

TiO₂·nH₂O 凝胶预处理对 水热合成 SrTiO₃粉的影响

张士成*，韩跃新，陈炳辰

(东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110004)

宋小平

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

摘要: 以 TiCl₄ 为钛源, 首先制备 TiO₂·nH₂O 凝胶, 然后在 80℃ 的水热条件下制备了 SrTiO₃ 粉。利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和红外光谱(FIR)研究了 TiO₂·nH₂O 凝胶水洗方式、阴离子(Cl⁻和 NO₃⁻)以及 TiO₂·nH₂O 热处理对 SrTiO₃ 粉性能的影响。结果表明, 水洗和热处理都能使 TiO₂·nH₂O 凝胶产生晶化; TiO₂·nH₂O 的晶化程度对产物 SrTiO₃ 颗粒的粒度和粒度分布有很大影响, 以非晶质 TiO₂·nH₂O 为钛源制备的 SrTiO₃ 颗粒粒度大且粒度分布宽。以结晶 TiO₂·nH₂O 为钛源制备的 SrTiO₃ 颗粒粒度小且粒度分布窄, 而且可以得到纳米颗粒。水热反应液相中存在 Cl⁻或 NO₃⁻能使产物 SrTiO₃ 颗粒粒度稍有增大。综合以上结果, TiO₂·nH₂O 凝胶水洗对产物颗粒的影响主要是由于使凝胶产生了晶化, 而由阴离子脱除产生的影响很小。因此, 在不考虑阴离子对其它工程化影响(如设备腐蚀等)的前提下, 可采用热处理代替水洗。

关键词: 钛酸锶; 水热合成; TiO₂·nH₂O 凝胶; 预处理; 电子陶瓷

中图分类号: O614.411 文献标识码: A

1 前言

钛酸锶是一种重要的电子陶瓷材料, 用于高压电容器、晶界层电容器、压敏电阻、热敏电阻及其它电子元件, 具有高性能、高可靠性、体积小等优点^[1]。传统的固相反应法制备的钛酸锶粉粒度粗、粒度分布宽, 而且容易混入杂质, 不能满足高性能电子陶瓷材料的要求, 为此, 开发出了许多化学液相粉体制备方法, 如喷雾干燥法^[2]、溶胶-凝胶(sol-gel)法^[3]、共沉淀法^[4]、水热法^[5-8]等。其中, 水热法能够直接从液相中得到钛酸锶粉体, 能够控制颗粒的粒度、纯度、形貌、相组成、化学均一性等, 是一种很有潜力的粉体制备方法^[6]。SrTiO₃ 水热合成的钛源主要为 TiCl₄ 或钛的烃氧化物, TiCl₄ 为常用化工原料, 以 TiCl₄ 为钛源更适合工业生产, 而文献报道以 TiCl₄ 为钛源制备 SrTiO₃, 首先是将 TiCl₄ 水解得到 TiO₂·nH₂O 凝胶, 经水洗脱除 Cl⁻, 然后与 SrCl₂、Sr(NO₃)₂ 或 Sr(OH)₂ 反应生成 SrTiO₃ 粉^[5, 7, 8]。由于 TiO₂·nH₂O 呈胶状, Cl⁻很难洗涤干净, 需消耗大量水和工时。水热合成 SrTiO₃ 粉的研究多集中在水热反应的条件, 如反应温度、反应时间、pH 等^[5, 7, 8], 而关于 TiO₂·nH₂O 凝胶预处理的研究尚未见报道, 因此, 我们从水洗方式、阴离子、TiO₂·nH₂O 热处理方面研究了 TiO₂·nH₂O 凝胶预处理对产物的影响。

* 通讯联系人, Email: s. c. zhang@263. net

2 实验部分

2.1 实验步骤

将 TiCl_4 慢慢滴入冷水中,然后边搅拌边加入 KOH 溶液,形成凝胶 A。将凝胶 A 过滤,并分别用热水(80℃)和冷水(20℃)洗涤,至滤液加 AgNO_3 无白色沉淀,得到凝胶 B 和 C。将凝胶 A 放入 80℃ 水浴中,分别恒温搅拌 2、4 h,得到凝胶 D、E。

