

稀土改性 BaTiO₃ 粉体的制备及其导电性分析

郝素娥* 王威力 王春艳 付东升 李佳龙

(哈尔滨工业大学化学系, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了纯 BaTiO₃ 粉体, 并以 La、Pr、Nd、Sm、Gd 和 Er 等稀土元素通过液相掺杂、气相掺杂和液-气共掺 3 种不同的方式对其进行改性, 以提高 BaTiO₃ 粉体的导电性。实验结果表明: 各种稀土均可降低 BaTiO₃ 粉体的电阻率, 效果最好的是 Sm。不同掺杂方式中液-气共掺的效果最好, 通过液相掺杂、气相掺杂和液-气共掺, BaTiO₃ 粉体的电阻率由 $4.30 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 分别降至 2.38×10^5 , 4.34×10^4 和 $35.4 \Omega \cdot \text{m}$ 。XRD、SEM、FTIR 分析表明, 液相掺杂时进入 BaTiO₃ 粉体的稀土元素主要集中在晶界处, 而气相掺杂后稀土元素主要进入晶格内部, 可能取代了 Ti⁴⁺ 在晶格中的位置。半径较小的稀土元素更容易迁移而偏离钛氧八面体的中心位置, 由此导致稀土掺杂后 BaTiO₃ 粉体的电阻率显著降低。

关键词: 钛酸钡; 稀土; 导电粉

中图分类号: O614.23*3; O614.33*5; O614.41*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-1062-05

Preparation and Electrical Properties of Rare Earth Modified BaTiO₃ Powders

HAO Su-E* WANG Wei-Li WANG Chun-Yan FU Dong-Sheng LI Jia-Long

(Department of Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: Pure BaTiO₃ powders were prepared by using sol-gel technology. In order to increase their electrical conductivity, three modifying methods of liquid doping, gas doping and liquid-gas co-doping were adopted to prepare the modified BaTiO₃ powders with rare earth elements such as La, Pr, Nd, Sm, Gd and Er. The results show that all of rare earth elements can decrease the resistivity of BaTiO₃ powders, especially Sm is the best. Both liquid doping and gas doping can decrease the resistivity of BaTiO₃ powders, but liquid-gas co-doping is most effective in decreasing the resistivity of BaTiO₃ powders. The resistivity of BaTiO₃ powders modified by liquid doping, gas doping and liquid-gas co-doping method are decreased from $4.30 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ to 2.38×10^5 , 4.34×10^4 and $35.4 \Omega \cdot \text{m}$ respectively. Through XRD, SEM and FTIR analysis, it can be seen that rare earth elements are in the grain boundary of BaTiO₃ powders after liquid doping. Rare earth elements enter into the lattice of the BaTiO₃ powders during the gas doping process and instead the vacancy of Ti⁴⁺. Rare earth elements whose radius is smaller than that of Ti⁴⁺ move more easily to departure from the centre of the octahedron, and leads to the decrease of the resistivity of rare earth modified BaTiO₃ powders.

Key words: BaTiO₃; rare earth; conductive powders

导电粉是在一定加工工艺下制成的具有导电性的功能材料, 目前主要以导电填料的形式应用于高分子材料上, 使高分子材料具有导电、抗静电、屏蔽

电磁波等功能。20 世纪 90 年代以前, 导电粉以碳系和金属系为主体, 该类导电粉有一定的缺陷, 在应用时受到了一定的限制。如金属系导电粉虽然导电性

收稿日期: 2008-12-22。收修改稿日期: 2009-02-02。

国家自然科学基金(No.20571020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: haosue@hit.edu.cn

第一作者: 郝素娥, 女, 43 岁, 博士, 教授; 研究方向: 稀土改性陶瓷材料。

强,色浅,但价格昂贵(如银导电粉)、易于氧化(如铝、铜、镍等系列的导电粉)、耐腐蚀性差且干扰电磁波^[1,2]。90 年代以后,复合型导电粉得到快速发展。复合型导电粉多为陶瓷系化合物或金属氧化物经导电性处理后制得。与传统的碳系和金属系导电粉相比,复合型导电粉的分散性好、颜色可调,并且化学性质稳定、耐腐蚀性强^[3-6]。纯 BaTiO₃ 是良好的绝缘体,但添加稀土元素后其电阻率急剧下降,呈现出半导体性质。BaTiO₃ 可以用其它离子置换其化学组成以形成固溶体的方法来改性,经过掺杂改性的 BaTiO₃ 的电阻率发生显著改善^[7-13]。本实验将传统的液相掺杂法和一种新的稀土改性方法-气相扩渗法^[14-16]结合起来,对 BaTiO₃ 粉体进行稀土改性研究,探讨不同稀土的改性作用,为获得导电性能良好的 BaTiO₃ 粉体奠定实验基础。

