

文章编号: 1000-324X(2007)02-0247-06

铌酸钠粉体的水热法合成研究

王 英^{1,2}, 易志国^{1,2}, 杨群保¹, 王 东¹, 李永祥¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 以 Nb_2O_5 和 NaOH 为原料, KOH 为矿化剂, 在 200°C , 浓度为 1mol/L 或 2.5mol/L 的碱性溶液中用水热法制备了具有正交晶系结构的 NaNbO_3 粉体. 采用 XRD 和 FTIR 对产物结构进行了表征, 用 SEM 观察了粉体的结晶形貌, 用 EPMA 方法估算了产物的主要化学成分. 研究了 KOH 、表面活性剂以及反应时间等工艺条件对产物形貌和晶体结构的影响. 结果表明, 在相同温度下, OH^- 的摩尔浓度及反应时间是影响产物结构和形貌的关键因素. 利用透射电镜 (TEM) 和电子衍射 (EDS) 发现合成的 NaNbO_3 晶粒中存在超结构.

关键词: 铌酸钠; 水热合成; 粉末; 结晶

中图分类号: TB44, O114 **文献标识码:** A

Hydrothermal Synthesis of Sodium Niobate (NaNbO_3) Powders

WANG Ying^{1,2}, YI Zhi-Guo^{1,2}, YANG Qun-Bao¹, WANG Dong¹, LI Yong-Xiang¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The hydrothermal synthesis of sodium niobate (NaNbO_3) powders with orthorhombic structure using Nb_2O_5 and NaOH as raw materials, KOH as mineralizer, was investigated. The powders were identified by X-ray powder diffraction (XRD) and the Fourier transform infrared (FTIR). The microstructural evolution and the particle size of the samples were examined by scanning electron microscope (SEM), and the main chemical compositions of the powders were studied by EPMA. It is found that there is super-structure existing in NaNbO_3 powders by TEM and EDS analysis. The experimental results show that the alkaline concentration and reaction time have influences on the crystal structure and morphology of the resultant powders.

Key words sodium niobate; hydrothermal synthesis; powder; crystal

1 引言

铌酸钠 (NaNbO_3) 是一种具有正交晶系结构的介电材料, 室温下具有反铁电性, 0°C 以下则表现出铁电性^[1]. 经少量 Li 或 K 掺杂的 NaNbO_3 材料具有在室温以上具有强的铁电性, 在压电、热释电、电光等各方面都有良好的性能和广泛的应用前景^[2,3]. 通常 NaNbO_3 粉体是通过 Nb_2O_5 和 NaCO_3 经固相反应合成获得, 这种方法的缺点是难于使原

料混合均匀, 颗粒粗而分散, 陶瓷的烧结温度高, 难以合成致密均一的单相陶瓷. 通过水热合成制备的粉体, 具有化学均匀好、粒度分布窄、形态可控制、分散性好、活性高和无需高温处理等优点, 因此, 近年来在纳米材料特别是高性能电子陶瓷粉体的合成和制备方面得到了广泛的应用^[4-9].

目前, 关于水热合成 NaNbO_3 粉体的研究报道甚少, Vousden^[10] 最先把 Nb_2O_5 在 NaOH 溶液中

收稿日期: 2006-03-10, 收到修改稿日期: 2006-06-22

基金项目: 国家自然科学基金 (50572113); 上海市科学技术委员会重点基金 (05JC14079)

作者简介: 王 英 (1976-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 李永祥, 教授. E-mail: yxli@mail.sic.ac.cn

煮沸 20min 合成 NaNbO_3 . Kinomura 等人^[11]以 $\text{Na}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 为原料, NaOH 作矿化剂, 用水热法制备了 NaNbO_3 . Santos 等人^[12]用 Nb_2O_5 和不同浓度的 NaOH 溶液, 在 200°C 合成了单相正交晶系的 NaNbO_3 粉体, 报道了不同反应时间与不同 NaOH 和 Nb_2O_5 摩尔比对产物的影响. 在上述的研究中, 关于水热合成 NaNbO_3 粉体的制备工艺对颗粒大小与形貌控制的研究没有涉及, 为了满足高性能碱金属铌酸盐无铅压电陶瓷的研究, 以及尝试制备各向异性颗粒粉体以做为晶粒定向工艺的模板, 本工作将以 Nb_2O_5 和 NaOH 为原料, 引入 KOH 矿化剂, 在 200°C 下水热合成具有正交晶系结构的 NaNbO_3 陶瓷粉体, 讨论 KOH 、表面活性剂及反应时间等工艺条件对合成产物形貌尺寸和晶体结构的影响.

