

纳米钛酸钡的制备与表征在无机化学实验教学中的应用探索

谢遵园*, 杨丽锦, 万子霄, 刘潇雨, 贺雨珊

陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119

摘要: 针对传统钛酸钡制备实验溶胶凝胶法反应时间过长、反应不易控制、产物杂相多且产品粒径不均匀等问题, 通过更换实验溶剂, 引入表面活性剂, 结合低温热处理, 缩减了反应时间, 获得了纯度较高且平均粒径小于20 nm的超细钛酸钡纳米颗粒。本改进实验适用于本科一年级的无机化学实验教学。

关键词: 纳米材料; 钛酸钡; 溶胶凝胶法; 实验教学

中图分类号: G64; O6

Exploration of the Preparation and Characterization of Nano Barium Titanate and Its Application in Inorganic Chemistry Laboratory Teaching

Zunyuan Xie*, Lijin Yang, Zixiao Wan, Xiaoyu Liu, Yushan He

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

Abstract: To address the issues of long reaction time, difficult reaction control, multiple impurities, and uneven particle size in the traditional barium titanate preparation experiment using the sol-gel method, an improved experiment was conducted. By replacing the experimental solvent, introducing surfactants, and incorporating low-temperature heat treatment, the reaction time was significantly reduced, resulting in the production of highly pure and ultrafine barium titanate nanoparticles with an average particle size of less than 20 nm. This improved experiment is suitable for undergraduate-level inorganic chemistry laboratory teaching in the first year.

Key Words: Nanomaterials; Barium titanate; Sol-gel method; Laboratory teaching

1 引言

化学实验教学是化学专业人才培养的核心环节, 在加深学生对化学理论理解的同时, 培养学生扎实娴熟的实验技能与方法, 并进一步训练和提升科学思维、探究能力、研究素养和创新精神^[1-3]。无机化学实验作为高校化学学科的第一门专业基础实验课程, 在化学实验课程体系中具有奠基性的作用。为了深化高等院校实验教学改革, 服务于高质量人才培养要求, 无机化学实验课程内容需要精心设计, 去粗存精, 与时俱进^[4-6]。为此, 国内各大院校积极尝试在无机化学实验课程中结合学科发展和科学研究对教学内容进行改革和拓展, 并在教学方法上进行创新, 逐步探索出一系列可供其他高校学习和借鉴的实验教学素材, 共同促进了高校实验教学的不断发展^[7-10]。

作为无机化学学科的重要分支, 无机合成化学已成为推动无机化学及相关学科协同共进的基础。制备具有特定形态、特殊结构或突出性能的无机纳米材料, 并以此创制功能器件是无机合成化学的

发展方向之一^[11]。因此,在无机化学实验中引入纳米材料的合成和表征,在体现“新方法、新原理、新物质、新功能”要求的同时,增强实验内容的设计性和实验过程的探究性,在提升学生实验思维和研究能力的同时,还可以拓展学生的视野,有助于培养学生的科研素养和创新应用能力。

钛酸钡(BaTiO_3)是一种经典且应用广泛的铁电材料,具有高介电常数和低介电损耗,常用于制备高性能陶瓷电容器等电子元器件(钛酸钡性质与相关应用见表1)^[12-14],被誉为“电子陶瓷工业的支柱”。常见的钛酸钡制备方法包括固相法、水热-溶剂热法、溶胶-凝胶法等,相比而言,溶胶-凝胶法因其制备过程简单、反应条件温和、成本低而备受关注。高等教育出版社出版的《无机化学实验》^[15]中已将溶胶凝胶法用于纳米钛酸钡的合成,其实验原理是以钛酸四丁酯作为原料,以乙醇作为溶剂,乙酰丙酮(AcacH)作为螯合试剂来抑制钛酸四丁酯的水解,进一步加入醋酸钡溶液,使之混合成均匀的溶胶,最后通过调节pH,在低温水浴和碱性条件下来制备纳米钛酸钡。但在实验教学中发现,该方法制备出的钛酸钡粉体杂相多、粒径不均匀,且反应时长超过6小时,不利于在本科大一年级无机化学实验教学中开展。

