

水热法制备超细钛酸钡^①

潘春跃 王开毅 冯才旺 杨玉兰

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

摘要 扼要报道了用水热法制备超细钛酸钡粉体的研究成果。所用的主要原料为偏钛酸和氢氧化钡。实验着重考察了偏钛酸的净化, 反应物的配比、反应的压力和时间等工艺条件对产品质量的影响。制得的钛酸钡质量达到了日本 BT 系列产品的标准。

关键词 钛酸钡 水热法 制备

钛酸钡(BaTiO_3)是一种可用作电子陶瓷材料的精细化工产品, 现已广泛用于制造小体积、大容量的微型电容器、温度补偿元件、非线性元件、介质放大器和计算机记忆元件等^[1]。近年来国内外对其制备方法进行了大量研究^[2-3], 先后开发了固相法、化学共沉淀法、有机法和水热法等制备方法, 其中固相法和化学共沉淀法已实现工业化。

水热法与固相法相比具有工艺简单、能耗低等特点^[4]。水热法是将二氧化钛和氢氧化钡在一定压力下通过固液两相反应制备钛酸钡, 所用压力和温度各国研究报道不尽相同。作者对水热法制备钛酸钡进行了实验研究, 提出了以偏钛酸为原料制备钛酸钡的新工艺, 考察了制备工艺条件对产品质量的影响, 所制产品的主要质量指标达到了日本 BT 系列产品的质量标准。

1 实验

1.1 主要原料和仪器

实验所用偏钛酸为衡阳 272 厂采用攀枝花钛铁矿生产钛白粉的中间产物。氢氧化钡为分析纯试剂。主要仪器为不锈钢高压反应釜, 容积 200 mL。

1.2 实验方法

将经过净化处理的偏钛酸和氢氧化钡溶液按一定配比在三颈瓶中混和, 加热搅拌一定时间, 然后移入高压反应釜中进行加压反应, 所得产物经精制后进行干燥即得高纯超细钛酸钡。工艺流程如图 1 所示。

1.3 分析和测试

钛酸钡中的钡量用硫酸钡重量法测定, 钛量用铝片还原硫酸高铁铵容量法测定, 经计算求得产品中 BaTiO_3 的百分含量以及钛/钡摩尔比(TiO_2/BaO 或 Ti/Ba)^[5]。

对所得的产品进行了扫描电镜、红外光谱、发射光谱和 X 射线衍射分析, 并进行了粒度测定。

2 结果和讨论

2.1 偏钛酸的净化

偏钛酸经化学分析含有 4.95% 的硫(以

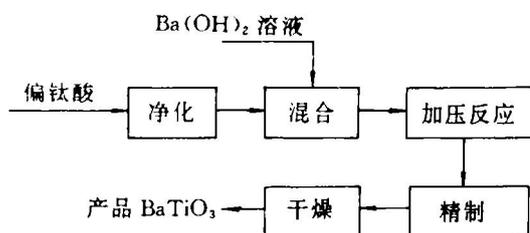


图 1 水热法制备钛酸钡工艺流程

① 收稿日期: 1994-03-15; 修回日期: 1994-07-12

SO₄²⁻离子计), 以及少量铁、铝、锑、钙、钨和钒等金属离子, 必须进行净化处理。偏钛酸为胶态浆料, 其吸附能力很强, 纯化难度很大。净化采用纯水洗涤法, 洗涤过程中添加适量络合剂, 并调节 pH 值以加强除杂效果, 经净化后的偏钛酸中所含硫已达痕量, 铁、铝和锑等杂质总含量小于 0.04%。

2.2 反应物配比

反应物配比(Ba(OH)₂/H₂TiO₃ 摩尔比)对产品纯度和 Ti/Ba 比的影响见图 2 与图 3。随着 Ba(OH)₂/H₂TiO₃ 摩尔比增大, H₂TiO₃ 转

化更完全, 而过量 Ba(OH)₂ 在产品精制时可通过洗涤除去, 因此产品纯度提高。

但是随着 Ba(OH)₂/H₂TiO₃ 摩尔比增大, 产品 Ti/Ba 比下降, 这可能是随着 Ba(OH)₂ 用量增加, 产物对钡吸附增加, 最终以 BaO 形态包裹于产品 BaTiO₃ 中, 从而使产品 Ti/Ba 比下降。电子工业用钛酸钡要求 Ti/Ba 摩尔比的波动范围在 0.98~1.02 之间, 为此应选择适宜的反应物配比, 在反应压力 0.9 MPa 的条件下, 可选择 Ba(OH)₂/H₂TiO₃ 摩尔比在 1.1~1.2 的范围内。

