

表面修饰的钛酸钡的拉曼光谱^{*}

徐存英[†] 张鹏翔 严 磊

(昆明理工大学材料与冶金工程学院,昆明 650093)

(2005 年 1 月 4 日收到 2005 年 4 月 4 日收到修改稿)

采用水热法制得表面包裹有十二烷基苯磺酸(DBS)和硬脂酸(St)的 BaTiO₃ 纳米粒子,平均粒径均为 60nm 左右.拉曼光谱检测结果表明,样品的确为表面包裹有表面活性剂(DBS 或 St)的 BaTiO₃ 纳米粒子集合体.与未包裹的相比,各光学声子模对应的拉曼振动模式峰均发生了蓝移.还发现不同的包裹体,所导致的蓝移值也不同.从纳米粒子的表面结构及包裹层的压力出发对此现象进行了定性解释和讨论.

关键词:拉曼光谱, DBS/ BaTiO₃ 纳米粒子, 蓝移

PACC: 3220F, 3270J, 6146

1. 引言

BaTiO₃ 陶瓷是一种重要的介电材料,广泛用于热敏电阻、多层陶瓷电容器及光电器件中^[1].由于陶瓷材料的性能在很大程度上取决于所用粉体材料的性能,因而数十年来, BaTiO₃ 粉体的制备一直是一个很重要的研究课题.目前,人们已经能够用多种方法成功地制备 BaTiO₃ 纳米粉体^[2-4].但是,由于纳米粉体颗粒细小,颗粒间存在较强的相互作用力,如静电力、范德瓦耳斯力、毛细管力、机械铰合力等,使纳米粉体存在团聚度高、流动性差等缺点,严重地影响了粉体的成型性能,使其在干压成型时出现密度不均匀的现象,进而导致陶瓷材料的性能下降.如果在粉体的表面包裹一层有机膜,就可以减小粒子间的相互作用力,阻止其团聚,改善其流动性^[5,6],克服以上不足.最近,我们采用水热法制得表面包裹有十二烷基苯磺酸(DBS)和硬脂酸(St)的 BaTiO₃(DBS/ BaTiO₃ 和 St/ BaTiO₃) 纳米粒子^[7].然而要表征 BaTiO₃ 纳米粒子的结构非常困难,尤其是表面包裹有一薄层包裹物的纳米粒子.

拉曼光谱在研究材料的微结构方面是一种非常有效的手段^[8-10].目前我们已用拉曼光谱研究了镧钙锰氧系列薄膜的微结构和表面包裹的 TiO₂ 纳米粒子,得到了一些有意义的结果^[11,12].研究表面包裹

的 TiO₂ 纳米粒子时发现,与未包裹的 TiO₂ 纳米粒子相比,随着粒径的减小,其拉曼峰发生不对称蓝移. Schott 等用拉曼光谱检测了 CdS 纳米粒子,发现粒径与拉曼光谱之间有较强的依赖关系^[13].这一现象在用拉曼光谱检测 CuO, ZnSe, γ -Fe₂O₃ 及其他纳米粒子时也同样发现^[14,15,18].但是到目前为止,没有用拉曼光谱检测表面包裹有一层有机物的 BaTiO₃ 纳米粒子方面的报道.

我们用拉曼光谱对 DBS/BaTiO₃ 和 St/BaTiO₃ 进行了检测分析,目的是对 BaTiO₃ 的微结构有更好的理解.我们同时观测到 BaTiO₃ 纳米粒子和其包裹层的峰.我们发现另外一种有趣的现象,是包裹型 BaTiO₃ 的拉曼峰与未包裹的相比,发生蓝移,而不是一般纳米粒子依粒径变小时的红移.

2. 实 验

按照以下步骤,采用水热法制备包裹型 BaTiO₃ 纳米粒子:在醇水混合溶剂中,加入一定量的表面活性剂(DBS 或 St)混合溶液和 KOH,加热搅拌到溶液澄清并在 70℃ 恒温.搅拌着加入 TiOSO₄,然后加入一定量的 Ba(NO₃)₂ 水溶液,继续搅拌 5min.将混合溶液直接转入内径为 55 mm、长度 95 mm、内部衬有聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中,密封.然后,在 200℃

^{*} 云南省高校分析仪器使用基金资助的课题.

