

文章编号: 1000-324X(2006)06-1487-04

溶胶 - 凝胶 / 溶剂热法制备致密 BaTiO₃ 陶瓷纤维

刘 勇¹, 卢启芳², 陈长龙³, 陈代荣¹, 焦秀玲¹

(1. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100; 2. 山东轻工业学院材料科学与工程学
院, 济南 250100; 3. 济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘 要: 采用醋酸钡和异丙醇钛为原料, 邻苯二酚作钛醇盐的稳定剂, 制备了 BaTiO₃ 凝胶纤维; 采用正己烷作溶剂, 将 BaTiO₃ 凝胶纤维在 180°C 条件下溶剂热处理 12h; 对预处理过的 BaTiO₃ 纤维以 1°C/min 的升温速率热处理至 1100°C, 得到致密的 BaTiO₃ 陶瓷纤维. 对所得的 BaTiO₃ 陶瓷纤维采用红外光谱 (IR), X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等一系列手段进行表征.

关 键 词: BaTiO₃; 陶瓷纤维; 溶胶 - 凝胶; 溶剂热

中图分类号: TQ343 **文献标识码:** A

1 引言

具有钙钛矿结构的 BaTiO₃ 陶瓷, 由于其优异的铁电、介电性能而被广泛地应用于陶瓷电容器、正温度系数热敏电阻器 (PTCR)^[1]. 如果将 BaTiO₃ 陶瓷纤维化, 将会更有利于它们在微型器件中的使用, 已有文献报道用 BaTiO₃ 纤维制备传感器并获得了较好的性能^[2]. 因此, BaTiO₃ 陶瓷纤维的制备一直是人们研究的一个课题.

与其他合成技术相比, 溶胶 - 凝胶法合成陶瓷纤维具有以下优点: 实验设备简单, 高纯度和高均匀性以及化学计量比可控等^[3]. 然而, 凝胶的低固含量通常导致陶瓷纤维的致密性较差, 这将会使纤维变脆而失去某些优异的性质. 例如, 低的致密性和大的孔隙率往往会导致 BaTiO₃ 陶瓷的介电常数大大减小^[4]. 另一方面, 凝胶纤维的热处理也是影响陶瓷纤维性能的重要因素, 难于得到致密的陶瓷纤维. 本文利用溶胶 - 凝胶与溶剂热相结合的方法, 预处理凝胶纤维以除去大部分有机物质, 然后再经过热处理得到致密的 BaTiO₃ 陶瓷纤维.

2 实验及表征

称取一定量的邻苯二酚溶于适量冰醋酸中, 磁搅拌加热使其溶解, 之后加入 0.03mol 的异丙醇钛, 得到紫红色的溶液 A. 称取 0.03mol 的醋酸钡并加入一定量醋酸, 加热回流使其溶解, 得到溶液 B. A、B 两溶液混合后回流 4~6h, 蒸出副产物及部分溶剂, 制得 BaTiO₃ 溶胶. 所得溶胶在室温下老化数天, 老化时间受老化温度和溶胶体积与溶剂挥发面比率的影响, 用玻璃棒可抽出长达 30cm 的凝胶纤维. 将所得的 BaTiO₃ 凝胶纤维, 用正己烷作为溶剂, 置于 15.0mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 于 180°C 下反应 18h. 反应完毕, 自

收稿日期: 2005-12-19, 收到修改稿日期: 2006-04-14

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划)(20002AA332040)

作者简介: 刘 勇 (1972-), 男, 硕士, 讲师. 通讯联系人: 陈长龙. E-mail: chm-chencl@ujn.edu.cn

然冷却至室温, 抽滤除去溶剂, 在室温下干燥 5h 得到预处理的纤维; 将预处理的纤维置于管式炉中在空气气氛下以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温加热到 1100°C , 并在此温度恒温 1h, 自然冷却至室温, 得到致密的 BaTiO_3 陶瓷纤维.

样品的 XRD 分析采用 Rigaku D/MAX 2200 PC 型转靶 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射; 采用 TGA/SDTA 851e METTLER 型热分析仪在氮气气氛下对所制备的凝胶纤维进行表征, 以分析凝胶纤维的分解过程, 升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 纤维形貌采用 Hitachi S-520 扫描电镜进行观察; 纤维研碎后的粉末在 Nicolet 公司的 5DX FT-IR 红外光谱仪上采用 KBr 压片法进行红外光谱分析. 陶瓷纤维密度采用 Sartorius 密度测定工具包 (Sartorius, YDK01) 测定.

3 结果和讨论

热分析结果表明预处理前后的凝胶纤维的固含量分别为 62% 和 88%, 表明溶剂热处理可以有效地脱去凝胶纤维中的水分和有机物.