将制备好的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶放入反应釜中,加入 KOH 溶液和 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 溶液,并加水至 210 mL,使液相中 Ti 与 Sr 的浓度均为 0.25 mol/L, KOH 浓度为 0.5 mol/L,搅拌均匀后,密封反应釜,加热至 80℃,恒温 1 h,停止加热,自来水冷却。产物经过滤、洗涤至滤液加 AgNO_3 无白色沉淀,滤饼于 80℃ 下干燥。

2.2 试剂与仪器

TiCl_4 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 KOH 均为分析纯化学试剂。水热反应在带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中进行,反应釜规格 $\phi 50 \times 145$ mm,磁力搅拌。对凝胶和产物分别取样进行透射电子显微镜 (PHILIPS EM400T)、X 射线衍射分析(日本理学, D/max- γ A 型 X 射线衍射仪)和红外光谱 (FTIR, Impact400) 检测分析。

3 实验结果与讨论

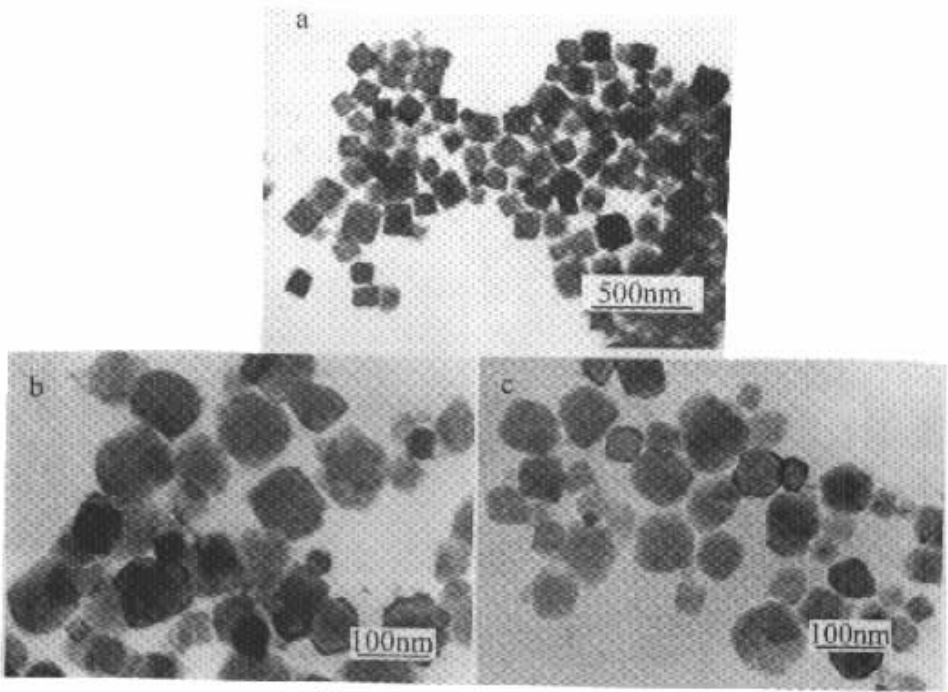
3.1 水洗的影响

以热水洗涤得到的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶 B 和冷水洗涤得到的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶 C 为钛源,与 SrCl_2 进行水热反应,得到 SrTiO_3 粉末。将两种粉体与以 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶 A 为钛源,不进行预先洗涤制得的 SrTiO_3 粉进行比较。XRD 结果表明,三种工艺都能制得较纯的 SrTiO_3 粉。TEM 检测结果表明(见图 1),不进行 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 预先洗涤得到的 SrTiO_3 颗粒为立方形,经冷水或热水洗涤得到的 SrTiO_3 颗粒形状不太规则,多为六边形或近球形,也有立方形。经 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水洗得到的产物颗粒粒度明显减小,且用热水洗涤得到的产物比用冷水洗涤得到的 SrTiO_3 颗粒度小。从水洗后 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶和没水洗的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶的 XRD 结果来看,没水洗的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶为非晶质,水洗后产生晶化,含有锐钛矿相,而且用热水洗涤的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶中锐钛矿相衍射峰更强。因此,造成产物 SrTiO_3 颗粒度和形貌变化的原因可能是由于 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶的晶化使水热合成 SrTiO_3 晶粒的结晶机理发生了变化。

