

低温固态反应制备纳米钛酸锶粉体

丁士文, 张圆圆, 张红军

(河北大学 化学与环境科学学院, 河北 保定 071002)

摘要: 以 TiCl_4 和 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用低温固态反应法制备了钛酸锶纳米粉体。利用 XRD 和 TEM 对所制粉体进行了表征, 研究了研磨时间、反应时间和反应温度对钛酸锶纳米粉体相结构的影响。结果表明: 制备钛酸锶纳米粉体的最佳研磨时间、反应温度和反应时间分别是 1 h, 40 °C 和 5 h。在该条件下制得的钛酸锶纳米粉体为纯立方相 SrTiO_3 晶体, 颗粒呈均匀方形, 分散性较好, 平均粒径为 40 nm 左右。该低温固态反应的速度控制步骤为化学反应。

关键词: 无机非金属材料; 低温固态反应; 钛酸锶; 纳米粉体

doi: 10.3969/j.issn.1001-2028.2009.10.009

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2009) 10-0028-03

Synthesis of SrTiO_3 nanopowder by solid-state reaction at low temperature

DING Shiwen, ZHANG Yuanyuan, ZHANG Hongjun

(College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, Hebei Province, China)

Abstract: SrTiO_3 nanopowders were synthesized by solid-state reaction at low temperature with TiCl_4 and $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. The prepared SrTiO_3 nanopowders were characterized using XRD and TEM techniques, and the effects of grinding time, reaction temperature and reaction time on the phase structure of synthesized nanopowders were studied. Results show that the optimal grinding time, reaction temperature and reaction time for preparing SrTiO_3 nanopowders were 1 h, 40 °C and 5 h, respectively. Nanopowders synthesized under the optimal condition are all SrTiO_3 crystal with cubic phase, composed of uniformly dispersed square particles with an average size of about 40 nm. The solid-state reaction at low temperature is found to be controlled by chemical reaction.

Key words: non-metallic inorganic material; solid-state reaction at low temperature; SrTiO_3 ; nanopowder

钛酸锶 (SrTiO_3) 具有典型的钙钛矿结构, 具有介电损耗低、热稳定性好等优点, 广泛应用于陶瓷电容器、敏感元件、介层电容器及光催化电极材料等^[1-5]。目前制备 SrTiO_3 的方法通常是传统固相反应法和液相法^[6-12]。传统固相反应法需要的烧结温度高达 1 000 ~ 1 200 °C, 制备的粉体硬团聚严重, 表面活性差, 即使经过反复研磨, 也只能获得微米级或亚微米级粉体。而液相法又有反应时间长、环境污染严重以及工艺复杂等缺陷。随着绿色化学理念不断深入人心和电子工业的飞速发展, 对 SrTiO_3 产品的制备和质量都提出了更高要求, 因此研究高品质 SrTiO_3 粉体的制备意义重大。笔者尝试采用一种新的合成

方法——低温固态反应法^[13]合成 SrTiO_3 粉体, 并获得了成功。该法工艺简单、反应时间短、产率高、能耗低, 不仅有效避免了粉体的硬团聚现象, 而且反应不使用溶剂, 对环境污染小, 从而实现了绿色化学反应。

1 实验

1.1 试剂和仪器

TiCl_4 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等均为国产分析纯试剂; 全部实验用水为去离子水。

Y-2000 型 X 射线衍射仪 (丹东); JEM-100SX 透射电子显微镜 (日本); QM-3SP2 行星式球磨机

收稿日期: 2009-06-25 通讯作者: 丁士文

基金项目: 河北省自然科学基金重点资助项目 (No. B2008000574)

作者简介: 丁士文 (1954-), 男, 河北滦水人, 教授, 从事无机合成与纳米材料方面研究, E-mail: dingsw@hbu.edu.cn。

(南京); DHG—9076A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海)等。

1.2 SrTiO₃ 粉体的合成

首先将一定量的 TiCl₄ 慢慢滴入 100 mL 去离子水中, TiCl₄ 水解得到清亮透明的 TiOCl₂ 水溶液。然后用 H₂O 和 NH₃ 体积比为 1:1 的 NH₃·H₂O 调节溶液 pH 值为 7~8, 减压抽滤洗净氯离子, 然后将滤饼 (H₂TiO₃) 与新鲜的固体 Sr(OH)₂·8H₂O 以摩尔比 1:1 混合得到均匀的前驱体, 在室温下充分球磨 1 h 后, 放入干燥箱中于 40 °C 烘干制得样品。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

