

文章编号: 1000-324X(2002)04-0719-06

BaTiO₃ 纳米晶机械力化学合成

吴其胜¹, 高树军², 张少明², 杨南如²

(1. 江苏盐城工学院, 江苏盐城 224003; 2. 南京化工大学, 南京 210009)

摘 要: 在氮气保护下, 采用高能球磨 BaO, 锐钛矿型 TiO₂ 混合粉体, 机械力化学法成功地合成了 BaTiO₃ 纳米晶, 并讨论了反应机制. 发现在一定操作参数条件下, 粉磨初期为无定形形成期 (15h 以前), 混合物颗粒粒度减小, 晶格畸变, 转变为无定形; 粉磨中期为固相反应期 (15~30h), BaO 与 TiO₂ 在机械力的作用下产生固相反应生成 BaTiO₃, 同时 BaTiO₃ 晶粒长大; 粉磨后期又转入动态平衡期 (30h 以后), 固相反应基本结束, 已生成的 BaTiO₃ 的晶粒生长与粉磨引起的晶粒减小处于动态平衡; XRD, SEM, TEM 研究表明: 合成 BaTiO₃ 纳米晶体的晶粒尺寸为 10~30nm.

关 键 词: 机械力化学; 纳米晶体; 钛酸钡; 合成

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

钛酸钡陶瓷具有良好的介电性能, 是电子陶瓷领域应用最为广泛的材料之一. 传统的钛酸钡合成方法是用 BaO 或 BaCO₃ 和 TiO₂ 经高温灼烧 ($\geq 900^{\circ}\text{C}$) 而成, 粒度大、不均匀, 难以制备纳米粉体材料. 近年来发展的新的合成方法主要有无机盐 (硝酸盐、氯化物) 或有机盐 (草酸盐、柠檬酸盐) 的共沉淀法、混合醇盐法, 这些方法虽各有一定的优点, 但也存在工艺过程复杂, 难以控制, 原料成本高等问题^[1]. 因此, 迫切需要研究新的钛酸钡纳米粉体制备方法. 机械力化学是研究在给固体物质加机械能量时固体形态、晶体结构等发生变化, 并诱导物理化学变化的一门学科. 随着纳米技术的发展, 机械力化学法成为制备纳米陶瓷材料的重要方法之一, 尤其是纳米金属及合金材料的重要方法, 具有原料易得, 工艺过程简单的特点^[2], 用此法已合成了 PbTiO₃^[3], 纳米铁氧体^[4] 粉体等, 但应用仍不广泛, 需要拓展, 其过程与机制还需进一步研究. Osami Abe 和 Yasuyuki Suzuki^[5] 以 Ba(OH)₂·xH₂O 和非晶态 TiO₂ 为原料经高能球磨 3h 后得到 BaTiO₃ 的前驱体, 然后经 700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧得到 1 μm 的超细粉. 本工作探索以 BaO, TiO₂ 为原料机械力化学合成 BaTiO₃ 纳米晶体的途径, 采用 XRD, TEM, FT-IR 对粉体性能进行了表征, 并对机械力化学反应的过程与机制进行了讨论.

2 实验

2.1 样品及实验方法

收稿日期: 2001-07-06, 收到修改稿日期: 2001-08-21

作者简介: 吴其胜 (1965-), 男, 博士, 副教授.

BaO 采用分析纯试剂 ($d_{50}=351\mu\text{m}$), 锐钛矿型 TiO_2 来自南京油脂化工厂 (粒度分别为 $d_{50}=0.39\mu\text{m}$, 采用 NSKC 光透式粒度分析仪测定); 实验磨机采用 ND2 型行星球磨机, 磨机的操作参数为公转转速 300r/min、自转 200r/min, 球料质量比 20:1; 为防止 BaO 与空气中的 H_2O 及 CO_2 反应生成 BaCO_3 , 实验采用真空球磨罐, 将 BaO、 TiO_2 按 BaTiO_3 化学计量装入球磨罐内, 采用真空泵抽至真空, 然后充入氮气 (作保护气体). 采用三乙醇胺作助磨剂. 粉磨一定时间, 将物料取出分析. 为了防止粉磨产生热量使磨内温度升高, 每粉磨 1h 停机冷却, 罐内温度低于 60°C .

