



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99100590.2

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1125794C

[22] 申请日 1999.2.5 [21] 申请号 99100590.2

[71] 专利权人 北京航空材料研究院

地址 100095 北京市 81 信箱

[72] 发明人 陈大明 李斌太 杜林虎 周 洋
华文君 赵新英 徐荣九

[56] 参考文献

CN1085187A 1994.04.13 C01F7/02

JP7069738A 1995.03.14 C04B35/622

JP9255435A 1997.09.30 C04B35/622

US5380782A 1995.01.10 C08K3/38

WO9407808A 1994.04.14 C04B35/00

审查员 余仲儒

[74] 专利代理机构 中国兵器工业集团公司专利中心

代理人 刘东升

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 陶瓷复合粉体合成方法

[57] 摘要

本发明涉及一种合成多组元陶瓷复合粉体的新方法。本发明通过加入可以形成水凝胶的有机单体和交联剂，在引发剂的作用下，使球磨均匀的水料浆快速原位凝胶化，以保持多组元成分的均匀性。然后将湿凝胶块脱水、干燥、煅烧，合成所需的陶瓷复合粉体。本发明比传统的固相反应合成法效率高，合成温度低，合成粉体质量好、易粉碎；而比聚丙烯酰胺液相凝胶法以及化学共沉淀法或溶胶-凝胶法，原料来源方便、成本低、操作简便、适用性强、环境污染小，便于工业化生产。

1、一种陶瓷复合粉体合成方法，其特征在于采用下述工艺步骤，

(1) 将欲合成粉体的原材料按规定配比制备成水料浆进行球磨，球料比为 1 : 1 ~ 5 : 1，加水量是原料重量的 20 ~ 200%，球磨时间为 1 ~ 100 小时；

(2) 在球磨出料前的 0.5 ~ 15 小时内，向料浆内加入有机单体和交联剂，有机单体是丙烯酰胺或者甲基丙烯酰胺其中之一，交联剂是亚甲基双丙烯酰胺或者多乙二醇二甲基丙烯酸其中之一，有机单体和交联剂的总加入量是原料重量的 1 ~ 10%，有机单体与交联剂的重量比为 3 : 1 ~ 30 : 1；

(3) 将球磨后的料浆置于容器中，加入引发剂，加入量是有机单体重量的 0.1 ~ 0.5%，搅拌均匀，引发剂是下列物质之一：过硫酸铵或者双偶氮[醚丙烷]盐酸，使用时配制成 5% ~ 20% 的水溶液；

(4) 采用下述甲、乙两种方法其中之一使料浆凝胶化：

甲方法：向料浆中加入四甲基乙二胺，加入量为丙烯酰胺重量的 0.05 ~ 0.3%，搅拌均匀后放置，使其自然凝胶化；

乙方法：将料浆加热到 40 ~ 80℃，使其凝胶化；

(5) 将湿凝胶坯体自容器中取出干燥脱水；

(6) 将干燥后的凝胶块置于煅烧炉中加热到规定的合成温度，保温一定时间，获得所需的合成粉块。

2、根据权利要求 1 或 2 所述的陶瓷复合粉体合成方法，其特征在于，欲合成粉体的原材料中含有金属氧化物时，应选择不会产生或者很少产生有害气体的、该金属的氢氧化物或者酸或者碳酸盐、草酸盐取代原来的金属氧化物为原料。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的陶瓷复合粉体合成方法，其特征在于，所说的煅烧凝胶块时，先加热到 500 ~ 800℃，保温 30 分钟 ~ 4 小时，烧除有机物，然后提高到规定温度。

陶瓷复合粉体合成方法

本发明属于无机非金属材料领域，涉及到多组元陶瓷复合粉体固相反应合成技术的改进。

绝大多数功能陶瓷和功能涂层所使用的粉体原料都是多组元复合粉体，这些粉体的工业化生产通常是采用湿法球磨混合、干燥、压块然后经固相反应法煅烧合成。在湿法混磨均匀的料浆脱水干燥过程中，多组元粉粒因比重、悬浮性的不同，容易出现组元沉降，一般需通过压滤、喷雾或冷冻法干燥来减少此过程造成的成分不均匀性，这必然增加设备投资和提高工艺成本。在煅烧合成时，若以自然堆积方式进行，多组元粉粒之间接触不好，效率低且使易挥发成分散失；若压块成型后再煅烧可提高反应效率，但由于压块致密度不均匀容易造成局部烧结结块。总之，传统的固相反应合成法生产复合粉体存在着各组元成分难以混合均匀、合成温度高、粉粒粗大等缺点，而且常常得不到所需的相组成。

