

摘要

钛酸钡是电子工业关键的基础材料，是生产陶瓷电容器和热敏电阻器等电子陶瓷的主要原料，在电子工业上的应用非常广泛。随着微电子技术的发展，要求 BaTiO_3 粉体具有高纯、超细（纳米级）、粒度分布均匀等特点。 BaTiO_3 粉体尺寸的大小、晶体的结构、分布状况等直接影响电子陶瓷的性能，尤其是当粉体尺寸达到纳米级时，电子陶瓷的性能将发生很大的变化。目前我国钛酸钡生产基本上仍在延续传统的固相法，该方法生产的钛酸钡纯度低，粒径大，不能满足我国微电子技术发展的要求。高质量的纳米级 BaTiO_3 生产技术主要由日本等少数发达国家的大化工公司所掌握，我国市场消耗的纳米 BaTiO_3 90%以上依赖进口。因此研制成本低、条件温和、操作简单、对环境友善的生产纳米 BaTiO_3 粉体的方法是电子元器件研制和发展的实际需要，势在必行。

根据上述目的，本文利用液相反应和一步合成法能进行分子尺度混合及不需要煅烧的优点，尝试通过常压水相一步合成法制备纳米钛酸钡。着重研究了以四氯化钛、氯化钡和氢氧化钠为原料，采用常压水相一步合成法制备高纯超细 BaTiO_3 粉体的制备工艺和工艺参数。借助 X-ray 衍射 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 等分析检测手段，综合研究了四氯化钛的水解特性和温度、钛钡摩尔比、加料方式、PH 值等因素对制备纳米钛酸钡的影响。以此寻找合成纳米钛酸钡的最优化路线。

通过实验探索,本文成功地利用常压水相一步合成法制备了平均粒径小于 60nm、纯度大于 99.5wt%、化学计量准、近似球形的粉体。同其它工艺相比具有成本低、周期短、操作简单等特点。

本文研究的结果具有良好的社会效益和经济效益。为我国纳米钛酸钡的生产提供了一条新的途径。

关键词: 纳米粉体, 钛酸钡, 常压水相一步合成法, 合成

Abstract

BaTiO₃ is a basic electro-materials widely used in the manufacture of thermistors, multilayer ceramic capacitors(MLCC) and so on. With the development of technique of micro-electronics, the powders of BaTiO₃ should have some characteristics of highly pure, ultrafine and distributing equably and so on. The performance of electronic ceramics are influenced by these factors such as size, configuration, distributing status of powders of BaTiO₃. Especially when the size of powders of BaTiO₃ reach nanometer grade, the performance of electronic ceramic should be changed very greatly. At present, the anhydrous methods are predominated in production of powders of BaTiO₃ in our country. They are low pure and thick by this method, which aren't satisfied with the requirement of technique of micro-electronics. The techniques of producing better quality powders of BaTiO₃ are monopolized by the chemical factory of a few developed foreign countries. The nanometer powders of BaTiO₃ rely on import more than 90% in the market of our country. So exploiting the method of synthesizing nanometer powders of BaTiO₃ with some advantage such as lower cost, on the more mild condition, more simple operation etc that is imperative and actual need of the development of electronic device.

According to the above-mentioned aim, the paper, utilizing the

advantage of reaction in the water phase and the method of synthesis by one step with distributing equably and not to calcine, is attempt to prepare the nanometer powders of BaTiO₃ by a synthetic method with one step in water phase under atmosphere pressure, stresses to study the process and parameters of preparation in the synthesis of highly pure and ultrafine BaTiO₃ powders by a synthetic method with one step in water phase under atmosphere pressure with TiCl₄, BaCl₂ and NaOH as precursors. By means of XRD and TEM, we comprehensively study the character of hydrolysis of TiCl₄ and the important process factors to synthesize nanometer powders of BaTiO₃ such as temperature, the proportion of titanate to barium, addition mode , PH value etc. Thus the most optimizatic route of synthesizing the nanometer powders of BaTiO₃ was achieved.

Experiencing experiments, the BaTiO₃ powders with particles of average diameter of less than 60nm, purity of more than 99.5wt%, accurate themical coordination, approximatively spherical particles are successfully prepared by the method. Compared with other process, the method has a good deal of features such as shorter period, lower cost and more simple operation and so on.

The results of this study have some significances in social and economical benefits, which puts forward a new direction for the development of production of nanometer powders of BaTiO₃ in our

country.

Key words: nanometer powders, BaTiO₃, a synthetic method with one step in water phase under atmosphere pressure, synthesis

湘潭大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人或集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：阳鹏飞 日期：2004年12月10日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湘潭大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密口，在 年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密口。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：阳鹏飞 日期：2004年12月10日
导师签名：周继承 日期：2004年12月8日

第一章 文献综述

1.1、引言

钛酸钡 (BaTiO₃) 具有高介电常数及优良的铁电、压电和绝缘性能, 是电子工业关键的基础材料, 是生产陶瓷电容器和热敏电阻器等电子陶瓷的主要原料, 在电子工业上应用十分广泛, 被誉为“电子工业的支柱”。随着微电子技术的发展, 电子工业要求陶瓷粉料具有高纯、超细 (纳米级)、粒度分布均匀等特点。BaTiO₃ 粉体尺寸的大小、晶体结构、分布状况等因素直接影响功能陶瓷的性能, 尤其是当 BaTiO₃ 粉体尺寸达到纳米级时, 材料的性能将发生很大的变化。

目前我国钛酸钡的生产基本上仍在延续传统的固相法生产, 液相制备的方法最近报道很多, 但成功应用于工业化生产的很少, 主要存在生产成本低、反应条件苛刻、产品易团聚等问题。高质量的纳米级 BaTiO₃ 生产技术主要由日本等少数发达国家的大化工公司所掌握, 我国市场消耗的纳米 BaTiO₃ 粉体几乎完全依赖进口。因此, 研究成本低、条件温和、操作易行的生产纳米 BaTiO₃ 粉体的方法是我国电子工业发展的实际需要, 势在必行。

1.2、纳米技术简介

1.2.1、纳米技术的定义

“纳米”是长度的计量单位, 是 1m 的十亿分之一, 即 10^{-9} m, 用符号表示为 nm。目前国际上一般认为 1~100nm 大小的超细粉末经一定工艺压制而成的材料可称为纳米材料。这种超细粉末可以是晶态或者非晶态的。而研究制备这种物质的技术称之为纳米技术^[1]。

1.2.2、纳米粒子的优异性能^[2, 3]

纳米粒子是一种介于颗粒和分子间的亚稳定态物质。由于它的颗粒尺寸很小, 表面积和体积比例随之增大。因此, 纳米粒子

在磁性、光学性、电磁波吸收、化学活性、内压等方面呈现出多种多样的优异特性。

1、表面效应

球形颗粒的表面积与直径的平方成正比，其体积与直径的立方成正比，故其比表面积（表面积 / 体积）与直径成反比。随着颗粒直径变小，比表面积显著增大，表面原子所占的百分数将会显著地增加。这种超微颗粒的表面与大块物体的表面是十分不同的，若用高倍率电子显微镜对超微颗粒进行电视摄像，实时观察发现这些颗粒没有固定的形态，随着时间的变化会自动形成各种形状（如立方八面体，十面体，二十面体等），它既不同于一般固体，又不同于液体，而是一种准固体。

2、小尺寸效应

随着颗粒尺寸的量变，在一定条件下会引起颗粒性质的质变。由于颗粒尺寸变小而引起的宏观物理性质的变化称为小尺寸效应。对超微颗粒而言，尺寸变小，同时其比表面积会显著增加，从而产生如下一系列新奇的性质。（1）特殊的光学性质；（2）特殊的热学性质；（3）特殊的磁学性质；（4）特殊的力学性质。

3、宏观量子隧道效应

各种元素的原子具有特定的光谱线，如钠原子具有黄色的光谱线。原子模型与量子力学已用能级的概念进行了合理的解释。由无数的原子构成固体时，单独原子的能级就并合成能带，由于电子数目很多，能带中能级的间距很小，因此可以看作是连续的。从能带理论出发成功地解释了大块金属、半导体、绝缘体之间的联系与区别。对介于原子、分子与大块固体之间的超微颗粒而言，大块材料中连续的能带将分裂为分离的能级，能级间的间距随颗粒尺寸减小而增大。当热能、电场能或者磁场能比平均的能级间距还小时，就会呈现一系列与宏观物体截然不同的反常特性，称之为量子尺寸效应。因此，对超微颗粒在低温条件下必须考虑量子效应，原有宏观规律已不再成立。

电子具有粒子性又具有波动性，因此存在隧道效应。近年来，人们发现一些宏观物理量，如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦显示出隧道效应，称之为宏观的量子隧道效应。

1.2.3、纳米技术在国内的研究情况及取得的成果^[4]

纳米技术作为一种最具有市场应用潜力的新兴科学技术，其潜在的重要性毋庸置疑，一些发达国家都已投入大量资金进行研究。在国内，许多科研院所、高等院校也组织了科研力量，开展纳米技术的研究工作，并取得了一定的研究成果，主要如下：

(1) 定向纳米碳管阵列的合成，由中国科学院物理研究所解思深研究员等完成。

(2) 氮化镓纳米棒的制备，由清华大学范守善教授等完成。

(3) 准一维纳米丝和纳米电缆，由中国科学院固体物理研究所张立德研究员等完成。

(4) 用催化热解法制成纳米金刚石，由中国科学技术大学的钱逸泰等完成。

1.3、钛酸钡工业简介

1.3.1、钛酸钡晶体物理性质和用途^[6]

钛酸钡又称偏钛酸钡，可溶于浓硫酸、盐酸及氢氟酸，不溶于稀硝酸、水及碱，有毒，熔点约为 1625℃，密度为 6.08g/cm³，分子式为 BaTiO₃，分子量为 233.19。

在 BaO-TiO₂ 体系中根据不同的钛钡比除有 BaTiO₃ 外，还有 BaTi₂O₅、BaTi₃O₇、BaTi₄O₉ 等几种化合物。从目前材料应用的角度看，其中 BaTiO₃ 实用价值最大。

钛酸钡有五种晶形，即四方相、立方相，斜方相、三方相和六方相。最常见的是四方相。在铁电陶瓷的生产中，六方晶相是应该避免的晶相，实际上也只是当烧成温度过高时才会出现六方晶相。四方相、立方相，斜方相、三方相都属于钙钛矿结构的变体。一个 BaTiO₃ 晶体是无数个 BaTiO₃ 晶胞组成的。当立方 BaTiO₃

晶体冷却到 120℃ 时, 将开始产生自发极化并同时进行着立方 BaTiO₃ 向四方相的转变, 当 BaTiO₃ 转变为四方相后, 晶体中就出现了一个个由许多晶胞组成的自发极化方向相同的小区域。晶体中这种由许多晶胞组成的具有相同极化方向的小区域成为电畴。具有电畴结构的晶体称为铁电体。极化的钛酸钡有两个重要的性质: 铁电性和压电性。铁电性都有失去自发极化从而使电畴结果消失的最低温度, 即居里温度。对于钛酸钡来说, 居里温度即四方相和立方相的相变温度, $T_0 \approx 120^\circ\text{C}$ 。

钛酸钡是制造电子陶瓷的主要原料, 是基本的强介电材料, 是积层陶瓷电容器的核心。与其它电容器相比, 该陶瓷电容器体积小, 容量大, 频率高, 可靠性高, 成本低。高纯超细钛酸钡粉体主要用于介质陶瓷、敏感陶瓷的制造, 其中的多层陶瓷电容器、PTC 热敏电阻器件与我们的日常生活密切相关, 如 PTC 热敏电阻在冰箱启动器、彩电消磁器、程控电话机、节能灯、加热器等领域有着广泛的应用。MLC 多层陶瓷电容在大规模集成电路方面应用广泛。

