

溶液插层法制备聚合物/粘土纳米复合材料的研究进展

宋海明, 张宝述, 彭同江, 孙红娟

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘 要: 聚合物/粘土纳米复合材料是当前材料科学的研究热点之一。本文中从工艺和理论方面简述了溶液插层法制备聚合物/粘土纳米复合材料的技术, 介绍了溶液插层技术的机理与插层方式, 分析了其热力学与动力学原理, 阐述了此技术在合成聚合物/粘土纳米复合材料方面的研究现状及技术发展趋势。

关键词: 聚合物; 粘土; 纳米复合材料; 溶液插层

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2007)03-0044-05

Recent Advance in Research on Preparing Polymer/clay Nano-composites by Intercalation of Polymer From Solution

SONG Hai-ning, ZHANG Bao-shu,

PENG Tong-jiang, SUN Hong-juan

(School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: At present, the polymer/clay nano-composites are attracting considerable interest in materials science research. A review was given on the academic and industrial aspects of the intercalation of polymer from solution. The mechanism and intercalate methods were introduced, and it's thermodynamics and kinetics were analyzed. The application of intercalation technology for polymer/clay nano-composites were summarized and further studies should be paid more attention.

Key words: polymer; clay; nanocomposites; intercalation of polymer from solution

复合材料是指由两种或两种以上性质不同的材料, 经过一定的物理化学手段复合而成的一种多相固体材料。材料显微结构中至少有一相的一维尺寸达到纳米级的复合材料称为纳米复合材料。与传统的复合材料相比, 聚合物/粘土纳米复合材料具有矿物含量低, 粘土颗粒以纳米级粒度均匀分散在聚合物基体中, 与基体产生极强的界面相互作用, 形成的

复合材料既具有有机材料的易加工性、介电性、高弹性模量、高强度又具有无机材料高强度、热稳定性等性能。并通过复合降低了聚合物的气体通透性和易燃性, 提高了可生物降解聚合物的生物降解性。

溶液插层法制备聚合物/粘土纳米复合材料因简单易行、对设备要求低的特点成为目前制备复合材料的主要方法。它以溶剂为介质, 利用化学和热力学作用使粘土与聚合物单体或基体在溶剂中复合, 然后除去溶剂, 得到具有纳米尺寸特征的复合材料。

1 插层原理

1.1 粘土矿物的结构特征

制备聚合物/粘土纳米复合材料的粘土矿物通常属于同一类 2:1 型层状或页状硅酸盐。它们的晶体结构是由两层平行排列的硅氧四面体片层夹一层由铝或镁与氧形成的八面体片层。片层厚度在 1 nm 左右, 这些片层的纵向尺寸从 30 nm 到几微米, 某些特殊层状硅酸盐甚至更大。层与层的堆垛方式形成规则的范德华力空隙称为层间或层间域。类质同相替换 (例如, Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 替换了 Al^{3+} 或者 Li^+ 代替了 Mg^{2+}) 使片层产生了负电荷, 为了平衡这些负电荷在层间吸附了碱金属或碱土阳离子。这种类型的粘土可以通过适中的表面电荷即阳离子交换容量 (CEC) 来表征。这种电荷在某个点不是恒定不变的, 而是从层到层变化的, 可以认为是整个晶体结构的平均值。

蒙脱石、蛭石以及蒙皂石是最普遍使用的粘土矿物。这些粘土矿物有两种结构类型: 四面体置换型和八面体置换型。在四面体置换类型的层状硅酸盐中负电荷位于表面, 因此, 和八面体置换的材料相比聚合物基体能更容易发生相互反应。关于这些粘土矿物的详细的结构和化学特性分别见图 1 和表 1。一般认为用于聚合物/粘土纳米复合物的层状硅酸盐具有两种特殊的特征: 一是硅酸盐分散成单片的性能; 二是通过与有机、无机阳离子的交换反应调整表面化学性质的能力。这两种特征是相关的, 因为层状

