

## BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的低温冷烧结制备及性能研究

韦婷婷, 徐华蕊, 朱归胜, 龙神峰, 张秀云, 赵昀云,  
江旭鹏, 宋金杰, 郭宁杰, 龚祎鹏

(桂林电子科技大学, 材料科学与工程学院, 电子信息材料与器件教育部工程研究中心, 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

**摘要:** 近年来, 冷烧结低温制备陶瓷引起了很大关注, 并在 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的制备上取得了一定进展。为了提高冷烧结 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷性能, 本研究采用水热法制备了分散性好、粒径为 100 nm 的四方相(晶格参数  $c/a$  为 1.0085) BaTiO<sub>3</sub> 粉末。采用 0.1 mol/L 的乙酸在 100 °C/1 h 的条件下对粉末进行水热活化处理。以质量分数 10% Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 为熔剂, 在 350 MPa、400 °C/1 h 的条件下对粉体进行冷烧结, 最后经 600 °C/0.5 h 退火获得了相对密度为 96.62%、晶粒尺寸为 180 nm, 常温介电( $\epsilon_r$ )为 2836, 介电损耗( $\tan\delta$ )低至 0.03 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷。乙酸处理后高活性粉末表面形成的非晶钛层有效促进了陶瓷的致密化, 抑制了杂相的生成和晶粒长大, 提高了介电性能, 大幅改善了冷烧结 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷出现的介电弥散现象, 从而实现了 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的低温冷烧结制备。

**关键词:** 纳米 BaTiO<sub>3</sub>; 介电陶瓷; 冷烧结; 低温制备; 介电性能

**中图分类号:** TQ174 **文献标志码:** A

## Preparation and Properties of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics by Low Temperature Cold Sintering

WEI Tingting, XU Huarui, ZHU Guisheng, LONG Shenfeng, ZHANG Xiuyun, ZHAO Yunyun,  
JIANG Xupeng, SONG Jinjie, GUO Ningjie, GONG Yipeng

(Engineering Research Center of Electronic and Information Materials and Devices, Ministry of Education; Guangxi Key Laboratory of Information Materials; College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Science and Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Preparation of ceramics by cold sintering process has attracted great attention, and some progress has been made in the preparation of BaTiO<sub>3</sub> ceramics. In order to improve the performance of cold sintered BaTiO<sub>3</sub> ceramics, BaTiO<sub>3</sub> powder with good dispersion, particle size of 100 nm and tetragonality (crystal parameter  $c/a$  of 1.0085) was prepared by hydrothermal method, and then the powder was hydrothermally activated at 100 °C for 1 h with 0.1 mol/L acetic acid. Dense BaTiO<sub>3</sub> ceramics were prepared by the Cold Sintering Process at 400 °C, under a uniaxial pressure of 350 MPa for 1 h using 10% Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (in mass) as flux. The as-prepared ceramic pellets were further

收稿日期: 2022-03-04; 收到修改稿日期: 2022-04-12; 网络出版日期: 2022-04-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U21A2065); 广西科技计划项目(桂科 AA21077018, 桂科 AB20297053); “科技助力经济 2020”重点专项(SQ2020YFF0425649); 广西信息材料重点实验室基金(201002-Z)  
National Natural Science Foundation of China (U21A2065); Guangxi Science and Technology Project (AA21077018, AB20297053); “Science and Technology Help the Economy 2020” Key Project (SQ2020YFF0425649); Guangxi Key Laboratory of Information Materials Fund (201002-Z)

作者简介: 韦婷婷(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: 631359334@QQ.com

WEI Tingting(1995-), female, Master candidate. E-mail: 631359334@QQ.com

通信作者: 徐华蕊, 教授. E-mail: huaruixu@guet.edu.cn

XU Huarui, professor. E-mail: huaruixu@guet.edu.cn

annealed at 600 °C for 0.5 h. In the end, BaTiO<sub>3</sub> ceramic sample obtained excellent characteristics with relative density of 96.62%, grain size of 180 nm, dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) of 2836, and dielectric loss ( $\tan\delta$ ) of 0.03. An amorphous titanium layer is formed on the surface of the highly active powder after acetic acid treatment, which effectively promotes the densification of ceramics, inhibits the formation of impurity phases and grain growth, improves the dielectric properties, greatly improves the dielectric dispersion phenomenon of cold sintered BaTiO<sub>3</sub> ceramics, and realizes the low temperature cold sintering of BaTiO<sub>3</sub> ceramics.

**Key words:** nano-BaTiO<sub>3</sub>; dielectric ceramics; cold sintering; low temperature preparation; dielectric properties

钛酸钡(BaTiO<sub>3</sub>)是电子陶瓷元器件行业最重要的基础原料, 广泛用于制造多层陶瓷电容器(MLCC)等元器件。MLCC 是电子信息产业最核心的基础元器件, 约占陶瓷电容整体市场的 90%<sup>[1]</sup>。随着 5G、新能源技术的快速发展, 驱动 MLCC 朝着小型化、超薄介质和高容值方向发展, 对 BaTiO<sub>3</sub> 等基础电子原料以及陶瓷烧结制备工艺提出了新的挑战。目前 MLCC 烧制过程温度高达 1100~1200 °C, 易导致晶粒异常长大、电介质与电极之间收缩失配等问题, 难以满足电子陶瓷材料低温化发展的应用需求<sup>[2-4]</sup>。同时, 高温烧结的能耗高, 与国家“双碳战略”相违背, 因此如何降低 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的烧结温度, 实现 MLCC 元器件的绿色制备是一个十分紧迫的问题。

