



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102674445 B

(45) 授权公告日 2013.10.23

(21) 申请号 201210143079.4

(22) 申请日 2012.05.10

(73) 专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路  
38号

(72) 发明人 徐刚 何俊浩 任召辉 韩高荣  
沈鸽

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公  
司 33200

代理人 韩介梅

(51) Int. Cl.

*C01G 23/00* (2006.01)

*B82Y 40/00* (2011.01)

审查员 李召

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管的制备  
方法

(57) 摘要

本发明涉及一种前钙钛矿结构一维钛酸铅  
纳米管的制备方法,包括制备钛的羟基氧化物沉  
淀和铅的去离子水溶液作为反应物料,加入适宜  
浓度的四甲基氢氧化铵促进晶化并控制形貌,于  
150~240℃下,水热反应得到单分散的前钙钛矿结  
构一维钛酸铅纳米管。本发明工艺过程简单,易于  
控制,无污染,成本低,易于规模化生产。在微电子  
器件、催化剂、发光材料等领域具有广阔的应用前  
景。

1. 一种前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 将钛酸四丁酯溶于乙二醇甲醚,调节溶液中的  $Ti^{4+}$  离子浓度为  $0.1 \sim 2 \text{mol/L}$ ;

2) 搅拌状态下,向步骤 1) 制得的钛酸四丁酯的乙二醇甲醚溶液中加入质量浓度 30% 的氨水溶液,氨水溶液体积为钛酸四丁酯的乙二醇甲醚溶液体积的  $1/4 \sim 1/5$ , 沉淀,过滤,洗涤,得到钛的羟基氧化物沉淀;

3) 将硝酸铅溶于去离子水中,形成硝酸铅水溶液,调节溶液中铅离子的浓度为  $0.1 \sim 2.5 \text{mol/L}$ ;

4) 将步骤 2) 中得到的钛的羟基氧化物沉淀、步骤 3) 中得到的硝酸铅水溶液和质量分数为 98% 的四甲基氢氧化铵晶体加入到反应釜内胆中,并用去离子水调节物料体积为反应釜容积的  $1/3 \sim 4/5$ , 搅拌 1 小时,其中钛的摩尔浓度为  $0.05 \sim 1 \text{mol/L}$ , 铅和钛的摩尔比为  $0.5 \sim 5$ , 四甲基氢氧化铵的摩尔浓度为  $0.3 \sim 0.5 \text{mol/L}$ , 摩尔浓度的体积基数为前驱体浆料的总体积;

5) 将装有前驱体浆料的反应釜内胆置于反应釜中,密封,在  $150 \sim 240^\circ\text{C}$  下保温  $6 \sim 100$  小时进行水热处理,然后让反应釜自然冷却到室温,取出反应物,过滤,依次用去离子水、乙醇清洗,烘干,得到前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管。

2. 根据权利要求 1 所述的前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管的制备方法,其特征是所说的反应釜为聚四氟乙烯内胆,不锈钢套件密闭的反应釜。

3. 根据权利要求 1 所述的前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管的制备方法,其特征是所说的钛酸四丁酯、硝酸铅、四甲基氢氧化铵的纯度都不低于化学纯。

## 一种前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管的制备方法,属于无机非金属材料领域。

### 背景技术

[0002] 传统钙钛矿结构钛酸铅是一种典型的铁电材料,其铁电相变的居里温度为 490℃。由于具有优异的铁电、压电、介电性能,这使得钛酸铅在非挥发性铁电存储器、压电传感器、热释电传感器和高介电电容器等微电子器件的制备上有着广泛的应用。

[0003] 目前,浙江大学首次采用水热方法在分子 PVA 的辅助条件下制备出了一种一维单晶钛酸铅纳米管——前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管。这种结构的钛酸铅晶体,其钛氧八面体是通过共边连接形成一维柱状结构。但是这种方法制备的样品由于引入了高分子作为模板,所以在最后的粉体中容易残留高分子,同时得到的一维柱状结构易团聚成扫把状结构,不利于应用。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种工艺简单,易于控制的前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管的制备方法。

