

文章编号: 1673-3193(2024)05-0647-07

## 超重力-水热法制备形貌可控的钛酸锶钡粉体

马瑶<sup>1,2</sup>, 袁志国<sup>1,2</sup>, 李宇龙<sup>1,2</sup>, 付艺婷<sup>1,2</sup>, 张雅倩<sup>1,2</sup>, 贾正娜<sup>1,2</sup>, 孔哲<sup>1,2</sup>

(1. 中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051; 2. 中北大学 化工过程强化山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

**摘要:** 零维和多维结构的钛酸锶钡( $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , BST)粉体分别具有高比表面积和高长径比的优势, 为提升材料性能并扩大电子元件中原材料的工业化应用, 改善粉体制备过程中分布不均、耗时长的问题, 采用撞击流-旋转填料床(IS-RPB)结合水热法制备了添加丙三醇的BST粉体, 考察了水热温度、水热时间及丙三醇添加量等因素对BST粉体形貌的影响规律。结合X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)以及透射电子显微镜(TEM)对BST粉体的形貌、晶相及组成进行了表征分析。结果表明: 在超重力因子为40、撞击初速度10.61 m/s、水热温度180 °C、水热时间12 h的条件下, 当添加少量丙三醇时, 其充当分散剂的作用, 所制得的BST粉体为均匀性与分散性良好的纳米球形颗粒; 当添加较多丙三醇时, 其充当溶剂的作用, 在水热条件下沿单元晶面生长得到了片状及花状形貌。本文提出的超重力-水热法及丙三醇的添加对于工业化形貌可控制备BST粉体探索提供了一种方便快捷的途径。

**关键词:** 水热法; 撞击流-旋转填料床; 钛酸锶钡; 丙三醇; 形貌调控

**中图分类号:** TQ132.35

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.05.011

**引用格式:** 马瑶, 袁志国, 李宇龙, 等. 超重力-水热法制备形貌可控的钛酸锶钡粉体[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(5): 647-653.

MA Yao, YUAN Zhiguo, LI Yulong, et al. Preparation of barium strontium titanate powder with controllable morphology by high-gravity and hydrothermal method[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2024, 45(5): 647-653.

## Preparation of Barium Strontium Titanate Powder with Controllable Morphology by High-Gravity and Hydrothermal Method

MA Yao<sup>1,2</sup>, YUAN Zhiguo<sup>1,2</sup>, LI Yulong<sup>1,2</sup>, FU Yiting<sup>1,2</sup>, ZHANG Yaqian<sup>1,2</sup>,  
JIA Zhengna<sup>1,2</sup>, KONG Zhe<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;  
2. Shanxi Province Key Laboratory of Chemical Process Intensification, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Zero-dimensional and multidimensional structures of barium strontium titanate ( $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , BST) powders have the advantages of high specific surface area and high aspect ratio, respectively. To improve the material properties, expand the industrial application of raw materials in electronic components and improve the uneven distribution and long time in the preparation process of powder, BST powder with glycerol were prepared by impinging stream-rotating packed bed (IS-RPB) combined hydrothermal method. The effects of hydrothermal temperature, hydrothermal time and the amount of glycerol

收稿日期: 2024-01-11

基金项目: 山西省自然科学基金资助项目(202203021211098)

作者简介: 马瑶(1999-), 女, 硕士生, 主要从事化学工程与技术研究。

通信作者: 袁志国(1978-), 男, 教授, 博士, 主要从事超重力化工过程强化、纳米材料制备的研究。E-mail: ncitzyg@163.com。

added to the morphology of BST powder were investigated. The morphology, crystal phase and composition of BST powder were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results show that under the conditions of supergravity factor of 40, initial impact velocity of 10.61 m/s, hydrothermal temperature of 180 °C and hydrothermal time of 12 h, when a small amount of glycerol is added, it acts as a dispersant, and the BST powder is prepared as nano spherical particles with good uniformity and dispersion. When more glycerol is added, it acts as a solvent and grew along the unit crystal surface under hydrothermal conditions to obtain flake and flower-like morphology. In this paper, the high-gravity hydrothermal method and the addition of glycerol have explored a convenient and fast way for the preparation of BST powder with controllable morphology in industrial industry.

