

Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=2/3$) 的聚合物 前驱体法合成研究*

曾春莲¹, 何艳艳², 徐业彬², 宋少云³

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 华中科技大学激光技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

3. 中山大学昆虫学研究所 // 生物防治国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 以 EDTA 为络合剂, EG 为酯化剂, 利用聚合物前驱体法合成了 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 陶瓷, 研究了不同的 EDTA 与金属离子摩尔比对粉末结晶特性的影响, 利用 DTA, TG 和 XRD 等技术分析了 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 前驱体和得到的氧化物粉末, 测试了由 $x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$ 的前驱体得到的 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=2/3$) 陶瓷的微波介电性能。在 900 °C 预烧 $x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$ 的前驱体 3 h, 单相的 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=2/3$) 直接形成, 没有出现中间相。1000 °C 预烧, 1340 °C 烧结的 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=2/3$) 陶瓷具有最佳的微波介电性能: $\epsilon=87.1$, $Q_f=8710\text{ GHz}$ 。

关键词: Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄; EDTA; 合成; 聚合物前驱体法; 微波介电性能

中图分类号: TM281 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 06-0051-05

BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 系统的陶瓷具有介电常数高 ($\epsilon=80\sim90$), 介电损耗小等特点, 在电子工业得到广泛应用^[1-3]。Kolar 等^[1]首先详细地研究了该系统, 发现存在介电常数 ϵ 高达 92, 品质因数 Q 为 3000 (1 MHz 时) 的相, $x(\text{BaO}) : x(\text{Nd}_2\text{O}_3) : x(\text{TiO}_2)$ 为 1 : 1 : 4 和 1 : 1 : 5 时性能最好。

Varfolomeev 等^[9]认为 BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 是一种固熔体, “1 : 1 : 5”相实为 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄。当 $x=0.5$ 时, 对应 $x(\text{BaO}) : x(\text{Nd}_2\text{O}_3) : x(\text{TiO}_2)=1 : 1 : 4$ 。Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 结构与钨青铜结构相似^[7], 由顶角相连 TiO₆ 八面体按正方钨青铜结构形式连接而成, 八面体之间存在四棱柱、五棱柱和三棱柱 3 种不同的空隙, 分别称为 A1 位置、A2 位置和 C 位置。C 位置是空的, A2 位置由离子半径最大的 Ba²⁺ 占据, A1 位置主要由 Nd²⁺ 占据, 当 Ba 含量高 (即 x 小) 时, Ba²⁺ 还占据部分 A1 位置。Ti⁴⁺ 单独占据八面体的 B 位置。一个元胞含 10 个 A1 位置和 4 个 A2 位置, 结构式为 (A1)₁₀(A2)₄B₁₈X₅₄, 八面体的 X 位置由 O²⁻ 占据。当 $0 \leq x \leq 2/3$ 时, 固熔体为 (Nd_{8+2x}Ba_{6-3x}V_x)(Ba₄)Ti₁₈O₅₄, 此时 3 个 Ba²⁺ 取代 2 个 Nd³⁺ 并留下一个 A1 空位。当 $x=2/3$ 时 A1 位置 Ba²⁺ 的完全由 Nd³⁺ 取代。当 $2/3 \leq x \leq 1$ 时, A1 位置和 A2 位置均出现空位, 固熔体的结构式为 (Nd_{8+2x}V_{2-2x})(Ba_{6-3x}V_{3x-2})Ti₁₈O₅₄。

迄今为止, 在 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 的固熔限方面还存在分歧。但研究人员对 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 的微

波介电性能进行了详细研究, 发现随着 x 增加, 介电常数 ϵ 和共振频率温度系数 τ_f 降低, 而品质因数 Q 增加, 在 $x=2/3$ 附近达到最大^[2,4,9]。Ohsato 认为这是 $x=2/3$ 时分别占据 A1 和 A2 位置的 Nd 离子和 Ba 离子的有序分布导致内应力最小的缘故^[4,9]。

通常, 微波介质陶瓷 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 通过固相反应法合成, 其原材料为氧化物或碳酸盐, 粒径大且分布广, 因而合成温度高, 不利于得到更好的微波介电性能。聚合物前驱体法^[8-13]广泛应用于各种功能陶瓷的合成, 但还未见 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 的合成。本文以 EDTA 为络合剂, 乙二醇 (EG) 为酯化剂, 利用聚合物前驱体法合成 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=2/3$), 并研究了合成的 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 陶瓷的微波介电性能。