[†] E-mail: xcy@iampe.com

烘箱中晶化 8h, 然后自然冷却到室温. 取出溶液, 进行离心分离. 先用蒸馏水洗涤 3 次, 再用正丙醇洗涤 2 次. 在 50℃ 下干燥 12h. 这样就得到表面包覆有 DBS 的 BaTiO_3 纳米粒子和表面包覆有 St 的 BaTiO_3 纳米粒子, 分别用 DBS/ BaTiO_3 和 St/ BaTiO_3 标识.

用 x 射线衍射分析 (kiguka D/Max-3B) 来测定所制样品的物相, 用 x 射线光电子能谱检测所制样品的成分, 用透射电子显微镜 (JEM-200CX) 来直接测 BaTiO_3 纳米粒子的平均粒径.

拉曼散射实验是采用英国 Renishaw 公司生产的 MKH1000 型显微共焦拉曼光谱仪, 激光波长为 514.5nm, 物镜 50×, 狭缝宽度 25μm, 控制样品表面的激光功率低于 5.0mW, 信号采集时间为 30—60s, 测量误差 1cm^{-1} . 拉曼光谱仪是用单晶硅校正的.

3. 结果与讨论

x 射线衍射研究表明我们所制得的 DBS/ BaTiO_3 和 St/ BaTiO_3 纳米粒子均为四方钙钛矿结构. x 射线光电子能谱证明 DBS/ BaTiO_3 纳米粒子是在 BaTiO_3 的表面包裹有一层 DBS. 从 St/ BaTiO_3 的研究中也得出同样的结论. 用 TEM 研究表明, DBS/ BaTiO_3 和 St/ BaTiO_3 的平均粒径均为 60nm 左右, 而在同样条件下制得的未包裹的四方钙钛矿结构的 BaTiO_3 的平均粒径为 100nm. 从以上结果可以看出, 采用相同的制备方法, 加入表面活性剂 DBS 所制得纳米粒子的平均粒径比没有加入 DBS 制得的小. 这是由于纳米粒子的生成存在两个过程, 一是溶液中大量晶核的生成, 二是晶核的生长. 我们的结果表明, 加入表面活性剂以后, 由于 DBS 吸附在晶核表面, 阻碍了晶核的生长. 这一结果显示, 通过适当选取和适量加入表面活性剂可制得粒径更小的纳米粒子.

DBS/ BaTiO_3 和纯 DBS 的拉曼光谱如图 1(c) 和 (a) 所示. 根据有机化合物中基团的特征拉曼峰频率和强度, 对所得拉曼谱图的拉曼峰作了简单的归属. 图 1(c) 中 3063cm^{-1} 处的峰为纳米粒子表面吸附水的 O—H 伸缩振动特征峰. $2800—3000\text{cm}^{-1}$ 范围内的宽峰为 DBS 中 CH_2 , CH_3 的伸缩振动散射峰. $1440—1600\text{cm}^{-1}$ 的峰为中苯环结构中 C—C 伸缩振动峰及长链中 CH_2 , CH_3 的变角振动散射峰. $1000—1100\text{cm}^{-1}$ 之间的峰为 DBS 中 C—S 的伸缩振动峰, $1100—1200\text{cm}^{-1}$ 之间的峰为 DBS 中 S=O 的伸缩振

动峰. 185 , 266 , 305 , 516 和 716cm^{-1} 处的六条峰为四方钙钛矿结构 BaTiO_3 纳米粒子的特征拉曼峰^[3].

