

# 表面修饰的钛酸钡纳米粉体的制备

徐存英\*, 张鹏翔

(昆明理工大学材料系, 昆明 650053)

洪品杰, 戴树珊

(云南大学化学系, 昆明 650091)

**摘要:** 采用水热法制备出表面包裹有硬脂酸的钛酸钡纳米粉体, 并运用一系列手段对其微结构进行了表征。结果表明: 产物粒径较小, 粒度分布较窄, 单分散性较好, 其表面为非极性, 同时表现出良好的流动性能。认为钛酸钡纳米粉体表面极性的改变是由于其表面包裹了一层硬脂酸, 并且包裹层降低了粉体间的相互作用力, 从而提高了粉体的流动性。

**关键词:** 水热法; 表面修饰; 钛酸钡; 微结构表征

**中图分类号:** O614.411 **文献标识码:** A

## 1 前言

BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷是一种重要的介电材料, 广泛用于热敏电阻、多层陶瓷电容器及光电器件中<sup>[1]</sup>。由于陶瓷材料的性能在很大程度上取决于所用粉体材料的性能, 因而数十年来, BaTiO<sub>3</sub> 粉体的制备一直是一个很重要的研究课题。目前, 人们已经能够用多种方法成功地制备BaTiO<sub>3</sub> 纳米粉体<sup>[2-4]</sup>。但是, 由于纳米粉体颗粒细小, 颗粒间存在较强的相互作用力, 如静电力、范德华力、毛细管力、机械铰合力等, 使纳米粉体存在团聚度高、流动性差等缺点, 严重地影响了粉体的成型性能, 使其在干压成型时出现密度不均匀的现象, 进而导致陶瓷材料的性能下降。如果在粉体的表面包裹一层有机膜, 就可以减小粒子间的相互作用力, 阻止其团聚, 改善其流动性<sup>[5-7]</sup>, 克服以上不足。

本文采用水热法制得表面包裹有硬脂酸(St)的BaTiO<sub>3</sub> 纳米粉体, 并用TEM、IR、XRD等手段对其粒度、形貌、晶体结构等微结构进行了表征。

## 2 实验部分

### 2.1 制备方法

在醇水混合溶剂中, 加入一定量的硬脂酸和KOH, 加热搅拌到溶液澄清并于70℃恒温。搅拌着加入以TiCl<sub>4</sub>为原料制得的TiO(OH)<sub>2</sub>, 然后加入一定量的Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液, 即有白色沉淀产生, 继续搅拌5 min。直接转入高压釜中, 密封。然后, 在200℃烘箱中晶化6 h, 产物经离心分离, 洗涤, 烘干。

### 2.2 测试方法

分别在CHCl<sub>3</sub>、甲苯中考察不同条件下合成的样品在有机溶剂中的分散性; 用JEM-

\* 通讯联系人, Email: cunying-xu@sina.com

收稿日期: 2000-10-31; 修回日期: 2001-05-10。

100CXII 型透射电子显微镜、FIS-40 型红外光谱仪(KBr 压片)、日本理学 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪等分析样品的形貌、结构;用粉体休止角测定仪测定休止角以确定粉体的流动性。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 样品在有机溶剂中的分散性

在室温下考察了  $\text{BaTiO}_3$  纳米粉体在  $\text{CHCl}_3$ 、甲苯中的分散性,结果见表 1。

表 1  $\text{BaTiO}_3$  纳米粉体在有机试剂中的分散性  
Table 1 The dispersion of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticle in organic solvents

Sample	Chloroform	Toluene
Stearic acid	Disperse	Disperse
Unmodified $\text{BaTiO}_3$ nanoparticle	Undisperse	Undisperse
Modified $\text{BaTiO}_3$ nanoparticle	Disperse	Disperse
Stearic acid + Unmodified $\text{BaTiO}_3$ nanoparticle	Partdisperse	Partdisperse

从表中可以看出,未修饰的  $\text{BaTiO}_3$  纳米粉体在极性和非极性有机溶剂中均不分散,而经硬脂酸修饰的  $\text{BaTiO}_3$  纳米粉体不是小分子硬脂酸钡和未修饰的  $\text{BaTiO}_3$  的混合样,在  $\text{CHCl}_3$ 、甲苯等有机溶剂中具有良好的分散性,说明经硬脂酸修饰的  $\text{BaTiO}_3$  纳米粉体表面存在疏水基团。

#### 3.2 X 射线衍射分析

将所制得的产物进行 X 射线衍射分析见图 1,与  $\text{BaTiO}_3$  标准衍射卡对照可知产物为立方相的  $\text{BaTiO}_3$ 。

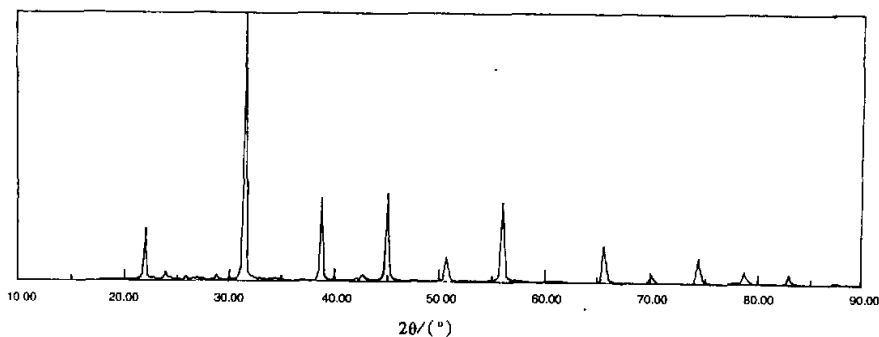
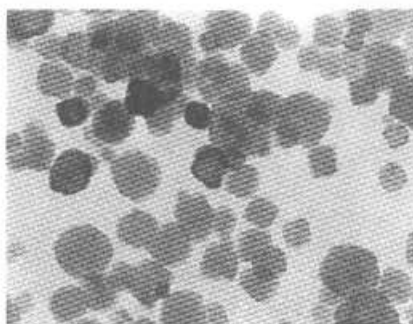


