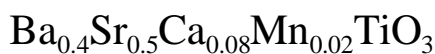


Ca^{2+} 和 Mn^{2+} 共掺杂 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 制备固溶体



刘胜峰 刘俊生 韩效钊 张兴法

(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘 要 研究了用溶胶-凝胶法制备 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 合成 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 固溶体的动力学参数, 结果表明: 热处理温度升高, 微晶结构从无序向有序转变, 同时晶粒呈规则的四边形态。提高升温速率, 晶化峰顶温度升高, 晶化放热峰向高温方向移动。由立方相向四方相转变的煅烧温度约为 $700\sim 850^\circ\text{C}$, 晶化表观活化能为 152.04kJ/mol 。只有使用冰醋酸溶解钡、锶的氢氧化物才能制得 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 完全固溶体, 螯合剂加入量的最大摩尔比为 1.0。

关键词 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 溶胶-凝胶法 动力学 掺杂

Preparation of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Solid Solution Doped with Ca^{2+} and Mn^{2+} by Sol-gel Process

Liu Shengfeng, Liu Junsheng, Han Xiaozhao, Zhang Xingfa

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract Kinetic parameters of Ca^{2+} and Mn^{2+} Codoping $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ to prepare $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ solid solution was studied. Results indicate that the structure of microcrystals is transformed from disorder into order as heating temperature increases, and crystallites become regular tetragonal system. The crystallization temperature increases when heating rate is raised and apparent activation energy of crystallization is 152.04kJ/mol . By only using glacial acetate acid to dissolve barium and strontium hydroxide, the sol-gel of $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ can be derived, and the maximum mole ratio of chelating agent content on the sol-gel is about 1.0.

Key words $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, Sol-gel process, Kinetics, Doping

钛酸锶钡 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) 是 BaTiO_3 和 SrTiO_3 的完全固溶体^[1], 它同时具有 BaTiO_3 的高介电常数和 SrTiO_3 的结构稳定性等优点^[2]。制备 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的方法很多, 但以溶胶-凝胶法最方便实用, 尤其对多组分体系能使组分配比准确, 分布均匀, 合成温度低等^[3]。

最近几年, BST 薄膜的研究正越来越引起人们的兴趣^[4], BST 半导化陶瓷掺杂在国内外也获得了广泛的研究^[5,6]。陶瓷材料的工艺过程将直接影响其性能, 掺杂是制陶工艺中改变陶瓷性能的一个很重要方面。PTCR (Positive Temperature Coefficient Resistivity) 半导化陶瓷材料主要由掺杂不同添加物的 BaTiO_3 制得。影响钛酸钡 PTC (Positive Temperature Coefficient) 效应的添加物有: (1) 添加 Sr、Ca、Pb 等可调整 PTC 之变化温度(居里温度); (2) 添加 Mn、Fe、V 等可控制

刘胜峰 男, 42 岁, 博士, 教授, 主要从事无机功能材料的低温合成与动态过程研究。

教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留(2002)247 号), 合肥工业大学人才引进专项基金项目

2003-05-13 收稿, 2003-09-05 接受

晶界位垒, 提高 PTC 效应; (3) 添加 Si、Ti 等可降低烧结温度; (4) 添加 Y、La、Sb 可造成半导体或控制电阻率^[7]。

掺杂剂选择的原则是, 对 ABO₃ 型钙钛矿结构氧化物, 要实现掺杂生成固溶体, 必须符合休谟-罗杰里(Hume-Rothery)规则和容差因子, 即(1)两种原子的大小相差小于 15%; (2)晶体结构相同; (3)原子价相同; (4)电负性相差不多以及 $t_f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$, 通常钙钛矿结构仅在 $0.75 < t_f < 1.0$ 的范围内发生, 且在氧化物中, 正离子半径的下限为 $r_A > 0.09\text{nm}$ 和 $r_B > 0.051\text{nm}$ ^[8]。由于 $\text{Ca}^{2+}(0.1\text{nm})$ 、 $\text{Mn}^{2+}(0.083\text{nm})$ 半径均比 $\text{Ba}^{2+}(0.135\text{nm})$ 、 $\text{Sr}^{2+}(0.118\text{nm})$ 半径小, 经过理论计算可知它们均能满足上述要求。

