

亚微米级四方相钛酸钡低温固相法制备及晶型控制

丁厚远 商少明* 秦高敏 赵贝贝 刘 浩 顾 丹

(江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要: 以八水合氢氧化钡和 α -钛酸为原料, 在相对低的焙烧温度下, 制备出近似球形、亚微米级的钛酸钡。通过 XRD、SEM、Raman 和 FTIR 等手段对钛酸钡样品进行表征, 样品具有高结晶度, 颗粒均一性良好。晶型转变的初步探究表明, 立方相为主的钛酸钡可以在 400 °C 发生晶相转变, 成为以四方相为主的钛酸钡。

关键词: 四方相钛酸钡; 低温固相法; 相变; 亚微米级; 晶相可控; 无机功能粉体

中图分类号: TB34; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)08-1483-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.171

Submicron Tetragonal Barium Titanate: Preparation by Solid State Reaction at Low Temperature and Crystal Phase Control

DING Hou-Yuan SHANG Shao-Ming* QIN Gao-Min ZHAO Bei-Bei LIU Hao GU Dan

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: Submicron barium titanate with spherical morphology was synthesized at relatively low temperature by using barium hydroxide octahydrate and α -titanic acid as starting materials. Barium titanate samples were characterized by XRD, SEM, Raman and FTIR, and the results show that the samples have high crystallinity and good uniformity. Tetragonal phase-based barium titanate can be obtained by phase transition from cubic phase-based barium titanate at low temperature of 400 °C. The preliminary results of phase transition study were indicated.

Keywords: tetragonal barium titanate; low temperature solid state reaction; phase transition; submicron; controllable crystal phase; inorganic functional powder

钛酸钡(BaTiO_3)具有多种晶相, 常见的为立方相和四方相, 其中四方相钛酸钡(T-BaTiO_3)具有良好的铁电及压电性能、高介电常数和抗击穿等特点, 被广泛应用于多层陶瓷电容器(MLCC)和热电元件等^[1-4]。

BaTiO_3 的制备方法主要有高温固相法^[5]、水热法、凝胶法与低温直接沉淀法(LTDS)等^[6-8]液相法。传统的高温固相法以 BaCO_3 和 TiO_2 为原料, 在 1 000 ~ 1 500 °C 焙烧若干小时, 是制备 T-BaTiO_3 常规的工业化方法。这种方法制备出的粉体团聚较严重、颗粒粗大且均一性较差^[9-10], 不能满足 MLCC 小型化, 需要亚微米级(≤ 100 nm)、窄分布和晶相纯度高的

钛酸钡的要求^[11-13]。已经产业化的水热法, 制备出的 BaTiO_3 晶相一般为立方相或含低四方相的混合相。若要获得高纯四方相则需要更高的转变温度, 且该法制备的 BaTiO_3 晶体结构中存在一定程度的羟基缺陷, 可导致其在烧结成 MLCC 时, 产品中的孔隙率较大^[14]。

因此, 开展对亚微米级 T-BaTiO_3 低温固相法制备以及晶型控制和相变机理的研究, 对于节能减排, 提升 T-BaTiO_3 的品质, 满足元器件小型化、高性能的要求具有很大的实际意义。本文以 α -钛酸为钛源, 八水合氢氧化钡为钡源, 采用低温固相法, 在相

收稿日期: 2018-03-28。收修改稿日期: 2018-04-23。

贵州省科学与技术重大项目(No.20126016)资助。

*通信联系人。E-mail: smshang@jiangnan.edu.cn

对较低的焙烧温度下,一步制备出近似球形、亚微米级和高晶相含量等特征的 T-BaTiO₃ 粉体。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (日本日立株式会社);加速电压 2.0 kV,分辨率 2 nm;D8 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司);工作电压 40 kV,电流 40 mA,辐射源 Cu K α 靶,波长 0.154 nm,扫描范围 10°~70°,扫描速度 4°·min⁻¹;InVia 型显微共聚焦拉曼光谱仪 (英国雷尼绍贸易有限公司);光谱扫描范围 150~900 cm⁻¹,激发波长为 532 nm;FALA2000104 型傅立叶红外光谱仪 (Boman 公司);波谱范围 4 000~500 cm⁻¹,分辨率 1~64 cm⁻¹;SX₂ 型箱式电阻炉(沈阳市节能电炉厂)。

