

The Research on Hydrothermal Synthesis of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Powder from TiCl_4

Xia Li, Jinhui Dai, Tonglei Lu, Zhibin Zhu, Xiang Huang, Pingwei Wu, Haiyan Li

Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao
Email: daijh1@ouc.edu.cn

Received: Nov. 15th, 2011; revised: Dec. 18th, 2011; accepted: Dec. 20th, 2011

Abstract: Different morphologies of Bismuth Sodium Titanate ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, abbreviated as NBT) powders have been successfully prepared via a hydrothermal method using titanium tetrachloride (TiCl_4), bismuth nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sodium hydroxide (NaOH) as titanium, bismuth, sodium source, respectively, and sodium hydroxide (NaOH) as mineralizing agent, too. The effect of reactive parameters, including NaOH concentration, reaction temperature and reaction time on the powders morphologies, was studied. The results show that: NaOH concentration is the main parameter which affects the morphology of NBT powders, and when the NaOH concentration is 14 M, hydrothermal temperature and hydrothermal time affect more on the crystallinity of NBT powders, and the effect they make on the morphology of NBT powders is not evident.

Keywords: Piezoelectric Ceramic; TiCl_4 ; $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$; Hydrothermal Synthesis; Morphology

源于 TiCl_4 的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉体水热合成研究

李霞, 戴金辉, 鲁统雷, 朱志斌, 黄翔, 吴平伟, 李海燕

中国海洋大学材料科学与工程研究院, 青岛
Email: daijh1@ouc.edu.cn

收稿日期: 2011年11月15日; 修回日期: 2011年12月18日; 录用日期: 2011年12月20日

摘要: 文中通过水热法, 分别采用四氯化钛(TiCl_4)、五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)作为钛源、铋源, 以氢氧化钠(NaOH)作为钠源和矿化剂, 成功制备了不同微观形貌的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉体。研究了 NaOH 浓度、水热温度以及水热时间对 NBT 粉体微观形貌的影响, 结果表明: NaOH 浓度是影响 NBT 粉体微观形貌的主要因素; 当 NaOH 浓度为 14 M 时, 水热温度和水热时间主要影响粉体颗粒结晶程度, 对粉体的微观形貌影响不是特别明显。

关键词: 无铅压电陶瓷; TiCl_4 ; $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$; 水热合成; 微观形貌

1. 引言

近年来, 由于陶瓷粉体的形貌控制在设备器件尤其是电子陶瓷器件中显示出了诸多的应用, 陶瓷粉体的形貌控制在粉体的制备过程中越来越受到重视^[1,2]。例如, Z. L. Wang 等人^[3]用水热合成的氧化锌纳米线阵列成功制备了压电纳米发电机。而纳米发电机已经在无线传感、实时传输、植入式生物设备、环境监测、

个人电子产品等诸多方面得到了各种形式地应用。而水热法也因能较容易地控制产物形貌而为众人所知^[4-6]。较其他合成方法而言, 水热法更有利于研究者在温和的实验条件得到纯度高, 粒径均匀的细微粉末^[7-9]。

具有钙钛矿(ABO_3 型)结构的钛酸铋钠($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, 缩写为 NBT)被认为是替代传统压电陶瓷的有可观前景的绿色无铅压电陶瓷^[10]。近年来, 水热法

合成 NBT 得到了广泛研究且有报道称发现了不同微观形貌的 NBT 粉体。X. Z. Jing 等人^[11]在温度范围为 $160^\circ\text{C}\sim 220^\circ\text{C}$, NaOH 浓度变化范围为 2 M~4 M 的水热条件下得到了 NBT 精细粉末, 而粉末的微观形貌也随水热条件的变化呈现团聚球体到均一立方颗粒的变化趋势。Y. G. Wang 等人^[12]在 200°C , 水热时间 24 h, NaOH 浓度为 10 M 的水热条件下得到了尺寸约 60 nm 的 NBT 微立方颗粒。Y. F. Liu 等人^[13]通过水热法在更低的 NaOH 浓度(0.01 M~3 M)下得到了均匀的 NBT 球形颗粒。J. Li 等人^[10]则在水热条件下通过 NBT 纳米晶体的原位自组装得到了一种新颖的微/纳米层状 NBT。每一个球形花状的微/纳米层状 NBT(宽约 100 nm, 长约 300 nm, 厚约 10 nm)都由 NBT 纳米层片组成。