针对以上问题,本文参考纳米钛酸钡合成的科研成果^[16],介绍一种用于合成纳米超细钛酸钡粉体的快速溶胶法。该方法可以缩短实验教学时长至4小时以内,并且能够直接获得纯度高、晶相好、粒径小($< 20 \text{ nm}$)且更为均匀的纳米超细颗粒,从实验原理分析、实验过程设计、实验操作学习和实验结果讨论等方面都非常适用于本科一年级的无机化学实验教学。

表1 钛酸钡性质与相关应用

钛酸钡性质	应用领域
高介电常数	多层陶瓷电容器(MLCC)等电子元器件, 电流变
高机电耦合系数	压电陶瓷、变压器、超声马达、传感器以及扩音器、换能器
半导体化后温度系数效应	正温系数热敏电阻、通讯装置、冰箱、录像机和变压器保护
铁电性	信息存储器、脉冲发生器、稳压器、频率调制

2 实验内容

2.1 实验目的

- (1) 了解 BaTiO_3 纳米颗粒现有制备方法的特点。
- (2) 掌握快速溶胶法的基本原理和操作方法。
- (3) 了解X射线衍射仪、场发射扫描电镜仪和场发射透射电子显微镜在纳米材料组成、结构和形貌表征方面的应用。

2.2 实验原理

纳米钛酸钡制备方法主要有固相法、水热法、共沉淀法、溶胶-凝胶法。其中固相法是利用高温煅烧 BaCO_3 和 TiO_2 或其他钡钛化合物的方法制备 BaTiO_3 ;水热法一般以 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OBU})_4$)为前驱体,水作溶剂,130–250 °C条件下,在水热反应釜中将原料经溶解、反应和再结晶以制备 BaTiO_3 ;共沉淀法常用醋酸钡($\text{Ba}(\text{Ac})_2$)和四氯化钛(TiCl_4)混合后加入共沉淀剂 NaOH ;溶胶凝胶法是通过溶胶、凝胶和热处理三步合成钛酸钡,其制备过程简单、反应条件较为温和、成本低廉,但一般需要经过长时间的热处理过程,才能进一步制得纯相、粒径小且分布较为均匀的纳米钛酸钡^[17-19]。在溶胶凝胶法中,由于表面张力的作用,反应物粒子之间会发生团聚,粒子越小,表面张力越大,粒子越容易团聚,从而阻碍了后续反应的进行,使许多产物往往停留在前驱物步骤,需要煅烧热处理去除掉有机成分才能进一步获得纯相产物。

近年来,有研究者对溶胶凝胶法进行了改进^[16,20],以三乙二醇(TEG)为溶剂控制 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 的水解反应速率进而调控钛酸钡颗粒的形成速度,并加入表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)以抑制高活性

纳米颗粒之间的团聚，PVP作为具有双亲性质的表面活性剂，能吸附在固体表面，在颗粒之间形成空间位阻，通过长分子链之间的位阻效应有效避免纳米粒子之间的团聚，从而提高了BT纳米粒子的分散性^[21]。其过程如图1所示。

