

文章编号:1674-2869(2015)06-0042-04

# 钛酸钡和十三钛酸钡的水热法合成

徐 军,许 杰,孔 旗

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**钛酸钡是具备高介电常数、低损耗的铁电材料,十三钛酸钡是具有低介电常数、高品质因子的微波介电材料,目前为止鲜有利用水热法合成单相十三钛酸钡的相关研究报道.以一水合氢氧化钡和四氯化钛为反应原料,通过控制钡/钛摩尔比,利用水热法制备得到了钛酸钡和十三钛酸钡,研究了钡/钛摩尔比对反应产物的影响.采用 X 射线粉末衍射仪检测所得产物的相成分,利用扫描电子显微镜观察利用水热法制备得到的十三钛酸钡的形貌.结果表明,当钡/钛摩尔比为 1:1 时,水热反应产物为钛酸钡.当钡/钛摩尔比为 1:4 时,水热反应产物为非晶相,经过晶化热处理后得到十三钛酸钡.且所制备得到的十三钛酸钡为不规则块状,粒径大小在 0.3  $\mu\text{m}$  到 1  $\mu\text{m}$  之间,有一定的团聚现象.

**关键词:**铁电材料;微波介电材料;非晶相;水热法

中图分类号:TB35

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.06.009

## 0 引 言

氧化钡-二氧化钛( $\text{BaO-TiO}_2$ )体系中含有多种具有优良性能的化合物<sup>[1]</sup>.钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )是  $\text{BaO-TiO}_2$  体系中经典的铁电化合物,具有高介电常数和低介电损耗,在多层陶瓷电容器以及铁电随机存储器中得到了广泛的应用<sup>[2-3]</sup>.二钛酸钡( $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ )是近几年被发现的在 b 轴方向具有较大介电性能的铁电材料,相比  $\text{BaTiO}_3$ , $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  具有更高的居里温度,因此具有较大的应用前景<sup>[4]</sup>.十三钛酸钡( $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ )是  $\text{BaO-TiO}_2$  体系中的一种具有低介电常数、高品质因子的微波介电材料,常作为添加剂以改善其他材料的微波介电性能.目前为止, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  的制备方法有固相反应法<sup>[5]</sup>和利用激光化学沉积技术沉积的  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  薄膜<sup>[6-7]</sup>.鲜有利用水热法合成单相  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  的相关研究报道.

水热法制备材料,与其他制备方法相比,具有以下特点<sup>[8-9]</sup>:可在较低的温度条件下进行形核生长并且有效的避免组分的挥发;可合成易分解的亚稳相以及其他方法在高温下才能得到的物相;可以进行均匀地掺杂且反应速率迅速.因此研究水热法制备  $\text{BaO-TiO}_2$  体系中的化合物具有很高的应用前景.本文利用水热法,以一水合氢氧化钡( $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ )为钡源,四氯化钛( $\text{TiCl}_4$ )为钛源,氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )为矿化剂,通过控制 Ba/Ti 摩尔

比,成功地制备了  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ .

## 1 实 验

以分析纯的  $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{TiCl}_4$  为反应物, $\text{NaOH}$  为矿化剂,按照钡离子( $\text{Ba}^{2+}$ )浓度为 0.214 4 mol/L、 $\text{TiCl}_4/\text{NaOH}$  的摩尔比为 1:8、钡/钛(Ba/Ti)摩尔比分别为 1:1 和 1:4 的条件下计算出两组实验所需的  $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiCl}_4$  和  $\text{NaOH}$  的量.然后按理论量分别将称量好的  $\text{NaOH}$  和  $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  放入两个 50 mL 的聚四氟乙烯内衬中,加入 20 mL 的去离子水同时搅拌 30 min,搅拌好后将两个聚四氟乙烯内衬放入真空手套箱中.在真空手套箱中将两组实验所需的  $\text{TiCl}_4$  分别缓慢滴加到两个内衬中.最后将两个内衬从真空手套箱中取出搅拌 30 min 后调节填充度为 80%.利用 pH 试纸测试两个内衬中反应溶液的 pH 值都为 12~13.将两个聚四氟乙烯内衬分别放入反应釜中,利用恒温干燥箱将两个反应釜加热到 180  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 24 h.反应结束后,将两组产物用去离子水在高速离心机中清洗 6 次后再干燥得到 Ba/Ti 摩尔比分别为 1:1 和 1:4 的条件下的水热反应产物.

