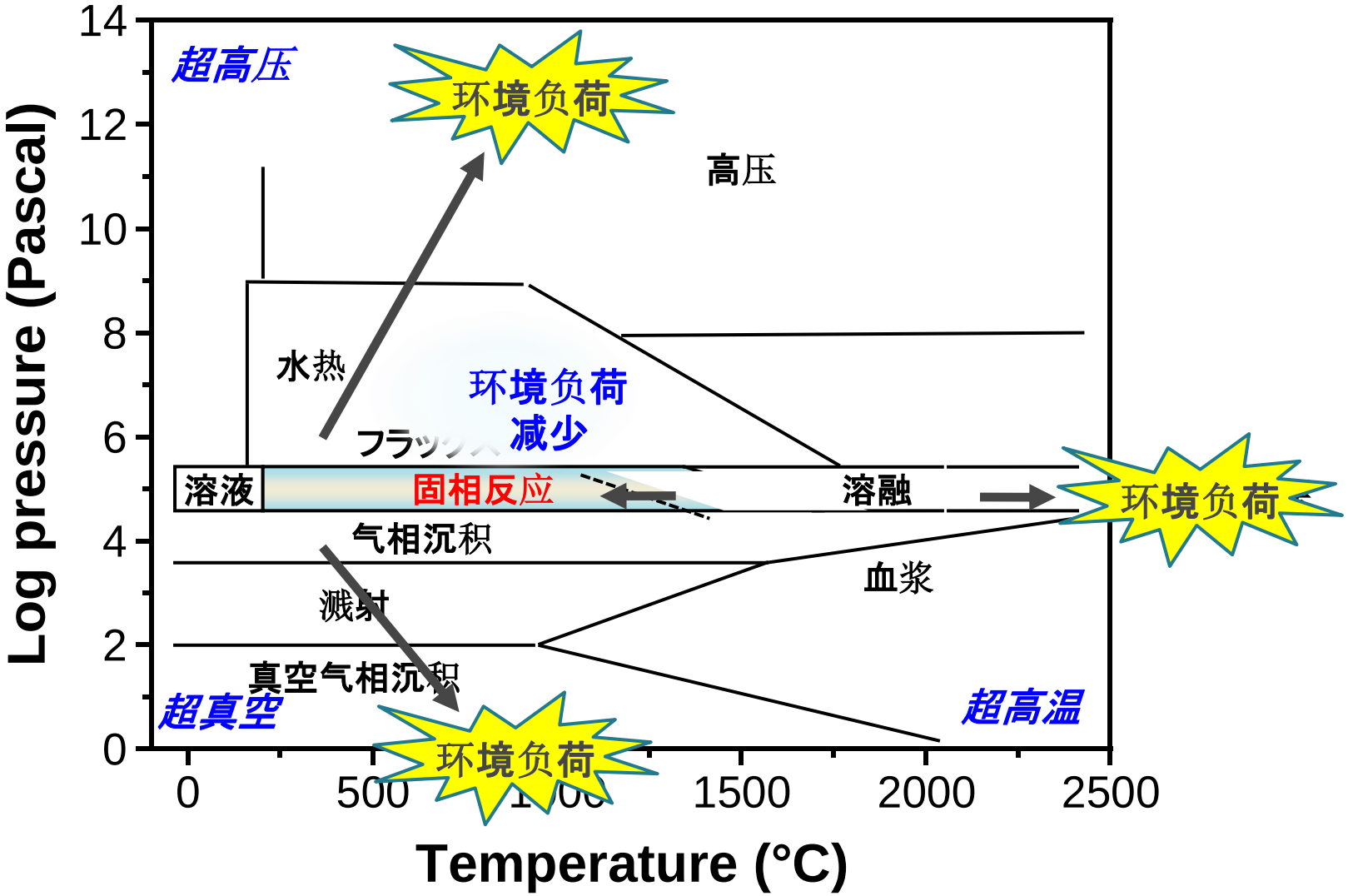
利用过热水蒸气低温合成氧化物

高知大学理学部附属水热化学实验所
柳泽和道

研究人员：　小泽隆弘（大阪大学）
张俊豪（Institute IMDEA Materials）
仇语诗歌（高知大学）

