

用柠檬酸盐-凝胶法低温合成单相 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3^*$

卞建江 赵梅瑜 殷之文
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文利用 XTD、DTA、TGA、SEM、TEM 等分析手段研究了用柠檬酸盐-凝胶法低温 (600°C) 合成单相 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 的方法. 结果发现, 与传统的固相反应合成 BMT 的方法相比, 柠檬酸盐溶胶-凝胶法能在 600°C 的温度下合成单相 BMT. 合成的粉体具有 $10\sim 20\text{nm}$ 的单颗粒尺寸.

关 键 词 BMT 微波介质, 柠檬酸盐-凝胶法, 低温合成

分 类 号 TF 123

1 引言

组成为 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT) 的复合钙钛矿型材料, 被认为是迄今为止在微波频率下 Q 值最高的一种材料. 许多学者对此进行了广泛的研究^[1~10]. 但是此种材料最大的问题是烧结性很差, 通常需要 1600°C 以上的高温才能烧结^[2], 为此一些学者用添加烧结助剂的方法来改善其烧结性能^[9,10]. 但一般来讲, 杂相或烧结助剂的引入, 总会不同程度地降低 Q 值. 因此单相、组成均匀的 BMT 粉料是制备高 Q 值微波介质材料的关键. 尽管 Matsumoto 等提出用快速烧结法^[1], Chen 等用多次锻烧合成法^[2], Tochi 等则采用分步合成法^[3]. 但仍需很高的温度.

一些学者尝试用湿化学方法来制备高活性、高纯、组成均匀的 BMT 粉料来改善其烧结性^[4~8]. 但共沉淀法对多组份系统来说, 很难达到分子水平的共沉淀, 而基于金属醇盐水解的 Sol-Gel 法, 又需很长的回流反应时间, 且需要气氛保护^[5~8]. 加上反应所用的钽醇盐价格昂贵, 又很不稳定 (极易水解), 极不利于实际工业生产.

柠檬酸盐溶胶-凝胶法可克服以上方法的缺点, 尤其适合于多组份系统, 可使其达到原子级水平的均匀混合, 且操作简便、省时. 此种方法已被用于超导氧化物粉体的制备^[9~12]. 但由于钽盐的制备困难, 用此种方法来制备 BMT 微波介质材料, 至今还未见报道.

本工作以自制的钽、镁、钡的柠檬酸盐作为前驱体, 用柠檬酸盐-凝胶法合成单相 BMT 粉料, 并同一般固相反应法相比较, 用 XRD、DTA、TGA、SEM 等分析手段, 对合成的过程和结果进行了研究.

2 实验

以自制的钽、镁、钡的柠檬酸盐作为前驱体, 用柠檬酸盐-凝胶法合成单相的 BMT 粉料, 图 1 示出了其制备工艺流程图. 得到的干凝胶于 $450\sim 1000^\circ\text{C}$ 空气中煅烧 2h, 为了进行

* 1997-03-03 收到初稿, 1997-03-18 收到修改稿

比较, 以 BaCO_3 (99.9%)、 MgO (99.5%)、 Ta_2 (99.99%) 为起始原料, 用一般的固相反应法合成 BMT 粉料。

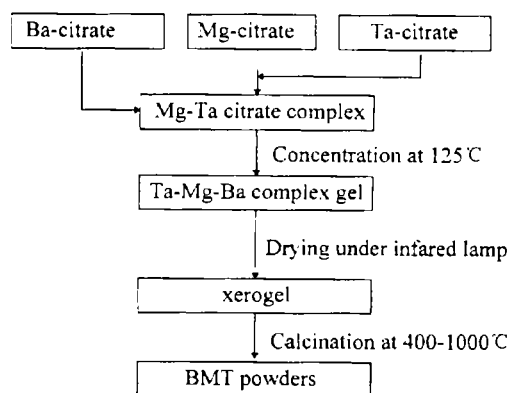


图 1 柠檬酸盐-凝胶法制备 BMT 粉体工艺流程图

Fig.1 Flow chart for the preparation of BMT powders by citrate gel process

用 X 射线衍射方法 (XRD) 确定合成粉料的相组成, 用差热分析 (DTA) 和热重分析 (TGA) 方法确定其合成过程, 并用透射电镜 (TEM) 和扫描电镜 (SEM) 观测合成粉料的粒度分布和形貌。