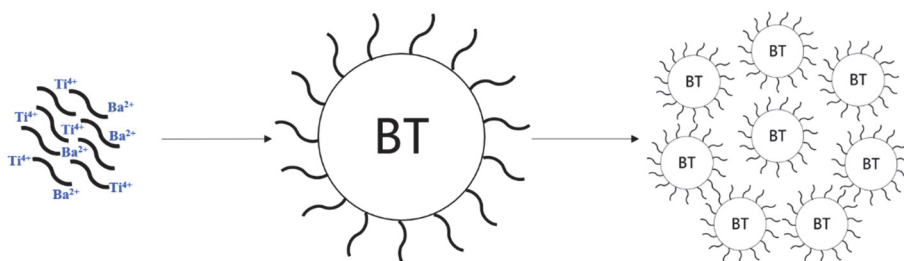


图1 分散剂作用示意图

实验原理如图2所示：以TEG为溶剂，与钛酸四丁酯发生取代反应，当钛酸四丁酯上原有的酯基被TEG部分取代后，其水解反应受到抑制，因此可以明显降低水解反应的速率，进而调控水解产物与Ba²⁺结合生成BaTiO₃纳米颗粒的反应速度。在反应过程中钛酸四丁酯既可以与溶剂分子发生取代反应，也可以发生水解反应，取代产物和水解产物共同作用形成钛酸溶胶，从而在表面活性剂PVP的辅助作用和碱性环境下与Ba²⁺形成粒径较小的BT纳米颗粒(以下方程式中Ti(OR')₄指发生取代和水解作用的产物)^[22]。当钛酸四丁酯钛上原有的酯基被醇类分子部分取代后，其水解反应变得困难，因此可以大大降低水解反应的速率，控制产物BaTiO₃纳米颗粒生成速度。连接在产物颗粒表面的PVP分子和醇类分子使得颗粒可以稳定分散。用水除去附着在产物表面的表面活性剂和溶剂，促进颗粒沉淀，通过酸洗、醇洗和水洗，得到目标产物BT纳米颗粒。

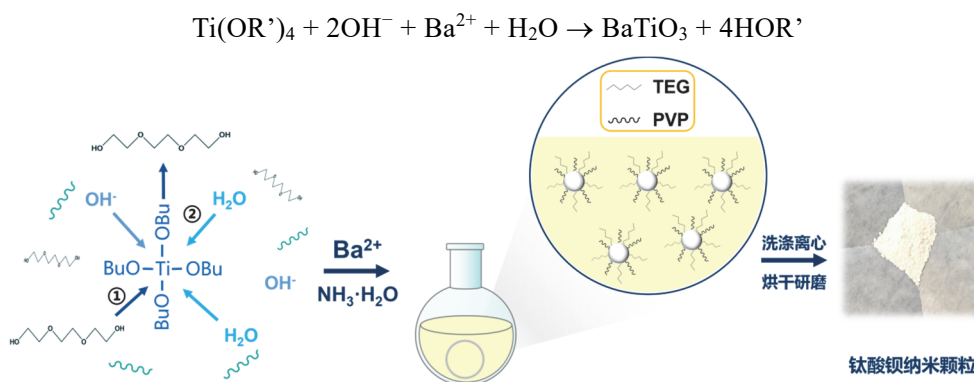


图2 反应原理图

2.3 实验仪器与试剂

2.3.1 仪器设备

分析天平、磁力搅拌器、恒温鼓风干燥箱、恒温加热磁力搅拌器(油浴锅)、台式低速离心机、磁子、铁架台、500 mL烧杯、玻璃棒、药匙、250 mL圆底烧瓶、球形冷凝管、橡胶管、2.5 mL注射器、5.0 mL注射器、50 mL量筒、100 mL量筒、pH试纸、粉末X射线衍射仪(XRD, Bruker公司, Bruker D8 Quest, 德国)、场发射扫描电子显微镜(SEM, 日立公司, SU8220, 日本)、场发射透射电子显微镜(TEM, FEI公司, Tecnai G2 F20, 美国)、数控超声波清洗器。

2.3.2 实验试剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分析纯, 99.0%)、钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, 分析纯, 99.0%)、八水合氢氧化钡($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 99.0%)、氨水(25%–28%, 分析纯, 99.0%)、冰醋酸(分析纯, 99.0%)、无水乙醇(分析纯, 99.0%)、三乙二醇(TEG, 分析纯, 99.0%)。以上试剂购买于国药集团化学试剂有限公司。

2.4 实验过程

2.4.1 纳米钛酸钡的制备

在250 mL圆底烧瓶中加入20 mL TEG和0.2059 g PVP(注: PVP少量多次缓慢加入), 搅拌溶解后加入2.5752 g (8 mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 搅拌30 min至 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 部分溶解后, 剧烈搅拌下用注射器缓慢滴加2.8 mL (8 mmol) $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, 搅拌至澄清后用注射器缓慢滴加2.0 mL氨水, 搅拌5 min后在已预热至160 °C的油浴锅中冷凝回流2 h, 混合液逐渐呈淡黄色。取出圆底烧瓶静置冷却后加入130 mL(约6倍溶胶体积)去离子水, 充分搅拌呈均匀稳定的淡黄色液溶胶。

