

硝酸根与柠檬酸的摩尔比对低温燃烧合成钛酸钡的影响

胡芳仁 葛昌纯

(北京科技大学特种陶瓷粉末冶金研究室 北京 100083)

文 摘 以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{TiO}_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为体系,在 600 的加热温度下进行低温燃烧合成实验,制得粒度为 200 nm ~ 350 nm 的四方相 BaTiO_3 陶瓷粉体。研究表明体系中硝酸根与柠檬酸的摩尔比为 2.5 ~ 3.0 时,体系燃烧最完全,形成比表面高($2.47 \text{ m}^2/\text{g}$)、颗粒细小、孔隙率大的钛酸钡粉末。

关键词 低温燃烧合成,钛酸钡陶瓷

Effect of Molar Ratio of NO_3^- / Citric Acid on Low Temperature Combustion

Hu Fangren Ge Changchun

(Laboratory of Special Ceramics and Powder Metallurgy, University of Science and Technology Beijing Beijing 100083)

Abstract Self-propagating low-temperature synthesis (SLS) of $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system is investigated at an initial temperature of 600 and ultrafine tetragonal phase BaTiO_3 powder with particle size of 200 nm ~ 350 nm was prepared. It is found that complete combustion system and porous BaTiO_3 with specific surface area of $2.47 \text{ m}^2/\text{g}$ are obtained if molar ratio of NO_3^- / citric acid is 2.5 to 3.0.

Key words Self-propagating low-temperature synthesis, Barium titanate

1 前言

传统的合成方法即复合氧化物法,将组成钛酸钡的各金属元素的氧化物($\text{BaO} - \text{TiO}_2$)或它们的酸性盐($\text{BaCO}_3 - \text{TiO}_2$)混合、磨细,然后在 1100 左右煅烧很长时间,通过固相反应形成所需的粉体。由这种方法所合成的钛酸钡晶粒粗,平均粒度达几微米至几十微米,而且晶粒团聚程度高,其内部存在微米级的不均匀结构。如果反应过程中离子间扩散不完全,往往容易形成富含 Ba 或 Ti 的中间相。这对于严格地控制 BaTiO_3 的微观结构非常不利,而且结构的不均匀和晶粒的粗化与团聚使得烧结温度升高(1350 左右),不利于制备致密、结构均匀、晶粒细小(1 μm)的钛酸钡陶瓷。为了实现各组分的精确控

制和分子/原子水平上的均匀混合,人们相继研究和开发了共沉淀法、冰冻干燥法、柠檬酸法、溶胶—凝胶法、草酸盐法、醋酸盐法、气相分解法、微乳胶法等各种湿化学方法以及水热法^[1,2]。

自蔓延低温燃烧合成(SLS)是相对于自蔓延高温燃烧合成(SHS)而提出的一种制备氧化物和复杂氧化物的材料合成方法。此方法以推进剂理论为基础,将含有有机化合物(还原剂)和金属盐(氧化剂)的水溶液,在加热到 300 ~ 500 时,发生沸腾、浓缩、冒烟,起火迅速燃烧,火焰自我维持几分钟,得到泡沫状陶瓷粉体。与其它方法相比,SLS 最大的优点是工艺、设备简单,适合大批量连续生产^[3]。

本文以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{TiO}_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为体系,

收稿日期:2000-11-21;修回日期:2001-01-12

胡芳仁,1973 年出生,博士研究生,主要从事纳米材料、功能电子陶瓷材料方面的研究工作

考查了硝酸根与柠檬酸的摩尔比对低温燃烧合成 BaTiO₃ 的影响。

2 实验方法

实验所用原料为:Ba(NO₃)₂ (分析纯),含量 > 99.5 %;C₆H₇O₈ ·H₂O (AR),含量 > 99 %;乙醇,浓度 95 %;TiO₂ (AR,含量 > 99 %,含金红石型 > 96 %,平均粒度为 0.1 μm,颗粒为球形或近球形)。

改变柠檬酸的加入量配置成一组试样(B₁ ~

B₇),各试样原料组成见表 1。

将各试样置于玛瑙罐中在行星式球磨机上球磨 6 h,然后取出置于容量为 200 mL 的烧杯中,在马弗炉中于 600 ℃ 下进行燃烧合成实验。

实验所制取的粉末的相组成用 X 射线衍射法进行检测,用扫描电镜观察粉末的形貌和大小,用 SA—CP3 颗粒分析仪测定颗粒粒径。粉末的比表面以 BET 比表面法测定。

表 1 各试样原料组成

Tab. 1 Raw material compositions of specimens

试样号	Ba(NO ₃) ₂ /g	C ₆ H ₇ O ₈ ·H ₂ O/g	TiO ₂ /g	乙醇/mL	硝酸根与柠檬酸 摩尔比
B ₁	26.13	21.01	7.98	40	2.0:1
B ₂	26.13	16.81	7.98	40	2.5:1
B ₃	26.13	14.02	7.98	40	3.0:1
B ₄	26.13	11.67	7.98	40	3.6:1
B ₅	26.13	10.50	7.98	40	4.0:1
B ₆	26.13	9.34	7.98	40	4.5:1
B ₇	26.13	8.40	7.98	40	5.0:1

