

Ba₄Ti₁₃O₃₀ 陶瓷的制备及其介电性能表征

王家强, 赵泽颖, 金灯仁*

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要:利用烧结过程中固相反应产生的额外烧结推动力,在 1 200℃、常压烧结的条件下,通过混相烧结的方法成功制备了晶粒均匀、致密的纯相 Ba₄Ti₁₃O₃₀陶瓷,研究了 Ba₄Ti₁₃O₃₀相的合成规律、烧结性能及其显微结构的演变规律,并表征了 Ba₄Ti₁₃O₃₀材料的介电性能。结果表明,用固相反应法合成的 BaTiO₃粉体与 TiO₂在 1 150℃下即可合成 Ba₄Ti₁₃O₃₀相,且在 1 150~1 250℃温度范围内均生成单相。当烧结温度为 1 200℃时,Ba₄Ti₁₃O₃₀陶瓷的相对密度达到最大值 95%,此时试样的微波性能最佳,其介电常数和品质因数 $Q \times f$ 分别为 40 和 66 273,其品质因数 $Q \times f$ 值远高于文献报道的 13 000;但当烧结温度提高到 1 230℃时陶瓷试样体密度略有下降并出现晶粒异常长大的现象,微波性能也随之急剧恶化,这是由其显微结构的变化所致。

关键词:Ba₄Ti₁₃O₃₀陶瓷;相合成;混相烧结;介电性能;微波性能

中图分类号:TM28

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)05-0182-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.032

Fabrication of Ba₄Ti₁₃O₃₀ ceramic and characterization of its dielectric property

WANG Jia-qiang, ZHAO Ze-ying, JIN Deng-ren*

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract:Dense Ba₄Ti₁₃O₃₀ ceramic with uniform grains and pure phase is successfully fabricated via a mixed-phase sintering method at 1 200°C and normal pressure, which making use of the additional sintering impetus provided by the solid-phase reaction during the solid-phase sintering process. The phase formation rule, sintering performance and microstructure evolution rule of Ba₄Ti₁₃O₃₀ ceramic are studied, and the dielectric property is characterized. Results show that Ba₄Ti₁₃O₃₀ phase can be synthesized at 1 150°C by using BaTiO₃ powder synthesized through the solid-phase reaction method and with TiO₂ powder as reagent. A single phase has been always formed during the temperature range of 1 150–1 250°C. As the sintering temperature is 1 200°C, the relative density of Ba₄Ti₁₃O₃₀ ceramic obtained reaches a maximum value of 95%, its microwave property is the best, and its dielectric constant and figure of merit $Q \times f$ are 40 and 66 273, respectively. Its quality factor is much higher than 13 000, the reported value. However, when the sintering temperature increases slightly to 1 230°C, the relative density of the ceramic sample decreases slightly, the phenomenon of abnormal grain growth occurs, and the microwave property deteriorates sharply, possibly caused by the change of its microstructure.

Key words:Ba₄Ti₁₃O₃₀ ceramic; phase synthesis; mixed-phase sintering; dielectric property; microwave property

BaO-TiO₂ 体系化合物具有优异的介电、压电和铁电等电学性能,常用于微波、压电以及介电调谐等器件中^[1-10]。其中,富钛相 Ba₄Ti₁₃O₃₀在 20 世纪 50 年代被初次合成,最初 Rase 和 Roy^[11]认为其结构为 BaTi₃O₇相;之后 Tillmanns 和 Negas^[12-13]通过粉末 X 射线衍射分析的方法将其确定为 Ba₄Ti₁₃O₃₀的结构,并在此基础上总结了 Ba₄Ti₁₃O₃₀相的合成条件,认为只有在 Ba:Ti 的摩尔比为 4:13、合成温度低于 1357℃时可以合成 Ba₄Ti₁₃O₃₀单相。本课题组^[14]在试图改善 (Ba, Sr) TiO₃ (BST) 陶瓷介电性能的温度稳定性的过程中,向 BST 陶瓷中加入 TiO₂ 时发现 Ba₄Ti₁₃O₃₀相的产生,并且在很大的 TiO₂ 添加范围内都只形成 BST 及 Ba₄Ti₁₃O₃₀相。说明 Ba₄Ti₁₃O₃₀是富钛相中相对较为稳定的结构,且 SrTiO₃ 的存在

