

纳米  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> 粉体的低温合成

王宁, 李蔚, 赵梅瑜, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 对低温合成纳米  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> 粉体进行了研究。以 Bi 和 Nb 的柠檬酸盐为初始原料, 采用溶胶-凝胶法, 通过控制适当的 pH 值、温度等条件, 可在 600 °C 的低温下热分解获得高温相  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> 纳米粉体, 比普通固相法采用的温度低 400 °C 左右。用红外光谱, 热重-差热分析, X 射线衍射, 液氮吸附法以及透射电镜等手段来表征 BiNbO<sub>4</sub> 的柠檬酸盐前驱体及煅烧后粉体的各项特性。结果表明: 用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制得的  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> 粉体平均粒径约 75 nm, 比表面积达 12.42 m<sup>2</sup>/g。对形成  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> 粉体的形成过程及机理进行了初步分析。

**关键词:**  $\beta$ -铋酸铌; 微波介质; 化学合成; 纳米

**中图分类号:** TQ174    **文献标识码:** A    **文章编号:** 0454-5648(2003)07-0625-04

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF NANO  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> POWDER

WANG Ning, LI Wei, ZHAO Meiyu, YIN Zhiwen

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

**Abstract:**  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> powder with nanometer size ( $\approx 75$  nm) particles was prepared by sol-gel technique using Bi-citrate and Nb-citrate as the starting precursors. The crystalline phase of  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> can be obtained by thermal decomposition of citrate complex precursors at a low temperature of 600 °C, which is about 400 °C lower than that of common solid-state reaction process. Infrared spectrum, thermo-gravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) technique and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize properties of the citrate precursors and the calcined powders. The results show that the average particle size of  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> powder obtained by citrate sol-gel technique is about 75 nm and the specific surface area is 12.42 m<sup>2</sup>/g. The synthesis process and the forming mechanism are also discussed briefly.

**Key words:**  $\beta$ -bismuth niobate; microwave dielectrics; chemical synthesis; nanometer

近年来, 微波通讯发展迅猛, 其中一个重要的方向便是移动通信终端便携化和微型化。为实现这一目的, 采用微波频率下的多层集成电路技术 (multi-layer integrate circuit)、使用多层片式元件是实现这一目的的唯一途径。微波元器件的片式化, 需要微波介质材料能与高电导率的金属电极如 Pt, Pd, Au, Cu, Ag 等共烧。从经济性和环境角度考虑, 使用熔点较低的 Ag (961 °C) 或 Cu (1064 °C) 等贱金属作为电极材料最为理想, 因此,

研究能够同 Ag 或 Cu 共烧的低烧结温度的微波介质陶瓷材料具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。现在很多商用的微波介质材料如 (Zn, Sn)TiO<sub>4</sub>, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 及 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 等虽有很好的微波介电性能, 但烧结温度都比较高<sup>[2~4]</sup>。虽然通过添加低熔点玻璃、利用细晶粉体及化学合成工艺等手段能降低这些材料的烧结温度, 但离与 Ag 或 Cu 电极共烧所需的低温还有一段距离。

由于 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷具有极好的微波介电性能, 很

收稿日期: 2003-01-10。修改稿收到日期: 2003-02-23。

作者简介: 王宁 (1976-), 男, 博士研究生。

Received date: 2003-01-10. Approved date: 2003-02-23.

Biography: WANG Ning (1976-), male, postgraduate for doctor degree.

