

ẢNH HƯỞNG CỦA TỈ LỆ Ba/Ti LÊN ĐẶC TRƯNG CỦA HẠT NANO BaTiO₃ TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Đỗ Việt Ôn^{1*}, Đỗ Phương Anh¹, Nguyễn Văn Thịnh², Võ Thanh Tùng¹, Trương Văn Chương¹

¹ Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt nam

² Trường Đại học Sư phạm Kỹ Thuật, Đại học Đà Nẵng, 48 Cao Thắng, Đà Nẵng, Việt nam

* Tác giả liên hệ Đỗ Việt Ôn <dovietonphysic@gmail.com>
(Ngày nhận bài: 19-8-2020; Ngày chấp nhận đăng: 30-9-2020)

Tóm tắt. Vật liệu BaTiO₃ nano hình cầu phân tán cao với kích thước đồng đều được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol Ba/Ti lên sự hình thành vật liệu được nghiên cứu bằng cách phân tích dữ liệu XRD và SEM. TiO₂·nH₂O tổng hợp bằng phương pháp axit sunfuric với sự hỗ trợ sóng siêu âm được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu. Vật liệu nano BaTiO₃ hình cầu với độ phân tán cao và kích thước trung bình khoảng 100 nm đã thu được tại 200 °C trong 12 giờ với tỉ lệ Ba/Ti = 1,5. Tỷ lệ Ba/Ti ảnh hưởng mạnh đến sự hình thành BaTiO₃ nano hình cầu với quá trình chuyển pha. Khi tăng tỉ lệ Ba/Ti, kích thước hạt tăng và tính đồng nhất giảm.

Từ khóa: thủy nhiệt, BaTiO₃ nano hình cầu, TiO₂·nH₂O

Influence of Ba/Ti molar ratio on characteristics of BaTiO₃ nanoparticles synthesized with hydrothermal method

Do Viet On^{1*}, Do Phuong Anh¹, Nguyen Van Thinh², Vo Thanh Tung¹, Truong Van Chuong¹

¹ Department of Physics, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

² University of Technology and Education, The University of Danang, 48 Cao Thang St., Da Nang, Vietnam

* Correspondence to Do Viet On <dovietonphysic@gmail.com>
(Received: 19 August 2020; Accepted: 30 September 2020)

Abstract. Highly dispersed BaTiO₃ nanospheres with a uniform particle size were synthesized with the hydrothermal method. The influence of Ba/Ti molar ratios on the formation of BaTiO₃ nanospheres was studied by analyzing the XRD and SEM data. The TiO₂·H₂O synthesized with the sulfuric acid method assisted by ultrasonication was used as a starting material. Highly dispersed BaTiO₃ nanospheres with an average size of about 100 nm were obtained at 200 °C in 12 hours with a Ba/Ti ratio of 1.5. The Ba/Ti ratios have a strong influence on the formation of nano BaTiO₃ and the phase transition. The particle size increases with the Ba/Ti ratio, while the uniformity decreases.

Keywords: hydrothermal method, BaTiO₃ nanospheres, TiO₂·nH₂O

1 Mở đầu

BaTiO₃ là một vật liệu gốm điện tử đã thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học nhờ các đặc tính điện môi, sắt điện và áp điện tuyệt vời. Nó được ứng dụng rộng rãi trong các tụ điện gốm đa lớp, cảm biến áp điện và bộ truyền động [1-3]. Thông thường, bari titanat được tổng hợp bằng phản ứng pha rắn từ hỗn hợp BaCO₃ và TiO₂ nung ở nhiệt độ cao trên 1100 °C [3]. Quá trình này gây ra sự thiếu đồng nhất về thành phần và tạo ra các loại bột kết tụ lớn và cứng. Do đó, để tổng hợp bột BaTiO₃ siêu mịn có tính đồng nhất cao, nhiều phương pháp hóa học ướt đã được phát triển. Các phương pháp này bao gồm phân hủy nhiệt các muối kép như oxalat [4], sol-gel [5, 6] và đồng kết tủa [7]. Để đạt được dung dịch rắn hoàn chỉnh, hầu hết các phương pháp hóa học ướt cần nung ở nhiệt độ trên 500 °C và quá trình nghiền liên tiếp giống như quá trình phản ứng ở trạng thái rắn [8]. Thủy nhiệt là một phương pháp hiệu quả đáp ứng cho các yêu cầu tổng hợp bột BaTiO₃ công nghiệp do tính năng xử lý ở nhiệt độ thấp và không cần nung, nghiền [9].

