

热处理过程对纳米钛酸钡相变的影响研究

刘晓林 高礼杰 付极文 王松泉 张靖强 陈建峰
(北京化工大学教育部超重力工程研究中心,北京 100029)

摘要:文中采用超重力反应沉淀法制备 35 nm 的钛酸钡粉体,并在不同温度下对粉体进行热处理,研究了热处理过程对粉体立方-四方相变的影响。实验结果表明:当热处理温度高于 900 °C 时,钛酸钡晶体结构由立方相转变为四方相,同时粉体的粒径和四方率迅速增大,在 1000 °C 时,分别达到 0.15 μm 和 1.009;热处理过程中钛酸钡相变过程取决于粉体的粒径而与存在于晶粒中的 OH⁻ 缺陷无关,借助于空位缺陷理论和扩散传质模型,解释了高温热处理过程(>900 °C)钛酸钡粒径迅速长大的原因。

关键词:相变;热处理;纳米钛酸钡;超重力反应沉淀法
中图分类号: TQ132.35

作为一种性能优良的电子材料,钛酸钡(BaTiO₃)粉体广泛地被应用于制备多层陶瓷电容器(MLCC)、自动温控发热元件和发光器件等^[1]。

为克服固相法合成粉体粒径大且大小不一,应用效果差等缺点,人们开发了众多化学方法制备小粒径的钛酸钡粉体^[2]。粉体的制备研究也发现:室温下,随着颗粒的减小,粉体的晶体结构呈现立方相,这是一种“反常”的晶体结构。通常情况下,在 0 和 130 °C 之间,钛酸钡粉体晶体结构应为四方相。以往研究也表明:相比于立方相钛酸钡粉体,四方相粉体具有更好的烧结性能和介电性能。钛酸钡粉体的介电性能和其它电学性能在很大程度上也取决于粉体中四方相含量。根据文献报道可将其主要影响因素分为三类:(1)粉体的粒径影响^[3-6];(2)粉体中存在的缺陷影响^[2];(3)粉体表面层存在立方相^[7]等。

经过热处理后,小颗粒粉体晶体结构可以部分或全部由立方相转变为四方相^[3-4]。通常,高的热处理温度能够同时促使粉体四方相含量和粒径的增加,所以要同时获得高四方相含量和小颗粒的钛酸钡粉体,就应该仔细考虑热处理温度的选择。

超重力反应沉淀法(HGRP)^[8]是制备纳米钛酸钡粉体的手段之一,经过反应,可以直接获得团聚

少、结晶完好、数十纳米的钛酸钡粉体。HGRP 法制备的纳米钛酸钡在室温下也呈立方相结构。因此,对 HGRP 法制备钛酸钡粉体的热处理研究将为其后期应用研究提供重要实验依据。本文系统地研究了热处理过程对钛酸钡立方-四方相转变以及粉体颗粒长大过程的影响。

1 实验部分

1.1 粉体制备

采用超重力反应沉淀法制备钛酸钡纳米粉体的工艺过程在文献[8]中有详细论述。图 1 和图 2 分别为本实验所用钛酸钡粉体的 TEM 照片和 XRD 图谱。根据化学分析得知粉体的 Ba 与 Ti 摩尔比为 (1.000 ± 0.005)。将钛酸钡粉体置于热处理炉中(LHT08/16, Nabertherm, Germany)在 650 ~ 1000 °C 之间分别热处理 2 h,随炉冷却至室温,升温 and 降温速率均为 10 °C/min,由此得到不同煅烧温度下的钛酸钡粉体。

1.2 粉体的分析测试

由 XRD 分析仪(D/max 2500, Rigaku, Tokyo)测试粉体样品的物相,扫描范围 2θ = 10°~90°,扫描间隔 0.02°,其晶格常数(a, c)由(220)和(202)晶面衍射峰的衍射角度计算。粉体晶粒粒径 d_{XRD} 根据谢乐公式并利用(111)晶面的半峰宽计算^[5]。利用透射电子显微镜(HITACHI-800, Tokyo)对钛酸钡粉体进行形貌和颗粒粒径分析。利用红外光谱(FT-IR Meuxs 370, Nicolet, USA)测试热处理前后的 BaTiO₃ 粉体表面基团的结合情况。

