

# 溶胶-凝胶法制备纳米钛酸钡

田红梅, 毕宇, 徐旺生\*

(武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**以溶胶-凝胶法制备纳米钛酸钡粉体, 利用价廉的重晶石为主要原料制备钡源, 有效地克服了传统方法因采用有机钡盐或有机钛而导致的生产成本过高的缺点; 研究表明, 该方法可制备出高纯钛酸钡粉体, 制备过程中三废排放物中基本不含有害物质, 并可从母液中回收质量较高的副产品硝酸铵, 具有产品质量高, 原料来源广泛、价格低廉、工艺环保、节能等特点。

**关键词:**溶胶-凝胶法; 纳米钛酸钡; 重晶石

中图分类号: TQ110.6

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2010.03.007

## 0 引言

钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )有优良的铁电、压电、耐压和绝缘性能, 是电子陶瓷元器件的基础母体原料<sup>[1-2]</sup>。纳米钛酸钡的合成方法主要有固相烧结法、醇盐水解法、水热法、溶胶凝胶法、微乳液法、共沉淀法等<sup>[3-9]</sup>。其中固相烧结法是利用  $\text{BaCO}_3$  和等物质的量的  $\text{TiO}_2$  混合后, 经高温灼烧而成, 合成的  $\text{BaTiO}_3$  粉体均匀性差、颗粒粒径粗、杂质含量较高<sup>[10-11]</sup>, 目前国内大多数生产厂家仍用此法生产, 质量已经不能满足高技术发展的需要。共沉淀法和水热合成法对原料和设备要求较高, 操作过程比较复杂; 溶胶-凝胶法由于反应温度低、操作简单、反应过程容易控制、粒度分布均匀细小等一系列优点而备受人们关注<sup>[12-14]</sup>。本研究利用硫酸钛、重晶石、硝酸、氨水为基本原料, 采用溶胶-凝胶法合成纳米  $\text{BaTiO}_3$  粉体, 探索出实验室溶胶凝胶法制备  $\text{BaTiO}_3$  纳米粉体的无机生产工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

**1.1.1 原料及试剂** 重晶石粉, 工业品, 过孔径为 45 000 nm 筛,  $\text{BaSO}_4$  质量分数  $\geq 95\%$ ; 硫酸钛, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 硝酸, 分析纯, 武汉市亚泰化工试剂有限公司生产; 氨水, 分析纯, 武汉市亚泰化工试剂有限公司生产; 所用水为去离子水。

**1.1.2 仪器设备** 电热恒温水浴锅, DZKW-D-2 型, 北京市永光明医疗仪器厂生产; 电子恒速搅

拌器, GS12-B 型, 上海安亭电子仪器厂生产; 真空干燥箱, ZK 82A 型, 上海实验仪器总厂生产; SHZ-D(III) 循环水式真空泵, 巩义市英峪予华仪器厂生产; SX-2.5-10 箱式电阻炉, 湖北英山国营无电元件厂生产; AL204 电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产。

### 1.2 制备过程与工艺流程

重晶石的主要成分是硫酸钡, 通过硫酸钡高温还原等过程而制备硝酸钡。以高纯  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  和硝酸钡为原料, 先将  $\text{NH}_4\text{OH}$  加入到  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  中使生成  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  沉淀, 然后用  $\text{HNO}_3$  溶解沉淀, 与  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶液反应, 在所得混合盐溶液中加入  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 得到  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ba}_2\text{O}(\text{OH})_2$  的共沉淀, 将沉淀过滤分离出来后再分散到 pH 值为 7.0~9.0 的溶液中, 借助机械搅拌形成稳定的水溶胶。水溶胶经过水浴蒸发脱水得到含水量 90% 的新鲜凝胶。将新鲜凝胶在 50 °C 下陈化, 真空蒸发得到  $\text{TiO}_2$ -BaO 干凝胶。以后再经过烧结, 最终即可得到合格的  $\text{BaTiO}_3$  粉末。整个过程工艺流程简图如图 1 所示。

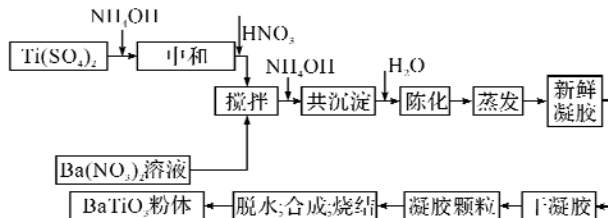


图1 溶胶-凝胶法制备纳米  $\text{BaTiO}_3$  粉体工艺流程图  
Fig.1 The flowing chart of producing  $\text{BaTiO}_3$  powder

## 2 结果与讨论

收稿日期: 2009-11-24

作者简介: 田红梅(1979-), 女, 湖北公安人, 硕士研究生, 研究方向: 无机精细化工。  
指导老师: 徐旺生, 教授, 硕士研究生导师, 研究方向: 无机精细化工。\* 通信联系人