Phương pháp thủy nhiệt có tiềm năng để điều chế các loại bột siêu mịn bằng cách sử dụng môi trường nước. Tuy nhiên, phương pháp này thường phải tiến hành trong điều kiện kiềm mạnh (pH > 13) với việc sử dụng NaOH hoặc KOH [10-12], do đó để lại các tạp chất dưới dạng ion Na⁺ và K⁺ [8, 13]. Các phương pháp thủy nhiệt sử dụng tiền chất của Ba²⁺ và Ti⁴⁺ khác đã được phát triển để thay thế. Các hạt BaTiO₃ nano được tổng hợp bằng phản ứng thủy nhiệt từ dung dịch Ba(OH)₂ với các tiền chất titan khác nhau như bột oxit titan [14-16], muối titan [11], titan hydroxit [17] trong hệ thống mà không sử dụng các chất kiềm khác (NaOH và KOH) hỗ trợ [8].

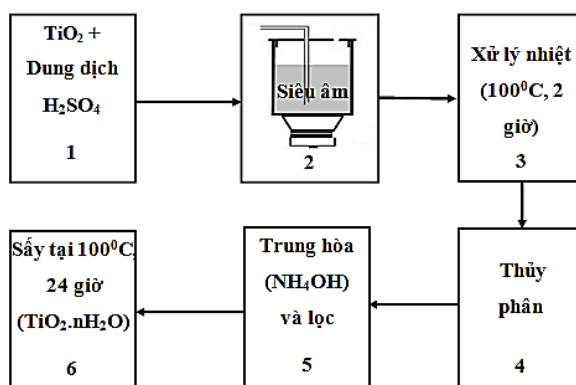
Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp BaTiO₃ bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng hạt nano TiO₂·nH₂O chế tạo bằng phương pháp axit sunfuric có hỗ trợ sóng siêu âm [18] và

Ba(OH)₂·8H₂O làm nguyên liệu ban đầu. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Ba/Ti đến quá trình chuyển pha, hình thái và kích thước hạt của BaTiO₃ nano được nghiên cứu chi tiết.

2 Thực nghiệm

2.1 Tổng hợp các hạt nano TiO₂·nH₂O

Quy trình chế tạo TiO₂·nH₂O bằng phương pháp sunfuric với sự hỗ trợ sóng siêu âm được thực hiện như Hình 1. Đầu tiên, 10 gam bột TiO₂ thương mại (Merck, độ tinh khiết 99%) được phân tán trong cốc thủy tinh chứa 100 mL dung dịch H₂SO₄ đậm đặc bằng máy khuấy từ, thời gian 30 phút. Dung dịch này được phân tán bằng siêu âm công suất cao (25 kHz, 150 W) trong 30 phút và giữ ở 100 °C trong 2 giờ. Sau khi để nguội, dung dịch được pha loãng bằng nước cất và phân tán bằng siêu âm trong 10 phút. Tiếp theo, cho từ từ dung dịch NH₄OH loãng vào và khuấy liên tục bằng máy khuấy từ cho đến khi môi trường trung tính. Khi bắt đầu xuất hiện kết tủa màu trắng, ngừng khuấy từ và lọc kết tủa. Kết tủa được rửa nhiều lần bằng nước cất nóng, rồi đến etanol. Sản phẩm cuối cùng được sấy khô tại 100 °C trong 12 giờ, thu được bột TiO₂·nH₂O.



Hình 1. Quy trình chế tạo TiO₂·nH₂O bằng phương pháp axit sunfuric [18]

2.2 Tổng hợp BaTiO₃ nano

Bột BaTiO₃ được tổng hợp bằng cách cho bột TiO₂·nH₂O chế tạo ở trên phản ứng với dung dịch Ba(OH)₂. Đầu tiên, Ba(OH)₂·8H₂O được hòa tan hoàn toàn trong 50 mL nước cất. Sau đó, thêm TiO₂·nH₂O vào dung dịch theo tỷ lệ mol Ba/Ti ($R_{Ba/Ti} = 1,0-2,0$) và khuấy từ 60 phút. Hỗn hợp được chuyển vào bình Teflon chiếm khoảng 80% thể tích của bình. Hệ thống bình thủy nhiệt kín được gia nhiệt lên 200 °C và giữ trong khoảng 12 giờ. Sau phản ứng, sản phẩm được rửa bằng nước cất và etanol nhiều lần. Bột được sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ.

