

文章编号:1000-582X(2008)01-0022-02

## 水对 BaTiO<sub>3</sub> 纳米晶体形状及尺寸的影响

苗 静,胡陈果,韩向宇,奚 伊  
(重庆大学 数理学院,重庆 400030)

**摘 要:**采用复合氢氧化物熔剂法(CHM),以 BaCO<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>为原料在 200 °C、48 h 的生长条件下成功合成出立方相 BaTiO<sub>3</sub> 纳米晶体,研究了加入不同剂量去离子水对晶体生长的影响。用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)对产物的晶相、形貌进行了分析。结果显示,获得的 BaTiO<sub>3</sub> 晶粒平均尺寸可从 70 nm 增加到 400 nm,加水还可以将 BaTiO<sub>3</sub> 晶粒由立方形调节为近似球形。

**关键词:**复合氢氧化物熔剂法;钛酸钡;纳米晶体

中图分类号:TB383

文献标志码:A

## Influence of Water in Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystal

MIAO Jing, HU Chen-guo, HAN Xiang-yu, XI Yi

(College of Mathematics and Physics, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

**Abstract:** BaTiO<sub>3</sub> nanocrystalline particles starting from BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> have been successfully synthesized by CHM method at 200 °C for 48 h. The influences of water in synthesizing process have been investigated. Morphology and particle size were characterized by XRD and SEM, indicating that sphere-like BaTiO<sub>3</sub> nano-samples with sizes of 70 ~ 400 nm could be got when adding some water in raw materials.

**Key words:** composite-hydroxide-mediated; BaTiO<sub>3</sub>; nanocrystal

BaTiO<sub>3</sub>是典型的钙钛矿结构(ABO<sub>3</sub>)材料,具有优良的铁电、压电和绝缘性能,被广泛应用于陶瓷电容器<sup>[1]</sup>、热敏电阻及光电器件中<sup>[2]</sup>。目前 BaTiO<sub>3</sub>的制备方法主要包括固相法和液相法。固相法<sup>[3]</sup>是钛酸钡的传统合成方法,但因其生产过程中需要高温煅烧和研磨,所合成的 BaTiO<sub>3</sub>粉体粒度大,粒径分布不均匀,易混入杂质,纯度低且性能不稳定。液相法主要包括水热法<sup>[4]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[5]</sup>和共沉淀法<sup>[6]</sup>等。以上方法大多需要高压或高温煅烧,粉体结晶度偏低、粒径不均匀、易团聚且原料价格昂贵,不利于工业化生产。

最近报道了一种合成温度低、产物纯度高、组成精确、操作简单、成本低廉、便于工业化推广的新方法——复合氢氧化物溶剂法<sup>[7-8]</sup>。该方法用熔融的无水混合碱作为反应溶剂取代传统的水或有机溶剂,在低温常压下通过化学反应合成纳米材料。笔者

采用 CHM 方法,以 BaCO<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>为原料在 200 °C、48 h 的生长条件下成功合成出 BaTiO<sub>3</sub> 纳米晶体,并研究了加入不同剂量去离子水对晶体生长的影响。

### 1 实 验

实验中所用药品均为分析纯(AR)。按照 51.5:48.5 的比例称总量为 9 g 的氢氧化钠和氢氧化钾,并分别准确称量 0.5 mmol 的 BaCO<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>。将以上粉体混合均匀后移入容积 25 mL 的聚四氟乙烯容器中,并将聚四氟乙烯置于事先加热到 200 °C 的恒温炉中。0.5 h 后,待碱已熔融,将聚四氟乙烯取出搅拌或摇晃,使其中的原料混合均匀,再将容器置入恒温炉中。保温 48 h 后,将聚四氟乙烯取出。用去离子水和无水乙醇清洗产物并干燥收集。容器内加水时,聚四氟乙烯要置入高压釜,然后再放入恒温炉,

收稿日期:2007-09-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(90406024;20741006);重庆市自然科学基金资助项目(CSTC,2006BB4241);重庆大学研究生创新基金(200701Y1A0210207)

