

水热条件下钛酸钡粉体晶粒形成机理

施尔畏 夏长泰 仲维卓 华素坤 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 中国科学院无机功能材料开放实验室)

摘要 对于采用加直流电场水热法制备的 BaTiO_3 粉体体系, 测定了反应过程中外加直流电场电流和反应后溶液中残余 OH^- 量。水热反应初期, 电流随着反应温度的升高而增大。反应继续进行, 电流达到极大值, 然后急剧减小。反应温度越高, 反应时间越长, 反应后溶液里残余的 OH^- 量越少。结合粉体物相和晶粒形貌的表征, 对水热条件下 BaTiO_3 晶粒的形成机理进行了探讨。在反应初期, 随着温度的升高, 先驱物逐渐溶解, 体系中导电离子数不断增多, 因此电流不断增大。溶液中 OH^- 与从前驱物 TiO_2 粒子溶解进入溶液的钛氧基团结合形成羟基化的生长基元, 它们与 Ba^{2+} 一起在晶核生长界面上叠合、脱水、结晶, 从而使 BaTiO_3 晶粒长大。 BaTiO_3 晶粒生成反应消耗体系中导电离子数, 由于无其他新导电离子来源, 所以电流达到极大值后又迅速减小。

关键词 钛酸钡粉体, 水热法, 形成机理

1 引言

近年来, 水热法已被广泛地应用于各种粉体的制备。水热法制备的陶瓷粉体由于其具有分散性好, 无团聚或少团聚, 晶粒结晶良好, 晶面显露完整等特点, 明显改善了相应陶瓷材料的性质^[1~3]。

水热条件下陶瓷粉体形成机理研究是一个令人感兴趣的课题^[4~7]。从晶体生长理论研究角度看, 经水热反应直接得到了结晶良好的微晶粒, 这也是一个涉及晶体成核与生长的基本问题。对于粉体制备工艺研究, 透彻了解和掌握水热条件下粉体晶粒的形成机理是能动地选择最佳工艺条件的基础和依据, 进而实现按性能要求来进行粉体晶粒的设计和水热合成。

本文报道了在加直流电场水热法制备 BaTiO_3 粉体体系中, 通过对附加直流电场电流和反应后溶液中残余 OH^- 量的检测所得到的新的与反应过程有关的实验数据; 结合对粉体物相和晶粒形貌的表征, 进一步探讨了水热条件下 BaTiO_3 粉体晶粒形成机理。

1994年7月8日收到。国家自然科学基金重点项目。

通讯联系人: 施尔畏, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050。

本工作得到路治平、赵天德、张建生、仇海波、袁湘龙、邓群等的帮助, 本所八室为样品作了 XRD 和 TEM 测试。在此一并致谢。

2 实验与实验理论基础

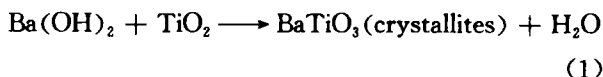
2.1 加直流电场的水热反应装置及粉体制备反应

采用的加直流电场的水热反应装置如图 1 所示。高压釜腔体尺寸是：直径 20mm，长度 200mm。用银板作阳极，用釜体作为阴极。

将等摩尔比的市售 TiO_2 粉(经 XRD 检测其为锐钛矿型结构)和 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 混合作为反应前驱物，选用水作为溶剂。调整溶液体积使得高压釜填充度为 80%~90%。反应温度范围是 75~200℃，分别进行了 2, 4, 8, 24, 72h 等不同反应时间的实验(此处指恒温时间，反应过程中升温速率固定不变)。由于高压釜密封塞中嵌入电极，所以不能装入测压装置以测量反应过程中体系的压力。根据水热条件下填充度-温度-压力关系曲线^[8]，当反应温度为 200℃、填充度为 80%~90%时，体系压力低于 40MPa。

2.2 外加直流电场电流的测定

当两极之间加上一直流电压时，在电场力的作用下，溶液中的正、负离子分别向两极迁移，从而形成了电流。显然，电流与溶液中的离子数、电极反应过程以及反应条件(温度、压力、反应时间)等因素有关。溶液中发生了 BaTiO_3 晶粒形成反应，用化学方程式表示为：



它必然导致体系中离子数的变化，从而引起通过体系电流的变化。因此，如果把电极反应对电流的贡献降到最小，电流的变化直接与此反应有关。另一方面，虽然体系温度对离子电导有影响，但是更重要的是反应温度、时间决定了反应(1)进行的完全程度以及产物的相组成和晶粒形貌，所以，电流可作为一个与反应过程有关的宏观可测量值。