近年来液相制粉法的发展为多组分超细粉体的制备提供了很好的新方法。由于液相中各组分的含量可精确控制，并可以实现分子、原子水平上的均匀混合，得到的粉体具有很好的性能，因而成为目前实验室和工业上较为广泛采用的方法。在多组分功能陶瓷粉体的液相制备中，共沉淀法和溶胶-凝胶法较多地被使用。共沉淀法原料成本低，易于制备多组分体系粉体，但其聚沉过程和多次的过滤水洗过程相当费时、繁琐。而且对于多组分复合体系，因溶液中不同金属离子生成沉淀的条件不同，让组成材料的多种离子同时沉淀几乎是不可能的。同时，不同沉淀物溶解度积不同，水洗过程中可能会发生部分组元的流失，造成成分的不准确，影响合成粉体的性能。溶胶-凝胶法利用胶体粒子良好的分散性以及适当的脱水、干燥工艺，可以得到纳米超微粉体。但它一般都以价格较贵的金属醇盐为原料，成本高、周期长，而且溶胶凝胶过程的控制也有一定困难，若脱水方法不当时，出现缩聚、结块现象，造成颗粒的硬团聚，因此其工业化生产受到了很大限制。

1989年法国 A.Douy 和 P.Odier 提出了一种聚丙烯酰胺液相凝胶法合成陶瓷氧化物超细粉体的方法 (Mat Res Bull., Vol.24, pp.1119-1126, 1989, Printed in the USA, Pergamon Press plc.)，该法采用水溶性的无机盐 (通常为硝酸盐、氯盐等) 为原料，溶入含有配体柠檬酸的水溶

液中，用氨水调整溶液 pH 值，同时外加有机单体和交联剂，在一定条件下获得液体凝胶。然后脱水、干燥、煅烧合成陶瓷粉体。国内李飞跃[功能材料, 1992, Vol.23(3), P.157]、李强等人[首届全国纳米材料应用技术交流会资料汇编, 1997, 普陀山, P.130]也用此种液相凝胶法制备了多种超细粉体。但该工艺须采用水溶性盐为原料，使其应用范围受到一定限制。同时，配体是按金属离子的每一价结合一分子柠檬酸的比例加入，用量很大，而为保持溶液为中性或弱碱性，还需加入大量氨水。这不但大大增加了成本，而且煅烧合成时会分解出大量的腐蚀性有害气体如 NH_4Cl 、 HCl 、 HNO_3 、 Cl_2 、 NO 、 NO_2 等，严重损坏炉体、加热体，并造成环境污染，很难应用于工业化生产。

本发明的目的是：提出一种多组元复合粉体合成的新方法——凝胶固相反应合成法，以克服传统固相反应法存在的多组元分散不均带来的问题以及常规液相法存在的洗涤、过滤操作繁琐和成本高等缺点，同时，避免上述液相凝胶法带来的有害腐蚀气体损坏设备和污染环境的问题。

本发明的技术方案是：一种陶瓷复合粉体合成方法，其特征在于采用下述工艺步骤：

1、采用与传统的固相反应合成法基本相同的原材料，其中微量添加元素采用水溶性盐类，将欲合成粉体的原材料按规定配比制备成水料浆进行球磨，球料比为 1:1~5:1，加水量是原料重量的 20~200%，球磨时间为 1~100 小时；

2、在球磨出料前的 0.5~15 小时内，向料浆内加入有机单体和交联剂，有机单体是丙烯酰胺或者甲基丙烯酰胺其中之一，交联剂是亚甲基双丙烯酰胺或者多乙二醇二甲基丙烯酸其中之一，有机单体和交联剂的总加入量是原料重量的 1~10%，有机单体与交联剂的重量比为 3:1~30:1；

