

引文格式:

司韶康, 张蕾, 温佳鑫, 等. 高四方性超细 BaTiO₃ 纳米粉体的制备与性能研究 [J]. 集成技术, 2022, 11(3): 108-120.
Si SK, Zhang L, Wen JX, et al. Fabrication and properties of ultra-fine BaTiO₃ particles with high tetragonality [J]. Journal of Integration Technology, 2022, 11(3): 108-120.

高四方性超细 BaTiO₃ 纳米粉体的制备与性能研究司韶康^{1,2} 张蕾^{1,3*} 温佳鑫³ 于淑会¹ 曹秀华⁴ 付振晓⁴ 孙蓉¹¹(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳先进电子材料国际创新研究院 深圳 518055)²(中国科学技术大学纳米科学技术学院 苏州 215123)³(南方科技大学前沿与交叉科学研究院 深圳 518055)⁴(广东风华高新科技股份有限公司先进材料和电子元器件国家重点实验室 肇庆 526060)

摘 要 高四方性的 BaTiO₃ 超细粉体是下一代多层陶瓷电容器的关键材料。该文探究了砂磨介质尺寸和原料 TiO₂ 晶相对反应物活性、产物介电性能的影响, 并利用砂磨固相法成功合成了高四方性 BaTiO₃ 超细粉体。分析场发射扫描电子显微镜照片和 X 射线光电子能谱发现, 细砂磨介质粉碎原料的效率更高, 机械活化作用更强。Raman 光谱和 X 射线衍射图谱显示, 在 高能砂磨过程中, TiO₂ 由锐钛矿相先后转变为 TiO₂-II 相、金红石相。分析微商热重曲线和 X 射线衍射, 结果表明, 砂磨介质更能有效降低反应温度和抑制 Ba₂TiO₄ 的生成。此外, 高分辨透射电子显微镜图像揭示了 BaTiO₃ 的形成是 Ba²⁺ 向 TiO₂ 晶格扩散的过程。该文相关实验结果表明, 利用直径为 0.1 mm 的 ZrO₂ 磨球对锐钛矿相 TiO₂ 和 BaCO₃ 混合物砂磨 4 h, 并在 1 100 °C 煅烧 3 h 后, 获得了平均粒径为 186 nm、四方性为 1.009 2 且分散性良好的 BaTiO₃ 粉体, 该粉体在 1 250 °C 烧结的陶瓷相对密度为 96.11%, 居里点(137.8 °C)的介电常数峰值为 8 677。

关键词 超细 BaTiO₃ 粉体; 四方性; 砂磨介质; 介电性能

中图分类号 TQ 174 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20210830001

收稿日期: 2021-08-30 修回日期: 2021-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51802142); 新型电子元器件关键材料与工艺国家重点实验室项目(FHR-JS-202011012, FHR-JS-202011013, FHR-JS-202011014); 先进电子元器件联合创新中心(FHR-JS-202103001)

作者简介: 司韶康, 硕士研究生, 研究方向为钛酸钡粉体合成; 张蕾(通讯作者), 副研究员, 研究方向为多层陶瓷电容器, E-mail: zhanglei@siat.ac.cn; 温佳鑫, 博士研究生, 研究方向为功能陶瓷材料; 于淑会, 研究员, 研究方向为电介质材料; 曹秀华, 教授级高级工程师, 研究方向为电子元器件用配套材料; 付振晓, 教授级高级工程师, 研究方向为电子元器件用配套材料; 孙蓉, 研究员, 研究方向为电子封装材料。

Fabrication and Properties of Ultra-Fine BaTiO₃ Particles with High Tetragonality

SI Shaokang^{1,2} ZHANG Lei^{1,3*} WEN Jiabin³ YU Shuhui¹ CAO Xiuhua⁴
FU Zhenxiao⁴ SUN Rong¹

¹(Shenzhen Institute of Advanced Electronic Materials, Shenzhen Institute of Advanced Technology,
Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

²(Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China)

³(Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

⁴(State Key Laboratory of Advanced Materials and Electronic Components, Guangdong Fenghua Advanced
Technology Holding Co., Ltd., Zhaoqing 526060, China)

*Corresponding Author: zhanglei@siat.ac.cn

Abstract Ultra-fine BaTiO₃ powder with high tetragonality is the key material for the next generation of multilayer ceramic capacitors. In this paper, effects of medium size of the sand-milling and the phase of the raw TiO₂ on the reaction activity and dielectric properties of the product were investigated, and ultra-fine BaTiO₃ powder with high tetragonality was synthesized via the sand-milling process. Field emission scanning electron microscope images and X-ray photoelectron spectroscopy showed that the fine sand-milling media was more effective in crushing raw materials and mechanical activation. Raman spectroscopy and X-ray diffraction pattern proved that the anatase phase of TiO₂ was transformed into TiO₂-II phase and rutile phase successively during the sand-milling process. Derivative thermogravimetry and X-ray diffraction analysis proved that fine sand-milling media was better at lowering the reaction temperature and inhibiting the formation of Ba₂TiO₄. The high resolution transmission electron microscopy image revealed that the formation of BaTiO₃ is a process by which Ba²⁺ diffuses into the TiO₂ lattice. The anatase TiO₂/BaCO₃ mixture were sand-milled for 4 h, using ZrO₂ balls with a diameter of 0.1 mm, and calcined at 1 100 °C for 3 h. Then a well-dispersed BaTiO₃ powder with an average particle size of 186 nm and tetragonality of 1.009 2 was obtained. Sintered at 1 250 °C, the density of the ceramic derived of as-prepared powder was 96.11%, and the peak value of the dielectric constant at the Curie point (137.8 °C) was 8 677.

Keywords ultra-fine BaTiO₃ particle; tetragonality; sand-milling media; dielectric properties

Funding This work is supported by National Natural Science Foundation of China (51802142), State Key Laboratory of Key Materials and Processes for New Electronic Components (FHR-JS-202011012, FHR-JS-202011013, FHR-JS-202011014) and Joint Innovation Centre for Advanced Electronic Components (FHR-JS-202103001)

1 引言

电子信息技术的突飞猛进, 加快了电子元器件升级换代的速度。高性能电子陶瓷材料及无源电子元件是电子产品重要的实体, 在信息产业中

的地位不亚于钢铁在传统工业中的地位, 其发展具有重要的战略意义。片式多层陶瓷电容器 (Multi-layers Ceramic Capacitors, MLCCs) 是一种新型、微型化、片式化的高精度电容器, 是片式容阻感元件中用量最大、发展最迅速的核心元

