

文章编号:1674-2869(2012)07-0037-04

二维片状二钛酸钡颗粒的熔盐法合成

徐 军,冷浩博,伍建华

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:以具有纤铁矿层状结构的钾锂钛氧化物为初始模板,通过原位拓扑反应制备出片状锐钛矿二氧化钛颗粒.以碳酸钡和片状二氧化钛为反应原料通过熔盐法制备了片状二钛酸钡颗粒.由于二氧化钛在氯化钠和氯化钾复合熔盐中的溶解速率大大低于碳酸钡,因而二氧化钛成为反应模板,反应产物二钛酸钡保留了二氧化钛的片状形貌.得到的片状二钛酸钡颗粒长 $20 \sim 50 \mu\text{m}$,宽 $10 \sim 20 \mu\text{m}$,厚约 $5 \mu\text{m}$.

关键词:模板;熔盐法;铁电材料;二钛酸钡

中图分类号:TM22+1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.07.008

0 引 言

铁电材料是一类应用广泛的材料,它能大量地应用到微电子、光电子、微机电领域,因此受到人们的广泛关注^[1].但是传统的铁电材料锆钛酸铅 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) 含有大量对人体和环境有害的 Pb,因此势必面临淘汰的命运.目前,研究一类新的环境友好型铁电材料成为铁电领域的热点.近年发现的新型无铅铁电材料 BaTi_2O_5 有并不输于 PZT 等传统材料的介电性能^[2-3],其居里温度 T_c 高达 475°C ,在其 b 轴方向上其介电常数能达到 30 000,是现在被作为陶瓷电容器介质大量使用的 BaTiO_3 的介电常数的 2~3 倍.但是, BaTi_2O_5 在其 a 轴和 c 轴方向上的介电常数仅为 100 左右,因此 BaTi_2O_5 的介电性能具有很大的各向异性.基于应用的目的, BaTi_2O_5 陶瓷的织构化就成为必要条件.

制备织构化陶瓷一个行之有效的方法就是先制备具有各向异性形貌的颗粒^[4].软化学方法合成在制备复杂氧化物颗粒和控制其形貌上具有很大的优势^[5-6].目前,有关 BaTi_2O_5 的软化学方法合成的报道非常少,且制备的 BaTi_2O_5 颗粒形貌均为等轴状^[7-9]、一维长线状^[10]或短棒状.本文在我们前期利用 BaCO_3 和 TiO_2 制备 BaTi_2O_5 一维纳米棒(另文发表)的基础上,利用制备出的片状 TiO_2 为反应原料,通过熔盐法制备出了二维片状 BaTi_2O_5 颗粒.

1 实 验

1.1 片状 TiO_2 模板的制备

以 K_2CO_3 (AR), Li_2CO_3 (AR), 和 TiO_2 (AR) 为原料,以 KCl (AR) 为熔盐,按照具有纤铁矿层状结构的 $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ (KTLO) 的化学计量比称量 K_2CO_3 , Li_2CO_3 , 和 TiO_2 粉末,与同等质量的 KCl 混合在玛瑙研钵中研磨均匀.然后将混合粉末放进氧化铝坩埚放入高温炉中在 1000°C 的条件下保温 20 h,炉冷至室温.反应产物用蒸馏水溶解,利用高速离心机 (TG16-WS) 10000 r/min 离心,分离,如此重复清洗 8 次后,在烘箱中 80°C 干燥.

制备的 KTLO 放入配好的 1 mol/L 的 HNO_3 (68%) 溶液中,利用 H^+ 交换 K^+ , Li^+ 离子.酸交换一天,重复两次,保证 K^+ , Li^+ 离子完全被 H^+ 离子取代,所得到的产品用蒸馏水清洗,然后室温干燥,得到酸交换后的产物 $\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (HTO).

将 3.211 g 的 HTO 在 30 mL 的蒸馏水中利用磁力搅拌器搅拌 2 h,放入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜,在 200°C 的条件下水热反应一天.反应产物用高速离心机 10000 r/min 分离,循环清洗 8 次.最后将得到的粉体产品(片状 TiO_2) 放入烘箱 80°C 干燥过夜.

1.2 片状 BaTi_2O_5 颗粒的制备

按照摩尔比 1:2 称量 BaCO_3 和制得的片状 TiO_2 ,与适当大小和质量的玛瑙球混合,以无水乙醇为介质,在玛瑙球磨罐中在行星式球磨机 (QM3S-P04) 上球磨混合 12 h,转速 504 r/min .

收稿日期:2012-05-28

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金;湖北省教育厅科学研究重点项目(D20101504)

作者简介:徐 军(1970-),男,湖北武汉人,教授,博士.研究方向:电子功能材料.