3、将球磨后的料浆置于容器中，加入引发剂，加入量是有机单体重量的 0.1~0.5%，搅拌均匀，引发剂是下列物质之一：过硫酸铵或者双偶氮[醚丙烷]盐酸，使用时配制成 5~20% 的水溶液；

4、采用下述甲、乙两种方法其中之一使料浆凝胶化：

甲方法：向料浆中加入四甲基乙二胺，加入量为丙烯酰胺重量的 0.05~0.3%，搅拌均匀后放置，使其自然凝胶化；

乙方法：将料浆加热到 40~80℃，使其凝胶化；

5、将湿凝胶坯体自容器中取出干燥脱水；

6、将干燥后的凝胶块置于煅烧炉中加热到规定的合成温度，保温一定时间，获得所需的合成粉块。

与传统的固相反应合成法相比，本发明具有许多优点。首先，本发明通过外加有机单体和交联剂，使料浆发生原位聚合反应形成凝胶体，反应速度可以很快，从而使凝胶体基本保持了混合料浆中各组分的均匀分散性，不容易出现密度梯度。同时，由于凝胶化是靠有机单体和交联剂发生聚合反应形成高分子网络结构来实现的，与合成粉体原料无关，既可使用水溶性金属盐类，也可使用非水溶性的金属氧化物、金属盐或含有需要组元的酸类，这对于多组分特别是微量元素的均匀分散和低温合成是非常有利的。另外，凝胶过程非常容易控制，所加入的有机物一般仅为固体原料的3%左右，在600℃即可完全烧除；而且高分子网络结构烧除后所留下的空隙有助于阻碍原料粉粒的烧结粗化，煅烧后得到的粉块疏松易粉碎。而与化学共沉淀法、溶胶-凝胶法及聚丙烯酰胺液相凝胶法相比，本发明原料来源方便、成本低、操作简便、普适性强、环境污染小，适用于工业化大生产。

附图说明。

图1是不同工艺合成偏钛酸镁粉体的XRD谱比较。

下面对本发明进行详细说明。本发明使用金属氧化物、氢氧化物及不产生或少产生有害气体的盐类及酸类物质为原料，先按一定比例配制成相应的水料浆，加入凝胶用有机单体和交联剂，在一定条件下进行快速原位聚合反应，形成含有多组元固相原料的凝胶块。最后经脱水干燥烧除有机物交通过煅烧发生固相反应得到要求的陶瓷粉体。本发明工艺的要点为：

第一、采用与传统的固相反应合成法基本相同的原材料。但对于微量添加元素，应使用水溶性盐类，以便保证混料均匀。另一方面，在不增加原材料成本的条件下，尽量用不产生或者少产生有害气体的、含有所需金属元素的氢氧化物、草酸盐、碳酸盐、偏钛酸、硼酸物质代替原料中的金属氧化物，以利用其煅烧过程中新生成的氧化物具有较高活性使固相反应合成过程易于进行。这些原料分解时仅产生 H_2O 、 CO_2 等气体，而不产生 NH_4Cl 、 HCl 、 HNO_3 、 Cl_2 、 NO 、 NO_2 等腐蚀性有害气体，可减少对环境的污染。

第二、以水为介质，通过充分球磨使各种原料细化并混合均匀。可根据磨细和混匀的原则，在1:1~5:1之间选取球料比，水的加入量可为料重的20~200%，球磨的时间为1~100小时。为减少用水量和提高球磨效率，可以加入原料重量0.1~0.5%的、不会引入杂质且在煅烧时可完全烧除的各

类分散剂，如聚丙烯酸盐、聚甲基丙烯酸盐、碳酸盐、柠檬酸盐等有机电解质分散剂。

第三、于出料前 0.5~15 小时内加入可以在一定条件下形成水凝胶的有机单体如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等和交联剂如亚甲基双丙烯酰胺、多乙二醇二甲基丙烯酸等。两者比例可在 3:1~30:1 之间选取。总加入量为料重的 1~10%。在原料粉体粒度较细、混磨时间小于 15 小时的情况下，有机单体和交联剂也可以和原料同时加入球磨。