在陶瓷制备过程中, 烧结是一个很重要步骤, 其中升温速率、加热温度、烧结时间和降温速度等对陶瓷最终的晶粒大小和晶界宽度以及 PTC 效应皆有影响^[7]。目前国内外对 BST 半导化陶瓷材料的研究主要集中于提高 PTC 效应、控制电阻率及寻找新的掺杂方法上, 而对烧结工艺即动力学方面的研究较少, 特别是用 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的研究未见报道。本文主要对 BST 陶瓷材料的烧结工艺和显微结构作一些探讨。由于室温下, 当 $x=0\sim 0.7$ 时, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 是顺电相固溶体^[9], 所以选择 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 作为掺杂对象, 用 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 作为共掺杂剂, 对 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 进行掺杂改性, 用溶胶-凝胶法合成了 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 完全固溶体。利用差热分析(TG-DTA)、结合 XRD 和 TEM 测试研究了升温速率、醋酸浓度、螯合剂等动力学参数。

1 实验

1.1 实验原料

钛酸四丁酯为化学纯(纯度 $\geq 99.5\%$)试剂, 正丁醇、氢氧化钡、氢氧化锶、醋酸钙、醋酸锰、冰醋酸、36% 醋酸、乙酰丙酮均为分析纯试剂。

1.2 样品制备

按化学计量式配料, 用醋酸分别将氢氧化钡、氢氧化锶、醋酸钙、醋酸锰溶解, 制成多组分醋酸盐溶液 A。按 1/1 的比例将正丁醇和钛酸四丁酯混合水解, 制成溶液 B。将溶液 A 滴加到溶液 B 中, 充分搅拌, 使其混合均匀, 制成 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 溶胶, 室温下静置 5~6h 得到清亮透明凝胶, 75~80°C 恒温干燥 7d 得干凝胶。将上述干凝胶分别在 500°C、650°C、750°C 和 850°C 煅烧 2h 得所需样品粉末。

1.3 分析表征

用北京光学仪器厂 WCT-2A 型微机差热天平测试样品的动力学参数; 日本理学 D/max-γB 型 X 射线衍射分析仪, 使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda=1.540598\text{\AA}$), 测试角度 $10\sim 80^\circ$, 对样品进行物相分析; 用 Hitach H-800 型透射电镜对样品粉末进行形貌观察; 用 ICP-AES 等离子体发射光谱仪(Autoscan Advantage, USA)进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 的 XRD 图谱, 但标准谱图 JCPDS 中目前还查不到该卡片, 只

能查到 39-1395 号卡片 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 与实际衍射峰相近, 略有偏差, 但它们的(110)、(111)、(200)、(211)和(220)等峰一致。由于实验所用掺杂剂并没有带入新的物相结构, 由此推断 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 的物相结构与 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 相类似。

另外图 1 中显示当煅烧温度为较低的 500°C 和 650°C 时, 样品粉末的(110)峰没有分裂, 但 650°C 的峰形变宽, 它应以立方顺电相结构存在, 当煅烧温度升高至 750°C 和 850°C 时, 粉末衍射峰的(110)、(111)、(200)、(211)和(220)等峰均已分裂, 说明晶体以钙钛矿四方相结构存在。所以 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 固溶体的立方相向四方相转变的煅烧温度在 $700\sim 850^\circ\text{C}$ 。