2.4.2 洗涤、干燥、研磨、称量产物

将混合液在8000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心1 min, 倒掉上层清液, 加入约25 mL浓度为56%的醋酸溶液, 混合均匀后同等转速下离心3 min, 离心洗涤3次, 之后用无水乙醇洗涤2次, 再用去离子水洗涤至中性。取出样品放入烘箱中80 °C干燥后研磨, 得白色 BaTiO_3 粉末, 称重, 计算产率。

2.4.3 结构表征

(1) 将产物粉末压制成片, 置于X射线衍射仪中, 扫描角度设置为20°–80°。

(2) 取少量粉末分散在30 mL H_2O 中, 将分散液滴在硅片和双联碳支持膜上, 自然风干后在场发射扫描电镜和场发射透射电子显微镜下对钛酸钡纳米颗粒进行形貌分析。

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

为了对比两种不同的实验方法, 在钛源和钡源用量相同的条件下, 分别进行了三组实验(结果见表2), 从中可以看出采用实验教材中的溶胶凝胶法获得产物的产率受反应时间影响较大, 且容易产生大量杂质, 其7 h反应条件下产率超过了100%(其原因为加入的乙酰丙酮和分解产物正丁醇吸附在胶体中, 洗涤未能除净, 需要经高温热处理才可除净)。而快速溶胶法获得的产物产率随反应时长影响较小, 反应更稳定, 可重复性更高。

表2 实验方法与反应时长对产率的影响

实验方法	钛试剂用量/mL	钡试剂用量/g	反应时间/h	产率
溶胶凝胶法	6.8 (钛酸四丁酯)	5.038 ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)	5	63.2%
	6.8	5.038	6	89.3%
	6.8	5.038	7	108.6%
快速溶胶法	2.8	2.5752 ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	1.5	68.7%
	2.8	2.5752	2	73.3%
	2.8	2.5752	2.5	78.1%

3.2 结构表征

利用XRD、SEM和TEM表征分析分别对两种方法制备出的产物进行晶相和形貌对比分析(结果见图3、图4和图5), 由图可以看出, 溶胶凝胶法制备出的产物XRD出峰杂乱, 主晶相不明显, 产品中杂相过多, 且产物粉体呈现粘连状态, 粒径分布不均匀; 而快速溶胶法获得的产物XRD图谱出峰正常, 纯度高晶相好, 且纳米粒子较为分散, 粒径分布在10 nm左右, 呈现出超细纳米颗粒形貌。

