏水中, 或将稀土氧化物  $\text{Re}_2\text{O}_3$  ( $\text{Re}=\text{Nd}$  和  $\text{Eu}$ ) 溶解于稀硝酸, 逐渐加入  $\text{NaOH}$  溶液, 使之达到适当 pH 值. 初始摩尔比为  $(2.5\sim 3.5)\text{Na}_2\text{O}:(1.45\sim 2.76)\text{Re}_2\text{O}_3:(2.90\sim 5.50)\text{Ti}_2\text{O}_3:600\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Re}=\text{Ce}, \text{Nd}$  和  $\text{Eu}$ ). 将反应物封闭于 14mL 聚四氟乙烯不锈钢反应釜中, 在  $240^\circ\text{C}$  晶化 2~3 天, 冷却后卸压得到粉末产物. 用蒸馏水洗涤至  $\text{pH}=7$ , 然后在常温下自然风干.

利用 Rigaku D/max-rA 12kW X 射线衍射仪研究产物晶体结构. 样品形貌采用日立 8100 型 RTEM 显微镜进行观察. 离子价态由 ESCA-LAB MKII 型 X 射线光电子能谱仪确定 ( $\text{AK}\alpha$  辐射, 真空度为  $10^{-7}\text{Pa}$ , 荷电位校准取  $\text{Cl}1s=284.6\text{eV}$ .  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer 谱在 OXFORD-500 型 Mossbauer 谱仪上完成 (速度用  $\alpha\text{-Fe}$  校准, 辐射源为  $^{151}\text{Sm}/\text{SmF}_3$ , 吸收体厚度为  $10\sim 15\text{mg Eu}/\text{cm}^2$ ).

### 3 结果与讨论

#### 3.1 双钙钛矿氧化物 $\text{ReNaTi}_2\text{O}_6$ 的水热合成

以往研究表明: 铈无机盐到铈氧化物的转化不依赖于体系中钠的反应活性, 而取决于  $\text{OH}^-$  浓度<sup>[6]</sup>.  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$  的实验条件比较苛刻 (如  $\text{Ce}/\text{Ti}=1:2$ ,  $\text{Ti}$  和  $\text{Na}$  的摩尔浓度分别为 0.1 和  $0.27\text{mol/kg}$ ), 稍稍偏离该条件都将导致产物为  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  混合物.  $\text{Ce}$  离子在碱性体系中以  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  形式存在,  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$  的晶化可能存在下面两个过程:



从方程 (1) 不难发现,  $\text{NaOH}$  浓度较低, 不利于  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$  的生成. 而水热体系在某些情况下容易发生氧化反应<sup>[7]</sup>, 促使反应以方程 (2) 进行, 即  $\text{Ce}(\text{III})$  氧化成  $\text{Ce}(\text{IV})$ . 由方程 (2) 生成的  $\text{CeO}_2$  是化学惰性的, 很难与  $\text{TiO}_2$  发生反应, 和  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  固相反应体系不同<sup>[4]</sup>, 在  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  水热体系中, 只生成了  $\text{CeO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  混合物或双钙钛矿  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$ .

在  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$  的水热合成过程中, 当  $\text{Nd}/\text{Ti}$  摩尔比为 1:2 时, 在  $\text{NaOH}$  体系中得到单相  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$ . 如果反应体系中碱浓度较低, 产物中常出现  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ . 所有产物中均没有观察到  $\text{TiO}_2$ , 这表明  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$  的形成经历一个初始反应物在碱性介质中溶解和成核过程.

#### 3.2 水热合成的 $\text{ReNaTi}_2\text{O}_6$ 的结构和价态特征

$\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$  的 XRD 谱图 (图 1a) 中没有观测到超结构衍射峰, 说明  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$  不具有严格  $\text{Fm}3\text{m}$  对称性, 且  $\text{TiO}_6$  八面体的扭曲度很小.  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$  中的离子价态采用 XPS 进行了研究 (如图 2 所示).  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$  的  $\text{Ce}3d_{5/2}$  的主峰位结合能为  $885.45\text{eV}$ , 与我们对  $\text{CeOHCO}_3$  和  $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{PO})_4$  进行 XPS 研究得到的结合能完全相同<sup>[8]</sup>, 说明  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$  中多数  $\text{Ce}$  离子是以 +3 价形式出现. 而在  $\text{Ce}3d$  谱中高结合能端  $916.0\text{eV}$  左右出现的较弱伴峰, 与样品中含少量 +4 价  $\text{Ce}$  离子有关.