1.3.2 钛酸钡工业的发展现状

1.3.2.1、国外钛酸钡粉体的开发生产概况

1925 年, 坦曼首先发现钛酸钡具有铁电性等特殊性能^[6]。40 年代, 德国、日本、美国、前苏联等国家对钛酸钡进行了广泛研究。德国利用钛酸钡制作了钛酸钡陶瓷。日本、美国、前苏联分别在实验室成功地以固相法制备了钛酸钡粉体。1947 年, 美国人斯罗伯茨在 BaTiO₃ 陶瓷上加高压获得压电陶瓷的压电性。其后, 美国、日本、前苏联相继应用 BaTiO₃ 制作了超声换能器、压力传感器等计测器以及滤波器等压电器件, 使 BaTiO₃ 的应用领域逐渐扩大, BaTiO₃ 制备技术的研究也更加深入。60 年代后期, 美国、日本、前苏联等国家相继进行液相法制备钛酸钡粉体的技术研究, 到 80 年代初, 该技术已趋成熟, 并较广泛地用于工业生产。日本、美国等国家投入大量人力、物力进行高纯超细钛酸钡粉体的研制,

开发了先进的超微粉碎技术及等离子化学气相沉淀技术,使固相法取得了长足的进展,例如,1988年日本已能生产纯度达99.995%超高纯超细 BaTiO₃粉体。近几年,日本、美国等发达国家开发的高纯超细钛酸盐产品已形成系列,产量、产值增加很快。产品在航空、医疗、军事、民用等尖端电子应用领域占有广泛的市场。

国外生产钛酸钡粉体的公司主要有^[7]:日本的富士钛工业公司、日立工业株式会社、住友水泥公司、东方钛公司、村田制作株式会社、中央硝子公司、大冢化学品公司、TDK公司等;美国的杜邦公司、TAM陶瓷公司、国立铅公司、上品电子化学品公司等。

目前,全世界钛酸钡的总产量约为1.2万t,日本、美国的产量占世界总产量的80%以上。日本钛酸钡年消耗量达5300t,美国约为4000t。

1.3.2.2、国内钛酸钡粉体的研制及市场供需^[8]

国内钛酸盐工业比较落后,钛酸盐粉体的研制工作起步较晚。1982年南开大学、天津大学等单位开始进行钛酸钡、钛酸锶制备技术的研究,其后,许多单位投入了工作,掀起开发钛酸盐的热潮。制备方法重要是固相法,产品为低档次的 BaTiO₃。1985年河北辛集化工厂首先采用草酸盐共沉淀法生产出电子工业用 BaTiO₃粉体,由此拉开了我国液相法制备 BaTiO₃粉体的序幕。

我国 BaTiO₃粉体的生产厂目前有20多家,其中主要单位有:天津大学材料系、南开大学化学系、华东理工大学技术化学物理研究所、河北辛集化工厂、深圳先导新材料有限公司、北京有色金属研究总院、河北邢台有色金属冶炼厂化工分厂、四川省自贡化工研究院、冶金都锦州铁合金厂、天津同生化工厂、核工业北京化冶院、成都电子科技大学等。

在过去的十几年里,我国钛酸钡粉体的研制工作取得了较大的进展,到90年代初期, BaTiO₃的实际年产量已达到1000多吨。目前最大需求量为4000吨。在前几个五年计划期间,引进的几十条电子元器件生产线所需高纯超细钛酸钡粉体大部分依靠进口,

例如每年进口 BaTiO₃ 粉体 600 吨，陶瓷基片约 5 万 m²，需花费外汇 1600 万美元。所以，依靠国内的力量，解决高纯超细钛酸钡粉体的生产，是个十分突出的现实问题。

1.4、钛酸钡粉体的主要制备技术

目前国内外制备钛酸钡的主要方法，从总体上可分为固相反应法^[9-12]、液相合成法^[12-18]。固相反应法是传统的方法，也是当前工业上生产钛酸钡粉体的重要方法。液相合成法可制备高纯钛酸钡粉体，通常认为在制备超细钛酸钡粉体时比固相反应法好。但有些工艺还需要改进。

1.4.1、固相反应法

固相反应法是利用固体粉末原料在高温下相互反应而制备出所需陶瓷粉体的一种方法。

1、固相反应法传统工艺

固相反应法制备钛酸钡粉体的传统工艺是以碳酸钡和二氧化钛为原料，进行高温固相反应生成钛酸钡，最后经粉碎和研磨工艺而得的。此种方法虽然工艺简单，原料便宜，生产成本也较低，但所制备的钛酸钡粉体质量较差，粒径分布较广，一般只适用于制作技术性能要求较低的产品，而且成品率很低。

2、自蔓延式燃烧合成法

此种方法的特点是在合成过程中利用反应物自身的反应热使反应逐层蔓延，整个过程除了初始的点火能量之外无需外界再提供能量，因此能耗极少。由于是燃烧反应，合成能在较短时间内完成，通过添加稀释剂还可以在一定程度上调节燃烧和反应温度，使反应过程可控制。另外，该反应热处理时间短，而且不需要后续的煅烧处理。

3、低温燃烧合成法

低温燃烧合成是相对于自蔓延式燃烧合成而提出的一种制备氧化物和复杂氧化物的材料合成方法。与其他方法相比，此法有

过程简单, 无需复杂设备, 容易大批量生产等特点。

1.4.2 液相合成法

液相合成法是由原子、离子通过成核和生长两个阶段制备超细粉体的方法, 其特点是较易成核, 组分均匀, 可制得高纯度的复合氧化物, 也便于添加微量组分。另外, 低的反应温度和廉价的无机盐前驱体的使用也降低粉末生产的成本。

液相合成法主要可分为:

1、沉淀法

所谓沉淀法是在原料溶剂中加入适当的沉淀剂, 使得原料溶液中的阳离子形成各种形式的沉淀物, 再经过过滤、洗涤和干燥, 而得到超微粉体的过程, 有时还需要加热分解等工艺过程。通常, 草酸盐共沉淀法能获得较好的钛酸盐粉体, 产品价格较高, 生产效益也很明显。但在工业化生产过程中出现产品团聚严重的现象, 产品销售情况不理想。

2、溶胶-凝胶法

它利用金属醇盐的水解和聚合反应制备金属氧化物或金属氧化物的均匀溶胶, 再浓缩成透明凝胶, 凝胶经过干燥, 热处理即可得到氧化物超微粉。在溶胶-凝胶法制备的多组分氧化物材料中, 其组分分布均匀性可达到分子级水平。然而其操作要求严格, 成本高, 难以在工业中实现应用。

3、水热法

水热法合成 BaTiO₃ 粉体受到了人们的高度重视, 且已实现工业化生产。该法的最大优点是, 能够直接从溶液中获得晶粒发育完整的粉末, 粉体的纯度高、化学成分均匀、粒径小、粒子尺寸分布好。但该方法需要在高温高压的条件下进行, 因而工业推广受到一定的限制。

4、微乳液法

这种方法是将钡盐和钛盐的混合水溶液分散在一种有机相中, 形成微乳液, 将此微乳液与共沉淀剂或与用共沉淀剂的水溶

液所制成的微乳液进行混合反应，形成 BaTiO₃ 的前驱体沉淀，经分离、洗涤和干燥，煅烧得 BaTiO₃ 粉体。该方法的优点是利用微乳液的微观环境，较好地控制前驱体的粒子形状及分散性，但操作过程较复杂。

另外，由几种工艺方法相结合而产生的一些新的工艺方法使进一步降低成本制备出性能更优越的超细钛酸钡粉体成为可能，组合途径有：

- (1)微乳液法和溶胶-凝胶法结合；
- (2)溶胶-凝胶法和水热法结合；
- (3)醇盐共沉淀法和微乳液法结合。

1.4.3、其他方法

1、喷雾反应法

喷雾反应法是将传统草酸盐共沉淀法和喷雾分解法相结合，即在液滴“微反应器”中借用均相沉淀反应的原理。该法制得的钛酸钡颗粒为实心球形颗粒，且粒径小，分布窄，烧结温度低，可以实现连续化作业，生产效率高。

2、机械活化法

机械活化法最初是为合成金属间化合物和合金化合物而开发的，后来用于制备各种磁性和非晶态材料。最近，机械活化法又用来改善原始物料的反应性，以便使所要求的陶瓷在较低的煅烧温度下合成。

3、溶剂热法

这是一种合成钛酸钡粉末的新方法，并对所得的粉体用 X-射线衍射、透射电镜和相关技术进行了详细的表征。建立起了在不同种类的溶剂中合成钛酸钡晶体粉末的反应条件。所得的单一相 BaTiO₃ 粉末具有低程度的团聚和规则的形状。溶剂热法是将 BaTiO₃ 前驱体凝胶在醇溶液中进行热处理的过程，但与水热过程相比，该方法成本较高，安全性也需高度重视。

1.5、电子陶瓷用钛酸钡粉体的质量要求

钛酸钡粉体的 Ba/Ti 摩尔比、纯度、形貌和粒度等理化指标直接影响着电子陶瓷的性能。随着电子元器件朝着高可靠性、大容量、微型化的方向发展,对电子陶瓷用钛酸钡粉体的质量要求越来越高。为此,1995年4月1日电子工业部发布了《电子陶瓷用钛酸钡粉体产品材料规范》^[19],它是钛酸钡粉体生产厂在控制、检测和判断钛酸钡粉体产品质量时的技术依据,对提高我国电子陶瓷用钛酸钡粉体质量起着促进作用。电子陶瓷用钛酸钡粉体的理化性能要求如下表 1.1。

表 1.1 电子陶瓷用钛酸钡粉体的理化性能要求

项目	参数范围				
	YBT-1	XBT-2	GWBT-3	GCBT-4	
平均粒度 d_{50} (μm)	≤ 5	≤ 2	≤ 1	≤ 0.5	
物理性能	呈正态分布, 粒径在 $3\sim 7\mu\text{m}$	呈正态分布, 粒径在 $1\sim 3\mu\text{m}$	呈正态分布, 粒径在 $1.5\sim 0.5$	呈正态分布, 粒径在 $0.8\sim 0.2$	
	粒度分布 (μm) 范围内的粉粒数不小于粉粒总数的 70%	范围内的粉粒数不小于粉粒总数的 70%	μm 范围内的粉粒数不小于粉粒总数的 70%	μm 范围内的粉粒数不小于粉粒总数的 70%	
	居里温度 T_c ($^{\circ}\text{C}$)	≥ 110	≥ 118	≥ 125	≥ 128
化学成分 (%)	介电常数 ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$)	≥ 1600	≥ 2200	≥ 2800	≥ 3400
	BaTiO ₃	≥ 98.50	≥ 99.50	≥ 99.65	≥ 99.80
	SrO	≤ 0.5	≤ 0.2	≤ 0.01	≤ 0.005
	CaO	≤ 0.5	≤ 0.2	≤ 0.002	≤ 0.001
	MgO	≤ 0.5	≤ 0.2	≤ 0.002	≤ 0.001
	K ₂ O+Na ₂ O	≤ 0.20	≤ 0.02	≤ 0.003	≤ 0.002
	Fe ₂ O ₃	≤ 0.05	≤ 0.005	≤ 0.003	≤ 0.0015
氟 (以 Cl ⁻) 计	≤ 0.05	≤ 0.005	≤ 0.002	≤ 0.001	

