

掺杂镧 BaTiO₃ 基超细微粉的制备及表征

黄世峰, 范素华, 付兴华, 郭桂芬

(济南大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250022)

摘要:以钛酸四丁脂、醋酸钡、醋酸镧为原料,采用溶胶-凝胶法制备了掺杂镧 BaTiO₃ 基超细微粉,利用 DTA、XRD、SEM 等测试手段对超细微粉进行了表征。根据 Scherrer 计算可知,超细微粉的粒径在 40 nm 左右。

关键词:溶胶-凝胶法;钛酸钡;纳米晶粉体

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2003)05-0021-02

Preparation and Characterization of BaTiO₃-based Ultra-fine Powders Doped by Lanthanum

HUANG Shi-feng, FAN Su-hua,

FU Xing-hua, GUO Gui-fen

(School of Materials Science and Engineering, Jinan University,
Jinan 250022, China)

Abstract: BaTiO₃-based ultrafine powders doped by lanthanum is prepared by sol-gel process using tetrathoxysilane (TEOS), Mg(NO₃)₂·6H₂O and Al(NO₃)₃·9H₂O as raw materials. The structure and compositions of the Ultrafine powders are characterized by XRD, DTA and SEM. The partical sizes are determined to be 40 nm using Scherrer's formula.

Key words: sol-gel process; BaTiO₃; nano powders

BaTiO₃ 材料具有铁电、压电、热电、介电等特性,广泛用于制造高介电容器、热敏电阻和换能器,介质离子如稀土元素镧掺杂于钛酸钡基体中可使其陶瓷电阻具有较大的正温度系数,并起到半导体改性的作用,在电子器件及传感元件领域中具有广泛的应用前景及工程价值^[1~2]。随着器件高密度、高集成化、微型化发展的要求,人们对 BaTiO₃ 类电子陶瓷材料提出了更高的要求。目前, BaTiO₃ 粉末的制备技术多种多样,其中溶胶-凝胶法制得的 BaTiO₃ 粉体性能均比

固相法、液相共沉淀法要优越得多,不仅其均匀度、组分混合达到分子级水平,而且粉体平均晶粒径容易达到纳米数量级^[3]。因此,为提高 BaTiO₃ 粉体质量,以适应高性能材料的要求,本文采用溶胶-凝胶法制备了掺杂镧钛酸钡纳米晶粉体,并对其进行了表征。

1 实验

1.1 掺杂镧 BaTiO₃ 基超细微粉的制备

以化学纯的钛酸四丁脂、分析纯的醋酸钡、醋酸镧、乙醇和冰醋酸为原料,先将钛酸四丁酯溶解在一定量的乙醇中,充分混合后,在加热并不断搅拌的情况下,缓慢加入醋酸钡和醋酸镧的水溶液,同时用冰醋酸作为催化剂,调节溶液的 pH=6 左右。充分搅拦 30 min 后,将溶液置于室温 8 h 后,便得到淡蓝色透明的凝胶。然后将其放入烘箱于 80 ℃ 进行充分干燥,再经煅烧后即可得到掺杂镧 BaTiO₃ 基超细微粉。

1.2 粉体的表征

采用德国 NETZSCH-STA409EP 型差热分析仪对干凝胶进行热分析。用日本理学公司 D/Max-RA 型 X-Ray 衍射仪(辐射源为 Cu 靶, 40 kV/60 mA)对粉体进行相组成分析,并根据 Scherrer 公式计算粉末的晶粒大小。使用日本日立公司的 S-2500 型扫描电镜观察粉体的形貌和晶体生长发育状况。

2 结果与讨论

2.1 凝胶的热分析

掺杂镧 BaTiO₃ 基干凝胶的差热分析(DTA)和热重分析(TGA)曲线如图 1 所示。

由图可看出,在 107.0 ℃ 和 348.7 ℃ 处存在两个吸热峰,主要是由于自由水和结晶水的除去及乙醇的挥发所致, 535.0 ℃ 存在一强放热峰,这是由有机物燃烧分解而造成的,如醋酸钡分解为 BaCO₃、钛酸四丁酯分解为 TiO₂ 等。对照 TG 曲线在室温~590 ℃ 范围内干凝胶失重 29.88%,其后失重速率明显降低,在 645.4 ℃ 和 759.7 ℃ 时有两个放热峰,此温度范围属于 BaTiO₃ 四方相形成时的相变温区,为固相反应,即

收稿日期: 2003-03-24

第一作者简介: 黄世峰(1969-),男,硕士,讲师。

颗粒制备与处理

BaTiO₃基粉体四方相的形成, 对照 TG 曲线在 600~770 °C 范围内失重 17.77%, 这可能是由于 BaTiO₃和 TiO₂进一步反应生成 BaTiO₃, 放出 CO₂ 所致。

