

Исследование порошков титаната бария, изготовленных методом твердофазного синтеза и в среде сверхкритического водного флюида

Холодкова Анастасия Андреевна^{1,2}

Kholodkova Anastasia Andreevna anastasia.kholodkova@gmail.com,

Смирнов Алексей Денисович¹

Smirnov Aleksey Denisovich alex-smv99@yandex.ru,

Пономарев Сергей Григорьевич¹, к.ф.-м.н.

Ponomarev Serguei Grigorievich s.ponomarev@mami.ru,

Тарасовский Вадим Павлович¹, к.т.н.

Tarasovskii Vadim Pavlovich tarasvp@mail.ru,

Данчевская Марина Николаевна^{1,2}, к.х.н.

Danchevskaya Marina Nikolaevna mardan@kge.msu.ru,

Ивакин Юрий Дмитриевич², к.х.н.

Ivakin Yurii Dmitrievich ivakin@kge.msu.ru

¹ ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет», г. Москва, ул.

Б. Семеновская, д. 38,

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва,

Ленинские Горы, д.1, стр. 3

Аннотация: работа направлена на исследование особенностей получения порошка чистого титаната бария $BaTiO_3$ традиционным методом твердофазного синтеза и новым способом с использованием среды сверхкритического водного флюида. Результаты позволяют устранить ряд недостатков традиционной технологии и представляют возможности нового способа получения $BaTiO_3$ как сырья для производства конденсаторной керамики.

Abstract: the study is aimed at obtaining of pure barium titanate $BaTiO_3$ powder by traditional method of solid-state synthesis and by new method

utilizing supercritical water medium. The results allow elimination of several shortcomings of the traditional technology and present the potentialities of new method of BaTiO₃ synthesis for further application in dielectric ceramics.

Реферат

В докладе представлены результаты исследований, выполненных в рамках государственного задания № 10.2729.2017/ПЧ. В задачу исследования входило определение оптимальных условий проведения реакции образования BaTiO₃ твердофазным способом и в среде сверхкритического водного флюида на основании данных о фазовом составе и морфологии изготовленных порошков. Цель работы заключалась в получении чистого порошка BaTiO₃, перспективного для дальнейшего изготовления плотной конденсаторной керамики, двумя различными методами. Установлено, что путем твердофазного синтеза такой продукт может быть получен при температуре 1300°C, в среде сверхкритического водного флюида – при 400°C и давлении 26 МПа.

Ключевые слова: титанат бария, прекурсор, твердофазный синтез, сверхкритический водный флюид, керамические конденсаторы.

Keywords: barium titanate, precursor, solid state synthesis, supercritical water, ceramic capacitors.

Введение

Одним из наиболее важных и широко используемых материалов для создания различных типов одно- и многослойных керамических микроконденсаторов является титанат бария. Керамика на основе BaTiO₃ обладает высокой диэлектрической проницаемостью и низкими значениями тангенса угла диэлектрических потерь, стабильными диэлектрическими свойствами в широком интервале температур, включая комнатную. При производстве керамических конденсаторов важную роль

играет выбор качественного сырья для изготовления диэлектрических слоев. Основным сырьем для получения этих компонентов конденсаторов служит мелкокристаллический порошок BaTiO_3 . Характеристики этого порошка во многом зависят от способа его синтеза.

В настоящее время в литературе известно множество методов получения порошков сложных оксидов, которые применимы также для синтеза BaTiO_3 . Эти методы можно разделить на несколько основных групп: традиционный для керамической технологии твердофазный синтез, механохимический синтез, методы комплексообразования, золь-гель метод, гидротермальный метод [1,2]. Развитие указанных методов направлено на получение дисперсного BaTiO_3 высокой степени чистоты с нано- и субмикронным размером кристаллов. В промышленности наиболее используемыми являются методы твердофазного и гидротермального синтеза в силу сравнительной простоты и экономичности этих процессов. Однако продукт, изготовленный этими способами, обладает определенными недостатками [3,4]. В случае высокотемпературного твердофазного синтеза основной проблемой является крупный размер, высокая степень агломерации и неконтролируемая форма частиц BaTiO_3 , препятствующие в дальнейшем формованию и спеканию плотной керамики. Также порошок, изготовленный твердофазным путем, часто имеет неоднородный состав и бывает загрязнен примесями полититанатов бария. Продукт, полученный гидротермальным методом, характеризуется изометричной формой кристаллов и их узким размерным распределением в нано- или субмикронном диапазоне. При этом существенным недостатком гидротермально полученного порошка BaTiO_3 является высокое содержание воды и гидроксильных групп в структуре, не позволяющее достигнуть высокой плотности керамики и приводящее к ее деформации при спекании. В качестве нового перспективного решения этой проблемы может быть предложен переход из докритического состояния водной реакционной среды в сверхкритическое ($T > 374^\circ\text{C}$, $p >$