混合粉末经干燥后,与相等质量的共晶成分 NaCl - KCl 熔盐(熔点 650 °C)混合,在玛瑙研钵中研磨 30 min,放入高温炉中在 840 °C 的条件下,保温 5 h,炉冷至室温.反应产物在蒸馏水中用高速离心机 10 000 r/min 离心清洗 8 次后,放入烘箱 80 °C 干燥过夜.

1.3 相成分和颗粒形貌的表征

对各反应产物,利用带单色器的铜靶粉末 X 射线衍射(XRD)分析仪(日本理学 D/MX-III AX)分析相纯度,利用扫描电子显微镜(JSM - 5510LV)观察其形貌特征.

2 结果与讨论

图 1(a)是第一步熔盐法 1 000 °C, 20 h 下制备的 KTLO 的 XRD 图谱,与标准卡片 JCPDS(NO. 089 - 5420)吻合,峰强度的相对变化是由于制备的 KTLO 的片状形貌(图 2(a))所导致的择优取向引起的.经过酸交换后得到的 HTO 并没有相对应的标准卡片,但 XRD 图谱(图 1(b))与 Feng 等人^[5]所报道的一致. KTLO 和 HTO 均具有纤铁矿层状结构,层间距分别为 0.781 nm 和 0.922 nm,形成离子交换通道.在酸处理的过程中发生了离子交换, H^+ 取代了 K^+ 和 Li^+ ,此为原位拓扑反应,因此 KTLO 的形貌得以保存.图 2 给出了 KTLO 和 HTO 的扫描电镜照片.从图中可以看到 KTLO 为分散良好的片状颗粒,长 20 ~ 50 μm ,宽 10 ~ 30 μm ,厚度大约为 5 μm .其光滑的表面及棱角分明的形

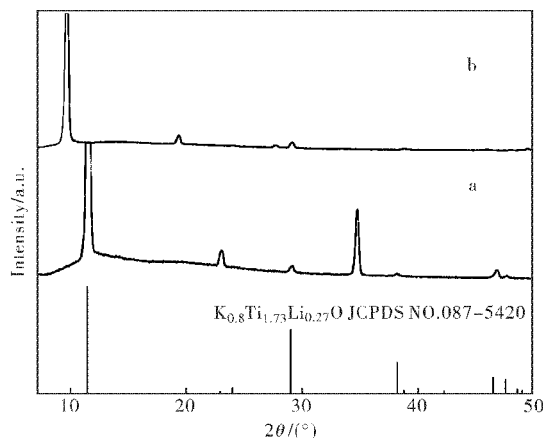
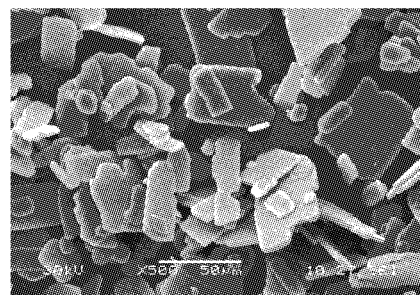
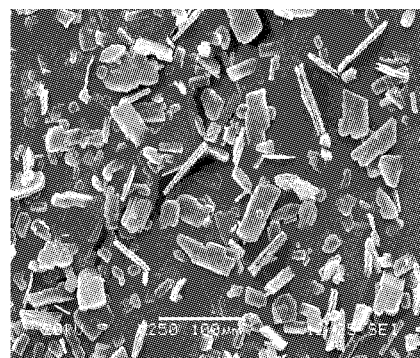


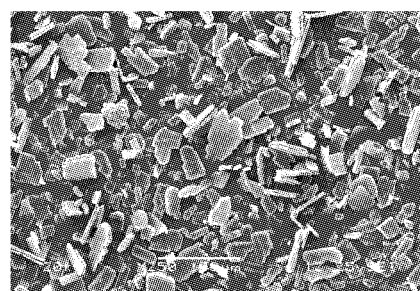
图 1 (a)熔盐法制备的 $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ (KTLO) 样品和(b)酸交换处理 KTLO 制备的 HTO 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (a) $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ (KTLO) sample prepared by the molten salt method and (b) $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4 \cdot nH_2O$ (HTO) sample obtained by acid-treatment of the KTLO sample.



(a)



(b)



(c)

图 2 制备的 KTLO(a), HTO(b) 和 TiO_2 (c) 颗粒的 SEM 照片.

Fig. 2 SEM photographs of the prepared KTLO(a), HTO(b) and TiO_2 (c) samples.

貌表明为单晶颗粒,适合用来作为模板进行下一步反应.制得的 HTO 很好地保持了 KTLO 的形貌和大小,证明酸交换过程通过原位拓扑反应进行.