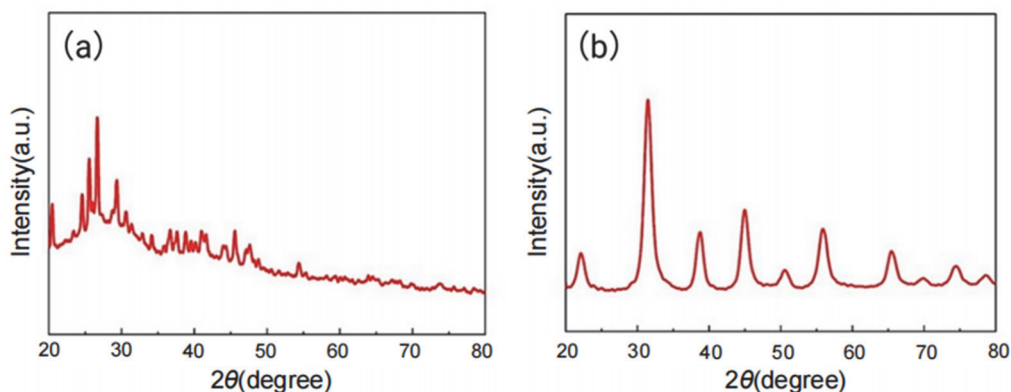


图3 XRD对比图

(a) 溶胶凝胶法; (b) 快速溶胶法

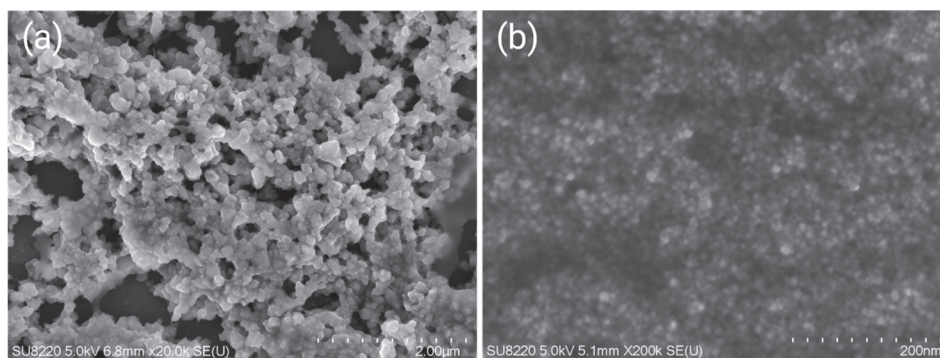


图4 SEM对比图

(a) 溶胶凝胶法; (b) 快速溶胶法

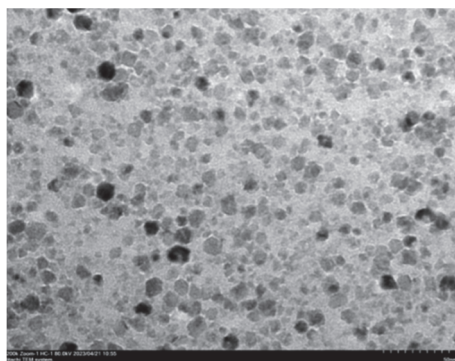


图5 快速溶胶法获得钛酸钡纳米粉体的TEM图

4 教学组织

4.1 快速溶胶法的教学可行性分析

将本实验纳入化学专业本科生的基础无机化学实验教学，建议安排4-6学时，在具体教学过程中，采取线上线下相结合的教学方式。

(1) 授课教师提前1周向学生布置实验任务，发布相关实验资料，引导学生对本实验的原理、方法和表征分析开展文献查阅学习，在线上学习平台进行视频学习和完成相应的预习测试，并思考以下问题：① 纳米钛酸钡有哪些重要应用？② 制备钛酸钡纳米颗粒的方法有哪些，其主要优缺点是什么？③ 什么是溶胶凝胶法，其原理是什么，有什么特点？④ 本实验采用的方法与一般溶胶凝胶

法相比有什么不同,为什么可以获得纯相钛酸钡?⑤本实验中如何抑制高活性纳米粒子之间的团聚,你还知道哪些方法?⑥该实验中影响钛酸钡纯度、粒径大小和分散性的因素有哪些,该实验还可以从哪些方面进行改进?分组讨论实验方案,完成实验预习报告。

(2) 线下教学组织中首先进行实验内容强调和预留问题处理,大概用时0.5 h,之后安排学生按照事先设计好的实验方案开展实验,并将提前完成实验小组制备的产品部分送样进行X射线衍射和场发射扫描电镜分析(大概用时0.5 h左右),学生课后将相关数据进行简单分析和处理,汇总到实验报告中,完成反思评价与拓展。

为验证该改进实验在本科教学中的可行性,在2022年春季学期的某次实验教学中,选取某一班级,60位本科一年级学生自主分组(2人1组),进行实验学习及相关操作,实验结果及数据如图6所示。

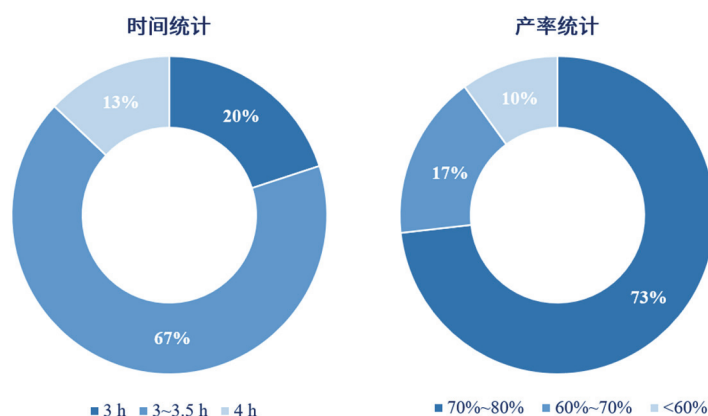


图6 实验教学小组时长和产量统计图

教学结果表明:(1) 20%的同学实验用时小于3 h,所有小组可在4 h内完成,本实验时长合理;(2) 所有同学均制备得到白色粉末状产物,73%的同学产率高达70%以上,实验重现性好;(3) 通过线上学习,学生对改进实验的原理及相关知识背景了解和掌握较好,在本科实验教学中具有很强的可行性。

