

文章编号:1674-2869(2015)06-0042-04

钛酸钡和十三钛酸钡的水热法合成

徐军,许杰,孔旗

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:钛酸钡是具备高介电常数、低损耗的铁电材料,十三钛酸钡是具有低介电常数、高品质因子的微波介电材料,目前为止鲜有利用水热法合成单相十三钛酸钡的相关研究报道.以一水合氢氧化钡和四氯化钛为反应原料,通过控制钡/钛摩尔比,利用水热法制备得到了钛酸钡和十三钛酸钡,研究了钡/钛摩尔比对反应产物的影响.采用 X 射线粉末衍射仪检测所得产物的相成分,利用扫描电子显微镜观察利用水热法制备得到的十三钛酸钡的形貌.结果表明,当钡/钛摩尔比为 1:1 时,水热反应产物为钛酸钡.当钡/钛摩尔比为 1:4 时,水热反应产物为非晶相,经过晶化热处理后得到十三钛酸钡.且所制备得到的十三钛酸钡为不规则块状,粒径大小在 0.3 μm 到 1 μm 之间,有一定的团聚现象.

关键词:铁电材料;微波介电材料;非晶相;水热法

中图分类号:TB35

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.06.009

0 引言

氧化钡-二氧化钛(BaO-TiO_2)体系中含有多种具有优良性能的化合物^[1].钛酸钡(BaTiO_3)是 BaO-TiO_2 体系中经典的铁电化合物,具有高介电常数和低介电损耗,在多层陶瓷电容器以及铁电随机存储器中得到了广泛的应用^[2-3].二钛酸钡(BaTi_2O_5)是近几年被发现的在 b 轴方向具有较大介电性能的铁电材料,相比 BaTiO_3 , BaTi_2O_5 具有更高的居里温度,因此具有较大的应用前景^[4].十三钛酸钡($\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$)是 BaO-TiO_2 体系中的一种具有低介电常数、高品质因子的微波介电材料,常作为添加剂以改善其他材料的微波介电性能.目前为止, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 的制备方法有固相反应法^[5]和利用激光化学沉积技术沉积的 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 薄膜^[6-7].鲜有利用水热法合成单相 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 的相关研究报道.

水热法制备材料,与其他制备方法相比,具有以下特点^[8-9]:可在较低的温度条件下进行形核生长并且有效的避免组分的挥发;可合成易分解的亚稳相以及其他方法在高温下才能得到的物相;可以进行均匀地掺杂且反应速率迅速.因此研究水热法制备 BaO-TiO_2 体系中的化合物具有很高的应用前景.本文利用水热法,以一水合氢氧化钡($\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)为钡源,四氯化钛(TiCl_4)为钛源,氢氧化钠(NaOH)为矿化剂,通过控制 Ba/Ti 摩尔

比,成功地制备了 BaTiO_3 和 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$.

1 实验

以分析纯的 $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 TiCl_4 为反应物, NaOH 为矿化剂,按照钡离子(Ba^{2+})浓度为 0.214 4 mol/L、 $\text{TiCl}_4/\text{NaOH}$ 的摩尔比为 1:8、钡/钛(Ba/Ti)摩尔比分别为 1:1 和 1:4 的条件下计算出两组实验所需的 $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 和 NaOH 的量.然后按理论量分别将称量好的 NaOH 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 放入两个 50 mL 的聚四氟乙烯内衬中,加入 20 mL 的去离子水同时搅拌 30 min,搅拌好后将两个聚四氟乙烯内衬放入真空手套箱中.在真空手套箱中将两组实验所需的 TiCl_4 分别缓慢滴加到两个内衬中.最后将两个内衬从真空手套箱中取出搅拌 30 min 后调节填充度为 80%.利用 pH 试纸测试两个内衬中反应溶液的 pH 值都为 12~13.将两个聚四氟乙烯内衬分别放入反应釜中,利用恒温干燥箱将两个反应釜加热到 180 $^\circ\text{C}$,保温 24 h.反应结束后,将两组产物用去离子水在高速离心机中清洗 6 次后再干燥得到 Ba/Ti 摩尔比分别为 1:1 和 1:4 的条件下的水热反应产物.

