

片状钛酸钡颗粒的熔盐法制备及其形貌

徐 军,伍建华,胡承威

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:为了得到有利于晶粒择优取向的片状钛酸钡形貌颗粒,采用合成出的片状模板原料,通过熔盐法制备了片状钛酸钡颗粒.首先,以碳酸钾、二氧化钛和钛酸锂为原料,在氯化钾熔盐中制备了具有类纤维铁矿层状结构的钛酸盐($K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$).经酸交换后,得到了片状钛酸($H_{1.07}Ti_{1.73}O_4$,HTO)颗粒.HTO 是一种具有层间通道结构和良好的离子交换性的片状模板,以 HTO 和碳酸钡为原料,氯化钠和氯化钾为熔盐,在 820 ℃ 保温 5 h 得到纯相的钛酸钡,其颗粒形貌呈现为宽 5~8 μm 、长 10~15 μm 、厚度约 1 μm 左右的片状形貌,而且这些片状颗粒是由 1 μm 的小片状颗粒按特定晶向排列而成.结果表明以 HTO 为模板的原位反应机制起了主要作用,产生保持了片状 HTO 模板形状的片状钛酸钡颗粒.该方法有望为制备织构化陶瓷提供良好各向异性钛酸钡粉体.

关键词:熔盐法;片状模板;原位反应;钛酸钡

中图分类号:TM22+1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.07.010

0 引 言

$BaTiO_3$ 是一种典型钙钛矿型结构铁电材料,具有优良的铁电、压电、介电和绝缘性能,在多层片式电容器、铁电非易失性存储器、压电传感器和致动器、热释电传感器和 PTC 热敏电阻等电子陶瓷工业中有着广泛的应用,是制造新型无铅介电陶瓷的重要材料之一^[1-5].随着电子工业的发展和相应研究的不断深入,人们对投入应用的 $BaTiO_3$ 的要求也越来越高,目前为止除常见的块状和球状 $BaTiO_3$ 晶粒外,诸如针状、片状、茧状以及管状形貌颗粒也被人们用各种方法制备出来^[6].用具有各向异性的片状 $BaTiO_3$ 粉体制备出的高性能 $BaTiO_3$ 织构化陶瓷不仅解决了多晶陶瓷晶粒取向随机的、性能不佳等问题,而且还提供了一个简单而成本较低制备类似单晶性能的多晶陶瓷的新方法.因此,片状形貌粉体的制备已成为 $BaTiO_3$ 的研究热点之一.

通常的制备方法是先合成出具有各向异性的片状前躯体,然后经原位拓扑反应生成片状形貌 $BaTiO_3$ 粉体.例如,丁西亚等^[7]先制备出片状 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 前躯体,再通过熔盐法制备出片状 $BaTiO_3$;Tomoya Sato 等^[8]通过熔盐法制备片状 $BaTiO_3$ 用的前躯体则是片状 $Ba_6Ti_7O_{40}$ 模板.以

上工艺多采用熔盐法,主要原因有以下两点^[9]:

a. 盐熔体的形成,使反应成分在液相中的流动性增强,扩散速率显著提高,可以明显降低合成温度、缩短反应时间;**b.** 通过熔盐法可以更容易地控制晶体颗粒的形状和尺寸.本论文也采用熔盐法,模板为 $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4$ (HTO)^[10].HTO 是一种具有层间通道结构和良好离子交换性的片状模板.Feng Q 等^[10]用 HTO 为模板,通过水热法制备出了片状 $BaTiO_3$,本文部分作者^[11]以 HTO 作前躯体使用水热法制备出片状 TiO_2 ,再用片状 TiO_2 为模板熔盐法制备出片状 $BaTi_2O_5$.本文则是以 HTO 和 $BaCO_3$ 为原料,NaCl 和 KCl 作为熔盐,探索形成片状 $BaTiO_3$ 的工艺条件和反应机理.

1 实 验

1.1 HTO 模板的制备

实验以分析纯 K_2CO_3 , Li_2CO_3 , 和 TiO_2 为原料,按摩尔比 $K : Ti : Li = 0.8 : 1.73 : 0.27$ 称量原料,称量质量与原料总质量相等的 KCl,将原料和熔盐转移至玛瑙研钵中,研磨 1 h 至混合均匀,放入高温炉中 1 000 ℃ 热处理 20 h.将降到室温的样品,溶于去离子水中并离心清洗,参数为 10 000 r/min,离心 8 次,每次 5 min,最后将离心得到的粉体放入烘箱中 70 ℃ 干燥 24 h,此时所得

收稿日期:2013-04-21

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金,湖北省教育厅科学研究重点项目(D20101504).