3 结果与讨论

随着柠檬酸钽溶液滴入柠檬酸镁和柠檬酸钡的混合液, 溶液随即出现白色沉淀, 用氨水调节溶液 pH 值达 2~3, 并不断搅拌、加热, 即得到澄清、透明的钽、镁、钡柠檬酸盐复合体。溶液通过加热缩水聚合后, 即成为粘稠状的透明凝胶。溶液中刚开始出现的白色沉淀可能是含钽、钡的柠檬酸盐复合体, 因为只有当柠檬酸钽与柠檬酸钡溶液混合时才出现白色沉淀。

为了比较干凝胶和球磨混合粉料的分解、合成过程, 图 2 分别示出了两者的差热分析 (DTA) 和热重分析结果。由图 2(a) 可以看到, DTA 曲线上 147°C 处有一很小的吸热峰, 对应于过量的柠檬酸的熔化。175°C 处的热失重对应于 DTA 曲线上大而宽的吸热峰, 可能是柠檬酸的挥发、脱氢氧根以及脱炭而分解为甲叉丁二酸酐的反应。另外 350°C 处的放热峰则是甲叉丁二酸酐的燃烧^[13]及柠檬酸钽、柠檬酸钡分解为氧化钽、碳酸钡的反应。至于 480°C 处的放热峰, 是 BMT 的合成反应。TGA 曲线上 480~590°C 之间的微量热失重, 可能是未完全燃烧炭灰的挥发。

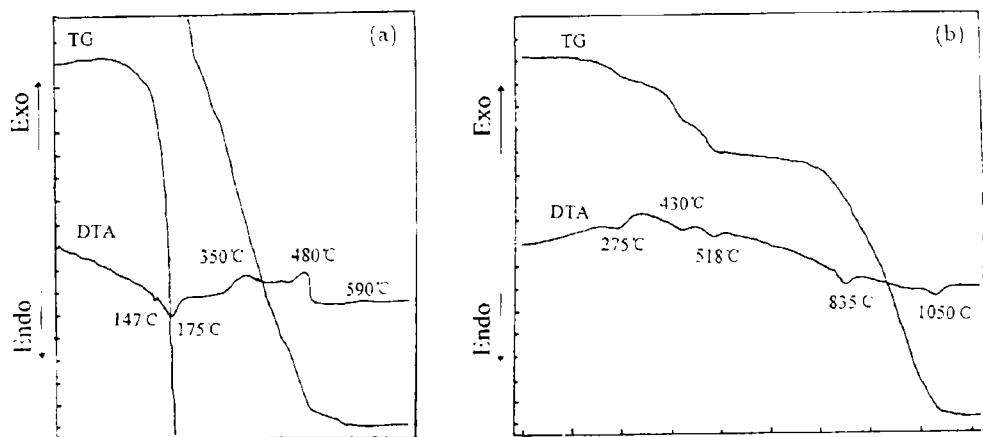


图 2 (a) 干凝胶、(b) 球磨混合粉料的差热分析曲线和热重分析曲线

Fig.2 Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric (TGA) curves for (a) BMT gel product (heating rate 2°C/min) and (b) ball-milling mixed BMT powder (heating rate 10°C/min)

x 球磨混合粉料的 DTA 和 TGA 曲线示于图 2(b), DTA 曲线上 275~518°C 之间的三个小而宽的吸热峰 (对应于 TGA 曲线上约 4% 的热失重), 显然是由于混料过程中形成的碱式碳酸镁的脱 H_2O 和 CO_2 反应. DTA 曲线上 835°C 处的吸热峰是 BaCO_3 的分解和 BaTa_2O_6 的合成. 另外 1050°C 处的吸热峰则是 BMT 的合成反应.

图 3 示出了两种不同工艺制备的粉体、在不同煅烧温度下的 XRD 粉末衍射图. 从图 3(a) 可以看出, 用柠檬酸盐-凝胶法制备的粉体在 400°C 时开始出现 Ta_2O_5 和 BaCO_3 相, 500°C 时开始出现 BaTa_2O_6 和 BMT 相, 600°C 时完全合成 BMT. 而对于球磨混合的粉料在 1250°C/2h 的条件下, 仍有少量的 BaTa_2O_6 相存在. 从以上实验结果可以看出, 虽然两种粉料的合成过程中都存在 BaTa_2O_6 中间相, 但采用柠檬酸盐-凝胶法制备 BMT 粉料, 其合成温度要比传统固相反应法低 600°C 左右.

