

Aurivillius 型钛酸铋钠的低温合成及电性能研究

樊娇娇, 何新华, 陈丹玲

(华南理工大学, 广东 广州 510641)

摘要: 以分析纯的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ 和 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过两次水热法制备 Aurivillius 型钛酸铋钠 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, NBT), 采用 XRD 和 SEM 研究两次水热条件所合成粉体的晶相组成和形貌, 并测量了所得陶瓷的显微结构和电性能。研究表明, 水热法所得纳米粉体由粒径约 1.0 μm 、平均厚度 <100 nm 的片状颗粒堆积而成, 且各元素之比非常接近于 NBT 的化学计量比。NBT 纳米粉体的合成温度低至 260~270 $^\circ\text{C}$, 是已公开报道文献中的最低温度。与传统固相烧结法所得 NBT 陶瓷相比较, 用该水热粉体所得陶瓷具有非常相近的居里温度 ($T_c \approx 674$ $^\circ\text{C}$), 且瓷体致密、细晶 (<2 μm), 高温介电性能获得明显改善。

关键词: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; 水热; 纳米粉; 介电性能

中图分类号: TM271.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-213-05

Aurivillius 型铋层结构压电铁电材料, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (NBT), 居里温度高 ($T_c=655$ $^\circ\text{C}$), 机械品质因数大, 并具有良好的抗疲劳特性和热稳定性, 在高压电、振荡器、大功率器件、铁电存储等方面具有良好的应用前景^[1-3]。Aurivillius 型材料的晶体结构决定了这类材料的共性: 晶粒呈片状, 各向异性大, 矫顽场高, 压电活性低, 难以达到较高致密度, 但可以扬长避短, 通过改性开发应用。NBT 是典型的 Aurivillius 材料, 需要从化学组成和制备工艺突破这些瓶颈, 达到改善其性能的目的。晶粒定向生长技术是一种很有效的改善途径, 而湿化学法则是从原子尺度上实现均匀组成、细化晶粒、调控粉体形貌。目前已通过湿化学法成功制备出一些铋层状铁电材料纳米粉体。以氢氧化钙、氯化钛、硝酸铋为原料, 采用共沉淀法合成粉体, 并在 500 $^\circ\text{C}$ 以上热处理获得粒径约 70 nm 的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 纳米粉体^[4]; 采用溶胶凝胶法, 以乙酸钙、硝酸铋、钛酸丁酯、乙二醇为原料制备溶胶、凝胶后, 500 $^\circ\text{C}$ 热处理开始合成主晶相, 直到 900 $^\circ\text{C}$ 烧绿石相 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 完全消失, 形成单一的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 晶相^[5]。采用化学法制备 NBT 纳米粉体的公开报道极少。Supriya 等^[6]报道了以硬脂酸、硝酸铋、乙酸钠和钛酸丁酯为原料, 通过硬脂酸凝胶法, 将凝胶前驱体在 1200 $^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 后合成长度约 900 nm 的片状 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 颗粒, 但并没有对热处理温度的影响给出详细介绍。这些方法虽然都可以合成铋层

结构的纳米粉体, 但都需要高温热处理过程。

水热法(或溶胶凝胶-水热法)也是合成该类纳米粉体的有效方法, 其合成温度低, 所得粉体颗粒细、结晶好、团聚少、成分可控^[7,8]。已成功制备出钛酸铋 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^[9,10] 及 La^{3+} 、 Nd^{3+} 等掺杂的钛酸铋纳米粉体^[11,12], 但鲜有采用该法并在低于 300 $^\circ\text{C}$ 合成 NBT 粉体的报道。由于 NBT 晶胞中 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层之间存在四层 TiO_6 八面体, A 位的 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})^{2+}$ 位于两 TiO_6 八面体之间, 结构较复杂, 各元素难以按照化学计量比结合。因此, NBT 粉体的水热合成要比 Na^+ 掺杂的钛酸铋复杂得多。本研究结合溶胶凝胶法, 采用两次水热法首次在 260~270 $^\circ\text{C}$ 合成了主晶相接近 NBT 组成的粉体, 分别探讨了两次水热条件对粉体组成的影响; 最后将粉体成型、烧结、测试, 并与固相烧结法所得 NBT 陶瓷进行对比。

