

SrTiO₃ 系电子陶瓷粉的液相合成

张士成 陈炳辰 韩跃新

(东北大学资源与土木工程学院 沈阳 110004)

摘 要 钛酸锶系电子陶瓷粉的液相合成方法有溶胶-凝胶(sol-gel)法、喷雾干燥法、共沉淀法、水热法等,本文分别介绍了它们的工艺及最新研究进展,并重点分析了水热合成钛酸锶系电子陶瓷粉的控制因素和发展趋势。

关键词 钛酸锶 液相合成 水热法 共沉淀法 溶胶-凝胶法 喷雾干燥法

Solution Synthesis of Fine Powders of Strontium Titanate Base Electroceramics

ZHANG Shicheng, CHEN Bingchen, HAN yuexin

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract The solution synthesis is an important route for preparation of fine powders of Strontium Titanate Base Electroceramics(STBE). In this paper four methods, namely sol-gel, spray drying, coprecipitation, and hydrothermal synthesis, have been introduced. The synthetic processes and the latest research progress were reviewed. Among them, coprecipitation has been used commercially, and others still are in the research and development stage. All this four methods can be used for synthesis of nanometer size STBE powder. The powder can be synthesis directly by using hydrothermal method, and the calcination is not necessary as other methods. Hydrothermal synthesis is a method with high potential. The control factors and development tendency of hydrothermal synthesis of STBE are discussed in details.

Key words Strontium titanate, Solution synthesis, Hydrothermal synthesis, Coprecipitation, Sol-gel, Spray drying

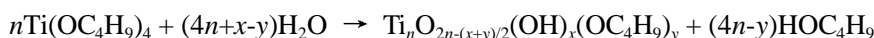
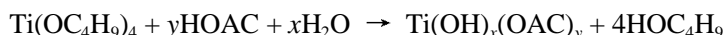
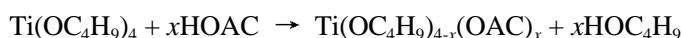
钛酸锶系电子陶瓷是以 SrTiO₃、(Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃、(Sr_{1-x}Ba_x)TiO₃、(Sr_{1-x}Pb_x)TiO₃、(Sr_{1-x-y}Ba_xPb_y)TiO₃ 等为基体的陶瓷材料,具有介电损耗小、色散频率高、热稳定性好等优点,广泛应用于高压电容器、晶界层电容器、压敏电阻、热敏电阻及其它电子元件。陶瓷产品通常由粉体烧结制得,烧结体的性能继承了原始颗粒的特性,因此,随着电子陶瓷材料的发展,对粉体性能的要求越来越高,需要严格控制颗粒的均一性、纯度、粒度和化学计量比等。传统的固相反应法制备的钛酸锶系电子陶瓷已不能满足该要求,为此,开发出了许多化学液相粉体制备方法,如溶胶-凝胶(sol-gel)法、喷雾干燥法、共沉淀法、水热法等。液相法是目前实验室和工业上应用最为广泛的颗粒制备方法,其主要特征表现在以下几方面^[1]:(1)可以精确控制化学组成;(2)容易添加微量有效成分,制成多组分的均一粉体;(3)超细颗粒的表面活性好;(4)容易控制颗粒的形状和粒度;(5)工业化生产成本较低。鉴于此,本文介绍了钛酸锶系电子陶瓷粉的液相合成方法。

1 溶胶-凝胶(Sol-Gel)法

溶胶-凝胶法是指金属有机或无机化合物经过溶液-溶胶-凝胶-干燥,再经煅烧(或热处理)

而获得氧化物粉体的方法。溶胶-凝胶法所用原料包括金属醇盐、醋酸盐、乙酰丙酮盐、硝酸盐、氯化物等。其中金属醇盐具有容易用蒸馏和再结晶技术提纯、可溶于普通有机溶剂、易水解等特点,被广泛用于溶胶-凝胶法制备粉体,其缺点是金属醇盐价格昂贵,且醇盐的常用溶剂通常有毒。目前此法用于工业生产的有氧化铝、氧化钴等粉末的制备。

