

共沉淀法制备 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷

杨 雁, 李盛涛

(西安交通大学 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 为了降低 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电损耗, 保持高介电常数, 采用共沉淀法制备 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷. 研究了前驱粉料的热分解过程、煅烧后粉料的物相结构、陶瓷的显微结构和介电性能, 并考察了 Ca、Cu 混合溶液 pH 值对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷性能的影响. 结果表明: 当 Ca、Cu 混合溶液 pH 值为 5.1 时, 制备的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电损耗最低, 而且能保持高介电常数. 在室温下, 频率为 1kHz 时, 介电常数为 1.4×10^4 , 介电损耗为 0.037. 通过对陶瓷性能对比, 发现共沉淀反应中各元素的沉淀比例, 陶瓷的微观结构和介电性能均受该 pH 值的影响. 因此, Ca、Cu 混合溶液的 pH 值对降低 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电损耗、保持高介电常数影响很大.

关 键 词: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷; 共沉淀; pH 值; 介电损耗

中图分类号: TM283

文献标识码: A

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Prepared by Coprecipitation Method

YANG Yan, LI Sheng-Tao

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to reduce the dielectric loss and retain the high dielectric constant, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics were prepared by coprecipitation method. The thermal decomposition process of precursor was studied by TG/DTG and FTIR. The $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ phase structure was confirmed by X-ray diffraction. The dielectric spectra and I - V characteristics were measured at room temperature. Ca-Cu solutions with different pH values were used. It is found that when the pH value of Ca-Cu solutions is 5.1, the dielectric constant of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics is still high and dielectric loss reaches the lowest. At room temperature, the dielectric constant is 1.4×10^4 and the dielectric loss is 0.037, when the frequency is 1kHz. The precipitation of each element, microstructure and dielectric properties of ceramics are affected by the pH value of Ca-Cu solution. Thus the pH value of Ca-Cu solution is one of the key points to decrease dielectric loss and improve dielectric constant of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics.

Key words: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; coprecipitation; pH value; dielectric loss

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷是近年来发现的巨介电常数材料^[1]. 室温下, 介电常数值高达 1×10^5 (1kHz), 在 100~380K 的温度范围内几乎保持不变, 而在 100K 附近突然下降到 100 左右, 但不存在任何长程结构上的相变^[1-2]. 这种反常的介电性能引起了国内外学者们的极大关注.

在理论方面关于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的研究, 主要致力于解释其巨介电性的起因, 出现了多种理论^[1-5],

其中内部阻挡层电容模型被广泛接受. 在应用方面, 由于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷具有巨介电常数, 有可能作为高储能密度材料, 但相对较高的介电损耗值制约了这方面的应用, 所以迫切需要降低 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电损耗.

通过 Nb、Fe^[6]、Al^[7]、Zr^[8]、Si^[9]等元素的掺杂, 或与 CaTiO_3 复合^[10]等方法, 能降低 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电损耗(0.0158, 1kHz), 但同时介电常数也大

收稿日期: 2009-11-03, 收到修改稿日期: 2010-02-02

基金项目: 国家杰出青年科学基金(50625721); 国家自然科学基金(50972118)

作者简介: 杨雁(1984-), 女, 博士研究生. E-mail: ffmrain@stu.xjtu.edu.cn

通讯联系人: 李盛涛, 教授. E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn

幅下降 (4900, 1kHz)^[7]. 共沉淀法制备的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷, 也能使介电损耗有所降低 (0.2, 1kHz), 而介电常数相对较高 (539000, 1kHz)^[11].

由于共沉淀法制备的多组分陶瓷, 可以使各反应原料在分子级别接触和反应, 得到纯度更高、更均匀的超细前驱粉料, 从而改善陶瓷显微结构, 进而避免传统固相反应法中出现由于制备方法导致的性能下降^[12-14]. 但是钛盐不易溶于水, 这给 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的制备带来了难度. 学者们采用先将 TiCl_3 溶于水, 再在其中通入空气将 Ti^{3+} 氧化为 Ti^{4+} ^[11,15-16], 或者将 TiCl_4 溶于冰水, 再经过几步反应的方法获得澄清钛盐溶液^[17-18], 上述步骤较为复杂, 不易操作, 且制备的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电损耗的降低幅度不够理想.