图 3 为 HTO 经过水热反应之后得到的 TiO_2 的 XRD 图谱,与锐钛矿的标准卡片(JCPDS NO. 021 - 1272)完全一致,表明制得的是锐钛矿结构的 TiO_2 纯相.

其形貌在图 2(c) 中给出.可以看到片状的 TiO_2 颗粒也很好的保留了 HTO 的形貌,这正是由于层状结构的 HTO 具有优秀的离子交换性能,使 HTO 的水热反应也得以原位拓扑的方式进行而不改变其形貌.

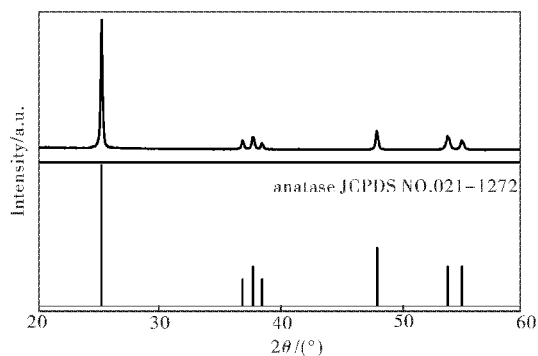
图3 水热法制备的片状 TiO_2 颗粒的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern for the plate-like TiO_2 prepared by hydrothermal treatment

图4 是利用 BaCO_3 和片状 TiO_2 在 NaCl-KCl 复合熔盐中在 840°C 保温 5 h 制备的 BaTi_2O_5 的 XRD 图谱,可以看到与标准卡片(JCPDS NO. 34-0133)吻合. 扫描电镜照片(图5)显示合成的 BaTi_2O_5 为片状颗粒,长 $20 \sim 50 \mu\text{m}$,宽 $10 \sim 20 \mu\text{m}$,厚约 $5 \mu\text{m}$. 边缘有些不规则,应为在球磨混合过程中的机械碰撞所致. 同时可以看到从片状颗粒表面生长出许多无规则取向的纳米棒.

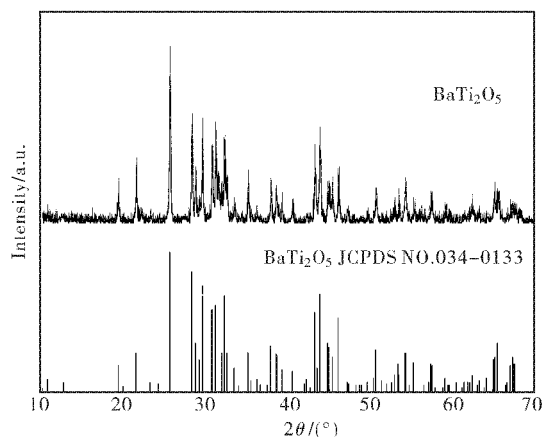
图4 以片状 TiO_2 为反应原料通过熔盐法制备的 BaTi_2O_5 的 XRD 图谱

Fig. 4 The XRD pattern for BaTi_2O_5 synthesized by the molten salt method using the plate-like TiO_2 as precursors

根据笔者前期的研究,在与本文相同的熔盐法制备条件下,以普通 TiO_2 粉末为原料所制备出的为 BaTi_2O_5 纳米棒. 本文利用片状 TiO_2 为原料,制备出了 BaTi_2O_5 的片状颗粒,其尺寸基本保持了 TiO_2 片状颗粒的大小,表明在该熔盐法反应过程中, TiO_2 也起到了模板的作用. 其反应机理与前述 HTO 和 TiO_2 合成过程中的原位拓扑反应不同,来

源于熔盐法反应的另一机制:溶解-沉积机制. BaCO_3 和 TiO_2 在 NaCl-KCl 熔盐中反应时,溶解的反应物分子扩散到未溶解的相异的反应物颗粒表面发生反应并沉积在上面. 由于 TiO_2 在 NaCl-KCl 熔盐中的溶解速度要大大慢于 BaCO_3 ^[6],因而溶解更快的 BaCO_3 分子扩散到未溶解的 TiO_2 颗粒表面发生反应生成 BaTi_2O_5 并发生沉积,结果 TiO_2 成为反应的模板,反应产物(BaTi_2O_5)保留了 TiO_2 颗粒的形貌. 本文中所用的 TiO_2 片状颗粒较大,反应在表面各处缺少关联,结果产生从表面生长的取向无规则的纳米棒.

