

BaTiO₃微粉加镁颗粒表面改性的研究*

李承恩 倪焕尧 赵梅瑜 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 200050)

摘 要

以BaTiO₃微粉为基体,采用液相颗粒包裹—界面反应的方法,进行加镁颗粒表面改性的研究,提出了一套较完善且简便的新的粉体制备技术与方法.用此技术获得了高分散、包裹均匀和活性好的粉体,以此粉体烧炼制得了晶粒均匀、细晶、高硬度、介电性能优良的BaTiO₃基陶瓷材料.从这一事实得到启示:通过不同元素(单独或复合)的颗粒表面改性,有可能获得性能各异且各有特色的BaTiO₃基陶瓷.这种技术可以扩大应用于其它电子陶瓷系统.

关键词: 表面改性; 液相颗粒包裹; 微粉; BaTiO₃基陶瓷

一、引 言

微粉颗粒表面改性是块状固体表面改性^[1]的延伸与发展.对于块状固体而言,由于表面原子、离子或分子处于非对称的电位场中,致使表面同内部的结构和化学组成发生差异.若将粉体与块状固体相比,则粉体是一种表面积非常大的物质状态,表面与内部的差异随着粉体颗粒尺寸的减小而变得更为显著.为了达到可控地再现粉体颗粒表面的影响,很早以前就出现了表面处理技术.最早实用化的应首推造粒工艺,进而陆续出现了如控制粉体颗粒团聚与分散、改善粉体成型特性与烧结特性的表面处理技术.近年来,日本科学家则着手于进行目的在于控制晶界特性,并赋予颗粒新的表面性能的粉体颗粒表面改性技术^[2,3].对许多晶界特性起主导作用的功能陶瓷(如BaTiO₃基陶瓷)而言,粉体颗粒表面改性技术的应用,无疑对这类陶瓷材料的研究、开发应用和生产将起推动作用.

对微粉颗粒表面进行改性的方法有很多种可供选择,主要有气相法、水热法、Sol-gel包裹法^[4]和液相包裹法等,但前三种均因对设备与原料的要求高、费用大、制备量小等缺点,难于扩大在生产上应用.第四种方法,对原料要求不高,所需的设备均属精细陶瓷生产中的常规设备,因而具有简便、经济以及便于扩大应用于生产的特点,所以液相包裹法常被人们所采用.

本工作以BaTiO₃微粉为基体,采用液相包裹法进行加镁^[5]颗粒表面改性,并对改性后的BaTiO₃微粉就其粉体特性、烧结性、显微结构、及其有关性能进行测量与研究,获得了一种细晶和高硬度的BaTiO₃基陶瓷材料.

* 1992年6月20日收到,8月3日修回.国家自然科学基金会资助项目,编号5870099

二、实 验

本工作选择邢台有色冶炼厂用草钛酸钡共沉淀法生产的 BaTiO_3 微粉为基体原料, 再将不同量的镁以甲酸盐水溶液的形式包裹到基体颗粒表面上, 进行颗粒表面改性的实验, 这种改性的方法称为液相颗粒表面包裹法. 实验过程如下: 将 MgCO_3 加入甲酸中, 制备成甲酸镁水溶液, 并分析其溶液的浓度, 备用. 按加入 5、8wt%MgO 的比例将 BaTiO_3 微粉与甲酸镁水溶液混合. 由于所选用的 BaTiO_3 原料团聚度较高, 因而混合最好采用湿法球磨、调 pH 值、或用超声分散的办法, 使 BaTiO_3 基体颗粒得到充分的分散, 较均匀地悬浮在甲酸镁的水溶液中, 然后将混合均匀的料浆用喷雾干燥^[6] 或冷冻干燥工艺, 制成包裹着甲酸镁的前驱体. 最后经 800 °C 温度处理, 将有机物除去, 同时使包裹在基体颗粒表面的镁与基体 BaTiO_3 的表面层进行界面反应, 便获得颗粒表面加镁改性的 BaTiO_3 微粉 (编号分别为 BTM-5 与 BTM-8). 为了进行对比实验, 还用固相法制备了含 5wt%MgO 的 BaTiO_3 微粉 (编号 BTM-1). 将以上三种 BaTiO_3 基粉体加上基体原料 BaTiO_3 微粉 (编号 BTO) 等四种粉体为对象, 进行粉体特性、物相组成、烧结性与材料性能的测定.