2.2 粉体测试

粉磨各阶段粉体的相转变及组成采用 D/max 型 X 射线衍射仪, Cu 靶辐射, 石墨单色器, 管电压 35kV, 管电流 25mA. 粉体晶粒尺寸采用 X 射线衍射仪法测定, 步进扫描, 步长 0.005° , 以硅粉为标准物测定仪器因素引起的衍射峰宽化. 狭缝参数: 发散狭缝 $\text{DS}=1^\circ$, 散射狭缝 $\text{SS}=1^\circ$, 接收狭缝 $\text{RS}=0.2\text{mm}$. 应用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸. 式中 D 为晶粒尺寸 (nm); β 为半高宽度 (rad); θ 为衍射角 ($^\circ$); λ 为 X 射线波长, 0.154178nm ;

$$D = K\lambda/(\beta \cdot \cos\theta) \quad (1)$$

粉体颗粒的形貌采用 SX-40 型扫描电子显微镜和 JEM-200cx 型透射电子显微镜测定; 采用 Nicolet 170SX FT-IR 型 Fourier 变换红外分光光度计测定键型变化.

3 结果和讨论

3.1 粉磨 TiO_2 、BaO (摩尔比为 1:1) 混合物机械力化学合成 BaTiO_3

图 1 为粉磨不同时间锐钛矿型 TiO_2 、BaO 混合物的 X 射线衍射图. 由于 BaO 具有强烈的吸水性, 所以样品中的 BaO 在进行 X 射线测定时已全部转变为 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 但高能球磨时是以 BaO 的形式与 TiO_2 进行反应的, 因此以下分析仍以 BaO 进行分析. 由图可见, 粉磨 5h, BaO 和 TiO_2 的衍射峰强度大大减弱, 峰形变宽, 表明粉磨引起混合物晶粒尺寸减小, 晶格发生畸变, 并向无定形化发展; 粉磨 10~15h, BaO 和 TiO_2 的衍射峰强度进一步减弱, BaTiO_3 的 (110) 面和 (211) 面 (d 值分别为 0.2865, 0.16527nm) 面开始出现, 这可以认为 BaTiO_3 微晶在无定形混合物 / 晶核基元中开始生长^[6], 其作用的机制为: 机械力的作用使混合物粉体晶粒尺寸减小, 晶格畸变, 并具有一定程度的无定形化, 颗粒表面化学键断裂而产生不饱和键、自由离子和电子, 从而导致系统的内能增加, 当系统的内能大于 BaTiO_3 形成活化能时, 即可能发生反应生成 BaTiO_3 ; 另一方面, 颗粒细化至纳米级, 并不断被磨削、焊合, 因此高能球磨有可能引起了混合物通过纳米尺度的界面进行反应. 粉磨至 20h, BaO、 TiO_2 的衍射峰全部消失, 并出现了 BaTiO_3 的特征衍射峰 (100) 面、(110) 面、(111) 面、(200) 面、(211) 面 (d 值分别为 0.4045, 0.2863, 0.2339, 0.2020, 0.1656nm). 粉磨至 30h, BaTiO_3 的 X 射线衍射峰全部出现. 继续粉磨, X 射线衍射谱基本不变, 此时可以认为机械力化学引起的晶粒长大与机械力作用引起的晶粒尺寸的减小处于动态平衡状态.

