

Thermal Properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Nanopowders via EDTA-Gel Method

Limin Fang¹, Zhengwu Lu^{2*}

¹Guangdong University of Education, Guangzhou

²Harbin University of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen

Email: fanglimin@gdei.edu.cn, lmfang1975@163.com, zwlu1984@126.com, luzhangwu@tatfook.com

Received: Jan. 16th, 2014; revised: Feb. 10th, 2014; accepted: Feb. 18th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BZN) nanopowders have been prepared via an (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid) EDTA-gel method. The decomposition process and the phase transformation during calcination of the precursors are investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetry/Differential thermal analysis (TG/DTA), and the morphology of the resulting powders is observed by Scanning electron microscopy (SEM). The results show that perovskite phase BZN nanopowders with near-spherical shape (average diameter of ~ 40 nm) are obtained after calcining at 650°C for 1 h. Moreover, the powders agglomerate in micro area, forming into large bulk aggregates. After sintering at 1200°C for 2 h, the samples show a single BZN phase with a high bulk density (>98%).

Keywords

EDTA-Gel; Nanopowders; Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃; Thermal Properties

EDTA络合法制备Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃纳米粉体及其热学性能

房丽敏¹, 陆正武^{2*}

¹广东第二师范学院, 广州

*通讯作者。

²哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳

Email: fanglimin@gdei.edu.cn, lmfang1975@163.com, zwlu1984@126.com, luzhangwu@tatfook.com

收稿日期: 2014年1月16日; 修回日期: 2014年2月10日; 录用日期: 2014年2月18日

摘要

采用EDTA (乙二胺四乙酸)络合法制备了Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BZN)纳米粉体, 利用X射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱以及热重分析仪分析了前驱体的热分解过程和煅烧过程中的相变, 同时采用扫描电子显微镜观察了最终粉体形貌。结果表明, 650℃低温煅烧1 h得到钙钛矿相BZN陶瓷纳米粉体, 粉体形状接近于球状, 平均直径约40 nm, 且在微区团聚形成较大的块状聚集体。所制备的粉体在1200℃烧结2 h得到高致密度(理论密度的98%以上)、单相的BZN陶瓷。

关键词

EDTA络合; 纳米粉体; Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃; 热学性能

1. 引言

Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BZN)作为一种具有低介电损耗($Q \times f \approx 80\ 000$ GHz)、高介电常数($\epsilon_r = 40$)和温度相对稳定($\tau_f \approx 30$ ppm/°C)的陶瓷材料, 在现代微波通信领域中具有广泛的应用前景[1]-[3]。BZN陶瓷的制备通常采用传统固相法, 包括球磨一定化学计量比的原材料(BaCO₃、ZnO、Nb₂O₅), 在1100℃~1200℃范围内煅烧及随后1400℃~1500℃范围的高温烧结。但是由于高温下ZnO化学组分挥发导致烧结后的BZN中通常存在Ba₅Nb₄O₁₅、BaNb₂O₆等第二相。例如, Liou等人[4]通过反应烧结法, 添加3 wt% CuO且不经煅烧, 直接在1450℃烧结制备了Ba_xSr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃陶瓷。然而, 在烧结后的陶瓷中发现了ZnNb₂O₆和(Cu₂Zn)Nb₂O₈第二相。Liang等人[5]采用喷雾热解技术制备了BZN粉体, 在1250℃烧结后陶瓷中存在Ba₅Nb₄O₁₅第二相。

制备高密度、高纯度的BZN陶瓷是获得理想微波介电性能的重要条件。陶瓷的烧结性能在很大程度上取决于粉体。通过湿化学法制得的陶瓷粉体通常具有高的纯度和良好的粉体特性, 如窄的颗粒尺寸分布、高的比表面积和良好的烧结活性。此外, 湿化学法(如共沉淀法、溶胶-凝胶法、Pechini法等)通常能够在较低的温度获得纳米陶瓷粉体[6]-[8]。