冷烧结工艺(CSP)是一种低温制备陶瓷的新方法, 已经用于制备多种陶瓷材料, 其中不少材料在低于 400 °C 下烧结就可以获得较高的密度和性能, 如: 钼酸盐<sup>[5-7]</sup>、钨酸盐<sup>[8-9]</sup>及易溶或微溶于水的氧化物<sup>[10-11]</sup>等材料。钙钛矿基铁电体, 如 BaTiO<sub>3</sub><sup>[12-17]</sup>、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub><sup>[18]</sup>、和 SrTiO<sub>3</sub><sup>[19]</sup>等, 虽然可以通过冷烧结工艺在低温条件下实现烧结, 但由于未经二次热退火处理, 晶界中的玻璃相和残余应力会严重影响材料的介电性能, 因此低温烧结的介电陶瓷往往性能较差。为了降低 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的烧结温度, 国内外的研究者进行了不懈的努力, 2016 年, 宾夕法尼亚大学的 Guo 等<sup>[13]</sup>在冷烧结阶段使用一种具有化学计量调整的瞬态溶剂-Ba(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 溶液来限制 BaTiO<sub>3</sub> 在水中的溶解不一致, 然后经过 700~900 °C 的退火处理后, 获得了相对密度>95%, 常温介电常数约为 1800 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷。2019 年, Kosuke Tsuji 等<sup>[14]</sup>采用粒径为 20 nm 的 BaTiO<sub>3</sub> 粉体, 以 NaOH-KOH 作为“低温熔剂”, 获得了相对密度>98%, 介电常数为 1800, 介电损耗为 0.04 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷。虽然引入氢氧化物可以在低温下有效实现 BaTiO<sub>3</sub> 的致密化, 但钠、钾等阳离子又会严重恶化 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电性能。2020 年, Takao Sada 等<sup>[16]</sup>采用

1 mol/L 乙酸处理后的 BaTiO<sub>3</sub> 粉末, 以 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 作为熔剂, 在 225 °C 下烧结制备了相对密度为 95%, 介电常数为 1440, 介电损耗为 0.09 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷。但因为烧结温度较低, BaTiO<sub>3</sub> 晶粒结晶不完整, 介电性能较差, 难以满足实际应用需求。目前, 通过冷烧结工艺制备高性能的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷还很困难, 制备的陶瓷介电常数普遍小于 2000, 介电损耗高, 且十分容易出现介电弥散现象。因此, 如何实现 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的低温制备, 同时保持优良的介电性能是当前冷烧结 BaTiO<sub>3</sub> 亟需解决的问题。

为提高冷烧结 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的性能, 本研究采用水热法制备了分散性良好的粒径 100 nm 四方相( $cla \approx 1.0085$ )BaTiO<sub>3</sub> 粉末, 用低浓度乙酸溶液对 BaTiO<sub>3</sub> 粉末进行水热活化处理。以 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 为熔剂, 开展 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的低温制备研究。在 350 MPa、400 °C/1 h 的条件下进行冷烧结, 最后经 600 °C/0.5 h 退火处理获得了 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷。

## 1 实验方法

### 1.1 粉末制备与处理

以氯化钡、四氯化钛为原料, 钡钛比为 1.6:1, 以 5 mol/L 的 NaOH 为矿化剂, 在 220 °C 反应 12 h 水热合成得到粒径为 100 nm 的四方相 BaTiO<sub>3</sub> 粉末。

称取一定量自制 BaTiO<sub>3</sub> 粉体置于浓度为 0.1 mol/L 乙酸溶液中, 然后转移到 100 mL 的高压反应釜内, 在 100 °C 水热处理 1 h。处理前的粉末记为 A<sub>1</sub>, 处理后的粉末记为 A<sub>2</sub>。

### 1.2 陶瓷的制备

称取 1.2 g BaTiO<sub>3</sub> 粉体与质量分数 10% Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 充分混合, 加入无水乙醇均匀研磨 10 min, 然后将研磨均匀的混合物转移至模具内。施加 350 MPa 单轴压力, 同时模具加热至 400 °C 后保温保压 1 h, 冷烧结样品经 100 °C 干燥 12 h 后在 600 °C 下退火 0.5 h。

### 1.3 样品表征

采用 D8-ADVANCEA 型 X 射线衍射仪(XRD)测试样品的物相组成。采用 Tecnai-450 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的表面和断面。采用阿基米德排水法测量陶瓷密度, 相对密度=实际测量密度/理论密度。使用精密 LCR 仪表(E4980A, Agilent)和计算机控制的数据采集系统测量样品的介电常数和介电损耗。采用 K-Alpha1063 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品的元素种类及价态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉末的 XRD 与粒度分析

图 1(a)是 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 粉末的 XRD 图谱, 从图中可看到乙酸处理前后粉末的 XRD 图谱变化不大, 只是处理后粉末的 XRD 衍射峰的峰强相较于处理前的衍射峰强度有所下降, 半峰宽变宽, 这是由于乙酸处理后, 粉末表面形成非晶态层, 粉体结晶度减弱, 说明乙酸能够有效地提高 BaTiO<sub>3</sub> 粉体的活性, 与文献[15, 20]一致。但与 Kosuke Tsuji 等<sup>[16]</sup>采用高浓度的乙酸处理不同, 高浓度的乙酸溶液容易在陶瓷致密化过程中形成残留, 并且阻止 BaTiO<sub>3</sub> 由立方相向四方相转变。本研究采用的乙酸溶液浓度为

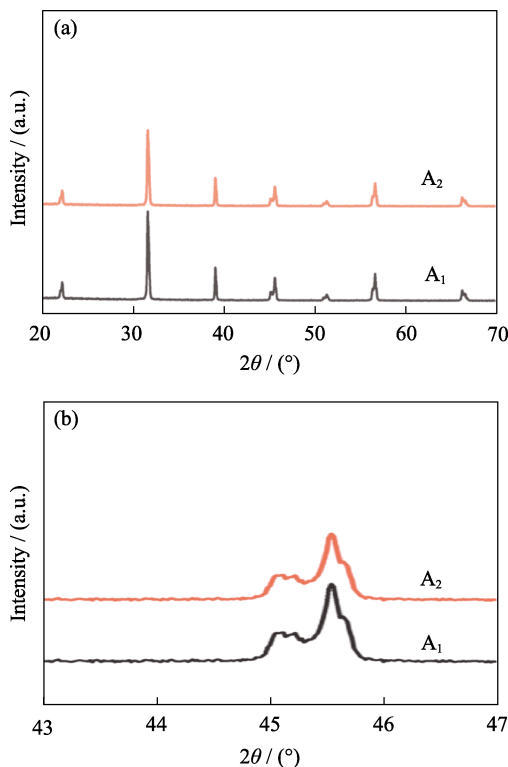


图 1 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub> powders

(b) Local magnification XRD patterns in the range of  $2\theta=43^{\circ}\sim 47^{\circ}$