E-mail: lwei@mail.sic.ac.cn

低的烧结温度而引起了广泛的注意<sup>[5-8]</sup>。研究表明,  $\text{BiNbO}_4$  在低于  $1\ 020\ ^\circ\text{C}$  时为  $\alpha$  相, 具有正交  $\text{SbTaO}_4$  型结构; 当温度高于  $1\ 020\ ^\circ\text{C}$  时会转变为  $\beta$  相, 属三斜晶系<sup>[9-11]</sup>。目前广泛研究和报道的是  $\alpha$ - $\text{BiNbO}_4$  材料及其微波性能。研究结果显示  $\alpha$ - $\text{BiNbO}_4$  具有极佳的低温烧结性及优异的微波介电性能, 如: 添加少量  $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5$  的  $\alpha$ - $\text{BiNbO}_4$  材料可在  $875\ ^\circ\text{C}$  的低温下烧结, 其相对介电常数  $\epsilon_r$  为 43,  $Q$  值达  $4\ 260$  ( $4.3\ \text{GHz}$  下),  $\tau_f$  为  $+38 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}^{51}$ 。另一方面,  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  材料的研究至今还非常少, 原因是由于  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  通常只能在  $1\ 020\ ^\circ\text{C}$  以上才能获得, 而在这样的高温下,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  很容易挥发, 导致组分远离化学配比, 从而得不到所需的材料。因此, 要获得烧结致密的  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  材料, 重要的是在低温下获得  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  粉体, 尤其是粒径小、比表面积大、可在低温烧结的纳米  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  粉体。

柠檬酸盐溶胶-凝胶工艺是一种可在原子水平上将各组分离子均匀混合的方法, 由于各组分混合均匀, 相邻的离子可在较低温度下迅速反应<sup>[12]</sup>。这种方法已广泛地用于  $\text{BaTiO}_3$ 、钡的多钛化合物及  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  等粉体的制备<sup>[13-14]</sup>。利用这种方法, 成功地在低温下合成了纳米  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  粉体。

## 1 实验

柠檬酸铋铵(化学纯, 上海振欣试剂厂)和氢氧化铌(化学纯, 湖南株洲硬质合金厂)被用作初始原料。铋的柠檬酸铵络合溶液只需将柠檬酸铋铵溶于适量柠檬酸铵溶液中即可制得。为了获得铌的柠檬酸铵络合溶液, 将氢氧化铌先溶于过量浓硫酸中、水解、过滤、得到的沉淀反复洗涤后, 溶于适量柠檬酸铵溶液中即可。将柠檬酸铋铵和柠檬酸铌铵水溶液按适当的配比混合, 然后往溶液中添加氨水溶液, 将 pH 值调节到  $6\sim 7$ 。将溶液放在水浴中加热蒸发, 控制温度为  $80\ ^\circ\text{C}$ , 直到形成透明的胶体。然后将此溶胶在  $120\ ^\circ\text{C}$  进一步加热, 形成深色的无定形柠檬酸盐凝胶, 即  $\text{BiNbO}_4$  的柠檬酸盐前驱体。将此前驱体在不同温度下煅烧即获得最后的粉体。图 1 是粉体制备的工艺流程图。

用红外光谱分析  $\text{BiNbO}_4$  的柠檬酸盐前驱体的结构, 用差热分析(DTA)和热重分析(TG)分析前

驱体的热分解过程。用 XRD 测定粉体的相组成。用 TEM 观测煅烧粉体的形貌。用  $\text{N}_2$  吸附法(BET)测定粉体比表面积。

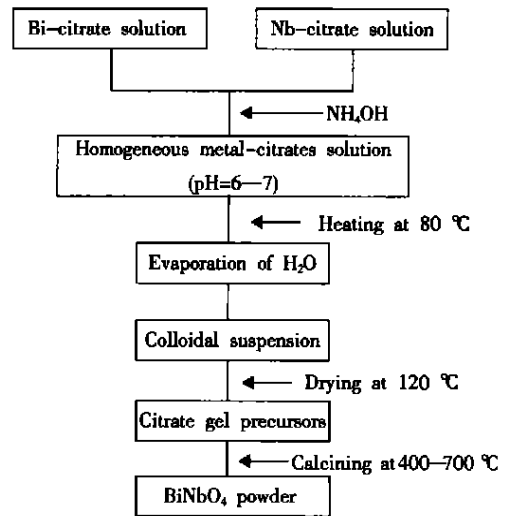


图 1 柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  powder by citrate sol-gel process

## 2 结果与讨论

柠檬酸是一种强络合剂, 能在氨水溶液中与多种金属离子如:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  等反应形成络合物, 因此可用于制备多组分溶液。在制备粉体过程中, 获得金属柠檬酸盐络合物十分关键, 只有这样才能保证金属离子分散均匀<sup>[15]</sup>。图 2 是制得的  $\text{BiNbO}_4$  的柠檬酸盐前驱体的红外光谱。在  $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$  处的很宽的吸收峰是由于柠檬酸盐复合

