

文章编号: 1000-324X(2002)02-0247-06

一种新型湿化学方法合成 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 纳米粉末的研究

连芳, 徐利华, 王福明, 李文超
(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 介绍了一种工艺简便且成本较低的 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT) 纳米粉末的湿化学制备方法. 实验过程以 Ta_2O_5 作为起始物, 通过热碱反应与钽离子浓度控制法合成 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 胶体, 然后与 Ba、Mg 醋酸盐按化学计量比混合, 经热处理制得 BMT 纳米粉末. 实验结果表明该方法制备 BMT 粉体所需的合成温度仅为 800°C , 比传统固相反应法合成温度降低 400°C 左右, 平均粒径仅为 70nm. 此外所制得的纳米陶瓷材料具有较佳的低温烧结性能和微波介电特性, 比目前报道的醇盐系湿化学制备技术更具有实用性.

关键词: $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 纳米粉; $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 胶体; 湿化学法; 微波介电特性

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 具有复合钙钛矿结构的 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷材料, 简称 BMT, 以其优异的微波介电性能, 成为毫米波通信, 卫星直播电视以及国防军事工程上使用的微波谐振器的候选材料. 就 BMT 粉末的合成技术而言, 通常的制备工艺是固相反应法, 即各类氧化物按比例混合进行高温固相反应. 由于传统工艺存在合成温度高, 保温时间长, 合成的粉末颗粒较粗, 粒径分布宽, 且颗粒易团聚等缺点, 目前已逐渐转向湿化学方法^[1,2]. 据文献报道, 现有的湿化学合成技术, 一般采用多金属醇盐为前驱体的溶胶凝胶方法. 此醇盐系湿化学法的操作工艺复杂, 生产周期长 (要求在保护气氛下回流 48h), 附加成本高^[3~5]. 单醇盐法^[6]与八羟基喹啉 (Oxine) 法^[7,8], 在简化制备过程上有较大的进展, 但仍涉及 TaCl_5 作为起始物制备前驱体 (如 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) 的工艺步骤. TaCl_5 的价格昂贵, 并且化学性能不稳定, 易水解, 合成过程操作难度大. 因此这就制约了该制备技术的普及应用. 为此针对上述问题, 本文拟采用原料来源较广泛的 Ta_2O_5 为起始物, 运用热碱反应合成 Ta 的胶状体 ($\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 然后与 Mg, Ba 醋酸盐混和反应合成 BMT 粉末. 同时对 BMT 粉末的形态特征、形核机理以及烧结性能进行研究.

2 实验过程

2.1 设计思路与工艺过程

根据金属钽氧化物的化学属性可知, Ta_2O_5 具有化学惰性, 除 HF 外其他酸都不能侵蚀. 但可以熔融碱金属硫酸氢盐、碱金属碳酸盐或苛性碱作用^[9], 得到多钽酸根离子, 通

收稿日期: 2001-04-02, 收到修改稿日期: 2001-06-06

基金项目: 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放课题基金 (KF0002)

作者简介: 连芳 (1973-), 女, 硕士, 讲师.

过调节 pH 值及浓度, 将得到可变水量的水合氧化物的胶状物. 利用 Ta_2O_5 的特殊性质, 以 Ta_2O_5 为原料, 采用过量热碱熔融反应, 用冰醋酸中和剩余碱液并调节 pH 值, 制备氧化钽 ($Ta_2O_5 \cdot nH_2O$) 白色胶体. 为了防止团聚, 应调节 Ta^{5+} 至合适的浓度. $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ 经反复冲洗、过滤后, 再与 $Ba(CH_3COO)_2$, $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 的醋酸混合溶液反应, 其中 $Ba^{2+}:Mg^{2+}:Ta^{5+}=3:1:2$, 并调节 pH 值. 具体工艺流程如图 1 所示.