图 2 为混合粉磨不同时间锐钛矿型 TiO_2 、BaO 混合物红外光谱 FT-IR 图. 粉磨 5~10h 时, 锐钛矿型 TiO_2 的 Ti-O 键振动吸收峰、BaO 的 Ba-O 键振动吸收峰在 $500\sim 750\text{cm}^{-1}$ 形成一个宽而圆钝的吸收带, 表明 TiO_2 和 BaO 的有序化程度降低; 继续粉磨 20~30h, 这个峰变得相对尖锐而强烈, 这是由于粉磨过程中形成了 BaTiO_3 新相, 但最初形成的 BaTiO_3 原子没有达到很好的排列状态; 继续粉磨至 40h, 吸收峰更加强烈、尖锐, 机械力促进 BaTiO_3

新相的有序化和晶粒生长, 这与 X 射线衍射结果一致. 另外粉磨 5h 在 857 和 988.3cm⁻¹ 还出现两个振动峰, 随着粉磨的进行, 988.3cm⁻¹ 峰移至 1058cm⁻¹, 其强度进一步增强, 这可能是 BaTiO₃ 特征吸收振动峰^[5]. 我们还观察到粉磨 5~20h, 红外谱图中在 3565 和 1620cm⁻¹ 处有两个强烈的吸收带, 这是分别由 Ba(OH)₂·H₂O 结晶水 O-H 的伸缩振动和弯曲振动引起的, 但粉磨 30~40h, 则见不到这两个峰, 这进一步证明此时 BaO 已完全与 TiO₂ 反应生成 BaTiO₃.

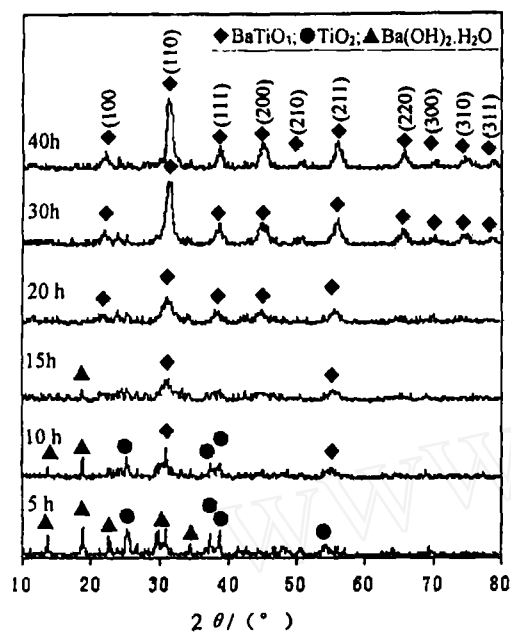


图 1 粉磨不同时间锐钛矿型 TiO₂/BaO 混合粉体的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the ground mixtures of TiO₂(anatase) and BaO at different milling time

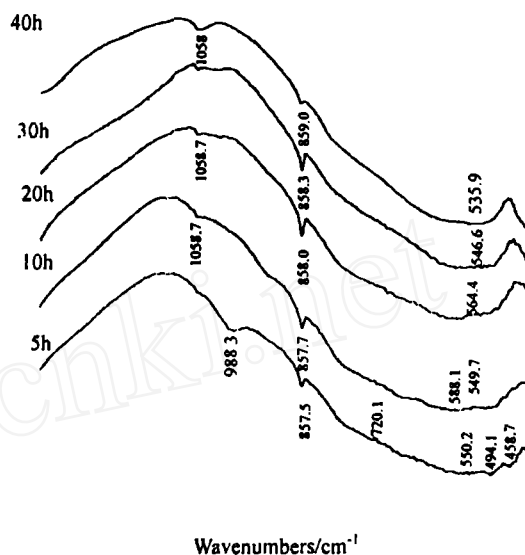


图 2 粉磨不同时间锐钛矿型 TiO₂/BaO 混合粉体的 FT-IR 图

Fig. 2 FT-IR spectra of the ground mixtures of TiO₂(anatase) and BaO at different milling time