将所制备的样品进行 XRD 分析, 并与 JCPDS 标准卡片 (No.35—0734) 对照, 证明所制得的样品为立方相 SrTiO₃, 如图 1 所示。

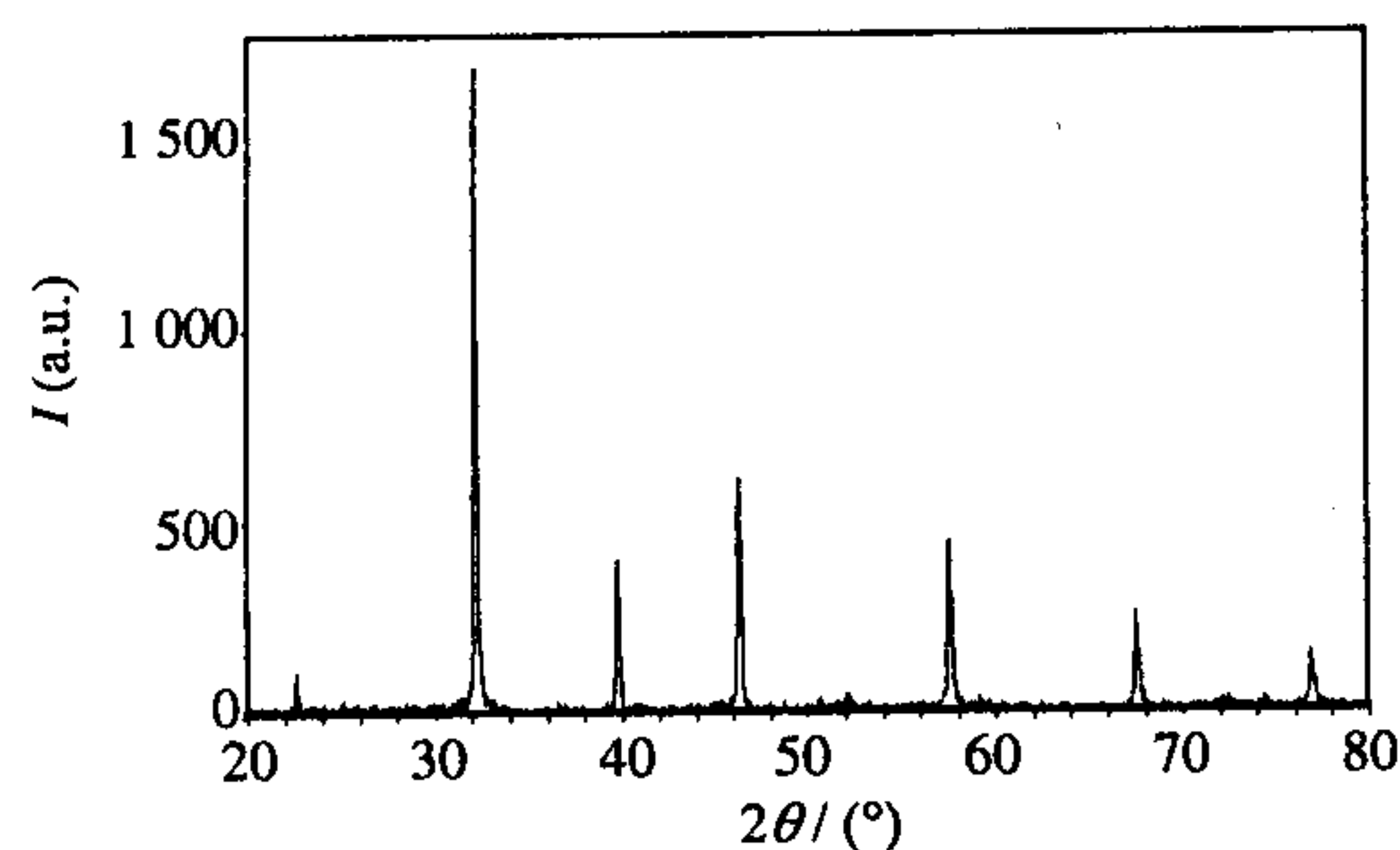


图1 样品的 XRD 谱
Fig.1 XRD pattern of sample

2.2 TEM 分析

对所合成的 SrTiO₃ 粉体进行 TEM 分析, 如图 2 所示。可以看出, 此方法合成的 SrTiO₃ 粉体颗粒为均匀方形, 并且分布均匀, 分散性较好, 平均粒径为 40 nm 左右。