2.3 反应压力

水热法制备 BaTiO₃ 一般需通过加压升温反应, 其压力(反应温度与反应压力之间存在着对应关系)对产品纯度和 Ti/Ba 比的影响见图 4。

由图可见: 随着反应压力的升高, 产品纯度提高, Ti/Ba 比稍有下降。反应压力较低时, H₂TiO₃ 转化不完全, 在其后的精制处理中很难将未反应的 H₂TiO₃ 分离, 因而产品的纯度较低。曾经在 0.3、0.4 MPa 压力下反应, 所得产物不溶于浓盐酸, 说明 H₂TiO₃ 并没有转化。H₂TiO₃ 实际上是二氧化钛的水合物 TiO₂·xH₂O, 是一种聚合度很大的、依靠钛氧键结合的聚合物, 必须通过加压升温使其分解, 然后再与 Ba(OH)₂ 进行反应。当压力较低时,

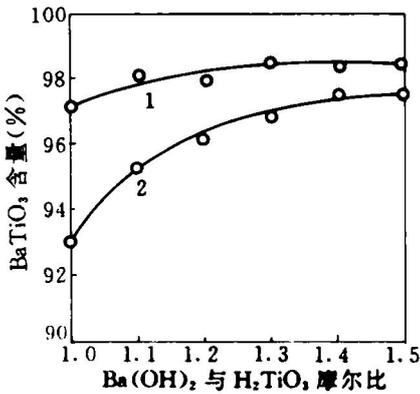


图 2 反应物比对产物纯度的影响
(反应时间 1 h)
1—0.9 MPa; 2—0.6 MPa

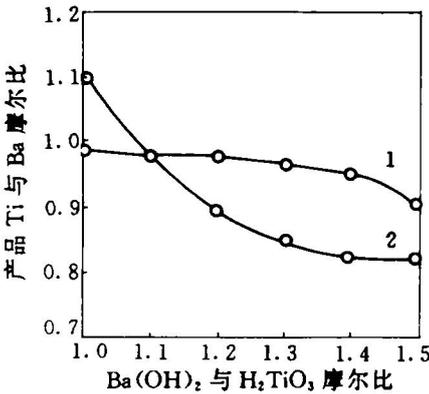


图 3 反应物比对产品 Ti/Ba 比的影响
(反应时间 1 h)
1—0.9 MPa; 2—0.6 MPa

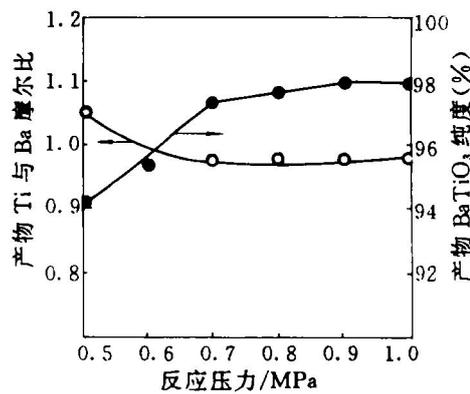


图 4 反应压力的影响
(反应物配比 Ba(OH)₂/H₂TiO₃=1:1, 反应时间 1 h)

TiO₂ · xH₂O 可能与 Ba(OH)₂ 反应生成多钛酸钡如 BaTiO₅、及 BaTiO₃、BaTi₄O₉ 等，从而造成 Ti/Ba 比偏高。综合考虑能耗和产品质量等因素，反应压力控制在 0.8~0.9 MPa 范围内比较适宜。

2.4 反应时间

实验考察了在加压条件下反应时间的影响，结果见图 5。

由图可见：随着反应时间的增长，产物的 Ti/Ba 比略有增大，产品纯度先是提高，后又有所下降，这可能是随着反应时间增长，副反应影响变大，并有多钛酸生成的缘故。因此，反应时间不宜过长，控制在 1.5~2h 范围内为宜。

2.5 产品分析和表征

根据上述的条件试验，在下列条件之下：Ba(OH)₂/H₂TiO₃ 摩尔比 1.2，反应压力 0.9 MPa，反应时间 1.5h，所制得的产品经化学分析其 BaTiO₃ 含量为 99.23%，Ti/Ba 摩尔比为 0.99。附表为产品发射光谱分析结果。日本 BT

附表 BaTiO₃ 产品发射光谱分析

种类	Si	Fe	Ca	Al	Mg
含量(%)	0.002	0.002	0.02	<0.001	0.001
种类	Co	Sb	Sn	Ni	
含量(%)	<0.005	<0.005	0.001	0.001	