1 实验

按化学式 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 称量分析纯的硝酸铋、钛酸四丁酯、乙酸钠。将硝酸铋和乙酸钠分别溶解于乙二醇和蒸馏水中得到溶液 A 和 B; 然后将溶液 B 缓慢加入溶液 A 中, 最后加入钛酸丁酯, 搅拌 2 h 后得到透明溶胶。将溶胶在 85 $^\circ\text{C}$ 干燥 24 h 得到干凝胶, 并研磨成粉。取适量干凝胶粉加入 3~10 mol/L 的 NaOH 溶液中超声分散后倒入水热釜中, 在 180~250 $^\circ\text{C}$ 保温 5~36 h 进行第 1 次水热。将反应产物

收稿日期: 2017-08-12

基金项目: 广东省科技计划项目 (2007A010500012, 2013A011401010)

作者简介: 樊娇娇, 女, 1993 年生, 硕士, 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641, 电话: 020-87110149, E-mail: fanjiao8656@qq.com

洗涤、干燥后得到第 1 次水热纳米粉体，然后加入 3 mol/L 的 NaOH 溶液中超声分散后进行第 2 次水热，在 250~280 °C 反应 24 h 后，将反应产物洗涤、干燥后得到第 2 次水热纳米粉体。将该纳米粉体在 200 MPa 的压力下等静压成型、990 °C 烧结 3 h 后，样品表面烧制金浆电极，进行电性能测试。同时按氧化物固相烧结法于 1120 °C 烧结 2 h 制备 NBT 陶瓷样品，以进行结构和电性能对比。

利用 X 射线衍射仪 (X'Pert PRO, PANalytical) 进行晶相分析；利用扫描电子显微镜 (Nova Nano SEM430, FEI) 观察颗粒尺寸和形貌，并借助 Oxford X-Act 能谱仪进行元素含量分析；采用程序温控箱 (YUDIANG)、Agilent 4288A LCR 测试仪和绝缘电阻测量仪 (Tonghui 2689)，测量不同温度下样品的容量、损耗和绝缘电阻。

2 结果与分析

2.1 一次水热条件的影响

图 1 为 NaOH 浓度为 6 mol/L 时、在 180 和 250 °C 保温 15 h 后所得粉体的 XRD 图谱，图中同时给出 NBT 陶瓷的 XRD 图谱以作对比。可见，当在 180 °C 进行水热反应时，所得粉体的 XRD 图谱中仅在 $2\theta \approx 27.028^\circ$ 、 30.457° 和 32.522° 附近有 3 个衍射峰，且衍射峰较弱；当温度升高到 250 °C 后，这 3 个位置的衍射峰明显增强，其位置与 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的三强峰(JCPDS No.34-0097) 相吻合。同时，在其它位置也出现了较多的衍射峰，说明温度升高促进了晶相的合成以及晶粒的生长。

图 2 为使用不同浓度 (3~10 mol/L) 的矿化剂在 250 °C 保温 5 h 后所得粉体的 XRD 图谱。NaOH 浓度 ≤ 6 mol/L 时，虽然存在较强的衍射峰，但最强峰位置

与 NBT 主峰偏差较大，说明尚未合成 NBT 主晶相，主要物质是组成接近 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 和 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的混合物。NaOH 浓度 ≥ 8 mol/L 时，晶相的衍射峰位置发生偏移，并在 $2\theta \approx 30.312^\circ$ 处出现一小的衍射峰，和 NBT 的 XRD 图谱(JCPDS No.74-1319) 相比，该衍射峰位置非常靠近 NBT 的主衍射峰(109)，且其峰强随 NaOH 浓度的增大而增大。除此之外，与 NBT 位置接近的其它衍射峰也不断增强。矿化剂浓度较高时，OH⁻ 扩散的速度快，夺取质子的能力强，因而更容易夺取 $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 中的 H⁺，形成 TiO_6 八面体^[10,13]，有利于铋层结构的形成。

图 3 为 NaOH 浓度为 6 mol/L 时在 250 °C 水热 5~15 h 后所得粉体的 XRD 图谱。当水热 5 h 时得到的是组成接近 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 和 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的混合物；水热时间增加到 10 h 后，出现与 NBT 的 (109) 主峰位置相近的衍射峰，并且在其它位置也出现相应的衍射峰，说明有少量接近 NBT 的组成形成。水热时间决定了反应中晶化时间的长短，本实验的水热时间不应短于 10 h。

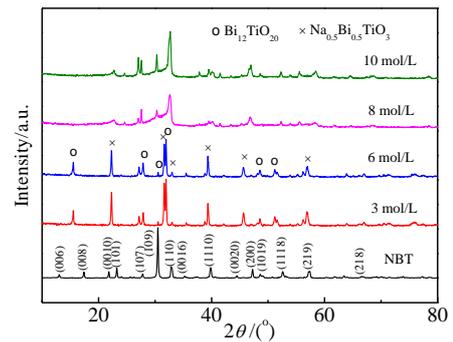


图 2 不同 NaOH 溶液浓度下水热合成粉体的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of hydrothermally derived powders with different NaOH concentrations

