

文章编号: 1000-324X(2002)01-0051-05

共沉淀法制备钛酸铋超细粉体

阚艳梅¹, 靳喜海¹, 王佩玲¹, 李永祥¹, 程一兵²

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 澳大利亚 Monash 大学物理与材料工程学院)

摘 要: 通过共沉淀法制备了钛酸铋超细粉体, 并研究了其前驱体的晶化过程和粉体的烧结行为. 研究表明该方法能够明显降低钛酸铋的合成温度, 在 600°C 已能得到比表面积为 12m²/g(粒度约为 100nm) 无团聚的高纯超细钛酸铋粉体. 该粉体具有较高的烧结活性, 在 950°C 烧结即可致密化.

关 键 词: 钛酸铋; 共沉淀; 超细粉体; 烧结

中图分类号: TF 123, **文献标识码:** A

1 引言

自从 1949 年 Aurivillius 发现铋层状化合物以来, 目前该族化合物已发展到 50 多种^[1], 其特殊的光电效应及结构特征也引起了科研工作者极大的兴趣. 钛酸铋 (Bi₄Ti₃O₁₂) 是铋层状化合物中结构最简单的一种材料, 并因其具有介电常数和谐振频率温度系数低、机械品质因数和居里温度高 (675°C)^[2]、老化速率小、适用于高温、高频、高稳定性的工作环境等优点而得到广泛研究. 通常情况下 Bi₄Ti₃O₁₂ 粉体是采用将一定化学计量比的 Bi₂O₃ 与 TiO₂ 混合经 800°C 左右煅烧合成得到^[3]. 这种方法制得的粉体粒度大、反应不易完全, 且烧结活性低, 随着材料科学的发展, 这种传统的制粉方法已不能满足现代科技的需要.

相对于其他陶瓷材料来说, Bi₄Ti₃O₁₂ 粉体制备方面的研究报道较少. 共沉淀法是液相制粉中一类重要的方法, 它具有所用设备简单、操作简便、所得粉体组分均匀、粒度细、纯度高、产量大等特点, 被广泛地应用于氧化物陶瓷超细粉体制备中^[4~7]. 本文拟采用共沉淀法制备 Bi₄Ti₃O₁₂ 粉体, 以期提高 Bi₄Ti₃O₁₂ 合成反应活性、降低合成温度、改善瓷体烧结性能, 提高其致密化程度.

2 实验过程和方法

2.1 钛酸铋粉体的制备

实验中以五水硝酸铋 (Bi(NO₃)₃·5H₂O) 和钛酸丁酯 ((C₄H₉O)₄Ti) 为原料, 稀硝酸和乙醇为溶剂, 在 pH<3 的条件下配制成溶液. 然后边搅拌边缓慢滴加稀氨水至 pH=9~10. 继续搅拌 2h 后使之静置陈化 12h. 所得沉淀经去离子水洗涤 5 次乙醇洗涤脱水 1 次后于 90°C 干

收稿日期: 2001-02-15, 收到修改稿日期: 2001-03-13

基金项目: 国家自然科学基金 (50072039)

作者简介: 阚艳梅 (1972-), 女, 博士研究生.

燥. 研磨后的粉体过 100 目筛并在不同温度下煅烧.

2.2 粉体性能表征

所得前驱体的差热分析 (DTA) 曲线在 LCT-2 型差热分析仪上测定, 并由计算机自动采集数据, 温度范围 20~900°C, 升温速率 10°C/min. 试样物相分析在 XDC-1000 型 Guinier-Hägg 相机上以 Si 为内标通过粉末衍射的方法实现. 照相过程中所用的 X 射线源为经严格单色化的 Cu-K α_1 辐射 ($\lambda=1.540598\text{\AA}$), 得到的底片经计算机专用软件处理后转化为 XRD 图谱. 对粉体的形貌借助 JEM-200CX 透射电镜 (日本 JEOL 公司制造) 进行观察, 并在 ST-03 型表面与孔径测试仪上采用多点氮气吸附法 (BET 法) 测定粉体的比表面积.