3.2 阴离子的影响

用热水洗涤的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶作钛源,分别以 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 作为锶源,比较 Cl^- 和 NO_3^- 的影响。产物 SrTiO_3 粉的红外光谱检测结果表明,三种样品的谱图基本相同,说明 Cl^- 和 NO_3^- 没有吸附在钛酸锶颗粒表面。X 射线衍射测得三种样品晶粒的晶格常数均为 $a = 3.921$ (SrTiO_3 属立方晶系),说明 Cl^- 和 NO_3^- 没有进入钛酸锶晶格,没用引起晶格的变化。而 TEM 结果显示,产物的颗粒粒度确实存在差异,含有 NO_3^- 的产物粒度为 78 nm,含有 Cl^- 的产物粒度为 69 nm,不含阴离子的产物粒度为 57 nm。在水热法制备 BaTiO_3 颗粒时, Cl^- 和 NO_3^- 也能使 BaTiO_3 颗粒度增大,而且 NO_3^- 比 Cl^- 更能促进大颗粒 BaTiO_3 的形成^[9,10]。有关阴离子的作用机理有待进一步研究。

3.3 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶热处理的影响

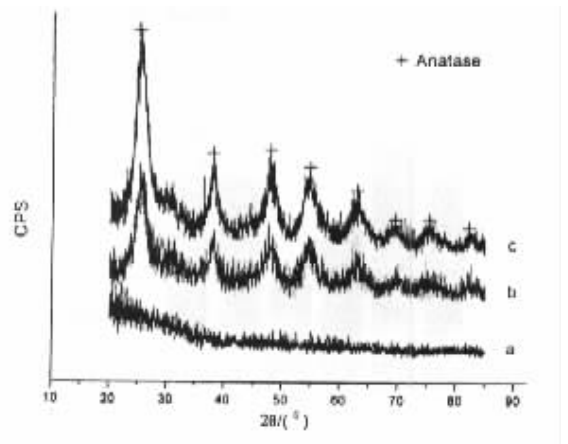
图 1 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水洗对产物的影响

a. 未水洗, b. 冷水洗, c. 热水洗

Fig.1 Influence of washing of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on the products

a. Without washing, b. washing with cold water, c. washing with hot water.

分别以热处理 2、4 h 的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶 D、E 作为钛源,以 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为锶源进行水热反应,并与不进行热处理的实验进行比较。从 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶的 XRD 结果(见图 2)来看,没进行热处理的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶为非晶质;经热处理后 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶发生晶化,存在锐钛矿相,而且热处理时间越长,锐钛矿相衍射峰越强。TEM 结果表明,没进行热处理的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 呈网枝状,热处理后,出现结晶颗粒,采用 TEM 暗场像,测得结晶粒度均为 6 nm,只是热处理时间越长,结晶颗粒越多。产物的 XRD 结果表明,三种产物的物相均为较纯的 SrTiO_3 相。与前驱物相对应,产物的粒度和形貌发生了相应的变化。没有热处理的产物颗粒为规则的立方形(见图 1a),热处理后的产物颗粒形状不太规则,多为六变形或球形(见图 3)。颗粒度随着热处理时间的延长而减小,没有热处理的 SrTiO_3 颗粒平均粒度为 116 nm,热处理 2 h 的 SrTiO_3 平均粒度为 54 nm,热处理 4 h 的 SrTiO_3 平均粒度为 32 nm。热处理对产物的

图 2 不同热处理时间 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶的 X 射线衍射谱

a. 0 h, b. 2 h, c. 4 h

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with different thermal processing time

