

水热法制备表面修饰的钛酸锶纳米微粉

徐存英* 张鹏翔 洪品杰

(云南工业大学材料系 昆明 650051) (云南大学化学系 昆明 650091)

摘要: 以工业原料和常用试剂 TiCl_4 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 KOH 为基础原料,通过添加表面活性剂十二烷基苯磺酸(DBS),采用水热法制备出表面包裹有DBS的钛酸锶纳米微粉,并应用红外光谱,X射线衍射谱,透射电子显微镜,热分析等一系列手段对其微结构进行了表征.结果表明:样品为表面包裹有DBS的钛酸锶纳米微粉,其形状较为规则,粒度分布较窄,单分散性较好.粒子的平均粒径为120 nm,包裹膜的平均厚度为6 nm左右,根据X光谱测量,表面修饰后的钛酸锶纳米微粉均以立方相存在.一般体相钛酸锶微粉为极性粉体.而表面修饰后的钛酸锶纳米微粉能够较为稳定地悬浮于非极性液体如正己烷中,说明 SrTiO_3 粉体的极性表面被DBS包裹后,变为非极性.

关键词: 水热法; 表面修饰; 钛酸锶; 微结构表征

中图分类号: O614.411 **文献标识码:** A

1 前言

SrTiO_3 是一种重要的电子陶瓷粉末,具有高的折射指数和高介电常数,主要用于加热元件和消磁元件的主体材料和辅助添加材料,它的加入可以降低元器件的居里温度,使之达到所需的温度范围^[1,2].因而数十年来, SrTiO_3 粉体的制备一直是一个很重要的研究课题.目前,人们已经能够用多种方法制备出晶型较好的 SrTiO_3 纳米粉体^[3-5].但是,由于纳米粉体颗粒细小,颗粒间存在较强的相互作用力,如静电力、范德华力、毛细管力、机械铰合力,因而较易发生聚集使颗粒长大,严重影响了粉体的成型性能,使其在干压成型时出现密度不均匀的现象,进而导致陶瓷材料的性能下降.如果在粉体的表面包裹一层有机膜,就可以减小粒子间的相互作用力,阻止其团聚,克服上述不足.

本文采用水热法制得表面包覆有十二烷基苯磺酸(DBS)的 SrTiO_3 纳米粉体(DBS/ SrTiO_3),并用透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱仪(IR)、X射线衍射(XRD)、热重-差热分析(TG-DAT)等手段对其粒度、形貌、晶体结构等微结构进行表征.

2 实验部分

2.1 实验步骤

以 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 TiCl_4 为原料制得前驱物 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 和 $\text{TiO}(\text{OH})_2$,将二者按化学计量比混合均匀,加入一定量 KOH ,再加入一定量 0.05 mol/L 的 DBS,搅拌均匀.直接转入高压釜中,密封.

* 通讯联系人, Email: pxzhang@public.km.yu.cn

然后,在 200 °C 烘箱中晶化 8 h,产物经离心分离,洗涤,烘干。获得了 DBS/SrTiO₃ 样品,用于下面的测试分析。

2.2 试剂与仪器

Sr(NO₃)₂, TiCl₄, KOH, 均为分析纯;十二烷基苯磺酸钠(DBS),为化学纯。高压釜为自制小型反应釜,容积 120 mL,釜体为不锈钢,内衬聚四氟乙烯;用 JEM-100CXII 型透射电子显微镜观察微粒的形貌及粒径;用 FIS-40 型红外光谱仪(KBr 压片)确定包裹层;用日本理学 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪确定晶体结构;用日本岛津 DT-40 型综合热分析仪(Al₂O₃ 参比)分析包裹物;根据相似相溶原理测定粉体的极性。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射分析

将所制得产物进行 X 射线衍射分析,见图 1,与 SrTiO₃ 标准衍射卡对照可知产物均为立方相。由于包裹层 DBS 属于有机物,不成晶型,因此所得产物的 X 射线衍射谱图实际上就是 SrTiO₃ 的 X 射线衍射谱图。

