

文章编号: 1000-324X(2002)03-0609-04

NaOH-KOH 熔盐中合成 BaTiO_3 反应过程电导率的变化

白玉霞, 王淑兰, 厉 英

(东北大学理学院, 沈阳 110004)

摘 要: 用交流阻抗谱法测量了 350°C 时共晶成分的 NaOH-KOH 熔盐中加入 TiO_2 和 BaCO_3 时体系电导率的变化, 准确给出了 350°C 共晶成分 NaOH-KOH 熔盐的电导率为 $1.053\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 确认了在 NaOH-KOH 熔盐中 TiO_2 与 BaCO_3 反应, 生成 BaTiO_3 时熔盐不参与反应. 实验数据表明 350°C TiO_2 与 BaCO_3 在共晶成分的 NaOH-KOH 熔盐中的溶解过程可在短时间内达到平衡.

关 键 词: BaTiO_3 ; 电导率; NaOH-KOH 共晶熔盐

中图分类号: TF123 **文献标识码:** A

1 引言

自从 1973 年 R.H.Arendt^[1] 在熔融盐中合成 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 以来, 文献上不断出现在熔盐中合成氧化物材料的研究报道^[2~4]. 有关熔盐中合成氧化物材料反应动力学研究, 特别是反应机理的研究目前报道的较少. 文献[4]通过 X 射线衍射鉴定中间物确定反应机理. 交流阻抗谱技术对体系施加扰动信号, 测量体系对信号的响应, 获取体系信息, 广泛应用于材料研究的各个领域, 包括研究高温液相中化学反应动力学^[5]. 本文拟用交流阻抗谱技术, 连续测量 NaOH-KOH 熔盐中合成 BaTiO_3 反应过程中体系交流阻抗谱, 得到有关化学反应速度和反应机理等信息.

2 实验过程

2.1 设备

竖式坩埚炉, DWK-702 自动温度控制仪, M5210 锁向放大器, M273 恒电位仪.

2.2 步骤

将 NaOH、KOH 用 P_2O_5 脱水, 分别称取 7.710g NaOH 与 11.302g KOH 混合, 获得成分为 NaOH:KOH=49:51(摩尔比)的二元盐系. 用刚玉坩埚将此盐在空气中加热至 350°C 并恒温 0.5h. 将由两根铂丝组成的电极插入到熔盐中, 用 M5210 锁向放大器、M273 恒电位仪组成的电化学系统测量熔盐体系不同条件下的阻抗.

2.3 取样

收稿日期: 2001-06-04, 收到修改稿日期: 2001-07-06

基金项目: 国家自然科学基金 (50034010)

作者简介: 白玉霞 (1978-), 女, 硕士研究生.

在 NaOH-KOH 熔盐中按次序分别加入 TiO_2 和 BaCO_3 ，测量体系阻抗后，将熔盐体系减压水洗、过滤、干燥，进行 X 射线衍射分析。

3 实验结果和讨论

图 1 是 350°C NaOH-KOH 共晶成份的熔盐中以 TiO_2 和 BaCO_3 为原料合成 BaTiO_3 的 X 射线衍射结果，表明在本实验条件下已经合成了 BaTiO_3 。

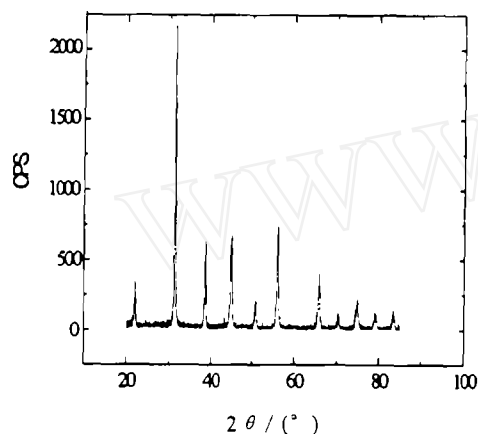


图 1 350°C 共晶成分的 NaOH-KOH 熔盐中合成 BaTiO_3 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of BaTiO_3 synthesised in eutectic NaOH-KOH molten salt at 350°C