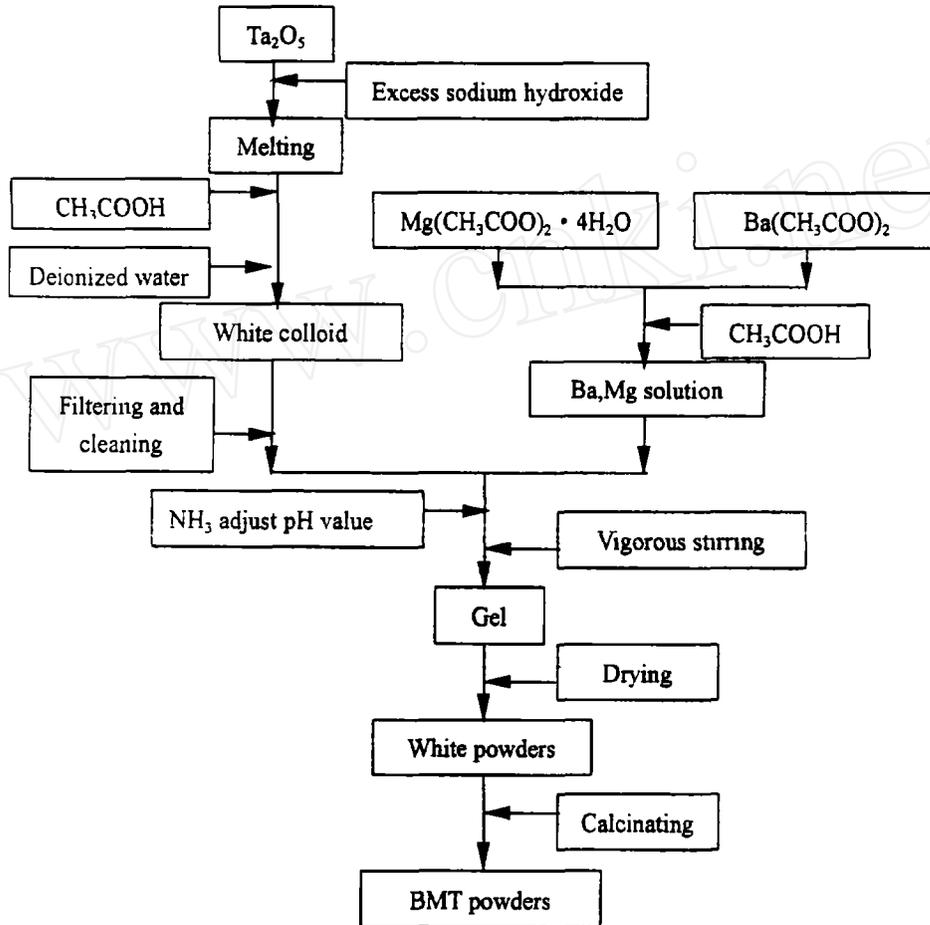


图 1 制备 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 粉末的工艺流程图

Fig. 1 Scheme of the preparation of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ powders

2.2 测试方法

粉末中的合成相用 X 射线衍射 (XRD) 分析. 为了研究粉末在煅烧过程中的物理化学变化, 确定最佳煅烧温度, 进行差热 (DTA) 及热重 (TGA) 分析, 升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$. 粉末试样的颗粒度及形态特征采用透射电镜 (TEM) 观察. 粉末试样经干压成型后置于硅钼棒电炉进行无压烧结, 所制得陶瓷采用排水法测定体积密度, 并通过 HP4194 和 HP4291B 型频谱仪测试相应的介电性能.

3 结果和讨论

3.1 BMT 纳米粉体合成过程与原理分析

$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 胶体的制备工艺是 BMT 纳米粉体合成的关键环节, 本节着重讨论 Ta^{5+} 浓度对胶状 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的胶体行为的影响及其成核生长机制. 同时根据 BMT 干凝胶的综合热分析结果, 以及煅烧粉末的相组成分析结果, 对 BMT 粉体合成中的物理化学反应过程与 B 位有序化过程作了较详细地研究.