1 实验部分

1.1 稀土改性 BaTiO₃ 粉体的制备

采用溶胶-凝胶法制备纯 BaTiO₃ 粉体及稀土液相掺杂的 BaTiO₃ 粉体:准确称取乙酸钡,加水溶解。迅速称取钛酸四丁酯,加正丁醇混溶,再加入冰醋酸调节 pH 值。将乙酸钡的水溶液滴入钛酸四丁酯的混和体系中,滴加速度小于每分钟 60 滴,得到淡黄色透明溶液,在搅拌下向其中滴加稀土(La、Pr、Nd、Sm、Er 和 Gd) 的盐酸溶液,稀土的添加量为 $n_{\text{Re}}:n_{\text{Ba}}: n_{\text{T}}=0.001:1:1, 0.002:1:1, 0.003:1:1, 0.004:1:1, 0.005:1:1$ 。静置 24 h 后,80 °C 下干燥 72 h,再于 800 °C 锻烧

2 h,便得到稀土掺杂的 BaTiO₃ 纳米粉。

对上述制备的纯的和稀土液相掺杂的 BaTiO₃ 粉体进行气相扩渗制备气相掺杂和气-液共掺的 BaTiO₃ 粉体:将纯的或经过稀土液相掺杂的 BaTiO₃ 粉体放入渗碳炉中,待渗碳炉升温至设定温度后,向炉内滴入甲醇,以排除炉内的空气,然后向炉内滴入自配的含有以上各稀土元素的扩渗液。扩渗液中各稀土元素的质量分数均为 2%,扩渗温度均为 860 °C,扩渗时间均为 4 h。

1.2 结构性能测试

采用美国 Keithley 仪器有限公司的 2400 系列四探针电阻测试仪测试粉体的电阻率。采用日本岛津公司生产的 XRD6000 型 XRD 衍射仪测试粉体的结构。采用美国 Nicolet 公司 AVATAR 320 型红外光谱仪研究 BaTiO₃ 粉体的振动情况。采用日本日立扫描电镜(S-570 型)观察 BaTiO₃ 粉体的形貌。测试条件为:加速电压 20 kV,初射角 40°。

2 结果与讨论

2.1 稀土改性钛酸钡粉体的导电性分析

采用液相掺杂、气相掺杂和液-气共掺 3 种方法对 BaTiO₃ 粉体进行了改性研究,其电阻率测试结果如表 1~6 所示。下列各表中,第 1 行均为进行液相掺杂时所掺杂稀土元素的物质的量;第 2 行均为只进行液相掺杂所得粉体的电阻率值,其中第 1 列为纯 BaTiO₃ 粉体的电阻率值(稀土元素的掺杂浓度为 0);第 3 行为所对应的第 2 行样品再进行气相扩渗

表 1 La 改性钛酸钡粉体的电阻率

Table1 Resistivity of La doped BaTiO₃ powders

Content of rare earth / mol	0	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
Resistivity of liquid doping powders / ($\Omega \cdot \text{m}$)	4.30×10^9	1.43×10^6	5.43×10^5	4.76×10^4	7.21×10^4	4.05×10^5
Resistivity of liquid-gas codoping powders / ($\Omega \cdot \text{m}$)	4.32×10^5	3.04×10^3	3.33×10^3	3.69×10^3	1.16×10^2	1.04×10^4

表 2 Pr 改性钛酸钡粉体的电阻率

Table2 Resistivity of Pr doped BaTiO₃ powders

Content of rare earth / mol	0	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
Resistivity of liquid doping powders / ($\Omega \cdot \text{m}$)	4.30×10^9	6.34×10^6	1.58×10^5	7.17×10^4	1.08×10^5	8.45×10^5
Resistivity of liquid-gas codoping powders / ($\Omega \cdot \text{m}$)	7.62×10^7	6.91×10^5	1.33×10^3	53.3	2.16×10^2	5.18×10^4