本工作采用共沉淀方法, 加入定量反应物, 调节钛、草酸混合溶液的 pH 值, 制备 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷, 并研究了 pH 值对降低 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电损耗的作用.

1 实验

1.1 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 前驱粉料及陶瓷的制备

采用草酸、钛酸丁酯、草酸钠、硝酸钙、醋酸钙、硝酸铜、醋酸铜为原料, 具体工艺流程如图 1 所示.

钛、草酸混合溶液的 pH 值控制在 3 左右, 才能获得澄清溶液^[19], 以便后续反应的进行. 所以先将等摩尔比的钛酸丁酯和草酸溶液混合, 得到黄白色沉淀, 再在溶液中加入等摩尔的草酸钠溶液, 搅拌后使沉淀溶解, 此时澄清的钛、草酸溶液 pH 值为 3 左右.

在保证 Ca 和 Cu 离子比例为 1:3 的前提下, 使

用了三种不同的硝酸盐与醋酸盐的比例, 获得的 Ca、Cu 混合溶液 pH 值分别为 5.10、5.20 和 5.60, 制备的试样分别表示为试样 A、B 和 C.

将 Ca、Cu 混合溶液倒入搅拌的澄清的钛、草酸混合溶液, 经数小时反应后, 得到淡蓝色沉淀, 沉淀经数次洗涤, 并在 90℃ 干燥 24h 后, 得到前驱粉料.

将前驱粉料在 950℃ 预烧 10h, 经造粒后, 压制成 $\phi 12.6 \text{ mm} \times (1 \sim 2) \text{ mm}$ 的圆片状生坯. 生坯在空气气氛下 1100℃ 烧结 20h, 升温 and 降温速率分别是 200℃/h 和 150℃/h.

1.2 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 前驱粉料及陶瓷的性能表征

三种试样热分解特性无明显差别, 以 A 试样为例进行分析. 使用热重分析仪 (METTLER, TGA/SDTA851^o), 以 10℃/min 的升温速率, 在空气气氛下分析前驱粉料在 25~1100℃ 温度范围内的热失重特性. 将前驱粉料分别在 200、400、600 和 950℃ 煅烧 2h, 使用傅里叶变换红外光谱仪 (岛津 IRpresitge-21) 分析其中所含有的官能团, 测试条件为: 波长范围 400~4000 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 10 次.

采用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪, 分析 950℃ 煅烧 10h 后粉料的晶体结构. 使用偏光显微镜 (OLYMPUS, BX51M) 观察陶瓷表面显微结构. 将试样表面打磨光滑, 溅射金电极, 使用 Novocontrol 宽频介电谱仪测试试样常温介电频谱, 外接法测量试样 I - V 特性.

2 实验结果与讨论

2.1 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 前驱粉料的热分解分析

图 2 为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 前驱粉料的 TG/DTA 曲线.

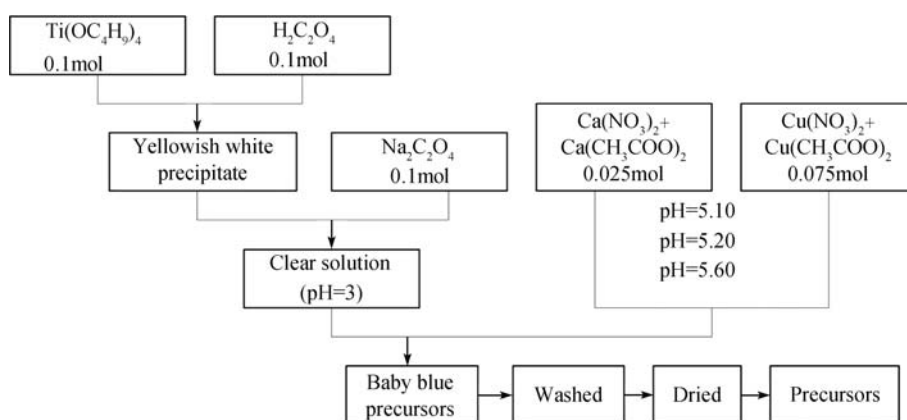


图 1 共沉淀法制备 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 前驱粉料的工艺流程

Fig. 1 Flow chart of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthesis by coprecipitation method

