

钛酸盐功能材料的研究与应用

冯秀丽^{1,2} 王公应^{1*} 邱发礼¹

(1. 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041; 2. 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 本文综述了钛酸盐功能材料的各种性质、合成方法及用途。指出关于新型钛酸盐产品的制备、新性能的发现及寻求新的应用领域是一项值得深入研究的课题。

关键词 钛酸盐 电学性质 光学性质 合成

中图分类号: O614. 41; TB34 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2005)06-1019-09

Research and Applications of Functional Materials of Titanate

Feng Xiuli^{1,2} Wang Gongying^{1*} Qiu Fali¹

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The properties, synthesis technologies and applications of titanates are reviewed. It is pointed out that the preparation of novel structured titanates, the discovery of novel properties and new application fields are worth studying deeply.

Key words titanates; electroproperties; photoproperties; synthesis

一、引 言

钛酸盐产品种类繁多,按其组成可分为碱金属钛酸盐、碱土金属钛酸盐、稀土金属钛酸盐等,有着十分卓越的物理、化学和光学性能,在当代材料科学领域中占有重要位置。我国钛资源丰富,蕴藏量为世界之首,为发展我国钛酸盐工业创造了有利条件。但我国对钛酸盐类产品的研究和生产与发达国家相比还很薄弱,与我国这样一个钛资源大国极不相称,因此对钛酸盐功能材料的开发研究显得极为迫切和重要。本文将对钛酸盐功能材料的性质、合成方法及用途进行介绍。

二、钛酸盐功能材料的性能

1. 电学性能

(1) 介电性

固体材料以电性能为标准可分为绝缘体、半导体、导体和超导体。大多数钛酸盐材料都属于绝缘体,但在外电场的作用下晶体内部可出现电极化现

象,因此它们也是介电体。介电体电极化效应的大小用材料两端积蓄的电荷密度与外加电场强度之比即介电常数来表示^[1,2]。不同的钛酸盐材料储存电荷的能力是不同的,因此介电常数有大有小。室温下钛酸钡的介电常数高达1 400^[3-6],钛酸铅的介电常数仅为142^[7-9],钛酸镁的介电常数则更小。同时介电常数随温度变化的情况也不同,钛酸钡在居里温度附近介电常数高达6 000—10 000,而钛酸镁的介电常数值随温度变化很小,几乎无变化^[10,11]。

(2) 压电性

1880年法国人居里兄弟发现了“压电效应”。所谓压电性是指某些介质在受到机械压力时,哪怕这种压力微小得像声波振动,都会产生压缩或伸长等形状变化,引起介质表面带电,这就是正压电效应。反之,施加激励电场,介质将产生机械变形,称逆压电性。晶体按其对称性可分为32个晶族,其中无对称中心的21个晶族中有20个晶族有压电性。最早发现水晶、酒石酸钾钠等少数单晶具有压电性,

收稿: 2004 年 10 月, 收修改稿: 2005 年 1 月

*通讯联系人 e-mail: ciocwgy@sina.com

由于单晶产量低、难于加工成型,其应用受到限制。1947年,美国斯罗伯茨在 BaTiO_3 陶瓷上加高压获得陶瓷的压电性。其后,德国、日本、美国、前苏联等国家开始对钛酸盐进行广泛的研究,发现钛酸钡的压电性虽比水晶好,但比酒石酸钾钠差;压电性随温度和时间变化比酒石酸钾钠小,但是比水晶大。钛酸钡压电性的温度和时间变化大的原因是居里温度(120℃)和第二相变点(0℃)都在室温附近^[12]。

为改善钛酸钡性能对其进行了一系列掺杂的研究。尽管钛酸钡的压电性在工程上有着广泛的应用,但是由于其居里温度低、工作温度范围窄和稳定性差等原因正逐步被后来发现的具有许多优良特性的钛酸铅和锆钛酸铅所取代^[13-15]。随着电子技术向高频和超高频领域发展的需要,对锆钛酸铅进行广泛的掺杂改性并发展了大量的三元系和四元系的固溶体,得到了一系列满足各种不同需要的钛酸铅系功能材料^[16-18]。但随着人们环保意识的增强,正在着手寻找一种无污染、具有优良压电性能的钛酸盐功能材料。钛酸铋^[19-24]具有低的介电常数、低的介电损耗、居里温度高(675℃)和无铅污染等优点,有望成为新一代具有压电性的“绿色”功能材料。

(3) 热释电性^[25]

热释电性是指由于温度的变化而引起晶体表面荷电的性质。热释电效应由于晶体受热膨胀而引起正负离子相对位移,从而导致晶体的总电矩发生改变,与压电效应相类似。由于结构方面的原因导致正负电荷中心不重合,这实际上就是一种自发极化。人们发现在 20 个具有压电性的晶族中有 10 个可以自发极化的晶族都具有热释电性。人们还发现了许多具有热释电效应的晶体,在钛酸盐材料中最早发现钛酸钡具有热释电性,随后又发现的比较重要的是钛酸铅和二元、三元改性的钛酸铅。

(4) 铁电性^[26]

在 10 个可以自发极化的晶族中,有些晶族在外电场之下,具有极化转移的特性。由于晶格结构变形,使离子偏离其平衡位置而形成电偶极矩。当施加外电场时,会使电偶极矩顺电场方向排列,而在电场移去后,仍能保持极化方向的残留值,此种特性即成为铁电性。