**Key words:** hydrothermal method; impinging stream-rotating packed bed; barium strontium titanate; glycerol; morphological control

## 0 引言

钛酸锶钡( $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , BST)是目前研究较多的无铅钙钛矿结构的铁电材料之一,常作为热敏电阻、微波移相器、红外探测器等电子元件的基础原料<sup>[1-2]</sup>。当前市场对于BST粉体的应用需求不断扩大,如何提升粉体性能并实现工业化生产是当前的研究热点。

材料的形貌及尺寸决定了材料的性能和应用领域:球形BST粉体制得的PTCR热敏电阻元件结构简单且具有较高的可靠性;柱状BST粉体具有良好的分散,不易过度烧结,制得的材料均匀性好,在工业方面应用广泛;针状BST粉体更多应用于微电子领域等<sup>[3-4]</sup>。目前,虽然大量学者对粉体的形貌调控已探究出众多工艺方法,如Panomuan等<sup>[5]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了尺寸小于100 nm不规则的类球形BST粉体,但材料团聚现象也较为明显且该方法还需一定温度的煅烧热处理。亢金腾等<sup>[6]</sup>采用溶胶-凝胶法结合静电纺丝法制备了直径约121 nm的BST纳米纤维,该工艺易操作但容易结团且较难得到纳米纤维。吴晓妮等<sup>[7]</sup>采用低温共沉淀法制备了星状、花状及柱状三种形貌的BST粉体,通过稀硝酸和稀氨水调控pH以实现BST形貌的调控。该方法操作简单且易于工业放大,但煅烧后处理增加了能耗。从制备方法来看,溶胶-凝胶法、共沉淀法及静电纺丝法等仍存在成本、能耗高且不利于工业化生产等问题,而为了实现粉体经济简便的形貌调控以及大批量生产就需要选用适宜的制备工艺。高淑娟<sup>[4]</sup>采用水热法并添加不同种类的多元醇制备了

松果状、树状等形貌的BST粉体,该工艺简便、相对绿色环保,且水热法已逐渐实现了工业化生产。因此本文选取水热法作为粉体的制备方法。此外,丙三醇作为多元醇的一种,亲水性强且无毒,不仅可作为溶剂在一定条件下实现形貌调控<sup>[7-8]</sup>,也可作为分散剂减少粉体团聚。Lee等<sup>[9]</sup>在制备氧化铝浆料过程中添加了一定量的丙三醇,所烧结的陶瓷微观结构更加均匀,尺寸较小,达1.20 μm左右。Liu等<sup>[10]</sup>将丙三醇作为添加剂,采用改进水热法制备了粒径约7.3 nm的氧化锆,不仅解决了团聚问题,同时发现添加量的增多有利于单斜相向四方相的转变。另一方面,采用水热法制备粉体所采用的大多为搅拌反应器,耗时长且分布不均。IS-RPB是一种结合撞击流反应器和旋转填料床反应器两者优势的强化反应器,其利用两股高速射流相向撞击,经撞击混合形成的撞击雾面沿径向进入旋转填充床的内侧,与混合较弱的撞击雾面边缘在旋转填充床下进一步混合。撞击流反应器与旋转填料床的结合可以更好地加强液液两相的微观混合,缩短混合时间,更利于大批量生产<sup>[11-13]</sup>。王丹等<sup>[14]</sup>采用IS-RPB制备的氧化铈晶粒粒径为12 nm,产品粒径分布窄且结晶度高。Liang等<sup>[15]</sup>采用超重力共沉淀法制备了粒径为14 nm的四方相纳米氧化锆,通过烧结制备的氧化锆陶瓷具有高收缩率、低孔隙率以及良好的耐热冲击性。因此,本文采用IS-RPB结合水热法制备添加丙三醇的BST粉体。目前,对于通过调控丙三醇的用量即可同步实现粉体尺寸及形貌调控的研究鲜见报道。同时,在前期基础上对水热法进行了工艺优化,大大缩短混合时间,更具有工业化应用潜力。

