

自燃烧法制备 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 纳米晶

$\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ Nanocrystallite Powders by Autocombustion Method

张明福, 余大书, 王 彪 (哈尔滨工业大学光电技术中心及复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

ZHANG Ming-fu, YU Da-shu, WANG Biao

(Optic-electronic Technology Center and Center for Composite Materials,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 采用自燃烧法合成了单相 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 纳米晶粉末。利用溶液中各种离子的分布研究了金属离子-柠檬酸水溶液体系中优化的 pH 络合条件。X 射线衍射结果表明, 在自燃产物中已有许多 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 的特征衍射峰存在。经 1000 煅烧 2h 后, 粉末已完全晶化, 经透射电镜观察晶粒的平均尺寸为 30~50nm。

关键词: 微波介质; 溶胶凝胶化学; 纳米晶; 钛酸钕钡

中图分类号: TM282 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 01-0006-03

Abstract: Single-phase $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ nanometer crystallite powders were synthesized with autocombustion method. The optimum pH chelating condition in metal-citric acid aqueous system was investigated with chemical species distribution percentage. Some of the character peaks of $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ were detected by X rays diffraction patterns in combusted product. The powders calcined at 1000 for 2 hours exhibits a well crystalline structure, as indicated by phase determined by X rays diffractometer. The average particle size of 30~50nm is observed using transmission electron microscope for the calcined-derived $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ powder.

Key words: microwave dielectric; sol-gel chemistry; nanocrystallite; barium neodymium titanate

现代通信技术的高速发展, 以及人类扩大交流带来的日益增长的信息量, 为微波通信技术提出了许多新课题, 诸如交流的信息量加大、仪器的耐用性要增强、以及仪器的小型化轻量化等。微波介质作为金属谐振器的替代产品, 在缩小器件体积、减小器件重量方面, 已在众多微波电路中发挥了重要作用。针对一般微波介质材料, 必须满足以下三方面的要求: (1) 尽量高的介电常数 ϵ_r , 以便减小器件的尺寸; (2) 具有足够高的 Q 值以尽可能的降低电路损耗; (3) 接近零的频率温度系数 f , 以满足能够在变化的温度环境中应用。

尽管已有许多种类的微波介质材料已经广泛应用于各种微波电路, 但由于工业上一般采用固相反应法, 具有如组分不均匀, 易引入杂质和能耗高等缺点, 材料科学家从未停止过尝试利用其它方法制备微波介质的努力, 并已取得大量成果。 $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系列是具有高介电常数、低损耗的材料^[1-3], 但未见采用新型陶瓷制备工艺制备这一系列材料的成果发表。虽然新型工艺制备的陶瓷产品具有材料可设计性强、产物组分均一, 产物性能优异等优点, 但这一系列材料的结构复杂性和制备过程的体系复杂性难以准确把握, 所以采用新型材料制备工艺成功制

备这一系列微波材料, 无疑具有重要意义。

本研究以 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 为研究对象, 采用基于溶胶凝胶工艺的自燃烧法^[4-8], 从理论上分析自燃烧反应的最佳 pH 值范围, 并在实验中得到了纯净的 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 纳米粉末。

1 实验方法

实验中采用的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 和柠檬酸均为分析纯, Nd_2O_3 的纯度为 99.99%。 TiCl_4 用来制备 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, Nd_2O_3 用硝酸溶解。将各种原料按比例称取, 并配成溶液。用氨水调节溶液的 pH 值。然后将所得溶液固定在 80~90 间加热搅拌, 待溶液逐渐粘稠并颜色转深时, 提高加热温度至 100, 当凝胶的水分基本蒸干后, 将其移入 200 的电炉, 干凝胶将自动燃烧, 并生成蓬松的粉末。取自燃烧生成的粉末在不同温度下煅烧。用 X 射线衍射仪确定自燃烧产物和煅烧后的粉末的物相结构, 采用扫描电镜和透射电镜观察粉末形貌。

2 结果与讨论

2.1 溶液最佳 pH 条件的确定

对于溶胶凝胶反应，影响反应充分进行的条件除 pH 值之外，还有温度、环境湿度、溶液浓度等，但溶液的 pH 值则是关键因素之一。以往，在进行溶胶凝胶实验时，溶液的 pH 值是通过复杂费力的调节过程来满足要求的。如何在理论上给出调节溶液 pH 值的一般规律，是使用这种方法制备新型材料首先需要解决的问题。在制备实验中所用到的化学平衡及其平衡常数列于表 1。