1 实验

1.1 原材料

Ti(OC₄H₉)₄, $w=98\%$, 上海化学试剂三厂; BaCO₃, $w=99.8\%$, 无锡凯茂化学品有限公司; Nd₂O₃, $w=99\%$, 上海跃龙公司; $\varphi=65\%$ HNO₃, AR, 上海化学试剂三厂; $\varphi=25\%$ 氨水, AR, 浙江瓶窑化工厂; EDTA, $w=99.5\%$, 汕头市化学试剂厂; 乙二醇 (EG), AR, 上海化学试剂集团。

1.2 前驱体合成

以 EDTA 为络合剂合成 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄

* 收稿日期: 2003-05-26

作者简介: 曾春莲 (1965 年生), 女, 工程师; E-mail, cedc29@zsu.edu.cn

($x=2/3$) 的流程图如图 1 所示。

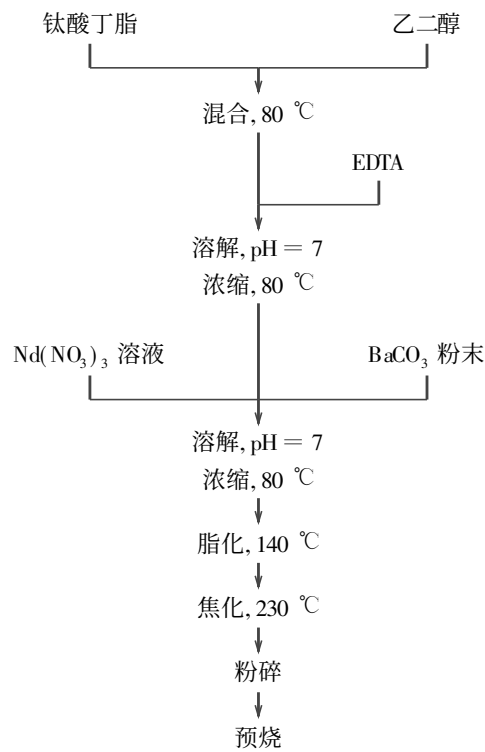


图 1 制备 $Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ 陶瓷粉末流程图
Fig 1 Preparation procedures of $Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ ceramic powders via EDTA precursor

先缓慢将 $Ti(OC_4H_9)_4$ 加到 EG 溶液中, 在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热, 然后将 EDTA 加到搅拌的 $Ti-EG$ 溶液中, 并加入适量的氨水调节溶液的 pH 值至 7。当 EDTA 完全溶解, 溶液变为淡黄色的透明溶液时, 再将 $Nd(NO_3)_3$ 溶液 (Nd_2O_3 溶于浓硝酸制得) 和 $BaCO_3$ 粉末加到溶液中。随着 $BaCO_3$ 的溶解和 CO_2 气体的挥发, 溶液会变为透明的淡紫色。实验过程中, $x(EG)/x(EDTA)=4$, $x(EDTA)/x(M)=0.85$ 和 1.00 , $x(Ba):x(Nd):x(Ti)=6:14:27$ 。加入 $Nd(NO_3)_3$ 溶液和 $BaCO_3$ 粉末后, 溶液的 pH 值会下降。若 pH 值小于 5, 则会出现 EDTA 沉淀。因此, 用氨水将溶液的 pH 值调节到 7。在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热溶液 $4\sim 6\text{ h}$, 以蒸发过量的水份, 这时溶液的体积会逐渐减少, 而黏度逐渐增加。升温至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 再加热 $2\sim 4\text{ h}$, 以促进 EDTA 和 EG 间的酯化反应, 溶液变为高黏度的树脂。整个过程中没有沉淀出现。最后将树脂移到烘箱中于 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焦化约 30 min , 树脂迅速膨胀, 并放出大量气体, 变为多孔的海绵状。焦化后树脂的表观体积膨胀 $30\sim 50$ 倍, 非常松软, 可很方便地用玻璃棒轻轻敲碎。粉碎后的树脂在 $600\sim 1\text{ }100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预烧 3 h , 得到 $Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ ($x=2/3$) 粉末。将 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预烧 3 h 的粉末过筛, 造粒, 在 $9.8\times 10^{-2}\text{ MPa}$ 压强下压制成 $\Phi 12\times$

($4\sim 6$) mm 的圆片, 于 $1\text{ }320\sim 1\text{ }350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h 。

