

微通道合成法制备高纯四方相 钛酸钡的工艺研究

谭玲^{1,2}, 胥金秀^{1,2}, 李道玉^{1,2}, 黄森虹^{1,2}, 王小慧^{1,2}, 胡一杰^{1,2}, 辛亚男^{1,2*}

(1. 攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 2. 成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司, 四川 成都 610305)

摘要: 四方相钛酸钡的工业生产方法主要为固相法和水热合成法, 但存在颗粒大、粒径分布不均匀及四方相含量低等问题。以氯化钡、氯化钛和草酸为原料, 采用微通道合成法成功制备了四方相钛酸钡粉末, 并与传统共沉淀法进行了对比。XRD、SEM及TEM结果均表明, 以微通道合成法制备的产品纯度更高、粒径更小、颗粒分布更均匀, 其平均粒径可达110 nm左右, 粒径分布范围仅为 ± 16 nm。该方法工艺简单、易于实现批量生产, 为高纯度、小尺寸四方相钛酸钡的工业化生产奠定基础。

关键词: 微通道合成法; 四方相; 钛酸钡; 高纯度; 小粒径

中图分类号: TF123, TQ174

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)01-0081-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.01.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of high purity tetragonal barium titanate by microchannel synthesis method

TAN Ling^{1,2}, XU Jinxiu^{1,2}, LI Daoyu^{1,2}, HUANG Senhong^{1,2}, WANG Xiaohui^{1,2},
HU Yijie^{1,2}, XIN Yanan^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Department of Advanced Functional Materials, Chengdu Institute of Advanced Metallic Material Technology and Industry Co., Ltd., Chengdu 610305, Sichuan, China)

Abstract: The industrial technologies of tetragonal barium titanate mainly include solid-state method and hydrothermal synthesis method, but there are problems such as large particles, uneven particle size distribution, and low tetragonal phase content. Tetragonal barium titanate was successfully prepared by microchannel synthesis method using barium chloride, titanium chloride, and oxalic acid as raw materials, as well as compared with traditional co-precipitation method. The results of XRD, SEM and TEM indicate that the product is a high-purity, small particle size, and uniformly distributed tetragonal barium titanate, with an average particle size of 110 nm and a particle size distribution range of ± 16 nm. This method with simple synthesis process is easy to achieve mass production and lays the industrial production of high-purity and small-sized tetragonal barium titanate.

Key words: microchannel synthesis method, tetragonal, barium titanate, high purity, small particle size

收稿日期: 2023-11-03

作者简介: 谭玲, 1993年出生, 女, 四川巴中人, 博士研究生, 从事纳米粉体制备及应用性能研究, E-mail: tanling1009@163.com; *通讯作者: 辛亚男, 1989年出生, 男, 山东聊城人, 博士, 正高级工程师, 从事钒钛基功能材料开发研究, E-mail: 917031125@163.com。

0 引言

具有典型钙钛矿结构的钛酸钡材料是功能陶瓷领域(如:热敏电阻、片式多层陶瓷电容器等)极为重要的组成部分,被誉为“电子陶瓷的支柱”^[1-3]。其中,四方相钛酸钡因具有优异的铁电、介电和光学特性,而被广泛应用于电子、光学和能源等领域。目前,钛酸钡的主要制备方法包括固相法^[4]、溶胶-凝胶法、聚合物前驱体法、草酸盐法、微波合成法^[5]、共沉淀法^[6-7]和水热合成法^[8-10]等。工业上主要采用固相法制备四方相的钛酸钡,但该方法因存在化学成分混合不均匀,所得产品存在质量不稳定、颗粒大、易团聚和粒径分布不均匀等问题,只能用于对材料性能要求较低电子元器件中^[11]。采用水热合成的液相法虽然可制备出颗粒分布小且均匀的钛酸钡,但产品四方相纯度不高,且存在产量少等缺点,为大规模的工业化生产带来了阻碍。随着对小型化、集成化程度高的电子元器件需求的不断提高^[12],纯度高、粒径小的纳米级四方相钛酸钡的大规模制备将成为市场竞争的核心问题,因此,开发出简单便捷的四方相纳米钛酸钡制备工艺已成为目前的研究热点。

微通道合成法通过控制“限域空间”内反应物类型、浓度、停留时间、孔道结构、进料方式等灵活调节纳米颗粒的组成、尺寸、结构^[13],因具有广阔的工业化生产和应用前景,逐渐被人们发现并应用于纳米材料的制备中。