0.1 mol/L, 仅为文献[16]报道的 1/10, 并在水热条件下对 BaTiO<sub>3</sub> 进行活化处理, 充分利用了乙酸溶液在高温高压下的活化作用, 减小了乙酸溶液的用量及其对 BaTiO<sub>3</sub> 四方相晶型转变的抑制作用。图 1(b)是  $2\theta=43^{\circ}\sim 47^{\circ}$  局部放大 XRD 图谱, 粉体在  $2\theta=45^{\circ}$  处的衍射峰有一定的分裂趋势, 处理前后四方度 ( $c/a$  值)变化不大, 约为 1.0085 左右, 表明实验制备了粒径为 100 nm 的四方相 BaTiO<sub>3</sub> 粉体。

图 2 为乙酸处理前后粉末的激光粒度分布(PSD)曲线。图 2(a)为粉末 A<sub>1</sub> 的 PSD 曲线, 可以明显地看到水热后的粉末粒径在 100 nm 左右, 粒度分布曲线较窄, 说明分散性良好。图 2(b)为粉末 A<sub>2</sub> 的 PSD 曲线, 乙酸处理后粒度分布曲线变宽, 说明粉末发生了团聚, 分散性变差。表 1 为 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 粉体粒径分布数据对比。

### 2.2 粉末的微观结构分析

图 3 为 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 粉末的 SEM 和 TEM 照片。从 TEM 照片中可以看出 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒尺寸约为 100 nm, 乙酸处理后的粉末 A<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> 颗粒表面形成了一

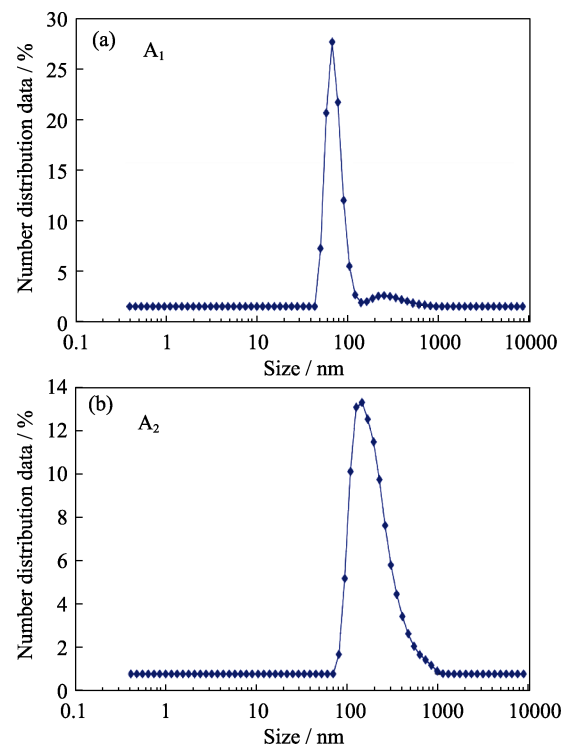


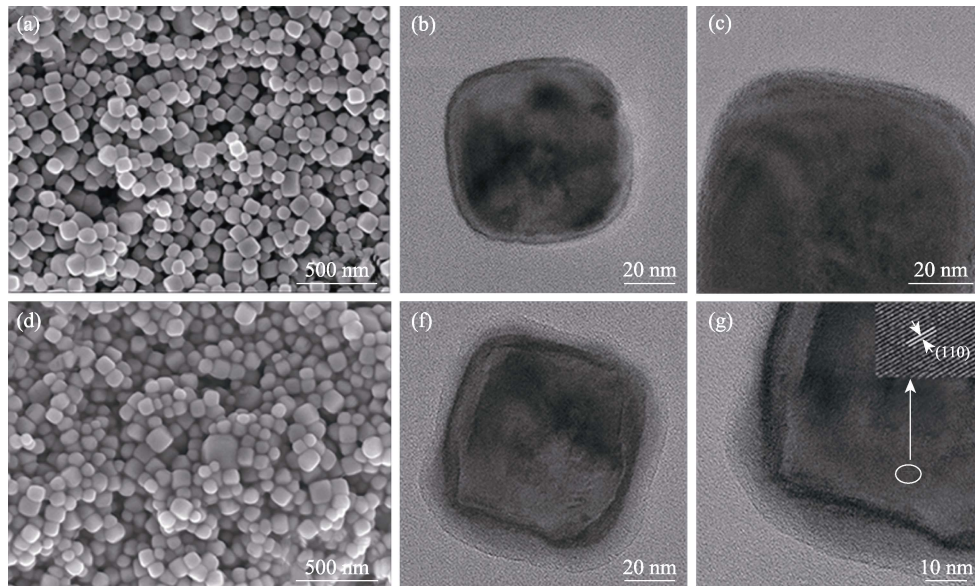
图 2 (a)A<sub>1</sub> 和(b)A<sub>2</sub> 粉末的 PSD 曲线

Fig. 2 PSD curves of powders (a)A<sub>1</sub> and (b)A<sub>2</sub>

表 1 粉体粒径分布数据

Table 1 Size distribution of powders

Powder	$D_{10}/\text{nm}$	$D_{50}/\text{nm}$	$D_{90}/\text{nm}$
A <sub>1</sub>	74	103	124
A <sub>2</sub>	76	107	129

