

甘氨酸一硝酸盐燃烧法制备 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$
介电质材料

严育通^{1,2}, 景 燕¹, 姚 颖^{1,2}、贾永忠¹, 孙进贺^{1,2}, 马 军^{1,2}
(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用甘氨酸-硝酸盐燃烧法, 以硝酸锶、硝酸钙、钛酸 酯和甘氨酸为原料合成了 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 陶瓷粉体。对影响粉体特性的两个主要因素 pH 值和原料配比进行了讨论。XRD 结果表明, 所得粉体结晶好, 纯度高。用所得粉体经 1 420 ℃ 烧结成瓷, 介电频率特性测试结果表明, 介电常数随频率单调递减, 50 kHz 到 10 MHz 范围内, 介电常数基本稳定在 140~150 之间。介电损耗随着频率的增大先减小后增大, 最小介电损耗在 1 MHz 下为 0.0243。
关键词: $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$; 介电性能; 燃烧法; 甘氨酸
中图分类号: TQ174.56 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2008)02-0037-04

0 引 言

钛酸锶钙作为一种重要的功能陶瓷材料, 具有介电常数随频率稳定性好、负温度系数等优点, 广泛应用于 MLC 用介质瓷料, 温度补偿型电容器、交流电容器等电子元件^[1,2]。近年来, 该电子陶瓷材料引起了国内外研究者的广泛关注。

目前粉体合成的方法很多, 主要可分为固相法、湿化学法和气相法。气相法要求原料具有挥发性等而应用范围受到限制。湿化学法主要有沉淀法、水热法和溶胶-凝胶法等。湿化学法和固相法相比, 各原料可以在分子水平下混合, 合成温度低, 所得产品纯度高, 粒度分布范围窄, 活性高, 因此广泛采用此方法来合成粉体, 但缺点是成本偏高且生产周期较长。低温燃烧合成(LCS)是近年来发展起来的一种粉体合成方法, 根据助燃剂的不同可分为柠檬酸-硝酸盐燃烧法、甘氨酸-硝酸盐燃烧法等。此

方法结合了溶胶-凝胶和自蔓延高温合成(SHS)的优点, 它既保持了湿化学法均匀混合的优势, 又利用自蔓延高温合成(SHS)的特性, 在数分钟内结束反应, 直接得到所需的粉体。Daniel A. Fum 等^[3]用尿素为助燃剂合成了 B 位掺杂 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 粉体, 并对其形成机理进行了理论分析; Peter Blennow 等^[4]用柠檬酸添加少量甘氨酸为助燃剂合成了 B 位掺杂 $\text{Sr}_{0.94}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粉体; 沈彩^[5]等用柠檬酸-硝酸盐燃烧法制备了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉体, 并讨论了 pH 值和分散剂对粉体粒度的影响。

现在已用甘氨酸-硝酸盐燃烧法合成了超细粉体^[6,7,8], 如 Sr 和 Mg 掺杂的 LaGaO_3 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 LiCoO_2 、 ZnO 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 。等, 但是用此方法合成 Ca 掺杂的 SrTiO_3 陶瓷粉体及其介电性能的研究还鲜有报道。本实验用甘氨酸-硝酸盐燃烧法制备了 Ca 掺杂的 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 粉体及其陶瓷介电材料, 并对该介电材料的介电性能频率特性进行了研究。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

硝酸锶 SrNO_3 , 分析纯, 天津市化学试剂三厂; 硝酸钙 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 纯度 $\geq 99.0\%$, 上海建信化工有限公司试剂厂; 甘氨酸 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, 纯度 $\geq 99.0\%$, 天津市凯通化学试剂有限公司; 钛酸丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 分析纯, 天津市河北区榆关道 15 号; DJI-60 型电磁搅拌机; HP4294 精密阻抗分析仪; Xpert Pro 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, $\text{K}\alpha$)。

1.2 样品制备

1.2.1 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 粉体的制备

将 4.0368 g 硝酸锶和 1.9305 g 硝酸钙固体粉末溶于 20 mL 稀硝酸溶液中, 放置在电磁搅拌器上搅拌 2 min 使溶解完全; 往此溶液中加入 9.3 mL 钛酸丁酯溶液继续搅拌, 待溶液混合均匀后, 加入 8.183 g 甘氨酸继续搅拌 5 min; 然后将此混

合溶液在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 蒸发除去水份, 直到生成溶胶; 将此溶胶转入坩埚中, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下点燃, 剧烈燃烧 1~3 min, 放出大量气体, 生成疏松泡沫状的燃烧产物, 将燃烧产物在 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h, 随炉温冷却后取出; 所得样品经 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀醋酸洗涤 3 次(洗去未完全反应的 SiCO_3), 蒸馏水洗涤 3 次后, 用 pH 试纸检验醋酸是否洗涤干净, 烘干即得 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 粉体。

