

文章编号: 1000-324X(2005)05-1106-07

超高介电常数钛酸钡 / 乙炔黑复相材料的制备研究

黄集权, 杜丕一, 翁文剑, 韩高荣
(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 研究了乙炔黑 / 钛酸钡复合材料的烧结条件和介电性能. 利用 XRD、SEM 和介电性能测试仪对材料的物相结构、微观形貌和介电性能进行了观察测定. 分析结果表明, 这种材料在空气中烧结时, 其乙炔黑极易氧化挥发, 难以形成钛酸钡 / 乙炔黑复相体系, 但在烧结过程中, 乙炔黑的分解挥发会在一定程度上增加液相的出现, 促进陶瓷的烧结; 在氮气保护下, 乙炔黑可以完好地分布于钛酸钡陶瓷体中, 获得结构致密的钛酸钡 / 乙炔黑复相陶瓷. 较好的烧结温度范围为 1200~1250°C. 在渗流阈值附近, 钛酸钡 / 乙炔黑复相材料介电常数值大大提高, 当乙炔黑含量在 0.8~2.0wt% 范围内时, 其介电常数达到 35000 以上, 比纯钛酸钡提高约 12 倍, 介电损耗可以控制在 0.2~0.7 之间, 具有一定的使用价值.

关 键 词: 钛酸钡 / 乙炔黑; 复相材料; 超高介电常数; 渗流效应

中图分类号: TB 332, TB34, O 487 **文献标识码:** A

1 引言

复相材料是一类可以在保持原来成分的部分功能的基础上产生某些新性能的材料. 近年来, 由导电微粒分散到电介质基体中所构成的复相材料体系逐渐引起人们的关注^[1~4]. 通过在电介质基体中填充导电粒子, 如碳黑、金属等, 利用介电性能随导电粒子含量的变化所产生的“渗流效应”, 可改变这种复相材料导电性并提高介电常数^[5~10], 从而扩大其应用范围. 高的介电常数, 意味着具有很好的储存电能和均匀电场的性能, 可更好地应用于小体积、大容量的微型电容器、电子计算机记忆元件、热敏电阻等器件材料中^[11,12].

渗流理论研究的是无序系统中因相互联结程度的变化所引起的效应^[13~16]. 对钛酸钡 / 乙炔黑复合体系而言, 当导电的乙炔黑在钛酸钡中的浓度达到一定程度并导致其从不联接逐渐转变为具有一定的联接性, 使得复相材料介于绝缘体和导体的过渡状态时, 复相材料的介电性质可能发生突变从而得到很好的改良.

本文试图利用渗流原理, 并利用极低成本的黑粉作为复合相, 制备超高介电常数钛酸钡 / 乙炔黑复相材料, 并对其烧结条件、乙炔黑对陶瓷介电常数的影响规律等进行研究.

收稿日期: 2004-09-15, 收到修改稿日期: 2004-11-23

基金项目: 国家自然科学基金 (50372057, 50332030); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金 (20020335017)

作者简介: 黄集权 (1980-) 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 杜丕一. E-mail: dupy@zju.edu.cn

2 制备

采用乙炔黑和钛酸钡为原料. 钛酸钡粒径为 100nm, 比表面积为 $11.5\text{m}^2/\text{g}$, 密度为 $5.8\text{g}/\text{cm}^3$; 乙炔黑比表面积约为 $28\text{m}^2/\text{g}$, 密度约为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$.

将乙炔黑在 100°C 下干燥 20min 后与 BaTiO_3 进行混合配比, 并研磨 4h, 使之尽量混合均匀再进行压片, 试样分别在空气中 1100 和 1200°C 以及在 N_2 氛围下 1250°C 进行烧结, 烧结保温时间均为 2h. 试样的烧结温度及组分配比关系如表 1 所示. 获得的样品经表面抛磨, 去掉表面氧化层后, 利用 XRD 进行物相分析和利用 SEM 进行形貌分析; 在上下两个表面涂上银胶电极并经 200°C 下处理 1h 后利用阻抗测试仪 (KEITHLEY3330) 进行相对介电常数和介电损耗测试.