由于铁电性质的发生和单位晶格内不对称性有绝对的关系,具有钙钛矿结构的钛酸钡在温度高于临界温度 T_c (居里温度)时,其结构为简单立方晶格(结构如图 1),晶格参数为 0.4nm;此时的结构为对称性,不具有自发极化性;但是当温度低于临界温度

时,其晶格中的钛离子与钡离子会偏离原本对称的晶格位置,而促使电偶极的形成,使钛酸钡成为位移型转变的铁电体。

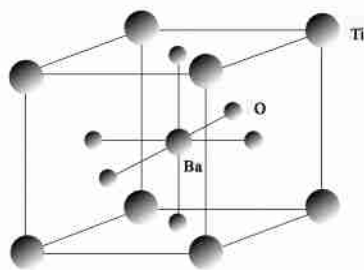


图 1 BaTiO_3 简单立方结构图

Fig. 1 The structure of cubic BaTiO_3

(5) 正温度系数效应^[27-34]

所谓的正温度系数(PTC)效应是指当温度低于某一临界值时呈半导体导电状态;但当温度超过这一临界值时,电阻率突然增加到 $10^3 \sim 10^4$ 倍成为绝缘体。1950 年荷兰飞利浦公司的海曼等人发现 BaTiO_3 半导化后可获得正温度系数特性。钛酸钡在居里温度附近电阻急剧增大的原因是传导电子在居里点附近穿越半导体化的钛酸钡晶界时,介电常数的少许增加会引起敏感的阻挡作用,使电阻增大。但这种现象在单晶中几乎见不到,在许多晶粒的致密集合体中很显著。

2. 光学性能

(1) 光催化性能

光催化研究中大多数是以 TiO_2 或者改性 TiO_2 作为光催化剂,由于其催化活性还不够高,实用化研究进程长期以来未有较大的突破^[35,36]。近些年来,人们围绕钛酸盐功能材料进行研究,探索新型光催化剂取得了一些重要进展^[37-41]。

层状结构钛酸盐的组成为 $\text{A}_2\text{O}[\text{TiO}_2]_n$ ($\text{A} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}; n = 2, 3, 4$),是由 TiO_6 八面体单元经过共边或共顶角形成的带负电荷的二维层状氧化物和层间碱金属阳子构成,有半导体活性,在适当的条件下可实现光解水。用过渡金属部分取代三钛酸盐和四钛酸盐中的一部分钛制得多孔柱状光催化材料实现光解水,其突出的特点是能利用层状空间作为合适的反应点以抑制逆反应,提高反应效率。

对钙钛矿型钛酸盐(ATiO_3)光催化性能的研究是近几年才开始的。目前主要研究碱土金属钛酸盐类及钛酸铅等。傅希贤等^[38]发现光催化活性与 A 离子的电负性有密切关系,随 A 位原子序数增加而

增加。对 ATiO_3 的 A 位进行了部分掺杂改性,使完整的晶型产生缺陷和畸变,体系能量升高,无序性增大,形成了掺杂能级,从而有利于光的吸收和光生电子对的分离,催化性能得到改善。

光催化机理是当光波能量大于钛酸盐的禁带宽度时,钛酸盐吸收光能产生较高能量的电子和空穴,电子和空穴与水及溶解氧作用,产生高化学活性的自由基。这种自由基对反应物几乎无选择性,最终达到光催化作用。

(2) 光致变色性

光致变色性是指物质在某些波长的光照射下,其颜色会发生可逆变化的性质^[42]。具有高介电常数的钛酸盐^[43]如钛酸钡、钛酸锶等掺入少量的 Fe^{3+} 、 V^{5+} 、 Sb^{5+} 具有光致变色性质。

光致变色现象本质上是一种物质在两个具有不同吸收谱的能态间的可逆变化。钙钛矿结构的 SrTiO_3 ,其 Sr^{2+} 和 O^{2-} 一起作面心立方密堆排列, Ti^{4+} 填充八面体空隙的四分之一。从离子半径考虑,过渡金属离子一般是取代 Ti^{4+} 进入晶格位置。 Fe^{3+} 取代 Ti^{4+} ,由于电中性的要求,晶体中将产生氧空位。一个氧空位可以补偿两个 Fe^{3+} 带来的正电价不足,这样 Fe^{3+} 在晶体中就有两种不同的晶格环境:一种是 Fe^{3+} 的 6 个配位离子全是 O^{2-} ;另一种是 Fe^{3+} 的配位环境中有 5 个是 O^{2-} ,一个是氧空位,这种 Fe^{3+} 用 $\text{Fe}^{3+}-\circ$ 表示。对于只掺 Fe 的 SrTiO_3 来说,晶体中这两种位置的浓度是相等的。 $\text{Fe}^{3+}-\circ$ 与 Ti^{4+} 相比对电子有更强的吸引力,成为晶体中的一种电子俘获中心;而 Fe^{3+} 与 Ti^{4+} 相比具有负电性,晶格周期性势场的要求使 Fe^{3+} 将成为晶体中的一种空穴俘获中心。 SrTiO_3 晶体的介电常数较大,所以这两种中心通常情况下都能稳定存在。受到光照,如果光子能量大于其禁带宽度,出现光生电子和光生空穴。光生电子将被 $\text{Fe}^{3+}-\circ$ 俘获,光生空穴将被 Fe^{3+} 俘获,生成 Fe^{4+} 。 Fe^{4+} 的产生改变了原来晶体的吸收谱,出现变色效应^[44]。

(3) 光折变效应

光折变效应是材料在光辐射下折射率随光强度空间分布而变化的效应,是一种非局域的非线性光学效应。当光场作用于具有铁电性的钛酸钡时,在钛酸钡中激发起载流子(电子或空穴),载流子在物质内运动,形成空间电荷分布,进而形成空间电场。所形成的空间电场,再作用到钛酸钡上,产生普克尔效应(一级电光效应),从而使物质折射率发生变

