

超临界水热合成纳米钛酸钡结晶机理研究

张文进, 王树众, 刘慧, 刘辉, 陈双平, 邓雪涛, 杨健乔, 李紫成
(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对传统方法制备钛酸钡纳米粉体存在粒径可控性差、团聚严重与四方相含量受限等问题, 依托连续流超临界水热合成装置, 阐明了反应温度对纳米钛酸钡结晶行为的调控规律与机理, 建立了成核速率与超临界过饱和度的量化关系, 并确定了获得高四方相与窄分布粒径的最优温区。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和拉曼光谱对产物进行晶型、结晶度和粒径分布表征, 结果表明: 反应温度通过影响超临界水的物化性质, 显著影响钛酸钡的结晶度、晶粒尺寸和晶相组成, 主导钛酸钡的成核-生长竞争机制, 其中最佳反应温度范围为 380~400 °C, 可实现高四方相含量、小晶粒尺寸和窄粒径分布; 超临界水的高过饱和度、低黏度和高扩散系数共同提高了成核速率, 有效抑制了晶粒生长, 实现了纳米级粒径控制; 超临界水热合成过程中, 随着温度升高, 钛酸钡的结晶由均相成核逐渐向非均相成核转变, 晶粒生长受扩散和团聚动力学共同调控。该研究为高性能纳米钛酸钡的可控合成提供了新思路, 对高致密度和高介电电子陶瓷的关键粉体原料设计具有一定的指导意义。

关键词: 超临界水热合成; 纳米钛酸钡; 成核速率; 结晶机理

中图分类号: TM912.9; O781 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202606019 **文章编号:** 0253-987X(2026)06-0223-11

Study of Crystallization Mechanism of Nano-BaTiO₃ by Supercritical Hydrothermal Synthesis

ZHANG Wenjin, WANG Shuzhong, LIU Hui, LIU Hui, CHEN Shuangping,
DENG Xuetao, YANG Jianqiao, LI Zicheng

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To address the challenges of poor particle size controllability, severe agglomeration, and limited tetragonal phase content in the conventional synthesis of BaTiO₃ nanoparticles, a continuous flow supercritical hydrothermal synthesis apparatus was employed to elucidate the regulatory effects and mechanisms of reaction temperature on the crystallization behavior of nano-BaTiO₃, establish a quantitative relationship between nucleation rate and supercritical supersaturation, and determine the optimal temperature window for obtaining high tetragonal-phase fraction and narrow particle size distribution. The products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and Raman spectroscopy to assess crystal phase composition, crystallinity, and particle size distribution. The results indicated that reaction temperature, by altering the physicochemical properties of supercritical water, significantly

affected the crystallinity, grain size, and phase composition of BaTiO_3 and dominated the nucleation-growth competition mechanism; an optimal reaction temperature range of 380—400 °C was identified in which high tetragonal-phase content, small grain size, and narrow particle size distribution were achieved. The high supersaturation, low viscosity, and high diffusivity of supercritical water were found to jointly increase the nucleation rate, effectively suppress grain growth, and enable nanoscale particle size control. During the supercritical hydrothermal synthesis, with increasing temperature, the crystallization mode of BaTiO_3 was observed to shift from homogeneous nucleation toward heterogeneous nucleation, and grain growth was governed by both diffusion and agglomeration kinetics. This study provides new insights for the controllable synthesis of high-performance nano- BaTiO_3 and offers guidance for the design of key powder precursors for high-density, high-dielectric electronic ceramics.

Keywords: supercritical hydrothermal synthesis; nano barium titanate; nucleation rate; crystallization mechanism

钛酸钡(BaTiO_3)基铁电陶瓷是一类具有优异介电性、铁电性、压电性和正温度系数效应的新型电子陶瓷材料^[1],被广泛应用于多层陶瓷电容器^[2]、铁电存储器^[3]、压电传感器^[4]和正温度系数热敏电阻^[5]等。随着电子工业的高速发展,要求电子陶瓷元件具有小型化、高性能、高可靠性等特性^[6]。先进电子陶瓷材料的优异性能主要通过其特殊的化学组成和微观结构来实现,这就需要在粉体制备过程中对整个工艺步骤进行精准控制。粉体作为制备先进材料的第一步,是原料的准备阶段,其性能直接影响电子陶瓷材料的组成与结构,进而影响到陶瓷材料的性能^[7]。因此,为制造高性能电子陶瓷元件,需采用超纯、超细和高四方相含量的 BaTiO_3 粉体原料。

目前,国内外已对 BaTiO_3 纳米晶体的合成进行了诸多有价值的尝试。Hennings 等^[8]采用固相法,在持续高温反应过程中研究了不同粒径 BaCO_3 纳米粉体对合成 BaTiO_3 的影响,得到的结果表明 BaCO_3 粒径的减小使得合成粉末粒径减小。Wu 等^[9]采用工业化常用的水热法,在 220 °C 下利用氢氧化钡八水合物($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)和二氧化钛(TiO_2)制备四方相 BaTiO_3 ,发现高钡钛比和强碱性环境有利于合成四方相 BaTiO_3 粉体。Kambale 等^[10]研究了 BaTiO_3 晶粒生长动力学过程,结果表明: BaTiO_3 晶粒随温度升高而快速粗化,晶粒生长在较低温度下可看作是混合扩散的结果,之后随温度升高可看作是孔隙控制晶格扩散的结果。Kavian 等^[11]通过溶胶-凝胶法,合成了平均直径约 54 nm 的纯四方相 BaTiO_3 纳米颗粒,但该方法容易引起颗粒严重团聚。上述这些常规合成路线在材料特性和生产成本或时间方面已达到优化瓶颈,因此迫切需要一

种工艺简单、反应速度快、成本低的制备方法。

超临界水热合成技术(SCHS)是一种在超临界水环境下进行材料合成的世界前沿技术^[12]。其本质上是通过控制水的超临界状态,来增强反应物的溶解度和加速反应速率,并利用超临界水类似溶剂和气体的双重特性^[13],在短时间内合成各种无机晶体材料和纳米材料。该技术具备成核率高、反应速率快^[14]、环境友好^[15]、反应选择性广^[16]、产物性能可控^[17]等显著优势,因此拥有极大的应用潜力,已成为纳米科技领域的研究热点。