2.3 Đặc trưng

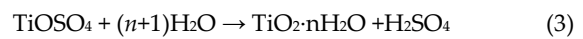
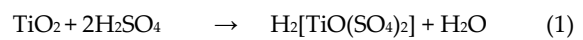
Cấu trúc tinh thể của bột nano TiO₂ và BaTiO₃ được xác định bằng nhiễu xạ tia X (XRD) trên hệ đo D8-Advanced-BRUKER AXS. Hình thái và vi cấu trúc của bột BaTiO₃ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL-5300. Phân bố và kích thước hạt được xác định từ ảnh SEM, sử dụng phần mềm ImageJ tính kích thước trung bình của hơn 200 hạt.

3 Kết quả và thảo luận

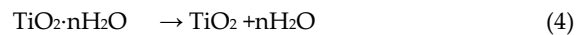
3.1 Cấu trúc và vi cấu trúc của các hạt nano TiO₂·nH₂O

Các hạt nano TiO₂·nH₂O hình thành thông qua phản ứng của TiO₂ trong dung dịch axit sunfuric dưới tác dụng hỗ trợ của sóng siêu âm. Sóng siêu âm góp phần tăng độ phân tán, làm cho phản ứng của TiO₂ trong dung dịch axit sunfuric xảy ra nhanh hơn và giúp phá vỡ các liên kết hóa học trong các hạt titan dioxit để tạo ra các cấu trúc mới [18]. Các hạt nano titan dioxit ngâm nước hình thành theo các phương trình phản ứng (1-4), tương ứng với các bước trong Hình 1 [18-20].

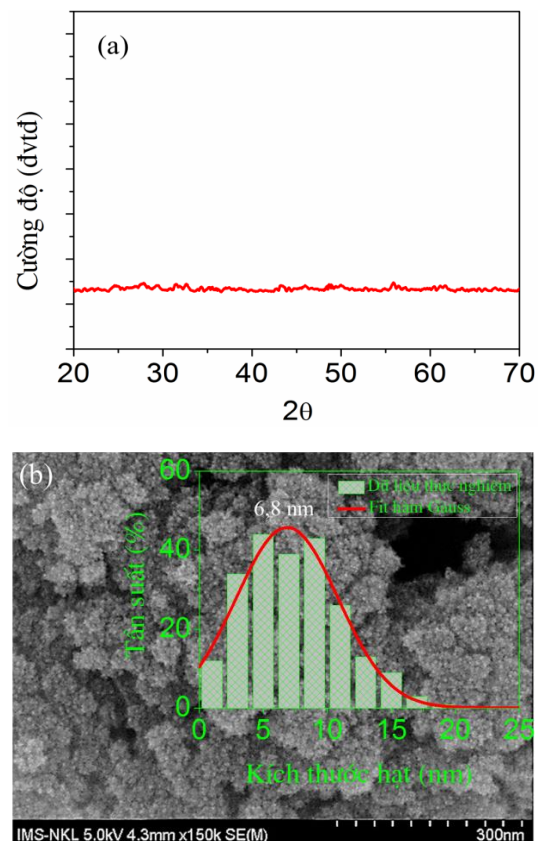
Siêu âm + 100 °C, 2 giờ



gia nhiệt



Cấu trúc và vi cấu trúc của các hạt nano TiO₂ được xác định từ nhiễu xạ tia X và ảnh SEM (Hình 2). Các hạt nano TiO₂·nH₂O thu được khi sấy ở 100 °C có pha vô định hình (Hình 2a). Các hạt nano phân bố khá đồng đều và có kích thước trung bình khoảng $6,8 \pm 0,3$ nm (Hình 2b). Bột nano TiO₂·nH₂O này được sử dụng làm nguyên liệu đầu để tổng hợp BaTiO₃ bằng phương pháp thủy nhiệt.