化^[45]。光折变性最重要的是要求晶体具有尽可能大的电光效应,这依赖于晶体中施主或受主杂质的能级与浓度,陷阱能级与浓度以及光生载流子的迁移率与漂移长度等综合性能^[46]。

(4) 其他光学性能

有些过渡金属钛酸盐如钛酸钴、钛酸镍等由于其本身的独特结构显示一定的颜色,因此可用作涂层材料的调色剂。这种颜料的化学惰性大,能耐绝大多数的普通酸类和碱类;抗氧化性能和抗还原性能均很强;耐光性很强,长期日晒暴露也不会褪色或变色;耐候性也非常好,以及有很高的耐热性,近年来备受人们关注^[47]。钛酸锶^[48]色散和折射指数很高,几乎与宝石接近,因而可用来制造人造宝石。掺杂多种金属氧化物可得到各种颜色的宝石(加镍可产生黄色)。最近发现钛酸钡($n=55$)和钛酸铅($n=100$)在交流电作用下可产生电致发光效应,这一性质的发现为钛酸盐功能材料性能增添新的内容。

3. 化学性能

(1) 催化性能

具有钙钛结构的钛酸盐(ABO_3)不仅具有光催化性能,还有催化氧化性能。其催化氧化机理为:A 离子不直接参加催化作用,本质上仅起到调整 $\text{Ti}-\text{O}$ 键的作用。在催化剂中氧化的活性位是 Ti 离子,在高温作用下, Ti^{4+} 还原到 Ti^{3+} ,相应地等量的晶格氧放出,形成足够的氧化活性,达到催化氧化的作用。

对于过渡金属钛酸盐^[47],钛仅起到固定过渡金属离子的作用。由于过渡金属离子的核外层有空的 d 轨道,具有很强的捕捉电子对的能力,能将硫原子的孤对电子捕获,达到催化脱硫的效果。冯守华等人^[49]合成具有层状、孔道结构的钛酸盐分子筛,发现其在烃类选择氧化反应中显示了优良的催化性能,为绿色化学化工的研究与开发谱写新的篇章。

最近见报道利用 BaTiO_3 是高介电常数的铁电体作催化剂^[50],对空气中的有机废气二氯甲烷进行治理。在电晕反应器中加入 BaTiO_3 催化剂后,当反应器内发生脉冲电晕放电时,在 BaTiO_3 颗粒周围形成强脉冲电场,使得 BaTiO_3 颗粒间的接触点处产生了部分电晕放电,增强了电晕反应器内电晕放电流柱;相应地提高了所形成的非平衡等离子体中荷能电子的能量与密度,使得在与二氯甲烷、氧气等分子的非弹性碰撞中,有效碰撞率提高,产生了较多的活性物种,提高了降解二氯甲烷的反应活性,二氯甲烷的转化率也提高了。

(2) 其他性能

具有钙钛矿结构的钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙等钛酸盐都有很高的熔点,耐热性好。具有层状结构的 $K_2Ti_6O_{13}$ 中 TiO_6 八面体成为隧道结构, K^+ 固定在层间,使其化学稳定性最好,具有优异的耐热、耐酸、耐碱性能^[51];具有假板铁矿结构的钛酸铝 (Al_2TiO_5), 每个铝离子和钛离子被形成八面体的 6 个氧原子所包围, TiO_6 或 AlO_6 八面体通过共用边相联接。钛酸铝能以两种稳定的形式即 型和 型存在: 型在 1 820—1 860 °C 高温下稳定, 型在 1 5—750 °C 和 1 300—1 820 °C 的温度范围内稳定。由于钛酸铝有良好的抗热冲击性、非常低的热膨胀系数和高的熔点,是一种理想的隔热材料^[52]。

随着研究的不断深入,人们发现有些钛酸盐功能材料还具有电流变性、吸波性、离子吸附性及生物适应性^[53,54] 等。

三、钛酸盐的制备方法

1. 固相法

(1) 固相烧结法^[55,56]

固相烧结法采用 TiO_2 和相应的金属碳酸盐或金属氧化物为原料,加入 0.1%—0.4% 的 MnO 作为除杂剂,在高温下预烧 2.5 h,然后加热到 1 300—1 500 °C 烧结,并按一定的冷却速度降温使其结晶,即可得到钛酸盐微粉。

该方法合成钛酸盐的原料晶粒尺寸受烧结温度的影响,烧结温度高,晶粒尺寸趋于减小。同时降温速度也影响到粉体的性质,一般将降温速度控制在 5 °C/min 较为合适。

固相烧结法具有合成时间短、污染少、工艺简单等特点,曾经是各国研究的主要方向。如前苏联用这种方法制备的粉体成功地合成了数百种陶瓷材料,并形成了规模产业;日本也有固相烧结法工业化生产的报道;国内目前主要采用此方法制备钛酸盐粉体。但是固相烧结法对原材料要求高,产品难以达到分子级混合,能量消耗大,容易引进杂质,其纯度、均匀性较差,粒径大,反应难以控制。因此该方法有被其它方法代替的趋势。

(2) 机械力化学合成法

机械力化学是研究固体物质在加机械能量时固体形态、晶体结构等发生变化,并诱导物理化学变化的一门学科。随着纳米技术的发展,机械力化学法成为制备纳米陶瓷材料的重要方法之一。Abe 和

