

无压放电等离子烧结法快速合成 $\text{BaTa}(\text{O}, \text{N})_3$ 纳米粉体

叶施亚, 曾良, 孙哲, 李俊生, 李端, 曹峰

(国防科技大学 空天科学学院 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073)

摘要: 以尿素为氮源, 采用无压放电等离子烧结工艺于数分钟内一步合成了 $\text{BaTa}(\text{O}, \text{N})_3$ 粉体。研究了尿素含量、升温速率、合成温度和保温时间对产物纯度的影响, 对优化工艺所制得粉体的组成、结构和微观形貌进行了表征分析。结果表明, 原料中过量的尿素和适当的合成温度有利于粉体合成反应的正向进行; 较快的升温速率与适中的保温时间能显著提高 $\text{BaTa}(\text{O}, \text{N})_3$ 粉体的纯度; 在尿素含量为 8 倍标准化学计量比、升温速率为 $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、合成温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温时间为 $0\sim 1\text{ min}$ 条件下所制得的 $\text{BaTa}(\text{O}, \text{N})_3$ 粉体具有很高的纯度, 平均粒径为 $50\sim 150\text{ nm}$, 且 Ba、Ta、O、N 4 种元素分布均匀。

关键词: 钙钛矿; 氧氮化物; 无压放电等离子烧结; 尿素

中图分类号: TG148; TF123.3⁺⁴

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)07-2478-08

钙钛矿氧氮化物(perovskite-type oxynitrides)是在钙钛矿晶体 ABO_3 中引入氮原子取代部分氧原子得到的一类新型功能陶瓷材料。根据能带理论, N 原子的引入使得氧氮化物中导带和价带之间的带隙(band gap)减小^[1], 材料微观电子结构因此产生变化, 对材料的光学特性产生影响。如钙钛矿氧化物粉末通常为白色, 而其相应的氮氧化物则呈现出红褐色(BaTaO_2N)、橙红色(SrTaO_2N)、黄色(CaTaO_2N)、黑褐色(BaNbO_2N)、暗褐色(SrNbO_2N)、黄褐色(CaNbO_2N)等多种颜色^[2]。同时, 由于其晶体结构中 $\text{Ta}(\text{O}, \text{N})_6$ 八面体的倾斜程度以及 O/N 排布方式的不同, 赋予了材料许多新的功能特性^[1], 如光催化性^[3-5], 磁性、巨磁阻^[4], 铁电、压电、热电^[6], 以及高介电^[7]等。

作为一种重要的氧氮化物, $\text{BaTa}(\text{O}, \text{N})_3$ 具有优异的介电性能和可见光催化特性。其空间群通常为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (立方晶系, SGNo. 221), Ta 与 O/N 共同形成 $\text{Ta}(\text{O}, \text{N})_6$ 八面体且 Ta 位于八面体中心, Ba 位于八面体间隙^[8]。Kim 等^[9]系统报道了 $\text{BaTa}(\text{O}, \text{N})_3$ 的合成及其介电性能, 其室温介电常数高达 4900。此外, 该材料有着良好的化学稳定性和热稳定性, 与水 and 强酸强碱无明显化学反应, 在空气和惰性气氛中均有良好的热稳定性^[10,11], 在高性能功能陶瓷领域有着广泛的应用前景。

目前, 合成 $\text{BaTa}(\text{O}, \text{N})_3$ 粉体的方法主要有固相反应法和软化学法。固相反应法即首先合成包含 Ba 和 Ta

的氧化物前驱体, 再在流动的氨气气氛中和高温下进行氮化处理。Balaz 等^[12]在固相合成的基础上, 将化学计量比的 BaCO_3 和 Ta_2O_5 混合物充分研磨, 然后在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、流动的氨气气氛中加热 24 h, 得到 BaTaO_2N 。软化学法则是采用溶胶-凝胶、共沉淀等方法制备 $\text{BaTa}(\text{O}, \text{N})_3$ 的复合氧化物前驱体后, 在流动的氨气气氛和高温下进行氮化处理。Rachel 等^[13]将 TaCl_5 溶解在无水柠檬酸和无水乙醇中, 加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 加热并搅拌得到稳定的 Ba-Ta-柠檬酸复合体; 继续蒸干溶剂加热后, 得到一种多泡凝胶, 通过长时干燥、排胶, 并在空气中高温煅烧, 得到纯净且结晶良好的干凝胶先驱体, 最后氮化得到纯相氧氮化物 $\text{BaTa}(\text{O}, \text{N})_3$ 。上述方法中, 氮化过程的第 2 步反应为气-固反应, 气体扩散缓慢, 并且反应通常仅限于气-固接触表面。为了实现高生产率, 需在高温下反应较长时间 ($20\sim 80\text{ h}$), 并且须在反应期间反复取出粉体并加以研磨, 大大延长了制备时间, 能耗也很大。不使用或间接使用氨气的一步合成法受到了人们的广泛关注。Clarke 等^[14]采用 BaO 与 TaON 在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 、氨气气氛中反应 3 h, 得到纯相 BaTaO_2N 。此类方法不依靠氨气作为氮源, 且有效解决了气-固反应扩散缓慢的问题, 大大缩短了氮化时间, 但前提是仍需合成 TaON 和 Ta_3N_5 等前驱体原料, 容易引入副产物且成本较高。近年来, 一种以尿素作为氮源制备氮化物