目前,许多纳米颗粒的超临界水热合成已使用间歇式反应器进行了验证^[18-19]。Yoo 等^[20]利用超临界水热合成得到了铋层状类钙钛矿结构氧化物,发现生长机理包括溶解、传质和重结晶等过程,指出温度是影响晶体长大的重要因素。传统的间歇反应器易于操作,适合用于实验室规模的生产。然而,反应条件的精确和快速控制,以及大规模生产的实施仍存在问题。由于超临界水的低密度和介电常数,金属氧化物纳米颗粒的超临界水热合成反应过程通常较短^[21-22],因此为了控制反应条件,需要即时混合。此外,为达到较大程度的过饱和,温度的突然升高必不可少。因此,快速传热对于生产小而均匀的纳米颗粒也很重要。

鉴于此,采用连续流动反应系统是克服上述缺点的有效途径。该系统凭借卓越的传热传质和瞬时混合特性,可制备出结晶度良好、粒径分布均匀的金属氧化物纳米颗粒。据报道,采用包含亚毫米级至毫米级通道的流动型反应器,能够增强传质和传热以及混合速率^[23-24]。其性能的提高是由于小型化通道中表面积和界面面积的增加。需要特别指出的

是,连续流反应器在金属及金属氧化物的研究中多侧重于工艺优化与产物制备,因此未能充分发挥连续流系统在揭示快速结晶过程内在机理方面的独特优势。连续流系统能够提供高度均匀且瞬时混合的反应环境,其过程参数的时空一致性对于解析超临界水成核与生长的秒级瞬态过程至关重要^[12-13]。然而,利用这一优势来系统性地量化成核动力学,并明确界定 BaTiO_3 从均相成核到非均相成核转变边界的研究仍相对匮乏。

本文着眼于这一关键科学问题,在合成高性能纳米 BaTiO_3 的同时,基于连续流系统卓越的过程控制能力,建立了适用于该体系的晶粒成核速率与超临界过饱和度的量化关系,并精确揭示了反应温度通过调控超临界水物化性质主导 BaTiO_3 的成核-生长竞争机制。这一系统性的结晶机理研究,可为高性能纳米钛酸钡的可控合成提供新思路。

1 实验方法及测试方案

1.1 实验原料

实验用氢氧化钡($\text{Ba}(\text{OH})_2$,质量分数为 98%)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司,钛酸四丁酯

($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$,质量分数为 98%)购于上海麦克林生化科技有限公司,乙酸(CH_3COOH ,质量分数为 36%)购于天津大茂化学试剂厂,无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,质量分数为 99.7%)购于天津富宇精细化工有限公司。

1.2 超临界水热合成纳米钛酸钡

实验采用连续式超临界水热合成装置,其工艺流程及原理如图 1 所示,黑色箭头表示液体流动方向。装置主要由聚四氟乙烯物料储罐、物料高压柱塞泵、T 型混合器、电加热器、管式反应器、套管式冷凝器、比例卸荷阀和产物收集容器组成。采用高压柱塞泵将系统压力稳定在 25 MPa。钡源和钛源前驱物溶液在混合器 1 内均匀混合;去离子水经过电加热器加热至超临界温度;超临界水在混合器 2 中与前驱物溶液发生碰撞并快速反应,爆炸式成核后在反应器内进一步生长;高温流体在冷凝器内迅速冷却至室温,反应终止并控制纳米颗粒的生长过程。将收集到的纳米颗粒悬浮液分别采用乙酸、去离子水、无水乙醇离心洗涤,除去颗粒表面残留的杂质,并在温度为 60 ℃ 的真空干燥箱中干燥 24 h,得到纳米 BaTiO_3 粉体样品。

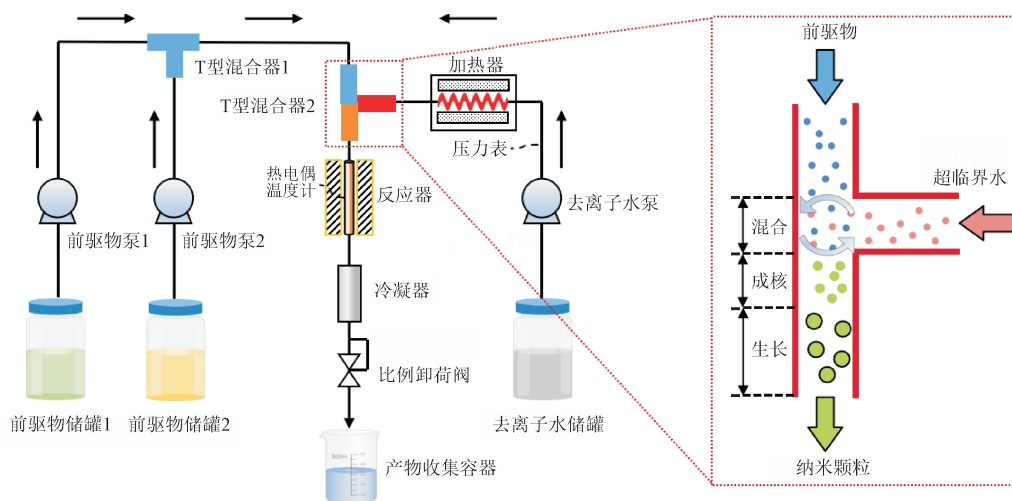


图 1 连续式超临界水热合成装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of continuous supercritical hydrothermal synthesis device

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,Bruker D8 ADVANCE,德国)的 $\text{Cu K}\alpha$ 射线检测 BaTiO_3 粉末的物相,在室温下以 $4^\circ/\text{min}$ 的扫描速率记录相角范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 的衍射谱,通过 Jade 软件解析样品衍射图谱的化学成分、晶体结构、结晶度和分子排列等信息。采用扫描电子显微镜(SEM,SU-8010,日本)观察所制备样

品的微观形貌、晶粒尺寸和分散性,统计 BaTiO_3 颗粒的粒径分布。采用透射电子显微镜(TEM,JEM-2100 Plus,日本)观察 BaTiO_3 晶体的形貌、尺寸、分散性和晶格条纹,结合电子衍射花样分析晶体结构。采用拉曼光谱仪(Raman,HR Evolution,日本)对 BaTiO_3 化学键信息进行分析,表征 BaTiO_3 的晶型。测试中采用的波长为 532 nm,范围为 $80 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料表征结果

纳米 BaTiO₃ 超临界水热合成反应参数如表 1 所示。通过研究亚临界和超临界反应温度对纳米 BaTiO₃ 晶体结晶度、粒径和晶相的影响,探究复杂连续流动体系下 BaTiO₃ 的结晶机理。