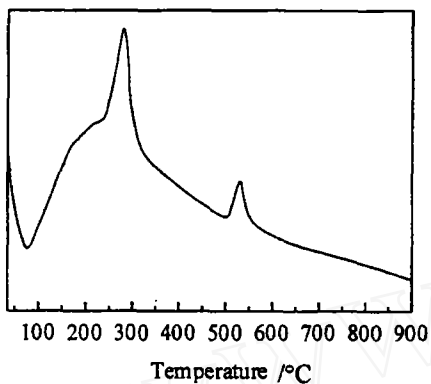


图 1 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 前驱体的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curve of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ precursor

3 实验结果与讨论

3.1 钛酸铋前驱体晶化过程的研究

为了了解合成钛酸铋相过程中的热效应, 对煅烧前的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 前驱体进行了差热分析, 结果如图 1 所示. DTA 曲线上在 100°C 左右出现一个强的吸热峰, 在 280 和 530°C 左右分别出现两个放热峰. 该低温吸热峰是由吸附的水和酒精溶剂挥发造成的, 而第一个放热峰则由粉体中残存有机物 (如有机分散剂及钛酸丁酯的水解产物) 的氧化形成, 第二个放热峰与前驱体分解及析晶过程中的热效应有关.

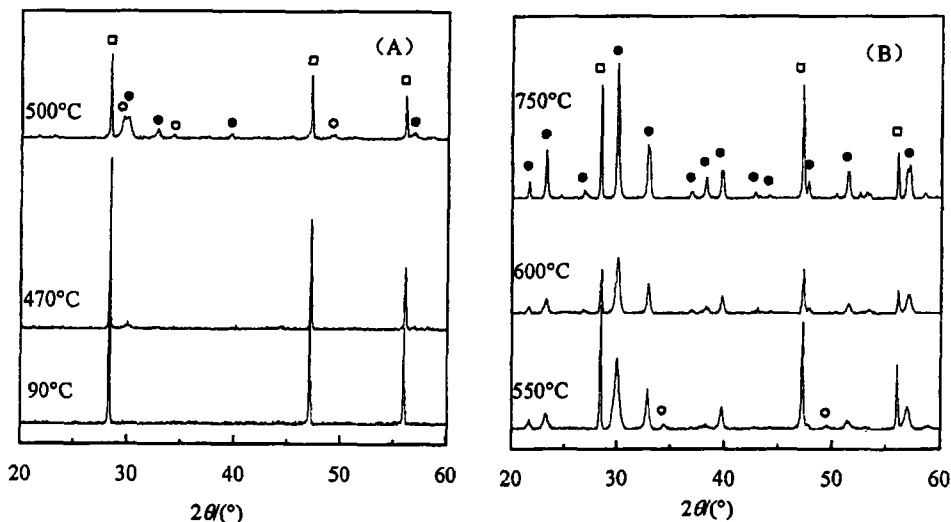


图 2 不同煅烧温度下粉体的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of the powder calcined at different temperatures

□: Si internal standard; ○: $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; ●: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

图 2 为经不同温度煅烧后所得各粉体的 X 射线衍射图. 由图 2(A) 可知, 90°C 干燥后的

共沉淀产物完全以无定型的形式存在, 图中的衍射峰均来自于内标 Si 粉. 提高煅烧温度到 470°C, 衍射图谱呈现由极微量的结晶引起的衍射峰. 而在 500°C 时, 已有大量 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中间相和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 生成. 在 600°C 时, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 已完全消失, 为单相 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. 当煅烧温度进一步提高时, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶粒不断长大, 使得 750°C 时 (002) 衍射峰 ($2\theta=33^\circ$) 呈明显双峰分布. 上述 X 射线衍射结果表明 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 在 470~600°C 温度范围内合成, 这与图 2 DTA 曲线上 530°C 左右的放热峰完全吻合, 因此可以得出结论, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 合成反应过程中的放热效应是导致该放热峰形成的原因. 此外, 以机械混合的 Bi_2O_3 与 TiO_2 为原料通过固相反应合成 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的温度在 800°C 左右^[3], 而本实验中合成 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的反应在 600°C 时已完成, 合成温度与前者相比降低了约 200°C. 这与共沉淀粉体中 Ti 和 Bi 的离子高度均匀混合降低合成反应过程中原子扩散距离有关. 而此前亦有报道称以钛酸丁酯为原料制得的 TiO_2 前驱体经 400°C 煅烧即可转化为锐钛矿相^[8], 但图 2 中各温度下的 X 射线衍射均未探测到有晶态 TiO_2 或 Bi_2O_3 出现, 这说明共沉淀法制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 前驱体中, 由于 Bi 和 Ti 离子间的相互共溶使得各自析晶受到阻碍, 但这种组分间的相互共溶却有利于铋钛化合物的形成, 使得 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 在较低的温度下析晶. 这与实验结果相吻合.