作者简介:徐 军(1970-),男,湖北武汉人,教授,博士.研究方向:电子功能材料.

粉体为片状前躯体 $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ (KTLO). 用浓硝酸(质量分数 68%)配置好 1 mol/L 的 HNO_3 溶液,将干燥好的 KTLO 放入 HNO_3 溶液中进行搅拌酸交换,搅拌速度为 600 r/min,每次搅拌酸交换一天,重复两次,保证 KTLO 中的 K^+ 、 Li^+ 完全被 H^+ 交换掉. 得到样品用去离子水离心清洗,参数同上. 将离心得到的样品在烘箱中 60 $^{\circ}C$ 干燥 24 h,即得到前躯体 $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4 \cdot nH_2O$.

1.2 片状 $BaTiO_3$ 的制备

首先按照摩尔比 $Ba : Ti = 1 : 1$ 的比例称量 $BaCO_3$ 和 HTO 放入玛瑙球磨罐中,加入适量玛瑙球和酒精,将其安放至行星式球磨机(QM3S-P04)开始球磨,球磨参数为转速 504 r/min,时长为 6 h. 将球磨好的混合原料从球磨罐中收集起来充分干燥后称重,按原料和熔盐等摩尔的 NaCl 和 KCl 质量比为 1 : 1 的比例分别称量 NaCl 和 KCl. 将原料和熔盐放入玛瑙研钵中充分研磨 60 min,保证原料与熔盐充分混合. 最后将研磨均匀的混合物转移至刚玉坩埚中,置于高温炉中热处理. 热处理温度 780~840 $^{\circ}C$,保温时间为 5 h. 将自然冷却到室温的样品溶于去离子水中做离心清洗,一共离心清洗 8 次,每次 5 min,转速为 10 000 r/min. 将清洗好的粉体在烘箱中 70 $^{\circ}C$ 干燥 24 h.

1.3 粉体的表征

将得到的粉体分别作 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微分析(SEM). 所用仪器 X 射线衍射仪为日本理学 D/MX-III AX, $CuK\alpha$ 辐射,波长 0.154 06 nm,工作电压和电流分别是 40 kV 和 30 mA,测试角度 5~80 $^{\circ}$,扫描速度 8 度/分;扫描电子显微镜为日本电子 JSM-5510LV,放大倍数 18~300 000,分辨率 4.5 nm,加速电压 20~30 kV.

2 结果与讨论

图 1 所示为熔盐法制备的 KTLO 与 HTO 的 XRD 图谱. 从图中可知制备 KTLO 的衍射图谱中的特征峰与 $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ 的标准卡片(JCPDS NO. 089-5420)相吻合. HTO 目前尚无标准卡片,本实验所制备的 HTO 在 $2\theta = 12.5^{\circ}$ 时出现最强峰,而 Feng Q 等^[10]制备出的 HTO 在 $2\theta = 9.5^{\circ}$ 时出现最强衍射峰,表明本实验制备的 HTO 具有和文献报道不一样的层间距,具体的晶体结构有待进一步研究.

图 2 为 KTLO 粉体的 SEM 照片. 从图 2(a)中可以看出,经熔盐法制备出的 KTLO 片状颗粒尺寸长 30~60 μm 、宽 10~30 μm ,在图 2(b)中可以看到 KTLO 表面光滑平整、棱角分明适合作模板.