收稿日期: 2020-08-05

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51702361)

作者简介: 叶施亚, 男, 1996 年生, 硕士生, 国防科技大学空天科学学院, 湖南 长沙 410073, 电话: 0731-87007670, E-mail: 17801007677@163.com

材料的新方法(简称“尿素法”)引起了人们的广泛关注^[15]。其基本原理是在低温下,利用尿素和氮化物粉体混合物反应制备氮化物。与气-固氮化合成法相比,尿素法具有更高的氮化效率、更低的反应温度和更短的反应时间。

放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)是 20 世纪 90 年代迅速发展起来的一种新方法,主要用于实现材料的快速烧结。其装置类似于通常的热压烧结装置,基本原理是利用强直流脉冲电流通过导电石墨模具或试样,利用焦耳热效应及电场效应实现材料的高效烧结。相对于传统烧结工艺,其优点为:传热快、升温速率快;烧结中可施加更高的机械压力;烧结温度较低;烧结时间短、烧结过程数分钟即可完成;材料微观结构可调等。对模具进行设计,可实现无压放电等离子烧结,用于制备块体陶瓷材料。Salamon 等^[16-18]采用无压放电等离子烧结设备快速烧结得到致密的 α -塞隆,氧化铝和氧化锆陶瓷。王明辉等^[19]采用放电等离子烧结技术制备了镁黄长石陶瓷材料,并证明其具有良好的诱导沉积类骨磷灰石能力。Olevsky 等^[20-23]采用 T 形石墨压头无压烧结制备得到碳化钒,氧化锌,羟基磷灰石以及碳化硅-碳复合材料。Li 等^[24-27]则采用此方法制备出了不开裂的致密氧化锆块体,具有一维纳米线结构的多孔氮化硅,具有梯度孔结构的碳化硅陶瓷以及具有类鼻腔分层次结构的碳化硅-氮化硅泡沫陶瓷。采用无压放电等离子烧结装置进行氧氮化物粉体的煅烧,相对于传统无压炉合成的优势是:升温快、保温短、产物纯度高及 O/N 比例可变、可实现产物晶粒的纳米尺寸等。然而,用无压放电等离子设备快速合成氧氮化物陶瓷粉的研究鲜有报道。

针对目前主流制备方法工艺时间长、成本高、产物纯度偏低等问题,本研究拟采用无压放电等离子煅烧和尿素法一步快速合成 BaTa(O, N)₃ 纳米陶瓷粉体,并研究尿素含量、升温速率、合成温度和保温时间等工艺条件对产物纯度的影响,最后对粉体的组成、结构和微观形貌进行表征分析。

1 实验

实验所用碳酸钡(BaCO₃),平均粒径 0.5 μm ,纯度 99.9%,上海水田材料科技有限公司提供;五氧化二钽(Ta₂O₅),平均粒径 0.5 μm ,纯度 99.99%,上海麦克林生化科技有限公司提供;尿素(CO(NH₂)₂),纯度 99.0%,台山市粤侨试剂塑料有限公司提供;烧结气氛为氮气(N₂),纯度 99.999%,长沙京湘气化工厂提供;球磨介质无水乙醇(C₂H₅OH),分析纯,湖南师范大学化学试剂厂生产。

将一定配比的 BaCO₃、Ta₂O₅ 与 CO(NH₂)₂ 与无水乙

醇混合制成浆料,球磨 3 h 以均匀混合,然后在 105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,研磨后得到混合前驱体干粉。将混合前驱体放入氧化铝坩埚中并置于上下有盖的圆柱体中空石墨模具中,并在无压放电等离子烧结设备 (SPS-3.20 mkII,住友石炭矿业株式会社,日本)中进行煅烧(图 1 所示)。煅烧所用气氛为 70 kPa 氮气,测温方式为辐射测温计测量石墨模具表面温度。具体煅烧工艺为:先从室温升温到 600 $^{\circ}\text{C}$ 并保温(整个过程 3 min),然后以一定的速率升温到合成温度并保温数分钟,最后自然冷却至室温。根据总反应方程式 $2\text{BaCO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow 2\text{BaTaO}_2\text{N} + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,通过改变尿素含量(化学计量比的 1、4、6、8、10 和 12 倍)、升温速率(10、100 和 300 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、合成温度(900、1000、1100 和 1200 $^{\circ}\text{C}$)和保温时间(0、1 和 3 min)等工艺条件,得到不同纯度的氧氮化物粉体。此外,作为对照,将混合粉体以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 在常规无压烧结炉中进行煅烧。所有产物编号及工艺条件如表 1 所示。

采用德国 Bruker 公司的 Advanced D8 型 X 射线衍射仪(XRD)测试粉末的物相组成。Cu K α 射线为光源,波长 0.154 18 nm,步长为 0.02 $^{\circ}$;扫描范围为 10 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$;工作电流和电压分别为 40 mA 和 40 kV。采用德国 Bruker 公司 Senterra 型拉曼(Raman)光谱仪研究粉末的化学键结构。以氩气激光器(532 nm, 10 mW)作为激发源,聚焦斑点尺寸为 2 μm ×1 μm ,测试波段为 200~1000 cm^{-1} 。采用美国 Thermo ESCALAB 250 Xi 型光电子能谱仪(XPS)对样品元素组成进行分析。采用 Al K α 单色化 X 射线作为光源,功率 150 W,束斑直径 500 nm,能量分析器固定透过能为 20 eV。采用美国 LECO TC500 分析仪对样品的 O/N 元素含量进行测试。采用日本 HITACHI S-4800 型和捷克 TESCAN MIRA3 型扫描电子显微镜(SEM)观察粉体的微观形貌,测试电压为 5 kV。采用荷兰 FEI 公司 Tecnai G2 F20 S-Twin 型透射电子显微镜

