

# Synthesis and Characterization of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Nano-Powders and Their Ceramics

Yu Liu, Shuaishuai Jing, Wenqing Yan, Qing Zhang, Haiya Zhan, Bin Cui\*

Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry (Ministry of Education), Shanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry; School of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an  
Email: liuyu891121@sina.com; jingshuaiXBDX@126.com; Albee\_yanwenqing@126.com; zhangqing1321@163.com; zhaluteqi123@163.com; \*cuibin@nwu.edu.cn

Received: Mar.29th, 2011; revised: Apr.8th, 2011; accepted: Apr.11th, 2011.

**Abstract:** The  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) material has wide application prospects due to its giant dielectric constant and good temperature stability. In this paper, the CCTO nano-powders were synthesized by improved oxalate coprecipitation and their ceramics were also prepared. The precursor, calcined powders and their ceramics were characterized by means of FT-IR, TG-DTA, XRD, TEM and SEM, also the dielectric properties were measured. The results indicated that the CCTO nano-powders were obtained by calcining of precursor at  $850^\circ\text{C}$  for 2 h, and their ceramics sintered at  $980^\circ\text{C}$  for 4 h showed high density and dielectric constants (about 245,000), and the dielectric loss is 0.13. The method of the improved oxalate coprecipitation, which did not need organic solvent and sodium oxalate adding as precipitation agent any more, was favor to reduce the reaction temperature and reaction time. The simplified process reduced the cost greatly and the dielectric properties were improved obviously.

**Keywords:**  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ; Improved Oxalate Coprecipitation Methods; Giant Dielectric Constant

## $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 纳米粉体及其陶瓷的制备和表征

刘宇, 景帅帅, 阎雯青, 张庆, 湛海涯, 崔斌\*

西北大学合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 陕西省物理无机化学重点实验室;  
西北大学化学与材料科学学院, 西安

Email: liuyu891121@sina.com; jingshuaiXBDX@126.com; Albee\_yanwenqing@126.com; zhangqing1321@163.com; zhaluteqi123@163.com; \*cuibin@nwu.edu.cn

收稿日期: 2011年3月29日; 修回日期: 2011年4月8日; 录用日期: 2011年4月11日

**摘要:**  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)材料因其极高的介电常数和良好的温度稳定性, 而具有广阔的应用前景。本文采用改进的草酸盐共沉淀法制备 CCTO 纳米粉体及其陶瓷, 通过 FT-IR、TG-DTA、XRD, TEM 及 SEM 对前驱体、预烧粉体及其陶瓷进行表征, 并测试陶瓷的介电性能。结果表明, 采用改进草酸盐共沉淀制备的前驱体经过  $850^\circ\text{C}/2\text{h}$  预烧得到了 CCTO 纳米粉体, 经  $980^\circ\text{C}/4\text{h}$  烧结得到了具有高介电常数的致密陶瓷 (介电常数 24,500, 介电损耗 0.13)。改进后的制备方法降低了反应温度、缩短了反应时间, 而且无需有机溶剂或者添加草酸钠沉淀剂; 工艺简单, 材料性能明显提高, 成本大大降低。

**关键词:**  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ; 改进草酸盐共沉淀法; 巨介电常数

### 1. 引言

随着目前电子器件的小型化、薄层化发展趋势, 要求作为多层陶瓷电容器 (MLCC) 基质的介电材料应该具有较小的晶粒以及较大的介电常数。目前用到的

$\text{BaTiO}_3$  基陶瓷材料的介电常数有进一步提高的困难。Subramanian 等人于 2000 年首次报道了类钙钛矿结构  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) 材料的介电性能, 其具有异常高的介电常数 (~10,000), 这种被称为巨介电常数的材料便

引起了国内外广大学者的研究兴趣<sup>[1,2]</sup>。此外,该材料在-170~100℃ 的范围内有极好的温度稳定性<sup>[3]</sup>。这些性质使得该材料在微电子和电子能源领域有着极广泛的应用前景。