22,1 МПа). При этом изменяются многие физико-химические свойства воды, в частности, плотность и диэлектрическая проницаемость, что способствует более полному удалению ее молекул из кристаллов продукта [5,6].

Для получения плотной диэлектрической керамики на большинстве российских предприятий, производящих устройства микроэлектроники, требуется в качестве сырья порошок чистого BaTiO_3 с размером частиц от единиц до десятых долей микрон. Настоящая работа направлена на оптимизацию условий твердофазного синтеза и синтеза в водной среде титаната бария, удовлетворяющего поставленным требованиям.

Твердофазный синтез

В качестве исходного сырья для получения титаната бария методом твердофазного синтеза использовали химически чистые BaCO_3 и TiO_2 в модификации рутила. Реагенты смешивали в стехиометрическом соотношении и измельчали в планетарной мельнице. В результате был получен порошок со средним размером частиц 1,1 мкм (рис. 1).

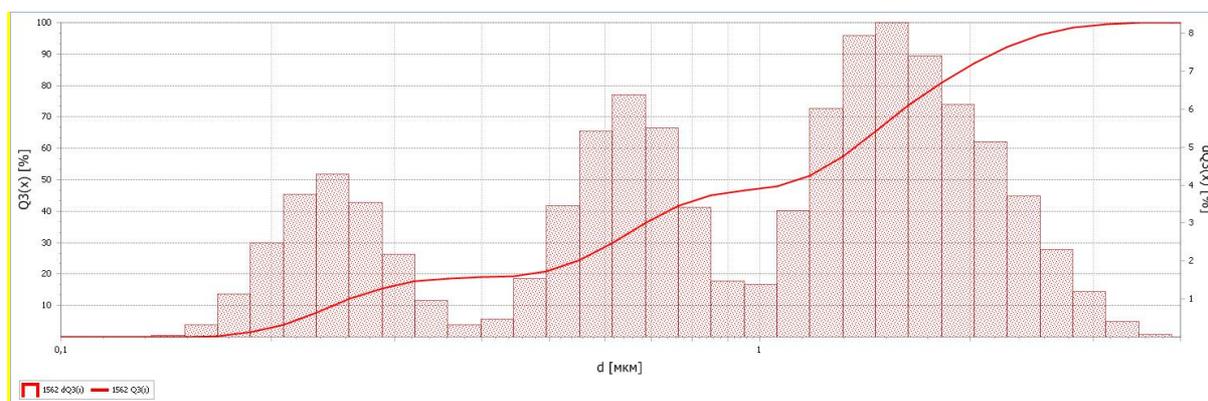


Рисунок 1 – Интегральная (сплошная линия) и дифференциальная (гистограмма) функции распределения частиц по размерам для смеси исходных компонентов TiO_2 и BaCO_3

Согласно данным литературы, твердофазный синтез BaTiO_3 проводят при температуре от 850 до 1400°C [1]. Выбор условий зависит от фазового состава и морфологии используемых реагентов. Для определения оптимального температурного интервала для обработки подготовленной

смеси был произведен ее термический анализ (рис. 2). Основная потеря массы образцом смеси при нагревании происходит при температуре от 600 до 1000°C и связана с разложением BaCO_3 . Известно, что чистый BaCO_3 разлагается с выделением CO_2 около 820°C, однако в присутствии реакционноспособного TiO_2 этот процесс начинается при более низкой температуре [4]. Таким образом, синтез BaTiO_3 целесообразно проводить при температуре выше 1000 °С при постоянной массе реакционной смеси. При 1230-1371°C на кривой дифференциальной сканирующей calorиметрии (ДСК) наблюдается ряд эндо-эффектов, сопровождающих образование титанатов различного состава.