4.2 探究型实验教学设计

该实验不仅可以单独作为本科无机化学实验中的合成方法实验教学,也可以将该实验改进为探究型教学实验,将其设计为不同方法、不同粒径的纳米钛酸钡颗粒的合成探究实验,如图7所示。让学生采取分组探究的形式,利用改进后的溶胶凝胶法、水热法及共沉淀法分别制备不同粒径的纳米



图7 探究型实验设计

钛酸钡颗粒，通过学习和理解反应原理、观察实验现象，对比分析实验结果，让学生从不同方法的内在区别与相互联系中掌握相关原理与操作技能，更加系统、完整地学习钛酸钡纳米颗粒的制备，从而提升辨析思维，促进科学探究意识的培养。以下是水热合成法及共沉淀法的操作流程，如图8和图9所示。

(1) 共沉淀法。

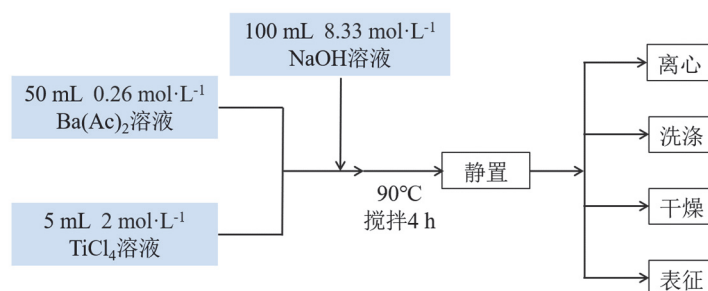


图8 共沉淀法操作流程

(2) 水热合成法。

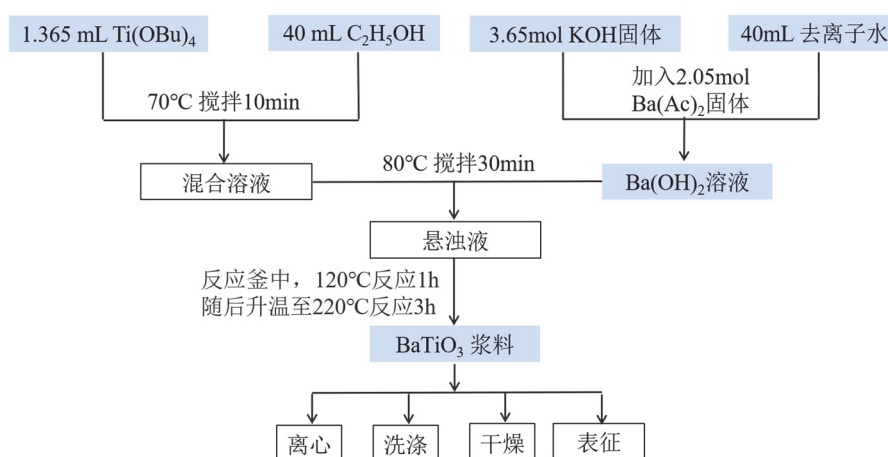


图9 水热合成法操作流程

4.3 探究型实验教学安排建议

探究型实验可采用分层次实验教学，根据学生培养要求和学生的实际情况来进行选择性开展与实施，建议2人一组，可采用线上线下混合教学模式，并在教学过程中强化课前预习及课后讨论与巩固环节，具体实施安排建议如表3。

5 结语

本文介绍了一种用于合成超细纳米钛酸钡的快速溶胶法，解决了传统溶胶凝胶法制备实验中需要进行热处理才能获得纯相以及反应时间过长的的问题。该改进实验原料试剂简单易得、实验现象明显、操作过程安全温和、实验时间较短、产品的纯度和形貌稳定、实验可重复性强，在实验教学中具有很强的可实施性。在知识能力素养层面，该实验涵盖了较多的化学基本原理、重要实验操作，具有较强的探究性，锻炼了学生分析解决实验问题的能力。此外，针对不同的培养要求，还可将该