表 1 钛酸钡 / 乙炔黑复相陶瓷烧结条件与组成配比关系

Table 1 Relationship between calcination conditions and acetylene black (AB) doping contents in BaTiO_3/AB composites

Calcination conditions /atmosphere, $^\circ\text{C}$	Contents of AB in composites/ $\frac{\text{AB}}{\text{AB}+\text{BaTiO}_3} \times 100\text{wt}\%$									
Air, 1100	0	0.2	0.4	0.8	1.2	2	5	8	10	
Air, 1200	0	0.2	0.4	0.8	1	2	5	8		
Air, 1250	0	0.2	0.4	0.8	1	1.2	2	3.5	5	6.5

3 结果

3.1 烧结前后样品收缩率

1100°C 下烧结的样品, 收缩率比较小; 1200 和 1250°C 下烧结的样品, 收缩率都很大, 而且两者之间相差不多, 如表 2 所示.

表 2 不同烧结条件下样品收缩情况对比

Table 2 Shrinkages of specimens calcined under different conditions

Clacination conditions	1100°C , Air	1200°C , Air	1250°C , N_2
Specimen shrinkage/%	10.00	16.00	18.00

3.2 XRD测试结果

图 1 为不同烧结温度和气氛下制备的钛酸钡掺乙炔黑复相陶瓷材料及纯钛酸钡陶瓷材料的 XRD 图谱. 其中, A、B、C 分别为 1250°C 下高纯 N_2 中烧结、 1200°C 下空气中烧结和 1100°C 下空气中烧结的乙炔黑掺入量为 2wt% 钛酸钡 / 乙炔黑复相陶瓷样品的 XRD 谱线, D 为纯钛酸钡在 1250°C 下烧结的样品的谱线. 从图中可见, 1100 和 1200°C 空气中烧结的样品 B 和 C, 其 XRD 图与样品 D 完全一样, 分析后可以认为是纯钛酸钡, 对于空气中烧结的其余样品, 其 XRD 图也都与样品 D 一致. 对于谱线 A, 可以看到除了钛酸钡基相外还含有乙炔黑.

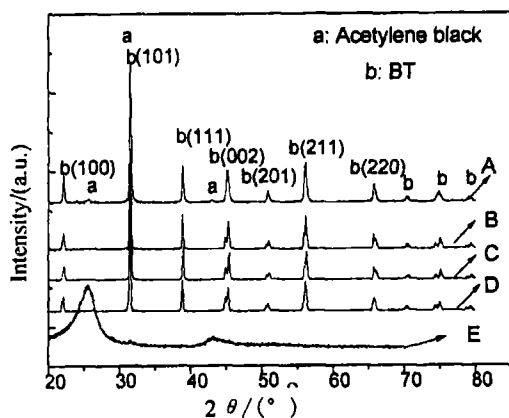


图 1 掺 2wt% 乙炔黑的钛酸钡 (BT)/ 乙炔黑 (AB) 复相陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of composites of BT with AB(2wt%) calcined at different conditions

A: 1250°C, N₂; B: 1200°C air; C: 1200°C, air; D: XRD patterns of BT without AB calcined at 1250°C in air; E: Acetylene black

3.3 SEM形貌图

图 2 为钛酸钡 / 乙炔黑复相材料的扫描电镜照片, 其中图 2(a)、(b) 为在 1100°C 空气中烧结掺不同乙炔黑钛酸钡样品的剖面扫描电镜照片, 可见样品微观结构很均匀, 为钛酸钡的颗粒状形貌. 但晶粒发育不充分, 致密度不高, 形成多孔状. 图 2(c)、(d) 为 1200°C 下空气中烧结的掺不同乙炔黑的钛酸钡样品的剖面扫描电镜照片, 样品相对比较的致密, 但有出现液相的痕迹. 图 2(e)、(f) 为 1250°C 高纯氮气中烧结样品的剖面 SEM 形貌, 和 1200°C 下烧结的样品一样, 显得相当的致密, 晶粒发育较好. 而且如图 2(f) 所示, 在掺 6.5wt% 乙炔黑样品的 SEM 图中, 明显可见在 1250°C 高纯氮气下烧结后两种相的存在.