综上所述, 本文将在 IS-RPB 中一步将丙三醇加入 BST 前驱体并进行水热反应来制备不同形貌的 BST 粉体。通过探索水热温度、水热时间、丙三醇添加量等工艺参数对 BST 形貌尺寸的影响规律, 以期得到分布均匀且形貌可控的 BST 粉体, 从而为工业化生产 BST 粉体及扩大应用领域提供一种方便快捷的工艺方法。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

氯化钡(BaCl<sub>2</sub>)、氯化锶(SrCl<sub>2</sub>)、四氯化钛(TiCl<sub>4</sub>)均来自上海麦克林生化科技有限公司, 盐酸(HCl)来自成都市科隆化学品有限公司, 氢氧化钠(NaOH)来自天津市北辰方正试剂厂, 丙三醇(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>)来自天津市光复科技发展有限公司。以上试剂均为分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品制备

分别配制 375 mL 和 125 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 BaCl<sub>2</sub> 和 SrCl<sub>2</sub> 溶液备用。为防止 TiCl<sub>4</sub> 过度水解产生水合二氧化钛, 需先将 HCl 稀释至 0.3 mol/L 后密封冷藏于 5 °C 的环境中。然后, 取 500 mL 配制好的 HCl 溶液放于烧杯并置于磁力搅拌器中, 用干燥的移液管取 27.474 mL 的 TiCl<sub>4</sub> 缓慢滴入 HCl 溶液, 即可得到略微透亮的 TiCl<sub>4</sub> 的盐水溶液。将上述三者溶液混合后搅拌均匀即为溶液 A。配制适量 2 mol/L 的 NaOH 溶液置于烧杯中, 并添加不同体积分数的丙三醇, 混合均匀为 1 L 的溶液 B。流程如图 1 所示, 将溶液 A 与溶液 B 分别置于储液罐 1 和 2 中, 两溶液在泵的驱动下以设定的流量进入撞击流反应器中相向撞击混合并反应, 因撞击形成的雾面会接着进入

旋转填料床内侧并由电机驱动旋转再次进行混合反应, 混合反应后的产物在重力的作用下流入储液罐 3 中。

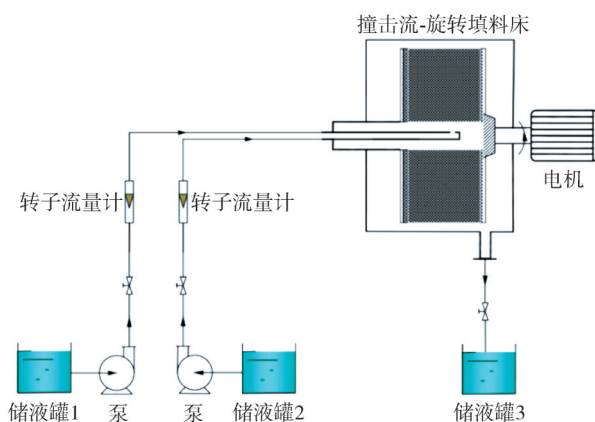


图 1 IS-RPB 制备添加丙三醇的 BST 前驱体的流程图  
Fig. 1 Flow chart of IS-RPB for the preparation of BST precursors with added glycerol

反应后的产物立即装入水热反应釜中进行不同温度与时间的水热反应, 结束后将冷却的 BST 悬浊液多次洗涤离心至滤液显示中性, 在烘箱中 80 °C 烘干后研磨即可得到所需粉体。

#### 1.2.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV, Japan)分析样品的晶相组成, 测试范围 10°~80°, 扫描速率 8 °/min; 采用场发射扫描电镜(SEM, JSM-7900F, Japan)观察样品形貌结构; 采用透射电子显微镜(TEM, Talos F200S G2)进一步观察样品的形貌大小及结构信息。

## 2 结果与讨论

最佳 BST 粉体的制备条件见表 1。在最佳 NaOH 浓度、超重力因子及撞击初速度一定的基础上探究水热条件及丙三醇添加量对 BST 粉体形貌的影响。

表 1 IS-RPB 制备 BST 粉体的工艺参数

Tab. 1 Process parameters for the preparation of BST powder by IS-RPB

材料	NaOH 浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	水热温度/°C	水热时间/h	超重力因子 β	撞击初速度/(m·s <sup>-1</sup> )
BST	2	180	8	39.82	10.61