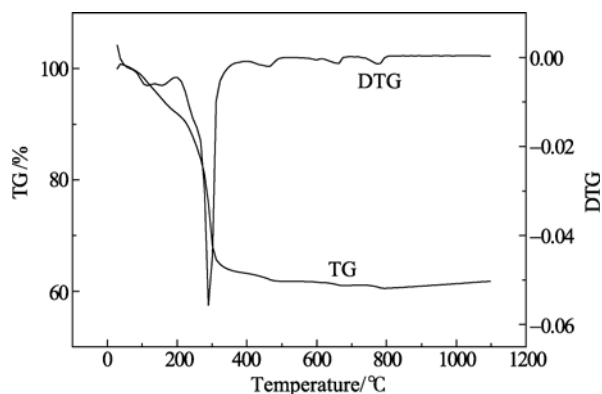


图 2 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 前驱粉料的 TG/DTA 曲线
Fig. 2 TG/DTA curves of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ precursors

几个失重的过程分别对应于: 200℃以下, 失去结晶水; 200~500℃, 草酸根分解, 形成碳酸盐; 500~950℃, 碳酸根分解, 最终形成 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

煅烧前后粉料红外光谱曲线如图 3 所示. 未煅烧的粉料在 3600 cm^{-1} 附近出现了代表结晶水的峰^[20]. 粉料在 200℃以上煅烧后, 失去结晶水. 在 400℃以上煅烧后, $1750\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 代表 $\text{C}=\text{O}$ 的峰^[20]消失, 并在 1500 cm^{-1} 附近出现代表 CO_3^{2-} 的峰^[20], 证明了草酸根在 200℃以上的分解形成 CO_3^{2-} 的过程. 随着煅烧温度的升高, 1500 cm^{-1} 附近的峰逐渐消失, 说明 CO_3^{2-} 发生分解. 总之, 通过红外光谱分析, 证实了热分解的三个过程.

2.2 晶体及微观结构

图 4 为前驱粉料在 950℃下煅烧 10h 的 XRD 结果. 表明: 粉料的主相为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 相, 存在 TiO_2 相, 还有极少量 CaTiO_3 和 CuO 相. 三种试样的结果对比表明: 试样 C 杂相含量最大, 试样 B 次之, 试样 A 杂相含量最小.

Ti 的沉淀是由 Ti 与草酸之间的络合平衡破坏引

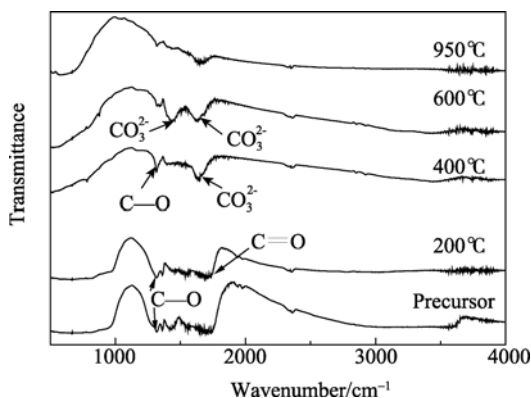


图 3 不同温度煅烧 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 前驱粉料 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR spectra of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ precursors calcined at different temperatures

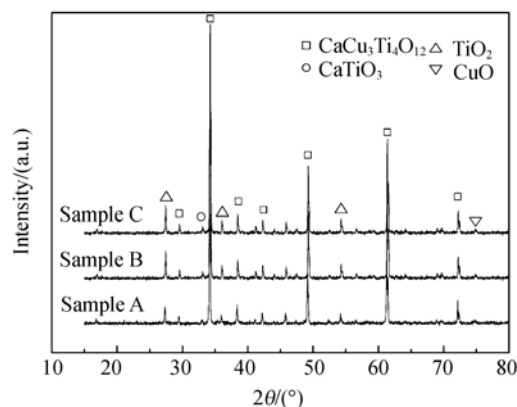


图 4 前驱粉料 950℃煅烧 10h 后产物的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ precursors calcined at 950℃ for 10h