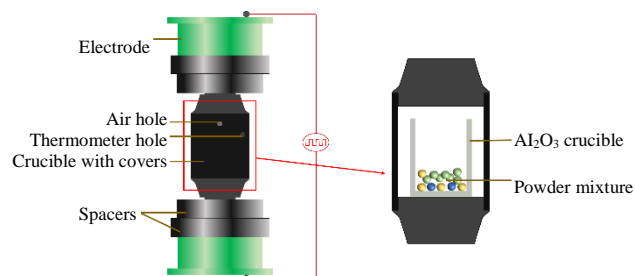


图 1 无压放电等离子煅烧装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the pressureless spark plasma calcining device

表 1 所有样品的工艺条件

Table 1 Processing conditions for all the products

Sample	Urea content [*]	Heating rate/°C min ⁻¹	Synthesis temperature/°C	Dwell time/min
BTON-1	1	300	1000	1
BTON-2	4	300	1000	1
BTON-3	6	300	1000	1
BTON-4	8	300	1000	1
BTON-5	8	10	1000	1
BTON-6	8	100	1000	1
BTON-7	8	300	900	1
BTON-8	8	300	1100	1
BTON-9	8	300	1200	1
BTON-10	8	300	1000	0
BTON-11	8	300	1000	3

* Relative to the stoichiometric ratio; "1" means 1 molar urea in the total reaction

(TEM)对样品的微观形貌进行表征。测试前以乙醇为分散液进行超声波处理,然后用铜筛对样品进行筛取。在 HRTEM 模式下观察其高分辨形貌,在 HAADF-STEM 模式下对元素分布(Ba/Ta/O/N)进行匹配。工作电压为 200 kV。

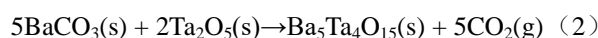
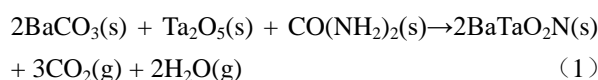
2 结果与讨论

2.1 尿素含量对 BaTa(O, N)₃ 粉体纯度的影响

通过采用不同尿素含量的原料进行煅烧来确定合成 BaTa(O, N)₃ 粉体的最佳原料配比。前期试验发现,当尿素含量为 10 和 12 倍化学计量比时,高温下反应过于剧烈,过量尿素分解产生的大量气体将反应物喷出坩埚,无法进行有效合成,因此,以下仅讨论尿素含量为 8 倍以下的情况。图 2 是采用不同尿素含量的原料所制备样品的 XRD 图谱和 Raman 光谱图。图 2a 中,将样品谱图中的主要衍射峰与 BaTaO₂N 标准 PDF 卡片(JCPDS 40-0566)对比发现,当原料中尿素含量较低时(BTON-1、BTON-2),产物与 BaTaO₂N 衍射峰峰型差别很大,软件分析表明,样品中含有大量 Ba₅Ta₄O₁₅ 和少量 Ta₃N₅ 杂质;BTON-3 和 BTON-4 样品中出现目标产物衍射峰,且 BTON-4 样品的纯度更高,表明随着原料中尿素含量的升高,目标产物纯度不断提高。在图 2b 中,BTON-1 样品未见隶属于 Ta(O, N)₆ 八面体的特征振动峰,表明其不

含 Ta(O, N)₆, 产物纯度很低;BTON-2 样品只有 250 和 460 cm⁻¹ 附近的 Ta(O, N)₆ 八面体特征峰;BTON-3 和 BTON-4 中 Ta(O, N)₆ 八面体的特征振动峰分别出现在位移为 250, 460, 620 和 790 cm⁻¹ 附近,表明目标产物纯度较高,与 XRD 结果一致。

当尿素含量较低时,主要杂质为 Ba₅Ta₄O₁₅, 对比主反应(1)与生成杂质的主要副反应(2):



杂质 Ba₅Ta₄O₁₅ 生成的主要原因是缺少足够的氮源,高温反应时, BaCO₃ 与 Ta₂O₅ 化合生成 Ba₅Ta₄O₁₅。因此在合成过程中,提高尿素含量有助于提供丰富的氮源,有利于主反应充分进行,提高产物的纯度和产率。

2.2 升温速率对 BaTa(O, N)₃ 粉体纯度的影响

图 3 为不同升温速率下制备所得样品的 XRD 图谱和 Raman 光谱图。图 3a 为 BTON-4 (300 °C/min)、BTON-5 (10 °C/min)、BTON-6 (100 °C/min) 样品的 XRD 谱图。可以看出,升温速率为 10 °C/min 时,几乎观察不到目标产物衍射峰;100 °C/min 升温速率下制备的样品衍射峰含有目标产物特征峰,但伴随有大量杂峰,包括 Ba₅Ta₄O₁₅ 和 Ta₃N₅, 表明杂质较多;当升温速率提高到 300 °C/min 时,样品中目标产物的纯度很高。在图 3b 中,当升温速率为

