

$(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ 纳米瓷粉的制备与表征

宋宽秀^{*1} 李金花¹ 肖 谧² 严玉清³ 王建萍¹

(¹ 天津大学理学院化学系, 天津 300072)

(² 天津大学电信学院, 天津 300072)

(³ 华北科技学院环境与安全系, 北京 101601)

关键词: 水溶液化学法; 钙钛矿; 微波陶瓷

中图分类号: O614.11; O614.122; O614.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0273-04

The Preparation and Characterization of $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ Nanometer Ceramic Powder

SONG Kuan-Xiu^{*1} LI Jin-Hua¹ XIAO Mi² YAN Yu-Qing³ WANG Jian-Ping¹

(¹ Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

(² School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

(³ Huabei College of Science and Technology, Beijing 101601)

Abstract: A series of $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ ceramic powders were prepared by an aque-chemical method. The optimized calcination temperature, time and crystal lattice were studied by TG-DTA, IR, XRD and TEM. The results show that the optimized conditions were calcination of the precursor at 800 °C for 2 h. The ceramic powder thus prepared was rhombohedral with the average grain size of 48 nm.

Key words: aque-chemical method; perovskite; microwave ceramic

随着通讯系统的迅速发展, 通讯设备的高度可移动性, 要求组装整机的基础元器件朝轻、薄、微型化发展。因此, 寻找高介电常数的材料成为人们研究的方向。组成为 $\text{Ag}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ (ANT) 的复合钙钛矿型微波介质瓷料, 近十多年来以其具有介电常数 $\epsilon > 400$, 介电损耗 $\text{tg}\delta < 18 \times 10^{-4}$ 的特性而引起了人们的关注^[1-3]。2003 年吴霞宛等^[4]采用固相法在 ANT 中引入 Na^+ 部分取代 Ag^+ , 制备了 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ (ANNT) 系统, 当 $x=0.1$ 和 $y=0.3$ 时, 系统的 ϵ 约为 500, $\text{tg}\delta$ 降低为 4×10^{-4} 。 $\text{Ag}_x\text{Li}_{1-x}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$ (ALNT) 介电性能与 ANNT 相近, 近年来国外研究已有报道^[5,6]。 $\text{Ag}_x\text{A}_{1-x}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{Li}$) 系列瓷粉的传统制备方

法是将试剂级 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 按一定化学计量比球磨混合后, 于 1200 °C 灼烧 20 h, 制得前驱物, 再配入化学计量的 Ag_2O 、 Na_2CO_3 或 Li_2CO_3 , 在一定条件下煅烧后球磨细化而制得^[6]。这样制得的瓷粉颗粒大且硬, 会影响瓷件的密度。鉴于水溶液化学制备法可以使有关组分在离子或分子尺度上均匀混合^[7], 本试验以分析纯柠檬酸、草酸、 LiNO_3 、 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 为原料, 采用混合配体凝胶法合成 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$ 瓷粉, 并应用 TG-DTA、XRD、IR 及 TEM 等方法, 对该瓷粉制备条件及组成进行了研究。可能由于 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 难溶于常用酸, 而 HF 对玻璃设备又有较强的刻蚀作用, 水溶液化学法合成 ALNT 的研

收稿日期: 2004-07-12。收修改稿日期: 2004-11-01。

国家自然科学基金资助项目(No.50172035)。

*通讯联系人。E-mail: yyy.ljh@eyou.com

第一作者: 宋宽秀, 女, 58 岁, 教授; 研究方向: 微波介质瓷粉。

究尚未见报导。

1 实验部分

1.1 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$ (ALNT) 的制备

若要制备 0.010 37 mol $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 的样品, 先量取自制的 Nb^{5+} 浓度为 $0.1806 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸铌 40.20 mL, 加入适量的 $8.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液, 以使溶液中 HNO_3 的浓度维持在 $2 \sim 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内, 再依次加入 1.586 5 g AgNO_3 (分析纯) 和 0.071 54 g 的 LiNO_3 (分析纯), 搅拌使之溶解, 最后再加入自制的 Ta^{5+} 浓度为 $0.04196 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸钽溶液 74.20 mL。待溶液混合均匀后, 将其置于 80°C 红外灯下挥发去溶剂, 得到白色 $\rightarrow$ 棕色 $\rightarrow$ 深棕色凝胶。升高温度至 150°C 左右, 该凝胶即炭化为黑色粉状物, 此即为 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 的前驱体。将前驱体进行灼烧, 即可制得 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 瓷粉。其他组成的 ALNT 的制备与之类似。