### 2.1 水热时间对 BST 形貌的影响

水热时间作为陶瓷粉体制备过程中的重要参数, 在添加丙三醇后, 为探究水热时间对粉体形貌的影响, 在 180 °C、丙三醇添加量为溶液 B 的 8%(体积分数)、水热时间分别为 6, 8, 10, 12 和

16 h 的条件下制备了 BST 粉体。从图 2 所示的 SEM 图中可以看到粉体材料由球形逐渐向片层状转变的生长过程。当水热时间为 6 h 时, 主要为纳米级均匀的球形颗粒, 且混合着少量的片状粒子。随着时间的延长, 球形颗粒逐渐减少并不断生长为片状粒子。当水热时间为 12 h 时, 形成较为完

整的片层状形貌；当水热时间达到16 h时，粉体结构不再完整且存在较多片状碎片，可能是因为反应时间的延长增大了BST的晶粒尺寸，同时部分有机物在高温条件下气化，产生气体压力导致了结构破坏。此外，也可能是较大的研磨力度导致了碎片的出现。

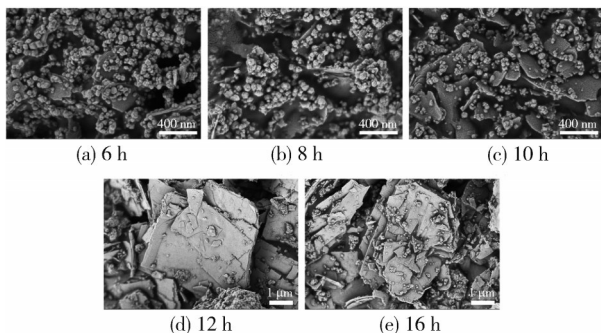


图2 不同水热时间的BST粉体的SEM图

Fig. 2 SEM images of BST powders at different hydrothermal times

综上所述，选取的最佳水热时间为12 h，水热时间较短则会存在球形与未生长完全的片状形貌混合的现象，较长则容易使粒子结构塌陷，所以水热时间可对BST粉体起到一定的形貌调控作用。

## 2.2 水热温度对BST形貌的影响

在水热时间为12 h，丙三醇添加量为8% (体积分数)，不同水热温度条件下，制备的BST粉体的SEM图如图3所示。当水热温度为140 °C时，粉体大多为直径在1 μm左右的片状粒子，极少部分为球形粒子。随着温度的升高，片状粒子继续生长，数量增多且尺寸也在不断增加；当温度升高至180 °C时，可以明显看到完整的片层状形貌，其长宽边的长度在微米级，厚度在30 nm左右。

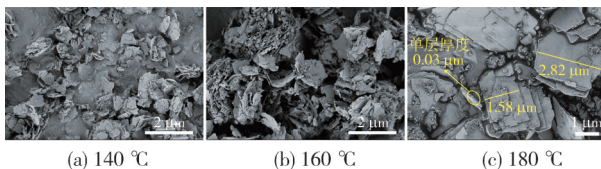


图3 不同水热温度的BST粉体的SEM图

Fig. 3 SEM images of BST powders at different hydrothermal temperatures

综上所述，水热温度对片状形貌粒子的生成有较大影响，温度的高低会影响粒子的生长环境，温度过低时不足以使粒子充分生长，粒子易团聚和碎裂，而适宜的水热温度则会使形貌趋于

统一和完整。所以，最终选取适于片状粉体生长的水热温度为180 °C。

## 2.3 丙三醇添加量对BST形貌的影响

在水热温度为180 °C、水热时间为12 h的条件下探究了丙三醇添加量(体积分数为4%，6%，8%，10%，12%)对BST粉体形貌的影响，结果如图4所示。未添加丙三醇时，BST粉体为亚微米级的球形颗粒，并存在部分团聚现象。当添加量为4%时，BST粉体为分布均匀的纳米级球形颗粒，且分散性良好。增大丙三醇的添加量，出现纳米球形颗粒与微米级片状粒子共存的现象。当添加量进一步增加到8%时，出现较完整的片状形貌，而添加量为10%时，大面积的片状粒子碎裂为形状各异的小碎片并沿各方向逐步生长为花状形貌，其花瓣薄片厚度减小到10 nm左右。进一步增大丙三醇的添加量后，形貌未发生变化，但花瓣薄片碎裂程度增大。