表 3 Nd 改性钛酸钡粉体的电阻率

Table3 Resistivity of Nd doped BaTiO₃ powders

Content of rare earth / mol	0	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
Resistivity of liquid doping powders / ($\Omega \cdot \text{m}$)	4.30×10^9	8.34×10^5	6.42×10^5	7.40×10^5	7.21×10^5	4.45×10^6
Resistivity of liquid-gas codoping powders / ($\Omega \cdot \text{m}$)	5.67×10^5	7.49×10^4	6.19×10^4	3.25×10^3	5.33×10^5	8.98×10^5

表 4 Sm 改性钛酸钡粉体的电阻率

Table 4 Resistivity of Sm doped BaTiO₃ powders

Content of rare earth / mol	0	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
Resistivity of liquid doping powders / ($\Omega \cdot m$)	4.30×10^9	4.61×10^5	2.38×10^5	4.32×10^5	4.47×10^5	4.67×10^5
Resistivity of liquid-gas codoping powders / ($\Omega \cdot m$)	4.34×10^4	2.64×10^4	1.09×10^4	35.4	2.05×10^4	1.04×10^5

表 5 Gd 改性钛酸钡粉体的电阻率

Table 5 Resistivity of Gd doped BaTiO₃ powders

Content of rare earth / mol	0	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
Resistivity of liquid doping powders / ($\Omega \cdot m$)	4.30×10^9	1.51×10^6	3.52×10^5	3.21×10^5	2.69×10^6	5.04×10^6
Resistivity of liquid-gas codoping powders / ($\Omega \cdot m$)	9.21×10^6	8.69×10^5	1.17×10^5	1.84×10^5	2.08×10^5	2.65×10^6

表 6 Er 改性钛酸钡粉体的电阻率

Table 6 Resistivity of Er doped BaTiO₃ powders

Content of rare earth / mol	0	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
Resistivity of liquid doping powders / ($\Omega \cdot m$)	4.30×10^9	3.10×10^5	1.68×10^5	1.45×10^5	4.95×10^5	1.90×10^5
Resistivity of liquid-gas codoping powders / ($\Omega \cdot m$)	5.32×10^6	2.18×10^5	7.99×10^3	1.08×10^4	4.53×10^4	8.24×10^4

所得粉体的电阻率值,其中第 1 列为仅进行气相掺杂的样品(纯 BaTiO₃ 粉体进行的气相扩渗),而后 5 列则为经过液相掺杂一定稀土元素后再进行气相稀土扩渗的样品,即液-气共掺样品。

由表 1~6 中可以看出,对比不同稀土掺杂 BaTiO₃ 粉体的电阻率,Sm 对电阻率的降低效果最明显,Pr 次之,再次为 La,Nd 和 Er,对电阻率降低最少的是 Gd。而在不同掺杂方式中液-气共掺的效果最好。

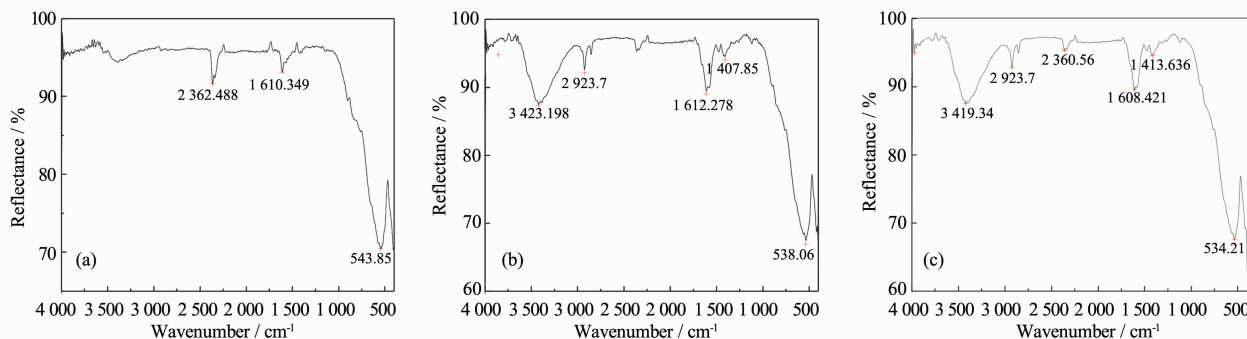
液相条件下,溶液中存在的是 Ba²⁺和 TiO₃²⁻,稀土离子可与其自由反应,但液相掺杂是在室温下进行的,反应物活性低,反应不易进行,所以导致稀土以简单化合物的形式存在于粉体中,对电阻率的降低程度较小,且各种稀土离子的差别不显著。而再经气相扩渗后,稀土离子在高温(860 ℃)下与 BaTiO₃ 粉体作用,稀土离子易于进入晶格内部与钛酸钡发生反应,取代 Ba²⁺或 Ti⁴⁺的位置,所以导致电阻率的