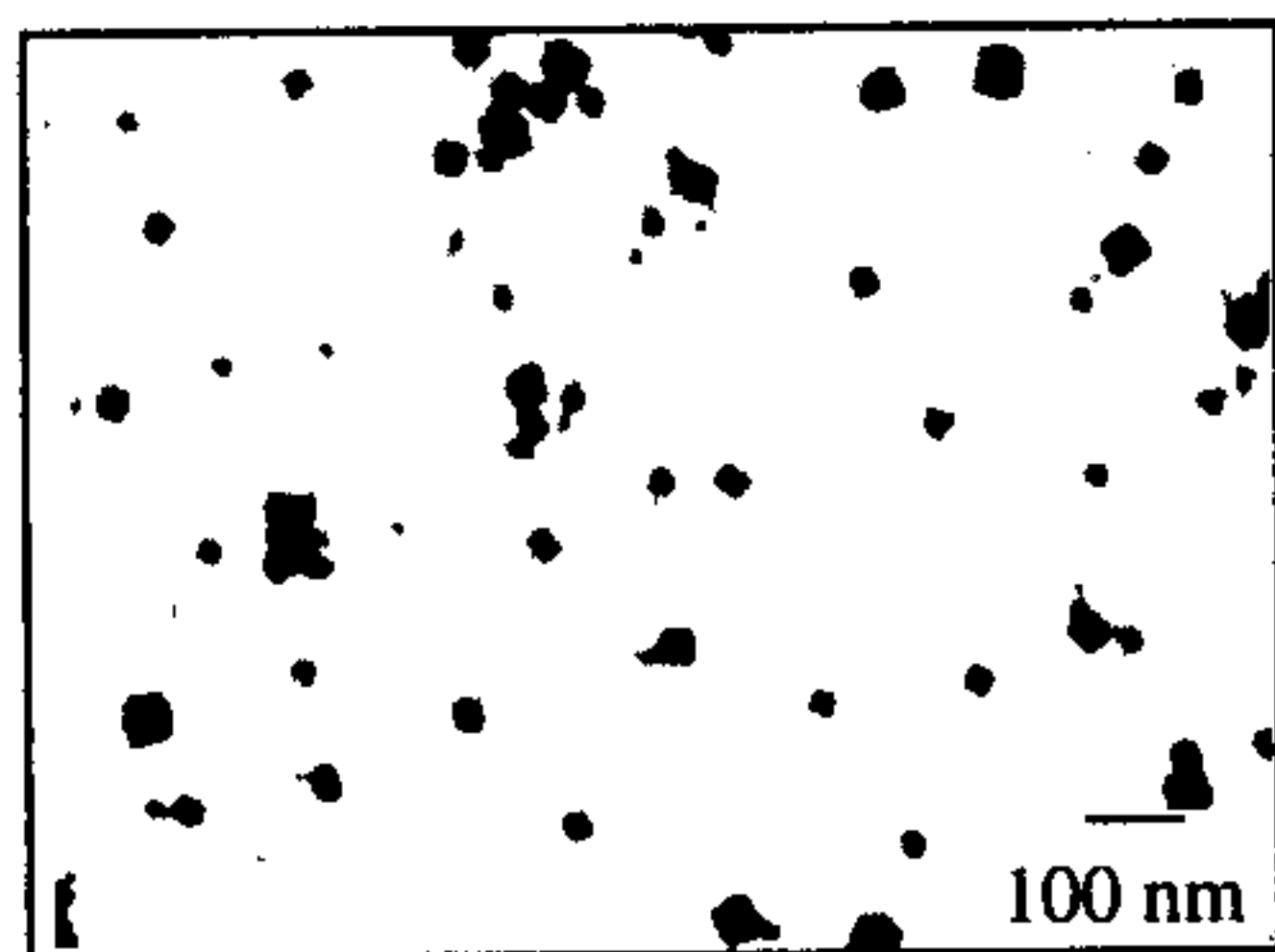


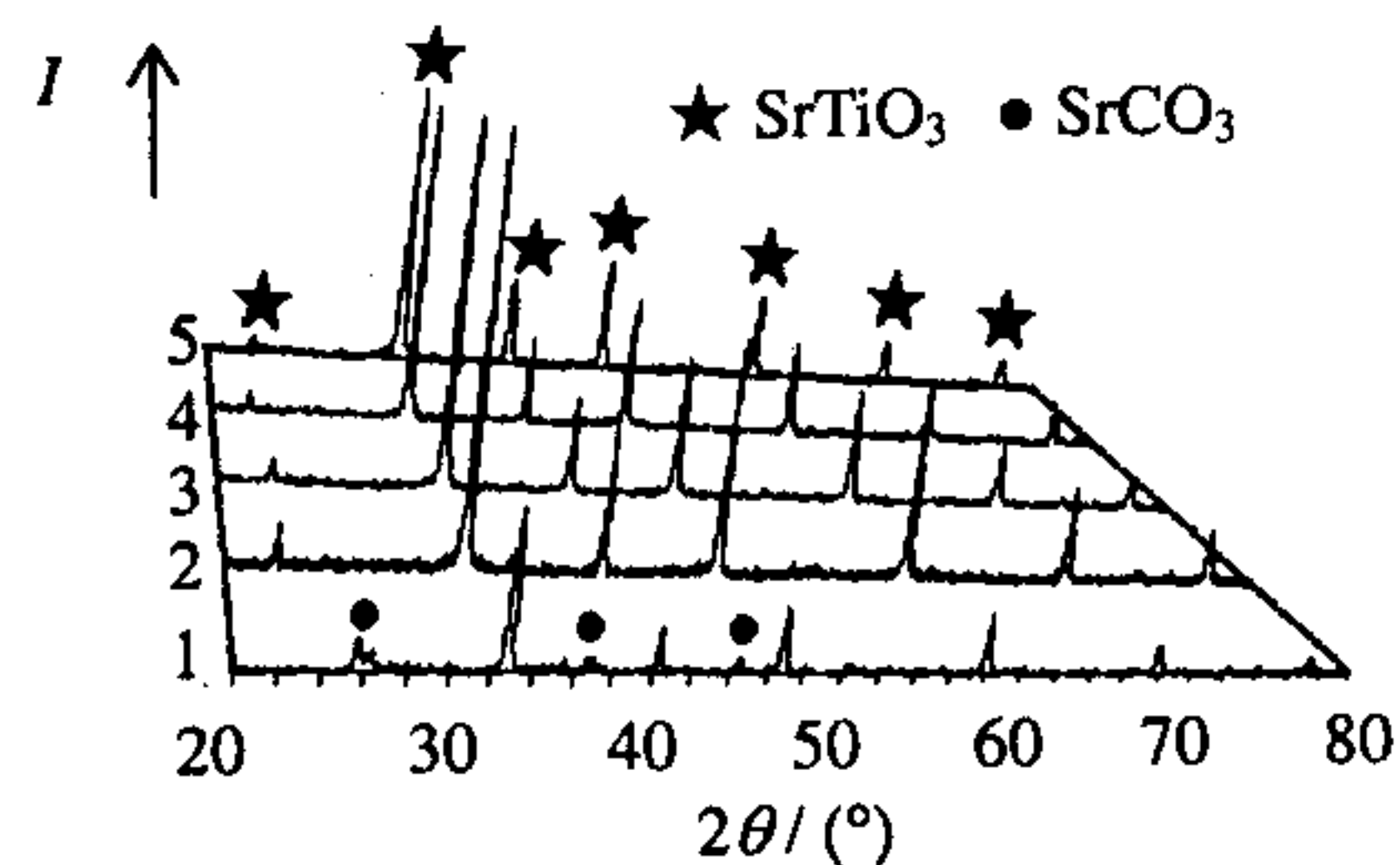
图2 样品的 TEM 照片
Fig.2 TEM photograph of sample