收稿日期: 2006-10-17, 修回日期: 2006-12-21。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 40502008; 四川省应用基础研究项目, 编号: 05JY029-008。

第一作者简介: 宋海明 (1980-), 男, 硕士研究生。电话: 0816-2419338, E-mail: songhml980@126.com。

硅酸盐片层在特定聚合物基体中的分散程度取决于它的层间阳离子。当层间阳离子与烷基季铵盐、吡啶类衍生物或其它有机阳离子进行离子交换反应生成有机硅酸盐。交换后的硅酸盐成亲油性,并且层间距增大,有机硅酸盐能进一步在与单体或聚合物复合并剥离为纳米尺度的结构片层,均匀分散在聚合物基体中,从而形成纳米复合材料。

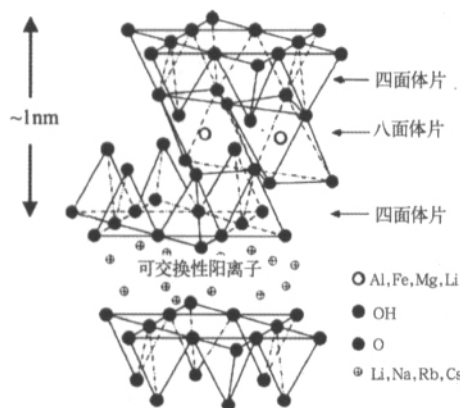


图1 2:1型粘土矿物的结构示意图^[1]

表1 几种常见的2:1型粘土矿物的化学式及特征参数^[1]

2:1型粘土矿物	化学式	CEC (mequiv/100)	粒度/nm
蒙脱石	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_3O_{10}(OH)_2$	80~140	100~150
蛭石	$M_x(Mg_xCa_x)Si_3O_{10}(OH)_2$	100~180	200~300
蒙皂石	$M_xMg_x(Si_{3-x}Al_x)Si_3O_{10}(OH)_2$	50~90	50~60

1.2 聚合物/粘土纳米复合材料特征

根据聚合物/粘土纳米复合材料中粘土片层在聚合物基体内部的分散状态的不同,可将插层复合分为普通插层纳米复合与剥离型插层纳米复合。在普通的插层纳米复合材料中,虽然粘土的片层间距由于聚合物的插入有较为可观的扩展,但片层之间仍存在较强的范德华作用力,片层仍具有一定的有序性。在剥离型插层纳米复合材料中,粘土矿物的有序结构完全被破坏,粘土片层均匀地分散在聚合物基体中,层间膨胀的间距相当于聚合物的回转半径,粘土片层与聚合物实现了纳米尺度上的均匀混合。通过X射线衍射(XRD)、差示扫描量热法(DSC)、透射电镜(TEM)、红外吸收(IR)等测试手段,可以很好地表征这两种不同复合的结构特征。

2 制备方法

以溶液状态对粘土进行插层制备纳米复合材料

依据溶液的构成,可分为单体溶液插层、聚合物水溶液插层、聚合物有机乳液插层以及聚合物有机溶液插层等几种形式。

2.1 单体溶液插层

所谓单体溶液插层,就是将粘土分散在液态活性单体中,单体插入到粘土的层间,原位聚合形成有机聚合物插层复合材料的一种插层方法。丙烯酸酯类、吡咯等杂环类、苯胺类及其衍生物等单体,常温下是液态物质,它们可以被插层到粘土层间域,以自由基聚合机理^[2]、化学氧化或电化学聚合机理^[3]等形成插层复合材料。苯胺可以嵌入到汉克托石的层间域中,并通过层间聚合得到高度有序的由单一聚苯胺链和绝缘的基质层叠加而成的多层膜。苯胺聚合得到的是单分子链,是典型的纳米复合材料。

将聚酰亚胺的前驱体酰胺酸插层到有机粘土中,经高温脱水、脱二氧化碳可形成聚苯噁唑插层粘土复合材料。这种杂链聚合物插层复合材料硬度高、刚性强、少量的粘土就可赋予复合材料较高的性能。