四氯化钛(化学纯)购自国药集团化学试剂有限公司;八水合氢氧化钡($\geq 98\%$)和氨水购自于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯; α -钛酸用化学纯四氯化钛水解制备;去离子水为自制。

1.2 样品的制备

按照 BaTiO₃ 分子式中钡、钛物质的量之比 1:1 进行称量,将原料高速混合一段时间后放入坩埚中,置于马弗炉中,在 200~800 °C 范围内焙烧 1~6 h,随炉冷却至室温。

2 结果与讨论

2.1 钛酸钡样品的 XRD 分析

图 1 是不同焙烧条件下所得钛酸钡样品的

XRD 图。由图可见,400~800 °C 所得 BaTiO₃ 样品的 XRD 图与 T-BaTiO₃ 标准卡片(PDF No.31-0174)相匹配,BaTiO₃ 样品峰均归属于 T-BaTiO₃ 的特征峰,其中在 400~700 °C 的 BaTiO₃ 样品空间群为 *P4/mmm*,在 800 °C 时 BaTiO₃ 样品的空间群则为 *P4mm*。而 200~300 °C 所得 BaTiO₃ 样品与立方相钛酸钡(C-BaTiO₃)标准卡片(PDF No.75-0462)相对照,符合 C-BaTiO₃ 特征峰,其空间群为 *Pm $\bar{3}m$* 。从图 1 可以看出,随着焙烧温度的不断升高,BaTiO₃ 样品的特征峰强度变大,说明高温区域下的样品具有高的结晶度。另从图中看出,BaTiO₃ 样品中除主相 BaTiO₃ 特征峰外,还存在少许杂相 BaCO₃ 特征峰,其产生的原因可能是由于在较低焙烧温度下原料混合物中八水合氢氧化钡与水 and 空气中的二氧化碳反应,此过程为放热反应,因而在较低焙烧温度下有利于 BaCO₃ 的生成,故存在着一定强度的杂相 BaCO₃ 特征峰;而后随着焙烧温度的升高有效抑制了 BaCO₃ 的生成,所以杂相 BaCO₃ 特征峰强度减弱直至消失,如图 1 所示。若要获得高纯相和结晶度高的 BaTiO₃ 粉体,可以适当地提高些焙烧温度以满足优质电子陶瓷粉体的基本要求。

对于判断 BaTiO₃ 样品是 C-BaTiO₃ 还是 T-BaTiO₃,通常是根据 XRD 图中在 2 θ 约为 45°处有无出现晶面指数(002)与(200)双峰结构特征来定性判断^[15-17]。通过观察图 1 发现,在 400 和 500 °C 时,所得 BaTiO₃ 样品难以判断有无开始出现(002)峰,而在 600 °C 时则出现了很明显的(002)峰,存在着(002)与(200)双峰结构特征。另外在图中看出,焙烧温度