到目前为止, 所见到的有关 NBT 粉体合成的报道几乎均以价格较昂贵、且具非水溶性的钛酸四丁酯为钛源。本文则采用价格较低的水溶性四氯化钛为钛源, 通过水热法成功制备出不同微观形貌的 NBT 粉体, 讨论了 NaOH 溶液浓度、水热温度和水热时间对目标粉体微观形貌的影响。

2. 实验

本文中用到的化学试剂, 包括四氯化钛(TiCl_4)、五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)以及氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 纯度均为分析纯。实验先制备 Bi^{3+} 浓度为 0.0067 M, Bi^{3+} 与 Ti^{4+} 物质的量比为 0.5 的混合溶液。再进行 Ti、Bi 共沉淀以及后续的水热合成, 粉体的具体制备流程参见图 1。表 1 则列出了试验参数设置, 包括 NaOH 浓度、水热温度和水热时间。实验所得粉体的相组成和微观形貌分别采用 X 射线衍射(XRD, Model D8 Advance, 德国), 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F, 日本)表征。

3. 实验结果与讨论

3.1. NaOH 溶液浓度对粉体微观形貌的影响

在本文的水热合成中, NaOH 不仅作 Na^+ 源, 也为矿化剂。图 2 是温度 170°C , NaOH 浓度 2 M~18 M (参见表 1), 时间 24 h 的水热条件下所得粉体的 XRD 图谱。通过比对图谱中的衍射峰, 可以确定所得粉体为钙钛矿型结构的 NBT 粉体(JCPDS No.46-001)且粉

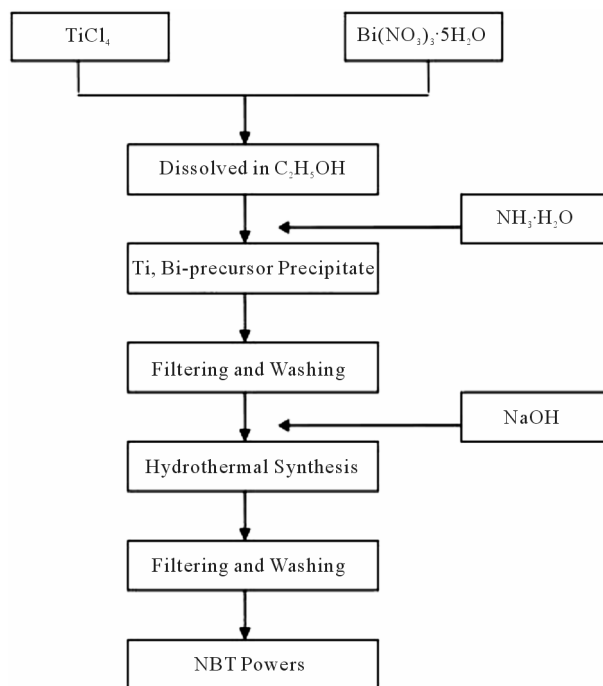


Figure 1. The flow chart of the preparation of NBT powder by the hydrothermal method
图 1. 水热法制备 NBT 粉体流程图

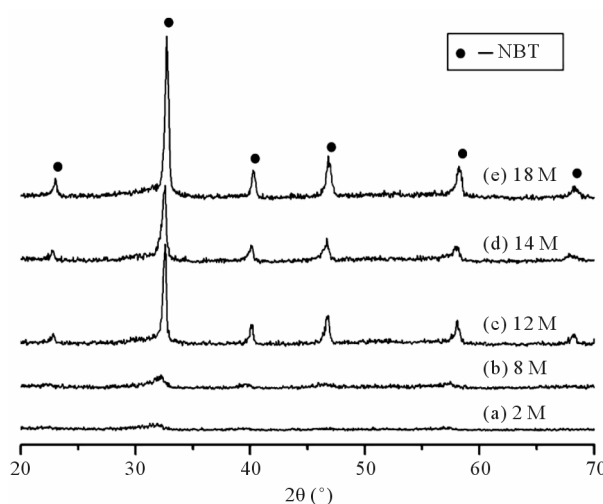


Figure 2. XRD patterns of the NBT powders synthesized at 170°C for 24 h with a different NaOH concentration ($T = 170^\circ\text{C}$, $t = 24$ h, (a) 2 M; (b) 8 M; (c) 12 M; (d) 14 M; (e) 18 M)
图 2. 不同 NaOH 浓度下制得的 NBT 粉体 XRD 图谱 ($T = 170^\circ\text{C}$, $t = 24$ h, (a) 2 M; (b) 8 M; (c) 12 M; (d) 14 M; (e) 18 M)