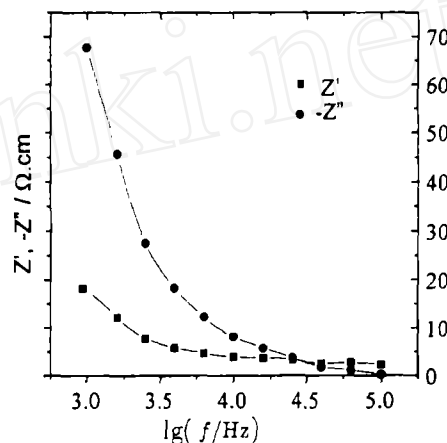


图 2 350°C 共晶成分的 NaOH-KOH 电阻和电容与交流电频率的关系

Fig. 2 Relationships between resistances and capacitance of NaOH-KOH molten salt and frequencies at 350°C

3.1 NaOH-KOH 熔盐电导率

实验数据表明，共晶成分的 NaOH-KOH 熔盐电阻与电容均随交流电的频率增加而减少，与文献 [6] 所述规律相同，见图 2。电容随交流电频率的增加快速下降，电阻随交流电频率变化缓慢。当频率接近 10^4Hz 时，再增加交流电的频率，电阻基本上不再变化。当交流电频率接近 10^5Hz 时，电容值接近零。取电容值接近零时的电阻为 NaOH-KOH 体系的真实电阻 [7]，用 0.1N KCl 水溶液标定体系的电导池常数，获得 350°C 共晶成分的 NaOH-KOH 熔盐电导率为 $1.053\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

3.2 在 NaOH-KOH 熔盐中加入 TiO_2 时体系电导率的变化

熔融 NaOH-KOH 是强电解质溶液，主要的导电离子是 Na^+ 、 K^+ 、 OH^- 。在熔融 NaOH-KOH 熔盐中合成材料，如果反应物和产物在 NaOH-KOH 熔盐中溶解度小，在熔盐中不参与合成反应的情况下，在合成反应进行时体系电导率不应该有明显改变。在熔融 NaOH-KOH 加入 TiO_2 过程后，体系电导率随时间变化规律见图 3(a)，NaOH(7.710g) 和 KOH(11.302g) 中加入 0.2g TiO_2 ，从图中 A 点起开始加入 TiO_2 。加入 TiO_2 时体系电导率稍有增加。电导率的微小变化说明主要导电离子 Na^+ 、 K^+ 、 OH^- 的形态及数量没有变化，既 NaOH、KOH 没有与 TiO_2 发生反应。如果 TiO_2 与 NaOH 或 KOH 结合生成大的离子团或沉淀，体系电导率必然明显降低。加入 TiO_2 25min 后体系电导率已达到恒定值。在含 TiO_2 的 NaOH-KOH

体系中应该存在着如下平衡反应^[8] :



由于氧化物在 NaOH-KOH 熔盐中溶解度小, 加入 TiO₂ 后体系净的变化是等量的 TiO₃²⁻ 取代了 O²⁻, 及在 NaOH-KOH 熔盐中存在没有溶解的 TiO₂ 微粒.

3.3 在 NaOH-KOH 熔盐中加入 BaCO₃ 时体系电导率的变化

图 3(b) 表示 NaOH(7.710g)-KOH(11.302g) 熔盐中加入 0.5g BaCO₃ 后体系电导率随时间的变化规律, 加入 BaCO₃ 导致体系电导率稍有下降. 电导率的少许下降可能是因 BaCO₃ 分解并产生气体, 增大离子移动阻力所致. 电导率的少许下降也表明 BaCO₃ 并没有与熔盐反应生成大的离子团或沉淀. 从图 3(b) 看到, 加入 BaCO₃ 5min 后体系电导率就达到恒定值.