作者简介:苗静(1982-),女,重庆大学硕士研究生,主要从事纳米材料的合成及性质研究。胡陈果(联系人),女,重庆大学教授,博士生导师,(Tel) 023-65105870;(E-mail)hucg@cqu.edu.cn。

其他实验步骤与上述相同。

用 X 射线衍射仪对粉体进行物相鉴定,扫描速度 4°/min。用扫描电镜观察粉体的形貌和尺寸分布。用能量散射 X 射线谱对样品进行成分分析。

## 2 结果分析

图 1 为 BaTiO<sub>3</sub> 样品的 SEM 图。可以看出, BaTiO<sub>3</sub> 颗粒为立方形,平均粒径约为 70 nm 且尺寸分布均匀、分散性好。图 2 为 BaTiO<sub>3</sub> 样品的 XRD 图,2θ 大约 45°(200) 衍射峰是立方相的特征峰,从图中可以看到没有出现重叠峰。图 2 和标准的立方相 BaTiO<sub>3</sub> 的 X 射线衍射图(JCPDS - 892475,对称群 pm $\bar{3}$ m(221)) 相吻合,可知用该方法得到的是纯立方相 BaTiO<sub>3</sub>,不含杂质。

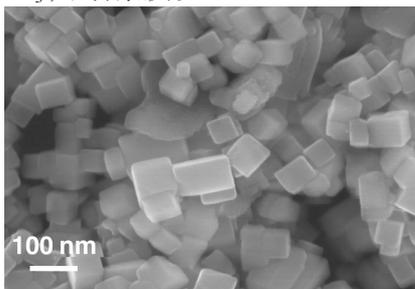
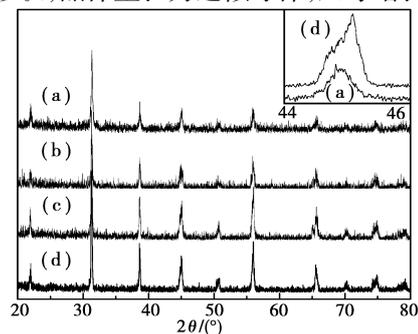


图 1 BaTiO<sub>3</sub> 样品的 SEM 表图

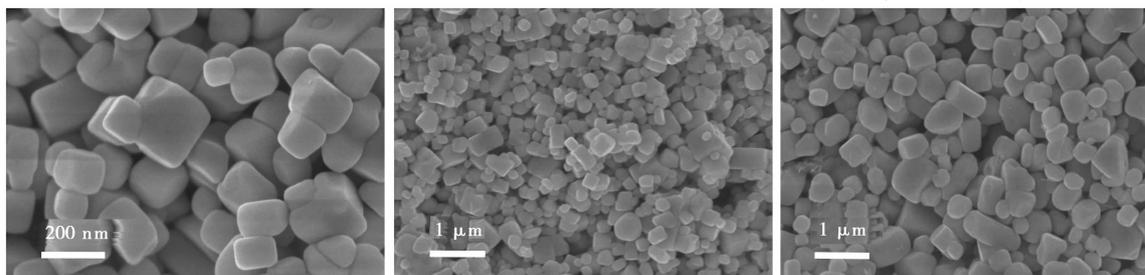
在实验原料中加入去离子水则可以对 BaTiO<sub>3</sub> 晶体的生长及形貌起到调节作用。合成时分别向容器中加入 3、8、16 mL 去离子水,在 200 °C 的条件下生长 48 h。图 2(b) - (d) 分别为它们的 XRD 图。加入 16 mL 水生长的样品(图 2(d)),其衍射峰与卡片

