

文章编号 :1000-2278(2013)02-0167-04

机械激活前驱体法制备 BaTi₂O₅

尤金发 高倩 陈晓虎

(华侨大学材料科学与工程学院 福建 厦门 361021)

摘要

以 BaCO₃ 和 TiO₂ 为原料通过高频共振机械激活获得 BaTi₂O₅ 前驱体,并在 1200℃ 保温 3h 烧结制得 BaTi₂O₅ 块体。通过 XRD、SEM 等分别分析了机械激活过程中前驱体的变化以及烧结体相成分和显微结构。结果表明 BaTi₂O₅ 烧结体的晶粒形貌为具有异向生长特征的棒状结构,其居里相变温度约为 350℃,居里点的最大介电常数约为 232(100kHz)。

关键词 BaTi₂O₅ 机械激活 介电性能 Curie 温度

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

0 引言

BaO-TiO₂ 二元体系是在电子领域最经常被使用的铁电陶瓷,它具有较高的介电常数,在电容器、绝缘体、电活性材料等方面被广泛使用^[1]。BaTi₂O₅ 是 20 世纪 50 年代中期,首先由 D.E.Rase 等人发现的^[2]。随后, Akashi et al^[3]和 Akishige et al^[4]发现 BaTi₂O₅ 具有铁电性。U.Waghmare 等人^[5]用理论计算验证 BaTi₂O₅ 的空间点群为低对称性的 C₂,其铁电性表现在 b 轴上。

作为一种新型的无铅铁电材料, BaTi₂O₅ 具有良好的介电性和铁电性,因此,得到极大关注。Tangjuank 等^[6]使用溶胶-凝胶法制备出 BaTi₂O₅ 前驱体,前驱体在 800~1200℃ 煅烧 4h 后得到粒径为 0.1~1.5μm 的稳定单相 BaTi₂O₅ 粉体,但当煅烧温度升至 1250℃ 时, BaTi₂O₅ 粉体分解为 BaTiO₃ 和 Ba₆Ti₁₄O₄₀。Beltran 等^[7]将溶胶-凝胶制备的 BaTi₂O₅ 粉体在 1100~1300℃ 下烧结成陶瓷块体,并测得 1100℃ 烧结的 BaTi₂O₅ 陶瓷的最大介电常数为 122(450℃), 1225℃ 烧结样品的最大介电常数为 130(475℃)。Wang 等^[8]以钛酸丁酯、氯化钡、氢氧化钠和正丁醇为原料,采用两步水热反应法制备了 BaTi₂O₅ 纳米带材。T. Negas 和 J.J. Ritter 等指出 BaTi₂O₅ 材料是一种高温介稳相^[9,10],超

过 1500K 就会分解生成 BaTiO₃ 和 Ba₆Ti₁₇O₄₀,采用固相反应法合成高温介稳 BaTi₂O₅,应提高反应物活性、降低固相反应势垒,选择合适的烧成温度以避免高温分解或反应不完全。本文尝试采用机械激活前驱体法制备 BaTi₂O₅,并就机械激活工艺对合成 BaTi₂O₅ 的成分、结构、介电性能的影响进行初步分析。

1 实验

1.1 样品的制备

初始原料为碳酸钡(AR,西陇化工)、锐钛矿型二氧化钛(AR,广东汕头西陇化工厂)、硬脂酸(CP,广东汕头西陇化工厂)。仪器为高频共振式研磨机(G2m-5,北京开源多邦科技发展有限责任公司)。取不锈钢球质量 3‰的硬脂酸先球磨 10min,然后加入摩尔比为 1:2 的碳酸钡和二氧化钛(anatase)机械激活 3h,期间每 15min 停机刮粉(防止粉体沉积在罐底),分别采用 100:1、50:1、20:1 三种球料比进行机械激活。激活后的粉体采用 FW-4 型压片机(天津市光学仪器厂)在 10MPa 下保压 1min,制得的试样采用一次无压烧结的方式进行煅烧。

1.2 测试

采用德国 BRUKER 公司产 D8 ADVANCE 型号

收稿日期 2013-01-04

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(编号 E0310021)