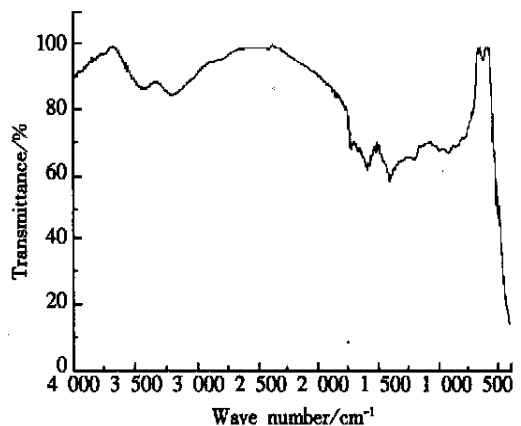


图 2  $\text{BiNbO}_4$  柠檬酸盐前驱体的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectrum of the citrate precursors of  $\text{BiNbO}_4$

物中 OH 的伸缩振动造成的。1 586 cm<sup>-1</sup> 和 1 399 cm<sup>-1</sup> 两处的吸收峰是 -COO<sup>-</sup> 离子的伸缩振动峰。各种 -COOH 基团在 3 000 ~ 2 500 cm<sup>-1</sup> 间都有一组吸收峰。所有这些峰在 BiNbO<sub>4</sub> 的柠檬酸盐前驱体的红外光谱中都未观察到, 这表明: 柠檬酸盐前驱体中残存的柠檬酸极少, 基本都是由金属柠檬酸盐络合物构成。

图 3 是 BiNbO<sub>4</sub> 柠檬酸盐前驱体的热分解过程。从 DTA 曲线上可看到在 213 °C 有一个很宽的吸热峰, 同一温度下 TG 曲线有一急剧的质量损失过程, 这是由于结晶水的排除以及残余柠檬酸的熔化所形成的。在 250 ~ 400 °C 的范围, 质量损失主要是由于凝胶中的物质如氨及残余自由柠檬酸的分解造成的<sup>[7]</sup>。在 400 ~ 550 °C 之间, DTA 曲线有一强放热峰, TG 曲线有很陡的质量损失, 这是粉体由无定形向结晶相转化的过程(下面的 XRD 分析也证明了这一点)。

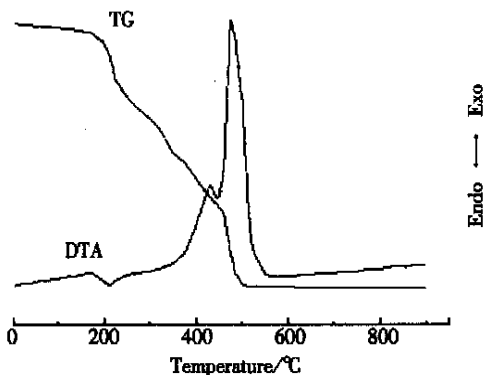


图 3 BiNbO<sub>4</sub> 柠檬酸盐前驱体的 TG - DTA 曲线

Fig. 3 TG - DTA curve for the amorphous citrate gel precursors of BiNbO<sub>4</sub>

图 4 是不同温度下煅烧 2 h 所得粉体的 XRD 谱。从图 4 中可见, 粉体经 400 °C, 2 h 煅烧后基本为无定形相(见图 4 曲线 1)。温度上升到 550 °C 时, 开始出现少量 Bi<sub>3</sub>Nb<sub>17</sub>O<sub>47</sub> 相和 Bi<sub>8</sub>Nb<sub>18</sub>O<sub>58</sub> 相的峰(见图 4 曲线 2), 这与图 3 中从 400 °C 到 550 °C 之间出现的大放热峰是相对应的, 但此时还未出现  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> 相的峰。当温度上升到 600 °C 时, Bi<sub>3</sub>Nb<sub>17</sub>O<sub>47</sub> 相和 Bi<sub>8</sub>Nb<sub>18</sub>O<sub>58</sub> 相的峰全部消失, 粉体几乎完全转化为  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> 相, 同时也发现有极小的  $\alpha$ -BiNbO<sub>4</sub> 相的峰存在(见图 4 曲线 3)。