件^[1-2]。近年来,随着电子设备及其元器件的小型化、高可靠性、薄型化和低成本化,介质材料的晶粒尺寸不断向纳米级别发展。对 MLCCs 而言,实现高容量、小型化、薄层化和高可靠性等性能要求的基础是减小基料钛酸钡(BaTiO_3 , BT)的粒径尺寸,即粉体超细化。为实现 MLCCs 的这些性能需求,基料 BT 的晶粒尺寸需要控制在 200 nm 以下。目前,超细 BT 的合成方法包括水热法^[3-5]、固相法^[6-9]、溶胶-凝胶法^[10-12]、熔盐法^[13-17]等。其中,水热法和固相法是工业中常用的两种工艺。但是,水热法合成 BT 的步骤复杂、成本高、废液处理复杂,产品易存在羟基缺陷,且该方法的合成条件控制苛刻,技术壁垒高。固相法则以其成本低、工艺简单、合成的 BT 粉体缺陷少^[18-20]、结晶度高的优势成为工业中最常用的工艺,但传统固相法由于较高的煅烧温度($>1\ 000\ ^\circ\text{C}$)常导致 BT 粉体的粗晶化和团聚化。使用超细的原料粉体虽然可以降低煅烧温度^[21-25],避免粗晶化和团聚化,但同时带来了成本增加的问题,因此,工业上急需一种经济实用的生产超细原料粉体的手段。有研究发现,砂磨工艺是一种获得超细粉体的有效方法^[26-28]。本文采用砂磨工艺,通过研究不同直径(0.1 mm 和 0.3 mm)的 ZrO_2 砂磨介质和不同晶型 TiO_2 (锐钛矿相和金红石相)对煅烧温度及 BT 性能的影响,确定了砂磨固相合成超细 BT 粉体的最优工艺,同时对其反应机理进行了探究。

2 实验方法

2.1 样品制备

本研究中使用的原料为 BaCO_3 (比表面积 $1.37\ \text{m}^2/\text{g}$, 纯度 99.8%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司)、锐钛矿相 TiO_2 (比表面积 $8.7\ \text{m}^2/\text{g}$, 纯度 99.0%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司)和金红石相 TiO_2 (比表面积 $10.9\ \text{m}^2/\text{g}$, 纯度 99.0%, 上海

麦克林生化科技有限公司)。以去离子水为溶剂,按照等摩尔比将 BaCO_3 、 TiO_2 混合搅拌均匀后进行砂磨。砂磨介质为 ZrO_2 球,直径分别为 0.1 mm 和 0.3 mm。将利用砂磨机(型号 NT-V1, 东莞市琅菱机械有限公司)高速砂磨 4 h 后的浆料进行干燥处理,得到的混合粉体记作样品 S1、S2、S3 和 S4。其中, S1、S2 使用的是直径为 0.3 mm 的 ZrO_2 磨球, S3、S4 使用的是直径为 0.1 mm 的 ZrO_2 磨球; S1、S3 使用的是锐钛矿相 TiO_2 , S2、S4 使用的是金红石相 TiO_2 , 具体配料见表 1。将 S1、S2、S3 和 S4 于 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h 后,加入一定量的聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)并压制成圆片形生坯(直径为 5 mm, 厚度为 2 mm),生坯在空气气氛中分别于 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 后可得到纯相 BT 陶瓷片,用于测试介电性能。

2.2 样品表征

原料粉体的比表面积通过比表面积及微孔分析仪(型号 ASAP2020, 麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司)进行测量。粉体及陶瓷的形貌使用场发射扫描电子显微镜(型号 NOVA NANOSEM450, 赛默飞世尔科技有限公司, 美国)观察,并利用 ImageJ 软件对形貌照片进行统计,从而得到粉体颗粒的平均粒径和陶瓷平均晶粒尺寸($D_{A.V.}$)。样品价电子结合能使用 X 射线光电子能谱(型号 ESCALAB 250Xi, 赛默飞世尔科技有限公司, 美国)进行表征。 TiO_2 砂磨前后的相转变通过室温 Raman 光谱(型号 LabRAM HR Evolution, 堀场仪器(上海)有限公司)进行表征,测试时使用的激光光源波长为 532 nm。粉体的晶体结构通过 X 射线衍射仪(型号 Smartlab SE, 日本理学株式会社, 日本)确定,使用 JADE 软件计算 BaTiO_3 的晶格参数(a 和 c)。使用热重分析仪(型号 Q-600, 梅特勒-托利多集团, 瑞士)在 $100\ \text{mL}/\text{min}$ 高纯干空气吹扫下,将砂磨后的样品以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度从 $25\ ^\circ\text{C}$

升至 1 250 °C, 记录升温过程中的重量变化。样品的微观结构采用高分辨场发射透射电子显微镜(型号 FEI-Talos F200X, 赛默飞世尔科技有限公司, 美国)进行表征。陶瓷的密度利用阿基米德排水法进行计算。介电性能使用阻抗分析仪(型号 Agilent E4980A, 安捷伦科技有限公司, 美国)进行测试, 以 3 °C/min 的速度从室温升至 200 °C, 使用频率为 1 kHz 的 1 V 交流电压测试其电容, 然后根据平板电容模型换算出介电常数

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A}$$

其中, d 为陶瓷片的厚度; C 为电容; ε_0 为真空介电常数; A 为陶瓷片的横截面积。

3 结果与讨论

图 1(a)~(f) 为 TiO₂ 与 BaCO₃ 混合物砂磨前后的场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)图像。由图可知, 砂磨前混合物颗粒尺寸相差较大, 小颗粒团聚明显; 砂磨 4 h 后, 混合物的粒径显著减小, 相对均匀。与 S3、S4 相比, S1 和 S2 的粒径尺寸更大、团聚更多, 且有棒状颗粒。这可能是由于较大直径(0.3 mm)的 ZrO₂ 砂磨介质在砂磨过程中提供的剪切和碰撞频率较小, 导致其对混合物的砂磨效果较差。为了进一步分析砂磨介质对样品砂磨效果的影响, 对样品 S1~S4 的 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)进行测试, 测试结果如图 1(g)~(h) 所示。图 1(h) 中两个 O 1s 峰位对应的结合能标志着 TiO₂ 中 Ti—O 键和 BaCO₃ 中 Ba—O 键的结合强度^[29]。由图 1(h) 可知, S3 和 S4 中 O 1s(BaCO₃) 的相对强度较 S1 和 S2 有了明显提升, 由于 XPS 的穿透深度有限, 仅能测量物质表面层, 所以 S3 和 S4 中 BaCO₃ 的信号更强意味着 S3 和 S4 中 BaCO₃ 暴露的表面积更多, 这表明与 S1 和 S2 相比, S3 和 S4 的 BaCO₃ 细化程度更高。由表 1 可

得, S3 和 S4 的 O 1s 结合能差值(ΔBE)小于 S1 和 S2, 说明 S3 和 S4 中 O 原子的化学状态更接近, 反应物活化性能更高。因此, 较小尺寸砂磨介质的机械活化作用更强。