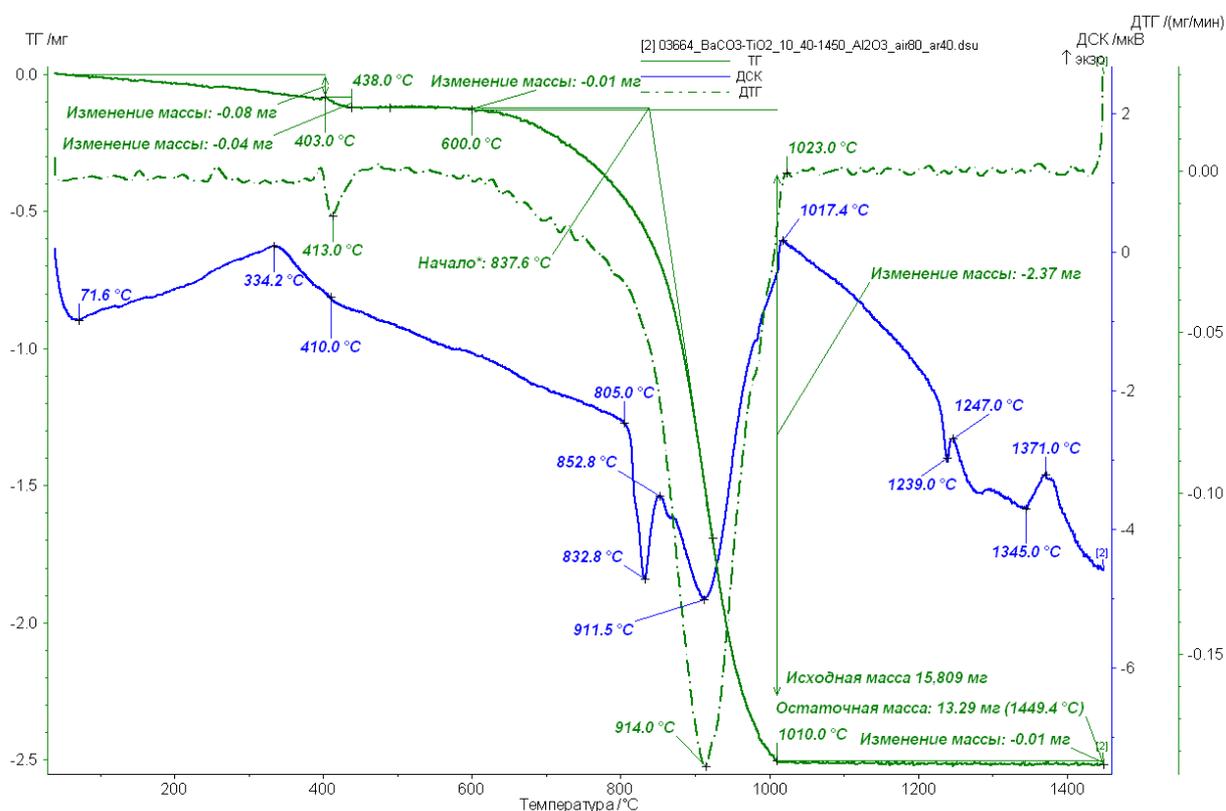


Рисунок 2 – Термический анализ смеси BaCO_3 и TiO_2

Синтез порошка BaTiO_3 проводили при температурах 1100, 1200, 1300, 1350 и 1400°C при медленном нагреве и изотермической выдержке в течение 1 ч. В результате каждой термообработки был получен непрочный спек, легко поддающийся размолу. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) полученных образцов, в порошках, синтезированных при

1100-1200°C, присутствуют фазы метатитаната бария BaTiO_3 , а также полтитанатов состава Ba_2TiO_4 и BaTi_4O_9 и разупорядоченного TiO_2 . Подобный состав не полностью прореагировавших смесей отражает диффузионный характер превращения. Полтитанаты являются промежуточными продуктами, которые образуются в стехиометрической смеси реагентов в процессе диффузии ионов бария в матрицу TiO_2 [7,8]. При 1300-1350°C реакция между исходными оксидами проходит полностью, и полученные образцы содержат BaTiO_3 без примесей других фаз. Обработка реакционной смеси при 1400°C ведет к появлению примесей полтитанатов в результате перегрева.