粒度分布也有很大影响(见图4),热处理时间越长,产物粒度越均匀,粒度分布越窄。另外,在热处理2 h时,粒度分布存在两个峰值,其中一个峰值约为35 nm,与热处理4 h得到的产物粒度接近,另一个峰值约为75 nm。产生这种现象的原因,可能是由于 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 晶化与没晶化时的水热反应过程中,水热反应的控制步骤不同,具体原因有待进一步研究。

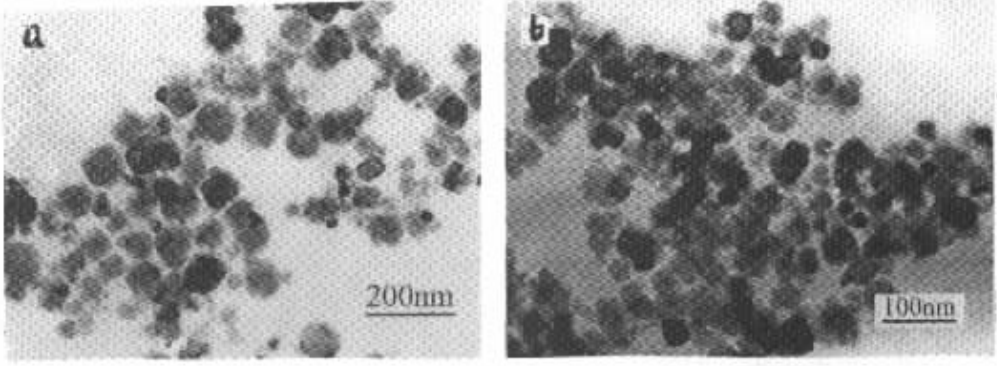


图3 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 不同热处理时间产物 SrTiO_3 的透射电镜照片(a. 2 h, b. 4 h)

Fig.3 TEM micrographs of SrTiO_3 powders from $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with different thermal processing time(a. 2 h, b. 4 h)

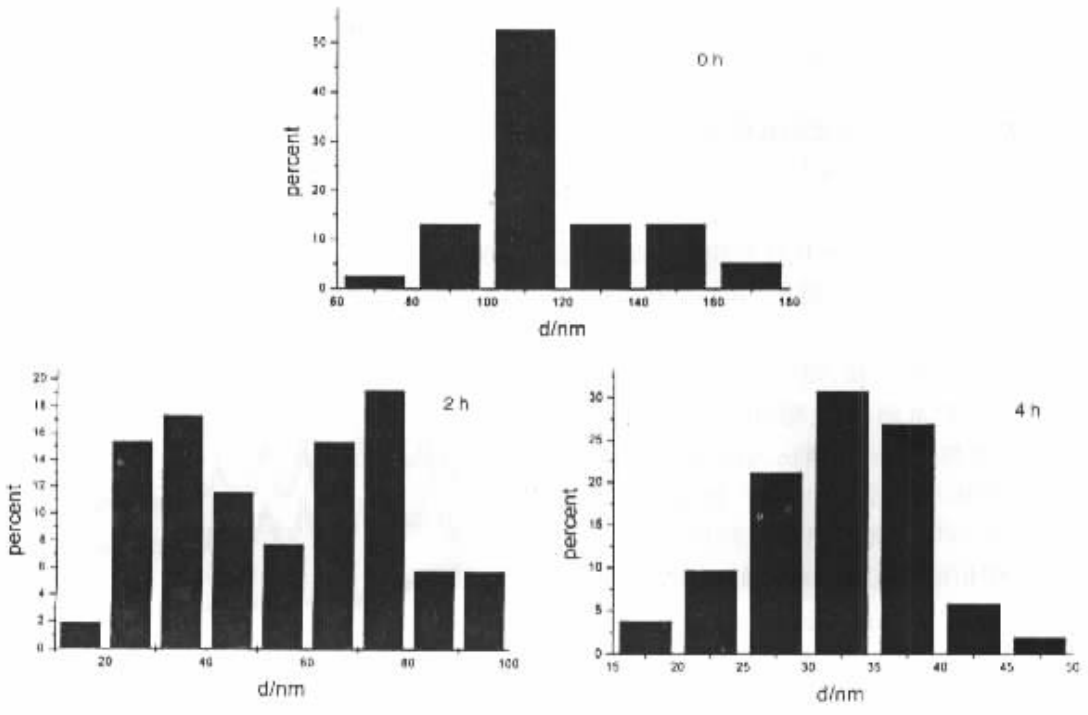


图4 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 不同热处理时间产物 SrTiO_3 的粒度分布图