对于 CCTO 的研究,报道的介电常数还存在着数量级上的差别<sup>[4]</sup>。同时研究发现该陶瓷的介电性能及巨介电现象与陶瓷材料的制备条件和微观结构有很重要的构效关系。目前,国内外使用的制备方法主要为固相法<sup>[5,6]</sup>,这种方法虽然工艺简单,但是需要多次球磨,且热处理的温度较高,保温时间较长(1000℃ 保温 10 h~20 h),得到的陶瓷内部缺陷多,易生成杂相。更重要的是,成分均匀的微纳米粉体材料是制备小型化大容量 MLCC 的前提。因此,湿化学法成为制备高性能 CCTO 粉体的重要手段。涉及到的湿化学法主要包括溶胶-凝胶法和化学共沉淀法。其中研究最多的是溶胶-凝胶法,但是该法所用原料为金属的硝酸盐或者醋酸盐,其中醋酸盐的成本较高,硝酸盐在热处理的过程中易出现爆炸等危险。使用化学共沉淀法可以避免上述缺点,而且可以得到活性更高的纳米粉体,同时热处理温度较低<sup>[7,8]</sup>。文献<sup>[9,10]</sup>已经尝试利用共沉淀法合成制备 CCTO,但是方法较为复杂,而且使用乙醇、丙酮等有机溶剂作为反应的介质,导致成本较高;或者采用草酸钠作为沉淀剂,其中 Na<sup>+</sup>存在于体系中较难通过洗涤除去<sup>[11]</sup>,有些方法还需要使用手套箱和回流等较为复杂的过程<sup>[12]</sup>。

为了克服上述困难,本文欲以改进草酸盐共沉淀法制备 CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 纳米粉体,即采用成本较低的钙和铜的硝酸盐作为原料,并以水为反应介质,草酸作为沉淀剂,减少了有机溶剂的使用和含钠离子沉淀剂的使用。以期达到简化制备工艺,降低成本,为使其能应用于小型化大容量的 MLCC 或者超级电容器电池奠定基础。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要试剂及仪器

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (99.9%)、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (99.0%)、Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> (99.5%)、H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (98.0%); NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 均为国产分析纯试剂。

分别采用德国 Bruker D8 X-射线衍射仪,日本 HITACHIS-600 型透射电子显微镜(TEM)和 HITACHIS-

570 型扫描电镜(SEM)观察样品的相组成和微观形貌;采用 SDT Q600 热分析仪(N<sub>2</sub>气氛,升温速率 10℃/min)和 Bruker-Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪对前驱体进行热重(TG-DTG)和红外分析;由计算机控制的连接高低温箱的美国惠普公司 HP4284A 精密 LCR 测试仪的自动测试系统测定陶瓷样品的介电性能(测量频率为 1 kHz,温度为-60~150℃)。

### 2.2. 实验过程

典型的制备过程是这样的:按照 Ti/草酸(mol) = 1/8 的配比称取 37.7987 g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 于蒸馏水中溶解完全后,称取 51.2634 g Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 缓慢加入到 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液中,得到黄色透明的溶液。随后称取 8.9398 g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 27.3005 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 溶于蒸馏水中,将 Ca 和 Cu 的溶液加入上述 Ti 的草酸溶液中,搅拌逐渐生成淡蓝色沉淀,利用 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 调节体系的 pH 于 4 左右,继续搅拌 1 h 以使反应更为彻底。所得沉淀置于室温下陈化 24 h 后,洗涤、抽滤、烘干得到前驱体沉淀,850℃ 煅烧 2 h 以后得到棕黄色的 CCTO 粉体。然后,加入适量 PVA 等造粒,用 3 MPa 的压力将粉体压成直径 8 mm 厚 1~2 mm 的坯体,最后在 980℃ 保温 4 h 烧结得到 CCTO 陶瓷。陶瓷两面烧上银电极以后,就可以进行介电性能测试。

### 2.3. 介电性能表征

由计算机控制的连接高低温箱的美国惠普公司 HP4284A 精密 LCR 测试仪的自动测试系统测定陶瓷的介电性能(测量频率 1 kHz,温度-60~150℃)。陶瓷的电容值和介电损耗 tanδ 随温度的变化曲线由 LCR 测试仪直接读出。根据下式可计算出陶瓷的相对介电常数 ε<sub>r</sub>:

$$\varepsilon_r = 1.439 \times 10^{14} \times C \times d / \Phi^2$$

式中,C、d 和 Φ 分别是陶瓷样品的电容(F)、厚度(mm)和直径(mm)。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 前驱体的热重和红外分析