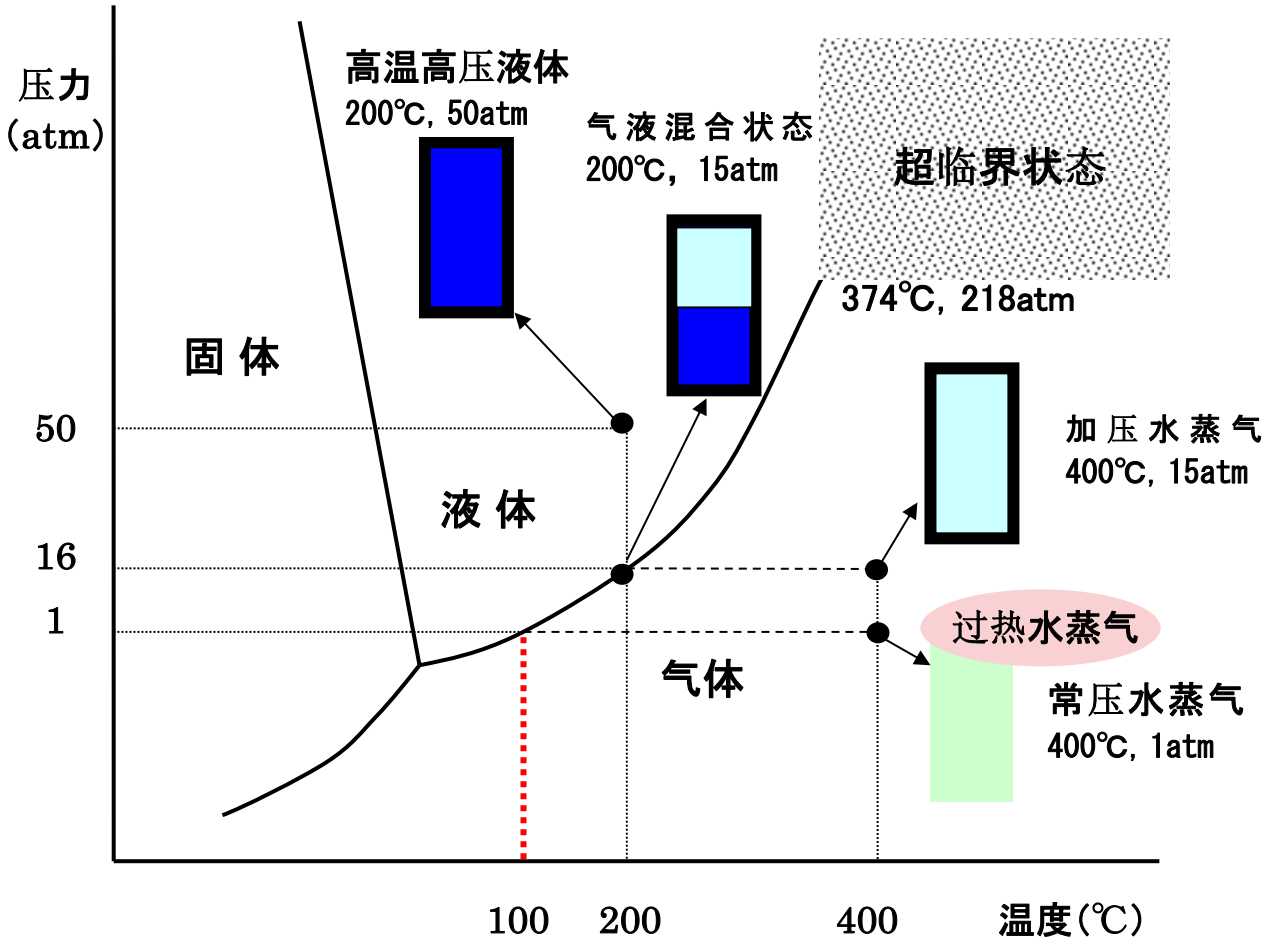
在大气压力下必须构建低温固相反应过程

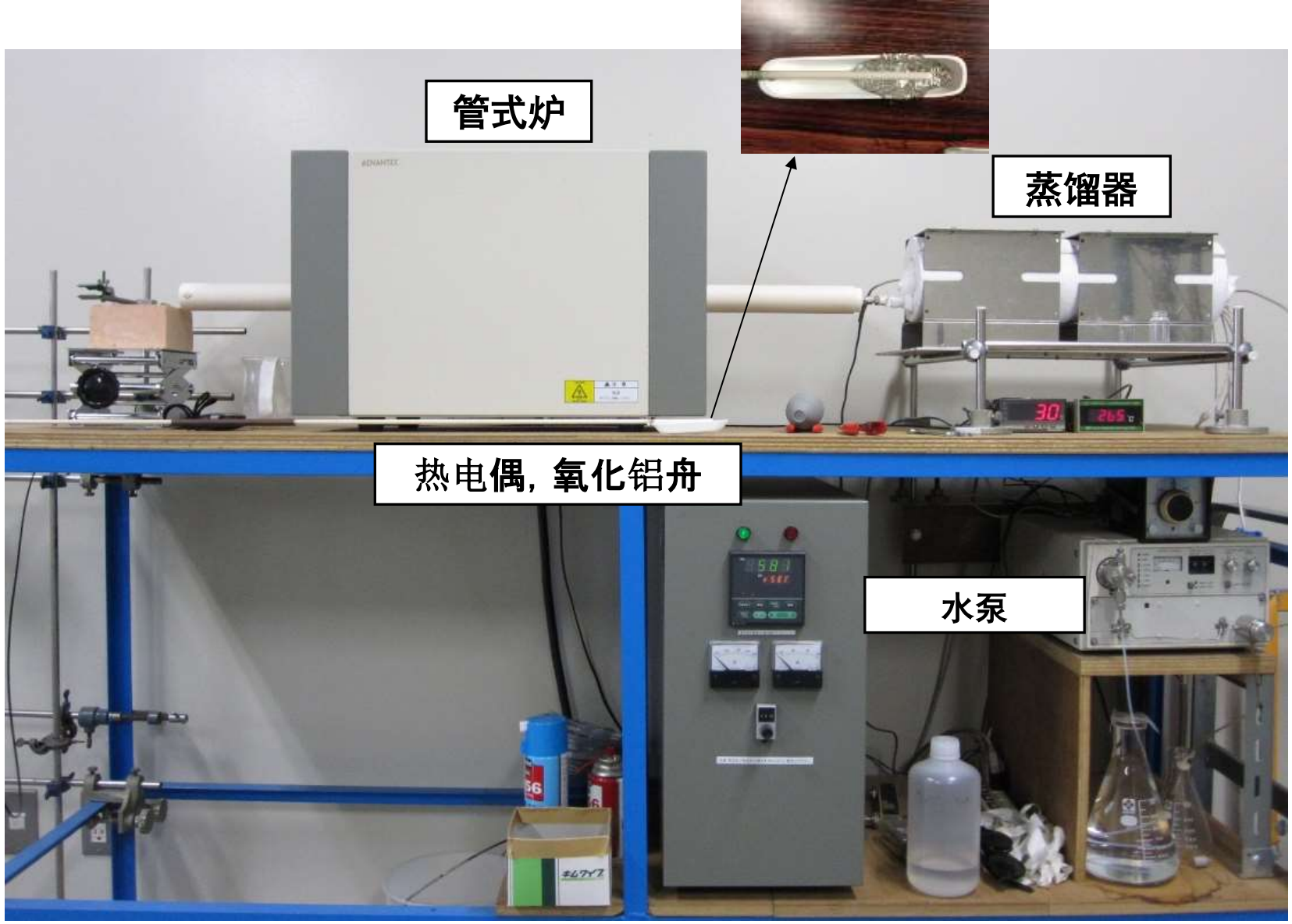


多种反应过程中的*P–T*图解

M. Yoshimura et