图 3 (a~c)A<sub>1</sub>和(d~f)A<sub>2</sub>粉末的 SEM 和 TEM 照片Fig. 3 SEM and TEM images of powders (a-c)A<sub>1</sub> and (d-f)A<sub>2</sub>

层明显的非晶态层。这是因为在酸性环境中, BaTiO<sub>3</sub> 表面的 Ba<sup>2+</sup> 发生浸出, 形成了非晶富钛表面层。而从 SEM 照片可以发现, 乙酸处理前后粉末的粒径和颗粒形状基本保持不变, 但粉末 A<sub>2</sub> 相较于粉末 A<sub>1</sub> 的团聚倾向增加, 这是由于乙酸处理后粉末表面形成的非晶富钛层、羟基以及存在的质子缺陷会提高粉末的活性, 使颗粒发生团聚<sup>[15, 20-21]</sup>。

### 2.3 粉末的 XPS 分析

图 4 分别显示了粉末 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 的 Ba3d 光电子能谱图, 以 C1s (284.8 eV) 作为参考。Ba3d 区域的光谱表现出典型 Ba3d<sub>3/2</sub> 和 Ba3d<sub>5/2</sub> 双峰, 表明 BaTiO<sub>3</sub> 表面的 Ba 以两种化学态存在。Ba3d<sub>5/2</sub> (777.24 eV) 与 Ba3d<sub>3/2</sub> (791.91 eV) 对应于 BaTiO<sub>3</sub> 中 BaO 部分的 Ba-O 键。而 Ba3d<sub>5/2</sub> (779.58 eV) 和 Ba3d<sub>3/2</sub> (793.54 eV) 的两个子峰, 可能是由氧空位、钡空位、表面 BaCO<sub>3</sub> 污染和其他残余缺陷引起的<sup>[22]</sup>。从图 4 可以看到粉

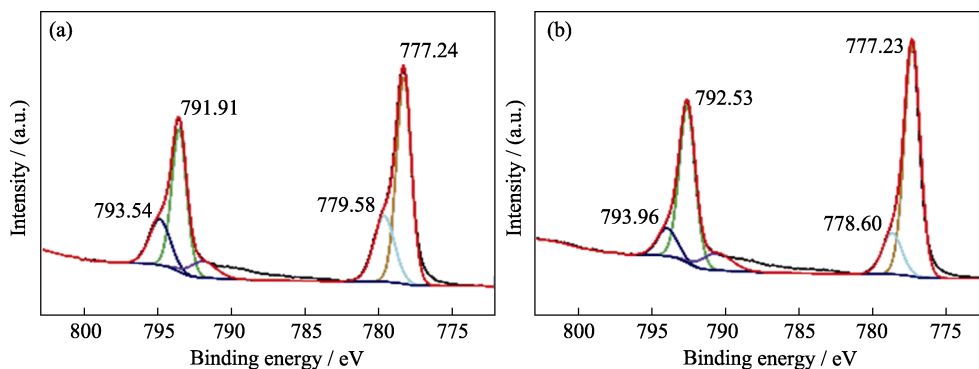
末 A<sub>1</sub> 两个子峰(779.58, 793.54 eV)峰强明显比粉末 A<sub>2</sub> 的子峰(778.60, 793.96 eV)峰强高, 这是由于粉末 A<sub>1</sub> 比粉末 A<sub>2</sub> 有更多 XRD 检测不到的富含钡的表面原子簇。当乙酸将粉末表面的富钡原子簇清洗掉后, 子峰峰强明显降低<sup>[23-24]</sup>。表 2 为表面处理前后 BaTiO<sub>3</sub> 粉末表面的 Ba/Ti 原子比, 可以看出原粉末粉末的表面 Ba/Ti 比为 1.0075, 而表面处理后的 Ba/Ti 比为 0.5583, 说明乙酸能够有效地促进 BaTiO<sub>3</sub> 粉末表面 Ba<sup>2+</sup> 浸出。

### 2.4 陶瓷的 XRD 分析

图 5(a)为冷烧结及退火后陶瓷的 XRD 图谱, 由

表 2 粉末 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 表面各元素的相对原子比Table 2 Relative atomic ratio of A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub> powder surfaces

Powder	Ba	Ti	O	C	Ba/Ti
A <sub>1</sub>	10.88	10.81	39.81	38.45	1.0075
A <sub>2</sub>	7.52	13.47	39.14	39.87	0.5583

图 4 粉末(a)A<sub>1</sub>和(b)A<sub>2</sub>的 Ba3d 轨道光电子能谱图Fig. 4 Ba3d orbital photoelectron spectra of powders (a) A<sub>1</sub> and (b) A<sub>2</sub>

图可以看出, 采用粉末 A<sub>1</sub> 冷烧结并经退火后(A<sub>1</sub>-CSP-CS), 明显生成杂相, 比对 PDF 卡片, 该相为 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, 这是由冷烧结阶段引入过量的 Ba<sup>2+</sup>导致的。粉末 A<sub>2</sub> 冷烧结并经退火后(A<sub>2</sub>-CSP-CS)没有观察到 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 相, 这是由于乙酸处理使粉末的表面形成了一层非晶富钛层, 冷烧结阶段引入的 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 熔剂补充了 BaTiO<sub>3</sub> 表面溶出来的 Ba<sup>2+</sup>空位, 从而避免了 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 相的产生。陶瓷在 2θ=45°处的峰, 冷烧结后陶瓷(A<sub>2</sub>-CSP)衍射的分裂程度比粉末衍射峰的分裂程度小, *c/a* 值约为 1.004 (图 5(b)), 这是由于冷烧结阶段引入 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, 造成冷烧结后样品内部含有大量的羟基, 羟基进入 BaTiO<sub>3</sub> 晶格中会造成晶格畸变, 使得 A<sub>2</sub>-CSP 样品四方相含量减少<sup>[25]</sup>。同样 A<sub>1</sub>-CSP-CS 样品衍射峰的分裂程度也比粉末衍射峰的分裂程度小, *c/a* 值约为 1.006, 这是样品中 Ba<sup>2+</sup>过量造成的。而 A<sub>2</sub>-CSP-CS 样品的四方相含量相对较高, 表明粉末活化与退火处理有利于消除样品中多余的 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 以及羟基缺陷, 提高冷烧结样品的四方相含量。图 5(c) 是 2θ=21.5°~25°范围的衍射图谱, 所有样品都存在少量 BaCO<sub>3</sub> 相, 而乙酸处理后的样品中 BaCO<sub>3</sub> 相的含量相对低。

