

# 化学沉淀法制备纳米钛酸镁粉体

王念榕<sup>1</sup> 刘晓林<sup>1\*</sup> 闫涛<sup>1</sup> 周蓉<sup>1</sup> 陈建峰<sup>1,2</sup>

(北京化工大学 1. 纳米材料先进制备技术和应用科学教育部重点实验室;

2. 教育部超重力研究中心, 北京 100029)

**摘要:** 以  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{MgCl}_2$  混合液为原料液、 $\text{NaOH}$  为沉淀剂, 采用化学沉淀法制备纳米钛酸镁粉体。考察了沉淀剂浓度、原料液中  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{Ti}^{4+}$  的摩尔比、煅烧温度等因素对目的产物颗粒大小和晶型的影响; 采用透射电镜和 X 射线衍射等多种分析测试方法对制得粉体进行了表征。实验结果表明: 当镁钛混合液中的  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{Ti}^{4+}$  的摩尔比为 1.2 (固定钛离子浓度为 0.5 mol/L)、沉淀剂  $\text{NaOH}$  浓度为 6 mol/L、反应温度 98 ℃、镁钛混合液与  $\text{NaOH}$  溶液的体积比为 1:1、煅烧温度为 800 ℃ 时, 制备出了平均粒径约为 55 nm、结晶度好、形貌为球形的纳米钛酸镁粉体。

**关键词:** 纳米钛酸镁; 化学沉淀法; 纳米粒子

**中图分类号:** TQ132.35

根据全球卫星定位系统 (GPS) 用谐振器、滤波器的要求, 有必要研究出介电常数  $> 20$ , 温度系数趋于零的高  $Q$  (品质因子) 陶瓷材料。由于钛酸镁 ( $\text{MgTiO}_3$ ) 具有介电损耗低、介电常数温度系数低等特点, 各国材料工作者给予了极大关注。因此, 开发出具有优良介电特性的纳米  $\text{MgTiO}_3$  粉体有着广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>。

$\text{MgTiO}_3$  又称偏钛酸镁, 密度 3.84 g/cm<sup>3</sup>, 熔点 1565 ℃, 晶型为六方晶系。钛与镁的化合物有三种, 即正钛酸镁 ( $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ), 偏钛酸镁 ( $\text{MgTiO}_3$ ), 二钛酸镁 ( $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ ), 其中,  $\text{MgTiO}_3$  和  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  都具有优良的介电特性, 而  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  的结晶能力很强, 极难烧结, 而且介电性能最差, 不能满足微波材料的需要<sup>[2-3]</sup>。因此, 如何减少  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  成为常规工艺要求研究的难题之一。

目前制备钛酸镁粉体的方法有固相法、溶胶-凝胶法、水热法、纳米复合法及聚合物分解法等<sup>[4-11]</sup>。但是, 各种方法所制备的粉体粒径较大, 无法满足电子元器件小型化的要求。本文通过化学沉淀法制备纳米钛酸镁粉体, 探索钛酸镁纳米粉体的制备工艺条件。该工艺简单、采用的原料成本低、工艺条件温和、易于操作、且放大容易, 是一种较理想

的制备纳米粉体的方法。

## 1 实验过程

### 1.1 原料与工艺流程

实验采用的原料主要包括  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  和  $\text{NaOH}$ , 其纯度均为分析纯。将四氯化钛溶液在冰水浴中进行水解, 配制成浓度为 2.5 mol/L 清亮透明的  $\text{TiOCl}_2$  水溶液<sup>[12]</sup>, 同时配制浓度为 1.0 mol/L 的  $\text{MgCl}_2$  溶液, 然后将  $\text{TiOCl}_2$  水溶液和  $\text{MgCl}_2$  溶液按一定的  $\text{Mg-Ti}$  摩尔比混合成镁钛混合液。