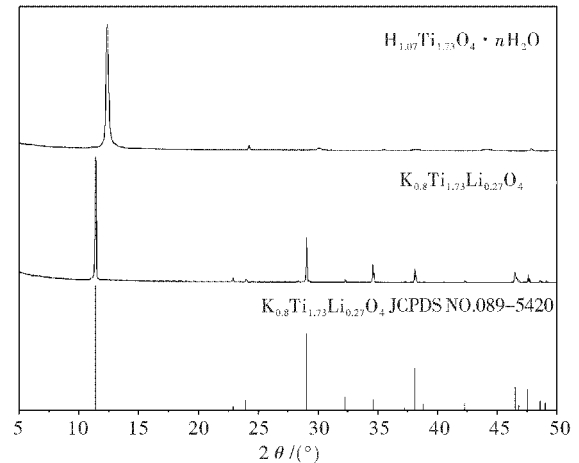
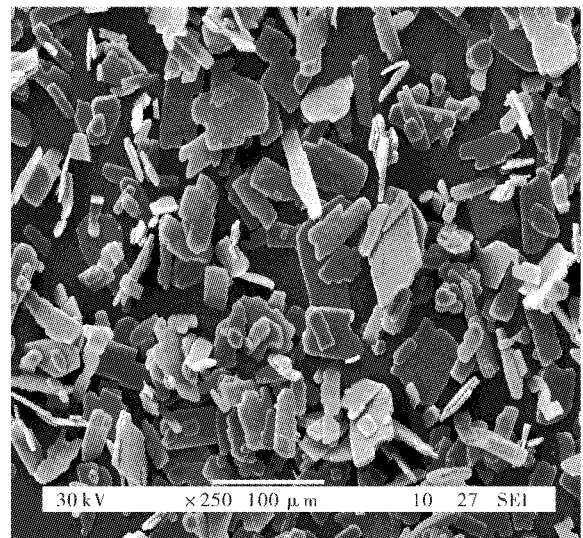
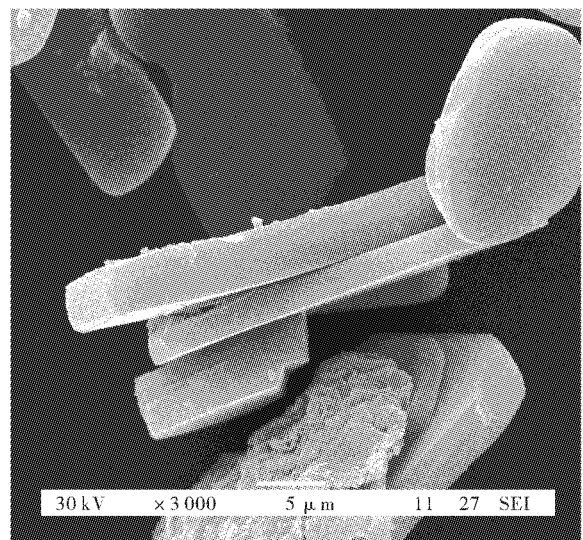


图 1 $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ (KTLO)和 $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4 \cdot nH_2O$ (HTO)样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ (KTLO) and $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4 \cdot nH_2O$ (HTO) samples



(a) 散开粉体全貌图

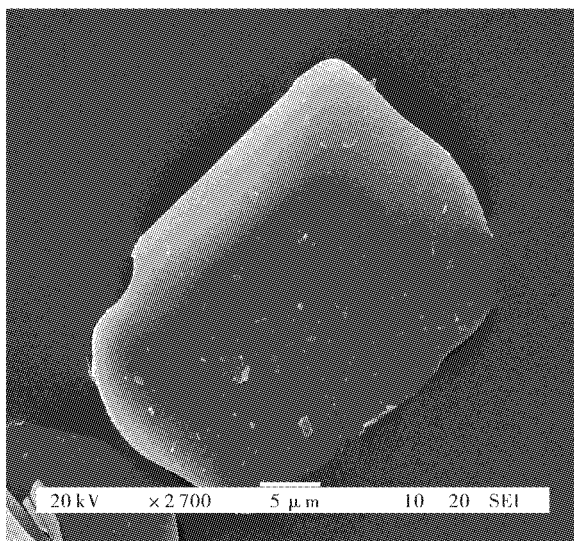


(b) KTLO颗粒侧面形貌

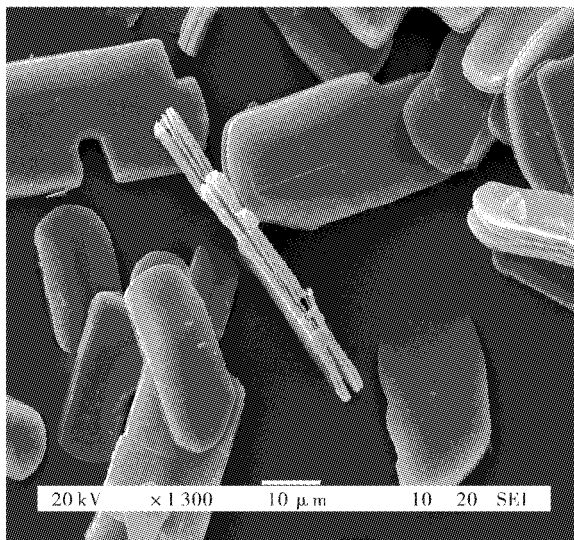
图 2 KTLO 粉体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM pictures of KTLO powders