## 2.1 产品中 Ba/Ti 摩尔比的测定

粉体中 Ba/Ti 摩尔比分析采用的方法如下: Ba 质量分数的测定采用  $\text{BaSO}_4$  重量法,取少量  $\text{BaTiO}_3$  (约 0.1~0.2 g),用 20~30 mL 浓盐酸溶解至完全,得到清亮的溶液,然后在搅拌条件下,加入 2 mL 硫酸溶液(1:15),发现有白色沉淀产生,充分搅拌后置于 60~70 °C 水浴中保温 1 h,冷却后用滤纸过滤,并用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的稀硫酸冲洗滤纸,将滤纸及白色沉淀一起转移至恒重的瓷坩锅中,置于马弗炉中于 400 °C 灰化 3 h,再升温至 800 °C 灼烧 1 h,冷却后称量得到  $\text{BaSO}_4$  的质量,然后折算为  $\text{Ba}^{2+}$  的物质的量;粉体中 Ti 含量的测定采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸收光度法,测试结果如表 1 所示。

表 1  $\text{BaTiO}_3$  分子中 Ba/Ti 摩尔比例测定数据

Table 1 the Mol/Mol of Ba/Ti in  $\text{BaTiO}_3$

测试号	1	2	3	Ba/Ti 摩尔比平均值
结果	0.999 5	0.999 7	0.999 9	0.999 7

由表 1 可知 Ba/Ti 摩尔比平均值为 0.999 7,符合产品质量要求。

## 2.2 产品的表征结果

图 2 是 950 °C 温度下煅烧 3 h 得到的  $\text{BaTiO}_3$  粉体产品的 XRD 图片,由图可知, $\text{BaTiO}_3$  的特征衍射峰已经很尖锐,且无杂峰存在,与标准立方相  $\text{BaTiO}_3$  的衍射参数对比,特征衍射峰对应性很好,表明制备得到的粉体结晶完整,合成了立方相的  $\text{BaTiO}_3$  粉体。

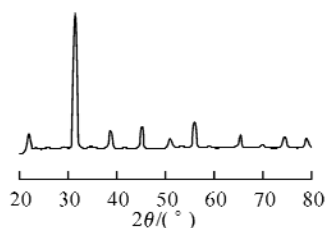


图 2  $\text{BaTiO}_3$  粉体产品的 XRD 图

Fig. 2 XRD of  $\text{BaTiO}_3$  nanometer powder

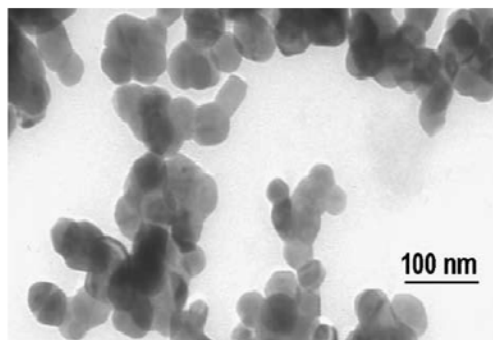


图 3  $\text{BaTiO}_3$  粉体产品的 TEM 图

Fig. 3 TEM micrographs of  $\text{BaTiO}_3$

图 3 是在 950 °C 下煅烧 3 h 得到的  $\text{BaTiO}_3$  粉体产品的 TEM 照片,由照片可知,实验制备的

$\text{BaTiO}_3$  粉体颗粒大小分布均匀,大约为 40 nm 左右,形貌为球形,颗粒的分散性较好,无严重团聚现象。

## 2.3 反应体系 pH 值对水溶胶形成的影响

在溶胶-凝胶制备钛酸钡粉体的过程中,实验采用  $\text{NH}_4\text{OH}$  来调节液相体系的 pH 值,控制水溶胶的形成。在水溶胶形成的时候,若 pH 值过低,则钛与钡在溶液中只能以可溶性盐的形式存在;反之,若 pH 值过高,则钛与钡又会完全沉淀出来。实验结果表明,在其他工艺条件相同时,液相中的 pH 值对水溶胶能否顺利形成起关键性作用, pH 值为 7~9 时为最佳。pH 值不同而其它工艺条件相同的实验结果如表 2 所示。

表 2 pH 值对水溶胶形成的影响

Table 2 The relation of pH value and hydrosol of fine

pH 值	1~3	4~6	7~9	9~11	11~13
溶胶能否形成	否	否	能	否	否

## 2.4 搅拌速度的影响

搅拌可以增大固-液相间反应物的接触几率,因而可以加快反应速度,使反应顺利进行。一般而言,搅拌速度不宜过低,也不可过高。搅拌速度以将固体反应物完全悬浮在液相中,不在反应器底出现沉积物为宜。本搅拌过程中,搅拌速度控制在 500 r/min 左右。