Narita^[57] 以 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 和非晶态 TiO_2 为原料经高能球磨 3 h 后得到 $BaTiO_3$ 的前驱体,然后经 700 °C 烧结得到超细粉。吴其胜等^[58] 报道在氮气保护下,采用高能球磨 BaO 和锐钛矿型 TiO_2 混合粉体,用机械力化学法成功地合成了晶体尺寸为 10—30 nm 的 $BaTiO_3$ 粉体。

该方法合成钛酸钡的原料晶粒尺寸、颗粒的形貌、相组成及其反应机制都受球磨时间的影响。该方法具有原料易得和工艺过程简单的特点,但应用仍不广泛,需要拓展,其过程与机制还需进一步研究。

2. 液相法

(1) 沉淀-烧结法

化学沉淀法是在金属盐类的水溶液中,控制适当的条件使沉淀剂与金属离子反应,产生水合氧化物或难溶化合物,使溶质转化为沉淀,然后经分离、干燥或煅烧而得到纳米超微粒。根据化学沉淀剂的不同可分为草酸盐沉淀法、碳酸盐沉淀法和双氧水共沉淀法三种。

草酸盐沉淀法^[59-62]

该法是将精制的金属盐、四氯化钛溶液混合后,在 70—100 °C 时滴加草酸溶液,物料中金属盐、四氯化钛、草酸的比为 1:1:2,可得到 $MTiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ 沉淀。然后过滤、洗涤、干燥,再在 700—1 000 °C 进行热分解,就可以得到烧结良好的 $MTiO_3$ 微粒。该方法工艺简单,可以在沉淀过程中实现掺杂,使掺杂剂均匀地分布于钛酸钡粉体中,十分有利于其半导体化。但此法容易带入杂质,纯度偏低,煅烧温度较高,往往促使钛酸钡粒子发生不同程度的团聚,且粒度目前只能达到 1 000 nm 左右。为了克服上述 $MTiO_3$ 的 M 与 Ti 摩尔比较难控制的缺点,提出了一种改进方法。其依据是:草酸易溶于乙醇中,而 $MTiO_3$ 则不溶。这样,把草酸的乙醇溶液加入到金属盐、四氯化钛的混合水溶液中,就可沉淀出化学计量的 $MTiO_3$ 。为了确保所有的阳离子都能从水溶液中沉淀出来,乙醇必须过量。但是,该改进方法的生产成本高,难于在实际生产中应用。

碳酸盐沉淀法^[63-65]

在控制一定 pH 值的条件下,把沉淀剂 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液缓慢地加入到等摩尔的金属盐和 $TiOCl_2$ 的混合水溶液中,就得到 $Ti(OH)_4$ 和 MCO_3 的均匀混合沉淀。经过滤、洗涤、干燥和煅烧 (1 100 °C) 之后,就转化为钛酸盐粉体。pH 值是影

响M与Ti比的关键因素;反应条件、煅烧温度对粒度具有决定作用。该法的原料虽然便宜易得,但煅烧温度高,钡、钛分布均匀性较差。

双氧水共沉淀法

将工业制备钛白粉的中间廉价原料偏钛酸用去离子水洗涤,洗去基体中的杂质,洗净后在80℃烘干,得到提纯的偏钛酸。然后将双氧水、提纯的偏钛酸、氨水在1000ml烧杯中混合,在冰浴的条件下搅拌30min后得到桔黄色澄清溶液 $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_3$ 。把含金属盐M的水溶液滴加到桔黄色澄清液中,有沉淀生成。将沉淀抽滤、洗涤、检验至无金属离子M为止。然后经干燥、煅烧得白色 MTiO_3 纳米粉末^[66,67]。过氧化氢和氨水的量要严格控制:太少,偏钛酸不易溶解;太多,金属盐反应剧烈不易控制。张允什等^[68]在专利中报道pH由小到大变化制得的钛酸钡的纯度低于pH由大到小变化的情况。况且在生成沉淀时伴随有气体生成,溶液中这些气泡的生成在一定程度上阻止核的增长,这正是此方法制备各种纳米钛酸盐的优点之一。

(2) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法指金属醇盐或无机盐水解成溶胶,然后使溶胶凝胶化,再将凝胶干燥焙烧后得到纳米粉体。姚奎等^[69]将适量醋酸钡在一定温度下充分溶解于醋酸水溶液中;另将一定比例的经过稳定化处理的钛酸丁酯的无水乙醇溶液加入到上述醋酸钡溶液中,充分混合均匀,得到清澈的先驱体溶液;再向溶液中加入适量冰醋酸,在空气中放置24h,形成透明凝胶;将凝胶烘干后,加热处理即得 BaTiO_3 微粉。柏朝晖等^[70]在室温下将钛酸丁酯溶于异丙醇中搅拌,滴加冰醋酸,得近乎透明的钛酰型化合物溶液;在剧烈搅拌下,滴加乙酸溶液溶解氢氧化钡的混合溶液,继续搅拌使水解反应完全;将反应混合物置于95℃的水浴中凝胶化,使发生溶胶-凝胶化转化,得近乎透明的凝胶体;待凝胶老化后取出捣碎,在真空干燥箱中于120℃温度下充分干燥、研碎,置于电阻炉煅烧后取出冷却,研细即得 BaTiO_3 细粉体。采用其他钡、钡醇盐或钡的醇盐与钡的无机盐制备纳米 BaTiO_3 的报道^[71-73]也很多。