第四、将球磨好的带有有机单体和交联剂的料浆倒入容器中，加入引发剂如过硫酸铵、双偶氮[醚丙烷]盐酸等水溶液，搅拌均匀，然后可用下述两种方法中的任一种使料浆凝胶化：

甲、加入催化剂四甲基乙二胺，搅拌均匀后放置自然凝胶化。

乙、将料浆加热至 40~80℃使其凝胶化。加热方式可以采用电加热、水浴热、微波加热等。

上述引发剂的加入量一般为有机单体重量的 0.1~1.0%，催化剂的加入量为有机单体重量的 0.05~0.5%。

第五、将湿凝胶坯体自容器中取出干燥脱水，干燥方式可以采用自然干燥、吹风干燥或加热干燥。为加快脱水干燥过程，可将凝胶块切成或掰成若干小块。

第六、干燥后的凝胶块置于煅烧炉中加热至规定的合成温度下保温，便获得所需的合成粉块。合成温度和保温时间视不同陶瓷粉体的要求而定。当凝胶块尺寸较大时，为防止有机物急速挥发引起崩裂危险，煅烧时可以采用下述两种方法之一将凝胶块中的有机物烧除：一是将大块的凝胶块破碎成小块后，在 220~600℃内缓慢升温，烧除有机物；或者将凝胶块加热到 450~600℃，保温 0.5~5 小时，将有机物烧除。经上述步骤烧除有机物后，再将炉温提高到规定温度煅烧合成粉体。

实施例 1，合成偏钛酸镁 $MgTiO_3$ 粉体。

为了证实本发明的优点，采用 A、B、C 三种工艺条件进行比较。

A 工艺：原材料采用偏钛酸 H_2TiO_3 和碱式碳酸镁 $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ ， $Mg:Ti=1:1$ ，同时加入有机单体丙烯酰胺和交联剂亚甲基双丙烯酰胺，加入量为原材料重量的 8% 两者比例为 20:1。并加入去离子水配成料浆后球磨，球:料=2:1，水:料=1.5:1，球磨时间 4h。出料至玻璃容器中并加入有机单体重量 0.5%的引发剂过硫酸铵和

0.3%的催化剂四甲基乙二胺，搅拌均匀后放置约10分钟发生凝胶化。取出湿凝胶块置于80℃烘箱中干燥至恒重，然后放入马弗炉中随炉升温至800℃保温2h，编号A8。

B工艺：原材料采用二氧化钛 TiO_2 和碱式碳酸镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Mg}:\text{Ti}=1:1$ ，工艺条件与A工艺完全相同，编号B8。

C工艺：原材料与B工艺相同，不加有机单体和交联剂，球磨条件与A工艺相同。出料后直接于80℃烘箱中干燥至恒重，然后放入马弗炉中随炉升温至800℃保温2h，即采用传统的固相反应工艺，编号C8。

对三种工艺合成的粉体进行X射线衍射分析，其XPD谱见附图1。可以看出，A8基本为单一的偏钛酸镁结构，而B8和C8没有全部合成。这与A工艺采用偏钛酸为原料，煅烧分解新生成的二氧化钛具有较高的表面活性有关。而B工艺与C工艺虽然采用的原材料相同，但B8中合成的偏钛酸镁显然多于C8，残留的二氧化钛则少于C8，这说明凝胶固相反应的合成效果优于传统的固相反应法。

实施例2，合成W型铁氧体 $\text{BaZn}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 粉体。

原材料采用非水溶性的 Fe_2O_3 、 BaSO_4 和水溶性的 ZnCl_2 、 CoCl_2 ，其配比为 $\text{Ba}:\text{Zn}:\text{Co}:\text{Fe}=1:0.5:1.5:7.8$ ，同时加入有机单体丙烯酰胺和交联剂亚甲基双丙烯酰胺，加入量为原料重量5%，两者比例为15:1。加入去离子水配成料浆，用氨水调整料浆 $\text{pH}=8$ 后球磨，球:料=3:1，水:料=0.5:1，球磨时间5h。出料后加入有机单体重量0.3%的引发剂过硫酸铵，搅拌均匀后放入玻璃烧杯中，于微波炉中加热，约30s后凝胶化，取出湿凝胶块，掰成约2cm³的小块置于通风条件下干燥至恒重，然后置于马弗炉随炉升温至1200℃保温2h。对合成的铁氧体粉进行X射线衍射结构分析，证明已获得良好的W型平面六角铁氧体结构。经与化学共沉淀法同样温度下合成的粉体比较，两者的XRD谱完全相同。但凝胶固相反应艺从原材料成本、工艺操作等方面显然优于化学共沉淀工艺。