表3 探究型实验教学安排建议

序号	实验模块	实验内容	学习方式	建议学时
1	实验背景及相关知识、预习思考题	钛酸钡的相关应用及研究进展, 解决预习思考题	线上为主	学生自主进行
2	实验讲解和相关问题讨论	不同方法的特点、原理与实验设计的对比与分析	线下	1 h
3	实验组织与教学开展	2人一小组选择不同合成方法, 并进行实验	线下	5 h
4	产物结构表征与分析	X射线衍射和场发射扫描电镜表征分析晶相与形貌	线下	0.5 h
5	实验结果与讨论	小组对比分析不同方法合成产物的纯度、形貌以及粒径, 分享讨论与实验感悟	线下或线上	0.5 h
6	实验巩固与拓展	实验报告上传, 线上测试	线上	学生自主进行

实验设置成使用不同方法合成不同粒径纳米钛酸钡粉体的探究型实验, 学习无机纳米粒子的几种重要合成方法和结构表征手段, 强化学生的辨析思维和研究素养, 激发学生对科学研究的兴趣。

参 考 文 献

- [1] 张树永, 张剑荣, 陈六平. 大学化学, 2016, 31 (9), 1.
- [2] 张树永, 朱亚先, 张剑荣. 大学化学, 2018, 33 (10), 1.
- [3] 董程霞, 屈学俭, 闫瑾, 范勇, 魏士刚, 郭玉鹏. 化学教育(中英文), 2022, 43 (14), 134.
- [4] 郭栋才, 王玉枝, 李永军, 吴朝阳, 刘浩然, 蔡双莲, 高娜, 蔡炽. 大学化学, 2019, 34 (4), 1.
- [5] 芦昌盛, 王凤彬, 刘斌, 田笑丛, 马海凤. 大学化学, 2022, 37 (1), 2103047.
- [6] 冯华杰, 孙振范, 王崇太. 化学教育(中英文), 2022, 43 (18), 71.
- [7] 李子峰, 刘絮, 孟祥茹. 实验室研究与探索, 2023, 42 (6), 160.
- [8] 李政, 李宏斌, 许文辉, 许海. 化学教育(中英文), 2020, 41 (6), 60.
- [9] 曾芃誉, 白冰, 兰佳琦, 刘园园, 张宗培, 李恺. 大学化学, 2023, 38 (4), 207.
- [10] 程鹏玮, 罗镇, 车钰灿, 刘欲文, 柯福生, 程功臻. 大学化学, 2022, 37 (11), 2207146.
- [11] 郭丽, 周志强, 曹晶晶, 陈大数, 韩福芹. 大学化学, 2020, 35 (3), 8.
- [12] 李婷. 水热法合成钛酸钡粉体的研究[硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [13] 韩茵, 朱归胜, 徐华蕊, 沓世我, 付振晓. 电子元件与材料, 2021, 40 (7), 631.
- [14] 张鹏, 王欣, 李智. 复合材料学报, 2023, 40 (3), 1285.
- [15] 刘志宏. 无机化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2018.
- [16] Hao, Y. N.; Wang, X. H.; Kim, J. Y.; Li, L. T. *J. Am. Ceram. Soc.* 2014, 97 (11), 3434.
- [17] 万乐. 固相法制备纳米钛酸钡粉体及其陶瓷性能研究[硕士学位论文]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2022.
- [18] 田红梅. 溶胶凝胶法制备纳米钛酸钡工艺研究[硕士学位论文]. 武汉: 武汉工程大学, 2014.
- [19] 张倩. 共沉淀法制备球形 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 粉体及陶瓷的电性能研究[硕士学位论文]. 西安: 陕西师范大学, 2022.
- [20] 郝亚楠. 纳米晶钛酸钡基材料的制备、性能及应用[博士学位论文]. 北京: 清华大学, 2016.
- [21] 杨芸, 刘渝, 张改莲. 化学教育, 2001, 22 (3), 3.
- [22] 冯华杰, 孙振范, 王崇太. 化学教育(中英文), 2022, 43 (18), 71.