此外,还可以将有机粘土分散到聚合单体的悬浮体系中实施聚合。可聚合的季铵盐和脂肪长链季铵盐改性的粘土分散到甲基丙烯酸甲酯悬浮体系中,热引发自由基聚合,得到聚甲基丙烯酸甲酯插层复合材料。苯乙烯的悬浮体系中,加入以甲基丙烯酰基硅氧烷改性的粘土,随后实施聚合,得到聚苯乙烯插层型纳米复合材料。研究发现,因有效的硅烷改性剂存在,有23%的聚苯乙烯通过共价键悬浮在粘土的层间^[4]。

2.2 聚合物的水溶液插层

聚合物可以从水溶液中直接插层到粘土矿物的层间域形成纳米复合材料。其特点是:水溶液对粘土具有溶胀作用,有利于聚合物插层并剥离粘土片层;插层条件比其他方法温和,水基插层既经济又方便。

水溶性聚合物如聚环氧乙烷(PEO)、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇(PVA)、聚丙二醇和甲基纤维素等在水溶液中与层状粘土共混插层,最后缓慢蒸发掉水溶剂,可方便地制备纳米复合材料。如PVA/蒙脱石纳米复合材料、PEO/蛭石纳米复合材料等。如果在水溶液中加入酸性物质,使复合物凝胶化,则能得到稳定的受热不变性的复合物,迅速除去溶剂,即可得到插层纳米复合材料^[5]。

将聚环氧乙烷与不同交换性阳离子的蒙脱石溶液混合搅拌,合成了新的具有二维结构的有机-无机复合材料^[6]。这种材料经不同的溶剂处理后,其PEO

含量保持不变,显示了这种层间化合物极好的稳定性。经热分析表明,它们在惰性气氛中的热稳定性高达 500~600 K。X 射线衍射显示,PEO-蒙脱石层间化合物的片层间距为 1.72 nm,除去蒙脱石晶片的厚度,其层间距约为 0.8 nm,相当于聚合物的厚度,因此,可以认为聚合物 PEO 以螺旋形的链平行地置于蒙脱石晶片所确定的平面(a、b 轴)之间。红外分析表明,环氧乙烷单元中的氧原子与层间可交换性阳离子发生了离子-偶极子相互作用。

2.3 聚合物乳液插层

聚合物乳液插层是一种方便、简单的良好方法,直接利用聚合物乳液如橡胶对分散的粘土进行插层,可规模化进行,可以在一定范围内有效地调控复合物的组成比例,无环境污染。

将一定量的粘土分散在水中,加入橡胶乳液,以高分子胶乳粒子对粘土片层进行穿插和隔离,乳胶粒子直径越小,分散效果越好。然后加入絮凝剂使整个体系共沉淀,脱去水分,得到粘土/橡胶纳米复合材料。乳液插层法充分利用了大多数聚合物均有乳液的优势,工艺最简单、易控制、成本最低;缺点是在粘土质量分数较高时(不小于 20%)分散性不如反应性插层法好。用此技术已制备了丁苯橡胶(SBR)/粘土、丁腈橡胶(NBR)/粘土、丁苯吡橡胶/粘土、氯丁橡胶(CR)/粘土纳米复合材料^[7]。

2.4 聚合物有机溶液插层

聚合物有机溶液插层方法,从插层技术上讲是比较好的,能够使更多的聚合物有效地插层到粘土层间域;但从经济成本上讲,浪费大量的有机溶剂,并且存在污染环境的可能性,虽然如此,它对制备精细插层纳米复合材料来讲又是必须的。例如,制备发光纳米复合材料^[8],将一定质量的聚对苯乙炔溶解在氯仿中,然后加入有机粘土,室温下插层 24 h,随后处理,即可得到发光复合材料。