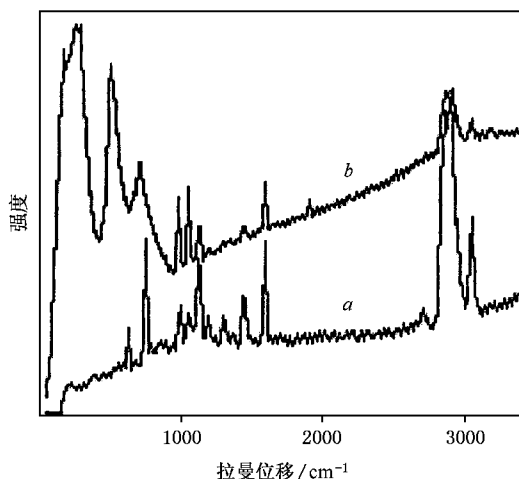


图 1 DBS/ BaTiO_3 (b) 和 DBS (a) 的拉曼光谱

比较图 1 中 DBS/ BaTiO_3 (b) 与 DBS (a) 的谱线, 我们发现 DBS 的特征拉曼散射峰的位置没有改变, 但在 DBS/ BaTiO_3 谱线中, DBS 的有些特征拉曼散射特征峰减弱了许多. 如 S=O 伸缩振动峰和苯环结构中 C—C 伸缩振动峰, 且低于 1000cm^{-1} 的峰弱到几乎难于辨认, 并在 1910cm^{-1} 处出现了一个新峰. 从包在 BaTiO_3 的 DBS 的拉曼峰和纯 DBS 的拉曼峰的相似和不同可以判断, DBS 已物理、化学吸附在 BaTiO_3 的表面. 同理可以证明, St/ BaTiO_3 的拉曼光谱也表明 St 已物理、化学吸附在 BaTiO_3 的表面. 事实上, 纯净的 DBS 拉曼峰与包裹在 BaTiO_3 表面的 DBS 拉曼峰是不同的, 这也提供了分析颗粒表面分子状态的一些信息, 例如, 分子取向和包裹层与被包裹物之间键的连接方式. 详细的分析我们将另文发表.

图 2 为未包裹的 BaTiO_3 (样品 a, 平均粒径 100nm), St/ BaTiO_3 (样品 b, 平均粒径 60nm) 和 DBS/ BaTiO_3 (样品 c, 平均粒径 60nm) 的拉曼散射谱. 从谱图可以看出, 未包裹的 BaTiO_3 纳米粒子的拉曼峰和晶体钛酸钡的拉曼峰相同. 在 181 , 259 , 304 , 514 , 715cm^{-1} 处的拉曼峰可以分别指认为钛酸钡的 $A_1(\text{LO}_1)$, $A_1(\text{TO}_1)$, $E(\text{TO} + \text{LO})$, $A_1(\text{TO}_2)$, $A_1(\text{LO})$ 拉曼光学声子模. 其中 304cm^{-1} [$E(\text{TO} + \text{LO})$] 和 715cm^{-1} [$A_1(\text{LO})$] 处的拉曼峰为四方相钛酸钡的特征峰.

比较 DBS/ BaTiO_3 , St/ BaTiO_3 和 BaTiO_3 的拉曼谱

可以看出,当 BaTiO_3 被包裹时,其光学声子模对应的拉曼峰均向高波数方向移动,即产生了蓝移,且峰形有微小的展宽(见图 2).为了看得更清楚,所有峰的位置列在表 1.这里所列的峰位和半高峰宽是 Lorentzian 线性拟合得到的.例如,DBS/ BaTiO_3 与未包裹的 BaTiO_3 相比,在 181cm^{-1} 处的峰蓝移了 4cm^{-1} ,在 259cm^{-1} 处的峰蓝移了 7cm^{-1} ,在 304cm^{-1} 处的峰蓝移了 1cm^{-1} ,在 514cm^{-1} 处的峰蓝移了 2cm^{-1} ,在 715cm^{-1} 处的峰蓝移了 1cm^{-1} .另外, St/BaTiO_3 的拉曼峰与未包裹的 BaTiO_3 相比,也出现相似的结果:在 181cm^{-1} 处的峰蓝移了 2cm^{-1} ,在 259cm^{-1} 处的峰蓝移了 5cm^{-1} ,在 304cm^{-1} 处的峰蓝移了 1cm^{-1} ,在 514cm^{-1} 处的峰蓝移了 1cm^{-1} ,在 715cm^{-1} 处的峰蓝移了 1cm^{-1} .