将 Ba/Ti 的摩尔比为 1:4 的条件下得到的水热反应产物取出少量样品放入坩埚中,利用硅钼(SiMo)高温炉将样品加热到 950 $^\circ\text{C}$,保温 4 h 进行热处理.待热处理结束后得到热处理产物.采用 X

收稿日期:2015-05-05

基金项目:武汉工程大学研究生教育创新基金项目(CX2013093)

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.

射线衍射仪(型号为德国 Bruker 公司 D8 型 X 射线衍射仪)分别表征水热反应产物和热处理产物的物相,利用扫描电子显微镜(JSM-5510LV)观察热处理产物的形貌特征。

2 结果与讨论

图 1 为 Ba/Ti 的摩尔比为 1:1 时所得到的水热反应产物的 XRD 结果图。在图 1 所示的 XRD 结果图中列出了 BaTiO₃ 的标准 JCPDS 卡片,编号为 NO.031-0174。将产物的 XRD 结果与 BaTiO₃ 的标准 JCPDS 卡片对比分析后可得出以下结论,在 Ba²⁺浓度为 0.214 4 mol/L, Ba/Ti 的摩尔比为 1:1, pH 值为 12~13, 水热反应温度为 180 °C, 水热反应时间为 24 h 的条件下利用水热法成功地制备得到了钛酸钡。

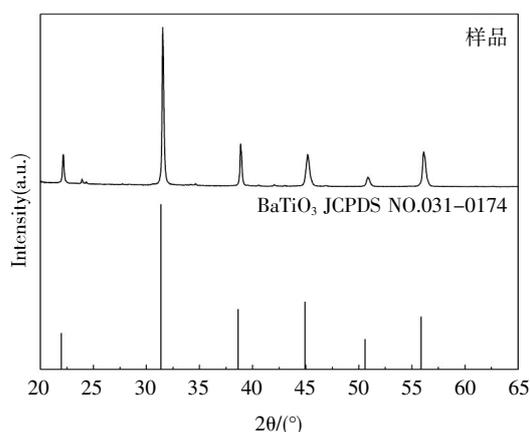


图 1 Ba/Ti 摩尔比为 1:1 时的水热反应产物的 XRD 结果图
Fig.1 Powder X-ray diffraction patterns of the hydrothermal reaction product when the molar ratio of Ba/Ti was 1:1

图 2 为 Ba/Ti 的摩尔比为 1:4 时所得到的水热反应产物(a)以及热处理后产物(b)的 XRD 结果图。在图 2 中列出了 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 的标准 JCPDS 卡片,编号为 NO.035-0750。由图 2 中的(a)可得出,在 Ba²⁺浓度为 0.214 4 mol/L, Ba/Ti 的摩尔比为 1:4, pH 值为 12~13, 水热反应温度为 180 °C, 反应时间为 24 h 的条件下所得到的水热产物为非晶相。

根据 M.Viviani 等人的研究结果^[10], 在以 Ba(OH)₂·H₂O 和 TiCl₄ 为原料进行水热法合成钛酸钡的过程中分为两步: 第一步, 生成富钛非晶相; 第二步, 富钛非晶相与剩余的钡源继续反应合成钛酸钡相。本文的实验结果也说明了在所述水热反应过程中, 首先溶解的钛离子(Ti⁴⁺)会先扩散到 Ba(OH)₂ 的表面与其反应合成富 Ti 的非晶相, 此富 Ti 的非晶相再与剩余的 Ba²⁺离子反应合成最终的产物。当钡源含量比较少, 且 Ti⁴⁺离子的浓度大