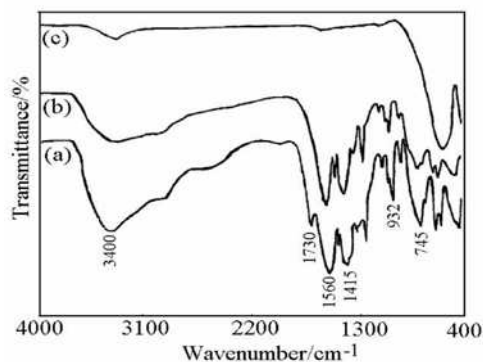


图 1 纤维在不同处理阶段下的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of the gel fibers with different treatment

(a) The gel fibers before treatment; (b) The fibers after solvothermal treatment; (c) The BaTiO_3 ceramic fibers obtained from the gel fibers solvothermally treated and sintered

图 2 是 BaTiO_3 纤维在不同处理条件下的 SEM 照片. 凝胶纤维的直径约为 $15\sim 20\mu\text{m}$; 在溶剂热处理后, 纤维直径约为 $10\sim 15\mu\text{m}$, 表面光滑; 相应陶瓷纤维的直径不到 $10\mu\text{m}$, 而且在纤维的表面和截面处观察不到任何裂痕和气孔, 组成纤维的颗粒大小均匀, 且平均粒径 $< 20\text{nm}$; 与此相对照, 在相同条件下由未经溶剂热处理的 BaTiO_3 凝胶纤维作前驱体制得的 BaTiO_3 陶瓷纤维表面有许多气孔, 组成纤维的颗粒大小不均匀, 而且颗粒比较大, 如图 3 所示, 这些气孔是因为在凝胶纤维的热处理过程中, 由于有机物质分解产生的气体放出而导致纤维有比较大的体积收缩, 这些气体从纤维内部扩散到纤维的表面, 导致纤维产生气孔和裂痕. 在经过溶剂热处理后得到的 BaTiO_3 陶瓷纤维是致密的, 从凝胶纤维转化成陶瓷纤维之前, 有机溶剂的脱去是形成致密陶瓷纤维的重要因素^[8], 而且纤维表面的气孔还会使纤维断裂, 降低强度. 所得陶瓷纤维的密度达到理论密度的 93%.

图 1 是纤维在不同处理阶段下的红外光谱. 图 1(a) 是凝胶纤维的红外光谱, 其中在高波数区 3400cm^{-1} 及一个肩峰 1730cm^{-1} 可归属为吸附水的振动吸收^[3,5]. 1560 和 1415cm^{-1} 分别是羧基的非对称和对称振动吸收^[6,7]. 1480cm^{-1} 可归属为苯环的骨架振动, 1330cm^{-1} 为 CH_3 的弯曲振动吸收^[9], 745 和 932cm^{-1} 是由 C-H 的平面弯曲振动和 C-C 的伸缩振动引起的. 在低波数区域 $400\sim 650\text{cm}^{-1}$ 可指派为 Ti-O 键的振动吸收^[3,4]. 在用正己烷处理之后, 相应纤维的红外谱图如图 1(b) 所示, 可以看出, 水的振动吸收峰全部消失, 这是由于温度的不断升高和压力的不断增大, 有机物质在水中的溶解度不断增大, 因而凝胶纤维中水及溶剂大大减少. 图 1(c) 是最后所得陶瓷纤维的红外谱图, 其中在大约 600cm^{-1} 为 Ti-O 八面体的特征振动, 表明钙钛矿相的形成^[6].