Fig.4 Particle size distributions of SrTiO_3 powders from $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with different thermal processing time

4 结 论

1. 水洗能使 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶产生晶化,并使产物 SrTiO_3 颗粒粒度明显减小。
2. 水热反应液相中存在 Cl^- 或 NO_3^- 能使产物 SrTiO_3 颗粒粒度稍有增大。
3. $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶的热处理能使其发生晶化,并使产物 SrTiO_3 颗粒粒度明显减小,以晶化 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 作为钛源,可以制得 SrTiO_3 纳米颗粒。随着 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶晶化程度的增大, SrTiO_3 颗粒的粒度分布更均匀。
4. 综合以上结果, $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶水洗对产物颗粒的影响主要是由于使凝胶产生了晶化,而由阴离子脱除产生的影响很小。因此,在不考虑阴离子对其它工程化影响(如设备腐蚀等)的前提下,可采用热处理代替水洗。

参 考 文 献

- [1] Zhang Shicheng(张士成), Chen Bingchen(陈炳辰), Han Yuexin(韩跃新). *Mining & Metallurgy* (矿冶), 2001, **10**: 63
- [2] Varma H K, Pillai P K, Mani T V, et al. . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**(1): 129
- [3] Chen Zhenliang(陈贞亮), Wang Zhengcur(王政存), Shen Chengmir(申承民), et al. . *Gongneng Cailiao* (功能材料), 1999, **30**: 633
- [4] Wang F, Lauri N. *Materials Research Bulletin*, 1994, **29**: 451
- [5] Hu Siqiang(胡嗣强), Li Shaohua(黎少华). *Engineering Chemistry & Metallurgy* (化工冶金), 1994, **15**: 316
- [6] Dawson W J. *Ceram. Bull.*, 1988, **67**: 1673
- [7] Um M H, Kumazawa H. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**: 1295
- [8] Choi J Y, Kim C H, Kim D K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 1353
- [9] Wu Mingmei, Xu Ruren, Feng Shouhua. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**: 6201
- [10] Wu Mingmei(吴明), Li Li(李理), Xu Ruren(徐如人). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1996, **17**: 6

The Influence of Pre – processing of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Gel on SrTiO_3 Powders from Hydrothermal Synthesis

Zhang Shicheng* , Han Yuexin , Chen Bingchen

(School of Resource and Civil Engineering , Northeastern University , Shenyang 110004)

Song Xiaoping

(Institute of Metal Research , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110015)

Abstract The SrTiO_3 powders were synthesized from $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gel under moderate hydrothermal condition. $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gel was prepared by diluting TiCl_4 with cold distilled water. The influence of pre – processing of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gel and anions (Cl^- and NO_3^-) on the properties of SrTiO_3 powders was studied in details by X – ray diffraction (XRD) , transition electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). The results showed that $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ could be crystallized during the washing and thermal processing. The crystallization of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ had an important influence on the product particle size and particle size distribution. The SrTiO_3 powders prepared from amorphous $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ are with big particle size and wide particle size distribution , and those from crystallized $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ are with small particle size and narrow particle size distribution. To get nanometer SrTiO_3 powders , the suitable crystallization of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gel is essential. The chloride and nitrate ions can accelerate the formation of large – grained particles of SrTiO_3 , but such effect is very small. In a word , the main reason for the effect of washing of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on properties of SrTiO_3 powders is the crystallization of $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gel during the washing , and the washing process can be substituted by thermal processing neglecting the effect of anions .

Key words Strontium titanate , Hydrothermal synthesis , $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gel , Pre – processing , Electroceramics

* To whom correspondence should be addressed , Email : s.c.zhang@263.net