

## 固相法合成单相 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 粉体\*

姚 尧 赵梅瑜 吴文骏 王依琳

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

### 摘 要

本文以  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  为原材料, 采用传统制备工艺, 混合后粉料于不同合成温度 ( $800\sim 1150^\circ\text{C}$ ) 和保温时间 ( $1/60\sim 64\text{h}$ ) 进行固相合成反应. 基于 XRD 相分析结果, 得出合成温度为  $1000\sim 1150^\circ\text{C}$ 、保温时间为  $4\sim 32\text{h}$  时, 反应产物均为单相  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  粉体. 并得出: 组成元素 Ba 和 Ti 分布均匀性是影响  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  生成的一个重要工艺因素.

关 键 词 固相反应, 单相  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ , 均匀性

分 类 号 TF 123

### 1 引言

$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  陶瓷, 由于具有优异的微波介电性能, 即微波下  $\epsilon_r=39\sim 40$ ;  $Q=9000(4\text{GHz})$ ;  $\tau_f=2\text{ppm}/^\circ\text{C}$  而引起人们的广泛关注<sup>[1~3]</sup>. 但是, 在制备  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  时, 人们发现: 难于获得单相  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  粉体. Jonker<sup>[4]</sup> 等人首先发现了  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  相的存在, 但认为只有  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{SnO}_2$  存在的情况下, 才能获得稳定的  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  相. 采用传统固相反应工艺 ( $\text{BaCO}_3+\text{TiO}_2$ )<sup>[4,5]</sup>, 或应用水解沉淀法<sup>[6]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[7]</sup>、氢氧化物共沉淀法<sup>[2]</sup> 来制备, 其合成或分解产物均为  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 、 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  等的混合物, 未能获得单相  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  粉体. 最近, Jin-Ho Choy 等<sup>[8]</sup> 应用柠檬酸盐法, 经  $1100^\circ\text{C}/1\text{h}$  分解, 获得了单相  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  粉体. 除了用  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  为原材料外, 人们亦尝试着选用  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  为原料<sup>[9]</sup>. 因难于获得单相  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  粉体, 所以人们对  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  的生成机理有着一定的兴趣. O'bryan<sup>[1]</sup> 提出: 生成单相  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  陶瓷的先决条件是: 合成粉料中一定要生成一定量的  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ . Jaakola<sup>[9]</sup> 注意到 Ti 离子的扩散速度, 提出速率限制因素 (rate-limiting factor) 是制约  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  生成的一个重要因素. Jenn-Ming Wu<sup>[2]</sup> 对  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 、 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  的结构作了仔细分析后提出:  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  的成核速率是限制它生成的一个重要制约因素, 即  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  具有高的表面能和界面能, 它影响了  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  的成核速度. Jiaqing Yu<sup>[10]</sup> 提出: 除了高的界面能和表面能之外,  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  因结构因子等自身因素, 易产生结构层间应力, 造成高的势垒 (potential-energy barrier). 高的势垒也限制  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  的成核, 即具有低的成核速度. 本工作选用  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  为原料, 采用传统固相合成工艺, 通过对不同合成温度及保温时间 ( $800\sim 1150^\circ\text{C}$ 、 $1/60\sim 64\text{h}$ ) 固相反应产物的 XRD 相分析, 研究单相  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  粉体的固相合成条件及探索影响  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  生成的因素.

\* 1998-01-16 收到初稿, 1998-03-23 收到修改稿

2 实验

所用原料为 BaTiO<sub>3</sub>(99.9wt%) 和 TiO<sub>2</sub>(99.9wt%)，按 BaTiO<sub>3</sub>+3.5TiO<sub>2</sub> 配料，经球磨混合后，混合物于不同合成温度 (800~1150℃) 和保温时间 (1/60~64h) 进行固相合成反应. 反应产物采用日本理学 RAX-10 型 X 射线衍射仪作物相分析，采用日本岛津 EPMA-8705QH2 型扫描电镜观察 BaTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和合成粉体的颗粒尺寸与形貌.

3 结果与讨论

3.1 固相合成产物的相分析

表 1 为 XRD 相分析的部分结果，同时作为比较，亦列出文献 [7,11] 中的 XRD 相分析结果. 图 1 表示合成温度为 1000、1050℃ 时，随着保温时间的增加，BaTiO<sub>3</sub>+3.5TiO<sub>2</sub> 系中的物相变化. 由表 1 及图 1 可知：(1) 固相合成温度低于 850℃，固相合成反应不进行. (2) 温度为 850℃ 时，BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 开始生成，且随着合成温度升高，BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 量快速增加. 当固相合成温度为 900℃、4h 时，BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 开始生成. 随着合成温度进一步升高，Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 量增加，BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 及 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 量在经历极大值后下降，至 1100℃、4h 时已合成完全，生成单相的 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>. (3) BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 和 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>，尤其是 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>，是生成 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 必需形成的中间产物，表 1 中其他制备工艺的 XRD 相分析结果亦表明了这一点. (4). 固相合成方法，合成温度在 1000~1150℃ 范围内，通过改变保温时间 (4~32h)，均可获得单相 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 粉体，且随着合成温度的提高，生成单相 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 所需时间变短.