al., *Solid State Ionics*, 98, 197-208 (1997).

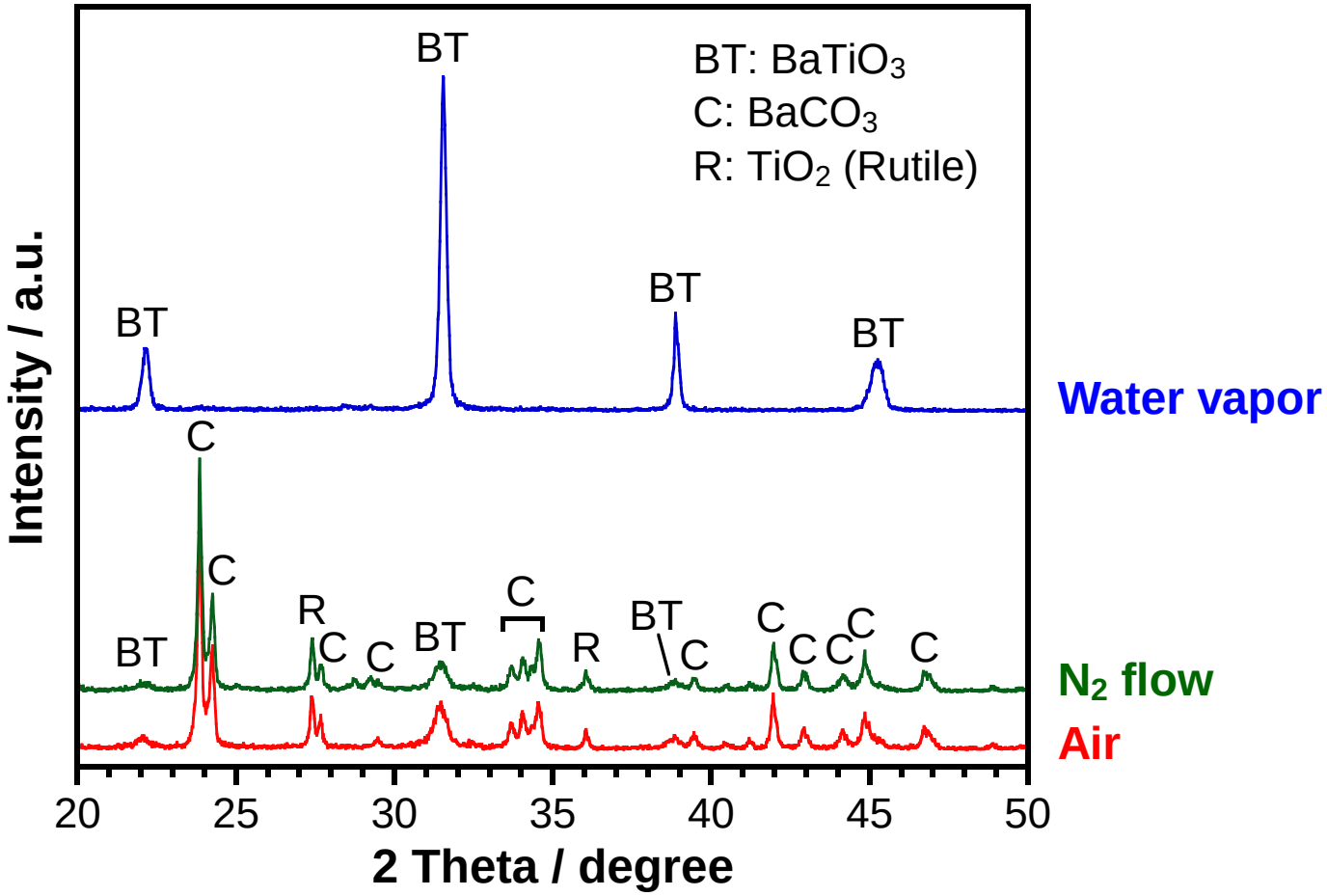
过热水蒸气：高温水蒸气

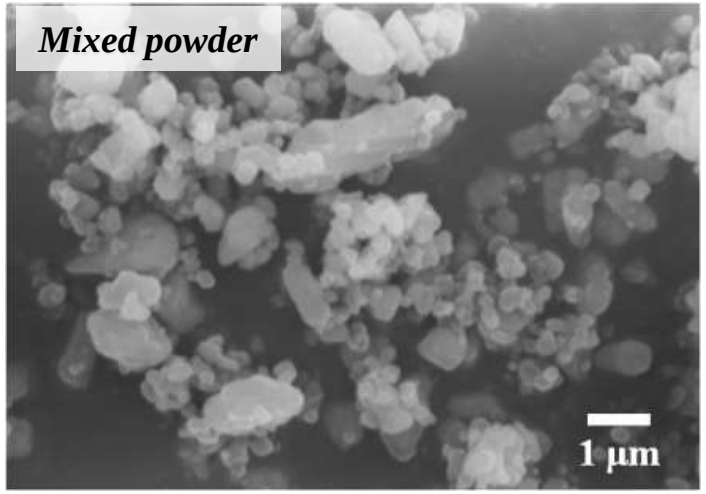

压力
(atm)
高温高压液体
200℃, 50atm
气液混合状态
200℃, 15atm
超临界状态
374℃, 218atm
固体
50
液体
16
1
加压水蒸气
400℃, 15atm
过热水蒸气
气体
常压水蒸气
400℃, 1atm
100
200
400
温度(℃)



