

Hydrothermal Preparation of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ Nanopowder and Its Application in Photocatalytic Degradation of Dye

Hui Wang, Yuwen Bao*

Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei
Email: [*baoyw83@126.com](mailto:baoyw83@126.com)

Received: Jan. 1st, 2015; accepted: Jan. 15th, 2015; published: Jan. 22nd, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ has excellent physical and chemical stability, as well as good ferroelectric and dielectric properties, and thus it has been widely applied in capacitor, chemical sensor etc. In this work, we prepared BST nanopowders by changing synthesis conditions, such as the concentration of precursors and ratio of Ba, Sr, and Ti. It is found that $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ inclined to form at higher concentration of precursors, while at low concentration, $BaTiO_3$ or mixture of $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$ was synthesized. Increasing Sr content is good for the preparation of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ hollowsphere, while addition of alcohol as solvent prevented the formation of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ hollowsphere. The $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ nanopowder has good photocatalytic activity towards organic dye methyl blue. The synergistic effect between $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ hollowsphere and P25 enhanced the photocatalytic activity comparing to single photocatalyst. The photocatalytic activity $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ is better than that of $BaTiO_3$.

Keywords

$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, Nanopowder, Hollowsphere, Photocatalytic

$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 纳米粉体的水热法制备及其在光催化降解染料中的应用

汪 慧, 鲍钰文*

*通讯作者。

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉
Email: baoyw83@126.com

收稿日期: 2015年1月1日; 录用日期: 2015年1月15日; 发布日期: 2015年1月22日

摘要

钛酸锶钡Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST)由于具有优异的物理化学稳定性和良好的铁电、介电性能广泛应用于电容器、化学传感器等领域。本文通过调控前驱物的浓度和钡锶钛成分比等合成条件, 制备了BST纳米级粉体材料。发现通过增加前驱体的浓度可以有效促进Ba_{1-x}Sr_xTiO₃的形成, 在低浓度时会生成BaTiO₃或BaTiO₃和SrTiO₃的混合相粉末。在前驱体中增加锶的用量有利于Ba_{1-x}Sr_xTiO₃空心球颗粒的生成, 在溶剂中加入乙醇会抑制Ba_{1-x}Sr_xTiO₃空心球的形成。将所制备的Ba_{1-x}Sr_xTiO₃粉体用于光催化降解亚甲基蓝染料溶液, 发现Ba_{1-x}Sr_xTiO₃空心球和商用TiO₂粉体P25混合用于光催化降解染料具有协同增效作用。Ba_{1-x}Sr_xTiO₃催化剂的光催化效果优于BaTiO₃。

关键词

钛酸锶钡, 纳米粉体, 空心球, 光催化

1. 引言

钛酸锶钡(BST)具有优异的热稳定性和良好的介电性能, 广泛应用于生物化学传感器[1]、湿度传感器[2]、氧化物半导体场效应晶体管[3]、压电传感器[4]等领域。作为一种典型的压电陶瓷材料, 其传统的制备方法是烧结法, 然而烧结法需要高达 1100℃ 的温度[5], 能耗高, 效率低。高温烧结还会带来晶粒长大、纯度降低和化学活性减小等不利影响, 从而影响 BST 的性能和应用。随着电子器件小型化、集中化的要求, 对 BST 的颗粒尺寸细化提出了新的要求, 新型的合成方法包括溶热法[5]、溶胶凝胶法[6]、化学共沉淀法[7]、水热法[8]等被用来制备超细 BST 粉末。在这些方法中, 水热法由于其制备温度低、尺寸成分可控、无需烧结、成本低廉等优点而受到广泛关注。BST 的尺寸、形貌及结构等均可通过控制水热法的前驱体材料、反应温度、反应时间等来调控。

本文采用水热法制备 BST 纳米粉体材料, 通过调控钡、锶、钛前驱体的原料比、水热法温度和时间等实现了纳米级 BST 颗粒及空心球的制备, 并将其应用于光催化降解染料亚甲基蓝, 所制备的 BST 粉体材料可用于污水处理, 对保护环境具有重要意义。

2. 实验

2.1. 粉体制备

将醋酸钡、醋酸锶按比例加入到 80 mL 去离子水中, 不断搅拌使其充分溶解。缓慢滴加一定量的钛酸丁酯(TBOT), 边加边搅拌, 继续加入一定量浓度为 2 mol/L 的 KOH, 搅拌 5 min 后将混合溶液倒入反应釜中进行水热反应, 反应温度 200℃, 时间 16 h。反应后将产物用去离子水洗粉 4 次, 水浴加热干燥、研磨, 得到粉体样品。具体比例见讨论部分。

