

高温电容器用 BNT-NN 纳米瓷料合成 与介电性能研究

岳云鸽, 侯育冬, 朝鲁门, 郑木鹏, 朱满康

(北京工业大学, 北京 100124)

摘要: 高能球磨法是一类简单有效制备陶瓷纳米颗粒的粉体技术, 在多层陶瓷电容器制造领域可以实现高活性介电瓷料可控合成, 有利于降低流延膜厚, 提升电容密度。以 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$ (BNT-NN) 二元体系为研究目标, 在前期煅烧成相的基础上, 采用高能球磨技术对 BNT-NN 煅烧粉体进行细化。研究表明, 高能球磨法可以快速实现煅烧粉体尺度由微米级向纳米级转变, 利用纳米瓷料致密化烧结获得的陶瓷晶粒尺寸相对于常规瓷料制备的陶瓷减小 1/3, 且电容温度稳定性在 -60 到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的宽广温区小于 $\pm 15\%$, 有望应用于高温多层陶瓷电容器。

关键词: $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$; 高温电容器; 高能球磨; 纳米尺寸; 介电性能

中图分类号: TM281

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-037-04

航空航天、石油勘探和第 3 代半导体等高新技术领域的快速发展对多层陶瓷电容器的可耐受高温极限提出了更高的要求 (大于 $250\text{ }^\circ\text{C}$)^[1]。 BaTiO_3 是目前研究较多的电容器瓷料, 通过对其复合及掺杂改性已经可以获得商业化的 X7R 和 X8R 型陶瓷电容器^[2,3]。但是, 由于 BaTiO_3 本征的居里温度仅为 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 以其为基体进行组分优化已难以进一步提升耐高温极限, 无法满足高温电子线路的组装需要^[4]。 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 是重要的无铅压电材料, 具有高达 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 的居里温度和弥散相变特征^[5]。研究发现将具有反铁电结构的 NaNbO_3 与 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 复合而成的二元体系 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$ (BNT-NN) 在宽温区内具有优良的电容温度稳定性, 在高温陶瓷电容器领域潜在应用价值^[6]。但是, 常规固相法合成的 BNT-NN 瓷料颗粒尺寸粗大 (微米级), 不利于进一步烧结获得细晶陶瓷, 提升多层陶瓷电容器电容密度^[7]。因而, 改进粉体制备工艺, 降低瓷料颗粒尺寸, 对于制备高性能 BNT-NN 基高温多层陶瓷电容器具有重要的意义。

高能球磨技术是近年来发展较快的纳米粉体制备方法, 在功能陶瓷领域有广泛的应用^[8]。在本课题组前期的工作中发现, 对于 NaNbO_3 单元体系, 采用高能球磨技术可以实现一步合成纳米相^[9]。但是, 对于 BNT-NN 二元体系, 由于反应阈值的升高, 一步合成法很难诱发机械化学反应, 仅得到非晶相产物。通过设计“自上而下”的两步合成路线, 在前期煅烧成相的

基础上, 进一步采用高能球磨技术对 BNT-NN 粗晶粉体进行破碎细化, 实现纳米瓷料的可靠构建。系统研究了粉体的相结构转变与尺度演化, 以及致密化陶瓷的显微结构、电学性能与温度稳定性。

1 实验

所用原料均为分析纯, 具体如下: Bi_2O_3 (99.0%)、 Na_2CO_3 (99.8%)、 TiO_2 (99.0%) 和 Nb_2O_5 (99.9%)。首先, 将各原料放于烘箱中烘干 12 h, 以保证称量数据准确, 避免结晶水的影响。根据目标组成 BNT:NN=0.7:0.3 的计量比进行配料。将称取好的原料放入球磨罐中, 以无水乙醇为球磨介质, 采用 QM 型普通行星球磨机 (南京大学仪器厂) 湿磨 12 h (转速为 400 r/min), 之后放入烘箱中烘干。将烘干粉体放入马弗炉中在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 进行煅烧。随后, 采用 P7 增强型高能球磨机 (德国 Fritsch 公司) 对煅烧粉体活化 10 min。高能球磨条件: 磨介为 3 mm 氧化锆磨球, 转速为 800 r/min , 球料比为 25:1。之后, 将高能球磨活化的粉体在 500 MPa 压强下干压成型为直径 11.5 mm , 厚度 1.5 mm 的圆片素坯体, 并于马弗炉中在不同的温度 ($1000\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$) 下烧结 2 h。采用阿基米德法测试陶瓷样品的体积密度。采用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (德国 Bruker 公司) 测定样品的相结构, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 扫描范围 2θ 为 $20\sim 80^\circ$ 。粉体的平均晶粒尺寸采用谢乐公式计算:

收稿日期: 2016-07-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51677001, 51602012); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20131103110031)

作者简介: 岳云鸽, 女, 1993 年生, 硕士生, 北京工业大学材料学院, 北京 100124, 电话: 010-67392445

$d = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$ ，其中 d 为平均晶粒尺寸， K 为谢乐常数，

λ 为 X 射线波长， B 为衍射峰的半高宽， θ 为对应的衍射角。微观形貌采用 Tecnai F20 型透射电子显微镜(美国 FEI 公司)和 S4800 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)观测。测试样品电性能前，先对样品上下表面烧渗银电极。采用与控温箱联用的 E4980A 精密数字电桥(美国 Agilent 公司)测试样品在宽温区范围内(-60~350 °C)的介电温谱。采用 Premier II 型电测测试仪(美国 Radiant 公司)测试样品室温电滞回线，测试频率 1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 粉体物相与微观结构

图 1 为不同煅烧温度(500~800 °C)产物的 XRD 图谱。与标准卡片对比发现，低温 500 °C 煅烧的粉体中，已有 BNT-NN 钙钛矿相生成，但此时样品中还含有未反应的 Bi₂O₃、TiO₂ 原料以及 Bi₁₂TiO₂₀ 等杂相。进一步升高煅烧温度，BNT-NN 对应的衍射峰逐渐增强。当煅烧温度达到 700 °C 及以上时，得到纯 BNT-NN 钙钛矿相粉体，未检测出杂相，说明此时固相反应已趋于完全。

由于高温固相反应主要是通过原料界面形成互扩散推进反应进行，形成的产物颗粒度较大(微米级)，有烧结颈现象，硬团聚严重，因而不利于后续陶瓷的致密化烧结^[10]。为了获得适用于细晶陶瓷制备的 BNT-NN 纳米粉体，我们对常规工艺 700 °C 煅烧合成的纯相粗晶粉体进行高能球磨活化。图 2a 为高能球磨活化粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出，经高能球磨活化后，粉体仍然保持钙钛矿相结构，但是 XRD 峰形明显宽化，说明颗粒尺度显著减小。根据 XRD 数据，依据谢乐公式计算出高能球磨活化粉体的平均晶粒尺寸为 12 nm，达到纳米级。图 2b 给出高能球磨活化粉体的低倍 TEM 照片。从图中可见，粉体颗

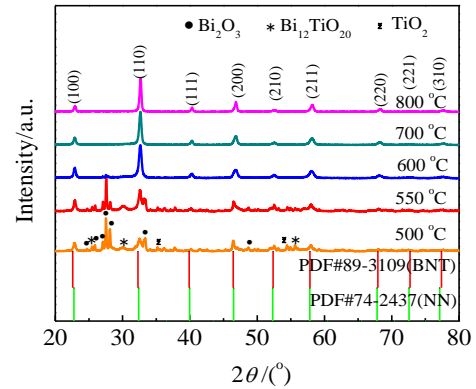


图 1 不同温度煅烧粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of powders calcined at different temperatures

粒形貌呈球形，粒径 10~20 nm，这与谢乐公式的计算结果基本一致。图 2c 为高能球磨活化粉体的高倍 TEM 照片。照片呈现清晰的晶面条纹，实测晶面间距为 0.39 nm，对应于(100)晶面，说明高能球磨活化获得了单晶结构的 BNT-NN 纳米粉体。图 2d 进一步给出粉体的 EDS 能谱，测试结果显示样品含有 Na、Bi、Ti、Nb 和 O 元素，计量比与初始设计组成一致。以上实验结果表明，通过对煅烧粉体高能球磨活化处理，可以有效获得纳米尺度的 BNT-NN 粉体。分析颗粒细化原因，主要是高能球磨实验条件下(800 r/min 转速，3 mm 氧化锆磨球，25:1 球料比)，计算得到的球磨撞击能量高达 146 mJ/hit，显著高于文献报道的数值^[11]，因而高能球磨过程中磨球高速撞击可以有效去除烧结颈，破碎硬团聚，实现煅烧粉体的均匀化与纳米化。