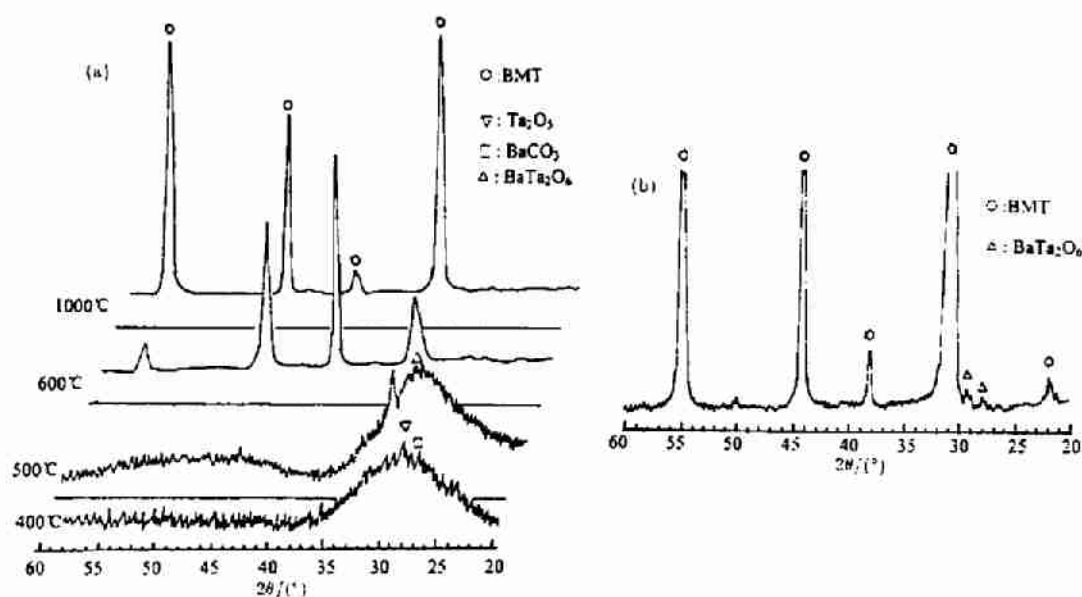
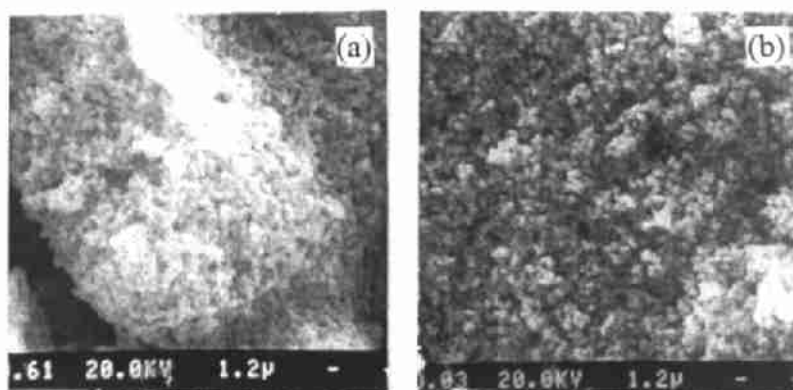


图 3 (a) 干凝胶经不同温度热处理 2h (b) 球磨混合粉料经 1250°C/2h 煅烧后的 X 射线衍射图
Fig.3 X-ray diffraction spectra of the BMT powders after heating (a) the gel product at different temperature for 2h and (b) the ball-milling mixed powder at 1250°C for 2h



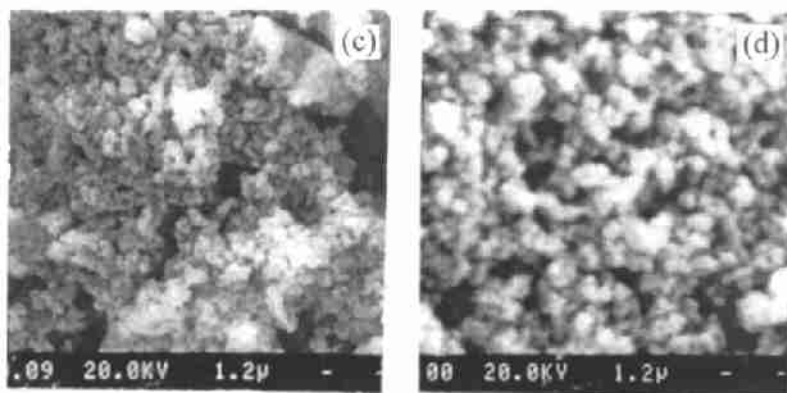


图 4 经不同温度热处理 BMT 粉料的扫描电镜照片

Fig.4 Scanning electron micrographs of BMT powders calcined at different temperatures for 2h