粉体的制备工艺流程如图 1 所示。选用 1000 mL 四口烧瓶作为搅拌釜反应器, 利用 501A 型超级

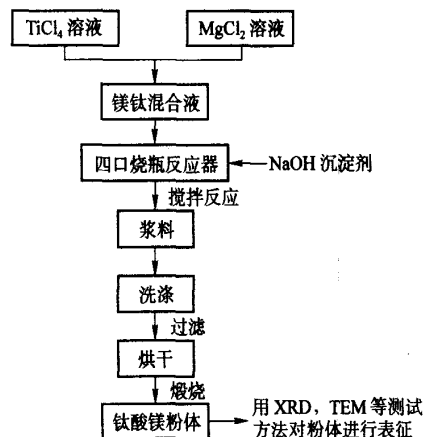


图 1 化学沉淀法制备纳米钛酸镁粉体工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of  $\text{MgTiO}_3$  prepared via chemical-reactive precipitation method

恒温水浴为反应提供恒温热源, 分别将预热的镁钛

收稿日期: 2004-12-22

基金项目: 国家“863”项目 (2003AA302760; 2003AA32G030)

第一作者: 男, 1980 年生, 硕士生

\*通讯联系人; E-mail: liuxl@mail.buct.edu.cn

混合液与一定浓度的 NaOH 溶液按一定比例加入到反应器中同时搅拌,反应得到白色浆料。浆料进行洗涤、过滤、干燥、煅烧等处理之后得到钛酸镁粉体。反应产物在 202BS 型电热恒温干燥箱中进行干燥,在 Nabertherm LHT08/16 电炉中进行粉体的煅烧处理。

### 1.2 粉体的表征与分析

1.2.1 粉体形貌及粒度分析 将少量干燥后的粉末样品置于小烧杯中,用无水乙醇作为分散介质,在超声波清洗器中超声分散 15 min,吸取几滴悬浮液滴在电镜专用铜网上,待乙醇挥发后进行透射电镜分析,本研究使用 HITACHI-800 型透射电子显微镜进行粉体形貌分析。

测量 TEM 照片中所有颗粒(不少于 200 个颗粒)的粒径,计算其平均值作为粉体颗粒粒径  $d_p$ 。

1.2.2 粉体的物相分析 通过 X 射线衍射(XRD)来确定本实验得到的钛酸镁粉体的晶型,所用仪器为日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射分析仪。测试条件为,铜靶、接收狭缝 0.30 mm、扫描速度 4 (°/min)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaOH 浓度对产物物相及形貌的影响

在  $Ti^{4+}$  的浓度为 0.6 mol/L、 $Mg^{2+}$  浓度为 0.5 mol/L、反应温度为 98 °C、混合液与 NaOH 体积比  $V(mix)/V(NaOH) = 1:1$  及 800 °C 煅烧条件下,沉淀剂的浓度分别为 3,6,9 mol/L,按照上述工艺流程制备粉体,所制备粉体的 XRD 谱图如图 2 所示。从

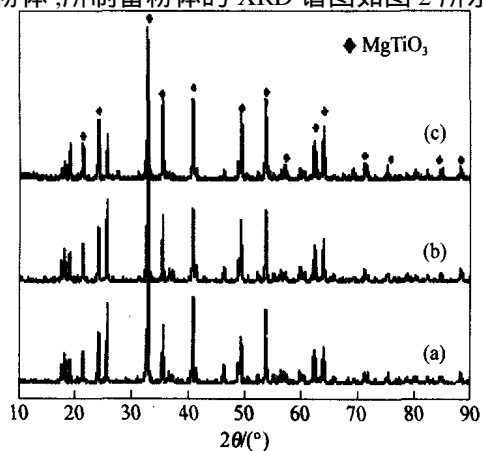


图 2 不同 NaOH 浓度时制得钛酸镁粉体(800 °C 煅烧处理)的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of  $MgTiO_3$  powders prepared under different NaOH concentrations (calcined at 800 °C)

图 2 可以看到,当沉淀剂浓度分别为 3,6,9 mol/L 时,制得的钛酸镁粉体(经 800 °C 煅烧处理后)都可以形成结晶良好的六方晶系钛酸镁粉体,并且有一定的  $MgTi_2O_5$  杂质生成。由于三种浓度都可以生成钛酸镁粉体,虽然 NaOH 的浓度加大可以促进反应的进行,使反应进行完整,但是加入过多的 NaOH 不利于洗涤,所以选取 6 mol/L 作为沉淀剂的浓度。