1 试验

1.1 试验仪器与试剂

1)仪器:DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器、BT100S 蠕动泵、贵州微化科技微通道反应器、循环水式多用真空泵、马弗炉、优普系列超纯水机(UPL-II-20L)、烧杯、抽滤瓶、布氏漏斗、坩埚。

2)试剂:氯化钡、四氯化钛、草酸均为分析纯,超纯水、蒸馏水为自制。

3)混合溶液的配制:首先,将氯化钡、四氯化钛分别溶于水中,再将上述氯化钡溶液和四氯化钛溶液混合,得总浓度为 0.1 mol/L 的混合溶液 A(其中, Ba/Ti 的摩尔比为 1.02),经检测所得混合溶液 pH<1。

1.2 试验方法

为了全面地探究微通道法制备合成四方相纳米钛酸钡材料的优势,开展了合成工艺(传统共沉淀法、微通道合成法)及反应条件(顺流、并流及不同草酸含量)的对比试验,具体试验方案如下。

1)微通道法:微通道合成法流程示意图及微通道反应器实物图如图 1 所示。溶液 A 为氯化钡/氯化钛的混合溶液,其中,氯化钡/氯化钛浓度为 0.1 mol/L, Ba/Ti 摩尔比为 1.02;溶液 B 为草酸溶液,其浓度为氯化钡溶液的 6 倍,溶液 pH<1。室温下,将溶液 A 和溶液 B 由蠕动泵在相同转速下(20 r/min),分别从进口 1[#]和进口 2[#]同时进入微通道反应器中,所得产物及时从出口 3[#]泵出至指定容器中,待 A、B 溶液加入完毕后,将所得产物过滤,并用蒸馏水洗涤 4 次。随后,将洗涤所得滤饼放入 70 ℃ 烘箱中,干燥后,再放入马弗炉中,于 950 ℃ 下焙烧 2 h,即可得到 BaTiO₃ 粉末产品,记为“微通道法-草酸正常量”。将上述合成中所用草酸的浓度调整为氯化钡溶液的 16 倍(溶液 pH<1),其余步骤同上,所得产品记为“微通道法-草酸过量”。

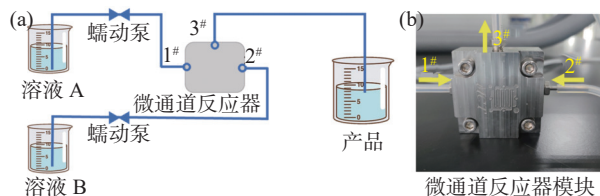


图 1 (a)微通道合成法流程示意及(b)微通道反应器实物
Fig. 1 Schematic diagram of microchannel synthesis process (a) and microchannel reactor (b)

2)传统共沉淀法-并流:首先,向烧杯中加入 50 mL 超纯水,搅拌,升温至 40 ℃。再将混合溶液 A(氯化钡/氯化钛浓度为 0.1 mol/L,其中, Ba/Ti 摩尔比为 1.02)和溶液 B(浓度为氯化钡溶液 6 倍的草酸液,溶液 pH<1)用蠕动泵在转速为 20 r/min 下同时加入烧杯中,滴加完毕后,将所得产物过滤,并用蒸馏水洗涤 4 次。随后,将洗涤所得滤饼放入 70 ℃ 烘箱中,干燥后,再放入马弗炉中,于 950 ℃ 下焙烧 2 h,即可得到 BaTiO₃ 粉末产品,记为“传统共沉淀法-并流”。

3)传统共沉淀法-顺流:首先,将烧杯中加入溶液 B(浓度为氯化钡溶液 6 倍的草酸液,溶液 pH<1),搅拌,升温至 40 ℃,再将混合溶液 A(氯化钡/氯化钛浓度为 0.1 mol/L,其中, Ba/Ti 摩尔比为 1.02)用蠕动泵在转速为 20 r/min 下加入烧杯中,滴加完毕后,将所得产物过滤,并用蒸馏水洗涤 4 次。随后,将洗涤所得滤饼放入 70 ℃ 烘箱中,干燥后,再放入马弗炉中,于 950 ℃ 下焙烧 2 h,即可得到 BaTiO₃ 粉末产品,记为“传统共沉淀法-顺流”。

1.3 样品的测试及表征

1)采用马尔文帕纳科公司 Empyrean(锐影)型号 X 射线粉末衍射仪(XRD)对钛酸钡粉末进行晶体结构及物相分析,测试条件:Co 靶, $\lambda =$