粉体颗粒分布用离心式微粒仪测定, 比表面用 BET 比表面仪测定, 物相组成由 X 射线分析仪测定, 并应用拉曼谱线来表征镁表面改性的情况. 为了研究粉体颗粒表面改性后对烧结性和材料性能的影响与作用, 将以上四种粉体用干压方法压制成直径为 16mm、厚 2mm 的试样, 进行烧结实验, 并对瓷坯的体密度、介电性能、硬度、击穿电压以及显微结构进行测定与观察.

三、实验结果与讨论

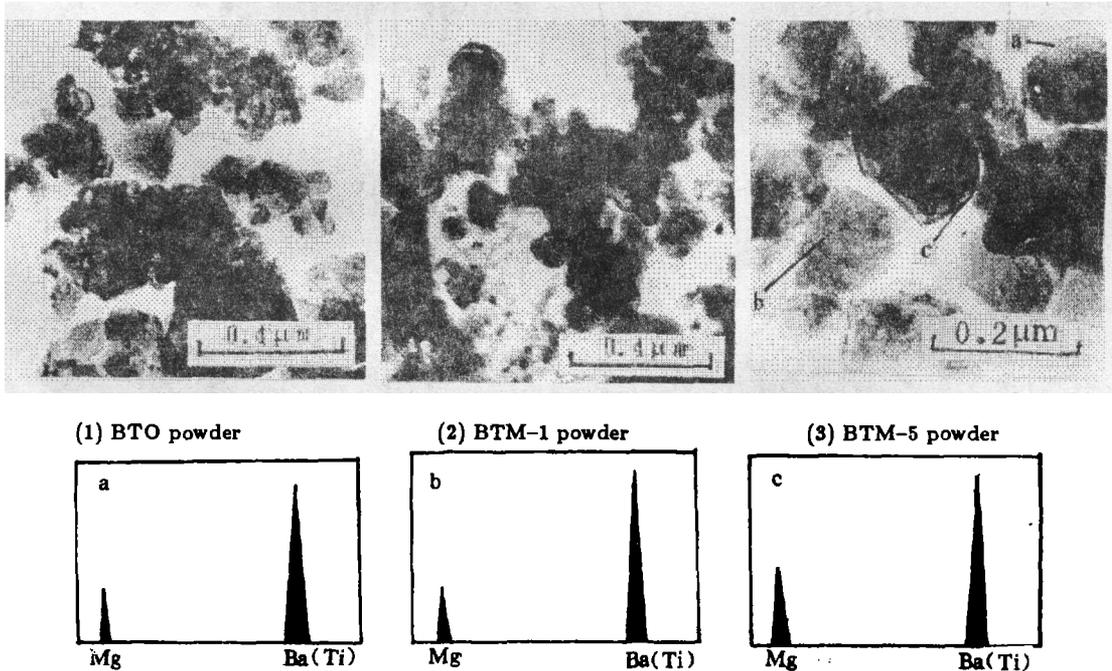
四种 BaTiO_3 粉体的物相分析、粉体特性、镁包裹情况及形貌的测定与观察结果, 分别列于表 1 和图 1~5. 表 1 和图 1、2 表明, BaTiO_3 微粉经颗粒表面改性后, 颗粒度变小了, 这主要是由于在改性制备过程中, 团聚较严重的 BaTiO_3 基体微粉得到进一步分散的结果, 这从表 1 中各粉体 D_{50} 与 D_r 比值的变化得到说明. D_r 是由比表面 S_w 计算而得的微粉平均颗粒直径, 其计算公式为 $D_r = 6/S_w \cdot \rho$ (ρ : 粉体理论密度). 这一实验结果也表明, 加镁颗粒表面改性不会引起一次颗粒的增大, 也不会改变颗粒的形貌. 图 1 不但表明了团聚体的存在, 而且还表明粉体的一次颗粒尺寸还是比较小的, 约为 0.3 μm .

