

SINTEZA NANO BaTiO₃ PRAHA U PRISUSTVU Fe₂O₃ ADITIVA

Verica Pejović, IRITEL, d.d. za elektrokomunikacije i elektroniku, Beograd
Branko Matović, Institut za nuklearne nauke "Vinča," laboratorija za materijale, Beograd
Smilja Marković, Institut tehničkih nauka SANU
Snežana Bošković, Institut za nuklearne nauke "Vinča," laboratorija za materijale, Beograd

Sadržaj - U radu su prikazani rezultati ispitivanja uticaja mehaničke aktivacije i prisustva Fe₂O₃ aditiva na mogućnost obrazovanja BaTiO₃ nano-praha reakcijom u čvrstom stanju između TiO₂ i BaCO₃ u cilju određivanja parametara procesa sinteze nedopiranog i dopiranog praha. Utvrđeno je da Fe₂O₃ u rasponu koncentracija od 0.1 do 5 % mas ulazi u čvrsti rastvor, a da pri većim koncentracijama (10%) gradi jedinjenje BaFe₂O₄.

1. UVOD

BaTiO₃ keramika predstavlja vrlo značajnu grupu feroelektričnih funkcionalnih materijala sa raznim aplikacijama (keramički kondenzatori, piezoelektrični senzori, termistori, komponente za konverziju energije i raznovrsni elektrokeramički delovi) [1-3]. Električne osobine BaTiO₃ keramike ne zavise samo od faznog sastava, već i od primenjene procesne tehnologije [4,5]. Barijum-titanat se tradicionalno dobija reakcijom u čvrstom stanju između barijum-karbonata ili oksida i titan-(IV)oksida na temperaturama iznad 1000 °C. Ovaj proces je veoma često otežan simultanim formiranjem drugih titanata. Materijal dobijen na ovaj način je krupno-zrnast i može sadržati izvesnu količinu Ba₂TiO₄ faze koja ne poseduje feroelektrične osobine.

Imajući u vidu sledeće činjenice:

1. da brzina reakcije zavisi od veličine čestica titan-(IV)oksida i njihovog stepena aglomeracije,
2. da dobra homogenizacija znatno smanjuje mogućnost pojave drugih titanata i
3. da čestice dobijenog barijum-titanata zadržavaju oblik čestica titan-(IV)oksida, ali su veće u prečniku približno 27%,

može se očekivati, na osnovu ranijih znanja, da bi mehanička aktivacija mogla biti dobra tehnika za poboljšanje efikasnosti dobijanja BaTiO₃ tj. tradicionalni tehnološki postupak dobijanja praha BaTiO₃ može biti poboljšan zamenom postojeće tehnološke operacije homogenizacije reaktanata operacijom mehaničke aktivacije reaktanata.

Takođe, jedan od načina poboljšanja električnih osobina BaTiO₃ je razvoj mikrostrukture gotovog proizvoda sa malim kristalima BaTiO₃. To se postiže korišćenjem oksida koji deluju kao inhibitori rasta zrna BaTiO₃. Kao uspešan aditiv pokazao se NiO [6,7] koji deluje na sprečavanje rasta i širinu 90° domena. Pošto Fe₂O₃ ima mnogo sličnosti sa NiO, bilo je interesantno ispitati da li Fe₂O₃ može da zameni skuplji NiO aditiv. Postoji mogućnost da se Fe₂O₃ delimično rastvara u BaTiO₃, a delom skoncentriše na granici zrna i time uspori rast zrna u toku sinterovanja što bi obezbedilo dobre dielektrične osobine.

U ovom radu je ispitivan uticaj mehaničke aktivacije i aditiva Fe₂O₃ na dobijanje nanostrukturnog praha BaTiO₃ reakcijom u čvrstom stanju između TiO₂ i BaCO₃ u cilju određivanja parametara procesa sinteze nedopiranog i dopiranog praha.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Polazni reaktanti su bili BaCO₃ (Zorka, Šabac, p.a.), specifične površine 0.5 m²g⁻¹ i TiO₂ (Merck, p.a.), specifične površine 9.5 m²g⁻¹. TiO₂ je predstavljao anatasnu fazu. Smeša u molarnom odnosu BaCO₃/TiO₂ = 1 i smeše u istom molarnom odnosu sa različitim udelom Fe₂O₃ (Tabela 1), aktivirane su u vibracionom mlinu (Pulversette, Fritsch 9, sa WC telima) pri 1000 v/min, u vremenu od 2 do 30 min. Količina praha u mlinu je uvek bila konstatna, 10 g.