和  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$  不同,  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$  的 XRD 谱图上出现了超结构峰 (见图 1b), 表明晶胞周期加倍.  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$  可用立方指标, 单胞参数为  $a=0.3847(2)\text{nm}$ , 这和用固相法得到的结果是一致的. 在图 1 中没有观察到  $(1/2, 1/2, 1/2)$  超结构衍射峰, 表明空间群不是  $\text{Fm}3\text{m}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Na}^{1+}$  离子也都是无序分布的. 超结构峰  $(3/2, 1/2, 1/2)$  对应于双钙钛矿结构中存在倾斜  $\text{TiO}_6$  八面体. 水热合成的  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$  的 XPS 谱图在图 3 中给出.  $\text{O}1s$  的结合能约为  $529.6\text{eV}$ , 和钙钛矿结构特征有关.  $\text{Nd}3d_{5/2}$  和  $\text{Ti}2p_{3/2}$  的结合能表明  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$  中  $\text{Nd}$  和  $\text{Ti}$

离子分别为 +3 和 +4 价态. 反应体系里的 Na 离子占据到钙钛矿晶格中, 没有造成 Ti 离子价态还原.

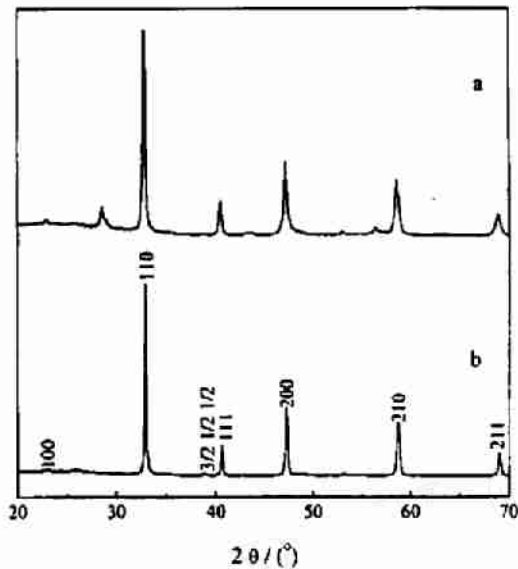


图 1 水热合成的双钙钛矿  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$ (a) 和  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$ (b) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns for the hydrothermally synthesized double perovskites  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$  (a) and  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$  (b)

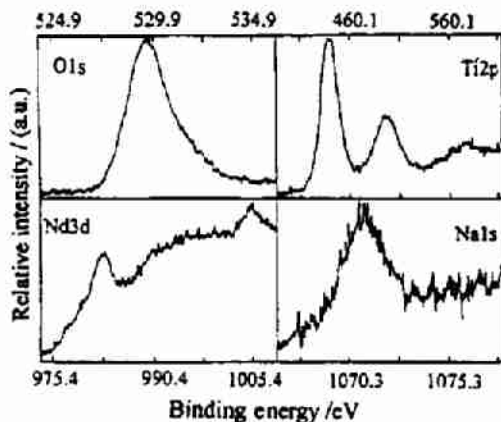


图 3  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$  的内壳层光电子谱图

Fig. 3 Core level spectra for  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$