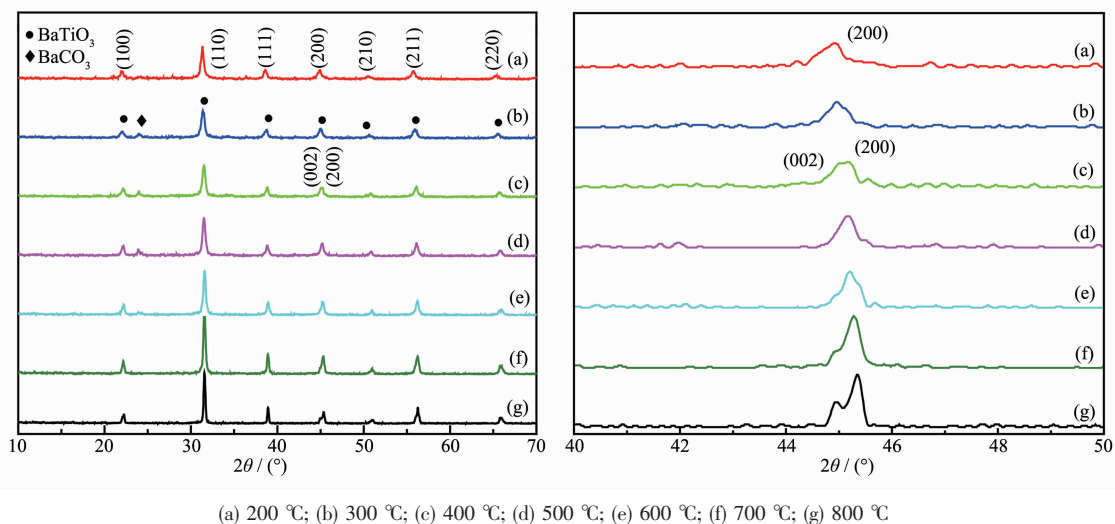


图 1 不同焙烧条件下所得钛酸钡样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of barium titanate samples prepared at different calcination temperatures

的不断升高,相应的(002)与(200)双峰的劈叉分裂程度不断加大,可以定性说明 BaTiO_3 样品中 T- BaTiO_3 含量在不断增加。600 $^{\circ}\text{C}$ 时, BaTiO_3 样品中四方相含量约为 71%, 在 700 $^{\circ}\text{C}$ 时其四方相含量几乎为 100%。鉴于上述 400 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 所得 BaTiO_3 样品无法准确定性判断是否为 T- BaTiO_3 , 可通过 Raman 手段进行辅助表征, 以此来说明在该温度下是否含有 T- BaTiO_3 , 若如此则可进一步证实在该低温条件下采用固相法可一步制备出具有结晶度高的 T- BaTiO_3 。

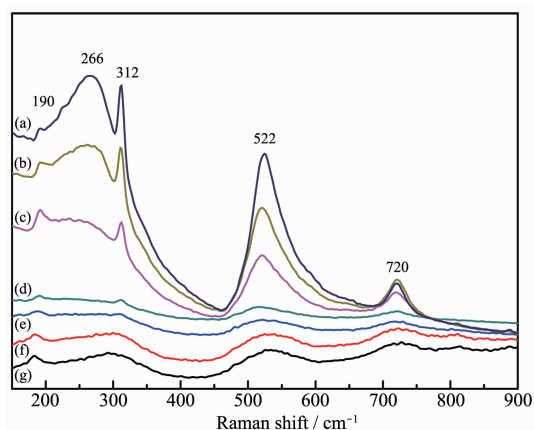
2.2 钛酸钡样品的 Raman 分析

图 2 是不同焙烧温度条件下所得钛酸钡样品的 Raman 谱图。相较 XRD 晶相结构分析, 拉曼可以更加准确的来确定样品物相结构和更好的分析 C- BaTiO_3 与 T- BaTiO_3 间的晶相转变过程。根据相关文献^[18-19]报道, C- BaTiO_3 无拉曼活性, 而 C- BaTiO_3 转变成 T- BaTiO_3 时, 是由于 C- BaTiO_3 晶格中 Ti^{4+} 位置发生变化从而产生晶胞畸变, 使得 T- BaTiO_3 具有拉曼活性, 其活性模式为 $3A_1+4E+B_1$ 。从图 2 拉曼光谱中看出, BaTiO_3 样品在 190、266、312、522 和 720 cm^{-1} 处出峰, 与 T- BaTiO_3 典型拉曼峰相一致。其中在 266 和 522 cm^{-1} 处的宽峰是由于 C- BaTiO_3 晶格中 Ti^{4+} 位置变化导致晶胞畸变而产生的, 是 C- BaTiO_3 到 T- BaTiO_3 相转变的过渡峰; 在 190 cm^{-1} 处峰是由 C- BaTiO_3 晶相所产生的晶相缺陷引起的^[20], 尤其是在 312 和 720 cm^{-1} 处的峰则为 T- BaTiO_3 的特征峰, 可用来定性判断 BaTiO_3 样品是立方相还是四方