2.2. 粉体测试

将得到的粉末进行 XRD (Bruker, D8, Cu K α , $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)测试, 扫描速度为 12°/min, 分析其结构。

TEM (TEM, FEI TECnaiG2)测试, 观察其颗粒形状和尺寸。扫描电子显微镜附带的 EDS 系统检测元素成分(SEM, JSM6510LV)。

2.3. 光催化降解实验

亚甲基蓝(MB)是一种化学和生物产业常见的化学物质, 可以选其为污染物模型, 通过测量 MB 溶液的降解程度来检测所制备样品的光催化活性。称取 0.1 克样品 BST 粉末, 将其添加到 50 ml MB 染料溶液, MB 的浓度为 4 mg/L。首先将该混合液在避光条件下超声 10 分钟, 使粉体与染料充分混合, 确保建立一个吸附/解吸平衡, 然后将混合溶液转移到一个外带循环水套的圆柱形烧杯中进行降解反应。采用 300 w 高压汞灯作为光源, 垂直照射在圆柱形烧杯的上方。每隔 40 min 从烧杯中取 4 ml 的混合液, 避光保存。将所取液体离心后取上层清液, 用紫外-可见分光光度计(岛津 UV-3600)测定不同时间段抽取样品中 MB 的吸收。通过对比不同降解时间后 MB 在最大吸收波长 665 nm 处的吸光度值并进行归一化, 得到降解曲线。

3. 结果和讨论

3.1. 前驱体浓度对粉体结构的影响

将钛酸丁酯的浓度为 0.09 mol/L, 0.18 mol/L, 0.27 mol/L 和 0.36 mol/L, Ba、Sr、Ti 摩尔比为 2:1:2 的样品分别标记为 S1、S2、S3、S4。图 1 为样品 1~4 的 XRD 图, 图 1(a)为四个样品的 XRD 全谱, 从图中可以看出, 样品的整套衍射峰处于 SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 之间, 随着前驱体浓度的增加, 衍射峰逐渐向 SrTiO₃ 方向移动。图 1(b)为 SrTiO₃ 和 BaTiO₃ (110)衍射峰附近的放大图, 从图中可以更加明显地看出, 当前驱体浓度为 0.09 mol/L 时, 粉体的主要成分为 BaTiO₃, 当浓度增至 0.18 mol/L 时, 出现明显双峰, 继续增大前驱体浓度, 衍射峰为介于 SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 之间的单衍射峰, 即 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃。图 2 为四个样品的典型 TEM 照片, 从图中可以看出, 前驱体的浓度对产物的形貌影响不大, 均为 50 nm 左右的颗粒。EDX 元素表征结果显示, 四个样品里均有 Ba、Sr、Ti、O 元素, 根据测试数据算出的成分分别为 Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃、Ba_{0.49}Sr_{0.51}TiO₃、Ba_{0.53}Sr_{0.47}TiO₃ 和 Ba_{0.54}Sr_{0.46}TiO₃。

3.2. 反应溶剂对粉体形貌的影响

分别以纯水和乙醇混合溶液(水 75%, 乙醇 25%)作为溶剂制备了两个样品, 钛酸丁酯的浓度为 0.036 mol/L, Ba、Sr、Ti 摩尔比为 2: 3: 2, 标记为 S5 和 S6。图 3(a)为两个样品的 XRD 全谱, 从图中可以看出, 两个样品整套衍射峰均与标准衍射峰匹配良好。图 3(b)为(110)附近放大图谱, 可以看到, 制备的粉末样品为单一衍射峰, 峰位处于 SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 之间。EDX 结果计算得出两种粉末的成分分别为 Ba_{0.11}Sr_{0.89}TiO₃ 和 Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃。结果表明, 以纯水为溶剂制备的样品中 Sr 的含量明显高于以乙醇和水混合溶剂制备的样品。图 4 为两个样品的 TEM 照片, 从图中可以看出, Sr 含量高的样品 5 为空心球, 而低锶含量的样品 6 为实心颗粒。从图 2 可以看出样品 1~4 也为实心颗粒, 可以推断, 锶的含量对空心球的制备具有关键作用。我们继而分别制备了不加钡或锶前驱体的样品, 只加锶和钛或只加钡和钛前驱体, 比例为 1:1, 钛酸丁酯的浓度为 0.36 mol/L, 标记为 S7 和 S8。图 5(a)为 S7 和 S8 的 XRD 衍射峰, 图 5(b)为(110)附近放大图谱, S7 和 S8 的衍射峰分别和标准 SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 的衍射峰吻合, 说明所制备的是纯 SrTiO₃ 和纯 BaTiO₃。图 6 为两个样品的 TEM 照片, 从图中可以看出, 所制备的样品均为实心颗粒, 尺寸大约为 50~100 nm。从这个结果发现, 空心球的制备需要钡和锶共存, 纯的钛酸锶或钛酸钡样品中并未出现空心球。