Al ₂ O ₃	≤0.15	≤0.01	≤0.005	≤0.003
SiO ₂	≤0.15	≤0.10	≤0.003	≤0.003
BaO/TiO (摩尔比)	1.00±0.01	1.000 _{0.005}	1.000 _{0.005}	1.000 _{0.005}
游离 BaO	≤0.50	≤0.10	≤0.05	≤0.02
灼烧减量	≤0.50	≤0.20	≤0.10	≤0.02

1.6、目前合成纳米钛酸钡技术中所存在的问题

国内外对合成纳米钛酸钡粉体技术进行了大量的研究，目前合成 BaTiO₃ 粉体的方法主要有：固相法、草酸盐法、Sol-Gel 法、水热合成法等。采用固相法制备需在高温条件下长时间陪烧，晶粒粗大，研磨易混入杂质，不能满足高性能、小型化的现代电子元件的研制和生产需要，对扩大应用范围有极大影响；草酸盐法利用了液相反应能达到分子或原子尺度混合的优点，但其首先生成的是前驱体，后期处理需要经过长时间的高温煅烧，因此也存在晶粒粗大的缺点；Sol-Gel 法使用原料价格昂贵，生产钛酸钡所需要的成本高；水热合成法需要高温高压的反应条件，对设备要求较高，而且水热处理的时间较长。因此研制成本低、条件温和、操作易行、对环境友善的生产纳米 BaTiO₃ 粉末方法是电子元器件研制和发展的实际需要，势在必行。

1.7、本课题研究的目的是内容

在科技发达的今天，随着微电子产业的发展，对 BaTiO₃ 需求量越来越大，而且提出了新的要求，如准确化学计量的钡钛比、粒径小、粒度分布均一等特点^[20]。而高质量的纳米级 BaTiO₃ 生产技术主要由日本等少数发达国家的大化工公司所掌握，我国市场消耗的纳米 BaTiO₃ 90%以上依赖进口。目前我国钛酸钡生产基本仍在延续传统的固相法生产。因此，寻找成本低廉、工艺简单、高效可靠且环境友好的可控制备纳米钛酸钡新路线，在环境问题日益受到重视，并且纳米钛酸钡市场走势强劲的今天，显得尤为重

要。

本课题在吸取前人研究成果的基础上，以廉价的四氯化钛 (TiCl_4)，氯化钡 (BaCl_2) 为原料，通过加入氢氧化钠作为沉淀剂，来制备纳米级钛酸钡粉体；通过研究各种反应因素对产品的影响规律，以及通过透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 及化学方法等检测手段对产品晶体进行分析；并通过对钛酸钡的成核机理进行初步分析，从工艺和理论上对合成纳米钛酸钡进行探讨。

第二章 常压水相一步合成法制备纳米 BaTiO₃ 粉体

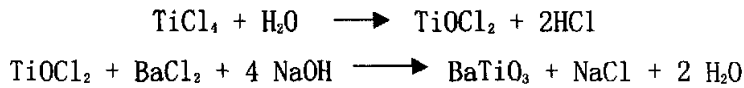
2.1、实验原料与仪器

四氯化钛	A. R.	北京中联化学试剂三厂
氯化钡	A. R.	汕头市光华化学厂
无水乙醇	A. R.	安徽特酒总厂
盐酸	A. R.	衡阳化学试剂厂
硫酸	A. R.	衡阳化学试剂厂
硫酸铁铵	C. P.	汕头市光华化学厂
30%双氧水	A. R.	广东汕头新宁化工厂
正丁醇	C. P.	汕头市光华化学厂
聚乙二醇（400）	C. P.	广东汕头市西陇化工厂
氢氧化钠	A. R.	长沙市湘科精细化工厂
硫氰酸铵	C. P.	汕头市光华化学厂
蒸馏水	自制	
电子天平		长沙湘平科技发展有限公司
分析天平		长沙湘平科技发展有限公司
恒温水浴槽		重庆四达实验仪器有限公司
马弗炉		上海自动化仪表六厂
真空抽滤机		邻海市精工真空设备厂
FN101-2BS 鼓风干燥箱		长沙仪器仪表厂
TB-3 型恒温定时磁力搅拌器		上海雷磁新泾仪器有限公司
透射电镜	H800 型	日立
X 射线衍射仪	D/max-3c 型	日本理学

2.2、实验原理

在强力搅拌的条件下，将 TiCl₄ 在冰水浴中进行水解得到清亮的氧氯化钛 (TiOCl₂) 水溶液。将 TiOCl₂ 水溶液和 BaCl₂ 溶液按一定比例混合制成钡钛混合液。将钡钛混合液与 NaOH 溶液反应得到

BaTiO₃ 纳米粉体。其主要反应式^[21、22]为：



2.3、原料液的配制

2.3.1、氯化钡溶液的配制

用 1000ml 的烧杯装一定量的去离子水，放在电动磁力搅拌器上，开动搅拌器，加入称量好的一定质量的氯化钡固体，让其全部溶解。然后用漏斗将其过滤，以除去机械杂质和不溶物，保存备用。浓度为 1mol/L。

2.3.2、四氯化钛溶液的配制

在 2000ml 的大烧杯中放置适量冰水混合物用作冷却。用 500ml 的锥形瓶取 50ml 30% 的浓盐酸配制成 200ml 盐酸水溶液，在冰水浴中用磁力搅拌器搅拌的情况下冷却 4 分钟。用移液管取 111ml 约为 1mol TiCl₄ 缓慢滴加到上述溶液中。稀释过程中体系温度保持在 4~14℃ 之间，浓度控制在 0.5~2mol/L 之间，待四氯化钛溶液稀释均匀后，得到略显黄色的清亮 TiCl₄ 水溶液，倒入玻璃瓶中备用。

2.3.3、氢氧化钠溶液的配制

氢氧化钠溶液的配制与氯化钡溶液类似，配制浓度控制的 1~2mol/L 左右。

2.3.4、钛钡混合液的配制

氯化钡溶液保持在特定的温度下，约 10min 后，滴加四氯化钛水溶液，混合无沉淀。此溶液应该现用现配。

2.4、钛酸钡的合成与工艺流程

如工艺流程（图 2.1）所示，用烧瓶称取一定量的事先配制好的 TiCl₄ 溶液。按一定的 Ba/Ti 摩尔比例，称取一定量的事先配制好的 BaCl₂ 溶液，与 TiCl₄ 水溶液混合，充分搅拌得到均匀的钡钛混合液。取一定量的表面活性剂加入混合液中。将混合溶液放在

电动磁力搅拌上, 在搅拌的条件下加热到 70°C 。按 Ti/OH 为 1: 4 的比例称取 NaOH , 用蒸馏水溶解, 稀释成 2mol/L 的 NaOH 溶液。将 NaOH 溶液放入三口烧瓶中, 在恒温水浴槽中加热到一定温度, 用分液漏斗将加热的钡钛混合液缓慢的加入到 NaOH 溶液中, 完成以后用 NaOH 溶液调节其 pH 值, 反应 2h 后得到 BaTiO_3 沉淀。陈化一定时间后, 在真空抽滤机中进行抽滤, 洗涤至无氯离子, 再用少量的乙醇进行洗涤得到 BaTiO_3 滤饼。在 60°C 对 BaTiO_3 滤饼进行干燥得到 BaTiO_3 粉体。

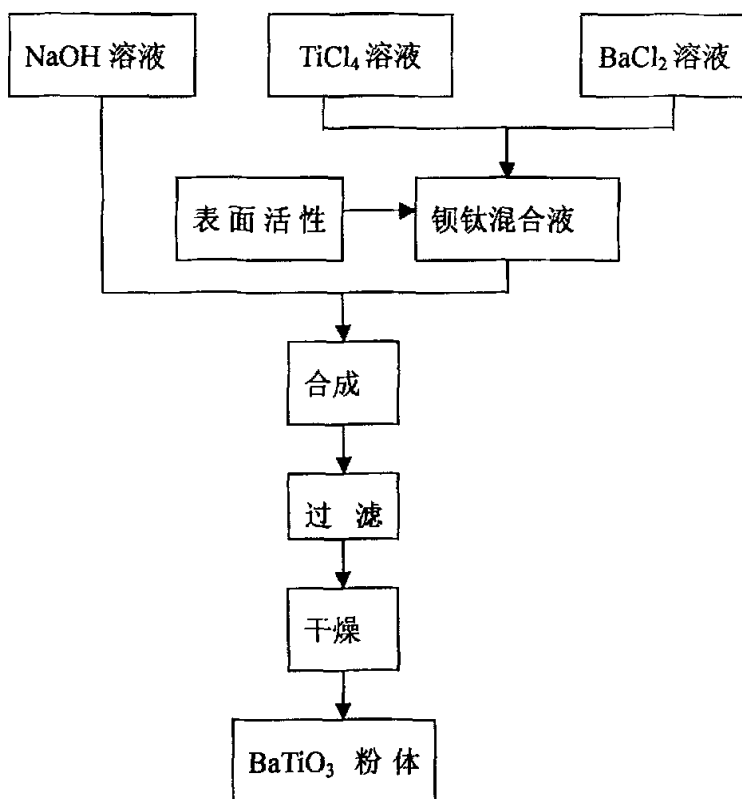


图 2.1 纳米钛酸钡粉体制备工艺流程图

2.5、样品的检测及表征

2.5.1、纯度分析

本文以硫酸钡重量法测定钛酸钡中钡的含量, 以铝片还原容

量法测定钛酸钡中的钛含量^[23、24]。

(1) 主要试剂

硫酸铁铵滴定液：称取30.18gNH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O于1000ml烧杯中，加入800ml水及15ml浓硫酸，加热溶解。滴加高锰酸钾溶液(0.1N)至呈极浅红色，煮沸至颜色消失。冷却至室温，用水稀释至1000mL。此溶液每毫升大约相当于5mg氧化钛，用标准钛按钛测定步骤标定或用重铬酸钾标定。

(2) 钡含量的测定

称取0.2~0.3g试样于250ml烧杯中，加入浓盐酸10ml，盖上表面皿，在通风柜内用电炉慢慢加热至溶液黄色消失。加入15ml水并微微煮沸溶液直至试样完全溶解。取下冷却至室温，加水稀释至100ml，加入过氧化氢(30%)5ml作为钛的络合剂，然后滴加硫酸(1M)10ml沉淀钡，并放置过夜(若采用低酸度条件进行沉淀，用氨水调节溶液pH为3.5~4时，加入酒石酸(1M)20ml作络合剂，可加热溶液至沸沉淀钡，而不需沉淀过夜)。用致密慢速滤纸过滤出沉淀，并以0.05M硫酸热溶液洗涤沉淀至无Cl⁻，以500ml锥形瓶收集全部滤液及洗液(供钛的测定用)，在800℃灼烧沉淀至恒重，把所得物作BaSO₄称重，以计算BaO的含量。

(3) 钛含量的测定

将钡含量测定过程中的滤液收集起来，向其中加入30ml的浓硫酸，40ml浓盐酸，10g硫酸铵，加热煮沸使溶液红色消失至透明无色，以除去过氧化氢。冷却后加入铝片3g，用保护塞塞紧瓶口，于盖氏漏斗中加入饱和碳酸氢钠溶液，在电炉上加热溶液至80℃左右，使反应进行。铝片完全溶解后，继续煮沸3~4分钟，取下，以流水冷却至室温，取下保护塞，以硫酸铁铵标准溶液滴定至淡紫色后，加入硫氰酸铵溶液(10%)10ml，继续滴定至溶液呈橙色在1分钟内不褪色即为终点。根据消耗硫酸铁铵标准溶液的毫升数，计算试样中钛的百分含量。