3.2 粉体形貌及晶粒尺寸研究

表 1 为粉磨不同时间 TiO₂、BaO 混合物形成的 BaTiO₃ 积分半高宽及晶粒大小的分

表 1 混合粉磨不同时间形成的 BaTiO₃ 积分半高宽及晶粒大小的分析结果

Table 1 Full width at half maximum (FWHM) and crystallite size of BaTiO₃ calculated by Scherrer formula

Grinding time/h	XRD line width/(°)					Crystalline size/nm
	(110)	(111)	(200)	(211)	(220)	
15	1.7843			1.8213		5.22
20	1.6136	0.8619	1.3456	1.6791		5.77
30	1.0607	0.8372	1.0090	1.3757	1.2033	8.79
40	0.8615	0.8104	1.0750	1.0350	1.1789	10.82

析结果. 可见, 随着粉磨时间的增加, 各衍射峰的积分半高宽变小, 晶粒尺寸增加, 但粉磨

30~40h, 以 (110) 计算, 晶粒尺寸稳定在 10nm 左右.

图 3 为粉磨不同时间 TiO_2 、 BaO 混合物粉体的颗粒形貌 SEM 图, 粉磨 20h, 由于粉体表面能大, 颗粒之间相互搭桥, 聚集成亚微米级的颗粒, 有利于颗粒之间发生机械力化学反应; 粉磨至 40h, 颗粒细化, 似为 100nm 以下, 并团聚成不规则形状的二次颗粒.