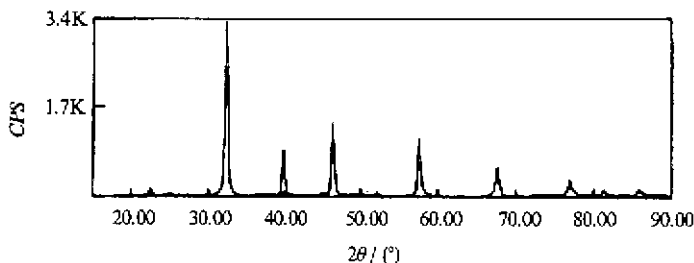


图 1 DBS/SrTiO₃ 的 X 射线衍射光谱图

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of the DBS/SrTiO₃

3.2 红外光谱分析

产物的红外吸收光谱如图 2 所示。图中 a 为 DBS/SrTiO₃ 的红外吸收光谱, b 为 DBS 的红外吸收光谱。其中 3000 ~ 3500 cm⁻¹ 的峰为纳米粉体表面吸附水的 O-H 伸缩振动吸收峰, 2800 ~ 2960 cm⁻¹ 内的峰为 DBS 中 CH₃ 和 CH₂ 的伸缩振动吸收峰, 1600 ~ 1650 cm⁻¹ 的吸收峰

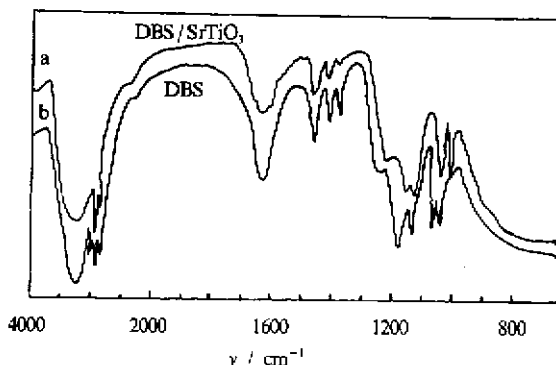


图 2 DBS/SrTiO₃ 的红外光谱图

Fig. 2 Analysis by infrared spectroscopy of DBS/SrTiO₃

为苯环的伸缩振动吸收峰, $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰可指认为 DBS 中磺酸根的 $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动, $1378 \sim 1462 \text{ cm}^{-1}$ 峰为 DBS 中苯环结构的 $\text{C}-\text{C}$ 及长链中 CH_2 与 CH_3 变角振动吸收峰的叠加, 比较谱线 a 和 b 可以看出, $\text{DBS}/\text{SrTiO}_3$ 的图谱与纯 DBS 的相比, $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰值向低波数方向移动, 说明所制得的样品中含有 DBS, 且 DBS 已经物理、化学吸附在 SrTiO_3 表面, 由于 SrTiO_3 的吸收峰大部分都在 650 cm^{-1} 以下, 而我们由于仪器的限制只能测到 650 cm^{-1} 以上, 因此从图谱上基本看不到 SrTiO_3 的吸收峰。

3.3 热分析

图 3 为所制样品的差热分析和热重分析图谱, 从 TG 曲线可以看出, 样品在 90°C 左右开始失重, 可能是表面的吸附水挥发所致, 在 $270 \sim 530^\circ\text{C}$ 出现较明显的失重, 且失重速率较大, 可认为是 DBS 的热氧化所致; DTA 曲线在 369°C 和 482°C 处出现了两个放热峰, 是由样品表面的 DBS 中 C 、 S 燃烧生成 CO_2 、 SO_2 放热形成的, 这与红外光谱的分析结果一致。