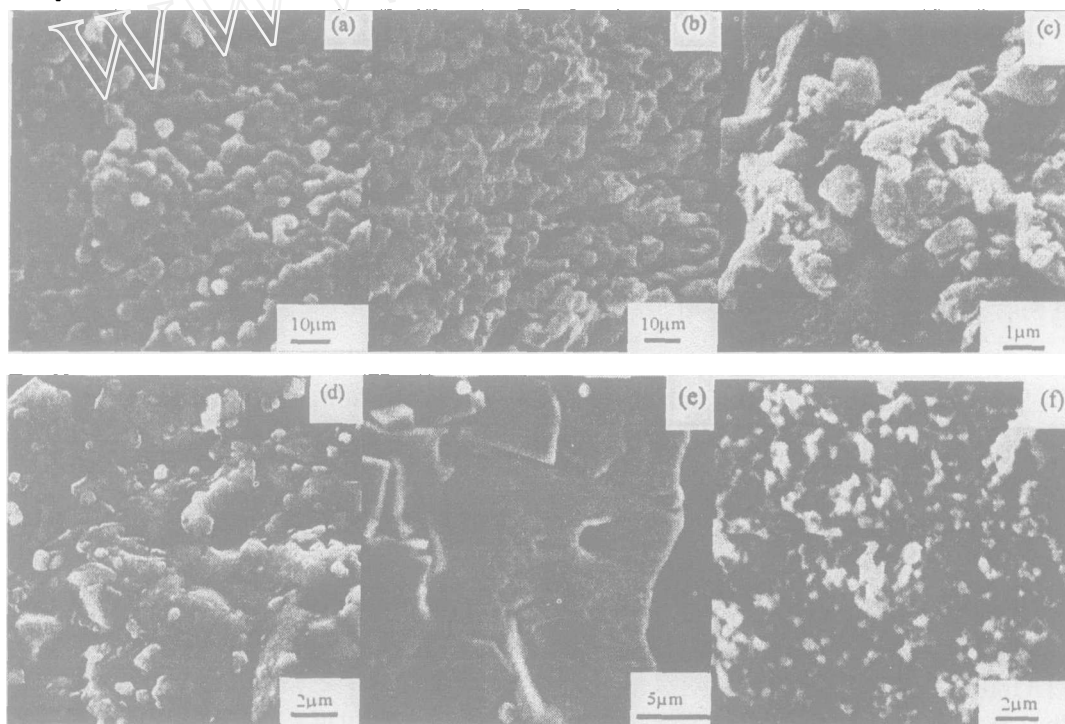


图 2 不同条件下烧结制备的不同乙炔黑 (AB) 含量复相材料的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of the composites prepared with different AB doping (wt%) and under different conditions

(a) 2wt%, 1100°C, air; (b) 5wt%, 1100°C, air; (c) 2wt%, 1200°C, air; (d) 10wt%, 1200°C, air; (e) 1.2wt%, 1250°C, N₂; (f) 6.5wt%, 1250°C, N₂

3.4 介电常数

图 3 给出了不同条件下制备的样品的介电常数随乙炔黑含量的变化曲线. 图 3(a) 为 1100°C 下空气中烧结的样品, 介电常数相对比较小, 随乙炔黑掺量的不同, 大多数样品的