2.3 反应温度的影响

将所制得的前驱体分别于室温, 40, 60, 80 和 100 °C 反应(烘干), 所需要的时间分别是 288, 75, 48, 24 和 15 h。将不同反应温度制备的粉体进行 XRD 分析, 如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 室温下反应制备的粉体出现部分 SrTiO₃ 的特征衍射峰, 但是强度较小。且存在 SrCO₃ 杂质峰, 这是由于 Sr(OH)₂ 与空气中的 CO₂ 反

应生成 SrCO₃。随着反应温度的升高, 在 40 °C 出现 SrTiO₃ 的特征衍射峰, SrCO₃ 衍射峰全部消失。反应温度继续升高, SrTiO₃ 衍射峰强度没有明显变化。由此确定 SrTiO₃ 粉体的合成反应在室温下就可进行, 但是衍射峰不完全, 强度较小而且存在杂质峰。所以确定本实验最佳反应温度为 40 °C。

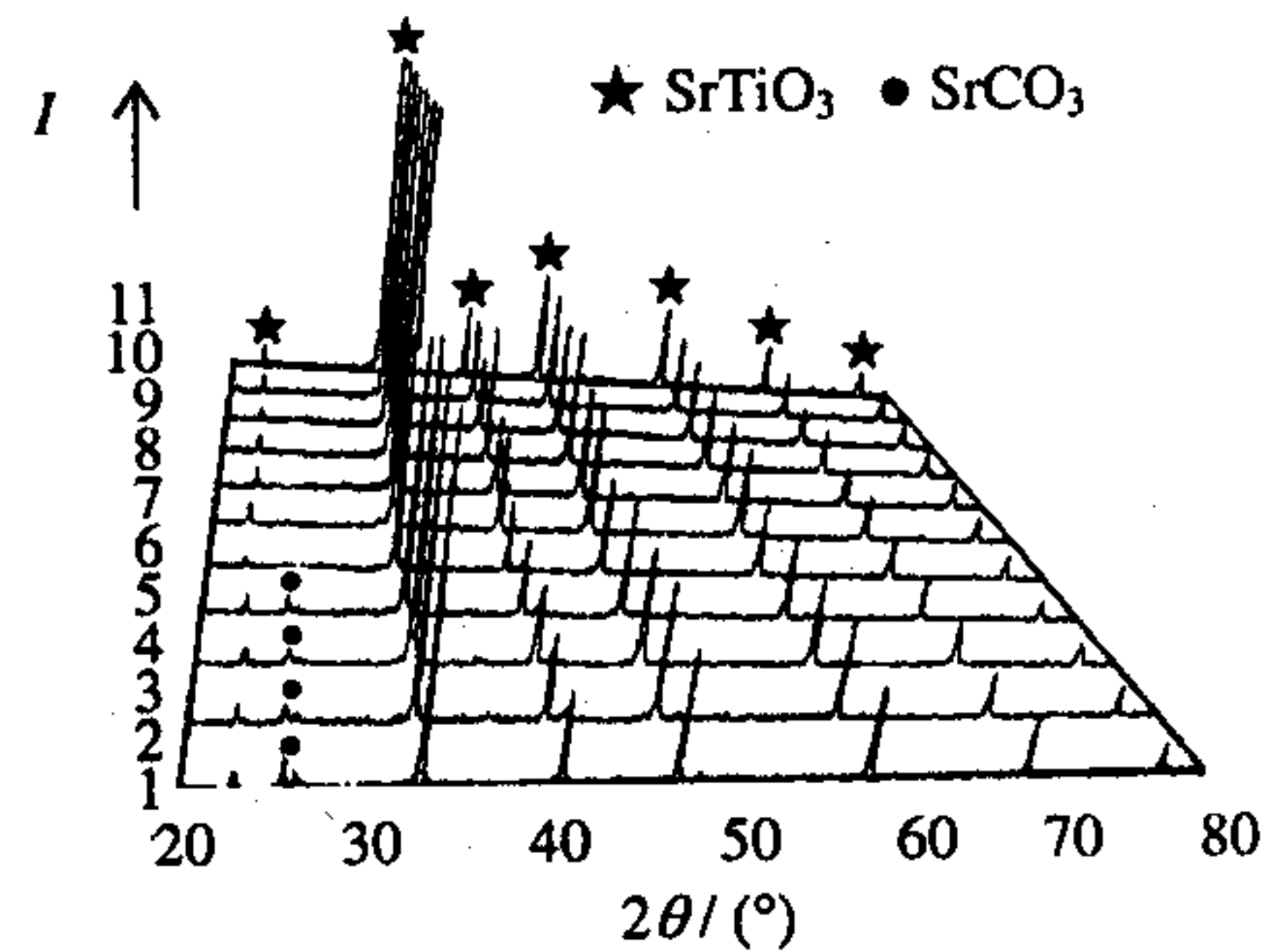


1. 室温; 2. 40 °C; 3. 60 °C; 4. 80 °C; 5. 100 °C
图3 前驱体于不同反应温度制备样品后的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of samples prepared from precursors reacted at different temperatures

