

Research Progress on Material Preparation Technology of BTO Functional Ceramic Powder by Hydrothermal Method

Hui Yan^{1,2}, Jingjing Ni¹, Hui Han², Yonghe Wang^{1,2}, Qiang Liu^{1,2}, Youle Wang¹

¹Bengbu Design and Research Institute for Glass Industry, State Key Laboratory of Float Glass, Bengbu Anhui

²Anhui Zhongchuang Electronics & Information Materials Co. Ltd., Bengbu Anhui

Email: yanhuiup@126.com

Received: Apr. 9th, 2018; accepted: Apr. 21st, 2018; published: Apr. 28th, 2018

Abstract

This paper mainly introduces the hydrothermal preparation technology of barium titanate, which is a new production and preparation technology in the material industry. In this paper, the basic principle, process classification, process flow, current status and progress on hydrothermal grain preparation technology are mainly expounded.

Keywords

BTO, Hydrothermal Technology, Powder

水热法BTO功能陶瓷粉体材料制备技术研究进展

严回^{1,2}, 倪晶晶¹, 韩晖², 王永和^{1,2}, 刘强^{1,2}, 王友乐¹

¹蚌埠玻璃工业设计研究院, 浮法玻璃国家重点实验室, 安徽 蚌埠

²安徽中创电子信息材料有限公司, 安徽 蚌埠

Email: yanhuiup@126.com

收稿日期: 2018年4月9日; 录用日期: 2018年4月21日; 发布日期: 2018年4月28日

摘要

本文主要介绍了水热法钛酸钡晶粒制备技术, 该技术是在该材料工业中新兴起来的一项新的生产制备技术。本文主要阐述了水热法晶粒制备技术的基本原理、工艺分类、流程及不同工艺方法等方面的现状及进展。

关键词

BTO, 水热技术, 粉体

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

BTO 是钛酸钡功能陶瓷粉体材料的简称, 是制备薄层电容器原材料的重要组成部分。纳米钛酸钡功能陶瓷粉体材料是发现最早的一种性能优异的强介电和铁电材料, 被广泛应用于制作热敏电阻器(PTCR)、多层陶瓷电容器(MLCC)、电光器件和 DRAM 等器件。其中 MLCC 行业是纳米钛酸钡功能陶瓷粉体材料应用最为广泛的下游产业。

2. 水热制备技术简介

水热制备技术, 简称水热法又称热液法, 属液相化学法的范畴。是 1982 年模仿地质学生成机理之后而被大放异彩使用的一项新型制备技术, 是属液相化学方法范畴[1] [2] [3] [4]。

水热制备技术是指在密闭的压力容器中, 以水为溶剂, 利用相对较高的压力和温度下对在水溶液中通常难以溶解或者不溶的物质溶解, 通过釜内溶液温差对流、以过饱和的状态实现原子、分子级的微粒构筑和晶体生长而析出晶粒发育完整、粒径小且分布均匀、团聚程度低的一种液相制备纳米材料的化学反应技术方法[5]-[12]。

3. 钛酸钡的制备技术

钛酸钡(简称 BTO)的制备技术有多种, 主要有固相法和液相法。前期研制和生产主要以固相法居多, 液相法也以沉淀法为最常见的方法。随着 MLCC 产品对 BTO 原材料要求的越来越苛刻, 固相法和传统液相法制备技术越来越难以满足其后期超级电容材料的要求。而水热法是近年来被积极应用于制备粒度分布均匀、离散度集中的亚微米或纳米级微粒材料上的一项新型的制备技术。水热法按其反应过程的不同, 又可分为水热合成、水热水解、水热还原、水热氧化、水热结晶、水热沉淀、水热晶化、水热分解、水热阳极氧化、水热脱水、微波水热、水热电化学反应、超声水热技术等, 其中以水热结晶制备特殊材料的方法居多, 因此, 相应的技术也又称之为水热法晶粒制备技术[2]-[19]。本文介绍 BTO 材料的水热法主要以水热合成和水热结晶两者相结合为主的制备技术方法。