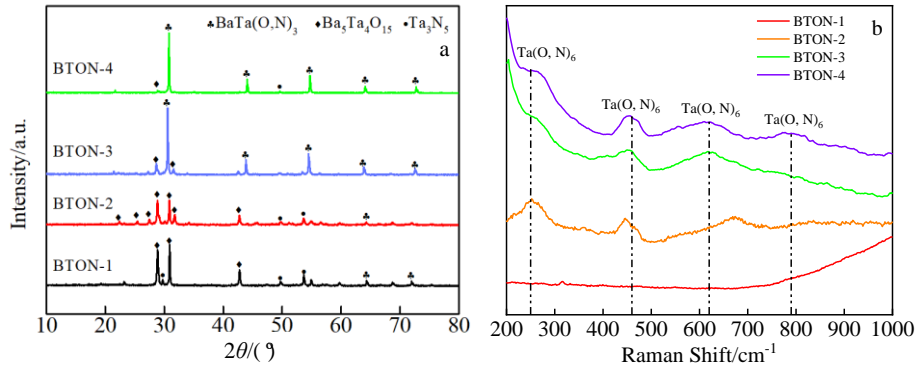


图2 不同尿素含量所得样品的 XRD 图谱和 Raman 光谱图

Fig.2 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of samples with different urea contents

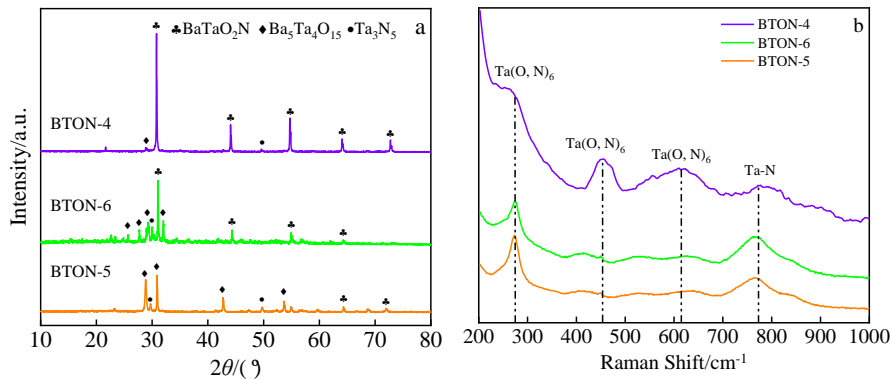
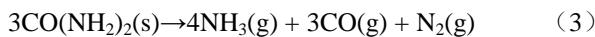


图3 不同升温速率制备所得样品的 XRD 图谱和 Raman 光谱图

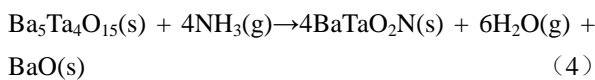
Fig.3 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of samples with at different heating rates

10 和 100 °C/min 时，所得样品包含的目标产物特征峰较少，且含有明显 Ta-N 特征峰，表明存在氮化钽杂质；提高升温速率至 300 °C/min 时，样品中目标产物的特征峰强度增加，且杂质特征峰强度降低，说明较快的升温速率能够提高产物纯度，降低杂质含量。

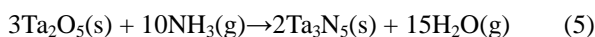
分析原因可知，尿素在温度高于 200 °C 时开始发生分解反应，总反应通常可用下式表达：



在慢速升温条件下，大量尿素在低温下即发生缓慢分解并且在反应炉腔内扩散，而 Ba 和 Ta 的氧化物反应生成的 Ba₅Ta₄O₁₅ 可以与氨气发生如下反应：



由于气体扩散导致氨气浓度低，无法借助尿素分解产生的氨气对大量 Ba₅Ta₄O₁₅ 进行充分氮化。因此在合成时，采用较高的升温速率能从动力学上延迟早期的尿素分解，保留氮源；同时抑制氨气参与以下述反应为代表的其他的副反应：



使反应温度迅速达到氮化物生成的温度，保证氮化反应的充分进行，并有效减少 Ta₃N₅ 等杂质的生成，最终获得较高的产物纯度。

2.3 合成温度对 BaTa(O, N)₃ 粉体纯度的影响

图 4 为不同合成温度制备所得样品的 XRD 图谱及 Raman 光谱图。图 4a 为样品 BTON-7 (900 °C)、BTON-4 (1000 °C)、BTON-8 (1100 °C) 和 BTON-9 (1200 °C) 的 XRD 图谱。分析得知，合成温度为 900 °C 时，样品中含有大量 Ba₅Ta₄O₁₅ 和 Ta₃N₅ 杂质；当合成温度升高至 1000 和 1100 °C 时，产物的衍射峰主要为 BaTa(O, N)₃ 特征峰，杂峰的数量较少，强度较低；进一步升高合成温度至 1200 °C 时，样品也含有少量 Ba₅Ta₄O₁₅ 杂质。这表明制备粉体需要适当的合成温度，温度过低时反应物无法充分反应，温度过高时产物会进一步发生副反应引入杂质。图 4b 为样品的 Raman 光谱图。合成温度为 900 °C 时，产物中几乎没有目标产物的 Ta(O, N)₆ 特征峰；提高合成温度到 1000 °C 时，产物中目标产物特征峰的数量与强度都相应增加；反应温度为 1100 和 1200 °C 时，产物中 Ta(O, N)₆ 特征峰的数量较 1000 °C 少。