1.3 测试

用岛津公司热重分析仪 TGA 50H 和差热分析仪 DTA 50H, 在静态氮气中, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度从常温升到 $1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。测定 $x(EDTA)/x(M)=1.00$ 的树脂前驱体的分解和氧化过程。日本 Rigaku D MAX-3B 粉晶衍射仪, 在用 $CuK\alpha$ 射线, 扫描速度 $10\text{ }(^{\circ})/\text{min}$ 的条件下, 对不同温度下预烧的粉末进行 X 射线衍射分析。应用 Hakki 和 Coleman 方法^[14], 在 TE01 δ 介电谐振器模式测试 $Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ ($x=2/3$) 陶瓷在微波频率下的 ϵ 和 Q 值。

2 结果与讨论

$x(EDTA)/x(M)=1.00$ 的树脂前驱体的差热分析(DTA) 和热失重(TG) 曲线如图 2 所示。DTA 曲线上 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近的吸热峰, 对应于 TG 曲线上的失重, 是由于前驱体的脱水。DTA 曲线上 $382\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近的放热峰, 伴随着 TG 曲线上第一个明显的失重, 这归因于 EDTA 化合物经过断链变成碳酸盐和硝酸盐, NH_4NO_3 的挥发以及残余 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 的释放^[11]。DTA 曲线上 $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近最强的放热峰以及它在 $471\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的卫星峰, 是因为样品的进一步氧化, 这个过程导致了 TG 曲线上第二个明显的失重。

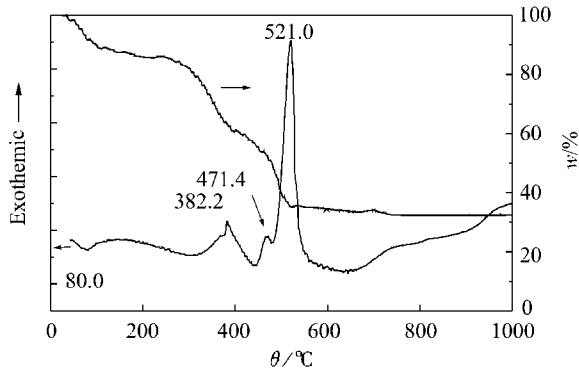


图 2 $Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ ($x=2/3$) 前驱体 ($x(EDTA)/x(M)=1.00$) 的 TG 和 DTA 曲线
Fig 2 TG and DTA curves for $Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ ($x=2/3$) precursor ($x(EDTA)/x(M)=1.00$)

$x(EDTA)/x(M)=0.85$ 和 $x(EDTA)/x(M)=1.00$ 的前驱体在不同温度下预烧后的 X 射线衍射谱分别如图 3 和 4 所示。 $x(EDTA)/x(M)=0.85$ 的前驱体在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预烧 3 h , 粉末是无定形的。升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ ($x=2/3$) 相开始形成, 但是结晶度还较低, 850 和 $1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 X 射线衍射谱与 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的类似, 只是衍射峰更强些, 最强峰均位于 $2\theta=31\sim 33^{\circ}$, 这是由于结晶度不够, 以致多个峰重叠的结果。到 $1\text{ }100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ ($x=2/3$) 相

才完全形成, $2\theta=31\sim33^\circ$ 处的峰分裂成多个峰, X 射线衍射谱与粉末衍射卡 33-166 及有关文献 [2, 3, 15] 完全一致。而 $x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$ 的前驱体在 700°C 预烧 3 h, 粉末是无定形的。在 850°C , $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) 相开始形成, 因结晶度较低, $2\theta=31\sim33^\circ$ 的最强峰还未分裂为多个峰, 900°C 预烧 3 h 后, $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) 相基本形成。1 000 $^\circ\text{C}$ 预烧 3 h 的 X 射线的峰形一致, 只是结晶度更高, 衍射峰更强。因此, 利用聚合物前驱体法可以直接合成 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 而不出现中间相。