4. 钛酸钡水热法反应机理

钛酸钡的水热反应机理主要是溶解-再结晶机理。在钛酸钡水热法制备过程中一般以氧化物、氢氧

化物或金属盐为前驱体，以一定比例填充加入高压反应釜，利用釜内强酸或强碱且高温高压密闭环境中在水热介质里溶解，以离子、分子团的形式进入溶液，然后利用釜内上下部分的温度差而在釜内溶液产生的强烈对流将这些离子、分子或离子团被输运到放有籽晶的生长区形成过饱和溶液，继而结晶。反应过程的驱动力是已在水热介质中溶解的前驱体或中间产物与稳定氧化物之间的溶解度浓度差，即水热反应向吉布斯焓减少的方向进行。但严格来说，水热合成技术含有几种重要反应机理，并非完全都用“溶解-结晶”机理来解释[2]-[33]。如图1所示。目前，反应过程中的有关矿化剂的作用、中间产物对最终产物的影响因素等机理还在进一步研究中。

5. 水热法制备钛酸钡功能陶瓷粉体材料的优点[2]-[45]

- 1) 可获得通常条件下难以获得粒径为几个纳米至几十纳米的粉体；
- 2) 粉体粒度分布范围窄，团聚程度低、成分纯净、结晶发育完整，并具有良好的烧结活性；
- 3) 制备过程污染小避免杂质引入和结构缺陷，成本低，易于控制和重复；
- 4) 特别适合于0维、一维氧化物材料的制备、研究、开发，也可用来制备薄膜材料。

6. 水热法生产制备的钛酸钡功能陶瓷粉体材料的特点[2] [14]-[48]

水热法生产制备钛酸钡功能陶瓷粉体材料的特点是粉体材料粒子纯度高、分布均匀、分散性好、易得到合适的化学计量比和晶粒形态且可控制，可以使用较为便宜的原料，省去了高温煅烧和球磨，避免了杂质引入和结构缺陷，生产成本低。用水热法制备的粉体一般无需烧结，这就可以避免在烧结过程中晶粒会长大而且杂质容易混入等缺点，使其在MLCC行业的配方粉材料进行流延烧结过程中具有较高的烧结活性。但其往往需要较高的温度和较高的压力，设备投资大，合成有一定的危险性，限制了该法的大力推广应用。

在实际操作过程中影响钛酸钡水热合成制备技术的主要因素有：前驱体性质、填充度、压力、升温速率、反应温度、保温时间、反应溶液的pH值、反应溶液的粘度、搅拌浆转速等。

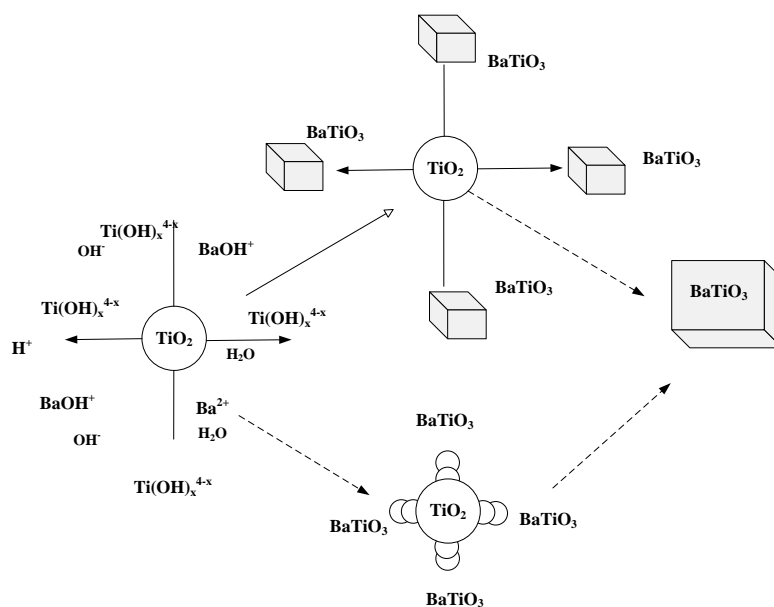


Figure 1. The schematic sketch mechanism of “solution-crystallization” on barium titanate powders was prepared by hydrothermal method

