

# 柠檬酸盐法低温合成 BaTiO<sub>3</sub> 微粉的研究\*

## Research on Low-temperature Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> Powder by Citrate Process

薛军民 李承恩 倪焕尧 赵梅瑜 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所,上海,200050)

Xuo Junming Li Chengen Ni Huanyao Zhao Meiyu Yin Zhiwen

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

**摘要** 通过柠檬酸的络合作用,配制稳定的柠檬酸钡钛溶液,进行制备 BaTiO<sub>3</sub> 微粉的研究,提出了一套简便、适合于实验室的新的 BaTiO<sub>3</sub> 微粉制备技术与方法,初步揭示了柠檬酸钡钛的热分解历程。通过这一方法,可以在 600℃ 的合成温度下获得细颗粒、分散性好、纯净的 BaTiO<sub>3</sub> 微粉。

**关键词** 柠檬酸钡钛 热分解 BaTiO<sub>3</sub> 微粉 前驱体

**ABSTRACT** A new technology of preparing BaTiO<sub>3</sub> powder was developed by pyrolysis of the Barium Titanium Citrate precursor which was prepared by the spray drying of Barium Titanium Citrate solution made up through the complexing of the Citrate. By this technology, fine, pure and highly dispersed powders with good roundness were fabricated successfully.

**KEY WORDS** Barium Titanium Citrate, Pyrolysis, BaTiO<sub>3</sub> Powder, Precursor

## 1 引言

BaTiO<sub>3</sub> 基功能陶瓷材料是功能陶瓷材料的一个重要组成部分。随着科学技术的发展,对其质量和性能提出了越来越高的要求,这就要求 BaTiO<sub>3</sub> 粉料具有高纯度、高均匀性、高烧结活性和化学组成精确等特点。由于采用一般的氧化物工艺不易获得满意的结果,因而发展了一系列化学制备 BaTiO<sub>3</sub> 微粉的工艺。

柠檬酸盐法是制备优质 BaTiO<sub>3</sub> 微粉的化学制备方法之一<sup>[1]</sup>。由于柠檬酸的络合作用<sup>[2]</sup>,可以形成稳定的柠檬酸钡钛溶液,从而使 Ba、Ti 以离子尺度进行混合,化学均匀性高,同时由于取消了球磨工艺,有利于提高 BaTiO<sub>3</sub> 微粉的纯度。本工作采用喷雾干燥法对柠檬酸钡钛溶液进行脱水处理,制得 BaTiO<sub>3</sub> 的

前驱体,再经一定温度处理即可获得 BaTiO<sub>3</sub> 微粉。

## 2 实验部分

### 2.1 钡的柠檬酸盐溶液的制备

按 3molBaCO<sub>3</sub> : 1mol 柠檬酸的比例制备柠檬酸钡溶液。先将柠檬酸溶于水,再将 BaCO<sub>3</sub> 加入到柠檬酸溶液中,并不断搅拌,直至全部溶解,将溶液过滤,分析浓度后备用。

### 2.2 钛的柠檬酸盐溶液的制备<sup>[3]</sup>

以 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>(钛酸丁酯)为原料,按 1g 柠檬酸 : 1g 钛酸丁酯的比例,将钛酸丁酯加到浓度为 50% 并预先用氨水调节 pH 值为 6 左右的柠檬酸溶液中,不断搅拌,先出现雪片状的沉淀,进而沉淀不断地溶解。静置片刻,溶液分为上下两层,上层为丁醇,下层为柠檬酸钛溶液,用分液漏斗把下层溶液分离出来,调节 pH 值为 7 左右,过滤后备用。

### 2.3 前驱体及粉料的制备

按 BaO、TiO<sub>2</sub> 摩尔比 1 : 1 的比例分别取一定体积的柠檬酸钡和柠檬酸钛溶液,将柠檬酸钛慢慢加入到柠檬酸钡溶液中,并不断搅拌,直至生成的白色絮状沉淀完全消失,加入氨水调节 pH 值为 7 左右使其稳定。将柠檬酸钡钛溶液运用喷雾干燥制得前驱体,对前驱体分别进行 450℃(4h), 500℃(4h), 600℃(4h) 温度处理。

### 2.4 粉体表征及测试

用红外光谱仪测定柠檬酸及前驱体的结构;用差

\* 初稿收到日期:1994-11-29  
终稿收到日期:1995-06-25

热分析仪测定柠檬酸及前驱体的热分解温度。

用离心沉降式微粒度仪测定  $BaTiO_3$  粉料的颗粒直径(D);用 BET 表面吸附法测定粉料的比表面积,并假定颗粒为球形,计算出平均颗粒直径( $D_p$ )。

用 X 射线衍射仪鉴别粉体的物相组成;用 SEM 观察粉体的形貌。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 红外光谱