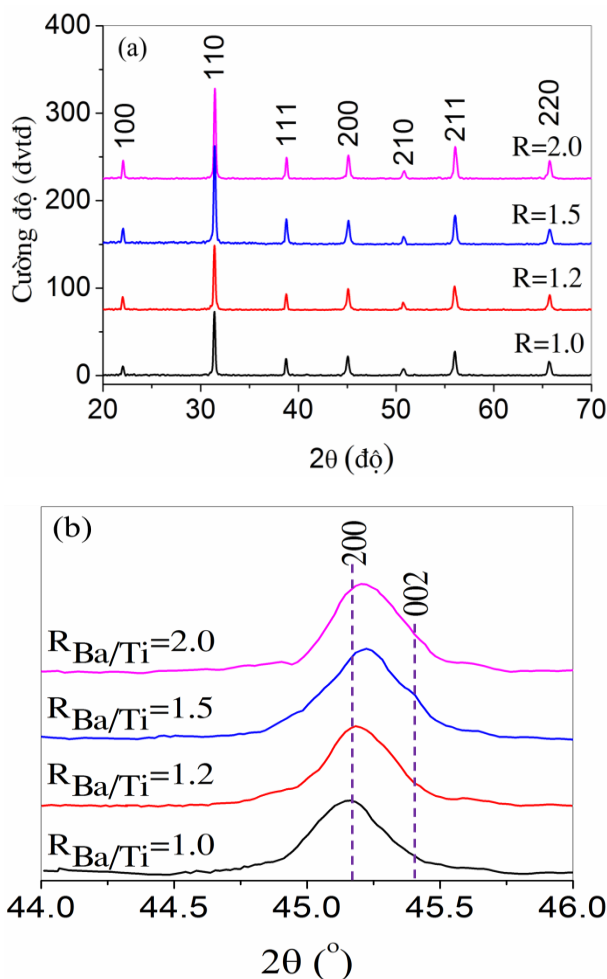
Hình 2. (a) Phổ nhiễu xạ tia X và (b) ảnh SEM của bột TiO₂·nH₂O tổng hợp bằng phương pháp sunfuric với sự hỗ trợ của sóng siêu âm

3.2 Cấu trúc và vi cấu trúc của các hạt nano BaTiO₃

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Ba/Ti (R_{Ba/Ti}) đến cấu trúc của BaTiO₃

Trong điều kiện thủy nhiệt, TiO₂·nH₂O phản ứng với các ion Ba²⁺ hoặc BaOH⁺ và tạo nên các tinh thể nano BaTiO₃ [21, 22]. Để xác định ảnh hưởng của các tỷ lệ Ba/Ti (R_{Ba/Ti}) đối với sự hình thành các hạt nano BaTiO₃, chúng tôi đã tổng hợp một loạt các mẫu BaTiO₃ bằng cách xử lý thủy nhiệt với giá trị tỷ lệ mol Ba/Ti (R_{Ba/Ti} = 1,0–2,0) ở 200 °C trong 12 giờ.

Hình 3a cho thấy các giản đồ XRD của các mẫu BaTiO₃ được tổng hợp với các giá trị R_{Ba/Ti} khác nhau. Các đỉnh tại vị trí 2θ khoảng 22,12, 31,52, 38,81, 45,17, 50,80, 56,10 và 65,76° tương ứng với các mặt phản xạ (100), (110), (111), (200), (210), (211) và (220) của pha BaTiO₃ lập phương (thẻ chuẩn số 00-031-0174). Ngoài ra, pha tạp chất không tồn tại trong phổ XRD, chứng tỏ các mẫu BaTiO₃ thu được đơn pha và có cấu trúc perovskite [23]. Hình 3b trình bày phổ XRD được phóng lớn ở góc 2θ = 44–46°. Kết quả cho thấy đỉnh 200 có xu hướng dịch về phía góc lớn khi giá trị R_{Ba/Ti} tăng từ 1,0 lên 1,5. Tại tỷ lệ 1,5 quan sát thấy đỉnh thứ hai tại 2θ ≈ 45,4° tương ứng với mặt 002 của pha BaTiO₃ tứ giác (thẻ chuẩn số 05-0626). Theo Joung và Gao, tỷ lệ Ba/Ti cao là rất hữu ích để tạo thành pha BaTiO₃ tứ giác [21, 24]. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, tỉ lệ R_{Ba/Ti} = 1,5 là phù hợp và tỷ lệ Ba/Ti lớn hơn có pha tứ giác giảm tương ứng với độ giảm cường độ đỉnh 002 (Hình 3b). Do đó, vật liệu BaTiO₃ được tổng hợp bao gồm hỗn hợp của pha lập phương và tứ giác, phù hợp với nghiên cứu của Gao và Li [22, 24].