2.5.2、XRD 相分析

利用日本理学会研制的 D/max-3c 型 XRD 衍射仪对 BaTiO₃ 粉体样品进行 X 射线衍射, X 射线衍射图如图 2.2 所示。对照 JCPDS 标准数据, 发现该法制备的产品是较纯净的四方晶系, 均匀球形的钛酸钡晶体 (JCPDS No:05-0626) [25, 26]。

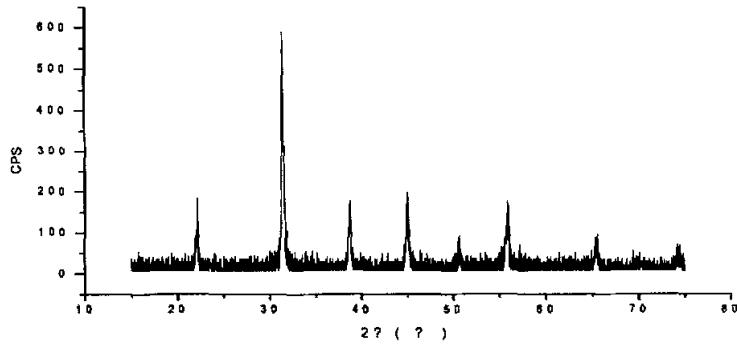


图 2.2 BaTiO₃ 粉体样品 X 射线衍射图

2.5.3、透射电镜 (TEM) 分析

样品的测试是通过日产 H800 型透射电镜进行的, 如图 2.3 所示。从图 2.3 BaTiO₃ 粉体的透射电镜分析可看出, BaTiO₃ 粉体的粒径大小分布均匀, 粒径约为 60nm 左右。

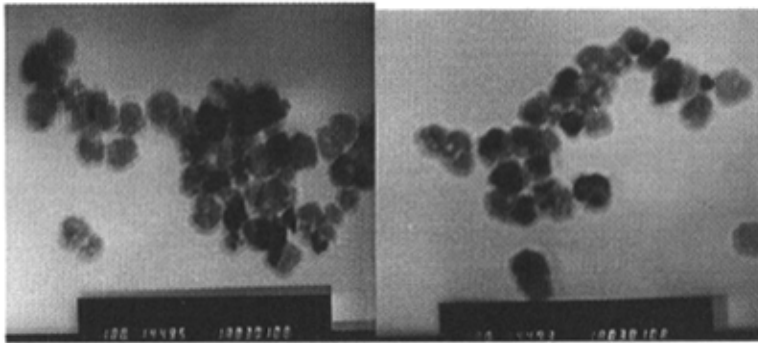


图 2.3 BaTiO₃ 粉体样品的透射电镜照片 ($\times 10^6$)

2.6、实验小结

通过实验摸索,我们成功地用常压水相一步合成法制备出了纳米级的钛酸钡粉体。借助透射电子显微镜(TEM)检测手段,我们看到该法制备的产品粒度分布均匀,粒径约为 60nm 左右,为均匀球形的晶体;借助 X 射线衍射(XRD)检测手段和对产品晶体进行分析,我们得到该产品是较纯净的四方晶系。根据 scherrer 公式^[47], (晶粒尺寸 L 表示为:

$$L = K \lambda / (b \cos \theta)$$

其中 K 是常数; λ 是 X 射线波长; θ 是衍射角; b 是由于小晶粒尺寸导致衍射峰展宽的半高宽)。对粉体 XRD 的第二峰的半高宽进行测量并计算,得出粉体的平均粒度为 48nm。与文献相比粒度更小,更均匀;借助化学方法检测手段,我们分析该方法合成的产品纯度很高,达到 99.8%以上。

通过上述实验,我们以此提出了常压水相一步合成法可控制制备纳米钛酸钡的新方法和新工艺路线。

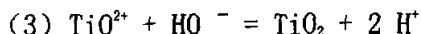
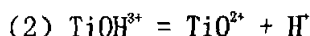
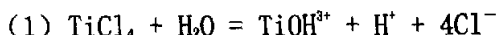
第三章 常压水相一步合成法制备纳米 BaTiO₃ 粉体的影响因素

3.1、四氯化钛的水解特性

四氯化钛在被制成水溶液, 以及随后与氯化钡水溶液混合等诸多过程中。如果水解过度, 就会有一部分四氯化钛水解完全, 生成水合二氧化钛 (TiO₂·XH₂O), 那么, 在后期产品中, 除了 BaTiO₃ 产品之外, 还含有偏钛酸等副产品。这不但会造成产品中钡和钛的微观分布不均匀, 而且也使其 Ba/Ti 摩尔比偏离 1。从而影响产品的质量。可见, 严格控制上述诸多过程中四氯化钛的水解程度, 对于制备 Ba/Ti 摩尔比接近于 1、高纯度、分布均匀的优质钛酸钡粉体, 是具有十分重要的意义。

TiCl₄ 极易水解, 在空气中遇到水蒸气就会水解并发烟, 在室温下与水一接触就发生激烈反应, 形成体积很大的黄色沉淀或白色沉淀, 并且放出大量反应热。黄色沉淀可溶于 TiCl₄ 与水反应时所生成的盐酸溶液, 形成 TiCl₄ 的盐酸水溶液, 而白色沉淀不溶解。

为了认清 TiCl₄ 的水解机理, 前人做了很多的工作^[27-29], 发现 TiCl₄ 与水之间的反应过程相当复杂, 与溶液的温度和酸度等条件有关。一般认为, 在冰水浴及强酸介质条件中, TiCl₄ 的水解可能是分三步进行的:



参照前人的研究成果和后期的实验证明: 在合成钛酸钡时, 为了制取在原子水平上分布均匀的钛酸钡粉体, TiCl₄ 溶液中的钛元素应该主要以氧氯化钛 (TiOCl₂) 的形态存在, 即 TiCl₄ 的水解主要进行第二步水解反应。为了探索该反应的反应条件, 本课题进行了大量的实验, 通过将较稀的 TiCl₄ 水溶液 (20℃, 溶度约为 10mmol/L) 用 40 mmol/L 的 NaOH 溶液中和, 作滴定曲线, 如图 3.1。

由滴定曲线可以看出, TiCl₄ 的稀溶液在中和过程中有两个突跃点, 对应的 pH 值分别为 4.45 和 7.75, 呈现出强酸与弱酸形成混合酸的特点。由此可以看出, 在 pH 达到 4.45 以前, TiCl₄ 的水解主要进行第一步反应; 在 pH 取于 4.45 与 7.75 之间, TiCl₄ 的水解主要进行第二步反应; 在 pH 超过 7.75 以后, TiCl₄ 的水解主要进行了第三步反应。

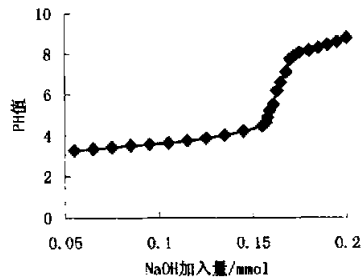
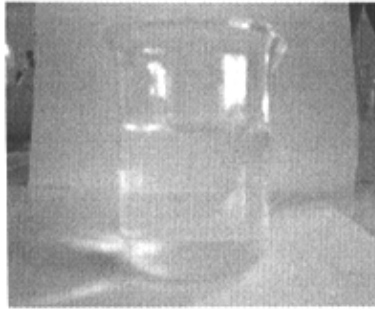
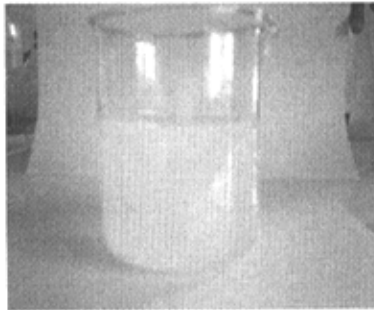


图 3.1 TiCl₄ 稀溶液的滴定曲线

另外从图 3.2~3.4 的实验现象, 我们能看出 TiCl₄ 的水解有明显的三步变化。如图 3.2, 在 pH 值较低的情况下, TiCl₄ 水解液呈橘黄色。随着 pH 值的升高到达 4.5 以上, TiCl₄ 水解液呈淡黄色。随着 pH 值升高到达 8 以上, TiCl₄ 的水解液逐渐浑浊。通过后期的实验, 我们发现用如图 3.3 所示的 TiCl₄ 水解液合成的钛酸钡纯度较高; 图 3.2 所示的 TiCl₄ 水解液次之; 而用图 3.4 所示的 TiCl₄ 水解液合成的钛酸钡有较多的偏钛酸杂质。



图 3.2 TiCl₄ 的水解液 (橘黄色)

图 3.3 TiCl₄的水解液（淡黄色）图 3.4 TiCl₄的水解液（浑浊）

因此，为了得到 TiCl₄ 水解的第二步水解反应，就必须使 TiCl₄ 在酸性的水溶液中进行水解。通过酸性水溶液中的氢离子抑制第三步水解反应的进行。本实验将 TiCl₄ 溶解在预先配制好一定浓度的盐酸溶液中，从而得到制备高质量的纳米钛酸钡所需要的氧氯化钛溶液。

3.2、反应温度的影响

在化学反应过程中，温度是影响反应过程最重要的因素之一。温度的不同，就会产生不同的反应速率。因此对温度应该给予足够的认识^[30-32]。如图 3.5 所示，本实验所合成的样品 1、2 和 3 由于反应温度不同从而得到产品粒径的不同。实验结果表明：反应温度低，产品的粒径较大；反应温度高，产品的粒径小。为了了解其中的原因，我们对不同温度下合成的产品进行热重分析，通过比较热重分析的结果（如图 3.6、3.7、3.8 所示），我们发现：

在合成温度较高的情况下，产物中含水率较低，而在合成温度较低的情况下，产物中含水率较高，且有少量的结晶水。通过上述实验我们认为：在实验中，当反应温度较低时，生成的沉淀物粒径细小，晶格不够完整，表面电性极强，易悬浮，具有明显的胶体性质。因此，在后期的抽滤和水洗过程中，由于颗粒电性相同，产生排斥，同时由于水分子被牢固吸附在颗粒表面，使颗粒间充满了水分子，完全地被浸润，形成水合物。这就导致所得到的滤饼中含有大量水分，烘干时由于毛细管作用，加之细小颗粒的高表面能，使颗粒形成硬团聚。当反应温度高时，产品颗粒已基本上形成完整晶格，表面电性减弱，表面能也随之下降，对水的吸附能力下降，有利于以后的过滤和烘干，从而避免硬团聚体的产生。