为了验证砂磨带来的机械活化作用对 TiO₂ 晶型转变的影响, 本实验以去离子水为分散介质, 利用直径为 0.1 mm 的 ZrO₂ 砂磨介质对锐钛矿相 TiO₂ 和金红石相 TiO₂ 砂磨 4 h, TiO₂ 砂磨前后的室温 Raman 光谱如图 2(a)~(b) 所示。图 2(a) 为锐钛矿相 TiO₂ 砂磨前后的 Raman 图谱, 由图可知, TiO₂ 砂磨前呈现出典型的锐钛矿相特征峰^[30], 分别为 143.5 cm⁻¹(E_g)、196.9 cm⁻¹(E_g)、396.4 cm⁻¹(B_{1g})、514.2 cm⁻¹(A_{1g}+B_{1g})、638.2 cm⁻¹(E_g); 砂磨后则增加了 TiO₂-II 相(TiO₂ 的一种高压稳定相, 结构同 -PbO₂, 属于正交晶系, *Pbcn* 空间群, 铌铁矿型结构)特征峰^[31], 分别为 151.5 cm⁻¹(B_{3g})、171.4 cm⁻¹(A_g)、316 cm⁻¹(B_{1g})、338.7 cm⁻¹(B_{2g})、359.5 cm⁻¹(B_{2g})、425.3 cm⁻¹(A_g)、519.1 cm⁻¹(B_{2g}), 此外, 还增加了金红石相 TiO₂ 的特征峰: 236.8 cm⁻¹(E_g)^[32], 即砂磨后的 Raman 图谱呈现出锐钛矿相、TiO₂-II、金红石相三相共存的现象。这一结果与 Ashiri 组^[33]报道的锐钛矿相 TiO₂ 经 10 h 砂磨后, 将完全转变为金红石相的结论不一致。原因可能是本实验的砂磨时间较短, 不足以使 TiO₂ 由锐钛矿相完全转变成金红石相, 从而得到了 TiO₂ 的三相混合物。图 2(b) 为金红石相 TiO₂ 砂磨前后的 Raman 图谱, 由图可知, TiO₂ 砂磨前呈现出典型的金红石相及 TiO₂-II 相特征峰, 砂磨后则完全呈现出金红石相特征峰。进一步对不同晶型 TiO₂ 砂磨后的产物进行了高温煅烧, 煅烧产物的 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)图谱如图 2(c)~(d) 所示。从 600 °C 升至 1 000 °C 过程中, TiO₂(锐钛矿相)砂磨后的产物由于同时包含锐钛矿相、TiO₂-II 相和金红石相, 需要吸收较多能量进行相转变, 故当温度达到 1 000 °C 时,

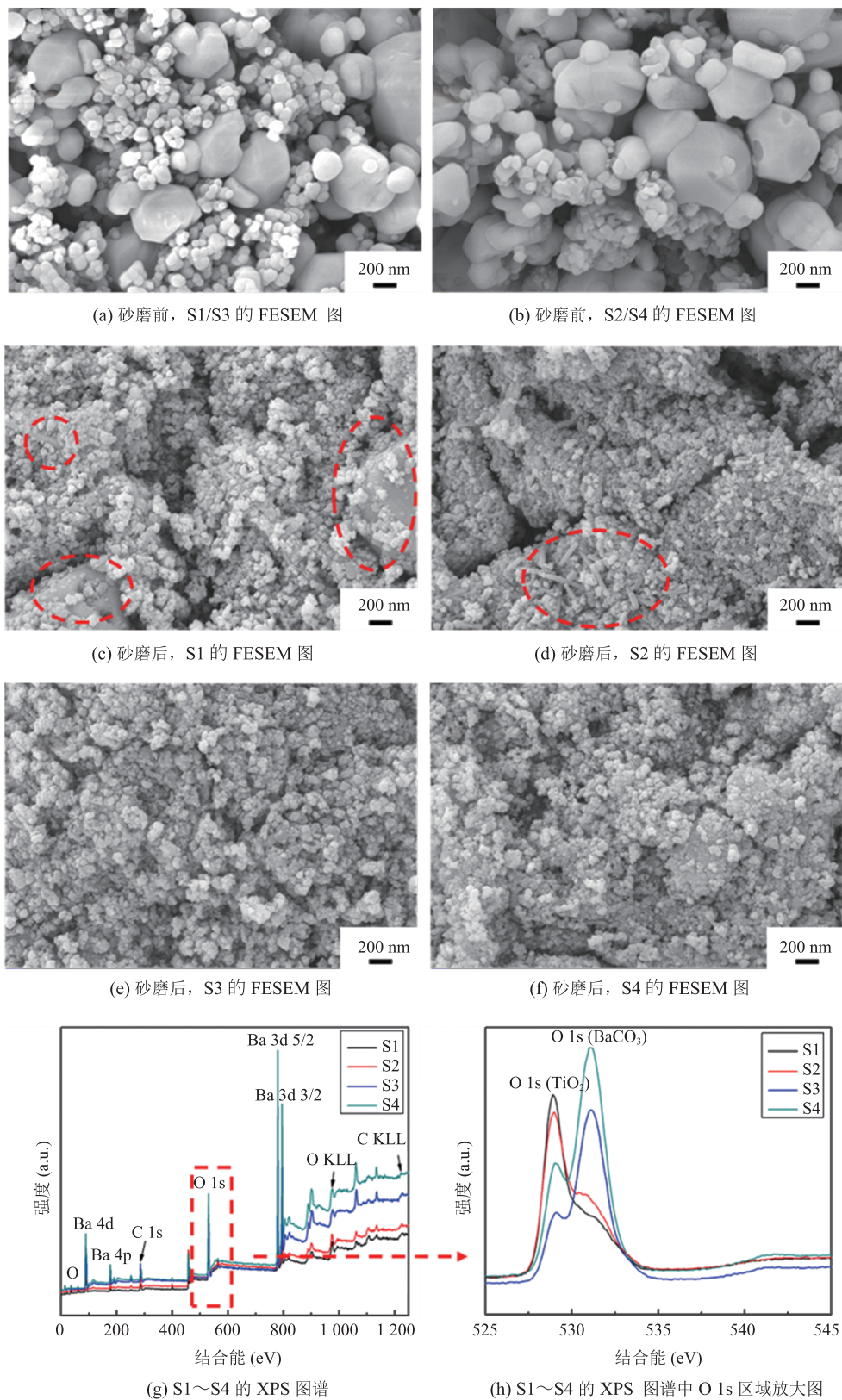


图 1 样品的 XPS 图谱和砂磨前后的 FESEM 图

Fig. 1 XPS spectra of samples and FESEM images before and after sanding

表 1 样品配方及 XPS 结合能

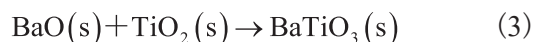
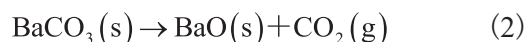
Table 1 Information of the reactant mixture and binding energy inferred by XPS

样品编号	砂磨介质的直径 (mm)	原料配方			结合能(eV)		ΔBE
		BaCO ₃ (mol)	锐钛矿相 TiO ₂ (mol)	金红石相 TiO ₂ (mol)	O 1s (BaCO ₃)	O 1s (TiO ₂)	
S1	0.3	1	1	0	531.3	528.9	2.4
S2	0.3	1	0	1	531.4	529.0	2.4
S3	0.1	1	1	0	531.1	529.1	2.0
S4	0.1	1	0	1	531.1	529.0	2.1

TiO₂(锐钛矿相)才完全转变为 TiO₂(金红石相)。此外,两种不同相的 TiO₂ 经过砂磨后,衍射峰变宽,峰强降低,这是由于砂磨给物料输入了巨大能量,使得原料晶格发生畸变,因此衍射峰变宽,同时晶格焓降低,反应活性升高,从而降低了 BaCO₃ 与 TiO₂ 的固相反应温度^[34]。通过以上实验结果可知,本研究中锐钛矿相 TiO₂ 经过短时间砂磨或是高温煅烧都会产生锐钛矿相(Anatase)→TiO₂-II 相→金红石相(Rutile)的相转变(如图 2(e)所示)。这一相变顺序是由于 TiO₂-II 相、金红石相、锐钛矿相之间的相变吉布斯自由能大小满足 $\Delta G_{A \rightarrow II} < \Delta G_{II \rightarrow R} < \Delta G_{A \rightarrow R}$ ^[35]。