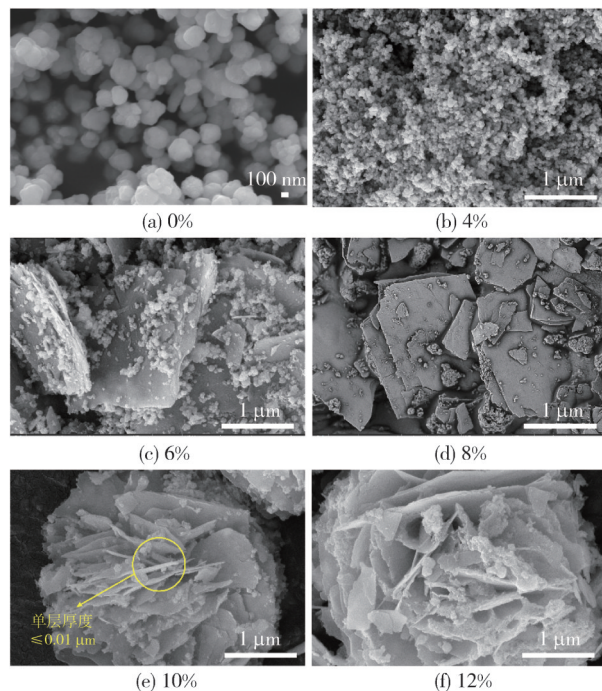


图4 不同丙三醇添加量的BST粉体的SEM图

Fig. 4 SEM images of BST powders with different amounts of glycerol

综合来看，丙三醇的添加使BST粉体的形貌经历了由球形到片状再到花状的变化过程，且小碎片的出现也集中在片状及花状形貌，究其原因还是有机物的大量存在与研磨力度造成的。此外，为深入探究形貌转变的原因，分别选取了丙三醇的添加量为4%，8%，10%的BST粉体进行后续分析。

### 2.4 XRD 分析

由图 5 所示的 XRD 图可以看出, 丙三醇添加量为 4% 的 BST 粉体衍射峰与无添加的 BST 粉体一致, 但衍射峰强度有所减弱, 且均存在较少部分的碳酸盐杂质。但随着丙三醇添加量的增多, 可发现存在较多的杂峰, 各衍射峰强度逐渐减弱且各峰位置均向高角度略微偏移。从上述现象中可以得出: 当丙三醇添加量较少时, BST 的衍射峰未发生改变, 同时结合图 4(a) 的 SEM 图可以看出, 其形貌也未发生变化。当添加量达到 8% 和 10% 时, 存在较多的杂峰, 其原因可能是由于丙三醇作为溶剂会被氧化为丙烯醛; 与 HCl 和碱反应分别生成氯化醇和醇化物; 在较高的水热温度下也更易脱水生成二甘油和聚甘油等产物, 因此存在较多粉色区域的有机物, 该现象与 Liu 等<sup>[10]</sup> 研究所述的丙三醇添加量较大时会影响粉体的结晶过程且导致其他物质生成的观点一致。此外, BST 衍射峰偏移的原因, 一方面是由于添加剂会消耗部分碱来进行反应, 而促使 BST 生成中的关键物质  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$  也需要充分的  $\text{OH}^-$  条件<sup>[16]</sup>, 因此导致  $\text{Ba}^{2+}$  未能完全参与反应而使得 BST 中 Ba 的原子含量减少。另一方面, 通过大量学者研究发现, 随着 Ba 和 Sr 物质的量比的减小, BST 的衍射峰也会逐渐向高角度偏移, 这是因为  $\text{Sr}^{2+}$  半径略小于  $\text{Ba}^{2+}$  半径, 更易取代  $\text{Ba}^{2+}$ , 发生晶格畸变所导致<sup>[17-18]</sup>。