收稿日期: 2003-12-18

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2001AA325010, 2003AA302760); 北京市科技新星资助项目(9558103500); 教育部跨世纪优秀人才培养计划(J K2002-01)

第一作者: 女, 1963 年生, 副研究员

E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 热处理过程中钛酸钡粉体的相转变现象

图 1,2 分别为 HGRP 法制得的初始 BaTiO₃ 粉体 TEM 照片和 XRD 图谱,图 2 中插入图为衍射角为 44 和 46 之间的(200)晶面衍射峰的放大图。由图 1 可以看出,HGRP 法制备的 BaTiO₃ 粉体的平均粒径为 35 nm,粒径分布均匀。由图 2 可以看到(200)晶面衍射峰没有发生分裂,由此可知,HGRP 法制备的钛酸钡粉体晶体结构为立方相(JCPDS No. 31 - 174)。

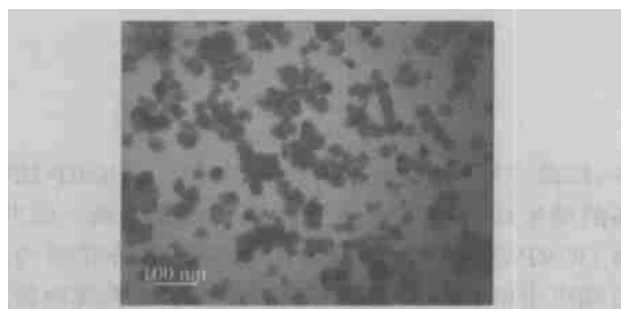


图 1 HGRP 法制备 BaTiO₃ 粉体 TEM 照片

Fig. 1 TEM micrograph of BaTiO₃ powders prepared by HGRP process

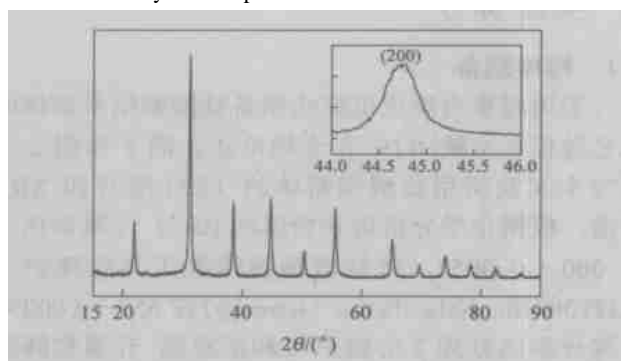
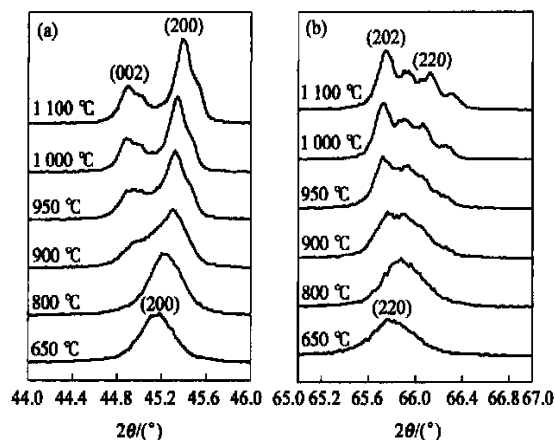


图 2 HGRP 法制备 BaTiO₃ 粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of BaTiO₃ powders prepared by HGRP process

随热处理温度升高,所得到的钛酸钡粉体的 XRD 图谱如图 3 所示。由(200)和(220)晶面衍射峰的分裂情况可以很明显看出:在较低的热处理温度下,(200)和(220)衍射峰为单峰,这表明粉体晶体结构为立方相;当热处理温度大于 900 时,随热处理温度升高,(200)和(220)衍射峰逐渐分别分裂为(002)、(200)和(202)、(220)衍射峰,这表明钛酸钡粉体的晶体结构由立方相转变为四方相^[9]。



(a) (200) 晶面衍射峰分裂为 (002) 和 (200) 衍射峰
 (b) (220) 晶面衍射峰分裂为 (202) 和 (220) 衍射峰

图 3 热处理过程中钛酸钡粉体的相转变

Fig. 3 XRD examination of phase transformation of BaTiO₃ powders during thermal treatment