## 2.5 陶瓷的微观形貌分析

图 6(a)是 A<sub>2</sub>-CSP 样品的 SEM 断面照片, 其结构较为松散, 相对密度较低, 仅为 92.73%。图 6(b, c) 是 A<sub>1</sub>-CSP-CS、A<sub>2</sub>-CSP-CS 陶瓷样品的 SEM 断面形貌, 其晶粒的棱角较为明显。从图中发现陶瓷晶粒表面基本呈不规则的平面, 这是由于冷烧结过程中施加的外部单轴压力所致, 文献[10,17]的冷烧结陶瓷中都观察到这种现象。A<sub>1</sub> 粉末在烧结过程中晶粒生长不均匀, 尺寸在 100~500 nm 不等。而晶粒生长不均匀可能是由于添加的 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 在冷烧结后过多地残留在样品晶界中, 从而在后续退火过程中引发晶粒的不均匀生长<sup>[26]</sup>。相比于 A<sub>1</sub>-CSP-CS 样

品, A<sub>2</sub>-CSP-CS 样品的晶粒生长更为均匀可控并且致密性更高。

## 2.6 陶瓷的介电性能分析

图 7 和表 3 为冷烧结陶瓷退火前后的介电温谱图及其相对密度与介电性能。图 7(a)是 A<sub>2</sub>-CSP 陶瓷样品的介电温谱图, 可以看到室温介电常数为 930, 居里温度点在 128 °C 附近, 其介电损耗较高, 为 0.08 左右, 介电峰出现较大程度的弥散, 同时介电损耗随着温度和频率的变化起伏较大。有两种原因造成介电峰的弥散程度较大: (1)未退火样品中残余的大量非晶相引起“异相共存”, 铁电相与非铁电相的共存导致 BaTiO<sub>3</sub> 的铁电-顺电相转变会引起介电弥散<sup>[27-28]</sup>; (2)引入的 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 熔剂会导致不正确的 Ba/Ti<sup>[29]</sup>。图 7(b)为 A<sub>1</sub>-CSP-CS 陶瓷样品的介电温谱图, 可以看到室温介电常数为 2768, 居里温度点在 124 °C 附近, 介电损耗为 0.06。虽然 A<sub>1</sub>-CSP-CS 陶瓷样品的室温介电常数经退火后得到很大提高, 但介电峰的弥散程度还是较大, 同时生成的副产物 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 相又在一定程度上降低了 BaTiO<sub>3</sub> 的性能。文献[27]表明, Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 相会降低介电常数, 导致介电损耗曲线随频率变化出现较大的波动。图 7(c)为 A<sub>2</sub>-CSP-CS 陶瓷样品的介电温谱图, 可以看到其室温介电常数为 2836, 居里温度点为 123 °C, 相对于 A<sub>1</sub>-CSP-CS 样品, 其介电损耗降低明显, 约为 0.03。加入的 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 熔剂对粉末表面的 Ba 空位进行了补偿, 从而提高了陶瓷样品的介电常数。相关文献<sup>[29]</sup>表明, Ba/Ti 大的样品比 Ba/Ti 小的样品具有更高的介电损耗。而介电峰弥散有所改善的原因在于: (1)退火促使 BaTiO<sub>3</sub> 伪立方相向四方相转变, 随着四方性提高, 居里温度处的介电峰变得更尖锐<sup>[12-13]</sup>; (2)陶瓷晶粒能够均匀化地生长<sup>[15]</sup>; (3)退火后陶瓷的结晶度得到了提高, 表明使用乙酸处理粉末并进行退火处理能提高冷烧结制备 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电性能, 降低冷烧结 BaTiO<sub>3</sub> 的

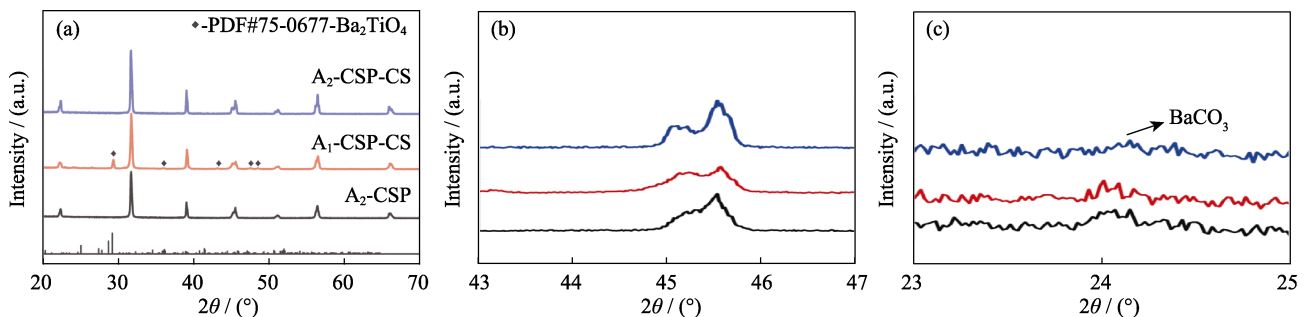


图 5 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> ceramics

(b, c) Local magnification XRD patterns in the range of 2θ=43°–47° and 21.5°–25°, respectively