2 实验过程

采用 Nb_2O_5 (纯度为 99.5%) 和 NaOH (分析纯) 为原料, KOH (分析纯) 为矿化剂, 以去离子水为反应溶剂. 将浓度为 0.25mol/L 的 KOH 和 0.75mol/L 的 NaOH 混合溶液搅拌均匀 (或直接是 2.5mol/L 的 NaOH 溶液), 和 0.01mol 的 Nb_2O_5 一起加入有聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 釜的容量是 100mL , 溶液填充度为 80%. 然后, 添加不同种类的表面活性剂: (1) 聚乙烯醇 (PVA); (2) 聚乙二醇 (PEG); (3) 十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB). 三者均为分析纯. 水热合成温度为 200°C , 反应时间为 6~12h. 反应完毕后, 自然冷却沉淀取出进行超声清洗、过滤、洗涤, 每种样品用去离子水洗涤 3 次, 再用无水乙醇洗涤 1 次. 最后, 所得粉体在 80°C 烘干. 样品反应条件详见表 1.

采用 Rigaku D/MAX 2200 X 射线衍射仪 (XRD) 和 NEXUS 红外光谱仪 (FTIR) 对粉体进行物相和结构分析, 采用 JSM-6700F 扫描电镜 (FESEM) 和 JEM-2100F 场发射透射电镜 (TEM) 观察了粉体的结晶形貌及粒径, 用 EPMA-8705QH₂ 电子探针 (EPMA) 测试产物的主要化学组成.

3 结果和讨论

3.1 表面活性剂对晶化过程和产物形貌的影响

表面活性剂可降低体系界面能, 在颗粒上的吸附可增加颗粒表面电势, 提高颗粒间的静电排斥作用, 有利于体系的稳定^[13]. 刘茜等^[14]采用表面活性剂 PEG 处理 SiC 超细颗粒, PEG 分子链吸附在 SiC 颗粒表面起空间位阻屏障作用, 防止固体 SiC 颗粒再度团聚, 有益于改善 SiC 颗粒的分散性. 为得到晶粒均匀、结晶良好的 NaNbO_3 粉体, 我们在反应溶液中加入一定量的不同的表面活性剂: PVA、PEG 和 CTAB, 研究其对产物结晶性能的影响.

图 1 所示是试样 1~4 号的 XRD 图谱, 在相同的反应原料 (0.01mol Nb_2O_5 与 0.25mol/L KOH 和 0.75mol/L NaOH 溶液)、反应温度 (200°C) 和反应时间 (12h) 的条件下, 不加表面活性剂和加入活性剂所得产物的 XRD 图谱不同. 从图 1 中的内嵌图可以看出, 样品 2~4 号的谱峰位置相似, 但比起没有添加任何添加剂的样品 1 号都稍往左移. 样品 1 号的 XRD 谱对应的 PDF 卡片为 JCPDS 730803, 晶胞参数: $a=5.506\text{\AA}$, $b=5.566\text{\AA}$, $c=15.52\text{\AA}$; 分别加入 0.5wt% 的 PVA、PEG、CTAB 后, 发现样品 2~4 号的 XRD 谱与 JCPDS 820606 相符, 相应的晶胞参数改变为: $a=5.569\text{\AA}$, $b=7.79\text{\AA}$, $c=5.518\text{\AA}$. 这两种

表 1 水热法制备 NaNbO_3 粉体的反应条件

Table 1 Hydrothermal synthesis of NaNbO_3 powder under different reaction conditions