Морфология порошков, синтезированных при 1100-1400°C, исследованная с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведена на рис. 3. Образцы, в которых превращение реагентов произошло не полностью (1100-1200°C), имеют близкую морфологию и состоят из рыхлых агломератов субмикронных кристаллов, а также отдельных частиц неправильной формы и размером 0,5-3 мкм. В результате синтеза при 1300°C был получен порошок, преимущественно состоящий из микронных частиц более крупных размеров также различной формы. При более высокой температуре (1350-1400°C) наблюдалось сильное агломерирование и частичное спекание с образованием поликристаллов размером от десятков до сотен микрон. С помощью метода лазерной дифракции установлено, что средний размер частиц порошков увеличивается в ростом температуры синтеза от 7 мкм для 1200°C до 15-17 мкм для 1300 и 1350°C. Образец, изготовленный при 1300°C, имеет удельную поверхность 4,2 м²/г.

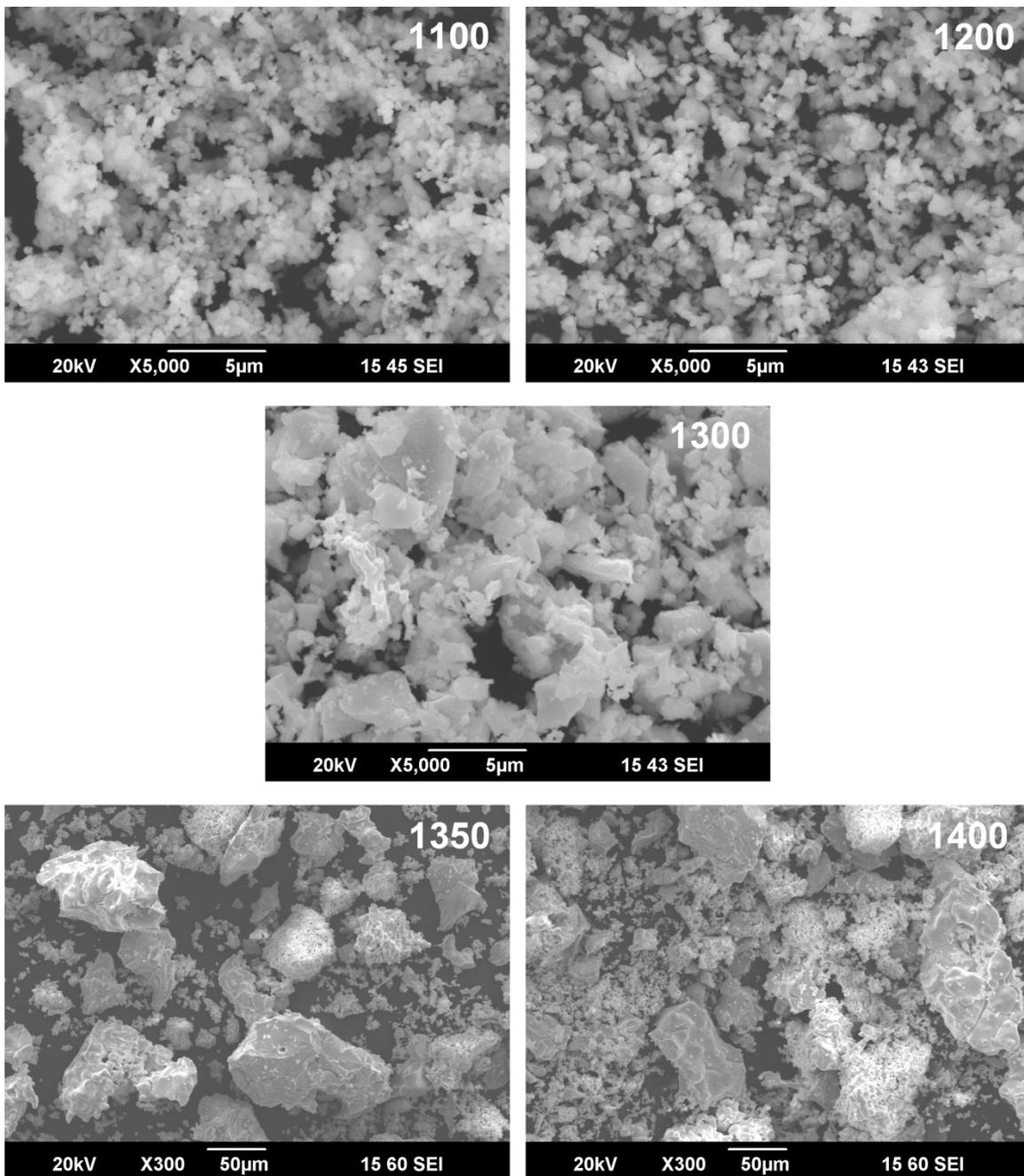


Рисунок 3 – Морфология порошков, полученных из смеси BaCO_3 и TiO_2 в результате твердофазного синтеза при температуре 1100-1400°C

Синтез в среде сверхкритического водного флюида