### 2.2 $Mg^{2+}$ 与 $Ti^{4+}$ 摩尔比对产物物相及形貌的影响

固定 NaOH 浓度为 6 mol/L、反应温度为 98 °C、 $V(mix)/V(NaOH) = 1:1$ 、煅烧温度为 800 °C 的条件,在镁钛混合液中  $Mg^{2+}$  与  $Ti^{4+}$  的摩尔比分别为 0.83,1.0,1.2 和 1.4 时制备粉体,所得 XRD 谱图如图 3 所示。

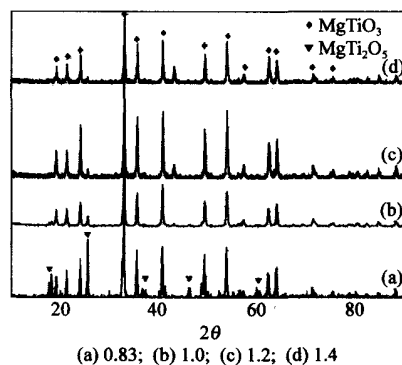


图 3 不同  $Mg^{2+}$  与  $Ti^{4+}$  的摩尔比下所得钛酸镁粉体的 XRD 图(经 800 °C 煅烧)

Fig. 3 XRD patterns of  $MgTiO_3$  powders prepared under different molar ratios of  $Mg^{2+}$  to  $Ti^{4+}$  in the reactant

从图 3 可以看出,四种条件下得到的粉体均能形成钛酸镁粉体(六方晶系)。但是,当  $Mg^{2+}$  与  $Ti^{4+}$  摩尔比为 0.83 时,所得的钛酸镁中二钛酸镁  $MgTi_2O_5$  (JCPDS 79-0832) 含量较高。这是由于原料液中  $Ti^{4+}$  浓度过高造成的。 $MgTi_2O_5$  衍射峰随着  $Mg^{2+}$  与  $Ti^{4+}$  摩尔比的增加而变小,当  $Mg^{2+}$  与  $Ti^{4+}$  摩尔比为 1.2 时,形成的钛酸镁的衍射特征峰强度较高,杂质峰较少。

图 4 为原料液中不同  $Mg^{2+}$  与  $Ti^{4+}$  摩尔比对制得的钛酸镁粉体平均粒径的影响。从图 4 可以知道,当  $Mg^{2+}$  与  $Ti^{4+}$  摩尔比小于 1.2 时,颗粒的粒径较大;大于 1.2 后颗粒粒径减小并且趋于平稳。提高反应物的浓度,体系中的过饱和度会随之升高,此时反应体系的成核速率远远大于颗粒的生长速率,

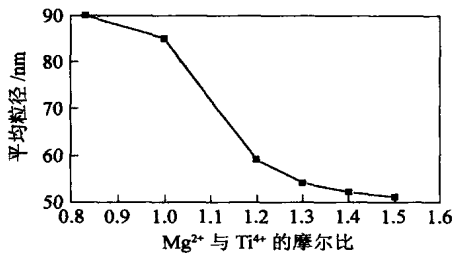


图 4 不同 Mg<sup>2+</sup> 与 Ti<sup>4+</sup> 摩尔比对钛酸镁粉体 (经 800 °C 煅烧) 平均粒径的影响

Fig. 4 Influence of different molar ratio of Mg<sup>2+</sup> to Ti<sup>4+</sup> in reactant on the average particle size of MgTiO<sub>3</sub> powders

故生成的钛酸镁颗粒的粒径变小, 粒度分布窄化。这与电镜分析的结果符合较好。

### 2.3 煅烧温度对产物物相及形貌的影响

在 Ti<sup>4+</sup> 浓度为 0.5 mol/L, Mg<sup>2+</sup> 与 Ti<sup>4+</sup> 摩尔比为 1.2、沉淀剂 NaOH 的浓度为 6 mol/L、反应温度 98 °C、V(mix)/V(NaOH) = 1:1 的条件下制备钛酸镁粉体。图 5 是未经任何处理原粉体的差示热扫描 (DSC) 图和热重 (TG) 分析图, 从 DSC 图可以看出