Sample No.	$\text{KOH}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NaOH}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{mol}$	Reaction temperature/ $^\circ\text{C}$	Reaction time/h	Additives
1	0.25	0.75	0.01	200	12	/
2	0.25	0.75	0.01	200	12	PVA, 0.5wt%
3	0.25	0.75	0.01	200	12	PEG, 0.5wt%
4	0.25	0.75	0.01	200	12	CTAB, 0.5wt%
5	/	2.5	0.01	200	12	PEG, 0.5wt%, stirred
6	0.25	0.75	0.01	200	12	PEG, 0.5wt%, stirred
7	0.25	0.75	0.01	200	6	CTAB, 0.2wt%

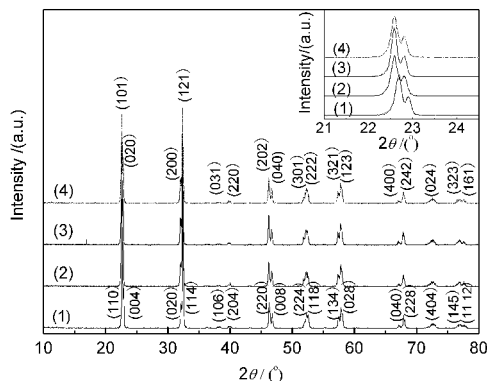


图 1 0.01mol Nb_2O_5 与 0.25mol/L KOH 和 0.75mol/L NaOH 溶液在 200°C 下水热反应 12h 后所得产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of powders obtained from hydrothermal synthesis at 200°C for 12h in 0.25mol/L KOH, 0.75mol/L NaOH and 0.01mol Nb_2O_5 solution

(1) Without organic additive; (2) 0.5wt% PVA; (3) 0.5wt% PEG; (4) 0.5wt% CTAB

NaNbO_3 的结构都属于正交晶系. 可见表面活性剂对 NaNbO_3 粉体的结晶过程和结构产生了一定影响.

由图 2 的 SEM 照片可观察到, 添加 3 种不同

表面活性剂后与不加任何添加剂所得样品的形貌不同. 它们都具有长方体状外形, 晶粒呈阶梯状生长. 其中 1 号样品晶粒有沿 c 轴方向生长的趋势, 长度最大在 $10\mu\text{m}$ 左右; 2 号样品晶粒形态一致性差, 大小不一; 3 号样品晶粒形态特征与 1 号相似, 但长度只有 $3\sim 4\mu\text{m}$; 4 号样品晶粒形貌与 2 号类似, 团聚程度降低.

PVA 和 PEG 都是亲水性非离子表面活性剂, 具有长链结构, 当溶于水后亲水基朝外亲油基朝内的小分子定向排列组成的一个反常胶束. 这些表面活性剂分子覆盖包裹着胶粒, 产生空间位阻效应, 使合成的粉体均匀分散^[15,16]. CTAB 则为阳离子表面活性剂, 在水溶液中可形成 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ 结构. 这些有机基团在粉体颗粒表面的吸附作用减慢了反应的速度, 阻碍了晶粒的快速生长, 因而加入表面活性剂后颗粒的尺寸相对变小了. 我们认为 2 号样品中个别的大晶粒是由于反应釜中局部溶液的浓度或温度过高造成的. 4 号样品的晶粒相对发育不够完善, 晶粒尺寸较小, 是因为反应时间的缩短 (6h).

