

静电纺丝法制备 SrTiO₃ 多晶微纳米纤维

周险峰^{1,2}, 赵 勇², 曹新宇², 薛燕峰¹, 许大鹏¹, 江 雷², 苏文辉¹
(1. 吉林大学物理学院, 长春 130012; 2. 中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080)

摘要 应用静电纺丝法并结合 Sol-gel 技术制备了 SrTiO₃ 微纳米纤维. SEM, TEM 及电子衍射分析结果显示, 于 900 °C 煅烧获得的纤维直径分布在 50 ~ 400 nm 之间, 其典型直径约为 280 nm. XRD 分析结果表明, 纤维由立方结构的 SrTiO₃ 晶粒组成, 平均晶粒尺寸为 33 nm.

关键词 静电纺丝; 溶胶-凝胶; 钛酸锶(SrTiO₃); 超细纤维

中图分类号 O614 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)07-1220-03

钛酸锶(SrTiO₃)为典型的 ABO₃ 钙钛矿型氧化物, 由于具有高介电常数、低介电损耗和热稳定性好等优点, 在电子、机械和陶瓷工业领域中已得到广泛应用^[1]. 近年来, SrTiO₃ 纳米材料的制备和研究已引起了人们的极大兴趣, 但已有研究主要集中于纳米粉体和纳米薄膜上^[2,3], 而具有准一维结构的 SrTiO₃ 微纳米纤维的制备及研究还未见报道.

作为一种制备微纳米超细纤维重要而简单的方法, 静电纺丝技术被应用于无机材料微纳米纤维的制备始于 2002 年^[4], 至今人们已制备出 20 多种无机材料超细纤维^[5~7]. 当前国际上微米/纳米系统的研究热点是纳米材料的可控调变制备及其在纳电子学中的应用, 通过制备尺寸、形貌和结构都可控的微米/纳米结构单元, 进而研究组装分子电子器件、纳米结构传感器等新型器件. 因此, 制备具有准一维结构的 SrTiO₃ 微纳米电子陶瓷纤维, 在纳电子学研究方面具有重要的应用价值. 本文应用静电纺丝法并结合溶胶-凝胶(Sol-gel)技术, 制备了 SrTiO₃ 多晶微纳米纤维.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酸锶[Sr(CH₃COO)₂ · 1/2H₂O], 分析纯, Alfa Aesar 公司; 钛酸四丁酯[Ti(OC₄H₉)₄], 化学纯, 北京化学试剂公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), A. R. 级, ALDRICH 公司, 平均分子量 1300000; 无水乙醇(C₂H₅OH)和冰醋酸(CH₃COOH)均为分析纯, 北京化学试剂公司.

JEOL JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM); JEOL-100CX 型透射电子显微镜(TEM); Rigaku D/max-2500型 X 射线衍射仪(XRD); STA 409PC 型差热-热重分析仪(TG-DSC, NETZSCH 公司).

1.2 前驱体溶胶的配制

在搅拌下, 将 0.54 g 乙酸锶缓慢地加入到 10 mL 质量分数为 10% 的 PVP 乙醇溶液中, 再滴入 1 mL 冰醋酸, 然后把 0.85 g 钛酸四丁酯边搅拌边滴入到上述溶液中, 在室温下搅拌 2 h, 得到前驱体溶胶.

1.3 静电纺丝

将前驱体溶胶加入到由玻璃注射器制成的纺丝器中(纺丝喷头内径为 0.8 mm), 用一根插入前驱体溶胶中的铜丝作阳极, 铝箔作阴极, 铝箔与水平面成 30°角, 阳极和阴极之间的垂直距离为 15 cm, 在 18 kV 电压下静电纺丝, 在铝箔上即得到无序排列的复合超细纤维.

1.4 SrTiO₃ 微纳米纤维的制备

将从铝箔上取下来的复合纤维放入马弗炉中, 以 2 °C/min 的速率升温, 在 600, 800 和 900 °C 下分

收稿日期: 2007-03-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 30370406)资助.

联系人简介: 许大鹏(1960 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事稀土纳米材料研究. E-mail: xudp@jlu.edu.cn

别停留 2, 1 和 1 h 后再自然冷却到室温, 得到 SrTiO₃ 微纳米纤维.