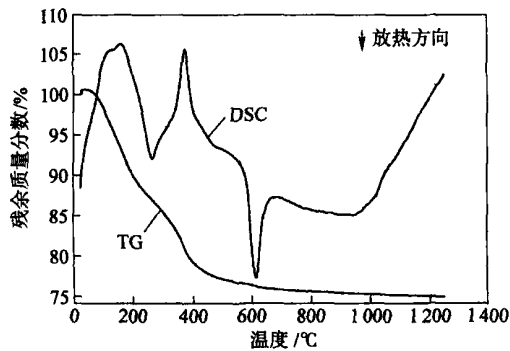


图 5 粉体的 DSC 和 TG 曲线

Fig. 5 DSC and TG curves of MgTiO<sub>3</sub> powders

粉体在 200, 400 °C 左右有两个吸热峰, 600 °C 有较为明显的放热峰; 从 TG 图上可以看出粉体的质量

不断地减小, 当温度达到 600 °C 之后质量趋于恒质量。上述所得结果将与下面的 XRD 结果共同分析。

图 6 为经不同热处理温度所得钛酸镁粉体的

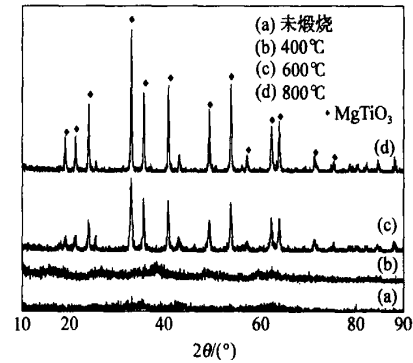


图 6 不同热处理煅烧温度时所得钛酸镁粉体 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of MgTiO<sub>3</sub> powders calcined at different temperatures

XRD 谱图。从图 6 曲线 (a) 和 (b) 可以看到, 未经煅烧处理的粉体和经 400 °C 煅烧的粉体都属于 MgTiO<sub>3</sub> 无定型结构, 需要在更高温度下进行热处理使其转化成 MgTiO<sub>3</sub> 晶型。

通过图 5 和 6 可知, 当加热到 200 °C 时, 粉体吸热脱去物理吸附的水分; 当加热到 400 °C 时粉体继续吸热脱去化学吸附的水分, 当加热到 600 °C 时粉体开始晶型转变而放热, 生成六方晶系结构。

由 600 °C 煅烧粉体的 XRD 谱图出现了六方晶系钛酸镁的衍射特征峰, 但与 800 °C 煅烧的粉体相比, 衍射峰强度较低, 这说明在 800 °C 煅烧的钛酸镁粉体结晶度好于在 600 °C 煅烧的粉体。从图 7 的照片可以发现, 800 °C 煅烧钛酸镁粉体已呈球形且颗粒的形貌较完整, 粒径在 40 ~ 70 nm 之间, 平均粒径为 55 nm。

### 3 结论

(1) 适宜反应条件是: 镁钛混合液中, 钛离子的

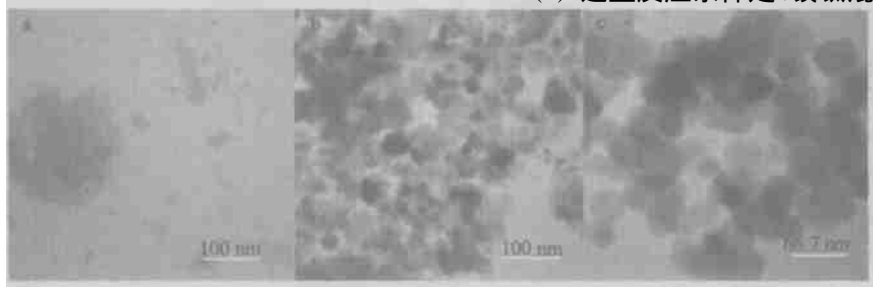


图 7 不同温度热处理所得钛酸镁粉体的 TEM 照片

Fig. 7 TEM of MgTiO<sub>3</sub> powders calcined at different temperatures

浓度为 0.5 mol/L;  $Mg^{2+}$  与  $Ti^{4+}$  摩尔比为 1.2; 沉淀剂 NaOH 的浓度为 6 mol/L; 反应温度 98 °C;  $V(\text{mix})/V(\text{NaOH}) = 1:1$ ; 煅烧温度为 800 °C。

