

柠檬酸盐溶液冷冻干燥法制备 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 粉体*

Citrate Solution Freeze-Drying Process for the Preparation of $Ba_2Ti_9O_{20}$ Powder

薛军民 李承恩 赵梅瑜 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海, 200050)

Xue Junming Li Cheng'en Zhao Meiyu Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Shanghai, 200050, China)

摘要 本文通过柠檬酸盐冷冻干燥法制备了微波介质材料— $Ba_2Ti_9O_{20}$ 粉体。对于由冷冻干燥法制得的柠檬酸钡钛前驱体,在 $700^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 温区范围内进行煅烧合成实验,通过 X 衍射定相分析表明:在 1100°C 保温 4h 的合成条件下,开始出现了 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 相;在 1200°C 保温 4h 条件下,可获得只含 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 和 $BaTi_4O_9$ 相的粉体,完全排除了 $BaTi_5O_{11}$ 相。粉体经压片成型后,在 1340°C 保温 4h 的烧结条件下,可获得较为致密的陶瓷样品。

关键词 微波介质材料, $Ba_2Ti_9O_{20}$ 粉体, 冷冻干燥, 前驱体

ABSTRACT Microwave dielectric materials of $Ba_2Ti_9O_{20}$ were prepared by citrate solution freeze-drying process. After freezing, the precursor was sintered at $700^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ for 4h. The product was characterized by X-ray diffraction and TEM. At 1100°C , $Ba_2Ti_9O_{20}$ phase appeared, and at 1200°C , there existed only $Ba_2Ti_9O_{20}$ and $BaTi_4O_9$ phases, without $BaTi_5O_{11}$ phase. Sintered at 1340°C , the sample was compactly packed.

KEY WORDS microwave dielectric material, $Ba_2Ti_9O_{20}$ powder, freeze-drying, precursor

1 引言

$Ba_2Ti_9O_{20}$ 是 $BaO-TiO_2$ 系统中一种富钛的化合物,由于它具有优良的微波介质特性而被广泛应用于微波谐振器等,其主要的介电特性如下:在 4GHz 频率条件下, $K=39.8$, $Q \geq 8000$, 和 $\tau_f = 2\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ^[1]。但是,在制备 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 粉体时,发现很难获得纯净的

$Ba_2Ti_9O_{20}$ 相,经常伴随有 $BaTi_4O_9$ 和 $BaTi_5O_{11}$ 相出现,其中 $BaTi_4O_9$ 也是一种优良的微波介质材料,它的存在不会对陶瓷的介电性能产生不利的影 响,但是 $BaTi_5O_{11}$ 的存在则会大大削弱陶瓷的介电性能^[2]。由于粉体是陶瓷的基础,粉体的相组成将直接影响到陶瓷的相组成,因此,如何制备不含 $BaTi_5O_{11}$ 相的 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 粉体就成了提高 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 微波介质陶瓷性能的关键所在。

O'Bryan 等^[3] 应用传统固相工艺来制备 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 粉体,其所用原料为 $BaCO_3$ 和 TiO_2 ,但始终获得的是 $BaTi_5O_{11}$, $BaTi_2O_5$, $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 和 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 的混合物。Riter^[4] 应用了水解沉淀法以及 Eror^[5] 应用了溶胶-凝胶法来制备 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 粉体,但均未取得满意的结果。

本工作通过柠檬酸的络合作用,首先制得了柠檬酸钡钛溶液,再用冷冻干燥法脱水,获得了高化学均匀性和高反应活性的前驱体,在较低合成温度和较短保温时间内获得了不含 $BaTi_5O_{11}$ 相的粉体。

2 实验过程

2.1 原料

本工作选用的原料分别为:过氧化钡 (BaO_2 , 99.5%), 钛酸四丁酯 ($(C_4H_9O)_4Ti$, 99.9%), 氨水 (调 pH 值用, 99.9%), 和柠檬酸 (99.9%)。上述原料经购得后直接使用,未经进一步的纯化。其中 BaO_2 中 BaO 的含量经 750°C 煅烧至恒重后测得。

* 初稿收到日期:1996-07-09
终稿收到日期:1996-09-18

2.2 柠檬酸钛溶液的制备

将柠檬酸溶入一定蒸馏水中,用氨水调 pH 值为 6 左右,将钛酸四丁酯缓慢倒入柠檬酸氨溶液中,一边倒一边搅拌,这时会有一些雪花状沉淀产生,将混浊液加热至 65℃ 左右,并剧烈搅拌,沉淀会慢慢消失,变成透明溶液,再过若干分钟,溶液分成两层,下层淡黄色溶液即为柠檬酸钛溶液,用分液漏斗分离后即可获得,并分析浓度后备用。