溶胶-凝胶法所得粉体的粒径受pH值影响较大。在工艺过程中不引入杂质,所得粉体粒径小、纯度高、粒径分布窄。但其原料价格昂贵、粉体的生产成本较高,并且体系中有有机溶剂及其添加剂常含有一定的毒性,对环境造成不同程度的污染,因此限制

了其工业化进程。其次,溶胶-凝胶法制备 BaTiO_3 纳米粉体常温大多为立方相,并且其反应周期长,工艺条件不易控制,产量小,难以放大和工业化。

(3) 水热法

水热法是通过在密封压力容器中的适合水热条件下的化学反应,实现原子、分子级的微粒构筑和晶体生长。

水热法一般是将 $\text{M}(\text{OH})_2$ 溶液与一定形式的钛源等混合后转入到高压釜中,在一定的温度和压力下水热合成晶化的 MTiO_3 粉体。所得 MTiO_3 的理化性能与水热条件、pH值、温度、反应物M/Ti值及所用钛源的种类有直接关系。对于水热法制备 BaTiO_3 的报道较多^[74-78],赵艳敏等^[78]对于 BaTiO_3 的水热合成的影响因素、发展现状、存在问题做了一篇专门的论述。该法原材料廉价,制备的粉体晶粒发育完整、粒度分布均匀、颗粒间团聚少,可得到理想化学计量比的材料,而且可一步合成、产率高。该法制备 BaTiO_3 纳米粉体多为立方相,直接得到四方相很困难。

最近又见报道用水热法直接合成四方相 BaTiO_3 ^[79]。徐华蕊等将氯化钡、四氯化钛和过量的氢氧化钠混合成溶液,转入到高压釜中,密闭后升温反应一段时间后,将所得的沉淀物过滤、洗涤、干燥得到四方相 BaTiO_3 。提高氢氧化钠过量浓度和降低四氯化钛浓度都有利于四方相的生成。该方法原材料廉价,产物有较高的纯度,从而为该纳米粉末的产业化提供了简便条件。

高温水热法制备钛酸钡纳米粉末在日本和美国已经商业化生产。该法需要较高的温度和压力,设备投资大,目前在国内该法基本上处于实验室探索阶段。

最近又出现了微波加热法^[81]、超声分散法、微乳液法^[82]、溶剂热法^[80]、低温直接合成法、喷热分解法^[83]等合成方法,目前基本上处于实验室探索的阶段。

四、钛酸盐功能材料的应用

1. 电学方面应用

利用钛酸盐材料储存电荷的能力可用来制备电容器。长期以来钛酸钡一直是国际电工协会标准中高介系列和低电容温度系数系列陶瓷电容器的主流介质材料,在电容器市场乃至整个电子陶瓷市场占有重要地位,被誉为“电子陶瓷工业的支柱”。

1947年,第一个压电陶瓷器件——钛酸钡拾音

器诞生了。这种材料性能优异、制造简单、成本低廉、应用广泛。在航天领域,利用钛酸盐材料压电性制作的压电陀螺,是在太空中飞行的航天器、人造卫星的“舵”,靠它航天器和人造卫星才能保证其既定的方位和航线。传统的机械陀螺寿命短、精度差,灵敏度也低,不能很好满足航天器和卫星系统的要求。而小巧玲珑的压电陀螺灵敏度高,可靠性好。在日常生活中,利用钛酸盐材料能将外力转换成电能特性,可以制造出压电点火器、移动 X 光电源、炮弹引爆装置。用两个直径 3mm、高 5mm 的压电陶瓷柱取代普通的火石,可以制成一种可连续打火几万次的气体电子打火机。利用同一原理制成的电子点火枪是点燃煤气炉极好的用具。利用钛酸盐陶瓷的压阻效应制成智能陶瓷雨刷,可以自动感知雨量,自动将轿车挡风玻璃上的雨刷调节到最佳速度。用钛酸盐材料能把电能转换成超声振动,可以用来探寻水下鱼群的位置和形状,对金属进行无损探伤,以及超声清洗、超声医疗,还可以做成各种超声切割器、焊接装置及烙铁,对塑料甚至金属进行加工。最近科学时报^[26]报道了日本电气东金公司发明的一种骨导式助听器。该助听器由钛酸盐材料制成的压电元件和把声音变为振动信号的放大器组成。这种新型助听器可以贴在太阳穴附近,通过头骨振动让人感知外界风吹草动,故名“骨导式助听器”,这对耳聋者实在是一种福音。它的重量只有 8g,是此前最小的助听器的 1/3,耗电量也只有 1/10。随着高新技术的发展,钛酸盐材料压电性的应用必将越来越广泛。

早在 1938 年,有人提出过利用热释电效应探测红外辐射,但并未受到重视。直到 1960 年代,随着激光、红外技术的迅速发展,才又推动了对热释电效应的研究和热释电晶体应用。近年来,利用钛酸盐材料的热释电性制成红外传感器已被广泛用于家电设备中。与光子传感器相比,它的传感效果好,可在室温下运行而且不受红外线波长的影响,在红外探测方面开始表现出高灵敏、快响应、宽光谱等优点。

具有铁电性的钛酸盐有剩余极化强度,因而可用来作信息存储、图像显示。目前已经研制出一些透明钛酸盐陶瓷器件,如铁电存储和显示器件、光阀、全息照相器件等,就是利用外加电场(E)使铁电畴作一定取向的性质。由于具有铁电性的钛酸盐的极化随 E 而改变,因而晶体的折射率也将随 E 改变。利用钛酸钡晶体的电光效应可制作光调制器、晶体光阀、电光开关等光器件,目前已经应用到激光