图 1. 水热法制备钛酸钡功能陶瓷粉体材料“溶解-结晶”机理示意图。

7. 钛酸钡功能陶瓷粉体材料的水热反应设备

水热法制备钛酸钡功能陶瓷粉体,是在流体参与的高压-水热合成釜中进行的。因水热反应是在一定温度和一定压力条件下的密闭容器中进行的,一般采用的为不锈钢(304 或者 316 L)外壳,聚四氟乙烯、不锈钢、钛材、钽材、镍材内胆衬套,能耐酸碱等。

加热方式一般都是外热加热方式,微型实验室反应釜可采用微波加热,油浴加热,电磁加热、电加热等。工业中的反应釜一般以导热油加热和电磁加热。若是按照压强产生方式分类:为内压釜和外压釜。内压釜是依靠釜内介质通过在一定的填充度在加热条件下形成一定的压力压强。外压釜是依靠釜外填充惰性气体控制一定的压力后再进行加热反应。

8. 钛酸钡粉体水热法制备基本工艺流程[1]-[50]

水热法制备钛酸钡有以下几种主要的钡(钛)源反应体系: $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{-TiCl}_4$; $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{-TiO}_2$; $\text{BaCl}_2\text{-TiCl}_4$; $\text{BaCl}_2\text{-TiO}_2$; Ba 化合物-Ti 醇盐,以及以上几种不同的搭配组合方式。其中均需要提供碱性物质为矿化剂,主要碱性矿化剂有 KOH、NaOH、氨水、多胺类无机物,尿素等。反应过程一般是以二氧化钛为基本钛源,氧化钡为基本钡源,碱液为矿化剂,按照一定的填充比例和化学计量比配置成水热反应前驱体溶液,在 $200^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 水热反应 1~24 小时,经过洗涤、干燥、粉体后期处理,即可制得最终钛酸钡功能陶瓷粉体产品。

以偏钛酸 $\text{TiO}_2[\text{H}_2\text{O}]$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 为例,其工艺流程示意图 2。

9. 纳米钛酸钡功能陶瓷材料不同生产工艺方法对比表

关于钛酸钡功能陶瓷粉体材料的不同生产或制备工艺方法比较如表 1 所示。

Table 1. Comparison of different production process methods for nanometer barium titanate functional ceramics

表 1. 纳米钛酸钡功能陶瓷材料不同生产工艺方法对比表

序号	制备方法	主要工艺	不足	优势	备注
1	固相法	等比例的二氧化钛与碳酸钡混合球磨,在高温下煅烧反应得到钛酸钡产品。	化学成份不均匀,颗粒较大,易产生或混入杂质。	工艺简单,设备可靠,技术成熟,设备投资小。	工业化,一般用于技术性能较低产品。
2	溶胶凝胶法	利用金属醇盐或无机盐为原料,经过水解、缩合、排胶、干燥、煅烧得到钛酸钡产品。	反应条件不易控制,粉体易于团聚,溶剂量较大,成本高。	均匀性好,纯度高,粒度小,化学活性好。	难于实现工业化。
3	聚合物前驱体法	以异丙醇钛、乙二醇、柠檬酸、醋酸钡等为原料,经过煅烧、洗涤、烘干得到粉体。	原料成本非常昂贵,工艺控制较难。	产品纯度好,结晶度高,分散性较好。	没有产业化,成本非常高。
4	草酸盐法	金属盐与沉淀剂反应得到草酸氧钡前驱体,煅烧得到钛酸钡粉体。	产品成本较高,Ba/Ti 难以控制。	产品纯度好,粒度较小。	国内产业化经验少,技术壁垒较高。
5	微波合成法	钡盐、四氯化钛、碱为原料采用微波为热源反应得到钛酸钡粉体。	设备难以大型化,成本非常高。	反应温度较低,粒度较小。	实验室阶段,产品成本高。
6	共沉淀法	溶液中加入一定比例的沉淀剂,使沉淀剂与金属离子反应生产沉淀的钛酸钡粉体。	粉体粒度分布较宽,化学组成不易控制。	工艺简单,反应条件温和,原料成本较低。	国内还没有这个方面的产业化经验。
7	水热法	将钛源和钡源以一定比例混合加入反应釜中,在一定温度压力下反应得到钛酸钡粉体。	温度压力等反应条件苛刻,技术水平要求较高。	晶体发育好,粒度分布均匀,颗粒团聚少,纯度高。	已有产业化生产先例,MLCC 原料首选。