为了把电极反应的影响降低到最小的程度，曾进行了不同外加电压的实验。当外加电压大于 3V 时，体系中即发生了作为阳极的银板上的单质银和与阳极相连的铜制品(如螺母等)的单质铜氧化，并在阴极上(高压釜内壁)还原的反应。当电压为 1V 时，观察不到明显的电极反应，所以全部反应的外加电压都固定为 1V。

2.3 反应后溶液中残余 OH^- 量的检测

水热反应后，作粉、液分离处理，对溶液中残余 OH^- 量进行检测。体系中 OH^- 来自按等摩尔比加入的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。在常温常压下， $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的溶度积为 5×10^{-3} 。图 2 示出仅加入与实际粉体制备反应等质量的 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的水热体系中，外加直流电场电流与温度、反应时间的关系。从图 2 可看到，电流随着处理温度的升高而增大，最后趋于一个常数。随着温度的升高， $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶解度迅速增大，使得体系中离子数(Ba^{2+} , OH^-)增多，通过体系的电

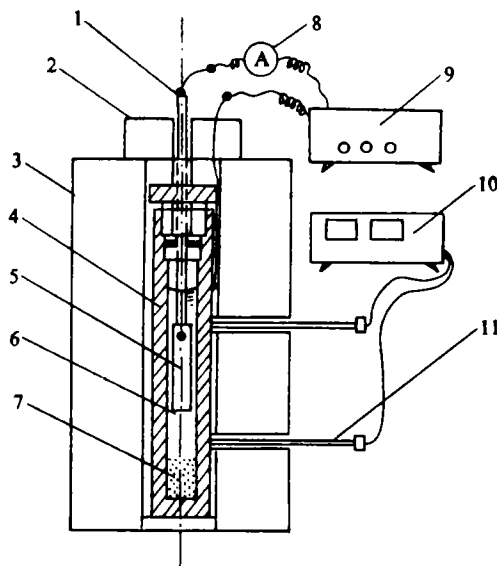


图 1 加直流电场水热反应装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the electro-hydrothermal system

- 1—Anode; 2—Top cover; 3—Heater; 4—Autoclave; 5—Silver plate; 6—Solution; 7—Precursor; 8—Ammeter; 9—DC power supply; 10—Temperature controller; 11—Thermocouple

流增大。在处理了一定的时间后, Ba(OH)₂ 全部溶解, 体系中离子数不再显著增多, 此时电流也就趋于一个常数。

如果羟基参加 BaTiO₃ 晶粒的生成反应, 那么随着反应的进行, 由于没有其它 OH⁻ 的来源, 体系中 OH⁻ 将因消耗而减少。定义参数 ρ :

$$\rho = 1 - C/C_0 \quad (2)$$

式中: ρ 也是一个与反应过程有关的宏观可测量, C 为反应后溶液中残余的 OH⁻ 量; C_0 为反应前所加入的 OH⁻ 量。

对反应后溶液中残余 Ti⁴⁺ 量作了比色反应检测, 游离的 Ti⁴⁺ 离子的浓度低于 40×10^{-6} 。而 Ba²⁺ 在粉体后处理中易与空气中 CO₂ 反应生成 BaCO₃ 并混入粉料, 所以 Ti⁴⁺, Ba²⁺ 离子难以作为另外的与反应过程有关的可测量。

2.4 粉体相组成和结晶形貌的表征

水热反应制得的粉体, 经去离子水和乙醇反复洗涤, 干燥后进行 XRD(物相)和 TEM(晶粒结晶形貌)表征。

3 结 果

3.1 粉体相组成和晶粒形貌与反应温度、时间的关系

粉体的相组成与水热反应条件相关。图 3 是经 75℃, 8h 水热反应所制得的粉体 XRD 谱。图中除钙钛矿型 BaTiO₃ 的衍射峰外, 还出现锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰。定义 α 为锐钛矿型 TiO₂(101)面族衍射峰强度和钙钛矿型 BaTiO₃(001)面族衍射峰强度的比值:

$$\alpha = I_{\text{TiO}_2(\text{A})(101)} / I_{\text{BaTiO}_3(001)} \quad (3)$$

α 可粗略地表示粉体中 TiO₂ 的相对含量。图 4 曲线 1 是相同反应时间(4h)下加直流电场水热反应制得的粉体 α 值与反应温度的关系曲线。从图可看到: 随着反应温度的升高, α 值急剧减小。当反应温度为 200℃ 时, 粉体几乎全由钙钛矿型 BaTiO₃ 晶粒组成。实验还表明在相同温度下, 延长反应时间使得 α 值减小。