1.2 ALNT 产品的表征方法

用 WCT-1 型微机差热天平 (TG 量程范围 10 mg, DTA 量程范围 $100 \mu\text{V}$) 对前驱体进行热分析, 以测定由前驱体形成晶体的过程中质量和热量的变化; 用 BDX-3300 型 X-射线衍射仪 (Cu 靶 $K\alpha$, 40 kV , 100 mA , $\lambda=0.15418 \text{ nm}$) 对所制样品进行晶相分析; 用 BIO-RAD FTS3000 型红外光谱仪 (KBr 压片, 扫描次数 20, 分辨率波数 4 cm^{-1} , 扫描范围波数 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) 分析前驱体转变为晶体的过程中化学键的变化; 用 JEDL100CX II 型透射电子显微镜 (加速电压 100 kV) 观察样品的形貌。

2 结果与讨论

2.1 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 瓷粉灼烧温度与时间的确定

2.1.1 前驱体的 TG-DTA 分析

图 1 是 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 的前驱体的 TG-DTA 分析结果。由该图可以看出, TG 曲线上有三个失重阶段, 其中 $95 \sim 291^\circ\text{C}$ 温度区内 TG 曲线上显示有较弱的失重段, 对应的 DTA 曲线出现一个宽而弱的吸热带, 这是由于 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 前驱体在 150°C 左右已炭化, 绝大部分溶剂已挥发除去, 这里只是显示出前驱体中残留溶剂水和 HNO_3 的挥发; $291 \sim 463^\circ\text{C}$ 这个温区内, TG 曲线呈现出较大的热失重, DTA 曲线上对应有较小的放热区间, 这是已炭化的游离草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 和柠檬酸 (H_3Cit) 的氧化所致;

541°C 左右的强放热峰对应 TG 曲线显示出较大的热失重。这是由于 Ag 、 Nb 、 Ta 和 Na 的草酸盐和柠檬酸盐中羧基 ($-\text{COO}^-$) 的氧化分解所致。当温度高达 $740 \sim 800^\circ\text{C}$ 时, DTA 曲线上出现了一个小的放热峰, 对应 TG 曲线已趋于平直, 并无失重现象, 这可能是 Ag 、 Nb 、 Ta 和 Li 的氧化物发生固相反应所致。由此分析可以认为 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 晶体的合成温度应为 800°C 。

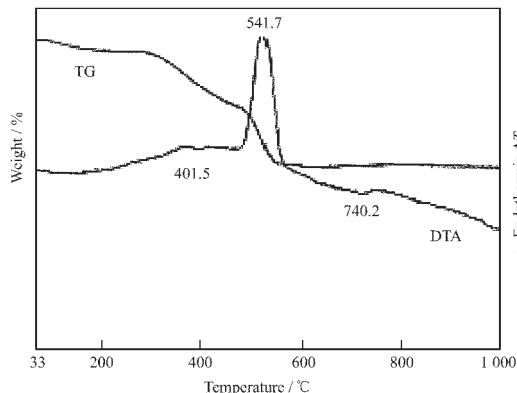


图 1 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 前驱体的 TG-DTA 图

Fig.1 TG-DTA curve of precursor of $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$

2.1.2 IR 分析

将 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 的前驱体经 500°C 、 700°C 、 800°C 灼烧 3 h 后得到的样品分别进行 IR 分析的结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 前驱体经 500°C 灼烧后, 大部分配体的吸收峰已经消失, 2332 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰是样品表面吸附 CO_2 的伸缩振动的吸收峰。 $1600 \sim 1400$

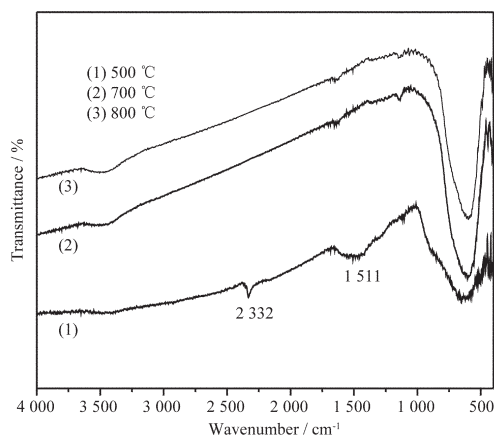


图 2 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 前驱体高温灼烧后的 IR 谱图

Fig.2 IR spectra of precursor of $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ calcined at different temperatures

cm^{-1} 处出现的两个吸收带,前者是对应的是羧基 $-\text{COO}$ 的反对称伸缩振动吸收带,后者是 $-\text{COO}$ 的对称伸缩振动吸收带^[8]。经 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧后 2332 cm^{-1} 左右的吸收峰已经消失, $1600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰已经明显减弱;到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧后,羧酸配体的吸收峰已经完全消失。在 $700\sim 580\text{ cm}^{-1}$ 处宽而强的吸收带对应着金属氧键(M-O)的振动吸收,说明此时已经形成了复合金属氧化物,IR 分析结果与 TG-DTA 分析结果基本吻合,由此也可以确定灼烧温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.1.3 XRD 分析