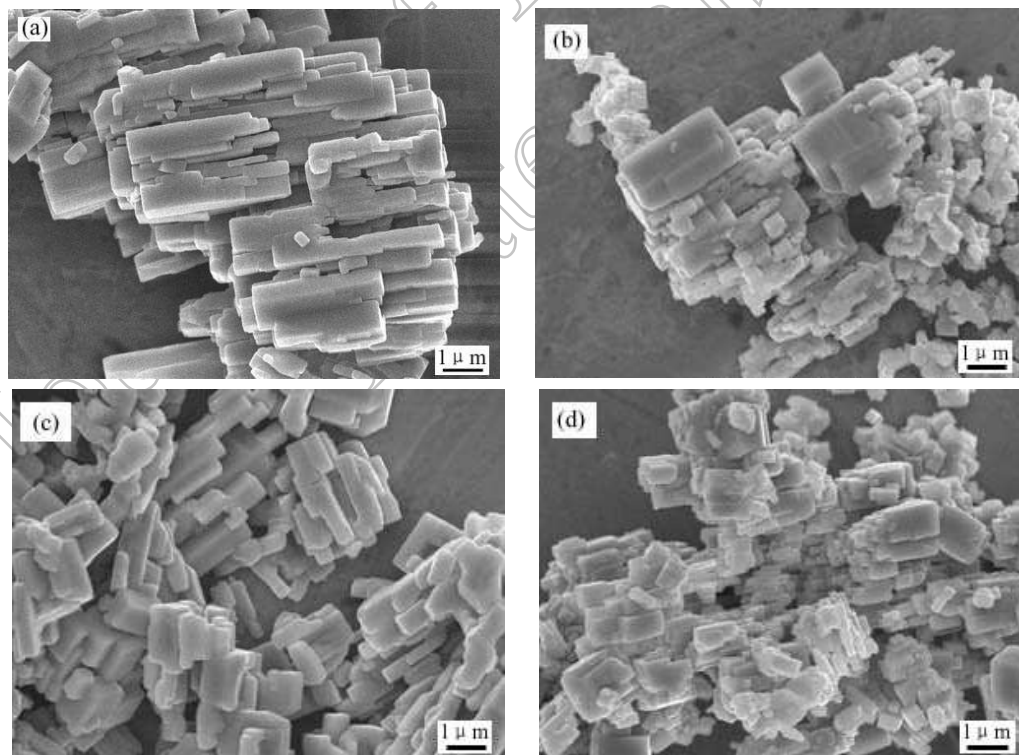


图 2 0.01mol Nb_2O_5 与 0.25mol/L KOH 和 0.75mol/L NaOH 溶液在 200°C 下水热反应 12h 后所得产物的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of powders obtained from hydrothermal synthesis at 200°C for 12h in 0.25mol/L KOH, 0.75mol/L NaOH and 0.01mol Nb_2O_5 solution

(a) Without organic additive (Sample 1); (b) 0.5wt% PVA (Sample 2); (c) 0.5wt% PEG (Sample 3); (d) 0.5wt% CTAB (Sample 4)

可见, 反应溶液中添加 PVA、PEG 和 CTAB 这三种表面活性剂对 NaNbO_3 的晶化过程及晶体形貌产生了一定的影响, 这些中长链结构添加剂的加入反而抑制了 NaNbO_3 晶粒在 c 轴方向的生长 ($c=15.52\text{\AA}\rightarrow c=5.518\text{\AA}$), 因而晶胞结构发生变化, 这和 XRD 的结果是一致的.

图 3 是 1~4 号样品的 FTIR 红外光谱图. 在波数 3450cm^{-1} 左右的吸收带是 OH^- 和 H_2O 的伸展振动峰, 1635cm^{-1} 对应的是 H_2O 分子的弯曲振动峰, 可能是制样压片时的吸附微量水造成的.

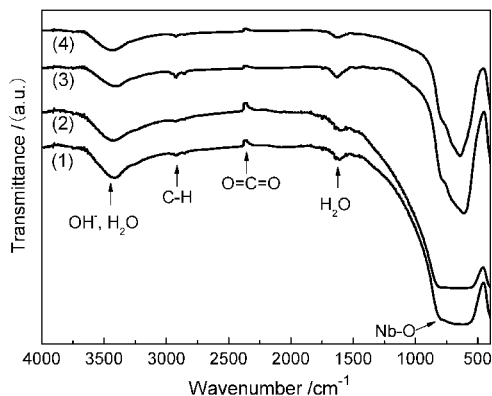


图 3 0.01mol Nb_2O_5 与 0.25mol/L KOH 和 0.75mol/L NaOH 溶液在 200°C 水热反应 12h 后所得产物的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR spectra of powders obtained from hydrothermal synthesis at 200°C for 12h in 0.25mol/L KOH, 0.75mol/L NaOH and 0.01mol Nb_2O_5 solution