表 1 不同合成 (或分解) 温度，BaO-TiO<sub>2</sub>(Ti/Ba=4.5) 系的相分析  
Table 1 Summary of the phases detected after heat treatment for the  
BaO-TiO<sub>2</sub>(Ti/Ba=4.5) system

Heat treatment		Phases		
Temp./°C	Time/h	This study	Ref.[11]*	Ref.[7]**
700	4		BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> BaTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
800	4	BaTiO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>		
850	4	BaTiO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> BaTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
900	4	BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub> BaTiO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>		
950	4	BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub> BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> TiO <sub>2</sub>		
1000	4	BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub> BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> TiO <sub>2</sub>	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> Ba <sub>4</sub> Ti <sub>13</sub> O <sub>30</sub>	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
1000	48	Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	
1050	4	Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub> BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>		
1100	4	Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
1150	4	Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>		
1200	6		Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub> BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub> BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
1200	110		Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>

\*Sol-Gel process, \*\* liquid mix technique

3.2 单相  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  粉体的 SEM 观察

图 2 为不同合成温度 ( $1000\sim 1150^\circ\text{C}$ 、 $4\sim 32\text{h}$ ) 下, 粉体的 SEM 照片 (其中省略了  $1050^\circ\text{C}$ 、 $16\text{h}$  和  $1100^\circ\text{C}$ 、 $8\text{h}$  的粉体 SEM 照片). 由 SEM 照片可知: 固相合成温度低, 合成后粉体颗粒细小, 固相合成温度升高, 则粉体颗粒很快长大成长柱状, 且发育完整. 作为固相合成陶瓷粉体, 颗粒不应长得过大, 而难以再次粉碎. 所以说, 在固相合成反应完全的情况下, 选择低的合成温度, 有利于进一步获得致密度高的陶瓷材料. 对于制备  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  粉体, 合成温度为  $1000\sim 1050^\circ\text{C}$  最合适, 从图 2 可知,  $1000^\circ\text{C}$  (或  $1050^\circ\text{C}$ ) 合成后, 颗粒尺寸比较小, 易于再次粉碎. 另外, 还可以看出: 不管合成温度高与低, 颗粒大与小, 合成粉体颗粒均是长柱形的, 它是  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  的自形结晶, 与文献 [5] 报道相一致.

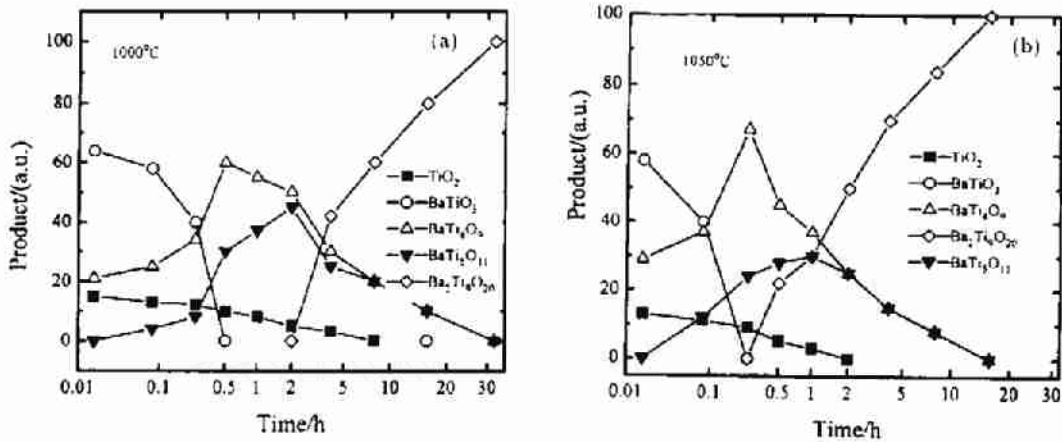


图 1 合成温度为  $1000^\circ\text{C}$  (a) 和  $1150^\circ\text{C}$  (b) 时,  $\text{BaO-TiO}_2$  (Ti/Ba=4.5) 系的相变化与保温时间的关系  
Fig. 1 Phase analyses for  $\text{BaO-TiO}_2$  (Ti/Ba=4.5) system calcined at  $1000^\circ\text{C}$  (a) and  $1050^\circ\text{C}$  (b) vs calcining time

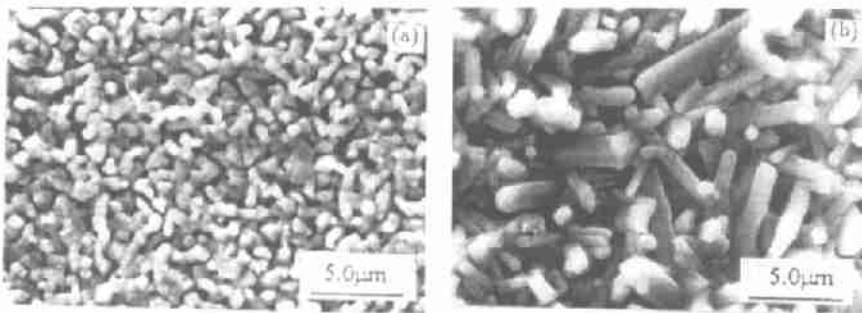


图 2  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  合成粉体的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM photographs of  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  powders  
(a)  $1000^\circ\text{C}$ , 32h, (b)  $1150^\circ\text{C}$ , 4h

ISSN 1000 - 324X  
CODEN WCXUET

# 无机材料学报

JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS

第 13 卷 第 6 期

Vol. 13 No. 6

1 9 9 8

中国科学院上海硅酸盐所主办  
科学出版社出版

ISSN 1000 - 324X  
CODEN WCXUET

# 无机材料学报

JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS

第 13 卷 第 6 期

Vol. 13 No. 6

1 9 9 8

中国科学院上海硅酸盐所主办  
科学出版社出版