为了明确合成 BaTiO₃ 的反应温度,对样品 S1~S4 进行了热重分析。图 3 热重分析的 DTG 曲线中,600~621 °C 的第一个失重峰对应的是 BaCO₃ 与 TiO₂ 一步生成 BaTiO₃ 的过程,即反应(1);760~860 °C 的失重峰对应的是 BaCO₃ 分解后与 TiO₂ 形成 BaTiO₃ 的过程,即反应(2)、(3)。通过对图 3 中 S1~S4 的 DTG 曲线综合分析可知,随着砂磨介质 ZrO₂ 尺寸的减小,第二个失重峰的位置逐渐向低温区偏移,这表明较小尺寸的砂磨介质更利于降低 BaCO₃ 与 TiO₂ 的固相反应温度。同时,S4 的第一个失重峰强度比 S3 的更大,说明 S4 中反应(1)的占比更多。S4 中反应(1)进行得更充分可能是因为 S4 粒子的表面能更高。S3 吸收的砂磨能量中有一部分用于 TiO₂ 从锐钛矿相转变为金红石相,S4 吸收的砂磨能量则全部转化成表面能,因此,S4 粒

子的表面能更高,更容易在低温段反应。此外,图 3 中 S1 除了 860 °C 的峰,还有一个 1 036 °C 的峰——BaCO₃ 的热解峰,由于 S1 混料不够充分,少量 BaCO₃ 接触不到 TiO₂,固相反应后处于被 BaTiO₃ 包夹、隔离空气的状态,这一状态下热分解的温度有较大提升,高达 1 000 °C。



根据图 3 的 DTG 曲线,将样品在 600~1 100 °C 中分别煅烧 3 h,煅烧产物的 XRD 图谱如图 4(a)~(d)所示。由图 4(a)~(d)可知,当煅烧温度为 600 °C 时,产物中含有 BaCO₃、TiO₂ 和 BaTiO₃ 3 种相。其中,S3 和 S4 的 BaCO₃ 相衍射峰比 S1 和 S2 的要弱,表明 S3 和 S4 中 BaCO₃ 的转化率较高,这与图 3 中 S3 和 S4 在 600 °C、621 °C 的第一个失重峰面积比 S1、S2 大相印证。当煅烧温度升至 900 °C 时,S1 和 S2 开始生成 BaTiO₃ 纯相,但仍存在少量 Ba₂TiO₄ 相;而煅烧温度升至 800 °C 时,S3 和 S4 中 BaCO₃ 和 TiO₂ 相衍射峰已消失,仅存 BaTiO₃ 相。据 Fujikawa 等^[36]的研究结果可知,当 BaCO₃ 过量,且煅烧温度高于 850 °C 时,会得到副产物 Ba₂TiO₄。而本研究中,较粗的砂磨介质使 S1 和 S2 混合的均匀性较差,导致 BaCO₃ 局部过量产生 Ba₂TiO₄。因此,使用较细的砂磨介质可有效降低固相反应温度,

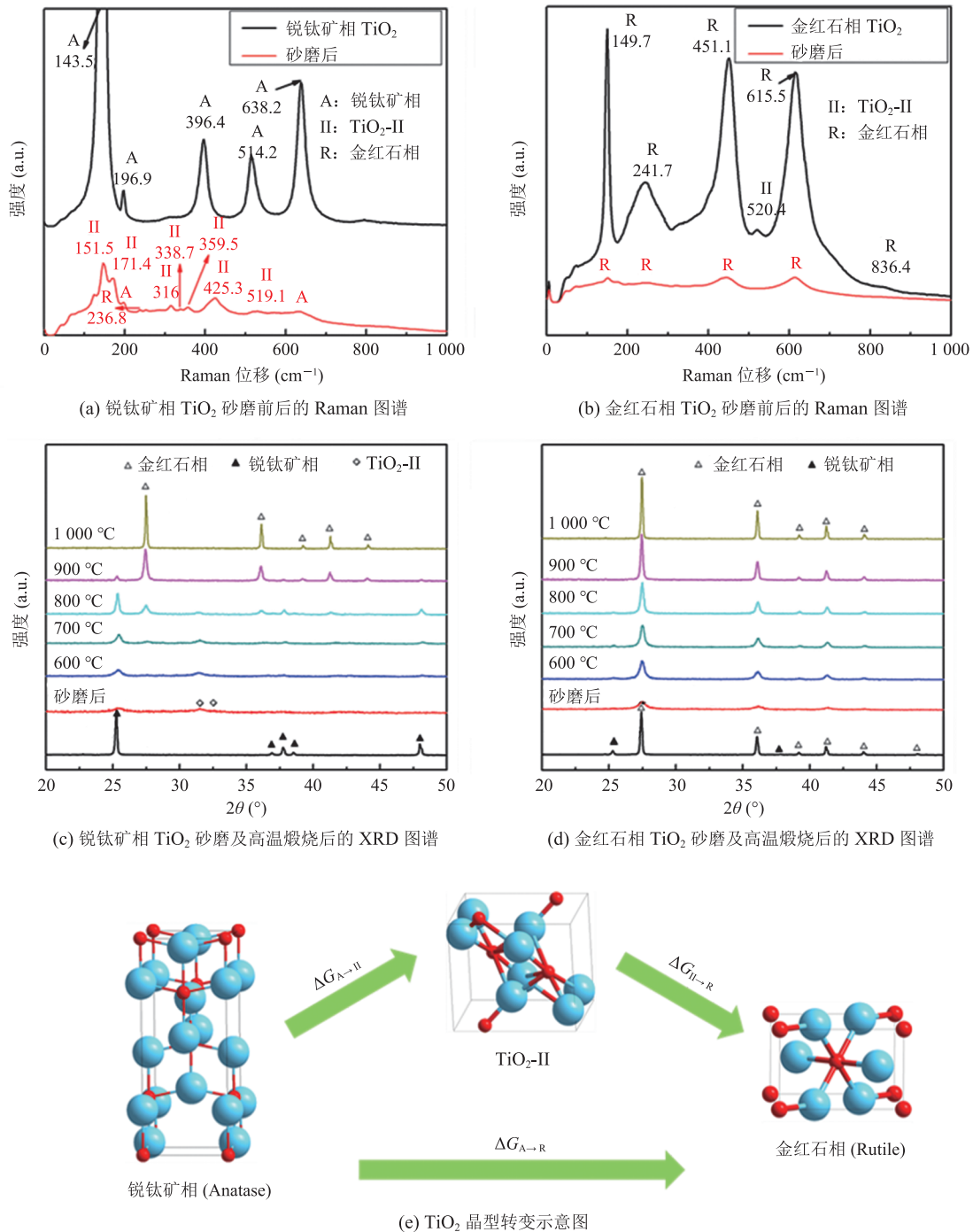


图 2 TiO_2 砂磨前后的 Raman 图谱和 TiO_2 经砂磨、高温煅烧后的 XRD 图谱

Fig. 2 Raman spectra before and after TiO_2 sanding and XRD spectra after TiO_2 sanding and high temperature calcination

