

液相包裹法制备BaTiO₃微粉合成机理研究*

薛军民 李承恩 赵梅瑜 殷之文
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

以H₂TiO₃微粉为活性固相基体, Ba(COOH)₂溶液为包裹相, 采用液相包裹-界面反应的方法, 进行制备BaTiO₃微粉及其合成机理研究, 提出了一套较完善且简便、适合于大生产的新的BaTiO₃微粉制备技术与方法, 初步揭示了液相包裹法制备BaTiO₃微粉的反应过程及机理. 通过这一方法, 可以得到更为纯净、高分散、形貌更趋于球形的BaTiO₃微粉.

关键词 活性固相基体, 液相包裹, BaTiO₃微粉, 前驱体

1 引言

BaTiO₃微粉是功能陶瓷材料非常重要的原料之一^[1], 用途十分广泛, 随着功能陶瓷材料的迅速发展, 对BaTiO₃粉料的颗粒度、纯度、化学组成均匀性以及生产规模与价格提出了越来越高的要求, 从而促进了其制备技术的进一步改善^[2], 液相包裹法是制备BaTiO₃微粉的一种新方法^[3], 它具有简便、经济以及便于扩大应用等特点, 因此日益被人们重视.

本工作对液相包裹法制备BaTiO₃微粉的粉体特性等有关性能进行了测量与研究, 并且对于其合成机理作了较深入的研究, 获得了其合成过程的较全面的认识, 这对于今后扩大生产规模, 特别是连续化生产BaTiO₃微粉具有重大的实际意义.

2 实验

本工作选择上海钛白粉厂生产的H₂TiO₃微粉作为活性固相基体, 再将钡以甲酸钡溶液的形式包裹到活性固相基体颗粒表面上, 进行制备BaTiO₃微粉的实验. 实验过程如下: 将BaCO₃加入甲酸中, 制备成甲酸钡溶液, 并分析其溶液的浓度后备用, 按摩尔比1:1的比例将甲酸钡溶液与偏钛酸微粉混合, 运用强超声分散的方法, 使H₂TiO₃微粉颗粒得到充分地分散, 均匀地悬浮在甲酸钡溶液中, 然后将混合均匀的料浆用喷雾干燥工艺, 制成前驱体, 最后进行950°C温度处理, 将有机物及结构水除去, 同时使包裹在活性固相基体表面的Ba与活性固相基体分解而产生的初生态TiO₂反应, 便获得BaTiO₃微粉(编号为BT-1), 为了进行对比实验, 还用固相法(BaCO₃+TiO₂)制备了BaTiO₃粉料(编号为BT-2), 将两种粉料进行性能比较.

粉料颗粒分布用离心式微粒仪测定, 颗粒形貌及粒径由扫描电镜成像观察, 物相组成由X射线分析仪测定, 并运用TG-DTA-MS联用技术研究液相包裹法制得的BT-1前驱体

* 1994年6月23日收到初稿, 8月12日收到修改稿

的热分解过程.

3 实验结果与讨论

两种方法制备的 BT-1 和 BT-2 前驱体在不同处理温度下的 X 射线衍射图谱分别列于图 1 中.