■管式炉内可制作100%的水蒸气气氛
■可在高温情况下(~1400 °C)探究水蒸气对固体的影响

$BaTiO_3$的固相合成





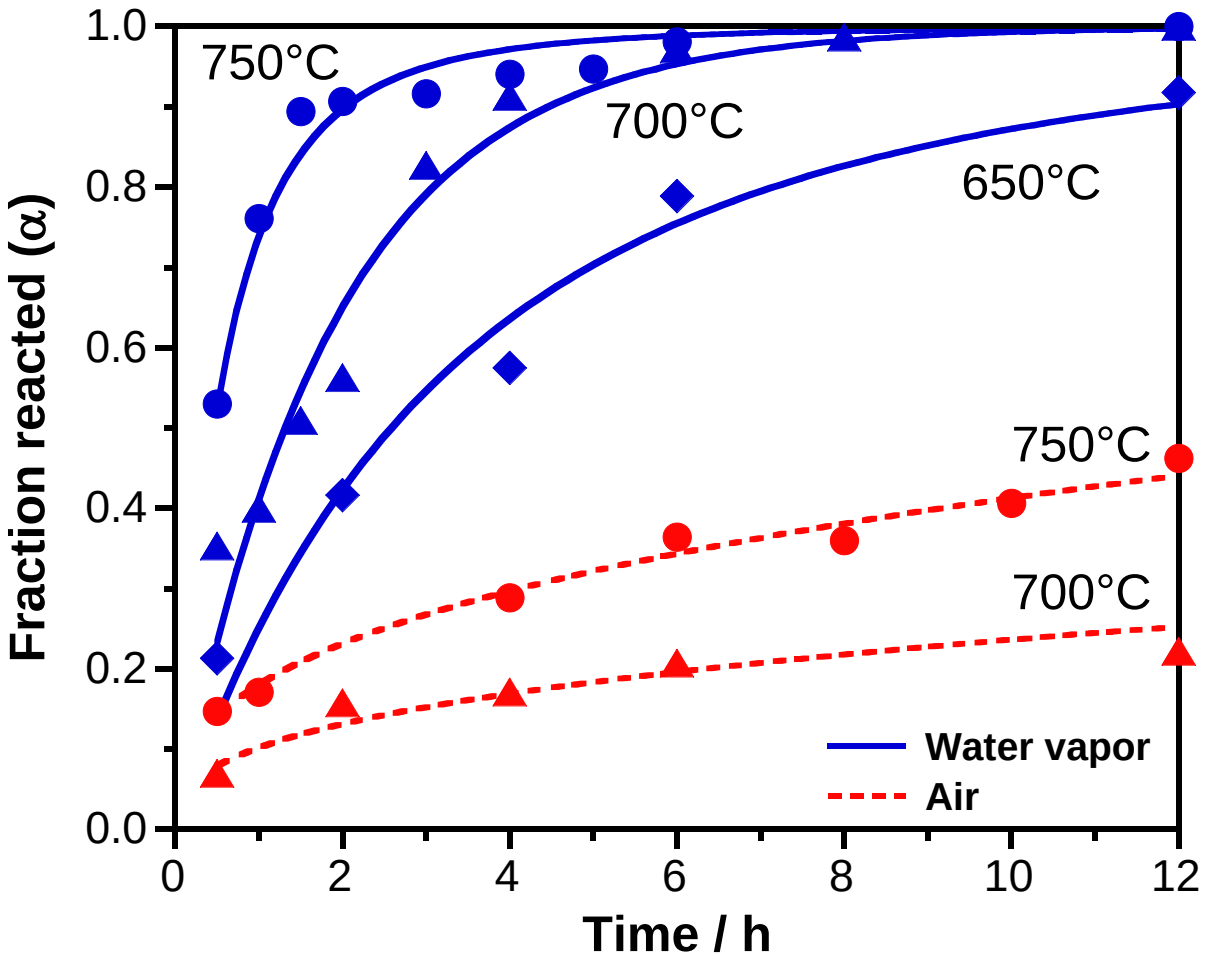
反应温度：750 °C

反应时间：2 h

H_2O流量：2 mL/min

- 相对不均匀的原料混合粉末