此外,还用于制备要求严格的医用纳米复合材料,将聚己内酰胺溶解在氯仿中,再将有机蒙脱石加入其中,动态插层一定时间,除去氯仿,即得到聚己内酰胺/蒙脱石纳米复合材料^[9]。

在有机溶剂中,以多元醇聚醚、(如二羟基化聚环氧乙烷、三羟基化聚环氧丙烷、聚环氧丙二醇等)对蒙脱石插层,不仅这种客体插层顺利,而且粘土层间距增大,使随后加入的甲苯二异氰酸酯更易插层。通过原位酯化反应,使粘土片层剥离,形成聚氨酯结构连续相,构成剥离型插层复合材料^[10]。

3 溶液插层热力学及动力学分析

从插层热力学分析,聚合物的插层过程能否自发进行,取决于该过程的自由能变化(ΔG)是否小于零,若 $\Delta G < 0$,则此过程能自发进行。由于插层过程为等温过程,则过程的自由能变化可描述为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

在溶液插层方式中,溶剂对聚合物在粘土层间空隙的顺利插层具有决定性的作用,这是因为溶剂分子从粘土层间空隙退出,由有序的聚集态结构转变为无序的混乱结构,产生了熵变增量 $\Delta S_{m,s}$,这种熵变增量超过了高分子链段由于进入粘土层间空隙从无序混乱状态转化为有序聚集态结构所损失的构象熵($-\Delta S_{m,p}$),简单地说,插层热力学许可过程在无热效应时就是插层体系熵增过程,热力学关系式如下:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T(\Delta S_{m,s} - \Delta S_{m,p})$$

聚合物在插层过程中的热效应很小,假定

$$\Delta H_m = 0, \Delta G_m = -T(\Delta S_{m,s} - \Delta S_{m,p}) < 0$$

即聚合物对粘土插层过程是热力学自发过程。

同时,高分子链的柔度对体系的熵变亦有明显影响,不同性质的高分子链从一种运动形式到另一种运动形式所产生的熵变有所不同,比较僵硬的高分子链在插层前后的熵变比较小,构象熵减($-\Delta S_1$)的幅度并不大,即绝对值较小;比较柔软的高分子链在插层前后的构象熵减($-\Delta S_2$)比较大。 ΔG_m 主要取决于体系的插层混合熵变。

对刚性聚合物插层体系: $\Delta S_{m1} = \Delta S_{m,s} - \Delta S_1 > 0$

对柔性聚合物插层体系: $\Delta S_{m2} = \Delta S_{m,s} - \Delta S_2 > 0$

$\therefore \Delta S_1 < \Delta S_2; \therefore \Delta S_{m1} > \Delta S_{m2}$

由 $\Delta G_{m1} = -T\Delta S_{m1}$, $\Delta G_{m2} = -T\Delta S_{m2}$;

即有 $\Delta G_{m1} < \Delta G_{m2}$ 。

两者比较,对柔性聚合物插层体系的 ΔG_{m2} 相对较大(绝对值小),体系中柔性聚合物的热力学自发度较小;对刚性聚合物插层体系的 ΔG_{m1} 相对较小(绝对值大),体系中刚性聚合物的热力学自发度较大,溶液中刚性聚合物对粘土的插层比较顺利。因此在溶液插层中,尽量选择具有刚性链段的聚合物如聚苯乙烯等,这些聚合物在插层过程中,能够削弱自身的 ΔS_m 对体系的 ΔG_m 的不利影响。

实际上,溶液插层体系的插层混合热效应不为零($\Delta H \neq 0$),而且是放热而不是吸热,即 $\Delta H_m < 0$ 。高

分子链段与粘土层间有机基团的相互作用大于高分子链段间的作用,对于一些极性高分子链段,由于与粘土层间的非平衡性电荷可产生静电作用,这样促使插层过程中的焓变值更负,放出更多的热量,从而使插层过程的体系自由能变量更小,插层过程更容易进行,更容易实现聚合物对粘土层间的渗入,最后达到插层的目的。