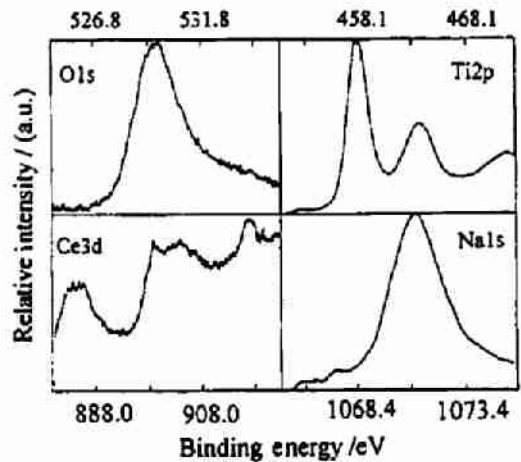


图 2  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$  的内壳层光电子谱图

Fig. 2 Core level spectra for  $\text{CeNaTi}_2\text{O}_6$

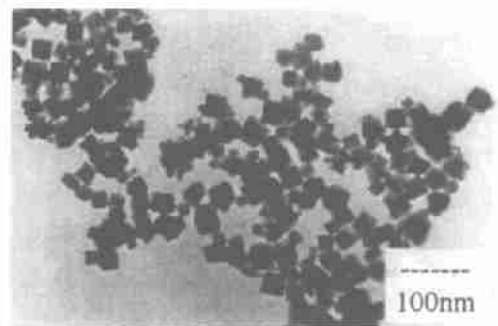


图 4  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$  的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM photograph for  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$

Takahshi 等人<sup>[1]</sup>用固相法合成的  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$  不具有规则的立方晶型. 而用温和水热合成的多数  $\text{NdNaTi}_2\text{O}_6$  粒子具有非常规则的立方晶型 (见图 4). 说明水热产物具有较高的结晶度. 对于固相体系得到的  $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  ( $\text{Ln} > \text{Nd}$ ) 的结构已不再是立方钙钛矿结构, 扭曲的  $\text{TiO}_6$  八面体使晶体结构转变为正交相. 而水热法得到的  $\text{EuNaTi}_2\text{O}_6$  可很好指标为立方相.

### 3.3 $\text{EuNaTi}_2\text{O}_6$ 的 $^{151}\text{Eu}$ Mössbauer 谱研究

图 5 给出了水热合成的  $\text{EuNaTi}_2\text{O}_6$  的 Mössbauer 谱, 同时也给出固相法合成的同组份产物的 Mössbauer 谱以作比较. 两个谱都呈现一个较宽的不对称吸收峰, 这说明两种方法得到的晶格中都存在没有分开的四极相互作用. 水热样品的 Mössbauer 谱由两个峰组成, 这可能与样品中的第二相有关. 从拟合得到的数据 (见表 1) 可以看到, 样品  $\text{EuNaTi}_2\text{O}_6$  的  $IS$  为  $-0.14\text{mm/s}$ , 说明  $\text{Eu}$  离子为  $+3$  价.  $IS$  在误差范围内是相同的, 说明两样品中  $\text{Eu}$  核处的电子密度基本相同. 但两者的四极劈裂 ( $QS$ ) 不为零. 四极劈裂为负值表明该样品中晶场的贡献大于二级  $4f$  贡献. 水热样品中  $QS$  及电场梯度  $Z$  分量  $V_{zz}$  都比固相得到的小, 说明水热合成的  $\text{EuNaTi}_2\text{O}_6$  晶格中的  $\text{Eu}-\text{O}$  十二面体的畸变度较固相法得到的小, 这和水热合成的产物中的缺陷浓度较低相符的.