JCPDS - 800601 基本一致,晶体的结构是四方晶系的 p4mm 空间群,对应的分子式为 Ba<sub>0.992</sub>(TiO<sub>3</sub>)。但从图 2 的插图中可以看到,它的特征峰分裂并不明显,可见,大部分晶体仍是以立方相(卡片 JCPDS - 892475)存在的。其它样品的衍射图均与卡片 JCPDS - 892475 相符合,都是纯净的立方相 BaTiO<sub>3</sub> 晶体。随着去离子水量的增加,衍射峰的强度增强、峰宽变窄,表明加入较多的去离子水有利于粉体结晶,且晶体的尺寸增大。图 3 为上述样品的 SEM 表征。可以看到,加入 3 mL 去离子水的样品尺寸平均约为 100 nm,晶粒虽然保持了立方体的轮廓,但边角处已经变得圆滑。加入 8 mL 水时, BaTiO<sub>3</sub> 晶体的尺寸增大为 200 nm,大部分颗粒为近似球体,少部分仍保持有立方体的轮廓。加入 16 mL 水生长的样品尺寸分布不够均匀,平均约为 400 nm,晶粒分散性好。由此可见,CHM 法生长 BaTiO<sub>3</sub> 粉体,可以得到尺寸小、颗粒均匀、分散性好的纳米晶体。加水生长时,可以改变晶体的形状,晶体生长为近似球体,尺寸增长较大。



(a) 0 mL 水; (b) 3 mL 水; (c) 8 mL 水; (d) 16 mL 水

图 2 样品的 XRD 图



(a) 3 mL 水

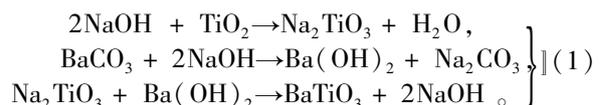
(b) 8 mL 水

(c) 16 mL 水

图 3 加水生长的 BaTiO<sub>3</sub> 样品 SEM 图

笔者认为,不加水生长时,熔融的碱有很大的黏滞系数,各种离子和络合物在碱溶液中均匀分布但运动缓慢,结合时便会受到碱的限制作用,因此这种情况下所得到的晶体尺寸较小。加水后,碱的浓度降低,离子和络合物可以在溶液中自由地运动,其合成方法类似于水热法生长。一方面,水降低了碱的黏滞系数,提高了晶体的生长速度,并且有利于晶体的各向同性的生长。另一方面,水蒸气形成的蒸气压限制了晶体的过快生长,在二者的共同作用下使其生长成为尺寸较大的近似球形颗粒。

用下面的方程式来表示强碱环境中 BaTiO<sub>3</sub> 晶粒的生长过程:



实际上, KOH 与 TiO<sub>2</sub> 之间也发生了类似于式(1)的反应,为简单起见,仅举 NaOH 为例。NaOH 和 KOH 可以通过清洗去除掉,它们在晶体生长过程中起到了媒介作用,但是最终不会进入反应产物。

## 3 结论

采用复合氢氧化物熔剂法,以 BaCO<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 为原料在 200 °C、48 h 的生长条件下成功合成出立方相 BaTiO<sub>3</sub> 纳米晶体,生长时加入去离子水可以将晶粒由立方形调节为近似球形的立方相或四方相晶体。

(下转第 33 页)