3.3. 光催化亚甲基蓝染料溶液

将样品 4、5、7、8、商用 TiO₂ P25 以及样品 5 和 P25 的混合粉末应用于光催化降解亚甲基蓝溶液,

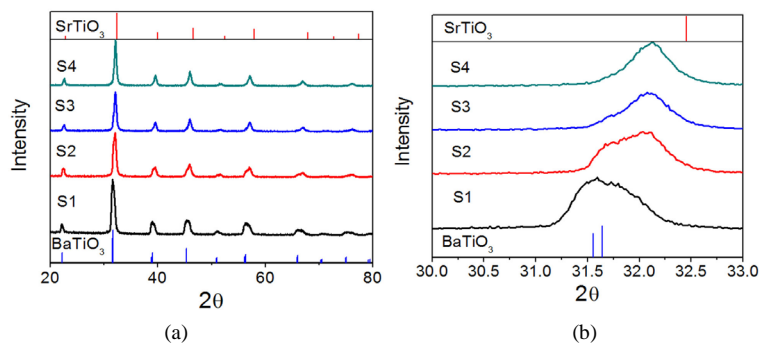


Figure 1. XRD pattern (a) and enlarged XRD pattern (b) of S1-S4 and standard pattern of BaTiO₃ and SrTiO₃

图 1. 样品 S1-4 的 XRD 图谱(a)和局部放大 XRD 图谱(b)

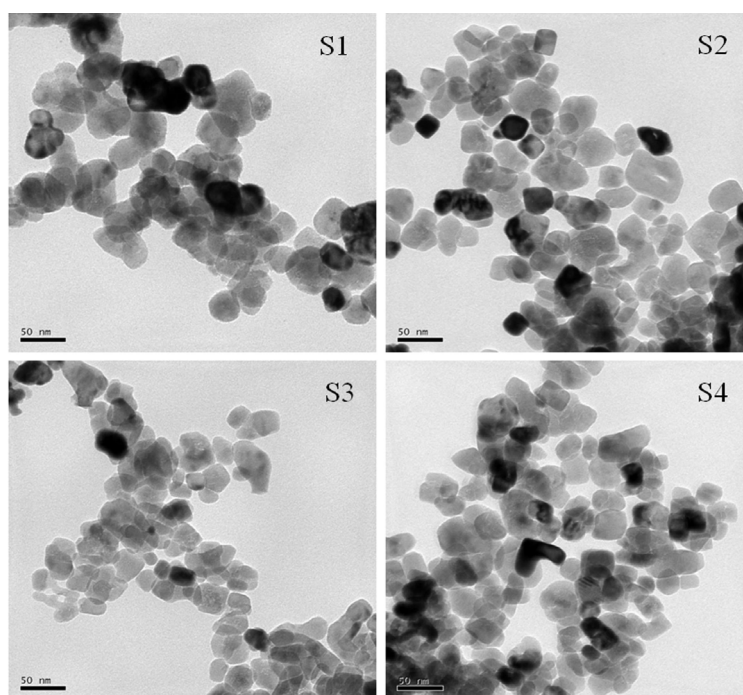


Figure 2. TEM images of S1, S2, S3 and S4

图 2. 样品 S1-4 的 TEM 照片

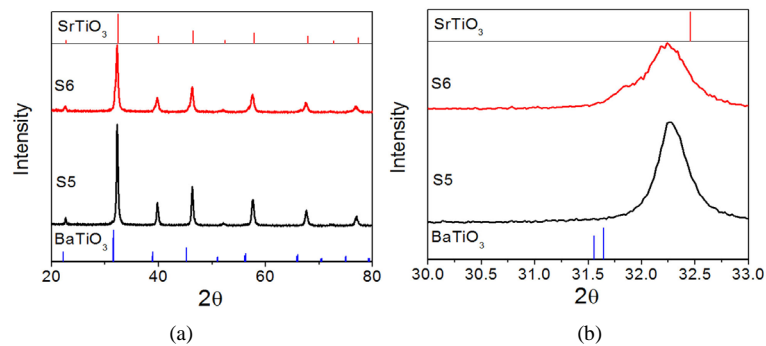


Figure 3. XRD pattern (a) and enlarged XRD pattern (b) of S5, S6 and standard pattern of BaTiO₃ and SrTiO₃