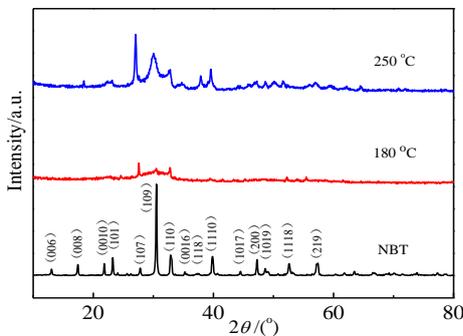


图 1 不同温度下水热合成粉体的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of hydrothermally derived powders at different temperatures

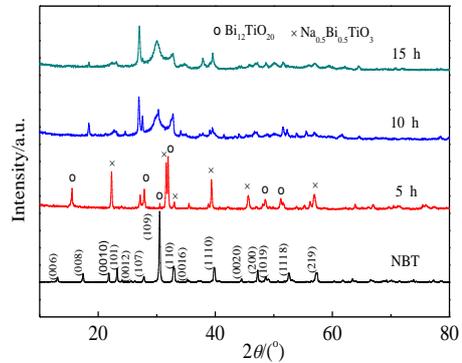


图 3 不同时间下水热合成粉体的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of hydrothermally derived powders with different time

2.2 二次水热条件的影响

通过以上研究发现, 采用一次水热所合成的粉体与 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的化学组成还是有相当大的差距, 虽然出现了接近 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的组成, 但含量少, 仍然以其它相为主。因此, 在一次水热粉体的基础上 ($[\text{NaOH}] \geq 8 \text{ mol/L}$, 水热温度 $> 180 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 $\geq 10 \text{ h}$), 于 $250\sim 280 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行二次水热, 选择 NaOH 浓度为 3 mol/L , 保温 24 h 。所得粉体样品的 XRD 图谱见图 4。

与 NBT 陶瓷的 XRD 图谱相比, 水热粉体的衍射峰明显宽化, 且强度减弱, 说明水热粉体的晶粒细化。各衍射峰位置与 NBT 陶瓷的衍射峰位置接近, 如 (101)、(107)、(109)、(110)、(1110)、(200)、(219) 晶面的衍射峰。当水热温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 除与 NBT 相重合的衍射峰外, 在 2θ 为 25.024° 、 26.957° 等处尚存在一些小峰; 温度升高到 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品的衍射峰变强且更尖锐, 表明 NBT 主晶相的合成率提高, 并且无可察觉的另相峰出现; 当温度继续升高到 $280 \text{ }^\circ\text{C}$, 在 $2\theta \approx 18.539^\circ$, 23.18° , 39.61° , 45.825° 开始出现一些另相峰。 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 所合成粉体的显微形貌见图 5, 粉体由多个晶粒团聚在一起组成, 单个晶粒呈片状, 厚度 $< 100 \text{ nm}$, 大量片状晶粒团聚在一起形成小颗粒。能谱分析表明, Na 、 Bi 、 Ti 、 O 各元素的含量比约为 $0.47:4.55:4.08:14.93$, 接近 NBT 的化学计量组成。

2.3 所得陶瓷的结构及电性能

将水热法所得粉体成型、于 $990 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后所得陶瓷样品的显微形貌见图 6a, 与之对比, 图 6b 是采用固相烧结法于 $1120 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结所得 NBT 陶瓷样品的显微形貌。可明显看出, 2 种方法所得陶瓷都保持片状晶粒, 并都具有较高的致密度。采用水热法制备的 NBT 陶瓷样品具有较小的晶粒粒度, 晶粒长度 $< 2 \text{ } \mu\text{m}$, 厚度一般 $< 400 \text{ nm}$, 晶粒形状各向异性减小, 因而更利

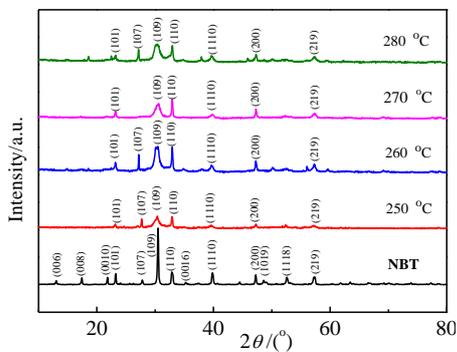


图 4 不同温度下水热合成粉体的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of hydrothermally derived powders at different temperatures