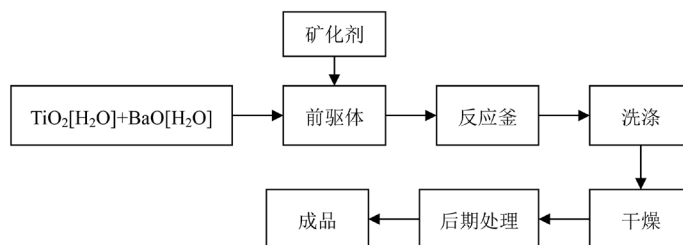


Figure 2. Diagram of basic technological process for preparation of nanometer barium titanate functional ceramic powder by hydrothermal method

图 2. 水热法制备钛酸钡功能陶瓷粉体材料基本工艺流程示意图

10. 总结与展望

采用水热法纳米钛酸钡功能陶瓷材料工艺，其制备技术难度较大，已有厂家实行技术封锁。其主要克服了以下技术障碍：

1) 水溶液体系中影响钛酸钡性质的因素较多，对钛酸钡晶体结构和颗粒性质的调控比较困难，通常一个性能指标受多个因素控制，这种因素又相互影响，如何得到最优化工工艺条件十分困难。

2) 生产控制需要在高温、高压、碱性条件下，对设备腐蚀性极强。同时对钛酸钡的温度均匀性以及物料的均一性又非常敏感，设备的设计和材质的选择比较困难。

3) 钛酸钡水热合成的理论存在“原位生长”和“溶解-结晶”两种不同的理论，这个方面的理论国际上研究较多，但没有形成统一的认识，实际生产经验和理论结合比较困难。

随着水热法制备材料的技术越来越成熟和广泛应用，新型功能类材料的研制和下游产品的开发会越来越越好。产品的更新换代也会越来越快，BTO 产品的市场会因水热法技术的大力开发和应用而逐渐取代传统固相法和液相法的技术应用。

陶瓷电容器是目前飞速发展的电子技术基础材料之一。随着大数据时代的到来、云计算、人工智能(AD)的不断发展，集成电路(LC)，大规模集成电路(LSI)等也会迅猛发展。电子线路的微型化、高密度化，电子元件的芯片化，对小型化、大容量的低频和高频高介电容器的需求会愈来愈旺盛，水热法制备高纯纳米钛酸钡功能陶瓷粉体材料将会迎来巨大的发展前景和优势。

参考文献

- [1] 卢寿慈. 粉体技术手册[M]. 化学工业出版社, 2004.
- [2] 施尔畏, 陈之战, 等. 水热结晶学[M]. 科学出版社, 2004.
- [3] 盖国胜. 超微粉体技术[M]. 化学工业出版社, 2004.
- [4] 吴玉胜, 李明春. 功能陶瓷材料及制备工艺[M]. 化学工业出版社, 2013.
- [5] 郝素娥, 张巨生. 稀土改性导电陶瓷材料[M]. 国防工业出版社, 2009.
- [6] 李群. 纳米材料的制备与应用技术[M]. 化学工业出版社, 2008.
- [7] 曾令可, 李秀艳. 纳米陶瓷技术[M]. 华南理工大学出版社, 2006.
- [8] 曲远方. 功能陶瓷及应用[M]. 化学工业出版社, 2014.
- [9] 张昭, 彭少方, 刘栋昌. 无机精细化工工业学[M]. 化学工业出版社, 2011.
- [10] 李世普. 特种陶瓷工艺学[M]. 武汉理工大学出版社, 2012.
- [11] 洪广言. 无机固体化学[M]. 科学出版社, 2002.
- [12] 何涌, 雷新荣. 结晶化学[M]. 化学工业出版社, 2008.
- [13] 王树海. 先进陶瓷的现代制备技术[M]. 华南理工大学出版社, 2006.