1.2.2 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 介电质材料的制备

在所合成的 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 粉体中加入少量 PVA 和 1% 烧结助剂($0.3\%\text{TiO}_2 + 0.3\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.4\%\text{H}_2\text{SiO}_3$), 在 150 MPa 条件下保压 15 min, 压制成直径 $\Phi = 15.0\text{ mm}$, 厚度 $d = 2.0\text{ mm}$ 左右的圆片型坯体。所得坯体经过排胶后, 放置于高温炉中, 在空气气氛 $1420\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 4 h 即得介电材料。该试样经打磨、被银后用 HP4294 精密阻抗分析仪进行介电频率特性测试。下表 1 所示为排胶及烧结流程。

1.3 分析及测试方法

用 XRD 分析了所制备粉体的相组成, 用

表 1 排胶及烧结流程

Table 1 Removal and sintering process

温度/ $^\circ\text{C}$		保温时间/min	温度/ $^\circ\text{C}$		保温时间/min
排胶	0~100	60	烧成	0~700	700
	100	60		700	120
	100~350	150		700~1000	150
	350~400	100		1000	120
	400	180		1000~1420	210
	400~500	100			
	500~900	240		1420	240
	900	120			

HP4294 型阻抗分析仪测试了介电频率特性。

2 结果和讨论

2.1 pH 值和原料配比

pH 值对能否形成均匀溶胶影响很大, 在实验中分别在酸性、中性、碱性条件下制备粉体, 发现在中性和碱性条件下, 不能生成均匀的溶

胶, 各原料混合不均匀。最后确定 pH 值小于 5 可以制得均匀性良好的溶胶。

本实验采用推进剂热化学理论^[9]进行物料配比计算, 制备 SrTiO_3 粉体的化学反应方程式是: $0.7\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 0.3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 10/3\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{Ti}(\text{NO}_3)_4 \longrightarrow \text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3 + 20/3\text{CO}_2 + 14/3\text{N}_2 + 37/3\text{H}_2\text{O}$, 式中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 和金属离子(金属离子是 Sr 和 Ti 物质的量的总和)摩尔比为 1.65:1。但是在实际过程中, 很多因

素影响反应过程, 如反应是在空气中进行的, 有一定的氧气参与了反应, 这样反应中氧化剂 (如 NO_3^-) 的用量就会少一些; 同时燃烧过程会失散出大量的热, 需要加大助燃剂的加入量。鉴于此, 在实验中选用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 和金属离子摩尔比为 2 : 1。

2.2 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 系统结构分析

图 1 的 XRD 谱所示, $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 粉体衍射峰形尖锐, 没有杂质峰, 表明结晶很好, 产物纯度高。各试样衍射峰型与晶相 SrTiO_3 衍射峰相似, 且衍射谱中并没有出现 SrTiO_3 或 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的衍射峰, 说明 Ca^{2+} 在 Sr^{2+} 位置上进行了有效掺杂, 主晶相形成了以 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 为基质的钙钛矿型固溶体。

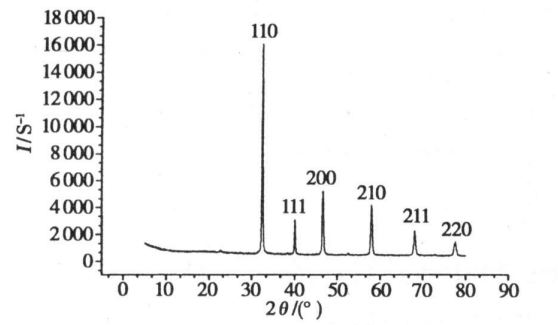


图 1 溶胶经 920 °C 焙烧 4 h 后所得 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 粉体的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of xerogel calcined at 920 °C for 4 h

表 2 为 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 和 SrTiO_3 X 射线衍射数据对照表。从表 2 中的数据可以判断试样主晶相与 SrTiO_3 具有相同的晶体结构。由于 SrTiO_3 和 CaTiO_3 同属钙钛矿结构; Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 离子大小相近 ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.135 \text{ nm}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0.144 \text{ nm}$), 价态相同, 电负性相似; $|(r_{\text{Sr}^{2+}} - r_{\text{Ca}^{2+}})| / r_{\text{Sr}^{2+}} = 6.25\%$, 此值 $< 15\%$, 因此 SrTiO_3 和 CaTiO_3 能够形成完全互溶的 ABO_3 钙钛矿型固溶体。且从表 2 中的数据可以看出, 掺杂 Ca^{2+} 的和不掺杂 Ca^{2+} 的钛酸锶粉体相比, 主要衍射面的面间距 d 值变小, 因为置换的钙离子半径比锶离子半径小 ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.135 \text{ nm}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0.144 \text{ nm}$); 使晶胞参数变小, 说明 Ca^{2+} 已分别进入 SrTiO_3 晶格,

均匀取代 Sr^{2+} 。

表 2 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 和 SrTiO_3 X 射线衍射数据

Table 2 XRD datas of $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ and SrTiO_3

hkl	d/nm	
	Observed XRD data of $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$	Standard data SrTiO_3 (01-089-4934)
110	0.275 645	0.276 267
111	0.224 763	0.225 571
200	0.195 025	0.195 350
210	0.174 246	0.174 726
211	0.158 892	0.159 503
220	0.137 578	0.138 133
310	0.122 846	0.123 550