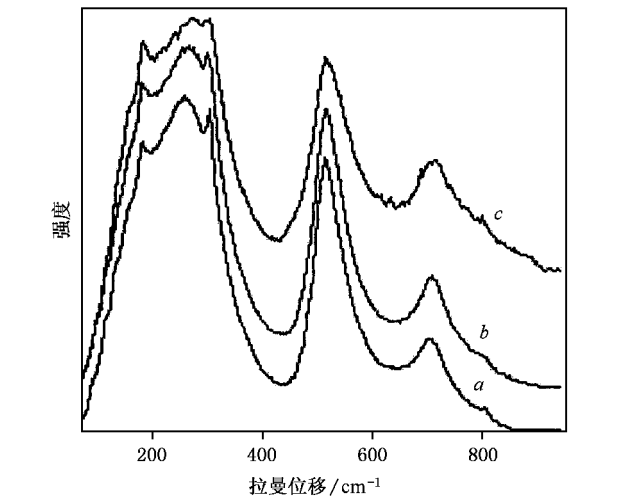


图2 样品的拉曼光谱 (a 为 BaTiO_3 (100nm),b 为 St/BaTiO_3 (60nm),c 为 $\text{DBS}/\text{BaTiO}_3$ (60nm))

表1 BaTiO_3 、 St/BaTiO_3 和 $\text{DBS}/\text{BaTiO}_3$ 纳米粒子的拉曼振动频率和半高峰宽

样品	BaTiO_3	St/BaTiO_3	$\text{DBS}/\text{BaTiO}_3$
峰位(半高峰宽) cm^{-1}	181(17)	183(20)	185(22)
	259(72)	264(88)	266(96)
	304(16)	305(22)	305(25)
	514(58)	515(68)	516(74)
	715(65)	716(71)	716(78)

从以上结果可以看出,与未包裹的 BaTiO_3 相比,包裹 BaTiO_3 的各光学声子模对应的拉曼振动模式峰都发生了蓝移,而且不同的拉曼振动模式峰产生的蓝移值不同.横光学声子模 $A_1(\text{TO}_1)$ 发生的位

移最大,其次是纵光学声子模 $A_1(\text{LO}_1)$ 发生的位移.此外,由于表面包裹物的不同,所导致的蓝移值也不同. $\text{DBS}/\text{BaTiO}_3$ 的蓝移大于 St/BaTiO_3 .这可能是由于不同的表面包裹层产生不同的应力作用造成的.

同时,我们对拉曼谱图进行 Lorentzian 线性拟合时还发现,包裹 BaTiO_3 的各光学声子模对应的拉曼振动模式峰发生的蓝移是非 Lorentzian 线性对称的,这也可能是由包裹层对 BaTiO_3 纳米粒子表面原子的挤压产生压力造成的.

当纳米粒子粒径较小,表面原子缺少相邻原子而处于松弛状态.当纳米粒子的粒径逐渐减小时,比表面积增加,更多的表面原子缺少相邻原子,处于更加松弛的状态.这导致它们比内部原子具有更低的特征振动频率或更小的拉曼波数,即一般人们发现的拉曼红移现象^[13,14].但是 BaTiO_3 表面包覆有一层表面活性剂后,似乎改变了这一情况.从拉曼位移结果看,表面活性剂对纳米 BaTiO_3 表面的几层原子产生了压力,使得表面原子结合更加紧密,从而导致较高的振动频率.而且这压力对不同的光学声子模产生的影响不一样,所以不同的光学声子模对应的拉曼峰振动模式峰产生的蓝移值不同.此外,不同的表面活性剂对 BaTiO_3 纳米粒子表面原子产生压力不同,因此不同的表面活性剂包裹的 BaTiO_3 纳米粒子导致拉曼峰的蓝移值不同. $\text{DBS}/\text{BaTiO}_3$ 与 St/BaTiO_3 相比,其拉曼峰蓝移较大,表明其包裹层产生的压力也较大.这说明不同的包裹层在某种程度上影响纳米粒子的性质,使纳米粒子的初始状态不同.由这种不同初始状态的纳米粒子合成的材料,将可能产生不同形态性质的材料.这或许将会导致非常广泛的工业应用.