(1) Without organic additives; (2) 0.5wt% PVA; (3) 0.5wt% PEG; (4) 0.5wt% CTAB

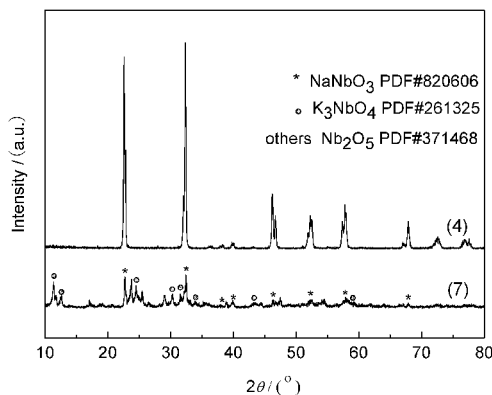


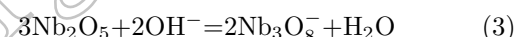
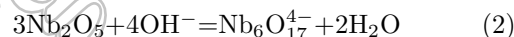
图 4 0.01mol Nb_2O_5 与 0.25mol/L KOH 和 0.75mol/L NaOH 溶液添加 CTAB 在 200°C 下水热反应不同时间后所得产物的 XRD 图. 样品 (4) 反应 12h, 样品 (7) 反应 6h

Fig. 4 XRD patterns of powers obtained from hydrothermal synthesis at 200°C in 0.25mol/L KOH, 0.75mol/L NaOH and 0.01mol Nb_2O_5 solution with CTAB for sample (4) 12h, sample (7) 6h

2930cm^{-1} 左右是 C-H 振动峰, 可能是压片用的 KBr 晶体中含的杂质引起的. 2350cm^{-1} 是 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 反对称伸缩振动峰, 是样品吸附了空气中的 CO_2 的缘故. $520\sim 840\text{cm}^{-1}$ 处的宽吸收带是 Nb-O 键构成的 NbO_6 八面体的特征耦合吸收带. 这些红外光谱中出现的吸收带的位置基本一致, 说明产物的组分相同. 加入表面活性剂使产物 NaNbO_3 的晶胞结构发生些微变化.

3.2 反应时间对晶相的影响

图 4 是 7 号和 4 号样品的 XRD 图. 前者比后者的反应时间减少 6h, XRD 谱图变化较大. 对照 PDF 卡片, 4 号是正交晶系的 NaNbO_3 (JCPDS 820606), 7 号是 NaNbO_3 和 K_3NbO_4 , 以及未充分反应的部分 Nb_2O_5 原料. 水热合成过程中, Nb_2O_5 与 OH^- 主要有以下几种反应过程^[17]:



可见, 如果温度和时间一定, Nb_2O_5 和 OH^- 的摩尔比是反应中的关键因素. 本实验中在温度为 200°C 反应时间为 12h 的条件下, 产物全部是单相的 NaNbO_3 晶体. 除 5 号样品外, 这些样品的原料中 Nb_2O_5 和 OH^- 的摩尔比都是 1:8 (5 号样品的摩尔比是 1:10), 因而高浓度的碱溶液中, Nb_2O_5 与 OH^- 反应易按式 (1) 进行, 形成 NbO_3^- . 7 号样品的反应时间较短, 产物中出现的杂质相 K_3NbO_4 晶体, 是由于下面的反应造成的: $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 6\text{OH}^- = 2\text{NbO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$. 我们认为, KOH 在反应中不仅仅起到矿化剂的作用, 它与少量的 Nb_2O_5 也有反应. K_3NbO_4 是由于反应时间短, 反应不够完全而生成的中间过渡产物, 随着反应时间的延长, NbO_4^{3-} 将继续与溶液中的 OH^- 反应生成 $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, 它与溶液中的 K^+ 或 Na^+ 易生成可溶解于水的六铌酸盐^[18], 因而反应 12h 后所得粉体中不再含有 K. 因此, 要使产物是单相的 NaNbO_3 晶体, 反应时间必须足够长.