将 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 的前驱体分别于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下灼烧 1 h、2 h、3 h,制得的产品分别为紫灰色、浅黄色、浅黄色。它们的 X-射线衍射分析谱图如图 3 所示。由该图可以看出, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧不同时间所得产品的主晶相的衍射峰位置与强度都是一致的,且均无杂峰出现。所以可以认为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 即可制得 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 晶体。由于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2 h 所得样品的外观为稳定的浅黄色,与固相法合成样品的颜色一致^[5],所以我们取 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2 h 为最适宜的合成条件。将 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、2 h 灼烧样品 XRD 谱图中的最强衍射峰(112 面)的半高宽($\beta=0.256$ 弧度)代入 Scherrer 公式 $D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算得样品的平均粒径为 48 nm 。

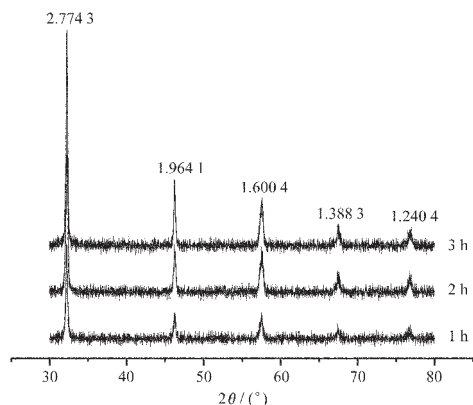


图3 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 前驱体 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧不同时间所得样品的 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectra of $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ calcined at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different times

2.1.4 TEM 分析

为了进一步确定 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 颗粒大小,将 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、2 h 灼烧样品置于透射电子显微镜下观察,结果如图 4 所示。由该图可以看出,在该条件下制得的样品平均粒径为 50 nm 左右。

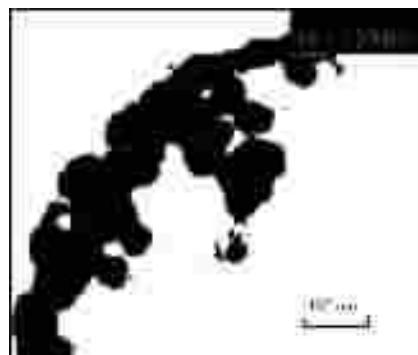


图4 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 粉体的 TEM 照片 ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2 h)

Fig.4 TEM picture of $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ (at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h)

由上述分析可以确定,采用水溶液化学法制备的 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 前驱体,经 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2 h 即可制得浅黄色 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 晶体,且该粉状物晶粒的平均粒径为 48 nm 。

2.2 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ 晶体结构

2.2.1 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 晶体结构

对于 ABO_3 化学式的晶体,由文献^[9]知,A 位离子平均半径(r_A),B 位离子平均半径(r_B),和氧离子半径(r_O)三者的关系满足式: $r_A+r_O=t\sqrt{2}(r_B+r_O)$,式中 t 称为宽容系数, $0.8<t<1.1$,且 A 位离子的氧化数为 $+1\sim +3$,B 位离子的氧化数为 $+2\sim +6$ 时,可以形成稳定的钙钛矿型复合氧化物。将 $r_{\text{Ag}^+}=0.141\text{ nm}$, $r_{\text{Li}^+}=0.0762\text{ nm}$, $r_{\text{O}^{2-}}=0.140\text{ nm}$, $r_{\text{Nb}^{5+}}=0.070\text{ nm}$, $r_{\text{Ta}^{5+}}=0.070\text{ nm}$ ^[10]代入 t 表示式,计算知对于 $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 晶体, $t=0.94$,对于 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 晶体, $t=0.92$,表明 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 的结构与 $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 晶体相似,也是稳定的钙钛矿型结构。

表 1 给出了相同制备条件下制得的 $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 和 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 的 XRD 分析结果。由表中数据可以看出,后者的 d 间距略小于前者,即粉体对 X 射线的衍射角略向高角度方向移动;二者同属于三方晶系,但单位平行六面体(晶胞)的 a 、 b 边略变短, c 边略变长。这是由于少量 Li^+ 的引入,只有取代 A 位上的 Ag^+ ,才能维持化合物的电中性。由于 Li^+ 离子半径远小于 Ag^+ 离子半径, Li^+ 离子的极化力更大, Li^+ 对 O^{2-} 的吸引导致了 O^{2-} 对位于晶胞体心处的 Nb^{5+} 或 Ta^{5+} 的束缚变弱,使 Nb^{5+} 或 Ta^{5+} 沿 c 轴方向的位移更大,使 c 轴略有伸长。

表 1 $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 与 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ 晶体的 XRD 分析结果

Table 1 XRD results of $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ and $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$ crystals

