

溶胶-凝胶法制备(Ba,Sr)TiO₃超细粉体的研究

管 浩,王路明

(盐城工学院 材料工程学院,江苏 盐城 224051)

摘要:以硝酸锶、硝酸钡、钛酸四丁酯、氨水、柠檬酸为前驱体原料,采用溶胶-凝胶法制备超细 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ (BST) 陶瓷粉体,详细研究了柠檬酸量、溶液 pH 值、分散剂、热处理温度对 BST 粉体粒径的影响。结果表明:通过控制前驱体溶液 pH 值可以得到均匀的溶胶。当溶液的 pH 值为 7,分散剂含量为 2.5 ml,热处理温度为 800 ℃ 时,得到了性能较好的 BST 粉体。相比于传统工艺,热处理温度大大降低,粉体粒度分布较窄,平均粒径约为 100 nm。

关键词:溶胶-凝胶法;钛酸锶钡;超细粉体;陶瓷

中图分类号:TQ174 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2008)04-0057-04

钛酸锶钡是一种重要的电子陶瓷材料,具有优良的光、电、磁性能,广泛应用于电容器、铁电存储器等电子元件,同时它也具备优良的介电性能^[1-3]。近年来,该材料已经成为国内外开发的热点之一。

溶胶-凝胶法是一种湿化学方法,该方法因反应温度较低、操作简单、反应过程易控制、制备的粉体粒径分布均匀等一系列优点而备受人们关注。本文采用改进的溶胶-凝胶法^[4]制备超细 BST 粉体,并研究各因素对粉体的影响。

1 实验

1.1 实验方法

溶剂为一定量的柠檬酸,滴加氨水不停的搅拌,使之溶解并调节至 pH = 7 ~ 8 的溶液;分别称量一定质量配比的 Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ti(OC₄H₉)₄ 分别在溶剂中溶解,所制得的溶液均匀混合,为了减少粉体的团聚,同时加入适量的乙二醇作为分散剂,在一定温度的水浴中加热数小时,形成淡黄色透明液体,在 120 ℃ 下烘干成为干凝胶,研磨碎在一定温度下煅烧成 BST 粉体。

1.2 样品表征

用差热失重分析仪对干凝胶的分解和 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 的形成过程进行分析;用 X 射线衍射仪做物相分析;用 SEM、TEM 扫描粉体的粒径。

2 结果与讨论

2.1 BST 干凝胶及其相结构分析

凝胶的热处理过程涉及到复杂的有机物燃烧分解和相变过程,从而伴随一系列吸热、放热反应。将 BST 凝胶做 DSC-TG 分析,如图 1 所示,从图中看出:DSC 曲线在 80 ℃ 附近出现了较强烈的吸热峰,同时 TG 曲线上有轻微的失重(3.0%)。这主要是由于水和有机溶剂的蒸发、分解引起的。随后在 300 ℃ ~ 500 ℃ 之间出现了较强的放热峰,这主要是由于金属离子络合物的燃烧分解引起的,此时 TG 曲线上产生明显的失重(38%)。在 500 ℃ ~ 700 ℃ 之间, TG 曲线产生的失重大约为 10%,主要是由于剩余有机物的分解引起的。800 ℃ 之后,在 TG 曲线上质量损失趋于平缓,这说明有机物已经充分挥发,形成高纯的 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 粉体。

选取 pH = 7 时的 BST 粉体做 XRD 分析,衍射图谱如图 2 所示。从图中可以看出衍射峰很强,很尖锐,说明粉体的结晶程度比较好,经过对图谱的分析可知:所得的粉体为纯净的 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃。

2.2 柠檬酸量对制备超细粉体的影响

在制备柠檬酸钡、柠檬酸锶的过程中,采用调节硝酸钡、硝酸锶和柠檬酸的摩尔比来得到柠檬

收稿日期:2008-06-20

作者简介:管浩(1980-),男,江苏盐城人,硕士,助教,主要研究方向为功能材料及器件。

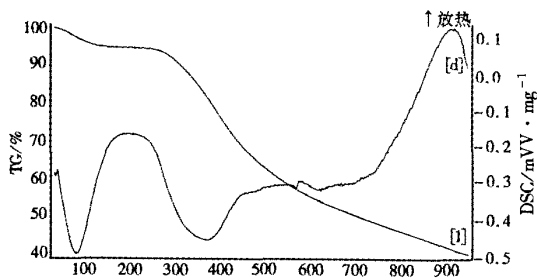


图 1 BST 干凝胶的 DSC/TG 曲线

Fig.1 DSC/TG curves of the BST dry gel

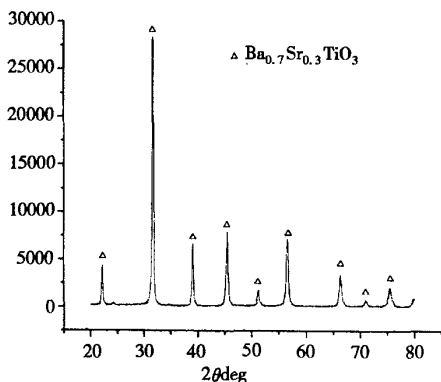


图 2 800 °C 下获得的 BST 粉体的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns for BST powder calcined at 800 °C