因 7 号样品含有多相, 我们对它做了 EPMA 成分分析测试. 图 5(a) 是 7 号样品的 SEM 图, 从中可以看到, 样品中存在纤维状和长方体两种形貌. 图 5(b) 的 EPMA 图谱分析表明, 样品中除 Nb、Na 和 O 元素外, 还含有极少量的 K. 参照图 4 的 XRD 分析和图 2 的 SEM 分析, 图 5(a) 照片里的长方体状颗粒是 NaNbO_3 , 纤维状颗粒是未反应的原料 Nb_2O_5 , 因 K 含量少, 仅从照片中无法判断哪个是 K_3NbO_4 晶体的颗粒.

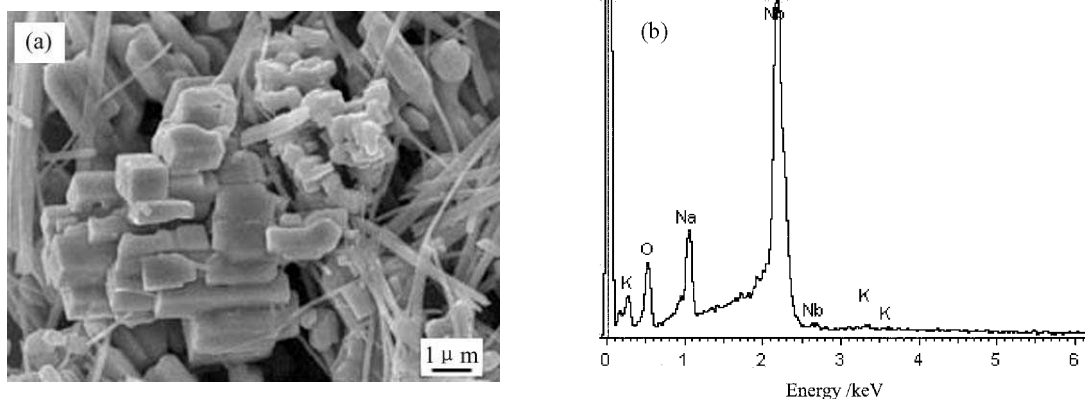


图 5 0.01mol Nb₂O₅ 与 0.25mol/L KOH 和 0.75mol/L NaOH 溶液添加 CTAB 在 200°C 下水热反应 6h 后所得产物的 (a)SEM 照片和 (b)EPMA 图谱

Fig. 5 (a) SEM photograph, and (b) EPMA spectrum of powders obtained from hydrothermal synthesis at 200°C in 0.25mol/L KOH, 0.75mol/L NaOH and 0.01mol Nb₂O₅ solution with CTAB for 6h

另外, 实验还研究了加入 KOH 以及搅拌过程对结晶过程的影响. 如图 6 所示为 XRD 衍射图谱,

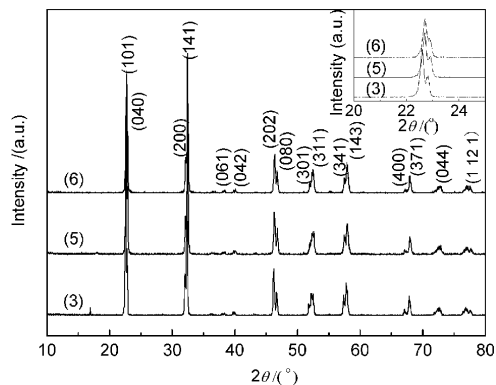


图 6 0.01mol Nb₂O₅ 与 NaOH 溶液添加 0.5wt% PEG 在 200°C 下水热反应 12h 后所得产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of products obtained from hydrothermal synthesis at 200°C for 12h in 0.01mol Nb₂O₅ and NaOH solution with 0.5wt% PEG under different conditions

(3) Adding KOH, unstirred; (5) Without KOH, stirred; (6) Adding KOH, stirred

其中 3 号样品在水热反应过程中没有进行搅拌, 5 号和 6 号样品在合成过程中有搅拌. 从图 6 中的内嵌图中可以看出, 5 号和 6 号样品的衍射峰同时向右移动, 说明搅拌对晶化过程有一定的影响. KOH 溶液在此条件下作为矿化剂, 提供 OH⁻ 调节溶液的酸碱度, 对产物 NaNbO₅ 的结构影响不大.