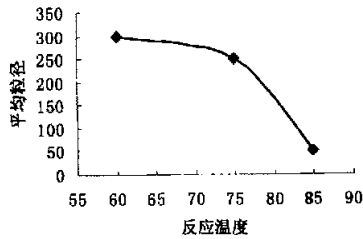


图 3.5 反应温度对产品粒径的影响

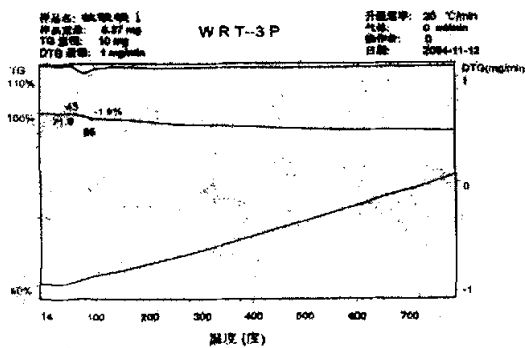


图 3.6 反应温度为 95°C 所合成样品的 TG-DTG 图

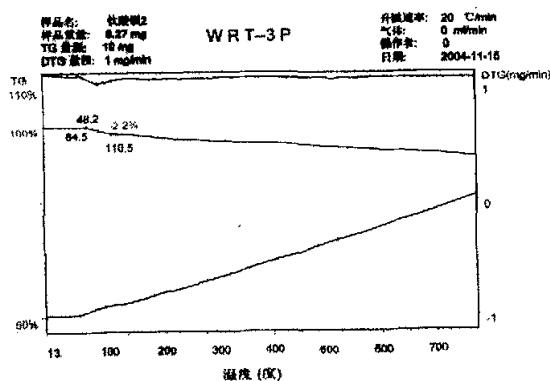


图 3.7 反应温度为 90°C 所合成产品的 TG-DTG 图

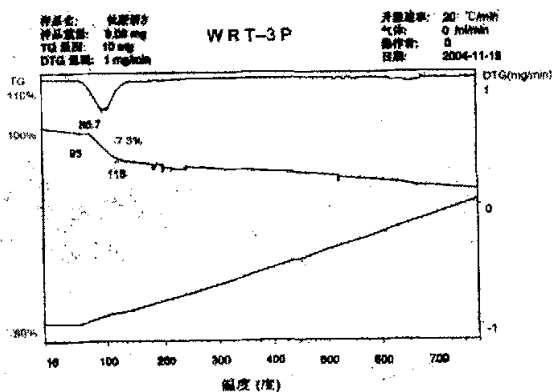


图 3.8 反应温度为 75°C 所合成产品的 TG-DTG 图

3.3、钛钡摩尔比对产品纯度的影响

大量研究表明^[33, 34], 原料中Ba / Ti (摩尔比) 对于产品的纯度和钡钛比的影响很大, Ba / Ti 不当可能导致其它钛酸盐生成, 如 BaTiO₄、BaTi₂O₅、BaTi₃O₇、BaTi₄O₉等。而我们需要得到的产品为 BaTiO₃, 因此选择适当的钛钡摩尔比关系到产品质量的好坏。钡钛物料配比对钛酸钡纯度和产品中钡钛比的影响见表3.1。

表3.1 钡钛物料比的影响

钡钛物料比	钛酸钡纯度	产品中钡钛比	在盐酸中的溶解性
0.96	-	-	浊
0.98	99.65	0.973	较清
1.00	99.78	0.995	清亮
1.02	99.76	1.015	清亮
1.04	99.70	1.038	清亮

由表 1 可知, 当 $Ba / Ti < 0.96$ 时, 由于沉淀物中有偏钛酸等其他钛酸盐的产生, 使产品的溶解性不好; 随着反应物中 Ba / Ti 配比的增大, 产品中 Ba 的含量逐渐增大, 而钛的含量逐渐减少; 在 $Ba / Ti = 1.00 \sim 1.02$ 时, 产物的纯度最高; 当时 Ba^{2+} 加入过量时, 产品的纯度略有降低, 但变化不大, 而在滤液中钡离子的含量增加。这是因为过量的 Ba^{2+} 在强碱性的条件下, 仍然主要以 Ba^{2+} 的形式存在, 在过滤中, 过量的 Ba^{2+} 被过滤到滤液中去了。这样不但造成原料的浪费, 而且使过滤废水中 Ba^{2+} 含量的增加, 从而导致环境的污染。因此, 在原料中 Ba / Ti [(摩尔比) 为 $1.00 \sim 1.02$ 为宜。

3.4、表面活性剂的影响

随着无机材料学的发展, 对原材料质量的要求越来越高, 人们已经认识到高纯、超细、均匀分散的活性纳米粉体是获得具有最佳显微结构的高性能陶瓷材料的重要前提^[36、36]。但一般化学沉淀法制取的纳米粉体会形成团聚体, 这种硬团聚体在压制成形过程中也无法破碎。因为其形状不规则, 与周围基体相比, 其密度、粒度分布、化学均匀性都不同, 烧结时, 在团聚体周围可能产生应力, 形成裂纹, 降低烧结体的致密化速度, 是造成材料显微结

构不均匀、影响性能的主要因素之一。因此，对粉末团聚体形成机理和过程以及如何防止或减少团聚产生的研究是一项具有实际意义的课题。

3.4.1、纳米粒子团聚的形成与控制^[37]

在制备纳米粉体的时候，由于粒子尺寸小，表面张力大，易形成粒子团聚。团聚现象分为两种，一种是软团聚，一种是硬团聚。软团聚主要是由粒子间的范德华力和库仑力造成的，一般通过一些化学作用或者机械作用可以消除这种现象。而硬团聚除了上述两种力外，还由粒子间的化学键、液相桥或固相桥的强烈结合造成。粒子软团聚和硬团聚的结构可通过图 3.9 比较。



图 3.9 软团聚和硬团聚的结构

在液相中，粒子相互作用非常复杂，除了范德华力和库仑力外，根据溶液介质的性质，还存在着毛细管力，溶剂化力，水动力等，如有固相的悬浮液中，固体粒子间的靠近造成的液-液间剪切力阻止它们靠近，但是一旦它们分开，则又表现为吸引力，这些直接影响了团聚情况。在固相中，团聚主要是由固相桥和烧结颈造成的。因此在制备纳米粉体的过程中，液相反应和固液分离（过滤清洗，干燥）等过程都会造成粒子的团聚。在液相中，两个颗粒能聚集在一起成为团聚体，必须克服形成团聚体的势垒 V_b ，表示为 $V_b = V_v + V_e + V_s$ ； V_v 来源于范德华力，为负； V_e 来源于粒子表面吸引的有机大分子的特性，可正可负； V_s 来源于静电吸引力，为正。由式子可知道，要减少粒子间团聚，必须使得 V_b 增大，则就要使 V_v 减小， V_e 增大，以及 V_s 需为大的正值， V_v 与粒子性质，大小和溶剂电性有关， V_e 的正负及其大小由粒子吸引的有机分子

的特性及浓度决定, V_0 的大小可以通过调节 pH 值, 温度等参数来调节; 在固液分离阶段, 颗粒间由于溶解-沉淀平衡形成的晶桥的互相结合, 形成团聚, 或者有其他盐类物质在颗粒之间形成的结晶盐的固相桥, 使得颗粒紧密结合。此外, 固液分离时颗粒间的微量水通过氢键, 形成液相桥将粒子连接在一起, 还有水分的受热蒸发, 在颗粒间造成的毛细管收缩, 形成硬团聚。

近期研究结果表明: 团聚体形成, 在液相反应阶段中的工艺条件影响要比固液分离等阶段的影响大得多。因此, 我们的任务是如何在液相反应阶段中, 采取有效得措施, 防止硬团聚的产生或减少团聚粒子的尺寸与强度, 从而提高粉体的性能。根据本实验的基本情况, 通过对液相反应阶段工艺条件的控制和选择合适的高分子表面活性剂, 采用不同的添加方式来增强沉淀过程中的静电效应与位阻效应, 从而改变沉淀粒子的分散状况, 以实现沉淀、干燥过程中团聚的控制, 来减少或避免硬团聚现象的发生。

3.4.2、表面活性剂的选择

表面活性剂有离子型与非离子型两类, 它们都是由极性的亲水基和非极性的疏水基两部分构成, 用离子表面活性剂在沉淀反应中会引入 Cl^- 、 K^+ 等杂质离子, 在水洗时若不能脱除干净会对材料的化学性能产生不利影响。非离子表面活性剂具有静电因素和空间因素, 能使沉淀粒子处于高度分散状态, 减少团聚现象。本实验通过在液相反应及抽滤的工艺添加适当的表面活性剂以改变沉淀的分散状况, 减少团聚体的产生。所以选择聚乙二醇、正丁醇为表面活性剂, 该表面活性剂具有良好的水溶性、化学稳定性、大的表面张力降低能, 对粉末粒子具有一定的吸附作用, 能实现从空间上阻止沉淀粒子间的缔合作用。

3.4.3、添加表面活性剂的效果

本实验通过不加表面活性剂、添加聚乙二醇、正丁醇三种方式来讨论添加表面活性剂的效果。经过研究发现, 如下图 3.10、3.11 所示: 不添加表面活性剂的产品团聚较严重, 硬团聚。添加

正丁醇的产品有点团聚，但是软团聚，经研磨容易分散。添加聚乙二醇的产品几乎没有团聚，粉体蓬松，轻轻研磨就很分散。

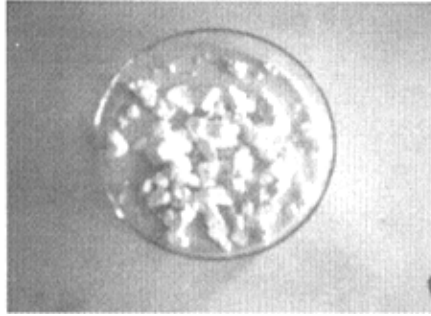


图 3.10 没有添加表面活性剂合成钛酸钡的数码照片

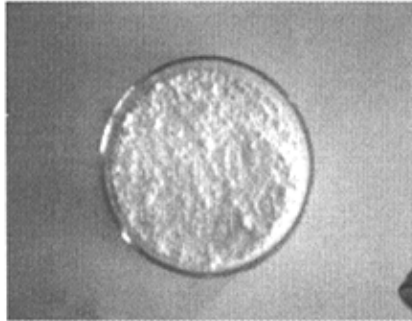


图 3.11 添加聚乙二醇表面活性剂合成钛酸钡的数码照片

3.5、加料方式的影响

对于加料方式的影响，以前的文献中讨论不多。实验证明，不同的加料方式对产品的粒径和纯度具有很大的影响。在相同的反应温度和反应时间等条件下，我们采用两种不同加料方式进行比较，（1）将加热的氢氧化钠溶液加入到一定温度的钛钡混合溶液中；（2）将加热一定温度的钛钡混合溶液加入到升温到一定温度的氢氧化钠溶液中。经过对两种途径所获得的产品进行检测，我们发现（如图 3.12、3.13、3.14、3.15 所示，其中图 3.12 为途径 1 所获得产品的 TEM 照片；图 3.13 为途径 1 所获得产品的 XRD 谱图；图 3.14 为途径 2 所获得产品的 TEM 照片；图 3.15 为途径 2

所获得产品的 XRD 谱图): 通过途径 1 所获得的产品粒径分布不均, 而且含有杂质。而通过途径 2 所获得的产品粒径分布均匀, 纯度较高。

通过对上述两种加料方式进行研究, 我们认为途径 1、2 所获得的产品品质不一样, 主要原因在于: 途径 1 反应的开始阶段, 钡钛混合溶液的 pH 值很低, 有大量的 H⁺ 存在, 刚加入的氢氧化钠首先与 H⁺ 反应, 使溶液的 pH 值逐渐升高。钛离子在较低的 pH 值下就能与 OH⁻ 结合生成沉淀, 而 Ba²⁺ 要在较高的 pH 值下才能沉淀下来。这样就会造成钛钡离子沉淀不均, 从而引起产品粒径的不均匀。另外开始沉淀下来的钛离子, 有一部分会以活性较差的 β-偏钛酸形式存在^[36], 其很难参加后期的反应, 从而引起产品的纯度较低; 途径 2 反应的始终都有大量的 OH⁻ 存在, 溶液中 pH 值变化很小, 因此能克服途径 1 所存在的问题。

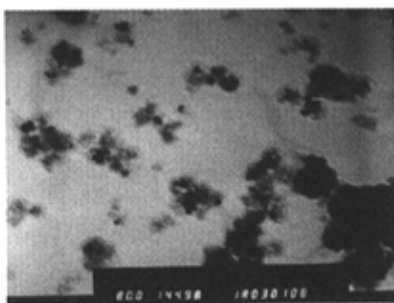


图 3.12 途径 1 所获得产品的 TEM 照片 (0.8×10^6)

