

直接沉淀法制备纳米钛酸钡粉体的表征与介电性能

王松泉 刘晓林 陈建峰* 高礼杰 张靖强

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘 要: 文中采用直接沉淀法以四氯化钛和氯化钡溶液为钛源和钡源, 并以 NaOH 溶液为沉淀剂一步合成了纳米 BaTiO₃ 粉体, 并对所得粉体的形貌、颗粒尺寸及分布、杂质含量、Ba 与 Ti 摩尔比和介电特性进行了分析与测试。实验结果表明: 所得 BaTiO₃ 粉体的形貌为球形, 具有立方相晶体结构, 其平均颗粒尺寸约为 60 nm, 并且颗粒尺寸分布均匀; 粉体的 Ba 与 Ti 摩尔比为 (1.000 ± 0.005), 杂质含量小于电子工业行业标准; 粉体经过干压成型后在 1250 °C 烧结, 所得钛酸钡陶瓷的相对密度达到 95%, 晶粒尺寸约为 1.2 μm, 室温介电常数达到 2836。

关键词: 纳米钛酸钡; 直接沉淀法; 物相; 烧结性能; 介电性能

中图分类号: TQ132.35

钛酸钡纳米粉体的制备方法一直是纳米粉体制备技术中的一个研究热点。采用固相法、溶胶-凝胶法、水热法、草酸盐共沉淀法等制备纳米 BaTiO₃ 粉体的报道^[1-6] 比较多。固相法制备的粉体颗粒粒径大、组分分布不均匀, 且需要球磨易引入杂质, 已经不适应钛酸钡粉体高纯化超细化要求, 有逐步被液相法取代的趋势。液相法中的溶胶-凝胶法, 虽然可以制得粒径小且分散良好的钛酸钡, 但其原料价高, 且制备钛酸钡凝胶需高温煅烧后才能转化为钛酸钡粉体, 这不仅增加了能耗, 而且在高温煅烧过程中往往造成晶粒的长大和颗粒的硬团聚。水热法则需高温、高压的反应条件, 对设备要求高, 操作控制也较为复杂。沉淀法中的草酸盐共沉淀法是工业上最为普遍应用的一种制备方法, 但共沉淀法存在的问题是需要在 1000 °C 以上进行热分解来制备钛酸钡, 难以制备小粒径钛酸钡粉体。

本文用直接沉淀法 (Direct-reactive precipitation) 制备钛酸钡。该方法以一定比例的 TiCl₄ 与 BaCl₂ 混合溶液和 NaOH 溶液作为反应物, 在 80 ~ 90 °C 时反应, 保持反应 15 ~ 20 min 即制得纳米钛酸钡粉体, 并对粉体进行表征和性能测试。

收稿日期: 2003-12-18

基金项目: 十五“863”重大专项课题 (2001AA325010, 2003AA302760); 北京市科技新星计划基金 (9558103500); 教育部跨世纪优秀人才培养计划 (J K2002-01)

第一作者: 男, 1973 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn

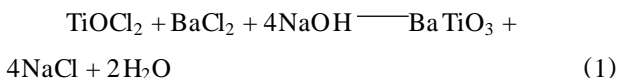
1 实验部分

1.1 实验原料与粉体制备设备

实验原料主要包括, TiCl₄, BaCl₂ · 2H₂O 和 NaOH, 以上药品均为分析纯。实验中选用 500 mL 带电动搅拌器的四口烧瓶作为搅拌釜反应器、501A 型超级恒温水浴、202BS 型电热恒温干燥箱、F-13 型 pH 计作为反应设备。

1.2 粉体制备过程

将四氯化钛溶液在冰水浴中进行水解, 得到浓度为 2.5 mol/L 的清亮透明的 TiOCl₂ 水溶液^[7], 同时配制浓度为 1.2 mol/L 的 BaCl₂ 溶液, 然后将 TiOCl₂ 水溶液和 BaCl₂ 溶液按 Ba 与 Ti 摩尔比为 1.07 的比例混合制得反应液。分别将预热到一定温度的反应溶液与浓度大于 6 mol/L 的 NaOH 溶液按一定的比例加入到反应器中, 同时搅拌并用 pH 计跟踪反应过程, 保持 pH 值不变, 反应进行约 15 ~ 20 min 时间, 式 (1) 为该反应的方程式。



将所得沉淀物过滤、洗涤、烘干并研磨得到纳米钛酸钡粉体, 工艺流程如图 1 所示。

1.3 粉体的表征与分析

(1) 颗粒形貌与粒径

将少量钛酸钡粉体加入到大量的乙醇中, 在超声波分散器中分散约 20 min, 分别制备用于 TEM 观察的试样, 采用日本 H-800 型透射电子显微镜进行颗粒形貌和初始粒径观察, 从 TEM 照片中计数