有利于其合成。

Ba₄Ti₁₃O₃₀材料常用于与其他物质复合以提高材料的介电和机械性能。如 T. Palathinkal 和 H. Cheng^[15]通过在 (Ba, Sr) TiO₃ 厚膜中添加 Ba₄Ti₁₃O₃₀相,使 (Ba, Sr) TiO₃ 厚膜微波性能的品质因数 $Q \times f$ 值从 100 提高到 2 000,显著改善了厚膜的微波性能。Yasuhiro Nakai 等^[16]将 BaBi₄Ti₄O₁₅与 Ba₄Ti₁₃O₃₀复合制备了 BaBi₄Ti₄O₁₅-Ba₄Ti₁₃O₃₀复合陶瓷,通过添加体积分数为 39%的 Ba₄Ti₁₃O₃₀相使复合材料的断裂韧性 K_{IC} 由 1.0 MPa·m^{1/2}明显提高至 1.15 MPa·m^{1/2}。由此可见, Ba₄Ti₁₃O₃₀具有良好的介电和机械性能,但目前对 Ba₄Ti₁₃O₃₀材料本身性能的认识还不够,这与尚未制得高质量的 Ba₄Ti₁₃O₃₀陶瓷材料有关,因此需要制备出高质量的 Ba₄Ti₁₃O₃₀陶瓷材料。

收稿日期:2023-07-25;修回日期:2024-03-08

作者简介:王家强(1997-),男,硕士生,研究方向为介电陶瓷,1587138851@qq.com;金灯仁(1965-),男,博士,副教授,研究方向为铁电/压电、微波调谐与介电储能陶瓷,通讯联系人,drjin@shu.edu.cn。

在 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 材料的制备方面, Guo 等^[17] 以 Ba(dpm)₂ 和 Ti(OiPr)₂(dpm)₂ 为前驱体, 采用化学气相沉积法制备了 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 厚膜。Li 等^[18] 以乙酸钡 [Ba(CH₃COO)₂] 和二(2-羟基丙酸) 二氢氧化二铵合钛 (C₆H₁₈N₂O₈Ti) 为原料, 通过水热法成功合成了 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 纳米晶体, 而 MOHADESI A 等^[19] 以钛酸四丁酯 (C₁₆H₃₆O₄Ti) 和硝酸钡 [Ba(NO₃)₂] 为原料, 采用两步溶胶-凝胶法合成了 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 纳米复合材料粉末。Palathinkal 和 Cheng^[15] 通过固相烧结法制备了 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 陶瓷, 并测试出样品在微波下的品质因数 $Q \times f$ 值为 13 000, 但并未给出陶瓷样品的物相分析和显微形貌。为此, 笔者用固相反应法先合成 BaTiO₃, 再通过混相烧结法在常压下制备出纯相、致密的 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 陶瓷, 研究了其物相结构及微观形貌随烧结温度的变化情况, 并对其介电性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 实验步骤

以分析纯的 BaCO₃ 和 TiO₂ 为原料, 先将原料按 Ba:Ti 摩尔比为 1:1 称量, 在行星式球磨机中球磨 24 h 后将混合好的原料在 100℃ 下烘干并过筛, 在 1100℃ 下煅烧 2 h 得到 BaTiO₃ (BT) 粉料。按照 Ba:Ti 摩尔比为 4:13 将得到的 BT 粉料与 TiO₂ 混合, 经球磨、烘干、过筛后得到 BT 和 TiO₂ 的混合粉料。用质量分数为 2% 的聚乙烯醇 (PVA) 溶液对混合粉料进行造粒, 然后在 150 MPa 的单轴压力下将粉料压制成直径为 12 mm 的圆片, 将圆片进行等静压 (压力为 180 MPa, 保压 3 min) 处理后, 在 600℃ 下保温 3 h 将圆片中的 PVA 排出得到陶瓷素坯。最后将素坯在 1 150~1 250℃ 下烧结 4 h 后得到陶瓷样品。

1.2 结构表征及性能测试

1.2.1 结构表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX-2500V PC) 和拉曼光谱仪 (Raman, Xplora plus, HOBIRA, 激发波长 532 nm) 对样品进行物相分析, 并利用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-IT500 HR, 日本电子) 观察样品的微观形貌。

1.2.2 性能测试

利用精密阻抗分析仪 (Agilent E4980A; Agilent, santa Clara, USA) 测试样品的介电频谱。将精密阻抗分析仪与温控组件组合后, 在 20~600℃ 下测试样品的介电常数随温度的变化情况。最后用闭腔谐振

