

PIOTR DULIAN*, KRYSZYNA WIECZOREK CIUROWA*, WOJCIECH BĄK**,
CZESŁAW KAJTOCH***

MOŻLIWOŚCI WYTWARZANIA ZAAWANSOWANEJ ELEKTROCERAMIKI NA BAZIE TYTANIANU BARU METODĄ MECHANOCHEMICZNĄ

TOWARDS PRODUCTION OF ADVANCED BARIUM TITANATE ELECTROCERAMICS BY MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS

Streszczenie

W artykule przedstawiono mechanochemiczną syntezę jako alternatywną w stosunku do tradycyjnych, wysokotemperaturowych metod wytwarzania zaawansowanych ceramicznych materiałów elektrotechnicznych o strukturze perowskitu. Wykazano, iż mechanochemiczna synteza jest również skuteczną metodą modyfikacji właściwości BaTiO_3 poprzez substytucyjne podstawienie obcych jonów. Określono również właściwości otrzymanych roztworów stałych.

Słowa kluczowe: mechanochemia, wysokoenergetyczne mielenie, struktura perowskitu, ceramika ferroelektryczna, tytanian baru

Abstract

This paper considers mechanochemical synthesis as an alternative to the conventional, high-temperature method of manufacturing advanced electrical ceramic materials with a perovskite structure. Mechanochemical synthesis is also presented as an effective method for modifying the properties of BaTiO_3 by substitution of foreign ions, and the effect of such substitution on the properties of the solid solutions is also discussed.

Keywords: mechanochemistry, high-energy milling, perovskite structure, ferroelectric ceramics, barium titanate

* Mgr Piotr Dulian, prof. dr hab. Krystyna Wieczorek-Ciurowa, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

** Dr Wojciech Bąk, dr hab. Czesław Kajtoch prof. UP, Instytut Fizyki, Wydział Matematyczno-Fizyczno-Techniczny, Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie.

1. Wstęp

Obserwowany w ostatnich dziesięcioleciach intensywny rozwój szeroko pojętej techniki nie byłby możliwy, gdyby nie osiągnięcia w dziedzinie inżynierii materiałowej. Technologia wytwarzania na skalę przemysłową różnych typów materiałów funkcjonalnych, w szczególności ceramicznych, ze względu na bardzo wysokie temperatury topnienia substratów, opiera się obecnie w głównej mierze na reakcjach zachodzących między ciałami stałymi [1]. Zagadnienia mechanizmu tego typu reakcji ze względu na ich ogromne znaczenie technologiczne stały się więc priorytetowe we współczesnej chemii. Stanowią one bowiem podstawę procesów w przemyśle metalurgicznym, ceramicznym i wielu innych gałęziach współczesnej technologii. Na reakcjach między ciałami stałymi oparta jest produkcja zaawansowanych materiałów półprzewodnikowych, ferroelektrycznych i magnetycznych, bez których niemożliwy byłby rozwój współczesnej elektroniki.

Reakcje te, mimo że zachodzą między ciałami stałymi (bez topienia składników) wymagają wysokich temperatur w zależności od typu materiału, często ponad 1000°C. Przeprowadzenie takich syntez w skali przemysłowej stwarza wiele trudności natury technologicznej. Ze względu na niską dyfuzję w ciałach stałych procesy te są też czas- i energochłonne [2].

Wobec kończących się zasobów naturalnych, drożęcej energii oraz kosztów pracy, nieustannie poszukuje się sposobów racjonalizacji procesów wytwórczych, mając również na uwadze wysoką jakość produktów. Ma to szczególne znaczenie w przypadku elektroceramiki. Jako alternatywne w stosunku do klasycznej wysokotemperaturowej syntezy w ciele stałym, na przestrzeni lat opracowano wiele sposobów wytwarzania wysokiej jakości ceramiki użytkowej, m.in. metodę zol-żel [3], hydrotermalną [4, 5], współstrącaniową [6]. Umożliwiają one w dużym stopniu kontrolowanie morfologii ziaren wytwarzanej ceramiki, co jest niewątpliwie ogromną ich zaletą. Ze względu na stopień złożoności, drogą specjalistyczną aparaturę, z technologicznego punktu widzenia nie są one jednak atrakcyjne. Konieczność stosowania metaloorganicznych substratów oraz rozpuszczalników sprawia, iż są one dodatkowo uciążliwe dla środowiska naturalnego.