实施例3，合成钛酸钡 BaTiO_3 粉体。

原材料采用 BaCO_3 和 TiO_2 ，其配比为 $\text{Ba}:\text{Ti}=1:1$ ，同时加入有机单体丙烯酰胺和交联剂亚甲基双丙烯酰胺，加入量为原料重量的3%，两者比例为25:1。加入去离子水配成料浆，同时加入料重1%的市售JA-281分散剂（一种丙烯酸和甲基丙烯酸共聚物铵盐水溶液，浓度为30%），并用氨水调整

料浆 pH 值至 9 后球磨，球：料=2：1，水：料=0.3：1，球磨时间 5h。出料至玻璃容器中，加入有机单体重量 1% 的引发剂过硫酸铵和 0.5% 的催化剂四甲基乙二胺。搅拌均匀后放置约 5 分钟发生凝胶化。取出凝胶块切割成约 2cm×2cm×2cm 的小方块，吹风脱水干燥至恒重。然后放入马弗炉中加热至 600℃ 保温 1h 烧除有机物，再进一步升温至 1100℃ 保温 2h 煅烧合成。对合成粉体进行 X 射线衍射结构分析，证明已完成合成钛酸钡结构，与传统的固相反应合成法在 1150℃ 煅烧合成的效果一样。但脱水干燥过程比传统的固相反应法节能效果显著，合成温度亦相应降低 50℃。

实施例 4，合成多组元压电陶瓷 PZT 粉体。

原材料采用 Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 MnO_2 ，其配比为 Pb：Zn：Ti=1：0.53：0.47，外加 0.01La、0.012Nb、0.002Mn。同时加入有机单体甲基丙烯酰胺和交联剂亚甲基双丙烯酰胺，加入量为原料重量的 2.4%，两者比例为 6：1。加入去离子水配成料浆，同时加入原料重量 0.8% 的 JA-281 分散剂，并用氨水调整料浆 pH=9 后球磨，球：料=1.5：1，水：料=0.2：1，球磨时间 8h。出料至玻璃容器中，加入有机单体重量 1% 的双氮[醚丙烷]盐酸引发剂，搅拌均匀后将容器浸入 60℃ 热水浴中约 5 分钟凝胶化。取出湿凝胶块掰成约 1cm³ 小块置于坩埚内，先在 100℃ 烘箱中脱水干燥至恒重。然后置于马弗炉中敞盖升温至 600℃ 保温 1h 烧除有机物，再加盖升温至 850℃ 保温 2h 煅烧合成。对合成粉体取上、中、下部位三个样品进行 X 射线衍射结构分析和化学成分分析，表明各部位样品结构和成分完全一致。与传统的固相反应法相比，避免了料浆脱水干燥过程中 Pb_3O_4 沉降引起的成分不均匀性，合成粉体质量明显提高。

实施例 5，合成多组元热敏陶瓷 PTC 粉体。

先合成 PTC 基粉，原材料采用 $BaCO_3$ 、 Pb_3O_4 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 和水溶性的 YCl_3 ，其配比为 Ba：Pb：Ca：Ti：Y=0.93：0.03：0.04：1.01：0.0011，加去离子水配成水料浆，同时加入原料重量 1% 的 JA-281 分散剂，并用氨水调整料浆 pH=9 后球磨，球：料=2：1，水：料=0.25：1。球磨时间 18h 后，加入有机单体甲基丙烯酰胺和交联剂聚乙二醇(1000)二甲基丙烯酸，加入量为原料重量的 3%，两者比例为 3：1。继续球磨 0.5h 后出料至塑料容器中，加入有机单体重量 0.8% 的引发剂双偶氮[醚丙烷]盐酸，搅拌均匀后将容器浸入 60℃ 热水浴中约 5 分钟凝胶化。取出湿凝胶块掰成约 1cm³ 小块置于坩埚内，先在 100℃ 烘箱中脱水干燥至恒重。然后置于马弗炉