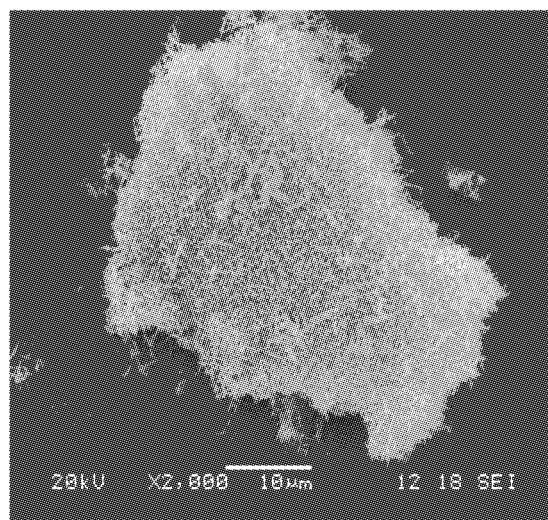
图5 从片状 TiO_2 制备的 BaTi_2O_5 颗粒的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM photograph of BaTi_2O_5 prepared from plate-like TiO_2

3 结 语

软化学方法具有反应温度相对较低,可以控制反应产物形貌的优点. 首先用熔盐法合成具有纤铁矿层状结构的 KTLO 作为初始模板,通过原位拓扑反应机制,先后利用酸交换和水热反应制备出保留 KTLO 形貌的 HTO 和 TiO_2 . 所得到的锐钛矿 TiO_2 为片状颗粒,长 $20 \sim 50 \mu\text{m}$,宽 $10 \sim 30 \mu\text{m}$,厚度大约为 $5 \mu\text{m}$. 以片状 TiO_2 和 BaCO_3 为反应原料,在 NaCl-KCl 混合熔盐中在 840°C 保温 5 h 条件下得到了片状 BaTi_2O_5 颗粒,基本保持了片状 TiO_2 颗粒的大小. 反应机制为溶解-沉积机制,由于 TiO_2 在熔盐中的溶解速度大大低于 BaCO_3 ,因此反应基本在 TiO_2 颗粒的表面发生,从而反应产物 BaTi_2O_5 保留了 TiO_2 的片状形貌.

参考文献:

- [1] Scott J F. Applications of modern ferroelectrics [J], Science, 2007, 315:954 – 959.
- [2] Akishige Y, Fukano K, Shigematsu H. New ferroelectric BaTi_2O_5 [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2003, 42(8A): L946 – L948.
- [3] Akashi T, Iwata H, Goto T. Dielectric property of single crystalline BaTi_2O_5 prepared by a floating zone method [J]. Materials Transactions, 2003, 44(8): 1644 – 1646.
- [4] Saito Y, Takao H, Tani H, et al. Lead-free piezoceramics [J]. Nature, 2004, 432: 84 – 87.
- [5] Qi Feng. Solvothermal soft chemical synthesis and characterization of plate-like particles constructed from oriented BaTiO_3 nanocrystals [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010, 118(2): 141 – 146.
- [6] Huang K C, Huang T C, Hsieh W F. Morphology-controlled synthesis of barium titanate nanostructures [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48: 9180 – 9184.
- [7] Tangiuan S, Tunkasiri T. Sol-gel synthesis and characterization of BaTi_2O_5 powders [J]. Applied Physics A, 2005, 81: 1105 – 1107.
- [8] Beltrán H, Gómez B, Masó N, et al. Electrical properties of ferroelectric BaTi_2O_5 and dielectric $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97: 084104.
- [9] Xu J, Akishige Y. KF-doped BaTi_2O_5 ferroelectric ceramics by solid state reaction of KF and sol-gel-derived BaTi_2O_5 powders [J]. Applied Physics A, 2008, 90: 153 – 157.
- [10] Deng Z, Dai Y, Chen W, et al. Synthesis and characterization of single-crystalline BaTi_2O_5 nanowires [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114: 1748 – 1751.

Synthesis of 2D plate-like barium dititanate particle by molten salt method

XU Jun, LENG Hao-bo, WU Jian-hua

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Plate-like titanium dioxide (anatase) particles were prepared by in situ topotactic transformation reaction with potassium lithium titanium oxide as the template. Barium dititanate platelike particles were synthesized in a mixed sodium chloride and potassium chloride molten salt at 840 °C for 5 h with barium carbonate and the plate-like titanium dioxide as precursors. As the dissolution rate of titanium dioxide is much lower than that of barium carbonate in the sodium chloride and potassium chloride molten salts, the plate-like titanium dioxide particles react as templates. The obtained barium dititanate particles retain the plate-like morphology of the titanium dioxide precursors, and are 20 – 50 μm in length, 10 – 20 μm in width, and about 5 μm in thickness.

Key words: template; molten salt method; ferroelectric; barium dititanate

本文编辑: 龚晓宁