## 2.5 物料陈化对产物性能的影响

水溶胶的陈化可以使产物粒度更均匀。

# 3 结 语

a. 利用  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、重晶石、硝酸、氨水为原料采用溶胶-凝胶法合成  $\text{BaTiO}_3$  粉体,原料来源广泛、价格低廉,过程操作简单,经 950 °C 高温灼烧 3 h 得到  $\text{BaTiO}_3$  粉体。

b. 通过 XRD 分析、TEM 形貌分析等分析手段,对制得的粉体进行了各种性能表征和测试,结果表明本实验制备的  $\text{BaTiO}_3$  粉体为单纯的立方相,粒径均匀,大小在 40 nm 左右,无严重的团聚现象,满足纳米粉体的要求。

## 参考文献:

- [1] 丁士文,马广成,申泮文. 钛酸钡纳米粉体的合成与陶瓷制备[J]. 功能材料,1998,29(1): 72-74.
- [2] Hernandez B A, Chang K S, Fisher E R, et al. Sol-Gel Template Synthesis and Characterization of  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  Nanotubes[J]. Chem Mater, 2002, 14(2): 480-482.
- [3] 朱家昆,陈勇,曹万强,等. 固相法制备  $\text{BaTiO}_3$  基细晶陶瓷粉体[J]. 功能材料,2007,38: 684-687.

- [4] 陈瑞澄. 高纯微细钛酸钡粉体制备方法进展[J]. 铀矿冶, 1997, 16(1): 34-39.
- [5] 汪国忠, 张立德. 化学沉淀法制备纳米  $\text{BaTiO}_3$  粉体[J]. 化学研究与应用, 1999, 11(2): 180-182.
- [6] 王辉, 崔斌, 杨柱国, 等. 软化学法制备钛酸钡粉体的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 773-776.
- [7] 张根明, 李旭东.  $\text{BaTiO}_3$  粉体的制备及其研究进展[J]. Science information, 2007(11): 30-39.
- [8] Lee J H, Won C W, Kim T S. Characteristics of  $\text{BaTiO}_3$  powders synthesized by hydrothermal process[J]. Science information, 2000, 35: 4271-4274.
- [9] 赵雪松, 李峻青. 纳米钛酸钡制备方法研究进展[J]. 传感器与微系统, 2007, 26(12): 1-4.
- [10] 陈志勇, 邹亮忠. 高纯超细  $\text{BaTiO}_3$  粉体的液相法制备[J]. 信阳师范学院学报, 1999, 82(11): 3049-3056.
- [11] 王光国, 黄爱红, 龙军标, 等. 醇热合成法  $\text{BaTiO}_3$  纳米粉体[J]. 中山大学学报, 1999(4): 36-39.
- [12] 苏毅, 胡亮, 杨亚玲, 等. 溶胶-凝胶法合成钛酸钡超细粉体工艺研究[J]. 材料科学与工艺, 2000(9): 84-87.
- [13] Matsuda H, Kuwabara M. Optical absorption in sol-gel-derived crystalline barium titanium fine particles[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(11): 3010-3012.
- [14] 赵培锋, 孙乐民. 钛酸钡纳米粉体的一种制备技术及其影响因素[J]. 河南科技大学学报, 2003(1): 8-11.

## Research on preparation process of nano-barium titanate by Sol-gel method

TIAN Hong-mei, BI Yu, XU Wang-sheng

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,  
Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The powder of nano-barium titanate is produced by sol-gel method. In this route, the inexpensive barite is a barium source, which effectively overcomes the shortcomings of high costs caused by the use of organic Barium salt or organic titanium. The results show that high purity barium titanate powder can be prepared and waste emissions in the process do not include harmful substances. In addition, by-product of high-quality ammonium nitrate can be recycled from the mother liquor. It can be seen that this way possesses characteristics of products of high quality, extensive concrete raw material, low-cost, environmental protection and it is energy saving.

**Key words:** sol gel method; nano barium titanate; barite

本文编辑: 张 瑞



(上接第 27 页)

## Study on the synthesis of 4,4'-thiobis(Benzenethiol)

LIU An-chang, LI Gao-fen, XIA Qiang, ZHANG Liang

(Hubei Key Lab of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** 4,4'-Thiobis(benzenethiol) (1) was synthesized by sulfochlorination and reduction with biphenyl sulfide as raw materials, and the reaction conditions were optimized. The optimum reaction conditions obtained were as follows: the molar ratio of  $n(\text{H}_2\text{SO}_4\text{Cl}) : n(\text{biphenyl sulfide}) : n(\text{phosphorus oxychloride})$  is 1 : 2.3 : 2.2; reaction temperature was 100-110 °C, reaction time was 5 h. The intermediate 4,4'-thiobis(benzenesulphonylchloride) (2) was obtained. Then the mixture of  $n(2) : n(\text{zinc dust}) = 1 : 9$  was reacted at 70-80 °C for 3 h to give (1) with a total yield of 60.1%. The structure of the product was confirmed by IR and  $^1\text{H}$  NMR.

**Key words:** 4,4'-Thiobis(benzenethiol); sulfochlorination; reduction; synthesis

本文编辑: 张 瑞