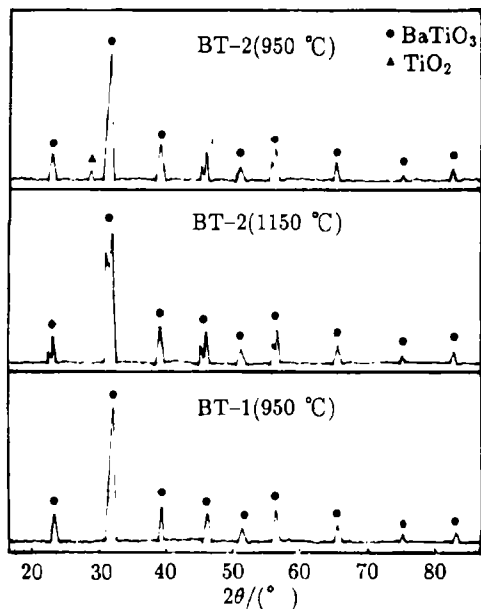


图 1 两种 BaTiO₃ 粉体的 X 射线衍射曲线

Fig.1 XRD patterns of two BaTiO₃ powders

使晶架松弛,使某些原子或基团脱离晶架,变为活性的能量.很显然,反应物颗粒越细,反应接触面越大, A 就越大,反应就越易进行,反应物分解活性越高,反应物之间的传质越频繁, E 就越小,反应也越易进行.对于固相法制备 BT-2 前驱体来说,固相反应发生在 BaCO₃ 颗粒和 TiO₂ 的接触处,在一定温度下, BaCO₃ 颗粒表面分解, CO₂ 基团开始脱离 BaCO₃,然后, BaCO₃ 颗粒内部的 CO₂ 基团不断自 BaCO₃ 颗粒内部转移至表面,不断将分解生成的 BaO 传质给 TiO₂,生成 BaTiO₃.从这个反应过程可以得出下面一些看法:

1. 固相反应的颗粒接触形式是“头碰头”,反应接触面较小, A 值较低; 2. 只有一种反应物有分解反应,所以为单相传质,这样势必导致 E 值较大; 3. 在颗粒接触处生成 BaTiO₃ 对反应的进一步进行起阻碍作用,并且由于两种反应物 BaO 的 TiO₂ 的活性不匹配 (BaO 活性较高),这就容易使得高活性的 BaO 与已生成的 BaTiO₃ 形成富钡的 BaTiO₃ 相,而使 TiO₂ 相多余.这可以从 950°C 处理下的 X 射线衍射图得到证实.进一步提高温度,虽然可以使 TiO₂ 激活,但由于传质困难,所以只能和邻近的 BaTiO₃ 形成富钛 BaTiO₃ 相,这可以从 1150°C 下固相法合成的 BaTiO₃ 粉料 X 射线衍射图得到证实,即 TiO₂ 相基本消失,但谱线进一步分裂.

如图 2 所示, BT-1 前驱体是在 H₂TiO₃ 超细颗粒表面均匀地包裹一层 Ba(COOH)₂ 结晶体.其合成 BaTiO₃ 粉体的反应有以下几个特点: 1. 反应物和被反应物之间的接触形式

从图 1 中可以看出, BT-2 前驱体在 950°C 处理温度下,还有残存的 TiO₂ 相存在,生成的 BaTiO₃ 相谱线分裂, BT-1 前驱体在 950°C 处理温度下,已无其余相存在,生成的 BaTiO₃ 相谱线尖锐,无分裂现象,这说明在相同处理温度下,固相法生成的 BaTiO₃ 粉体未合成完全,而且部分合成的 BaTiO₃ 粉体不纯,而液相包裹法制得的 BaTiO₃ 粉体已完全生成纯净的 BaTiO₃ 相.

一般认为,固相之间的反应应当发生在二固体反应物的接触处^[4],这些接触处往往是结晶学不完整状态,处于这些位置的原子或基团较不稳定,首先开始反应,然后通过扩散使反应持续下去,固体间反应的反应速度与温度的关系可由下式表示:

$$V = Ae^{-E/RT}$$

式中, A 与温度无关,决定于反应颗粒的大

小、接触的情形等, E 是反应活化能,就是

是包裹式的，反应接触面大，这就使得反应式中的 A 值大大提高，使反应更易于进行；2. 两种反应物都是易分解的活性中间体，从图 3 的 MS 图谱上可以看出，在反应的总过程