- 促进$BaTiO_3$的生成

生成率的历时变化



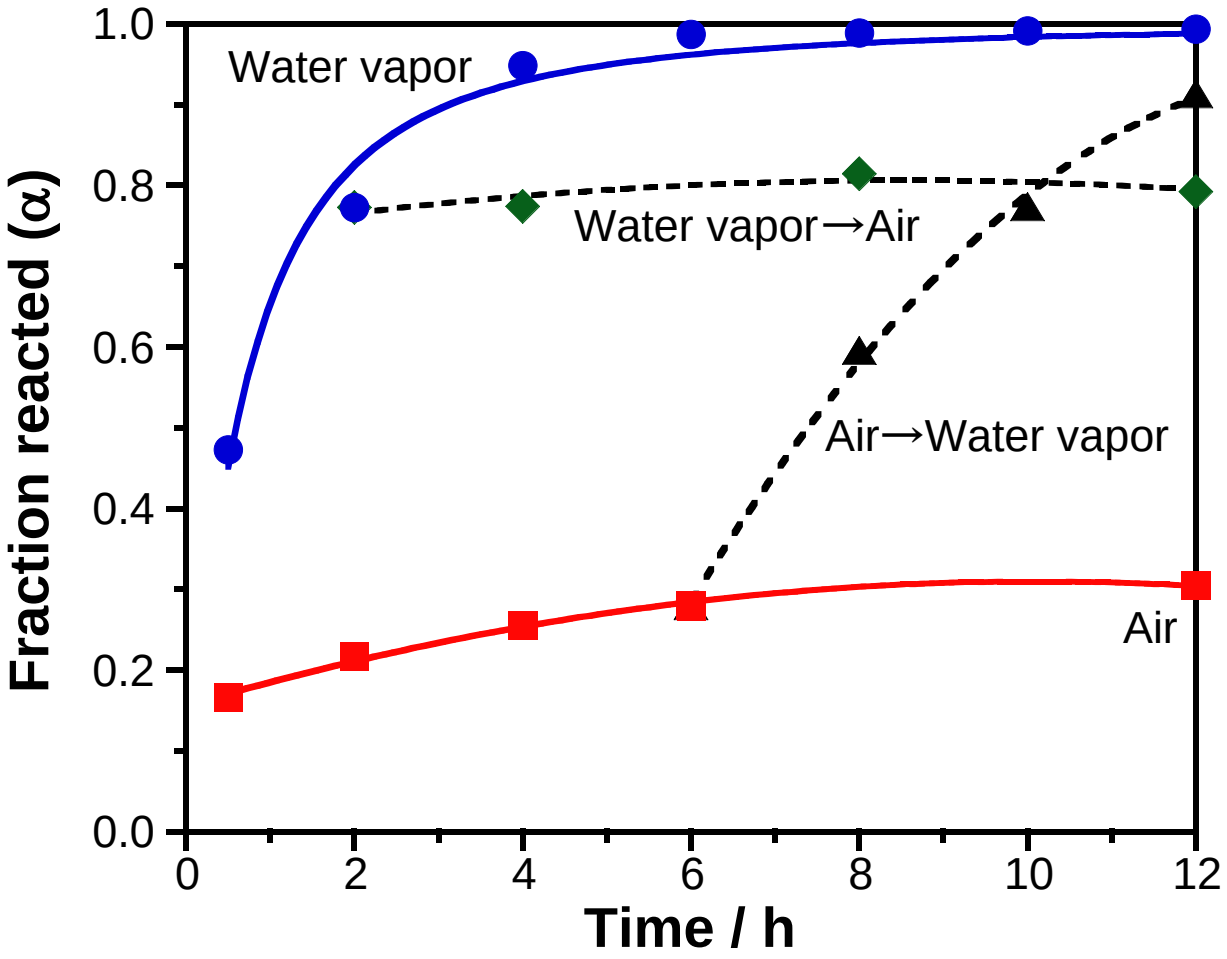
H_2O流量：2 mL/min

生成率（α）：根据XRD的内标法算出

- 促进低温环境下$BaTiO_3$的生成
- 合成温度、合成时间大幅减少

烧成过程中蒸汽的影响

烧成气氛的切换:



烧成温度: 700 °C

H_2O流量: 0.5 mL/min

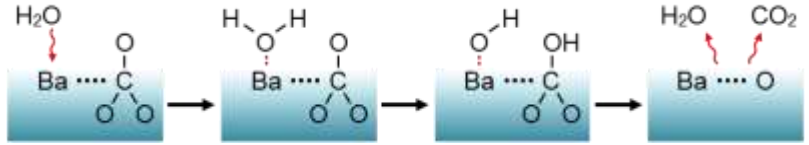
➢ 水蒸气在烧成过程中也能促进$BaTiO_3$的生成

加速固相反应的水蒸气作用

➢ *原料粒子上的表面反应*

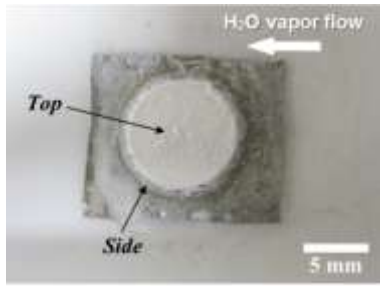
①$BaCO_3$的加速热分解

$$BaCO_3\,(s) \xrightarrow{H_2O\,(g)} BaO\,(s) + CO_2\,(g)$$



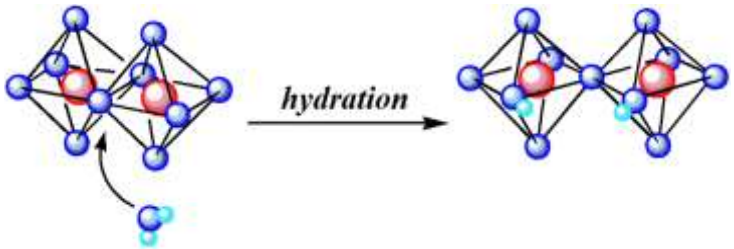
② Ba(OH)$_2$的形成与水汽输送

$$BaO\,(s) + H_2O\,(g) \rightleftharpoons Ba(OH)_2\,(g)$$



③ TiO_2粒子表面的键断裂

$$TiO_2\,(s) + H_2O\,(g) \rightleftharpoons Ti(OH)_2^{2+} + O^{2-}$$



➢ *$BaTiO_3$结构内的扩散*

④ 空位形成导致离子加速扩散

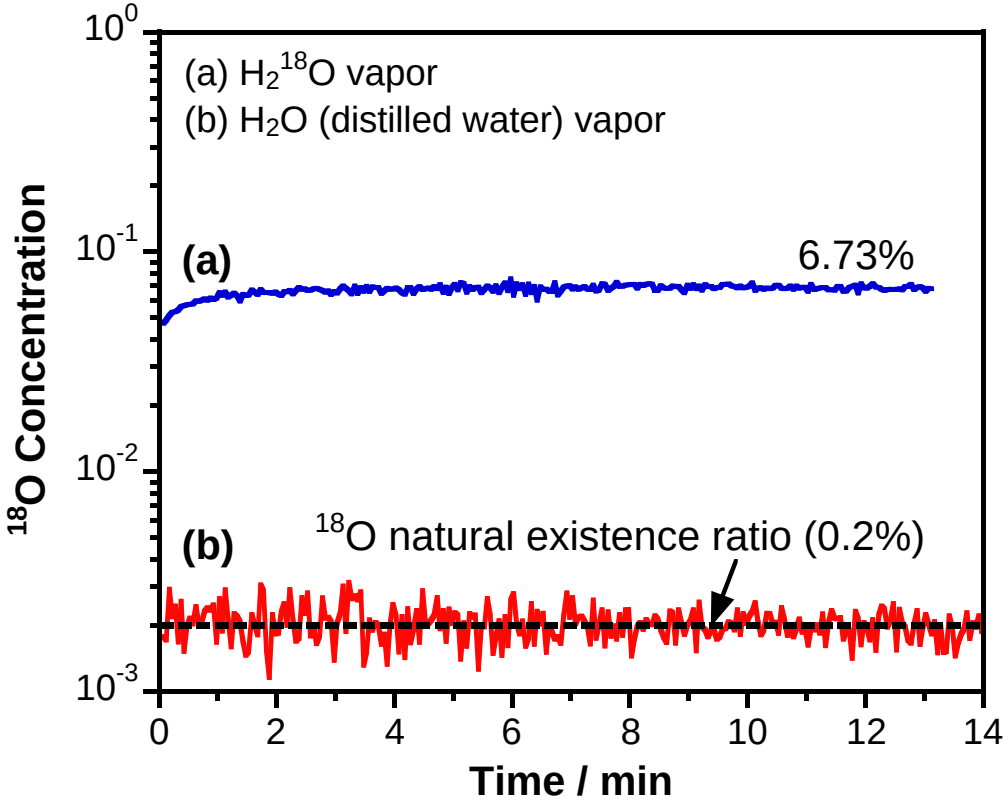
$$V_{Ba}'',\ V_O^{\bullet\bullet}$$

$BaTiO_3$结构内吸入水蒸气

吸入气氛中水蒸气的$BaTiO_3$的生成

$$BaCO_3 + TiO_2 \xrightarrow{H_2O} BaTi(O,O)_3 + CO_2$$

在包括氧同位素在内的水蒸气中烧成:



反应温度：1000 °C

反应时间：30 min

$H_2{}^{18}O$：≈10 atom%，0.5 mL/min

- $BaTiO_3$结构内吸入水蒸气氧气
- 将$BaTiO_3$中6.73%的氧用^{18}Oで置换

过热水蒸气加速固相反应实例

钛酸： $MgTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$

锆：$CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $BaZrO_3$

硅酸盐：Mg_2SiO_4, $CaSiO_3$, $SrSiO_3$, Sr_2SiO_4, $BaSiO_3$

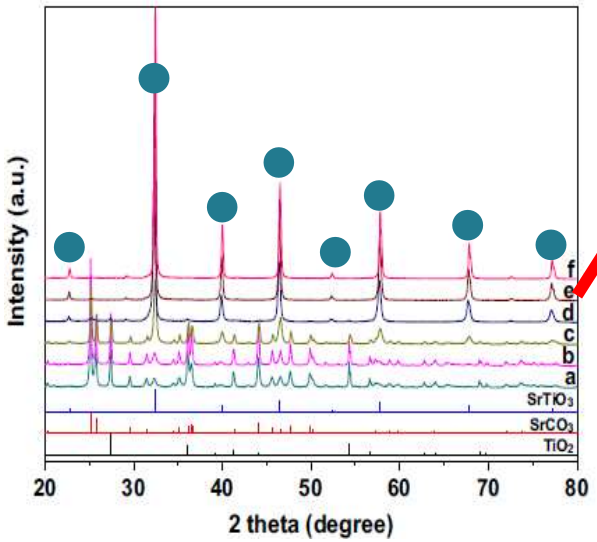
石棉废弃物的热分解：非石棉化温度的降低

无定形二氧化硅的低温结晶

$SrTiO_3$ Synthesis in NaCl – H_2O (v)