热力学仅能预测平衡结构。纳米聚合物的结构事实上由动力学决定^[1]。从插层动力学分析,溶剂的选择应考虑对有机阳离子溶剂化作用适当,太弱不利于溶剂分子插层步骤,而太强则得不到聚合物插层产物。此外,温度升高对聚合物分子插层有利而对溶剂分子插层不利,所以最好是在溶剂分子插层步骤选择较低温度,而在聚合物分子插层步骤则选择较高温度并同时把溶剂蒸发出去,如漆宗能等^[11]选择氯仿作溶剂,成功地将聚甲基硅氧烷插入到经十六烷基铵盐交换过的有机粘土层间。第一步先在室温下将有机土分散在氯仿中,然后将聚二甲基硅氧烷溶于该分散体系中,并升温到 60 °C 左右,边蒸发回收氯仿边进行高分子插层,得到非常均匀的聚合物/粘土纳米复合材料。另外,插层时间及插层主体的初级粒度对聚合物的插层动力学也有较大影响。

4 溶液插层技术的应用研究与前景展望

1992 年,ARANDA 和 RUIZ-HIZKY^[12]首先报道了用溶液插层方法合成了 PEO/蒙脱石纳米聚合物以来,国内外对溶液插层技术制备聚合物/粘土纳米复合材料进行了广泛的研究,成功地应用于功能材料的开发与该性等领域,制备出了一系列性能优异的复合材料。美国的 Cornell 大学、Pennsylvania 大学、Dow Chemical Company、日本丰田研究发展中心和中国科学院化学研究所等在实验室制备出各种各样的聚合物/粘土纳米复合材料^[13~18]。WU^[19]等使用溶液插层法在乙氧中用 PEO 插层 Na-蒙脱石和 Na-锂蒙脱石,使一种或两种聚合物链在层状硅酸盐间按化学剂量法结合并分别使层间距由 0.98 nm 增加到 1.36 nm 和 1.71 nm。利用二维双量子 NMR 对富含 ¹³C 的 PEO 插层 Na-锂蒙脱石链的构造进行表征,表明生成了结构明显的纳米复合材料。CHOI^[20]等利用氯仿作为助溶剂制备出了 PEO/蒙脱石纳米复合物,WAXD 分析和 TEM 观察确定了这种纳米复

合物的插层结构。其他研究者也使用同样的方法和同样的溶剂制备出了 PEO/粘土纳米复合物。YANO^[21]等也成功地在二甲基乙酰胺(DMAC)溶液中使用聚胺酸和分散于二甲基乙酰胺中的十二烷基阳离子改性的蒙脱石制得了聚酰亚胺/蒙脱石纳米复合物。

最近,STRAWHECKER 和 MANIAS^[22]应用溶液插层法制备出了 PVA/蒙脱石纳米复合物薄膜。WAXD 图谱分析和 TEM 照片表明插层状态和剥离状态的层状硅酸盐共存。漆宗能^[23]等用溶液插层法将己内酰胺与经 1-氨基酸处理的蒙脱石聚合制备出了尼龙 6/蒙脱石纳米复合材料,伸长率增至 147%;继而用烷基铵盐改性蒙脱石,开发出了以聚酰胺、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酯、环氧树脂、硅橡胶等为基体的一系列纳米复合材料。四川大学的叶朝阳等^[24]也用溶液混合插层法制备苯并噁嗪树脂/蛭石纳米复合材料,XRD 及 IR 分析结果表明苯并噁嗪树脂与蛭石形成了插层效果明显的纳米复合材料。

使用这种插层技术,仅能对特定的聚合体/溶剂对发生插层反应。这种方法的好处是能使没有极性的聚合体插入层间,较容易地用插层法生产聚合物/粘土纳米复合材料。然而,从商业角度出发,此技术中要使用大量的有机溶剂,而这些溶剂通常是对环境有害和不经济的。