扩散、反应、成核和晶体生长是固态反应的 4 个步骤, 在传统的高温固态反应中, 扩散和成核一般被认为是反应的速度控制步骤。但是在低温固态反应中, 4 个步骤均可成为速度控制步骤。在图 3 中没有发现 Sr(OH)₂ 的衍射峰, 从而可知, Sr(OH)₂ 扩散到 H₂TiO₃ 中是非常快的, 扩散不是速度控制步骤。

2.4 反应时间的影响

为了确定在 40 °C 反应生成 SrTiO₃ 的时间, 将前驱体分别在 40 °C 反应 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 30, 45, 60 和 75 h 后作 XRD 比较, 如图 4 所示。



1. 1 h; 2. 2 h; 3. 3 h; 4. 4 h; 5. 5 h; 6. 10 h; 7. 15 h; 8. 30 h; 9. 45 h; 10. 60 h; 11. 75 h
图4 前驱体于 40 °C 反应不同时间后的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of precursors reacted at 40 °C for different times

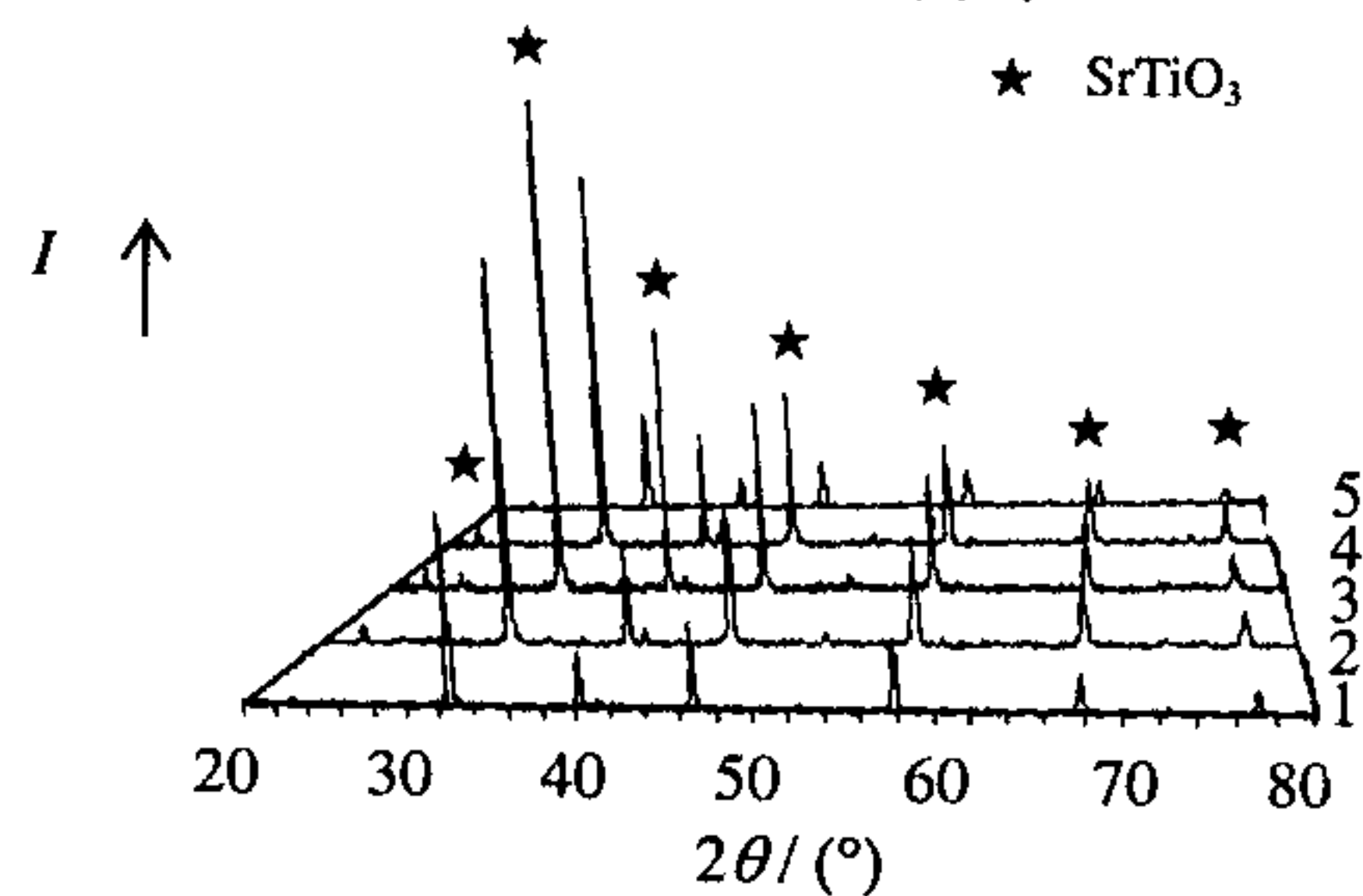
从图 4 可以看出, 40 °C 反应 1 h, 已经完全出现了 SrTiO₃ 的特征衍射峰, 但是存在少量 SrCO₃ 杂质峰。随着反应时间的增加, SrCO₃ 的衍射峰强度逐渐减小。反应 5 h 时, SrCO₃ 的衍射峰消失, 完全为 SrTiO₃ 的特征衍射峰, 衍射峰的强度也明显增强。随着反应时间的继续增加, 衍射峰的强度无明显变化, 此时主要为水分的蒸发。由此确定前驱体在 40 °C 反应速度非常快, 最佳反应时间为 5 h。