0.179 02 nm, 电压: 35 kV, 电流: 50 mA, 扫描范围为 $10^{\circ}\sim 100^{\circ}$ 。根据所得 XRD 图, 计算得到 c/a 值。

2) 采用日本电子公司型号为 JSM-7900F 的扫描电子显微镜(SEM)对钛酸钡粉体进行晶粒微观形貌和颗粒尺寸的表征, 样品在测试前进行喷金处理。使用软件 Nano Measurer 1.2 测量纳米颗粒的大小。

3) 采用透射电子显微镜(TEM)的 mapping 对钛酸钡粉体进行微区元素分布表征。

2 结果与讨论

2.1 钛酸钡粉末物相分析

对试验所得粉末的物相分析, X 射线粉末衍射结果如图 2(a) 所示。所得钛酸钡粉末的 XRD 图谱中各个衍射峰 2θ 的位置为 23° 、 37° 、 45.6° 、 52.7° 、 53.3° 、 60° 、 66.5° 、 78.2° 、 84.3° 和 90.2° , 分别对应钛

酸钡晶体结构中的 (100)、(110)、(111)、(002)、(200)、(201)、(211)、(202)、(212) 及 (300) 晶面。其中, 四个样品在 $2\theta=52^{\circ}\sim 54^{\circ}$ 附近均出现两个衍射峰, 该处的衍射峰通常作为判断钛酸钡为四方相或立方相的特征衍射峰, 当只存在一个单峰时, 为立方相钛酸钡的 (200) 晶面, 当为分裂的双峰时, 分别为四方相钛酸钡的 (002) 和 (200) 晶面^[14-15]。如图 2(b) 所示, 将 $2\theta=52^{\circ}\sim 54^{\circ}$ 范围的衍射峰放大后, 可以明显地观察到 (002) 和 (200) 晶面的特征衍射峰, 因此, 传统水热法和微通道合成法均成功合成了四方相钛酸钡晶体, 且产品物相单一, 无碳酸钡、氧化钡等杂质。进一步地, 如表 1 所示, 通过 XRD 图数据拟合结果计算可知四种试验方法/条件所得钛酸钡粉末 c/a 均为 1.008 左右。综上所述, 微通道合成法可得到高纯度, $c/a=1.008$ 的四方相钛酸钡粉末。

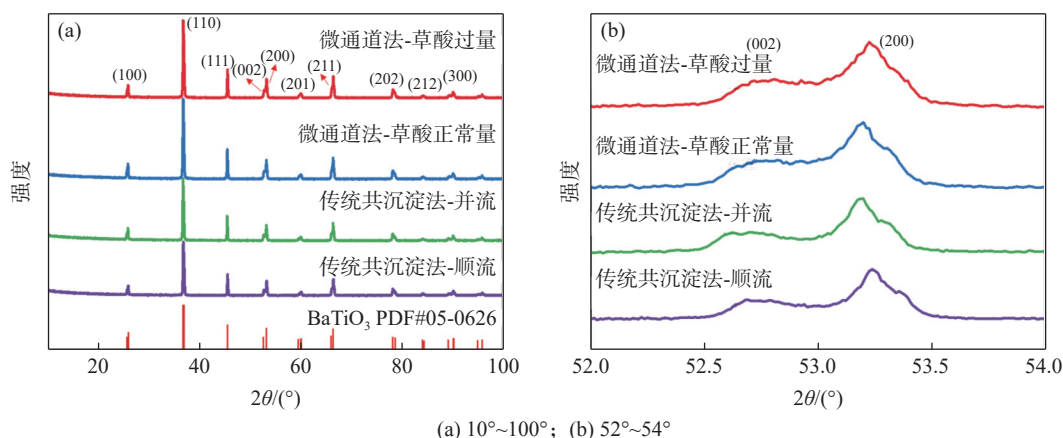


图 2 不同方法/条件合成钛酸钡样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of BaTiO₃ by different methods or conditions

表 1 钛酸钡样品的 XRD 谱图数据拟合结果
Table 1 Fitting results of XRD patterns of BaTiO₃ nm

类别	传统共沉淀法		微通道法	
	顺流	并流	草酸正常量	草酸过量
a	0.399 54	0.399 54	0.399 68	0.399 66
b	0.399 54	0.399 54	0.399 68	0.399 66
c	0.403 01	0.403 05	0.402 72	0.402 77