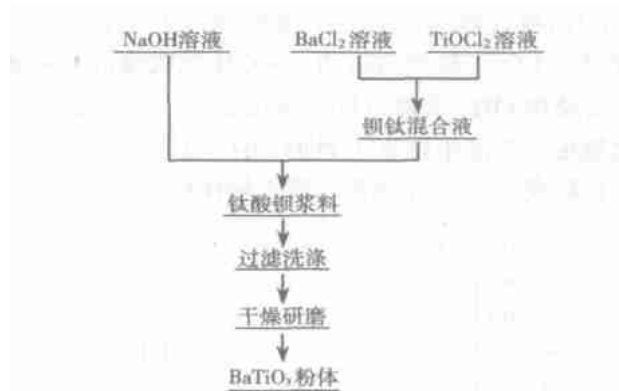


图 1 纳米钛酸钡制备工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of preparation of nano-sized BaTiO₃ powders

约 300 个颗粒用于计算颗粒的平均粒径 d , 计算公式如式(2)所示。使用美国麦克公司 ASAP2010-M 型比表面与孔径测试仪测量粉体的 BET 比表面积。

$$d = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (2)$$

式中, d_i 为第 i 个颗粒的直径, n 为计数颗粒个数。

(2) 粉体的物相及表面基团

用日本 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (Cu K α , 扫描速度 4 (°/min) 测定粉体物相, 根据式(3) Scherer 方程^[8]计算粉体的晶粒尺寸, 根据式(4) 计算晶格常数^[9]。用美国尼高力公司 Magna760 型傅立叶变换红外光谱仪定性分析粉体颗粒的表面基团。

$$D = \frac{0.94}{\cos \theta} \quad (3)$$

式中, D 为沿晶面垂直方向的厚度, θ 为 X 射线的衍射角, λ 为 X 射线的波长, $\Delta 2\theta$ 为半峰宽, 单位为弧度, θ 为布拉格衍射角。

$$a = \sqrt{h^2 + l^2 + k^2} / 2 \sin \theta \quad (4)$$

式中, a 为晶格常数, h, l, k 均为晶面指数。

(3) 粉体 Ba 与 Ti 摩尔比与杂质的测定

粉体中的元素 Ba 和 Ti 的含量分别采用质量分析和滴定法进行测定。精确称取 1 g 干粉充分溶解于 25 mL 热的浓硫酸中, 用冷水去离子水稀释后静置 12 h, 用无灰定量滤纸过滤其中的白色沉淀, 使用 0.01 mol/L 的 HCl 漂洗, 滤液待用, 将沉淀物与滤纸放在坩锅内于 1000 °C 灼烧 5 min (预先将坩锅烧至恒质量 m_0), 冷却后称至恒质量即得到坩锅连同 BaSO₄ 的质量 m_1 , BaSO₄ 质量为 $(m_1 - m_0)$, 由此计算 BaO 的物质的量; 然后将 30 mL 浓盐酸加入到上述所得滤液中并加热至 75 °C, 加入 3 g 高纯铝片直至完全溶解, 当冷却至 50 °C 以下时, 加入 5 mL 饱

和 NH₄SCN 溶液作指示剂, 用 0.1 mol/L 的 NH₄Fe(SO₄)₂ 滴定以确定 TiO₂ 物质的量 $n(\text{TiO}_2)$, 然后根据式(5) 计算粉体的 Ba 与 Ti 摩尔比。粉体中其它微量元素含量采用美国 PE 公司 Plasmal1000 型电耦合等离子体 ICP 分析仪检测。

$$\text{Ba 与 Ti 摩尔比} = \frac{(m_1 - m_0)}{233.39 \times n(\text{TiO}_2)} \quad (5)$$

(4) 成形与烧结

将初始粉体造粒后, 在成型机上使用尺寸 $\phi 10$ mm 的模具干压成型得到生坯, 成型压力为 3 ~ 4 MPa, 造粒所用的黏合剂为 5 % 的 PVA 水溶液。将所得生坯放置在高温电炉内分别在 1200 ~ 1300 °C 保温 2 h 烧结。采用阿基米德原理测量陶瓷试样的相对密度。

(5) 介电性能

将陶瓷试样涂敷银电极后, 用美国 HP4192A 型阻抗分析仪测量试样的电容, 测试频率为 1 kHz, 测试电压为 1 V。用千分尺测陶瓷试样的厚度和直径, 然后根据公式(6) 计算其介电常数。