表 1 各种 BaTiO_3 粉体的特性
Table 1. Particle properties of various BaTiO_3 powders

Samples	Average particle size (μm)		Specific surface area S_w (m^2/g)
	D_{50}	D_r	
BTO	0.42	0.23	4.86
BTM-1	0.27	0.19	5.88
BTM-5	0.22	0.17	6.33
BTM-8	0.20	0.15	6.52

从图 3 可以看到, 无论是添加 5wt%MgO 的粉体 (BTM-1) 或用不同量 MgO 进行改性的 BaTiO_3 粉体 (BTM-5 与 BTM-8) 中, 均无游离的 MgO 存在. 由于 X 射线物相分析的精度不高, 对镁的去处尚不能明确地反映出来. 一般可以认为, 若镁不是以 MgO 的形式

存在, 则唯一的可能就是进入基体颗粒表面层 BaTiO₃ 的晶格, 形成 MgTiO₃. 由图 4 的拉曼谱图可见, BTO 粉体 (a) 与 BTM-5 瓷坯 (c) 明显地记录到四个峰, 分别位于 249、320、533、及 730cm⁻¹ 处, 这四个峰除 320cm⁻¹ 峰较锐外, 其余均为宽峰, 呈明显的过阻尼状态, 这与晶格中的极性晶格振动有关. 而 a 与 c 的极端相似可以看作, BTM-5 瓷坯的晶粒与 BTO 粉体的颗粒均为四方结构. 在烧结过程中, 晶粒的结构趋于完善, Mg²⁺ 更深地扩散入基体颗粒的内层, 因 Mg²⁺ 与 Ba²⁺ 有着相同的价态与相近的性质, 尽管 Mg²⁺ 的离子半径远比 Ba²⁺ 为小, 但 Mg²⁺ 的量相对要小得多, 故 BTM-5 瓷坯保持着 BaTiO₃ 原来的四方结构. BTM-5 粉体 b 与 a、c 的拉曼谱图有两个不同之处, 一是在 130cm⁻¹ 处的峰较 a、c 为强, 这是由于 Mg²⁺ 的引入, 使布里渊区某些本来非拉曼活性的模被激发为拉曼活性, 这种情况往往发生在 0~150cm⁻¹ 频移范围内; 二是其余的峰较 a、c 为弱, 这就将加镁改性的作用显示出来了. 可以这样理解, 在烧结前 BTM-5 粉体只经 800 °C 的温度处理, 颗粒表面层的晶格结构不完整, 因而 Mg²⁺ 的引入相当于在 BaTiO₃ 晶格中形成缺陷, 从而使晶格的平移对称性遭到破坏, 致使峰强度减弱.



Element distribution in the area a, b, c, shown in (3)

图 1 各 BaTiO₃ 粉体的电镜照片及元素分布能谱分析

Fig.1. TEM photographs and EDAX spectra of various BaTiO₃ powders

从图 1 所示的 BaTiO₃ 基粉体的分析电镜观察结果也表明, 采用液相颗粒表面包裹法, 可以将镁均匀地包裹在 BaTiO₃ 基体颗粒的表面, 如对于 BTM-5 粉体, 图 1~3 中的 a、b 区 (粉体颗粒的自由周边与顶端) 和 c 区 (团聚体中粉体颗粒的相接处) 均有镁的存在, 只不过由于毛细管力的作用, 使颗粒相接的界面处的镁较为富集. 因而若要使镁非常均匀地包裹在 BaTiO₃ 基体颗粒的表面, 则对 BaTiO₃ 基体粉体应尽可能地进行充分分散. 将图 1(3) 与图 1(1) 和图 1(2) 相比较, 可以明显地看到, BTM-5 粉体的颗粒尺寸小、且均匀, 其次为 BTM-1, 而 BTO 粉体的颗粒尺寸大小相差非常悬殊.

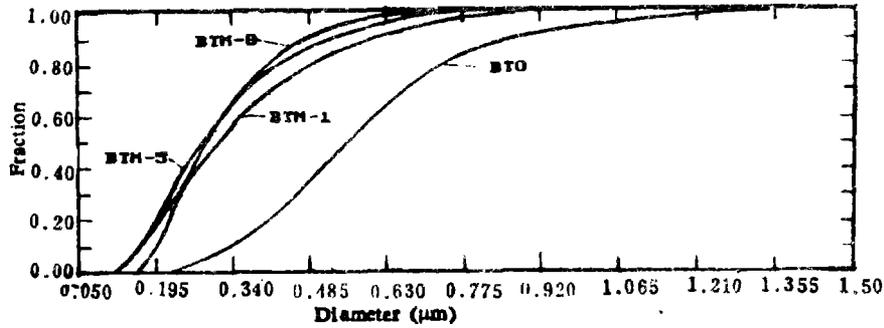


图 2 各 BaTiO₃ 粉体的颗粒分布曲线
Fig.2. Particle distribution curves of various BaTiO₃ powders