在图 3 和图 4 中都没有发现 Sr(OH)₂ 的衍射峰, 说明 Sr(OH)₂ 扩散到 H₂TiO₃ 中是非常快的。40 °C 下

反应出现了完整的 SrTiO_3 特征衍射峰。反应 5 h 后, SrTiO_3 的特征衍射峰明显增强且杂质峰全部消失。由此确定化学反应是速度控制步骤。在固相体系中, 生成的产物晶核和产物分子不易迁移, 阻碍了其晶核的长大, 其晶核生成速度远大于晶核长大速度。因此能得到晶粒较小的 SrTiO_3 粉体^[14]。同时反应原料为含有结晶水的反应物 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 在反应过程中, 结晶水被释放出来, 在反应物表面形成液膜并使部分反应物溶解。溶解了的反应物在液膜中具有较强的传质速度, 加快了反应速度。研究表明, 微量的溶剂不改变反应的方向和限度, 只起到加速和降低反应温度的作用^[15-16]。另外, 由于本反应的前驱物是新鲜制备的、非常活泼的 H_2TiO_3 , 粒度小、活性高, 与 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 的反应非常容易进行, 所以使得反应在较低温度下得以实现。

2.5 研磨时间的影响

为了研究研磨时间对 SrTiO_3 粉体的影响, 将前驱体分别研磨 1/3, 2/3, 1, 5 和 9 h 后于 40 °C 烘干 5 h, 进行 XRD 比较, 如图 5 所示。



1. 1/3 h; 2. 2/3 h; 3. 1 h; 4. 5 h; 5. 9 h
图 5 前驱体经不同时间研磨后于 40 °C 烘干 5 h 后的 XRD 谱
Fig.5 XRD patterns of precursors ground for different time and dried at 40 °C for 5 h

从图 5 可以看出, 随着研磨时间的增长, SrTiO_3 衍射峰强度呈现先增强后减弱的变化。由此可以确定研磨时间对 SrTiO_3 衍射峰强度有一定影响, 但不是研磨时间越长越好, 最佳研磨时间为 1 h。研磨时间过长会使晶体结构中有序排列的晶面减少, 有序度降低, 晶格无序化更明显, 使体系的结晶程度减弱。