Metodą stwarzającą szerokie perspektywy technologicznego wykorzystania jest mechanochemiczna synteza [7, 8]. Podstawową zaletą metody jest jej prostota, polega ona na mieleniu materiałów w wysokoenergetycznych urządzeniach mielących. Energia mechaniczna podczas tego procesu jest dostarczana do materiału mielonego i akumulowana w nim w postaci naprężeń sieci krystalicznej. Prowadzi to, oprócz dużego rozdrobnienia, do generowania wielu zmian strukturalnych, takich jak np. tworzenie się defektów, dyslokacji, a nawet amorfizacji.

Duże rozdrobnienie materiału, aż do skali nano oraz mocne zdefektowanie struktury krystalicznej w połączeniu z dostarczaną podczas mielenia energią mechaniczną sprawia, iż w temperaturze pokojowej zachodzą reakcje chemiczne, które w standardowych warunkach wymagają wysokiej temperatury, np. ponad 1000°C. Produkty syntez charakteryzują się ponadto często unikatowymi właściwościami w porównaniu z ich „konwencjonalnymi” odpowiednikami. Możliwe jest też wytworzenie materiałów, których nie można uzyskać innymi metodami, np. mocno przesyconych roztworów stałych.

Procesy mechanochemiczne w pełni spełniają założenia *zielonej chemii*. W porównaniu z innymi metodami wytwarzania materiałów funkcjonalnych, ich zaletą jest prostota i jednoetapowość procesu. Syntezy te nie generują odpadów, gdyż nie stosuje się w nich rozpusz-

czalników, a materiałami wyjściowymi są głównie nieuciążliwe dla środowiska naturalnego proszki substancji nieorganicznych, np. tlenki czy metale.

Technika wysokoenergetycznego mielenia stosowana jest obecnie z powodzeniem do wytwarzania wielu zaawansowanych materiałów funkcjonalnych, takich jak: stopy między-metaliczne, kompozyty, katalizatory oraz materiały ceramiczne o szerokim zakresie właściwości [9–11].

Wśród ceramicznych materiałów elektrotechnicznych najbardziej znany jest posiadający strukturę typu perowskitu, tytanian baru. Niezwykła różnorodność i specyfika zjawisk oraz właściwości ferroelektryczne sprawiają, iż jest on szeroko wykorzystywany w wielu dziedzinach współczesnej techniki. W czystej postaci BaTiO_3 , ze względu na występującą w nim ostrą przemianę ferroelektryczną, jest rzadko stosowany w przemyśle. Jednak podstawiając w miejsce jonów Ba^{2+} i/lub Ti^{4+} inne jony o podobnych promieniach jonowych oraz odpowiedniej koncentracji, można sterować właściwościami BaTiO_3 , dobierając je do konkretnego zastosowania, co znacznie poszerza możliwości jego aplikacji technologicznych [12].

Różnego rodzaju roztwory stałe na bazie tytanianu baru wytwarza się obecnie na skalę przemysłową metodą wysokotemperaturowej syntezy w ciele stałym, polegającą na długotrwałym ogrzewaniu mieszaniny odpowiednich substratów w temperaturze około 1350°C [13].

Związki o strukturze typu perowskitu można również wytworzyć metodą mechanochemicznej syntezy [14, 15]. Wysokoenergetyczne mielenie substratów jest jednak wykorzystywane w celu aktywacji mieszaniny proszków, zaś krystaliczną fazę związku otrzymuje się po dalszej wysokotemperaturowej obróbce. Kalcynacja jest jednak prowadzona w znacznie niższych temperaturach (około $800\text{--}900^\circ\text{C}$) i przez krótszy czas.

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie mechanochemicznej syntezy jako jedno-etapowej metody wytwarzania zaawansowanych ceramicznych materiałów elektrotechnicznych na bazie tytanianu baru.

Udowodniono, że w stosunkowo krótkim czasie i temperaturze pokojowej można na skutek wysokoenergetycznego mielenia doprowadzić do syntezy w fazie stałej tytanianu baru oraz modyfikować go przez substytucyjne podstawienie różnej liczby jonów Sr^{2+} oraz Ca^{2+} w podsić barową tytanianu baru.