2 结果与讨论

2.1 纤维的形貌

图 1 为 PVP/SrTiO₃ 复合纤维在不同煅烧温度下的 SEM 图. 观察发现, 煅烧前的纤维[图 1(A)]表面平滑, 直径分布在 100~1000 nm 之间, 其典型直径为 700 nm. 此时纤维是由 PVP、乙酸锶和钛酸四丁酯等组成的混合物, 因此表面平滑, 而 PVP 起模板导向作用. 在 600 及 800 °C 下煅烧后[图 1(B), (C)], 纤维直径逐渐变细, 纤维表面也变得粗糙起来. 在 900 °C 下煅烧后[图 1(D)], 纤维的直径分布在 50~400 nm 之间, 典型直径约为 280 nm. 这是由于 PVP、乙酸锶和钛酸四丁酯等在高温下的分解、燃烧和反应, 有机物挥发和形成 SrTiO₃ 纤维后的进一步收缩所致. 此时纤维只是由 SrTiO₃ 晶粒组成的, 纤维表面粗糙、直径变细.

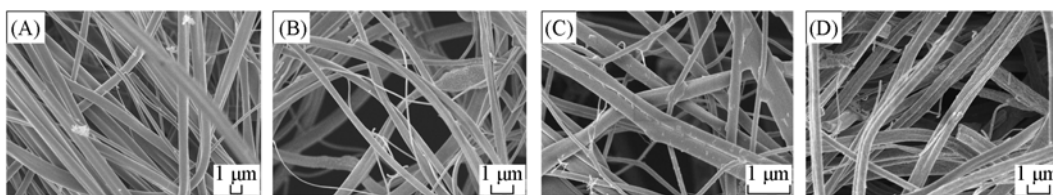


Fig. 1 SEM images of the as-prepared fibers(A), and those after calcination at 600 °C(B), 800 °C(C) and 900 °C(D)

图 2 为于 900 °C 煅烧所得样品中较细纤维的 TEM 以及电子衍射图(ED). 从 TEM 照片中可以看出纤维直径约为 60 nm, 表面较为粗糙. 同心环状电子衍射图表明纤维是由多晶颗粒组成, TEM 图像观测的典型晶粒尺寸约为 30 nm 左右.

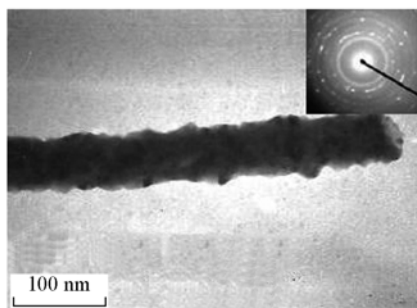


Fig. 2 TEM image with the corresponding ED pattern (inset) of the as-prepared fibers calcinated at 900 °C

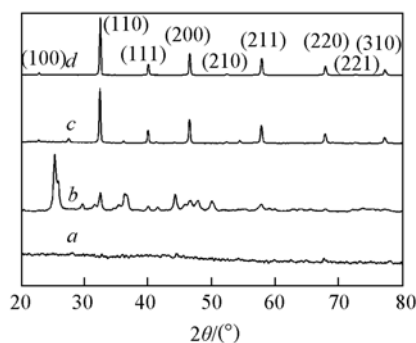


Fig. 3 XRD patterns of the as-prepared fibers (a), and those after calcinations at 600 °C (b), 800 °C (c) and 900 °C (d)

2.2 X 射线衍射分析

样品的 XRD 分析(图 3)表明, 电纺纤维在煅烧之前, 均未出现 SrCO₃, TiO₂, SrTiO₃ 的特征峰. 于 600 °C 煅烧后, 出现了较强的 SrCO₃ 特征峰和少数很弱的 SrTiO₃ 特征峰^[8]; 煅烧到 800 °C 时, SrCO₃ 的特征峰消失, 以立方相 SrTiO₃ 的特征峰为主, 并出现少量较弱的 TiO₂ 特征峰; 于 900 °C 煅烧后, 只剩下清晰完整的立方相 SrTiO₃ 的特征峰, 表明此条件下已完全生成了 SrTiO₃ 微纳米纤维. 由 Scherrer 公式计算, 样品在 900 °C 煅烧后, 晶粒的平均粒径为 33 nm, 与透射电镜观察到的结果(图 2)基本一致.