起的, 随 pH 值敏感变化^[21], 因此溶液的 pH 值对 Ti 的沉淀有重要影响. 由于 Ca、Cu 混合溶液的 pH 值不同, 共沉淀反应的 pH 值也不同, 所以三种试样中各元素的沉淀比例有所差别. XRD 结果表明 A 试样的条件最有利于各元素共同沉淀.

图 5 为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷表面显微结构照片, 陶瓷具有明显的晶粒晶界结构, 且结构致密. 三种试样的密度均在 4.4 g/cm^3 左右, 与文献[11]报道值接近. 由图 5 可以看出, 陶瓷显微结构也受 Ca 与 Cu 的混合溶液 pH 值的影响. 试样 A 的晶粒最大, 显微结构最均匀, 且表面更平滑. 结合晶相分析的结果表明, 杂相的存在抑制晶粒的生长.

2.3 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的电性能

图 6 为室温下 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电常数和介电损耗随频率变化的曲线. 可以看出, 试样 A 的介电常数在 10^4 以上, 并且在 $10^1\sim 10^6\text{ Hz}$ 的频率范围内几乎保持不变; 损耗值较小, 在 $10^1\sim 10^5\text{ Hz}$ 范围内小于 0.1. 在室温下, 频率为 1kHz 时, 介电常数为 1.4×10^4 , 介电损耗为 0.037. 与 Patterson 等^[8]掺杂 Zr 制备的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷相比, 介电损耗值接近, 但介电常数提高了一个数量级. 与 Marchin 等^[11]使用共沉淀法制备的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷相比, 虽然介电常数下降了一个数量级, 但损耗降低了两个数量级. 因此, 试样 A 可以作为更理想的高储能密度材料.

对比三条曲线, 三种试样的 ϵ' 值均在 10^6 Hz 左右出现明显的下降, 且对应 ϵ'' 在该处出现峰值, 表明有个松弛过程的发生, 说明三种试样最基本的松弛过程并未发生改变. 试样 C 的 ϵ' 较小, 是由于其中 TiO_2 的含量太高, 在陶瓷中出现了 TiO_2 相替代 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 相, 使得宏观介电常数下降.

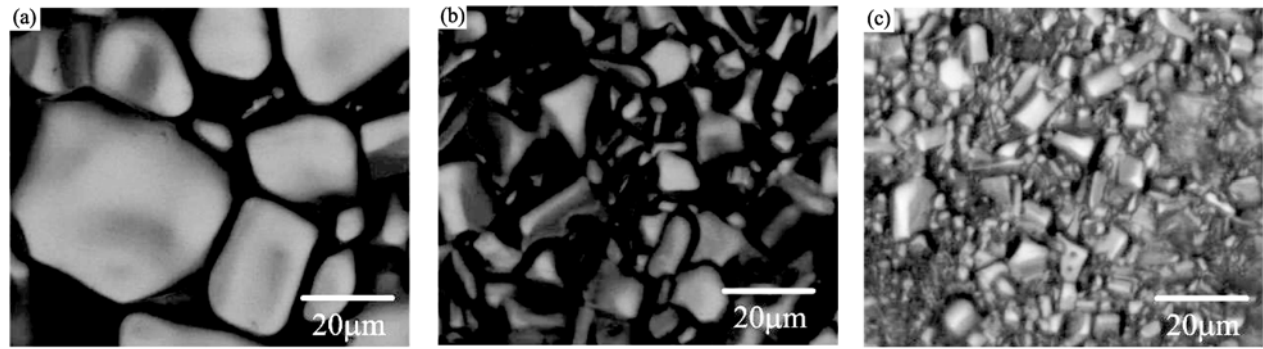


图 5 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的显微结构
Fig. 5 Microstructures of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics
(a) Sample A; (b) Sample B; (c) Sample C