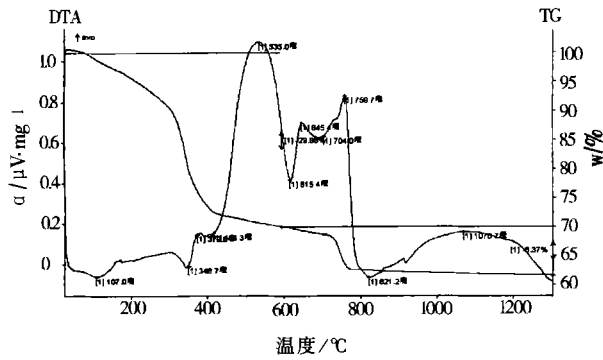


图 1 干凝胶的差热分析和热重分析曲线

2.2 粉末的 XRD 分析

不同热处理条件下掺杂镧 BaTiO₃基超细微粉的 X 射线衍射图见图 2 所示, 热处理时间均为 1 h。由图 2 可以看出, 在 600 °C 时, 粉末主要由非晶相组成, 同时还有少量的 BaCO₃生成, 这说明在此温度下, 有机物分解燃烧生成了碳酸钡。当温度为 700 °C 时, BaCO₃明显减少, 此时已结晶成钙钛矿相结构。随着温度的升高, BaCO₃进一步减少, 钙钛矿相的各特征峰峰强逐渐增大, 这说明生成的 La_{1-x}Ba_xTiO₃越来越多, 同时结晶状况也越来越好。当温度到达 900 °C 时, BaCO₃已完全消失, 这说明反应已基本进行完全。另外还可看出, 各温度下 X-射线衍射的主峰的 *d* 值和 BaTiO₃(四方相)标准谱的最强峰的 *d* 值相比, 变小了, 即(101)面的晶面间距变小了。这主要是由于 La³⁺离子半径 (1.14×10⁻¹⁰ m 略小于 Ba³⁺离子半径 (1.34×10⁻¹⁰ m), La³⁺部分取代了 Ba³⁺, 从而造成了晶胞常数的变化。经指标化以后, 利用 X 射线宽化分析法, 扣除仪器宽

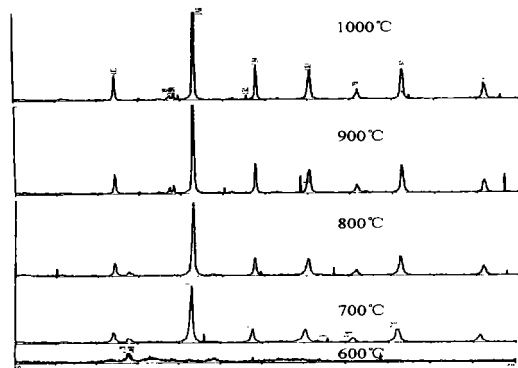


图 2 不同热处理条件下粉末 X 射线衍射图

度, 选择 (101) 衍射面计算晶粒尺寸, 根据 Scherrer 公式 [4]: $D = K\lambda / B \cos \theta$, 计算出经 900 °C 预烧后所得超细微粉的平均晶粒尺寸为 40 nm。上式中, *D* 为平均晶粒尺寸, nm; *K* 为形状因子, 在此取 *K*=0.89; λ 为 X 射线波长, nm, 其值为 0.154 nm; *B* 为衍射峰半高宽, 弧度; θ 为衍射角。

2.3 粉体的 SEM 分析

凝胶经 900 °C 煅烧后的 SEM 的照片见图 3。由图可知, BaTiO₃基纳米晶粉体呈团聚状 (见图 4a), 许多尺寸为几十纳米的微粒团聚成微米级的大颗粒, 且形状大小不一。这主要是由于采用溶胶-凝胶法制备的钛酸钡粉体晶粒尺寸很小, 表面原子数增加, 原子配位不足及极高的表面能使表面原子活性增加, 致使粉体易团聚。团聚体结构较松散, 稍微经超声分散即可打开, 属软团聚。颗粒大小统计结果见图 4(b), 由图可看出, 最大团聚颗粒大小为 600 nm 左右, 一次颗粒大小为 40 nm 左右, 约占 55%, 平均颗粒大小约为 135 nm。

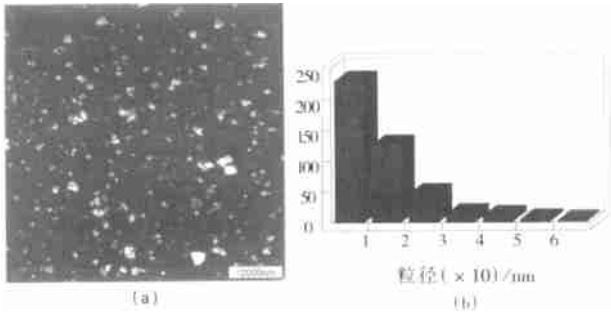


图 3 镧掺杂 BaTiO₃ 基超细微粉的 SEM 照片及颗粒统计结果

3 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了掺杂镧 BaTiO₃基超细微粉, 该超细微粉主要以团聚体形式存在, 原始粒径约为 40 nm, 团聚体平均颗粒粒径约为 135 nm。团聚体结构较松散, 属软团聚。

参考文献:

[1] 姚 奎, 孔令兵, 张良莹, 等. BaTiO₃ 微粉的溶胶凝胶制备与表征[J]. 西安交通大学学报, 1996, 30(12): 40-44, 59.
[2] 刘国华, 刘静波, 董 倩, 等. 用非线性映照及逆映照法设计制备 La_{1-x}Ba_xTiO₃ 纳米晶的工艺参数[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2001, 18(2): 67-69
[3] 吴淑荣, 立东升, 畅柱国, 等. 不同摩尔比的钛酸钡纳米晶粉体的溶胶凝胶法制备与表征 [J]. 功能材料, 1999, 30(2): 179-181.
[4] 包定华 翟继卫, 张良莹, 等. (Pb, Ca) TiO₃ 纳米晶粉末的溶胶凝胶合成与表征[J]. 功能材料, 1999, 30(2): 182-183.