3.1.1 Ta_2O_5 优质胶体的制备工艺与形成机理

根据胶体化学中溶度积规则可知, 热碱熔融反应物经去离子水稀释后, 溶液中 Ta^{5+} 浓度大小控制直接影响了 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 胶体的质量优劣. 表 1 为实验过程 Ta^{5+} 浓度对胶体性质的影响. 当 Ta^{5+} 浓度较低时 ($\leq 0.1\text{mol/L}$), 胶体颗粒度还未达到胶粒尺寸, 即 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$, 溶液中未出现白色胶状体; 而当浓度过大时 ($\geq 0.4\text{mol/L}$), $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 胶体颗粒的粒度过大将自发结成硬块, 形成团聚和沉淀, 这对后道工序 - 均质纳米颗粒合成极为不利. 因此控制适当的 Ta^{5+} 浓度 (如 0.25mol/L) 是获得优质胶体的保障.

表 1 Ta^{5+} 浓度对反应的影响
Table 1 Influence of Ta^{5+} concentration on reaction

Concentration of $\text{Ta}^{5+}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.1	0.25	0.4
Phenomena	No gel	White gel	Precipitation

上述实验现象可借助于溶液中晶体生长模型加以分析, 如图 2 中的 Lamer 曲线所示^[10]. 在阶段 I, 溶质的浓度 C 不断的积累, 但此阶段并无晶核形成, 相当于实验中 Ta^{5+} 浓度低而无胶体形成阶段; 当浓度达到形核所需的最低过饱和浓度 C_{min}^* 时, 进入阶段 II, 即形核阶段. 在这种状态下溶质的浓度 C 仍稍有增加, 之后由于快速形核的大量消耗而使 C 急剧下降. 当 C 降回至 C_{min}^* , 形核阶段结束, 并进入阶段 III, 即生长阶段. 生长阶段一直延续到浓度接近溶解度 C_s . 该过程相当于实验中随着钽离子含量的变化, $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 胶体颗粒的成核与生长阶段.

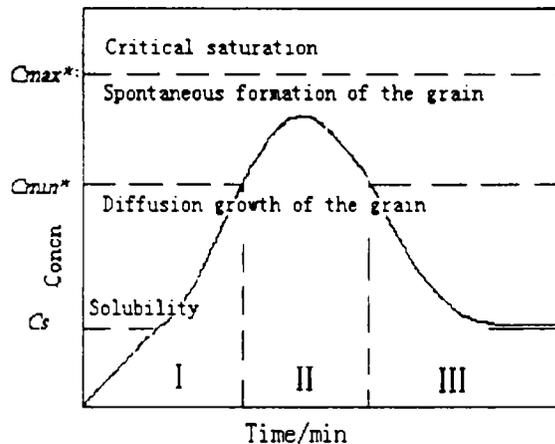


图 2 Lamer 晶体生长模型

Fig. 2 Lamer model of crystal growth

当溶质的浓度过高时, 如实验中 Ta^{5+} 浓度达到 0.4mol/L , 形核过程和晶核的长大过程同时发生, 晶粒的大小难以控制, 必然导致晶粒的团聚和沉淀的生成, 此时氧化钽胶状体表现为自发结块团聚行为. 但是从图 2 可知, 当浓度处在稍高于 C_{min}^* 的范围内, 经过短时间的形核, 溶质浓度可以降至 C_{min}^* 以下, 必将形核与核的长大过程分开, 使已形成的晶核同步长大, 且在长大过程中不再有新核生成. 为了抑制团聚, 并在尽量短的时间内形成凝胶, 必须控制形核速度. 因此在实验中, 可通过同时控制钽离子浓度和稀释速率 (成核时间) 两个主要工艺参数, 实现 Ta_2O_5 优质胶体的制备.

3.1.2 BMT 有序化的形成过程及表征

为研究 BMT 相的合成过程, 将实验中制备的粉末进行热分析实验. 图 3 是差热分析

(DTA) 和热重分析 (TGA) 结果.