图 5 是不同反应条件下制得的粉体的 TEM 照片。经 75℃, 8h 水热反应制得的粉体是由一些粒度在 100nm 以上的颗粒组成。而这些颗粒则由粒度更小的粒子(粒度为十余纳米)聚集而成(图 5a)。当反应温度

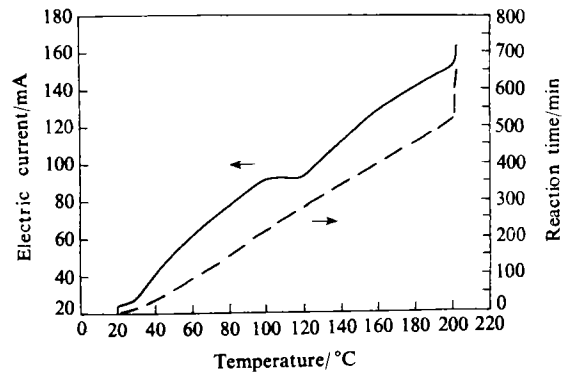


图 2 加入 Ba(OH)₂ 的水热反应体系外加直流电场电流与反应温度、反应时间的关系

Fig. 2 Relationship among reaction temperature, time and DC electric current during electro-hydrothermal treatment of Ba(OH)₂ aqueous solution

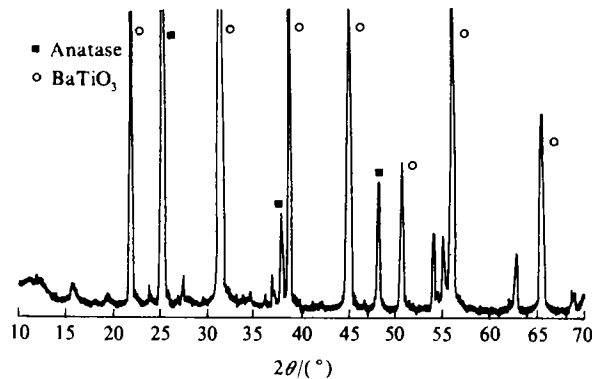
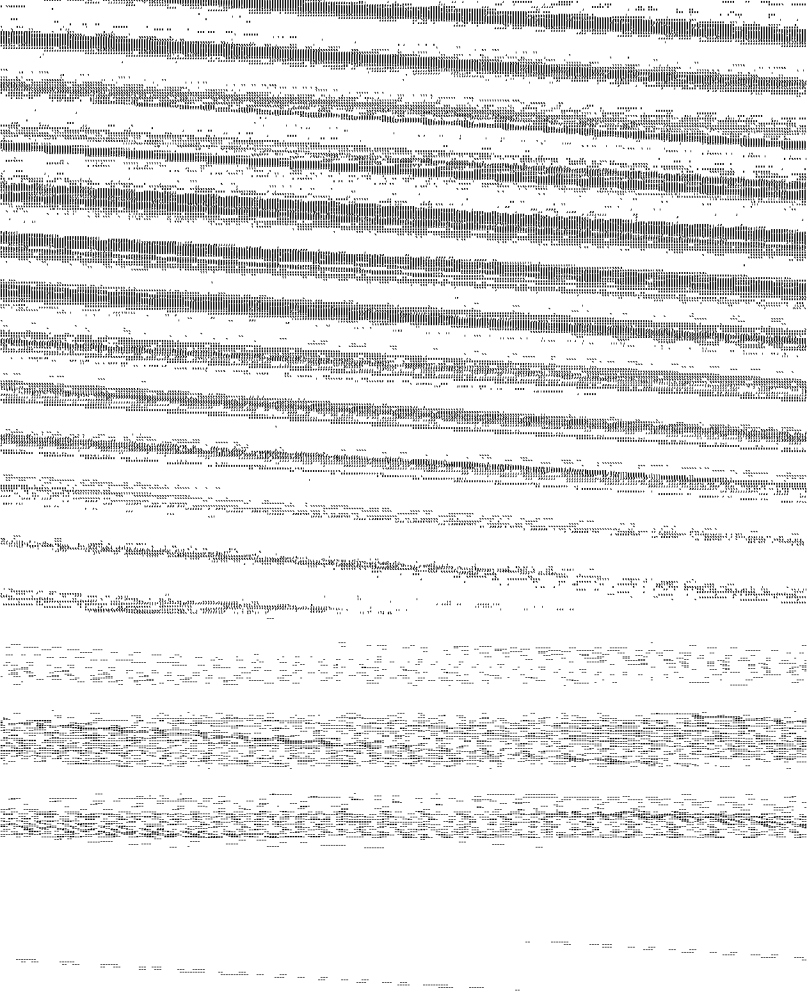


