

熔盐法包覆 BaTiO₃ 及其电性能

崔爱莉^{*,1} 陈仁政² 尉京志¹ 李龙士²

(¹ 清华大学化学系, ² 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

通过熔盐法, 将 MgTiO₃ 薄膜均匀地包覆在钛酸钡颗粒表面, 形成芯壳结构。包覆机理是在 MgCl₂ 的熔盐状态(800℃)下, Mg²⁺取代 BaTiO₃ 中的 Ba²⁺离子, 表面生成 MgTiO₃ 薄膜, 薄膜厚度约 20nm。采用 TEM、XRD 验证了 MgTiO₃ 的包覆。包覆粉末经烧成瓷后, 具有良好的高频性能, 在 1MHz ~ 800MHz 的频率范围内, 介电常数恒定为 130。

关键词: 熔盐法 BaTiO₃ MgTiO₃ 包覆 介电常数
分类号: O612.4

以钛酸钡为基的电容器材料由于其高介电常数而应用于多层陶瓷电容器 (MLCC)。为了适应电子器件设计小型化的需求, 必须使 MLCC 中的介电层减薄, 人们在这方面展开了大量的研究^[1,2], 主要围绕提高掺杂效率、细晶、抑制晶粒长大等几个方面。其中一种方法就是在钛酸钡表面包覆添加物。据文献报道, Abicht H. P.^[3]用 sol-gel 法在 BaTiO₃ 表面包覆 SiO₂、SiO₂-TiO₂ 等, 还有 Sea-Fue Wang^[4]采用沉淀包覆金属化合物的办法, 对 BaTiO₃ 的电性能有较大的提高。本文探讨了一种在 BaTiO₃ 表面包覆的新方法, 即熔盐法, 并研究了其包覆机理和包覆后 BaTiO₃ 陶瓷的电性能。

1 实验部分

1.1 包覆过程

加热少量 MgCl₂ · 6H₂O 至熔融态, 温度约为 800℃, 然后加入 BaTiO₃ 搅拌, 固体呈淡黄色。然后将固体研细后放入烧杯, 加去离子水和稀盐酸酸洗, 使附在颗粒表面的可溶物 BaCl₂, MgCl₂, BaO, MgO 溶解, 然后过滤、洗涤、干燥。得到包覆钛酸镁后钛酸钡颗粒。

1.2 性能表征

包覆后的 BaTiO₃ 用 SIEMENS D5005 X-射线衍射仪进行了物相分析, 日本 H-800 透射电镜观察了颗粒的表面包覆层。美国 BROOKHAVEN 公司的 ZETAPLUS 电位仪对包覆前后的 BaTiO₃ 的 Zeta 电位进行了测量。

粉末经干压成型 (直径 ϕ 10mm- 厚度 1mm) 后, 在 1240℃ 保温 2 小时烧结, 用 SIEMENS D5005 X-射线衍射仪分析陶瓷中的物相。用 HP 4291B 研究了陶瓷的频谱性能。

2 结果与讨论

2.1 包覆粉末的分析

2.1.1 TEM 表征

收稿日期 2001-03-08。收修改稿日期: 2001-07-03。

* 通讯联系人。

第一作者: 崔爱莉, 女, 39 岁, 博士, 讲师, 研究方向: 氧化物纳米材料的合成与改性。

图 1 为 MgTiO_3 包覆 BaTiO_3 颗粒的 TEM 照片。由图可以看到, BaTiO_3 表面有一层比较均匀的 MgTiO_3 薄膜, 形成芯壳结构, 厚度从 TEM 照片可以看出约为 20nm。TEM 的观察证实了在 BaTiO_3 表面形成了 MgTiO_3 膜。通过计算 MgTiO_3 膜的质量占总质量的 8%。

2.1.2 Zeta 电位比较

图 2 为包覆后 BaTiO_3 与纯 BaTiO_3 的 Zeta 电位图。纯钛酸钡的等电点为 4.82; 包覆 Mg 之后的颗粒等电点为 5.64。经表面包覆 MgTiO_3 的 BaTiO_3 表面电位变大。这进一步说明了在 BaTiO_3 表面已经包覆 MgTiO_3 , 改变了 BaTiO_3 的表面结构。