从图中可以判断出不同温度段物质的物理化学变化过程. 在 133°C 附近有一个小的吸热峰, 这是由于残余水分的蒸发. 223°C 左右的吸热峰是结晶水挥发造成的. 在 414°C 处的放热峰尖锐, 而且伴随很大的失重现象, 失重率约达到 20%. 这是由于醋酸、醋酸盐的分解以及残余物的燃烧. 562°C 处的这个小的放热峰尤为重要, 它显示出在此温度下立方钙钛矿结构晶体开始形成. 接着 DTA 曲线上 710~1000°C 范围内出现一段较宽的放热峰, 但 TGA 曲线变化很小, 几乎没有失重现象, 这表明晶体在进一步结晶、完善, B 位离子排列有序化程度提高.

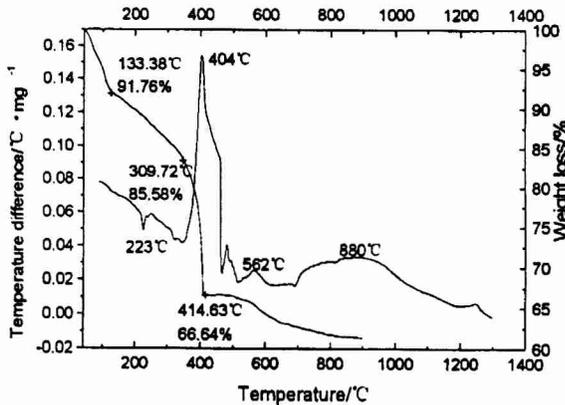


图 3 BMT 干凝胶的 DTA/TGA 分析图
Fig. 3 Results of DTA/TGA of the BMT aerogel

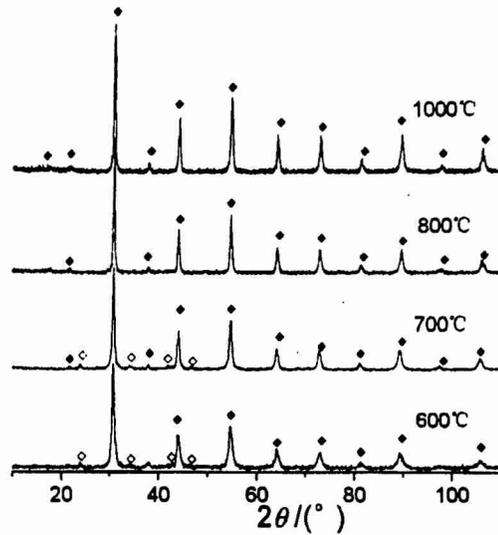


图 4 BMT 粉末不同温度下煅烧 1h 后的 XRD 分析图
Fig. 4 XRD patterns of BMT powders calcined at different temperatures for 1h
(◇) BaTa₂O₆ phase; (◆) BMT phase