图 1  $\text{St/BaTiO}_3$  的 X 射线衍射光谱图

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of  $\text{St/BaTiO}_3$

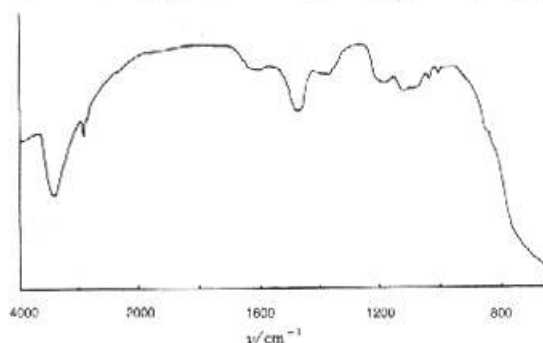
#### 3.3 透射电镜分析

图 2 为表面修饰的  $\text{BaTiO}_3$  的透射电镜照片,从图中可以看出,产物呈颗粒状,粒度分布较窄,单分散性较好;由透射电镜统计结果得到其平均粒径约为 80 nm。

图2 St/BaTiO<sub>3</sub>的透射电镜照片(×50,000)Fig. 2 TEM image of St/BaTiO<sub>3</sub>(×50,000)

### 3.4 红外光谱分析

将所制样品进行红外光谱分析,结果如图3示。可以发现:在3500~3000 cm<sup>-1</sup>出现了OH伸缩振动峰,3000~2800 cm<sup>-1</sup>处出现了硬脂酸中CH<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>的伸缩振动吸收峰,1500~1450 cm<sup>-1</sup>处出现了COO-Ti的伸缩振动峰,而且还发现游离羧基(COOH)中的C=O伸缩振动吸收峰在1725~1700 cm<sup>-1</sup>处未出现,这说明:硬脂酸中的羧基与颗粒表面的羟基发生了类似酸和醇生成酯的反应,以单分子膜的形式包覆在BaTiO<sub>3</sub>表面,可能的反应式如下:

图3 St/BaTiO<sub>3</sub>的红外光谱图Fig. 3 Analysis by infrared spectroscopy of St/BaTiO<sub>3</sub>

### 3.5 粉体的流动性

粉体的流动性可用在一定条件下粉体的休止角表示,休止角越小,流动性越好。从表2可以看出,硬脂酸修饰的BaTiO<sub>3</sub>纳米粉体的休止角较小,与未修饰的BaTiO<sub>3</sub>纳米粉体相比,降低了23.5%,这说明BaTiO<sub>3</sub>纳米粉体表面吸附硬脂酸单分子膜后降低了粉体间的相互作用力,即降低了粉体流动时的摩擦阻力,从而改善了粉体的流动性。

表2 纳米BaTiO<sub>3</sub>粉体的休止角Table 2 Reposing Angle of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticle

Type of BaTiO <sub>3</sub> powder	Reposing angle	Reduction of angle
Unmodified BaTiO <sub>3</sub> nanoparticle	34.5	-
Modified BaTiO <sub>3</sub> nanoparticle	26.4	23.5%

## 参 考 文 献

- [1] Phule P P, Risbuel S H. *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**: 1169
- [2] Hilton A D, Frost R. *Key Eng. Mater.*, 1992, **66**: 145
- [3] Xia Cangtai (夏长泰), Shi Erwei (施尔畏), Zhong Weizhuo (仲维卓), *et al.*. *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 1995, **40**: 2002
- [4] Batta P K, Asiaie R, Akbar S A, *et al.*. *Chem. Mater.*, 1994, **6**: 1542
- [5] Liang Qu (梁起), Zhou Jingfang (周静芳), Zhang Zhijun (张治军). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 311
- [6] Cheng Bin (程彬), Zhu Yurui (朱玉瑞), Chen Zuyao (陈祖耀), *et al.*. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 215
- [7] Xu Cunying (徐存英), Zhang Pengxiang (张鹏翔), Hong Pinjie (洪品杰). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 227

## The Preparation of Surface Modified BaTiO<sub>3</sub> Powders

Xu Cunying\*, Zhang Pengxiang

(Department of Material Science & Engineering, Kunming Polytechnic University, Kunming 650053)

Hong Pinjie, Dai Shushan

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091)

**Abstract** The nanosized BaTiO<sub>3</sub> powders modified with a layer of stearic acid were successfully prepared through the hydrothermal method and their microstructures were characterized. The results indicate that the products are of small crystal with small grain - size, narrow grain - size distribution and little agglomeration, meanwhile the polarity of the nanometer BaTiO<sub>3</sub> particles was greatly reduced and the powders had a better flowability. Because the surface of the nanometer BaTiO<sub>3</sub> powders was modified with a layer stearic acid, which weakened the interaction between the particles of the powder.

**Key words** Hydrothermal method, Surface modification, Bariumtitanate, Microstructures

\* To whom correspondence should be addressed, Email: cunying - xu@sina.com