图 1 是改进草酸盐共沉淀法制备 CCTO 前驱体的 TG-DTG 曲线,92℃ 附近的吸热峰对应的 TG 曲线上室温至 180℃ 处 13.31% 的质量损失,是水的挥发,其

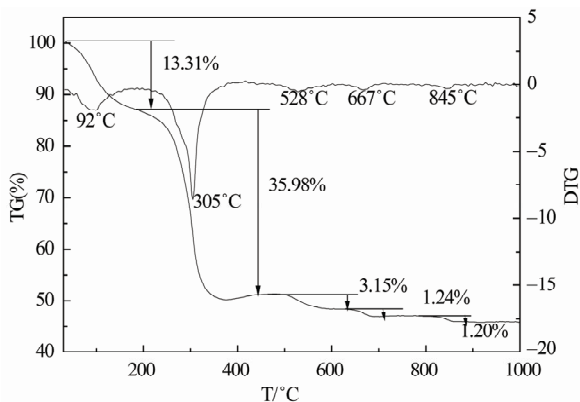


Figure 1. TG-DTG curves for the CCTO precursors prepared by improved oxalate coprecipitation method  
图 1. 改进草酸盐共沉淀法制备 CCTO 前驱体的 TG-DTG 曲线

中 105°C 以前是吸附水的挥发, 105°C 以上是结晶水的失去。305°C 左右对应 TG 曲线上 35.98% 的质量损失, 这主要是由于草酸根分解并形成碳酸盐。分别在 528°C、667°C 和 845°C 处出现微弱的吸热峰, 对应形成的碳酸盐前驱体化合物中碳酸根的逐步分解过程, 并最终形成 CCTO。由图中可以看出 850°C 以上失重完全, 因此将粉体的预烧温度选在 850°C。

从图 2 可以看出前驱体以及经过 200°C 热处理过的样品还有明显的羟基的振动峰。此外 1750~1620  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收是金属草酸复合物, 即图中 1680  $\text{cm}^{-1}$  处是羰基和水的振动峰的叠加, 822  $\text{cm}^{-1}$  处是  $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$  和  $\delta(\text{M}-\text{O})$  的吸收峰, 503  $\text{cm}^{-1}$  处是  $\nu(\text{M}-\text{O})$  的吸收峰。经过 400°C 热处理后金属草酸复合物逐渐消失, 并形成  $(\text{CO}_3)^{-}$  的吸收峰。经过 550°C 热处理后, 主要是  $(\text{CO}_3)^{-}$  的吸收峰。可以看到 750°C 以上处理的样品

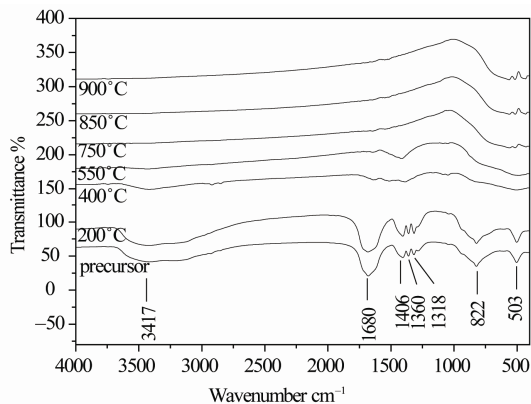


Figure 2. FT-IR spectra for the CCTO precursors calcined at different temperatures  
图 2. 不同热处理温度 CCTO 前驱体的 FT-IR

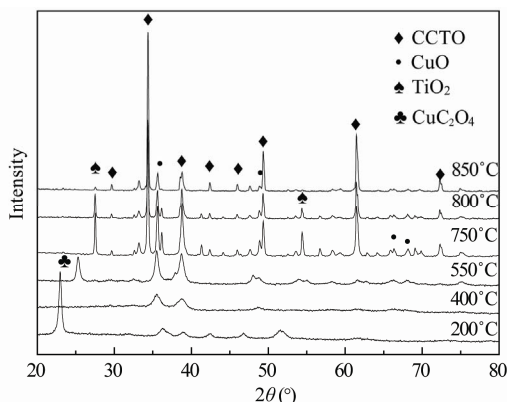


Figure 3. XRD patterns for the CCTO powders calcined at different temperatures  
图 3. 不同预烧温度 CCTO 粉体的 XRD 图