图 3 加直流电场水热法制备的 BaTiO₃ 粉体的 XRD 谱
Fig. 3 XRD pattern of electro-hydrothermal synthesized BaTiO₃ powder
Reaction condition: 75℃, 8h, 1V



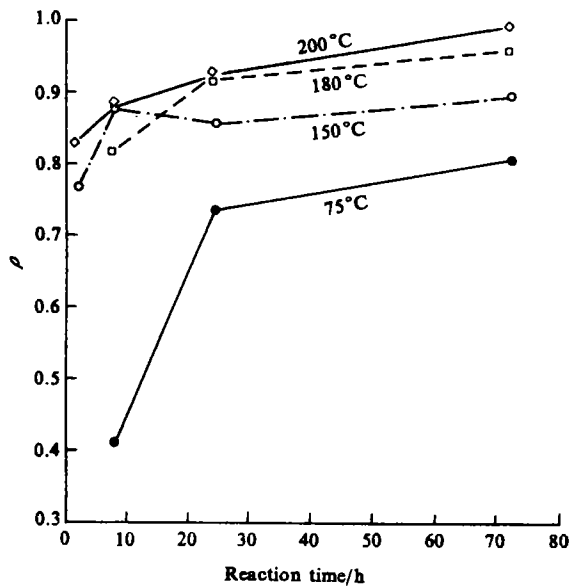


图6 ρ 值与反应温度、反应时间的关系
Fig. 6 Relationship among ρ , reaction temperature and time

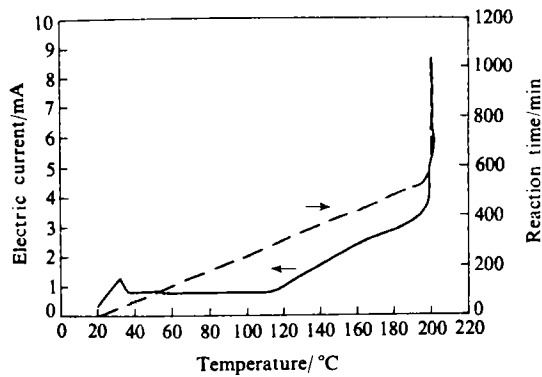
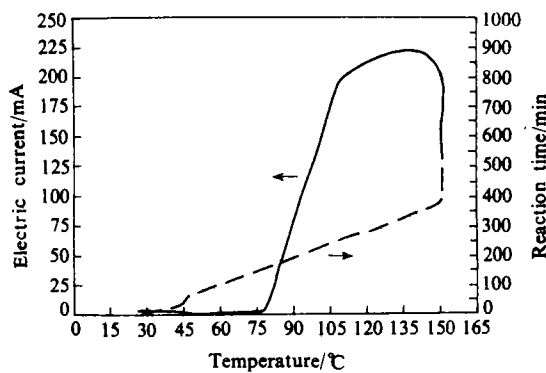


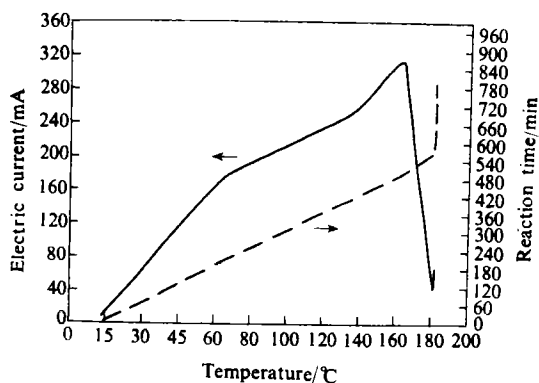
图7 加入 TiO_2 粉的水热反应体系外加直流电场电流强度与反应温度、反应时间的关系

Fig. 7 Relationship among reaction temperature, time and the electric current during electro-hydrothermal treatment of TiO_2 powder

(1V) 电流随处理温度升高的变化情况。室温时，电流仅为0.8mA；温度从室温升至90℃，电流几乎没有变化；处理温度从90℃升至近200℃时，电流从0.8mA增大到3.5mA，并骤然升至8.5mA