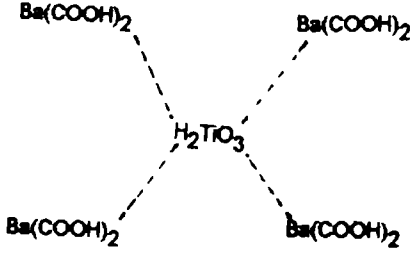


图 2 BT-1 前驱体的结构

fig.2 Structure of BT-1 precursor

中，前驱体始终有 H₂O 和 CO₂ 气体逸出，这些气体的逸出，起到了双相传质作用，大大降低了 E 值，使反应更易进行；3. 由于反应物是易分解的活性中间体，所以它们分解所得的 BaO 和 TiO₂ 具有较高的活性，并且活性相匹配，易于同步反应，生成较纯净的 BaTiO₃ 相；4. 从图 3 的 DTA 曲线上可以看到有一个放热峰，并且相应的在 MS 谱线上出现 CO⁺ 峰和 CO₂⁺ 峰，这个放热峰的出现，可以认为是由于 Ba(COOH)₂ 分解出 CO，CO 进一步燃烧生成 CO₂，放出热量所致。反应过程中放出热量，进一步推进了反应的进行。

根据图 3 的 TG-DTA-MS 联用测试结果，我们可以大致推得液相包裹法制 BaTiO₃ 微粉的反应总过程：

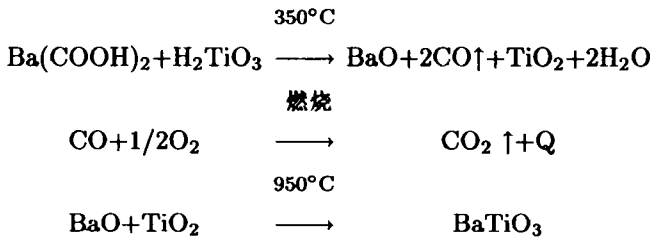


图 4 是 BT-1、BT-2 粉体的颗粒分布、粒径及形貌等测定结果。根据这些结果表明：BT-1 微粉的颗粒尺寸较 BT-2 微粉小得多，BT-1 微粉分布范围为 0.2~0.6μm，BT-2 微粉分布范围为 0.6~3μm，前者粒径分布范围更窄，且分散性也较好，颗粒形貌更接近于球形。

由以上实验结果来看，液相包裹法由于应用了颗粒包裹技术，大大改善了反应物接触

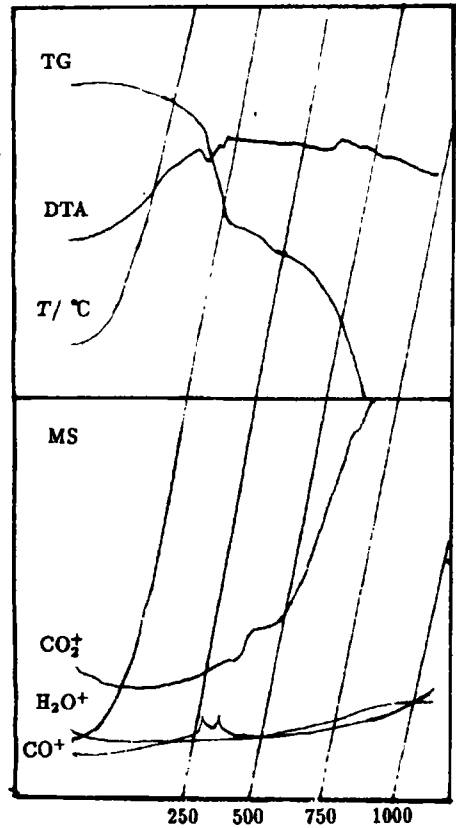
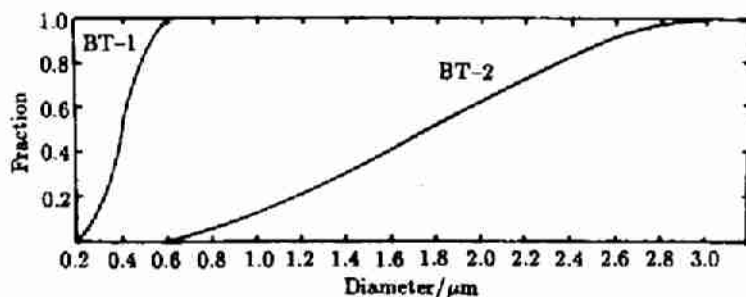