本文采用EDTA络合法(改良的Pechini法)在低的煅烧温度成功合成了BZN纳米粉体。所制备的粉体具有高烧结活性, 在1200℃烧结2 h得到了高密度、纯单相的BZN陶瓷。

2. 实验

以硝酸钡(Ba(NO₃)₂, 分析纯)、硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O, 分析纯)、草酸铌(C₁₀H₅NbO₂₀, 分析纯)和乙二胺四乙酸(C₁₀H₁₆N₂O₈, EDTA, 分析纯)为原料。按化学式Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃将一定比例的硝酸钡、硝酸锌和草酸铌溶解于一定量的去离子水中, 形成溶液。EDTA溶解于氨水中形成溶液。然后将EDTA的氨水溶液缓慢加入所配制的溶液中, 直到pH值调至8左右。混合溶液在80℃加热并持续搅拌, 形成透明溶胶。溶胶置于120℃的烘箱中烘干, 直至形成干凝胶。将获得的干凝胶分别在200℃、400℃、500℃、650℃、700℃、750℃和800℃煅烧, 煅烧时间为1 h, 得到Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃粉体。在粉体中加入粘结剂(4 wt% 聚乙烯醇), 经造粒后压制成直径为20 mm, 高为8 mm的坯体最后在马弗炉中进行高温烧结, 烧

结温度为 1200°C，烧结时间为 2 h，得到 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 陶瓷样品。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max 2500PC, CuK α 射线源, $\lambda = 1.54\text{\AA}$)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR, NICOLET-380)、热重分析仪(TG/DTA, NETZSCH STA 449F3)、扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4700)及阿基米德法分别对样品的结构、成分、热性能、形貌和致密度进行表征。

3. 结果与讨论

3.1. 前驱体热分解过程分析

图 1 是 BZN 前驱体的热重(TG)和差热分析(DTA)曲线。从图中可以看到, DTA 曲线在 200°C~400°C 温度范围有一个微弱且宽大的放热峰, 可归因于碳化物的燃烧和有机官能团的分解, 相应的 TG 曲线(第①阶段)伴随有显著的失重。

样品在 200°C 时基本上是非晶态, XRD 图谱(见图 2(a))中 2θ 在 20~30° 范围宽大的包状衍射峰证实了这一点。样品的 FTIR 图谱(见图 2(b))显示, 光谱中 700、850、1000 和 1450 cm^{-1} 附近微弱的吸收峰可归因于 C-O 基团的振动模式, 1750 cm^{-1} 附近吸收峰可归因于 C=O 基团的振动模式, 从而说明样品中可能存在微量 BaCO₃ 相。在 400°C~500°C 温度区间内, DTA 曲线(见图 1)出现一个尖锐的放热峰, 且相应的放热峰位于 465.9°C 附近, 相应的 TG 曲线(第②阶段)伴随有较大的失重约 40 wt%。该放热反应可归因于残余碳化物的燃烧和有机官能团的分解, 同时有 CO、CO₂ 和水蒸气等气体的释放。该结果与 Li 等人[9] 采用 EDTA-柠檬酸络合法获得的 BaTi₄O₉ 陶瓷前驱体的热解过程一致。继续升高温度, TG 曲线无明显的失重发生(第③阶段)。

从 XRD 图谱中(见图 2(a))可见, 煅烧温度为 650°C 时, 钙钛矿相 BZN 所对应的衍射峰强度较高, 说明此时样品中 BZN 相具有高的含量。衍射峰显著的宽化现象说明所获得的 BZN 粉体尺寸很小。然而, 样品中仍存在微量 BaCO₃ 杂相。

3.2. BaCO₃ 杂相分析

XRD 的结果表明, BaCO₃ 杂相在前驱体热分解过程中可能的生长与分解机制是: 随着煅烧温度的升高 BaCO₃ 相逐渐长大, 当温度为 400°C 时 BaCO₃ 含量达到最大, 继续升高温度, BaCO₃ 杂相分解。