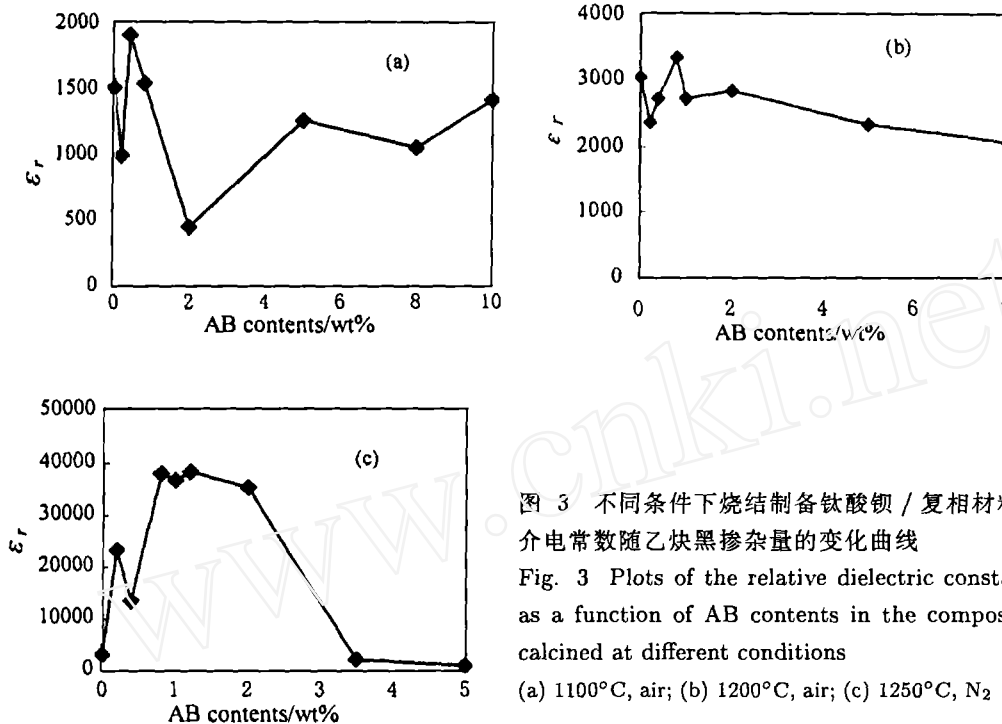


图 3 不同条件下烧结制备钛酸钡 / 复相材料的介电常数随乙炔黑掺杂量的变化曲线

Fig. 3 Plots of the relative dielectric constants as a function of AB contents in the composites calcined at different conditions

(a) 1100°C, air; (b) 1200°C, air; (c) 1250°C, N₂

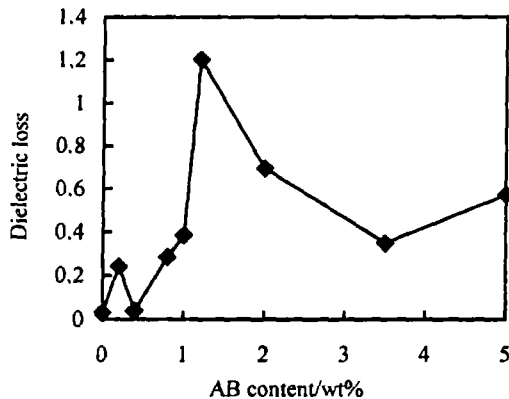


图 4 1250°C 氮气中烧结的 BT/AB 复相材料的介电损耗随乙炔黑掺杂量的变化曲线

Fig. 4 Dielectric loss vs AB contents in BT/AB composite calcined at 1250°C in N₂

增加而开始降低, 当乙炔黑的掺量达到 3.5wt% 时, 介电常数下降至与纯钛酸钡的介电常数相当, 而当乙炔黑含量为 6.5wt% 时, 样品具有很小的电阻率, 变成了良好的导体. 样品的介电损耗可以控制在 0.2~0.7 之间, 一般不超过 1, 如图 4 所示.

介电常数相差不大, 除个别样品之外, 大都处在 1000~1500 之间. 图 3(b) 为 1200°C 下空气中烧结的样品的介电常数, 比 1100°C 下空气中烧结的样品的介电常数有所提高, 而且各个不同乙炔黑掺量的样品的介电常数和同条件下制备的纯钛酸钡的介电常数相差不大, 基本保持在 2500~3000 之间. 图 3(c) 为 1250°C 氮气中烧结的样品, 随着乙炔黑含量的不同, 其介电性质各不相同, 当乙炔黑百分比提高到 0.8wt% 时, 其介电常数从最初的 3000 左右 (纯钛酸钡) 提高到约 40000, 比同条件下得到的纯钛钡的介电常数高出十倍以上. 当乙炔黑的含量超过 2wt% 之后, 介电常数随着乙炔黑含量的增加