相^[21-22]。从图 2(e) 中看出, 在 312 cm^{-1} 处已开始出现明显小尖峰, 结合 2.1 中 XRD 分析结果, 可以证实 400 $^{\circ}\text{C}$ 下 BaTiO_3 样品中已经生成了 T- BaTiO_3 。而在 300 $^{\circ}\text{C}$ 的 BaTiO_3 样品经由 Raman 和 XRD 表征分析, 是否含有微量 T- BaTiO_3 有待进一步的确认, 但可以确认的是在 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 范围内存在立方相与四方相之间的转变。另外, 从图 2 看出, 随着焙烧温度的升高, T- BaTiO_3 在 312 和 720 cm^{-1} 处的特征峰强度不断增强, 说明 BaTiO_3 样品中四方相含量不断增加, 因而在适当较高温度下有助于获得高纯、晶相含量高和结晶度高的 T- BaTiO_3 , 能够进一步提高 BaTiO_3 陶瓷粉体材料性能。

2.3 钛酸钡样品的 FTIR 分析

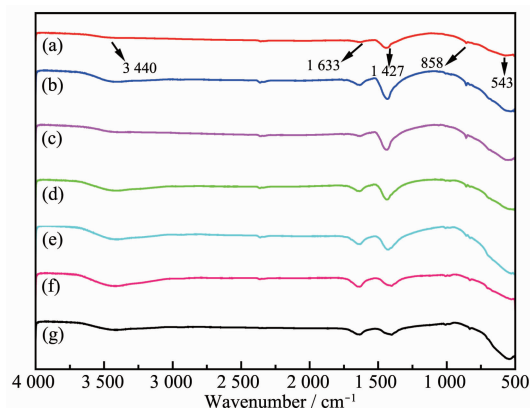
图 3 是不同焙烧温度条件下所得钛酸钡样品的 FTIR 谱图。从图 3 中可以看出 BaTiO_3 样品红外谱图在 3 440、1 633、1 427、858 和 543 cm^{-1} 等处出峰, 与 BaTiO_3 红外标准谱图峰位基本相符。其中在 3 440 cm^{-1} 左右较宽大的吸收峰和 1 633 cm^{-1} 处弱吸收峰可归属于 BaTiO_3 样品表面吸附水的 C=O 伸缩和弯曲振动峰; 在 1 427 cm^{-1} 处的中强吸收峰和 858 cm^{-1} 处弱吸收峰可归属于 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动峰, 说明了样品中存在 BaCO_3 , 从图中看出 BaCO_3 红外吸收峰强度随焙烧温度升高而降低, 其在低焙烧温度时吸收峰较强而在高焙烧温度时吸收峰逐渐减弱至消失, 与 XRD 分析结果相一致; 而在 543 cm^{-1} 处强吸收峰归属于 BaTiO_3 样品的 Ti-O 伸缩振动峰, 此处吸收峰为 BaTiO_3 的特征峰, 结合



(a) 800 $^{\circ}\text{C}$; (b) 700 $^{\circ}\text{C}$; (c) 600 $^{\circ}\text{C}$; (d) 500 $^{\circ}\text{C}$; (e) 400 $^{\circ}\text{C}$;
(f) 300 $^{\circ}\text{C}$; (g) 200 $^{\circ}\text{C}$

图 2 不同焙烧温度条件下所得钛酸钡样品的 Raman 谱图

Fig.2 Raman spectra of barium titanate samples prepared at different calcination temperatures



(a) 200 $^{\circ}\text{C}$; (b) 300 $^{\circ}\text{C}$; (c) 400 $^{\circ}\text{C}$; (d) 500 $^{\circ}\text{C}$; (e) 600 $^{\circ}\text{C}$;
(f) 700 $^{\circ}\text{C}$; (g) 800 $^{\circ}\text{C}$