2.1.3 XRD 分析

图 3 为包覆粉末的 XRD 衍射图。可以看出, 包覆后的颗粒只存在 BaTiO_3 和 MgTiO_3 的峰, 说明只存在 BaTiO_3 和 MgTiO_3 两种物相。 BaTiO_3 的峰强, 为主相; MgTiO_3 为第二相。

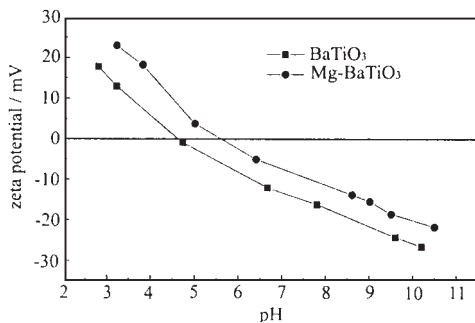


图 2 包覆 BaTiO_3 和纯 BaTiO_3 的 Zeta 电位比较

Fig. 2 Zeta potentials of coated BaTiO_3 and pure BaTiO_3

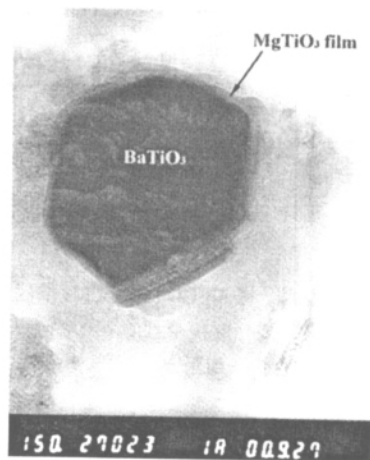


图 1 MgTiO_3 包覆 BaTiO_3 颗粒的 TEM 照

Fig. 1 TEM photo of MgTiO_3 coated BaTiO_3 powder

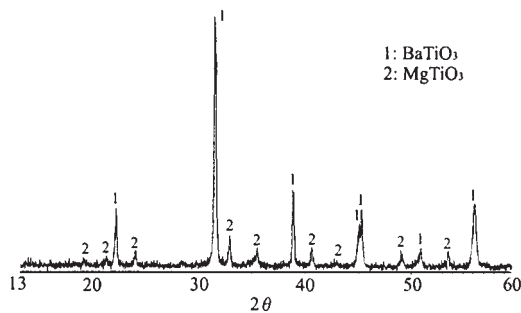
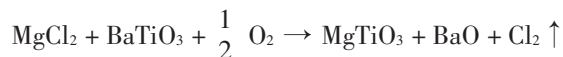


图 3 包覆 BaTiO_3 粉末的 XRD 衍射

Fig. 3 X-ray powder diffraction pattern of coated BaTiO_3

2.2 包覆过程分析

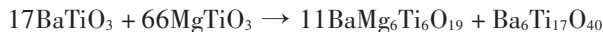
总的反应机理为



2.3 陶瓷的性能及表征

2.3.1 陶瓷的 XRD 分析

陶瓷的 XRD 曲线见图 4。由物相标定, 可知陶瓷中存在 BaTiO_3 , $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, 以及少量 MgTiO_3 。其中 $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 是新相。由此可以推断, 在烧结过程中, MgTiO_3 与钛酸钡发生反应, 生成了这两种新相。反应式如下:



反应消耗了大量的 MgTiO_3 , 生成了大量的 $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ 和少量的 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 。表现在峰强上, $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ 峰比较强, 而 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 则峰很弱。陶瓷中还存在少量未反应完全的 MgTiO_3 。

2.3.2 陶瓷的频谱性能

陶瓷中 BaTiO₃ 为主相, 由于 BaMg₆Ti₆O₁₉ 的生成, 改善了陶瓷的微波性能。在 1MHz ~ 1.8GHz 范围内进行了频谱分析, 图 5 和图 6 分别为陶瓷介电常数和损耗的频谱曲线。由图 5 可以看出, 在 1MHz ~ 800MHz 的频率范围内, 介电常数恒定为 130。800MHz 以上, 由于介电谐振, 介电常数升高, 1.34GHz 达到最大值。10MHz 下的损耗角正切 $\tan \delta$ 为 40×10^{-4} 左右。与其它微波介质相比, MgTiO₃-CaTiO₃ 的介电常数为 21, Ba₂Ti₉O₂₀ 的为 40, BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ 的为 90, 包覆钛酸镁的钛酸钡陶瓷具有较高的介电常数。可以应用于相应频段的多层陶瓷电容器上。