2.2 钛酸钡粉末微观形貌及粒径分析

为考察合成工艺(传统共沉淀法、微通道合成法)及反应条件(顺流、并流及不同草酸含量)对四方相钛酸钡颗粒尺寸大小的影响, 对所得产品进行了扫描电子显微镜(SEM)分析。其中, 如图 3(a)~(c) 所示, 传统共沉淀-顺流法所得四方相钛酸钡粉末颗粒团聚现象严重, 表面不光滑, 且粒径分布不均匀, 粒径统计结果如表 2 所示, 颗粒平均粒径为 232 nm, 粒径最小值为 114 nm, 最大值为 385 nm,

粒径分布范围宽, 为 ± 71 nm。传统共沉淀-并流法所得四方相钛酸钡粉末 SEM 结果如图 3(d)~(f) 所示, 与顺流方法相比, 颗粒团聚现象有所改善, 但粒子尺寸增加, 如表 2 所示, 颗粒平均粒径达 253 nm, 粒径最小值为 137 nm, 最大值为 484 nm, 粒径分布范围为 ± 66 nm。由上述结果可知, 传统共沉淀法所得产品颗粒尺寸较大、粒径分布宽, 这可能是因为合成过程中所得产品未及时转移, 使晶粒的成核和生长同时在溶液中进行, 先成核的晶粒在溶液中得以充分生长, 且生长的速度难以控制, 最终导致所得产品晶粒尺寸较大、分布宽。

微通道合成法可通过控制“限域空间”内反应物类型、浓度、停留时间、孔道结构、进料方式等, 灵活调节纳米颗粒的组成、尺寸、结构, 从而有效解决纳米颗粒粒径分布不均匀的问题。微通道合成法

所得产品的 SEM 结果如图 4(a)~(c) 及表 2 所示, 与传统共沉淀法相比, 同等条件下微通道合成法所得四方相钛酸钡粉末颗粒团聚现象缓解, 且粒径明显减少, 平均粒径为 133 nm, 粒径最小值为 83 nm, 最大值仅为 183 nm, 粒径分布范围亦明显变窄, 为 ± 23 nm。进一步地, 调节草酸的用量, 在草酸大大过量的条件下, 通过微通道法合成了四方相的钛酸钡粉末, 其 SEM 结果及分析如图 4(d)~(f)、表 2 所示。结果表明, 钛酸钡颗粒尺寸及粒径分布均进一步降低, 颗粒平均粒径仅为 111 nm, 粒径最小值

为 75 nm, 最大值为 145 nm, 粒径分布范围仅为 ± 16 nm。此外, 利用 TEM 对草酸大大过量条件下微通道合成法所得钛酸钡粉末样品进行微区元素分析, 并根据能谱扫描结果分析 Ba、Ti 及 O 元素的分布情况。如图 5 所示, 所得样品可以检测到 Ba、Ti、O 三种元素的存在, 且三种元素均匀分布。由上述结果可知, 与传统共沉淀合成法相比, 微通道合成法可以有效降低四方相钛酸钡粉末颗粒尺寸及粒径分布, 从而得到粒径小、分布均匀的四方相钛酸钡粉末。

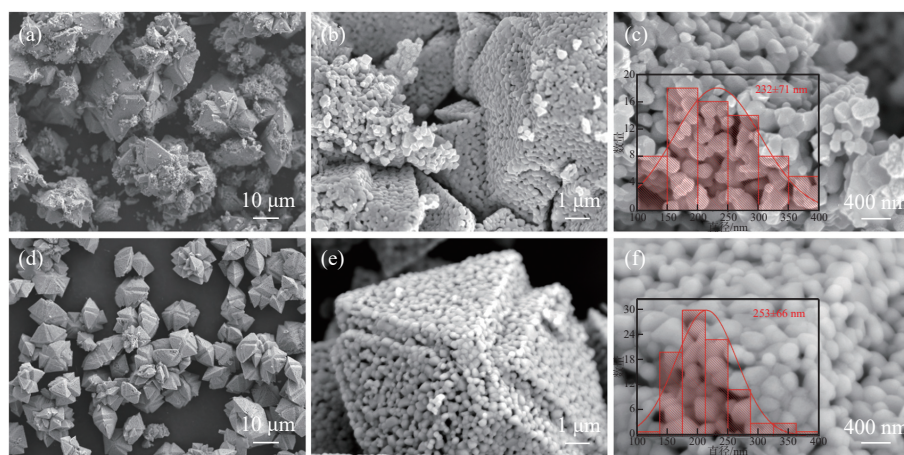


图 3 传统共沉淀法 (a)~(c) 顺流, (d)~(f) 并流所得钛酸钡样品 SEM 图

Fig. 3 SEM images of BaTiO₃ with traditional coprecipitation methods by down-flow(a, b, c) and co-current flow (d, e, f)

