

文章编号: 1000-324X(2000)05-0879-05

自燃烧法合成 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 的凝胶化及热处理研究

张明福, 赫晓东, 韩杰才, 杜善义

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要: 本文研究了影响自燃烧工艺的几个工艺条件, 如溶液 pH 值、溶液中水含量、加热温度等因素对凝胶化的影响; 利用差热热重分析仪和 X 射线衍射仪分析了干凝胶的热历程及产物的物相结构。结果表明, 自燃烧粉末的晶化峰温为 509°C , 在 800°C 煅烧 2h 即可得到晶化的一次颗粒 $<50\text{nm}$ 的 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 粉末, 并分析了产生温度差异的原因。

关 键 词: 凝胶化; 自燃烧; $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$; 晶化

中图分类号: TM281 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, $\text{Ba}_{6-x}\text{R}_{8+2/3x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{R}=\text{La}\sim\text{Gd}$) 系材料在微波通信领域中作为介质谐振器和滤波器材料得到了广泛应用和深入研究^[1~3]。 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 作为该系材料的代表, 虽存在 Q 值较低及 τ_f 偏低的缺陷, 但其具有很高的介电常数, 仍引人注目。常规的固相反应法合成此系材料的反应温度都在 1300°C 以上, 并且经二次煅烧引入了杂质, 时间也动则十几个小时。尚未见采用化学法制备 $\text{Ba}_{6-x}\text{R}_{8+2/3x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 的报道。

自燃烧法以溶胶-凝胶法为基础, 利用硝酸盐与羧酸反应, 在低温即可实现原位氧化、自发燃烧快速合成产物的初级粉末, 大大缩短制备周期。此法设备要求低、污染少、产物颗粒少团聚, 由于利用了溶胶凝胶工艺, 各元素在分子级别混合, 燃烧产物经 800°C 以上稍加煅烧即可得到晶化的陶瓷粉末^[4~6]。作者曾用此法快速制得一次颗粒为 20nm 的 $(\text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ 粉末^[7]。本文第一次报道了用自燃烧法制备微波介质材料 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 粉末, 并研究了影响自燃烧法合成 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 的凝胶化行为及热处理过程的多种因素。

2 实验

按比例取 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ (自制)、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 Nd_2O_3 加入溶有柠檬酸的氨水中, 以硝酸调节 pH 值至 6~7, 搅拌。待加入物全部溶解后提高加热温度至 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 恒温搅拌。几小时后凝胶形成, 伴有大量气体逸出, 体积膨胀。待水份基本蒸干后, 移至 200°C 恒温的电炉中, 干凝胶由一点发火扩展燃烧直至生成白色粉末。粉末经不同温度煅烧。用 TG-DTA 连用分析仪分析自燃烧产物粉末热分解行为; X 射线衍射仪确定煅烧后粉末的晶化情况; 用 SEM 和 TEM 表征粉末颗粒的形貌。

收稿日期: 1999-09-17, 收到修改稿日期: 1999-10-22

作者简介: 张明福 (1970-), 男, 博士研究生, 助教。

3 结果和讨论

3.1 影响凝胶形成的主要因素

3.1.1 水量的影响 (80°C 恒温)

在此凝胶化反应中,硝酸盐和柠檬酸的溶解、溶胶的形成以及凝胶的聚合都是在水溶液中进行的,溶液中的水含量将影响到柠檬酸的多级电离、溶胶和凝胶的形成速率.下表列出水与 Ba^{2+} 的浓度比与溶胶、凝胶、自燃烧后产物形态及反应时间的关系.