(a) 150 C, 8h, 1V



(b) 200 C, 4h, 1V

图8 加直流电场水热法制备 BaTiO_3 中电流与反应温度、反应时间的关系

Fig. 8 Relationship among reaction temperature, time and the electric current during electrohydrothermal synthesis of BaTiO_3 powder

图8是部分实际粉体制备反应中外加直流电场电流变化曲线。室温时通过体系的电流都很小，一般为2.0~4.0mA。随着反应的进行，体系温度逐渐上升，电流迅速增大。在反应过程中，电流均有一个极大值。对于图8b，在升温阶段就出现了电流的极值点；而在图8a中，电流极大值点出现在恒温阶段；反应温度越高，电流极大值更多出现在升温阶段；然后，无论反应处在升温或恒温阶段，电流均迅速减小。

曲线显示了这个过程。从电流在 200℃ 附近急剧增大可推测 TiO₂ 粒子在此温度下可完全溶解。对于先驱物之一的 Ba(OH)₂·8H₂O 固体,随着温度的升高,其溶解度也迅速增大(见图 2)。总体效应是,在“溶解”阶段,随着反应温度(压力)的升高,体系中的带电离子数不断增多,通过体系的电流不断增大。

粉体检测表明在较低温度下, BaTiO₃ 的形成反应(1)即已发生。此时 TiO₂ 粒子不能完全溶解,所以 BaTiO₃ 的成核与生长在部分溶解的 TiO₂ 粒子表面进行。如前所述, TiO₂ 粒子溶解表面的阳离子悬键可与溶液中大量存在的 OH⁻ 键接形成带负电的基团,它们易吸附 Ba²⁺ 离子;溶解进入溶液并羟基化的 Ti 离子或离子团也易沉积在吸附了 Ba²⁺ 离子的界面,最后脱水形成了 BaTiO₃。相应产物 XRD 谱中出现的锐钛矿型 TiO₂ 衍射峰产生于表面生成 BaTiO₃ 的 TiO₂ “内核”和残余的 TiO₂ 晶粒。在相应的 TEM 照片中也难以找到结晶完好、晶面显露完整的 BaTiO₃ 晶粒(见图 5a)。

ρ 的检测说明了 OH⁻ 离子参加了 BaTiO₃ 晶粒的形成反应。其过程是 OH⁻ 离子首先使得溶解进入溶液的 Ti 离子或 Ti 离子团羟基化,或者与部分溶解的 TiO₂ 粒子表面阳离子悬键键接(温度较低、TiO₂ 晶粒溶解不完全时);而在结晶过程中界面则发生脱水反应。反应温度(压力)越高,反应时间越长, TiO₂ 粒子溶解得越充分,同时反应(1)进行得越完全,参与反应的 OH⁻ 越多,所以 ρ 值越大。随着反应(1)的进行,体系中带电离子大量减小,通过体系电流也就大大减小了。所以,实测温度-电流曲线均有一极大值。对比图 8a 和图 8b,可发现曲线的极大值都出现在 150~170℃ 之间。对于前者,反应已进入恒温阶段;对于后者,则是在升温阶段。所以水热法制备 BaTiO₃ 晶粒反应温度选取在 150℃ 以上是较为适宜的。当然,提高反应温度有利于 TiO₂ 的完全溶解,避免粉体中混有 TiO₂ 内核型的 BaTiO₃ 粒子及未反应的 TiO₂ 粒子(宏观表现为 XRD 谱中仍出现锐钛矿型 TiO₂ 衍射峰);得到形貌规整、晶面显露完整的 BaTiO₃ 晶粒(见图 5c)。总之,电流和 ρ 的测定证明了所提“溶解-结晶”机理的合理性。

根据负离子配位多面体生长基元观点,羟基化的钛离子配位数为 6 的(可含有单个或多个 Ti⁴⁺)基团是 BaTiO₃ 晶粒生长基元最主要的形式(如 Ti(OH)₆²⁻, Ti₂O(OH)₁₀⁻, Ti₃O₂(OH)₁₄⁻, Ti₄O₄(OH)₁₈⁻ 等)^[7]。这些呈负电性的离子团对通过体系的电流都有贡献。锐钛矿型 TiO₂ 属四方晶系,其中每一 [TiO₆] 配位八面体与其邻接的四个 [TiO₆] 配位八面体各有一个共用棱^[9]。在 TiO₂ 晶粒溶解过程中,无论它以单个 Ti 离子或多个 Ti 通过氧离子连接的离子团形式溶解进入溶液,经过溶剂化过程(即其自由端与溶液中 OH⁻ 键接),都易形成上述形式的生长基元。虽然目前我们还不能采用某种实验手段直接验证水热反应体系中生长基元具体结构形式,但通过电流和 ρ 两个与反应历程有关的物理量的测定,得到了与从生长基元观点出发对反应机理的设想和判断完全一致的结果。