末中无杂质, 纯度较高。从图谱可以看出, 当 NaOH 浓度较低时(2 M, 8 M), NBT 结晶度较低; 随着 NaOH 浓度的逐渐增高, 衍射峰的半满峰宽度减小而峰高度增加即衍射峰变尖锐, 这意味着在较强的碱性溶液中得到了结晶度更高的 NBT 粉体。

图 3 为温度 170°C ，水热时间 24 h，不同 NaOH 浓度条件下所得 NBT 粉体的扫描电镜照片。从照片中可以看出，在 NaOH 浓度为 2 M 和 8 M 条件下所得 NBT 粉体微观形貌为均匀球形且平均粒径约为 500

nm 和 700 nm(图 3(a),(b));当 NaOH 浓度升高到 12 M 时，粉体微观形貌为立方颗粒混有纳米线，且可以看出，平均粒径约为 $1\ \mu\text{m}$ 的立方颗粒占主体(图 3(c));当 NaOH 浓度为 14 M 时，可以得到纳米立方颗粒团

Table 1. The details of the experimental program
表 1. 水热法制备 NBT 粉体参数表

Starting materials		NaOH (M)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Time (h)	Precipitant
Ti	Bi				
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2	170	24	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8	170	24	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	12	170	24	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	170	24	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	18	170	24	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	160	24	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	170	24	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	190	24	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	200	24	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	200	0.5	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	200	2	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	200	4	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	200	24	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	200	48	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
TiCl_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	200	72	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

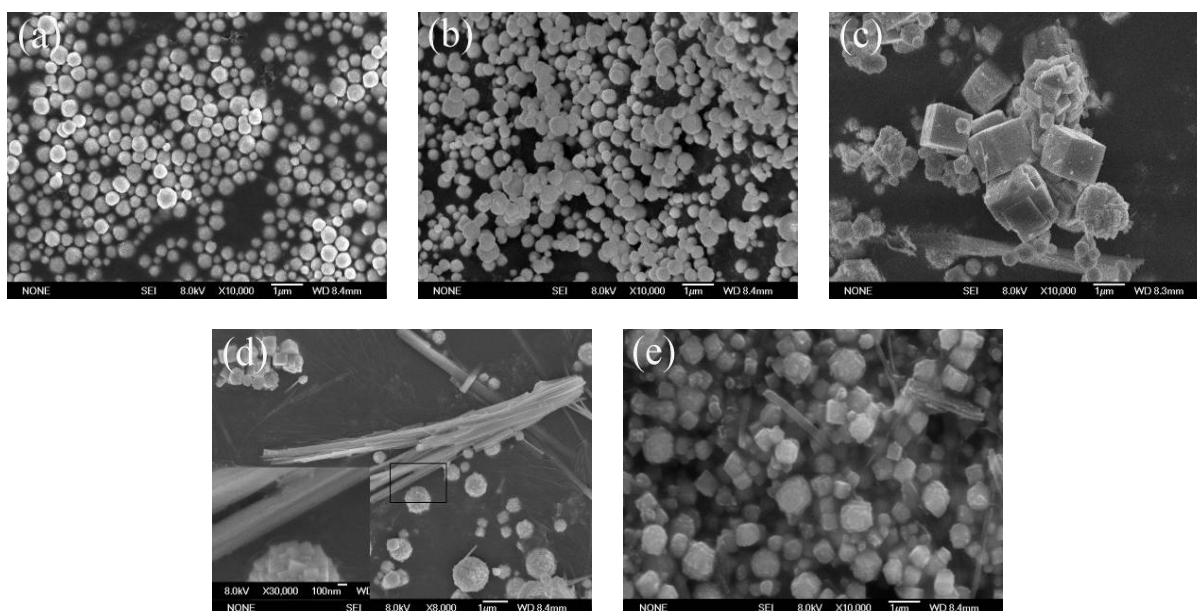


Figure 3. SEM images of the NBT powders synthesized at 170°C for 24 h with various NaOH concentrations ($T = 170^\circ\text{C}$, $t = 24\ \text{h}$, (a) 2 M; (b) 8 M; (c) 12 M; (d) 14 M; (e) 18 M)