[0005] 本发明的前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 1) 将钛酸四丁酯溶于乙二醇甲醚,调节溶液中的  $Ti^{4+}$  离子浓度为  $0.1 \sim 2 \text{ mol/L}$ ;

[0007] 2) 搅拌状态下,向步骤 1) 制得的钛酸四丁酯的乙二醇甲醚溶液中加入质量浓度 30% 的氨水溶液,氨水溶液体积为钛酸四丁酯的乙二醇甲醚溶液体积的  $1/4 \sim 1/5$ , 沉淀,过滤,洗涤,得到钛的羟基氧化物沉淀;

[0008] 3) 将硝酸铅溶于去离子水中,形成硝酸铅水溶液,调节溶液中铅离子的浓度为  $0.1 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ ;

[0009] 4) 将步骤 2) 中得到的钛的羟基氧化物沉淀、步骤 3) 中得到的硝酸铅水溶液和质量分数为 98% 的四甲基氢氧化铵晶体加入到反应釜内胆中,并用去离子水调节物料体积为反应釜容积的  $1/3 \sim 4/5$ , 搅拌 1 小时,其中钛的摩尔浓度为  $0.05 \sim 1 \text{ mol/L}$ , 铅和钛的摩尔比为  $0.5 \sim 5$ , 四甲基氢氧化铵的摩尔浓度为  $0.3 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ , 摩尔浓度的体积基数为前驱体浆料的总体积;

[0010] 5) 将装有前驱体浆料的反应釜内胆置于反应釜中,密封,在  $150 \sim 240^\circ\text{C}$  下保温  $6 \sim 100$  小时进行水热处理,然后让反应釜自然冷却到室温,取出反应物,过滤,依次用去离子水、乙醇清洗,烘干,得到前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管。

[0011] 本发明所使用的反应釜为聚四氟乙烯内胆,不锈钢套件密闭的反应釜。

[0012] 本发明所使用的钛酸四丁酯、硝酸铅、四甲基氢氧化铵的纯度都不低于化学纯。

[0013] 本发明采用四甲基氢氧化铵合成的一维钛酸铅纳米结构不仅大小均匀,分散性良好的,同时因为加入的四甲基氢氧化铵即作为表面修饰剂又作为矿化剂,参与到了反应,因

此不会残留下来。制备工艺过程简单,易于控制,无污染,成本低,易于规模化生产。在微电子器件、催化剂、发光材料等领域具有广阔的应用前景。

#### 附图说明

[0014] 图 1 是本发明制备的前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管的 XRD 图谱;

[0015] 图 2 是本发明制备的前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管扫描电镜照片;

[0016] 图 3 是本发明制备的前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管放大扫描电镜照片。

#### 具体实施方式

[0017] 以下结合实施例进一步说明本发明。

[0018] 实例 1

[0019] 1) 将钛酸四丁酯溶于 10ml 乙二醇甲醚中,磁力搅拌溶解,得到  $Ti^{4+}$  浓度为 0.1mol/L;

[0020] 2) 搅拌状态下,向步骤 1) 制得的钛酸四丁酯的乙二醇甲醚溶液中加入质量浓度 30% 的氨水溶液,加入的氨水溶液体积为钛酸四丁酯的乙二醇甲醚溶液体积的 1/5, 沉淀, 过滤, 洗涤, 得到钛的羟基氧化物沉淀;

[0021] 3) 将硝酸铅溶于去离子水中,形成硝酸铅水溶液,使得  $Pb^{2+}$  浓度为 0.1mol/L;

[0022] 4) 将步骤 2) 中得到的钛的羟基氧化物沉淀、步骤 3) 中得到的硝酸铅水溶液和质量分数为 98% 的四甲基氢氧化铵晶体一起加入到反应釜内胆中,并用去离子水调节物料体积为反应釜容积的 4/5, 搅拌 1 小时。其中钛的摩尔浓度为 1mol/L, 铅和钛的摩尔比为 0.5, 四甲基氢氧化铵的摩尔浓度为 0.35mol/L, 摩尔浓度的体积基数为前躯体浆料的总体积;