用溶胶-凝胶法制备钛酸锶系电子陶瓷粉还处于研究探索阶段。其基本工艺过程是,首先以钛醇盐与锶盐(包括锶的有机化合物)为原料,以有机化合物为螯合物、醇作为溶剂,来制备均质的溶胶,凝胶,经干燥后,于 900℃煅烧数小时,便可得到钛酸锶粉末。该方法的关键是制得均质的凝胶,凝胶的形成是由于体系中生成了多聚物,如 $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OAC})_y$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_x(\text{OAC})_y$ 、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-(x+y)/2}(\text{OH})_x(\text{OC}_4\text{H}_9)_y$ 等。锶离子因静电作用均匀的吸附在凝胶主体中,在煅烧过程中反应生成钛酸锶。凝胶的形成机理如下:



陈贞亮等^[4]采用该法制得了粒度为 47.1~49.7nm 的球形钛酸锶粉末。首先,将醋酸锶溶于蒸馏水中(A液),将钛酸四丁酯溶于异丙醇中(B液),然后在剧烈搅拌下,将 A 液逐滴加入到 B 液中,继续搅拌 1~5min,空气中静置一段时间后,便可形成乳白色的均质凝胶。待凝胶老化析出异丙醇和水后,再置于红外灯下烘干,最后在 800℃下煅烧 2h,便可制得钛酸锶粉末。孔令兵等^[5]用溶胶-凝胶法制备了复合氧化物($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5-x}\text{Pb}_x$) TiO_3 微粉。

2 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将含有所需正离子的某种金属盐配成溶液或微乳液,然后将其喷雾干燥,干粉经热处理即可得到各种氧化物的超微颗粒。采用喷雾干燥法制备钛酸锶粉末的报道较少,Varma 等^[2,3]在这方面做了一些工作,但还不太成熟。其制备方法是,将钛酸异丙酯($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 14.1mL)滴加入异丙醇(25mL)和乙酸(25mL)的混合液中,然后将硝酸锶溶液(10g 硝酸锶溶于 100mL 蒸馏水中)滴入其中,形成凝胶,再将凝胶在异丙醇水溶液(1:1)中分散后喷雾干燥,最后在 650℃下煅烧得钛酸锶粉末。喷雾干燥法的化学反应机理与溶胶-凝胶法基本相同,只是工艺稍有差别,从而使制得的颗粒流动性较好。

3 共沉淀法

共沉淀法是将含有两种或两种以上的金属离子的水溶液同 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等混合,得到难溶性的氢氧化物、碳酸盐、草酸盐等沉淀,然后加热分解得氧化物粉末。

钛酸锶粉体的制备多采用草酸共沉淀法^[6~8],以 TiCl_4 为钛源,以氯化锶 SrCl_2 为锶源,用草酸作沉淀剂。工艺流程见图 1。首先将四氯化钛、氯化锶、草酸配成一定浓度的溶液,进行精制。然后将氯化锶和四氯化钛按 $n(\text{Ti}):n(\text{Sr})=1:1.01$ 进行混合制成锶-钛混合液。再将混合液在 60~80℃缓慢加入到草酸溶液中,反应 2~3h,得到 $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,过滤洗涤除去 Cl^- ,烘干后于 900℃下煅烧 2~3h,得钛酸锶粉体。产品钛酸锶的物相属立方晶系,粒度小于 1μm。

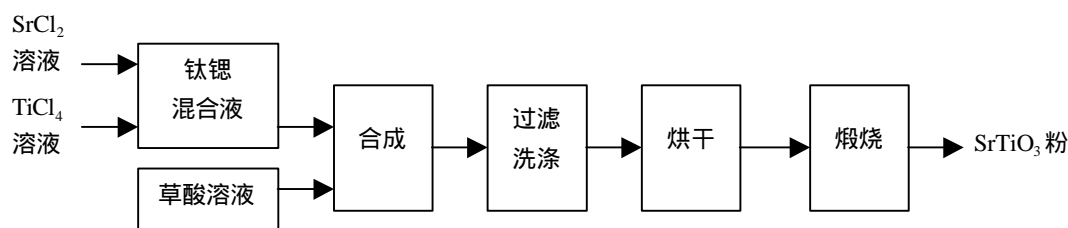
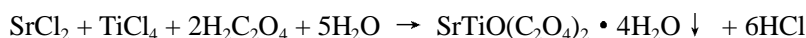


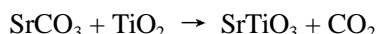
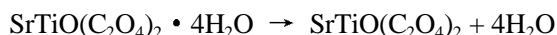
图 1 草酸共沉淀法制备钛酸锶粉工艺流程