将 Ba/Ti 的摩尔比为 1:4 的条件下得到的水热反应产物取出少量样品放入坩埚中,利用硅钼( $\text{SiMo}$ )高温炉将样品加热到 950  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 4 h 进行热处理.待热处理结束后得到热处理产物.采用 X

收稿日期:2015-05-05

基金项目:武汉工程大学研究生教育创新基金项目(CX2013093)

作者简介:徐 军(1970-),男,湖北武汉人,教授,博士.研究方向:电子功能材料.

射线衍射仪(型号为德国 Bruker 公司 D8 型 X 射线衍射仪)分别表征水热反应产物和热处理产物的物相,利用扫描电子显微镜(JSM-5510LV)观察热处理产物的形貌特征。

## 2 结果与讨论

图 1 为 Ba/Ti 的摩尔比为 1:1 时所得到的水热反应产物的 XRD 结果图。在图 1 所示的 XRD 结果图中列出了 BaTiO<sub>3</sub> 的标准 JCPDS 卡片,编号为 NO.031-0174。将产物的 XRD 结果与 BaTiO<sub>3</sub> 的标准 JCPDS 卡片对比分析后可得出以下结论,在 Ba<sup>2+</sup>浓度为 0.214 4 mol/L, Ba/Ti 的摩尔比为 1:1, pH 值为 12~13, 水热反应温度为 180 ℃, 水热反应时间为 24 h 的条件下利用水热法成功地制备得到了钛酸钡。

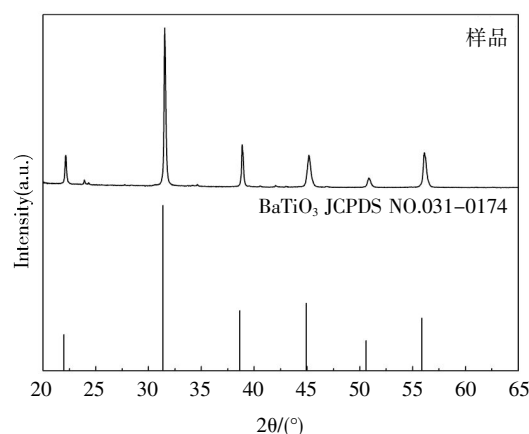


图 1 Ba/Ti 摩尔比为 1:1 时的水热反应产物的 XRD 结果图  
Fig.1 Powder X-ray diffraction patterns of the hydrothermal reaction product when the molar ratio of Ba/Ti was 1:1

图 2 为 Ba/Ti 的摩尔比为 1:4 时所得到的水热反应产物(a)以及热处理后产物(b)的 XRD 结果图。在图 2 中列出了 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 的标准 JCPDS 卡片,编号为 NO.035-0750。由图 2 中的(a)可得出,在 Ba<sup>2+</sup>浓度为 0.214 4 mol/L, Ba/Ti 的摩尔比为 1:4, pH 值为 12~13, 水热反应温度为 180 ℃, 反应时间为 24 h 的条件下所得到的水热产物为非晶相。

根据 M.Viviani 等人的研究结果<sup>[10]</sup>,在以 Ba(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 和 TiCl<sub>4</sub> 为原料进行水热法合成钛酸钡的过程中分为两步:第一步,生成富钛非晶相;第二步,富钛非晶相与剩余的钡源继续反应合成钛酸钡相。本文的实验结果也说明了在所述水热反应过程中,首先溶解的钛离子(Ti<sup>4+</sup>)会先扩散到 Ba(OH)<sub>2</sub> 的表面与其反应合成富 Ti 的非晶相,此富 Ti 的非晶相再与剩余的 Ba<sup>2+</sup>离子反应合成最终的产物。当钡源含量比较少,且 Ti<sup>4+</sup>离子的浓度大