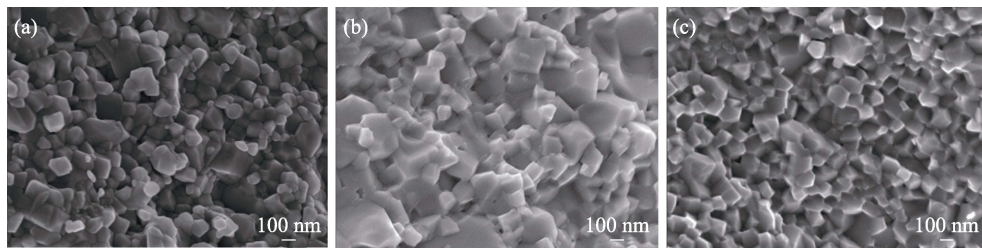
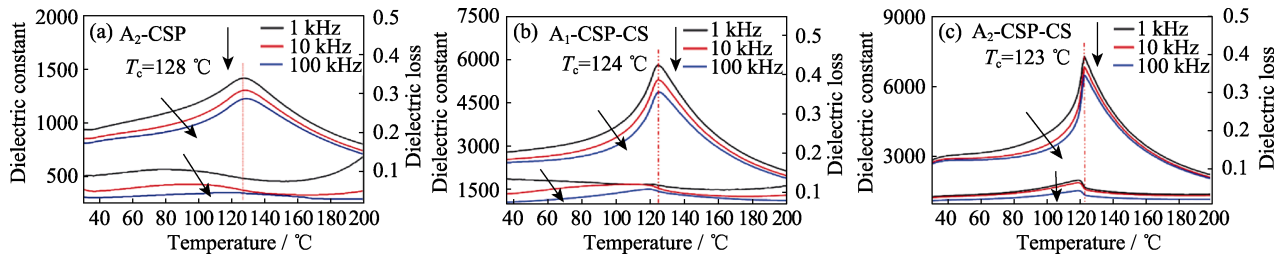
图 6 BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的 SEM 断面照片Fig. 6 Section SEM images of BaTiO<sub>3</sub> ceramics(a) A<sub>2</sub>-CSP; (b) A<sub>1</sub>-CSP-CS; (c) A<sub>2</sub>-CSP-CS

图 7 陶瓷的介电温度谱图

Fig. 7 Dielectric temperature spectra of ceramics

(a) A<sub>2</sub>-CSP; (b) A<sub>1</sub>-CSP-CS; (c) A<sub>2</sub>-CSP-CS

表 3 陶瓷的相对密度与介电性能  
Table 3 Relative density and dielectric properties of ceramics

Process	Relative density	$\epsilon_r$ (1 kHz)	$\epsilon_r@T_c$ (1 kHz)	$T_c$ (1 kHz)	$\tan\delta$
A <sub>2</sub> -CPS	92.73%	930	1413	128 °C	0.08
A <sub>1</sub> -CPS-CS	95.78%	2768	5813	124 °C	0.06
A <sub>2</sub> -CPS-CS	96.62%	2836	7274	123 °C	0.03

$\epsilon_r$ : Dielectric constant at room temperature;  $\epsilon_r@T_c$ : Dielectric peak;  $T_c$ : Curie temperature;  $\tan\delta$ : Dielectric loss

介电损耗。表 3 为冷烧结陶瓷退火前后对应的相对密度与介电性能。综上所述,经乙酸处理后的高活性 100 nm 的 BaTiO<sub>3</sub> 粉体,可以为冷烧结阶段引入的 Ba<sup>2+</sup>提供结合位点,减少加入 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 以及非晶相残留带来的介电峰弥散、介电常数低、介电损耗大的影响,避免退火阶段生成的杂相引起介电损耗随频率波动大的现象。

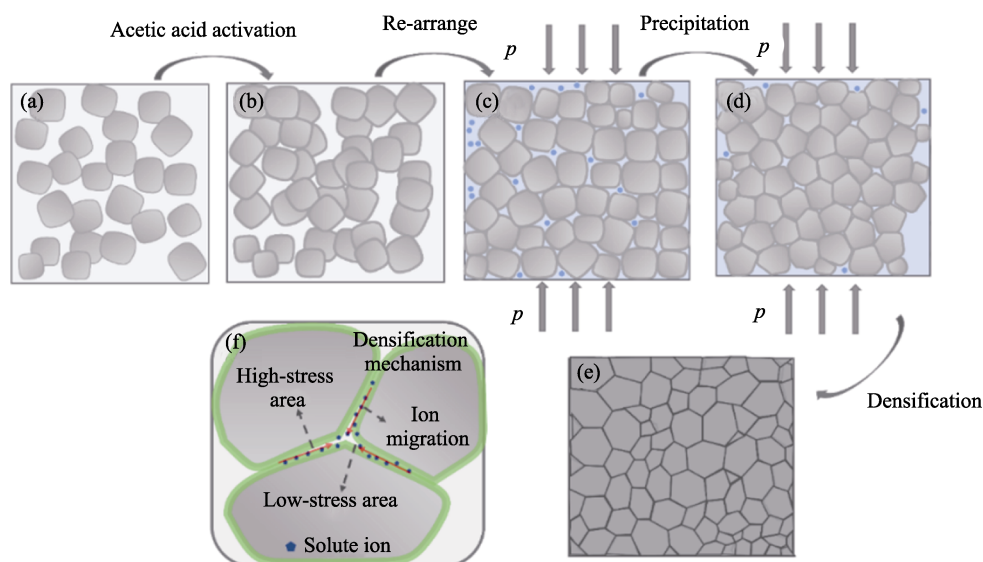
## 2.7 陶瓷的致密化机理分析

图 8 为 BaTiO<sub>3</sub> 冷烧结致密化过程示意图。烧结前期,在单轴压力的作用下粉末在模具中发生重排,随着温度升高, Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 在 80~130 °C 温度区间逐渐失去 7 个结晶水,形成高浓度的碱性环境。在这种环境中, BaTiO<sub>3</sub> 粉末表层发生溶解。随着温度继续上升,水分从系统内部向外排出,溶质离子随着水排出从高应力接触点向低应力接触点迁移,然后在表面低应力点处发生沉淀重结晶,同时伴随晶粒长大,致使陶瓷发生致密化<sup>[30]</sup>。一般来说,粉末颗粒的表面性质会强烈影响陶瓷的烧结行为。冷