一般溶胶凝胶反应中阳离子需要完全与络合剂反应，即溶液中游离金属离子的浓度为零，或溶液中游离的金属离子的离子分布为零。基于此，并利用表 1 中的数据，计算得到图 1。其中图 1a 显示了 Ba²⁺ 离子在柠檬酸水溶液体系中随溶液 pH 值变化与 Ba²⁺ 离子有关的各种离子分布的变化关系。由图 1a 可见，当 pH 值小于 4 时溶液中有 Ba²⁺ 离子存在，在此 pH 值范围内，也有 Ba(C₆H₇O₇)⁺ 和 Ba(C₆H₆O₇)⁰ 存在。而当 pH 值大于 4 时，又有 Ba(C₆H₅O₇)⁻ 存在。所以，使得 Ba²⁺ 离子与柠檬酸充分络合的条件是使溶液 pH 值大于 4。同样从图 1b 中的结果可以得出结论，若使 Nd³⁺ 离子与柠檬酸充分络合的条件是使溶液 pH 值大于 3.3，这里也需考虑 Nd³⁺ 离子与水在碱性条件下可能发生的水解反应。一般 Nd³⁺ 水溶液的浓度小于 0.1M，故避免 Nd³⁺ 离子发生沉淀的条件是 pH 值小

表 1 制备过程中的平衡及其反应常数

Table 1 Equilibrium and their constants used in this preparation

reaction	symbol and constant
$Nd^{3+} + 2C_6H_5O_7^{3-} = Nd(C_6H_5O_7)_2^{3-}$	$\log K_1 = 9.70$
$Nd^{3+} + 2C_6H_6O_7^{2-} = Nd(C_6H_6O_7)_2^{-}$	$\log K_2 = 6.32$
$Nd^{3+} + 3OH^{-} = Nd(OH)_{3(s)}(new)$	$Log K_{sp} = 21.49$
$Ba^{2+} + C_6H_7O_7^{-} = Ba(C_6H_7O_7)^{+}$	$\log K_1 = 0.60$
$Ba^{2+} + C_6H_6O_7^{2-} = Ba(C_6H_6O_7)^0$	$\log K_2 = 1.50$
$Ba^{2+} + C_6H_5O_7^{3-} = Ba(C_6H_5O_7)^{-}$	$\log K_3 = 3.00$
$TiO^{2+} + C_6H_5O_7^{3-} = TiO(C_6H_5O_7)^{-}$	$\log K_1 = 11.09$
$TiO^{2+} + 2C_6H_5O_7^{3-} = TiO(C_6H_5O_7)_2^{4-}$	$\log K_2 = 6.40$
$TiO^{2+} + C_6H_7O_7^{-} = TiO(C_6H_5O_7)^{+}$	$\log K_3 = 2.90$
$TiO^{2+} + 2C_6H_7O_7^{-} = TiO(C_6H_5O_7)_2^0$	$\log K_4 = 3.00$
$TiO^{2+} + 2H_2O = TiO(OH)^{+} + H^{+}$	$\log K_1^{*} = -1.60$
$TiO^{2+} + 2H_2O = TiO(OH)_{2(aq)} + 2H^{+}$	$\log K_2^{*} = -4.10$
$8TiO^{2+} + 12H_2O = (TiO)_8(OH)_{12(aq)} + 12H^{+}$	$\log K_3^{*} = -1.7$
$TiO(OH)_{2(s)} = TiO^{2+} + 2OH^{-}$	$\log K_{so} = -27.9$
$C_6H_8O_7 = C_6H_7O_7 + H^{+}$	$\log K_1 = -3.1$
$C_6H_7O_7^{-} = C_6H_6O_7^{2-} + H^{+}$	$\log K_2 = -4.8$
$C_6H_6O_7^{2-} = C_6H_5O_7^{3-} + H^{+}$	$\log K_3 = -6.4$