中敞盖升温至 600℃保温 1h 烧除有机物，再加盖升温至 1180℃保温 2h，合成得到 PTC 基粉。

将基粉粗碎通过 0.5mm 孔筛，进行二次掺杂。二次掺杂原材料采用 Sb_2O_3 、 MnO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 ，按规定用量与基粉混合，同时加入有机单体甲基丙烯酰胺和交联剂聚乙二醇(1000)二甲基丙烯酸，加入量为原料重量的 3%，两者比例为 3：1。加入去离子水配成料浆，同时加入原料重量 0.8% 的 JA-281 分散剂，并用氨水调整料浆 pH=9 后球磨，球：料=2：1，水：料=0.25：1。球磨时间 4h 后出料。用与前述相同的方法凝胶化、脱水干燥，最后在马弗炉中敞盖升温至 600℃保温 1h 烧除有机物，即得到经过掺杂且成分均匀的 PTC 粉体。

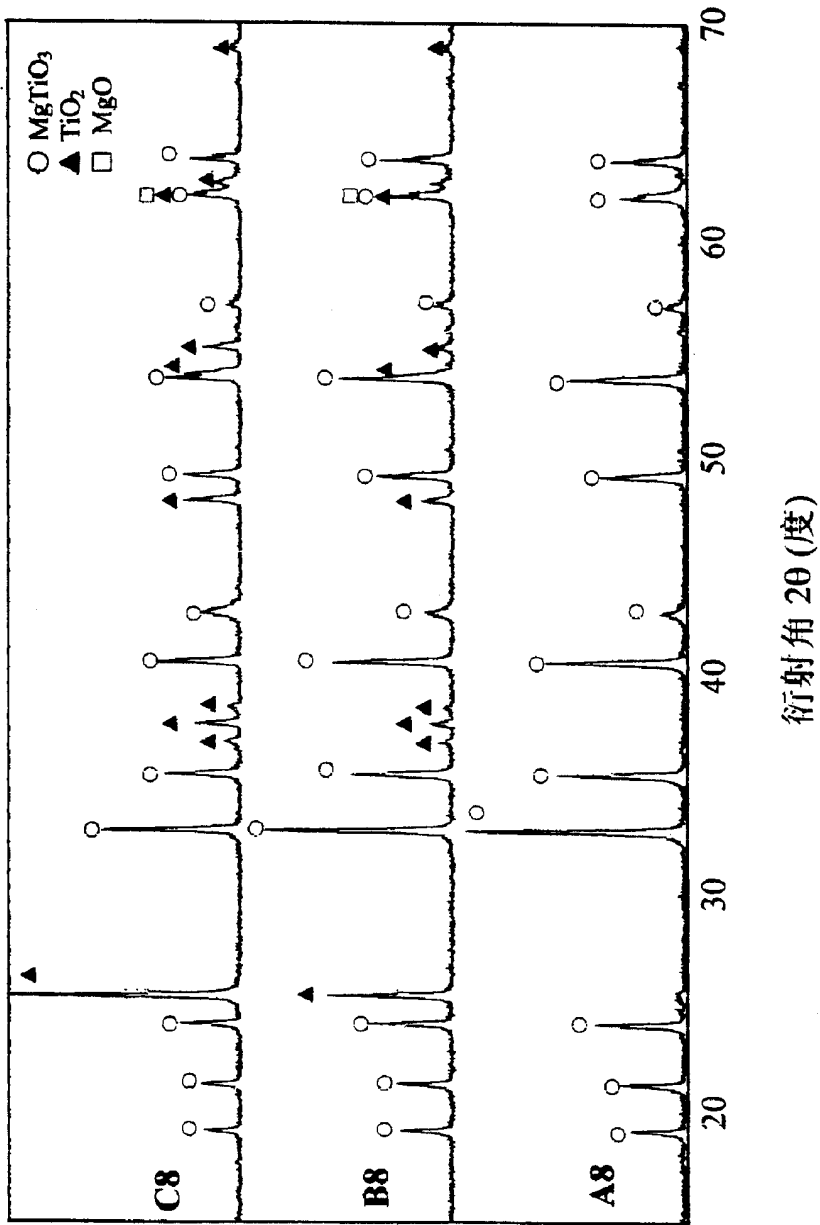


图 1