经过两次搅拌酸交换得到的 HTO 的样品颗粒如图 3 所示,图 3(a)可清晰看到单个颗粒表面光滑平整,保持良好的片状形貌,尺寸和 KTLO 模板一致,这是由于酸交换过程中,KTLO 作为模板, H^+ 进入层间通道置换出 K^+ 和 Li^+ 并发生原位反应生成 HTO,反应产物保留了模板的形貌和尺寸.图 3(b)为 HTO 颗粒侧面形貌特写,可明显看到它的分层结构,可能是在离子交换过程中层间作用力改变而产生的.



(a) 单个 HTO 颗粒



(b) HTO 颗粒侧面形貌

图 3 HTO 样品 SEM 照片

Fig. 3 SEM pictures of HTO powders

以 HTO 和 $BaCO_3$ 为原料, $NaCl$ 和 KCl 为熔盐,在不同温度下进行反应,所得产物 A 的 XRD 图谱如图 4 所示.在 4 个温度下得到样品主相为 $BaTiO_3$ 相,只是在 $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,在 $2\theta=25.68^{\circ}$ 可见微弱的板钛矿结构的 TiO_2 (JCPDS NO. 016-0617) 特征峰;在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,出现微弱 $BaCO_3$ (JCPDS NO. 044-1487) 的杂峰;而在 $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ 在

$2\theta=10.66^{\circ}$ 和 15.84° 出现微弱的 $H_2Ti_5O_{11}$ (JCPDS NO. 044-0131) 的特征峰.在 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 5 h 条件下,得到纯相的 $BaTiO_3$.

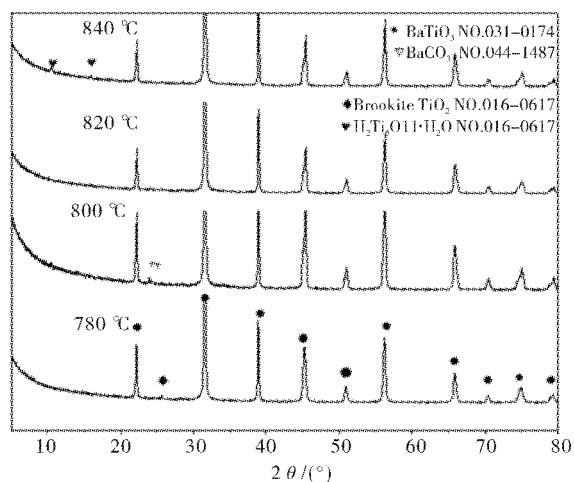
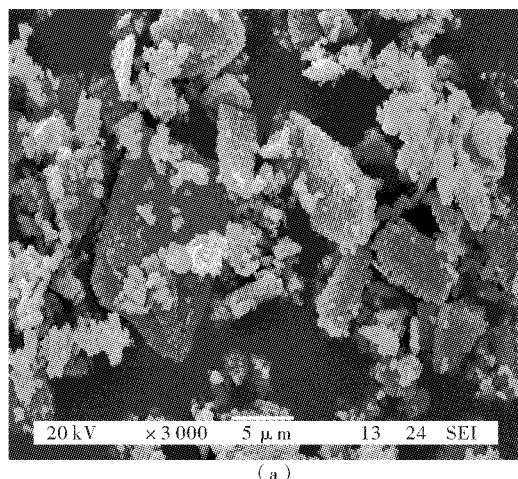


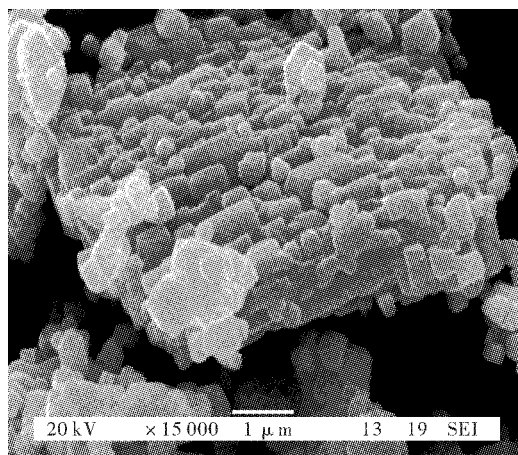
图 4 不同温度反应 5 h 所得样品的 XRD 分析图谱

Fig. 4 XRD patterns of samples synthesized

图 5 为 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 5 h 得到的 $BaTiO_3$ 样品的 SEM 照片,从图 5(a)中可以看出用 HTO 作为