草酸共沉淀法的化学反应过程包括前驱物的制备和前驱物的分解两步，其化学反应机理如下：

前驱物的制备：



前驱物的分解：



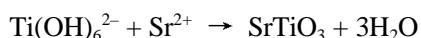
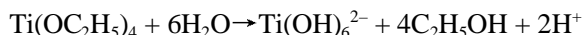
采用上述方法，反应过程中都存在 Cl^- ， Cl^- 很难洗涤，因此 Potdar 等^[9]采用草酸钛氧钾 ($\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) 和硝酸锶作为原料，制备了钛酸锶粉。

采用共沉淀法还可制备多组分的钛酸锶系电子陶瓷粉。其反应机理与制备单组分的钛酸锶粉体相似，只是反应原料不同。例如，王德君等^[10]以钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、硝酸锶、硝酸铅为原料，用草酸共沉淀法制备了钕掺杂的 $(\text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ 粉末；邹秦等^[12]采用另一种化学共沉淀法——甲酸盐/柠檬酸溶液酒精脱水的方法制备了 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 粉末。

4 水热法

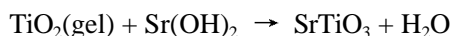
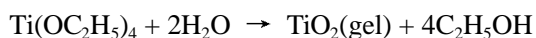
水热法是通过高压釜中适宜水热条件下的化学反应实现从原子、分子级的微粒构筑和晶体生长。此法制备的粉体具有极好的性能，粉体晶粒发育完整，晶粒小且分布均匀，团聚程度小，烧结性良好。某些种类粉体的水热法已实现工业化生产，如：日本 Showa、Denk.K.K. 生产的 Al_2O_3 粉，Chichiba Cement Co Ltd 生产的 ZrO_2 粉等。

1963 年 Christensen A N 等^[13]用水热法合成了一系列 ABO_3 型钙钛矿。随后对钙钛矿的水热合成研究逐渐增多，但多集中在应用较多的 BaTiO_3 、 PbTiO_3 等粉体。随着对钛酸锶系电子陶瓷性能的开发，80 年代以后对钛酸锶粉的水热合成研究也逐渐增多。水热法合成钛酸锶的一般工艺见图 2。根据前驱物的不同，水热反应制备钛酸锶粉末有两种化学反应机理^[25]，酸碱反应机理和凝胶机理。以 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 作为钛源为例，其它原料的化学反应机理与此相似。酸碱反应机理是，钛烷氧化物首先水解形成 $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ ，然后与碱土金属阳离子中和，反应方程式为：



凝胶机理是，首先钛金属有机化合物水解形成 TiO_2 凝胶， OH^- 吸附于凝胶颗粒表面，使其带负电，然后锶离子扩散到颗粒内部，平衡电性，最后凝结排除水分子，形成三维钙钛矿结构。

反应方程式为:



采用水热法能从液相中直接得到钛酸锶粉体, 锶和钛在液相中得到充分混合, 化学组分均一, 结晶完整, 粒度细, 而且省去了高温煅烧工艺, 实现了低温合成。因此在更温和的温度条件下合成性能更优异的粉体, 一直是水热合成钛酸锶粉体研究的主要目标, 解决此问题的关键在于水热反应前驱物的制备和水热反应条件的控制。

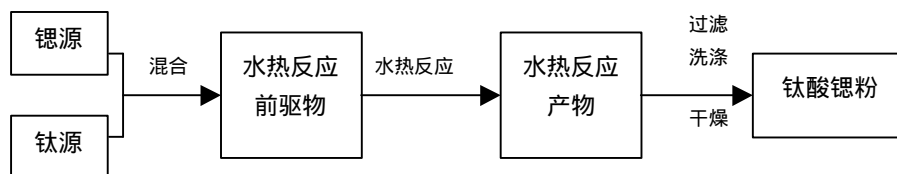


图 2 水热合成钛酸锶一般工艺流程

4.1 水热反应前驱物的制备

水热反应前驱物的性能与所选用的原料有关。用于钛酸锶水热合成的原料, 锶源主要有氢氧化锶 ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锶 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、醋酸锶 ($\text{Sr}(\text{Ac})_2$)、氯化锶 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 等; 钛源主要有四氯化钛 (TiCl_4)、钛的烃氧化物 ($\text{Ti}(\text{OR})_4$, 如钛酸乙酯、钛酸异丙酯、钛酸丁酯等)、水合二氧化钛 ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、结晶二氧化钛 (包括锐钛矿和金红石) 等。