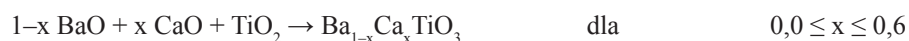
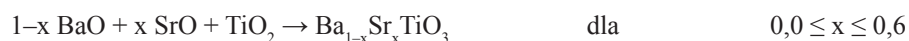
Zaprezentowano również wpływ takiej modyfikacji na wielkość powierzchni właściwej proszku.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały i procedury syntez mechanochemicznych

Materiałami wyjściowymi były następujące tlenki: BaO (Sigma Aldrich, tech. 90,0%, $M = 153,33 \text{ g/mol}$), TiO_2 (Evonik Degussa P25 GmbH, cz.d.a. 98,0%, $M = 79,90 \text{ g/mol}$), SrO (Alfa Aesar, tech. 90,0%, $M = 103,62 \text{ g/mol}$), CaO (POCH S.A. cz.d.a. 98,0%, $M = 56,08 \text{ g/mol}$).

Modyfikacji BaTiO_3 na drodze mechanochemicznej obróbki dokonano poprzez substytucyjne podstawienie różnej ilości jonów Sr^{2+} oraz Ca^{2+} w miejsce Ba^{2+} , według reakcji:



Odważone stechiometrycznie do danego składu ilości tlenków mieszano ręcznie w agatowym moździerzu w celu otrzymania homogenicznej mieszaniny proszków. Tak przygotowane mieszaniny fizyczne poddano mechanochemicznej obróbce w wysokoenergetycznym planetarnym młynie kulowym Activator 2S (Novosibirsk Corp. Rosja). Mielenia prowadzono w temperaturze pokojowej i suchym środowisku w atmosferze powietrza. Użyto reaktora o pojemności 250 ml i mielników o średnicy 10 mm ze stali Cr - Ni. Zastosowano następujące parametry: liczba obrotów na minutę, rpm = 1100, stosunek mas mielników do materiału mielonego, BPR = 40:1. Czas mielenia: 1,5 godziny.

2.2. Charakterystyka otrzymanych materiałów

Produkty syntez analizowano metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, stosując promieniowanie CuK_α (dyfraktometr X'Pert Philips) w zakresie kątów 2θ 10–90° przy wielkości kroku 0,01°. Do identyfikacji faz posłużono się tablicami JCPDS.

Analizę rozkładu wielkości cząstek stałych wykonano, stosując laserową dyfrakcję za pomocą aparatu 22 MicroTec plus firmy Fritsch GmbH.

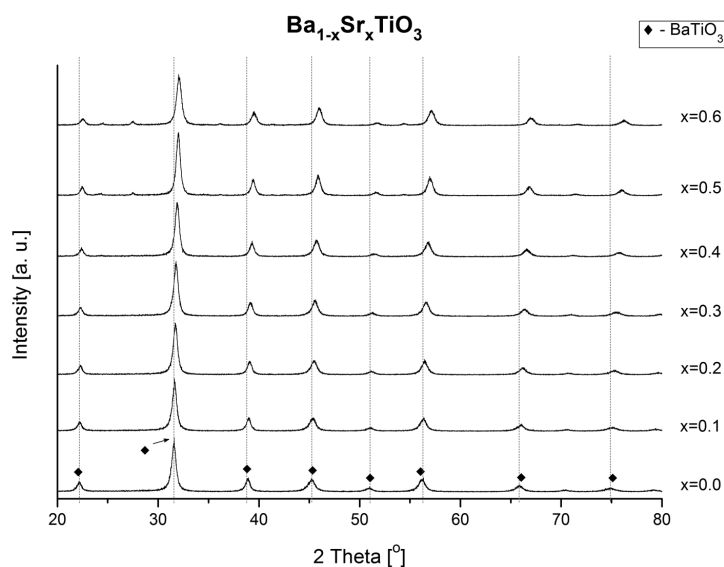
Wielkość powierzchni właściwej proszku wyznaczono, stosując metodę izotermii adsorpcji fizycznej BET (nazw. Brunauera, Emmetta i Tellera). Pomiarów wykonano z użyciem urządzenia ASAP 2020 – Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyzer firmy Micromeritics.