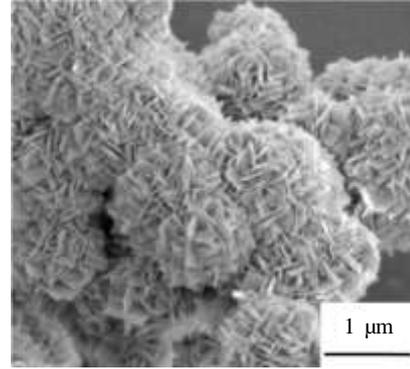


图 5 水热粉体的显微形貌

Fig.5 SEM image of hydrothermally derived powders

于大面积范围内陶瓷致密度的提高; 而固相烧结所得陶瓷晶粒长度一般 $> 5 \text{ } \mu\text{m}$ 。水热纳米粉体的高化学活性使 NBT 陶瓷可以实现在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下的低温烧结, 是产生这一差别的主要原因。

图 7 为 1 MHz 频率下测量的采用 2 种方法所得 NBT 陶瓷的介电系数和损耗随温度的变化。可以发现, 采用水热法所得的 NBT 陶瓷的介电系数在整个测量温区范围内都低于固相烧结陶瓷, 特别是居里峰明显降低且显著宽化, 但两者居里峰的位置即居里温度则相差不大, 分别为 674 和 $678 \text{ }^\circ\text{C}$, 这也说明采用 2 种方法所得陶瓷的化学组成比较接近。在温度 $T < 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 2 种方法所得陶瓷的损耗都较低; 当温度升高到 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上后, 采用水热法所得 NBT 陶瓷的 $\tan\delta$ 明显小于固相烧结所得陶瓷。陶瓷显微结构的变化如晶粒细化特别是晶粒形状各向异性的显著降低是造成介电系数和损耗减小、介温特性改善的主要原因, 另外低温烧结减少了低熔点物质的挥发、保持组成的化学计量比因而改善了电性能。

图 8 示出陶瓷的直流电导率 σ_{dc} 随温度的变化, 两者的直流电导率的对数与温度的倒数 ($1000/T$) 基本上都呈线性关系, 满足 Arrhenius 公式:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1)$$

当温度低于 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 采用水热法所得 NBT 材料的电导率小于固相烧结所得陶瓷。当温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其电导率为 $7.53 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, 仍保持在较高的水平。 $\ln\sigma - 1000/T$ 曲线的斜率表示激活能的大小, 对曲线进行线性拟合, 可得用水热和固相法所得 NBT 陶瓷的激活能 E_a 分别为 1.72 和 1.51 eV 。采用水热法所得的 NBT 陶瓷内部晶粒小, 晶界势垒较多, 粒子迁移较困难, 因而导致激活能较大, 电导率降低^[14,15]。

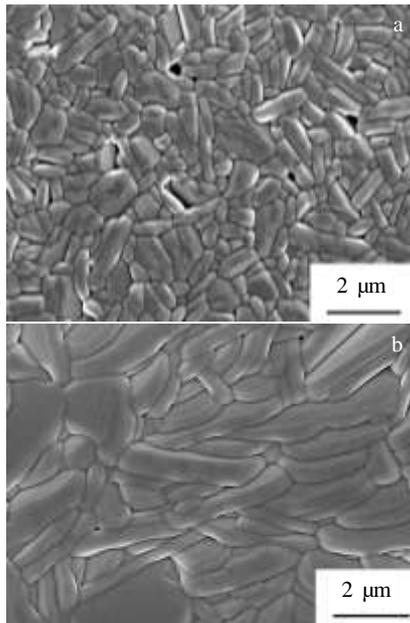


图 6 不同方法制备的 NBT 陶瓷的显微形貌

Fig.6 SEM images of NBT ceramics synthesized by hydrothermal (a) and conventional (b) methods