烧结工艺的致密化机理为“溶解-沉淀-重结晶”过程,由于外部单轴压力的作用冷烧结过程中会发生粉末颗粒的重排,经乙酸溶液处理后得到高活性的纳米粉体表面的非晶富钛层通过加速改性的 BaTiO<sub>3</sub> 粉末颗粒的滑动,促进了粉末重排,减少了 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 的残留,从而提高了陶瓷的烧结致密度并保证晶粒的均匀化生长。

## 2.8 冷烧结 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷性能对比

表 4 对比了文献报道的 BaTiO<sub>3</sub> 冷烧结与本研究的结果,从中可以看出,本工作通过低浓度乙酸溶液水热活化 BaTiO<sub>3</sub> 纳米粉体,经冷烧结结合低温退火工艺获得了介电常数为 2836,介电损耗为 0.03 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷,明显优于现有文献报道的介电性能。其原因在于:(1)为了提高粉体在低温的烧结性,前期研究所用的粉体粒径过小,粒径小于 100 nm 时, BaTiO<sub>3</sub> 粉末则很难维持四方性,而高四方性粉体烧结有利于提高 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电性能,本研究利用 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 熔剂提供的强碱环境,加上高温高压的类水热环境,保持了具有良好四方相、粒度 100 nm BaTiO<sub>3</sub> 粉体的特性;(2)本研究采用乙酸对粉末进行预处理,预处理过程中, BaTiO<sub>3</sub> 粉体中有少量的钡溶解析出,因此在陶瓷制备过程中又利用 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 适当补充钡源,从而实现 BaTiO<sub>3</sub> 粉体中钡钛比的整体一致;(3)以 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 为熔剂避免了其他氢氧化物(如 KOH-NaOH)作为熔剂时 Na、K 阳离子杂质进入到 BaTiO<sub>3</sub> 中引起的晶格畸变造成的介电性能恶化;(4)后续的低温退火工

图 8 BaTiO<sub>3</sub> 冷烧结致密化过程示意图Fig. 8 Densification process of cold sintering of BaTiO<sub>3</sub>表 4 文献报道的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷冷烧结性能对比Table 4 Summary of cold sintering of BaTiO<sub>3</sub> ceramics

Process	Flux (in mass)	Temperature/Pressure	Time/h	Density/%	$\epsilon_r$ (1 kHz)	$\tan\delta$ (1 kHz)	Heat treatment	Ref.
CSP-CS	Ba(OH) <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> solution	180 °C/430 MPa	1–3 h	95	1760	0.04	700–900 °C/3 h	[11]
CSP	NaOH-KOH	300 °C/520 MPa	12 h	98	1800	0.04	–	[15]
Surface coating/CSP-CS	H <sub>2</sub> O, Ba(OH) <sub>2</sub> solution	220 °C/500 MPa	1 h	97	1550	0.02	700–900 °C/3 h	[10]
1 mol/L acetic acid/powder-CSP	20% Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	225 °C/350 MPa	1 h	95	1440	0.09	–	[16]
1 mol/L acetic acid/powder-CSP	11% Sr(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	275 °C/350 MPa	1 h	92	1500	0.08	–	[21]
0.1 mol/L acetic acid/powder-CSP	10% Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	400 °C/350 MPa	1 h	96	2830	0.03	600 °C/0.5 h	This work

$\epsilon_r$ : Dielectric constant at room temperature;  $\tan\delta$ : Dielectric loss

艺使 BaTiO<sub>3</sub> 晶粒结晶更完整, 介电性能得到提高。

### 3 结论

本研究以粒径 100 nm 的 BaTiO<sub>3</sub> 粉体为原料, 采用低浓度乙酸溶液水热活化对 BaTiO<sub>3</sub> 粉末进行表面活化, 结合 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 熔剂, 通过冷烧结和低温退火处理制备了相对密度为 96.62% 的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷, 其常温介电( $\epsilon_r$ )为 2836, 介电损耗( $\tan\delta$ )低至 0.03。本研究低温制备了具有优良介电性能的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷, 为多层陶瓷电容器(MLCC)等陶瓷元器件的绿色制备提供了新的思路。

#### 参考文献:

[1] YANG H J, BAO W C, LU Z L, *et al.* High-energy storage performance in BaTiO<sub>3</sub>-based lead-free multilayer ceramic capacitors.

*Journal of Materials Research*, 2021, **36**(6): 1285–1294.

- [2] ZHAO P Y, CAI Z M, WU L W, *et al.* Perspectives and challenges for lead-free energy-storage multilayer ceramic capacitors. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10**(6): 1153–1193.
- [3] IM T, PYO J, LEE J, *et al.* Fabrication of homogeneous nanosized nickel powders using a planetary ball mill: applications to multilayer ceramic capacitors (MLCCs). *Powder Technology*, 2021, **382** (2021): 118–125.
- [4] WANG M J, YANG H, ZHANG Q L, *et al.* Low temperature sintering properties of LiF-doped BaTiO<sub>3</sub>-based dielectric ceramics for AC MLCCs. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, **26**(1):162–167.
- [5] WANG D W, ZHOU D, SONG K X, *et al.* Cold-sintered COG multilayer ceramic capacitors. *ACS Sustainable Chemistry*, 2019, **5**(7): 1900025.
- [6] WANG D W, SIAME B, ZHANG S Y, *et al.* Direct integration of cold sintered, temperature-stable Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ceramics on printed circuit boards for satellite navigation antennas. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(12): 4029–4034.
- [7] WANG D W, ZHOU D, ZHANG S Y, *et al.* Cold-sintered temperature stable Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> microwave composite