表 2 钛酸钡样品粒径统计结果

Table 2 The statistical results of particle size of BaTiO₃

nm

类别	平均粒径	粒径最小值	粒径最大值	标准差
传统共沉淀法-顺流	232	114	385	71
传统共沉淀法-并流	253	137	484	66
微通道法-草酸正常量	133	83	183	23
微通道法-草酸过量	111	75	145	16

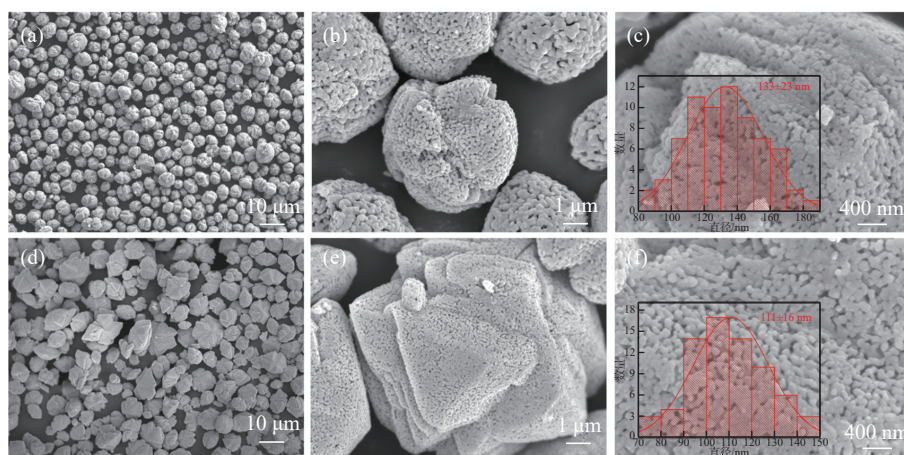


图 4 微通道合成法 (a)~(c) 草酸正常量, (d)~(f) 草酸大大过量所得钛酸钡样品 SEM 图

Fig. 4 SEM images of BaTiO₃ by microchannel synthesis method with normal amount of oxalic acid (a, b, c) and with a significant excess of oxalic acid (d, e, f)

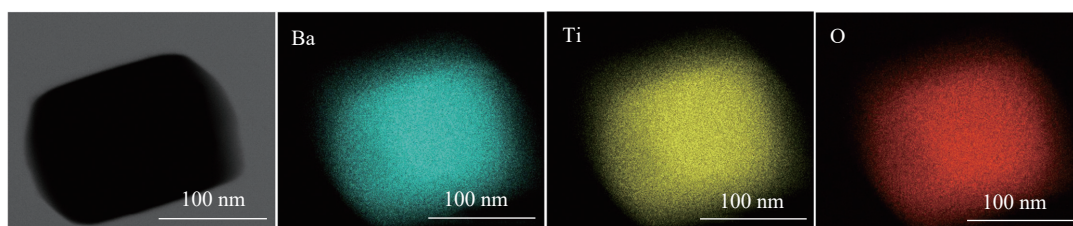


图 5 草酸大大过量时微通道合成法所得钛酸钡样品及其元素分布

Fig. 5 The BaTiO_3 by microchannel synthesis method with a significant excess of oxalic acid and its element distribution

3 结论

1) 微通道合成法是制备高纯纳米级四方相钛酸钡的新方法。

2) 通过对比微通道合成法和传统共沉淀合成

法, 微通道合成法制备的四方相钛酸钡粉体纯度高、粒径小(平均粒径可达 111 nm)、颗粒分布均匀(粒径分布范围仅为 ± 16 nm), 且工艺简单、易于实现批量生产, 极具工业推广及高端领域应用的前景。