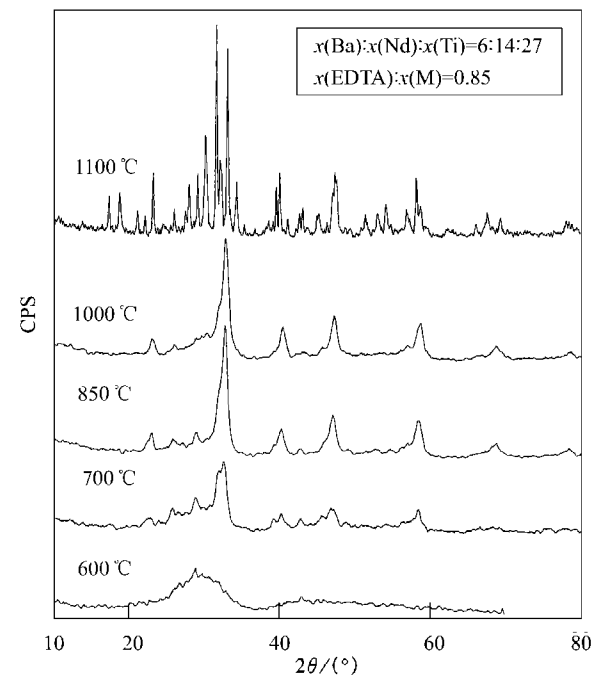


图 3 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) 前驱体 ($x(\text{EDTA})/x(\text{M})=0.85$) 在不同温烧 3 h 的 X 射线衍射谱

Fig 3 XRD patterns of $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) precursor after calcined at various temperatures for 3 h ($x(\text{EDTA})/x(\text{M})=0.85$)

由此可见, $x(\text{EDTA})/x(\text{M})$ 值对粉末的结晶温度有重要影响。 $x(\text{EDTA})/x(\text{M})$ 值较小 (0.85) 时, 虽然在较低温度 (700°C) 下开始结晶, 但在更高的温度 ($1\,100^\circ\text{C}$) 才能结晶完全。 $x(\text{EDTA})/x(\text{M})$ 值对树脂中间体的表观体积却没有明显影响。因此, 通过 EDTA 途径合成 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) 陶瓷粉末时, 取 $x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$ 较好。Tai 等^[9] 改变 $x(\text{EG})/x(\text{CA})$ (CA 为柠檬酸) 比, 详细研究了聚合物凝胶的发泡特性, 发现 $x(\text{EG})/x(\text{CA})=1$ 时树脂中间体的表观体积最大, 便于得到无团聚的氧化物粉末^[9]

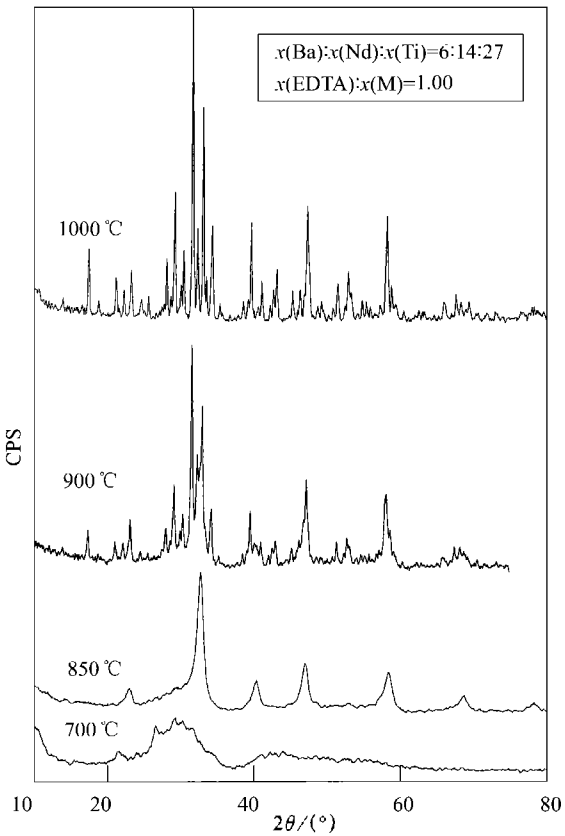


图 4 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) 前驱体 ($x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$) 在不同温度预烧 3 h 的 X 射线衍射谱

Fig 4 XRD patterns of $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) precursor after calcined at various temperatures for 3 h ($x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$)

如果采用该路, 所有原料用硝酸盐, $x(\text{CA})/x(\text{EG})=1$ 及 $x(\text{CA})/x(\text{NO}_3^-)=1\sim2$, CA 和 EG 的用量将分别变为 EDTA 和 EG 的 2.30~4.60 和 0.57~1.15 倍。显然, 本方法更经济, 且形成的凝胶更稳定, 因为 EDTA 与金属离子的稳定常数比 CA 的大^[11-13]。同时, 本方法获得了多孔柔软的树脂中间体。当 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) 粉末的计算质量为 52 g 时, 树脂中间体的表观体积达 9 000 mL。而且, 因为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 容易从溶液中结晶, 所以溶液中的自由 NO_3^- 越少越好。另外, 在本方法中, 若硝酸过多, 容易很快形成白色凝胶, 即使搅拌亦如此, 这不利于凝胶的进一步脱水, 焦化后树脂中间体的表观体积要小得多。在 $1\,320\sim1\,350^\circ\text{C}$ 烧结的 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) ($x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$) 陶瓷的微波介电性能如表 1 所示。其介电常数 ϵ 和 Q_f 值分别在 $84.8\sim87.4$ 和 $8\,440\sim8\,710\text{ GHz}$ 范围。与 $1\,000^\circ\text{C}$ 预烧的样品相比, 850°C 预烧的样品的密度和 ϵ 较小, 但 Q_f 值相当。另外, 密度大的