降低较为显著。但由于钇的三价离子最外层为 *f*⁷ 半充满构型,相对较稳定,故钇对 BaTiO₃ 粉体电阻率的影响最小。

2.2 稀土改性钛酸钡粉体的红外分析

为了进一步说明稀土与 BaTiO₃ 粉体的作用机理,对钇液相掺杂、气相扩渗和液-气共掺的 BaTiO₃ 粉体进行了 FTIR 分析,其谱图如图 1 所示。

在图 1(a~c)中低波数 543.85,538.06,534.21 cm⁻¹ 处出现的均是 Ti-O 八面体特征吸收峰,该峰的位置较纯 Ti-O 八面体的吸收峰的位置 471.65 cm⁻¹ 有较大的位移,主要是由于 Ba 的存在引起的;1 610.394,1 612.278,1 608.421 cm⁻¹ 处出现的均是水的吸收峰,这是由于溴化钾中含有结晶水或粉体本身吸附的水分所致;2 362.488,2 300,2 360.56 cm⁻¹ 出现的是空气中的 CO₂ 的吸收峰。在图 1(b),(c)中 1 407.86 和 1 413.636 cm⁻¹ 处出现的是 -CH₂ 弯曲振动引起的



(a) Liquid; (b) Gas; (c) Liquid-gas codoping

图 1 钇掺杂 BaTiO₃ 粉体的 FTIR 谱图Fig.1 FTIR of Sm-doped BaTiO₃ powders

吸收峰; 2923.7 cm⁻¹ 处出现的峰是 -CH₂ 的伸缩振动峰; 3429.198 和 3419.34 cm⁻¹ 处出现的峰是 -OH 的伸缩振动峰。可见, 溶胶-凝胶法制备的 BaTiO₃ 粉体较纯净, 粉体中除了 Ti-O 极性键外没有强极性基团存在。而气相扩渗过程中甲醇存在不完全分解的情况, 且甲醇的片断与 BaTiO₃ 粉体反应, 存在于扩渗后的 BaTiO₃ 粉体中, 引入的杂质峰主要有 -CH₂ 和 -OH。随掺杂方式的改变, Ti-O 八面体特征吸收峰的位置有所改变, 气相掺杂后峰的位置向低波数方向移动。Sm³⁺ 的半径小于 Ti⁴⁺ 的, 气相掺杂后 Sm³⁺ 有效地取代了 Ti⁴⁺ 的位置, 离子取代导致 ABO₃ 结构中 Ti-O 八面体中 O²⁻ 的可移动空间变大, 其化学键强度有减小的趋势, 导致随着离子取代量的增加 Ti-O 八面体特征吸收峰向低波数移动, 并导致电阻率的显著降低。