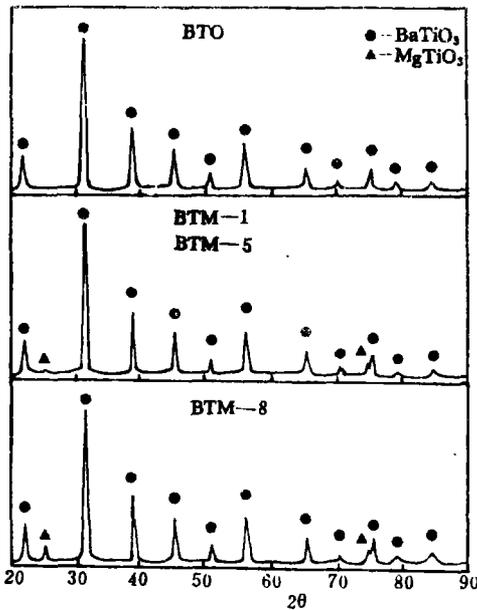


图 3 各 BaTiO₃ 粉体的 X 射线衍射图
Fig.3. XRD patterns of various BaTiO₃ powders

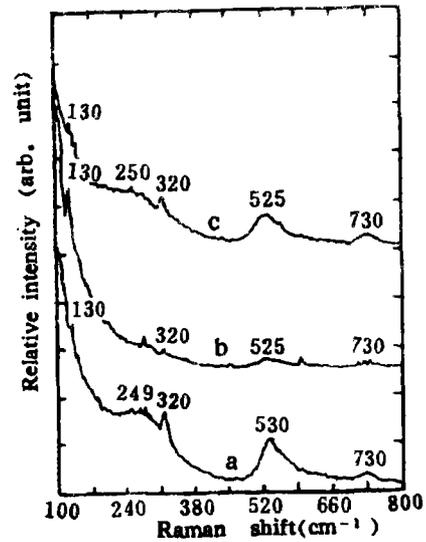


图 4 BTO 粉体、BTM-5 粉体和 BTM-5 瓷坯的拉曼谱图
Fig.4. Raman spectra of BTO powder (a), BTM-5 powder (b) and BTM-5 ceramic (c)

这些结果也表明液相颗粒表面包裹镁，有助于颗粒的分散，以及有利于阻止在 800 °C 温度处理时的颗粒生长。为了确定镁的合适包裹量，假设 BaTiO₃ 基体颗粒为球形，以及 Mg²⁺ 以单层的形式包裹等。这样，则镁对颗粒全部包裹所需的最小引入量与 BaTiO₃ 基体粉体的比表面 S_w 有关，并可以按下式进行估算：

$$\text{MgO wt\%} = \frac{S_w \cdot M_{\text{MgO}}}{\pi r_{\text{Mg}^{2+}}^2 \cdot N \cdot 10^{-6}} \times 100\%$$

式中，S_w—BaTiO₃ 基体粉体的比表面 (cm²/g)；M_{MgO}—MgO 的分子量；r_{Mg²⁺}—Mg²⁺ 的离子半径 (Å)；N—阿弗加德罗常数。将所用的 BaTiO₃ 基体粉体的 S_w=4.86m²/g，r_{Mg²⁺}=0.72Å代入上式，则得：MgO wt%=2.0 wt%。考虑到实际粉体颗粒度非真正的球形而是多面体，颗粒团聚而由毛细管力引起镁的富集，以及一些无法预先估计到的影响和 X 射线物相分析的精度 (约为 5%) 等因素，最后选取 MgO 的合适包裹量为 5wt%，这个量

是估算的最小引入量的一倍以上. 但以上实验结果表明, 5wt%MgO 的引入量是合适的, 基本上达到了颗粒全部被包裹的要求.