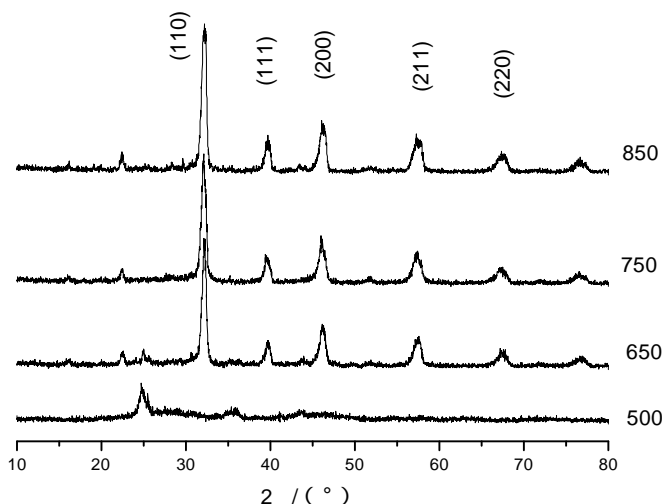


图 1 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 的 X 射线衍射图
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ powders

2.2 ICP 元素分析

750°C 煅烧 2h 所得样品粉末其 ICP 元素分析结果((wt%))为: Ba23.33%, Sr18.48%, Ca1.29%, Mn0.48%, Ti23.94%, 与反应时所加物料的配比基本一致。

2.3 TEM 和晶体结构分析

图 2 为 650°C 和 850°C 热处理 2h 后样品的 TEM 照片。图中显示 650°C 粉末形状不规则, 部分区域有小的片状条, 分界明显; 850°C 粉末形状呈四边形, 片状条变宽, 数量增多。可见随着煅烧温度升高, $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 固溶体形成了由无序向有序的变化, 晶粒由不规则形状转变成规则的四边形。

$\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 是由 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 取代 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 中部分 Ba^{2+} 位置构成的, 由于 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 掺杂量少, 并且 Ca^{2+} (0.1nm)、 Mn^{2+} (0.083nm) 半径均比 Ba^{2+} (0.135nm)、 Sr^{2+} (0.118nm) 半径小, 所以 Ba^{2+} 的位置偏移不太明显, 其晶体结构应与 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 相似, 仍维持钙钛矿结构。但在 ABO_3 型钙钛矿结构中, 由于 A 位正离子与氧负离子的离子交互作用比较强, 形成氧空位, 缺位负离子能改变 B 位正离子八面体的配位数, 当两个氧空位在同一八面体两个相邻层产生, 则形成一种 4 配位正方形成为负离子缺位钙钛矿结构^[10]。因此多金属离子的相互排斥作用应使 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 成为两个氧空位的钙钛矿结构, Ba、Sr、Ca、Mn 随机分布在变形的氧

八面体内, Ti 分布在变形的氧八面体中心。

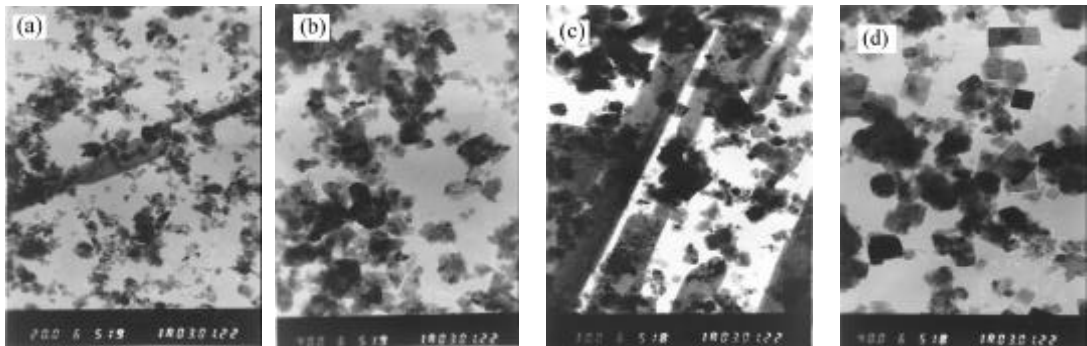


图 2 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 粉末的 TEM 照片
Fig.2 TEM photographs of $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ powders
(a)、(b) 650°C; (c)、(d) 850°C