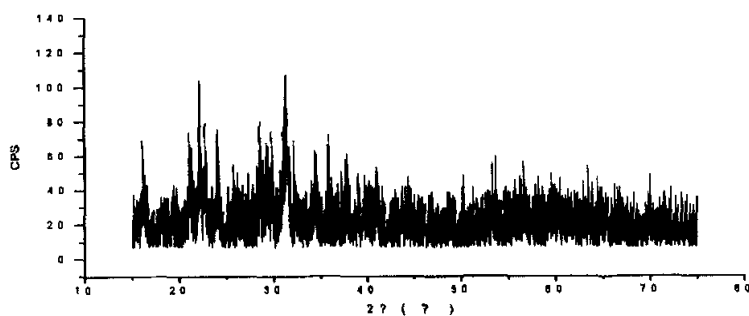


图 3.13 为途径 1 所获得产品的 XRD 谱图

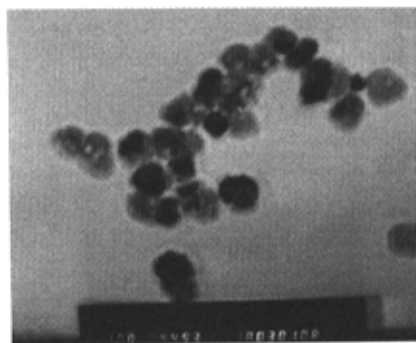
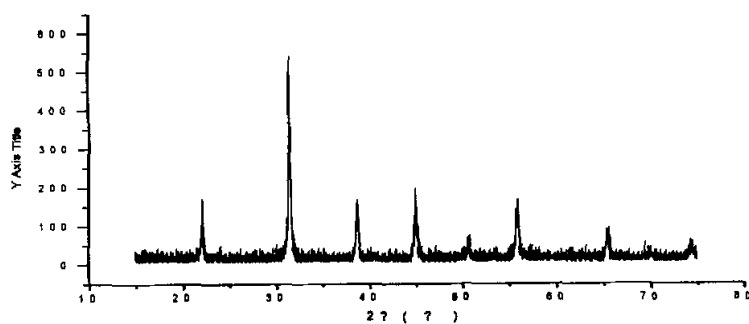
图 3.14 途径 2 所获得产品的 TEM 照片 ($1 \times 10^6 \times$)

图 3.15 途径 2 所获得产品的 XRD 谱图

3.6、反应时间的影响

选取 Ba / Ti (摩尔比) 为 1.02: 1, 其它条件不变的条件下, 仅仅改变反应时间, 考察反应时间对反应结果的影响, 实验结果见表 3.2 和图 3.16、3.17。

表 3.2 反应时间对反应结果的影响

反应时间 (h)	纯度 (%)	Ba / Ti	在 HCl 中的溶解性
1	96.64	1.000	浑浊
1.5	97.58	1.005	较浑浊
2	99.80	1.001	清亮
2.5	99.80	1.003	清亮

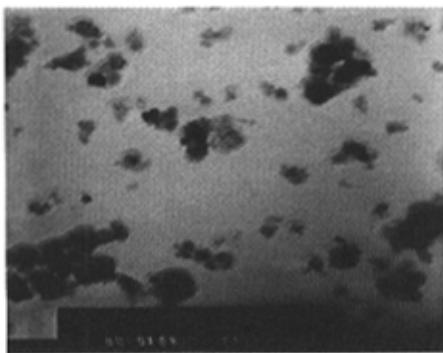


图 3.16 反应时间为 1 小时所的产品 TEM 照片 (1×10^6)

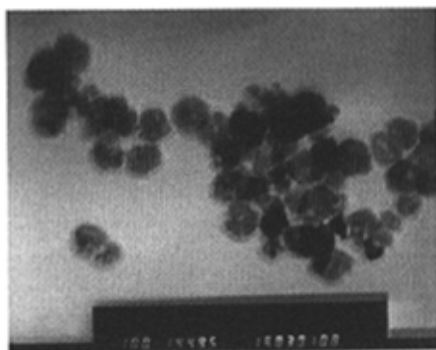


图 3.17 反应时间为 2 小时所的产品 TEM 照片 (1×10^6)

从表 3.2 可以看出，反应时间小于 1.5 小时，反应不完全，所得的产品纯度低；反应时间大于 2 小时，产品的纯度和 Ba / Ti 都符合要求。从图 3.16、3.17 可以看出：在一定的反应条件下，随着恒温时间的延长，晶粒长大，晶粒形状趋于完整，粒度分布范围也减小。而在相同的反应温度条件下反应时间短，生成的小晶粒显露的晶面指数越高，聚集而成的粒子形态不规整。由实验结果可见：随着反应时间的延长，粉体粒度分布均匀，纯度也逐渐提高。但反应时间超过 2 小时以后，产品的粒度和纯度变化不大，从节约能源和寻找最佳工艺条件出发，反应的时间选取 2 小时为好。

3.7、pH 值的影响

pH 值对 BaTiO₃ 晶体的形成和团聚状态有明显的影响^[39, 40]。从热力学的角度来看, BaTiO₃ 只能在高碱性的条件下稳定存在。M. M. Lencka 和 R. E. Riman 通过热力学模拟分析发现^[41], pH 值的提高有利于制备粒径小、粒度分布均匀和团聚少的纳米 BaTiO₃ 粉体。

本实验考察了三种 pH 值 (PH=7、10、13.5) 条件下的反应情况, 证明了上述观点。如图 3.18、3.19、3.20 所示; 随着 pH 的升高, 其纯度增加。在 pH=7 的条件下, 反应所得产品中 BaTiO₃ 含量很少, 通过图 3.15 能看出, 所得产品得 XRD 图谱中含有很多杂峰。在 pH=10 的条件下, 反应得到的产物, 如图 3.16 所示, 其产品的大部分为钛酸钡, 但有杂质的产生。当 pH=13.5 以上时, 得到的产物为白色沉淀物, 经干燥后, 产品蓬松, 粒径细小, 通过图 3.17 其产品得 XRD 图谱能看出, 其纯度很高。

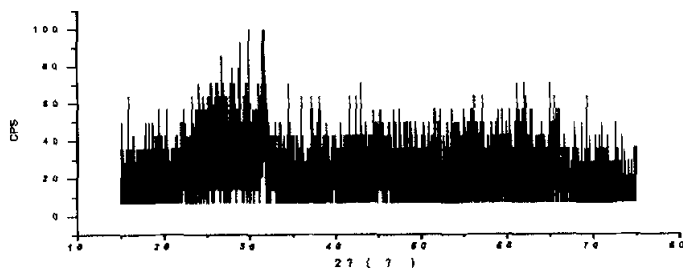


图 3.18 pH 值为 7 时所得产品的 XRD 图谱

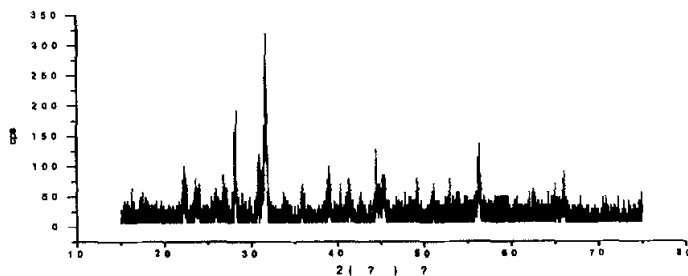


图 3.19 pH 值为 10 时所得产品的 XRD 图谱

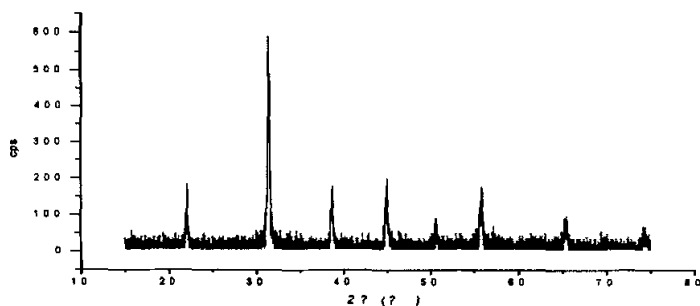
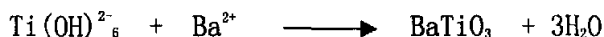


图 3.20 pH 值为 13.5 时所得产品的 XRD 图谱

pH 值对粉体性能的影响与反应过程有关。由于 TiCl₄ 极易与 H₂O 发生反应，生成 Ti(OH)₄ 沉淀，在碱性条件下，OH⁻ 与 TiCl₄ 及水分子互相作用，生成 Ti(OH)₆²⁻ 络合离子^[42]。然后这种含钛的络合阴离子与钡离子发生中和反应。反应方程表示为：



其中钛络合离子的生成必须在碱性条件下，在溶液 pH=13.5 时，水解反应由 OH⁻ 的亲核取代引起，水解速度大于聚合速度，水解比较完全，沉淀的生成主要由缩聚反应机理控制，沉淀结构有序程度好。当 pH 值减少到 7 以下，由于缩聚反应速率远大于水解反应，水解有 H₂O 的亲电机理引起，缩聚反应在水解完全进行前即已开始，得到的是水合二氧化钛，不能形成钛络合离子。在 pH 值为 10 的溶液中，由于溶液电离为反应提供了 OH⁻，因而能得到沉淀骨架，但由于 OH⁻ 浓度较低，反应仍然会形成水合二氧化钛沉淀，使粉体的性能略差。

pH 值对粉体性能的影响还与 ζ 电位的变化有关。粉体的等电点在 1.7~1.9 之间，在低于等电点的一端，随 pH 值的减少，粉体的 ζ 电位迅速增大，在高于等电点一端，ζ 电位随 pH 值的增大缓慢降低，在 pH=8 以上，ζ 电位保持不变。当 pH 值较大时，由于偏离了等电点，粒子间的互相排斥作用增加，减少了颗粒间的团聚作用，也使得粉体的分散性较好。

3.8、陈化时间的影响

选择恰当的陈化时间有利于制备出性能最佳的粉体。沉淀反应形成的聚合物聚集长大成为小粒子簇，它们互相碰撞连接成大粒子簇，同时，离子被包裹于固相骨架中失去流动性，形成沉淀。沉淀物在陈化的过程中，由于粒子接触的曲率半径不同，导致它们的溶解度产生区别，另外，在陈化的过程中沉淀还会发生 Ostward 熟化^[43]，即大小粒子因溶解度的不同而造成平均粒径的增加。陈化时间过短，颗粒尺寸分布不均，时间过长，粒子长大、团聚、不易形成超细结构，因此陈化时间的选择对粉体的微观结构非常重要。通过实验可知（如表 3.3），在其他条件不变的情况下，钛酸钡颗粒粒径随陈化时间的加长而增加，而颗粒的比表面积则随陈化时间的增加而减少。为了得到粒径较小的 BaTiO₃ 粉体，陈化时间不宜过长。

表 3.3 不同陈化时间的测量结果

时间 (h)	比表面积/m ² .g ⁻¹	颗粒平均粒径/nm
1	19.6	43.8
2	15.2	56.4
3	10.1	84.8

3.9、后处理条件对颗粒粒径的影响

纳米钛酸钡由于其粒子细小、比表面积大，加上它又是具有强烈带电吸附的固体，表面活性点很多，所以在钛酸钡原子级粒子之间存在强烈的集结趋向，易于形成附聚体或聚集体，其中大于 5 μ 的聚集体称为粗粒子。颗粒的大小及聚集状态不仅受到生成条件的影响，其后处理也起到关键的作用。