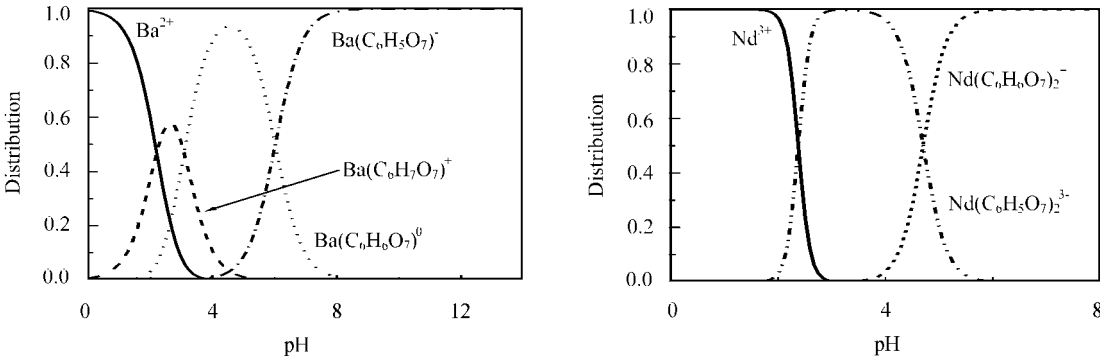


图 1 Ba²⁺-柠檬酸水溶液系统中各种钡离子存在形式 (a) 和 Nd³⁺-柠檬酸水溶液系统中各种钕离子存在形式 (b) 的离子分布与 pH 值的关系

Fig. 1 Distribution of chemical species in the Ba²⁺-citrate (a) and Nd³⁺-citrate (b) aqueous system

于 6.51。

由于 TiO²⁺ 离子的反应十分复杂，本研究直接应用文献 [4] 的结果。有关 pH 值对凝胶化反应的影响的实验研究，请参见文献 [9]，本实验直接将溶液的 pH 值调至 6。

2.2 自燃烧产物表征

图 2 是自燃烧产物及不同温度煅烧后产品的 X 射线衍射图。由图 2a 可见，自燃烧产物已经开始晶

化，最终产物的主要特征衍射峰已经显现，这说明自燃烧的火焰温度很高，足以使干凝胶完全燃烧并促使凝胶网络中的金属离子在短时间内迅速扩散并按化学计量比形成预先设计的物质，又由于燃烧时间极短，所以材料晶化不完全。图 2b 是粉末在 900 煅烧 2h 后的 X 射线衍射图。粉末样品的主要衍射峰并没有因为在高温下煅烧而有所变化，这说明，900 的高温并不能满足使粉末晶化的要求，另一方面也说明，

自燃烧反应的温度至少为 900℃, 否则在较低的温度下短时间内很难使具有类钙钛矿钨青铜结构的 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 初步晶化。图 2c 是在 1000℃ 煅烧 2h 后, 粉末的 X 射线衍射图。经过检索表明煅烧后粉末为纯净的 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, 并无其它相存在, 这种优势是常规的固相反应法所无法比拟的。

图 3 为煅烧前后自燃烧粉末产物的形貌。由于自燃烧在短时间内借助外界初始能量进行具有自蔓延性质的燃烧, 大量的有机组分在短时间内迅速氧化燃烧并以气体的形式逸出, 因此必然会留下大量孔洞而使自燃烧产物在形貌上具有凝胶的特性, 如图 3a 所示。当经高温煅烧后, 粉末中物质扩散和晶粒长大使原有的空洞缩小减少, 图 3b 就显示了这一变化。

图 3c 为自燃烧粉未经 1000℃ 煅烧 2h 的 TEM 图。由图 3c 可见, 晶粒的分散性稍差, 但晶粒的大小分布均匀, 且晶粒微细, 在 30~50nm 之间。虽然自燃烧法制备的陶瓷粉末没有良好的分散性, 但其在制备纳米陶瓷粉末中所体现出来的优势却是毋庸置疑的。而且采用这种方法制备的 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 比固相反

应法的制备温度至少降低 400℃。

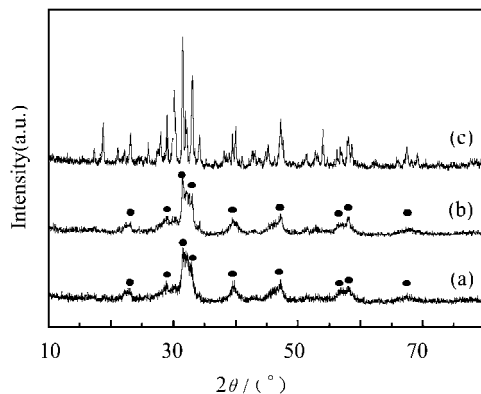


图 2 不同样品的 X 射线衍射图

(a) 燃烧产物; (b) 900℃ 煅烧 2h;
(c) 1000℃ 煅烧 2h 的 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$

