

文章编号: 1000-5013(2011)05-0543-03

溶胶-凝胶法制备二钛酸钡粉体

张新星, 尤金发, 陈晓虎

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 以钛酸丁酯和乙酸钡为前驱体原料, 乙二醇甲醚和质量分数 36% 的乙酸为溶剂, 冰醋酸为稳定剂, 通过溶胶-凝胶法合成二钛酸钡(BaTi_2O_5)粉体. 制备凝胶的最佳工艺条件: 混合溶液的 $\text{pH}=4$, $n(\text{Ba}(\text{Ac})_2) : n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) : n(\text{CH}_3\text{COOH}) : n(\text{MOE})=1.00 : 2.00 : 7.97 : 21.17$, 保温凝胶化温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$. 经 X 射线衍射(XRD)、热重/差热(TG-DTA)综合热分析表明: 在最佳工艺条件下, 当烧结温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间为 2 h 时, 所合成单晶 BaTi_2O_5 粉体能稳定存在到 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$.

关键词: 二钛酸钡; 溶胶-凝胶法; 粉体; 烧结

中图分类号: TB 383

文献标志码: A

二钛酸钡(BaTi_2O_5)不仅可以在高温下使用, 而且在高温下具有更高的介电常数和更低的介电损耗, 是近年来新兴的一种高性能无铅铁电陶瓷材料^[1-2]. 要制备性能优良的二钛酸钡陶瓷材料, 首先要制备出符合要求的超细、超纯原料粉体^[3]. 由于 BaTi_2O_5 的热稳定性差, 不能采用固相合成法获得单相的 BaTi_2O_5 粉体, 故溶胶-凝胶法成为近年来合成单相 BaTi_2O_5 粉体的一种普遍方法, 且粉体的合成与原料的浓度、pH 值、凝胶化温度有直接的关系^[4]. Wang 等^[5]采用硬脂酸凝胶法, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时合成二钛酸钡粉体并使其稳定存在至 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$; Xu 等^[6]以 EDTA 作为螯合剂, 采用溶胶-凝胶法合成单晶二钛酸钡粉体; 黄海等^[7]等以钛酸丁酯和乙酸钡为原料, 乙二醇甲醚为溶剂, 采用溶胶-凝胶法合成粒径为 $20\sim 50\text{ nm}$ 的二钛酸钡纳米粉体; Tangjuank 等^[8]以乙酸作为螯合剂, 采用溶胶-凝胶法合成单晶二钛酸钡纳米粉体. 本文在前人的研究基础上, 以溶胶-凝胶法制备二钛酸钡粉体, 并对其最佳工艺条件进行探究.

1 二钛酸钡粉体的溶胶-凝胶法合成工艺

将 20 mL 的钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)溶于 50 mL 的乙二醇甲醚(MOE)中, 室温下搅拌并加入 2 mL 冰乙酸(CH_3COOH)作为稳定剂; 继续搅拌 0.5 h , 然后按乙酸钡: 钛酸丁酯 $=1:2$ 的比例称取 7.66 g 的乙酸钡($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶于 $40\sim 75\text{ mL}$ 质量分数 36% 的乙酸溶液中, 搅拌至乙酸钡完全溶解.

将溶解有乙酸钡的乙酸溶液逐滴加入到钛酸丁酯的乙二醇甲醚溶液中, 充分混合搅拌 1 h , 并用冰乙酸调节上述溶液 pH 值于 $3\sim 4$, 继续搅拌 0.5 h , 最终将反应混合物置于不同水浴温度中凝胶化. 一段时间后, 将所得凝胶放入 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥, 待完全干燥后研成细粉于 $600\sim 1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中煅烧 2 h , 取出冷却研细即可得到 BaTi_2O_5 粉体.

2 结果与讨论

2.1 反应机理的探讨

体系反应过程中, 钛酸丁酯首先溶于乙二醇甲醚溶液中, 少量冰乙酸作为稳定剂, 形成稳定的配合物——钛酰型化合物 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_x(\text{CH}_3\text{COO})_y$, 然后再滴加醋酸钡的醋酸溶液.

收稿日期: 2011-01-15

通信作者: 陈晓虎(1965-), 男, 教授, 主要从事无机材料的纳米粉体技术和粉体工程的研究. E-mail: xiaohu@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E0310021)

由于 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_x(\text{CH}_3\text{COO})_y$ 的烷氧基团比乙酸根以更快的速度水解,生成 $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{CH}_3\text{COO})_y$,该化合物在过量的水中是可溶的. 因此,水解用水量对最终胶粒的形成及溶胶-凝胶转变都产生影响. 此外,在溶胶的形成及溶胶向凝胶转化之间是没有明显的界限.