3. Wyniki badań

3.1. Mechanochemiczne modyfikowanie tytanianu baru jonami strontu

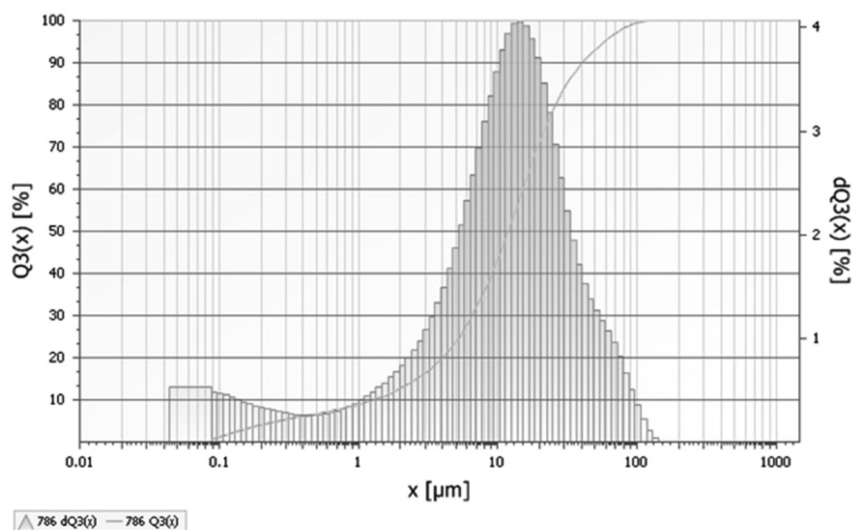
Dzięki podobnym rozmiarom jonów Sr^{2+} i Ba^{2+} tworzy się ciągły szereg roztworów stałych $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ w całym badanym zakresie koncentracji jonów Sr^{2+} , co ilustruje rys. 1. Tworzenie się odpowiednich roztworów stałych potwierdza monofazowy układ we wszystkich przypadkach oraz nieduże przesunięcia głównych refleksów dyfrakcyjnych BaTiO_3 w kierunku wyższych wartości kątowych 2θ .

Analiza rozkładu wielkości cząstek dla próbki o największym stopniu podstawienia (rys. 2) wykazała, iż podobnie jak w przypadku czystego BaTiO_3 , główną frakcję stanowią cząstki o rozmiarze ziaren ok. 10 μm . Uzyskane w ten sposób dane należy interpretować, biorąc pod uwagę fakt, iż cząstki wytworzone mechanochemicznie mają dużą tendencję do aglomeracji, zaburzając w ten sposób dane o wielkości rozmiaru ziaren. Potwierdzeniem tej tezy są duże wartości połówkowych szerokości głównych refleksów dyfrakcyjnych otrzymanych faz (rys. 1) świadczące o dużym rozdrobnieniu oraz zmierzona metodą BET wartość powierzchni właściwej (tabela 1). Wielkość powierzchni właściwej na skutek dopowania zwiększa się z 7,16 m^2/g dla czystego BaTiO_3 do 51,57 m^2/g dla $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$.



Rys. 1. Zestawienie dyfraktogramów rentgenowskich XRD proszków BaTiO_3 oraz roztworów stałych BaTiO_3 - SrTiO_3

Fig. 1. XRD patterns of mechanochemically synthesized BaTiO_3 and BaTiO_3 - SrTiO_3 solid solutions powders



Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek mechanochemicznie wytworzonego roztworu stałego $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$

Fig. 2. The particle size distribution of mechanochemically-synthesized solid solution $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$

Tabela 1

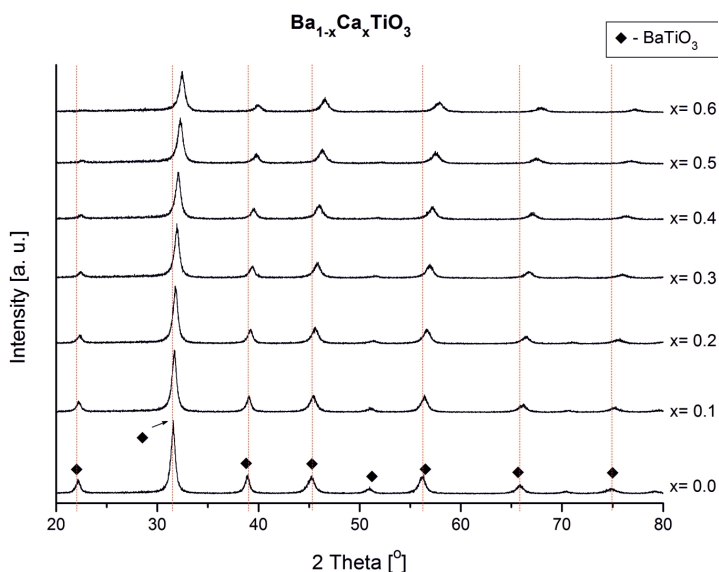
Wartości wielkości powierzchni właściwej BET mechanochemicznie wytworzonych proszków BaTiO_3 oraz jego modyfikacji jonami strontu