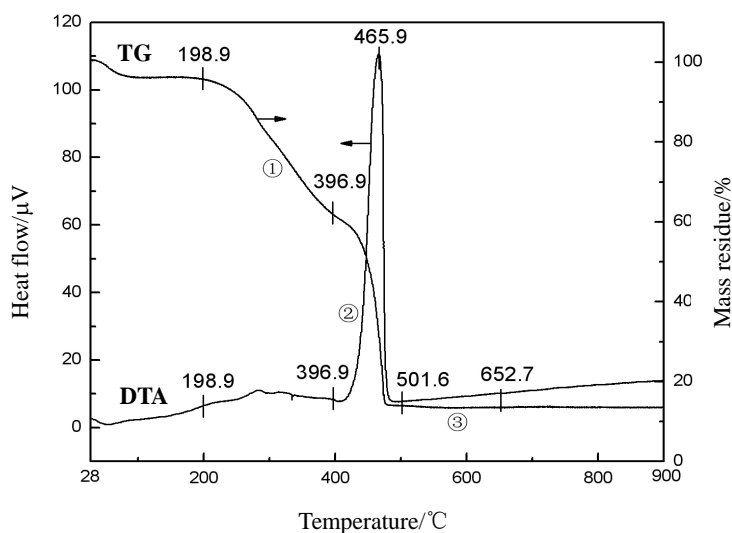


Figure 1. TG/DTA curves of the BZN precursors (3°C/min heating in air)
图 1. BZN 前驱体的 TG/DTA 曲线(3°C/min 在空气中加热)

BaCO₃ 杂相的分解反应是一个吸热反应，但是在 DTA 曲线上高于 500°C 温度范围没有观察到明显的吸热峰(见图 1)。为了进一步弄清 BaCO₃ 杂相的分解机制，对 500°C 煅烧后的前驱体样品进行了热重分析。图 3 是其对应的热重(TG)和差热分析(DTA)曲线，由图可见 500°C~850°C 范围存在一个显著的吸热峰，说明 BaCO₃ 杂相的分解温度大致在此范围。400°C~500°C 范围 BaCO₃ 杂相分解的吸热峰，可能与在此区间碳化物燃烧和有机官能团分解所引起的强大放热峰(见图 1)重叠。BaCO₃ 杂相高的分解温度，也表明完全将其从样品中去除可能需要高的煅烧温度(>800°C)，然而煅烧温度的升高会导致纳米粉体颗粒尺寸变大、烧结活性降低，所以在这种情况下，选择合适的煅烧工艺可能需要平衡纳米粉体的纯度和其烧结活性。