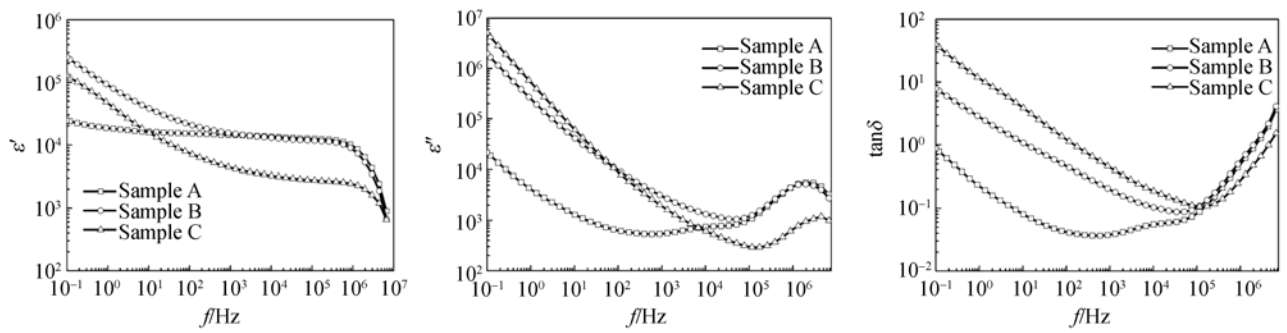


图 6 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电特性
Fig. 6 Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at room temperature

在低频下, 试样 B 和 C 的 ϵ'' 值出现与频率呈指数上升的关系, 表明直流电导较大. 试样 A 的介电常数较稳定, 则直流电导较小, 对应的介电损耗也较小. 因此, 均匀的陶瓷结构和减少杂相, 有利于降低 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的直流电导, 进而减小介电损耗.

为了证明以上关于直流电导的结论, 对三种试样的直流特性进行了研究. 图 7 为 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷在室温下的 I - V 特性. 三种试样在 1mA 时对应的试样单位厚度的电压及非线性指数 $\alpha = \lg(I_1/I_2) / \lg(U_1/U_2)$ (其中 $I_1=0.1\text{mA}$, $I_2=1\text{mA}$; U_1 和 U_2 分别对应电流为 I_1 和 I_2 时的电压值) 如表 1 所示.

可以看出: 试样 A 压敏电压最大, 即直流电导最小, 与介电谱的结果一致.

由于 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷由半导的晶粒和绝缘晶界构成, 非线性特性来自于晶界处的势垒. 试样 A 晶粒生长更完善, 晶界电阻较大, 电流以越过 Schottky 势垒的热发射电流为主, 所以所有电流都表现出非线性, 从而非线性指数和压敏电压均较大. 而试样 B、C 晶界的电阻较小, 直接通过晶界的电流较多, 使得非线性指数和压敏电压降低.

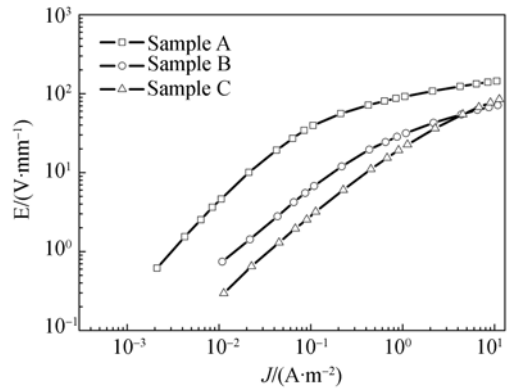


图 7 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的 I - V 特性
Fig. 7 I - V characteristics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at room temperature

表 1 三种试样的非线性指数和压敏电压
Table 1 Nonlinear coefficient and voltage at 1mA

Sample	α	$U_{1\text{mA}} / (\text{V} \cdot \text{mm}^{-1})$
A	5.10	144.7
B	2.82	71.6
C	1.74	84.9