上述四种粉体经压制与烧结后, 其各自陶瓷的密度、介电特性、电场击穿强度及显微硬度等测定结果列于表 2 与表 3. 从实验结果可以看出, 加镁颗粒表面改性后, 烧结温度范围变宽了, 镁的引入量越高, 烧结温度范围越宽, 即使用固相法添加镁的 BTM-1 粉体, 其烧结温度范围也显得比 BTO 宽. 从介电性能来看, 加镁对提高介电性能是有益的, 其趋势为 BTM-5>BTM-8>BTM-1>BTO, 即 MgO 的引入量以 5wt% 左右为宜, 而且用液相包裹法引入镁优于用固相法. 就显微硬度而言, BTM-5 与 BTM-8 优于 BTM-1 与 BTO, 但 BTM-8 由于镁的引入量过多, 其显微硬度虽较高, 可是在打显微硬度时, 发现瓷质脆, 被打晶粒处容易产生崩裂, 使面积计算遇到了困难. 至于耐电强度, BTM-5 比 BTO、BTM-1 与 BTM-8 高了许多, 再一次表明, 在本实验条件下, 包裹 5wt% 左右 MgO 是一个合适的量. 这些实验结果可从图 5 中瓷坯自然表面的扫描电镜照片得到解释.

表 2 BaTiO₃基陶瓷密度及介电特性
Table 2. Density and dielectric properties of BaTiO₃ based ceramics

Sintering temperature (°C)		1300	1310	1320
BTO	Density (g/cm ³)	5.75	5.78	5.83
	Dielectric constant	1942	1608	1402
	Dielectric loss (%)	1.06	1.30	2.87
BTM-1	Density (g/cm ³)	5.48	5.58	5.59
	Dielectric constant	1588	1737	1782
	Dielectric loss (%)	3.33	1.00	0.43
BTM-5	Density (g/cm ³)	5.56	5.65	5.64
	Dielectric constant	1970	1962	1952
	Dielectric loss (%)	0.58	0.57	0.44
BTM-8	Density (g/cm ³)	5.42	5.42	5.42
	Dielectric constant	1739	1741	1611
	Dielectric loss (%)	0.51	0.40	0.53

表 3 BaTiO₃基陶瓷的显微硬度及耐电强度
Table 3. Microhardness and breakdown voltage of BaTiO₃ based ceramics

Sample	Sintering temperature (°C)	Microhardness (kg/cm ²)	Breakdown voltage (kV/mm)
BTO	1300	407	6.5
BTM-1	1320	589	6.9
BTM-5	1320	628	8.0
BTM-8	1310	629	6.2

从图 5 可见, BTO 由于不加镁, 出现晶粒异常生长, 极不均匀, 大的达 200 μ m 以上, 小的只有 0.2~0.3 μ m 左右, 尺度之比高达 3 个数量级之多. BTM-1 和 BTM-5 由于镁的引入, 使瓷坯的晶粒尺寸明显地趋于均一, 这表明镁有阻止晶粒异常生长与促使晶粒尺寸均一化的作用. 若进一步将 BTM-5 与 BTM-1 相比较, 可看到 BTM-1 晶粒均一化较 BTM-5 又差一些. 就 BTM-1 而言, 大晶粒约为 7 μ m, 而小晶粒约为 0.2~0.3 μ m; BTM-5 的大晶粒约为 1~2 μ m, 小晶粒约为 0.2 μ m, 瓷坯也比较致密. 这说明用液相包裹的方法引入镁, 使镁较均匀地包裹在粉体颗粒表面, 有效地阻止晶体的异常生长, 从而使晶粒更趋均一化. 正由于晶粒均一化程度有较大的差别, 各瓷坯的性能也产生较大的差异.