3.3. 煅烧过程分析

为了研究煅烧温度对 BZN 相形成过程的影响，BZN 前驱体分别在 650°C、700°C、750°C 和 800°C 煅

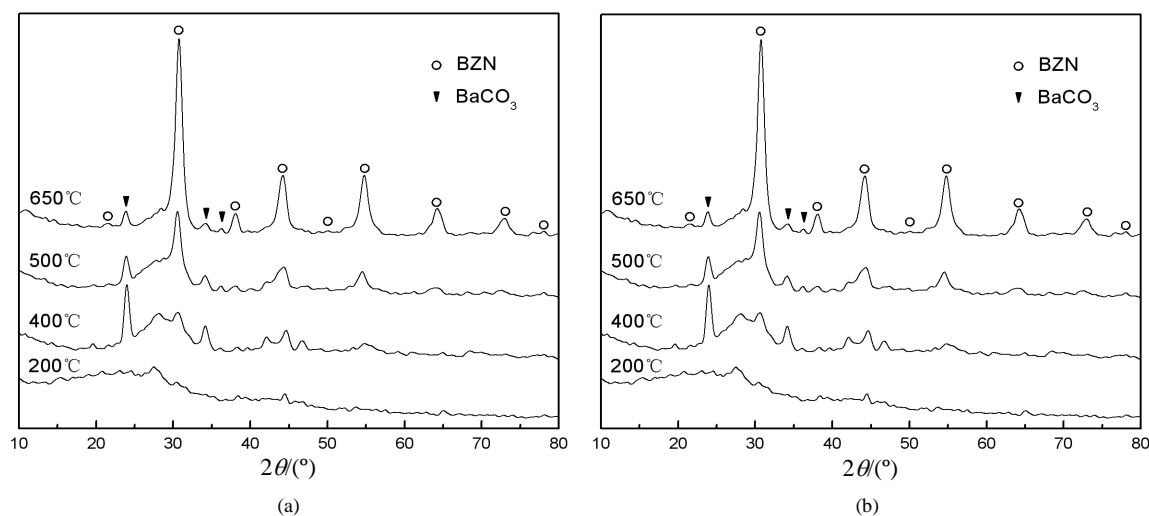


Figure 2. (a) XRD patterns and (b) FTIR spectra of the BZN precursors heat-treated at 200, 400, 500, and 650°C for 1 h, respectively

图 2. BZN 前驱体分别在 200°C、400°C、500°C 和 650°C 煅烧 1 h 后样品的(a) XRD 图谱和(b) FTIR 图谱

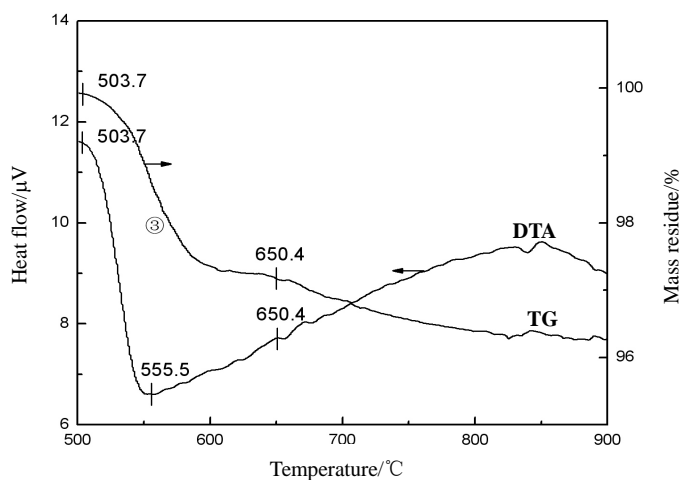


Figure 3. TG/DTA curves of the BZN precursors after calcining at 500°C for 1 hour (3°C/min heating in air)

图 3. 500°C 煅烧 1 小时后 BZN 前驱体的 TG/DTA 曲线(3°C/min 在空气中加热)

烧 1 h。图 4 是对应样品的 XRD 图谱，如图所示，随着煅烧温度的升高，BZN 主晶相所对应的衍射峰强度逐渐增强，而 BaCO_3 杂相仍相对稳定，不能完全去除，证实了图 3 中热重分析的结果。同时，位于主衍射峰左侧近 28.3° 的位置出现一个小衍射峰，随煅烧温度升高强度逐渐变大，可归因于煅烧过程中 ZnO 挥发导致形成的第二相，该现象在其它文献中也有报道[10] [11]。

3.4. 形貌与结构分析

图 5(a) 是 BZN 前驱体在 650°C 煅烧 1 h 后粉体的 SEM 照片。从图中可见，粉体颗粒形状接近于球状，颗粒大小分布均匀，平均直径约 40 nm。同时纳米粉体在微区存在一定团聚，纳米颗粒相互结合，形成较大的块状聚集体。采用液相法合成的纳米粉体，在液固分离后通常先获得被称作前驱体的化合物，随后这些化合物在一定温度下分解得到纳米粉体。在高温分解过程中，由于分解得到的纳米级粉体颗粒表面原子具有很大的活性，表面断键引起原子的能量远高于内部原子的能量，容易使颗粒表面原子扩散到相邻颗粒表面，并与其对应的原子键合形成稳固的化学键，从而使得纳米粉体相互聚集，发生团聚[12]。