通过化学反应热力学方程 $T_{\min} = \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus$ 分析可知, 反应(1)发生的最低温度约为 780 °C, 在较低合成温度下, 受 SPS 设备反应时间限制, 主反应尚未充分进行, 同时尿素分解产生大量氨气, 并通过反应(2)和反应(5)生成 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 及 Ta_3N_5 等杂质, 导致产物纯度偏低; 从 $BaTa(O, N)_3$ 在氮气中的 TG 曲线(图 5)可知, $BaTaO_2N$ 在温度高于 1000 °C 时开始分解。因此反应温度继续升高时, 已生成的产物加速分解, 又产生 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 杂质。

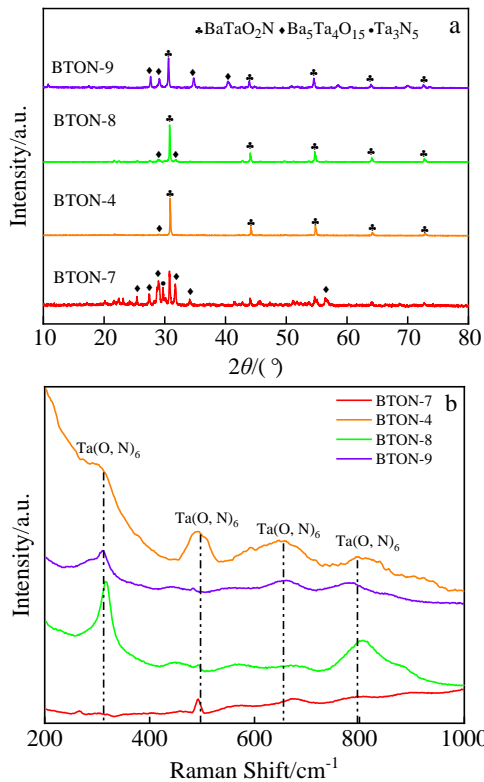


图 4 不同合成温度下制备所得样品的 XRD 图谱及 Raman 光谱图
Fig.4 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of samples prepared at different synthesis temperatures

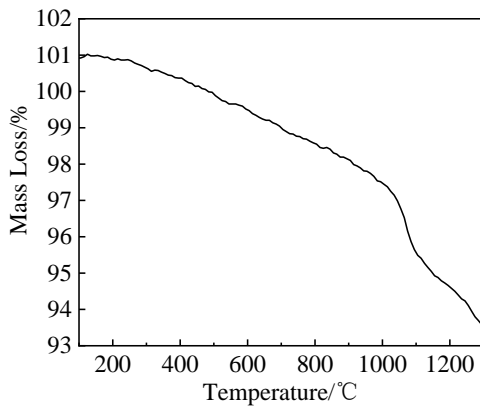


图 5 $BaTa(O, N)_3$ 在氮气中的 TG 曲线
Fig.5 TG curve of $BaTa(O, N)_3$ in nitrogen atmosphere

因此, 合成 $BaTa(O, N)_3$ 氧氮化物需要适中的温度。本研究表明 1000 °C 是较优的温度参数。

2.4 保温时间对 $BaTa(O, N)_3$ 粉体纯度的影响

图 6 是不同保温时间所得样品的 XRD 图谱和 Raman 光谱图。图 6a 为 BTON-10 (保温 0 min)、BTON-4 (保温 1 min) 和 BTON-11 (保温 3 min) 样品的 XRD 图谱。可以看出, 保温 0 和 1 min 的样品含有极少量 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 杂相, 而保温 3 min 的样品纯度较低。图 6b 为样品的 Raman 光谱图。保温时间为 0 和 1 min 的样品中隶属于目标产物的 $Ta(O, N)_6$ 特征峰出现在 270、450、620 和 780 cm^{-1} 处, 且强度接近; 保温 3 min 的样品目标产物的特征峰的数量与强度均低于其他样品, 只有 270 和 780 cm^{-1} 附近的特征峰, 表明了产物较低的纯度。这充分说明保温 0 和 1 min 对产物纯度影响不大, 但更长的保温时间将有利于杂质的生成。其原因可通过 TG 曲线 (图 5) 解释, 在合成温度附近目标产物已经开始缓慢分解, 当保温时间过长时, 目标产物会大量分解而产生 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 杂质。因此要得到高纯度的目标产物应合理控制保温时间。

2.5 采用优化工艺制得产物的结构与微观形貌

综合分析以上结果可得到制备高纯度 $BaTa(O, N)_3$ 粉体的最优工艺条件为: 原料配比中尿素含量为 8 倍化

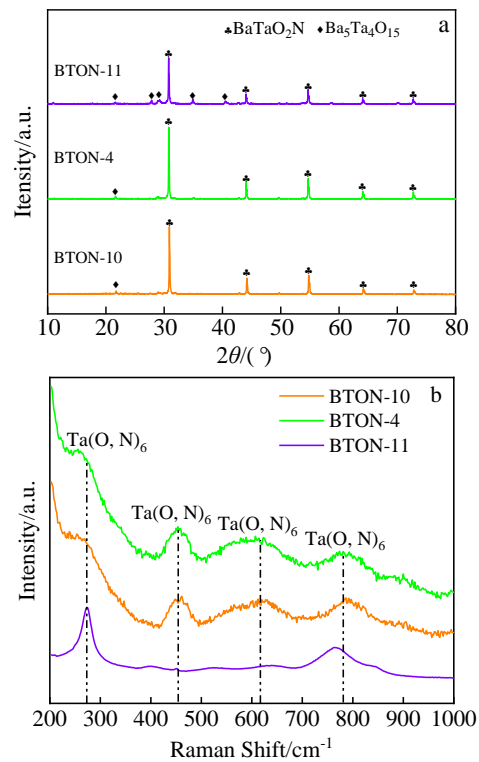


图 6 不同保温时间制备所得样品的 XRD 图谱与 Raman 光谱图
Fig.6 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of samples prepared with different dwell time