表 1 水含量对凝胶化的影响
Table 1 Solution concentration effects on gelation

$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ba}^{2+}]$ (mol ratio)	30	35	40	45	50
State of sol	Clear	Clear	Vague	Muddy	Muddy
State of gel	Transparent	Transparent	Translucent	Translucent	—
Appearance of as-autocombusted	Puffy and white	Puffy and white	Grey	Grey	Black
Reaction time/h	6	8	11.5	13	—

由表可知,当 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ba}^{2+}]=30\sim35$ 时, sol 表现为清澈. 这表明金属离子与柠檬酸络合效果好,由此形成的凝胶也表现为透明,由于燃烧时发生的反应能一步完成,即产物表现为膨松的白色,在 200°C 以下就可使有机物完全氧化,而反应的时间也较短. 这因为在保证充分的水份环境下,在形成凝胶以后,游离的水已很少,蒸发多余水所用的时间较短. 与此相比,大比例 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ba}^{2+}]$ 的溶液中虽一定程度上也发生了络合反应,但由于金属离子与柠檬酸根离子碰撞的机会较少,导致仍有部分组分未能完全反应,随着加热时间的增长溶液中的氨水和硝酸严重挥发,当进入凝胶阶段时已有少量 TiO_2 和 Nd_2O_3 沉淀,导致凝胶透明性降低,并进而影响到自燃烧产物的形态. 由于含水量大,且参加聚合的水相对较少,所以反应时间也较长. 而 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ba}^{2+}]=50$ 的溶液,则根本不能引发自燃烧,原理同上.

另外, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ba}^{2+}]=40\sim50$ 的溶液凝胶化后产物经 800°C 煅烧 12h 也无明显的衍射峰出现. 而比例为 30~35 的溶液产物则在 800°C 煅烧 2h 即可得到晶化的 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$.

3.1.2 溶液 pH 值对反应的影响

取 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ba}^{2+}]=35$ 的溶液,调节 pH 值,研究溶胶凝胶及产物形态,具体情况如下表.

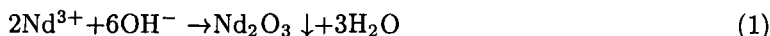
表 2 溶液酸碱度对凝胶化的影响
Table 2 pH value effects on gelation

pH value	4	5	6	7	8
State of sol	Muddy	Muddy	Clear	Clear	Muddy
State of gel	Muddy	Muddy	Transparent	Transparent	Muddy
Appearance of as-combusted	Black	Grey	Puffy and white	Puffy and white	Black

我们知道,在水溶液体系中柠檬酸将发生多级电离,而后与其它络合剂如氨起反应,然后再与金属离子络合. 若体系为酸性,则柠檬酸的电离受抑,导致柠檬酸根离子与金属

离子的络合不良, 致使金属硝酸盐重新析出, 以结晶状沉于杯底, 此条件下的自燃烧几乎不能引发, $\text{pH}=5$ 时, 产物仍为灰色, 可见反应仍不完全.

当 $\text{pH}=8$ 时, 溶胶和凝胶均呈混浊. 由于体系为弱碱性, 溶液中存在以下反应:



碱性条件下, Nd^{3+} 可生成氧化物 Nd_2O_3 , 而 Nd_2O_3 的溶解只能在强酸性条件实现; 同时碱性条件又会加速 TiO^{2+} 根水解成为 TiO_2 , 所以溶液中的混浊物实为二者的混合物. 由于各反应物不能按化学计量比参加凝胶化反应, 故而产物也呈灰色. 由此可见, 精确控制 pH 值范围, 可以保证反应按设计的路线进行, 实现充分络合和完全燃烧.

3.1.3 加热温度的影响

足够高的温度是使反应发生的必要条件, 也是提高反应速度的重要手段, 溶胶凝胶化反应也是如此, 图 1 列出温度在凝胶化反应中的作用.

实验发现, $<50^\circ\text{C}$ 的温度条件下无法形成溶胶, 达不到发生络合反应形成溶胶的反应温度. 当温度为 60°C 时, 虽可满足发生络合反应, 但反应时间也较长. 当反应温度为 80°C 时, 从开始反应到凝胶发生自燃烧反应只用了 8h, 而温度为 90°C 和 95°C 时的反应时间则分别为 6h 和 5h, 说明提高温度确可提高反应速度, 但当温度提高至 100°C 时, 由于水蒸发过快导致溶液中的溶质在络合完全之前就失去水分而析出, 无法继续反应. 所以, 适当的温度是使反应发生的重要条件.