4 讨论

图 1 显示了纯钛酸钡和钛酸钡 / 乙炔黑复相材料的物相结构, 从掺 2wt% 乙炔黑在 1100 和 1200°C 空气中烧结的样品 (如曲线 B 和 C) 来看, 其晶相结构与未掺乙炔黑的纯钛酸钡烧结的样品 (如曲线 D) 相比, 完全相同, 可见在空气中烧结的掺乙炔黑的钛酸钡样品仍然与纯钛酸钡样品有相同的结构, 为钙钛矿相. 实际上由于在空气中烧结样品, 其中的乙炔黑相在高温下极易与空气中的氧发生氧化反应, 最终被烧掉而只剩下钛酸钡相, 测得的 XRD 谱线 B、C 因而反映了纯钛酸钡相的特征. 而当掺乙炔黑的样品在氮气中烧结时, 由于乙炔黑未产生氧化而被保留在钛酸钡基相中, 如曲线 A 所示.

如上所述, 从图 2(a)、(b) 可明显看出, 在空气中 1100°C 下烧结的样品随着乙炔黑氧化过程的进行和乙炔黑的排除, 原来被乙炔黑占据的位置, 出现空洞, 另一方面, 1100°C 的烧结温度相对较低, 这种空洞又很难通过烧结过程而排除, 因而, 制备的钛酸钡以多孔状态出现, 致密度相对很小, 这一点从表 2 也可以看出, 在 1100°C 下烧结, 其烧结前后收缩率远低于 1200 和 1250°C 下烧结的样品的收缩率. 而随着乙炔黑掺入量的不同, 同样条件下烧结的样品的形貌略有不同, 5wt% 乙炔黑掺入时, 其颗粒粘连程度比 2wt% 掺入量时明显提高, 表明了乙炔黑的存在在一定程度上有助于烧结过程的进行或出现一定的液相. 同样, 这一点也可以从 1200°C 下空气中烧结的样品中得到进一步证实.

如图 2(c)、(d) 所示, 一方面随烧结温度升高, 如图 2(c) 所示样品, 虽然根据 XRD 分析表明, 这种在空气中烧结的样品没有乙炔黑存在, 亦即乙炔黑已全部氧化, 但由于在较高的温度下烧结的动力大大提高, 乙炔黑挥发后留下的空隙在烧结过程中逐渐被排除, 因而其致密度显然比低温下烧结的图 2(a)、(b) 所示样品有大幅度的提高; 另一方面, 从图 2(c)、(d) 看, 在同样烧结条件下乙炔黑含量稍低时, 未出现明显的液相痕迹, 形成的晶相较为完整, 而乙炔黑含量增加时, 明显有大量的液相出现, 甚至出现过烧现象.

进一步, 从图 2(e)、(f) 结合图 1 中 XRD 图谱谱线 A 分析可知, 在氮气保护下烧结的样品, 由于乙炔黑在高温下不直接与氧气发生氧化反应, 因而在一定条件下烧结致密的同时, 乙炔黑可以完好的保留在烧结钛酸钡陶瓷体中. 从图 2(f) 可看出, 在具有较高含量乙炔黑的样品中明显存在两相.

综合分析可见乙炔黑 / 钛酸钡复合配料样品, 在空气中烧结时, 其乙炔黑极易氧化挥发, 难以制备成钛酸钡 / 乙炔黑复相材料, 在烧结过程中, 乙炔黑的分解挥发会在一定程度上增加液相的出现, 随乙炔黑含量的增加, 液相含量增大. 在氮气保护下, 乙炔黑可以完好地分布于致密烧结钛酸钡陶瓷体中, 获得结构致密的钛酸钡 / 乙炔黑复相陶瓷.