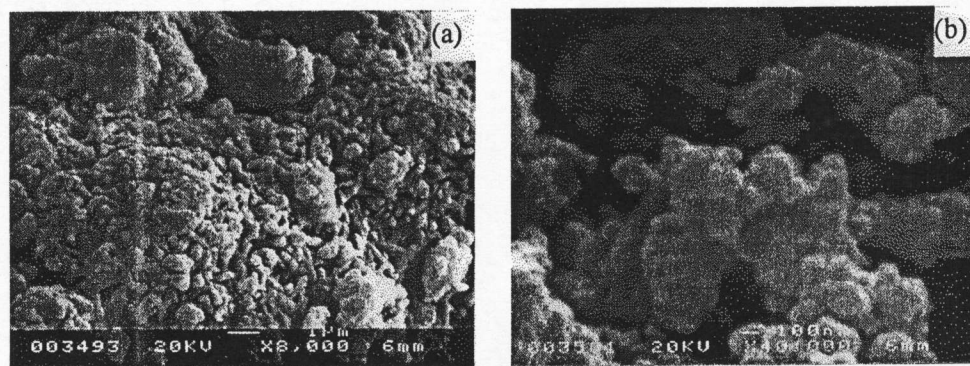


图 3 粉磨 20h 和 40h TiO_2 、 BaO 混合物粉体的颗粒形貌 SEM

Fig. 3 SEM micrographs of the mixture of TiO_2 and BaO ground for different time

(a) Ground for 20h; (b) Ground for 40h

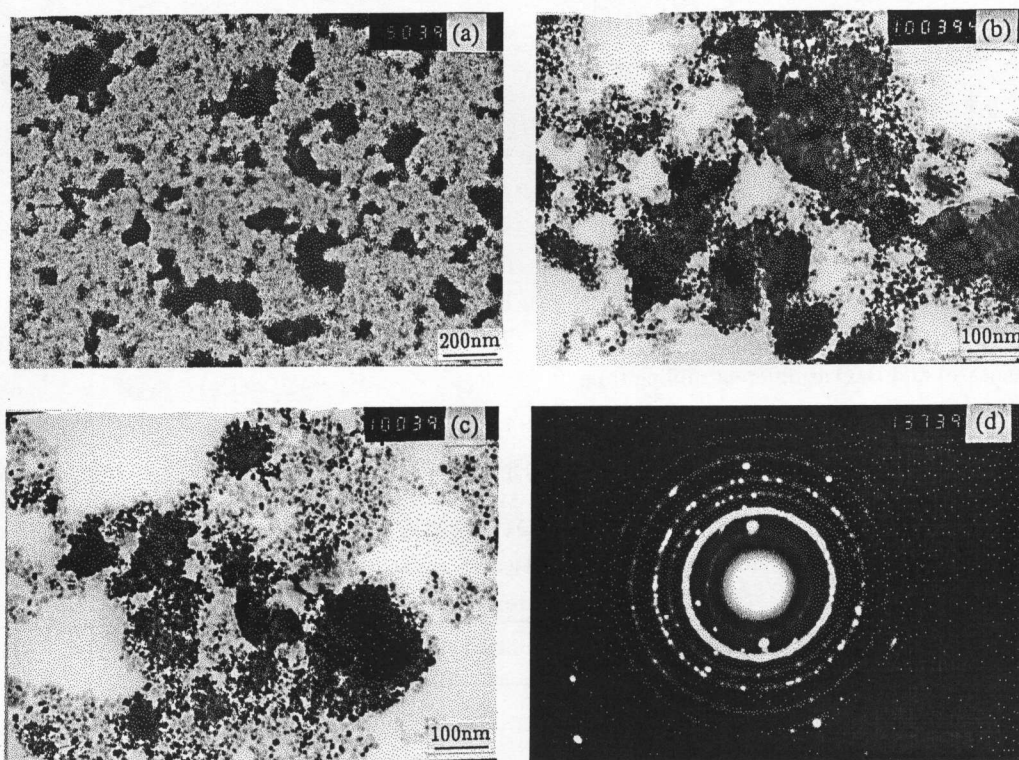


图 4 粉磨不同时间 TiO_2 、 BaO 混合物粉体的 TEM(a,b,c) 和 SEAD 图 (d)

Fig. 4 TEM micrographs of the mixture of TiO_2 and BaO for different ground time and SEAD for 40h(d)

(a) TEM of sample ground for 20h; (b) Ground for 30h; (c) Ground for 40h; (d) SAED of the sample ground for 40h

为进一步研究其颗粒的形貌、相组成及其反应机制, 对混合粉磨不同时间锐钛矿型

TiO₂、BaO 混合物粉体的颗粒进行 TEM(a,b,c) 及 SAED(d) 研究, 如图 4. 粉磨 20h 时, 大颗粒表面有一层无定形层, 说明混合物粉体中含有一定量的无定形相, 颗粒中已含有大量的 10~30nm 颗粒. 继续粉磨, 混合物粉体基本形成 10~30nm 的细小颗粒, 虽然存在一些 100~300nm 的团聚体, 但可以很清晰地观察到这些大颗粒是由 10~30nm 细小颗粒组成的, 粉磨至 40h, 颗粒形貌基本没有变化, 说明粉磨至 30~40h 混合物粉体已形成了 10~30nm 颗粒, 与 Scherrer 公式计算结果相符, 但由于表面能、分子间力等的作用, 细小颗粒团聚成微米级的颗粒. 通过测量衍射环的半径, 计算晶面的晶面间距, 其结果与 X 射线衍射测量结果完全一致, 六个衍射环分别为 BaTiO₃ 的 (100)、(110)、(111)、(210)、(211)、(220) 面形成的.