钛酸钡粉体的相转变过程也可以通过粉体的四方率(c/a ; c, a 分别表示为晶格常数)变化来表征。图 4 为 BaTiO₃ 粉体四方率(c/a)与热处理温度之间的关系图。初始粉体以及低热处理时(< 900)晶体结构为立方相, $a = 0.4013 \text{ nm}$;热处理温度为 900 时, $a = 0.4001 \text{ nm}, c = 0.4025 \text{ nm}(c/a = 1.006)$;1000 时, $a = 0.3997 \text{ nm}, c = 0.4034 \text{ nm}(c/a = 1.0092)$,这一数据与四方相钛酸钡粉体的标准数据相一致(JCPDS No. 05 - 0626);1100 时, $a = 0.3993 \text{ nm}, c = 0.4034 \text{ nm}(c/a = 1.0103)$ 。

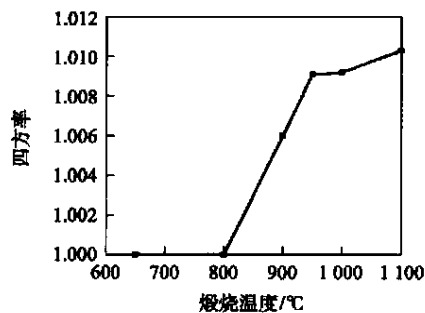


图 4 BaTiO₃ 的四方率(c/a)与热处理温度的关系

Fig. 4 Tetragonality (c/a) of BaTiO₃ as a function of calcination temperature

由图 4 可发现:随热处理温度的升高,BaTiO₃ 粉体四方率(c/a)值不断增大,晶体结构也由初始的立方相逐渐转变为四方相。对粒径范围在 0.5 ~ 1.5 μm 之间的钛酸钡粉体,Arlt 等人^[6]曾经报道过其四方率与粒径之间的依赖关系。Uchino 等人^[3]

也指出钛酸钡的四方率随粒径的减小而减小,这与本文中所论述的结果相一致。所不同的是,本文所研究的初始钛酸钡粉体粒径更小而已。

由图 3,4 可以看到:经过热处理过程 BaTiO_3 的晶体结构最终发生了改变,粉体晶体结构由最初的立方相变为四方相,发生相转变的热处理温度在 $800 \sim 900$ 之间,这种相转变同时伴随着粉体粒径的增大过程。经过 900 的热处理过程,可以得到粒径为 80 nm 的四方相钛酸钡粉体。

分别采用 X 射线衍射线线宽法和透射电镜观察法得到的 BaTiO_3 样品的晶粒和颗粒粒径如图 5 所示。显然,粉体的晶粒和颗粒粒径都随热处理温度的增加而增大。所不同的是,当热处理温度低于 900 时,两种方法所得结果很接近,均为 35 nm 左右,这表明此时的钛酸钡为单晶结构;热处理温度大于 900 时,两种方法得到的粒径差别明显,并且这种差别随热处理温度的升高越来越大,这可能是 BaTiO_3 粉体团聚增大的缘故。对照图 3,5 也可发现,粉体粒径的增大过程是和相转变过程相一致。

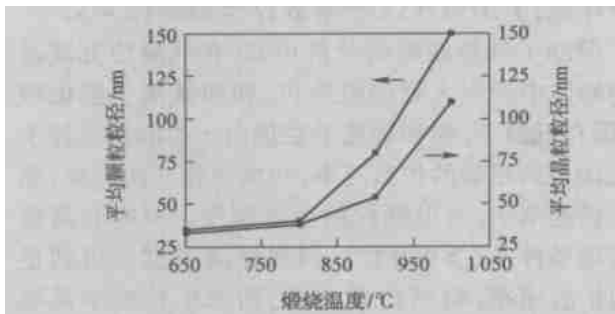


图 5 BaTiO_3 颗粒和晶粒粒径与热处理温度的关系

Fig. 5 Particle and crystallite size of BaTiO_3 as a function of calcination temperature

图 6 为不同热处理温度下得到的钛酸钡样品的红外吸收光谱。主要的吸收峰分别为:(1) $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内较宽的吸收带,它对应为晶粒中 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动;(2) 1634 cm^{-1} 吸收峰,它对应晶粒中 $\text{O}-\text{H}$ 键振动;(3) 1430 cm^{-1} 吸收峰,它对应 CO_3^{2-} 基团振动;(4) 550 cm^{-1} 处吸收峰^[10],这是对 BaTiO_3 的特征吸收。 CO_3^{2-} 吸收峰的存在是由于反应过程中溶液中的 Ba^{2+} 吸收了空气中的 CO_2 形成 BaCO_3 混入粉体中所致。