- Measurements and Applications. Xi'an: Xi'an University, 2000:139-144.
- [2] 黄兴泉,康书英,李泓志,等. GIS局部放电超高频电磁波的传播特性研[J]. 高电压技术,2006,32(10):32-35.  
HUANG XING-QUAN, KANG SHU-YING, LI HONG-ZHI, et al. Simulation study on the characteristics of ultra-high frequency electromagnetic wave in GIS [J]. High Voltage Engineering,2006,32(10):32-35.
- [3] 唐炬,刘明军,彭文雄,等. GIS局部放电外置超高频检测系统[J]. 高压电器,2005,41(1):6-9.  
TANG JU, LIU MING-JUN, PEN WEN-XIONG, et al. Outside detection system of partial discharge in GIS with UHF method[J]. High Voltage Apparatus,2005,41(1):6-9.
- [4] 刘君华,贾惠芹,丁晖,等. 虚拟仪器图形化编程语言 LabVIEW 教程[M]. 西安:西安电子科技大学出版社,2001.
- [5] 杨乐平. LabVIEW 高级程序设计[M]. 北京:清华大学出版社,2003.
- [6] 瞿翌,朱建林,赖旭. 基于虚拟仪器的水电机组在线状态监测系统的研究[J]. 华东电力,2004,32(7):14-16.  
QU ZHAO, ZHU JIAN-LIN, LAI XU. Study of on-line condition monitoring system for hydro unit based on virtual instrument[J]. East China Electric Power,2004,32(7):14-16.
- [7] 颜秋容,刘欣,水运龙,等. 基于虚拟仪器技术的变压器状态监测系统[J]. 高电压技术,2005,31(8):39-41.  
YAN QIU-RONG, LIU XIN, SUI YUN-LONG, et al. Transformer condition monitoring system based on virtual instrument technology[J]. High Voltage Engineering,2005,31(8):39-41.
- [8] 王景春,丁立健,王伟,等. 基于 LabVIEW 平台的局部放电测量系统[J]. 现代电力,2000,17(3):12-16.  
WANG JING-CHUN, DING LI-JIAN, WANG WEI, et al. Measurement system of partial discharge based on LabVIEW [J]. Modern Electric Power,2000,17(3):12-16.
- [9] 刘通,朱哲蕾,陈玉,等. 基于 LabWindows/CVI 的 GIS 局部放电在线监测系统软件的设计与开发[J]. 电力设备,2005,6(10):41-43.  
LIU TONG, ZHU ZHE-LEI, CHEN YU, et al. Design and development of online monitoring software based on LabWindows/CVI for GIS partial discharge[J]. Electrical Equipment,2005,6(10):41-43.
- [10] 张晓星,唐炬,彭文雄,等. GIS局部放电检测的微带贴片天线研究[J]. 仪器仪表学报,2006,27(12):1595-1599.  
ZHANG XIAO-XING, TANG JU, PENG WEN-XIONG, et al. Study on the outer UHF microstrip patch antenna for partial discharge detection in GIS[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument,2006,27(12):1595-1599.
- [11] 唐炬,许中荣,孙才新,等. 应用复小波变换抑制 GIS 局部放电信号中白噪声干扰的研究[J]. 中国电机工程学报,2005,25(16):30-34.  
TANG JU, XU ZHONG-RONG, SUN CAI-XIN, et al. Application of complex wavelet transform to suppress white-noise interference in GIS PD signals [J]. Proceedings of the Csee,2005,25(16):30-34.

(编辑 李胜春)

~~~~~

(上接第23页)

## 参考文献:

- [1] BRUNO S A, SWANSAN D K. High performance multilayer capacitor dielectrics from chemically prepared powders [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76:1233-1241.
- [2] PHULE P P, RISBUD S H. Low temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO<sub>2</sub> system[J]. J Mater Sci, 1990, 25:1169-1183.
- [3] CHU M S H, RAE A M. Manufacturing dielectric powders [J]. Am Ceram Soc Bull, 1995, 74:69-72.
- [4] LU S W, LEE B I, WANG Z L, et al. Hydrothermal synthesis and structural characterization of BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals [J]. J Crystal Growth, 2000, 219:269-276.
- [5] BECK H P, EISER W, HABERKORN R. Pitfalls in the synthesis of nanoscaled perovskite type compounds [J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21:687-693.
- [6] WANG F, LAURI N. Preparation of strontium titanate using strontium titanyl oxalate as precursor[J]. Materials Research Bulletin, 1994, 29(4):451-45.
- [7] HU C G, LIU H, LAO C S, et al. Size-manipulable synthesis of single-crystalline BaMnO<sub>3</sub> and BaTi<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> nanorods/nanowires[J]. J Phys Chem B, 2006, 101:14050-14054.
- [8] LIU H, HU C G, WANG Z L. Composite-hydroxide-mediated approach for the synthesis of nanostructures of complex functional-oxides [J]. Nano Lett, 2006, 6:1535-1540.

(编辑 李胜春)