3.3 NaNbO₃ 晶体中的超结构

图 7、8 分别是 2 号样品和 3 号样品的 TEM 照片及电子衍射图. 发现在合成的 NaNbO₃ 晶体中存在超结构. 图中可以明显看到有 2 倍于正常结构 d 值的衍射斑点. 由于是单个晶粒的衍射图, 这种结构不可能两个晶粒相互重叠时产生的相位衬度. 根据制备的 NaNbO₃ 晶体是属于正交晶系钙钛矿结构, 标定衍射图图 7 中主要斑点, 根据公式 $L\lambda = Rd$ 计算得到 $R1$ 、 $R2$ 和 $R3$ 对应的 d 值 $d1$ 、 $d2$ 和 $d3$ 分别是 4.08、3.92、2.83Å. 对照 XRD 分析中的 PDF 卡片 (误差在 0.2Å 左右), 2 号样品的晶面属于 [121] 晶带, 其中 (1 $\bar{1}$ 1) 晶面平行于长方形

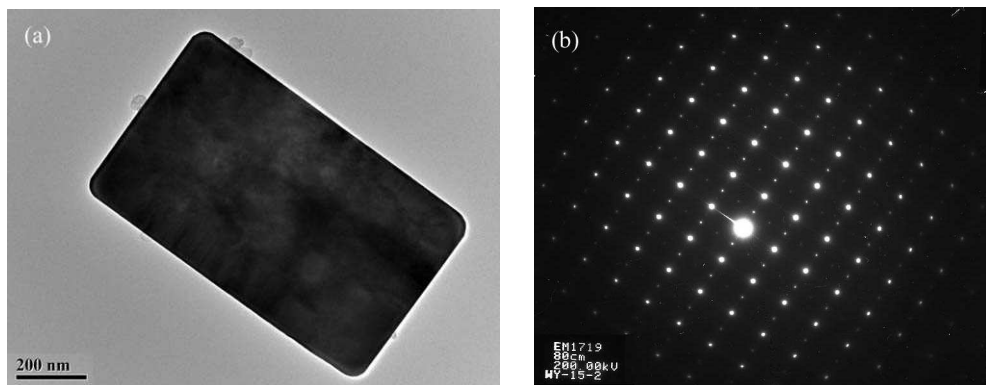


图 7 2 号样品 NaNbO₃ 的 TEM 照片 (a) 及电子衍射图 (b)

Fig. 7 TEM photograph (a) and the electric diffraction pattern (b) of NaNbO₃ sample No.2

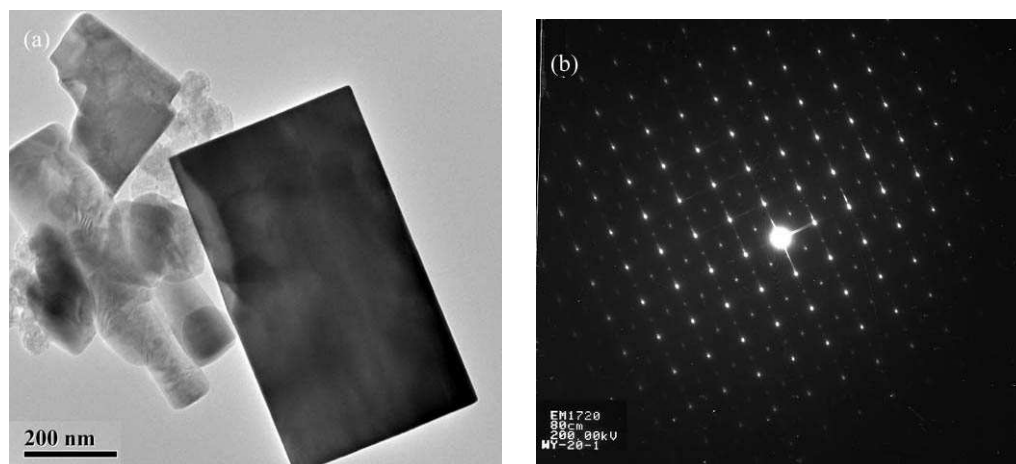


图 8 3号样品 NaNbO_3 的 TEM 照片 (a) 及电子衍射图 (b)