表 1 摩尔比与现象的关系

Table 1 The relation between mol ratio and phenomenon

摩尔比	1:3	1:4	1:5	1:6
现象	沉淀	溶胶	溶胶	溶液

酸钡、柠檬酸铯溶液:

从表 1 可以看出:只有当硝酸钡、硝酸铯与柠檬酸的摩尔比达到 1:6 时,才能得到完全透明的溶液,如果继续增大柠檬酸的量,虽然可以加快形成溶液的速度,但是也会提高制备的成本,同时加大后续热处理时的保温时间。

2.3 pH 值对制备超细粉体的影响

初始溶液的 pH 值对于得到澄清溶液是至关重要的。柠檬酸是三元弱酸(H_3Cit),在不同 pH 值的水溶液中它可以电离成 H_2Cit^- , $HCit^{2-}$ 和 Cit^{3-} ,在 $pH \geq 7$ 的溶液中,主要以 Cit^{3-} 形式存在,它较容易结合 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 形成 $BaCit^-$ 、 $SrCit^-$,但是随着 pH 值的提高,合成前驱体的含氮量越

多,这些 NH_4^+ 可与柠檬酸发生反应,释放更多的热量从而导致反应体系升温,粉末颗粒原位长大。也可以从胶体化学方面解释:随着 pH 值的降低,酸性增强,胶粒表面会带有同号的正电荷,胶粒间相互排斥,位阻效应增强,所以胶粒的稳定性提高,分散性较好;另一方面,胶粒带电后,渗透压增强,胶粒膨胀度增大,粒径减小。因此在偏离等电点较远的 pH 值范围,溶胶的颗粒较小。但是 pH 值不能太低,否则胶粒带电饱和,大量酸的存在只会使位阻效应又减弱,导致胶粒膨胀度又减小,颗粒粒径又增大。图 3、4 是不同 pH 值条件下制备的 BST 粉体的 SEM 形貌图,如图 3、4 所示:pH 值为 8 的 BST 粉体尺寸明显大于 pH 值为 7 的粉体尺寸。

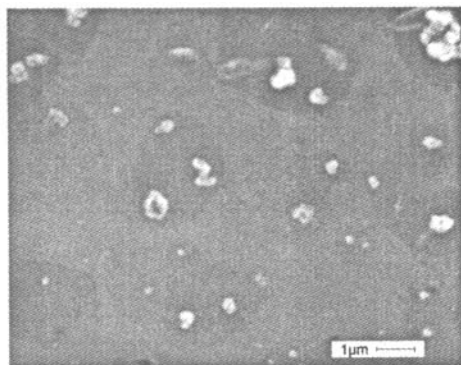


图 3 pH = 7 BST 粉体 SEM 形貌图

Fig.3 SEM photograph of the BST powder prepared with pH = 7

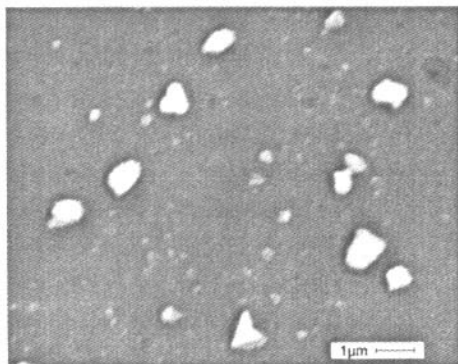


图 4 pH = 8 BST 粉体 SEM 形貌图

Fig.4 SEM photograph of the BST powder prepared with pH = 8

2.4 分散剂对制备超细粉体的影响

分散剂在液相反应中发挥着很重要的作用。

如精细陶瓷工业中常用的分散剂乙二醇,能够提高粉体粒子的表面位能,而粉体颗粒要相互团聚,必须克服这种表面位能。

本实验采用乙二醇作为分散剂,从图5和图6可以看出:添加乙二醇得到的粉体粒径要小于不添加乙二醇得到粉体的粒径,这是因为不加乙二醇时,聚合体是以分子间氢键作用交联,添加乙二醇时,是以酯化交联为主,同时还有分子间氢键作用而形成的聚合体,会在固液界面上形成一层致密的双电层保护膜,抑制晶核的长大,并使得溶液中的沉淀处于高度的分散状态,促进了新晶核的形成。但是分散剂的用量过多又会对粉体的性能产生不良的影响,因此其加入量也不是越多越好,在本实验中,当分散剂的含量为2.5 ml时粉体性能最佳。在干凝胶中,Ba²⁺、Sr²⁺以柠檬酸作为载体,均匀分散,达到了原子水平的接触,所以煅烧后得到的(Ba,Sr)TiO₃颗粒很细,粒度分布狭窄。