于 Ba<sup>2+</sup>离子的浓度时,第一步生成富钛非晶相的反应结束后剩余的 Ba<sup>2+</sup>离子不足,使第二步反应收到抑制,因而通过水热反应得到的最终产物为非晶相。本文中当 Ba/Ti 摩尔比为 1:4 时即为此情况,因此水热反应后得到的是非晶相,如图 2(a)所示。将此非晶相经过 950 ℃、4 h 热处理后,所得到的 XRD 图谱如图 2(b)所示。可以看到非晶相晶化后的产物为 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>,这是由于 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 中的 Ba/Ti 比接近 1:4,因此在非晶相中孕育着 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 的晶核,经过晶化处理后通过形核、长大过程生成了晶态的 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 物相。

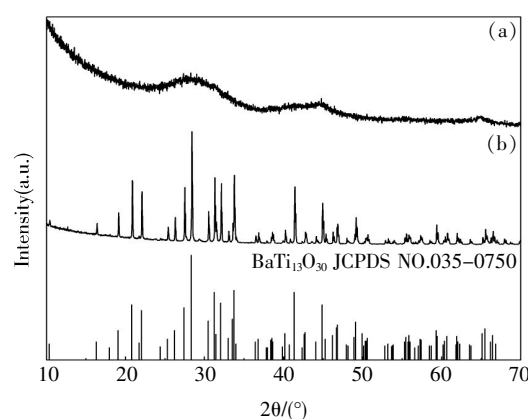


图 2 Ba/Ti 摩尔比为 1:4 时的水热反应产物  
(a)以及热处理后产物(b)的 XRD 结果图

Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of the hydrothermal reaction product(a) and post-heat treatment product(b) when the molar ratio of Ba/Ti was 1:4

图 3 给出了制备的 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 晶相的扫描电镜照片。可以看到颗粒形貌为不规则块状,粒径大小在 0.3 μm 到 1 μm 之间,有一定的团聚现象。GUO Dongyun 等人利用激光化学气相沉积技术得到的 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 薄膜由柱状颗粒组成的,长度约为 13 μm,直径为 2~3 μm<sup>[7]</sup>,因此利用水热法制备得到的 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 颗粒的粒径较小。

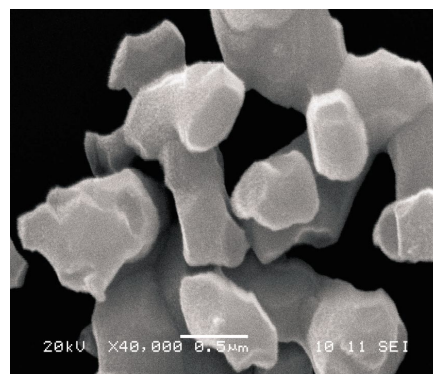


图 3 利用水热法制备的 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 晶相的扫描电镜照片  
Fig.3 SEM photograph of the prepared Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> crystalline particles by hydrothermal method

### 3 结 语

在以  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{TiCl}_4$  为反应物、 $\text{NaOH}$  为矿化剂的水热反应过程中, 保持  $\text{Ba}^{2+}$  浓度、 $\text{pH}$  值、 $\text{TiCl}_4/\text{NaOH}$  的摩尔比、水热反应温度以及反应时间等工艺参数不变, 改变  $\text{Ba}/\text{Ti}$  摩尔比得到不同的水热反应产物. 当  $\text{Ba}/\text{Ti}$  摩尔比为 1:1 时, 可以直接利用水热法得到较纯的  $\text{BaTiO}_3$ . 当  $\text{Ba}/\text{Ti}$  摩尔比为 1:4 时, 利用水热法得到的产物为非晶相, 但是将非晶相晶化后可以得到  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ . 实验结果可以通过  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{TiCl}_4$  水热法合成的两步反应机理模型进行解释. 本文为首次报道微波介质材料  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  的水热法制备, 可以预期, 根据两步反应模型,  $\text{BaO}-\text{TiO}_2$  体系中其它富钛的化合物也可以通过与本文相似的步骤制备出来.