2.2 陶瓷密度与微观结构

图 3 是利用 BNT-NN 纳米粉体烧结陶瓷的相对密度(实测密度与理论密度之比)与烧结温度的关系图。从图 3 可以看出，陶瓷相对密度随烧结温度的增加呈现先增大后减小的趋势。1000 °C 时，陶瓷的相对密度

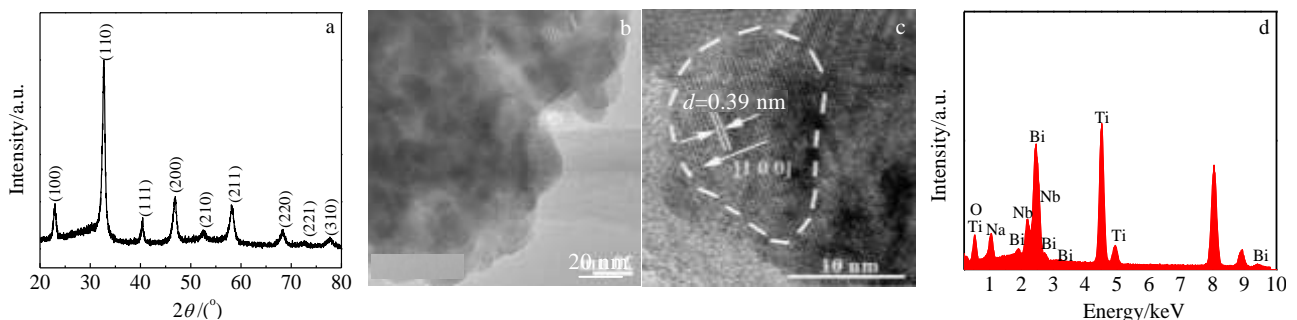


图 2 高能球磨活化粉体的 XRD 图谱和 TEM 照片及 EDS 能谱

Fig.2 XRD pattern (a), TEM images (b, c), and EDS spectrum (d) of the high energy ball milling treated powders

仅为 82%。当烧结温度升高为 1150 °C 时，陶瓷的实测密度为 5.348 g/cm³，达到最大相对密度 97%。但是，烧结温度进一步升高，陶瓷相对密度又呈现降低趋势，这主要是高温下 Na、Bi 元素的挥发增强所致^[12]。

为了对比不同前驱粉体烧结获得的陶瓷显微结构差异，分别以 700 °C 煅烧粉体和经高能球磨活化后的纳米粉体为前驱体，烧结致密成瓷。图 4 是不同前驱粉体制备 BNT-NN 陶瓷的 SEM 图。从图 4a 可以看到，以高能球磨活化纳米粉体为前驱体烧结的陶瓷晶粒尺度分布均匀，平均晶粒尺寸约为 4.0 μm。而从图 4b 可以看到，以未经高能球磨处理的煅烧粉体为前驱体烧结得到的陶瓷晶粒粗大，尺度分布不均匀，平均尺寸约为 6.4 μm。以上实验结果说明，高能球磨活化的纳米粉体有利于制备组织结构均匀的 BNT-NN 细晶陶瓷。此外，我们可以推测，如采用二步烧结法或放电等离子烧结技术，BNT-NN 陶瓷晶粒有望进一步细化，得到纳米晶陶瓷^[13,14]。

2.3 陶瓷介电与铁电性能

图 5 是采用高能球磨活化粉体烧结制备的 BNT-NN 陶瓷的介电常数和损耗随测试温度的变化关系曲线。室温 25 °C，1 kHz 测试样品的介电常数 $\epsilon_r = 1000$ ，介电损耗 $\tan\delta = 0.007$ 。在宽广的温区范围内 (-60~300 °C)，样品的电容温度稳定性 ($\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$) 小于 $\pm 15\%$ ，且介电损耗仍然保持较低数值，表现出极为优异的容温特性。图 6 给出 BNT-NN 体系的电滞回线。对比起见，纯 BNT 的电滞回线也给出作为参考。由图 6a 可见，纯 BNT 表现出典型的铁电体特征，极化强度 P 和电场强度 E 呈现非线性回线关系，说明有电畴结构生成。但是，从图 6b 可以看到，BNT-NN 体系的铁电性显著减弱， P 和 E 之间几乎呈现线性关系。