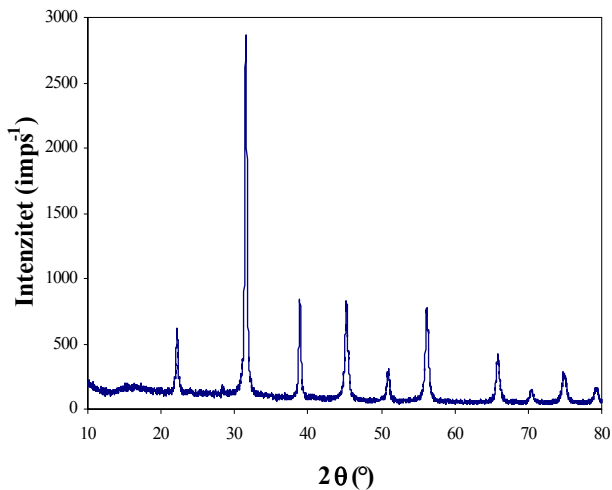
Tabela 1. Polazni sastavi smeša sa aditivom Fe₂O₃.

sastav	BaCO ₃ /g/	TiO ₂ /g/	Fe ₂ O ₃ /g/
1	7.11	2.88	0.01
2	7.08	2.87	0.05
3	7.05	2.85	0.10
4	7.01	2.84	0.15
5	6.99	2.80	0.20
6	6.96	2.78	0.26
7	6.93	2.77	0.30
8	6.78	2.71	0.50
9	6.43	2.57	1.00

Kalcinacija mehanički aktiviranih smeša vršena je na 800 °C i 900 °C u vremenu od 60, 90, 120 i 180 min. Fazni sastav aktiviranih kao i kalcisanih smeša je određen rendgenskom difrakcionom analizom (XRD).

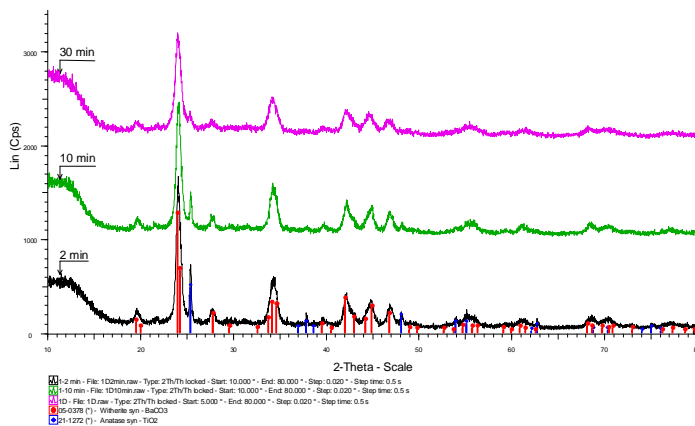
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazan je difraktogram smeše BaCO₃ i TiO₂ mehanički aktivirane 30 min i kalcinisane na 800 °C, 1 h. Sa difraktograma se vidi da je reakcija kompletno završena i da je jedina prisutna faza BaTiO₃.



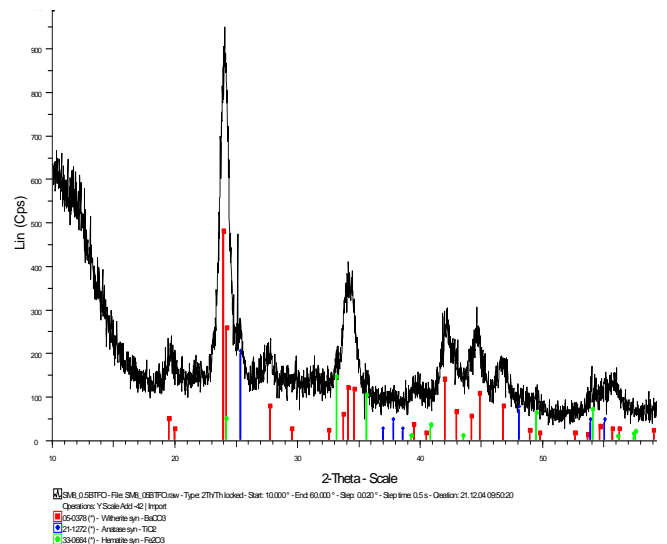
Slika 1. Difraktogram smeše $BaCO_3$ i TiO_2 mehanički aktivirane 30 min i kalcinirane na $800\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h.