表 1 超临界水热合成钛酸钡的反应参数

Table 1 Reaction parameters of supercritical hydrothermal synthesis of BaTiO₃

样品	反应温度/℃	反应时间/s	前驱物浓度/(mol·L ⁻¹)	
			Ba(OH) ₂	Ti(OC ₄ H ₉) ₄
1	350	2	0.024	0.020
2	380	2	0.024	0.020
3	400	2	0.024	0.020
4	450	2	0.024	0.020
5	500	2	0.024	0.020

反应温度为 350 ~ 500 ℃ 时,制备得到的 BaTiO₃ 产物悬浮液和粉体 XRD 图谱如图 2、图 3 所示。由图 3 可见,产物的全部特征峰均与标准的 BaTiO₃ 晶体结构衍射峰相吻合,呈现明显的钙钛矿结晶结构。当温度为 350 ℃ 时,衍射峰相对较低。从 32°附近的主峰可以看出,随着反应温度升高,BaTiO₃ 粉体衍射峰强度明显增强,结晶度大幅提高。25°附近微弱的峰为 BaCO₃ 杂质。随着温度升高,51°附近的峰向右偏移。造成上述现象的原因为:超临界水热合成的快速成核和瞬间淬止,抑制了晶核的生长过程,使得 BaTiO₃ 晶格收缩,晶体尺寸缩小。此外,高温高压的反应环境使得局部离子迁移能力增强,四方相强度增大。

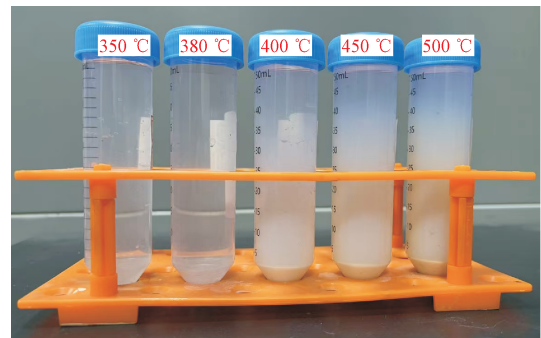


图 2 超临界水热合成的钛酸钡产物悬浮液

Fig. 2 BaTiO₃ product suspension synthesized by supercritical hydrothermal method

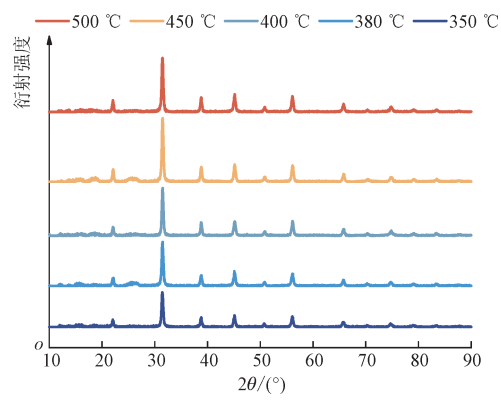


图 3 超临界水热合成钛酸钡粉体 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of BaTiO₃ power synthesized by supercritical hydrothermal method

采用超临界水热合成钛酸钡粉体的晶体参数,得到的结果如图 4 所示。由图可见,在水热体系中,随着温度从 350 ℃ 升高到 500 ℃, BaTiO₃ 的结晶度显著增大,但在 500 ℃ 时出现了小幅下降。温度升高能够加速反应物溶解,增强离子迁移速率,从而促进 BaTiO₃ 的结晶过程。同时,温度升高也能促进反应活性,使得反应速率加快,有助于晶体形成并增大结晶度。图 2 所示产物悬浮液的形貌进一步验证了这一点。然而,由于 BaTiO₃ 的晶粒尺寸为纳米级,其表面能相对较高,500 ℃ 的高温容易导致晶体颗粒发生粘结,从而形成较大颗粒,破坏常规结晶过程,造成结晶度降低。

在超临界水条件下,高温增强了 BaTiO₃ 前驱体的溶解度和反应活性,促进了钛源溶解和离子迁移。在亚临界温度下,反应相对缓慢,生成的晶体尺寸相对较大;当温度升高后,溶解度和成核速率加快,导致晶粒更易快速成核并保持较小尺寸。当温度进一步升高至 450 ℃ 和 500 ℃ 时,晶粒尺寸又略微增大。温度升高促进了晶粒间的相互作用,导致重结晶和晶粒聚集现象发生。在高温下,晶粒扩散速率加快,小晶粒可通过晶粒合并或烧结形成较大晶粒,导致晶粒尺寸略微增大。这表明在超临界水热反应中,温度过高不仅加速了成核过程,还增强了晶体的生长和合并。

采用四方晶系 BaTiO₃ 的晶格高度 c 和晶胞底面边长 a 的比值表征晶体的四方畸变强度。由图 4 可知,温度升高可能引发晶格的微小畸变或相变,特别是在超临界水热条件下,晶体中的离子位置发生调整,导致晶格轻微扩展,尤其是垂直于底面 c 轴方向的拉长,进而引起 c/a 增大。此外,高温下 BaTiO₃

的晶体生长具有方向性,晶体在不同方向上的生长速率不同,升高温度可促使晶体在 c 轴方向上生长更显著,这也促进了 c/a 增大。因此, c/a 在高温下增大的主要原因是热膨胀效应、晶格畸变和晶体生长方向性等因素的综合作用。

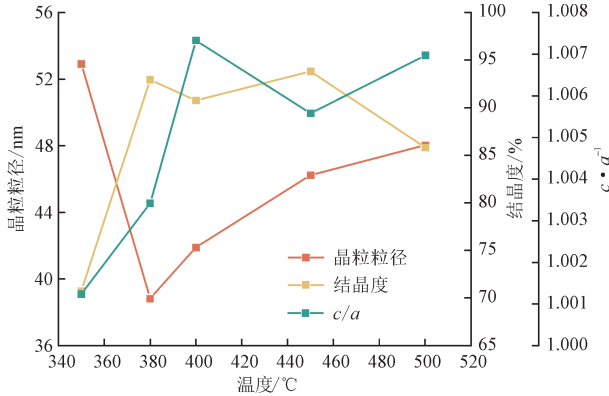


图4 超临界水热合成钛酸钡粉体的晶体参数

Fig. 4 Crystal parameters of BaTiO₃ power synthesized by supercritical hydrothermal method