初步计算,  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> 相的含量达到 94% 左右。这一结果表明: 高温相 BiNbO<sub>4</sub> 可以在 600 °C 的低温下获得。进一步升温至 700 °C,  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub>

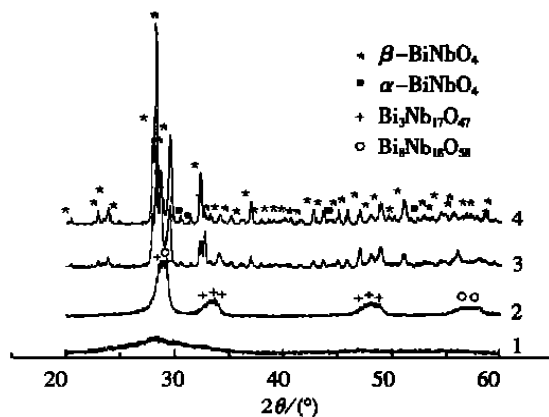


图 4 不同温度下煅烧所得粉体的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of the powders as a function of calcining temperatures

1—400 °C; 2—550 °C; 3—600 °C; 4—700 °C

相的峰变得更加尖锐, 表明晶相更加完整, 颗粒长大; 同时也可看到,  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> 相在粉体中的含量无明显变化。用普通固相法制备 BiNbO<sub>4</sub> 时, 在低于 1 020 °C 时所得 BiNbO<sub>4</sub> 通常为  $\alpha$  相, 在 1 020 °C 以上才转化为  $\beta$  相<sup>[9~11]</sup>, 这说明用柠檬酸盐溶胶-凝胶法可在比普通固相法低 400 °C 左右的温度下得到  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub>。由于利用柠檬酸盐溶胶-凝胶法可以使前驱体的各组分的分散极均匀, 从而促进了它们之间的反应, 使得  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> 能在低温下形成<sup>[15]</sup>。还有一种可能的原因是: 采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制得的 BiNbO<sub>4</sub> 柠檬酸盐前驱体, 在合成 BiNbO<sub>4</sub> 过程的初期, 前驱体的单元结构与高温相  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> 的单元结构相近, 在晶化过程中就易形成高温相。

图 5 是 600 °C 煅烧后所得粉体的 TEM 照片。

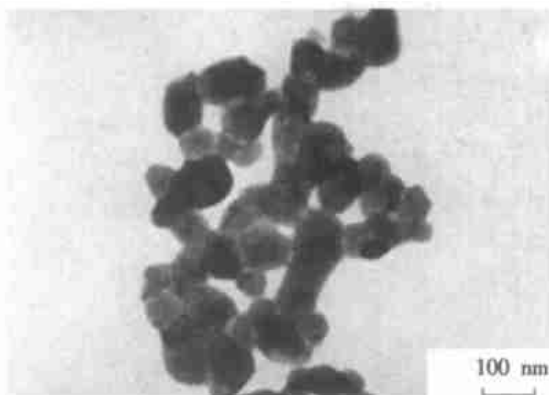


图 5 600 °C 煅烧后所得粉体的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photograph of citrate-derived BiNbO<sub>4</sub> powders calcined at 600 °C

从图 5 可见, 粉体由接近于圆形的颗粒组成, 颗粒大小比较均匀, 平均直径约为 75 nm。利用  $N_2$  吸附法测得的该粉体的比表面积  $S_{BET}$  为  $12.42 \text{ m}^2/\text{g}$ , 按照公式

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \times S_{BET}}$$

其中:  $D_{BET}$  为粉体的 BET 直径;  $\rho$  为  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  的密度。由上式可算出粉体的 BET 直径为  $D_{BET} = 65 \text{ nm}$  左右, 这与电镜观察到的有一点区别。这种区别可能是由于公式中将颗粒假定为理想球形并忽略了颗粒表面的粗糙度造成的<sup>[18]</sup>。