Nazwa	S_{BET} [m^2/g]
BaTiO_3	7.16
$\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$	10.29
$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$	19.52
$\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$	16.99
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$	34.99
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$	47.32
$\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$	51.57

3.2. Mechanochemiczne modyfikowanie tytanianu baru jonami wapnia

Zastosowanie jonów Ca^{2+} jako modyfikatora BaTiO_3 również prowadzi do tworzenia się roztworów stałych w badanym zakresie koncentracji wapnia (rys. 3). Uzyskane wyniki są w tym przypadku dyskusyjne w stosunku do danych literaturowych, gdzie z powodu dużych różnic rozmiarów jonów Ca^{2+} i Ba^{2+} oraz innej symetrii krystalicznej tytanianów wapnia i baru, obserwuje się tworzenie ograniczonego szeregu roztworów stałych [16–18]. Niejednokrotnie jednak stosując mechanochemiczną syntezę, uzyskiwano niekonwencjonalne, mocno przesycone roztwory stałe [19].

Główną frakcję proszków stanowią cząstki o średnim rozmiarze $10\ \mu\text{m}$, ale w analogii do poprzednich proszków zaburzenie pomiarów może być powodowane przez tworzenie się aglomeratów (rys. 4). Powierzchnia właściwa wytworzonych roztworów stałych w przeciwieństwie do układów BaTiO_3 - SrTiO_3 , nie zmienia się istotnie wraz ze wzrastającą koncentracją jonów Ca^{2+} (tabela 2). Zjawisko to wymaga wyjaśnienia.



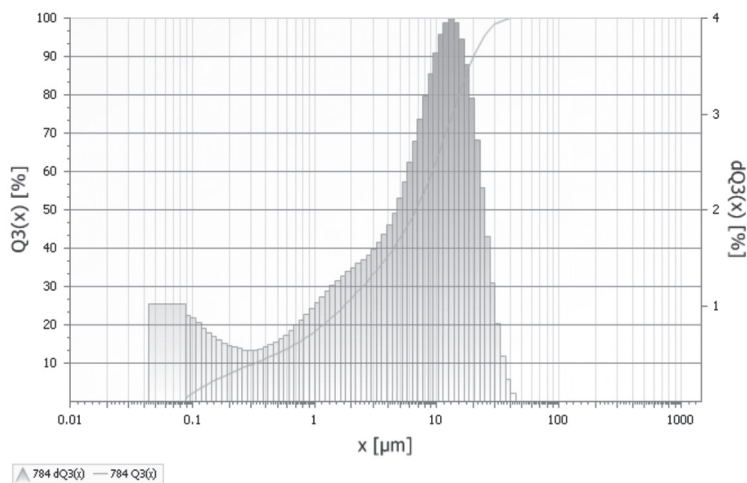
Rys. 3. Zestawienie dyfraktogramów rentgenowskich XRD proszków BaTiO_3 oraz roztworów stałych $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$

Fig. 3. XRD patterns of mechanochemically synthesized BaTiO_3 and $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ solid solutions powders

Tabela 2

Wartości wielkości powierzchni właściwej BET mechanochemicznie wytworzonych proszków BaTiO_3 oraz jego modyfikacji jonami wapnia

Nazwa	S_{BET} [m^2/g]
BaTiO_3	7.16
$\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$	6.96
$\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$	7.41
$\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$	7.34
$\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{TiO}_3$	5.36
$\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$	6.16
$\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{TiO}_3$	4.36



Rys. 4. Rozkład wielkości cząstek mechanochemicznie wytworzonego roztworu stałego $\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{TiO}_3$

Fig. 4. The particle size distribution of mechanochemically-synthesized solid solution $\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{TiO}_3$

4. Podsumowanie

Wyniki prac wskazują na możliwości wytwarzania zaawansowanych ceramicznych materiałów elektrotechnicznych o strukturze typu perowskitu. Materiały cechują się dużym rozdrobnieniem, mając tendencję do tworzenia się aglomeratów. Można je ograniczyć, stosując np. procesy mielenia w różnych środowiskach (dyspergatorach).