Na slici 2 prikazani su difraktogrami smeše $BaCO_3$ i TiO_2 sa 0.1 mas % Fe_2O_3 mehanički aktivirani 2, 10 i 30 min.

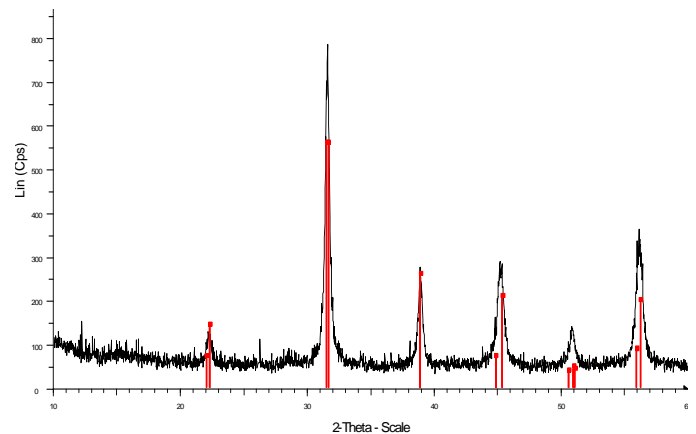


Slika 2. Difraktogrami smeše $BaCO_3$ -*anatas*-0.1% Fe_2O_3 aktivirane 2, 10 i 30 min.

Posle mehaničke aktivacije kao i posle kalcinacije izvršena je rendgenostrukturalna analiza prahova kojom je utvrđeno da se znatnije širenje linija uočava tek posle 30 min mehaničkog aktiviranja, tako da su u daljim istraživanjima sve smeše sa Fe_2O_3 aktivirane 30 min. Rezultati su pokazali da reakcija, za razliku od smeša koje su sadržale NiO [8], nije pod opisanim uslovima završena, slika 3(a). Kalcinacija je praćena na $900\text{ }^\circ\text{C}$. Utvrđeno je, međutim, da je tek posle kalcinacije u vremenu od 180 min reakcija kompletna, slika 3 (b).



(a)

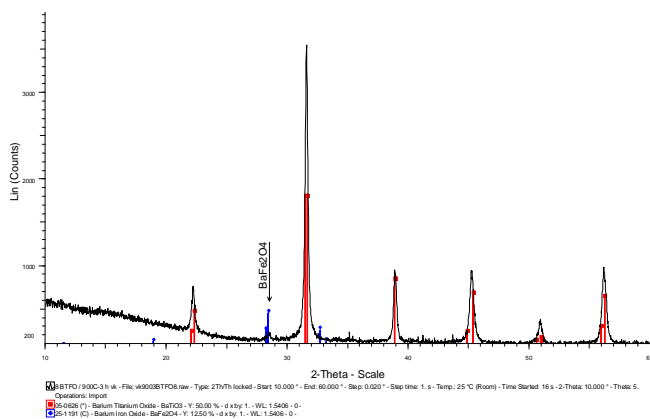


(b)

Slika 3. Difraktogrami (a) mehanički aktivirane smeše sa 5% Fe_2O_3 , (b) smeše sa 5% Fe_2O_3 kalcinirane na $900\text{ }^\circ\text{C}$, 180 min.

Dobijeni su rezultati koji pokazuju da Fe_2O_3 u ispitivanom rasponu koncentracija od 0.1 do 5 % tež, ulazi u čvrsti rastvor, a da pri većim koncentracijama (10%), gradi jedinjenje, $BaFe_2O_4$, slika 4.