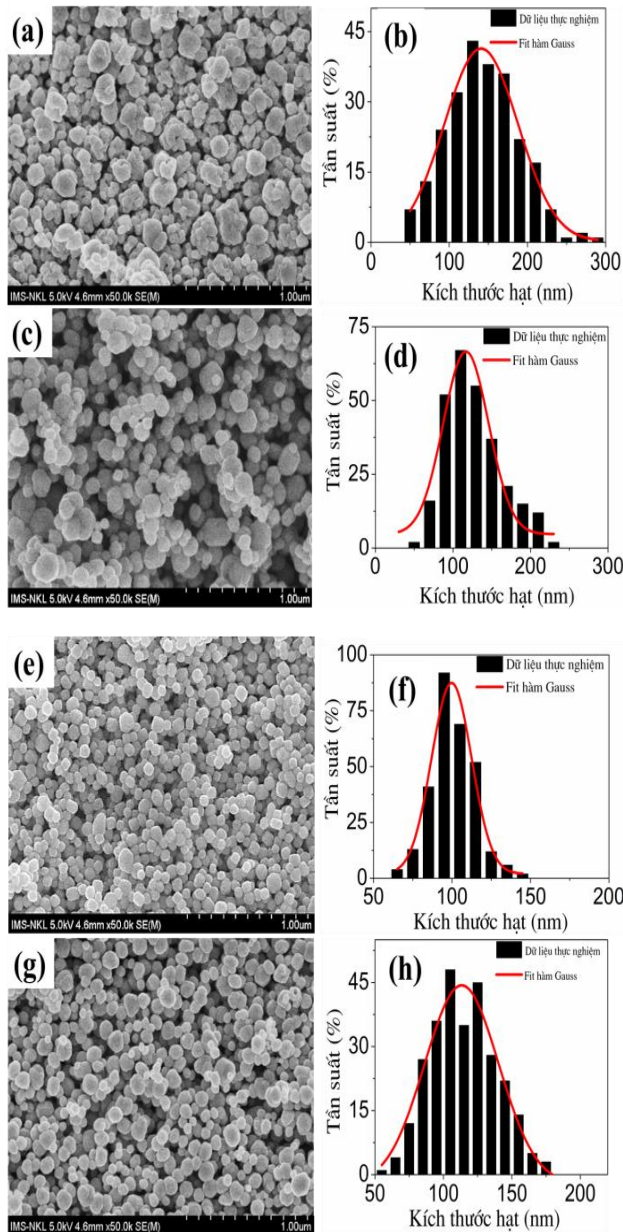


Hình 3. Phổ XRD của các mẫu BaTiO₃ được thủy nhiệt ở 200 °C trong 12 giờ với các tỷ lệ mol Ba/Ti khác nhau (R_{Ba/Ti} = 1,0–2,0)

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Ba/Ti (R_{Ba/Ti}) đến vi cấu trúc của BaTiO₃ nano

Hình thái và phân bố kích thước hạt của các mẫu BaTiO₃ được tổng hợp với các giá trị R_{Ba/Ti} khác nhau thông qua xử lý thủy nhiệt ở 200 °C trong 12 giờ được trình bày trên Hình 4. Trong môi trường thủy nhiệt, Ba(OH)₂ đóng vai trò tạo môi trường kiềm với các nhóm (OH)⁻ và nguồn Ba²⁺. Đối với mẫu BaTiO₃ tổng hợp ở giá trị R_{Ba/Ti} = 1,0, các hạt BaTiO₃ hình thành kết tụ tạo thành các hạt hình dạng không xác định và có kích thước không đồng đều phân bố trong dải rộng từ 25 đến 300 nm (Hình 4(a, b)). Các mẫu BaTiO₃ tổng hợp ở giá trị

$R_{Ba/Ti}$ 1,2 có các hạt dạng hình cầu với kích thước trung bình khoảng 127 nm và phân bố hẹp hơn (25–240 nm) với bề mặt nhẵn (Hình 4(c, d)). Tại tỉ lệ $R_{Ba/Ti} = 1,5$, các hạt có dạng hình cầu, đồng đều và phân tán cao với kích thước hạt trung bình khoảng 100 nm. Các hạt phân bố hẹp trong khoảng 50–150 nm, bề mặt hạt nhẵn bóng (Hình 4(e, f)).