防止 Ba_2TiO_4 副产物的生成。该结论与 Buscaglia 等^[37]和 Yanagawa 等^[29]的研究结果一致。

为了深入探究 BaTiO_3 的形成机理, 根据 XRD 图谱, 本实验对 S4 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅

烧合成 BaTiO_3 的产物用高分辨透射电子显微镜 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 进行观察和分析。由图 4 (e)~(f) 可知, 当煅烧温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, S4 呈现出 $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$ /

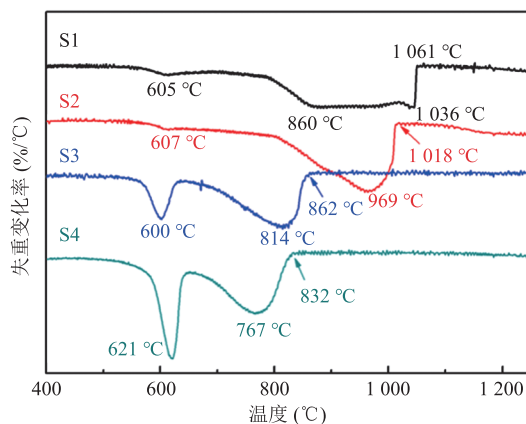
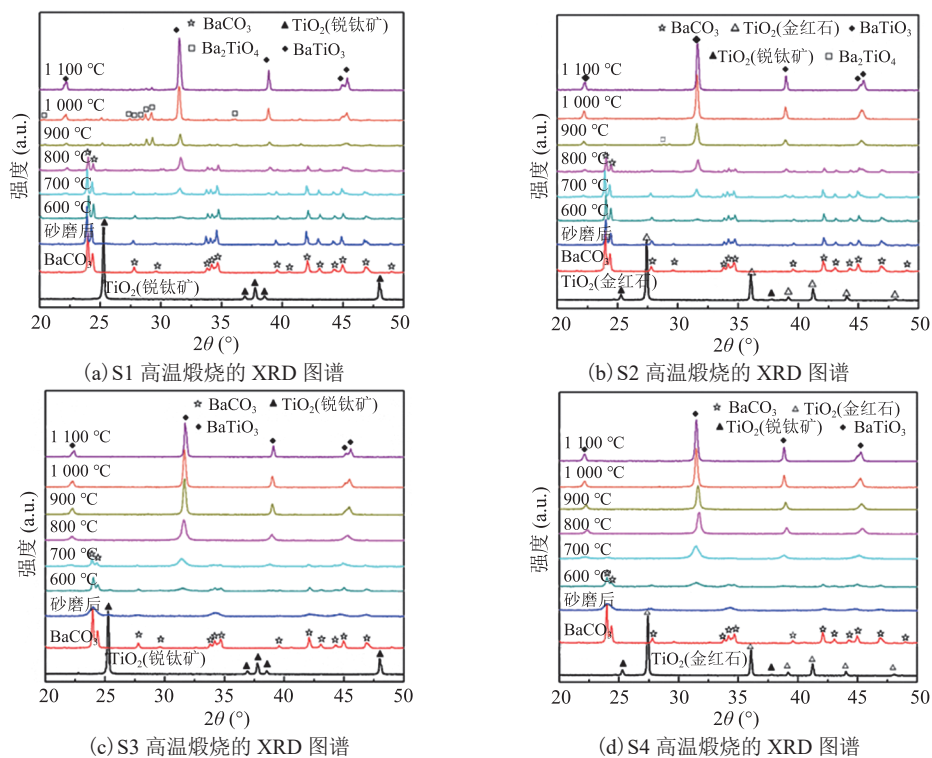


图 3 S1、S2、S3 和 S4 的 DTG 曲线

Fig. 3 DTG analyses of S1, S2, S3, and S4, respectively

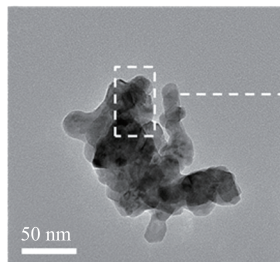


(a) S1 高温煅烧的 XRD 图谱

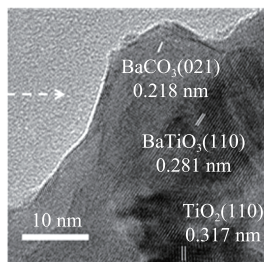
(b) S2 高温煅烧的 XRD 图谱

(c) S3 高温煅烧的 XRD 图谱

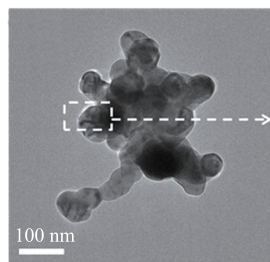
(d) S4 高温煅烧的 XRD 图谱



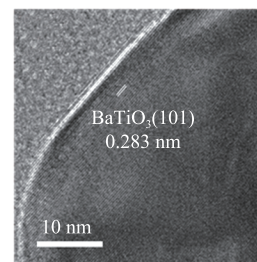
(e) S4 在 700 °C 煅烧 3 h 后的 HRTEM 图



(f) S4 在 700 °C 煅烧 3 h 后的 HRTEM 图局部放大



(g) S4 在 900 °C 煅烧 3 h 后的 HRTEM 图



(h) S4 在 900 °C 煅烧 3 h 后的 HRTEM 图局部放大

图 4 样品高温煅烧的 XRD 图谱和 S4 高温煅烧 3 h 后的 HRTEM 图

Fig. 4 XRD patterns of sample calcined at high temperature, and HRTEM patterns of S4 calcined at high temperature for 3 h

BaCO₃ 的三层结构；当煅烧温度升至 900 °C 时，S4 则呈现出 BaTiO₃ 的晶格结构。这一结果与 XRD 图谱相互印证，同时进一步证明了 BaCO₃ 与 TiO₂ 反应合成 BaTiO₃ 的过程，是 Ba²⁺、O²⁻ 向 TiO₂ 晶格扩散的过程^[38]。本研究中利用砂磨工艺减小了 BaCO₃ 与 TiO₂ 原料的粒径，极大地增加

了二者的反应面积，缩短了 Ba²⁺→TiO₂ 扩散的路径，有效抑制了副产物 Ba₂TiO₄ 的形成，同时降低了 BaTiO₃ 的合成温度。

图 5(a)~(b) 为 S1~S4 合成的 BaTiO₃ 粉体平均颗粒尺寸和四方性 (*c/a*) 随煅烧温度 (900~1 100 °C) 的变化图。由图可知，BaTiO₃ 的平均