3 结果与讨论

3.1 结果

将试样置于马弗炉中 0.5 min 后开始冒烟,并

起泡、沸腾,持续 2 min 后产生黄色火焰,释放大
量气体,火焰持续 2 min ~ 5 min 后熄灭,形成疏松多孔
极易研磨的粉末。燃烧产物的 SEM 形貌见图 1。



(a) B₁



(b) B₂



(c) B₃



(d) B₄



(e) B₅



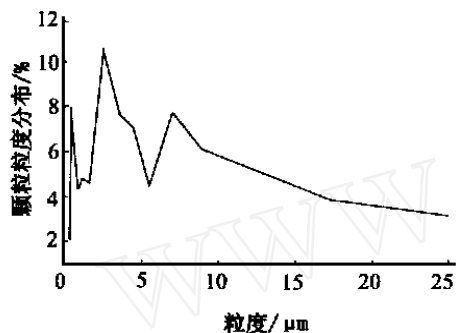
(f) B₇

图 1 试样 B₁ ~ B₅、B₇ 燃烧产物的 SEM 照片 5 000 ×

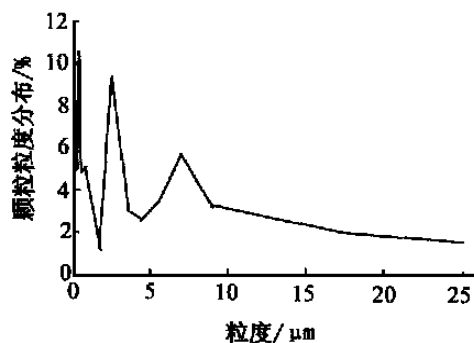
Fig. 1 SEM images of as-synthesized powder of specimens B₁ ~ B₅, B₇

从图 1 可见,单个颗粒的外形为球形或近球形,平均粒径 200 nm ~ 350 nm,但颗粒间团聚现象较为严重。试样 B₂、B₃、B₇ 的燃烧产物的粒径分析结果见图 2。从图 2 可知,燃烧产物的各颗粒间团聚现象较为严重,这与 SEM 结果一致。试样 B₂、B₃、B₇ 燃烧产物的 BET 比表面结果分别为:1.48 m²/g、2.47 m²/g、0.98 m²/g,团聚颗粒的平均大小为 2.21 μm、0.65 μm、2.95 μm。

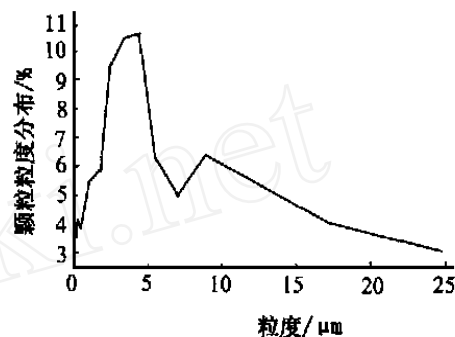
试样 B₁ ~ B₇ 燃烧产物的 XRD 结果见图 3。由图 3 可知,各燃烧产物主要由四方相的 BaTiO₃ 组成,另还含有 Ba₂Ti₉O₂₀ 和少量 BaCO₃。试样 B₂ 燃烧产物由两相组成,为 BaTiO₃ 和极少量的 Ba₂Ti₉O₂₀,各燃烧产物中没有 BaO 和 TiO₂。



(a) B₂



(b) B₃



(c) B₇

图 2 试样 B₂、B₃、B₇ 燃烧产物的粒度分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution curves of as-synthesized agglomerated powders of specimens B₂, B₃ and B₇

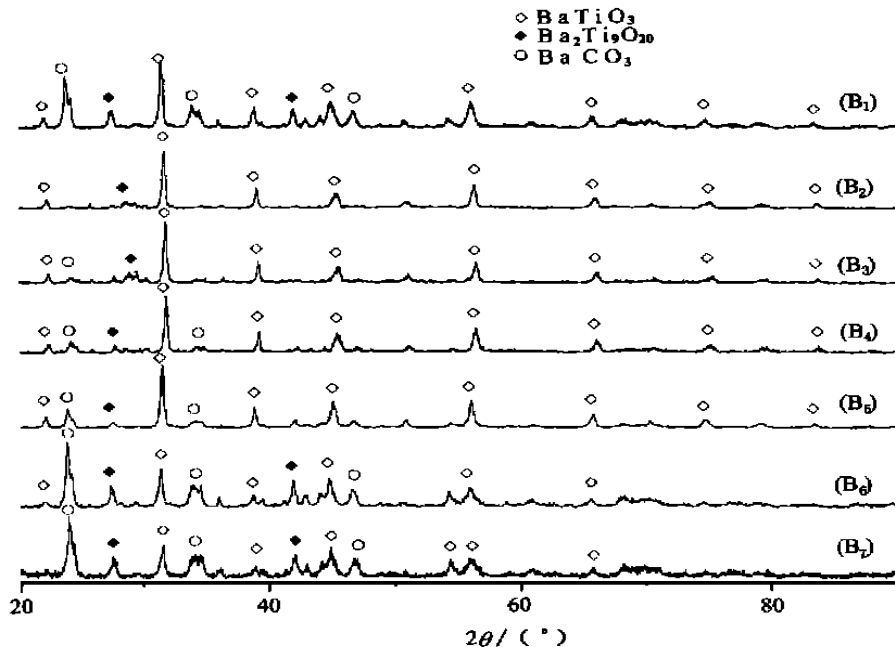


图 3 试样 B₁ ~ B₇ 燃烧产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of as-synthesized powders of specimens B₁ ~ B₇