样品的 ϵ 也大。850 $^{\circ}\text{C}$ 预烧的样品的收缩率要大些。因此, 综合而言, 预烧温度为 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时较好。

表 1 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=2/3$) 陶瓷的微波介电性质

Tab. 1 Microwave dielectric properties of Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=2/3$) ceramics derived from $x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$ precursors

预烧温度 $^{\circ}\text{C}$	烧结温度 $^{\circ}\text{C}$	样品大小 $\text{mm}\times\text{mm}$	$\frac{d}{(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})}$	$\frac{f}{\text{GHz}}$	ϵ	$\frac{Q_f}{\text{GHz}}$
850	1 330	9.12 $\times$ 4.64	5.52	4.93	84.8	8 500
850	13 50	9.09 $\times$ 4.65	5.54	4.92	85.2	8 630
1 000	1 320	9.86 $\times$ 4.50	5.60	4.81	86.7	8 440
1 000	1 330	9.86 $\times$ 4.99	5.64	4.51	87.4	8 670
1 000	1 340	9.86 $\times$ 4.95	5.64	4.53	87.1	8 710
1 000	1 350	9.85 $\times$ 4.88	5.60	4.58	87.1	8 480

根据表 1, 烧结温度对 ϵ 和 Q_f 的影响如图 5 所示。在 1 320~1 350 $^{\circ}\text{C}$ 的烧结温度范围内 (预烧温度为 1 000 $^{\circ}\text{C}$), ϵ 变化不大, 但 Q_f 随烧结温度的增加而增加, 在 1 340 $^{\circ}\text{C}$ 达到最大值, 然后降低。Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=2/3$) 陶瓷的最好的微波介电性能为: $\epsilon=87.1$, $Q_f=8\,710\,\text{GHz}$ 。与固相反应法相比 ($\epsilon=83$, $Q_f=8\,550\,\text{GHz}$)^[2], 性能稍好。

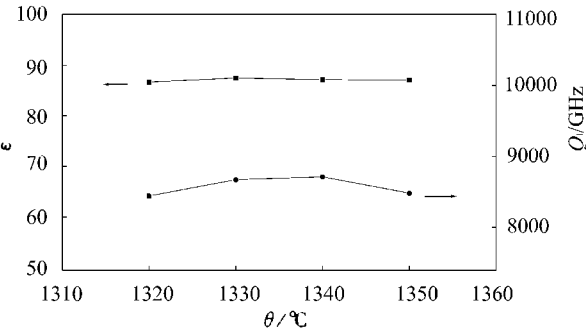


图 5 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=2/3$) 陶瓷 ϵ 和 Q_f 与烧结温度的关系 (预烧温度为 1 000 $^{\circ}\text{C}$)
Fig. 5 Changes of ϵ and Q_f with sintering temperatures (calcination temperature: 1 000 $^{\circ}\text{C}$)

3 结 论

- (1) 以 EDTA 为络合剂, EG 为酯化剂, 得到多孔的 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 树脂前驱体; 通过 EDTA 途径能得到微波介电性能好的 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=2/3$) 陶瓷。
- (2) $x(\text{EDTA})/x(\text{M})$ 值对前驱体粉末的结晶温度和结晶度有重要影响, 但对树脂中间体的表观体积却没有明显影响。实验证明取 $x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$ 较好。
- (3) 将 $x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$ 前驱体在空气中不同温度下预烧 3 h, Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 相在 850 $^{\circ}\text{C}$ 开始形成, 在 900 $^{\circ}\text{C}$ 基本形成, 在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 完全形成。

- 并且结晶过程中没有出现第二相。
- (4) 预烧温度和烧结温度对 Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=2/3$) 陶瓷介电常数 ϵ 和品质因素 Q_f 有影响, 当 $x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$, 预烧温度为 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 烧结温度为 1 340 $^{\circ}\text{C}$ 时, 微波介电性能最好: $\epsilon=87.1$, $Q_f=8\,710\,\text{GHz}$ 。

参考文献:

[1] KOLAR D, STADLER Z, GABRSCEK S, et al. Ceramic and dielectric properties of selected compositions in the BaO—Nd₂O₃—TiO₂ system[J]. Ber Deutsch Keram Ges, 1978, 55 (7): 346—348.