学计量比，升温速率 300 °C/min，合成温度 1000 °C，保温时间 0~1 min。采用优化工艺制备了 BaTa(O, N)₃ 粉体。

图 7a 是采用优化工艺制得 BaTa(O, N)₃ 粉体的 XPS 宽扫描谱图。图中出现了 Ta 4f、C 1s、N 1s、O 1s 和 Ba 3d 5 个特征峰，表明粉体中可能含有 Ta、C、N、O、Ba 5 种元素，其中存在 C 元素主要为样品处理及测试环境所致。图 7b 是 Ba 3d 高分辨率谱图的分峰拟合曲线。图中 779.9 eV 处的特征峰对应 Ba-O 键，780.7 eV 处的特征峰对应 Ba-N 键。图 7c 是 Ta 4f 高分辨率谱图的分峰拟合曲线。25.6 和 27.2 eV 处的特征峰对应 Ta-N 键，26.2 和 27.9 eV 处的特征峰对应 Ta-O。由此可见，产物中存在与 BaTaO₂N 对应的金属-氧/氮键，证明了氧氮化物的存在。

图 8 是 BaTa(O, N)₃ 粉体的 SEM 及 TEM 和 HRTEM 照片。从 SEM 照片（图 8a）中可以看出，产物呈现均匀的球形或多面体形状，尺寸为 50~150 nm，具有较高的均匀性、纯度和结晶度。借助 TEM 照片可以进一步说明该结论。从 TEM 像（图 8b）中可再次验证合成的

氧氮化物粉末尺寸为纳米级。在图 8c 的高分辨 TEM 像中可检索得到样品晶体的 (101) 晶面 ($d=0.292$ nm) 和 (110) 晶面 ($d=0.299$ nm)。

为了更好地确定样品中的元素含量及分布，对样品进行了 EDS 面扫描（图 9）。经能谱分析得到产物中元素摩尔比 Ba/Ta=1.00，N/O=0.33，N/O 比值略小于理论值 (0.5)。根据 BTON-4 的 XRD 图谱可知，Ba₅Ta₄O₁₅ 杂质的 N/O 比为 0，较目标氧氮化物小，一定程度上降低了产物的平均 N/O 比值。此外，根据文献[28]报道，氧氮化物在 1000 °C 以上的 N₂ 气氛中发生分解且更易发生 N 元素的流失，这也导致 N/O 比值偏离化学计量比。在 HAADF-STEM 模式下获得的 Ba/Ta/O/N 元素的 EDS 面分布（图 9）中可以清楚地看到，这些元素分布均匀，从微观角度显示出了良好的均匀性。对最佳工艺制备产物的 XRD 图谱进行了 Rietveld 结构精修（图 10），得到产物中相含量分别为：BaTaO₂N: 98.06%，Ba₅Ta₄O₁₅: 1.94%。这充分证明了采用无压放电等离子煅烧工艺快速制备高纯度 BaTa(O, N)₃ 氧氮化物粉体的可行性。

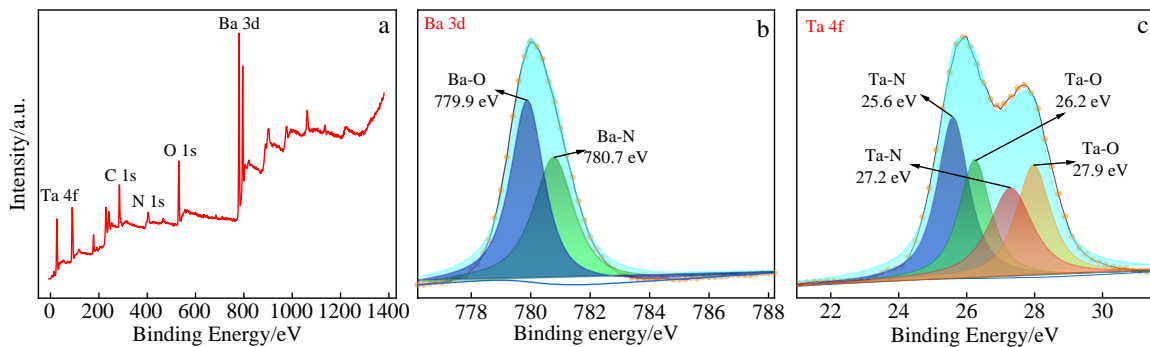


图 7 优化工艺制得 BaTa(O, N)₃ 粉体的 XPS 宽扫描谱图及 Ba 3d 和 Ta 4f 的 XPS 高分辨谱图

Fig. 7 XPS wide scan spectrum (a) and high-resolution XPS spectra of Ba 3d (b) and Ta 4f (c) region for BaTa(O, N)₃ powder prepared by optimization