- [14] 赵九蓬, 李圭, 刘丽. 新型功能陶瓷材料设计与制备工艺[M]. 化学工业出版社, 2003.
- [15] 沈能钰. 现代电子材料技术[M]. 国防工业出版社, 2000.
- [16] 施尔畏, 夏长泰, 仲维卓, 等. 水热条件下钛酸钡粉体晶粒形成机理[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(1): 45-52.
- [17] 夏长泰, 施尔畏, 仲维卓, 等. 水热条件下 BaTiO₃ 晶粒的结晶学特性[J]. 科学通报, 1996, 41(5): 471-474.
- [18] 周海牛, 庄志强, 王歆. BaTiO₃ 粉体的水热法合成[J]. 中国陶瓷, 2001, 37(3): 44-46.
- [19] 展红全, 江向平, 李小红, 等. 钛酸钡纳米颗粒聚集球的形成机理[J]. 物理化学学报, 2011, 27(12): 2927-2932.
- [20] 李艳霞, 姚熹, 张良莹. 国内外水热法钛酸钡性能的对比研究[J]. 功能材料, 2004(35): 1293-1295.
- [21] Byrappa, K., Keerthiraj, N. and Byrappa, S.M. (1992) Hydrothermal Growth of Crystals-Design and Processing. Pergamon Press, Oxford, 535-575.
- [22] Yoo, S.E., Yoshimura, M. and Somiya, S. (1988) Preparation of BaTiO₃ Powders by Hydrothermal Anodic Oxidation under Hydrothermal Conditions. *Journal of Materials Science Letters*, **8**, 530-532.
- [23] Komarneni, S., Roy, R. and Li, Q.H. (1992) Microwave-Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders. *Materials Research Bulletin*, **27**, 393-1045.
- [24] Hosoi, K., Hashida, T., Takahashi, H., Yamasaki, N. and Korenaga, T. (1996) New Processing Technique for Hydroxyapatite Ceramics by the Hydrothermal Hot-Pressing Method. *The American Ceramic Society*, **79**, 2771-2774.
- [25] Bacsá, R., Ravindranathan, P. and Dougherty, J.P. (1992) Electrochemical, Hydrothermal, and Electrochemical-Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate Thin Film on Titanium Substrates. *Materials Research*, **7**, 423-428. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.0423>
- [26] Bacsá, R.R., Dougherty, J.P. and Pilione, L.J. (1993) Low-Temperature Synthesis of BaTiO₃ Thin-Films on Silicon Substrates by Hydrothermal Reaction. *Applied Physics Letters*, **63**, 1053-1055. <https://doi.org/10.1063/1.109831>
- [27] Cho, C.R., Jang, M.S., Jeong, S.Y., Lee, S.J. and Lim, B.M. (1995) Ferroelectric Properties of Hydrothermally Prepared BaTiO₃ Thin Film on Si(100) Substrates by Low-Temperature Processing. *Materials Letters*, **23**, 203-207. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(95\)00056-9](https://doi.org/10.1016/0167-577X(95)00056-9)
- [28] Pilleux, M.E., Grahmann, C.R., Fuenzalida, V.M. and Avila, R.E. (1993) Hydrothermal ABO₃ Ceramic Thin Films. *Applied Surface Science*, **65-66**, 283-288.
- [29] Shi, E.W., Xia, C.T., Zhong, W.Z., Wang, B.G. and Feng, C.D. (1997) Crystallographic Properties of Hydrothermal Barium Titanate Crystallites. *The American Ceramic Society*, **80**, 1567-1572.
- [30] 元如林, 施尔畏, 夏长泰, 等. 水热条件下钛酸钡晶粒生长单元模型研究[J]. 物理学报, 1996(45): 2082-2090.
- [31] 杨显万, 何蔼平, 袁宝洲. 高温水溶液热力学数据计算手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- [32] Bennema, P. (1969) The Importance of Surface Diffusion for Crystal Growth from Solution. *Journal of Crystal Growth*, **5**, 29-43.
- [33] 李汶军. 水热条件下纳米晶粒的粒度和形态调控[D]: [博士学位论文]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2001.
- [34] Shi, E., Cho, C.R., Jang, M.S., Jeong, S.Y. and Kim, H.J. (1994) Formation Mechanism of Barium Titanate Thin Film under Hydrothermal Conditions. *Journal of Materials Research*, **9**, 2914-2918. <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2914>
- [35] Chien, A.T., Speck, J.S., Lange, F.F., Daykin, A.C. and Levy, C.G. (1995) Low-Temperature/Low Pressure Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate: Powder and Heteroepitaxial Thin Films. *Journal of Materials Research*, **10**, 1784-1789. <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.1784>
- [36] Sakamoto, R., Nashimori, H., Tatsumisago, M. and Minami, T. (1988) Preparation of Titania Thick Films by Electrophoretic Sol-Gel Deposition Using Hydrothermally Treated Particles. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **106**, 1034-1036.
- [37] Cho, W. and Yoshimura, M. (1997) Hydrothermal, Hydrothermal-Electrochemical and Electrochemical Synthesis of Highly Crystallized Barium Tungstate Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, **36**, 1216-1222. <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.1216>
- [38] Cabañas, A. and Poliakov, M. (2001) The Continuous Hydrothermal Synthesis of Nano-Particulate Ferrites in near Critical and Supercritical Water. *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 1048-1416.
- [39] Laudise, R.A. (1970) The Growth of Single Crystals. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, Vol. 118, 278-281.
- [40] Rabenau, A. (1985) The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angewandte Chemie English Edition*, **24**, 1026-1040.
- [41] Lobachev, A.N. (1973) Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions. *Canadian Medical Association Journal*, **66**, 1-255.