2.3 PVP/SrTiO₃ 复合纤维的热分析

TG-DSC 分析结果(图 4)表明, PVP/SrTiO₃ 复

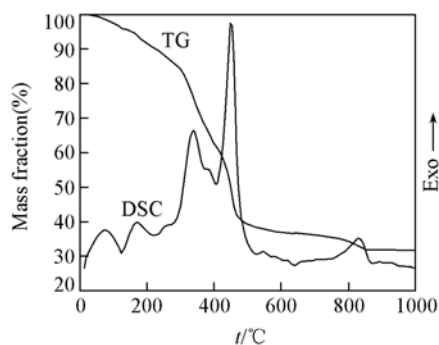


Fig. 4 TG-DSC curves of hybrid fibers of PVP/SrTiO₃

合纤维的分解和反应形成 SrTiO₃ 纤维分为四个阶段: 在 18 ~ 223 °C 之间失重 9.94%, DSC 曲线上出现一个宽吸热峰(中心为 123 °C), 是复合纤维失去水分及结晶水所致; 在 223 ~ 388 °C 之间失重 25.26%, DSC 曲线上出现一个较强的放热峰(中心为 338 °C), 对应于是 PVP 和其它挥发性物质(H₂O 和 CO₂ 等)的初步分解、挥发和燃烧; 在 388 ~ 659 °C 之间失重 28.28%, 对应于 448 °C 处有一个很强的放热峰, 这是由于 PVP 完全分解燃烧和有机物氧化分解生成 SrCO₃, SrCO₃ 进一步与 TiO₂ 反应生成 SrTiO₃ 所致^[8]; 在 659 ~ 880 °C 之间失重 4.74%, 相应地在 834 °C 处有一个放热峰, 是未完全反应的少量 SrCO₃ 与 TiO₂ 反应生成 SrTiO₃ 并放出 CO₂ 所致。

参 考 文 献

- [1] Sabolsky E. M., Jame A. R., Kowom S., *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 2001, **17**: 2551—2553
- [2] Gao Y. F., Yoshitake M., Tetsu Y., *et al.*. Material Science and Engineering. B[J], 2003, **99**: 290—293
- [3] Zhang S. C., Liu J. X., Han Y. X., *et al.*. Material Science and Engineering. B[J], 2004, **110**: 11—17
- [4] Shao C. L., Kim H. Y., Gong J., *et al.*. Nanotechnology[J], 2002, **13**: 635—637
- [5] SHAO Chang-Lu(邵长路), GUAN Hong-Yu(关宏宇), WEN Shang-Bin(温尚彬), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(6): 1013—1015
- [6] HONG You-Liang(洪友良), SHANG Tie-Cun(商铁存), JIN Yu-Wei(靳玉伟), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(5): 985—987
- [7] Li D., Jesse T. M., Xia Y. N.. J. Am. Ceram. Soc. [J], 2006, **89**: 1861—1869
- [8] CHEN Zhen-Liang(陈贞亮), WANG Zheng-Cun(王政存), SHEN Cheng-Min(申承民), *et al.*. Journal of Functional Materials(功能材料)[J], 1999, **30**: 633—635

Preparation of Polycrystalline SrTiO₃ Ultrafine Fibers *via* Electrospinning

ZHOU Xian-Feng^{1,2}, ZHAO Yong², CAO Xin-Yu², XUE Yan-Feng¹,
XU Da-Peng^{1*}, JIANG Lei², SU Wen-Hui¹

(1. College of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China;

2. Center for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Perovskite structure SrTiO₃ ultrafine fibers were successfully fabricated *via* electrospinning combined with Sol-gel technology. Polycrystalline SrTiO₃ fibers with a diameter range of 50—400 nm were obtained with calcination of the inorganic/organic hybrid fibers at 900 °C for 1 h. The morphology, microstructure, crystal structure and thermal analysis were investigated *via* SEM, TEM, XRD and TG-DSC, respectively. The results show that the crystalline phase and morphology of SrTiO₃ fibers were greatly influenced by the calcination temperature.

Keywords Electrospinning; Sol-gel; SrTiO₃; Ultrafine fibers

(Ed.: M, G)