(2) XRD 谱图分析表明, 所制备钛酸镁粉体为六方晶系, 粉体结晶度好。

(3) TEM 分析表明, 颗粒形貌近似为球形, 颗粒的平均粒径约为 55 nm。

### 参 考 文 献

- [1] 陶锋焯, 葛迪云, 张火荣.  $MgTiO_3$  微波介质材料介电性能的改善研究[J]. 电子元件与材料, 2003, 22(2): 28 - 30
- [2] 吴坚强, 刘维良, 曹文卫, 等. 钛酸镁粉末合成工艺与性能的研究[J]. 中国陶瓷, 2001, 37(3): 13 - 16
- [3] 田明原, 施尔畏, 仲维卓, 等. 纳米陶瓷与纳米陶瓷粉末[J]. 无机材料学报, 1998, 13(2): 129 - 137
- [4] 康仕芳, 谢振风. 镁的钛酸盐制备[J]. 化学工业与工程, 1994, 11(3): 21 - 26
- [5] 王毅敏, 李懋强, 彭剑中. 聚合物分解法制备微波介质陶瓷粉体的研究[J]. 粉体技术, 1996, 2(2): 13 - 17
- [6] Abothu I R, Prasada Rao A V. Nanocomposite and monophasic synthesis routes to magnesium titanate[J]. Materials Letters, 1999, 38(3): 186 - 189
- [7] 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
- [8] Liao Jiefan, Mamoru Senna. Crystallization of titania and magnesium titanate from mechanically activated  $Mg(OH)_2$  and  $TiO_2$  gel mixture[J]. Materials Research Bulletin, 1995, 30(4): 385 - 392
- [9] Sreedhar K, Pavaskar N R. Synthesis of  $MgTiO_3$  and  $Mg_4Nb_2O_9$  using stoichiometrically excess MgO[J]. Materials Letters, 2002, 53(6): 452 - 455
- [10] Kim Jeesu, Kim Nan-kyoung. Lead magnesium tantalite-lead titanate perovskite ceramic system: preparation and characterization[J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35(15): 2479 - 2489
- [11] Zeng Jianming, Wang Hong, Song Shigeng, et al. Preparation and characterization of  $MgTiO_3$  thin films by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition[J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 178(3): 355 - 359
- [12] Kim Sur-jae, Park Soor-dong, Yong Hwan Jeong. Homogeneous precipitation of  $TiO_2$  ultrafine powders from aqueous  $TiOCl_2$  solution[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(4): 927 - 932

## Synthesis of nano-sized magnesium titanate powders by chemical-reactive precipitation

WANG Nian-rong<sup>1</sup> LIU Xiao-lin<sup>1</sup> YAN Tao<sup>1</sup> ZHOU Rong<sup>1</sup> CHEN Jian-feng<sup>1,2</sup>

(1. Key Lab for Nanomaterials, Ministry of Education; 2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Nano-sized magnesium titanate powders was prepared by a chemical-reactive precipitation method, in which the mixture solution of  $MgCl_2$  and  $TiCl_4$  acted as the starting material and NaOH as precipitant, respectively. The effects of the concentration of NaOH solution,  $Mg^{2+}$  and  $Ti^{4+}$  molar ratio in the starting reactant and the calcining temperature on the particle size and phase composition of magnesium titanate were studied. The magnesium titanate powders obtained were characterized by using XRD, TG, DSC and TEM. The experimental results show that the feasible conditions for the synthesis of  $MgTiO_3$  powders are as follows: the concentration of the precipitant is 6 mol/L, the volume ratio of the mixture solution to the NaOH solution 1:1, the  $Mg^{2+}/Ti^{4+}$  molar ratio 1.2:1, with the reacting temperature at 98 °C, and the ordered hexagonal  $MgTiO_3$  powders with a mean particle size of 55 nm are obtained by calcined at 800 °C.

**Key words:** magnesium titanate powders; chemical-reactive precipitation method; nano-sized particle