Для синтеза BaTiO_3 в среде сверхкритического водного флюида (СКВФ) в качестве реагентов были использованы химически чистые BaO и TiO_2 в модификации рутила. Эквимольные смеси исходных веществ были подвергнуты обработке в СКВФ при температуре 380 и 400°C и давлении 23,5 и 26,0 МПа, соответственно, в течение 20 ч. в реакторе периодического действия. По результатам РФА, полное превращение

реагентов при выбранной продолжительности процесса было достигнуто при 400°C и давлении 26 МПа. В образце, синтезированном при 380°C, присутствовали малые количества исходного TiO_2 , а также $BaCO_3$. Образцы, полученные в среде СКВФ, имеют схожую морфологию и состоят из округлых слабо агломерированных кристаллов (рис. 4). Определенный методом лазерной дифракции средний размер частиц $BaTiO_3$ (агломератов), полученного при 400°C, составил 1,5 мкм. Удельная поверхность порошка составила 7,6 м²/г.

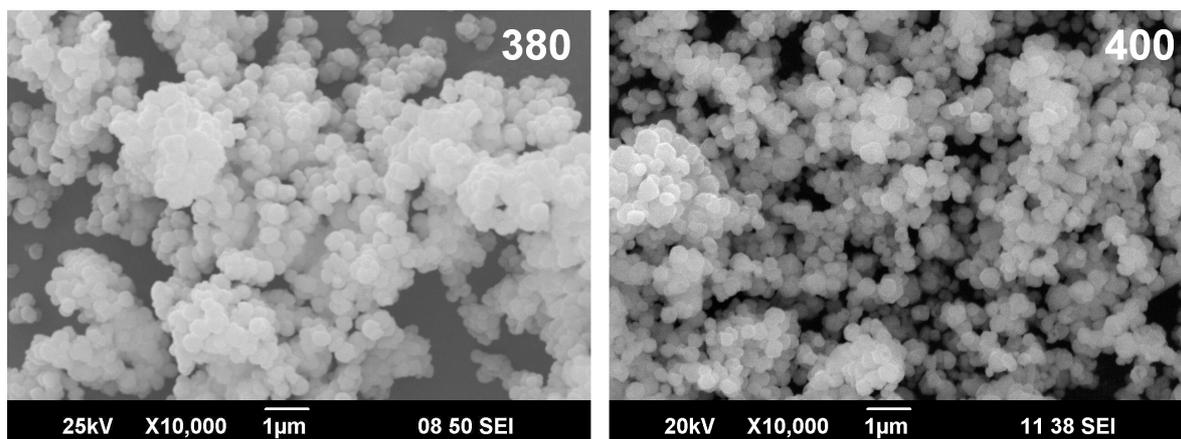


Рисунок 4 – Морфология порошков, полученных из смеси BaO и TiO_2 в среде СКВФ при температуре 380-400°C и давлении 23,5-26,0 МПа

С помощью термического анализа установлено, что после синтеза в СКВФ при 400°C $BaTiO_3$ содержит 0,242 масс.% воды в адсорбированном состоянии и в виде гидроксильных групп в решетке. Ранее сообщалось, что гидротермальный синтез в докритической среде позволяет получить $BaTiO_3$ со средним содержанием воды около 1,5 масс.% [4]. Таким образом, благодаря использованию СКВФ как среды для синтеза $BaTiO_3$ удалось понизить эту величину на порядок.