Crystal	$\text{Ag}(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$	$(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3$
$2\theta / (^\circ)$	32.22, 46.18, 57.54, 67.36, 76.68	32.24, 46.22, 57.60, 67.42, 76.80
d / nm	0.277 6, 0.196 4, 0.160 0, 0.138 9, 0.124 2	0.277 4, 0.196 2, 0.159 9, 0.138 8, 0.124 0
Lattice parameter	$a=b=1.600\ 092\ \text{nm}$, $c=0.592\ 306\ 0\ \text{nm}$ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	$a=b=1.600\ 018\ \text{nm}$, $c=0.592\ 415\ 0\ \text{nm}$ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$
Volume of crystal cell / nm^3	$1\ 313.31\times 10^{-3}$	$1\ 313.43\times 10^{-3}$
Crystal system	Rhombohedral	Rhombohedral

2.2.2 改变 Nb 或 Ta 的物质的量

图 5 是 800 ℃ 灼烧 2 h 制得 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{1-\gamma}\text{Ta}_\gamma)\text{O}_3$ 粉体的 XRD 谱图。由该图可以看出,改变 Nb、Ta 物质的量($\gamma=0.5, 0.6, 0.7, 0.9$),ALNT 的晶相不变,这是由于在 ABO_3 钙钛矿型结构中, Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 与六个 O^{2-} 配位处在八面体中心, Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 离子半径相同(均为 0.070 nm),可以互相取代形成均一的固溶体。

nm , $c=0.59\ \text{nm}$,晶胞体积为 $1.313\ \text{nm}^3$ 。

参考文献:

[1] Kania A. *Phase Transition.*, **1983**,**3**:131~140

[2] Matjjaz Valant, Danilo Suvorov. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**,**82** (1):81~87

[3] Matjjaz Valant, Danilo Suvorov. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**,**82** (1):88~93

[4] CHEN Chang-Qing(陈长庆), WU Xia-Wan(吴霞宛), YUAN Ting-Zhi(袁廷志), et al. *Guisuanyan Xuebao(J. Chin. Ceram. Soc.)*, **2003**,**31**(3):308~311

[5] Kania A. *J. Phys. D: Appy. Phys.*, **2001**,(34):1447~1455

[6] Yukio Sakabe,Toshikazu Takeda, Yoshifumi Ogiso, et al. *J. Appl. Phys.*, **2001**,**40**:5675~5678

[7] Johnson W. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1981**,**60**(2):221~224

[8] JING Xuying(荆煦英), CHEN Shi-Di(陈式棣), MA En-Yun(么恩云). *Practical Guide of Infrared Spectra(红外光谱实用指南)*. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, **1992**.

[9] LI Biao-Rong(李标荣), MO Yi-Hao(莫以豪), WANG Xiao-Zhen(王筱珍). *Inorganic Dielectric Marerials(无机介电材料)*. Beijing: National Defence Industry Press, **1980**.

[10]Dean J A, Translated by SHANG Jiu-Fang(尚久方), CAO Shi-Jie(操时杰), XIN Wu-Ming(辛无名), et al. *Lange's Handbook of Chemistry(兰氏化学手册)*. Beijing: Science Press, **1991**.

[11]LU Pei-Wen(陆佩文). *Fundamentals of Inorganic Material Science(无机材料科学基础)*. Wuhan: Wuhan Technoloty University Press, **1996**.

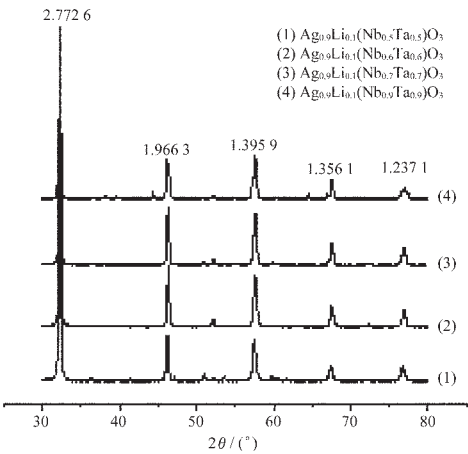


图 5 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{1-\gamma}\text{Ta}_\gamma)\text{O}_3$ 粉体的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{1-\gamma}\text{Ta}_\gamma)\text{O}_3$

3 结 论

试验结果表明: 利用水溶液化学法合成的 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{1-\gamma}\text{Ta}_\gamma)\text{O}_3$ 前驱体,于 800 ℃灼烧 2 h,可以得到平均粒径为 48 nm 的 $(\text{Ag}_{0.9}\text{Li}_{0.1})(\text{Nb}_{1-\gamma}\text{Ta}_\gamma)\text{O}_3$ 晶体,该晶体属于三方晶系,其晶胞参数为: $a=b=1.6$