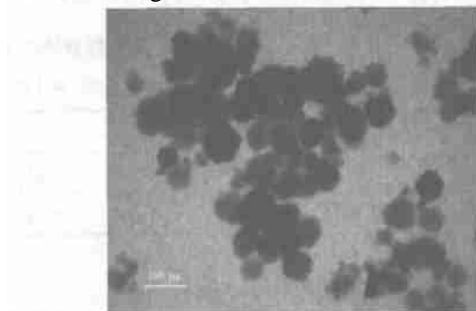
$$\epsilon = C \cdot h / \epsilon_0 S \quad (6)$$

其中, $\epsilon_0 = \frac{9}{4\pi} \times 10^{11}$ (F cm⁻¹), 为真空介电常数, C 为试样的电容, h 为陶瓷片厚度, S 为电极面积。

2 结果及讨论

2.1 BaTiO₃ 粉体形貌、粒径、比表面积及物相分析

图 2 和图 3 分别是所制备的 BaTiO₃ 粉体的典型 TEM 照片和粒径分布图。从图 2 可以看出, 采用直接沉淀法合成的 BaTiO₃ 粉体的形貌为球形, 颗粒的平均粒径约为 60 nm, 且粒度分布范围较窄, 基本呈正态分布, 如图 3 所示。粉体的 BET 比表面积为 34.2 m²/g。图 4 是粉体的 XRD 图谱, 图中的插

图 2 直接沉淀法制备的 BaTiO₃ 粉体 TEM 照片Fig. 2 TEM micrograph of BaTiO₃ powders prepared by DRP

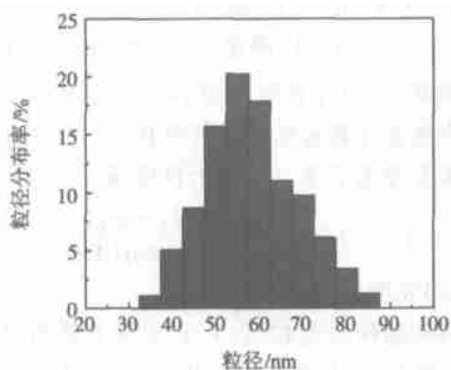
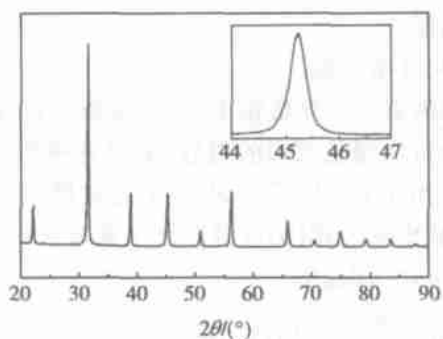
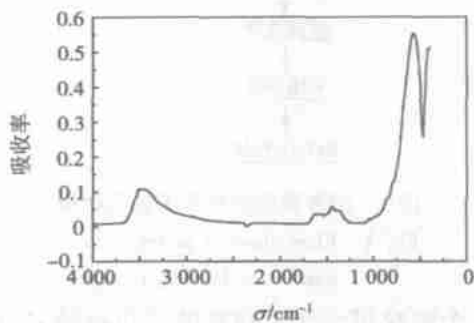


图3 直接沉淀法制备的钛酸钡粒度分布图

Fig. 3 Particle size distribution of BaTiO₃ powders by DRP图4 直接沉淀法制备 BaTiO₃ 粉体的 XRD 图谱Fig. 4 XRD patterns of BaTiO₃ powders prepared by DRP

图为衍射角为 44.00 和 46.00 ° 之间的 200 晶面衍射峰的放大图,可以看出,直接沉淀法制备的钛酸钡粉体的主晶相为立方相(JCPDS No. 31 - 174),计算所得立方相钛酸钡的晶粒尺寸为 56 nm,与 TEM 观察结果基本吻合。图 5 是钛酸钡粉体的红外光谱图,可以看出,在 550 cm⁻¹ 处的吸收峰^[10]对应 BaTiO₃ 的特征吸收,在 3 200 ~ 3 600 cm⁻¹ 范围内有较宽的吸收带对应粉体中存在的 O—H 键的伸缩振动,1 634

cm⁻¹ 的吸收峰对应 O—H 键振动,1 430 cm⁻¹ 吸收峰对应 CO₃²⁻ 基团的振动。—OH 吸收峰的存在表明溶液中 OH⁻ 吸附到粉体颗粒上,而 CO₃²⁻ 的存在也是由于溶液中存在大量的 OH⁻ 吸收了空气中的 CO₂ 形成了 BaCO₃ 沉淀而混入粉体中所致。