主要是  $\delta(\text{M}-\text{O})$  的吸收峰, 其余各峰都已消失。

### 3.2. 预烧温度对 CCTO 相组成的影响

图 3 是在不同温度处理的 CCTO 前驱体的 XRD 图, 可以看出 200°C 处理的前驱体中出现  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  的衍射峰, 经过 400°C 及 550°C 处理后样品中出现较强烈的  $\text{CuO}$  峰, 同时 550°C 处理的样品中还出现了较强的  $\text{TiO}_2$  峰。表明随着热处理温度的升高, 样品中逐渐生成各种金属氧化物。750°C 处理后出现了明显的 CCTO 的衍射峰, 但是粉体中仍含有较多  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CuO}$  的杂相, 反应还不充分。800°C 预烧时就已经形成了明显的 CCTO 相, 并且随着预烧温度的升高 CCTO 的衍射峰逐渐增强, 850°C 时即可得到较纯相的 CCTO。但是随着温度的升高, 粉体中仍然含有少量的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CuO}$ , 其中  $\text{CuO}$  的含量随着预烧温度的升高逐渐减少, 这是因为  $\text{CuO}$  易分解挥发, 同时  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CuO}$  的存在有利于陶瓷的烧结, 形成致密的陶瓷。

由以上热重、红外和 XRD 结果推断反应中可能生成了  $\text{CaCu}_3(\text{TiO})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_8$  的前驱体, 随着反应温度的逐渐升高, 前驱体逐渐分解, 并最终在 700°C~850°C 形成 CCTO 相, 体系中的碳以  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的形式失去。

### 3.3. 预烧温度对 CCTO 粉体微观形貌的影响

图 4 是不同温度煅烧的 CCTO 粉体的 TEM 图, 可以看出利用共沉淀法制备的粉体的粒径较小, 750°C 预烧后粉体粒径最小但是同时团聚也最为严重, 当预烧温度逐渐增高, 粉体的粒径逐渐增大, 在

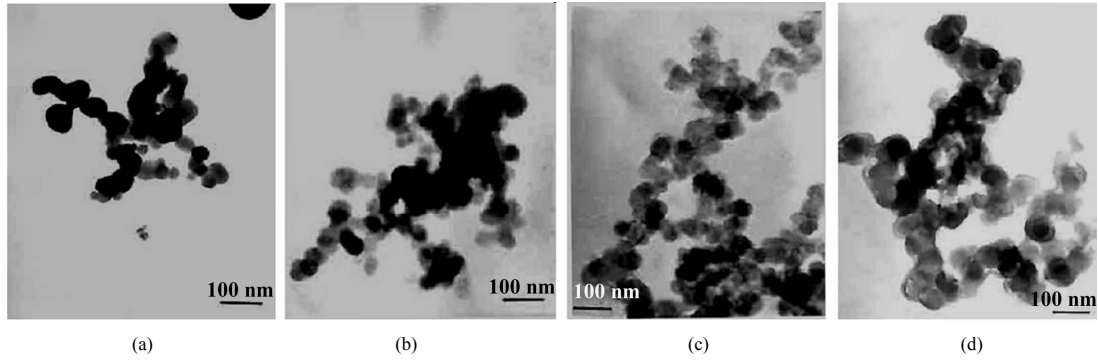


Figure 4. TEM images of the CCTO powders calcined at different temperatures: (a) 750°C; (b) 800°C; (c) 850°C; (d) 900°C  
图 4. 不同预烧温度 CCTO 粉体的 TEM 图: (a) 750°C ; (b) 800°C ; (c) 850°C ; (d) 900°C

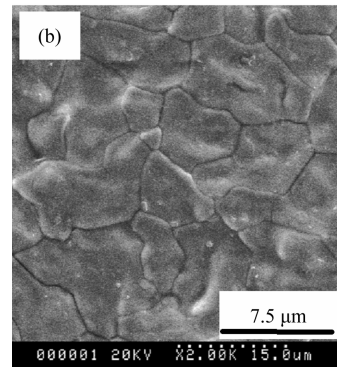
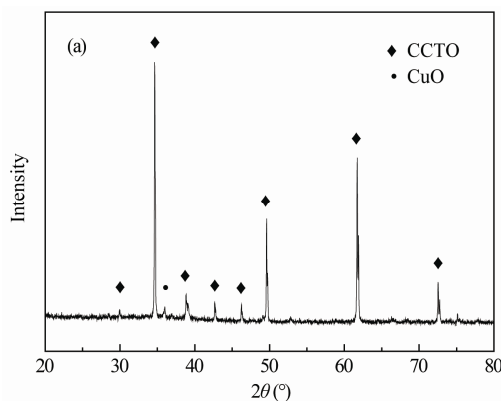