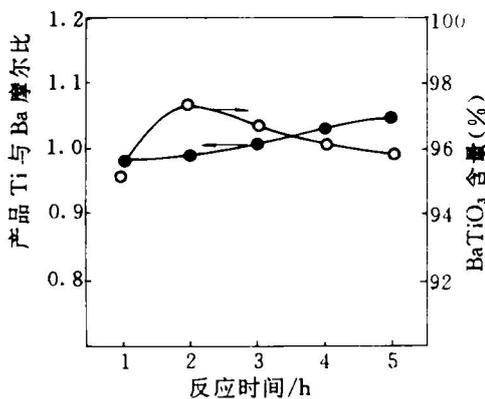


图 5 反应时间的影响

(Ba(OH)₂ : H₂TiO₃ = 1 : 1, 反应压力 0.6 MPa)

系列产品抽样检测结果为 BaTiO₃ ≥ 98%、BaO/TiO₂ 摩尔比为 0.98~1.02^[6]，可见所制得的 BaTiO₃ 已达到日本 BT 产品指标。图 6 为所制 BaTiO₃ 产品的红外吸收光谱图，与标准谱图对照，存在着 TiO₃²⁻ 特征峰 (546 cm⁻¹)，且无明显杂质峰，说明产品中的杂质含量很微小。

图 7 为 X 射线衍射分析图。由图可见：(1)、(2) 两谱线的特征峰吻合很好，无明显杂质峰，表明所制产品纯度很高。根据衍射卡片，查得产品为常见的正方晶型。

图 8 为产品扫描电镜照片。图 9 为产品粒度分布曲线。

由图 8、图 9 可以看出，产品为球形颗粒，其平均粒径小于 1 μm。

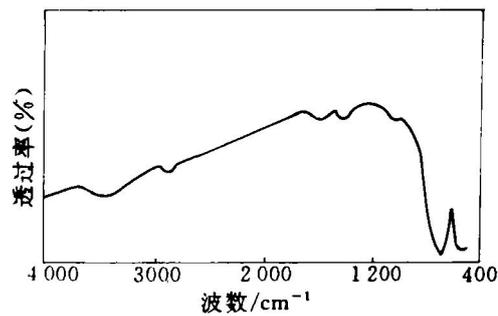


图 6 产物 BaTiO₃ 红外吸收谱图

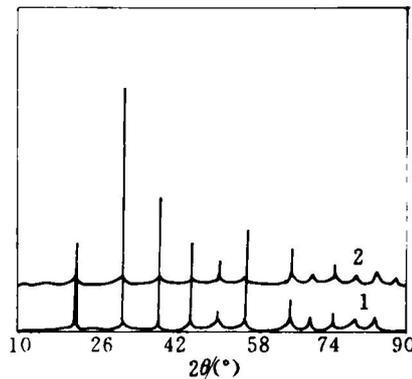


图 7 X 射线衍射分析

1—BaTiO₃ 标样的谱线；
2—水热法产品的谱线

3 结论

用硫酸法生产钛白粉的中间产物偏钛酸为原料, 通过水热法制备了高纯超细钛酸钡。产品化学分析结果为: 纯度 99.23%, Ti/Ba 摩尔比 0.99, 粒径小于 1 μm。从红外光谱、发射光谱及 X 射线衍射分析结果来看, 产品纯度已达 99.9% 左右。因此, 所制产品的主要指标已达到日本 BT 系列产品标准。制备工艺条件的优选: 反应物配比 (Ba(OH)₂/H₂TiO₃ 摩尔比) 1.1~1.2, 反应压力 0.8~0.9 MPa, 反应时间 1.5~2 h。该工艺主要优点是不需高温煅烧, 故能耗低, 所用化学试剂品种少, 因此可降低原料成本。

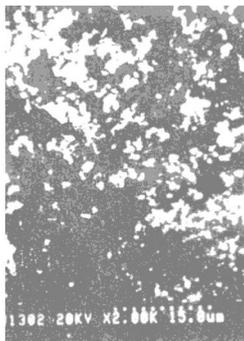


图 8 产品 BaTiO₃ 扫描电镜照片

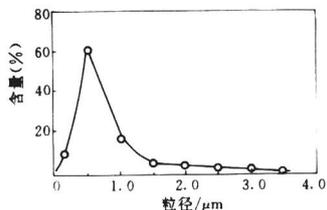


图 9 产品 BaTiO₃ 粒径分布

参考文献

- 1 祖 庸, 雷润盈. 化学世界, 1992, (2): 49-52.
- 2 潘福济. 福建化工, 1986, (2): 1-5.
- 3 Contures J P *et al.* J Mater Sci, 1992, 27 (7): 1849-1856.
- 4 詹米尔等. CN87105548A. 1988.
- 5 邓 时, 古 星. 理化检验, 1989, (3): 53-55.
- 6 王镇山等. 无机盐工业, 1988, (3): 8-11.