

文章编号 :1000- 2278(2010)03- 0363- 05

低温合成 NaTaO_3 纳米微粒

宫 红 卞玉波 姜 恒

(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院 抚顺 113001)

摘 要

以草酸钠和氢氧化钽为原料,少量水为溶剂,在红外灯下充分研磨烘干后得到前驱体。利用热重分析(TG)技术对前驱体进行分析。将制备的前驱体分别在 500 ℃、600 ℃、700 ℃、800 ℃下焙烧 3 h,得到的产物均为单相的 NaTaO_3 粉体。通过 X- 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)及 FTIR 对产物进行表征。在 500 ℃焙烧下得到的 NaTaO_3 粉体, XRD 分析计算其晶粒直径为 43 nm,通过扫描电镜(SEM)证实其颗粒小于 100 nm。在 FT- IR 谱图中 615cm^{-1} 处存在 Ta- O 键的特征吸收峰,经紫外- 可见漫反射光谱(UV- Vis)表征、计算得出 NaTaO_3 粉体的能隙为 3.96 eV。

关键字 钽酸钠粉体,氢氧化钽,草酸钠,前驱体

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 前 言

近年来,具有钙钛矿型结构的过渡金属氧化物,由于它们具有特殊的性质和潜在的应用引起广泛的关注。钽酸钠是一种重要的无铅钙钛矿型铁电材料,属于 ABO_3 型钙钛矿结构,Ta 的 d 电子和 O 的 p 电子存在明显的轨道杂化,Ta 和 O 之间为共价相互作用,Na 和 TaO_3 之间为离子相互作用^[1]。钽酸钠的电子结构和化学键合特征与钽酸钾非常类似,具有极好的光电、光折射性能。作为一种重要的纳米电瓷材料,研究发现它在光波导、调节器和表面声波装置中都有广泛的应用^[2]。近年来无铅化成为陶瓷材料研究的热点之一,钽酸盐陶瓷又是无铅化陶瓷研究的重点之一。研究还发现钽酸钠在紫外光照射条件下是一种高活性的催化剂,是已知钽酸盐中活性最强的^[3]。具有钙钛矿型结构的钽酸钠的合成是目前研究的热点。合成钽酸钠的传统方法主要有固态反应法或高温络合物聚合法^[4]和湿化学法。固态反应法需要在高温下长时间进行,在高温下很难控制结晶态和粒子大小,组分不

均一,颗粒粗糙。湿化学法由于其反应温度相对较低,且合成的粉体组成均匀、纯度高,而受到广泛应用。湿化学法包括:溶胶-凝胶燃烧法^[5]、共沉淀法^[2]、水热法^[7]、碱金属盐合成法^[6]、喷雾高温裂解^[8]等。溶胶凝胶燃烧法以钽的醇盐或氯化物作钽源,与强碱反应,使用非常不稳定的金属有机化合物醇盐,原料价格昂贵,对水敏感,反应条件难以维持,使用氯化物虽然价格低些,但少量残留氯将使产物的光电性能降低。共沉淀法需要对产物进行煅烧,造成表面损失。

水热法也用强碱,存在腐蚀设备的问题,而且反应时间也较长。碱金属盐合成法也存在少量残留氯使产物的光电性能降低的弊端。喷雾高温裂解需要在较高温度下进行,实验操作麻烦。上述合成 NaTaO_3 的方法都存在一定的不足,所以钽酸钠的合成方法需要更进一步的改进。本文以在空气中稳定的廉价的氢氧化钽、草酸钠为原料,在水作为溶剂的条件下合成 NaTaO_3 ,具有如下优点:(1)不需要复杂的反应试剂和特殊的反应条件;(2)所需温度较低;(3)可以达到均匀混合并可以相对准确控制化学计量。

2 实 验

收稿日期 2010- 04- 21

基金项目 国家自然科学基金资助项目(编号 20976077)

通讯联系人:宫 红 E-mail:gongh68@gmail.com

2.1 试剂与仪器

草酸钠(自制), 氢氧化钽(九江市金鑫有色金属有限公司, 纯度 99.99%, Ta_2O_5 含量 76.1%), 五氧化二钽(Ta_2O_5 , 氢氧化钽于 800°C 焙烧 6 h 得到)。