化学沉淀法和水热法得到的前驱体都要经过多次洗涤，以提高产品的纯度和除去不需要的杂质离子，这些洗涤后的物质成为产品的必经工艺就是干燥。烘干是最常用的方法，但是烘干往往导致颗粒之间的硬团聚，而且，烘干过程中，浆料和沉淀物是

由外向内干燥和收缩的，外层收缩后，会阻碍内部水分的蒸发。两个粒子间表面羟基（—OH）作用，进一步脱水，则导致颗粒间真正的化学键合作用，从而形成难以分散的硬团聚。通过在不同温度下对反应产物进行常规烘干发现，普遍存在产品颗粒较粗，粗硬粒子较多的情况。

在反应条件相同的情况下，先将前躯体进行乙醇洗涤，然后进行干燥，通过改变干燥条件得到产品。经过比较发现，乙醇洗涤后的产品比常规烘干没有经过表面处理的产品，能够有效减少颗粒的粒径，这是因为，常规干燥由于毛细管力的作用，将颗粒压向一起，此时一些颗粒的键由于结构的非弹性而断裂，同时产生一些新键，形成二次粒子，降低了表面活性能，进入了较稳定的状态。乙醇在洗涤时具有一定表面处理剂的作用，一方面可以降低表面活性能，另一方面也有屏蔽作用，从而使表面羟基无法形成桥接或化学键合，有效的防止了粗粒子的生成。

3.10、最佳工艺条件

实验中各种工艺参数都不是独立的，而是互相影响的。在我们研究各种工艺参数范围内经过分析比较，得出以下较为理想的工艺条件。

(1) 四氯化钛的水解应该在冰水浴下，使溶液的 PH 值保持在 4.45 到 7.75 之间，在电动磁力搅拌器的作用下，将四氯化钛溶液缓慢的滴加到酸性水溶液中。以配制成略呈淡黄色的四氯化钛溶液。

(2) 原料中 Ba / Ti [(摩尔比) 为 1.00~1.02 为宜。

(3) 为了得到纳米尺度的钛酸钡粉体，反应温度应该控制在 85℃ 以上。

(4) 反应体系中应该加入聚乙二醇（按总反应物质量的 1~2% 比例加入）作为表面活性剂。

(5) 料方式为将钛钡混合液加入到氢氧化钠溶液中。

- (6) 反应时间在 2 小时左右。
- (7) 反应在 pH 值应该保持在 13.5 以上。
- (8) 在样品进行干燥前，用无水乙醇对样品进行洗涤。

第四章 钛酸钡成核生长机理

4.1、成核机理^[43-46]

无论怎样的前驱体，在溶液中总会逐渐形成包含金属元素的较大多核化合物单元 S。这些单元体能形成离散的被称为一次颗粒的固体单元。关于它们的理论集中于它们的大小而不考虑它们的内部结构。在这个过程中有明显的两步：

(1) 成核：归因于多核单元 S 的统计碰撞和不稳定连接而在溶液中成核；

(2) 生长：对应于核的大小稳定增加；

当形成半径为 r 的球形颗粒时，吉布斯自由能的变化可表示为：

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + 4/34 \pi r^3 \Delta G_v$$

第一项为正，新形成的表面具有表面张力 γ ；第二项为负，这是固体粒子能稳定存在的原因。 ΔG_v 为分子在每个单位体积中自由能差。在初期阶段总的自由能变化随着半径 r 而增加，然后达到一个最大值 r^* ，最后下降。如图 4.1 所示：

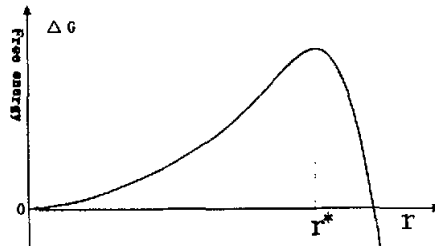


图 4.1 自由能的变化与颗粒粒径的关系

虽然进化过程的第二阶段在热力学上是有利的 (ΔG 减少)，表示生长过程，但此过程仍被称为成核过程，这个过程只是不稳定的热力学波动结果。比 r^* 小的颗粒称为胚；比 r^* 大的颗粒称为核。

当然异相成核也可能存在，可能是由于外物如灰尘、水解副产物引起的。但这种成核方式对形成单一粒径的颗粒来说应该预

先避免。

如果不小心控制混入杂质，当新核形成的时候，首先成核的颗粒可能有一个足够的生长时间，这样粒径的分布就较宽了。被称为单分散的粉体，粒径分布只在平均粒径范围附近。较典型的单分散的粒径标准差是 15%。

获得单分散的粉体需要关于成核与生长的半定量知识。由 La. Mer 和 Dinger 提出的理论认为，生长速率 g 和成核速率 N 是所溶解化合物浓度的增函数，如图 4.2 所示，从一个给定浓度的溶液开始，多核单元形成固态颗粒的发展过程如图 4.3 所示。

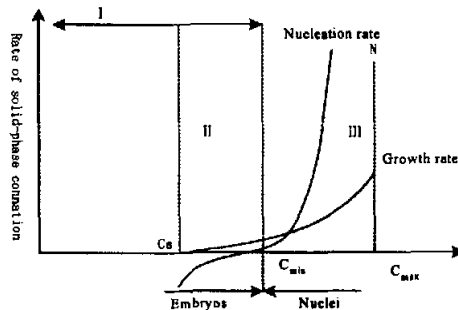


图 4.2 成核速率和生长速率与溶液中化合物浓度得关系

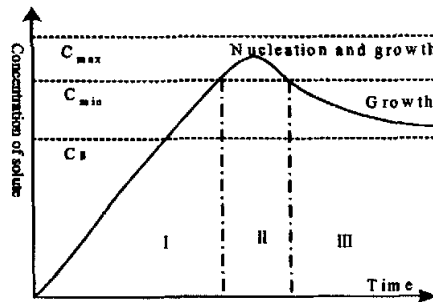


图 4.3 多核单元形成固态颗粒的发展过程

只要溶度高于 C_s ，生长过程就是可能的；而成核则必须是溶度大于 C_s 一定值 $C_{s, \min}$ 才进行。在图 4.3 中的 I 区是诱导区域；在 II 区成核和生长同时进行，但如果生长速率较低，成核速率较高，则溶度可保持在 $C_{s, \min}$ 上一个足够的时间成核而没有足够

的时间生长的区域。

如果速率大小相反则应限制成核在一小段时间。在Ⅲ区，只有生长现象。当少量核形成时，大的颗粒生长，它们的颗粒变化与相对过饱和度 $(C-C_s)/C_s$ 成反比减小。合成单分散颗粒的最简单方法称为强制水解。对于给定的溶度它允许有足够的时间成核。当溶度低于 $C_{s, \min}$ 只有生长现象。

饱和度也可以利用温度来调整。对于给定溶液，当温度 T_1 为时溶度在 C_s 和 $C_{s, \min}$ 之间，后降低到 T_2 时 C_s 在一个新的成核临界状态 $C_{s, \min}$ 饱和，这时形成一些核。一旦所需的核数目达到了，就可以将温度重新升温至 T_1 ，在此温度下不能成核，但生长过程仍能进行。

另一种方法是利用分离的反应容器来控制成核与生长过程。成核反应容器中溶液溶度大于 $C_{s, \min}$ ；另一容器中溶液必须有一个在 $C_{s, \min}$ 与 C_s 之间的溶度。所成核从第一个反应容器中放入第二反应器中，连续的过程就形成了。

如果控制不当，就会出现二次成核，从而出现如图 4.4 所示中的分散粉体。在我们的工艺中，由于没有此系统的定量数据，主要采用前两种方法来控制成核生长。在本二元系统中与上面的理论符合的很好。当然，对于二元系统，控制反应的参数很多，并不如理论中那么简单，主要依靠经验。如果调整参数，可以获得基本单分散的粉体。

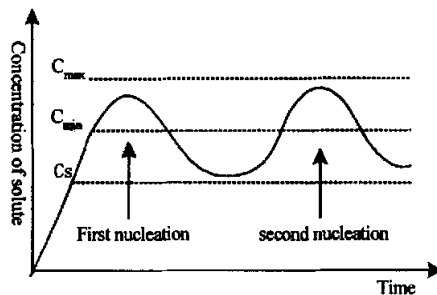


图 4.4 双分散粉体得成核生长过程

4.2、生长的微观机理和颗粒形态^[47, 48]

成核之后的生长过程可以利用多核化合物达到颗粒表面的传递或碰撞连接来调整。在后一种情况，每新的一层必须自身成核，但表面成核与体积成核是有区别的，单层成核形成于生长过程中，它使颗粒补充物质更容易。

单核生长体系中，一旦有一个阶梯在颗粒表面形成了，这层就有足够的时间发育完全，而在这之前不会出现新的阶梯。因此，在生长过程中一层一层地加在颗粒表面，在大的尺寸范围内则是小表面。这样的颗粒因此有较规则的外形。如果近似为球形半径，则生长速率正比于颗粒表面积：

$$dr/dt=Kr^2$$

这里 K 是比例常数。对两个原来半径为 r 和 r* 的颗粒 (r < r*)，在生长过程中相对差表示如下：

$$dr/r=(r/r^*) dr^*/r^*$$

这种体系不能形成单分散颗粒或对形成单分散不利。

随着颗粒的生长，半径越来越大；当有颗粒加入时，开始多核生长。在这个机制中，形成新阶梯很快，在原来的一层发育完整前新的一层就形成了。颗粒表面在分子范围不再光滑，在宏观范围形成较小的平面。这就是说颗粒失去其单晶的规则外形而成球形。在这种情况下，颗粒的生长速率基本上固定，而在不同时间成核的两个颗粒之间的相对粒径差表示如下：

$$dr/r=(r_0/r) dr_0/r_0$$

随着多核生长的进行，颗粒以一个增加的速率来获得新的复合物。当多核化合物的供给变得不够时，扩散过程开始控制生长过程，此时颗粒外形仍是球形的。粒径的变化简单表示如下：

$$dr/dt=D(C-C_s)V_m/r$$

式中 D 为扩散系数，V_m 是固态材料得摩尔体积，C_s 是多核化合物得饱和浓度。C 是实际浓度。此时两个颗粒粒径的相对差为：

$$dr/r=(r_0/r)^2 dr_0/r_0$$

对扩散生长过程，这是一个很有效得简化。此过程中对获得单分散的粉体十分有利。与多核生长过程相似，在分子范围颗粒表面是粗糙的阶梯，但在宏观的范围颗粒外形十分接近光滑的球形。

三个生长过程相比较而言，粒径是一个重要的参数。对于给定饱和度的体系，当粒径小时，单核生长过程起重要作用；多核生长过程在粒径大时占主要地位；最后是扩散过程起决定作用。同时，饱和度也是一个重要参数。在一个典型地水解过程中，即颗粒开始以单核生长（规则的外形），然后变成多核生长和扩散生长过程（球形）。当浓度降到足够低时又可变成多核生长。最后，如果溶质饱和度降到很低，单核生长也可能再次发生，而颗粒外形从球形变成平面形，这就是因实验条件和系统不同而出现不同的颗粒外形的原因。

总的来说，在我们的实验中沉淀时间都较为长，只要浓度不够高，三个生长过程都可能得到充分地发展，所以，一般不可能出现纯粹地单核生长。

第五章 结论与展望

5.1、结论

本课题以四氯化钛、氯化钡和氢氧化钠为原料，采用常压水相一步合成法制纳米钛酸钡粉体。通过对实验过程的研究及对工艺过程的分析讨论可得出以下结论：

1、通过对工艺条件的研究，本课题提出了制备纳米钛酸钡粉体新方法和新的工艺条件，即常压水相一步合成法。与文献已报道的工艺条件相比，本方法具有常压，低温，操作简单，反应周期短，节约能源等很多优点，同时能够克服生产纳米钛酸钡过程中所引起的硬团聚、颗粒变粗等现象。