通讯联系人 陈晓虎 E-mail: xiaohu@hqu.edu.cn

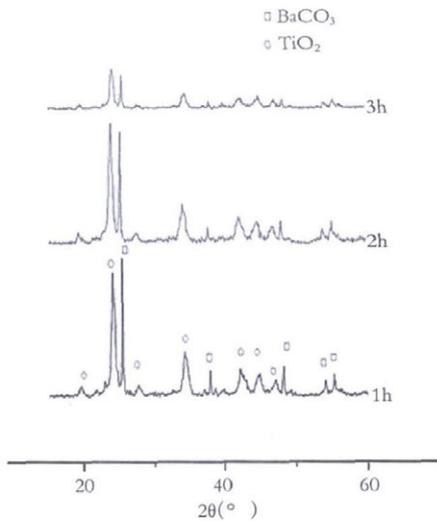


图1 原料在三种激活时间的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the original powders mechanically activated for different hours

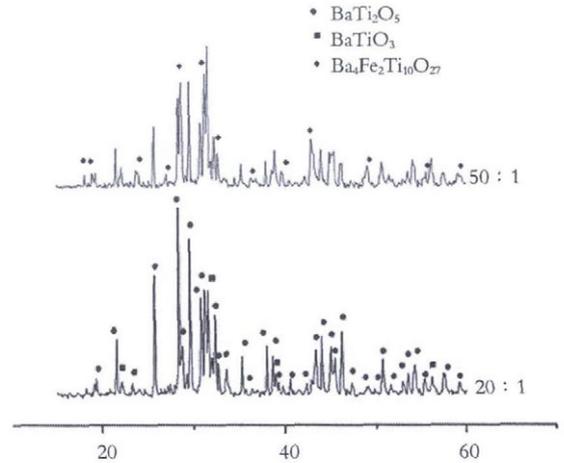


图2 两种球料比激活的前驱体在 1200°C煅烧后的产物的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of the products from the precursor mechanically activated at different ratios of grinding media to powders and calcined at 1200°C

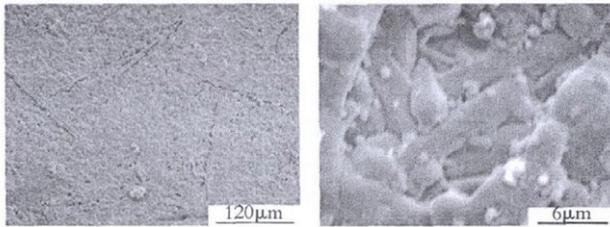


图3 BaTi₂O₅ 陶瓷在 1200°C煅烧后的 SEM 图谱
Fig.3 The SEM images of BaTi₂O₅ ceramics calcined at 1200°C

X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析样品的相组成;使用日本日立公司产 S-3500N 型号扫描电子显微镜对其进行显微结构分析;采用美国 Agilent 公司产 4294A 型精密阻抗分析仪对被银后陶瓷片进行温谱测试。

2 结果与讨论

2.1 机械激活时间对反应前驱体状态的影响

图1是原料在球料比为 100:1,经过 1h、2h、3h 激活后的 XRD 衍射图谱。由图可以看出机械激活 3h 后, BaCO₃ 和 TiO₂ 特征峰强度明显下降, 球料比为 50:1 和 20:1 也有相同的规律。粉体在球料比为 20:1 分别机械激活 2h 和 3h 后, TiO₂ 的 (101) 晶面所对应的 2θ 角分别为 25.32°、25.34° 和 25.60° ,

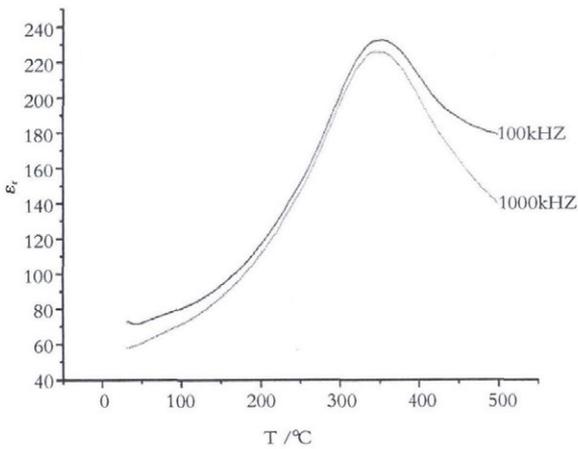
BaCO₃ 的(111)晶面所对应的 2θ 角分别为 24.05°、24.06°、24.26°。可以得出随着机械激活时间 1~3h 的变化, BaCO₃ 和 TiO₂ 特征峰产生偏移, 特征峰的衍射强度在 3h 时明显下降, 有可能是球磨过程中的机械能转化为粉体的内能, 使粉体开始活化、无定形化。