Figure 5. XRD patterns (a) and SEM images (b) of the CCTO ceramics prepared by improved oxalate coprecipitation method  
图 5. 改进草酸盐沉淀法制备的 CCTO 陶瓷的 XRD 图(a)和 SEM 图(b)

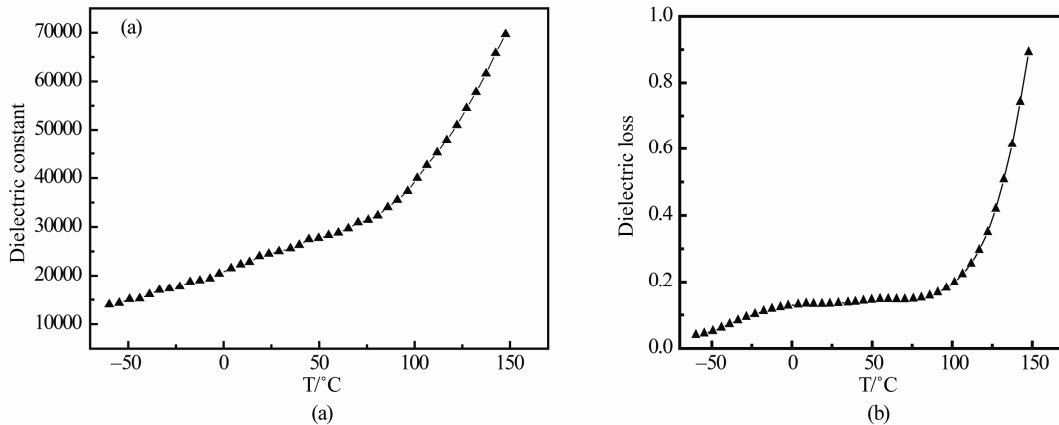


Figure 6. Temperature dependence of dielectric constant (a) and loss (b) for the CCTO ceramics prepared by improved oxalate coprecipitation method

图 6. 改进草酸盐沉淀法制备的 CCTO 陶瓷的介电常数-温度图(a)和介电损耗-温度图(b)

850°C 时得到的粉体分散性最好, 当预烧温度升至 900°C 时粉体重新出现团聚。可以估算出 850°C/2 h 预烧粉体的粒径为 50 nm 左右, 这将有利于制备高性能的 CCTO 陶瓷材料。

### 3.4. CCTO 陶瓷的显微结构和介电性能

图 5(a)是改进草酸盐共沉淀法制备的陶瓷 (850°C/2 h 预烧和 980°C/4 h 烧结) 的 XRD 图。可以

看出, 经过  $980^\circ\text{C}/4\text{ h}$  烧结后, 陶瓷几乎为纯的 CCTO 相, 但是体系中仍然含有微量的  $\text{CuO}$  的杂相, 在烧结的过程中  $\text{CuO}$  逐渐挥发, 分解为液相的  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ , 这样可以促进陶瓷的烧结过程<sup>[13]</sup>。

图 5(b)是改进草酸盐沉淀法制备的陶瓷 ( $850^\circ\text{C}/2\text{ h}$  预烧和  $980^\circ\text{C}/4\text{ h}$  烧结) 的 SEM 图。采用  $850^\circ\text{C}$  预烧得到的粉体, 经过  $980^\circ\text{C}$  烧结, 其相对密度为 0.998 的致密陶瓷 (CCTO 的理论密度是  $5.046\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), 其晶粒大小仅为  $2.04\text{ }\mu\text{m}$ 。传统的共沉淀法仍需要在高温 ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) 长时间烧结才能得到致密陶瓷, 改进的草酸盐共沉淀法得到的粉体活性较高, 有利于降低该陶瓷的烧结温度。