图 5(b) 是该粉体经压制成型后在 1200°C 烧结 2 h 后陶瓷断面的 SEM 照片。从图中可见，陶瓷显微组

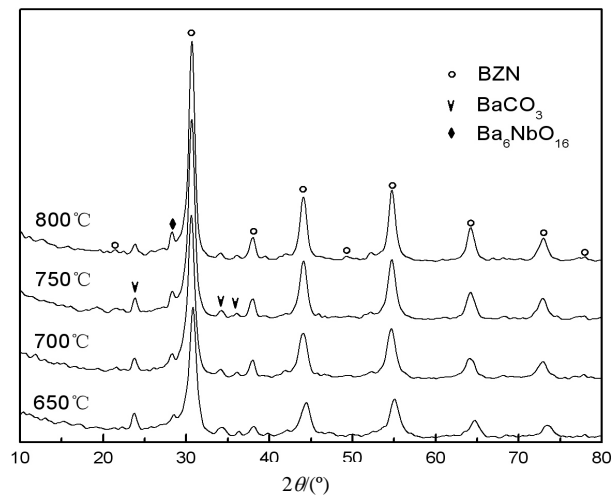


Figure 4. XRD patterns of the BZN precursors heat-treated at 650°C , 700°C , 750°C , and 800°C for 1 h, respectively

图 4. BZN 前驱体分别在 650°C 、 700°C 、 750°C 和 800°C 煅烧 1 h 后样品的 XRD 图谱

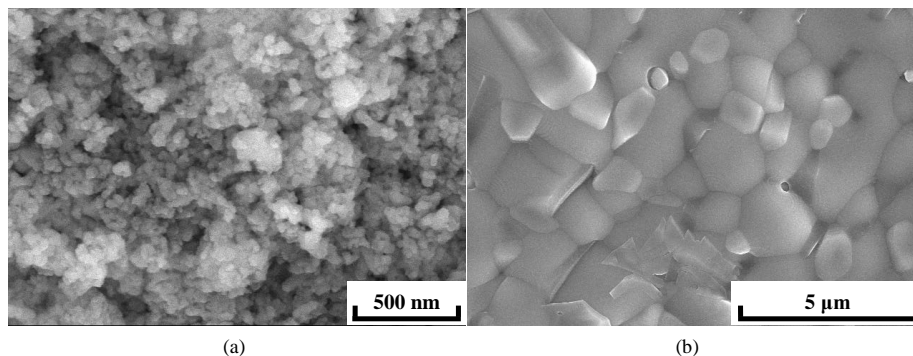


Figure 5. SEM images of (a) the calcined powder at 650°C for 1 hour and (b) the sintered ceramic at 1200°C for 2 hours, respectively