采用上海路达实验仪器有限公司 4-10 型马弗炉进行焙烧(升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升温至指定温度后, 恒温 3 h)。采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片法)进行红外分析。美国 Perkin-Elmer 公司的 Pyris1 TGA 型热重分析仪(空气气氛, 流量 $20\text{ mL}/\text{min}$, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 从 30°C 升温至 800°C)进行 TG 分析。采用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(铜靶 $\theta-2\theta$ 连续扫描方式, 步长 0.02° , 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$)进行结构分析。采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-7500F 型扫描电子显微镜(工作电压 5 kV, 工作距离 3~7 mm, 分辨率 1 nm, 真空度 10^{-8} Pa)观察粉体的微观结构。采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Lamda 900 紫外-可见-近红外分光光度计(BaSO_4 标准作参比, 扫描范围 200~800 nm)进行紫外分析。

2.2 钽酸钠的制备

2.2.1 前驱体的合成

以草酸钠和氢氧化钽为钠源和钽源, 按化学计量比($n_{\text{Na}}:n_{\text{Ta}}=1:1$)准确称取一定量草酸钠和氢氧化钽, 加入到玛瑙研钵中充分研磨, 少量多次加适量蒸馏水将混合物粉末调成糊状, 以达到充分混合, 在红外灯下研磨 1~2 h 后蒸发水份得到分散均匀的粉末(前驱体)。以 Ta_2O_5 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为原料进行对比实验, 实验流程同上。

2.2.2 钽酸钠的合成

将前驱体置于马弗炉中, 以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率分别升温至 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C , 在各温度下焙烧 3 h, 得到相应的最终产物。

3 结果与讨论

图 1、图 2 分别为原料、前驱体的 TG 曲线和前驱体的 TG-DTG 曲线。从图 1 中可知: 草酸钠从 460°C 开始失重, 到 780°C 失重结束, 失重率 21.63%, 草酸钠分解生成碳酸钠, 理论失重 20.89%, 表明自制的草酸钠纯度较高。 $\text{Ta}(\text{OH})_x$ 自加热开始失重, 600°C 后失重完全, 失重 17.13%, 生成 Ta_2O_5 。

图 2 中可以看出: 前驱体在 30~ 800°C 有三段失重, 第一段 30~ 400°C 失重率 26.31%, $400\sim600^\circ\text{C}$ 失重率 6.78%, $600\sim800^\circ\text{C}$ 微小失重 1.97%。前驱体的失重曲线与原料 $\text{Ta}(\text{OH})_x$ 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 TG 曲线完全不同, 可见通过加水混合研磨原料, 并不断加热后可能使得两者发生了化学反应, 生成了新的物质 NaTaO_3 。

图 3 是在不同焙烧温度 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C 焙烧后钽酸钠晶体的 XRD 图。在 500°C 时所得到的衍射峰位置与他们所对应的晶面数与 NaTaO_3 的标准 JCPDs(73-878)卡峰位完全一致。标准晶胞参数为 $a=5.52130$, $b=7.79520$, $c=5.48420$ 。实测晶胞参数为 $a=5.51912$, $b=7.79471$, $c=5.48443$, 说明在 500°C 时能得到单一相的钽酸钠晶体, 但该温度下钽酸钠结晶度不高。当焙烧温度达到 700°C 时, 得到的单一的 NaTaO_3 晶相, 其 XRD 衍射峰强而尖锐, 可见该温度

