

[ 研究简报 ]

## 反相微乳液法合成钛酸钡纳米棒

朱启安, 宋方平, 陈万平, 王树峰, 孙旭峰, 张 琪

(湘潭大学化学学院, 湘潭 411105)

关键词 W/O 微乳液; BaTiO<sub>3</sub>; 纳米棒; 合成

中图分类号 O614.2

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)09-1612-03

钛酸钡是一种性能优异的电子陶瓷材料. 作为一种典型的铁电和介电材料, 钛酸钡在制作非线性电子元件、介电放大器、热变电阻器、多层陶瓷电容器 (MLCC)<sup>[1,2]</sup>、动态随机存取存储器 (DRAM) 和其它光电器件方面有着广泛的应用. 虽然许多溶液方法如共沉淀法<sup>[3]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[4,5]</sup>、水热法<sup>[6,7]</sup>、喷雾高温分解法<sup>[8]</sup>等已被用于制备符合化学计量的微米或纳米级的钛酸钡颗粒, 但制备棒状纳米钛酸钡的文献报道还较少<sup>[9]</sup>, 且未见用反相微乳液法合成钛酸钡纳米棒的报道.

近年来, 随着现代科学技术的发展, 人们更注重材料颗粒的大小和形貌, 其中棒状一维纳米材料由于具有独特的光、电、磁等性质及潜在应用前景<sup>[11]</sup>而引起了人们的广泛关注. 反相微乳液法用反相胶团作为“微型反应器”, 可达到方便地控制颗粒大小和形状的目的, 因而可用来制备棒状纳米钛酸钡<sup>[10]</sup>. 用微乳液法合成材料的颗粒大小和形状与水核的大小和形状密切相关, 水核的大小、形状又由  $\omega_0$  ( $\omega_0$  为水与表面活性剂的摩尔比) 来决定.

本文在 W/O 型反相微乳液 (Reverse Microemulsion) 体系中制得了 BaTiO<sub>3</sub> 纳米棒, 考察了  $\omega_0$  值、反应物浓度等因素对 BaTiO<sub>3</sub> 纳米棒尺寸及形貌的影响. 用 TEM、XRD 和电子衍射对材料进行了表征, 并用 ICP 测试了产品中钡与钛的摩尔比.

### 1 实验部分

1.1 试剂与仪器 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (广东台山化工厂)、钛酸正丁酯 [中国医药 (集团) 上海化学试剂有限公司]、正己醇 (天津市科密欧化学试剂开发中心)、环己烷 (上海三浦化工仪器有限公司) 和 无水乙醇 (湖南宁乡花明楼试剂厂) 均为 A. R. 级试剂. 非离子表面活性剂 OP-10 [烷基酚聚氧乙烯 (10) 醚, 天津市光复精细化工研究所] 为化学纯. 去离子水.

HITACHI H-800 型透射电子显微镜 (日本日立); D/max-3C 型 X 射线衍射仪 (日本理学); TJA I-RIS AP 型 ICP-AES 测试仪 (美国 TJA 公司); JB-3 型定时恒温磁力搅拌器 (湖南湘仪科学仪器设备有限公司).

1.2 W/O 微乳液的配制 选用 OP-10/正己醇/环己烷/水微乳液体系. 其中 OP-10 为表面活性剂; 正己醇为助表面活性剂, 助表面活性剂与表面活性剂的摩尔比为 1.27; 以环己烷为油相; 水相为 Ba(OH)<sub>2</sub> 的水溶液, 其用量由参数  $\omega_0$  确定,  $\omega_0$  取 8, 12, 16 等值. 将它们混合后在磁力搅拌机上强烈搅拌, 制成均匀透明、热力学性质稳定的反相微乳液体系.

将钛酸丁酯溶于环己烷配成与 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液浓度相同的溶液.

1.3 BaTiO<sub>3</sub> 纳米棒的制备 将微乳液体系置于恒温磁力搅拌器上, 用水浴加热至 60 °C, 在轻微搅拌的条件下按钡钛摩尔比为 1:1 慢慢滴加钛酸正丁酯溶液, 微乳液立即变为乳白色, 恒温反应 1 h, 陈化 24 h, 离心分离后, 用无水乙醇洗去过量的表面活性剂, 得钛酸钡样品.

收稿日期: 2006-01-06.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 50472080) 资助.

联系人简介: 朱启安 (1966 年出生), 男, 硕士, 副教授, 主要从事无机材料研究. E-mail: zqa7887550@126.com

1.4 样品的表征 样品用无水乙醇超声分散,点样于铜网上进行透射电镜观察;将电子束聚焦在一根 BaTiO<sub>3</sub> 纳米棒上进行电子衍射;将产品用浓盐酸溶解后进行 ICP 分析.

## 2 结果与讨论

2.1  $\omega_0$  的影响 图 1 是其它条件不变,保持 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液浓度为 0.20 mol/L 时,改变  $\omega_0$  值制得样品的 TEM 照片.