尽管溶液插层法制备聚合物/粘土纳米复合材料存在许多缺点和不足,但是在某些特殊的领域内又是必不可少的。只要进一步弄清溶液插层的纳米尺度效应,尤其是插层主体与客体以及助溶剂尚存在许多选择的可能,因此,溶液插层法制备聚合物/粘土纳米复合材料还有很大的潜力亟待挖掘。由此可见,溶液插层技术有着光明的发展与应用前景。

参考文献(References):

- [1] SUPRAKAS Sinha Ray, MASAMI Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing [J]. Prog Polym Sci, 2003, 28: 1539-1641.
- [2] CHEN Guo-hua, CHEN Xiu-qin, LIN Zhi-yong, et al. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview [J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18: 1761-1768.
- [3] RUIZ-HITZKY E. On the electric response of complex layered oxides: mica-type silicates and layered double hydroxides [J]. Advance Materials, 1993, 5(5): 334-341.
- [4] SHELLY D B, HSIEN C W, EMMANUEL P G. Direct polymer intercalation in single crystal vermiculites [J]. Polymer, 2000, 41: 2029-2032.

- [5] 余晴春, 黄海燕, 朱沁伟, 等. 聚合物/粘土纳米复合材料制备机理及研究进展[J]. 材料工程, 2001(3): 42-46.
- [6] RUIZ-HITZKY E, ARANDA P, CASAL B, et al. Synthesis and properties of polyethylene oxide/ montmorillonite hybrid [J]. *Advance Materials*, 1995, 7(2): 180-187.
- [7] 张立群, 王一中, 余鼎声, 等. 橡胶/粘土纳米复合材料及其制备方法: 中国 1238353[P]. 1999-01-27.
- [8] WINKLER B, DAI L, MAU A. Electropolymerization of aniline intercalated in montmorillonite[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, 18: 1539-1547.
- [9] GUILLERMO Jimenez, NOBOO Cyata. Synthesis of polycaprolactam-clay hybrid by montmorillonite intercalated with caprolactam [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64(11): 2211-2219.
- [10] 胡源, 宋磊, 陈祖耀, 等. 多元醇聚醚-粘土纳米复合材料的合成研究: 全国第二届纳米材料和技术应用会议论文集. 中国材料研究学会, 杭州[C]. 2001. 5, B76.
- [11] 漆宗能, 刘立敏, 朱晓光, 等. 一种聚二甲硅氧烷/粘土纳米复合材料及其制备方法: 中国 1163288A[P]. 1997-01-26.
- [12] ARANDA P, RUIZ-HITZKY E. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials [J]. *Chem Mater*, 1992, 4: 1395-403.
- [13] VAIA R A, JANDT K D, KRAMER E J, et al. Polymer layered silicate nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 8080-8085.
- [14] KAWASUMI M, HASEGAWA N, KATO M, et al. Synthesis and processing of ceramics: scientific issues [J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 6333-6337.
- [15] JEHON H G, JUNG H T, LEE S W, et al. A study of nanocomposite by direct intercalation of polystyrene in the clay [J]. *Polym Bull*, 1998, 41(1): 107-112.
- [16] CHEN G G, LIU S H, ZHANG S F, et al. Preparation of montmorillonite-nylon complexes and their thermal properties [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 746-751.
- [17] BERGMAN J S, CHEN H, GIANNELIS E P, et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid [J]. *Chem Commun*, 1999, 4: 2179-2183.
- [18] TUDOR J, WILLINGTON L, O' HERE D, et al. Polymer layered silicate nanocomposites [J]. *Chem Commun*, 1996, 2: 2031-2041.
- [19] WU J, LERNER M M. Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers [J]. *Chem Mater*, 1993, 5: 835-838.
- [20] CHOI H J, KIMS G, HYUN Y H, et al. Preparation and rheological characteristics of solvent-cast poly (ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22: 320-325.
- [21] YANO K, USUKI A, OKADA A, et al. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid [J]. *Polym Prepr (Jpn)*, 1991, 32(1): 65-67.
- [22] STRAWHECKER K E, MANIAS E. Structure and properties of poly (vinyl alcohol)/Na-montmorillonite nanocomposites [J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 2943-2949.
- [23] 漆宗能, 李强. 尼龙 6/粘土复合物的合成与表征 [J]. *化工进展*, 2001(5): 15-29.
- [24] 叶朝阳, 顾宜. 苯并噁嗪树脂插层蛭石纳米复合材料的制备与表征 [J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2002, 34(4): 71-75.