事实上, 不同条件下制备的材料具有不同的介电特性. 在氧气中烧结的样品, 如图 3(a)、(b) 所示, 其介电常数处在一个接近于纯钛酸钡样品的介电常数值范围, 实际上, 在样品配方中虽然掺有乙炔黑, 但已经在烧结过程中被氧化, 表现出来的基本为钛酸钡的本征特性. 因而, 在低温的 1100°C 烧结时, 由于烧结不致密而成为多孔状样品, 其介电常数仅在较低的 1500 左右, 总体看显然与乙炔黑的含量关系不大. 而在较高的 1200°C 下烧结时, 由于其与低温下烧结样品的主要差别仅在致密度得到了提高, 所以其介电常数随配方中的乙炔黑含量显然关系也不大, 基本上保持为一个恒定值, 只是介电常数值由于样品的致密度提高而从 1500 左右提高到 2500 左右. 然而, 在氮气保护下, 由于样品中保留了乙炔

黑形成了复相材料, 烧结样品的介电常数随乙炔黑含量的变化而发生了很大的变化, 反映了钛酸钡 / 乙炔黑复相材料的特殊介电特性. 从图 3(c) 可见, 当乙炔黑含量在 0.8~2.0wt% 范围时, 介电常数保持了一个非常高的稳定值约 35000, 而且介电损耗如图 4 所示, 实际可以通过改善烧结程度、致密度而控制在 0.2~0.7 之间, 一般不超过 1, 在这个含量范围外, 介电常数又迅速下降: 乙炔黑含量低于这个范围时, 介电常数趋向纯钛酸钡值; 而乙炔黑含量高出这个范围时, 则介电常数趋于极小, 当含量达到 6.5wt% 时, 样品变成了良好的导体. 对于这样的结果, 可以借助渗流理论^[14~18]来解释.

渗流理论处理的是多相体系无序系统中由于相互联结程度的变化而引起的效应. 通常研究在一定条件下相互联结达到临界阈值而出现体系性质的非线性突变问题. 渗流现象的实质是由微观层次的结构单元长程合作共同作用而引起体系宏观性质非线性变化的现象. 当复合体系达到渗流阈值时, 体系的长程连接性发生急剧的变化, 将导致宏观性质的奇异变化, 因而渗流现象本质上是一种临界现象^[15]. 对于导体和绝缘体复合体系而言, 随着导体含量的增加, 存在着一个使体系从绝缘体向导体突变的临界值^[19,20].

钛酸钡和乙炔黑是两种各具特色的材料, 钛酸钡具有高的介电常数, 乙炔黑则是一种颗粒细小粒径约 40nm 的导电粉体, 具有很大的表面积, 颗粒均匀蓬松, 密度低, 能均匀地包围在钛酸钡颗粒周围, 而且可以包围多于其本身好多倍的钛酸钡材料. 在钛酸钡中掺入乙炔黑, 乙炔黑作为一种导电体, 当其含量较少时, 它在复合体系中为弥散相, 此时体系仍为绝缘体, 随着乙炔黑百分含量的增加, 在没有到达阈值时, 复合体系仍表现为绝缘体, 当体系处于绝缘体和导体的过渡状态时, 导电的乙炔黑在电场作用下可以更大程度上的诱发钛酸钡的极化, 表现出宏观的渗流效应特性, 介电常数呈非线性变化, 使得单位体积的材料具有较大的电容量, 介电常数迅速提高并达到最大. 而当乙炔黑的含量超过渗流阈值后, 导电颗粒乙炔黑之间开始大量接触, 复合体系迅速从绝缘体转化为导体, 因而材料的介电常数随着乙炔黑含量的提高而迅速下降, 直至材料变为导体, 不再表现出明显的介电性质, 如乙炔黑含量为 3.5wt% 时, 材料的介电常数为 2157, 约为纯钛酸钡的 2/3; 当乙炔黑含量达到 6.5 wt% 时, 材料已成为良好的导体, 测不出介电常数.

综合可见, 钛酸钡 / 乙炔黑复相材料由于渗流效应的产生, 介电常数值将得到大大提高, 在掺入乙炔黑含量在 0.8~2.0wt% 范围内, 其介电常数将比纯钛酸钡提高约 12 倍, 达到 35000 以上, 且介电损耗可以控制在 0.2~0.7 之间, 一般不超过 1, 具有一定的使用价值.