一般锶源在水热条件下都溶于水, 它们的溶解在水热反应中不是控制反应速度的步骤, 因此不同的锶源对产物性能的影响不大, 为了避免杂质离子的影响, 多采用氢氧化锶, 但氢氧化锶在空气中易吸收 CO_2 而生成 SrCO_3 杂质。

由于钛源的性质差别较大, 四氯化钛和钛的烃氧化物在水中水解为水合二氧化钛, 其溶解度相对较高, 水热反应活性高, 但不同的水解条件得到的水合二氧化钛活性也存在差异; 而结晶二氧化钛在水热条件下的溶解度比水合二氧化钛的溶解度小, 水热反应活性较差, 因此如何使锶和钛混合更均匀, 达到分子尺度的混合, 关键在于钛源和水热反应前驱物制备工艺的选择。另外在原料和水热反应前驱物制备工艺选择时, 还要统筹考虑成本和工艺的复杂程度, 以适应工业生产的需要。

4.1.1 以结晶二氧化钛为钛源 将结晶二氧化钛直接与锶源混合即可得到水热反应前驱物, 但由于二氧化钛的溶解度较低, 反应活性差, 使得水热反应温度相对较高, 反应时间较长, 产品粒度较大, 但该工艺较简单, 原料来源较丰富、性质稳定、易储存。Kutty 等^[14]用结晶二氧化钛和氢氧化锶在 $180\sim 280^\circ\text{C}$ 下, 水热反应 4~8h, 得到粒度为 $0.1\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 的钛酸锶颗粒。Roeder 等^[15]用 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 和纳米 TiO_2 (锐钛矿 90(wt)%, 金红石 10(wt)%) 为原料, 80°C 下水热反应 48h, 得到粒度小于 100nm 的 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 粉。

4.1.2 以四氯化钛或钛的烃氧化物为钛源 以四氯化钛或钛的烃氧化物为钛源合成钛酸锶, 水热反应前驱物的制备工艺对反应活性和产物性能的影响较大, 根据四氯化钛或钛的烃氧化物的水解和锶与钛混合的先后顺序不同, 将前驱物的制备分为分步沉淀和共沉淀两种工艺。

分步沉淀工艺是首先将四氯化钛或钛的烷氧化物水解得到水合二氧化钛凝胶, 洗涤除去杂质离子(如 Cl^- 离子等), 然后与锆混合, 得到前驱物^[16,17]。该前驱物活性的高低与水合二氧化钛的粒度和均匀程度有关, 粒度越细, 反应越快越完全。将四氯化钛或钛的烷氧化物与醇(如乙醇^[18])、酸(如乙酸^[19])等混合, 然后再在水或碱溶液中水解, 可得到更细的沉淀。另外, 还可通过添加高分子分散剂(如聚乙烯醇 PVA^[20]、羟基纤维素 HPC^[18])减小沉淀的粒度和提高沉淀的均匀性。

共沉淀工艺是首先将四氯化钛或钛的烷氧化物与锆源配制成醇溶液或酸水溶液, 在水或碱溶液中水解得到水热反应前驱物。例如, Kononyuk 等^[21]将四氯化钛配制成 HCl 水溶液, 然后与 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaOH 溶液混合 ($\text{pH}>13$), 以此为前驱物在 $55\sim 100^\circ\text{C}$ 下水热反应 $2\sim 6\text{h}$, 或在常温下反应 96h , 都得到了钛酸锆颗粒, 粒度为 $10\sim 100\text{nm}$; Moon 等^[22]将钛酸异丙酯与乙酰丙酮(Hacac)混合 ($n(\text{Ti}):n(\text{Hacac})=1:1$) 后用乙醇稀释 ($n(\text{Ti}):n(\text{乙醇})=1:10$), 然后与醋酸锆溶液混合, 加入 2.0mol/L KOH 溶液中共沉淀出锆钛氢氧化物前驱体; Chaput 等^[23]将含有钛或锆的有机物(通常为丁氧基化合物)与丁二醇的混合物(物质的量之比 $1:1$), 在不含 CO_2 的气氛中, 在温度为 80°C 、浓度为 2.5mol/L 的氢氧化钡或氢氧化锆溶液中水解, 得到亚微米($\text{B}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$ 颗粒; Chen D 等^[24]将 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=4.6$) 和乙酰丙酮在 N_2 气氛中溶于二甲氧基乙醇(2-methoxyethanol, MOE) (Sr 的浓度为 0.2mol/L , 摩尔比 $\text{Sr}:\text{Hacac}=1:1$), 将 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和乙酰丙酮滴入 MOE 中 (Ti 的浓度为 0.2mol/L , 摩尔比 ($n(\text{Ti}):n(\text{Hacac})=1:1$), 然后将同体积的上述两溶液混合, 加入 KOH 溶液中沉淀, 沉淀经洗涤得到水热反应前驱物。