图 3. 样品 S5 和 S6 的 XRD 图谱(a)和局部放大 XRD 图谱(b)

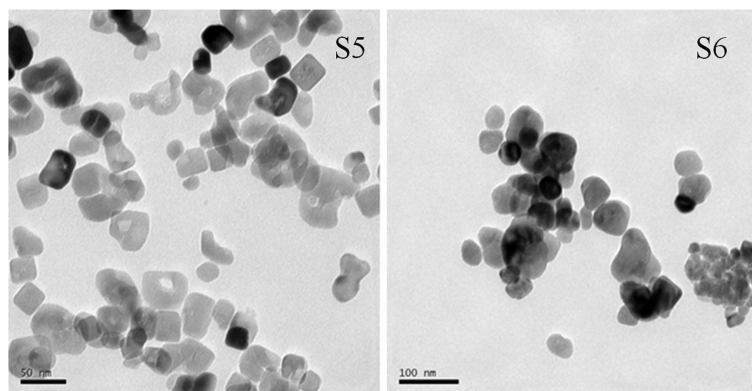


Figure 4. TEM images of S5 and S6

图 4. 样品 S5 和 S6 的 TEM 照片

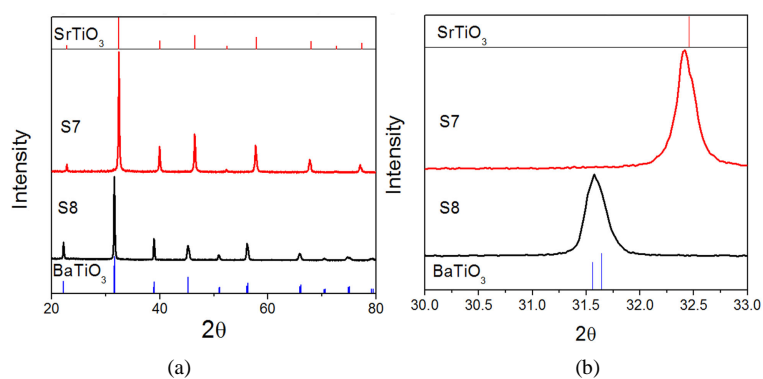
Figure 5. XRD pattern (a) and enlarged XRD pattern (b) of S7, S8 and standard pattern of BaTiO₃ and SrTiO₃

图 5. 样品 S7 和 S8 的 XRD 图谱(a)和局部放大 XRD 图谱(b)

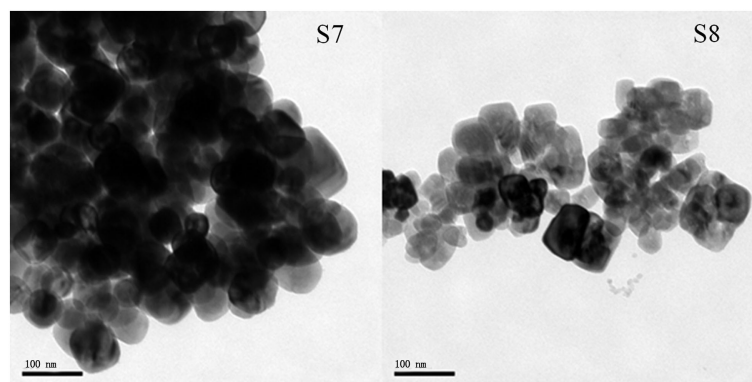


Figure 6. TEM images of S7 and S8

图 6. 样品 S7 和 S8 的 TEM 照片

降解曲线如图 7 所示,从图中可以看出,所有添加催化剂的光催化效果明显优于亚甲基蓝的自降解效果。降解效果依次为 Ba_{0.11}Sr_{0.89}TiO₃ 空心球 + P25 > P25 > Ba_{0.11}Sr_{0.89}TiO₃ 空心球 > SrTiO₃ 实心颗粒 > Ba_{0.54}Sr_{0.46}TiO₃ > BaTiO₃ > MB。总结光催化结果,可以得出以下结论:将 Ba_{0.11}Sr_{0.89}TiO₃ 空心球和 P25 混合由于具有协同效应,光催化效果优于单一催化剂粉末;Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 催化剂的光催化效果优于 BaTiO₃, Sr 含量越高,催化性能越好,空心球催化效果最好。