3.2 粉体的微观表征

图 3 是粉体的比表面积与煅烧温度的关系曲线. 由于温度升高导致粉体粒径长大和粉体析晶的原因, 在 90~550°C 温度区间内, 粉体的比表面积随着煅烧温度的升高由 $95\text{m}^2/\text{g}$ 迅速降低至 $14\text{m}^2/\text{g}$. 当温度高于 550°C 时粉体已几乎完全合成 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 进一步升高温度只是导致 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶粒的长大, 所以此时粉体的比表面积虽然继续降低, 但下降幅度较小.

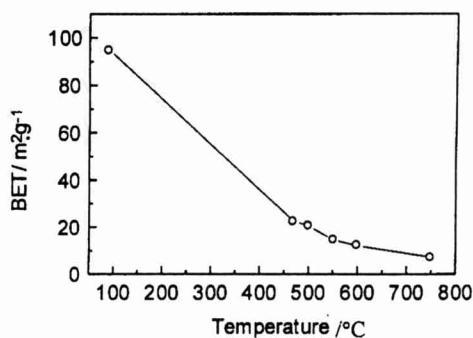


图 3 粉体的比表面积与煅烧温度的关系曲线
Fig. 3 BET surface area as a function of heat treatment temperatures

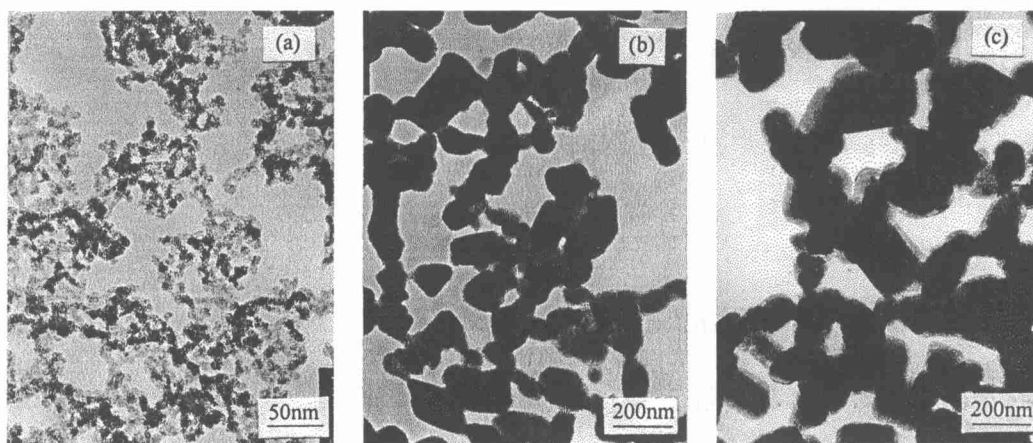


图 4 不同温度热处理后粉体的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of the powder heat treated at different temperatures

(a) 90°C; (b) 600°C; (c) 750°C

图 4 中为经不同温度处理的粉体的 TEM 照片. 经 90°C 干燥后的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 前驱体颗粒细小均匀, 只有约 10nm, 且分散性良好 (图 4(a)). 600°C 下煅烧得到的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉体由分布均匀、少团聚、大小约 100nm 左右的无规则粒子组成 (图 4(b)). 由于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 为层状结构^[9], 使得其晶粒具有各向异性生长的习性. 当煅烧温度提高到 750°C 时, 部分 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶粒已优先发育为薄片状大颗粒, 此时粉体粒径分布明显变宽, 平均粒径亦增大至 180nm 左右 (图 4(c)). Messing 等人通过类似方法制备了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉体, 发现该粉体经 700°C 煅烧后产生了严重的团聚^[10], 而实验中却始终没有发生严重团聚现象. 这可能与实验的工艺过程控制比较合理有关.