实验表明:在常规水热反应体系中外加一直流电场,对 BaTiO₃ 晶粒生成反应(1)完全程度和晶粒的形貌、粒度有一定的影响。在电场力的作用下,体系中的离子或离子团向相关电极迁移,如羟基化的生长基元向阳极聚集,在阳极附近区域很快形成 BaTiO₃ 成核所需的过饱和度,晶粒的成核和生长随之发生和进行。所以,在相对较低温度下经外加直流电场水热反应即可得到形貌规整、粒度较大的 BaTiO₃ 晶粒。从能量转化角度看,在水热体系中加一直流电场,反应过程中电流所作的功将抵消部分为完成反应(1)所必需的、原由其他形式能量(如热功)转化的能量。因此在相同的温度下,外加直流电场水热条件下 BaTiO₃ 晶粒生成反应(1)的转化率明显高于常规水热反应。

参 考 文 献

- 1 Dawson W J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. *Am Ceram Soc Bull*, 1988; 67: 1673
- 2 Abe K, Matsumoto S. Hydrothermal processing of functional ceramic powders. In: Shin-ichi Hirano ed. *Ceramic Transactions Vol 22, Ceramic Powder Science IV*. Westerville: The Am Ceram Soc, 1992: 15
- 3 Kutty T R N, Balachandran R. Direct precipitation of lead zirconate titanate by hydrothermal method. *Mater Res Bull*, 1984; 19: 1479
- 4 Cheng Humin, Ma Jiming, Zhu Bin, et al. Reaction mechanisms in the formation of lead zirconate solid solution under hydrothermal conditions. *J Am Ceram Soc*, 1993; 76: 625
- 5 施尔畏, 栾怀顺, 仇海波 等. 水热法制备超细 ZrO_2 粉体的物理-化学条件. *人工晶体学报*, 1993; 22: 79
- 6 施尔畏, 仲维卓, 栾怀顺 等. 水热法制备 $\alpha-Al_2O_3$ 粉体中氢氧化铝转变成氧化铝的过程. *无机材料学报*, 1992; 7: 300
- 7 仲维卓, 刘光照, 施尔畏 等. 在热液条件下晶体的生长基元与晶体形成机理. *中国科学 (B) 辑*, 1994; 24: 349
- 8 Chernov A A. *Modern Crystallography, II Crystal Growth*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer - Verlag, 1984; 390
- 9 陈 武, 季寿元 编. *矿物学导论*. 北京: 地质出版社, 1995: 114

FORMATION MECHANISM OF BARIUM TITANATE FINE POWDER UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

Shi Erwei Xia Changtai Zhong Weizhuo Hua Sukun Yin Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, Laboratory of Functional Inorganic
Materials, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT Variation of DC electric current of the electro-hydrothermal system during synthesis of barium titanate powder and quantity of OH^- remaining in solution after reactions (parameter ρ) were measured. Electric current increases with reaction temperature at initial stage, and reaches the maximum, then rapidly decreases during reaction. The higher the reaction temperature, the longer the reaction time, and the smaller the quantity of OH^- remaining in the solution after reactions. Based on the characteristics of the phase and morphology of the synthesized powder, the formation mechanism of barium titanate powder under hydrothermal conditions is discussed. In the initial reaction period, precursors used gradually dissolve with the increase of reaction temperature, which causes the quantity of ions in solutions to increase, so electric current increases. The growth units are formed by combination of OH^- anions and titanium-oxygen groups which are dissolved with TiO_2 particles used as one of precursors in the solution. The barium titanate crystallites grow by precipitation, dehydration and crystallization of growth units with Ba^{2+} cations on the interface of the nucleus. Electric current reaches maximum and rapidly decreases because the ions in system are consumed during formation of barium titanate crystallites and there is no other source of ions in the system.

KEY WORDS barium titanate powder, hydrothermal method, formation mechanism

Received: June 8, 1994.

Correspondent: Shi Erwei, Shanghai Institute of Ceramics, Laboratory of Functional Inorganic Materials, Chinese Academy of Sciences.