图 3 不同焙烧温度条件下所得钛酸钡样品的 FTIR 谱图

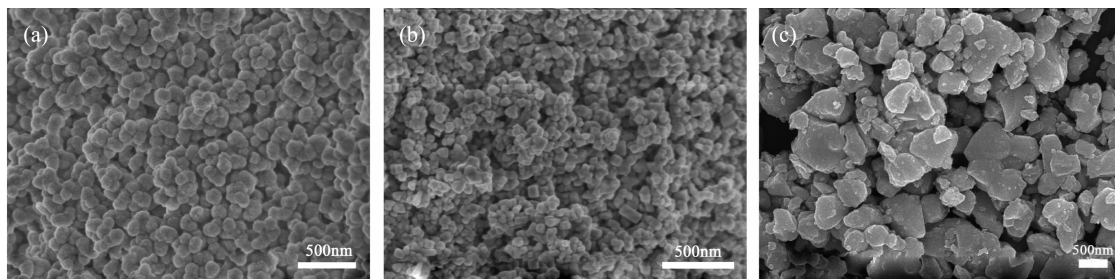
Fig.3 FTIR spectra of barium titanate samples prepared at different calcination temperatures

XRD 和 Raman 进一步证实了 BaTiO_3 的存在^[23-24]。

2.4 钛酸钡样品的 SEM 分析

图 4 是钛酸钡样品的 SEM 图。从图 4(a)和(b)中可看出低温固相法制备出 C- BaTiO_3 和 T- BaTiO_3 粒径大小均小于 100 nm, 为亚微米级或纳米级尺寸, 粒径分布较窄, 均一性良好, 因而采用低温固相法可以制备出较传统固相法粒径小的 BaTiO_3 粉体。如图 4(c)是传统固相法制备出的 T- BaTiO_3 , 其粒径大

于 100 nm, 为微米级尺寸, 均一性差, 团聚严重。另外, 单就微观形貌和团聚程度而言, C- BaTiO_3 和 T- BaTiO_3 的形貌分别为均匀的球形和立方体或近似球形, 两者形貌均一, 团聚性较低, 较传统固相法制备的 T- BaTiO_3 有着良好的分散性, 这将有助于 BaTiO_3 粉体与其它辅料混合均匀使用, 便于烧结成高质量的陶瓷以此来增强电子元件性能。



(a) C- BaTiO_3 ; (b) T- BaTiO_3 ; (c) T- BaTiO_3 by traditional solid state reaction

图 4 钛酸钡样品的 SEM 图

Fig.4 SEM images of barium titanate samples

2.5 钛酸钡晶粒生长过程及晶型转变机理初探

对于常规固相反应过程, 一般认为其遵循接触扩散-反应-成核-晶粒生长历程^[25-27]。以八水合氢氧化钡和 α -钛酸为原料, 采用低温固相法制备 BaTiO_3 的反应过程也应该基本遵循该历程, 如图 5(a)所示。

首先八水合氢氧化钡和 α -钛酸原料间的高速混合, 增大了两者的接触面积, 反应物随着混合的不断进行扩散, 并产生一定量的水, 其可能是来自反应物中的结合水或反应所产生。这些水的产生又能够加速反应物的扩散, 实现分子级甚至离子级的混合,