从图 6 可以看出,热处理温度为 650 时, $\text{O}-\text{H}$ 键的吸收峰依然很明显,随热处理温度的升高,当热处理温度为 800 时,该峰基本消失,这表明晶粒中基本无 OH^- 缺陷存在。同时,对照图 3 的 XRD 图

谱可以发现经过 800 的热处理并没有使粉体发生晶体结构上的变化,只有当热处理温度升高到一定程度 (>900) 时,才发生晶体结构的转变;并且这

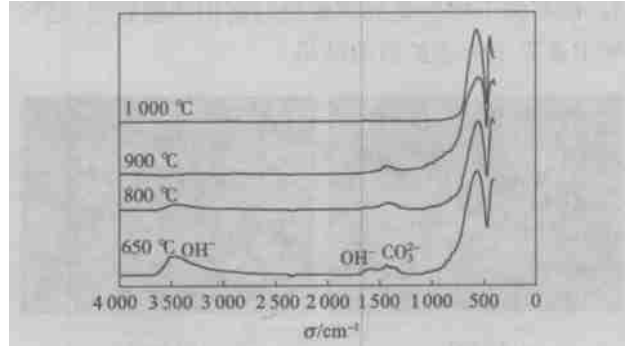


图 6 不同热处理温度下钛酸钡粉体的 IR 图谱

Fig. 6 Infrared absorption spectra of powders calcined at different temperatures

种转变是与图 5 中所示的粉体颗粒增大过程相一致。这表明粉体粒径才是控制相转变的主要因素,也明确表明钛酸钡结构中 OH^- 缺陷对晶体结构的转变无关。这个结果与 Henning^[2] 的研究有所不同,而与 Begg 等人^[4] 的结果相同,Begg 等人发现粉体加热过程中晶相结构转变不依赖于粉体中 OH^- 缺陷的去除,而只取决于粉体粒径大小。

解释使钛酸钡发生相转变的粉体粒径问题,可以从热力学的角度考虑。立方相钛酸钡室温下稳定存在应满足热力学方程式(1)^[11]

$$G = G_v + U_{sc} + 6(\gamma_c - \gamma_s)/d \quad (1)$$

其中, G 为球形颗粒的自由能; G_v 为 $c\text{-BaTiO}_3$ 和 $t\text{-BaTiO}_3$ 的自由能之差; U_{sc} 为由晶格应力而产生的应力能; $\gamma_c - \gamma_s$ 为 $c\text{-BaTiO}_3$ 和 $t\text{-BaTiO}_3$ 的表面自由能之差。 d 为粉体颗粒粒径。

由式(1)可以很明显看出,高的应力能 U_{sc} 和小的颗粒粒径 d 有利于立方相粉体稳定存在。对纳米粉体而言,由于其巨大的表面能,必然有利于粉体以立方相在室温下稳定存在。此外,制备过程中往往引入各种 OH^- 缺陷和阳离子空位缺陷,这些缺陷增加了晶格间应力而使 U_{sc} 变大。另外,由于粉体制备方法不同必然导致 U_{sc} 的变化,这也可以解释为什么不同的制备方法所得到的粉体发生相变的临界粒径 d_c 不同^[3]。

2.2 钛酸钡粉体的形貌以及热处理过程中的颗粒长大现象

不同热处理温度下得到钛酸钡粉体 TEM 照片见图 7。由图 7 可以看出,在较低的温度 (<900),

其颗粒的轮廓比较圆滑,而在较高的温度下则变成多边形了,这显然是由于晶化程度的提高或晶粒长大所致;另外,在较低温度下处理,其颗粒的团聚较轻,而高温下特别是处理较长时间则团聚较重,这实际上高温下物质扩散的结果。