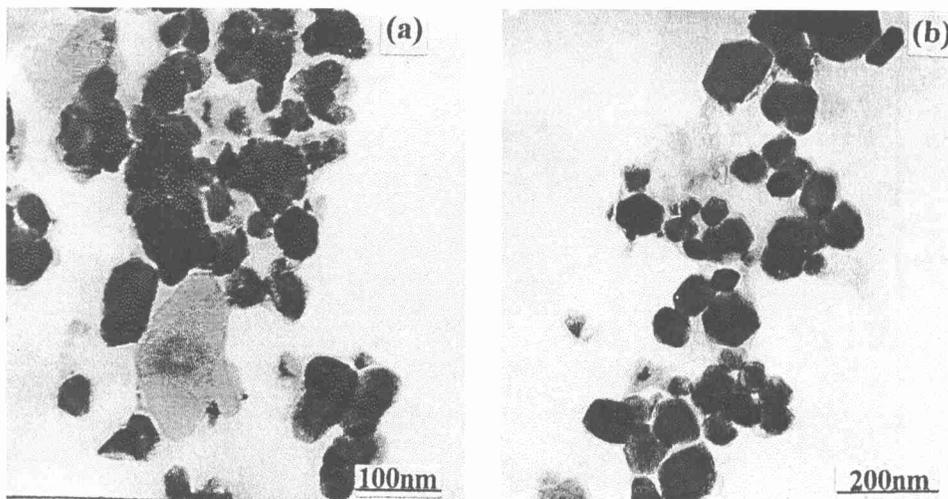


图 5 经过 800°C(a), 1000°C(b) 煅烧 1h 的 BMT 粉末的 TEM 图
Fig. 5 TEM micrographs of BMT powder calcined at (a) 800°C, (b) 1000°C for 1h

以上的推断可以在经过不同温度下煅烧粉末的 X 射线衍射图 (XRD)(见图 4) 中得到证实. 在 600°C BMT 相已经成为主晶相, 同时存在第二相 BaTa₂O₆. 经过 800°C 煅烧后的试样

中 BaTa₂O₆ 相已经不存在, 说明此相随着温度的升高, 转化为立方钙钛矿结构的 BMT 晶体. 温度进一步升高, (100) 晶面出现. B 位原子的有序化程度往往用衍射峰强度之比来表示^[4], 即:

$$S = [(I_{100}/I_{110,012})_{\text{obs}}]^{\frac{1}{2}} \times [(I_{100}/I_{110,012})_{\text{ord}}]^{-\frac{1}{2}}$$

其中 obs 表示试样实际的衍射峰强度, ord 表示 JCPDS 卡片上的标准衍射峰强度. 因此 (100) 晶面衍射峰强度的增大表明钙钛矿结构中 B 位的 Mg 和 Ta 排列进一步有序化.

3.2 BMT 纳米粉体粒度表征与瓷体介电性能评估

为评价该制备工艺对合成材料性能的影响, 分别将不同工艺条件下制备的陶瓷粉体进行显微结构分析. 图 5 分别是 BMT 在 800、1000°C 煅烧后的 TEM 图. 从图中可以看出 800°C 煅烧后得到颗粒平均直径为 70nm 的粉末, 颗粒分布均匀. 煅烧温度提高到 1000°C 时, 颗粒直径达到 100nm, 并出现一定程度的团聚. 因此由上可知, 使用此种湿化学方法制备的粉体, 经过 800°C 的预烧可以得到颗粒尺寸分布均匀的 BMT 纳米粉末. 而传统固相反应法中单相 BMT 合成温度达到 1200°C 以上, 得到的颗粒粒径为 1.5μm 左右^[11].

<i>hkl</i>	(102,110)	(202)	(212,300+)	(204,220)	(410)
dA _{JCPDS}	2.887	2.045	1.669	1.444	1.094
dA _{Meas}	2.884	2.022	1.662	1.421	1.066

为进一步考察纳米粉末的烧结性能以及介电特性, 实验中对 BMT 纳米粉体进行干压成型与烧结. 结果表明经 1400°C 保温 1h 的无压烧结, 即可得到较为致密 (相对密度为 93.4%) 的 BMT 陶瓷. 由此可见该工艺制备的纳米粉体具有低温烧结特性.

此外, 作为介电陶瓷重要技术指标 - 品质因数 (介电损耗倒数), 其值的高低是判断该材料能否用作微波器件的重要标志. 从表 2 的测试数据可以看出, 在微波频段 (1.52~1.56GHz), 经 1400°C 烧结的致密陶瓷具有极高的品质因数 *Q*, 其数值达到 20684, 与其他湿化学方法制备的 BMT 陶瓷^[4,8] 的微波介电特性相接近.