图 5. (a) 650°C 煅烧 1 h 粉体和 (b) 1200°C 烧结 2 h 陶瓷样品的 SEM 图片

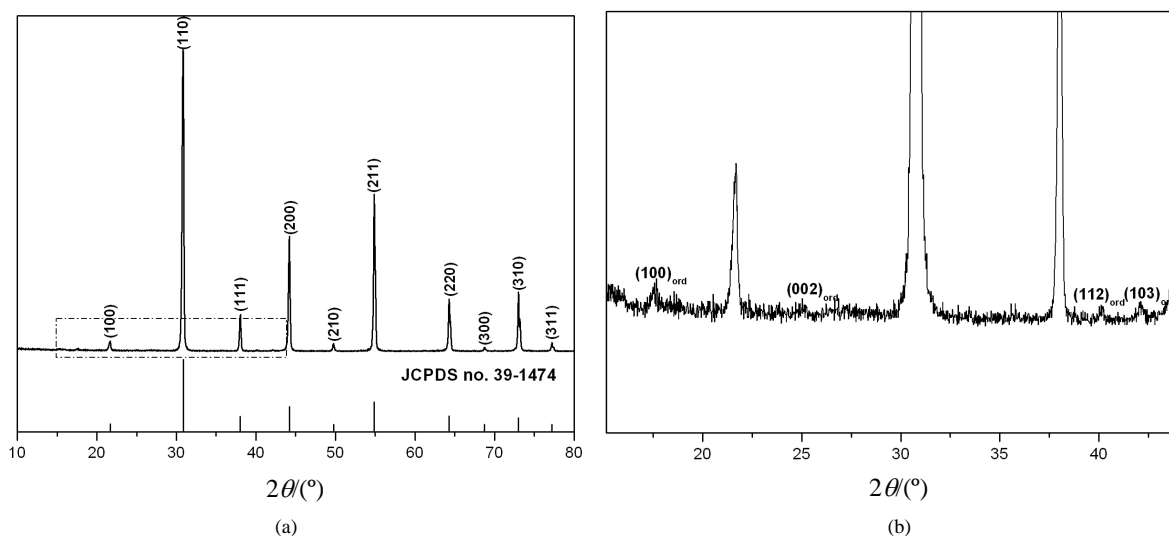


Figure 6. (a) XRD pattern of the BZN ceramic sintered at 1200°C for 2 h and (b) the zoom-in figure over the 2θ ranging from 15° to 44°

图 6. (a) 1200°C 烧结 2 h 后 BZN 陶瓷的 XRD 图谱和 (b) 其 2θ 在 $15^\circ\sim 44^\circ$ 范围的放大图谱

织中无孔缺陷，晶粒平均尺寸约 $2\ \mu\text{m}$ ，测得陶瓷的致密度可达理论密度的 98% 以上。

图 6(a) 是 1200°C 烧结 2 h 后 BZN 陶瓷的 XRD 图谱。图中的衍射峰可标定为立方结构的 BZN (JCPDS no. 39-1474)。强而尖的衍射峰说明所制备的样品具有高的结晶性。衍射图谱中用虚线矩形框标记部分 (2θ 范围: $15^\circ\sim 44^\circ$) 的放大图谱见图 6(b)。由图可见，图谱中存在多个微弱的超晶格衍射峰 (比如: $2\theta\sim 17.7^\circ$)，表明所制备的样品为 1:2 有序结构。研究发现，如果在其它所有因素相同的情况下， $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 等 $\text{A}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ 结构的陶瓷具备最低介电损耗 ($Q \times f$ 值)，则需要处于 B 位的不同阳离子沿立方钙钛矿晶胞的 [111] 方向具有 1:2 长程有序排列 ($\text{B}^{2+}\ \text{B}^{5+}\ \text{B}^{5+}$) [13]-[15]。所制备的样品为 1:2 有序结构可能使 BZN 陶瓷具有低的介电损耗。此外，由于 BZN 陶瓷在 1375°C 左右会发生结构转变 [16]-[18]，从 1:2 有序结构转变成无序结构，所以采用传统固相法经高温烧结 ($1400^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$) 后，通常还需要长时间的低温退火用于提高 BZN 的结构有序性，获得高的 $Q \times f$ 值。因此，本制备工艺有望在保证 BZN 陶瓷具有低介电损耗的情况下，取消退火工序从而降低工业能耗。

4. 结论

采用 EDTA 络合法成功制备了 BZN 纳米粉体。对前驱体的热分解过程和煅烧过程中的相变做了系统研究。钙钛矿相 BZN 粉体的最佳煅烧工艺为 650°C 煅烧 1 h，粉体形状近于球状，平均直径约 40 nm。同时粉体中存在微量 BaCO_3 杂相，煅烧温度升高至 800°C 仍难完全去除。所制备粉体在 1200°C 烧结 2 h 得到单相 BZN 陶瓷，致密度达到了理论密度的 98% 以上，晶粒平均尺寸约 $2\ \mu\text{m}$ 。