2.3 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 介电频率性能研究

图 2 为 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 介电材料在 25 °C 时的介电常数和介电损耗随频率的变化关系谱图, 测试的频率范围为 1 kHz ~ 10 MHz。

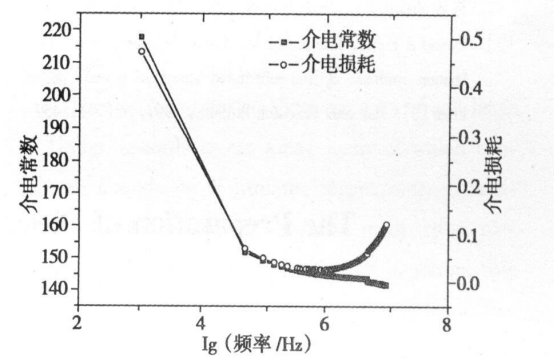


图 2 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 介电材料的介电性能随频率的变化关系图

Fig. 2 Dielectric constant-frequency curves of $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$

图 2 可以看出, $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 介电材料的介电常数 1 kHz 下为 217.55, 随着频率增大, 介电常数单调递减, 50 kHz 到 10 MHz 范围内, 介电常数基本稳定在 140 ~ 150 之间。介电损耗随着频率的增大先减小后增大, 最小介电损耗在 1 MHz 下为 0.024 3。

3 结 论

1 用甘氨酸—硝酸盐燃烧法制备了 $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 粉体, 通过在 900 °C 点火, 920 °C 煅

烧8 h, 所得粉体纯度高, 结晶好, 固溶程度高;

2 用所制粉体通过常规陶瓷工艺制备了陶瓷介电材料, 对其介电性能的频率特性进行了研究, 介电常数随频率增大单调递减, 1 kHz 下为 217.55, 高于 50 kHz 基本稳定在 140 ~ 150 之间。介电损耗随着频率的增大先减小后增大, 最小介电损耗 1 MHz 为 0.024 3;

3 甘氨酸—硝酸盐燃烧法过程简单, 合成时间短, 所制备的粉体纯度高, 结晶性好, 容易掺入其它元素且化学均匀性好, 是制备钛酸锶基陶瓷粉体很有潜力的制备方法之一, 所得介电材料介电性能有望通过掺杂进一步提高。

参考文献:

[1] 刘粤惠, 陈旭明. (Sr, Ca) TiO₃ 陶瓷材料的结构与介电性能[J]. 无机材料学报, 2003, 18(2): 325—330

[2] 李小明, 吴霞宛, 孙济洲, 等. 一种高频低介 MLC 用瓷料系统的研究[J]. 压电与声光. 2004, 26(1): 48—51.

[3] Daniel A Furno, Jose R Jurado, Ana M Segadacs, *et al*. Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites [J]. Materials Research Bulletin, 1997, 32(10): 1459—

1470.

[4] Peter Blennow, Kent K Hansen, L. Reine Wallenberg, *et al*. Synthesis of Nb-doped SrTiO₃ by a modified glycine-nitrate process [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27 (13—15): 3609—3612

[5] 沈彩, 刘庆峰, 刘茜. 柠檬酸—硝酸盐燃烧法制备 Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃ 介电材料[J]. 无机材料学报, 2004, 19(3): 681—685.

[6] Min Shi, Ning Liu, Yudong Xu, *et al*. Synthesis and characterization of Sr and Mg-doped LaGaO₃ by using glycine-nitrate combustion method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 425(1—2): 348—352

[7] Chyi-Ching Hwang, Tsung-Yung Wu, Jan Wan, *et al*. Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method [J]. Materials Science and Engineering B, 2004(III): 49—56.

[8] Chyi-Ching Hwang, Jih-Sheng Tsai, Ting-Han Huang. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite by using glycine and metal nitrates—investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005(93): 330—336.

[9] Sale F R, Mahloojachi E. Citrate Gel Processing of Oxide Superconductor [J]. Ceram Inter, 1988(14): 229

The Preparation of Dielectric Material Ca_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ by Glycine-nitrate Combustion

YAN Yu-tong^{1,2}, JING Yan¹, YAO Ying^{1,2}, JIA Yong-zhong¹, SUN Jin-he^{1,2}, MA Jun^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Ceramic powders of Ca_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ have been prepared by using strontium nitrate, calcium nitrate, tetra-n-butyl titanate and glycine via glycine-nitrate combustion synthesis. The pH value and ratio of the starting materials were discussed. The XRD patterns showed that products were good crystallite and purity. After calcining at 1 420 °C, the result of dielectric testing showed that dielectric constant was decreasing while frequency was increasing. On the range of 50 kHz to 100 kHz, the dielectric constant reached a stable level between 140 to 150. Dielectric loss decreased first and then increased with the increasing of frequency. The smallest value of dielectric loss is 0.024 3 at 1 MHz.

Key words: Ca_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃; Dielectric properties; Combustion synthesis; Glycine