因此, 从本文的实验可以得出混合粉磨锐钛矿型 TiO₂、BaO 混合物粉体制备 BaTiO₃ 的纳米晶的过程及其机制. 第一阶段 (0~15h) 为无定形形成期, 颗粒的细化, 混合氧化物转变为无定形化, 并形成 BaTiO₃ 晶核; 第二阶段 (15~30h) 为晶粒生长期, 无定形混合物 / 晶核基元在机械力作用下发生固相反应, 同时晶粒生长; 第三阶段 (30h 以后) 为动态平衡期, 固相反应基本完成, 机械力化学引起的晶粒长大与粉磨引起的晶粒减小处于动态平衡. 当然也有文献^[7,8]认为机械力化学反应是高能球磨时, 在局部碰撞点处产生极高的碰撞力和高温引起的, 通过计算在局部碰撞点处能产生高达 3.30~6.18GPa 的碰撞力, 有助于晶体缺陷、畸变的扩散和原子重排; 同时局部碰撞点处的升温可能是一个促进因素, 虽然磨罐内温度不超过 60°C, 但局部碰撞点的温度要大大高于 60°C, 达 1000K, 这样的温度将引起纳米尺寸下的固相反应. 但上述观点还有待于实验进一步考证.

4 结论

在一定操作参数和氮气保护条件下, 氮气保护下, 行星磨混合粉磨 BaO、TiO₂ 混合物在机械力作用下可使 BaO 与 TiO₂ 之间产生固相反应, 生成 BaTiO₃. 反应过程可分为三个阶段: 粉磨初期为无定形形成期 (0~15h), 混合物颗粒粒度减小, 晶格畸变, 转变为无定形, 并可能形成 BaTiO₃ 晶核; 粉磨中期为固相反应期 (15~30h), BaO 与 TiO₂ 在机械力的作用下产生固相反应生成 BaTiO₃, 同时, BaTiO₃ 晶粒长大; 粉磨后期为动态平衡期 (30h 以后), 此时, 固相反应基本结束, 晶粒成长与粉磨引起的晶粒减小处于动态平衡. XRD、SEM、TEM 研究表明: 混合粉磨 BaO、TiO₂ 可机械力化学合成 BaTiO₃ 纳米晶体, 颗粒尺寸为 10~30nm.

参考文献

- [1] 王晓慧, 赵 纯, 王子忱, 等. 高等学校化学学报, 1994, 15 (2): 159-162.
- [2] 张立德, 牟季美. 纳米材料与纳米结构, 北京: 科学出版社, 2001. 166-172.
- [3] 张云洪, 张庆今 (ZHANG Yun-Hong, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1989, 17 (5): 424-430.
- [4] 姜继森, 高 濂, 郭景坤. 材料研究学报, 1999, 13 (2): 142-146.
- [5] Osami Abe, Yasuyuki Suzuki. *Journal of Powder Society Technology(in Japanese)*, 1994, 31 (3): 176-181.
- [6] Eric Gaffet, Frederic Bernard, Jean-Claude Niepce, et al. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9: 305-314.

- [7] Urakaev F Kh, Boldyrev V V. *Powder Technology*, 2000, **107**: 93-107.
[8] Urakaev F Kh, Boldyrev V V. *Powder Technology*, 2000, **107**: 196-206.

Nano-Crystalline BaTiO₃ Synthesized by Mechanochemistry

WU Qi-Sheng¹, GAO Shu-Jun², ZHANG Shao-Ming², YANG Nan-Ru²

(1. Yancheng Institute of Technology, Jiangsu 224003, China; 2. Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The nano-crystalline BaTiO₃ was successfully synthesized by grinding the mixture of BaO and anatase TiO₂ in a high-energy mill in nitrogen atmosphere and its mechanism was also discussed. The results suggested that the first stage of mechanochemical treatment in initial 15h resulted in the occurrence of decreasing of crystalline size and distorting of crystalline lattice together with amorphization in the mixture powder. BaTiO₃ phase was formed by solid reaction in the mixture powder mechanochemically for 15h to 30h at the second stage. In the meantime the crystalline particle grew up. At the last stage of further treatment after 30h the crystalline size of synthesized BaTiO₃ almost didn't change, because the growing and decreasing of crystalline particle was in a dynamic equilibrium. The crystalline sizes of synthesized BaTiO₃ by mechanochemistry were in the range of 10 to 30nm by XRD, SEM and TEM.

Key words mechanochemistry; nano-crystalline; Barium titanate; synthesize