Literatura

- [1] Martin M., Tigelmann P., Schimschal-Thölke S., Schulz G., *Solid state reactions and morphology*, Solid State Ionics, 75, 1995, 219-228.
- [2] Lotnyk A., Graff A., Senz S., Zakharov N.D., Hesse D., *Topotaxial formation of titanium-rich barium titanates during solid state reactions on (100) TiO_2 (rutile) and (001) BaTiO_3 single crystals*, Solid State Sciences, 10, 2008, 702-708.
- [3] Frey M.H., Payne D.A., *Nanocrystalline barium titanate: Evidence for the absence of ferroelectricity in sol-gel derived thin-layer capacitors*, Applied Physics Letters, 63, 1993, 2753-2755.
- [4] Lei J.-X., Liu X.-L., Chen J.-F., *Hydrothermal synthesis and structure characterization of nanocrystalline barium titanate powders*, Advanced Materials Research, 11-12, 2006, 23-26
- [5] Testino A., Buscaglia V., Buscaglia M.T., Viviani M., Nanni P., *Kinetic modeling of aqueous and hydrothermal synthesis of barium titanate (BaTiO_3)*, Chemistry of Materials, 17, 2005, 5346-5356.

- [6] Xu H., Gao L., *New evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders*, Materials Letters, 57, 2002, 490-494.
- [7] Boldyrev V.V., Tkáčová K., *Mechanochemistry of solids: Past, present and prospects*, Journal of Materials Synthesis and Processing, 8(3-4), 2000, 121-132.
- [8] Gilman J.J., *Mechanochemistry*, Science, 39, 1996, 65.
- [9] Garay A.L., Pichon A., James S.L., *Solvent-free synthesis of metal complexes*, CrystEngComm, 8, 2007, 846-855.
- [10] Wieczorek-Ciurowa K., Rakoczy J., Błońska-Tabero A., Filipek E., Nizioł J., Dulian P., *Mechanochemical synthesis of double vanadate in Cu-Fe-V-O system and its physicochemical and catalytic properties*, Catalysis Today, 176, 2011, 314-317.
- [11] Wieczorek-Ciurowa K., Dulian P., Bąk W., Kajtoch C., *Modyfikacja właściwości elektrycznych CaTiO_3 metodą wysokoenergetycznego mielenia jako przykład zielonej chemii*, Przemysł Chemiczny, 90, 2011, 1400-1403.
- [12] Johnson C.J., *Some dielectric and electro-optic properties of BaTiO_3 single crystals*, Applied Physics Letters, 7, 1965, 221-223.
- [13] Niepce J.C., Thomas G., *About the mechanism of the solid-way synthesis of barium metatitanate. Industrial consequences*, Solid State Ionics, 43, 1990, 69-76.
- [14] Phule P.P., Risbud S.H., *Low-temperature syntethesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO_2 system*, Journal of Materials Science, 25, 1990, 1169-1183.
- [15] Kong L.B., Ma J., Huang H., Zhang R.F., Que W.X., *Barium titanate derived from mechanochemically activated powders*, Journal of Alloys and Compounds, 337, 2002, 226-230.
- [16] Tsunekawa S., Ito S., Mori T., Ishikawa K., Li Z.-Q., Kawazoe Y., *Critical size and anomalous lattice expansion in nanocrystalline BaTiO_3 particles*, Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics, 62, 2000, 3065-3070.
- [17] Völtzke D., Abicht H.-P., *Investigations related to the incorporation of Ca^{2+} ions into the BaTiO_3 lattice*, Journal of Materials Science, 30, 1995, 4896-4900.
- [18] Lin T.-F., Lin J.-L., Hu C.-T., Lin I.-N., *The microstructure developments and electrical properties of calcium-modified barium titanate ceramocs*, Journal of Materials Science 26, 1991, 491-496.
- [19] Wieczorek-Ciurowa K., Gamrat K., Sawłowicz Z., *Characteristics of $\text{CuAl}_2\text{-Cu}_3\text{Al}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites synthesized by mechanical treatment*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 80, 2005, 619-623.