不同反应温度下,钛酸钡粉体晶相质量分数的变化如图5所示。由图可见,亚临界温度体系的能量相对较低, BaTiO₃ 晶体的离子扩散速率慢,原子堆积顺序有限,部分区域形成了结构较为无序、对称性较高的立方相。随着温度升高至 380~400 °C,体系能量增加促进了 Ba²⁺、Ti⁴⁺、O²⁻ 等离子的迁移和重新排列,有利于晶体结构由立方相向四方相有序转变,此时四方相含量达到最大。继续升高温度,虽然离子扩散更快,但过高的热能会导致晶格的热运动加剧,四方结构中的畸变逐渐被热扰动削弱,使得部分四方相再次转化为对称性更高、能量更稳定的立方相。此时,四方相含量下降,立方相重新增加。因此,要在超临界反应条件下获得高纯度的四方相 BaTiO₃,需将反应温度控制在 380~400 °C,避免温

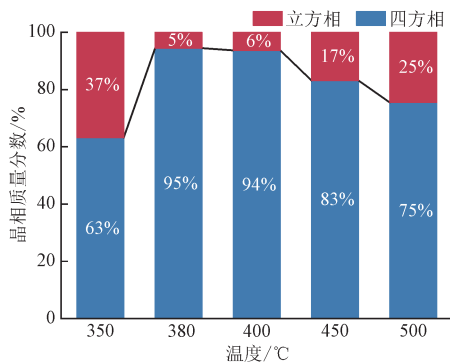


图5 不同反应温度下钛酸钡粉体晶相质量分数的变化

Fig. 5 Variation in the mass fraction of crystal phase in BaTiO₃ powder at different reaction temperatures

度过高引起的负面作用。

2.2 超临界水中晶粒成核速率与晶粒粒度

根据文献[25],进行水热反应的溶液中形成晶核时,体系吉布斯自由能变化量 ΔG 包括以下两部分。

(1)构成晶核的金属 Ba²⁺、Ti⁴⁺ 和非金属 O²⁻ 从水热溶液转移至晶核时,引起的吉布斯自由能变化 ΔG_T 。由于 BaTiO₃ 晶核形状为近似球形对称,因此 ΔG_T 可表示为

$$\Delta G_T = \sum_{i=1}^N \left(\frac{4\pi R_{n,i}^3}{\Omega} \Delta g \right) \quad (1)$$

式中: $R_{n,i}$ 为第 i 个晶核的半径; Ω 为晶核中 1 个 BaTiO₃ 分子平均所占的体积; Δg 为形成 1 个 BaTiO₃ 分子时吉布斯自由能的变化量; N 为晶核总数。

由于晶核体积不是多个 BaTiO₃ 分子的简单叠加,因此需要对式(1)作近似处理。设 C 为前驱物中金属离子的浓度, C_0 为形成晶核所需的饱和浓度,则 Δg 可写为

$$\Delta g = -kT \ln(C/C_0) \quad (2)$$

式中: k 为反应速率常数; T 为绝对温度。

(2)晶核表面张力引起的吉布斯自由能变化 ΔG_s 。若第 i 个晶核的表面积为 $4\pi R_{n,i}^2$, σ 为晶核单位面积表面张力,则 ΔG_s 可表示为

$$\Delta G_s = \sum_{i=1}^N 4\pi R_{n,i}^2 \sigma \quad (3)$$

综上,第 i 个晶核形成引起的吉布斯自由能变化量为

$$\Delta G_i = \Delta G_T + \Delta G_s = \left(-\frac{4\pi R_{n,i}^3 kT}{3\Omega} \ln(C/C_0) + 4\pi R_{n,i}^2 \sigma \right) \quad (4)$$

因此,体系吉布斯自由能变化量为

$$\Delta G = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{4\pi R_{n,i}^3 kT}{3\Omega} \ln(C/C_0) + 4\pi R_{n,i}^2 \sigma \right) \quad (5)$$

水热反应体系中,对吉布斯自由能变化量取极大值 $\Delta G_{\max,i}$,则金属氧化物的晶粒成核速率 J_n 写为

$$J_n = B n_b \exp(-\Delta G_{\max,i}/kT) \quad (6)$$

$$B = v_0 \exp(-\Delta q/kT) \quad (7)$$

式中: n_b 为单位体积临界晶核数; B 为临界晶核捕获新生长基元的概率,与生长基元振动频率 v_0 和生长基元越过相界面所需活化能 Δq 呈正相关。

联立式(6)和(7),可得 BaTiO₃ 晶粒成核速率的表达式

$$J_n = n_b v_0 \exp\left(-\frac{\Delta q}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\Omega^2\sigma^3}{3k^3 T^3 (\ln(C/C_0))^2}\right) \quad (8)$$

上述推导基于经典的均相成核理论框架,具有

普适性。如图6所示,在超临界水环境中,水的物性发生显著突变,离子积大幅增加提供了丰富的 OH^- 以驱动前驱体快速水解,极低的介电常数削弱了离子间的库仑力,而低黏度和高扩散系数则极大地加速了生长基元的迁移。这些独特物性的共同作用,使得 BaTiO_3 溶质离子能够迅速达到并维持极高的过饱和度,同时显著降低成核势垒。此外,超临界条件通过提升生长基元的振动频率和临界晶核数,共同导致 BaTiO_3 的成核速率 J_n 呈指数级增长。根据成核理论,更高的成核速率意味着单位时间和单位体积内产生更多的晶核。在总前驱体量一定的前提下,必然导致可用于每个晶核生长的物料减少,最终形成粒度更小的 BaTiO_3 晶粒。

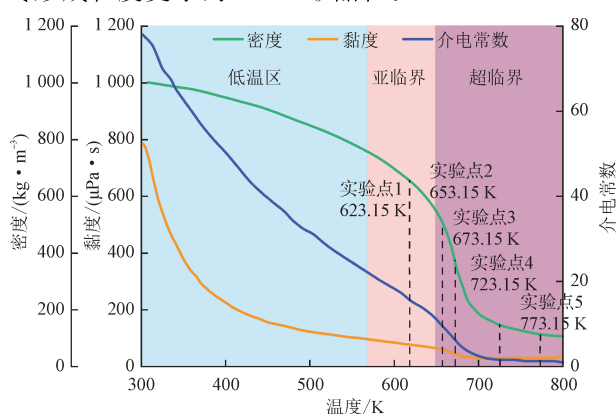


图6 超临界水的性质变化

Fig. 6 Variation of supercritical water properties

由上可知,式(8)中成核速率和过饱和度等参数的基本关系,在本文超临界水环境中成立。超临界水所提供的高扩散条件,直接决定了式(8)中关键参数如过饱和度、振动频率和成核势垒的取值,亦可导致极高的成核速率 J_n ,因此能够有效地定量描述本研究体系中成核速率与晶粒粒度之间的内在联系。超临界水诱导的高成核速率是实现 BaTiO_3 纳米晶粒控制的关键,该结论与 Song 等^[26]在类似水热体系中关于成核速率与晶粒尺寸关系的实验结果相一致,印证了该理论在本文中的适用性与正确性。