2.2 机械激活过程中球料比对反应生成物成分的影响

图2为采用两种球料比(50:1、20:1)进行机械激活 3 小时的粉体在 1200°C 煅烧后反应产物的 XRD 图谱。对比分析可知, 机械激活所采用的球料比对产物的成分有着决定性的影响。当球料比 50:1 时, 1200°C 保温 3 小时所得的产物其主要成分为 Ba₄Fe₂Ti₁₀O₂₇、BaTiO₃ 和 BaTi₂O₅, 而当球料比为 20:1 时, 相同烧结条件下得到的主晶相为 BaTi₂O₅ 和少量 BaTiO₃。机械激活作用所导致反应体系中球磨介质的引入不可避免, 杂质的引入主要与激活时间和球料比有关。本研究中采用不锈钢球和罐, 故会引入一定量的 Fe 杂质, Ha M. Nguyen 等^[1]指出 Fe 的引入会取代 Ti 离子的位置生成 BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ}。在激活时间相同的条件下, Fe 杂质质量与球料比的高低有关。以下为生成物 BaTi₂O₅ 和 Ba₄Fe₂Ti₁₀O₂₇ 的反应方程式。



由(1)可得 Ba/Ti=1/2=5/10, 由(2)可得 Ba/Ti=4/10。Ba/Ti 比例的降低, 偏离了 BaTi₂O₅ 化学计量, 有

图 4 BaTi₂O₅ 烧结体的介电常数随温度的变化Fig.4 Temperature dependence of permittivity of BaTi₂O₅ sintered body

利于Ba₄Fe₂Ti₁₀O₂₇的优先形成。故高球料比所获得的产物因引入相对多的Fe杂质形成了Ba₄Fe₂Ti₁₀O₂₇而导致BaTi₂O₅生成量的降低,同时Fe可取代BaTiO₃或BaTi₂O₅中Ti离子的位置,从而阻碍了BaTi₂O₅的生成。

2.3 反应烧结体的显微结构及介电性能

图3显示了在球料比为20:1下进行机械激活后的前驱体在1200℃保温3小时后的BaTi₂O₅陶瓷的两种放大倍数的SEM照片。从照片中可以看出BaTi₂O₅陶瓷结构较为致密,但也存在部分的孔隙。在低倍下有部分异常生长的晶粒,大部分为较短的棒状晶粒,其形貌可以从高倍的SEM照片中看出。Tu R等^[12]指出BaTi₂O₅陶瓷的棒状晶有可能是晶粒沿着b轴生长的结果。张俊吉等^[13]采用激光快速凝固法制备了织构化的BaTi₂O₅,其形貌为沿b轴生长的棒状晶,棒状晶粒的尺寸为0.6mm,最大介电常数为6000(443℃)。故BaTi₂O₅的棒状结构与介电常数有关,棒状晶的尺寸较大且均匀有利于提高BaTi₂O₅的介电常数。

图4为BaTi₂O₅烧结体的介电常数在不同测试频率下随温度T的变化曲线。从图中可以看出在不同测试频率下,其介电常数的峰值(ε_{max})均出现在350℃,说明在此温度下出现了铁电-顺电相变ε_{max}(随着测试频率的上升而下降)。Guo Jun Li等^[14]采用二次烧结的固相反应法,在BaCO₃和TiO₂中

添加了5wt% B₂O₃,球磨48h后在1025℃下获得了具有棒状结构的单相BaTi₂O₅,其最大介电常数为640(461℃)。本实验的介电常数比溶胶-凝胶法制得的BaTi₂O₅烧结体高,是由于采用机械激活前驱体法制得的BaTi₂O₅具有b轴取向,而BaTi₂O₅的介电常数又与b轴取向有关。与Guo Jun Li等对比,介电常数较低的原因可能是一方面成分不纯,存在少量的BaTiO₃,另一方面由于BaTi₂O₅烧结体不够致密存在孔隙且在形貌上存在部分异常生长的晶体影响BaTi₂O₅晶体的均匀性。