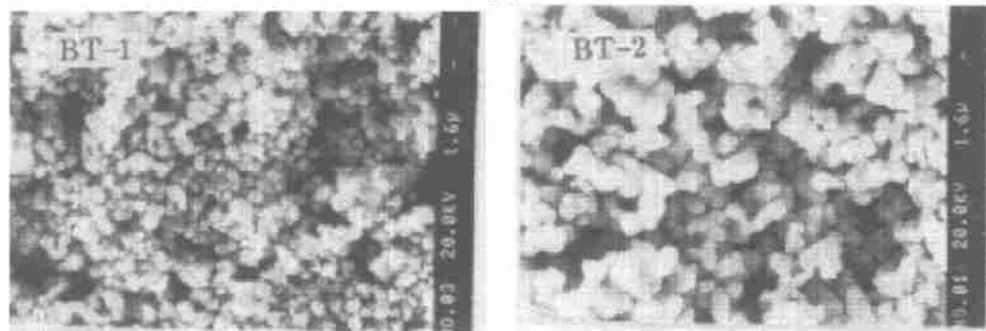
图 3 BT-1 前驱体的 TG-DTA-MS 曲线

Fig.3 TG-DTA-MS curves of BT-1 precursor

面, 另外两种反应物都采用活性中间体形式, 大大降低了 E 值. 有机溶液的引入使反应过程有放热现象, 这些克服了许多传统固相法不可避免的缺点. 所以液相包裹法可在较低温度下合成更为纯净的 BaTiO_3 粉体.



(A)



(B)

图 4 两种 BaTiO_3 粉体的 (A) 颗粒分布曲线和 (B) 显微形貌

Fig.4 (A) Partical distribution and (B) SEM micrographas of two kinds of BaTiO_3 powders

4 结论

1. 液相包裹法是一种行之有效、设备简单、费用低廉、适应性强而能方便地扩大生产上应用的制备 BaTiO_3 的微粉的新方法.

2. 应用液相包裹法制备 BaTiO_3 微粉, 可大大降低合成温度, 获得分散充分、更为纯净、颗粒更趋于理想球形的 BaTiO_3 微粉.

3. 采用不同活性基体作为被包裹相, 不同有机盐溶液作为包裹相, 可以制备各种功能陶瓷材料粉体.

4. 采用 TG-DTA-MS 联用测试技术研究前驱体的热分解过程是可行的, 但尚需进一步完善.

参 考 文 献

- 1 刘梅冬. 压电铁电材料与器件, 1990. 48.

- 2 Maher S H. *Amer. Cera. Soci. Bull.*, 1993, **72** (5): 72.
- 3 李承恩等. 无机材料学报, 1993, **8** (2): 189.
- 4 金松寿等. 化学动力学, 1959, (1): 406.

Studies on Synthesis Mechanism of BaTiO₃ Powder Prepared by Liquid-Phase Coating Method

Xue Junmin Li Chengen Zhao Meiyu Yin Zhiwen

(*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China*)

Abstract

A new technology preparing BaTiO₃ powder was developed in such an experiment by using H₂TiO₃ powder as active base material and Ba(COOH)₂ solution as coating phase through the liquid phase coating-interfacial reaction method. Its reaction process and synthesis mechanism was revealed preliminarily. By this technology, a pure, highly dispersed, approximately spherical powder was fabricated.

Key words active base material, liquid phase coating, BaTiO₃ powder, precursor