### 3 结 论

利用柠檬酸溶胶-凝胶法, 可在低温下合成  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  粉体。控制  $\text{pH} = 6 \sim 7$ , 加热温度  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 可形成均匀的溶胶, 在  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  的低温下热分解获得的高温相  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  粉体 ( $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  的质量分数达 94%), 比普通固相法低  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  左右。粉体平均粒径约 75 nm, 比表面积达  $12.42 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 赵梅瑜, 王依琳. 低温烧结微波介质陶瓷[J]. 电子元件与材料, 2002, 21(2): 30—39.  
ZHAO Meiyu, WANG Yiling. Electron Compon Mater(in Chinese), 2002, 21(2): 30—39.
- [2] WAKINO K, MINAIT, TAMURA H. Microwave characteristics of  $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$  and  $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  dielectric resonators[J]. J Am Ceram Soc, 1984, 67: 278—281.
- [3] NEGAS T, YEAGER G, BELLS, *et al.*  $\text{BaTi}_4\text{O}_9/\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  based ceramics resurrected for modern microwave applications[J]. Am Ceram Soc Bull, 1991, 72: 80—89.
- [4] NOMURA S, TOYAMA K, KANETA K.  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss[J]. Jpn J Appl Phys, 1982, 21: L624—L626.
- [5] KAGATA H, INOUE T, KATO J, *et al.* Low-fire bismuth-based dielectric ceramics for microwave use[J]. Jpn J Appl Phys, 1992, 31: 3 152—3 155.
- [6] CHOI W, KIM K Y. Effects of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  on the microwave dielectric properties of  $\text{BiNbO}_4$  ceramics[J]. J Mater Res, 1998, 13: 2 945—2 949.
- [7] HUANG C L, WENG M H, WU C C. The microwave dielectric properties and the microstructures of  $\text{La}_2\text{O}_3$ -modified  $\text{BiNbO}_4$  ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2000, 39: 3 506—3 510.
- [8] TZOU W C, YANG C F, CHEN Y C, *et al.* Improvements in the sintering and microwave properties of  $\text{BiNbO}_4$  microwave ceramics by  $\text{V}_2\text{O}_5$  addition[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20: 991—996.
- [9] SUBRAMANIAN M A, CALABRESE J C. Crystal structure of the low temperature form of bismuth niobium oxide ( $\alpha$ - $\text{BiNbO}_4$ )[J]. Mater Res Bull, 1993, 28: 523—529.
- [10] KEVE E T, SKAPSKI A C. The crystal structure of triclinic  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$ [J]. J Solid State Chem, 1973, 8: 159—165.
- [11] SLEIGHT A W, JONES G A. Ferroelastic transitions in  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  and  $\beta$ - $\text{BiTaO}_4$ [J]. Acta Cryst, 1975, B31: 2 748—2 749.
- [12] HENNINGS D, MAYR W. Thermal decomposition of (Ba—Ti) citrates into barium titanate[J]. J Solid State Chem, 1978, 26: 329—338.
- [13] KUMAR S, MESSING G L, WHITE W B. Metal organic resin derived barium titanate: I formation of barium titanate oxycarbonate intermediate[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76: 617—624.
- [14] JAVADPOUR J, ERROR N G. Raman spectroscopy of higher titanate phases in the  $\text{BaTiO}_3-\text{TiO}_2$  system[J]. J Am Ceram Soc, 1988, 71: 206—213.
- [15] CHOY J H, HAN Y S, KIM J T, *et al.* Citrate route to ultra-fine barium polytitanates with microwave dielectric properties[J]. J Mater Chem, 1995, 5: 57—63.
- [16] BIAN J J, ZHAO M Y, YIN Z W, *et al.* Synthesis of pure  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  microwave dielectric powder by citrate gel-processing route[J]. Mater Lett, 1998, 34: 275—279.
- [17] CHOY J H, HAN Y S, KIM Y H, *et al.* Physico-chemical characterization of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  fine powders prepared by sol-gel methods using citrates[J]. Jpn J Appl Phys, 1993, 32: 1 154—1 159.
- [18] CHOY J H, HAN Y S, SOHN J H, *et al.* Microwave characteristics of  $\text{BaO}-\text{TiO}_2$  ceramics prepared via a citrate route[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78: 1 169—1 172.