3.2 讨论

3.2.1 柠檬酸与硝酸根的摩尔比对燃烧产物相组成的影响

硝酸根与柠檬酸的摩尔比强烈地影响 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{TiO}_2 - \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系低温燃烧合成所形成的燃烧产物的相组成和粉末的微观结构。当硝酸根与柠檬酸的摩尔比为 2.5 时,在 600 °C 下低温燃烧合成的燃烧产物中 BaTiO_3 含量最高,另仅含极少量的 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 。当硝酸根与柠檬酸的摩尔比由 2.5 增加到 5.0 时,燃烧产物中的 BaTiO_3 含量逐渐减少, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 和 BaCO_3 的含量逐渐增加。当硝酸根与柠檬酸的摩尔比为 5.0 时,燃烧产物主要由 BaCO_3 组成。硝酸根与柠檬酸的摩尔比太高和太低都不利于反应体系的低温燃烧合成。太低或太高则因为氧化剂或还原剂含量不足而使得体系燃烧不完全,燃烧温度低促进在较低温度下发生碳化反应,形成含碳酸盐较高的燃烧产物。只有当硝酸根与柠檬酸的摩尔比适当(2.5 ~ 3.0),体系中既有足够的氧化剂,亦有足够的还原剂时,在加热体系的过程中, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 分解释放 NO, 气态的 NO 与柠檬酸反应产生大量的热和气体。这些热量一方面大大促进各反应物之间的质量传输和扩散,有利于反应的进行,同时促进反应过程中生成的碳化物的分解,从而形成 BaTiO_3 含量较高的燃烧产物;另一方面迅速地传递给与反应物临近的未反应物,使其温度升高从而使得反应得以自持续。

3.2.2 硝酸根与柠檬酸摩尔比对燃烧产物比表面与粒径的影响

燃烧产物的比表面取决于两个方面。一是颗粒的大小分布及其团聚状态,二是产物中的孔隙率和孔隙大小的分布。孔隙率和孔隙大小的分布取决于反应体系中作为燃料的还原剂,即柠檬酸的空间分布状况和燃烧过程中所释放气体量的多少。如果柠

檬酸以分子状态分散在体系中,并在加热过程中分解释放气体,则将生成与柠檬酸特征尺寸相当的均匀分布的孔隙,但在体系的反应过程中,柠檬酸与硝酸盐往往发生氧化还原反应造成所形成的孔隙大于柠檬酸的特征尺寸,从而使得燃烧产物的粒度变粗、比表面减小、孔隙分布不均匀。气体释放量的大小与体系中氧化剂和还原剂的比例和反应的程度有关。如果反应体系的氧化剂与还原剂比例适当,反应物颗粒细小,则会在极短的时间内释放大量的热和气体,促进物质间的传输和扩散,从而形成比表面高、颗粒细小、孔隙率大的粉末。在本实验条件下,体系中硝酸根与柠檬酸之比为 2.5 ~ 3.0 有利于形成比表面高、颗粒细小、孔隙率大的钛酸钡粉末。由 R_d 为燃烧产物中团聚颗粒平均粒径与 D_{BET} (根据 BET 比表面计算得到的颗粒粒径)的比值,计算得知 $R_{d,B_2} = 3.25$ 、 $R_{d,B_3} = 1.55$ 、 $R_{d,B_7} = 2.89$,说明燃烧产物中 B_3 的颗粒粒度较小,团聚程度较低。

4 结论

以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{TiO}_2 - \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为体系,在 600 °C 的加热温度下进行低温燃烧合成研究,制得粒度为 200 nm ~ 350 nm 的四方相 BaTiO_3 陶瓷粉体。研究结果表明体系的氧化剂和还原剂的比例为 2.5 ~ 3.0 时最有利于 SLS BaTiO_3 。低温燃烧合成钛酸钡陶瓷粉体的设备、工艺简单,便于燃烧产物的大规模生产。

参考文献

- 1 Pradeep P P et al. Review of low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the $\text{BaO} - \text{TiO}_2$ system. J. Mater. Sci., 1990; (25): 1 169 ~ 1 183
- 2 Hilton A D et al. Recent developments in the manufacture of barium titanate powders. Key Engin. Mater., 1992; 66 ~ 67: 145 ~ 184
- 3 李汶霞等. 低温燃烧合成陶瓷微粉. 硅酸盐学报, 1999; 27(1): 71 ~ 77