Hình 4. Ảnh SEM và phân bố kích thước hạt theo hàm Gauss của các mẫu $BaTiO_3$ được thủy nhiệt ở 200 °C trong 12 giờ với các giá trị tỉ lệ mol Ba/Ti ($R_{Ba/Ti}$) khác nhau: (a, b) $R_{Ba/Ti} = 1,0$; (c, d) $R_{Ba/Ti} = 1,2$; (e, f) $R_{Ba/Ti} = 1,5$; (g, h) $R_{Ba/Ti} = 2,0$

Khi giá trị $R_{Ba/Ti}$ tăng từ 1,0 lên 1,5, pH của dung dịch tăng với hàm lượng nhóm OH⁻ tăng và các hạt nano $BaTiO_3$ hình thành tích điện âm có thể đẩy nhau vì lực đẩy tĩnh điện, ngăn chúng kết tụ lại và tăng cường khả năng phân tán và kích thước hạt của các mẫu giảm [25]. Tuy nhiên, khi giá trị $R_{Ba/Ti}$ tiếp tục tăng lên 2,0, các hạt nano có bề mặt nhẵn và có sự phát triển dị thường của các hạt lớn do đó kích thước trung bình tăng (Hình 4(g, h)). Rõ ràng là giá trị $R_{Ba/Ti} = 1,5$ rất thuận lợi trong việc hình thành $BaTiO_3$ nano hình cầu có kích thước đồng đều với bề mặt nhẵn, phù hợp cho các ứng dụng trong các thiết bị điện tử kích thước nano.

4 Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp các hạt nano $TiO_2 \cdot nH_2O$ bằng phương pháp axit sunfuric với sự hỗ trợ của sóng siêu âm. Các hạt $TiO_2 \cdot nH_2O$ có pha vô định hình, dạng hình cầu với kích thước trung bình khoảng 6,8 nm được sử dụng làm nguyên liệu đầu để tổng hợp vật liệu $BaTiO_3$. Các hạt nano $BaTiO_3$ được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường không sử dụng chất kiềm khác hỗ trợ phản ứng. Tỉ lệ mol Ba/Ti ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc và hình thái của các hạt nano $BaTiO_3$ tổng hợp ở các giá trị $R_{Ba/Ti} = 1,0$ –2,0. Tại điều kiện phù hợp: nhiệt độ 200 °C giữ trong 12 giờ và tỉ lệ mol Ba/Ti bằng 1,5 thu được bột nano $BaTiO_3$ có dạng hình cầu, phân tán cao và kích thước hạt trung bình khoảng 100 nm. Các hạt $BaTiO_3$ nano này thích hợp cho các ứng dụng quan trọng trong các thiết bị kích thước nano và micromet.

Tài liệu tham khảo

1. Nikolarakis PN, Asimakopoulos IA, Zoumpoulakis L. Design and Construction of Capacitors with the Use of Nano-Barium Titanate's ($BaTiO_3$) Composite Materials. *Journal of Nanomaterials*. 2018;2018:1-11.
2. Cheng J, Chen Y, Wu JW, Ji XR, Wu SH. 3D printing of $BaTiO_3$ piezoelectric ceramics for a focused ultrasonic array. *Sensors*. 2019;19(4078):1-8.