法测试样品的微波介电性能, 所用仪器为网络分析仪 (N5230A, Agilent Technologies)。

2 实验结果与讨论

2.1 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 陶瓷的烧结行为

在 1 150~1 250℃ 的温度下, 以 BaTiO₃ 和 TiO₂ 为瓷料烧结得到 5 组 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 陶瓷样品, 通过阿基米德排水法测试其相对密度来研究陶瓷样品的烧结行为。不同烧结温度下制得的陶瓷样品的相对密度如表 1 所示。

表 1 1 150~1 250℃ 下烧结制得的 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 陶瓷样品的

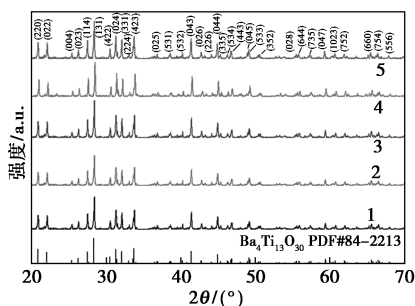
| 相对密度 | | |
|--------|--------|-------|
| 烧结温度/℃ | 相对密度/% | 气孔率/% |
| 1150 | 79.6 | 17.5 |
| 1180 | 89.7 | 6.3 |
| 1200 | 95.0 | 3.2 |
| 1230 | 94.5 | 4.8 |
| 1250 | 93.2 | 5.5 |

从表 1 中可以看出, 当烧结温度为 1 150℃ 时, 样品的相对密度仅为 79.6%, 说明样品此时还停留在烧结的初期; 当烧结温度升高到 1 200℃ 时, 试样的相对密度达到了 95%, 其相应的气孔率为 3.2%, 说明样品的烧结过程已经基本完成且试样已达到致密化; 当烧结温度升高到 1 230℃ 时, 样品的致密度略微下降, 气孔率相应提高, 此时通过 SEM 观察发现陶瓷样品中已出现了晶粒异常长大的现象, 这与其结晶能力强且组成元素简单有关。由此可见, Ba₄Ti₁₃O₃₀ 陶瓷的烧成温度范围很窄, 仅为 1 200℃ 附近的 50℃ 的温度范围; 采用混相烧结法能够在 1 200℃ 下烧结制备出致密的 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 陶瓷, 这正是利用了烧结过程中固相反应所产生的额外烧结推动力所致。

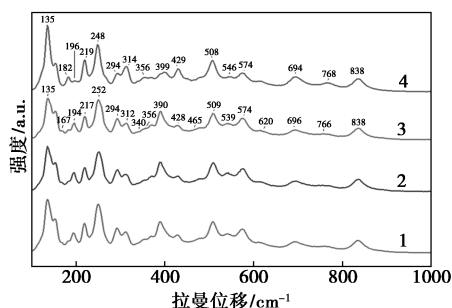
2.2 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 陶瓷的结构表征

利用 X 射线衍射仪及拉曼光谱分析仪研究以 BaTiO₃ 和 TiO₂ 为瓷料并通过混相烧结法制备得到的陶瓷样品, 结果如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出, 在 1 150℃ 烧结制得的样品的衍射峰与 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 相的标准谱 (PDF#84-2213) 一致, 但衍射峰的强度相对较弱, 说明在 1 150℃ 下 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 相已经形成但样品的晶粒结晶程度不高。当烧结温度升高到 1 200℃ 时样品的衍射峰明显增强, 此时样品的晶粒已经结晶良好。温度继续升高到 1 250℃ 时, 样品的衍射峰无明显变化, 因此 1 150~1 250℃ 下陶瓷样品均为 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 单相。为了更精细地表征样品的物

相结构,采用拉曼光谱仪对 1 150~1 250℃ 下烧结制备的样品进行分析,结果如图 1(b) 所示。从图 1(b) 中可以看出,在 1 150~1 230℃ 下烧结的陶瓷样品的谱线相似,其特征峰均为 135、152、182、196、219、248、294、314、356、370、399、429、508、546、574、609、768、837 cm^{-1} ,这与 Javadpour 和 Eror^[20] 的研究结果相吻合。此外,1 250℃ 烧结的样品的特征峰的峰位与其他样品峰位一致,在波数大于 135 cm^{-1} 且小于 508 cm^{-1} 范围内,其特征峰的峰形与其他样品不同,其具体原因有待进一步研究。综上可知,经 1 150~1 250℃ 混相烧结的样品中只存在 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 单相。