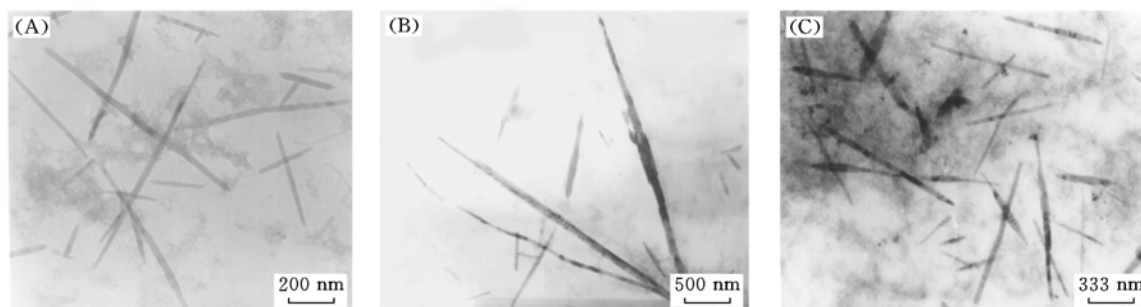


Fig.1 TEM images of BaTiO<sub>3</sub> nanorods of different  $\omega_0$

(A)  $\omega_0 = 8$ , 50 000  $\times$ ; (B)  $\omega_0 = 12$ , 20 000  $\times$ ; (C)  $\omega_0 = 16$ , 30 000  $\times$ .  $c(\text{Ba}^{2+}) = 0.20 \text{ mol/L}$ ; aged for 24 h.

从图 1 可以看出,在保持 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液浓度不变的条件下,所得 BaTiO<sub>3</sub> 纳米棒的长度和直径随  $\omega_0$  的不同而变化:当  $\omega_0$  由 8 增至 12 时, BaTiO<sub>3</sub> 纳米棒的长度由约 1 100 nm [图 1(A)] 增加到 3 900 nm [图 1(B)],直径则由约 20 nm 增加到 80 nm;而当  $\omega_0$  由 12 增加至 16 时, BaTiO<sub>3</sub> 纳米棒的长度由 3 900 nm [图 1(B)] 减少到 1 200 nm [图 1(C)],直径则由约 80 nm 减少到 50 nm.

纳米粒子的形貌与尺寸是由微乳液体系中模板的形状和结构、 $\omega_0$ 、反应物浓度和粒子本身的生长习性等多种因素协同作用的结果<sup>[11]</sup>. 在其它条件不变时,微乳液体系中合成的纳米材料的颗粒大小和形貌与  $\omega_0$  密切相关,  $\omega_0$  值反映了 W/O 型微乳液中反相胶束水核的大小,而水核是产物结晶和生长之处,  $\omega_0$  的变化也会影响微乳液中界面膜的强度,从而影响反应物碰撞、聚结及晶化的过程,因此有可能使产物的尺寸和形貌发生变化,但目标产物不一定与水核直径成正比,对于不同的体系可能会有不同的影响<sup>[12]</sup>.

2.2 浓度的影响 保持  $\omega_0 = 12$  及其它条件不变,改变 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液的浓度,所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 纳米棒的 TEM 照片见图 1(B) 和图 2.

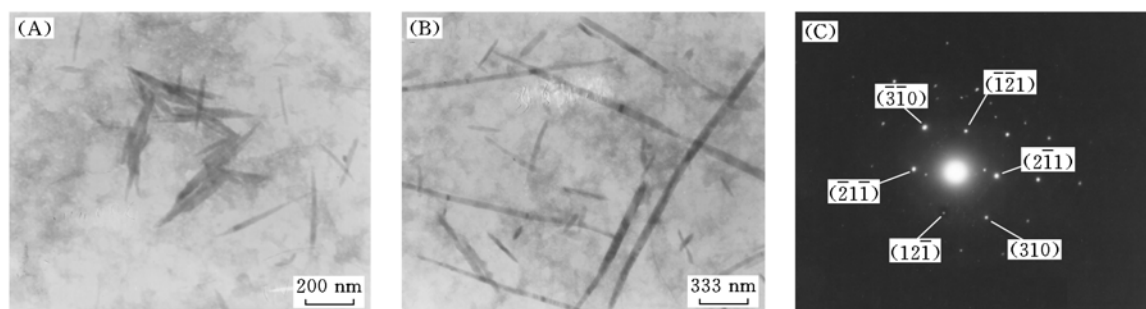


Fig.2 TEM images of BaTiO<sub>3</sub> nanorods with different concentrations(A, B) and electronic diffraction image of sample(C)

(A)  $c(\text{Ba}^{2+}) = 0.10 \text{ mol/L}$ , 50 000  $\times$ ; (B)  $c(\text{Ba}^{2+}) = 0.15 \text{ mol/L}$ , 30 000  $\times$ ; (C)  $c(\text{Ba}^{2+}) = 0.15 \text{ mol/L}$ .  $\omega_0 = 12$ ; aged for 24 h.

Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液的浓度为 0.10, 0.15, 0.20 mol/L 时,所得 BaTiO<sub>3</sub> 纳米棒的长度分别约为 300 nm [图 2(A)], 2 200 nm [图 2(B)] 和 3 900 nm [图 1(B)],直径分别约为 15, 60 和 80 nm. 实验结果表明,在保持  $\omega_0$  值不变的条件下,增大 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液的浓度, BaTiO<sub>3</sub> 纳米棒的长度和直径也随之增加,这是因为  $\omega_0$  不变时,水核的大小和形状不会发生变化,而增大 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液的浓度,水核中容纳的反应物的量增加,从而导致 BaTiO<sub>3</sub> 纳米棒长度和直径的增加. 另外,实验结果表明,当 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液的

浓度高于 0.20 mol/L 时, 制备的微乳液体系会变浑浊, 不能形成均一稳定的微乳液体系, 其原因有待进一步研究. 图 2(B) 样品的电子衍射[图 2(C)]表明, 所得钛酸钡样品为单晶.

2.3 样品的物相分析 所得样品的 XRD 图谱与标准谱图(JCPDS No. 31-0174)一致(图 3), 表明晶相结构为立方相, 且衍射峰明显宽化.

2.4 样品的 ICP 测试 样品[制备条件为:  $\omega_0 = 12$ ,  $c(\text{Ba}^{2+}) = 0.10 \text{ mol/L}$ ]的 ICP 测试结果表明, 当反应物中氢氧化钡与钛酸丁酯的摩尔比为 1:1 时, 所得  $\text{BaTiO}_3$  样品中钡与钛的摩尔比为 1.0.

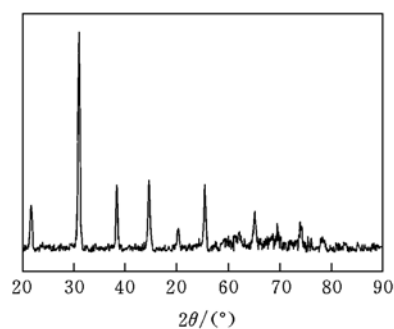


Fig. 3 XRD pattern of  $\text{BaTiO}_3$  nanorods

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Phule P. P., Risbud S. H. . J. Mater. Sci. [J], 1990, **25**(2B): 1169—1183
- [ 2 ] Oledzka M., Brese N. E., Riman R. E. . Chem. Mater. [J], 1999, **11**(7): 1931—1935
- [ 3 ] Ahrens K., Menzel K., Zeng A. P. *et al.* . Biotech. and Bioeng. [J], 1998, **59**(5): 544—552
- [ 4 ] Viswanath R. N., Ramasamy S. . Nanostruct. Mater. [J], 1997, **8**(2): 155—162
- [ 5 ] Shimooka H., Kuwabara M. . J. Am. Ceram. Soc. [J], 1996, **79**(11): 2983—2985
- [ 6 ] Mori K., Toraya T. . Biochem. [J], 1999, **38**(40): 13170—13178
- [ 7 ] Slamovich E. B., Aksay I. A. . J. Am. Ceram. Soc. [J], 1996, **79**(1): 239—247
- [ 8 ] Sangjin L., Taehwan S., Jondo Y. *et al.* . Materials Letters [J], 2004, **58**(22/23): 2932—2936
- [ 9 ] Urban J. J., Yun W. S., Gu Q. *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**(7): 1186—1187
- [ 10 ] YIN Yi-Dong(尹贻东), HONG Guang-Yan(洪广言). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(10): 1795—1797
- [ 11 ] XU Wang-Hua(徐汪华), SHEN Yu-Hua(沈玉华), XIE An-Jian(谢安建) *et al.* . Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报) [J], 2005, **21**(4): 600—607
- [ 12 ] ZHOU Hai-Cheng(周海成), XU Jian(徐建), LI Ya-Dong(李亚栋). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(9): 1645—1647

## Synthesis of $\text{BaTiO}_3$ Nanorods by Reverse Microemulsion Method

ZHU Qi-An\*, SONG Fang-Ping, CHEN Wan-Ping, WANG Shu-Feng, SUN Xu-Feng, ZHANG Qi  
(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract**  $\text{BaTiO}_3$  nanorods were synthesized in water/OP-10/*n*-hexanol/cyclohexane quaternary reverse microemulsion solution at 60 °C. The effects of the molar ratio of water to surfactant and the concentration of reactants on the diameters and lengths of  $\text{BaTiO}_3$  nanorods were studied. The products were characterized by TEM, XRD and ICP. The results show that the diameters and lengths of the prepared  $\text{BaTiO}_3$  nanorods with a cubic phase and a single crystal are approximately 15—80 nm and 300—3 900 nm, respectively. And the molar ratio of barium to titanium of products is 1.0.

**Keywords** W/O microemulsion; Barium titanate; Nanorods; Synthesis

(Ed.: M, G)