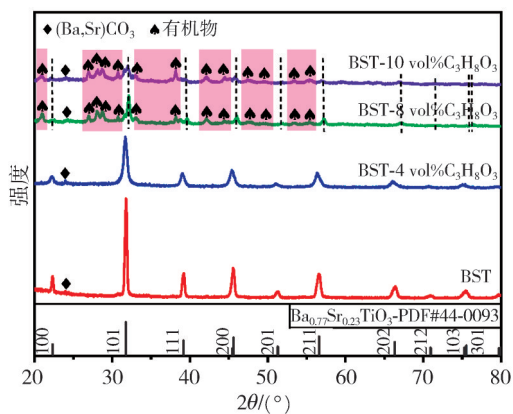


图 5 不同丙三醇添加量 BST 粉体的 XRD 图  
Fig. 5 XRD pattern of BST powders with different amounts of glycerol

### 2.5 TEM 分析

基于 SEM 与 XRD 分析, 为进一步探究丙三醇添加量对 BST 粉体形貌的影响, 对不同丙三醇添加量的 BST 粉体进行了 TEM 表征, 其结果如图 6 所示。由图 6(a) 和图 7 可以看出, 丙三醇添

加量为 4% 时的 BST 粉体为平均粒径在 28 nm 左右且粒径较为均匀的一类球形颗粒。由该条件下相对应的 HRTEM 图可知, 0.40 nm 的晶格间距对应 BST 中的 (100) 晶面, 晶格条纹最为明显。由图 6(b) 和图 6(c) 可知, 片状和花状形貌的 BST 粉体的晶格间距均为 0.28 nm, 对应 BST 粉体中的 (101) 晶面, 但两种条件下的晶格条纹都较为模糊, 这也与上述 XRD 图中衍射峰强度相对应。

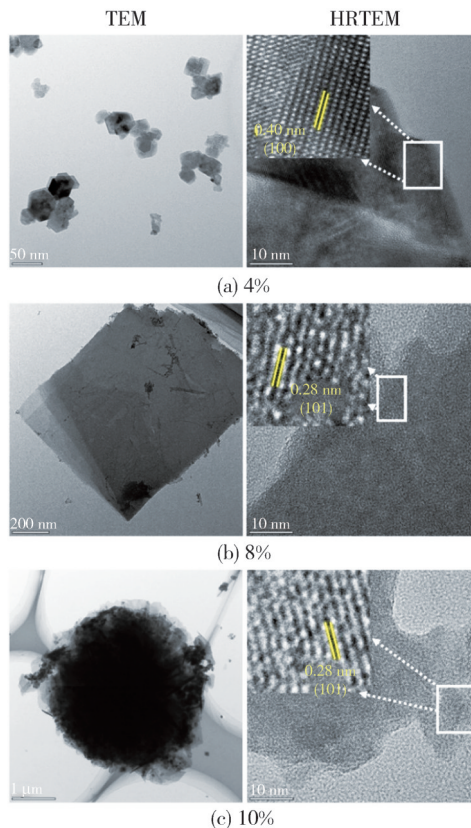


图 6 不同丙三醇添加量 BST 粉体的 TEM 图  
Fig. 6 TEM images of BST powders with different amounts of glycerol

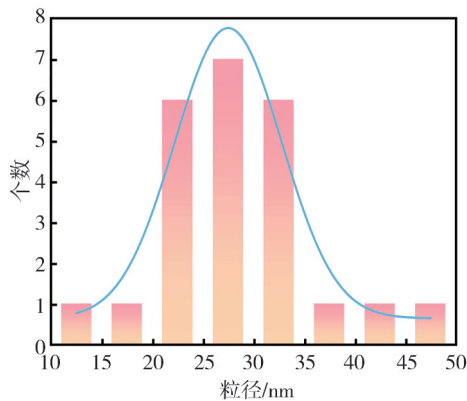


图 7 添加 4% 丙三醇的 BST 粉体的粒径分布图  
Fig. 7 Particle size distribution of BST powder with 4% glycerol