3 结论

(1) 采用低温固态反应, 在 40 °C 反应 5 h, 制备了平均粒径为 40 nm 左右, 均匀方形的立方相 SrTiO_3 纳米晶。对低温固态反应的机理进行了讨论, 确定了化学反应是此低温固态反应的速度控制步骤。

(2) 首次采用低温固态反应制备了立方相 SrTiO_3 粉体, 开辟了一条新的合成工艺。该方法具有产率高、工艺简单的特点, 部分过程实现了原子节约反应, 符合绿色化学理念。

参考文献:

- [1] Boudali A, Khodja M D, Amranib B, et al. First-principles study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of SrTiO_3 perovskite cubic [J]. *Phys Lett A*, 2009, 373(8/9): 879-884.
- [2] 吴庆, 赵斌元, 胡克鳌. 钙钛矿型钛酸锶的制备、结构与性能 [J]. *化工新型材料*, 2002, 30(8): 17-20.
- [3] 朱俊鑫. SrTiO_3 陶瓷变阻器 [J]. *压电与声光*, 1992, 14(2): 22-27.
- [4] 陈朝霞, 何扬名, 甘国友. 钛酸锶压敏陶瓷及其性能影响因素 [J]. *钛工业进展*, 2004, 21(4): 33-36.
- [5] 潘红梅, 何翔. 纳米钛酸锶粉体的制备及光催化研究 [J]. *佛山陶瓷*, 2006, (10): 4-6.
- [6] Yuan F D, Zhou Z H. A stable water-soluble molecular precursor for the preparation of stoichiometric strontium titanate [J]. *Inorg Chem Commun*, 2008, 11(9): 1064-1066.
- [7] Chen L, Zhang S C, Wang L Q. Preparation and photocatalytic properties of strontium titanate powders via sol-gel process [J]. *J Cryst Growth*, 2009, 311(3): 746-748.
- [8] Yang L L, Li X Y, Yang R. Synthesis and high photocatalytic hydrogen production of SrTiO_3 nanoparticles from water splitting under UV irradiation [J]. *J Power Sources*, 2008, 183 (2): 701-707.
- [9] 胡雄, 丁一刚, 吴元欣, 等. 超重力反应沉淀法制备纳米钛酸锶的性能表征 [J]. *化工矿物与加工*, 2008, 37(5): 1-3.
- [10] 朱启安, 石荣恺, 黄伯清, 等. 钛酸锶粉体合成新方法研究 [J]. *无机盐工业*, 2003, 34(2): 5-8.
- [11] Liu S W, Xiu Z L, Liu J, et al. Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO_3 nanopowders [J]. *J Alloy Compd*, 2008, 457(1/2): 12-14.
- [12] Wang T X, Chen W W. Solid phase preparation of submicron-sized SrTiO_3 crystallites from SrO_2 nanoparticles and TiO_2 powders [J]. *Mater Lett*, 2008, 62(17/18): 2865-2867.
- [13] 连红芳. 低热固相反应合成纳米粉体的研究现状 [J]. *广东化工*, 2006, 7(33): 8-10.
- [14] 洪伟良, 刘剑洪, 田德余, 等. 室温固相化学反应制备纳米 CuO 粉体研究 [J]. *深圳大学学报(理工版)*, 2000, 17(1): 66-69.
- [15] 盖国胜, 樊世. 陶瓷颗粒制备过程中的机械力化学作用 [J]. *中国粉体技术*, 2000, (6): 106-109.
- [16] 吴昭俏, 郑育英, 黄慧民, 等. 机械力活化固相化学反应法制备纳米粉体的机理研究 [J]. *中国粉体技术*, 2007, 13(3): 26-31.

(编辑: 陈丰)

TD-LTE: 协同发展有序衔接

TD-LTE 是 TD-SCDMA 长期演进及向 IMT-Advanced 发展的重要路径。我国正在大力推动 TD-LTE 关键技术及产品的研发工作, 重点突破终端芯片、仪表等薄弱环节, 形成相对完整的产业链。TD-SCDMA 与 TD-LTE 在相当长的时间内将并存发展, 并要实现 TD-SCDMA 及 TD-LTE 的有序衔接发展。与此同时, 产业链也需要在运营商的推动下, 促成网络与终端厂商的协同发展。

(摘自中国电子报, 2009-09-17)