[2] NEGAS T, DAVIS P K. Materials and process for wireless communications // DAVIS P K, LING H, ed. Ceramic transactions[M]. Westerville OH: The American Ceramic Society, 1995: 179—196.

[3] OHSATO H, OHASHI T, NISHIGAKI S, et al. Fomation of solid solutions of new tungsten bronze type microwave dielectric compounds Ba_{6-3x}Ln_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ (R=Nd and Sm, 0≤x≤1) [J]. Jpn J Appl Phys, 1993, 32(9B): 4323—4326.

[4] OHSATO H. Science of tungstenbronze-type like Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ (R= rare earth) microwave dielectric solid solutions [J]. J Europ Ceram Soc, 2001, 21(15): 2703—2711.

[5] OHA STO H, IMAEDA M. The quality factor of the microwave dielectric materials based on the crystal structure—as an example, the Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ (R= rare earth) solid solutions[J]. Mater Chem Phys, 2003, 79(2—3): 208—212.

[6] VARFOLOMEEV M B, MIRONOV A S, KOSTOMAROV V S, et al. The synthesis and homogeneity ranges of the phases Ba_{6-x}Nd_{8+2x/3}Ti₁₈O₅₄[J]. Russ J Inorg Chem, 1988, 33(4): 607—608.

[7] MATVEEVA R G, VARFOLOMEEV M B, IY YUSHCHENKO L S. Refinement of the composition and crystal structure of Ba_{3.75}Pr_{9.5}Ti₁₈O₅₄[J]. Russ J Inorg Chem, 1984, 29(1): 17—19.

[8] PECHINI M. Method of preparing lead and alkaline earth

titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor [P]. US Patent No 3330697, 1967.

[9] LESSING P A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors[J]. Am Ceram Soc Bull, 1989, 68(5): 1002—1007.

[10] TAI L W, LESSING P A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: part I. Optimization of polymeric precursors[J]. J Mater Res, 1992, 7(2): 502—510.

[11] FRANSAER J, ROSS J R, DELAEY L, et al. Sol gel preparation of high- T_c B-Ca-Sr-Cu-O and Y-Ba-Ca-O superconductors[J]. J Appl Phys, 1989, 65(8): 3277—3279.

[12] CHEN F H, KOO H S, TSENG T Y. Characteristics of the high- T_c superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu oxides derived from an ethylenediamine tetraacetic acid precursor. [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(1): 96—102.

[13] 何艳艳,唐霞辉,周毅,等.液相混合法合成 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 研究[J]. 无机材料学报,2001, 16(6): 1139—1143.

[14] HAKKI B W, COLEMAN P D. A dielectric resonator method of measuring inductive in the millimeter range[J]. IRE Trans Microwave Theory &Tech, 1960, 8: 402—410.

[15] TAKAHASHI J, IKEGAMI T. Occurrence of dielectric 114 compound in the ternary system $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Ln= Nd, La and Sm) II, reexamination of formation of isostructural ternary compounds in identical systems. [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(8): 1873—1879.

Polymeric Precursor Synthesis of $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ Ceramics

ZENG Chun lian¹, HE Yan yan², XU Ye Bin², SONG Shao yun³

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Institute of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
3. Institute of Entomology &State Key Laboratory for Biocontrol, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ was synthesized by the polymeric precursor method using ethylenediaminetetraacetic acid as a chelating agent and ethylene glycol as the esterification agent. DTA, TG and XRD were used to characterize the precursors and derived oxide powders. The effect of the molar ratio of EDTA to total concentration of metal cations on the crystallization behavior of $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ was investigated. $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) ceramics derived from $x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$ precursors were sintered at different temperatures and their microwave dielectric properties were measured. Single phase $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) was obtained from $x(\text{EDTA})/x(\text{M})=1.00$ precursor at 900 °C for 3h, without the formation of intermediate phase. Precursor at 1 000 °C the $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) ceramics sintered at 1 340 °C for 3 h had excellent microwave dielectric characteristics with $\epsilon=87.1$, $Q_f=8\,710\text{ GHz}$.

Key words: $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$; EDTA ; liquid mixing method; microwave dielectric properties