技术中。

钛酸钡基 PTC 元件的实用化始于 60 年代初期。在我国对 PTC 元件真正开始大力发展和推广是从 1980 年代开始的。利用 PTC 元件的电阻温度特性、电压电流特性和电流时间特性可供温度补偿、温度检测和限制电流,在家电和工业电控领域有着广泛的应用。

2. 能源方面的应用

目前迫切需要储能丰富的新型能源。氢能热值高,燃烧 1kg 氢可发热 1.25×10^5 kJ;资源丰富,地球表面丰富的水资源,水中含氢量达 11.1%;干净、无毒、燃烧后生成水,不产生二次污染;应用范围广,适应性强。因此氢能是未来理想的能源,氢能的开发和利用成为世界各国特别关注的科技领域。

利用钛酸盐功能材料的光催化性,光解水制氢是一条简洁、廉价的合成路线,国内外已有多篇文献报道。这为人类开发新型无污染、可持续利用的能源开辟一条道路。

最早由日本石原产业公司开发出了作为锂离子二次电池材料的高性能钛酸锂,具有几乎与理论容量相等的充放电容量。由于钛酸锂在充放电反应中无体积变化,作为可长期使用的二次电池材料引人注目。但由于其很难构成高电压电池,因此迄今为止只能在有限的范围内使用。目前,由于有效利用钛酸锂特点的周边环境不断改善,因此对该材料的关注也增加了。

利用钛酸盐功能材料的催化性能,由 CO 水合制取低碳醇成为众人关注的课题。该法与传统的发酵法、烯烃水合法和合成气法相比,不仅无酸污染,而且节省了粮食、石油、贵金属。钛酸盐作催化剂,从乙烷催化脱氢制取乙烯与传统的热解脱氢法相比,不仅减少能耗,而且转化率大大提高。

3. 环保方面的应用

随着科学技术的进步和经济的发展,环境问题日益受到人们关注。催化在环境治理中也发挥了重要作用。

用钛酸盐功能材料作催化剂,催化净化气态污染物无需使污染物与主气流分离而把它直接转化为无害物,因而既避免了吸收、吸附等净化方法可能产生的二次污染,又使操作过程得到简化。因此催化方法净化气态污染物正日益受到人们的重视。

汽油中的硫化物燃烧生成的 SO_2 是汽车尾气中的主要污染物之一。汽油中约有 90% 的硫来自催化裂化汽油组分,降低催化裂化汽油的硫含量是降

低汽油硫含量的关键。利用过渡金属钛酸盐作催化剂,过渡金属离子的核外层有空的 d 轨道,能将硫原子的孤对电子捕获,达到催化脱硫的效果。

合成染料厂和印染厂每年都要排放大量的有色废水。据不完全统计,全国废水排放量大约为250—300万吨,有效地处理这么多废水是环境保护工作亟待解决的难题。目前采用钛酸盐光催化剂,借助太阳能处理污水的研究工作开展得十分活跃。它的特点是可以使不同种类的染料降解脱色;分解的产物主要是无毒的 CO_2 、 H_2O 和 N_2 等,无二次污染;利用太阳能可节约能源。

4. 其他方面的应用

钛酸铝有良好的抗热冲击性,非常低的热膨胀系数和高的熔点,是一种用于汽车发动机排气管、排气管理想的隔热材料。用它制作的排气管、排气管组装机于发动机上,可以保持排气的高温,防止热量流失,提高发动机的热效率。这对于沙漠车、军用越野车、坦克车具有特别重要的实际意义。钛酸钴和钛酸镍等被广泛用作表面涂层材料调色剂;钛酸钙是处理核废料的一种材料;最近研究发现 $n=4,6$ 的钛酸钾的热膨胀系数与钛合金基本相近,可弥补羟基磷灰石生物涂层材料的不足,有望成为一种优秀的生物医用材料;最近日本研究发现 $n=4,6$ 的钛酸钾可吸附放射性物质锶和铯,为其应用开发了新的领域;最近发现纳米 CoTiO_3 材料对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 非常敏感,利用其气敏特性可制备气体传感器。

五、结束语

一直以来钛酸盐产品的制备、性能、应用是材料科学界研究的热点。近年来纳米材料已在许多科学领域引起广泛关注,纳米钛酸盐粉体的制备研究已成为纳米科技领域的一个研究热点,各种制备技术得到了很大发展。但其制备方法仍有许多问题需要探索。关于纳米钛酸盐性能研究还远远不够,关于具有孔道结构的钛酸盐的报道并不多,这应引起该领域的科技工作者的注意。基于其优异的物理性能,随着制备方法的改进和研究手段的拓宽,以及材料科学、物理学、化学等基础学科和化学工程等方面研究的密切配合和协作,钛酸盐功能材料必将有着十分广阔和诱人的发展前景。

参考文献

[1] 赵凯华 (Zhao K H), 陈熙谋 (Chen X M). 电磁学 (Electromagnetics). 北京: 人民教育出版社 (Beijing: People's Education Press), 1989. 3—60

[2] E. M. 帕塞尔. 电磁学 (Electromagnetics). 北京: 科学出版社 (Beijing: Science Press), 1979. 25—80

[3] Halder N, Chattopadhyay D, Sharma A D, et al. Materials Research Bulletin, 2001, 36: 905—913

[4] Chattopadhyay S, Teren A R, Hwang J H, et al. Journal of Materials Research, 2002, 17(3): 669—671

[5] Wang J, Xu B K, Ruan S P, et al. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78(3): 746—758

[6] Feteira A, Sarma K, Alford N M. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(3): 511—513

