

# 纳米粉体干燥方法的研究\*

栾伟玲 高 濂 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室 上海 200050)

## 摘 要

采用三种干燥方法: 冷冻干燥、共沸蒸馏和烘箱干燥对溶胶-沉淀法制备的沉淀进行干燥处理, 得到了立方相  $\text{BaTiO}_3$  纳米粉. 研究发现: 冷冻干燥和共沸蒸馏都能防止粉体中形成硬团聚, 提高了烧结活性, 其中冷冻干燥法效果更明显. 文章同时对两种干燥方法防止硬团聚形成的机理进行了讨论.

**关键词** 干燥方法, 冷冻干燥, 共沸蒸馏, 纳米材料

## 1 引言

陶瓷制备过程中, 初始粉料的粒径、团聚和化学均匀性等是影响陶瓷性能的重要因素<sup>[1]</sup>. 湿化学方法经常用来制备高纯、高烧结活性的陶瓷粉体. 此方法制备的粉体比传统的研磨、混合、煅烧法制得的粉体更加均匀. 但制备过程中经常遇到细颗粒的团聚问题, 从而导致较高的烧结温度和较差的烧结性能. 沉淀的干燥是湿化学方法制粉过程中的一个重要步骤. 虽然完全避免团聚是很困难的, 但在干燥过程中可以控制团聚的状态, 包括键合机制、团聚的尺寸和结构等<sup>[2]</sup>.

传统的干燥方法是將沉淀置于烘箱中, 一定温度下脱水. 这种方法比较经济、简便, 但很容易引入杂质, 且干燥不均匀, 团聚较严重. 采用共沸蒸馏法, 将沉淀中包裹的水分以共沸物的形式脱除, 这样能够达到减少硬团聚的目的<sup>[3]</sup>. 冷冻干燥法作为陶瓷氧化物粉体的制备方法几年前就开始了. 水经常被用作冷冻干燥的溶剂或悬浮液, 选择其它的液体代替水会带来特别的益处<sup>[4]</sup>.

$\text{BaTiO}_3$  是重要的铁电材料, 具有广泛的应用价值. 本文采用溶胶-沉淀法进行  $\text{BaTiO}_3$  粉体的前期制备, 研究了上述三种干燥方式对粉体性能的影响, 并对性能改变的机理进行了讨论.

## 2 实验

采用溶胶-沉淀法制备  $\text{BaTiO}_3$  纳米粉的工艺过程如下: 钛酸丁酯溶入过量冰醋酸中, 加入少量水形成白色沉淀, 继续加入水并搅拌, 直到形成透明溶液, 此时往溶液中加入与钛酸丁酯等摩尔量的碳酸钡, 从而形成 Ba、Ti 比为 1:1 的透明溶液. 另外配置浓缩的 NaOH 溶液 ( $\text{pH} > 13$ ), 将混合 Ba-Ti 前驱体缓慢加入到强力搅拌的 NaOH 溶液中, 温度保持在  $90^\circ\text{C}$  左右. 这样得到的沉淀经水洗, 进行不同的干燥处理, 处理方式如图 1. 煅烧后得到的超微粉, 先干压成薄片, 然后在  $2\text{GPa}$  下冷等静压即得超微粉的直接压片, 再在不同温度下进行烧结, 保温时间都是 2h.

\* 1997 年 4 月 29 日收到稿, 5 月 21 日收到修改稿

对超微粉进行 X 射线衍射实验, 确定相成分; 作 DSC 分析, 确定相结构. 超微粉的晶粒尺寸及形貌由 TEM 观察得到. 烧结体的密度用阿基米德法测定.