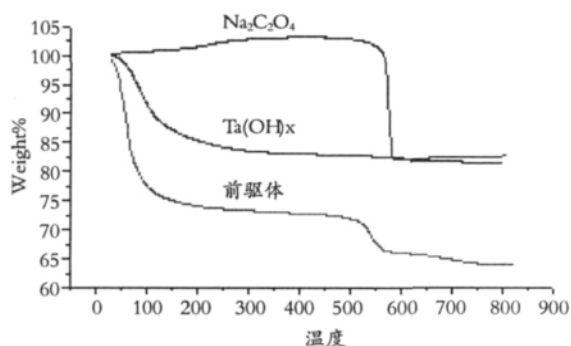


Fig.1 TG curves of materials and precursor

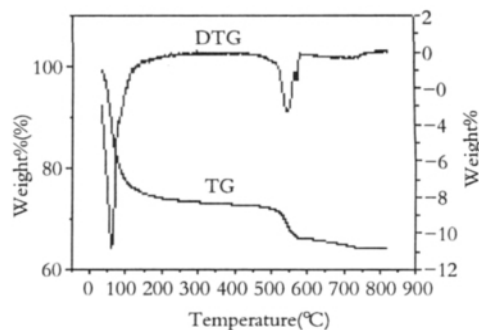


Fig.2 TG-DTG curves of precursor

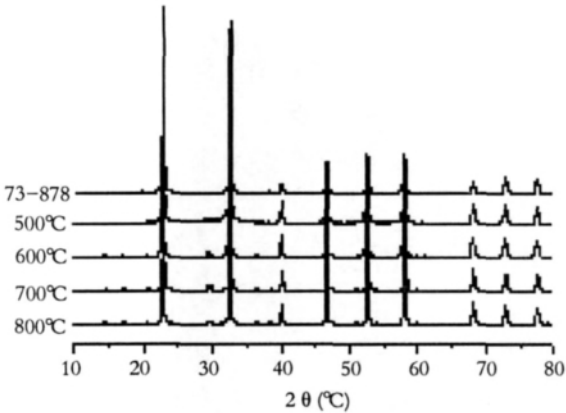


图 3 不同焙烧温度 NaTaO₃ 晶体 XRD 曲线
Fig.3 XRD curves of NaTaO₃ calcinated at different temperature

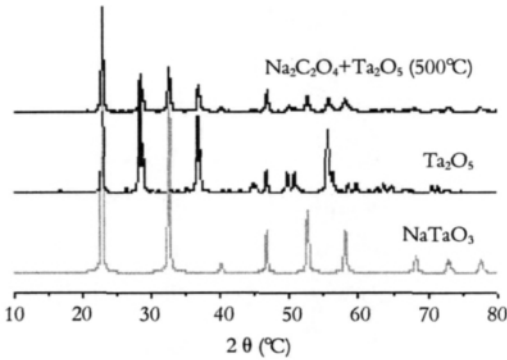


图 4 Ta₂O₅ 与 Na₂C₂O₄500℃焙烧 XRD 对比
Fig.4 XRD comparison between Ta₂O₅ and Na₂C₂O₄ calcined at 500℃

表 1 NaTaO₃ 晶体的 XRD 检索结果
Tab.1 XRD results of NaTaO₃ crystal

焙烧温度	产物	JCPDS 号	粒径(nm)	晶胞参数 /Å (+/- 0.002Å)	相对结晶度(%)
500℃	NaTaO ₃	73- 878	43	a=5.51912	75
				b=7.79471	
				c=5.48443	
600℃	NaTaO ₃	73- 878	42	a=5.51461	77
				b=7.78684	
				c=5.49742	
700℃	NaTaO ₃	72- 1191	44	a=5.48917	100
				b=7.77081	
				c=5.19938	
800℃	NaTaO ₃	73- 878	54	a=5.50747	79
				b=5.14998	
				c=5.49972	

下得到的钽酸钠晶体结晶度和纯度均较高。通过 XRD 对产物的分析，进一步证明了对前驱体 TG 分析的结果，将前驱体在 500℃焙烧后可以得到 NaTaO₃ 晶体。前驱体经过 700℃焙烧后反应完全，制得纯度较高的 NaTaO₃ 晶体。在不同焙烧温度下得到的 NaTaO₃ 晶体进行 XRD 检索，利用 Jade 5.0 软件对产物的 XRD 测定结果进行分析，得出 NaTaO₃ 的晶型为六边形。根据 Scherrer 公式计算出不同焙烧产物的粒径，NaTaO₃ 晶体的粒径随焙烧温度的升高而呈增大趋势，结果见表 1。另由表 1 可知，NaTaO₃ 在

700℃时的相对结晶度最高。
由图 4 看到 Ta₂O₅ 与 Na₂C₂O₄ 经 500℃焙烧后产物中含有较多的 Ta₂O₅ 相，说明以 Ta₂O₅ 为钽源，500℃焙烧不能得到单一相 NaTaO₃。原因可能是 Ta₂O₅ 的活性低，需要适量的氢氧化物诱导^[9]。
图 5 分别为 500℃、800℃焙烧制得的 NaTaO₃ 放大 3 万倍后的扫描电镜(SEM)图。从 NaTaO₃ 的 SEM 图可以观察到，NaTaO₃ 的形状呈不规则球形。500℃焙烧合成的 NaTaO₃ 颗粒粒径小于 100nm，但是有一定的聚集。800℃焙烧合成的 NaTaO₃ 颗粒粒径大于