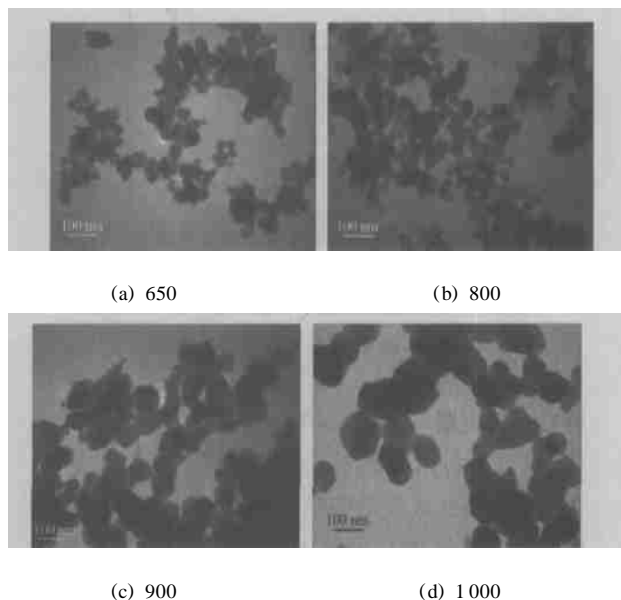


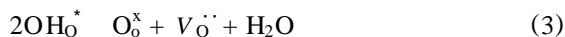
图 7 不同热处理温度下钛酸钡粉体的 TEM 照片

Fig. 7 TEM micrographs of BaTiO₃ powders calcined for 2 h

对照图 5 和图 7,还可以发现一个现象:当热处理温度大于 900 时,伴随着晶体的相变过程,粉体的粒径发生急剧的变化,由约 40 nm 迅速增大到 80 nm。

关于 BaTiO₃ 的缺陷结构以及它们在晶体中的作用,很多人已经进行了研究。这些研究主要集中在对 OH⁻ 缺陷以及为保持粉体整体的电中性而存在的钡或钛阳离子空位缺陷^[12-13]方面。由图 6 的红外光谱分析也证明 HGRP 法制备粉体中包含着一定 OH⁻ 缺陷,这既包括粒子表面吸附较弱的结合水分子,也包括晶粒内部的结构水。

根据 Hennings 等人^[13]的报道可知,晶粒中的阳离子缺陷是由钡和钛离子空位共同完成的。式(1)表示为缺陷方程式



低温热处理过程 (< 900),可以消除晶粒中的 OH⁻ 缺陷并形成以钡、钛和氧空位的点缺陷结构,如式(3)所示^[12]。但由于低温下钙钛矿结构中阳离子空位的扩散系数比氧空位的扩散系数要小几个数量级^[14],所以,以钡和钛离子空位缺陷为代表

的阳离子缺陷因为扩散系数较小的缘故无法迁移。只有在高温热处理条件下,阳离子空位才能够获得充分的扩散速率得以自由迁移。

粉体的热处理过程可以看作是一种无液相的烧结过程,只不过在陶瓷成型后的坯体中粉体被强行挤压到一起,颗粒之间的距离比较小,而松散粉体热处理时颗粒间的距离较大,但初始粉体中的团聚体中颗粒距离也很小,所以运用烧结初期的传质模型对热处理过程进行分析也是合适的。

观察图 7 照片并结合上述粉体缺陷理论,可以用如下传质机制解释粉体颗粒在热处理大于 900 后迅速长大的原因,从晶界通过晶格扩散而抵达颈部的传质机制^[15]。这一模型可以表示为

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3 D_v c_0 t}{k T r^3} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

其中, x 为颈部的高度; r 为粉体半径; $\frac{x}{r}$ 视为颈部生长速率; γ 为表面能; D_v 为空位的扩散系数; c_0 为颈部与颗粒表面处的空位浓度; Ω 为扩散空位的原子体积; T 为温度; k 为常数; t 为时间; $n = 5$ 。

借助于晶粒缺陷的分析可知:在低温热处理过程中粉体中产生大量的氧空位、钡和钛离子空位缺陷,但在低温下,钡和钛离子空位由于扩散系数较小而无法得到足够的扩散速率,传质过程无法完成,颈部生长速率小,所以颗粒的生长缓慢。只有在高温热处理条件下 (> 900),钡和钛离子空位得到足够的扩散速率,物质扩散完成,颈部生长速率足够大,从而也促成了颗粒的迅速长大。这也就造成了当热处理温度高于 900 时,粉体粒径迅速增大。