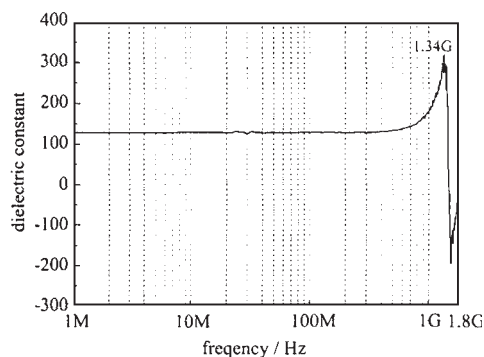


图5 包覆后陶瓷的介电频谱图

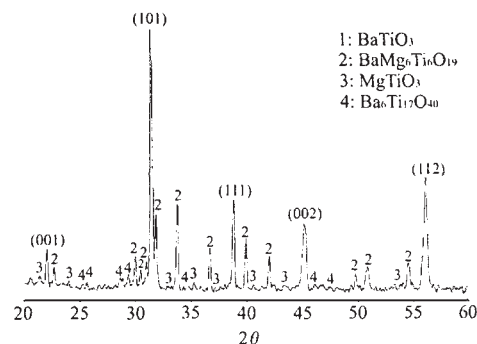
Fig. 5 ϵ -frequency spectrum of coated ceramics

图4 烧结后包覆陶瓷的XRD衍射

Fig. 4 XRD pattern of coated ceramics

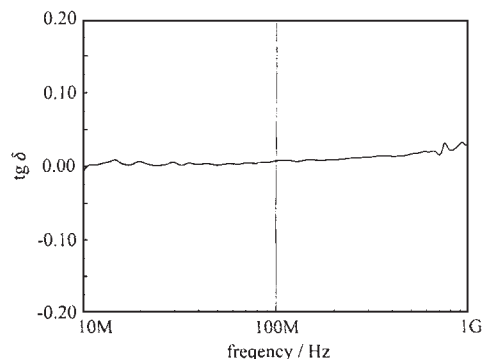


图6 包覆后陶瓷的损耗频谱图

Fig. 6 $\tan \delta$ -frequency spectrum of coated ceramics

3 结 论

本文采用熔盐法成功地将 MgTiO₃ 包覆在 BaTiO₃ 表面, 形成芯壳结构, 厚度从 10 ~ 30nm。并用 XRD、Zeta 电位、TEM 等手段进行了验证。包覆后的 BaTiO₃ 陶瓷的频谱性能好, 在 1MHz ~ 800MHz 的频率范围内, 介电常数恒定为 130, 高于普通的微波介质, 可用于相应频段的多层陶瓷电容器。

参 考 文 献

- [1] Alan Rae, Mike Chu, Vladimir Ganine *Ceramic Transactions*, v. 100, Nair K. M. Ed., American Ceramic Society: Westerville, Ohio, **1999**, p1.
- [2] Park Y. Kim Y. H., Kim H. G. *Materials Letters*, **1996**, **28**(1~3), 101.
- [3] Abicht H. P., Völtzke D., Schmidt H. *Materials Chemistry and Physics*, **1997**, **51**(1), 35.
- [4] Sea-Fue Wang, Gordon O., Dayton J. *Am. Ceram. Soc.*, **1999**, **82**(10), 2677.

BaTiO₃ Coated by Fused Salt Method and its Electric PropertyCUI Ai-Li^{*,1} CHEN Ren-Zheng² WEI Jing-Zhi¹ LI Long-Tu²*(¹ Department of Chemistry, ² Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)*

Barium Titanate fine particles were coated homogeneously with Magnesium Titanate by the fused salt method. The thickness of the Magnesium Titanate film is about 20nm. The coating was validated by TEM and XRD. The mechanism of the coating is that: when magnesium chloride is fused in 800°C, Mg^{2+} will take the place of Ba^{2+} in BaTiO_3 , and then form MgTiO_3 film on the surface of Barium Titanate particles. Ceramics sintered from the coated particles show good performance at high frequency. The dielectric constant is keeping about 130 at the frequency range from 1MHz to 800MHz.

Keywords: fused salt BaTiO₃ MgTiO₃ coating dielectric constant