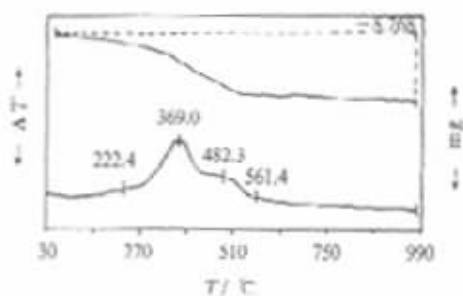


图 3 $\text{DBS}/\text{SrTiO}_3$ 的热重和差热分析图谱

Fig. 3 DAT and TG curves of $\text{DBS}/\text{SrTiO}_3$

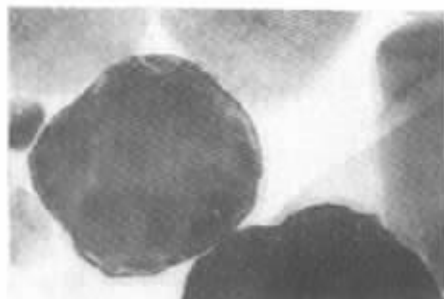


图 4 $\text{DBS}/\text{SrTiO}_3$ 的透射电镜照片 ($\times 300,000$)

Fig. 4 TEM image of $\text{DBS}/\text{SrTiO}_3$ ($\times 300,000$)

3.4 透射电镜分析

图 4 为所制 $\text{DBS}/\text{SrTiO}_3$ 的透射电镜照片, 从图中可以看出, 产物的形状较为规则, 由内核及包裹在核上的膜组成 (内核颜色较深, 膜颜色较浅)。图像分析表明, 粒子的平均粒径为 120 nm , 膜的平均厚度为 6 nm 左右, 同时图像分析也表明, 所制得的 $\text{DBS}/\text{SrTiO}_3$ 粒度分布较窄, 团聚较少。

3.5 极性变化

未包裹的 SrTiO_3 纳米粉体能够较为稳定地悬浮于极性液体如水中, 但不能够悬浮于非极性液体如正己烷中, 说明 SrTiO_3 纳米粉体为极性粉体; 而表面为 DBS 包裹的 SrTiO_3 纳米粉体不能悬浮于水中, 但是却能够在正己烷中较为稳定地悬浮, 说明粉体的极性表面被 DBS 包覆后, 变为非极性。

4 结论

1. 用水热法可制得表面包裹有十二烷基苯磺酸的 SrTiO_3 纳米粉体, 粉体粒度分布较窄, 团聚较少。
2. 根据红外光谱和差热分析和热重分析图谱可知, DBS 已经包裹在 SrTiO_3 表面。
3. 所制的 $\text{DBS}/\text{SrTiO}_3$ 粉体能够较为稳定地悬浮于非极性液体如正己烷中, 说明 DBS 包

参 考 文 献

- [1] Hemberger J, Lunkenheimer P, Viana R, *et al.* . *Phys. Rev. B*, 1995, **52**: 13159
- [2] Krasovska O V, Krasovskii E E, Antonov V N A. *Solid State Comm.* , 1996, **97**: 1019
- [3] Tang Yuying (唐育英), Li Longtu (李龙土). *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 1987, **2**: 367
- [4] Wang Dejun (王德君), Zhou Ji (周 济), Gui Zhilun (桂治轮), *et al.* . *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 1997, **12**: 231
- [5] Hu Siqiang (胡嗣强), Li Shaohua (黎少华). *Huagong Yejin* (化工冶金), 1994, **15**: 316

Hydrothermal Synthesis of Surface Modified SrTiO₃ Powders

Xu Cunying* Zhang Pengxiang

(Department of Material, Yunnan Polytechnic University, Kunming 650051)

Hong Pinjie

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091)

Abstract Using crude materials of industrial product TiCl₄, ordinary reagent Sr(NO₃)₂ and KOH, by adding surface active agent dodecylbenzenesulphonic acid (DBS), the nanosized SrTiO₃ particle modified with a layer of DBS were successfully prepared through the hydrothermal method and their microstructure were characterized. FTIR, DAT and TG were used for the determination of the components. It can be proved that the nanosized SrTiO₃ were capped by a layer of DBS. The sizes, shapes and crystal phase were determined by TEM and XRD. The results indicate that the product are cubic phase, small crystal (size distribution and little agglomeration). The average size of the powders is about 120 nm. The average size of layer of DBS is about 6 nm. In contrast with the bulk SrTiO₃, the polarity of nanometer SrTiO₃ powder was changed by coating with a layer of DBS.

Key words Hydrothermal method, Surface modified, SrTiO₃, Microstructural characterization