3 结论

采用超重力反应沉淀法制备的纳米 BaTiO₃ 粉体室温下具有立方相结构。本文研究了热处理过程对粉体相变过程的影响。研究表明:经过高温热处理过程,钛酸钡晶体结构由立方相向四方相转变,同时粉体的粒径和四方率迅速增大。研究结果同时表明:热处理过程中钛酸钡立方-四方相变取决于粉体颗粒的粒径而与存在于晶粒中的 OH⁻ 缺陷无关。借助于缺陷结构理论和扩散传质模型发现:高温热处理过程中,各类点缺陷获得足够的扩散速率而促使物质迅速扩散造成此过程中钛酸钡晶粒迅速长大,粒子的长大同时促成了 BaTiO₃ 由立方相到四方相的转变。实验结果也表明:室温下,HGRP

法合成的 BaTiO₃ 纳米粉体具有亚稳态的立方相结构, 经过 900 的热处理, 得到了粒径为 80 nm 的四方相钛酸钡粉体。

参 考 文 献

- [1] Venigalla S. Barium titanate advanced materials and powders[J]. Am Ceram Soc Bull, 1999(6): 45 - 56
- [2] Hennings D, Rosenstein G, Schreinemacher H. Hydrothermal preparation of barium titanate from barium titanium acetate gel precursors[J]. J Eur Ceram Soc, 1992(9): 41 - 46
- [3] Uchino K, Sadanaga E, Hirose T. Dependence of the crystal structure on particle size of barium titanate[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72: 1555 - 1558
- [4] Bruce D Begg, Eric R Vance, Janusz Nowotny. Effect of particle size on the room temperature crystal structure of barium titanate[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77: 3186 - 92
- [5] Li Xiaoping, Shih Wei-Heng. Size effect in barium titanate particles and clusters[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80: 2844 - 52
- [6] Alt G, Hennings D, With de G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics[J]. J Appl Phys, 1985, 58: 1619 - 1625
- [7] Takeuchi T, Ado K, Asai T, *et al.* Thickness of cubic surface phase on barium titanate single crystalline grains [J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77: 1665 - 1668
- [8] 刘方涛, 沈志刚, 陈建峰. 超重力反应沉淀法 (HGRP) 制备纳米 BaTiO₃ 的研究[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(1): 6 - 8
- [9] 夏长泰, 施尔畏, 仲维卓, 等. 水热条件下四方相 BaTiO₃ 的合成[J]. 科学通报, 1996, 41(21): 1996 - 1999
- [10] Busca G, Vincenzo Buscaglia, Mrcello Leoni. Solid state and surface spectroscopic characterization of BaTiO₃ fine powder[J]. Chem Mater, 1994(5): 955 - 961
- [11] Carvie R C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals[J]. J phys Chem, 1978, 82: 218 - 224
- [12] Clark I J, Takeuchi T, Ohtori N, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of BaTiO₃ fine powders: Precursors, polymorphism, and properties[J]. J Mater Chem, 1999(9): 83 - 91
- [13] Hennings D, Christoph Metzmacher. Defect chemistry and microstructure of hydrothermal barium titanate[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(1): 179 - 82
- [14] Vivekanandan R, Kuttly T R N. Characterization and barium titanate fine powders formed from hydrothermal crystallization[J]. Powder Tech, 1989, 57: 181 - 192
- [15] 崔国文. 缺陷扩散与烧结[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990, 150

Effect of heat treatment on phase transition of barium titanate

Liu Xiao-lin Gao Li-jie Fu Ji-wen Wang Song-quan

Zhang Jing-qiang Chen Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Barium titanate powders with size of 35 nm were prepared by the high-gravity reactive precipitation (HGRP) process. The effect of heat treatment on the cubic to tetragonal phase transition of barium titanate powders was studied. XRD and TEM investigations confirmed that the phase transition occurred only when the heat treatment was above 900 °C, and the particle size and the tetragonality (c/a) of the powder increased rapidly and reached 150 nm and 1.009 at 1000 °C, respectively. The studies also showed that the phase transition was essentially dependent on the powder size and independent on the hydroxyl ions existing in the crystals. By means of the defects theory and the diffuse model of the crystal, the behavior of rapid particle growth at higher heat treatment temperature (>900 °C) could be explained.

Key words: phase transition; heat treatment; nanosized barium titanate; HGRP

(责任编辑 云志学)