3. Gromada M, Biglar M, Trzepieciński T, Stachowicz F. Characterization of BaTiO₃ piezoelectric perovskite material for multilayer actuators. *Bulletin of Materials Science*. 2017;40(4):759-71.
4. Jung WS, Park J, Park Y, Yoon DH. Effects of impurities on the properties of BaTiO₃ synthesized from barium titanyl oxalate. *Ceramics International*. 2010;36(6):1997-2002.
5. Gomes MdA, Magalhães LG, Paschoal AR, Macedo ZS, Lima AS, Eguiluz KIB, et al. An Eco-Friendly Method of BaTiO₃ Nanoparticle Synthesis Using Coconut Water. *Journal of Nanomaterials*. 2018;2018:1-7.
6. Sobha A, Sumangala R. Influence of Synthesis Method and the Precursor on the Preparation of Barium Titanate Nano Particles. *Research & Reviews: Journal of Material Sciences*. 2018;6(3):175-82.
7. Taheri A, Tajally M, Mirzaee O. Comparison between microwave and conventional calcination techniques in regard to reactivity and morphology of co-precipitated BaTiO₃ powder, and the electrical and energy storage properties of the sintered samples. *Ceramics International*. 2017;43(11):8057-64.
8. Lee BW, Kim HK, Cho SB. Hydrothermal Preparation of BaTiO₃ Powders from Modified Hydroxide Precursors. *Ferroelectrics*. 2011;333(1):233-41.
9. Lee BW, Cho SB. Hydrothermal Preparation and Characterization of Ultra-Fine BaTiO₃ Powders from Amorphous Peroxo-Hydroxide Precursor. *Journal of Electroceramics*. 2004;13(1-3):379-84.
10. Hasbullah NN, Lee OJ, Chyi JLY, Chen SK, Talib ZA. Synthesis of BaTiO₃ Nanoparticles via Hydrothermal Method. *Solid State Phenomena*. 2017;268:172-6.
11. Hongo K, Kurata S, Jomphoak A, Inada M, Hayashi K, Maezono R. Stabilization mechanism of the tetragonal structure in a hydrothermally synthesized BaTiO₃ nanocrystal. *Inorganic chemistry*. 2018;57(9):5413-9.
12. Lee SK, Park TJ, Choi GJ, Koo KK, Kim SW. Effects of KOH/BaTi and Ba/Ti ratios on synthesis of BaTiO₃ powder by coprecipitation/hydrothermal reaction. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;82(3):742-9.
13. Her YS, Matijevi E, Chon MC. Preparation of well-defined colloidal barium titanate crystals by the controlled double-jet precipitation. *Journal of Materials Research*. 1995;10(12):3106-14.
14. Han J-M, Joung M-R, Kim J-S, Lee Y-S, Nahm S, Choi Y-K, et al. Hydrothermal Synthesis of BaTiO₃ Nanopowders Using TiO₂ Nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014;97(2):346-9.
15. Sasirekha N, Rajesh B, Chen Y-W. Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate: Effect of Titania Precursor and Calcination Temperature on Phase Transition. *Ind Eng Chem Res*. 2008;47(6):1868-75.
16. Liu N, Zhao W, Rong J. CO₂-driven synthesis of monodisperse barium titanate microspheres. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017;101(4):1407-11.
17. Magnone E, Kim JR, Park JH. The effect of the hydrothermal synthesis variables on barium titanate powders. *Ceramics International*. 2016;42(8):10030-6.
18. Duong NT, Vuong LD, Son NM, Tuyen HV, Chuong TV. The synthesis of TiO₂ nanoparticles using sulfuric acid method with the aid of ultrasound. *Nanomaterials and Energy*. 2017;6(2):82-8.
19. Li W, Ni C, Lin H, Huang CP, Shah SI. Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2004;96(11):6663-8.
20. He S, Sun H, Tan Dg, Peng T. Recovery of Titanium Compounds from Ti-enriched Product of Alkali Melting Ti-bearing Blast Furnace Slag by Dilute Sulfuric Acid Leaching. *Procedia Environmental Sciences*. 2016;31:977-84.
21. Joung MR, Kim JS, Song ME, Choi JH, Nahm S, Choi CH, et al. Synthesis of highly tetragonal BaTiO₃ nanopowders by a two-step alkoxide-hydroxide route. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(37):9089-92.
22. Li M, Gu L, Li T, Hao S, Tan F, Chen D, et al. TiO₂-Seeded Hydrothermal Growth of Spherical BaTiO₃ Nanocrystals for Capacitor Energy-Storage Application. *Crystals*. 2020;10(3):1-15.
23. Selvaraj M, Venkatachalapathy V, Mayandi J, Karazhanov S, Pearce JM. Preparation of meta-stable phases of barium titanate by Sol-hydrothermal method. *AIP Advances*. 2015;5(11):1-10.
24. Gao J, Shi H, Dong H, Zhang R, Chen D. Factors influencing formation of highly dispersed BaTiO₃ nanospheres with uniform sizes in static hydrothermal synthesis. *Journal of Nanoparticle Research*. 2015;17(7):1-17.
25. Hwang UY, Park HS, Koo KK. Low-Temperature Synthesis of Fully Crystallized Spherical BaTiO₃

Particles by the Gel-Sol Method. Journal of the
American Ceramic Society. 2004;87(12):2168-74.