- ceramics. *ACS Sustainable Chemistry*, 2018, **6(2)**: 2438–2444.
- [8] HAO J Y, GUO J, ZHAO E, *et al.* Grain size effect on microwave dielectric properties of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ceramics prepared by cold sintering process. *Ceramics International*, 2020, **46(17)**: 27193–27198.
- [9] YANG C, LI J P, SHI H F, *et al.* Effects of the liquid phase content on the microstructure and properties of the  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  ceramics with negative thermal expansion fabricated by the cold sintering process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(15)**: 6079–6086.
- [10] JIANG X P, ZHU G S, XU H R, *et al.* Preparation of high density ZnO ceramics by the Cold Sintering Process. *Ceramics International*, 2019, **45(14)**: 17382–17386.
- [11] ZHAO E, HAO J Y, XUE X, *et al.* Rutile  $\text{TiO}_2$  microwave dielectric ceramics prepared via cold sintering assisted two step sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(6)**: 3459–3465.
- [12] GUO H Z, BAKER A, GUO J, *et al.* Protocol for ultralow-temperature ceramic sintering: an integration of nanotechnology and the cold sintering process. *ACS Nano*, 2016, **10(11)**: 10606–10614.
- [13] GUO H Z, BAKER A, GUO J, *et al.* Cold sintering process: a novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99(11)**: 3489–3507.
- [14] TSUJI K, NDAYISHIMIYE A, LOWUM S, *et al.* Single step densification of high permittivity  $\text{BaTiO}_3$  ceramics at 300 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(4)**: 1280–1284.
- [15] SADA T, NDAYISHIMIYE A, FAN Z M, *et al.* Surface modification of  $\text{BaTiO}_3$  with catechol surfactant and effects on cold sintering. *Journal of Applied Physics*, 2021, **129(18)**: 184102.
- [16] SADA T, TSUJI K, NDAYISHIMIYE A, *et al.* High permittivity  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$ -polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry:  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(1)**: 409–417.
- [17] SADA T, FAN Z M, NDAYISHIMIYE A, *et al.* In situ doping of  $\text{BaTiO}_3$  and visualization of pressure solution in flux-assisted cold sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104(1)**: 96–104.
- [18] WANG D X, GUO H Z, MORANDI C S, *et al.* Cold sintering and electrical characterization of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics. *APL Materials*, 2018, **6(1)**: 016101.
- [19] BOSTON R, GUO J, FUNAHASHI S, *et al.* Reactive intermediate phase cold sintering in strontium titanate. *RSC Advances*, 2018, **8(36)**: 20372–20378.
- [20] USHER T M, KAVEY B, CARUNTU G, *et al.* Effect of  $\text{BaCO}_3$  impurities on the structure of  $\text{BaTiO}_3$  nanocrystals: implications for multilayer ceramic capacitors. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, **3(10)**: 9715–9723.
- [21] REDA G M, FAN H Q, TIAN H L. Room-temperature solid state synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  p-n heterostructure and its photocatalytic activity. *Advanced Powder Technology*, 2017, **28(3)**: 953–963.
- [22] SIEMEK K, OLEJNICZAK A, KOROTKOV L N, *et al.* Investigation of surface defects in  $\text{BaTiO}_3$  nanopowders studied by XPS and positron annihilation lifetime spectroscopy. *Applied Surface Science*, 2022, **578(2022)**: 151807.
- [23] HUNG C C, RIMAN R E. An XPS investigation of hydrothermal and commercial barium titanate powders. *KONA Powder Particle Journal*, 1990, **8(1990)**: 99–104.
- [24] LIU G C, FAN H Q, XU J, *et al.* Colossal permittivity and impedance analysis of niobium and aluminum co-doped  $\text{TiO}_2$  ceramics. *RSC Advances*, 2016, **6(54)**: 48708–48714.
- [25] KOTA R, LEE B. Effect of lattice hydroxyl on the phase transition and dielectric properties of barium titanate particles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, **18(12)**: 1221–1227.
- [26] ZHENG Q, FAN H Q, LONG C B. Microstructures and electrical responses of pure and chromium-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **511(1)**: 90–94.
- [27] BEAUGER A, MUTIN J C, NIEPCE J C. Role and behaviour of orthotitanate  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  during the processing of  $\text{BaTiO}_3$  based ferroelectric ceramics. *Journal of Materials Science*, 1984, **19(1)**: 195–201.
- [28] LEE J K, HONG K S, JANG J W. Roles of Ba/Ti ratios in the dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84(9)**: 2001–2006.
- [29] PINCELOUP P, COURTOIS C, LERICHE A, *et al.* Hydrothermal synthesis of nanometer-sized barium titanate powders: control of barium/titanium ratio, sintering, and dielectric properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82(11)**: 3049–3056.
- [30] MARIA J P, KANG X Y, FLOYD R, *et al.* Cold sintering: current status and prospects. *Journal of Materials Research*, 2017, **32(17)**: 3205–3218.

## 我与郭景坤先生

2000–2002年，我师承郭景坤先生和高濂先生开展博士后研究。当时，高端多层片式陶瓷电容器所需的单分散、小尺寸、四方相的钛酸钡粉体全部依赖进口，急需突破。虽然我博士后期间开展了喷雾反应分解法制备钛酸钡研究，



但因为成本、设备等原因中试效果一直不佳。郭先生大力支持我继续开展水热法制备高性能钛酸钡研究，一方面指导我从机理上分析水热合成机理，得以在 *Journal of the American Ceramic Society* 和 *Journal of the European Ceramic Society* 发表数篇论文，另一方面指导我从性价比出发优化工艺，在企业设计搭建水热生产线。我博士后出站后，郭先生还亲自到我在企业(风华高科)参加产业化生产线试生产，并勉励我在做好粉体制备研究基础上，继续开展粉体应用研究，给了我莫大的鼓励和支持。多年来，我也一直按照先生的指点在这两个领域持续开展研究。

(徐华蕊)