参考文献

- [1] ZHENG H Y, PU Y P, LI L P, *et al.* The extraction of vanadium from fired titanovanadium-bearing magnetite pellets with sodium sulphate addition[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(Z2): 20–23.
(郑晗煜, 蒲永平, 李来平, 等. 储能介电玻璃陶瓷的制备及研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(Z2): 20–23.)
- [2] ZHANG W Y. Research and application of electronic ceramics[J]. *Ceramics*, 2020, 4: 45–51.
(张文毓. 电子陶瓷的研究与应用[J]. *陶瓷*, 2020, 4: 45–51.)
- [3] ZHANG G Z, ZHAO Y Y, XU J W, *et al.* Research progress of lead-free ferroelectric ceramics for energy storage[J]. *Advanced Ceramics*, 2018, 39(4): 247–265.
(张光祖, 赵阳阳, 许积文, 等. 储能用无铅铁电陶瓷介质材料研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2018, 39(4): 247–265.)
- [4] AI T T. Research progress in titanate functional ceramics[J]. *Ceramics*, 2011, 02: 42–45.
(艾桃桃. 钛酸盐功能陶瓷的研究进展[J]. *陶瓷*, 2011, 02: 42–45.)
- [5] YAN Y B. Study on doping modification and properties of nano- BaTiO_3 powders synthesized by microwave hydrothermal method[J]. *Functional Materials*, 2019, 12(50): 12157–12161.
(闫玉兵. 微波水热法合成纳米 BaTiO_3 粉体的掺杂改性性能研究[J]. *功能材料*, 2019, 12(50): 12157–12161.)
- [6] ZHAO Y L, CAI J, WEI K, *et al.* Further study of preparation of nanosized BaTiO_3 by way of coprecipitation[J]. *Fine Chemicals*, 2008, 25(9): 846–857.
(赵玉玲, 蔡军, 魏坤, 等. 共沉淀法制备纳米钛酸钡的进一步研究[J]. *精细化工*, 2008, 25(9): 846–857.)
- [7] CHEN Y Y, ZHANG Y, WANG X Y. Research on preparation of nanosized barium titanate by chemical precipitation[J]. *Acta Chemica Sinica*, 2010, 68(23): 2409–2413.
(陈妍妍, 张云, 王晓燕. 化学沉淀法制备 BaTiO_3 纳米粉体的研究[J]. *化学学报*, 2010, 68(23): 2409–2413.)
- [8] SRIMALA S, AHMAD F M N, ZAINAL A A, *et al.* Structural and electrical characteristic of crystalline barium titanate synthesized by low temperature aqueous method[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 195: 171–177.
- [9] CHEN K Y, CHEN Y W. Preparation of barium titanate ultrafine particles from rutile titania by a hydrothermal conversion[J]. *Powder Technology*, 2004, 141: 69–74.
- [10] LIU C Y, LIU Y Q, AN C H, *et al.* Preparation of ultrafine titanates powder by hydrothermal method[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 30(3): 620–624.
(刘春英, 柳云骐, 安长华, 等. 水热法合成钛酸盐 (MTiO_3) 超细粉体[J]. *硅酸盐通报*, 2011, 30(3): 620–624.)
- [11] ZHOU J, LI L T, XIONG X Y. Strategic thinking on the development of electronic ceramic technology in China[J]. *Engineering Sciences*, 2020, 22(5): 20–27.
(周济, 李龙土, 熊小雨. 我国电子陶瓷技术发展的战略思考[J]. *中国工程科学*, 2020, 22(5): 20–27.)
- [12] SUN R R, GUO G L. Preparation, oping and dielectric properties of nanometer-sized barium titanate powder[J]. *Guangzhou Chemistry*, 2020, 45(5): 41–44.
(孙瑞瑞, 郭广磊. 纳米 BaTiO_3 的制备、掺杂及介电性能研究[J]. *广州化学*, 2020, 45(5): 41–44.)
- [13] ZHANG B D, ZHAI J Y, JIN H B, *et al.* Preparation of spherical BaTiO_3 particles using microchannel continuous method and its application in medical test dry film[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(3): 1370–1379.
(张宝丹, 翟佳羽, 靳海波, 等. 微通道连续沉淀法制备球形 BaTiO_3 颗粒及其在医学检测干片上的应用[J]. *化工学报*, 2020, 71(3): 1370–1379.)
- [14] ULISES A S, ROMAIN B, THOMAS G, *et al.* Nanostructured tetragonal barium titanate produced by the polyol and spark plasma sintering (SPS) route[J]. *Applied Physics A*, 2017, 123: 659.
- [15] SARIR U, ZHENG G P, ASIF K, *et al.* Temperature dependent energy storage characterization of Pb-free relaxor ferroelectrics[J]. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2020, 10(3): 2050009.