分析原因应该是随着反铁电体 NaNbO_3 的加入，BNT 中的电畴结构被逐渐碎化，并向纳米极性微区转变，自发极化强度的减小导致 BNT-NN 样品呈现类线性的顺电体特征^[6,15]。但是，也正是由于 BNT-NN 铁电性的弱化，提升了二元体系的电容温度稳定性，使其在高温多层陶瓷电容器领域显示出重要的应用价值。

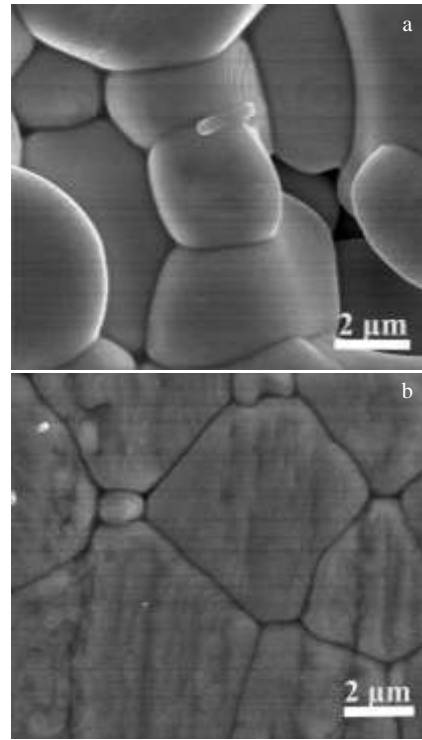


图 4 不同前驱粉体制备 BNT-NN 陶瓷 SEM 图片
Fig.4 SEM images of BNT-NN ceramic derived from different precursors: (a) nano-powders by high-energy ball milling and (b) untreated calcined powders

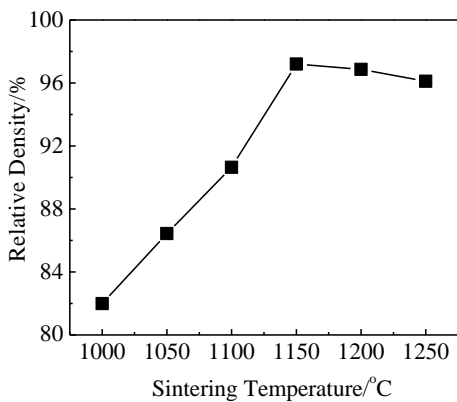


图 3 BNT-NN 陶瓷相对密度随烧结温度的变化
Fig.3 Relative density of BNT-NN ceramics as a function of sintering temperature

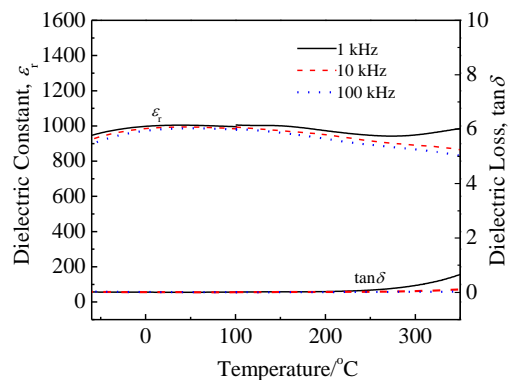


图 5 BNT-NN 陶瓷的介电常数和介电损耗随温度变化曲线
Fig.5 Temperature-dependent dielectric constant and dielectric loss of BNT-NN ceramics