图 3. 不同 NaOH 浓度下制得的 NBT 粉体扫描电镜照片($T = 170^\circ\text{C}$, $t = 24\ \text{h}$, (a) 2 M; (b) 8 M; (c) 12 M; (d) 14 M; (e) 18 M)

聚体(图 3(d)中局部放大图所示)与纳米线的混合粉体, 纳米线呈现束状形貌; 当 NaOH 浓度升高到 18 M 时, 粉体主要由纳米立方颗粒团聚体组成(图 3(e))。可见, NaOH 浓度对 NBT 粉体微观形貌有较大影响。

3.2. 水热温度对粉体微观形貌的影响

图 4 为不同水热温度(a) 160°C , (b) 170°C , (c) 190°C , (d)和(e) 200°C 下, NaOH 浓度 14 M, 水热时间 24 h 条件下所得粉体的 XRD 图谱。通过比对标准卡片(JCPDS NO.46-0001)可以确定所得粉体均为钙钛矿型的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉体。

图 5 为不同水热温度(a) 160°C , (b) 170°C , (c) 190°C , (d)和(e) 200°C 下, NaOH 浓度 14 M, 水热时间 24 h 条件下所得 NBT 粉体的 SEM 照片。可以看出, 当水热温度为 160°C 时, 得到的粉体微观形貌为球形(图 5(a)); 当温度升高到 170°C , 粉体的微观形貌为立方颗粒团聚体与束状纳米线的混合体(图 5(b)); 当温度为 190°C 时, 纳米线和立方颗粒得到了充分生长, 形成了亚微米级立方颗粒与束状纳米线的混合体(图 5(c)); 而温度升高到 200°C 时, 立方颗粒的发育更完善, 形成了如图 5(e)(图 5(d)中局部区域的放大图)所示的完整微米级立方颗粒, 纳米线也进一步生长, 从而形成微米级立方颗粒与充分生长的纳米线的混合

体。所以, 当 NaOH 浓度固定在 14 M 时, 水热时间控制在 24 h 时, 水热温度主要影响粉体的结晶程度, 对粉体微观形貌变化的影响不是特别明显。

3.3. 水热时间对粉体微观形貌的影响

为了分析水热时间对 NBT 粉体微观形貌的影响, 本文在 NaOH 浓度为 14 M 和水热温度为 200°C 的条件下, 分别在 0.5 h、2 h、4 h、24 h、48 h 和 72 h 的

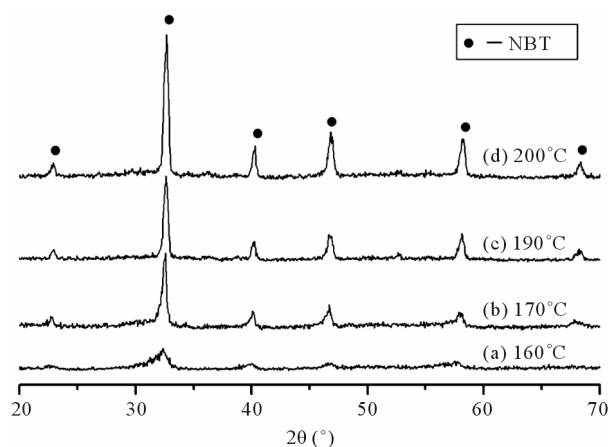


Figure 4. XRD patterns of the NBT powders synthesized different reaction temperatures (a) 160°C ; (b) 170°C ; (c) 190°C ; (d), (e) 200°C , $t = 24$ h, $C(\text{NaOH}) = 14$ M)

图 4. 不同温度下制得的 NBT 粉体 XRD 图谱((a) 160°C ; (b) 170°C ; (c) 190°C ; (d), (e) 200°C , $t = 24$ h, $C(\text{NaOH}) = 14$ M)