[0023] 5) 将装有前躯体浆料的反应釜内胆置于反应釜中,密封,在 200℃ 下保温 100 个小时进行水热处理,然后让反应釜自然冷却到室温,取出反应物,过滤,依次用去离子水、乙醇清洗,烘干,得到前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管。其 XRD 图谱见图 1,扫描电镜照片见图 2,放大扫描电镜照片见图 3。

[0024] 实例 2

[0025] 1) 将钛酸四丁酯溶于 10ml 乙二醇甲醚中,磁力搅拌溶解,得到  $Ti^{4+}$  浓度为 0.5mol/L;

[0026] 2) 搅拌状态下,向步骤 1) 制得的钛酸四丁酯的乙二醇甲醚溶液中加入质量浓度 30% 的氨水溶液,加入的氨水溶液体积为钛酸四丁酯的乙二醇甲醚溶液体积的 1/5, 沉淀, 过滤, 洗涤, 得到钛的羟基氧化物沉淀;

[0027] 3) 将硝酸铅溶于去离子水中,形成硝酸铅水溶液,使得  $Pb^{2+}$  浓度为 0.55mol/L;

[0028] 4) 将步骤 2) 中得到的钛的羟基氧化物沉淀、步骤 3) 中得到的硝酸铅水溶液和质量分数为 98% 的四甲基氢氧化铵晶体一起加入到反应釜内胆中,并用去离子水调节物料体积为反应釜容积的 4/5, 搅拌 1 小时。其中钛的摩尔浓度为 1mol/L, 铅和钛的摩尔比为 1.1, 四甲基氢氧化铵的摩尔浓度为 0.3mol/L, 摩尔浓度的体积基数为前躯体浆料的总体积;

[0029] 5) 将装有前躯体浆料的反应釜内胆置于反应釜中,密封,在 200℃ 下保温 24 个小时进行水热处理,然后让反应釜自然冷却到室温,取出反应物,过滤,依次用去离子水、乙醇清洗,烘干,得到前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管。

[0030] 实例 3

[0031] 1) 将钛酸四丁酯溶于 10ml 乙二醇甲醚中, 磁力搅拌溶解, 得到  $Ti^{4+}$  浓度为 2mol/L;

[0032] 2) 搅拌状态下, 向步骤 1) 制得的钛酸四丁酯的乙二醇甲醚溶液中加入质量浓度 30% 的氨水溶液, 加入的氨水溶液体积为钛酸四丁酯的乙二醇甲醚溶液体积的 1/4, 沉淀, 过滤, 洗涤, 得到钛的羟基氧化物沉淀;

[0033] 3) 将硝酸铅溶于去离子水中, 形成硝酸铅水溶液, 使得  $Pb^{2+}$  浓度为 2.5mol/L;

[0034] 4) 将步骤 2) 中得到的钛的羟基氧化物沉淀、步骤 3) 中得到的硝酸铅水溶液和质量分数为 98% 的四甲基氢氧化铵晶体一起加入到反应釜内胆中, 并用去离子水调节物料体积为反应釜容积的 4/5, 搅拌 1 小时。其中钛的摩尔浓度为 0.05mol/L, 铅和钛的摩尔比为 5, 四甲基氢氧化铵的摩尔浓度为 0.5mol/L, 摩尔浓度的体积基数为前驱体浆料的总体积;

[0035] 5) 将装有前驱体浆料的反应釜内胆置于反应釜中, 密封, 在 200°C 下保温 6 个小时进行水热处理, 然后让反应釜自然冷却到室温, 取出反应物, 过滤, 依次用去离子水、乙醇清洗, 烘干, 得到前钙钛矿结构一维钛酸铅纳米管。