1—1 150℃; 2—1 180℃; 3—1 200℃; 4—1 230℃; 5—1 250℃
(a) $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷的 XRD

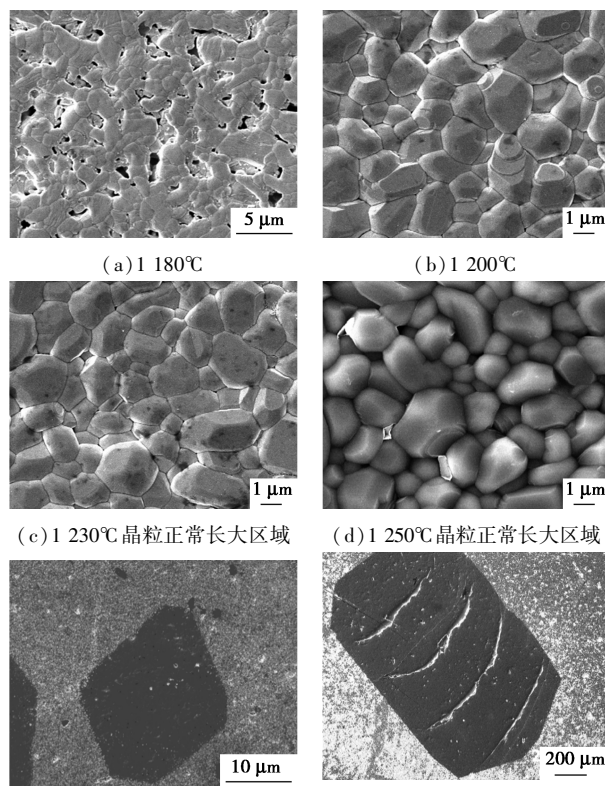


1—1 150℃; 2—1 200℃; 3—1 230℃; 4—1 250℃
(b) $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷的拉曼光谱

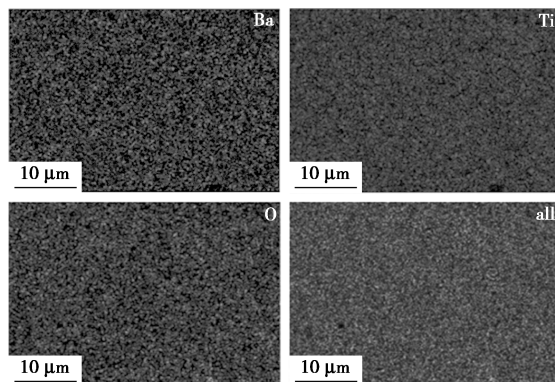
图 1 1 150~1 250℃ 烧结制得的 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷的结构表征

1 180~1 250℃ 下烧结得到的 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷样品的 SEM 照片如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,当烧结温度为 1 180℃ 时,样品中的晶粒细小、晶界模糊,晶粒之间存在大量的气孔,说明此时样品的致密度不高。从图 2(b) 中可以看出,当样品的烧结温度升到 1 200℃ 时,晶粒明显长大,气孔消失,样品较为致密,这与表 1 所示的相对密度的结果相符合。但当烧结温度继续升高时,样品中存在 2 种不同的区域:异常的深色区域和正常的灰色区域,如图 2(e) 和图 2(f) 所示。深色区域与灰色区域存在明显

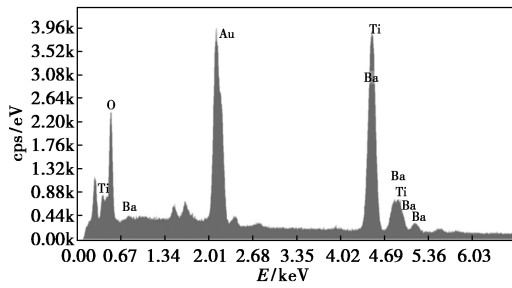
的边中的阴影区大小分别为 20 μm 和 500 μm ,且图 2(f) 中阴影区出现明显的裂纹,这与样品的晶粒过大有关。为了研究图 2(e) 中的深色区域的成分,采用 EDS 能谱仪对其进行了成分分析,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,图 2(e) 区域中的各元素分布均匀,深色区域与灰色区域元素的分布相同。根据 EDS 能谱分析结果, Ba、Ti、O 三者的元素质量比为 1:2.87:8.58,这与 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 相的元素组成相吻合,结合图 1(a) 中谱线 4 可知,图 2(e) 中的深色区域为 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 晶粒的异常长大。深色区域的照片如图 2(c) 和图 2(d) 所示,其显微结构与图 2(b) 相比无明显差异。