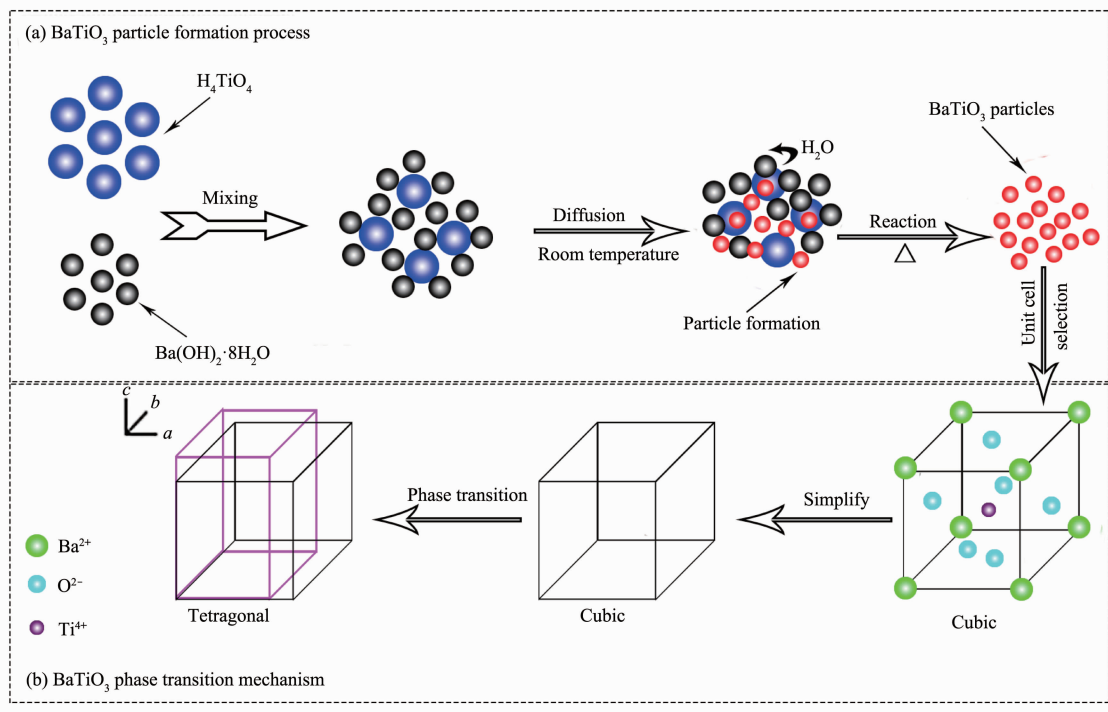


图 5 钛酸钡晶粒形成过程 (a)及晶相转变机理 (b)

Fig.5 Proposed diagrams of barium titanate particles formation process (a) and phase transition mechanism (b)

而不是简单的颗粒级混合。其次,八水合氢氧化钡的熔点只有 78 °C,较常规固相法所用的钡源,碳酸钡的熔点 811 °C 低了很多。原料在高速混合的过程中,不仅可能已经发生固相反应,而且可以促使固相反应在较低的温度下进行。随着焙烧温度的升高,在较低的温度条件下形成了不稳态或亚稳态的立方相钛酸钡,如图 4(a)所示。

对于 C-BaTiO₃ 和 T-BaTiO₃ 两者间相转变问题,由上述 2.1、2.2 及 2.4 分析结果知,T-BaTiO₃ 是由 C-BaTiO₃ 随着焙烧温度的升高转变而来的,在含量变化过程方面为纯 C-BaTiO₃ 变为 C-BaTiO₃/T-BaTiO₃ 共存再变成几乎是纯的 T-BaTiO₃。很有可能是在形成了不稳态或亚稳态立方相钛酸钡之后,由于焙烧温度的继续升高,还来不及形成稳定态的立方相钛酸钡,晶体结构就朝着四方相转变,达到足够温度及保温时间后,几乎完全转变为四方相钛酸钡,如图 5(b)所示。也可能是以四氯化钛水解得到的 α-钛酸为钛源,就易于在相对低的焙烧温度条件下获得四方相钛酸钡,如同以四氯化钛水解制备的二氧化钛就是金红石型为主的晶相,以硫酸氧钛水解制备的二氧化钛,一般就是锐钛矿型。这种晶相控制的机理将有待于后续工作的深入予以阐述。

3 结 论

采用低温固相法,以八水合氢氧化钡为钡源,α-钛酸为钛源,一步可以制备出具有高结晶度、粒度均一性和分散性良好等特征的亚微米级 T-BaTiO₃。该法工艺流程简单易操作,有效的降低了能耗,同时避免了液相法的废液问题,从而降低了生产成本,大大的提高了经济效益,有着良好的应用前景与价值。BaTiO₃ 样品经 XRD 和 Raman 等手段表征,证实了在 400 °C 下已有 T-BaTiO₃ 的生成,实现了在该相对低温温度条件下的晶型转变,较传统固相法转变温度大幅度降低;此外,随着焙烧温度的升高,晶相转化率将会变的更大,BaTiO₃ 样品中四方相含量也不断升高至 71%~100%,能够满足高质量电子级 BaTiO₃ 陶瓷粉体的基本指标要求。