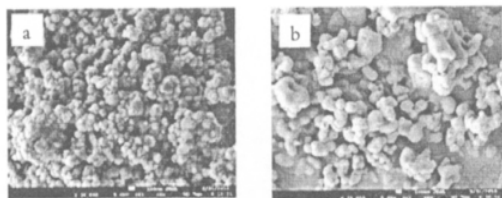


图 5 前驱体在 500℃ 和 800℃ 灼烧制得的 NaTaO₃ 的 SEM 图

Fig.5 SEM images of NaTaO₃ obtained by calcining the precursor at 500℃ and 800℃
(a) 500℃; (b) 800℃

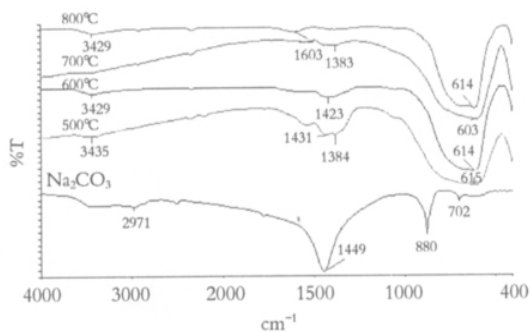


图 6 不同焙烧温度产物与 Na₂CO₃ FT-IR 曲线

Fig.6 FT-IR curves of the products calcined at different temperatures and Na₂CO₃

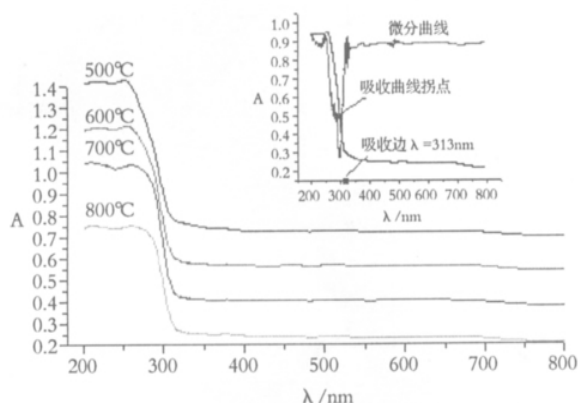


图 7 不同温度焙烧产物的紫外谱图及紫外吸收边确定

Fig.7 UV spectra and UV absorption edges of products calcined at different temperatures

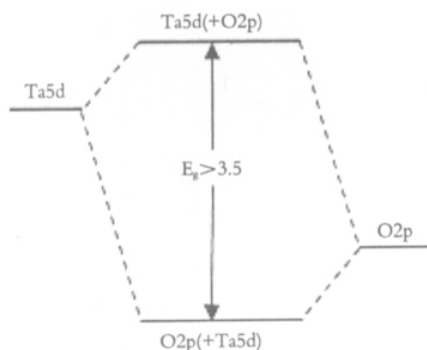


图 8 NaTaO₃ 能隙图

Fig.8 Energy gap diagram of NaTaO₃

100 nm。这一结果同 XRD 分析中的计算结果有一定的差距，这是因为 Scherrer 公式有其一定的适用范围，当晶体的粒径大于 100 nm 时，Scherrer 公式计算结果误差较大。另 SEM 测定的颗粒直径要大于 XRD 计算的晶粒直径。另由图 5 可知，NaTaO₃ 晶体的颗粒随着焙烧温度的升高而增大，这一趋势与 XRD 检索计算结果相一致。

图 6 为前驱体分别在 500℃、600℃、700℃ 和 800℃ 下焙烧后得到的 NaTaO₃ 粉末的红外光谱图。由焙烧后产物的红外谱图中可以看出，不同焙烧温度的产物在 615 cm⁻¹、614 cm⁻¹、603 cm⁻¹、614 cm⁻¹ 处出现一个强的吸收峰，该峰为 Ta-O 键构成的 TaO₆ 氧八面体的特征吸收带^[10]。图 4 中 Na₂CO₃ 在 1449 cm⁻¹ 出现了 CO 伸缩振动峰。500℃ 灼烧后在 1431 cm⁻¹、1384 cm⁻¹ 的 CO 吸收峰强度要弱得多，说明 Na₂CO₃

的含量大大减少，大部分 Na₂CO₃ 参加了反应。600℃ 的 1423 cm⁻¹、700℃ 的 1383 cm⁻¹ 峰强度进一步减弱，800℃ 不存在 CO 伸缩振动峰，说明在 500℃、600℃、700℃ 的灼烧产物中有残余的 NaCO₃，在 800℃ 的时候，NaCO₃ 已全部反应生成 NaTaO₃。