2.3 反应温度对纳米钛酸钡生长的影响

随着温度升高,水的密度、黏度、介电常数呈现下降趋势。尤其是在亚临界状态转变为超临界状态的过程中,下降趋势急剧变化,强烈影响到水热合成过程中的混合反应和成核生长过程,导致纳米 BaTiO_3 的粒径和形貌变化较大。

密度和介电常数的降低会导致 BaTiO_3 在水中的溶解度降低,过饱和度增大,驱动成核速率增加。

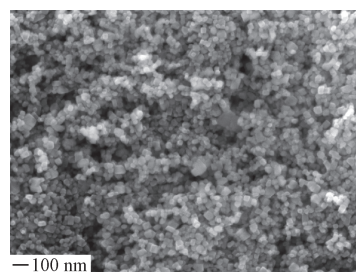
介电常数的降低亦会增加体系反应速率,当介电常数 ϵ 减小时,反应速率 k 明显增加。因此,超临界条件下水热反应速率和成核速率极高,通常只需秒级时间就可完成反应和成核过程。具体关系为

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{\phi}{RT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (9)$$

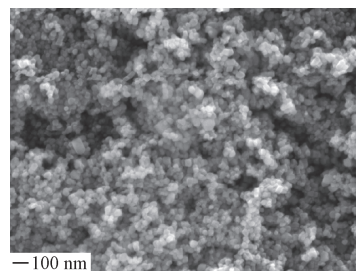
式中: ϵ 为体系在反应条件下的介电常数; ϵ_0 、 k_0 分别为体系在常温常压下的介电常数和反应速率; ϕ 为反应系统决定的常数; R 为气体常数。

黏度降低会导致体系中的混合速率和成核速率增大。在超临界水的黏度低于 $0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 及较高的流速下,根据反应器管路尺寸与流体物性估算,其临界点处的雷诺数 Re 可高达 3 000 以上,远超过层流与湍流转换的临界值 2 300,表明流动状态已充分发展为湍流。这种强烈的湍流效应极大强化了反应体系中的传质与混合过程,加快了颗粒的扩散速度。随着 Re 增加,混合速率增加,前驱物与超临界水的混合过程得到强化,纳米颗粒的粒径明显减小。此外,均匀成核中随着黏度降低,成核速率显著提高。超临界流体黏度的降低有利于提高成核速率 J_n ,形成大量晶核。因此,由于超临界环境中的混合速率和成核速率极高,会出现相较于亚临界状态更小的纳米颗粒。

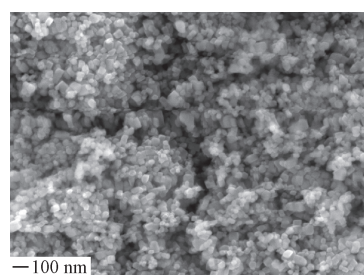
为进一步探究反应温度对产物的影响,统计了超临界水热合成钛酸钡粉体的 SEM 微观形貌和不同温度下 BaTiO_3 粉体的粒径分布,如图7、图8所示。图8中,频数表示某一特定晶粒粒径区间内统计到的晶粒个数。



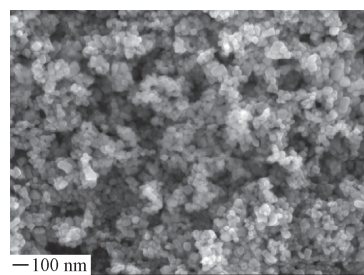
(a) 350 °C



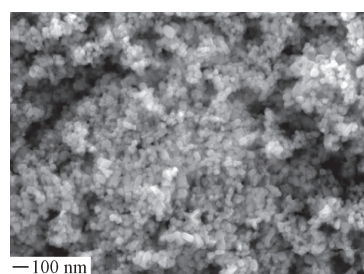
(b) 380 °C



(c) 400 °C



(d) 450 °C



(e) 500 °C

图 7 超临界水热合成钛酸钡粉体的 SEM 微观形貌

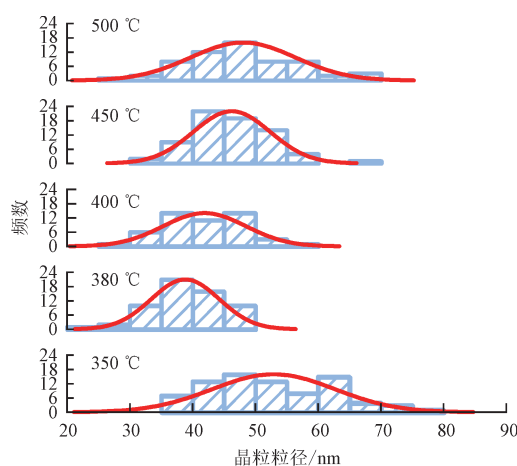
Fig. 7 SEM of BaTiO₃ powder synthesized by supercritical hydrothermal method

图 8 不同反应温度下钛酸钡粉体晶粒粒径的分布

Fig. 8 Distribution of grain sizes of BaTiO₃ powder at different reaction temperatures

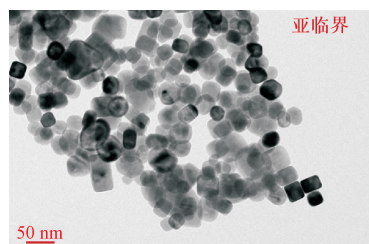
粒径分布特征直接反映了成核与生长过程的竞争关系。由图 8 可见,在 350 °C 亚临界条件下,粒径分布最宽,跨度可达 35 nm。这是由于该温度下水的介电常数和黏度仍较高,前驱体的水解与扩散速率相对较慢,体系达到的过饱和度不足以引发爆发式成核,导致成核速率相对较慢且成核期延长。这就使得先形成的晶核生长时间较长,后形成的晶核生长时间较短,这种成核与生长的非同步性最终导致晶粒尺寸分散化,粒径分布较宽。