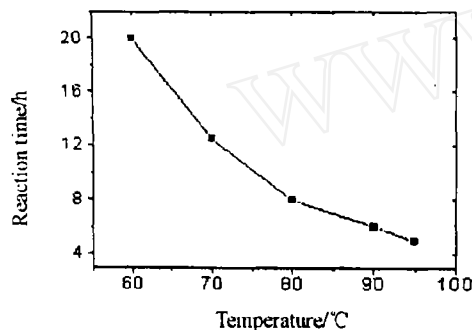


图 1 温度在凝胶化反应中的作用

Fig. 1 Temperature effects on gelation

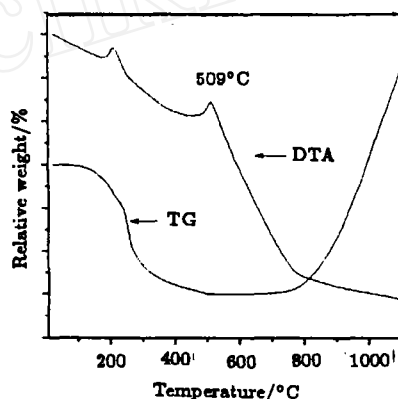


图 2 干凝胶的热重差热分析曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of dried gelation

3.2 物相结构分析

在图 2 DTA 曲线中, 199°C 有一放热峰为残余有机物的燃烧. 由 TG 曲线可知, 250°C 之前有大量失重, 说明在此温度范围内自燃烧产物中吸附水受热脱附, 残余的少量有机物碎片也受热氧化分解. 失重的趋势持续到 464°C , 说明氧化分解仍在继续, 只不过不如 250°C 之前剧烈. DTA 曲线中在 509°C 有一放热峰, 为 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 的晶化峰. 热重曲线中 464°C 之后已无明显失重现象, 这说明, 到此温度下粉末中的有机物已氧化殆尽. 800°C 之后则出现急剧的增重, 唯一的可能是氧化物粉末吸氧, 即粉末中的各氧化物之间已存在某种键合, 各种离子已初步进入格位, 只是未形成明显的衍射峰, 这一推断还有待深入研究验证.

而 DTA 中的持续吸热趋势则是由纳米颗粒之间的初步烧结所致。

图 3 为自燃烧产物经 800°C 煅烧 2h 粉末的 XRD 图。实验发现, 800°C 之前煅烧粉末均得不到 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 的晶化峰, 而 800°C 煅烧 2h 即可得到晶化的 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 粉末。由于 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 的 c/a 较大, 离子扩散进入晶格受到阻力较立方和四方相结构物质的离子扩散大得多, 故此形成结晶完好的 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 粉末所需的能量也要大得多, 而加热温度也相应高许多, 本反应中, 实际晶化温度比理论值高出大约 300°C。利用固相反应, 即使在晶化温度十几小时煅烧也不会出现晶化完好的粉末。同样, 采用固相反应法制备 $\text{Ba}_{6-x}\text{R}_{8+2/3x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 系材料也是因为 c/a 比较大, 离子进入晶格阻力大, 导致反应温度往往 $>1350^\circ\text{C}$, 反应历时十几小时。在本反应中, 各元素在离子尺度均匀混合, 所以离子晶化进入晶格所克服的阻力要较固相反应法小得多, 进而晶化温度也较固相反应法低了 550°C , 煅烧时间也只有 2h。

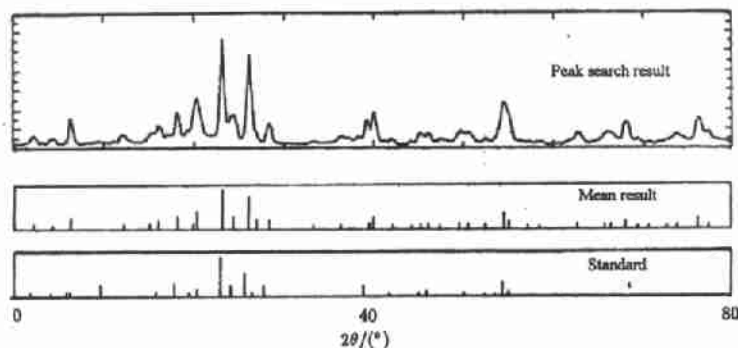


图 3 自燃烧粉末 800°C 煅烧 2h X 射线衍射结果
Fig. 3 X-ray diffraction pattern for calcined powder