2、本研究通过对钡、钛原料的分析，采用了新的原料：四氯化钛、氯化钡和氢氧化钠。与其他用液相法制备纳米钛酸钡相比（如水热法、溶胶-凝胶法采用钛金属的醇盐为原料），该方法所使用得原材料低廉易得。

3、通过对制备的纳米钛酸钡粉体样品进行 TEM 分析，得出该方法制备的钛酸钡粉体的晶粒尺寸在 30~70nm 之间，粒度分布均匀。

4、由粉体 X 射线衍射图，对照 JCPDS 标准数据，发现该法制备的产品是较纯净的四方晶系，为均匀球形的钛酸钡晶体（JCPDS No:05-0626）。

5、通过对粉体制备过程工艺参数的实验研究，得出使用常压水相一步合成法制备纳米钛酸钡的最佳工艺参数为：pH 为 13.5；反应温度应在 85℃；反应时间在 2 小时左右；原料中 Ba / Ti[(摩尔比) 为 1.00~1.02 为宜；陈化时间为 2 小时。

5.2、展望

我们已在较温和的条件下，采用常压水相一步合成法制备了四方性较高的钛酸钡粉体，与国内外已报道的合成方法相比，反应时间大大缩短，生产成本大大降低，生产效率提高很多，且无须煅烧，解决了钛酸钡过程中产品需要煅烧所引起的硬团聚、颗

粒变粗等现象。有望应用于制造 MLCC 等电子器件。

本课题虽然达到了预期的研究目标，但是由于时间有限和实验条件的限制，同时影响常压水相一步合成法制备了纳米钛酸钡粉体的因素很多（钛、钡原料的选择，Ba/Ti 摩尔比，合成温度与时间，表面活性剂的选择），工作量很大，加上纳米粉体本身的性能表征研究相当复杂，使得完成该方法的全面、深层次研究尚有一定的差距。若能在下述几个方面继续进行研究或优化，有望进一步改善粉体的特性和陶瓷烧结体的性质（铁电性、介电性与烧结特性等）。例如：

1. 对钛酸钡的成核机理进行深入的研究；
2. 钛酸钡粉体四方相成分精确表征方法与分析；
3. 粉体中缺陷，如 OH 和杂质等的消除；
4. 对钛酸钡粉体进行掺杂实验，以提高其化学性能。
5. 利用微波对产品进行干燥处理，从而达到减少粉体的粒径；
6. 可结合超重力反应装置的优点，实现在超重力场作用下液液两相的反应，可控制备纳米钛酸钡。

参考文献

- [1] 周瑞发等. 纳米材料技术. 国防工业出版社, 2003.
- [2] 张燕红, 邱向东. 纳米颗粒材料的制备(1)[J]. 稀有金属, 1997, 21 (6): 451-457.
- [3] 李维芬. 纳米材料得性质. 现代化工, 1999, 16 (6) 44-47.
- [4] 王世敏等. 纳米材料制备技术. 化学工业出版社, 2002, 2.
- [5] 钦征骑等. 新型陶瓷材料手册, 南京: 江苏科学技术出版社, 1996: 580-590
- [6] 全学军, 蒲昌亮. 钛酸钡得制备进展[J]. 材料导报, 2002, 16 (6): 45-47.
- [7] 王春风, 黎先财. 纳米钛酸钡的制备及其研究现状. 江西化工, 2002, 28 (4): 32-34
- [8] 关自斌等, 电子陶瓷用钛酸钡粉体制备技术进展及市场供需述评, 湿法冶金, 1997, 4 (12): 1-10.
- [9] 邹正光, 李金莲等. 高能球磨法在复合材料制备中的应用[J]. 桂林工学院学报, 2002, 22 (2): 174-178.
- [10] Newalkar B L, Komarneni S, et al. Microwave- Hydrothermal Synthesis and Characterization of Barium Titanate Powders[J]. Materias Reseasch Builetin, 2001,36:2347-2355.
- [11] 范恩荣. 钛酸钡超细粉体合成途径探讨[J]. 电瓷雷器, 2000, 6 (2): 16-20
- [12] 徐华芯, 古宏晨. 高纯超细钛酸盐的喷雾反应制备方法. 中国专利: 126225A, 2000.
- [13] Beck CH, Hartl W, et al. Size-controlled Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ by a Sol-Gel Type Hydrolysis in Microemulsion-provided Nanoreactors[J]. J Mater Res, 1998,13(11):3174-318.
- [14] 齐建全, 李龙生等. 钛酸钡纳米粉体的溶液直接合成法. 钛

- 工业进展, 2003, 20(6):25-27.
- [15] 苏毅, 胡亮等. 溶胶-凝胶法合成钛酸钡超细粉体工艺研究. 材料科学与工艺, 2000, 8(9): 84-87.
- [16] 李纹军, 施尔畏等. 水热法制备 BaTiO₃ 粉体. 硅酸盐学报, 1999, 6(12): 714-719.
- [17] 顾达, 顾燕芳等. 络合沉淀制备 BaTiO₃ 超细粉体. 电子元件与材料, 1995, 14(10): 15-18.
- [18] Eckert Jr, J O, Hung-houston C C, et al. Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate[J]. J Am Ceram Soc, 1996,79(11):29-39.
- [19] 游文南. PTC 陶瓷用钛酸钡粉体材料得质量要求. 电子元件与材料. 1995, 14(3): 54-58.
- [20] 王镇山, 李怀玉. 钛酸钡得研制[J]. 无机盐工业, 1998, 3: 8-11.
- [21] 刘方涛, 沈志刚等. 超重力反应沉淀法 (HGRP) 制备纳米 BaTiO₃ 的研究. 北京化工大学学报, 2003, 30(1): 5-8
- [22] Overamenko N A, Shvets L A, et al. Kinetics of Hydrothermal Synthesis of Barium Metatitanate[J]. Izv Akad Nauk SSSR Neorgy Mater, 1979,15(11):82-85.
- [23] 朱启安. 钛酸钡制备新方法研究. 无机盐工业, 2000, 32(2): 8-12
- [24] 邓时, 古墨. 高纯超细钛酸钡粉体中钡钛的测定. 材料科学与工艺, 2002, 15(11):181-182.
- [25] 方佑龄, 赵文宽等. BaTiO₃ 纳米晶的制备和结构. 高等学

- 校化学学报. 1996, 17 (11): 1685-1686.
- [26] 汪国忠, 张立德. 化学沉淀法制备纳米 BaTiO₃ 粉体. 化学研究与应用. 1999, 11 (2): 180-183.
- [27] 陈瑞澄. 四氯化钛水解过程的研究. 湿法冶金., 1999, (3): 1-7.
- [28] 张赞锋, 候艳红. 高纯超细钛酸钡的研制. 粉体技术, 1996, 2 (3): 31-35.
- [29] Hildenbrand V D, Fuess H, et al. Structural investigations on TiCl₄ Solutions. Z Phys Chem, 1996, 194(2):139-150.
- [30] 上官文峰, 李友胜等. BaTiO₃ 超微粒的共沉淀法研究. 上海建材学院学报, 1993, 6 (1): 1-5.
- [31] 丁士文, 马广成等. 钛酸钡纳米粉的合成与陶瓷制备. 功能材料, 1998, 29 (1): 72-74.
- [32] 施尔畏, 夏长泰等. 水热法制备的 BaTiO₃ 微晶粒的特性. 无机材料学报, 1995, 10 (4): 385-390.
- [33] 吴淑荣, 李东升等. 不同 Ti/Ba 摩尔比的钛酸钡纳米晶粉体的 Sol-gel 法制备与表征. 功能材料, 1999, 30 (2): 179-181.
- [34] 柏朝晖, 王学荣等. 溶胶-凝胶法制备 BaTiO₃ 纳米粉体. 长春理工大学学报, 2002, 25 (4): 7-10.
- [35] 马亚鲁, 张彦军等. BaTiO₃ 超细粉体的溶胶-沉淀法制备及表征. 硅酸盐通报, 2002, (1): 25-58.
- [36] 畅柱国, 杨孟林等. 纳米晶 BaTiO₃ 粉体的合成研究. 电子元件与材料, 2002, 21 (3): 4-6.
- [37] 罗电宏, 马荣骏. 对超细粉末团聚问题的探讨. 湿法冶金, 2002, 21 (2): 57-61.
- [38] 栾伟玲, 高濂等. PH 值对 BaTiO₃ 纳米粉体性能的影响. 无机材料学报, 1999, 14 (2): 287-289.
- [39] 赵培峰, 孙乐民. BaTiO₃ 纳米粉体的一种制备技术及其影

- 响因素. 河南科技大学学报, 24 (1): 8-11.
- [40] 赵文珍, 溶胶-凝胶科学技术的发展及现状[J], 材料导报, 1993, (3): 12-125;
- [41] Zee Hoon Park, Hyo Soon Shin, et al. Particles size control of barium titanate prepared from barium titanate oxalate[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997,80(6):1599-1604.
- [42] 黄德春, 王志祥等. 结晶成核与生长两阶段的模型识别研究. 化工时刊, 2004, 18 (3): 31-33.
- [43] 吴锋民. 一维随机成核生长模型. 物理学报, 1996, 45 (12): 1960-1969.
- [44] 王春生, 雷永泉等. 成核过程的热力学分析. 人工晶体学报, 1994, 23 (1): 50-57.
- [45] 王四亭, 朱洪滨等. 钛酸钡晶体生长研究. 人工晶体学报, 1995, 24 (1): 15-19.
- [46] 李武, 高世扬. 晶体生长机理. 盐湖研究, 1994, 2 (3): 76-81.
- [47] 姚奎, 孔令兵等. BaTiO₃ 微粉的溶胶凝胶制备与表征. 西安交通大学学报, 1996, 30 (12): 39-44.
- [48] Wang wei tian, Yang guang, et al. Large third-order optical nonlinearity in Au nanometer particle doped BaTiO₃ composite films near the resonant frequency. Chinese Physics, 2002,11(12): 1324-1327.

攻读硕士期间公开发表的论文目录

1. 阳鹏飞, 周继承, 谢放华. 超重力技术在合成纳米材料中的应用. 材料导报《纳米与新材料专辑II》, (2004): 5-9.
2. 阳鹏飞, 周继承. 直接沉淀法合成纳米钛酸钡粉体的研究. 无机盐工业 (已采稿)

致谢

首先，向我的导师周继承教授表示最诚挚的谢意，感谢他三年来在学习、生活和科研中对我的关怀和指导，周老师严谨的治学态度、勤奋的敬业精神和乐于助人的精神为我树立了很好的榜样，他在专业领域中孜孜不倦的探索精神也使我倍增了从事专业学习和研究的信心和决心。

感谢谢放华和廖立民两位老师给予的帮助还有杨运泉教授、刘跃进教授等化工学院所有的老师在工作和学习中给予我的帮助。

感谢师姐赵虹、吴建懿和师兄曹俊，以及李有凤同学在生活、学习和实验中的帮助，同时 03、04 级师弟们在平时实验及论文撰写过程中给予的方便表示感谢。

感谢张志成、李妮丽等原 04 届本科毕业的同学在本课题的实验过程中所付出的辛勤劳动。

在整个读研期间，许多老师和同学都曾给予了种种帮助，在此，一并表示衷心的感谢！