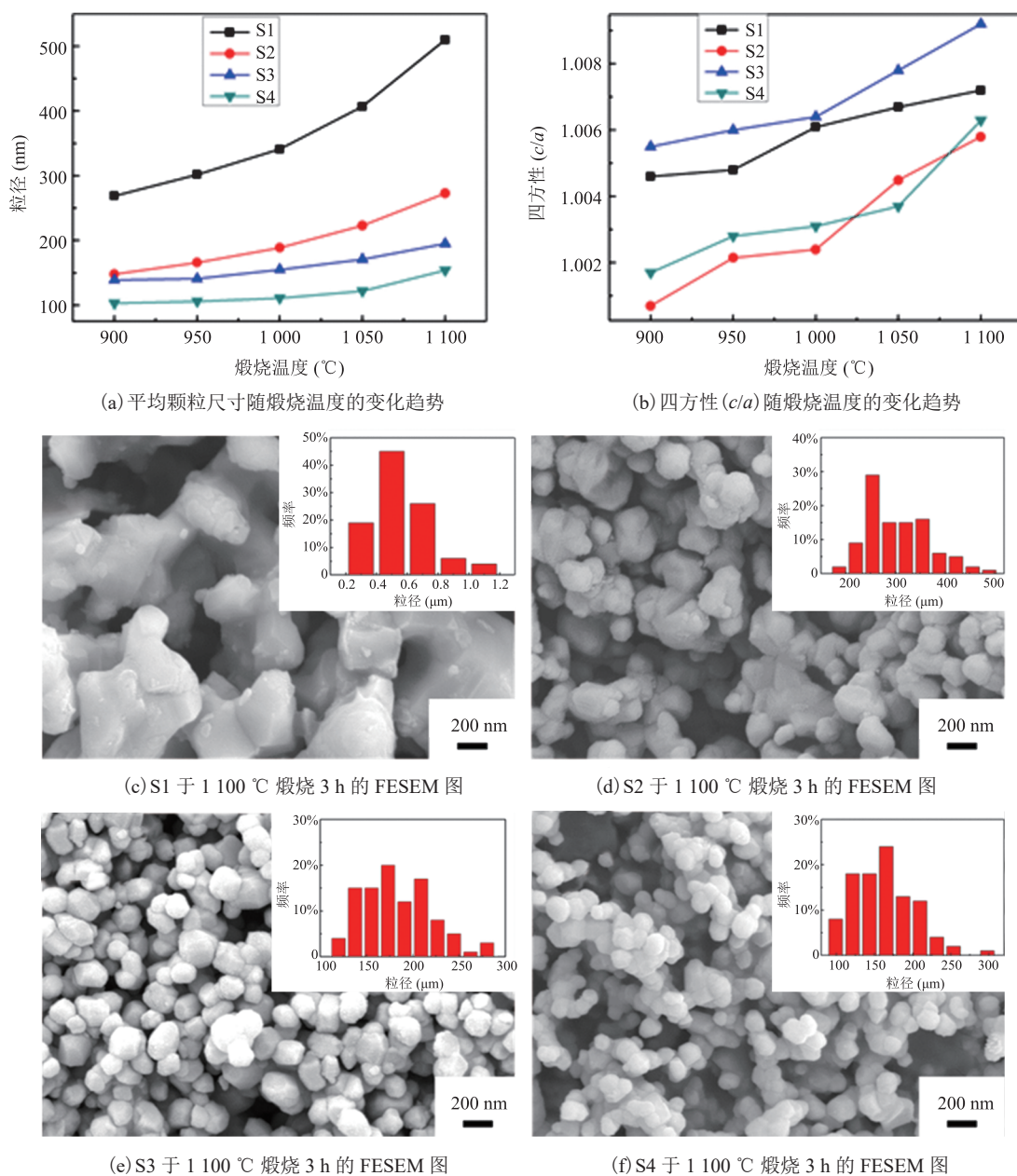


图 5 样品合成 BaTiO₃ 粉体的平均颗粒尺寸与四方性随煅烧温度的变化趋势图和样品于 1 100 °C 煅烧 3 h 的 FESEM 图

Fig. 5 The variation trends of average particle size and tetragonality of BaTiO₃ powder synthesized by the sample with calcination temperature, and the FESEM diagrams of sample 1 calcined at 1 100 °C for 3 h

颗粒尺寸和四方性均会随着煅烧温度的升高而增大。一般来说, BaTiO₃ 的四方性与颗粒尺寸呈正相关^[39]。但在本研究中, 当煅烧温度相同时, S1 和 S2 的平均颗粒尺寸大于 S3 和 S4, 且 S4 的平均颗粒尺寸最小; 但 S3 和 S1 的四方性大于 S4 和 S2, 且 S2 的四方性最小。可能是因为与金红石相 TiO₂ 相比, S1 和 S3 使用的锐钛矿相的晶胞密度较低, 离子排列较为疏松, 晶格间隙大, 有利于 Ba²⁺ 扩散至 TiO₂ 中, 从而提高其四方性; 而 S2 和 S4 中的金红石相 TiO₂ 的结构紧密, 且最为稳定, 不利于 Ba²⁺ 扩散至 TiO₂ 中, 从而导

致四方性小。图 5(c)~(f) 为 S1~S4 在煅烧温度为 1 100 °C 时合成 BaTiO₃ 粉体的 FESEM 图。由图可知, 在相同煅烧温度下, S1 合成的 BaTiO₃ 粉体粒径最大, 而 S3 和 S4 合成的 BaTiO₃ 粉体粒径较小。

图 6(a)~(c) 为样品在不同烧结温度下得到的 BaTiO₃ 陶瓷的介电温谱。由图 6(a)~(c) 可知, S1~S4 都呈现出 BaTiO₃ 明显的相变峰, 该峰表示 BaTiO₃ 陶瓷四方相→立方相的转化, 其温度称为居里点 (T_c)。样品的相对密度和居里点所对应的介电常数如表 2 所示, 随着烧结温度的