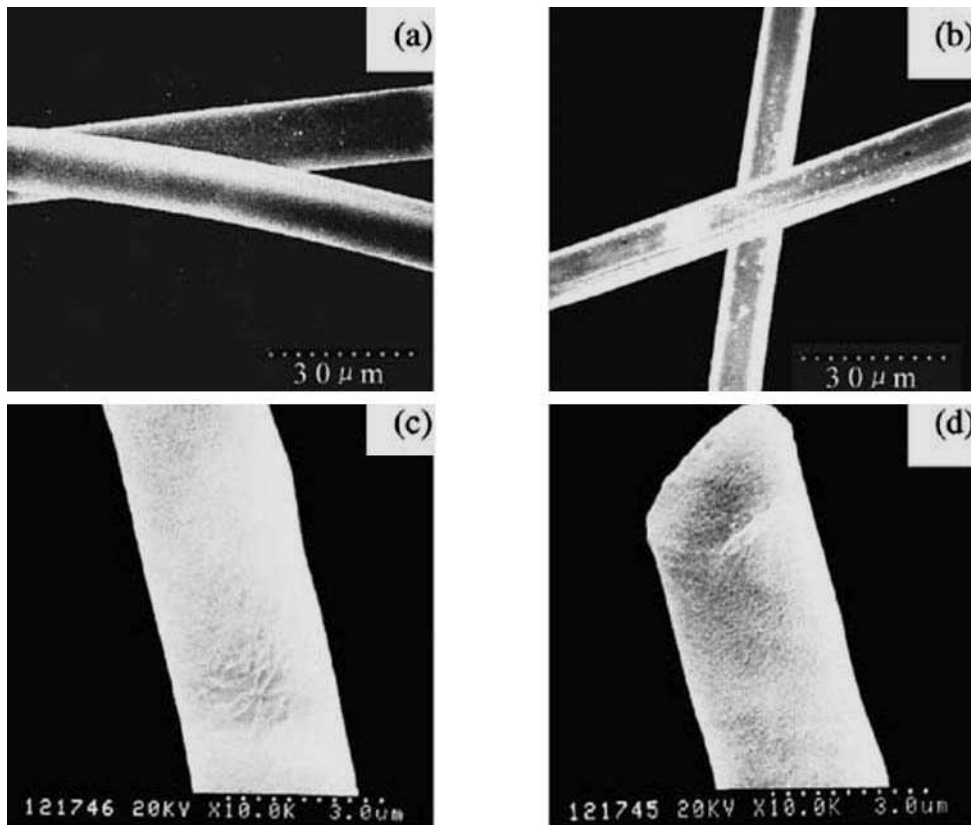


图 2 BaTiO₃ 纤维在不同处理条件下的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of BaTiO₃ fibers under different treatment conditions

- (a) The gel fibers before treatment; (b) The fibers after solvothermal treatment; (c) The BaTiO₃ ceramic fiber;
(d) Cross section of the BaTiO₃ ceramic fiber

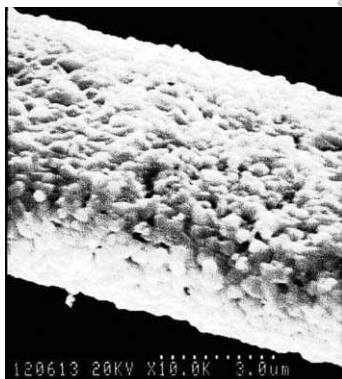


图 3 未经过溶剂热处理的 BaTiO₃ 陶瓷纤维的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of the BaTiO₃ ceramic fiber without undergoing a solvothermal pretreatment

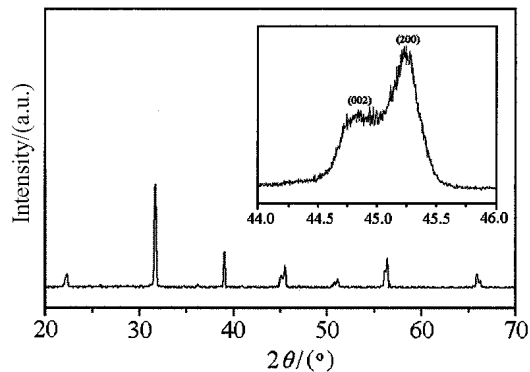


图 4 溶剂热预处理并烧结后的 BaTiO₃ 陶瓷纤维的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of the BaTiO₃ ceramic fibers with undergoing a solvothermal pretreatment and after sintering

The inset is the pattern at the range of $2\theta=44^\circ \sim 46^\circ$

图 4 是经过预处理并烧结后的 BaTiO₃ 陶瓷纤维的 XRD 图谱, 通过插图所示的 $2\theta=44^\circ \sim 46^\circ$

之间峰的分裂曲线可以看出, BaTiO₃ 陶瓷纤维有明显的峰分裂 (200) 和 (002), 表明在 1100°C 时陶瓷纤维中 BaTiO₃ 颗粒是稳定的四方相而不是立方相结晶.

4 结论

采用溶胶 - 凝胶结合溶剂热方法合成了致密的 BaTiO₃ 陶瓷纤维, 溶剂热反应的溶剂为正己烷. 实验表明, 溶胶 - 凝胶结合溶剂热方法是制备致密陶瓷纤维的有效方法.

参考文献

- [1] Kareiva A, Tautkvs S, Rapalaviciute R. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**: 4853-4587.
- [2] Cheung M C, Chan W H L, Choy C L. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**: 381-387.
- [3] Park Y I, Kim C E. *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, 1999, **14**: 149-162.
- [4] Kim C E, Park Y I, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, **16**: 96-100.
- [5] Yoko T, Kamiya K, Tanaka K. *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**: 3922-3929.
- [6] Toyoda M. *J. Sol-Gel Sci & Tech.*, 1997, **9**: 71-84.
- [7] Kozuka H, Yoko T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 1189-1196.
- [8] Kitaoka K, Takahara K, Koznka H, *et al.* *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, 1999, **16**: 183-193.

Preparation of Dense BaTiO₃ Ceramic Fiber by a Sol-Gel and Solvothermal Route

LIU Yong¹, LU Qi-Fang², CHEN Chang-Long³, CHEN Dai-Rong¹, JIAO Xiu-Ling¹

(1. Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. Department of Materials, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100, China; 3. Department of Chemistry, Jinan University, Jinan 250022, China)

Abstract: Dense BaTiO₃ ceramic fibers were obtained by solvothermal treatment of the green gel fibers, which were drawn from a sol using barium acetate hydrate and catechol-complexed titanium isopropoxide as starting materials, at 180°C for 12h in *n*-hexane following a heat process to 1100°C with a heating rate of 1°C/min for crystallization. The as-synthesized BaTiO₃ ceramic fibers were characterized by X-ray diffraction (XRD), Infrared (IR) spectra and scanning electron microscope (SEM) techniques.

Key words BaTiO₃; ceramic fiber; sol-gel; solvothermal