于 Ba²⁺离子的浓度时, 第一步生成富钛非晶相的反应结束后剩余的 Ba²⁺离子不足, 使第二步反应收到抑制, 因而通过水热反应得到的最终产物为非晶相。本文中当 Ba/Ti 摩尔比为 1:4 时即为此情况, 因此水热反应后得到的是非晶相, 如图 2(a)所示。将此非晶相经过 950 °C、4 h 热处理后, 所得到的 XRD 图谱如图 2(b)所示。可以看到非晶相晶化后的产物为 Ba₄Ti₁₃O₃₀, 这是由于 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 中的 Ba/Ti 比接近 1:4, 因此在非晶相中孕育着 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 的晶核, 经过晶化处理后通过形核、长大过程生成了晶态的 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 物相。

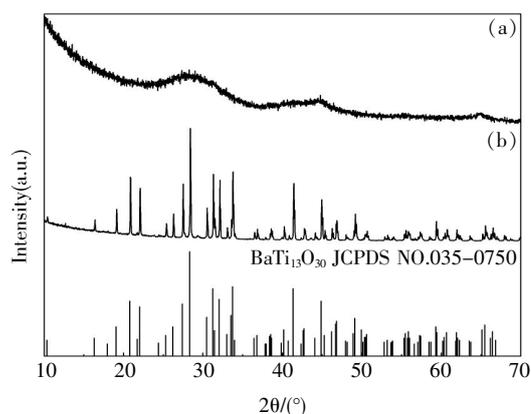


图 2 Ba/Ti 摩尔比为 1:4 时的水热反应产物 (a) 以及热处理后产物 (b) 的 XRD 结果图

Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of the hydrothermal reaction product (a) and post-heat treatment product (b) when the molar ratio of Ba/Ti was 1:4

图 3 给出了制备的 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 晶相的扫描电镜照片。可以看到颗粒形貌为不规则块状, 粒径大小在 0.3 μm 到 1 μm 之间, 有一定的团聚现象。GUO Dongyun 等人利用激光化学气相沉积技术得到的 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 薄膜由柱状颗粒组成的, 长度约为 13 μm, 直径为 2~3 μm^[7], 因此利用水热法制备得到的 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 颗粒的粒径较小。

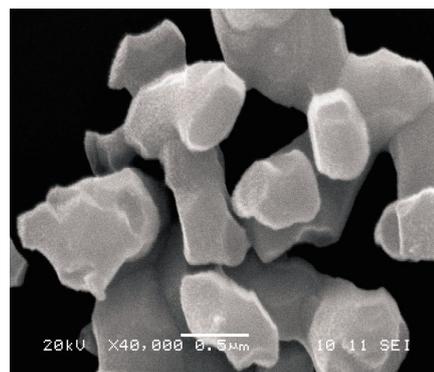


图 3 利用水热法制备的 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 晶相的扫描电镜照片
Fig.3 SEM photograph of the prepared Ba₄Ti₁₃O₃₀ crystalline particles by hydrothermal method

3 结 语

在以 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 TiCl_4 为反应物、 NaOH 为矿化剂的水热反应过程中, 保持 Ba^{2+} 浓度、 pH 值、 $\text{TiCl}_4/\text{NaOH}$ 的摩尔比、水热反应温度以及反应时间等工艺参数不变, 改变 Ba/Ti 摩尔比得到不同的水热反应产物. 当 Ba/Ti 摩尔比为 1:1 时, 可以直接利用水热法得到较纯的 BaTiO_3 . 当 Ba/Ti 摩尔比为 1:4 时, 利用水热法得到的产物为非晶相, 但是将非晶相晶化后可以得到 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$. 实验结果可以通过 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 TiCl_4 水热法合成的两步反应机理模型进行解释. 本文为首次报道微波介质材料 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 的水热法制备, 可以预期, 根据两步反应模型, $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 体系中其它富钛的化合物也可以通过与本文相似的步骤制备出来.