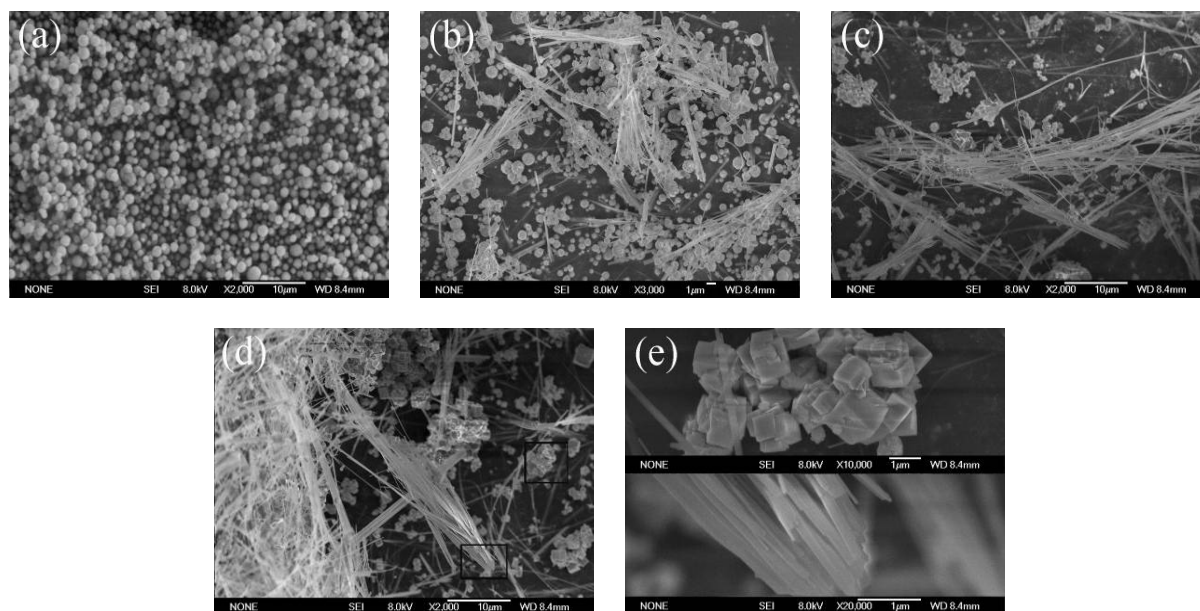


Figure 5. SEM images of the NBT powders synthesized at various reaction temperatures for 24 h under the NaOH concentration of 14 M ((a) 160°C ; (b) 170°C ; (c) 190°C ; (d), (e) 200°C , $t = 24$ h, $C(\text{NaOH}) = 14$ M)

图 5. 不同温度下制得的 NBT 粉体扫描电镜照片((a) 160°C ; (b) 170°C ; (c) 190°C ; (d), (e) 200°C , $t = 24$ h, $C(\text{NaOH}) = 14$ M)

水热时间下进行可水热合成实验。经 XRD 分析表明, 所得到的粉体均为 NBT(图 6)。实验所得 NBT 粉体的 SEM 照片示于图 7。

从图 7 中可以看出, 不同水热时间下(0.5 h~72 h)得到了微观形貌不同的 NBT 粉体。在合成的早期阶段($t = 0.5$ h)得到的是微观形貌为球形、立方颗粒以及无定形的 NBT 粉体, 其中立方颗粒尺寸约为 $1 \mu\text{m}$, 球形颗粒边缘模糊, 被无定形态物质包围(图 7(a))。作者认为无定形 NBT 是由于水热时间太短 NBT 还未充分结晶而形成的中间态物质。当水热时间延长到 2 h, 无定形 NBT 明显减少, 立方颗粒与球形颗粒边界渐显清晰, 与此同时, 有明显的纳米线雏形产生(图 7(b))。随着水热时间延长到 4 h, 产物中纳米线的比例明显增加, 而且纳米线得到了生长, 立方颗粒与球形颗粒形貌基本没有发生变化, 只是在体系中所占比例有所降低(图 7(c))。水热时间进一步增加到 24 h, 纳米线得到了充分的生长, 并形成束状形貌, 原来的立方颗粒与球形颗粒消失, 形成了纳米立方颗粒团聚体(图 7(d))。而当水热时间继续延长到 48 h 和 72 h 时, 所得产物形貌基本保持不变, 只是纳米线和团聚体颗粒的边界更清晰, 应该是随着水热时间的延长使得粉体颗粒结晶更完善所致。由此可见, 当 NaOH 浓度为 14 M, 水热温度为 170°C 时, 水热时间的长短主要影