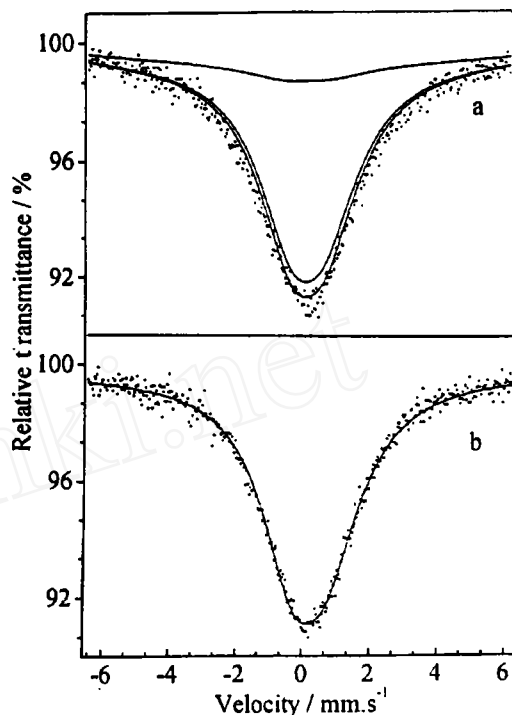


图 5 水热 (a) 和固相 (b) 合成的  $\text{EuNaTi}_2\text{O}_6$  的 Mössbauer 谱图

Fig. 5 Mössbauer spectra for  $\text{EuNaTi}_2\text{O}_6$  synthesized from hydrothermal conditions (a) and solid state reactions (b)

表 1  $\text{EuNaTi}_2\text{O}_6$  的  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer 谱参数  
Table 1 Mössbauer parameters for  $\text{EuNaTi}_2\text{O}_6$

|                                    | Hydrothermal    |                 | Solid state reactions |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
|                                    | Eu(1)           | Eu(2)           |                       |
| $FWHM/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ | $1.095\pm0.009$ | $1.096\pm0.009$ | $1.10\pm0.01$         |
| $IS/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$   | $-0.07\pm0.01$  | $-0.07\pm0.01$  | $-0.06\pm0.01$        |
| $QS/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$   | $-6.1\pm0.2$    | $-8.5\pm0.2$    | $-6.5\pm0.1$          |
| $V_{zz}$                           | -23.5           | -33.0           | -25.7                 |
| $\eta$                             | $0.88\pm0.04$   | $0.99\pm0.02$   | $0.70\pm0.03$         |
| $I/\%$                             | 92.3            | 7.7             | 100                   |

## 参 考 文 献

- 1 Takahashi H, Baba Y, Ezaki K, *et al.* *Japn. J. Appl. Phys.*, 1991, **9B**: 2339
- 2 Inaguma Y, Chen L, Itoh M, *et al.* *Solid State Commun.* 1993, **86**: 698
- 3 Robertson A d, Martin S G, Coats A, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**: 1405
- 4 Bamberger C E, Haverlock J J, Shoup S S, *et al.* *J. Alloy. Compds.*, 1994, **204**: 101
- 5 Rustum R. *J. Solid St. Chem.*, 1994, **111**: 11
- 6 Chouaib F, Delgado G, Beaunier P, *et al.* *J. Alloys. Compds.*, 1992, **185**: 279
- 7 Paine D C, Caragianis C, Shigesato Y. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 2880
- 8 Li G, Feng S, Li L. *J. Solid State Chem.*, 1996, **126**: 74

## Hydrothermal Synthesis and Microstructural Characteristics of Rare Earth Titanates

LI Guang-She<sup>a,c</sup> LI Li-Ping<sup>b</sup> WANG Min-Qiang<sup>a</sup> FENG Shou-Hua<sup>c</sup> YAO Xi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(Electronic Material Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University Xi'an 710049 China)

<sup>b</sup>(Physics Department, Jilin University Changchun 130023 China)

<sup>c</sup>(Key Laboratory of Inorganic synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University Changchun 130023 China)

### Abstract

Hydrothermally synthesized  $ReNaTi_2O_6$  ( $Re = Ce, Nd$  and  $Eu$ ) were characterized by means of XRD, SEM, XPS and  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer spectroscopy. The results show that the crystallization conditions e.g., the mineralizer, initial molar concentration and so on determine the structural types and the purity of the resulting products. During the hydrothermal crystallization, sodium ions may occupy the perovskite lattice but do not result in the reduction of  $Ti(IV)$  to lower valence state. The binding energy for the main peak of  $Ce3d_{5/2}$  in  $CeNaTi_2O_6$  is 885.45eV, suggesting that the cerium ions exist mainly as  $Ce(III)$ .  $NdNaTi_2O_6$  has regular grain shape. For  $EuNaTi_2O_6$ , the contribution from the lattice field is larger than that of second  $4f$ . The products from hydrothermal conditions have lower defect concentration and smaller lattice distortion.

**Key words** hydrothermal route, double perovskite, Mössbauer spectra