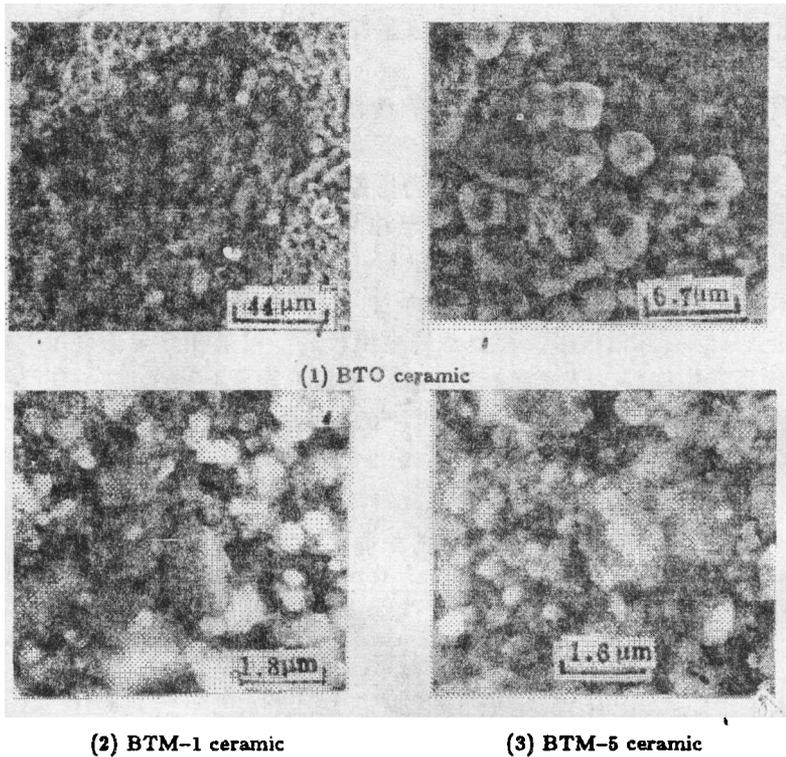


图 5 各 BaTiO_3 基陶瓷的扫描电镜照片
Fig.5. SEM photographs of various BaTiO_3 based ceramics

四、结 论

1. 液相颗粒表面包裹法是一种行之有效、设备简单、费用低廉、适应性强而能方便地扩大在生产上应用的微粉颗粒表面改性的方法。

2. 采用镁的有机盐溶液对 BaTiO_3 微粉进行加镁颗粒表面改性, 可获得分散充分、镁包裹均匀的、加镁颗粒表面改性的 BaTiO_3 微粉。

3. 加镁颗粒表面改性, 有利于拓宽 BaTiO_3 基陶瓷的烧结温度范围, 抑制晶粒的异常生长, 有助于晶粒的均一化, 以及提高陶瓷材料的介电性能、耐电强度与显微硬度等。颗粒表面改性合适的 MgO 引入量与粉体的比表面积有关, 对 S_w 在 $6\text{m}^2/\text{g}$ 左右的 BaTiO_3 粉体, 5wt% 是比较合适的。

4. 通过不同元素(单独或复合)的微粉颗粒表面改性, 有可能获得性能各异且各有特色的 BaTiO_3 基陶瓷。这种技术还可以扩大应用于其它电子陶瓷系统。

5. 采用拉曼谱图及分析电镜对改性粉体表面情况进行表征是可行的, 但尚需进一步完善。

致谢: 本工作得到天津大学物理系谷晋骐老师和上海硅酸盐研究所吴毓琴、宋祥云、王志超、鲍军、吴文骏等同志的大力协助, 在此致以衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 陈拱诗: 材料工程与科学, (2) 1986: 18~27.
- [2] 角田光雄: セテシックス, 18(2) 1984: 151~160.
- [3] 角田光雄: セテシックス, 19(6) 1984: 500~508.
- [4] Selmi, Fathi A. and Amarakoon, Vasantha, R. W.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71(11)** 1988: 934~937.
- [5] Walker, Jr, Basil E. et al.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55(3)** 1976: 274.
- [6] 丹野 一: 特开昭 59-108301.

Studies on Particle Surface Modification of BaTiO₃ Powder with Liquid Phase Magnesium Salt

Li Chengen Ni Huanyao Zhao Meiyu Yin Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 200050)

Abstract

A new powder technology was developed in such an experiment by using BaTiO₃ powder as base material and liquid phase particle coating-interfacial reaction method to study the particle surface modification with magnesium salt. By this technology, a highly dispersed, homogeneously wrapped active powder was fabricated. The ceramics obtained from these powders possess fine and even grain size, high microhardness and better dielectric properties.

The experimental results convinced us that through the particle surface modification with different elements a series of BaTiO₃ ceramics with various properties and different characteristics could be obtained. This technology can also be used in other electronic ceramics.

Keywords: Surface modification; Liquid phase particle coating; Micropowder; BaTiO₃ based ceramics