3 结论

采用共沉淀法,选取使用三种不同 pH 值的 Ca 与 Cu 混合溶液,制备了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷。

通过加入定量反应物的方法,控制钛、草酸溶液的 pH 值,获得澄清钛、草酸溶液。为共沉淀制备 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷提供了简单便于操作和控制的方法,保证了陶瓷性能的稳定性。

pH 值为 5.10 的 Ca、Cu 混合溶液,有利于控制各元素的共同沉淀,得到的前驱粉料杂相较少;制备的陶瓷显微结构致密;在室温下,频率为 1kHz 时,介电常数为 1.4×10^4 ,介电损耗为 0.037;压敏电压和非线性指数相对较大。

参考文献:

- [1] Subramanian M A, Li D, Duan N, *et al.* High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **151(2)**: 323–325.
- [2] Ramirez A, Subramanian M, Gardel M, *et al.* Giant dielectric constant response in a copper-titanate. *Solid State Communications*, 2000, **115(5)**: 217–220.
- [3] Sinclair D C, Adams T B, Morrison F D. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor. *Applied Physics Letters*, 2002, **80(12)**: 2153–2155.
- [4] Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, *et al.* Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. *Science*, 2001, **293(5530)**: 673–676.
- [5] Wu L, Zhu Y, Park S, *et al.* Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Physical Review B*, 2005, **71(1)**: 014118–1–7.
- [6] Grubbs R K, Venturini E L, Clem P G, *et al.* Dielectric and magnetic properties of Fe- and Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 2005, **72(10)**: 104111–1–11.
- [7] Choi S W, Hong S H, Kim Y M. Effect of Al doping on the electric and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of American Ceramic Society*, 2007, **90(12)**: 4009–4011.
- [8] Patterson E A, Kwon S, Huang C C, *et al.* Effects of ZrO_2 additions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Applied Physics Letters*, 2005, **87(18)**: 182911–1–3.
- [9] Kima K M, Kima S J, Leea J H, *et al.* Microstructural evolution and dielectric properties of SiO_2 -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27(13/14/15)**: 3991–3995.
- [10] Kobayashi W, Terasaki I. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ composite dielectrics: Ba/Pb-free dielectric ceramics with high dielectric constants. *Applied Physics Letters*, 2005, **87(3)**: 032902–1–3.
- [11] Marchin L, Guillemet-Fritsch S, Durand B. Grain growth-controlled giant permittivity in soft chemistry $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, 2008, **91(2)**: 485–489.
- [12] 杨雁, 李盛涛(YANG Yan, *et al.*). $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的微观结构及直流导电特性. *物理学报(Acta Physica Sinica)*, 2009, **58(09)**: 474–478.
- [13] Bender B A, Pan M J. The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Materials Science and Engineering B*, 2005, **117(3)**: 339–347.
- [14] Aygün S, Tan X, Maria J P, *et al.* Effects of processing conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of Electroceramics*, 2005, **15(3)**: 203–208.
- [15] Guillemet-Fritsch S, Lebey T, Boulos M, *et al.* Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based multiphased ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26(7)**: 1245–1257.
- [16] Marchin L, Guillemet-Fritsch S, Durand B. Soft chemistry synthesis of the perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Progress in Solid State Chemistry*, 2008, **36(1/2)**: 151–155.
- [17] Thomas P, Dwarakanath K, Varma K, *et al.* Nanoparticles of the giant dielectric material, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from a precursor route. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, **69(10)**: 2594–2604.
- [18] Thomas P, Dwarakanath K, Varma K, *et al.* Synthesis of nanoparticles of the giant dielectric material, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from a precursor route. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, **95(1)**: 267–272.
- [19] Schrey F. Effect of pH on the chemical preparation of barium-strontium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 1965, **48(8)**: 401–405.
- [20] Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: Wiley, 1963.
- [21] Potdar H S, Deshpande S B, Date S K. Chemical coprecipitation of mixed (Ba+Ti) oxalates precursor leading to BaTiO_3 powders. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, **58(2)**: 121–127.