响粉体结晶化和晶体生长的程度, 在粉体多晶形成以后, 对多晶的形貌影响不大。

4. 结论

本文采用水热法, 以四氯化钛(TiCl_4)作为 Ti^{4+} 源、五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)作 Bi^{3+} 源、NaOH 作 Na^+ 源和矿化剂, 通过改变实验参数 NaOH 溶液浓度(2 M~18 M), 水热温度(160°C ~ 200°C)和水热时间(0.5 h~72 h), 成功地制备了微观形貌不同的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

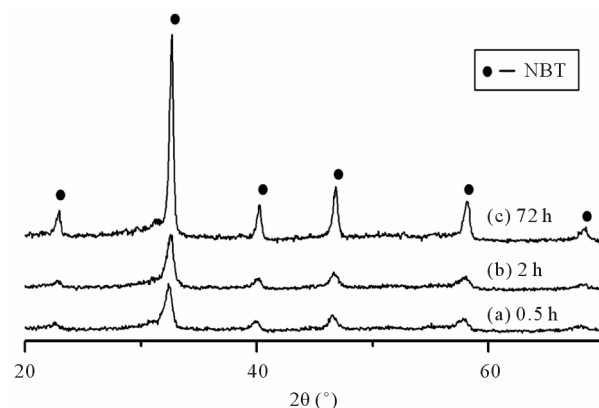


Figure 6. XRD patterns of the NBT powders synthesized different reaction time ($T = 200^\circ\text{C}$, (a) 0.5 h; (b) 2 h; (c) 72 h, $C(\text{NaOH}) = 14 \text{ M}$)

图 6. 不同水热时间下制得的 NBT 粉体 XRD 图谱($T = 200^\circ\text{C}$, (a) 0.5 h; (b) 2 h; (c) 72 h, $C(\text{NaOH}) = 14 \text{ M}$)

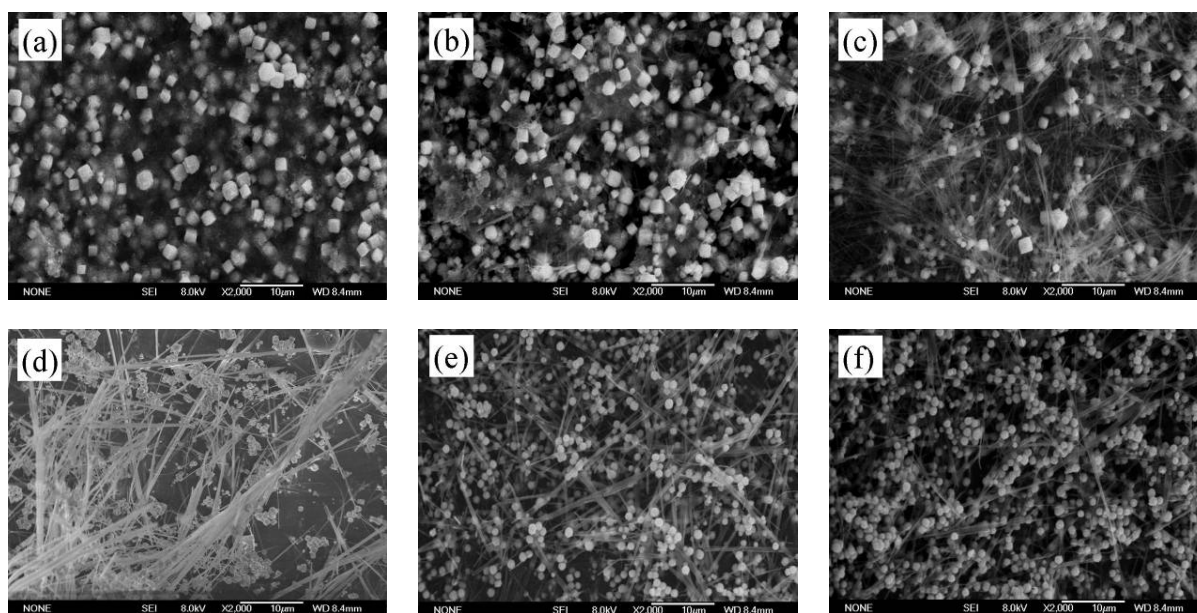


Figure 7. XRD and SEM pictures of NBT powders obtained by hydrothermal synthesis under different time ($T = 200^\circ\text{C}$, (a) 0.5 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 24 h; (e) 48 h; (f) 72 h, $C(\text{NaOH}) = 14 \text{ M}$)