致 谢

本论文的研究工作获得了武汉工程大学研究生教育创新基金的资助, 在此表示感谢!

参考文献:

- [1] LEE S, RANDALL C A, LIU Z K. Modified phase diagram for the barium oxide-titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (8): 2589-2594.
- [2] MOREIRA M L, MAMBRINI G P. Hydrothermal Microwave: A new route to obtain photoluminescent Crystalline BaTiO_3 nanoparticles [J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 5381-5387.
- [3] GARRIDO Hernández A, GARCIA Murillo A. Structural studies of $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ and $\text{BaTiO}_3:\text{Yb}^{3+}$ powders synthesized by hydrothermal method [J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32 (11): 1016-1021.
- [4] 徐军, 周森, 赵焕校. 铁微量掺杂对二钛酸钡陶瓷介电性能的影响 [J]. *武汉工程大学学报*, 2014, 36(5): 25-28.
- [5] XU Jun, ZHOU Miao, ZHAO Huan-xiao. Influence of light-doped Fe on dielectric properties of barium diti-tantate ceramics [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2014, 36(5): 25-28. (in Chinese)
- [6] GUO Dongyun, TAKASHI Goto, WANG Chuanbin, et al. Impedance spectroscopy of $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ film prepared by laser chemical vapor deposition [J]. *Electroceram*, 2012, 28: 197-201.
- [7] CHENG H F, JOSEPH P T, LEE Y C, et al. Effect of High-Q $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ Materials on the dielectric properties of $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ films for microwave communication [J]. *Electromagn Waves and Appl*, 2007, 21: 1445-1451.
- [8] GUO Dongyun, AKIHIKO Ito, TAKASHI Goto, et al. Dielectric properties of $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ film prepared by laser chemical vapor deposition [J]. *Mater Sci*, 2012, 47: 1559-1561.
- [9] 施尔畏, 陈之战. 水热结晶学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 36-40.
- [10] SHI Erwei, CHEN Zhizhan. Hydrothermal crystallography [M]. Beijing: Science Press, 2004: 36-40. (in Chinese)
- [11] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法的应用与发展 [J]. *无机材料学报*, 1996, 11(2): 193-206.
- [12] SHI Erwei, XIA Changtai, WANG Buguo, et al. Application and development of hydrothermal method [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1996, 11(2): 193-206. (in Chinese)
- [13] VIVIANI M, BUSCAGLIA M T, TESTINO A, et al. The influence of concentration on the formation of BaTiO_3 by direct reaction of TiCl_4 with $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in aqueous solution [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003(23): 1383-1390.

Synthesis of barium titanate and barium 13-titanate by hydrothermal method

XU Jun, XU Jie, KONG Qi

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

Abstract: Barium titanate is a lead-free ferroelectric material which has high dielectric constant and low dielectric loss. Barium 13-titanate is a kind of microwave dielectric material which has low dielectric constant and high-quality factor. So far, there are few literature reports on preparation of single-phase barium 13-titanate by hydrothermal method. In this paper, the barium titanate and Barium 13-titanate were synthesized by hydrothermal method, using barium monohydrate and titanium tetrachloride as raw materials. The influence of Ba/Ti molar ratio on the reaction product was studied. The specimens were characterized by powder X-ray diffraction. The morphology of Barium 13-titanate was characterized by scanning electron microscopy. Barium titanate is obtained when the Ba/Ti molar ratio is 1:1. The hydrothermal product is amorphous phase, which turns to crystalline Barium 13-titanate after crystallized by post heat treatment, when the Ba/Ti molar ratio is 1:4. The scanning electron microscopy image of the obtained barium 13-titanate shows that the particles are in shapes of irregularity and sizes of 0.3–1 μm , with some agglomeration.

Keywords: ferroelectric material; microwave dielectric material; amorphous phase; hydrothermal method

本文编辑: 龚晓宁