图 6 是改进草酸盐沉淀法制备的 CCTO 陶瓷 ( $850^\circ\text{C}/2\text{ h}$  预烧和  $980^\circ\text{C}/4\text{ h}$  烧结) 介电常数-温度图和介电损耗-温度图。可以看出, 随着测试温度的升高, 介电常数从  $70^\circ\text{C}$  左右开始急剧增大, 这是由于 CCTO 陶瓷的介电弛豫是一种热激活的过程, 同时, CCTO 陶瓷半导化的晶粒内部也使得低频下的介电常数随着温度的升高有较大的提高。1 kHz 下, 陶瓷的室温介电常数达到 24,500, 介电损耗 0.13 左右, 相较于传统的共沉淀法 (介电常数  $1.0 \times 10^4$ , 介电损耗 0.15~0.35)<sup>[14]</sup>, 该材料在保持高介电常数的同时, 降低了材料的介电损耗。陶瓷在  $980^\circ\text{C}$  经过 4 h 烧结, 即可以得到介电性能和微观形貌良好的陶瓷, 大大缩短了反应的时间。

#### 4. 结论

采用改进的草酸盐共沉淀法成功制备得到 CCTO 纳米粉体, 其粒度为 50 nm 左右, 分散性好; 在  $980^\circ\text{C}/4\text{ h}$  烧结可得到具有高介电常数的致密陶瓷 (电常数达到 24500, 介电损耗 0.13 左右), 晶粒较小 (仅为  $2\text{ }\mu\text{m}$  左右), 明显降低了反应的温度, 缩短了反应的时间, 为 CCTO 材料应用于小型化大容量的 MLCC 或者超级电容器电池奠定基础。

#### 5. 致谢

本文是在国家自然科学基金(21071115), 国家大学生创新基金(101069703), 西北大学国家基础科学人才培养基金(J0830417)的支持下完成, 在此表示感谢。

#### 参考文献 (References)

- [1] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, et al. High Dielectric Constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  Phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 151(2): 323-325.
- [2] M. A. Subramanian, A. W. Sleight.  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  perovskites: high electric constants and valence degeneracy. *Solid State Sciences*, 2002, 4(3): 347-351.
- [3] L. Marchin, S. G. Fritsch, B. Durand. Soft chemistry synthesis of the perovskite  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Progress in Solid State Chemistry*, 2008, 36(1-2): 151-155.
- [4] A. R. West, T. B. Adams, F. D. Morrison, et al. Novel high capacitance materials  $\text{BaTiO}_3$ : La and  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6): 1439-1448.
- [5] J. J. Mohamed, S. D. Hutagalung, M. F. Ain, et al. Microstructure and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic. *Materials Letters*, 2007, 61(8-9): 1835-1838.
- [6] 仲崇成, 严顺智, 郑兴华等. 固相反应烧结法制备 CCTO 陶瓷 [J]. *电子元件与材料*, 2007, 26(11): 20-25.
- [7] P. Jha, P. Arora, A. K. Ganguli. Polymeric citrate precursor route to the synthesis of the high dielectric constant oxide,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Materials Letters*, 2003, 57(16-17): 2443-2446.
- [8] C. K. Yeoh, M. F. Ahmad, Z. A. Ahmad. Effects of Cu and Ti excess on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  prepared using a wet chemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 443(1-2): 155-160.
- [9] B. P. Zhu, Z. Y. Wang, Y. Zhang, et al. Low temperature fabrication of the giant dielectric material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by oxalate coprecipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(2-3): 746-748.
- [10] P. Thomas, K. Dwarakanath, K.B.R. Varma, et al. Nanoparticles of the giant dielectric material,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  from a precursor route. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69(10): 2594-2604.
- [11] 杨雁, 李盛涛. 共沉淀法制备  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  陶瓷 [J]. *无机材料学报*, 2010, 25(8): 835-839.
- [12] J. J. Liu, R. W. Smith, W. N. Mei. Synthesis of the Giant Dielectric Constant Material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by Wet-Chemistry Methods. *Chem. Mater*, 2007, 19(24): 6020-6024.
- [13] K. T. Jacob, C. Shekhar, X. G. Li, et al. Gibbs energy of formation of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and phase relations in the system  $\text{CaO-CuO/Cu}_2\text{O-TiO}_2$ . *Acta Material*, 2008, 56(17): 4798-4803.
- [14] B. P. Zhu, Z. Y. Wang, Y. Zhang, et al. Low temperature fabrication of the giant dielectric material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by oxalate coprecipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(2-3): 746-748.