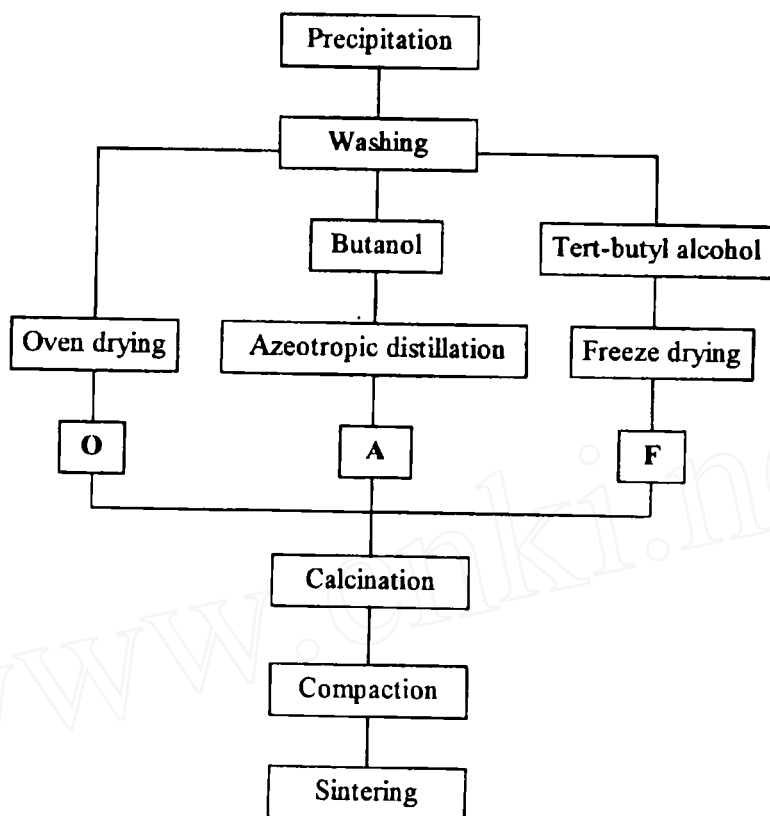


图 1 三种干燥方法的工艺流程图

Fig.1 Processing flow sheet for the three alternative drying stages

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 晶粒的相组成

BaTiO<sub>3</sub> 晶体在高于 120°C 时具有立方对称结构 ( $O_h - Pm3m$ ), 当温度降到 120°C 时, 变为立方结构 ( $C_{4v} - P4mm$ ), 温度降到 0°C 附近时, 成为正交对称 ( $C_{2v}$ ), 温度降到 ~80°C 时, 晶体结构变为六方晶系<sup>[5]</sup>. 在常温下, 晶体的稳定相为四方相. 图 2 是三种干燥方法得到微粒的 XRD 谱. 图 2(a) 显示三条谱线均有尖锐的衍射峰, 确定是纯 BaTiO<sub>3</sub> 相. 因为四方相中 (220) 与 (202) 面族衍射峰的  $2\theta$  值相差 0.4°, 且强度相当 (10:12), 若晶粒为四方相, 应有明显的分裂峰出现. 对三种粉体在  $2\theta=65\sim67^\circ$  间慢扫描 (如图 2(b)), 发现 (220) 与 (202) 峰无法分开, 说明粉体的相结构为立方相. 分别又在  $2\theta=44\sim46.5^\circ$  和  $55\sim57^\circ$  间慢扫描, 得到了一致的结果, 证明制得的粉体都是立方结构. 对 (220) 峰用 Debye-Scherrer 法计算 F (冷冻干燥)、A (共沸蒸馏)、O (烘箱干燥) 的平均晶粒尺寸分别为 20、24、30nm.

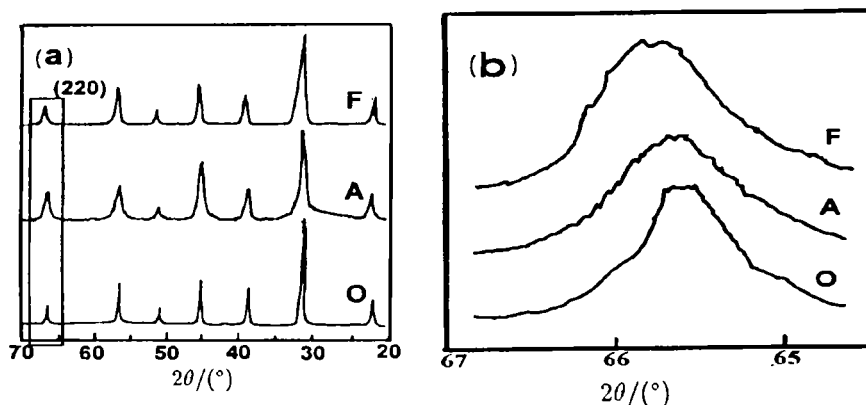
图 2 BaTiO<sub>3</sub> 粉末的 XRD 谱

Fig.2 (a) X-ray diffractograms of three alternative drying BaTiO<sub>3</sub> powders after heat-treated at 800°C. The [220]-reflex of the cubic structure is marked. (b) shows the respective reflexs in more detail

在居里点处, 铁电体的结构相变与一级相变的比热不连续相对应. 因而更进一步的相结构证明是对粉体进行差示量热扫描 (DSC) 分析. 如图 3 所示, 微米级的 BaTiO<sub>3</sub> 晶粒 (M) 在 124°C 附近出现尖锐的铁电-顺电转变峰, 而在 F、A、O 三种方法得到的纳米晶粒中都没有出现相变峰, 进一步说明得到的粉体是立方相结构.