2.4 动力学参数的影响

2.4.1 升温速率对结晶的影响 实验条件为: 以空气为参比, 室温~900°C, TG 量程 10mg, DTA 量程 $\pm 100\mu\text{V}$, 升温速率分别取 10°C/min、15°C/min、20°C/min, 恒速升温的 TG-DTA 曲线如图 3 所示。

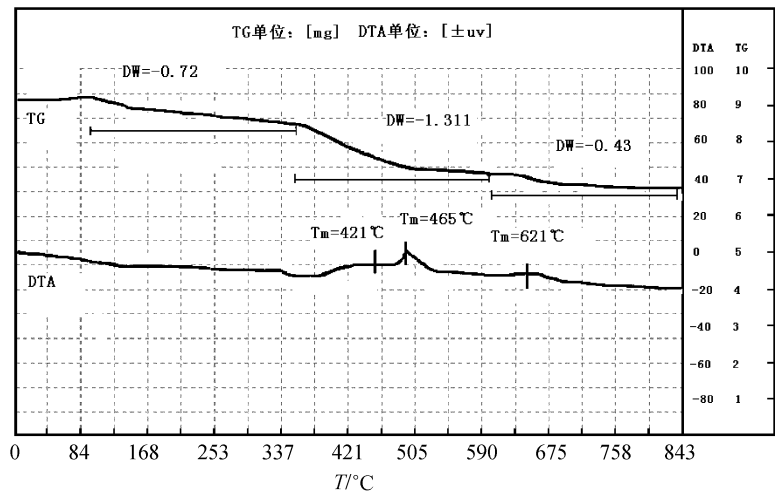


图 3 恒速升温 TG-DTA 曲线(升温速率为 15°C/min)
Fig.3 TG-DTA curves at a heating rate of 15°C/min

图 3 显示 TG 曲线可分为三个阶段: 第一阶段是 37~307°C 范围内, 失重量为 0.72mg, 对应 DTA 曲线无峰, 此阶段主要是脱去凝胶表面的吸附水及有机成分的挥发。第二阶段是 307~580°C 范围内, 失重量为 1.31mg, 对应 DTA 曲线有 421°C 和 465°C 两个放热峰, 此阶段主要是醋酸根、丁基和正丁醇的分解、氧化及分解产物形成无定型 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 的复杂反应。第三阶段是 580~843°C 范围内, 失重量为 0.43mg, 对应 DTA 曲线在 621°C 有一个微弱的放热峰, 此阶段是 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 固溶体形成、成核及晶形完善化阶段。

不同升温速率下的晶化峰顶温度 T_m 值分别为 601°C、621°C 和 632°C。可见随着升温速率提高, 晶化峰顶温度升高, 晶化放热峰将向高温方向移动。

2.4.2 晶化表观活化能 根据 Kissinger 方程^[11]: $\ln(B \cdot T^{-2}) = -E_c(RT)^{-1} + \text{常数}$ (其中 B 为升温速度, T 为特征温度, R 为气体常数), 由晶化峰顶温度 T_m 数据作 $\ln(B \cdot T^{-2}) \sim T^{-1}$ 关系曲线, 呈直线关系, 由直线斜率得晶化相的晶化表观活化能 E_c 为 152.04kJ/mol。

2.4.3 醋酸浓度对溶胶-凝胶形成的影响 使用不同浓度的醋酸分别溶解金属化合物制成的溶液 A 逐滴加入溶液 B 中制备 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 固溶体的对比试验结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 醋酸浓度对氢氧化钡、氢氧化锶的溶解有非常大的影响, 但对醋酸钙、醋酸锰的溶解影响较小。只有使用冰醋酸溶解钡、锶的金属氢氧化物才能形成溶胶-凝胶, 而使用醋酸水溶液溶解钡、锶的金属氢氧化物则出现钛酸丁酯凝固的反常现象。

表 1 醋酸浓度对 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 溶胶-凝胶形成的影响
Tab.1 The influence of acetic acid on the formation of sol-gel