(a) 600°C (b) 800°C (c) 1000°C prepared by citrate-gel process and (d) 1250°C prepared by conventional process

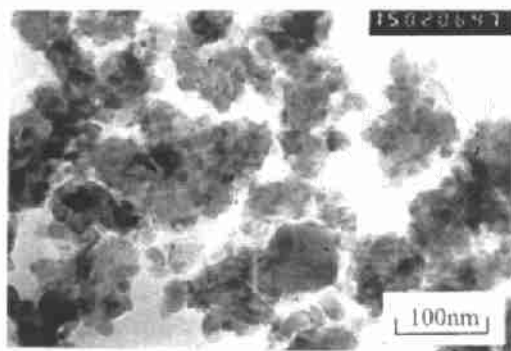


图 5 干凝胶经 800°C/2h 热处理后的透射电镜照片

Fig.5 TEM photograph of BMT powders after heating the gel product at 800°C for 2h

图 4 示出了两种工艺制备的 BMT 粉体在不同煅烧温度下的 SEM 照片, 从中可以看出, 600°C/2h 煅烧的粉体团聚非常严重, 而 800°C/2h 煅烧的粉体团聚, 则相对要小, 且较均匀. 这可能是由于 600°C/2h 煅烧的粉体中存在着少量未完全排除的氢氧键和碳氧键之故. 由图 4(d) 可以估计球磨混合粉料的粒径在 1μm 左右. 而图 5 给出了柠檬酸盐-凝胶法制备的 BMT 粉体在 800°C/2h 煅烧时的 TEM 照片, 从中可以看出粉料的一次粒径约在 10~20nm 之间, 团聚颗粒大小在 100~200nm 之间.

4 结论

用柠檬酸盐-凝胶法可在低温 (600°C) 下合成单相 BMT 粉料, 相对于固相反应法降低合成温度 650°C. 所得粉料在 800°C/2h 煅烧时, 一次粒径约在 10~20nm 之间, 团聚颗粒大小在 100~200nm 之间.

参 考 文 献

- 1 Matsumoto K, Hiuga T, Takada K, et al. *Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectrics*, 6th, 1986, 118-121
- 2 Chen X M, Suzuki Y. *J. Mater. Soc, Mater. Electronics*, 1994, 5: 244-247
- 3 Tochi Kunio. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1982, 100 (12): 1464-1466
- 4 Kakegawa Kazuyuki. *The Chemical Society of Japan*. 1988, (1): 25-31
- 5 Schnoeller M, Wersing W. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1989, 155: 45-53
- 6 Renoult Oliver. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75 (12): 3337-3340
- 7 Katayama Shingo. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79 (8): 2059-2064
- 8 Ravichandran D, Meyer Jr R. *Materials Research Bulletin*, 1996, 31 (7): 817-825

- 9 Blank D H A, Kuridhof H, Folkstra. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1988, **66**: 312-317
- 10 Vander Biest O, Kwarciak J. *Physica C*, 1991, **190**: 119-123
- 11 Yang Y M. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**: 312-315
- 12 Karen Parel, Kjekshus Ame. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (2): 547-552
- 13 Hennings D, Mayr W. *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, **26**: 329-338

Low-Temperature Synthesis of Pure $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Microwave Dielectric Powder by Citrate Gel-Processing Route

BIAN Jian-Jiang ZHAO Mei-Yu YIN Zhi-Wen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

A new citrate gel-processing route to synthesize pure BMT powder at low-temperature (600°C) was proposed and investigated by XRD, DTA and SEM methods, in which self-prepared Ta-citrate was adopted as the starting precursor. The conventional approach from high purity Ta_2O_5 powder was also as starting material to prepare BMT powder for comparison. It was discovered that a pure BMT phase with pseudocubic perovskite structure was formed at much lower temperature (600°C) and nano-particle size powder ($100\sim 200\text{nm}$) was obtained by the citrate gel-process. Whereas, the synthesizing temperature of conventional one was more than 1250°C .

Key words BMT microwave dielectrics, citrate-gel process, low-temperature synthesis