参考文献 (References)

- [1] Nomura, S. (1983) Ceramics for Microwave Dielectric Resonator. *Ferroelectrics*, **49**, 61-70.
- [2] Varma, M.R. and Sebastian, M.T. (2007) Effect of Dopants on Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 2827-2833.
- [3] Kim, M.H., Jeong, Y.H., Nahm, S., et al. (2006) Effect of B_2O_3 and CuO Additives on the Sintering Temperature and Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 2139-2142.
- [4] Liou, Y.C., Chen, J.H., Wang, H.W., et al. (2006) Synthesis of $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics by Reaction-Sinter-

- ing Process and Microstructure. *Materials Research Bulletin*, **41**, 455-460.
- [5] Liang, M.H., Hu, C.T., Chang, H.Y., et al. (1999) Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics Synthesized by Spray Pyrolysis Technique. *Ferroelectrics*, **231**, 243-248.
- [6] 连景宝, 王秉新, 李晓东等 (2010) Gd₂O₂SO₄:Dy³⁺ 纳米粉体的共沉淀法合成及光致发光研究. *功能材料*, **12**, 2091-2097.
- [7] 李雅楠, 颜莹莹, 王瑾等 (2011) 溶胶 - 凝胶法合成纳米 Li₄Ti₅O₁₂ 负极材料及其电化学性能研究. *功能材料*, **12**, 2249-2256.
- [8] 温强, 马伟民, 王华栋等 (2011) 用 EDTA 络合法制备 BaHfO₃:Ce³⁺ 纳米粒子. *硅酸盐学报*, **6**, 903-907.
- [9] Li, F., Weng, L.Q., Xu, G.Y., et al. (2005) Synthesis and Characterization of Microwave Dielectric BaTi₄O₉ Ceramics via EDTA-Citrate Gel Process. *Materials Letters*, **59**, 2973-2976.
- [10] Wu, H. and Davies, P.K. (2006) Influence of Non-Stoichiometry on the Structure and Properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Microwave Dielectrics: II. Compositional Variations in Pure BZN. *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 2250-2263.
- [11] Wu, H. and Davies, P.K. (2006) Influence of Non-Stoichiometry on the Structure and Properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Microwave Dielectrics: III. Effect of the Muffling Environment. *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 2264-2270.
- [12] 崔洪梅, 刘宏, 王继扬等 (2004) 纳米粉体的团聚与分散. *机械工程材料*, **8**, 38-41.
- [13] Wu, H. and Davies, P.K. (2006) Influence of Non-Stoichiometry on the Structure and Properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Microwave Dielectrics: I. Substitution of Ba₃W₂O₉. *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 2239-2249.
- [14] Tamura, H., Konoike, T., Sakabe, Y., et al. (1984) Improved High Q Dielectric Resonator with Complex Perovskite Structure. *Journal of the American Ceramic Society*, **67**, c59-c61.
- [15] Kawashima, S., Nishida, M., Ueda, I., et al. (1983) Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies. *Journal of the American Ceramic Society*, **66**, 421-423.
- [16] Kim, B.K., Hamaguchi, H., Kim, I.T., et al (1995) Probing of 1:2 Ordering in Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics by XRD and Raman Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, **78**, 3117-3120.
- [17] Endo, K., Fujimoto, K. and Murakawa, K. (1987) Dielectric Properties of Ceramics in Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Solid Solution. *Journal of the American Ceramic Society*, **70**, C-215-C-218.
- [18] Hong, K.S., Kim, I.T. and Kim, C.D. (1996) Order-Disorder Phase Formation in the Complex Perovskite Compounds Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 3218-3224.