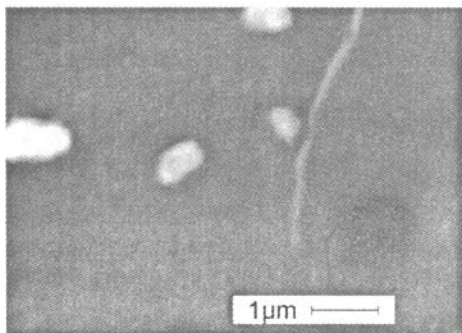


图5 BST干凝胶的DSC/TG曲线

Fig.5 SEM photograph of the powder prepared by no adding ethylene alcohol

2.5 热处理温度对制备超细粉体的影响

在制得凝胶后,将凝胶陈化、烘干、研细处理,最后将其放入高温电阻炉中热处理形成超细粉体材料。在热处理过程中,最终的热处理温度对粉体材料的纯度及性能有很大的影响。因此我们将同一样品分别在800℃、850℃、900℃热处理,利用TEM对粉体进行分析,拍下相应的标尺100 nm的照片结果如图7所示。

从图7可以看出:在800℃时粉体的颗粒形状比较规则,颗粒径较小,随着热处理温度的进一步升高,在900℃时粉体的粒径差异较大,且呈现不规则形状。所以选取热处理温度为800℃时得到的粉体最佳。

万方数据

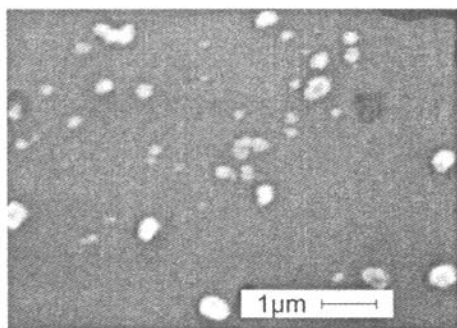


图6 添加2.5ml乙二醇粉体的SEM形貌图

Fig.6 SEM photograph of the powder prepared by adding 2.5 ml ethylene alcohol

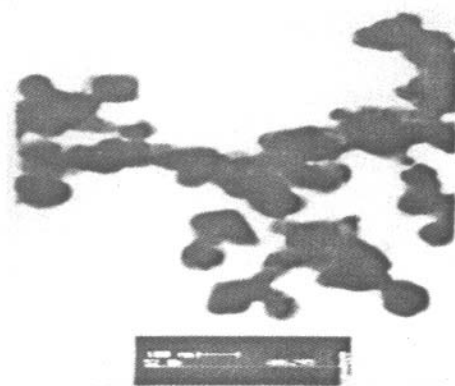


图7 不同热处理温度下热处理粉体的TEM形貌图

Fig.7 TEM photograph of the powder prepared at different treating temperatures

3 结论

(1)采用溶胶-凝胶法制备的粉体,通过适当的工艺流程可以得到钙钛矿型超细钛酸锶钡粉体;

(2)溶液的pH值对粉体的粒径有很大的影响,pH值过大或者过小都会使粉体的粒径增大,当pH为7时粉体的粒径较小,粒度分布较窄;

(3)分散剂的加入会减轻粉体之间的团聚,当分散剂加入量为2.5 ml时,得到的粉体的粒径较小,粒度分布较窄;(4)热处理温度对粉体的粒径有着极其重要的影响,800℃时所制得的粉体的平均粒径最小。

参考文献:

- [1] Wu Di, Li Aidonn, et al. Preparation of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films by sol-gel method with rapid thermal annealing[J]. Appl Surf Sci, 2000, 165: 309-314.
- [2] 章天金, 王玮. $\text{Ba}_{0.64}\text{Sr}_{0.36}\text{TiO}_3$ 薄膜的介电与热释电性能的研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(4): 443-446.
- [3] 杨文, 常爱民, 杨邦朝. 晶粒尺寸对 $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{TiO}_3$ 陶瓷介电铁电特性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(3): 390-393.
- [4] 沈彩, 刘庆峰, 刘茜. 柠檬酸-硝酸盐燃烧法制备 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 介电材料[J]. 无机材料学报, 2004, 19(3): 681-685.

Study on Ultra-fine (Ba, Sr) TiO_3 Powders by Sol-Gel Process

GUAN Hao, WANG Lu-ming

(School of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: Ultra-fine $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramic powders were synthesized by sol-gel route, taken $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, ammonia water and citric acid as raw materials. The citrate acid volume, pH value, dispersant (glycol) and calcination temperature strongly influencing on the particle distribution of BST powders were investigated in detail. The results show that uniform sol was obtained by adjusting pH value. When the pH value of the solution is about 7, the volume of dispersant is 2.5 ml single-phase $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ powders were prepared after the dried gel was calcined at 800 °C which is much lower than that by the conventional solid-state reaction method. The average size is about 100 nm, which has a narrow distribution.

Keywords: sol-gel; barium strontium titanate; ultra-fine powders; ceramics

(责任编辑:范大和;校对:张英健)

(上接第 56 页)

Controlable Digital Pulse Generator Circute Design and Realization

MENG Hai-tao

(College of Electrical and Information Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: In this paper, we introduce a digital pulse generator circuit design based on STC12C2052 chip, and give the result of our sample machine. This result shows that it is of simplicity, reliability, operatoribiliy, and displays intuitively to customers with battery alarm function.

Keywords: STC12C2052; controlable; Digital Pulse Generator

(责任编辑:沈建新;校对:范大和)