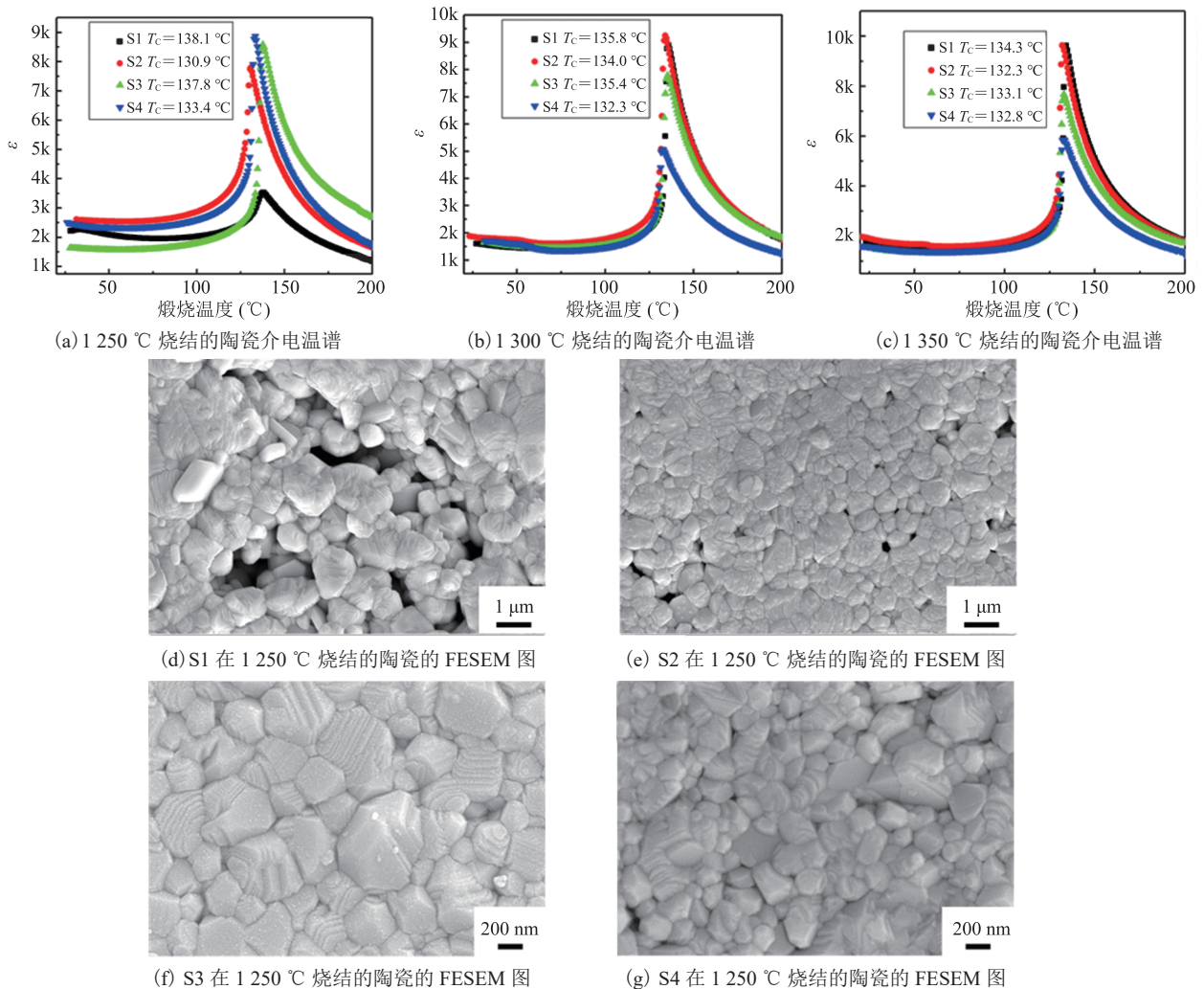


图 6 样品在不同温度烧结所得 BaTiO₃ 陶瓷的介电温谱, 及样品在 1 250 °C 烧结所得 BaTiO₃ 陶瓷的 FESEM 图

Fig. 6 The dielectric temperature spectra of BaTiO₃ ceramics sintered at different temperatures, and FESEM diagrams of BaTiO₃ ceramics sintered at 1 250 °C

表 2 样品在不同温度下烧结的 BaTiO₃ 陶瓷的相对密度和居里点的介电常数Table 2 Relative density and dielectric constant at Curie point of BaTiO₃ ceramics sintered at different temperatures

烧结温度 (°C)	S1		S2		S3		S4	
	相对密度 (%)	ϵ	相对密度 (%)	ϵ	相对密度 (%)	ϵ	相对密度 (%)	ϵ
1 250	93.10	3 595	94.21	7 898	96.11	8 677	97.04	8 935
1 300	96.57	9 013	96.37	9 335	96.51	7 866	96.84	5 115
1 350	96.65	9 680	96.43	9 703	96.42	7 763	97.03	5 973

升高, S1 和 S2 合成的 BaTiO₃ 陶瓷的相对密度和介电常数增大, 而 S3 和 S4 的相对密度和介电常数基本保持不变, 甚至还有部分减小。这是由于 S3 和 S4 的粉体粒径较小, 烧结活性较高, 在较低的温度(1 250 °C)下即可烧结致密; 而 S1 和 S2 的粒径较大, 烧结活性较低, 在较高的温度(>1 300 °C)下才能烧结致密。当烧结温度为 1 250 °C 时(图 6(a)), 介电常数峰值满足关系: $\epsilon(S1) < \epsilon(S2) < \epsilon(S3) < \epsilon(S4)$, 这与 Wang 等^[40]提出的原始粉体颗粒的尺寸越大, 烧结后介电常数越高的观点相悖。对比不同样品在 1 250 °C 烧结后的 FESEM 图(图 6(d)~(g)), 发现粉体颗粒尺寸大的 S1 和 S2 峰值低的原因是其低密度及高气孔率劣化了介电常数^[41-42]。随着烧结温度的升高, S1 和 S2 逐渐致密, 气孔率减少, 介电常数峰值也显著升高, 且高于 S3 与 S4。而 S3 与 S4 随着烧结温度升高, 其密度基本不变但其介电峰值逐渐降低, 这是由于晶粒增大而产生的更大应变, 压低了介电峰^[38]。

4 结 论

本文明确了利用砂磨工艺合成高四方性 BaTiO₃ 超细粉体的最优参数, 并阐明了砂磨固相合成高性能 BT 粉体的原理。通过相关性能测试, 结果显示: 直径较小的 ZrO₂ 砂磨介质细化 BaCO₃ 与 TiO₂ 粒径的效率更高, 能有效降低 BaTiO₃ 的煅烧温度, 并抑制副产物 Ba₂TiO₄ 的生成。在砂磨过程中, TiO₂ 会发生锐钛矿

相→TiO₂-II 相→金红石相的转变。利用直径为 0.1 mm 的 ZrO₂ 砂磨介质, 采用较粗粒径的 TiO₂(锐钛矿)和 BaCO₃ 在 1 100 °C 煅烧 3 h, 可得到平均粒径为 186 nm、四方性为 1.009 2 的超细 BT 粉体, 将该 BT 粉体于 1 250 °C 烧结的陶瓷相对密度为 96.11%, 居里点(137.8 °C)的介电常数峰值为 8 677。

参 考 文 献

- [1] Huybrechts B, Ishizaki K, Takata M. The positive temperature coefficient of resistivity in barium titanate [J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(10): 2463-2474.
- [2] Brutchey RL, Cheng G, Gu Q, et al. Positive temperature coefficient of resistivity in donor-doped BaTiO₃ ceramics derived from nanocrystals synthesized at low temperature [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(5): 1029-1033.
- [3] Chen H, Wang J, Yin X, et al. Hydrothermal synthesis of BaTiO₃ nanoparticles and role of PVA concentration in preparation [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(5): 055028.
- [4] Li S, Li X, Zou K, et al. Preparation of single-crystalline BaTi₅O₁₁ nanocrystals by hydrothermal method [J]. *Materials Letters*, 2019, 245: 215-217.
- [5] Meng H, Chen Z, Lu Z, et al. Hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate nanopowders under moderate conditions [J]. *Processing and Application of Ceramics*, 2021, 15(2): 179-183.
- [6] Filipovic S, Andelkovic L, Jeremic D, et al. Structure and properties of nanocrystalline tetragonal BaTiO₃ prepared by combustion solid