4. 结 论

- 1.采用水热法制得两种不同包裹物(DBS、St)的表面包裹型 BaTiO_3 纳米粒子,平均粒径约为 60 nm.
- 2.我们的拉曼光谱研究表明,DBS 物理、化学吸附在 BaTiO_3 纳米粒子表面,而且包裹型 BaTiO_3 与未包裹的 BaTiO_3 相比,各光学声子振动模式拉曼峰发生了蓝移,而且不同的拉曼振动模式峰产生的蓝移值不同.拉曼光谱是研究纳米粒子及其包裹层的有效手段.
- 3.不同的表面活性剂包裹的 BaTiO_3 纳米粒子

产生的蓝移值不同, DBS/ BaTiO₃ 的拉曼峰蓝移值大于 St/ BaTiO₃ 的. 这表明, 不同的包裹层在某种程度上影响了纳米粒子的性质, 这或许将会导致非常广

泛的工业应用.

4. 应用表面包裹层产生的应力可以很好地解释这一现象.

- [1] Phule P P and Risbud S H 1990 *J. Mater. Sci.* **25** 1169
- [2] Chen K Y and Chen Y W 2004 *Powder Technology* **141** 69
- [3] Guo H F, Zhang X T, Liu B *et al* 2004 *Acta Phys. -chim. Sin.* **20** 164 (in Chinese) [郭惠芬、张兴堂、刘 兵等 2004 物理化学学报 **20** 164]
- [4] Luo S H, Tang Z L, Yao W H *et al* 2003 *J. Chin. Ceramic Society* **31** 560 (in Chinese) [罗绍华、唐子龙、尧巍华等 2003 硅酸盐学报 **31** 560]
- [5] Zou L, Wu X D, Chen H G *et al* 2001 *Acta Phys. -chim. Sin.* **17** 305 (in Chinese) [邹 玲、乌学东、陈海刚等 2001 物理化学学报 **17** 305]
- [6] Wang W, Chen X and Efrima S 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 7238
- [7] Xu C Y, Zhang P X, Hong P J *et al* 2001 *Chin J. Chem. Phys.* **14** 361 (in Chinese) [徐存英、张鹏翔、洪品杰等 2001 化学物理学报 **14** 361]
- [8] Varadwaj K S K, Panigrahi M K and Chose J 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 4286
- [9] Sobol A A and Voronko Y K 2004 *J. Phys. Chem. Solids* **65** 1103
- [10] Li H D, Yue K T, Lian Z L *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2053
- [11] Zhang P X Huang S J Habermeier H U *et al* 2001 *Physica C* **364-365** 656
- [12] Xu C Y, Zhang P X and Yan L 2001 *J. Raman Spectrosc.* **32** 862
- [13] Schott J F and Damen T C 1972 *Opt. Commun.* **5** 410.
- [14] Xu J F, Ji W, Shen W S *et al* 1999 *J. Raman Spectrosc.* **30** 413
- [15] Lu G W, Au H Z, Chen Y *et al* 2004 *J. Crystal Growth In Press, Corrected Proof, Available Online* 11 September

Blue shift of Raman peaks of coated BaTiO₃ nanoparticles^{*}

Xu Cun-Ying Zhang Peng-Xiang Yan Lei

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(Received 4 January 2005 ; revised manuscript received 4 April 2005)

Abstract

Nanosized BaTiO₃ coated with dodecylbenzylsulphonic acid (DBS) and stearic acid (St) was prepared using the hydrothermal procedure. The average size of DBS/BaTiO₃ and St/BaTiO₃ is about 60nm, much smaller than the that of 100nm of the uncoated particles prepared under similar conditions. Raman spectra from the coated particles were measured, and scattering signals from both BaTiO₃ and the coatings were observed. It was found that the Raman peaks of BaTiO₃ shift toward higher frequency (blue shift), instead of the red shift generally observed when the particle size is reduced, and the linewidth increases when the grain is coated. Meanwhile, we found that different coating show different amount of Raman shifts. We discussed the possible origin of the blue shift.

Keywords : Raman, coated BaTiO₃ nanoparticle, blue shift

PACC : 3220F, 3270J, 6146

^{*} Project supported by the Measurement Foundation of Yunnan Universities Analytical Instrument.