Smeše sa Fe_2O_3 aditivom su pokazale da nisu u saglasnosti sa našom idejom da se dobije smeša $BaTiO_3$ sa Fe_2O_3 koja je imala za cilj da se uspori rast zrna segregacijom Fe_2O_3 u toku sinterovanja, po granicama zrna $BaTiO_3$ i da se na taj način obezbede dobre dielektrične osobine.



Slika 4. Difraktogram smeše $BaCO_3$ i TiO_2 sa 10% Fe_2O_3 , kalcinirane na $900\text{ }^\circ\text{C}$, 180 min.

U tabeli 2 date su uporedne vrednosti dielektrične konstante (ϵ_r) i tangensa gubitka ($\text{tg}\delta$) za uzorak čiste barijum titanatne keramike, kao i za uzorke barijum titanatne keramike dopirane sa NiO i Fe_2O_3 aditivima. Jasno se zapaža da su dielektrične osobine uzoraka dopiranih sa NiO znatno bolje. Niže vrednosti za ϵ_r kod keramike sa Fe_2O_3 su posledica formiranja nove spinelne faze $BaFe_2O_4$ koja narušava početnu stehiometriju za obrazovanje barijum titanata.

Tabela 2. Rezultati dielektričnih merenja.

uzorak	ϵ_r	$\text{tg}\delta$
$BaTiO_3$	123.00	0.038
0.13% NiO	436.00	0.081
0.1% Fe_2O_3	45.49	0.058
2% Fe_2O_3	37.44	0.081

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu analize dobijenih rezultata može se zaključiti da se mehaničkom aktivacijom reaktanata u prisustvu Fe_2O_3 snižava temperatura formiranja $BaTiO_3$. Posle 30 min mlevenja i kalcinacijom na $900\text{ }^\circ\text{C}$ u vremenu od 3 sata reakcija je kompletna. Uočeno je da je NiO bolji aditiv od Fe_2O_3 zbog sklonosti Fe_2O_3 da sa $BaTiO_3$ reaguje i gradi fazu $BaFe_2O_4$.

ZAHVALNOST

Ova istraživanja su deo projekta "Dobijanje pasti na bazi mehanički aktiviranih feroelektričnih keramičkih prahova za tehnologiju debeloslojnog filma" No. 151. Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i zaštitu životne sredine republike Srbije na finansijskoj pomoći za ovaj rad.

LITERATURA

- [1] D. Hennings, Barium titanate based ceramics materials for dielectric use, *Int. J. High Technology Ceramics*, 3, pp 91-111, 1987.
- [2] G. Arlt, D. Hennings and G. With, Dielectric properties of fine grained barium titanate ceramics, *J. Appl. Phys.* 58, pp1619-1625, 1985.
- [3] W. Heywang and H. Thomann, Positive Temperature coefficient resistors, *Electronic Ceramics*, London and New York, 1991.
- [4] H. Mostaghaci and R. J. Brook, Microstructure development and dielectric properties of fast fired $BaTiO_3$ Ceramics, *J. Mater. Sci.* 21, pp. 3575-3580, 1986.
- [5] H. G. Graham, N. M. Tallan and K. S. Mazdiyasi, Electrical properties of high-purity polycrystalline barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, pp. 548-553, 1971.
- [6] W. H. Tzing and W. H. Tuan, Effect of NiO addition on the sintering and grain growth behaviours of $BaTiO_3$, *Ceramics International*, 25, pp. 69-75, 1999.
- [7] D. A. Payane and H. U. Anderson, Inhibition of grain growth in barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* 50, pp. 491-503, 1967.
- [8] V. Pejović, D. Djurović i S. Bošković, Uticaj mehaničke aktivacije Ni^{2+} jona na električne karakteristike $BaTiO_3$ kondenzatora, XLIX Konferencija za ETRAN, Čačak, jun (2004) 255-258.

Abstract - The influence of mechanical activation on characteristic of $BaTiO_3$ capacitors doped with Fe_2O_3 and NiO, respectively were studied in this paper. It was shown that obtained NiO is much better additive than Fe_2O_3 , due to tendency of Fe_2O_3 to form a new $BaFe_2O_4$ phase.

SYNTHESES OF NANO-POWDER OF $BaTiO_3$ IN PRESENCE OF Fe_2O_3

Verica Pejović, Branko Matović, Smilja Marković, Snežana Bošković