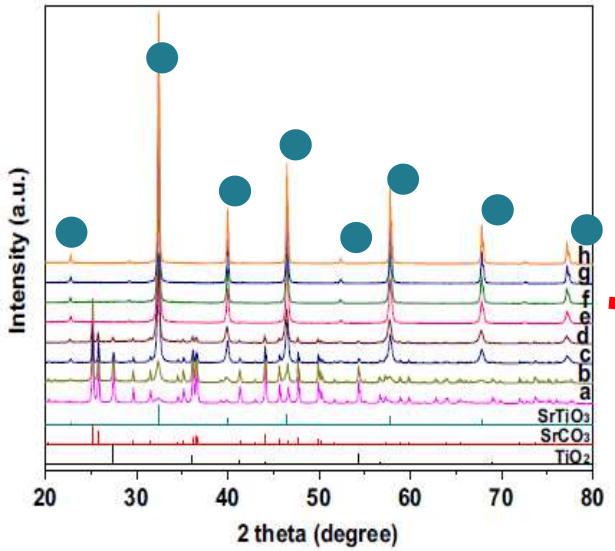
2 h, 50 wt%NaCl

air



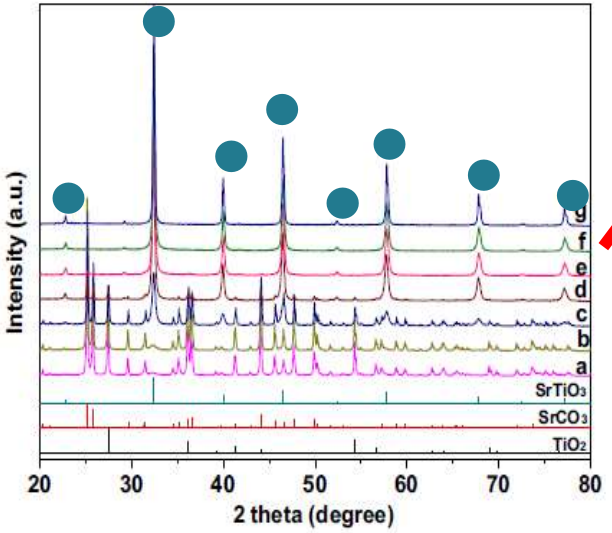
950℃
900
850
800
700
600

air, NaCl



900℃
850
800
750
700
650
600

Water vapor, NaCl

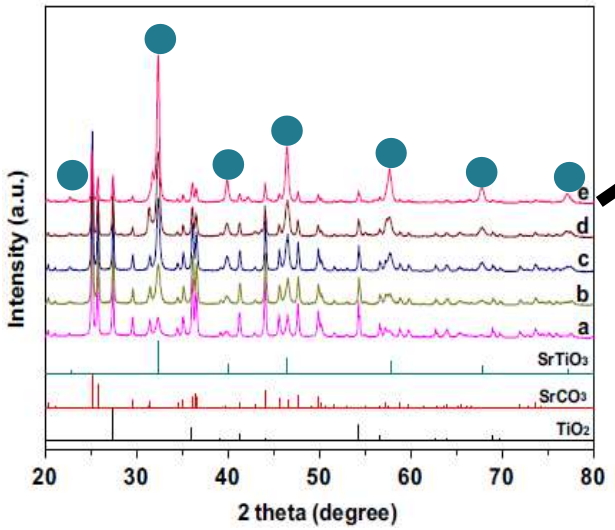


800℃
700
675
650
600
550
500

$SrTiO_3$ Synthesis in NaCl – H_2O (v)

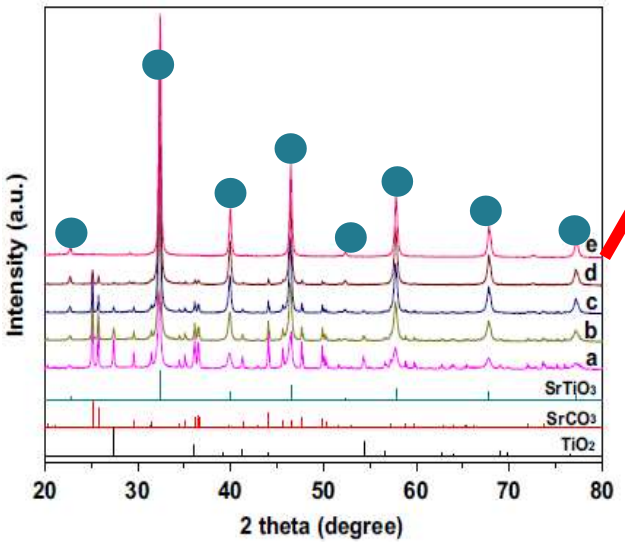
750℃, 50 wt%NaCl

air



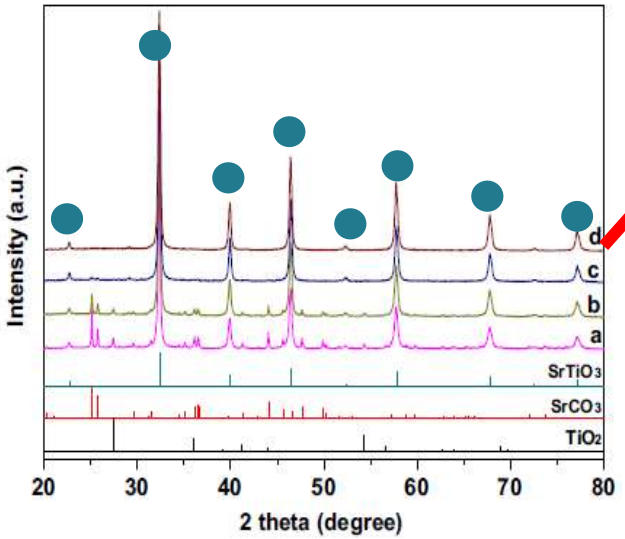
(h)
48
24
12
6
1

air, NaCl



(min)
120
90
60
30
10

Water vapor, NaCl



(min)
10
5
3
1

$SrTiO_3$ Synthesis in NaCl – H_2O (v)

NaCl	Water vapor	Reaction time	Formation Temp (℃)
No	No	2 h	900
50 wt%	No	2 h	750
50 wt%	Yes	2 h	700
50 wt%	Yes	10 min	750

总结

- 由过热水蒸气气氛中$BaCO_3$和TiO_2的固相反应生成$BaTiO_3$，通过以下过程，在低于空气温度的低温条件下完成。

（1）$BaCO_3$的加速热分解

（2）在TiO_2反应界面Ti-O-Ti 键断裂导致反应加速

（3）加速以$Ba(OH)_2$气相为媒介向反应界面的输送

（4）$BaTiO_3$结构内形成的空位加速离子扩散

- 实验证实导入过热水蒸气后，可以促进钛酸、锆、硅酸盐的生成。该方法可用于石棉废弃物在低温条件下的非石棉化。
- 在原料粉末中添加NaCl，同时导入过热水蒸气，会进一步加速固相反应。