2.3 稀土改性钛酸钡粉体的 X 射线衍射分析

稀土改性 BaTiO₃ 粉体的 XRD 测试结果如图 2

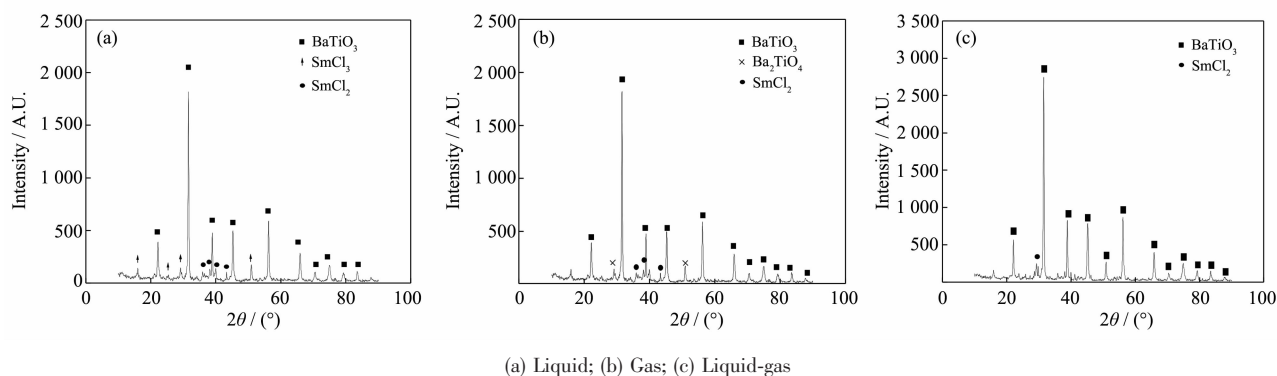


图 2 Sm 掺杂 BaTiO₃ 粉体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Sm doped BaTiO₃ powders

2.4 稀土改性钛酸钡粉体的扫描电镜分析

对所制 BaTiO₃ 粉体进行了 SEM 分析, 如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 随着稀土掺杂方式的变化,

所示。

由图 2 可知, Sm 改性的 BaTiO₃ 粉体均较好地保留了 BaTiO₃ 的特征峰, 主要物相仍为钙钛矿结构。液相掺杂后, 出现了 SmCl₂ 和 SmCl₃ 的特征峰, 说明液相掺杂时由于反应温度低, 反应物活性低, 大部分 Sm 没有进入晶格内部, 而是在 BaTiO₃ 粉体的晶界处形成 Sm 和 Cl 元素构成的晶相。通过气相掺杂, 可以看出 SmCl₃ 消失, 仅有少量的 SmCl₂ (弱峰消失) 存在, 且有 Ba₂TiO₄ 生成。说明气相扩渗过程中 Sm³⁺ 取代了 BaTiO₃ 晶体 Ti-O 八面体结构中 Ti⁴⁺ 的位置, 由于两者电荷的差异出现了 Sm^x_{Ti}, 为了保持电价平衡, 出现了 V^{''}_O 空位, 使晶格结构和组成发生了变化, 产生了 Ba₂TiO₄。对于液-气共掺的 BaTiO₃ 粉体来说, 仅有少量的 SmCl₂ 存在, 说明通过液相掺杂富集在 BaTiO₃ 晶界处的 Sm 元素在高温条件下进入了晶格内部, 并取代了 Ba²⁺ 和 Ti⁴⁺ 的位置, 电价平衡, 没有形成 Ba₂TiO₄ 等新相化合物。

粉体的表面形貌有很大改变。液相掺杂 BaTiO₃ 粉体的晶粒较大, 大多在 3 μm 左右, 为四边形的块状居多。晶粒周围有形状不规则的小颗粒, 结合 XRD 测试结果可确定为是没有进入晶格内部的 SmCl₃ 形成

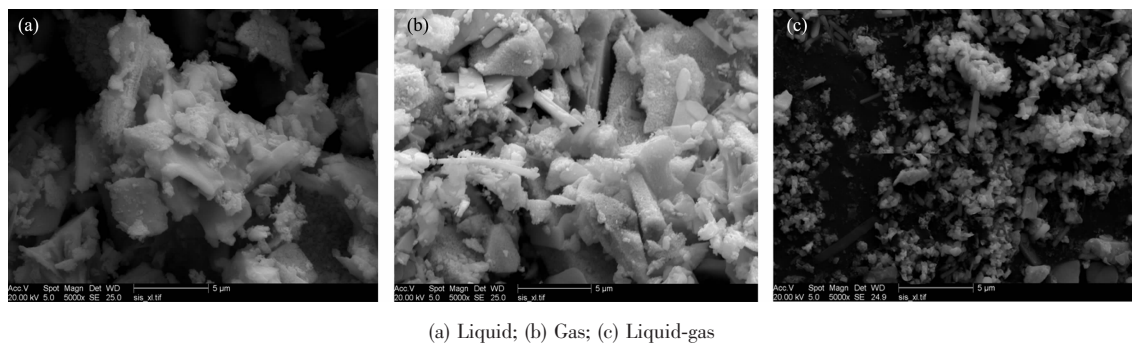


图 3 Sm 掺杂的 BaTiO₃ 粉体的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of Sm doped BaTiO₃ powders