当温度升高至 380~400 °C 超临界状态时,粒径分布变得集中,跨度缩窄至 20 nm。在此区间,水的物性发生突变,极低的黏度和极高的扩散系数确保了前驱体的瞬时混合与极高的过饱和度。这触发了极高且同步的爆发式成核,在极短时间内耗尽了大量前驱物。随后,本体过饱和度急剧下降,生长过程因原料不足而得到有效抑制。这种高成核速率和抑制生长的竞争模式,是获得单分散性好的纳米颗粒的关键。

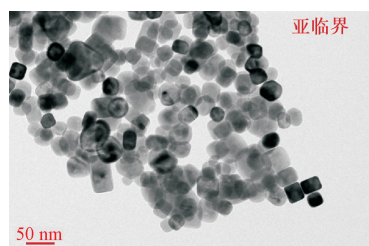
当温度进一步升至 450~500 °C 时,粒径分布再次展宽。在此高温区,尽管初始成核速率依然较高,但奥斯特瓦尔德熟化机制开始起主导作用。在该机制的作用下,聚集的晶粒在温度升高时可吸引更多的粒子继续增长,而较小的晶粒则因粒子分配不足不再成核或生长速度较慢,从而导致较大的晶粒主导生长,扩大了粒径范围,造成粒径分布的宽化^[27]。

如图 9 所示,反应温度对超临界水热纳米 BaTiO₃ 的成核与晶体生长具有决定性影响。图 9(a) 表明,当温度较低时,过饱和度不足导致成核速度慢,颗粒细小且近球形,边界模糊且晶面不清,显示出低结晶度与较多无定形残留并伴随团聚。温度升高后,结晶与取向附着加速,颗粒尺寸增大,分布趋于均匀,晶面逐渐展平并出现明显的立方外形。由图 9(b) 可见,有粒径低于 20 nm 的颗粒出现,其整体形状更规则,以方形和圆形为主,均匀性得到了显著提高。在图 9(c) 中,晶格条纹清晰,颗粒边缘规则、界限清晰且单分散,晶体完整无缺陷,表明晶化得到完善且择优取向增强,证实了采用超临界水热合成方法合成的 BaTiO₃ 具有典型的四方相结构。因此,400 °C 条件下的粒径和均匀度能进一步压制出致密度优良的电子陶瓷体。此时若继续升温,则转变为扩散与奥斯特瓦尔德熟化机制共同主导^[28-29],如图 9(d) 和 9(e) 所示。部分晶粒异常长大并发生颈连或烧结,颗粒团聚较为严重,比表面积下降,外形更为棱角分明但边界间隙减小,从而影响

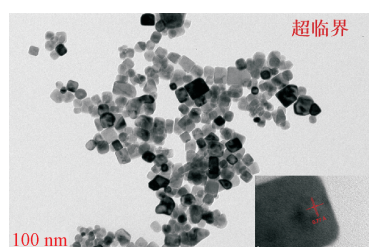
到陶瓷的致密度和介电性能。综上,提升温度使得相转变与晶格有序化推进,粒径与形貌各向异性增强;但温度过高会牺牲分散性与粒径可控性,需要在充分晶化与抑制粗化之间寻求平衡。



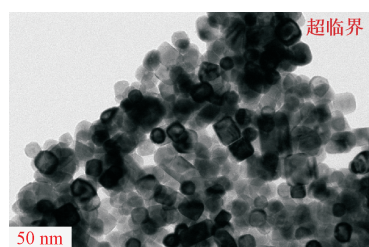
(a) 350 °C



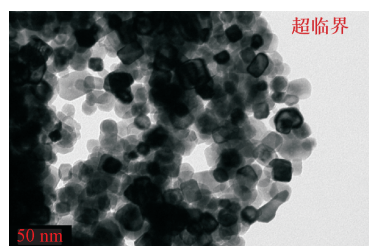
(b) 380 °C



(c) 400 °C



(d) 450 °C



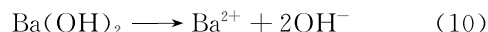
(e) 500 °C

图9 超临界水热合成钛酸钡粉体的 TEM 微观形貌

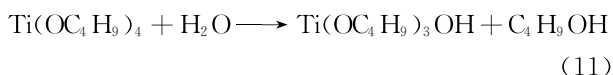
Fig. 9 TEM of BaTiO₃ powders synthesized by supercritical hydrothermal method

2.4 超临界水热合成的结晶机理

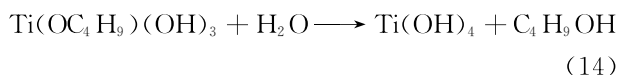
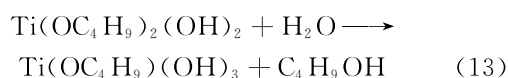
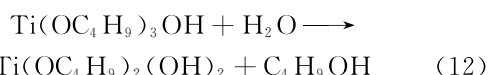
在超临界水热合成过程中,氢氧化钡在水中溶解生成 Ba²⁺ 和 OH⁻ 离子,反应式如下



在水解初期,钛酸四丁酯的 4 个丁氧基(—OC₄H₉)与水发生反应,生成丁醇(C₄H₉OH)和中间产物钛羟基化合物(Ti(OC₄H₉)₃OH)。该阶段的反应速度较快,反应式如下

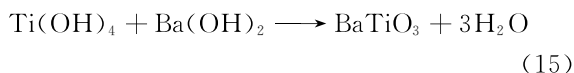


随着反应时间增加,钛酸四丁酯进一步与水反应,形成更多烷氧基逐渐减少的钛羟基化合物,并释放更多的丁醇,直到最终生成四羟基钛(Ti(OH)₄)。这些连续的水解步骤会逐渐进行,直到所有的丁氧基完全被羟基(—OH)所替代。其反应式可写为

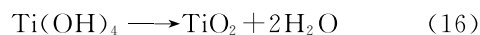


超临界水的过饱和度是晶体成核的驱动力。OH⁻ 离子浓度升高会导致水解反应速度加快,钛羟基化合物生成量增加。由于纳米粒子合成的关键是要最大化过饱和度以增加成核速率并产生更小的粒子,因此超临界水热合成技术为纳米粒子的沉淀提供了一个强大的水解环境。