### 3.2 晶粒的形貌

实验表明, 制备的 BaTiO<sub>3</sub> 纳米微粒的尺寸和形貌与干燥方法有关. 图 4 是三种干燥方法制得微粒形貌的 TEM 照片. 冷冻干燥法 (F) 得到线度在 30nm 左右、晶形规整的晶粒, 其中相当一部分在纸平面上的投影已呈方形. 共沸蒸馏法 (A) 制得的粉体存在部分团聚, 颗粒呈空心结构, 可能是煅烧不完全引起的, 在图 2 的衍射图 (A) 中存在非晶峰亦可能是此原因. 烘箱干燥 (O) 得到了线度在 80nm 左右的晶粒, 颗粒团聚较明显. 图中显示有些粒子是由更小的晶粒组成的, 这种晶粒在烧结过程中极易长大.

### 3.3 粉体的烧结特性

烧结实验的结果显示了三种干燥粉体的烧结活性具有极大的差异 (图 5). 冷冻干燥 (F) 粉体在 1250°C 即达到较高的密度 (> 85% TD), 比常规方法低几百度. 共沸蒸馏 (A) 比传统烘箱干燥方法 (O) 制备的粉体烧结活性亦有提高.

### 3.4 干燥方式对烧结性能的影响

由图 5 可见, 三种干燥方式得到的粉体烧结特性存在较大差异, 主要原因是粉体中团

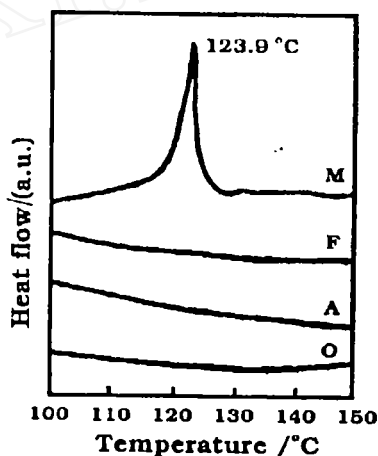
图 3 三种干燥方法制备的 BaTiO<sub>3</sub> 粉的 DSC 曲线, 并与微米粉 (M) 比较

Fig.3 DSC measurements on powders of alternative drying methods, comparing with that of microcrystalline (M) powder

The heating rate of all measurements shown in the plot was 10°C/min

聚的程度不同. 一般认为, 团聚体的强度取决于相邻颗粒表面上的吸附水分子和氢键键合的表面  $-OH$  基团相互间形成桥接或键合的程度<sup>[6]</sup>. 因此克服团聚的关键在于尽可能除去水分子和表面自由非桥接羟基. 采用有机溶剂洗去水分子, 并取代表面羟基基团是目前广泛使用的方法.

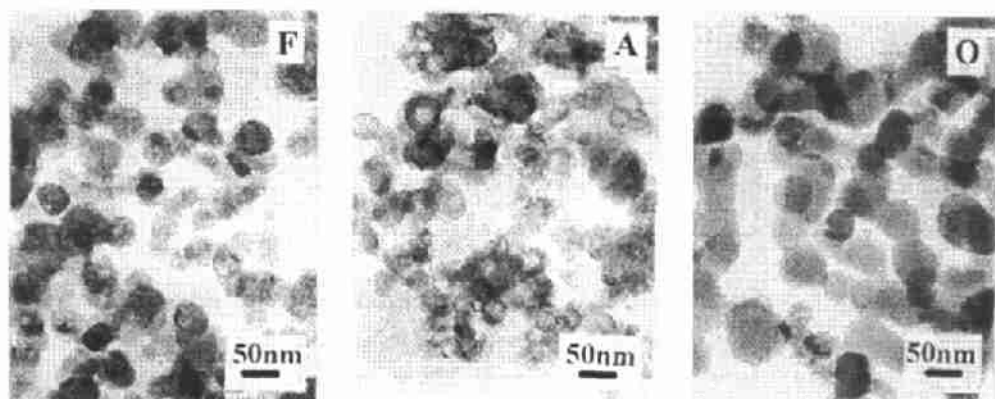


图 4 三种干燥方法制备的纳米  $BaTiO_3$  粉的 TEM 照片  
Fig.4 TEM micrographs of calcined  $BaTiO_3$  powders ( $800^{\circ}C$ , 2h)