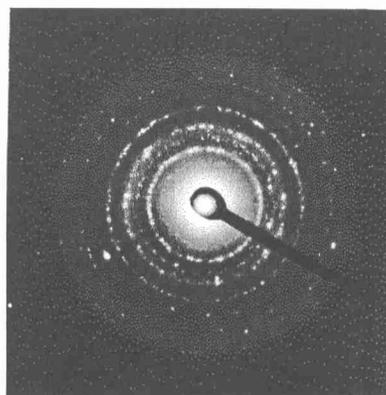


图 6 经过 800 煅烧 1h 的 BMT 粉末的选区衍射图及标定

Fig. 6 Selected area diffraction pattern and indexing of BMT powder calcined at 800°C for 1h

表 2 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 陶瓷的介电性质

Table 2 Dielectric properties of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramic sintered at different temperatures for 1h

Sintering temperature/°C	<i>Q</i>	<i>F</i> /GHz
1000	19375	1.52
1200	10421	1.52
1400	20684	1.56

4 结论

以 Ta_2O_5 替代价格昂贵的 $TaCl_5$ 作为起始物, 利用湿化学法成功制备了 BMT 纳米粉. 实验表明在 $800^\circ C$, 煅烧 1h 后, 得到平均粒径为 70nm 的单相 BMT 粉末, 且具有低温烧结性. 随着粉末煅烧温度升高, 晶粒长大, 钙钛矿结构中 B 位上的 Mg 和 Ta 排列进一步有序化. 通过热碱反应合成 $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ 胶体是获取高质量粉体的关键, 从晶体生长模型可知必须同时控制 Ta^{5+} 离子浓度与稀释速率. 致密的 BMT 陶瓷材料在微波频段介电损耗值为 10^{-5} , 与目前文献报道值相接近, 具有一定的实用性.

参考文献

- [1] Wersing W. *Electronic Ceramics*. London and New York: Electronic Material press, 1991. 67-69.
- [2] Trinogga L A, Kaizhou G, Hunter I C. *Practical Microstrip Circuit Design*. New York: Ellis Horwood press, 1991. 131-134.
- [3] Matsumoto K, Hiuga T, Ichimura H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **12** (3): 98-101.
- [4] Renoult O, Jean-Pierre Boilot, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (12): 3337-3340.
- [5] Bradley D C, Wardlaw W, Alice. Whitley. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **27** (5): 149-153.
- [6] Matsumoto K, Hiuga T, Takadal K. *Proc. Ferroelectr. Mater. Appl.*, 1986, **23**: 118-121.
- [7] Katayama S, Yoshinaga I, Yamada N. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (8): 2059-2064.
- [8] 杨传仁, 秦广宇, 周大雨, 等 (YANG Chuan-Ren, et al). *硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society)*, 1999, **27** (4): 437-444.
- [9] 黄佩丽, 田荷珍. *基础化学元素*. 北京: 北京师范大学出版社, 1992. 442-447.
- [10] Lamer V K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1950, **72**: 4847-4850.
- [11] 连芳, 牛雅芳, 徐利华, 等 (LIAN Fang, et al). *北京科技大学学报 (Journal of University of Science and Technology Beijing)*, 2000, **22** (5): 460-463.

A New Wet-Chemical Approach to Synthesis $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Nanometric Powder

LIAN Fang, XU Li-Hua, WANG Fu-Ming, LI Wen-Chao

(Department of Inorganic Material, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper introduced an easily- controlled and lower-cost wet-chemical process for the synthesis of nanometric $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT) powder. Tantalum pentoxide was dissolved in molten sodium hydroxide, forming gelatinous $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ at appropriate pH value and concentration. Then it was mixed with barium acetate and magnesium acetate as a certain proportion, nanometric BMT powders were finally prepared after heat treatment. Furthermore the experimental results have indicated that the heating temperature was only $800^\circ C$ for getting better powders with the average particle size of 70nm, and it has successfully reduced near $400^\circ C$ compared with traditional solid- reaction method. Also, the nano-ceramics prepared by BMT powder have low-temperature sinteribility and good microwave dielectric properties. So it is more practical than the present wet-chemical method in alcohol salt system reported in existing literature.

Key words $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ nanometric powder; $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ colloid; wet-chemical process; microwave dielectric property