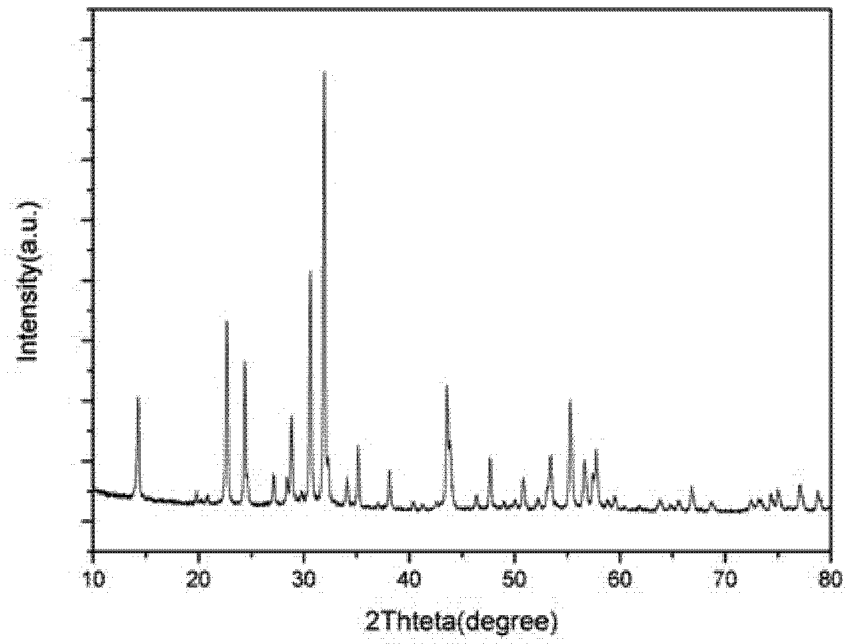


图 1

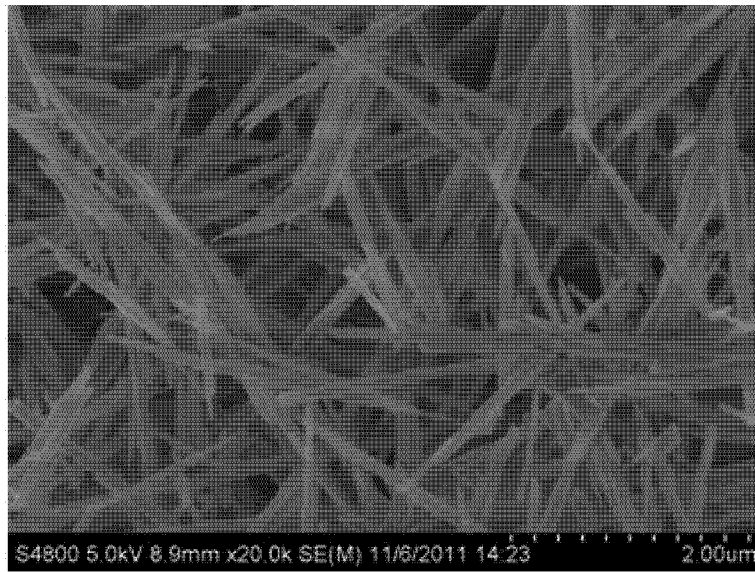


图 2

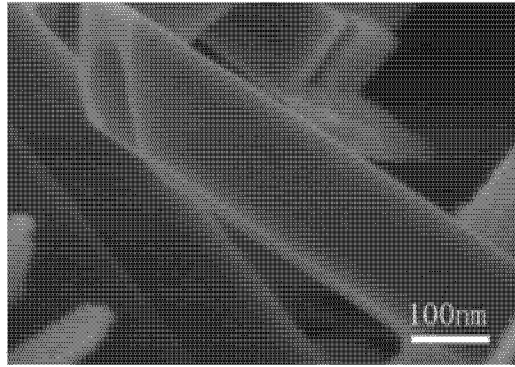


图 3