- state synthesis [J]. *Science of Sintering*, 2020, 52(3): 257-268.
- [7] Padchasi J, Triamnak N, Sareein T, et al. Crystal structure and XANES study of Fe-substituted Barium Titanate ceramics prepared by conventional solid-state technique [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2021, 188: 109657.
- [8] Qi J, Li Y, Zhang X, et al. Solid-state synthesis semiconducting BaTiO₃ nanoparticles at low temperature [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 242: 122496.
- [9] Zhang L, Wen J, Zhang Z, et al. Enhanced dielectric properties of BaTiO₃ based on ultrafine powders by two-step calcination [J]. *Physica B-Condensed Matter*, 2019, 560: 155-161.
- [10] Ady J, Rudyardjo DI, Nurpratiwi AA, et al. Perovskite microstructure studied of barium titanate-polyvinyl alcohol were sintered and synthesized by sol-gel [J]. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2019, 14(3): 817-822.
- [11] Staskov NI, Sotsky AB, Miheev SS, et al. Optical characteristics of annealed barium titanate films formed by the sol-gel method [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2021, 87(6): 1050-1056.
- [12] Uhl AM, Andrew JS. Sol-gel-based electrospray synthesis of barium titanate nanoparticles [J]. *IEEE Transactions on Nanobioscience*, 2020, 19(2): 162-166.
- [13] Jebli M, Rayssi C, Dhahri J, et al. Structural and morphological studies, and temperature/frequency dependence of electrical conductivity of Ba_{0.97}La_{0.02}Ti_{1-x}Nb_{4x/5}O₃ perovskite ceramics [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(38): 23664-23678.
- [14] Jebli M, Rayssi C, Hamdaoui N, et al. Effect of Nb-doping on the structural and electrical properties of Ba_{0.97}La_{0.02}Ti_{1-x}Nb_{4x/5}O₃ ceramics at room temperature synthesized by molten-salt method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 204-212.
- [15] Raddaoui Z, Lahouli R, Kossi SEL, et al. Effect of oxygen vacancies on dielectric properties of Ba_{1-x}Nd_{2x/3}TiO₃ compounds [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 771: 67-78.
- [16] Rusevich LL, Zvejnieks G, Kotomin EA, et al. Theoretical and experimental study of (Ba,Sr)-TiO₃ perovskite solid solutions and BaTiO₃/SrTiO₃ heterostructures [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(4): 2031-2036.
- [17] Zou W, Zhou G, He W, et al. Process, fundamental and application of one-step molten-salt synthesized BaTi₂O₅ nanorods [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 826: 154064.
- [18] Hennings DFK, Metzmacher C, Schreinemacher BS. Defect chemistry and microstructure of hydrothermal barium titanate [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(1): 179-182.
- [19] Akbas HZ, Aydin Z, Guder F, et al. Accelerated formation of BaTiO₃ ceramics with mechanochemical processing in different liquids [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699: 87-91.
- [20] Moghtada A, Moghadam AH, Ashiri R. Tetragonality enhancement in BaTiO₃ by mechanical activation of the starting BaCO₃ and TiO₂ powders: characterization of the contribution of the mechanical activation and postmilling calcination phenomena [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2018, 15(6): 1518-1531.
- [21] Akbas HZ, Aydin Z, Yilmaz O, et al. Effects of ultrasonication and conventional mechanical homogenization processes on the structures and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34: 873-880.
- [22] Kumar PH, Srivastava A, Kumar V, et al. Effect of high-energy ball milling and silica fume addition in BaCO₃-Al₂O₃. Part I: formation of cementing phases [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(12): 3755-3763.
- [23] Gao H, Li BR, Shang W, et al. Glass synthesis and particle size control of BaTiO₃ by designing different calcinations modes [J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(3): 817-823.
- [24] Yoon DH. Tetragonality of barium titanate powder for a ceramic capacitor application [J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2006, 7(4): 343-354.

- [25] Ryu SS, Yoon DH. Solid-state synthesis of nano-sized BaTiO₃ powder with high tetragonality [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(17): 7093-7099.
- [26] Han SW, Shin JW, Yoon DH. Synthesis of pure nano-sized Li₄Ti₅O₁₂ powder via solid-state reaction using very fine grinding media [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(8): 6963-6968.
- [27] Petrović MMV, Bobić JD, Radojković AM, et al. Improvement of barium titanate properties induced by attrition milling [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(7): 5347-5354.
- [28] Chaisan W, Yimnirun R, Ananta S. Effect of vibromilling time on phase formation and particle size of barium titanate nanopowders [J]. *Ceramics International*, 2009, 35(1): 173-176.
- [29] Yanagawa R, Senna M, Ando C, et al. Preparation of 200 nm BaTiO₃ particles with their tetragonality 1.010 via a solid-state reaction preceded by agglomeration-free mechanical activation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(3): 809-814.
- [30] Mathpal MC, Tripathi AK, Singh MK, et al. Effect of annealing temperature on Raman spectra of TiO₂ nanoparticles [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 555: 182-186.
- [31] Spektor K, Tran DT, Leinenweber K, et al. Transformation of rutile to TiO₂-II in a high pressure hydrothermal environment [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 206: 209-216.
- [32] Selman AM, Husham M. Calcination induced phase transformation of TiO₂ nanostructures and fabricated a Schottky diode as humidity sensor based on rutile phase [J]. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2016, 11: 8-13.
- [33] Ashiri R. On the solid-state formation of BaTiO₃ nanocrystals from mechanically activated BaCO₃ and TiO₂ powders: innovative mechanochemical processing, the mechanism involved, and phase and nanostructure evolutions [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(21): 17138-17150.
- [34] Gomez-Yañez C, Benitez C, Balmori-Ramirez H. Mechanical activation of the synthesis reaction of BaTiO₃ from a mixture of BaCO₃ and TiO₂ powders [J]. *Ceramics International*, 2000, 26(3): 271-277.
- [35] Jamieson JC, Olinger B. Pressure-temperature studies of anatase, brookite rutile, and TiO₂(II): a discussion [J]. *American Mineralogist*, 1969, 54(9-10): 1477-1481.
- [36] Fujikawa Y, Yamane F, Nomura T. An effect of anion addition on the reaction rate in the solid state reaction of BaTiO₃ and an analysis of the reaction process [J]. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2003, 50(10): 751-756.
- [37] Buscaglia MT, Bassoli M, Buscaglia V, et al. Solid-state synthesis of ultrafine BaTiO₃ powders from nanocrystalline BaCO₃ and TiO₂ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(9): 2374-2379.
- [38] Kobayashi K, Suzuki T, Mizuno Y. Microstructure analysis of solid-state reaction in synthesis of BaTiO₃ powder using transmission electron microscope [J]. *Applied Physics Express*, 2008, 1(4): 041602.
- [39] Uchino K, Sadanaga E, Hirose T. Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72(8): 1555-1558.
- [40] Wang XH, Chen RZ, Gui ZL, et al. The grain size effect on dielectric properties of BaTiO₃ based ceramics [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2003, 99(1-3): 199-202.
- [41] Fang TT, Hsieh HL, Shiau FS. Effects of pore morphology and grain size on the dielectric properties and tetragonal-cubic phase transition of high-purity barium titanate [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(5): 1205-1211.
- [42] Sareecha N, Shah WA, Anis-Ur-Rehman M, et al. Electrical investigations of BaTiO₃ ceramics with Ba/Ti contents under influence of temperature [J]. *Solid State Ionics*, 2017, 303: 16-23.