3.3 粉体烧结性能的研究

将上述 600°C 煅烧的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉体在单轴向下, 以 30MPa 压力下干压成 $\phi 12\text{mm}$ 的小片, 并经 200MPa 等静压成型后在空气中烧结. 应用阿基米德法测定烧结体的密度. 表 1 列出了经不同温度烧结后块体的密度及相对密度 ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的理论密度以 $8.04\text{g}/\text{cm}^3$ 计). 表 1 的结果表明, 该粉体具有很好的烧结性, 经 950°C 烧结 1h, 瓷体密度即达 96.7%, 基本完全致密. 而通常情况下 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 在 1100°C 烧结也只能达到理论密度的 92% 左右^[10]. 实验中制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉体的粒度较小且均匀、少团聚的特性, 是提高材料烧结性的最主要原因.

表 1 经不同温度烧结的块体密度

Table 1 Densities of samples sintered at different temperatures

Temperature/°C	850	900	950	1000
Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.67	7.08	7.78	7.84
Relative density/%	70.6	88.0	96.7	97.5

4 结论

采用共沉淀法制备钛酸铋粉体, 能够显著降低 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的合成温度, 使之在 600°C 即可实现完全转化, 此时粉体比表面积为 $12\text{g}/\text{cm}^3$ (粒度约 100nm). 钛和铋离子组分间的高度均匀混合以及它们间的相互共溶是钛酸铋合成温度降低的主要原因. 采用共沉淀法制备的粉体粒度细小均匀、少团聚且具有很高的烧结性, 在 950°C 左右即可实现高度致密化.

参考文献

- [1] Takenaka T, Sakata K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**(1): 31-39.
- [2] Jovalekic C, Stevic S. *Ferroelectrics*, 1992, **132**: 185-196.
- [3] Kimura T, Yoshimoto T, Lida N, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**(1): 85-89.
- [4] Murata M, et al. *Mater. Res. Bull.*, 1976, **11**: 323-326.
- [5] Deangelis R J, Rencrof D J. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**: 5296-5304.
- [6] 李炜群, 高 濂, 王宏志, 等 (Li Wei-qun, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(1): 155-158.
- [7] Lee J S, Yu S C. *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**: 5203-5208.

- [8] 王 浚, 高 濂, 宋 哲, 等 (Wang Jun, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, 14(1): 168-172.
- [9] Dorrian J F, Newnham R E, Smith D K. *Ferroelectrics*, 1971, 3: 17-27.
- [10] Hom J A, Zhang S C, Messing G L, *et al*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82(4): 921-926.

Preparation of Ultrafine $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Powder by Coprecipitation Methods

KAN Yan-Mei¹, JIN Xi-Hai¹, WANG Pei-Ling¹, LI Yong-Xiang¹, CHENG Yi-Bing²

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 20050, China; 2. School of physics and Materials Engineering, Monash University, Clayton, Victoria, 3168, Australia)

Abstract: Ultrafine $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powder was prepared by a coprecipitation method and its phase evolution process and sintering behavior were investigated. The results show that the synthetic temperature of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ is lowered significantly due to homogeneous mixing of Ti and Bi components in the precursor mixture, and phase pure $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powder can be produced after aging at 600°C. The powder obtained consists of irregular-shaped particles of about 100nm and is nearly aggregate free. Dense $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics can be prepared at a considerably low temperature of 950°C, indicating the high sinterability of the powder.

Key words bismuth titanate; coprecipitation; ultrafine powder; sintering