最后,Ti(OH)₄ 与 Ba(OH)₂ 发生反应,生成 BaTiO₃ 和水,这是钛酸钡形成的关键步骤。其反应式如下



Ti(OH)₄ 随着时间的延长发生缩聚反应,失去水分形成 Ti—O—Ti 键,最终生成 TiO₂ 凝胶或颗粒。其反应式如下



缩聚反应实际上是在 Ti(OH)₄ 转化为 BaTiO₃ 的过程中发生的。当 Ti(OH)₄ 与 Ba²⁺ 离子发生反应时,Ti(OH)₄ 中的羟基逐渐与 Ba²⁺ 离子和 Ti⁴⁺ 离子相结合,通过缩聚形成 BaTiO₃ 的晶体结构,而不是单纯地在 TiO₂ 生成后再发生反应。

在超临界条件下,BaTiO₃ 的晶体成核与生长机理与常规水热条件有显著差异。超临界水热合成纳米钛酸钡的结晶机理如图 10 所示,黑色箭头表示晶核形成过程,蓝色箭头表示晶核形成后的缓慢生长

过程,红色箭头表示晶核形成后的快速生长过程;红色颗粒表示 BaTiO_3 生长基元通过随机碰撞和聚集,从无序状态克服能量势垒形成有序的晶核,黄色颗粒表示晶核通过捕获溶液中的生长基元形成完整的、宏观可见的 BaTiO_3 晶体。由图 10 可见,先驱物

钛醇盐在强碱性和高温高压水中迅速发生部分水解与缩合,形成络合羟基物,与溶液中的 $\text{Ba}^{2+}/\text{BaOH}^-$ 相互作用。这表明,从均相成核为主导到非均相成核为主导的成核机制转变主要受体系过饱和度与界面能的共同调控^[14]。

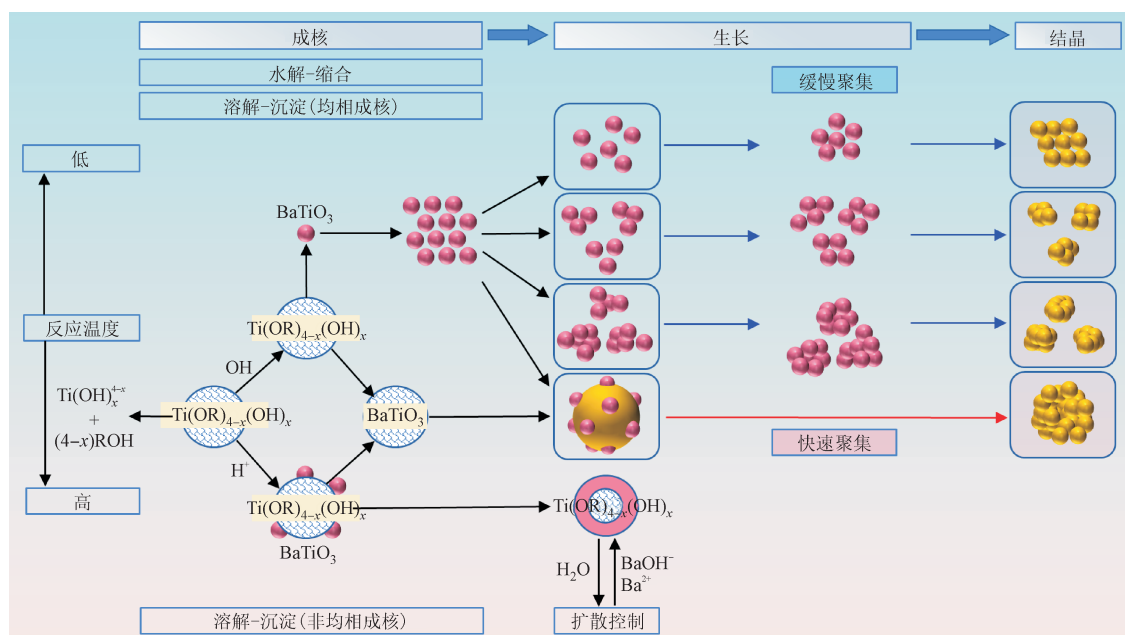


图 10 超临界水热合成纳米钛酸钡的结晶机理

Fig. 10 Crystallization mechanism of nano- BaTiO_3 synthesized by supercritical hydrothermal method

综上所述,在超临界的相对低温阶段,水的介电常数仍较高,离子溶剂化作用较强,先驱体溶解度较高,导致体系达到极高的过饱和度。根据经典成核理论,极高的过饱和度会显著降低均相成核的能垒,使得均相成核在动力学上占据绝对优势,从而爆发式地生成大量初始 BaTiO_3 晶核^[25]。随着温度进一步升高到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,水的介电常数急剧下降,极大地削弱了超临界溶解离子能力^[21]。这种变化导致了两个关键效应:①介电常数的骤降直接导致水的离子积在临界区出现一个峰值后迅速下降,同时极大地削弱了水对离子的溶剂化能力,宏观表现为先驱物溶解度急剧降低,体系瞬间达到极高的过饱和度,使得均相成核的驱动力减弱;②低介电常数环境下,离子间的库仑力几乎不被屏蔽,生长基元与已生成的 BaTiO_3 晶核之间的有效界面能显著低于其与体溶液之间的界面能。已生成的 BaTiO_3 晶核与溶液之间的界面张力发生变化,同时晶核表面的水合层变薄,使其作为异质成核基底的效率大幅提升。此时,以初始晶核为基底的非均相成核的能垒开始低于均相成核。溶液中的生长基元更倾向于在已有

的固-液界面上沉积,而非形成新的晶核。这一转变与 Adschiri 等对超临界水合成中成核动力学的论述相符,即在高过饱和度的初始成核后,系统会迅速进入一个由现存颗粒表面控制的生长阶段^[14]。此外,介质黏度的进一步降低加速了生长基元向晶核表面的扩散,进一步促进了这种表面生长与奥斯特瓦尔德熟化过程,从而导致粒径分布变宽和形貌异质化^[21]。

3 结 论

通过连续流超临界水热合成系统,系统探究了反应温度对纳米 BaTiO_3 结晶过程的影响机制,得到以下主要结论。

(1)反应温度通过影响超临界水的物化性质,显著影响 BaTiO_3 的结晶度、晶粒尺寸和晶相组成,主导 BaTiO_3 的成核-生长竞争机制。 $380\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为最佳反应温度,可实现高四方相含量、小晶粒尺寸和窄粒径分布;温度超过 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后容易导致晶粒粗化和立方相比例上升,损害材料介电性能。