参考文献:

[1] Lei C M. *Ferroelectrics*, **2012**,**435**(1):129-136
[2] WANG Jian(汪健), WANG Shen-Cun(王申存), ZHANG Hong(张鸿), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*

(硅酸盐学报), **2009**,**37**(3):354-358
[3] FANG Liang(方亮), WANG Yun(王芸), ZHOU Hong-Qing(周洪庆), et al. *Journal of Functional Materials* (功能材料), **2015**,**46**(22):22118-22122
[4] CHEN Jie(陈杰), ZHANG Qin(张晴), JU Ming-Chao(车明超). *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), **2017**,**46**(8):1545-1551
[5] SUN Dan-Dan(孙丹丹), ZHANG Jia-Liang(张家良), WU Yan-Qin(武燕庆), et al. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), **2017**,**32**(6):615-620
[6] SHI Xin-Yu(施新宇), WU Dong-Hui(吴东辉), HUA Ping(华平). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2008**,**24**(7):1182-1185
[7] WANG Gui-Qin(王桂芹), CHEN Xiao-Dong(陈晓东), DUAN Yu-Pin(段玉平), et al. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), **2007**,**22**(2):293-297
[8] WANG Kai-Ming(王开明), WEN Chuan-Geng(温传庚), XUN Wei-Liang(邰维亮), et al. *Metallic Functional Materials* (金属功能材料), **2005**(2):9-11
[9] Guo X Z, Wu Y G, Zou Y N, et al. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2012**,**23**(5):1072-1076
[10] ZHU Qiang(朱强), ZHOU Heng-Wei(周恒为), ZHANG Chao(张超), et al. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), **2017**,**46**(7):1333-1337
[11] Fuentes S, Zárate RA, Chávez E, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**505**(2):568-572
[12] Shen Z G, Zhang W W, Chen J F, et al. *Chin. J. Chem. Eng.*, **2006**,**14**(5):642-648
[13] LIU Bai-Bo(刘佰博), WANG Xiao-Hui(王晓慧), LI Long-Tu(李龙土). *Chinese Journal of Engineering* (工程科学学报), **2017**,**39**(6):896-902
[14] LI Yu-Fen(李玉芬), LIU Xiao-Lin(刘晓林), QIN Hong(覃弘), et al. *Rare Metal Mat. Eng.* (稀有金属材料与工程), **2007**,**36**(S1):169-172
[15] Xue P J, Hu Y, Xia W R, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**, **695**:2870-2877
[16] Zhao X, Liu W F, Chen W, et al. *Ceram. Int.*, **2015**,**41**:S111-S116
[17] Sun H Q, Wang X S, Yao X. *Ferroelectrics*, **2010**,**404**(1):99-104
[18] Sundararajan T, Prabu S B, Vidyavathy S M. *Mater. Res. Bull.*, **2012**,**47**(6):1448-1454
[19] Sydorhuk V V, Zazhigalov V A, Khalameida S V, et al. *Inorg. Mater.*, **2010**,**46**(10):1246-1250
[20] ZHAN Hong-Quan(展红全), JIANG Xiang-Ping(江向平), CHEN Chao(陈超), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27**(10):1938-1944

- [21]Badapanda T, Senthil V, Panigrahi S, et al. *J. Electroceram.*, **2013**,**31**(1/2):55-60
- [22]Zhang Y C, Wang G L, Li K W, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**,**290**(2):513-517
- [23]Zhang Y, Wang L Q, Xue D F. *Powder Technol.*, **2012**,**217**(2):629-633
- [24]Rotaru R, Peptu C, Samoila P, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2017**,**100**:4511-4518
- [25]Nayak S, Sahoo B, Chaki T K, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(3):1212-1224
- [26]Zhang Y B, Zhong L, Duan D P. *J. Mater. Sci.*, **2016**,**51**(2):1142-1152
- [27]Li B R, Shang W, Hu Z L, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**(1):73-80