图5 直接沉淀法制备的 BaTiO₃ 粉体 IR 图谱Fig. 5 Infrared spectra of BaTiO₃ powders prepared by DRP

2.2 Ba 与 Ti 摩尔比和杂质测量

所合成的 BaTiO₃ 粉体的 Ba 与 Ti 摩尔比、纯度及杂质质量分数列于表 1。粉体纯度和 Ba 与 Ti 摩尔比已达到 2000 年 4 月 1 日实施的化工行业标准《电子工业用高纯钛酸钡》(HG/T 3587 - 1999) 中规定的一等品钛酸钡粉体的 Ba 与 Ti 摩尔比要求(1 ± 0.005)^[11]。从表 1 中还可以看到,除 Si 含量偏高以外,钛酸钡粉体中的其它几种主要杂质元素的含量均低于行业标准中规定的杂质含量,且杂质含量指标明显优于国外同类方法制备的钛酸钡粉体^[3],说明采用直接沉淀法可以制备优质高纯的钛酸钡粉体。造成 Si 含量偏高的原因可能是由于反应装置是玻璃容器造成的,在后续研究中,本文采用了钛材管道及反应器,分析结果证明其 Si 的含量与其它杂质含量也低于标准值。

表 1 钛酸钡粉体的 Ba/Ti 摩尔比和杂质质量分数

Table 1 Ba/Ti molar ratio and impurity of BaTiO₃ powders prepared by DRP

项目	纯度	Ba 与 Ti 摩尔比	杂质质量分数/ %						
			K ₂ O	Na ₂ O	SrO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
DRP 粉体	0.997	0.997	0.008	0.017	0.084	0.003	0.006	0.021	0.137

2.3 介电性能

图 6 为钛酸钡陶瓷的相对烧结密度随烧结温度的变化曲线,可以发现,当烧结温度为 1 200 ° 时,陶瓷的致密度大于 95 %,并且随着烧结温度的进一步

提高,烧结致密度逐渐增大达到 99.7 %。图 7 是 1 250 ° 烧结陶瓷试样的介温谱图,可以看出,室温(25 °)时所得陶瓷具有 2 836 的介电常数,图 8 中的陶瓷试样表面微观结构照片可以发现,平均晶粒

尺寸约为 $1.2\mu\text{m}$, 这个结果与文献报道的^[12-13] 基本一致, 微观结构照片表明晶粒尺寸分布均匀, 且没有出现晶粒异常长大的现象。由此可见, 直接沉淀法制备的钛酸钡粉体具有良好的烧结活性。

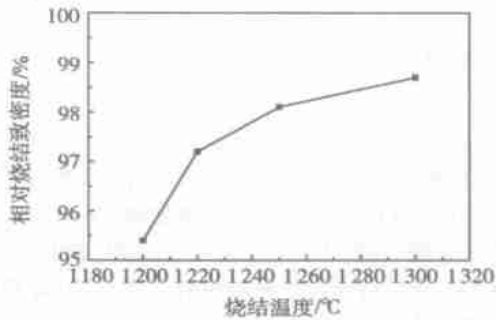


图 6 不同烧结条件下得到陶瓷的密度

Fig. 6 Density of ceramics as a function of sintering temperature

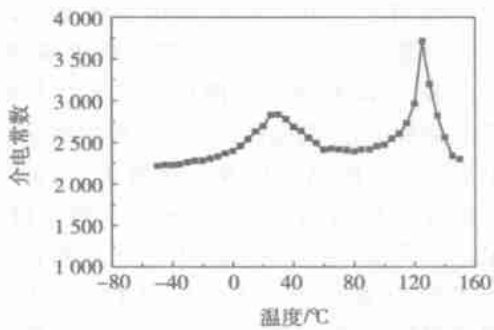


图 7 直接沉淀法制备的 BaTiO_3 烧结后介电性能图

Fig. 7 Dielectric properties of BaTiO_3 ceramics by DRP



图 8 1250 °C 下烧结的钛酸钡陶瓷显微结构照片

Fig. 8 SEM micrographs of BaTiO_3 ceramics sintered at 1250

3 结论

1) 制备的钛酸钡粉体的颗粒尺寸约为 60 nm , 并具有窄的颗粒尺寸分布范围, 粉体具有立方相的

晶体结构;

2) 粉体中杂质含量较低满足电子行业标准;