与分步沉淀工艺相比, 共沉淀工艺制备的前驱物, 锆与钛的混合较均匀, 但两种工艺对水热反应产物性能的影响不同的研究者说法不一, Diaz-Guemes 等^[25]认为共沉淀工艺的水热反应产物粒度较小, 而 Kao 等^[19]则认为分步沉淀工艺制得的含钛凝胶颗粒($40\sim 60\text{nm}$)比共沉淀工艺制得的含钛锆凝胶颗粒($100\sim 150\text{nm}$)小, 从而使分步沉淀工艺制得的钛酸锆颗粒($40\sim 50\text{nm}$)比共沉淀工艺制得的钛酸锆颗粒($100\sim 120\text{nm}$)粒度小, 因此前驱物制备工艺对产物的影响还有待进一步研究。

4.2 水热反应条件的控制

钛酸锆水热合成的控制因素主要有温度、反应时间、 pH 、 Sr/Ti 物质的量之比、 Sr 浓度、反应介质等。

水热反应的温度与反应时间、水热反应前驱物等存在相互制约的关系。1963 年 Christensen 等^[13]采用水热法由新制的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和氢氧化锆制备钛酸锆, 是在 $380\sim 450^\circ\text{C}$ 的高温下进行的。随着对低温水热合成钛酸锆的研究, 目前已可以在 100°C 以下水热合成钛酸锆^[19,21,22], 但低温反应要采用活性较高的前驱物。采用结晶二氧化钛作为钛源, 需要较高的反应温度, 且反应时间较长^[14]。随反应温度的升高和反应时间的延长, 产物的粒度增大^[17,25,26]。

关于反应液相 pH 的影响, Lencka 等^[27,28]开发了一个包含活度系数的综合热力学模型, 模拟了 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 SrTiO_3 和 CaTiO_3 等多种钙钛矿材料的水热反应, 模拟计算结果表明温度为 90°C 时, $\text{pH}>8.2$ 即可得到 SrTiO_3 ; 温度为 160°C 时, $\text{pH}>7.1$ 即可得到 SrTiO_3 , 制得纯度大于 99.995% 产品的 pH 要比开始生成 SrTiO_3 的 pH 大 2 左右。该结果与其它研究者^[22,26]的实验结

果都表明,在酸性和中性环境中水热反应不能合成钛酸锶相,增大 pH 能促进水热反应的进行,只是实验值稍偏大一些, $\text{pH} > 13$ 时才能得到钛酸锶相。

理想钛酸锶产物的 Sr/Ti 比应该为化学计量比,即 $n(\text{Sr}):n(\text{Ti})=1:1$;但如果反应不完全,则钛会转化为结晶二氧化钛,很难与钛酸锶分离,而未反应的锶主要以氢氧化锶的形式存在,很容易洗掉,因此原料配比一般 $n(\text{Sr}):n(\text{Ti}) \geq 1$ 。另外, $n(\text{Sr}):n(\text{Ti})$ 比对产物性能也有影响,随 $n(\text{Sr}):n(\text{Ti})$ 的增大,产品粒度减小^[17]。

弱极性溶剂能降低极性组分的过饱和浓度,以醇(如异丙醇^[20,26]、1,4-丁二醇^[22]等)或醇水混合液^[25]作为反应介质,在反应开始时能生成大量晶核,并能抑制晶体生长,使产物粒度减小。

另外,在多组分钛酸锶系电子陶瓷粉的水热合成方面,也进行了一系列研究,合成了 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ^[15,26]、 $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ ^[23]、 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ^[29]等粉体,而且还可以进行微量成分掺杂^[23]。

从目前对钛酸锶水热合成的研究来看,主要集中在对低温条件的研究,并且已经取得了一定成果,但多采用钛的烃氧化物作为钛源,钛的烃氧化物不是常用化工原料,成本较高,而且对潮气高度敏感,在制备和储存过程中要有昂贵的设备来防止它们的分解,不适合于工业生产。对价格便宜、性能稳定的钛源(如工业常用化工原料四氯化钛、性能稳定的结晶二氧化钛、硫酸法制备钛白粉的中间产物水合二氧化钛等)进行钛酸锶水热合成研究,将会有更大的工业应用价值。