(上接第 38 页)

体时, 结晶过程遵循“溶解-结晶”机制, 且存在一个聚集长大的过程, 最终决定粉体粒径和形貌。

(2) 前驱体浓度、合成温度和保温时间是影响钛酸钡粉体粒径的重要因素。水热合成过程中, 钛酸钡粉体的粒径随前驱体浓度的增大而变小, 但过高的前驱体浓度将不利于合成反应。合成温度升高以及合成时间的延长都能使钛酸钡颗粒粒径变大。

(3) 合成粉体的 Ba/Ti 比可直接反映钛酸钡晶体中钡元素的缺失情况, Ba^{2+} 缺少越多, 晶胞膨胀程度越大。粉体 Ba/Ti 比过低会导致钛酸钡中出现 $BaCO_3$ 杂质相, 且 Ba/Ti 比越低 $BaCO_3$ 杂质相含量越大。

参考文献(References):

- [1] 朱盈权. 国内外高纯 $BaTiO_3$ 的生产现状 [J]. *电子元件与材料*, 2005(12): 55-60.
- [2] 刘岗, 严岩, 王峰, 等. 电子陶瓷用钛酸钡粉体制备方法研究进展 [J]. *绝缘材料*, 2006(1): 56-63.
- [3] 郭立童, 罗宏杰, 郭立芝. 钛酸钡粉体的微波水热合成 [J]. *中国陶瓷*, 2005, 41(1): 11-15.
- [4] 宋方平, 朱启安, 王树峰, 等. 反相微乳液法合成纳米钛酸钡球形颗粒 [J]. *无机化学学报*, 2006, 22(2): 355-358.
- [5] 罗绍华, 唐子龙, 张中太. 燃烧合成钛酸钡粉体的研究 [J]. *无机盐工业*, 2005, 37(6): 1-4.
- [6] 范广能, 管航敏, 孙虹. 溶胶沉淀一步法制备钛酸钡粉体的工艺 [J]. *合肥学院学报(自然科学版)*, 2005, 15(4): 26-29.
- [7] 翟学良. 水热法制备四方相 $BaTiO_3$ 及其晶相转化机理 [J]. *硅酸盐学报*, 2000, 28(4): 358-360.
- [8] XU Hua-rui, GAO Lian. New evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders [J]. *Materials Letter*, 2002, 57: 490-494.
- [9] HERTL W. Kinetics of barium titanate synthesis [J]. *J Am Cera Soc*, 1988, 71: 879-883.
- [10] PINCELOUP Pascal, COURTOIS Christian, VICENS Jean, et al. Evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders [J]. *J Eur Cera Soc*, 1999, 19: 973-977.
- [11] 施尔畏, 陈之战, 元如林, 等. 水热结晶学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [12] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法制备陶瓷粉体中的聚集生长 [J]. *中国科学(E 辑)*, 1997, 27(2): 126-133.
- [13] 夏长泰, 施尔畏, 仲唯卓, 等. 水热条件下 $BaTiO_3$ 晶粒的结晶学特性 [J]. *科学通报*, 1996, 41(5): 471-474.
- [14] LENCKA M M, RIMAN R E. Thermodynamic modeling of hydrothermal synthesis of ceramic powder [J]. *Chem Mater*, 1993, 5: 61-71.