2.2 不同工艺条件对凝胶化时间的影响

2.2.1 水解用水量 研究表明:随着水解用水量的增加,凝胶化时间变长;当水解用水量分别为 40,50,60 mL 时,凝胶化时间分别为 45,60,240 min;而当水解用水量为 75 mL 时,则未形成凝胶. 即其最佳的水解用水量为 40 mL. 其机理可能是,随着水解用水量的增加,形成 $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{CH}_3\text{COO})_y$ 的浓度变稀,化合物分子间的相互作用变弱,溶胶体形成速率降低,同时凝胶化速率也降低;当水解用水量增加到 75 mL 时,溶胶体质子之间的作用力减弱到不能再聚集,因而无法形成凝胶体.

2.2.2 pH 值 研究表明:随着 pH 值的降低,凝胶化时间逐渐变长;当 pH 小于 3 时,不能形成凝胶体;当 pH 值为 3~4 时,凝胶化时间为 150 min;当 pH 值大于 4 时,凝胶化时间为 60 min;而当 pH 值为 4 时,凝胶化时间最短,为 30 min,即混合溶液 pH 值为 4 时最佳.

2.2.3 凝胶化温度 研究表明:当凝胶化温度分别为室温和 60,70,80,90,100 ℃ 时,凝胶化时间分别为 1 080,90,30,15,10,7 min. 即随着凝胶化温度的升高,凝胶化时间变短、速度变快,在沸水中可促进凝胶化过程的实现,故凝胶化温度为 100 ℃ 时最佳. 其机理可能是,水解形成的 $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{CH}_3\text{COO})_y$ 化合物在混合溶液体系的溶解度因体系温度的改变而发生变化,不同的温度保温条件对溶胶的形成及转化将产生影响. 当温度为 20 ℃ 时,凝胶化时间较长,故保温陈化时的温度不宜太低.

2.3 干凝胶前躯体的热分析

最佳工艺条件下, BaTi_2O_5 干凝胶前躯体的热重-差热(TG-DTA)谱图,如图 1 所示. 由图 1 可知,曲线上有 3 个热失重区及相应热效应. (1) 100 ℃ 附近的热失重为 20%左右,应为粉体中含有的物理吸附水和某些结构水的挥发. (2) 400 ℃ 附近的热失重为 40%,为曲线上对应的最大失重,其在 DTA 曲线上表现为很强的放热效应,应为原料中有机物的大量煅烧挥发. (3) 700~800 ℃ 时的热失重为 5%,DTA 曲线上出现小的放热峰,应为 BaTi_2O_5 晶体形成的固相反应峰,可知晶体形成时重量损失较小. 由上分析可知,二钛酸钡晶体形成的温度在 700 ℃ 左右.

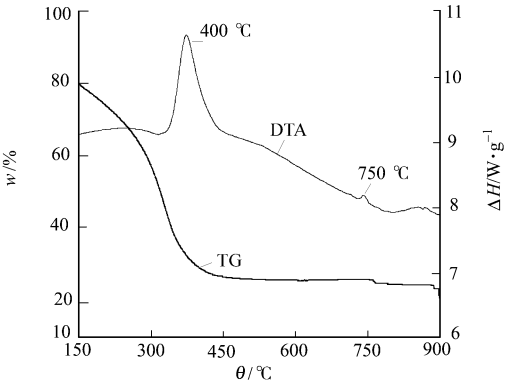


图 1 BaTi_2O_5 干凝胶前躯体的热重和差热分析
Fig. 1 DTA and TG curves of BaTi_2O_5 precursor

2.4 粉体的 XRD 分析

最佳工艺条件下,制得的干凝胶在不同温度煅烧 2 h 所得粉体及不同水解用水量制得的干凝胶在 800 ℃ 下煅烧 2 h 所得粉体的 X 射线衍射谱图,分别如图 2,3 所示.

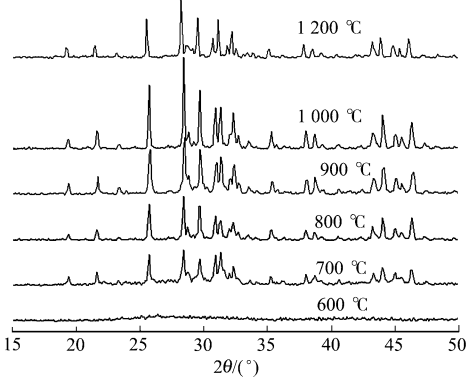


图 2 不同温度煅烧 2 h 后粉体的 XRD 图谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns for dried gel precursors calcined at different temperatures for 2 h

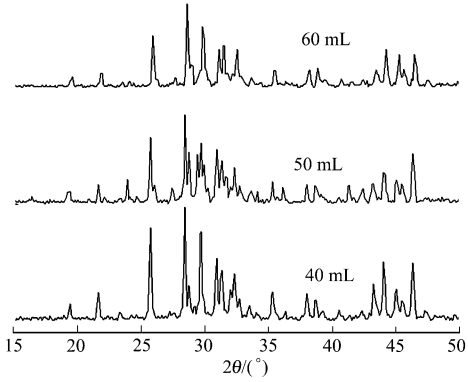


图 3 不同水解用水量制得粉体的 XRD 图谱
Fig. 3 X-ray diffraction patterns for powders gained at different water volume of hydrolysis