5 结语

钛酸锶系电子陶瓷粉的液相合成方法有溶胶-凝胶(sol-gel)法、喷雾干燥法、共沉淀法、水热法等。其中共沉淀法制备钛酸锶系电子陶瓷粉已经应用于工业生产,其它液相法还处于研究开发或论证阶段。所述四种方法都能制得纳米级钛酸锶系电子陶瓷粉颗粒,但从制备工艺角度比较,除水热法外,其它三种方法都需要煅烧工序;喷雾干燥法和溶胶-凝胶法所用原料必须能在水或非极性介质中配成溶液,对于钛源来说,只有采用四氯化钛或钛的烃氧化物,而且一般需要配成有机溶液,成本较高。因此,水热法是一种很有潜力的液相合成钛酸锶粉的方法,发展前景看好。针对水热法制备钛酸锶系电子陶瓷粉工艺和研究现状,开展价格便宜、性能稳定的钛源(如工业常用化工原料四氯化钛、性能稳定的结晶二氧化钛、硫酸法制备钛白粉的中间产物水合二氧化钛等)水热合成钛酸锶的研究,将会促进水热合成钛酸锶的工业化,我们已在这方面做了一些工作,有关内容将另文报导。

参考文献

- [1] 卢寿慈.粉体加工技术.北京:中国轻工业出版社,1999:194.
- [2] Varma H K, Pillai P K, Sreekuma M M et al. Br. Ceram. Trans. J., 1991,90: 189~191.
- [3] Varma H K, Pillai P K, Mani T V et al. J. Am. Ceram. Soc., 1994,77(1): 129~132.
- [4] 陈贞亮,王政存,申承民等.功能材料,1999,30(6): 633~635.
- [5] 孔令兵,张良莹,姚熹.功能材料,1997,28(2): 146~149.
- [6] 周世平.电子元件与材料,1989,8(5): 34~36.
- [7] 雷建恒.无机盐工业,1990(1): 11~13.
- [8] Wang F, Lauri N. Materials Research Bulletin, 1994,29(4): 451~458.
- [9] Potdar H S, Deshpande S B, Godbole P D et al. J. Mater. Res., 1992, 7(2): 429~434.
- [10] 王德君,周济,桂治轮等.无机材料学报,1997,12(2): 231~236.
- [11] 龚红宇,范素华,赵宗显等.复合材料学报,1999, 16(2): 121~124.

- [12] 邹秦,刘阳春,李明红等.无机材料学报, 1994,9(2): 166~172.
- [13] Christensen A N, Rasmussen S E. Acta. Chem. Scand.,1963,17(3): 845.
- [14] Kutty T R N, Vivekanandan R, Murugaraj P. Mater. Chem. Phys., 1988, 19: 533~546.
- [15] Roeder R K, Slamovich E B. J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82(7): 1665~1675.
- [16] 胡嗣强,黎少华.化工冶金, 1994,15(4): 316~321.
- [17] Um M H, Kumazawa H. J. Mater. Sci., 2000, 35: 1295~1300.
- [18] Choi J Y, Kim C H, Kim D K. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81(5): 1353~1356.
- [19] Kao C F, Yang W K. Mater. Sci. Eng., 1996, B38: 127~137.
- [20] Avudaiithai M, Kutty T R N. Mat. Res. Bull., 1987, 22: 641~650.
- [21] Kononyuk I F, Lomonosov V A, Panasyugin A S et al. Key Eng. Mater., 1997, 132~136: 117~120.
- [22] Moon J, Kerchner J A, Krarup H et al. J. Mater. Res., 1999,14(2): 425~435.
- [23] Chaput F, Boilot J P. J. Mater. Sci. Lett.,1987, 6: 1110~1112.
- [24] Chen D, Jiao X, Zhang M. J. Euro. Ceram. Soc., 2000, 20(9): 1261~1265.
- [25] Diaz-Guemes M I, Carreno T G, Serna C J et al. J. Mater. Sci., 1989,24: 1011~1014.
- [26] Klee M. J. Mater. Sci. Lett., 1989, 8: 985~988.
- [27] Lencka M M, Riman R E. Ferroelectrics, 1994, 151: 159~164.
- [28] Lencka M M, Riman R E. Chem. Mater., 1993, 5: 61~70.
- [29] 朱连杰,徐跃华,冯守华.高等学校化学学报, 1996, 17(12): 1824~1827.