Обсуждение результатов и выводы

На основании полученных данных можно заключить, что для твердофазного синтеза $BaTiO_3$ из выбранных реагентов оптимальной температурой является 1300°C. Понижение температуры синтеза не позволяет достигнуть полного превращения реагентов, тогда как при более

высокой температуре образуются крупные частицы, не активные к дальнейшему спеканию, и также возникают нежелательные примесные фазы.

Проведенное исследование позволило установить условия твердофазного синтеза и синтеза в среде СКВФ, позволяющие получить чистый однофазный $BaTiO_3$. Особенности морфологии порошка, синтезированного твердофазным способом, указывают на необходимость дополнительной оптимизации условий синтеза, такой как проведение дополнительной механической обработки прекурсора или использование реагентов с более мелким размером частиц. В водном флюиде при 400°C и 26 МПа был изготовлен порошок, состав и морфологические свойства которого характеризуют его как качественное сырье для изготовления плотной керамики [9]. Такой порошок обладает преимуществом перед синтезированным твердофазным методом, поскольку имеет более мелкий размер частиц и более высокую удельную поверхность, что указывает на повышенную активность к спеканию.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания на тему «Разработка перспективного метода получения ультрадисперсного титаната бария ($BaTiO_3$) как основного компонента в производстве керамических конденсаторов» № 10.2729.2017 от 31 мая 2017 г. с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Научно-технологические технологии в машиностроении» Московского Политеха (Номер для публикаций: 10.2729.2017/4.6).

Литература

- [1] C. Pithan, D. Hennings, R. Waser. Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders for MLCC // Int. J. Appl. Ceram. Technol. - 2005. - №2. - С. 1–14.
- [2] G. Philippot, C. Elissalde, M. Maglione, C. Aymonier. Supercritical fluid technology: A reliable process for high quality BaTiO₃ based nanomaterials // Adv. Powder Technol. - 2014. - №25. - С. 1415–1429.
- [3] Y. Hakuta. Barium titanate nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions. // Nanoparticle Technol. Handb. - Amsterdam: Elsevier, 2012. - С. 473–477.
- [4] D.H. Yoon. Tetragonality of barium titanate powder for a ceramic capacitor application. // J. Ceram. Process. Res. - 2006. - №7. - С. 343–354.
- [5] Y. Hakuta, H. Ura, H. Hayashi, K. Arai. Effect of water density on polymorph of BaTiO₃ nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions. // Mater. Lett. - 2005. - №59. - С. 1387–1390.
- [6] G. Brunner. Hydrothermal and Supercritical Water Processes, Volume 5. / G. Brunner. - Amsterdam: Elsevier, 2014. - 604 с.
- [7] S.S. Ryu, S.K. Lee, D.H. Yoon. Synthesis of fine Ca-doped BaTiO₃ powders by solid-state reaction method-Part I: Mechanical activation of starting materials. // J. Electroceramics. - 2007. - №18. - С. 243–250.
- [8] A. C. Roy, D. Mohanta. Structural and ferroelectric properties of solid-state derived carbonate-free barium titanate (BaTiO₃) nanoscale particles. // Scr. Mater. - 2009. - №61. - С. 891–894.
- [9] В.П. Тарасовский, А.А. Холодкова, М.Н. Данчевская, С.Г. Пономарев, А.А. Васин, А.Д. Смирнов. Некоторые технологические аспекты получения порошка и керамики на основе титаната бария. // Сборник докладов 10-го Международного

симпозиума "Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка". Том 1. - Минск: "Беларуская навука", 2016. - 587 с.