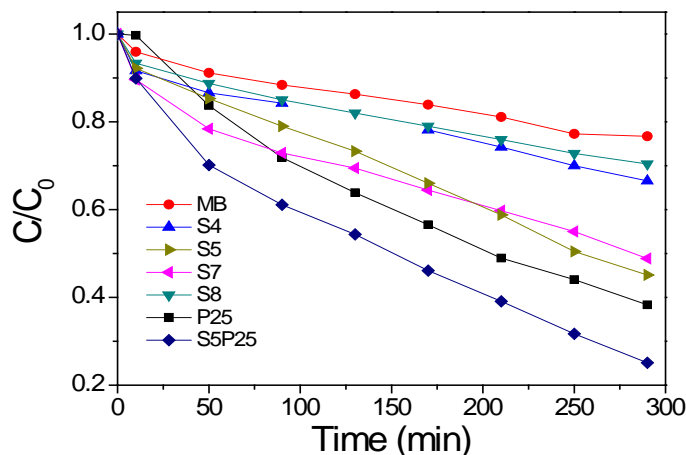


Figure 7. Degradation curves of S4, S5, S7, S8, P25 and S5P25
 图 7. 样品 S4, S5, S7, S8, P25 和 S5P25 混合粉体的光催化降解 MB 曲线

4. 结论

本文通过调整水热反应条件制备了 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 纳米粉体材料。钛、锶、钡前驱体浓度对调控粉体的晶体结构有明显作用，低浓度主要生成 BaTiO₃，浓度增加形成 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 的混合相，继续增大浓度可生成 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃。前驱体中 Sr 含量的增加有利于形成空心球颗粒，在溶剂中加入乙醇会抑制空心球的形成，制备产物为实心颗粒。将所制备样品应用于光催化降解亚甲基蓝染料溶液发现由于具有协同效应，Ba_{0.11}Sr_{0.89}TiO₃ 空心球和 P25 混合光催化效果优于单一催化剂粉末；含锶催化剂 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 效果优于仅含钡的催化剂。

基金项目

作者感谢湖北大学研究生教育教学改革项目资助支持，项目编号 430-150008。

参考文献 (References)

- [1] Huck, C., Poghossian, A., Bäcker, M., Chaudhuri, S., Zander, W., Schubert, J., Begoyan, V.K., Buniatyan, V.V., Wagner, P. and Schöning, M.J. (2014) Capacitively coupled electrolyte-conductivity sensor based on high-k material of barium strontium titanate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **198**, 102-109.
- [2] Xiao, S.H., Xu, H.J., Hu, J., Jiang, W.F. and Li, X.J. (2008) Structure and humidity sensing properties of barium strontium titanate/silicon nanoporous pillar array composite films. *Thin Solid Films*, **517**, 929-932.
- [3] Abdel-Motaleb, I., Akula, B., Leedy, K. and Cortez, R. (2013) Oxygen effects on barium strontium titanate morphology and MOS device performance. *Materials Letters*, **92**, 389-392.
- [4] Mao, C., Dong, X. and Zeng, T. (2007) Synthesis and characterization of nanocrystalline barium strontium titanate powders prepared by citrate precursor method. *Materials Letters*, **61**, 1633-1636.
- [5] Hou, B., Xu, Y., Wu, D. and Sun Y. (2006) Preparation and characterization of single-crystalline barium strontium titanate nanocubes via solvothermal method. *Powder Technology*, **170**, 26-30.
- [6] Zhang, T. and Ni H. (2002) Pyroelectric and dielectric properties of sol-gel derived barium-strontium-titanate (Ba_{0.64}Sr_{0.36}TiO₃) thin films. *Sensors and Actuators A: Physical*, **100**, 252-256.
- [7] Li, M., Liang, H. and Xu, M. (2008) Simple oxalate precursor route for the preparation of brain-like shaped barium-strontium titanate: Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃. *Materials Chemistry and Physics*, **112**, 337-341.
- [8] Roeder, R.K. and Slamovich, E.B. (1999) Stoichiometry Control and Phase Selection in Hydrothermally Derived Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 1665-1675.

汉斯出版社为全球科研工作者搭建开放的网络学术中文交流平台。自2011年创办以来，汉斯一直保持着稳健快速发展。随着国内外知名高校学者的陆续加入，汉斯电子期刊已被450多所大中华地区高校图书馆的电子资源采用，并被中国知网全文收录，被学术界广为认同。

汉斯出版社是国内开源（Open Access）电子期刊模式的先行者，其创办的所有期刊全部开放阅读，即读者可以通过互联网免费获取期刊内容，在非商业性使用的前提下，读者不支付任何费用就可引用、复制、传播期刊的部分或全部内容。