[7] Nakamura T, Takashige M, Terachi H. Journal of Applied Physics, 1984, 23(10): 1265—1268

[8] Qu B D, Zhong W L, Wang K M. Integrated Ferroelectrics, 1993, 3: 7—11

[9] Malachlan D S, Blaszkiewicz M, Newnham R E. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(8): 2187—2193

[10] Ferreira V M, Azough F, Baptista J L, et al. Ferroelectrics, 1992, 133: 127—132

[11] Ferreira V M, Azough F, Freer R, et al. Journal of Materials Research, 1997, 12(12): 3293—3299

[12] 小西良弘 (Konisi Y), 迁俊朗 (Sen J L). 电子陶瓷基础和应用 (Base and Application of Electronic Ceramic). 北京: 机械工业出版社 (Beijing: China Machine Press), 1983. 45—90

[13] 张传忠 (Zhang C Z). 压电与声光 (Piezoelectrics and Acousto-optics), 1992, 14(6): 40—43

[14] 张健 (Zhang J), 张沛霖 (Zhang P L), 钟维烈 (Zhong W L). 压电与声光 (Piezoelectrics and Acousto-optics), 1996, 18(5): 349—353

[15] 张福学 (Zhang F X). 压电学 (下册) (Piezoelectrics). 北京: 国防工业出版社 (Beijing: Defense Industry Press), 1984. 54—56

[16] Tashiro S, Murata T, Ishii K. Japanese Journal of Applied Physics, Part I, 2001, 40(9): 5679—5683

[17] Sakaki C, Newalkar L B, Komarneni S. Japanese Journal of Applied Physics, Part I, 2001, 40(12): 6907—6913

[18] Park J H, Troler M S. Journal of Materials Research, 2001, 16(1): 268—273

[19] 侯敦敏 (Lin D M), 肖定全 (Xiao D Q). 哈尔滨理工大学学报 (Journal of Harbin University of Science and Technology), 2002, 7(6): 100—101, 104

[20] Frit B, Mercurio J P. Journal of Alloys and Compounds, 1992, 188: 27—53

[21] Cummins S E, Cross L E. Applied Physics Letters, 1967, 10: 14—16

[22] Withers R L, Thompson J G, Rae A D. Journal of Solid State Chemistry, 1991, 94: 404—417