图 7 为 500℃、600℃、700℃ 和 800℃ 下焙烧 3 h 后的 NaTaO₃ 晶体的紫外光谱图。如图所示，产物在波长为 200 nm~400 nm 左右的紫外区有吸收峰，对吸收曲线做微分曲线，得到的吸收曲线的拐点，做该点的吸收曲线的切线，前线与 X 轴的交点即为吸收曲线的吸收边波长，以此计算出 500℃、600℃、700℃ 和 800℃ 下 NaTaO₃ 的吸收边波长 λ_g 分别为 313nm、314 nm、315nm 和 317 nm。根据公式 E_g(eV) = 1240 / λ_g (nm)，计算出 NaTaO₃ 的能隙分别为 3.96 eV、3.95 eV、3.94 eV 和 3.91 eV。该能隙是由 O

原子的 2p 轨道吸收能量,向 Ta 原子的 5d 轨道跃迁产生的^[13],见图 8。

4 结 论

利用氢氧化钽与草酸钠反应可以在较低温度(500℃)较短时间内(3h)制成单一相的 NaTaO₃ 微粒,产物的晶胞参数为 $a=5.51912$ $b=7.79471$ $c=5.48443$,晶粒大小 43 nm,能隙为 3.96 eV。

参 考 文 献

- 1 崔春玲,王渊旭.NaTaO₃ 电子结构的第一性原理研究.山东师范大学学报(自然科学版),2003,18(1): 43~45
- 2 Samuel A, Gaikwad A B and Ravi V. A coprecipitation technique to prepare NaNbO₃ and NaTaO₃. Bulletin of Material Science, 2006, 29(2): 123~125
- 3 Yi X and Li J. Synthesis and optical property of NaTaO₃ nanofibers prepared by electrospinning. Journal of Sol- Gel Science and Technology, 2010, 53: 480~484
- 4 Kato H, Asakura K and Kudo A. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum- doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125: 3082~3089
- 5 Aguas M D, Parkin L P. Combined combustion sol- gel synthesis of LiNbO₃, LiTaO₃, NaNbO₃ and NaTaO₃. Journals of Material Science Letters, 2001, 20: 57~58
- 6 Nelson J A and Wagner M J. Synthesis of sodium tantalate nanorods by alkalide reduction. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125: 332~333
- 7 Liu J W, Chen G and Zhang H L. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO₃ and ANbO₃. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 2269~2272
- 8 Kang H W, Kim E J and Park S B. Preparation of NaTaO₃ by spray pyrolysis and evaluation of apparent photocatalytic activity for hydrogen production from water. International Journal of Photoenergy, 2008, doi: 10.1155/2008/519643
- 9 涂娜,江向平,陈超.水热合成 NaNbO₃ 粉体的研究.陶瓷学报, 2009,30(4): 1~4
- 10 Li A D, Kong J Z, Zhai H F, et al. Synthesis, characterization, and applications of water- soluble tantalum carboxylate precursors via a flux method. The American Ceramic Society, 2009, 92 (9): 1959~1965
- 11 中本一雄.无机和配位化合物的红外和拉曼光谱(第四版).北京:化学工业出版社,1991,281~283
- 12 方舒玫,欧延,林敬东等.Cu/Sr₃Ti₂O₇ 的制备及其光催化分解水制氢活性.物理化学学报,2007,23(4): 601~604
- 13 Kitano M and Hara M. Heterogeneous photocatalytic cleavage of water. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 627~641

SYNTHESIS OF NaTaO₃ NANOPARTICLES AT LOW TEMPERATURE

Gong Hong Bian Yubo Jiang Heng

(School of Chemistry and Materials Science, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001)

Abstract

The precursor was obtained by grinding sodium oxalate and tantalum hydroxide in small amount of water and drying. The precursor was analyzed by thermogravimetric (TG) analysis. NaTaO₃ single-phase powder was obtained by calcining the precursor at 500 °C, 600 °C, 700 °C and 800 °C for 3 hours. They were all characterized by x-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and FTIR. The size of the particles calcined at 500 °C is 43 nm calculated by XRD analysis. The SEM determination shows that the size of the particles calcined at 500 °C is less than 100 nm. The characteristic absorption at 615cm is assigned to Ta-O band in FT-IR spectra. The energy gap of NaTaO₃ calculated by UV-Vis is 3.96eV.

Keywords NaTaO₃ powder, tantalum hydroxide, sodium oxalate, precursor