## 2.6 反应机理探究

从上述 SEM、XRD 及 TEM 结果分析可知,当添加少量丙三醇时,丙三醇主要起到分散剂的作用,使 BST 粉体由部分团聚的亚微米级球形颗粒变为分布均匀的纳米颗粒。推测其原因,一方面,丙三醇作为一种亲水性羟基组成的多元醇,与水具有良好的相容性,它会在溶液环境中的 BST 前驱体周围均匀分散与吸附。另一方面,丙三醇的加入可有效增加颗粒间的排斥电位,改善颗粒在浆料液中的分散,最终得到均匀粉体<sup>[9]</sup>。随着丙三醇添加量的增多,180 °C 的水热环境下仍为液态且随温度升高,溶液粘度增加明显,而使得反应速率降低, BST 颗粒会选择性地吸附在(101)单元晶面上,阻碍 BST 晶粒在其他方向的生长,从而生长成片状<sup>[19-20]</sup>。而后,未生长完全的片状结构以聚集堆积的形式进行自组装,直到生长中的晶面发生接触,晶体生长与自组装过程停止后形成花状形貌<sup>[21-22]</sup>。

## 3 结论

本文采用 IS-RPB 结合水热法制备了纳米球形、片状及花状的 BST 粉体,研究了各工艺条件对粉体形貌影响的规律,主要结论如下:

1) 在超重力因子 40、撞击初速度 10.61 m/s、水热温度 180 °C、水热时间 12 h 的条件下,添加少量丙三醇时,制备出平均粒径为 28 nm 左右的球形颗粒, BST 粉体分布均匀且分散性良好,可应用于热敏电阻元件的制造。

2) 丙三醇添加量较多时,充当溶剂的角色,在水热环境中沿单元晶面生长为片状并进行自组装不断生长为花状。将该形貌的 BST 粉体进一步加工制备成复合材料,可应用于柔性电子材料。

3) 采用 IS-RPB 结合水热法的工艺,不需煅烧处理且耗时短,易满足对粉体形貌及性能的特殊需求,且易于实现工业化生产。

### 参考文献:

[1] PĂTRU R E, STANCIU C A, SOARE E M, et al. Grain size-driven effect on the functional properties in  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  ceramics consolidated by spark plasma sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(8): 3250-3265.

[2] LIU S, GUO Y, HU G, et al.  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3/$

PEEK composites modified by polyethersulfone with low dielectric constant and high dielectric tunability under DC bias [J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 233: 109929.

[3] 朱启安, 陈万平, 宋方平, 等.  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  纳米棒的反相微乳法制备与表征 [J]. *化学学报*, 2007, 65(5): 470-474.

ZHU Qi'an, CHEN Wanping, SONG Fangping, et al. Preparation and characterization of  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  Nanorods by reverse microemulsion method [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(5): 470-474. (in Chinese)

[4] 高淑娟. 新颖形貌钛酸锶钡的制备及其在亲水弹性体中电场响应性能研究 [D]. 西安: 陕西师范大学, 2011.

[5] PANOMSUWAN G, MANUSPIYA H. Morphological and structural properties of barium strontium titanate nanopowders synthesized via a sol-gel method [J]. *Ferroelectrics*, 2020, 554(1): 30-37.

[6] 亢金腾, 王卓, 易志辉, 等.  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  纳米纤维对聚合物基复合材料储能密度的影响 [J]. *陕西科技大学学报*, 2023, 41(3): 111-116.

KANG Jinteng, WANG Zhuo, YI Zhihui, et al. Effect of  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  nanofibers on energy storage density of polymer-based composites [J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2023, 41(3): 111-116. (in Chinese)

[7] 吴晓妮, 高玲香, 刘毅, 等. 形貌可控钛酸锶钡的制备及其电场响应性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(6): 1066-1070.

WU Xiaoni, GAO Lingxiang, LIU Yi, et al. Preparation and electric field response behavior of barium strontium titanate with different controlled shapes [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(6): 1066-1070. (in Chinese)

[8] 刘伟. 单斜相钒酸铋的形貌和晶面控制合成及其光催化性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.