Fig. 2 X rays diffraction patterns of different specimens

(a) combusted ashes;
(b) powders calcined at 900℃ for 2h;
(c) powders calcined at 1000℃ for 2h

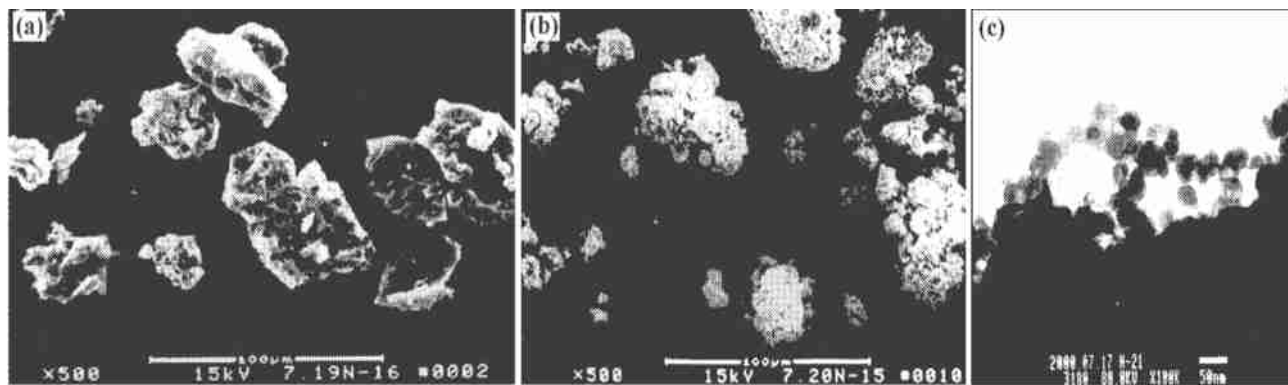


图 3 不同样品的形貌 (a) 煅烧产物; (b) 1000℃ 煅烧 2h 粉末的 SEM 图; (c) 1000℃ 煅烧 2h 粉末的 TEM 图;

Fig. 3 Morphology of product derived from combustion reaction

(a) SEM of combusted ashes; (b) SEM of powders calcined at 1000℃ for 2h; (c) TEM of powders calcined at 1000℃ for 2h

3 结论

在凝胶化反应中引入离子分布, 给出了每种阳离子与络合剂完全反应的 pH 值区间。本研究在 pH 值为 6 的条件下自燃烧制备了纯净的 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 陶瓷纳米粉末。目标产物的主要特征衍射峰在自燃烧产物中已明显存在, 后经 1000℃ 煅烧 2h, 得到了晶化完全的陶瓷粉末, 其制备温度比传统方法至少降低 400℃, 且纳米晶粒度在 30~50nm 之间, 分布窄, 但其分散性稍差。

参考文献

- [1] R Ratheesh, H Sreemoolanadhan, M T Sebastain et al. Ferro-electrics, 1998, 211: 1.
- [2] D Suvorov, M Valant, D Kolar. J Mater Sci, 1997, 32: 6483.

- [3] 金霞, 王筱珍, 张绪礼. 电子元件与材料, 1997, 17: 4.
- [4] J H Choy, Y S Han, S H Hwang. J Am Ceram Soc, 1998, 81: 3197.
- [5] P Sujatha Devi, H S Maiti. J Mater Res, 1994, 9: 1357.
- [6] P Sujatha Devi, H S Maiti. J Solid State Chem, 1994, 109: 35.
- [7] J H Choy, Y S Han, J T Kim, Y H Kim. J Mater Chem, 1995, 5: 57.
- [8] J H Choy, Y S Han. Mater Lett, 1997, 32: 209.
- [9] 张明福, 韩杰才, 赫晓东, 杜善义. 无机材料学报, 2000, 10: 879.

收稿日期: 2000-11-10

作者简介: 张明福 (1970-), 男, 山东胶南人, 讲师, 博士, 现从事功能陶瓷材料的研究与开发, 联系地址: 哈尔滨工业大学光电技术中心及复合材料研究所 (150001)。