800°C 煅烧 2h 粉末的 SEM 图显示粉末存在一定的团聚 (图 4)。而一次颗粒 $<50\text{nm}$ 。

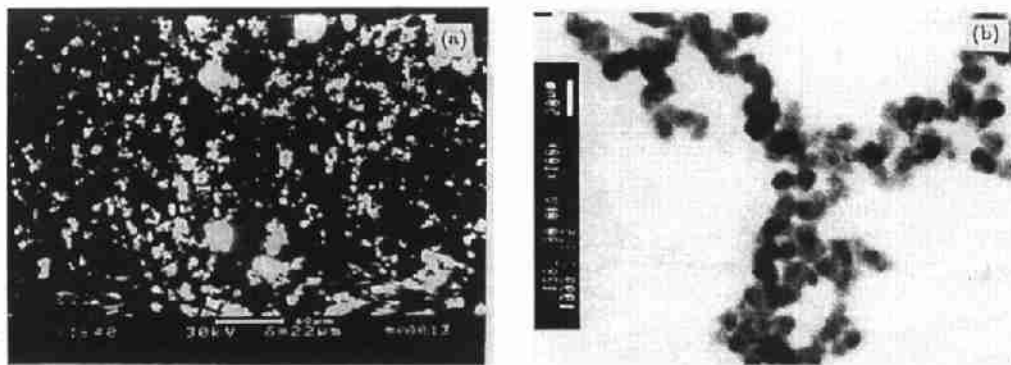


图 4 800°C 煅烧粉末的 SEM 和 TEM 图
Fig. 4 TEM photographs of powders calcined at 800°C

所以, 精确控制反应条件和后处理工艺自燃烧反应可以得到满意的结果, 是一种快速便捷生产复合氧化物的有效方法。

4 结论

1. $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ba}^{2+}]=30\sim35$ 时, 可使自燃烧反应一次进行, 反应时间短; 对于该反应体系 pH 的最佳范围在 6~7; 加热温度低于 60°C 凝胶化不良, 提高温度可以加快反应速度, 温度 $>100^\circ\text{C}$ 不能实现凝胶化.

2. 509°C 为 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 的晶化温度. 在实际煅烧温度为 800°C 时才出现 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 完好晶化峰, 原因是类钙钛矿钨青铜型结构的大 c/a 比决定离子扩形进入晶格需要更高的温度和更长时间.

3. 自燃烧产物粉未经 800°C 煅烧 2h 得到团聚的、一次颗粒 $<50\text{nm}$ 的 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 粉末.

参考文献:

- [1] Ratheesh R, Sreemoolanadhan H, Sebastien M T, *et al. Ferroelectrics*, 1998, **221**: 1-8.
- [2] Rawn C J, Birnie D P, Bruck M A, *et al. J. Mater. Res.*, 1998, **13** (1): 187-196.
- [3] 金霞, 王筱珍, 张绪礼, 电子元件与材料, 1998, **17** (1): 4-8.
- [4] Zhong Z, Gallagher P K. *J. Mater. Res.*, 1995, **10** (4): 945-952.
- [5] Zhong Z, Gallagher P K. *J. Mater. Res.*, 1996, **11** (4): 162-168.
- [6] Nibedditia Chakrabarti, Himadri S. Maiti *J. Mater. Chem.*, 1996, **6** (7): 1169-1171.
- [7] Zhang Ming-Fu, He Xiao-Dong, Han Jie-Cai, *et al. IUMRS-ICAM99 DD-078*, Beijing. June 13-18.

Gelation and Heat Treatment of Preparing $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ with Autocombustion Methods

ZHANG Ming-Fu, HE Xiao-Dong, HAN Jie-Cai, DU Shan-Yi

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001 China)

Abstract Some factors that affect the behavior of sol-gel process, such as pH value, H_2O concentration and heating temperature were investigated. TG-DTA and XRD analysed the procedure of dried gels with increasing temperature and the structure of as-calcined powders. The results indicated that the crystallizing temperature of $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ was 509°C and the size of the crystallized powders calcined at 800°C for 2h was 50nm.

Key words gelation; autocombustion; $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$; crystallize