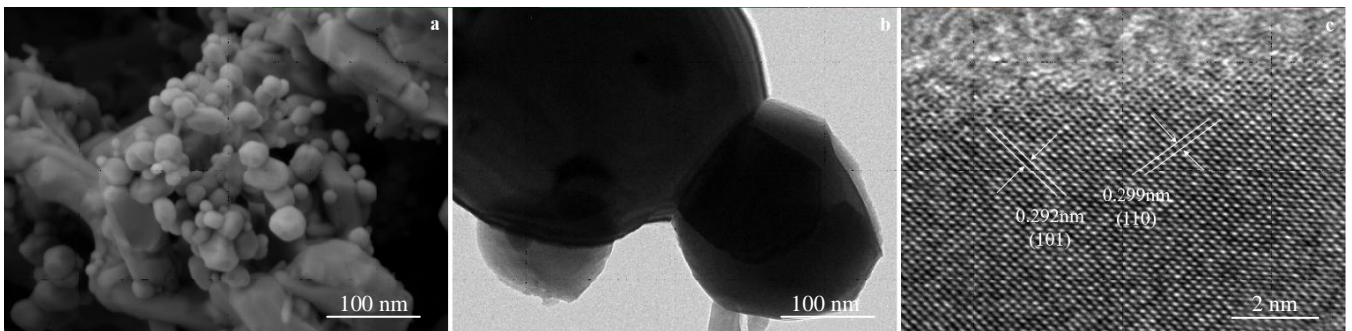


图 8 优化条件下制得 BaTa(O, N)₃ 粉体的 SEM 照片及 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 8 SEM (a), TEM (b) and HRTEM (c) images of BaTa(O, N)₃ powder prepared by optimization

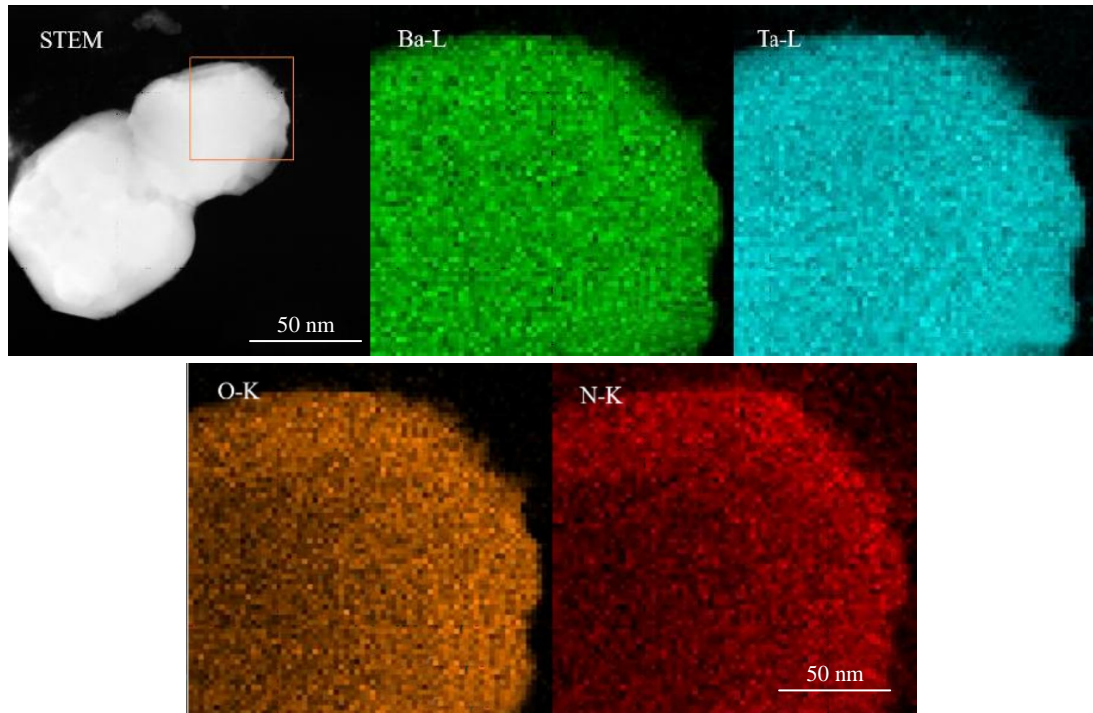


图 9 优化工艺制得 BaTa(O, N)₃ 粉体的 EDS 面扫描

Fig.9 EDS mapping of BaTa(O, N)₃ powder prepared by optimization

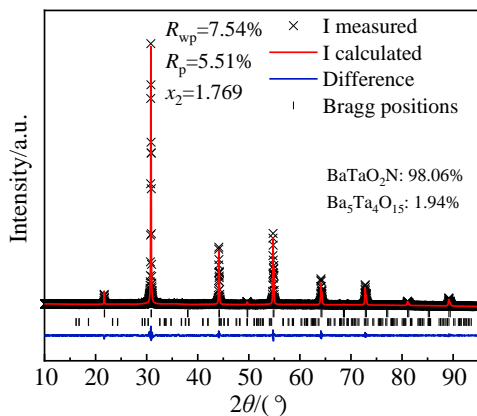


图 10 BaTa(O, N)₃ 粉体的 XRD 图谱的 Rietveld 精修谱图

Fig.10 Rietveld refinement XRD pattern of BaTa(O, N)₃ powder

3 结 论

1) 原料中尿素含量的提高, 有利于粉体合成反应正向充分进行, 同时, 过量尿素也能提供充足的氮源, 以提高所得产物的纯度和产率。

2) 提高升温速率能从动力学上抑制低温下尿素分解, 保留氮源以迅速达到氧氮化物生成的温度, 保证氮化反应充分进行。

3) 最优工艺条件为: 尿素含量为 8 倍化学计量比, 升温速率 300 °C/min, 合成温度 1000 °C, 保温时

间 0~1 min。

4) 采用最优化工艺制得的 BaTa(O, N)₃ 粉体, 合成过程耗时在 10 min 以内, 粉体平均粒径为 50~150 nm, Ba、Ta、O、N 4 种元素分布均匀, 其氧氮化物相 (BaTaO₂N) 含量可达 98.06%。