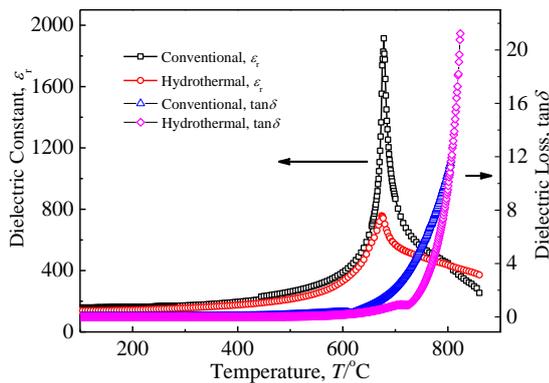


图 7 NBT 陶瓷的介电系数和损耗的温度特性

Fig.7 ϵ_r and $\tan\delta$ of NBT ceramics as a function of temperature

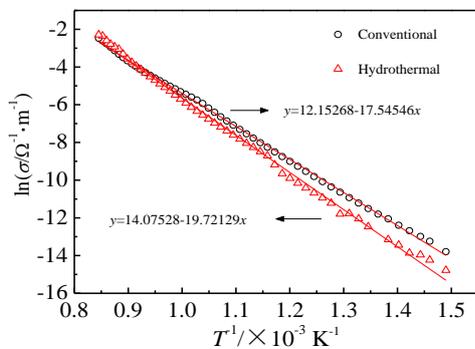


图 8 NBT 陶瓷的直流电导率随温度的变化

Fig.8 DC conductivity of NBT ceramics as a function of temperature

3 结 论

1) 采用溶胶凝胶法结合二次水热法制备了组成接近化学计量比的片状 NBT 粉体, 获得了制备 NBT 纳米粉体的较佳水热合成条件: (1) 第 1 次水热: NaOH 浓度 ≥ 8 mol/L, 水热温度 > 180 °C, 保温 ≥ 10 h; (2) 第 2 次水热: NaOH 浓度为 3 mol/L, 水热温度 260~270 °C, 保温 24 h。

2) 所得陶瓷可在 1000 °C 以下低温烧结, 虽然介电常数有所减小, 但其损耗和电导率显著降低, 并具有良好的高温稳定性, 有望应用于高温高频领域。

参考文献 References

[1] Raghavan C M, Kim J W, Song T K *et al. Appl Surf Sci*[J], 2015, 355: 1007
 [2] Wang C M, Wang J F, Zhang S J *et al. J Appl Phys*[J], 2009, 105(9): 094 110
 [3] Takenaka T, Sakata K, Toda K. *Jpn J Appl Phys*[J], 1985, 24(S2): 730
 [4] Deshmukh R G, Vaishampayan M V, Darshane S L *et al. Mater Lett*[J], 2008, 62(12-13): 1751
 [5] He Xinhua(何新华), Ye Changmao(叶常茂), Chen Zhiwu(陈志武) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S2): 376
 [6] Supriya S, Kalainathan S, Swaroop S. *Arch Appl Sci Res*[J], 2010, 2(5): 386
 [7] Kanie K, Mizutani H, Terabe A *et al. Jpn J Appl Phys*[J], 2011, 50(9S2): 09ND09
 [8] Liu J B, Wang H, Hou Y D *et al. Nanotechnology*[J], 2004, 15(7): 777
 [9] Xu H W, Bowman K J, Slamovich E B. *J Am Ceram Soc*[J], 2003, 86(10): 1815
 [10] Shi Y H, Cao C S, Feng S H. *Mater Lett*[J], 2000, 46(5): 270
 [11] Hu J Q, Yu Y, Guo H *et al. J Mater Chem*[J], 2011, 21(14): 5352
 [12] Chen Z W, Kang X B, Lu Z Y *et al. JACS*[J], 2013, 96(7): 2042
 [13] Moon J, Suvaci E, Li T *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2002, 22(6): 809
 [14] Tanwar A, Sreenivas K, Gupta V. *J Appl Phys*[J], 2009, 105(8): 084 105
 [15] Fang P Y, Xi Z Z, Long W *et al. J Alloy Compd*[J], 2013, 575: 61

Synthesis and Electrical Properties of Aurivillius-type Sodium Bismuth Titanate at Low Temperatures

Fan Jiaojiao, He Xinhua, Chen Danling

(South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The Aurivillius-type sodium bismuth titanate ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, NBT) powders were prepared by two-step hydrothermal routes with starting chemicals containing $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ and $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The crystalline phase and morphology of hydrothermally derived powders were investigated by XRD and SEM, and the microstructure and electrical properties of derived ceramics were measured. The results indicate that the elemental ratio in the composition of hydrothermally derived nanopowders is very close to stoichiometric ratio of NBT, which possesses an average diameter of about 1.0 μm and a thickness of less than 100 nm. The synthesis temperatures of NBT nanopowders are as low as 260~270 $^\circ\text{C}$, which is the lowest temperature among those published literatures. Compared with NBT ceramics by solid state sintering process, the ceramics resulting from hydrothermally derived powders, with dense ceramic body and fine grain size (<2 μm), have very similar Curie temperature (≈ 674 $^\circ\text{C}$) and improved dielectric properties at high temperature.

Key words: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; hydrothermal; nanopowders; dielectric properties

Corresponding author: He Xinhua, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, Tel: 0086-20-87110149, E-mail: imxhhe@scut.edu.cn