醋酸浓度/%				现象和结果
氢氧化钡	氢氧化锶	醋酸钙	醋酸锰	
36	36	36	36	先浑浊, 5min 左右凝固。
72	72	36	36	先浑浊, 10min 左右凝固。
99.5	99.5	36	36	先变成乳白色, 约 1.5~2h 有块状物出现, 最后形成溶胶-凝胶。
72	72	72	72	先浑浊, 10min 左右凝固。
36	36	72	72	先浑浊, 5min 左右凝固。
99.5	99.5	72	72	先变成乳白色, 约 1.5~2h 有块状物出现, 最后形成溶胶-凝胶。
36	36	99.5	99.5	先浑浊, 10min 左右凝固。
72	72	99.5	99.5	先浑浊, 12min 左右凝固。
99.5	99.5	99.5	99.5	先变成乳白色, 约 1.5h 变成黄色溶液, 最后形成溶胶-凝胶。

2.4.4 螯合剂的量对溶胶-凝胶形成的影响 选用乙酰丙酮作螯合剂, 它在反应中可生成聚合物, 减缓钛醇盐水解速率, 改善晶化途径^[12], 从而延缓前驱体与金属离子之间反应的进行。取摩尔比 $N=n[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3]/n[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$, 将钛酸丁酯与正丁醇混合后再加入螯合剂进行试验。螯合剂的不同加入量对溶胶-凝胶形成的影响如表 2 所示。

表 2 螯合剂的量对形成溶胶-凝胶时间的影响
Tab.2 The influence of chelating agent content on the sol-gel

N	0.0	0.5	1.0	≥ 1.2
t/h	7	8.3	9.5	分层

由表 2 可知, 随着螯合剂加入量的增加, 钛醇盐水解速率变慢, 形成溶胶凝胶的时间延长, 当螯合剂加入量的摩尔比 $N \geq 1.2$ 时, 钛醇盐水解基本上被抑制, 滴加金属醋酸盐溶液时有块状物及分层现象, 最后不能形成溶胶-凝胶。

3 结论

(1)热处理温度升高, 微晶结构从无序向有序转变, 同时晶粒呈规则的四边形态。 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 共掺杂 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的表观活化能为 152.04kJ/mol。

(2)升温速率提高, 晶化峰顶温度升高, 晶化放热峰向高温移动, 由立方相向四方相转变的煅烧温度在 700~850℃。

(3)只有使用冰醋酸溶解钡、锶的氢氧化物才能制得 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ 完全固溶体, 螯

合剂加入量的最大摩尔比为 1.0。

致谢 感谢中国科学技术大学结构分析中心的测试工作

参考文献

- [1] S B Majumder, M Jian, A Martinez et al. J. Appl. Phys., 2001, 90(2): 896~903.
- [2] T S Kim, C H Kim, M H Oh. J. Appl. Phys., 1994, 75(12): 7998~8003.
- [3] 王培英, 王欣宇, 刘梅冬 等. 功能材料, 1998, 29(5): 536~539.
- [4] S G Yoon, J C Lee, A Safari. J. Appl. Phys., 1994, 76(5): 2999~3003.
- [5] J Qi, W Chen, Z Zhang et al. J. Mater. Sci., 1997, 32: 713~717.
- [6] M Kuwabara, H Matsuda, Y Ohba. J. Mater. Sci., 1999, 34: 2635~2639.
- [7] 田 蔚. 功能材料. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1995: 133~136.
- [8] 叶瑞伦, 方永汉, 陆佩文. 无机材料物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986: 42~47.
- [9] K Abe, S Komatsu. J. Appl. Phys., 1995, 77(12): 6461~6465.
- [10] 王中林, 康振川. 功能与智能材料结构演化与结构分析. 北京: 科学出版社, 2002: 87~108.
- [11] H E Kissinger. Anal. Chem., 1957, 29: 1702-1706.
- [12] 金承钰, 丁永平, 孟中岩. 无机材料学报, 2000, 15(2): 287~292.