3) 粉体具有较高的烧结活性, 1250 °C 烧结的钛酸钡陶瓷具有 98.7 % 的相对密度和 2836 的室温介电常数。

参 考 文 献

- [1] Viswanasth R N, Ramasamy S. Preparation and ferroelectric phase transition studies of nanocrystalline BaTiO_3 [J]. Nano structured materials, 1997, 8(2): 155 - 162
- [2] Pinceloup P, Courtois C, Vicens J, et al. Hydrothermal synthesis of nanometer-sized brium titanate powders: Control of brium/ titanate ratio, sintering, and dielectric properties[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(11): 3049 - 3056
- [3] Her Y S, Matijevic E, Chon M C. Preparation of well-defined colloidal barium titanate crystals by the controlled double-jet precipitation[J]. J Mater Res, 1995, 10(12): 3106 - 3114
- [4] 徐华蕊, 高濂, 郭景坤. 水热合成高纯四方相钛酸钡纳米粉末研究[J]. 功能材料, 2001, 32(5): 558 - 560
- [5] Chen Jianfeng, Shen Zhigang. Preparation and properties of barium titanate nanopowder by conventional and high-gravity reactive precipitation methods[J]. Scripta Materialia, 2003, 49: 509
- [6] Zhu Weidong, Sheikh A Akbar, Reza Asiale, et al. Sintering and dielectric properties of hydrothermally synthesized cubic and tetragonal BaTiO_3 powders[J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 36: 214 - 221
- [7] Kim Sur-jae, Soom-Dong Park, Yong Hwan Jeong. Homogeneous precipitation of TiO_2 ultrafine powders from aqueous TiOCl_2 solution[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(4): 927 - 932
- [8] Klug H P, Alexander L E. X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials [M]. New York: John Wiley and Sons, 1974, 618
- [9] 彭志忠. X 射线分析简明教程 [M]. 北京: 地质出版社, 1982, 184
- [10] Guido Busca, Vincenzo Buscaglia, Mrcello Leoni. Solid state and surface spectroscopic characterization of BaTiO_3 fine powder[J]. Chem Mater, 1994(5): 955 - 961
- [11] 国家石油和化学工业局. HG/T 3587 - 1999 中华人民共和国化工行业标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999, 93 - 102

(下转第 59 页)

- ing of epoxy resins using microwave radiation[J]. Synlett, 1995, 15(10): 861 - 867
- [6] Bai S L. Interfacial properties of microwave cure[J]. Polymer, 1985, 26(6): 963 - 977
- [7] 天津大学物理化学教研室编. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993, 265
- [8] 毛乙青, 毛友安. 用 DSC 研究环氧树脂固化动力学常用数据处理方法[J]. 塑料开发, 1992, 19(1): 33 - 38

Effect of microwave radiation on curing of epoxy resin

Zhang Jun-ying Cai Xiao-xia Gu Xiao-yu Liu Ling

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A set of equipment was developed in order to exclude the thermal effect under microwave irradiation. Three epoxy systems, diglycidyl ether of bisphenol A with diamino diphenyl methane (DDM), with DDS and with 100A as curing agents, were cured in a thermal oven and our own designed equipment respectively at different temperatures. Thin film samples were employed. The extent of cure was tracked by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results show that microwave radiation can reduce the activation energy of curing reaction, the value of reduction is proportioned to the value of the activation energy of curing reaction in conventional thermal condition, the value of proportion is 0.1; And microwave radiation can not change the ultimate products' structure.

Key words: microwave; epoxy; curing; activation energy; FTIR

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 35 页)

- [12] Alt G, Hennings D, With G de. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics[J]. J Appl Phys, 1985, 58: 1619 - 1625
- [13] Frey M H, Payne D A. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate[J]. Phys Rev B, 1996, 54: 3158 - 3168

Characterization and dielectric properties of nano-sized BaTiO₃ powders prepared by direct-reactive precipitation

Wang Song-quan Liu Xiao-lin Chen Jian-feng Gao Li-jie Zhang Jing-qiang

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Nanostructured BaTiO₃ powder was prepared by direct-reactive precipitation from hydrolyzed TiCl₄ and hydrated BaCl₂ · 2H₂O, in which NaOH acted as precipitant. The results of TEM and BET analysis show that BaTiO₃ powders are near spherical shape with narrow size distribution and the mean particle size is about 60 nm. XRD investigation confirmed that the powders of BaTiO₃ had the crystalline of the pseudo-cubic structure. FTIR study showed that the powder contained some —OH defects. The Ba/Ti mole ratio was (1.000 ± 0.005) confirmed by chemical analysis. The content of impurity was below the industry standard. The powder could be sintered to a relative density of 95 % when sintered at 1250 °C with a grain size of 1.2 μm. Dielectric constant was near 3000 at room temperature.

Key words: barium titanate; nanopowders; direct-reactive precipitation; sintering; dielectric properties

(责任编辑 云志学)