[23] Dorrian J F, Newnham R E, Smith D K. Ferroelectrics, 1971, 3: 17—27

[24] Wolfe R W, Newnham R E, Smith D K. Ferroelectrics, 1971, 3: 1—7

[25] 张沛霖 (Zhang P L), 钟维烈 (Zhong W L). 物理 (Physics), 1991, 20(10): 600—604

- [26] 李景德 (Li J D), 雷德铭 (Lei D M). 电介质物理和应用 (Physics and Application of Dielectrics). 广州: 中山大学出版社 (Guangzhou: Zhongshan University Press), 1992
- [27] 曹明贺 (Cao M H), 周东祥 (Zhou D X), 龚树萍 (Gong S P). 华中科技大学学报 (Journal of Huazhong University of Science and Technology), 2001, 29(6): 25—27
- [28] 刘勇 (Liu Y), 庄志强 (Zhuang Z Q). 电子元件与材料 (Electronic Components and Materials), 2002, 21(10): 4—6
- [29] Roxana M P, Piticescu R R, Taloi D, et al. Nanotechnology, 2003, 14: 312—317
- [30] Sakai H, Horikawa M, Kagohashi W. WO 9 959 918, 2000
- [31] Anuradha T V, Ranganathan S, Tanu M, et al. Scripta Mater., 2001, 44: 2237—2241
- [32] Vollman M. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(1): 235—243
- [33] Brzozowski E, Castro M S. Ceramics International, 2000, 26: 265—269
- [34] Soo H H. J. Appl. Phys., 1996, 79: 2487—2490
- [35] Fujishima A, Honda K. Nature, 1972, 238: 37—39
- [36] Hoffman M R. Chemical Reviews, 1995, 95: 69—96
- [37] 余灯华 (Yu D H), 廖世军 (Liao S J), 江国东 (Jiang G D). 工业催化 (Industrial Catalysis), 2003, 11(6): 48—52
- [38] 傅希贤 (Fu X X), 桑丽霞 (San L X), 王俊珍 (Wang J Z) 等. 天津大学学报 (Journal of Tianjin University), 2001, 34(2): 229—231
- [39] Wiswanathan B. Catalysis Review, 1992, 34(4): 337—354
- [40] Franck J P, Issac I, Chen W, et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1998, 59(10): 328—336
- [41] Seiyama T. Catalysis Review Science Eng., 1992, 34(4): 281—300
- [42] 方书淦 (Fang S G), 张启仁 (Zhang Q R). 晶体色心物理学 (Physics of Crystal Colour Center). 上海: 上海交通大学出版社 (Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press), 1989. 352—357
- [43] Muller K A, Waldkirch T, Berlinger W, et al. Solid State Communication, 1971, 9: 1097—1103
- [44] 黄民辉 (Huang M H), 夏继余 (Xia J Y). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1997, 25(2): 198—203
- [45] Corner L, Ramos G R, Petris A, et al. Optics Communications, 1997, 143: 165—172
- [46] 罗豪苏 (Luo H S), 齐振一 (Qi Z Y). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, 12(3): 304—309
- [47] 于霞飞 (Yu X F), 彭子飞 (Peng Z F). 中国高新技术企业评价 (Review of China High Technology Enterprises), 2000, (6): 36—37
- [48] Kulagin N, Dojiclovic J, Popovic D. Cryogenics, 2001, 41: 745—750
- [49] 冯守华, 徐如人. 化学进展 (Progress in Chemistry), 2000, 12(4): 445—457
- [50] 姜玄珍 (Jiang X Z), 郑雷 (Zheng L). 催化学报 (Chinese Journal of Catalysis), 1997, 18(4): 348—350
- [51] 钱世雄 (Qian S X). 玻璃钢 (Glasssteel), 1999, (3): 8—11
- [52] 周健儿 (Zhou J E), 江伟辉 (Jiang W H). 中国陶瓷工业 (China Ceramic Industry), 1995, 2(4): 4—9
- [53] 申玉田 (Shen Y T), 崔春翔 (Cui C X), 徐艳姬 (Xu Y J) 等. 电子显微学报 (Journal of Chinese Electron Microscopy Society), 2002, 21(5): 693—694
- [54] 徐艳姬 (Xu Y J), 申玉田 (Shen Y T), 崔春翔 (Cui C X) 等. 电子显微学报 (Journal of Chinese Electron Microscopy Society), 2002, 21(5): 765—766
- [55] 赵培峰 (Zhao P F), 孙乐民 (Sun L M). 材料开发和应用 (Development and Application of Materials), 2003, 18(1): 39—42
- [56] 罗世永 (Luo S Y), 张家芸 (Zhang J Y). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2000, 28(5): 458—461
- [57] Osami A, Yoshitaka O. Solid State Ionics, 1997, 101: 103—109
- [58] 吴其胜 (Wu Q S), 高树军 (Gao S J), 张少明 (Zhang S M) 等. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, 17(1): 719—724
- [59] Prasadarao A V, Suresh M, Sridhar K. Materials Letters, 1999, 39: 359—363
- [60] 顾达 (Gu D), 顾燕芳 (Gu Y F). 电子元件与材料 (Electronic Components and Materials), 1995, 14(5): 15—18
- [61] 郭志余 (Guo Z Y). 无机盐工业 (Inorganic Salt Industry), 2001, 33(5): 27—28
- [62] 王德君 (Wang D J), 周济 (Zhou J). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, 12(2): 231—236
- [63] 王卫民 (Wang W M), 王贵方 (Wang G F). 信阳师范学院学报 (Journal of Xinyang Normal University), 2002, 15(2): 216—218
- [64] 朱启安 (Zhu Q A), 石荣恺 (Shi R K). 无机盐工业 (Inorganic Salt Industry), 2002, 34(2): 5—7
- [65] 吴学庆 (Wu X Q), 苏丽萍 (Shu L P). 贵州大学学报 (Journal of Guizhou University), 1999, 16(2): 140—144
- [66] 蒋登高 (Jiang D G), 苏继灵 (Shu J L). 河南化工 (Henan Chemical Industry), 1998(11): 7—8
- [67] 杨小明 (Yang X M), 彭子飞 (Peng Z F). 华侨大学学报 (Journal of Huaqiao University), 1998, 19(2): 216—218
- [68] 张允什 (Zhang Y S), 王达 (Wang D), 王春明 (Wang C M). CN1061764A, 1992
- [69] 姚奎 (Yao K), 孔令兵 (Kong L B), 张良莹 (Zhang L Y). 西安交通大学学报 (Journal of Xi'an Jiaotong University), 1996, 30(12): 40—44
- [70] 柏朝晖 (Bai Z H), 王学荣 (Wang X R), 张希艳 (Zhang X Y). 长春理工大学学报 (Journal of Changchun University of Science and Technology), 2002, 25(4): 7—10
- [71] Kerchner J A, Moon J, Chodella R E. ACS Symp. Ser., 1998, 68: 106—119
- [72] 苏毅 (Su Y), 杨亚玲 (Yang Y L), 胡亮 (Hu L). 化学研究与应用 (Chemical Research and Application), 2002, 14(2): 201—205
- [73] Lu Q F, Chen D R, Jiao X L. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002, 25: 243—248

- [74] 潘春跃(Pan C Y), 王开毅(Wang K Y), 冯才旺(Feng C W) 等. 中国有色金属学报(Chinese Journal of Nonferrous Metals), 1995, 5(2): 51—54
- [75] Zhao L, Chien A, Lange T, et al. J. Mater. Res., 1996, 11(6): 1325—1328
- [76] Xia C T, Shi E W, Zhong W Z, et al. Journal of Crystal Growth, 1996, 166: 961—966
- [77] Jooho M, Ender S, Tuo L, et al. Journal of European Ceramic Society, 2002, 22: 809—815
- [78] 赵艳敏(Zhao Y M), 王越(Wang Y), 王公应(Wang G Y). 合成化学(Chinese Journal of Synthesis Chemistry), 2003, 11: 300—304
- [79] 徐华蕊(Xu H R), 高濂(Gao L), 郭景坤(Guo J K). 功能材料(Functional Materials), 2001, 32(5): 558—559
- [80] Bocquet F K, Chhor C P. Materials Chemistry and Physics, 1999, 57: 273—280
- [81] 俞刚(Yu G), 刘畅(Liu C), 杨祝红(Yang Z H) 等. 过程工程学报(Chinese Journal of Process Engineering), 2003, 3(3): 256—260
- [82] 王向德(Wang X D), 赵晓明(Zhao X M), 万印华(Wan Y H) 等. 水处理技术(Technology of Water Treatment), 1998, 24(3): 137—143
- [83] 傅希贤(Fu X X), 单志兴(Shan Z X). 应用科学学报(Journal of Applied Sciences), 1997, 15(2): 249—252