(a)



(b)

图 5 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 5 h 条件下得到 $BaTiO_3$ 样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM pictures of prepared $BaTiO_3$ samples at $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 h

模板制备的 BaTiO_3 , 模板的形状基本得到保持, 除少量是颗粒状 BaTiO_3 外, 其他大部分是片状. 片状尺寸大小比图 3 所示 HTO 颗粒小, 大约为 $5\sim 8\ \mu\text{m}$ 宽, $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 长. 放大单个片状颗粒, 发现片状模板结构其实已经发生改变, 并非像 HTO 那样有光滑的表面, 如图 5(b) 所示. 每个片状颗粒其实是由尺寸大小在 $1\ \mu\text{m}$ 左右的小片状颗粒沿 HTO 的表面纵向排列而成, 具体按何种晶向排列还有待进一步研究. 由于 BaTiO_3 颗粒仍然保持了 HTO 的片状形貌, 可知以 HTO 为模板的原位反应机制起了主要作用. 在反应中, BaCO_3 先于 HTO 在熔盐中溶解, 而 HTO 由于大的层间距具有很好的离子交换性能. Ba^{2+} 扩散进入 HTO 颗粒晶体结构中的层间通道与其中的 H^+ 发生交换, 发生原位拓扑反应, 按特定方向取向生成 BaTiO_3 . 另一方面, Ba^{2+} 在熔盐中扩散到 HTO 颗粒表面各处发生反应, 产生了多晶颗粒的表面结构. 本实验中得到 BaTiO_3 片状颗粒的形貌是以上两种机制共同作用的结果, 由于本实验中以球磨方式混合原料, 使大颗粒的 HTO 破碎, 因此 HTO 反应模板变小, 使得到的 BaTiO_3 产物颗粒也相应变小.

3 结 语

本文采用熔盐法, 以 BaCO_3 和具有层间开放结构的 HTO 为原料, 以 NaCl 和 KCl 为熔盐, 在 $820\ ^\circ\text{C}$ 反应温度下制备出了具有片状形貌的 BaTiO_3 颗粒. 由于 HTO 良好的离子交换性能以及反应原料颗粒在熔盐中溶解速度的不同, 以 HTO 为模板的原位反应机制起了主要作用, 产生保持了片状 HTO 模板形状的片状 BaTiO_3 颗粒. 该方法经优化可简便制备出按特定晶向取向生长的片状形貌 BaTiO_3 颗粒, 有望为制备织构化陶瓷提供良好各向异性 BaTiO_3 粉体.

致谢

感谢教育部、湖北省教育厅对本研究的经费支持.

参考文献:

- [1] Buscaglia M T, Harnagea C, Dapiaggi M, et al. Ferroelectric BaTiO_3 nanowires by a topochemical Solid-State reaction[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(21): 5058-5065.
- [2] Setter N. Electroceramics: looking ahead[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(10-11): 1279-1293.
- [3] Tian X L, Li J, Chen K, et al. Nearly monodisperse ferroelectric BaTiO_3 hollow nanoparticles: Size-Related solid evacuation in Ostwald-Ripening-Induced hollowing process[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(9): 3990-3995.
- [4] Lines M E, Glass A M. Principles and applications of ferroelectrics and related materials[M]. Oxford: Oxford University Press, 1977: 244-246.
- [5] Hakuta Y, Ura H, Hayashi H, et al. Continuous Production of BaTiO_3 Nanoparticles by Hydrothermal Synthesis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(4): 840-846.
- [6] 赵巍, 杜松昭, 赵丹, 等. 制备片状 BaTiO_3 晶体的研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2012, 48(1): 1-5.
Zhao W, Du S Z, Zhao D, et al. Study's development on synthesizing the plate-like BaTiO_3 crystal[J]. *China Ceramics*, 2012, 48(1): 1-5. (in Chinese)
- [7] 丁西亚, 沈波, 翟继卫, 等. 双重熔盐法制备片状 BaTiO_3 晶体[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(8): 1282-1287.
Ding X Y, Shen B, Zhai J W, et al. Preparation of tabular BaTiO_3 powder by two-step molten salt method[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(8): 1282-1287. (in Chinese)
- [8] Sato T, Kimura T. Preparation of $\langle 111 \rangle$ -textured BaTiO_3 ceramics by templated grain growth method using novel template particles [J]. *Ceramics International*, 2008, 34(4): 757-760.
- [9] 李月明, Huang Dan, 廖润华, 等. 熔盐法合成晶体的研究现状与进展[J]. *陶瓷学报*, 2008, 29(2): 164-169.
Li Y M, Huang D, Liao R H, et al. Development of crystal synthesis by molten salt method[J]. *Journal of Ceramics*, 2008, 29(2): 164-169. (in Chinese)
- [10] Feng Q, Hirasawa M, Yanagisawa K. Synthesis of Crystal-Axis-Oriented BaTiO_3 and Anatase Platelike Particles by a Hydrothermal Soft Chemical Process [J]. *Chem Mater*, 2001, 13(2): 290-296.
- [11] 徐军, 冷浩博, 伍建华. 二维片状二钛酸钡颗粒的熔盐法合成[J]. *武汉工程大学学报*, 2012, 34(7): 37-40.
Xu J, Leng H B, Wu J H. Synthesis of 2D plate-like barium dititanate particle by molten salt method [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2012, 34(7): 37-40. (in Chinese)

Molten-salt synthesis and morphology of plate-like barium titanate particles

XU Jun, WU Jian-hua, HU Cheng-wei

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To obtain the plate-like morphology of the barium titanate particles which is beneficial to form preferably oriented grains, plate-like barium titanate particles were fabricated by molten salt method using a plate-like precursor. First, a layered titanate ($K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$) with a lepidocrocite-like structure was synthesized with potassium carbonate, titanium dioxide and lithium carbonate in potassium chloride salt, which, after treatment in nitric acid solution, was subsequently transformed to $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4$ (HTO) with the same layered structure and plate-like particle morphology. By using HTO and barium titanate as raw materials, sodium chloride and potassium chloride as mixed molten salt, plate-like barium titanate particles were synthesized at 820 °C for 5 h. The barium titanate platelets are 5–8 μm in width, 10–15 μm in length, and about 1 μm in thickness, which consist of small flake particles (1 μm in size) arranged in a particular orientation to form a lamellar morphology. The results show that in-situ reaction with HTO as the template plays a dominant role in the formation of plate-like barium titanate particles. This approach is expected to provide good anisotropic barium titanate powders for the preparation of texture ceramic provides.

Key words: molten salt synthesis; plate-like template; in situ transformation; barium titanate

本文编辑:龚晓宁



(上接第 48 页)

Synthesis and properties of polycarbonate nanoparticles drugs

YAN Guo-ping, SHAO Chun-tao, HAN Lin, ZOU Tou-jun, LIU Fan, GONG Xiao-yun, CHANG Xi-peng

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The polymer nanoparticles and microspheres are usually prepared by the entrapment and attachment of the anticancer drugs using biodegradable polymer materials as the carriers. These drug delivery systems can not only increase anticancer efficacy, but also reduce the toxicity of drugs to normal tissues. In this work, the tumor-targeting polycarbonates were prepared by the incorporation of folic acid (FA) as a tumor-targeting group into the partly deprotected polycarbonate P(DTC-co-PTC) containing hydroxyl group. Subsequently, the tumor-targeting polycarbonate anticancer nanoparticles and microspheres were prepared by the high-voltage electrostatic field-assisted atomization and dialysis methods using 5-fluorouracil (5-Fu) as an anticancer drug model and the tumor-targeting polycarbonates containing FA groups as polymer carriers. These polycarbonates anticancer nanoparticles and microspheres were further characterized and their properties in vitro were also evaluated. The drug release tests indicate that these polycarbonates anticancer nanoparticles and microspheres retain the steady 5-Fu release rates and have good controlled release properties. Moreover, polycarbonates nanoparticles prepared by high-voltage electrostatic field-assisted atomization possess faster 5-Fu release rates than that of polycarbonates anticancer microspheres prepared by dialysis method.

Key words: biomaterials; polymeric nanoparticles and microspheres; drug controlled release

本文编辑:龚晓宁