3 结论

采用机械激活前驱体法和一次无压烧结法原位来制备BaTi₂O₅陶瓷。共振式球磨机的效率高,激活3小时的粉体就能用来合成BaTi₂O₅。当球料比为50:1时,激活的粉体在1200℃保温3h生成了Ba₄Fe₂Ti₁₀O₂₇,而在球料比为20:1的条件下基本生成了BaTi₂O₅。BaTi₂O₅烧结体的形貌具有明显的异向生长的棒状结构,其居里相变温度约为350℃,在100kHz下,居里温度点的最大介电常数约为232。本实验由于合成的BaTi₂O₅不纯,存在少量BaTiO₃有待进一步改善。

参考文献

- 1 WANG Bo, PU Yongping, XU Ning, et al. Dielectric properties of barium titanate-molybdenum composite. *Ceramics International*, 2012, 38(1): 37-40
- 2 RASE D E, RUSTUM ROY. Phase equilibria in the system BaO - TiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1955, 38 (3): 102-113
- 3 AKASHI T, IWATA H, GOTO T. Preparation of BaTi₂O₅ single crystal by a floating zone method. *Mater. Trans.*, 2003, 44(4): 802-804
- 4 AKISHIGE Y, FUKANO K, SHIGEMATSU H. Crystal growth and dielectric properties of new ferroelectric barium titanate: BaTi₂O₅. *Electro Ceramics*, 2004, 13: 1-3
- 5 WAGHMARE U, SLUITER M H F, KIMURA T, et al. A lead-free high-T-C ferroelectric BaTi₂O₅. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(24): 4917-4919
- 6 TANGJUAN K S, TUNKASIRI T. Sol-gel synthesis and characterization of BaTi₂O₅ powders. *Appl. Phys. A*, 2005, 81

- (5): 1105~1107
- 7 BELTRAN H, GOMEZ B, MASO N. Electrical properties of ferroelectric BaTi₂O₅ and dielectric Ba₆Ti₁₇O₄₀ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97: 084104
- 8 WANG L, LI G, ZHANG Z. Synthesis of BaTi₂O₅ nanobelts. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41(4): 842~846
- 9 NEGAS T, ROTH R S, PARKER H S, et al. Subsolidus phase relations in the BaTiO₃-TiO₂ system. *J. Solid State Chem.*, 1974, 9: 297~307
- 10 O'BRYAN H M, THOMSON J. Phase equilibria in the TiO₂ rich region of the system BaO-TiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1974, 57(12): 522~526
- 11 NGUYEN H M, DANG N V, et al. Tetragonal and hexagonal polymorphs of BaTi_{1-x}Fe_xO_{3.8} multiferroics using x-ray and Raman analyses. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99: 202501
- 12 TU R, GOTO T. Dielectric properties of poly- and single-crystalline BaTi₂O₅. *Mater. Trans.*, 2006, 47: 2898~2903
- 13 张俊吉, 晁明举, 梁二军等. 激光快速凝固法制备织构化二钛酸钡及其介电性能研究. *中国激光*, 2011, 38(6): 0603016
- 14 LI Guojun, TU Rong, GOTO T. Preparation of BaTi₂O₅ polycrystalline ferroelectric ceramic. *Materials Letters*, 2009, 63: 2280~2282

Barium Dtitanate Obtained by Mechanical Activation

YOU Jinfa GAO Qian CHEN Xiaohu

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361021)

Abstract

The BaTi₂O₅ was synthesized from BaCO₃ and TiO₂ by mechanical activation. The powders were milled using steel balls in steel container for 3 hours for activation and then calcined at 1200°C to obtain BaTi₂O₅. The sintered BaTi₂O₅ body has the anisotropic growth of the rod-like structure. The maximum permittivity of the sintered BaTi₂O₅ body was 232 at the Curie temperature of 350°C and the frequency of 100kHz.

Key words barium dititanate; mechanical activation; dielectric properties; Curie temperature