的结晶。气相掺杂的粉体晶粒较液相掺杂的略有减小,在 1~2 μm 左右,晶粒形状不规则,晶粒周围仍有形状不规则的小颗粒,但明显减少。可见,气相扩渗使 Sm^{3+} 更大程度的进入 BaTiO_3 晶体的晶格中。液气共掺的 BaTiO_3 粉体晶粒最小,在 0.5 μm 左右,形状较均一,表面光滑无小颗粒附着,说明大部分的 Sm^{3+} 进入 BaTiO_3 晶格中,占据了格点的位置。在液相掺杂时 Sm^{3+} 易于在晶界或晶界附近富集,形成颗粒状的新相;而通过气相扩渗, Sm^{3+} 进入到 BaTiO_3 晶格中,在 B 位取代了 Ti,体系在高温条件下可以吸收足够的能量产生晶格畸变,半径较小的稀土元素更容易迁移而偏离钛氧八面体的中心位置,由此导致稀土掺杂后 BaTiO_3 粉体的电阻率显著降低。

3 结 论

(1) 对比稀土 La、Pr、Nd、Sm、Er 和 Gd 的液相掺杂、气相掺杂和液-气共掺的 BaTiO_3 粉体的室温电阻率可知,Sm 掺杂并扩渗的 BaTiO_3 粉体的电阻率最低,为 35.4 $\Omega\cdot\text{m}$ 。

(2) 由红外分析看出, Sm^{3+} 取代 Ti^{4+} 导致 O^{2-} 的可移动空间变大, Ti-O 八面体特征吸收峰向低波数移动。

(3) 由 XRD 和 SEM 分析可以看出,液相掺杂时 Sm 的化合物集中在 BaTiO_3 的晶界处,气相掺杂后, Sm 进入晶格内部,并取代了 Ti^{4+} 在晶格中的位置,使 BaTiO_3 粉体电阻率明显降低。

参考文献:

- [1] LIU Yang(刘 艳), TIAN Sheng-Jun(田胜军), LI Hai-Na(李海娜), et al. *Hydrometallurgy of China(Shifa Yejin)*, **2004**, (3):1~5
- [2] WU Xiu-Hua(吴秀华), ZHAO Bin(赵 斌). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, (6):597~601
- [3] YU Xiu-Dong(喻冬秀), WEN Xiu-Fang(文秀芳), PI Pi-Hui(皮丕辉), et al. *Chemical Industry and Engineering Progress (Huagong Jinzhan)*, **2006**, **25**(8): 890~894
- [4] YAN Dong-Liang(颜东亮). *China Ceramics(Zhongguo Taoci)*, **2008**, **44**(8):13~15
- [5] Li B R, Wang X H, Yan M Y. *Materials Chemistry and Phys.*, **2003**, **78**(1):184~188
- [6] Li L L, Duan X C. *Rare Metal Materials and Engineering*, **2006**, **35**(3):441~446
- [7] Liu G, Ding S, Li S, et al. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, **2008**, **30**(1):78~81
- [8] Brzozowski E, Caballero A C, Villegas M, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, **2006**, **26**:2327~2336
- [9] Hao S E, Sun L, Huang J X. *Materials Chemistry and Physics*, **2008**, **109**(1):45~49
- [10] HAO Su-E(郝素娥), WEI Yong-De(韦永德), WANG Ji-Fu(王进福), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(10):1042~1044
- [11] Minato A, Yutaka H, Noriyoshi S, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, **2006**, **26**:2175~2178
- [12] Li Z R, Xue Q, Dang H S, et al. *Materials Letters*, **2006**, **60**: 1603~1606
- [13] Zhang S, Wang S, Zhou X H, et al. *J. Materials Science: Materials in Electronics*, **2005**, **16**:669~673
- [14] HAO Su-E(郝素娥), WEI Yong-De(韦永德). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(2):147~151
- [15] Hao S E, Huang J X, Sun L. *Journal of Rare Earth*, **2007**, **25**:497~500
- [16] HAO Su-E(郝素娥), SUN Liang(孙 亮), HUANG Jin-Xiang(黄金祥), et al. *Chemical Journal of Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**, **26**(12):2207~2210