由图 2 可知：600 ℃下煅烧干凝胶所得产物为非定型态，当煅烧温度为 700 ℃时，已经形成 BaTi₂O₅ 并与热重分析稳合。随着煅烧温度的增加，晶体的衍射峰越尖锐，1 000 ℃时衍射峰最尖锐，1 200 ℃时峰强减弱。由此可知，BaTi₂O₅ 在 1 200 ℃已趋于不稳定状态。上述谱图与 BaTi₂O₅ 的 PDF(70-1188) 谱图基本稳合，且物相单一。由图 2 还可知，溶胶-凝胶法能在较低温度下合成纯度比较高，且可以稳定存在到较高的温度下不分解的 BaTi₂O₅ 粉体。

由图 3 可知：粉体的衍射谱图和 BaTi₂O₅ 的标准 PDF 卡(70-1188)完全稳合；谱图中衍射角度约在 25°左右出现 1 个峰，但不是二钛酸钡的衍射峰；谱图的衍射峰和图 1 的衍射峰相比，其峰强较弱。由此可知，混合溶液的 pH=4，水解用水量为 40 mL，凝胶化温度为 100 ℃，是醋酸钡、钛酸四丁酯为原料的溶胶-凝胶法制备二钛酸钡粉体的最佳工艺条件。

3 结论

采用溶胶凝胶法，以钛酸丁酯和乙酸钡为起始原料，36%的乙酸和乙二醇甲醚为溶剂，冰乙酸作为稳定剂，得到淡黄色混合均匀的干凝胶，在 600~1 200 ℃空气气氛下煅烧可得到二钛酸钡(BaTi₂O₅)。其制备凝胶的最佳工艺条件：pH=4， $n(\text{Ba}(\text{Ac})_2) : n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) : n(\text{CH}_3\text{COOH}) : n(\text{MOE}) = 1.00 : 2.00 : 7.97 : 21.17$ ，凝胶化温度为 100 ℃。经 XRD, TG-DTA 检测表明：当烧结温度为 700 ℃，保温时间为 2 h 时，合成的单晶 BaTi₂O₅ 粉体能稳定存在到 1 200 ℃。

参考文献：

[1] 李凌,王芳,张联盟,等. 无铅铁电材料 BaTi₂O₅ 的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2009,28(4):751-755.
[2] SAYER M, SREENIVAS K. Ceramic thin films: Fabrication and application[J]. Science,1990,247(4946):1056-1060.
[3] 苏毅,胡亮,杨亚玲. 溶胶-凝胶法合成钛酸钡超细粉体工艺研究[J]. 材料科学与工艺,2000,8(3):84-87.
[4] 曹爱红. 液相法制备 Al₂O₃ 纳米粉体的研究[J]. 华侨大学学报:自然科学版,2003,24(1):39-43.
[5] WANG Li-qiu,KANG Hong-min,XUE Dong-feng,et al. Synthesis of BaTi₂O₅ powders by stearic acid gel method [J]. Journal of Crystal Growth,2009,311(3):608-610.
[6] XU Ye-bin,HUANG Guo-hua,HUA Long. Sol-gel synthesis of BaTi₂O₅ [J]. Materials Letters,2003,57(22/23):3570-3575.
[7] 黄海,顾豪爽,杨向荣,等. BaTi₂O₅ 纳米粉体的制备与表征[J]. 湖北大学学报:自然科学版,2005,27(3):245-253.
[8] TANGJUANK S,TUNKASIRI T. Sol-gel synthesis and characterization of BaTi₂O₅ powders[J]. Appl Phys: A, 2005,81(5):1105-1107.

Sol-Gel Synthesis of BaTi₂O₅ Powders

ZHANG Xin-xing, YOU Jin-fa, CHEN Xiao-hu

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: BaTi₂O₅ powder was synthesized by a sol-gel method using tetrabutyl titanate and barium acetate as precursor materials by using 36% acetic acid and ethylene glycol monomethyl ether as solvent, glacial acetic acid as stabilizing agent. The optimal technological conditions for producing gel have been obtained as follows: pH=4 mixture solution, $n(\text{Ba}(\text{Ac})_2) : n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) : n(\text{CH}_3\text{COOH}) : n(\text{MOE}) = 1.00 : 2.00 : 7.97 : 21.17$, gel-temperature 100 ℃. X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric /differential thermal analysis (TG-DTA) showed: at optimum technological conditions, single-phase BaTi₂O₅ can be stable at 1 200 ℃ as the precursors were heated at 700 ℃ for 2 h.

Keywords: BaTi₂O₅; sol-gel method; powders; calcination

(责任编辑：钱筠 英文审校：熊兴泉)