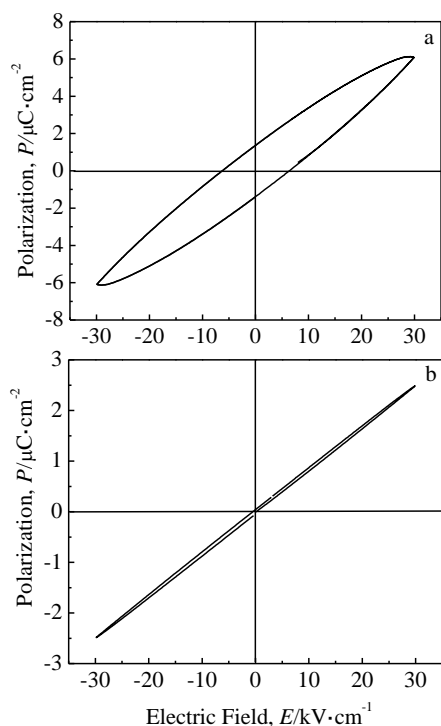


图 6 BNT, BNT-NN 陶瓷样品的电滞回线

Fig.6 P - E loops of BNT (a) and BNT-NN (b)

3 结 论

1) 基于两步粉体工艺, 在先期煅烧成相的基础上, 采用高能球磨法细化尺度, 成功实现平均粒径 12 nm 的 BNT-NN 纳米粉体的合成。

2) 进一步, 以纳米粉体为前驱体, 于 1150 °C 烧结获得高密度 (97%) 的细晶陶瓷。

3) BNT-NN 体系具有优良的介温特性, 在 -60 °C 到 300 °C 宽广温区的容温变化率小于 $\pm 15\%$, 在高温多层陶瓷电容器领域显示重要的应用价值。

Preparation and Dielectric Properties of BNT-NN Nano-powders and Ceramics for High Temperature Capacitor

Yue Yunge, Hou Yudong, Chao Lumen, Zheng Mupeng, Zhu Mankang
(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: High energy ball milling is a simple and effective method in preparing nano-particles, which can be used to lower the size of starting dielectric powder for building thin casting film, favoring to enhance the capacitance density of multilayer ceramic capacitors. In this paper, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$ (BNT-NN) binary system has been selected as research goal. After high temperature calcining, the obtained pure phase BNT-NN coarse powder was further pulverized by the high energy milling method. The results reveal that high energy milling method can realize the refinement of BNT-NN nano-powders in a short time. Using these nano-powders as precursor, the grain size of the densified ceramics decreases by about one third in comparison with those derived from normal coarse powders. Moreover, the temperature stability of capacitance of fine ceramics is below $\pm 15\%$ in a wide temperature region between -60 °C to 300 °C, showing potential application in high-temperature multilayer ceramic capacitors.

Key words: $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$; high temperature capacitor; high-energy ball milling; nano-scale; dielectric property

Corresponding author: Hou Yudong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392445, E-mail: ydhou@bjut.edu.cn

参考文献 References

- [1] Zeb A, Milne S J. *J Mater Sci Mater Electron*[J], 2015, 26: 9243
- [2] Yao Guofeng, Wang Xiaohui, Sun Tieyu *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2011, 94(11): 3856
- [3] Zhang Jin, Hou Yudong, Zheng Mupeng *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2016, 99(4): 1375
- [4] Pan Ming-Jen, Randall Clive A. *IEEE Electr Insul M*[J], 2010, 26(3): 44
- [5] Hu Hanchen, Zhu Mankang, Xie Fangyan *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2009, 92(9): 2039
- [6] Xu Qi, Song Zhe, Hao Hua *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2015, 98(10): 3119
- [7] Hou Yudong(侯育冬), Zhang Jin(章进), Chao Lumen(朝鲁门) *et al.* *China Patent*(中国专利), 201510599592.8[P], 2015
- [8] Kong L B, Zhang T S, Ma J *et al.* *Prog Mater Sci*[J], 2008, 53(7): 322
- [9] Chao Lumen, Hou Yudong, Zheng Mupeng *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2016, 108(21): 212 902
- [10] Wang Chao, Hou Yudong, Ge Haiyan *et al.* *J Cryst Growth*[J], 2008, 310: 4635
- [11] Hungria Teresa, Pardo Lorena, Moure Alberto *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2005, 395: 166
- [12] Takenaka Tadashi, Nagata Hajime. *J Eur Ceram Soc*[J], 2005, 25: 2693
- [13] Hungria Teresa, Galy Jean, Castro Alicia. *Adv Eng Mater*[J], 2009, 11(8): 615
- [14] Ghosh Dipankar, Sakata Akito, Carter Jared *et al.* *Adv Funct Mater*[J], 2013, 24(7): 885
- [15] Ge Haiyan, Hou Yudong, Xia Chuan *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2011, 94(12): 4329