- [42] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 仲维卓. 水热法的应用与发展[J]. 无机材料学报, 1996, 11(2): 193-206.
- [43] Sômiya, S. and Yoshimura, M. (1990) Hydrothermal Preparation of Fine Powders. Springer, Berlin, 207-243.
- [44] 曲远方. 功能陶瓷的物理性能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [45] Vivekanandan, R., Philip, S. and Kutty, T.R.N. (1987) Hydrothermal Preparation of Ba(Ti,Zr)O₃ Fine Powders. *Materials Research Bulletin*, **22**, 99-108. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90156-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90156-5)
- [46] 戴遐明. 电子陶瓷粉体制备技术进展[J]. 中国粉体技术, 2007, 13(7): 73-75.
- [47] Ishizawa, N., Banno, H., Hayashi, M., Yoo, S.E. and Yoshimura, M. (1990) Preparation of BaTiO₃ and SrTiO₃ Polycrystalline Thin Films on Flexible Polymer Film Substrate by Hydrothermal Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, **29**, 2467-2472. <https://doi.org/10.1143/JJAP.29.2467>
- [48] Ortiz-Landeros, J., Gómez-Yáñez, C., López-Juárez, R., Dávalos-Velasco, I. and Pfeiffer, H. (2012) Synthesis of Advanced Ceramics by Hydrothermal Crystallization and Modified Related Methods. *Journal of Advanced Ceramics*, **3**, 204-220.
- [49] Hennings, D., Metzmacher, C. and Schreinemacher, B.S. (2001) Defect Chemistry and Microstructure of Hydrothermal Barium Titanate. *The American Ceramic Society*, **84**, 179-182. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00627.x>
- [50] Ren, P., Fan, H., Wang, X. and Liu, K. (2011) A Novel Approach to Prepare Tetragonal BaTiO₃ Nanopowders. *Materials Letters*, **65**, 212-214. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.10.015>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2331-012X, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: amc@hanspub.org