2.3 柠檬酸钡钛溶液的制备

将过氧化钡按摩尔比 $BaO:TiO_2 = 1:4.5$ 的比例加入柠檬酸钛溶液中,经过剧烈搅拌和强超声分散处理,固态的过氧化钡会慢慢溶解,最终形成红色的柠檬酸钡钛溶液。但目前对于过氧化钡溶入柠檬酸钛的化学过程还不是很清楚,因此所得的溶液确切地说只能称作为含有钡和钛离子的柠檬酸溶液,为简便起见,本文中称之为柠檬酸钡钛溶液。

2.4 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 粉体的制备及其表征

柠檬酸钡钛溶液经冷冻干燥后获得 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 前驱体。对前驱体进行差热分析以确定其去除有机物的温度。前驱体首先经 510℃ 保温 4h 的通氧煅烧,然后再分别在 700℃, 900℃, 1000℃, 1100℃, 1200℃ 各保温 4h 的温度条件下煅烧,对于各温度条件下获得的粉体分别进行 X 衍射定相分析,并用透射电镜成像技术(TEM)观察 1200℃ 保温 4h 煅烧条件下的粉体的颗粒度及其形貌,并将此粉体在 1000kgf/cm² 的压力下压制成直径为 11mm,厚为 2 mm 的试片,分别在 1300℃, 1320℃, 和 1340℃ 各保温 4h 的条件下进行烧结实验。烧结所得的样品用扫描电镜成像技术(SEM)观察其自然表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 冷冻干燥法

Schnerrler^[6]首先用冷冻干燥法来制备陶瓷粉体。图 1 是冷冻干燥的工作相图。在图 1 中,oa,ob 和 oc 分别是气-液,液-固,和气-固相界线,点 0 是三相点。点 1 表示了溶液在冷冻前所处的位置,冷冻以后,溶液变成冰,点 1 位置移到了点 2 位置。在真空中,压力骤减,点 2 位置移到了点 3 位置,这时体系的温

度应保持不变。给系统加热,冰发生升华,水分慢慢蒸发,点 3 位置移到了点 4 位置,冰最终变成了粉体。由于此时粉体中包含的是一些有机化合物,还未形成我们所需的物相,因此称之为前驱体。

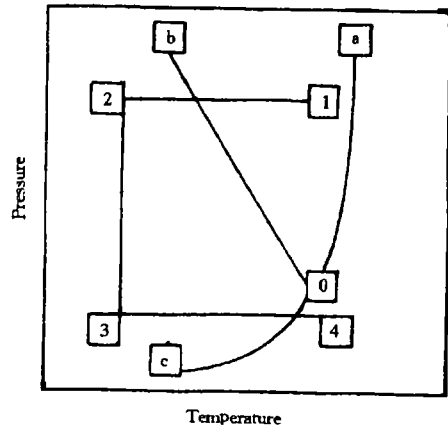


图 1 冷冻干燥工作相图

Fig 1 Process phase diagram of freeze drying

3.2 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 粉体的特性表征

对前驱体进行差热分析(DTA),差热分析的条件为:升温速率 10℃/min,温度范围为室温至 700℃,介质为空气。图 2 即为前驱体的差热分析示意图。从图 2 中可以看出,前驱体分别在 225℃ 和 420℃ 有明显吸热峰,分别对应于前驱体中结晶水的去除以及有机物的分解,图 2 中又发现在 510℃ 时有一明显的放热峰,这个放热峰的出现可以这样解释:前驱体中含大量的有机物,当温度升至 420℃ 时,有机物开始分解,这是个吸热过程。但是,有机物分解的产物在以后升温过程中会发生燃烧并且放出热量,而且这热量远远大于有机物分解所需的热量,因此,在 510℃ 时总体表现出的是放热效应。根据差热分析的结果,确定 510℃ 为排除前驱体中有机物的处理温度,并且保温 4h 以确保有机物完全排除。

图 3 为不同处理温度下粉体的 X 衍射图谱。从图 3 中可以看出,在 700℃ 至 1000℃ 温度范围内,粉体中所包含的主要是 $BaTi_5O_{11}$ 和 $BaTi_4O_9$ 相,几乎未出现 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 相。在 1100℃ 时, $Ba_2Ti_9O_{20}$ 相开始出现,但量很少。当温度升高至 1200℃ 时,从 X 衍射图谱几乎检不出 $BaTi_5O_{11}$ 相,大量出现的是 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 和 $BaTi_4O_9$ 相,说明在此温度处理条件下,利用这种方法制备的粉体可以基本消除 $BaTi_5O_{11}$ 相,这无疑对

1. 引言
2. 研究背景
3. 研究方法
4. 研究结果
5. 结论

6. 参考文献

7. 附录