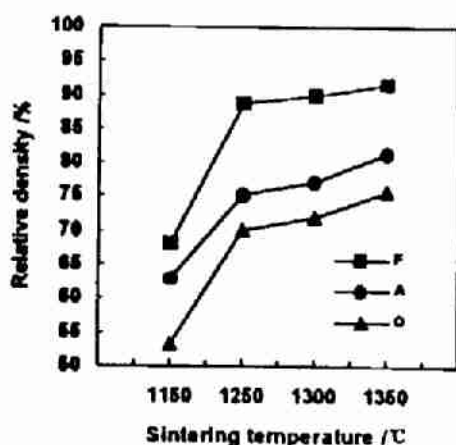


图 5  $BaTiO_3$  陶瓷的相对密度与烧结温度的关系

Fig.5 Fired densities achieved by pressed compacts of the powders following sintering at different temperature

共沸蒸馏法是将沉淀中的水分以共沸物的形式脱除来防止硬团聚的形成. 正丁醇与水在  $93^{\circ}C$  形成的共沸物中水的含量达 44.5%, 能有效地将沉淀中的水脱出. 共沸蒸馏以后, 多余的水分子被脱除, 表面的  $-OH$  基团被  $-OC_4H_9$  基团所取代, 因此颗粒间的相互接近和形成化学键的可能性降低, 硬团聚减少. 与烘箱干燥的样品相比, 采用共沸蒸馏的方法能使粉体烧结性能提高.

冷冻干燥法是将粉体中包含的水分从冷冻液中不经溶解直接升华. 它能有效地防止收缩和硬团聚的形成. 此法中溶剂的选择非常重要, 一般要求溶剂的熔点接近室温和具有较高的气压. 现在广泛采用水作溶剂, 本工作选用叔丁醇作为冷冻干燥的有机溶剂, 因与水相比, 它具有更大的优越性. 如表 1 所示, 叔丁醇具有更高的熔点和气压, 可以简化冷冻过程, 加速干燥.

表 1 水和叔丁醇的性质比较<sup>[7]</sup>

Table 1 Properties of water and tert-butyl alcohol

Substance	Melting point / $^{\circ}C$	Vapour pressure / $10^{-4}$ Pa			
		24.5 $^{\circ}C$	39.8 $^{\circ}C$	68.0 $^{\circ}C$	83.0 $^{\circ}C$
Water	0	3.07	7.33	28.52	53.32
Tert-butyl alcohol	25.5	5.33	13.33	53.32	101.30

在防止硬团聚的形成方面, 与正丁醇共沸蒸馏相比, 以叔丁醇为溶剂的冷冻干燥方法更有效。在这种方法中, 颗粒间通过 C-OH 基与羟基氢键桥接的可能性更小, 团聚程度更低。

#### 4 结论

对溶胶-沉淀法制得的 BaTiO<sub>3</sub> 前驱体, 分别采用冷冻干燥、共沸蒸馏和烘箱干燥法进行处理, 得到了立方相的 BaTiO<sub>3</sub> 纳米粉。三种粉体的烧结活性存在差异。以叔丁醇为溶剂的冷冻干燥法, 能更有效地防止团聚的形成, 提高材料的烧结活性。

#### 参 考 文 献

- 1 Dynys F W, Halloran J W, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67**: 596.
- 2 Paulus M. *Sci. of Sintering*, 1980, **12**: 25.
- 3 L Gao, H C Qiao, H B Qiu, *et al. J. Europ. Cera., Soc.*, 1996, **16**: 437.
- 4 Roosen A, Hausner H, *Ceramic Powders*. ed. P V Elsevier (Amsterdam), 1983. 780.
- 5 方俊鑫, 陆栋主编. 固体物理学 (下). 上海: 上海科学技术出版社, 1982. 78.
- 6 Readey M J, Lee R R, Halloran J W, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**: 1499.
- 7 Handbook of Chemistry and Physics, 69th edition, CRC Press (Florida), 1988. 89 .

#### Study on Drying Stage of Nanoscale Powder

LUAN Weiling GAO Lian GUO Jingkun

(State Key Laboratory on High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

#### Abstract

Nanoscale barium titanate powders of cubic structure were prepared from precipitate of sol-precipitation method following three kinds of drying stages: freeze drying, azeotropic distillation and oven drying. Freeze drying is the most effective processing, though both freeze drying and azeotropic distillation stage can prevent the formation of hard agglomerates and improve the sinterability of powders. The mechanism of drying stages preventing the formation of hard agglomerates was investigated.

**Key words** drying stage, freeze drying, azeotropic distillation, nanoscale materials