图 7. 不同水热时间下制得的 NBT 粉体 SEM 照片($T = 200^\circ\text{C}$, (a) 0.5 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 24 h; (e) 48 h; (f) 72 h, $C(\text{NaOH}) = 14 \text{ M}$)

(NBT)粉体。讨论了水热条件对粉体形貌的影响, 结果表明:

1) NaOH 溶液的浓度是影响粉体微观形貌影的主要因素, NaOH 低于 8 M 时, 产物为低结晶度的球形 NBT 粉体; NaOH 为 12 M、14 M 时, 得到了立方颗粒团聚体与纳米线混合的粉体; 当 NaOH 为 18 M 时得到以纳米立方颗粒团聚体为主的 NBT 粉体。

2) 在 NaOH 浓度为 14 M, 水热时间为 24 h 的条件下, 当水热温度为 160°C 时得到低结晶度的球形 NBT 粉体, 当温度高于 170°C 得到立方颗粒团聚体与纳米线混合的粉体, 且随着温度的升高结晶状态亦臻完善。

3) 水热时间主要影响 NBT 粉体结晶程度, 在水热温度为 200°C , NaOH 浓度为 14 M 的条件下, 水热时间为 24 h 时, 粉体结晶基本完善。

5. 致谢

感谢山东省科技发展计划项目基金资助(项目编号 No. 2009GG10003039)。

参考文献 (References)

- [1] J. Hu, T. W. Odom and C. M. Lieber. Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 1999, 32(5): 435-445.
- [2] Y. J. Zhang, L. Zhang and J. G. Deng. Controlled synthesis, characterization, and morphology-dependent reducibility of ceria-zirconia-yttria solid solutions with nanorod-like, microspherical, microbowknot-like, and micro-octahedral shapes. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(5): 2181-2192.
- [3] Z. L. Wang, J. H. Song. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 2006, 312(5771): 242-246.
- [4] M. T. Buscaglia, V. Buscaglia and C. Bottino. Morphological control of hydrothermal $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in the presence of polymers and surfactants: Nanocrystals, mesocrystals, and superstructures. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(10): 3847-3855.
- [5] G. R. Li, T. Hu and G. L. Pan. Morphology function relationship of ZnO: Polar planes, oxygen vacancies, and activity. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(31): 11859-11864.
- [6] I. S. Neira, Y. V. Kolen'ko and O. I. Lebedev. An effective morphology control of hydroxyapatite crystals via hydrothermal synthesis. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(1): 466-474.
- [7] W. W. Ge, H. Liu and X. Y. Zhao. Growth and characterization of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -BaTiO lead-free piezoelectric crystal by the TSSG method. *Journal of Alloys Compounds*, 2008, 462(1): 256-261.
- [8] B. L. Newalkar, S. Komarneni and H. Katsuki. Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders. *Material Research Bulletin*, 2001, 36(13-14) : 2347-2355.
- [9] T. L. Lu, J. H. Dai, J. T. Tian, et al. Synthesis of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ powders through hydrothermal method. *Journal of Alloys Compounds*, 2010, 490(1-2): 232-235.
- [10] J. Li, G. Z. Wang and H. Q. Wang. *In situ* self-assembly synthesis and photocatalytic performance of hierarchical $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ micro/nanostructures. *Journal of Material Chemistry*, 2009, 19(31): 2253-2258.
- [11] X. Z. Jing, Y. X. Li and Q. R. Yin. Hydrothermal synthesis of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ fine powders. *Material Science and Engineering*, 2003, B99: 506-510.
- [12] Y. G. Wang, G. Xu and L. L. Yang. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ microcubes. *Ceramics International*, 2009, 35(4): 1657-1659.
- [13] Y. F. Liu, Y. N. Lu and S. H. Dai. Hydrothermal synthesis of monosized $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ spherical particles under low alkaline solution concentration. *Journal of Alloys Compounds*, 2009, 484(1-2): 801-805.