### 致 谢

本论文的研究工作获得了武汉工程大学研究生教育创新基金的资助, 在此表示感谢!

### 参考文献:

- [1] LEE S, RANDALL C A, LIU Z K. Modified phase diagram for the barium oxide-titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90 (8): 2589-2594.
- [2] MOREIRA M L, MAMBRINI G P. Hydrothermal Microwave: A new route to obtain photoluminescent Crystalline  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles [J]. Chem Mater, 2008, 20: 5381-5387.
- [3] GARRIDO Hernández A, GARCIA Murillo A. Structural studies of  $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$  and  $\text{BaTiO}_3:\text{Yb}^{3+}$  powders synthesized by hydrothermal method[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32 (11): 1016-1021.
- [4] 徐军, 周森, 赵焕校. 铁微量掺杂对二钛酸钡陶瓷介电性能的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(5): 25-28.
- XU Jun, ZHOU Miao, ZHAO Huan-xiao. Influence of light-doped Fe on dielectric properties of barium diti-tantate ceramics [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36(5): 25-28. (in Chinese)
- [5] GUO Dongyun, TAKASHI Goto, WANG Chuanbin, et al. Impedance spectroscopy of  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  film prepared by laser chemical vapor deposition[J]. Electroceram, 2012, 28: 197-201.
- [6] CHENG H F, JOSEPH P T, LEE Y C, et al. Effect of High-Q  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  Materials on the dielectric properties of  $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$  films for microwave communication [J]. Electromagn Waves and Appl, 2007, 21: 1445-1451.
- [7] GUO Dongyun, AKIHIKO Ito, TAKASHI Goto, et al. Dielectric properties of  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  film prepared by laser chemical vapor deposition[J]. Mater Sci, 2012, 47: 1559-1561.
- [8] 施尔畏, 陈之战. 水热结晶学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 36-40.
- SHI Erwei, CHEN Zhizhan. Hydrothermal crystallography[M]. Beijing: Science Press, 2004: 36-40. (in Chinese)
- [9] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法的应用与发展[J]. 无机材料学报, 1996, 11(2): 193-206.
- SHI Erwei, XIA Changtai, WANG Buguo, et al. Application and development of hydrothermal method[J]. Journal of Inorganic Materials, 1996, 11(2): 193-206. (in Chinese)
- [10] VIVIANI M, BUSCAGLIA M T, TESTINO A, et al. The influence of concentration on the formation of  $\text{BaTiO}_3$  by direct reaction of  $\text{TiCl}_4$  with  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in aqueous solution[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003(23): 1383-1390.

## Synthesis of barium titanate and barium 13-titanate by hydrothermal method

*XU Jun, XU Jie, KONG Qi*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Barium titanate is a lead-free ferroelectric material which has high dielectric constant and low dielectric loss. Barium 13-titanate is a kind of microwave dielectric material which has low dielectric constant and high-quality factor. So far, there are few literature reports on preparation of single-phase barium 13-titanate by hydrothermal method. In this paper, the barium titanate and Barium 13-titanate were synthesized by hydrothermal method, using barium monohydrate and titanium tetrachloride as raw materials. The influence of Ba/Ti molar ratio on the reaction product was studied. The specimens were characterized by powder X-ray diffraction. The morphology of Barium 13-titanate was characterized by scanning electron microscopy. Barium titanate is obtained when the Ba/Ti molar ratio is 1:1. The hydrothermal product is amorphous phase, which turns to crystalline Barium 13-titanate after crystallized by post heat treatment, when the Ba/Ti molar ratio is 1:4. The scanning electron microscopy image of the obtained barium 13-titanate shows that the particles are in shapes of irregularity and sizes of 0.3–1  $\mu\text{m}$ , with some agglomeration.

**Keywords:** ferroelectric material; microwave dielectric material; amorphous phase; hydrothermal method

本文编辑: 龚晓宁