Fig. 8 TEM photograph (a) and the electric diffraction pattern (b) of NaNbO_3 sample No.3

晶面的宽度方向 (R_2 方向), 而 $(10\bar{1})$ 晶面是平行于长方形晶面的长度方向 (R_1 方向); 同样的方法标定衍射图 8, 得到 R_1 , R_2 和 R_3 对应的 d 值 d_1 、 d_2 和 d_3 分别是 3.50、4.53、3.18Å. 对照 XRD 分析中的 PDF 卡片, 3 号样品的晶面属于 $[112]$ 晶带, 其中 $(11\bar{1})$ 晶面平行于长方形晶面的宽度方向 (R_1 方向), 而 $(\bar{1}10)$ 晶面是平行于长方形晶面的长度方向 (R_2 方向). 测量过程中的误差主要由手动测量引起的, 像机常数 ($L\lambda$) 也存在一定的误差. 这种超结构形成的原因及机理有待进一步研究.

4 结论

以 Nb_2O_5 和 NaOH 为原料, KOH 为矿化剂, 在 200°C , 浓度为 1mol/L 和 2.5mol/L 的碱性溶液中用水热法成功制备了具有正交晶系结构的 NaNbO_3 陶瓷粉体. 当反应温度一定, Nb_2O_5 和 OH^- 的摩尔比一定时, 高浓度的碱溶液和足够长的反应时间是生成单相 NaNbO_3 晶体的重要影响因素. 相同条件下, 添加不同表面活性剂 (PVA, PEG, CTAB) 和在反应过程中搅拌对 NaNbO_3 粉体的结晶性有一定的影响. 添加剂的加入抑制了 NaNbO_3 晶粒在 c 轴方向的生长, 尺寸变小, 晶胞参数发生变化, 但仍属于正交晶系. 其中 KOH 溶液的加入只起矿化助剂的作用, 对 NaNbO_3 结构和形貌影响不大. 研究发现, 在上述水热条件下, 合成的 NaNbO_3 晶粒中存在超结构现象.

参考文献

- [1] Lanfredi S, Dessemond L, Rodrigues A C M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**: 983–990.
- [2] Nitta T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, **51** (11): 626–629.
- [3] Zeyfang R R, Henson R M, Maier W J. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48** (7): 3014–3017.
- [4] Rimani R E, Suchanek W L, Lencka M M. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2002, **27** (6): 15–36.
- [5] Wang C L, Zhang P L, Zhong W L, et al. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69** (4): 2522–2524.
- [6] Goh G K L, Levi C G, Choi J H, et al. *J. Crystal Growth*, 2006, **286**: 457–464.
- [7] 古映莹, 戴恩斌, 黄可龙 (GU Ying-Ying, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (4): 665–668.
- [8] 李文军, 施尔畏, 王步国, 等 (LI Wen-Jun, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (1): 27–32.
- [9] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等 (Shi Er-Wei, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (2): 193–206.
- [10] Vousden P. *Acta Crystallogr.*, 1951, **4**: 373–376.
- [11] Kinomura N, Kumata N, Muto F. *Mat. Res. Bull.*, 1984, **19**: 299–304.
- [12] Santos I C M S, Loureiro L, Silva M F P, et al. *Polyhedron*, 2002, **21**: 2009–2015.
- [13] 刘宜勇, 苏文强, 钱端芬, 等. 陶瓷工程, 1999, **33** (1): 52–56.
- [14] 刘茜, 高濂, 严东生 (LIU Qian, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (2): 281–285.
- [15] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [16] 应皆荣, 万春荣, 姜长印, 等. 功能材料, 2001, **32** (2): 118–120.
- [17] Liu J F, Li X L, Li Y D. *J. Crystal Growth*, 2003, **247**: 419–424.
- [18] Goh G K L, Lange F F, Haile S M, et al. *J. Mater. Res.*, 2003, **18** (2): 338–345.