参考文献 References

[1] Ebbinghaus S G, Abicht H P, Dronskowski R *et al.* *Progress in Solid State Chemistry*[J], 2009, 37(2-3): 173

[2] Li W J, Ionescu E, Riedel R *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, (1): 12 239

[3] Aguiar R. *Synthesis, Properties and Applications of AB(O,N)₃ Oxynitride Perovskites*[D]. Augsburg: Augsburg Universitat, 2008

[4] Li W. *Formability, Synthesis and Properties of Perovskite-type Oxynitrides*[D]. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2015

[5] Ebbinghaus S G, Aguiar R, Weidenkaff A *et al.* *Solid State Sciences*[J], 2008, 10(6): 709

[6] Oka D, Hirose Y, Kamisaka H *et al.* *Sci Rep*[J], 2015, 4(1): 4987

[7] Zhang Y, Masubuchi Y, Motohashi T *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39(3): 3377

[8] Gouin X, Marchand R, Laurent Y. *Solid State Communications*[J], 1995, 93(10): 857

[9] Kim Y I, Woodward P M, Baba-Kishi K Z *et al.* *Chem Mate*[J],

- 2004, 35(16): 1267
- [10] Zhang Y, Motohashi T, Masubuchi Y *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2012, 32(6): 1269
- [11] Chen D, Habu D, Masubuchi Y *et al.* *Solid State Sciences*[J], 2016, 54: 2
- [12] Balaz S, Porter S H, Woodward P M *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2013, 25(16): 3337
- [13] Rachel A, Ebbinghaus S G, Güngerich M *et al.* *Thermochimica Acta*[J], 2005, 438(1-2): 134
- [14] Clarke S J, Hardstone K A, Michie C W *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2002, 14(6): 2664
- [15] Li Duan(李端), Zhang Changrui(张长瑞), Li Bin(李斌) *et al.* *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2011, 41(5): 1
- [16] Gomathi A, Reshma S, Rao C N *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2009, 182(1): 72
- [17] Salamon D, Shen Z. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 475(1): 105
- [18] Salamon D, Maca K, Shen Z. *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(11): 899
- [19] Wang Minghui(王明辉), Zhong Hongbin(钟洪彬), Fan Yuchi(范宇驰) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2017, 32(8): 825
- [20] Giuntini D, Wei X, Maximenko A L *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41(11): 501
- [21] Yamanoglu R, Bradbury W L, Olevsky E A *et al.* *Advances in Applied Ceramics*[J], 2012, 111(7): 422
- [22] Lin Y S, Meyers M A, Olevsky E A. *Advances in Applied Ceramics*[J], 2012, 111(5-6): 269
- [23] Bradbury W L, Olevsky E A. *Scripta Materialia*[J], 2010, 63(1): 77
- [24] Li D, Shen Z. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(12): 3631
- [25] Li D, Elisangela G M, Guo P *et al.* *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2014, 15(4): 45 003
- [26] Li D, De Moraes E G, Colombo P *et al.* *RSC Advances*[J], 2015, 5(35): 27 891
- [27] Li D, Liu Y, Yuan Z *et al.* *Advances in Applied Ceramics*[J], 2019, 118(1-2): 23
- [28] Aguiar R, Logvinovich D, Weidenkaff A *et al.* *Thermochimica Acta*[J], 2008, 471(1-2): 55

Rapid Synthesis of BaTa(O, N)₃ Nano-powder by Pressure-less Spark Plasma Sintering

Ye Shiya, Zeng Liang, Sun Zhe, Li Junsheng, Li Duan, Cao Feng

(Science and Technology on Advanced Ceramics Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: BaTa(O, N)₃ nano-powder was fabricated within minutes with urea as nitrogen source and pressure-less spark plasma sintering technique as a calcination tool. The effects of urea content, heating rate, synthesis temperature and dwell time on the purity of the products were studied and optimized. The composition, microstructure and morphology of the powder prepared by optimized process were analyzed. The results show that excessive urea and proper synthesis temperature benefit the synthesis reaction. The purity of BaTa(O, N)₃ powder can be significantly improved by applying a higher heating rate and an intermediate dwell time. Based on the processing optimization of 8 times molar (urea content), 300 °C/min(heating rate), 1000 °C (synthesis temperature), and 0~1 min (dwell time), the obtained BaTa(O, N)₃ powder possesses an average particle size of 50~150 nm, a uniform Ba/Ta/O/N element as well as a good purity.

Key words: perovskite; oxynitride; pressureless spark plasma sintering; urea

Corresponding author: Li Duan, Ph. D., Assistant Professor, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-87007670, E-mail: duan_li_2016@163.com