[9] LEE K Y, CHEN C C, HSIANG H I, et al. Effects of glycerol addition on the slurry dispersion and mechanical properties of alumina ceramics prepared by gel-casting process [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(14): 20260-20267.

[10] LIU S, WANG J, CHEN Y, et al. Tetragonal nano-sized zirconia: hydrothermal synthesis and its performance as a promising ceramic reinforcement [J]. *Inorganics*, 2023, 11(5): 217.

[11] FAN H, REN H, MA X, et al. High-gravity continuous preparation of chitosan-stabilized nanoscale zero-

- valent iron towards Cr(VI) removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124639.
- [12] ZENG G, ZHANG Q, LIU Y, et al. Preparation of  $\text{TiO}_2$  and Fe- $\text{TiO}_2$  with an impinging stream-rotating packed bed by the precipitation method for the photo-degradation of gaseous toluene [J]. Nanomaterials, 2019, 9(8): 1173.
- [13] 梁雅璐, 袁志国, 马瑶, 等. 超重力共沉淀法制备纳米钛酸钡的研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2023, 44(3): 272-278.  
LIANG Yalu, YUAN Zhiguo, MA Yao, et al. Preparation of nano-barium titanate by high gravity coprecipitation[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2023, 44(3): 272-278. (in Chinese)
- [14] 王丹, 袁志国, 刘有智, 等. 撞击流-旋转填料床制备纳米  $\text{CeO}_2$  [J]. 中国稀土学报, 2022, 40(4): 616-623.  
WANG Dan, YUAN Zhiguo, LIU Youzhi, et al. Preparation of nano- $\text{CeO}_2$  by impinging stream-rotating packed bed reactor[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2022, 40(4): 616-623. (in Chinese)
- [15] LIANG Y L, YUAN Z G, MA Y, et al. Preparation and properties of yttria-stabilized tetragonal phase zirconia nano-ceramics by high gravity[J]. Applied Physics A, 2023, 129(7): 1-11.
- [16] GAO L, WU Y, GAO S, et al. Morphology modification of micron-sized barium strontium titanate by hydrothermal growth [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26: 1354-1362.
- [17] 唐滋励, 夏浚淞, 尹航, 等. 熔盐辅助制备钛酸锶钡纳米粉体及其介电性能[J]. 材料导报, 2022, 36(11): 37-41.
- TANG Zili, XIA Junsong, YIN Hang, et al. Preparation of barium strontium titanate nanopowders using molten salt assisted and its dielectric properties[J]. Materials Reports, 2022, 36(11): 37-41. (in Chinese)
- [18] PANDEY S, PARKASH O, KUMAR D. Structural, dielectric, ferroelectric and impedance spectroscopic studies on  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $0.15 \leq x \leq 0.35$ ) [J]. Modern Physics Letters B, 2019, 33(17): 1950193.
- [19] FENG G, ZHENG E, JIANG F, et al. Preparation of novel porous hydroxyapatite sheets with high  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption properties by self-assembly non-aqueous precipitation method [J]. Ceramics International, 2023, 49(18): 30603-30612.
- [20] 王荣, 马浩, 孟建新.  $\text{CaTiO}_3$  的水热制备及其晶粒形貌研究[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(11): 12-14.  
WANG Rong, MA Hao, MENG Jianxin. Study on hydrothermal preparation and morphology of  $\text{CaTiO}_3$  [J]. Electronic Components and Materials, 2008, 27(11): 12-14. (in Chinese)
- [21] 王亚军, 郭梁, 李泽雪. 一步沉淀法制备三维分等级花状  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  微球及其光性能[J]. 材料导报, 2019, 33(8): 1257-1261.  
WANG Yajun, GUO Liang, LI Zexue. Synthesis of 3D hierarchical flower-like  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  microsphere by one-step precipitation method and its optical property [J]. Materials Reports, 2019, 33(8): 1257-1261. (in Chinese)
- [22] 庄严. 牡丹花状  $\text{InOOH}$  及  $\text{FeTaMoO}_7/\text{InOOH}$  异质结催化剂的制备和光催化性能的研究[D]. 南京: 南京大学, 2021.