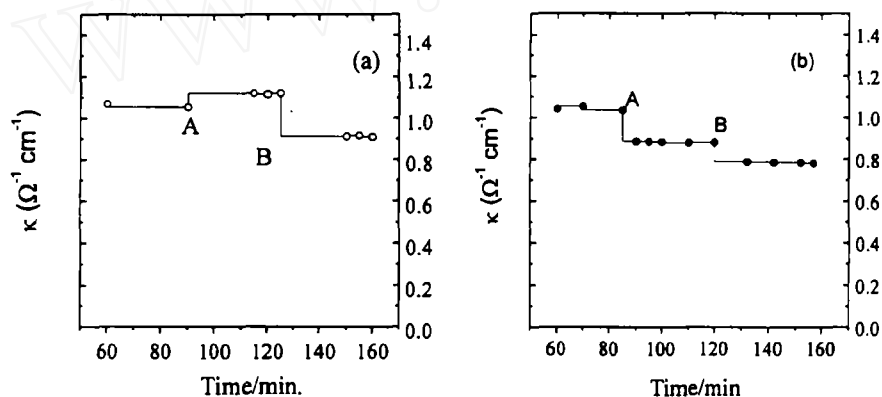


图 3 在 NaOH-KOH 熔盐中加入 TiO₂ 和 BaCO₃ 体系电导率的变化

Fig. 3 variations of conductivities of eutectic NaOH-KOH molten salt when TiO₂ and BaCO₃ were added at 350°C

(a) TiO₂ was added first, then BaCO₃; (b) BaCO₃ was added first, then TiO₂

图 3(a)、(b) 中的 B 点为在含 TiO₂ 的 NaOH-KOH 熔盐中加入 BaCO₃ 及在含 BaCO₃ 的 NaOH-KOH 熔盐中加入 TiO₂ 后体系电导率随时间的变化规律. 从两图中均看出当第二种反应物加入后, 体系电导率下降, 这主要是因为 NaOH-KOH 熔盐中 TiO₂ 与 BaCO₃ 反应生成 BaTiO₃, BaTiO₃ 不溶解并分散在 NaOH-KOH 熔盐中, 增加了熔盐的粘度, 增大了离子移动的阻力.

4 结论

用交流阻抗谱法测量了 350°C 共晶成分的 NaOH-KOH 熔盐中, TiO₂ 与 BaCO₃ 反应生成 BaTiO₃ 过程电导率的变化. 获得如下结论:

1. 用交流阻抗谱法可准确测量熔盐体系的电导率, 350°C 时共晶成分的 NaOH-KOH 熔盐电导率为 $1.053 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
2. 确认了在 350°C 时共晶成分的 NaOH-KOH 熔盐中 TiO₂ 与 BaCO₃ 反应生成 BaTiO₃ 的反应是熔盐不参与的简单反应.

3. 350°C 时 TiO_2 与 BaCO_3 在共晶成分的 NaOH-KOH 熔盐中的溶解过程在短时间达到平衡.

参考文献

- [1] Arendt R H. *J. Solid State Chemistry*, 1973, **8**: 339-347.
- [2] Arendt R H, Pasco W D. *Ceramic Electrolyte Cells*, 1987, **134(3)**: 733-736.
- [3] Li C C, Chiu C C, Desu S B. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74(1)**: 42-47.
- [4] Srikanth Gopalan, Karun Mehta, Anilv Virkar. *J. Mater. Res.*, 1996, **11(8)**: 1863-1865.
- [5] Wang S L, Li G G, Lou T P, et al. *ISIJ International*, 1999, **39(11)**: 1116-1119.
- [6] [苏] 捷里马尔斯基著, 沈时英译. 北京: 冶金工业出版社, 1986, 69.
- [7] Schiefelbein S L, Sadoway D R. *Metal and Mater Trans B*, 1997, **28**: 1141-1149.
- [8] 段淑珍, 乔芝郁. 熔盐化学—原理和应用, 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 1990, 70.

Variations of Conductivities of NaOH-KOH Molten Salt during the Process of Synthesis of BaTiO_3

BAI Yu-Xia, WANG Shu-Lan, LI Ying

(Box 332, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The conductivities of eutectic NaOH-KOH molten salt during the process of forming BaTiO_3 from BaCO_3 and TiO_2 were measured by A.C. impedance method at 350°C. Results showed that the accurate conductivity of eutectic NaOH-KOH molten salt at 350°C was $1.053\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. The dissolution of BaCO_3 and TiO_2 in NaOH-KOH of eutectic component at 350°C reached equilibrium in a short time, and NaOH and KOH did not react with BaCO_3 and TiO_2 at 350°C.

Key words BaTiO_3 ; conductivity; NaOH-KOH eutectic salt