(2)超临界水的高过饱和度、低黏度和高扩散系

数共同促进了极高的成核速率,有效抑制了晶粒生长,实现了纳米级粒径控制。通过吉布斯自由能分析,建立了超临界水热合成 BaTiO_3 的成核速率模型,表明超临界条件下的高过饱和度驱动呈指数增长,可显著增大成核速率,从而获得更小的晶粒。

(3)超临界水热合成过程中, BaTiO_3 的结晶由均相成核随温度升高逐渐向非均相成核转变,晶粒生长受扩散和团聚动力学共同调控。钛酸四丁酯在超临界水中经历快速水解和缩聚,与钡源结合形成有序的四方相结构,晶核通过表面溶解-沉淀和吸附-扩散机制生长,其取向附着过程受温度调控。超临界阶段的低温以均相成核为主,高温则触发非均相生长与晶粒熟化,导致形貌异质化。

参考文献:

- [1] 常逸文,任瑞康,姚忠樱,等. 钙钛矿类巨介电陶瓷研究进展 [J]. 陶瓷学报, 2025, 46(2): 219-230.
CHANG Yiwen, REN Ruikang, YAO Zhongying, et al. Research progress in perovskite structured giant dielectric ceramics [J]. Journal of Ceramics, 2025, 46(2): 219-230.
- [2] ZHANG Min, LAN Shun, YANG Bingb, et al. Ultrahigh energy storage in high-entropy ceramic capacitors with polymorphic relaxor phase [J]. Science, 2024, 384(6692): 185-189.
- [3] VALIYANEERILAKKAL U, VARGHESE S. Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/barium titanate nanocomposite for ferroelectric nonvolatile memory devices [J]. AIP Advances, 2013, 3(4): 042131.
- [4] OKHAY O, TKACH A. Current achievements in flexible piezoelectric nanogenerators based on barium titanate [J]. Nanomaterials, 2023, 13(6): 988.
- [5] BELL J G, GRAULE T, STUER M. Barium titanate-based thermistors: past achievements, state of the art, and future perspectives [J]. Applied Physics Reviews, 2021, 8(3): 031318.
- [6] RANDALL C A, YOUSEFIAN P. Fundamentals and practical dielectric implications of stoichiometry and chemical design in a high-performance ferroelectric oxide: BaTiO_3 [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(4): 1445-1473.
- [7] YANG Guijun, PARK S J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: a review [J]. Materials, 2019, 12(7): 1177.
- [8] HENNINGS D F K, SCHREINEMACHER B S, SCHREINEMACHER H, et al. Solid-state preparation of BaTiO_3 -based dielectrics, using ultrafine raw materials [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(12): 2777-2782.
- [9] WU Mingmei, LONG Junbiao, WANG Guangguo, et al. Hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate from barium hydroxide and titanium dioxide under moderate conditions [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(11): 3254-3256.
- [10] KAMBALE K R, KULKARNI A R, VENKATARAMANI N. Grain growth kinetics of barium titanate synthesized using conventional solid state reaction route [J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 667-673.
- [11] KAVIAN R, SAIDI A. Sol-gel derived BaTiO_3 nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 468(1/2): 528-532.
- [12] DARR J A, ZHANG Jingyi, MAKWANA N M, et al. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: applications and future directions [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(17): 11125-11238.
- [13] HAYASHI H, HAKUTA Y. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water [J]. Materials, 2010, 3(7): 3794-3817.
- [14] ADSCHIRI T, HAKUTA Y, SUE K, et al. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2001, 3(2): 227-235.
- [15] ADSCHIRI T, LEE Y W, GOTOM, et al. Green materials synthesis with supercritical water [J]. Green Chemistry, 2011, 13(6): 1380-1390.
- [16] LIU Lu, JIANG Guanyu, WANG Shuzhong, et al. Response surface study on continuous supercritical hydrothermal synthesis of nano-zirconia: scale-up from laboratory to industrialization [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 493: 152393.
- [17] LIU Lu, WANG Shuzhong, ZHANG Baoquan, et al. Supercritical hydrothermal synthesis of nano- ZrO_2 : influence of technological parameters and mechanism [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 898: 162878.
- [18] ZHAO D, WU X, GUAN H, et al. Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 42(2): 226-233.
- [19] BREMHOLM M, JENSEN H, IVERSEN S B, et al. Reactor design for in situ X-ray scattering studies of nanoparticle formation in supercritical water syntheses [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2008, 44(3): 385-390.
- [20] YOO J H, SEO C S, KIM E H, et al. A conceptual

- study of pyroprocessing for recovering actinides from spent oxide fuels [J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2008, 40(7): 581-592.
- [21] SUE K, ADSCHIRI T, ARAI K. Predictive model for equilibrium constants of aqueous inorganic species at subcritical and supercritical conditions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(13): 3298-3306.
- [22] HAKUTA Y, URA H, HAYASHI H, et al. Effect of water density on polymorph of BaTiO₃ nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions [J]. *Materials Letters*, 2005, 59(11): 1387-1390.
- [23] WAKASHIMA Y, SUZUKI A. Numerical investigation of joule-heating microtube heater for supercritical state water generation; heat transfer characteristics of single microtube [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2008, 41(4): 227-237.
- [24] MAE K, SUZUKI A, MAKI T, et al. A new micromixer with needle adjustment for instant mixing and heating under high pressure and high temperature [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2007, 40(12): 1101-1107.
- [25] 施尔畏, 栾怀顺, 仇海波, 等. 水热法制备超细 ZrO₂ 粉体的物理-化学条件 [J]. *人工晶体学报*, 1993, 22(1): 79-86.
- SHI Erwei, LUAN Huaishun, QIU Haibo, et al. Physical and chemical circumstance for hydrothermal processing ultrafine zirconia powder [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 1993, 22(1): 79-86.
- [26] SONG Yijun, LIU Yuanyuan, OU Xiuqin. Heat-rate-controlled hydrothermal crystallization of high-performance LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(4): 5069-5076.
- [27] VAN WESTEN T, GROOT R D. Effect of temperature cycling on Ostwald ripening [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(9): 4952-4962.
- [28] MADRAS G, MCCOY B J. Temperature effects during Ostwald ripening [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(3): 1683-1693.
- [29] YAMADA R, INUBUSHI H, OHNO M. Ostwald ripening under temperature gradient: a phase-field study [J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 130(1): 015109.
- (编辑 李慧敏)