5 结论

利用乙炔黑与钛酸钡复合, 在保护气氛下烧结制备了超高介电常数乙炔黑 / 钛酸钡复合陶瓷材料. 这种材料在空气中烧结时, 其乙炔黑极易氧化挥发, 难以形成钛酸钡 / 乙炔黑复相体系, 但在烧结过程中, 乙炔黑的分解挥发会在一定程度上增加液相的出现, 促进陶瓷的烧结; 在氮气氛围中乙炔黑得到有效的保护, 并获得结构致密的乙炔黑 / 钛酸钡两相复合陶瓷, 较好的烧结温度范围为 1200~1250°C. 由于渗流效应, 该复相材料介电常数值将得到大大提高, 当乙炔黑含量在 0.8~2.0wt% 范围内时, 其介电常数将达到 35000 以上, 比纯钛酸钡提高约 12 倍, 且介电损耗可以控制在 0.2~0.7 之间, 具有一定的使用价值.

参考文献

- [1] Hendriks M G H M, Zyl W E. *Materials Research Bulletin*, 2001, **36**: 2395-2406.
- [2] Dang Z-M, Fan L-Z. *Chemical Physics Letters*, 2003, **369**: 95-100.
- [3] Dang Z-M, Shen Y. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**: 5543.
- [4] Pecharromán C, Moya J S. *Advanced Materials*, 2000, **12**: 294-297.
- [5] Rao Y, Wong C P. 8th International Symposium on Advanced Packaging Materials, 2002. 243-248.
- [6] Pecharromán C, Bartolomes J F. *Advanced Materials*, 2001, **13**: 1541-1544.
- [7] Vilcáková J, Sáha P, Quadrat O. *European Polymer Journal*, 2002, **38**: 2343-2347.
- [8] Xu J W, Wong C P. 9th International Symposium on Advanced Packaging Materials, 2004. 158-170.
- [9] Okamoto T, Koyama M. 2002 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2002. 574-577.
- [10] Nakamura S, Tomimura T. 1999 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1999, **1**: 293-296.
- [11] Tomimura T, Tanimoto N. Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 2003, **3**: 966-969.
- [12] Duan N, Elshof J E. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**: 2325-2329.
- [13] Ushakov N M, Zapsis K V. *Technical Physics Letters*, 2003, **29**(11): 936-937.
- [14] Romm F. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, **93**: 1-11.
- [15] 王建国. 深圳大学学报, 1990, **7**(1): 86-93.
- [16] Kuo C-H, Gupta P K. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 1995, **43**(1): 397-403.
- [17] Tuncer E, Gubanski S M. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2002, **9**: 809-828.
- [18] Wang Y-C, Fu Z-Y. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2002, **19**(1): 50-53.
- [19] Baskin E M, Entin M V. *Microelectronic Engineering*, 2000, **50**: 335-340.
- [20] Xu P, Li Z-Y. *Physica B*, 2004, **348**: 101-107.

Preparation of BaTiO₃-Acetylene Black Composite with a Super High Dielectric Constant

HUANG Ji-Quan, DU Pi-Yi, WENG Wen-Jian, HAN Gao-Rong

(State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The ceramic composite which has a super high dielectric constant was prepared by compounding and sintering Acetylene Black(AB) and BaTiO₃ together in the protective atmosphere. Microstructure and morphology of the composite were measured by XRD and SEM, and the dielectric properties were measured by LCZ meter. The results indicate that the prepared samples, are much difficult to form BaTiO₃/AB composites when sintering in air atmosphere and at high temperature, because AB is oxidated and volatilized under that case. But the calcination process is improved due to the formation of liquid phases with decomposition and volatilization of AB in the AB doped BT system, AB can however be distributed in the sintered BaTiO₃ matrix perfectly when sintering in the protective atmosphere of N₂. The BaTiO₃/AB ceramic composite with dense structure is hence formed completely while calcining at the temperature range 1200°C to 1250°C. The dielectric constant of the BaTiO₃/AB composite is increased evidently around the percolation threshold. The super high dielectric constant of 35000 can be obtained in BaTiO₃/AB composites when AB content between 0.8wt% and 2.0wt%, which is 12 times more than that of BaTiO₃ without AB doping.

Key words BaTiO₃/acetylene black; composite; super high dielectric constant; percolation behavior