柠檬酸分子式为  $C_6H_8O_7$ ,其中含三个羧酸根( $-COOH$ ),一般认为,柠檬酸对金属离子的络合作用首先是其羧酸基团对于铵离子的稳定作用,然后再通过 N 原子给出电子形成电子对,同金属离子发生络合作用,所以对于柠檬酸结构来说,络合以后影响最大的是其羧酸基团。图 1 所示分别是柠檬酸及前驱体的红外光谱图。

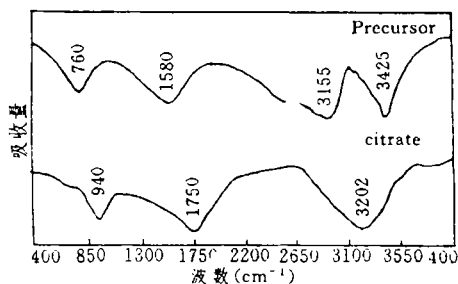


图 1 柠檬酸及前驱体的红外光谱图

Fig 1 Infrared spectrum of citrate and precursor

从红外光谱可以看出,柠檬酸分别在  $3202cm^{-1}$ ,  $1750cm^{-1}$ ,  $940cm^{-1}$  位置具有吸收带,它们分别对应其羧酸基团中的  $O-H$  伸展振动,  $C=O$  伸展振动及  $C-H$  平面外弯曲振动;相应地,前驱体分别在  $3425cm^{-1}$ ,  $3155cm^{-1}$ ,  $1580cm^{-1}$  和  $760cm^{-1}$  位置有明显吸收带,  $3425cm^{-1}$  和  $3155cm^{-1}$  谱带是由于络合作用取代了羧酸基团中的 H 而使原  $3202cm^{-1}$  分裂形成的,  $1580cm^{-1}$  和  $760cm^{-1}$  谱带是由于  $Ba^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$  及  $NH_4^+$  进入到  $(-CH_2COOH)$  基团周围而使得  $C=O$  伸缩振动及  $C-H$  平面外弯曲振动分别向低频区位移。

红外光谱图中前驱体的  $-COOH$  基团吸收带位置相对于柠檬酸中  $-COOH$  基团位置的有规律频移反映了柠檬酸通过  $NH_4^+$  对于  $Ba^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$  的络合作用,从而证明了此时前驱体的  $Ba^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$ ,其均匀度是保持在离子尺度上的。

#### 3.2 前驱体的热分解

图 2 为前驱体在外界敞开条件下的差热曲线(DTA)。从图 2 可知,热分解在  $500^\circ C$  已经基本完成。前驱体的热分解可分为 3 个阶段,第 1 阶段为脱水阶段(与图中 1 吸热峰相对应),第 2 阶段为熔化阶段(与图中 2 吸热峰对应),第 3 阶段为前驱体的裂解及其产物燃烧阶段(与图中 3 放热峰对应)。由于前驱体中含有大量 C、H 化合物,所以必需在敞开条件下保温时间足够长,使其充分燃烧,尽可能地去掉 C、H 化合物。

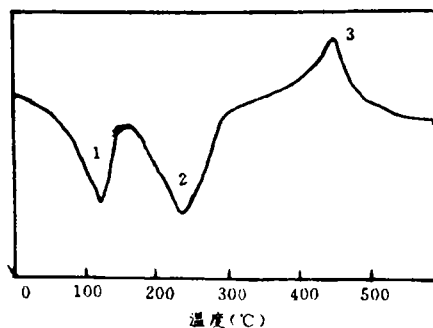


图 2 前驱体的差热曲线

Fig 2 DTA curve of the precursor

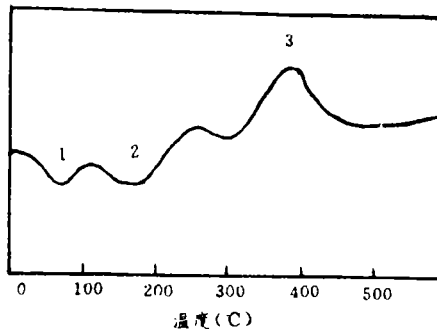


图 3 柠檬酸的差热曲线

Fig 3 DTA curve of the citrate

图 3 为相同实验室条件下纯柠檬酸的差热曲线。柠檬酸的热分解同前驱体一样,也分为脱水,熔化和裂解燃烧 3 个阶段。但是有两点明显区别(1)柠檬酸的脱水阶段较长,这是由于柠檬酸中含大量结晶水,而前驱体由于喷雾干燥制得而失去大量水份的缘故。(2)前驱体的吸热峰和放热峰位置较柠檬酸的峰位向高温移动。这是由于前驱体中柠檬酸通过  $NH_4^+$  对于金属离子的络合作用,影响到了周围有机基团的键强(这可以从前面红外光谱图得到证实),从而使得有机基团的裂解滞后,在差热曲线上表现为前驱体的吸热峰和放热峰位置向高温区移动。