(a) 1 180℃ (b) 1 200℃ (c) 1 230℃ 晶粒正常长大区域 (d) 1 250℃ 晶粒正常长大区域
(e) 1 230℃ 晶粒异常长大区域 (f) 1 250℃ 晶粒异常长大区域
图 2 不同烧结温度下 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷样品的 SEM 照片



(a) Ba、Ti、O 和所有元素的元素分布图

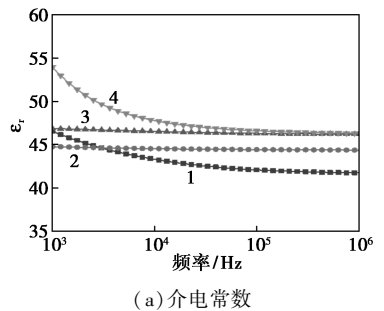


(b) 样品的 EDS 分析图

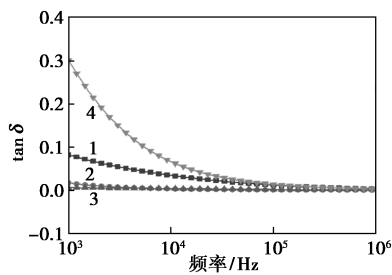
图 3 1 230℃ 下烧结制备的陶瓷样品的元素分布图和 EDS 分析图

2.3 Ba₄Ti₁₃O₃₀陶瓷的介电性能

烧结温度为 1 180~1 250℃ Ba₄Ti₁₃O₃₀陶瓷样品的介电频谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出,经 1 200℃ 烧结制得的 Ba₄Ti₁₃O₃₀陶瓷的介电常数和介电损耗分别为 45 和 0.001,且其介电常数和介电损耗随频率的变化不大,说明 Ba₄Ti₁₃O₃₀介电性能的频率稳定性很好。经 1 180℃ 烧结制得的样品的致密度较低,其介电常数也低于其他样品且在低频下损耗较高,这与其缺陷浓度较高有关。



(a) 介电常数



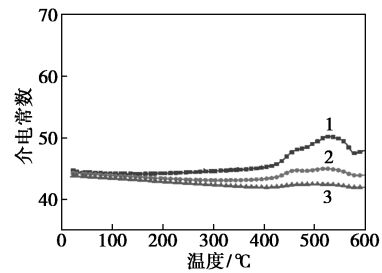
(b) 介电损耗

1—1 180℃; 2—1 200℃; 3—1 230℃; 4—1 250℃

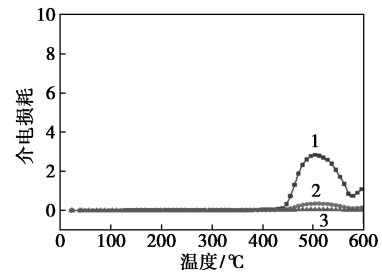
图 4 不同温度下烧结制得的 Ba₄Ti₁₃O₃₀陶瓷样品的介电频谱

不同温度下烧结所得的 Ba₄Ti₁₃O₃₀陶瓷样品的介电温谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出,经 1 200、1 230℃ 和 1 250℃ 烧结得到的 3 组样品,在 1 MHz 下,温度在 25~400℃ 内时介电常数随着温度升高而略微降低,说明其介电系数的温度系数为负;当温度大于 400℃ 时样品的介电常数随着温度的提

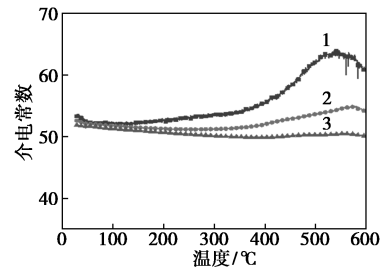
高都明显增大。3 组样品的温谱均显示在 530℃ 左右存在 1 个宽峰,且宽峰随着频率的增加而逐渐降低甚至消失。Guo 等^[21]在所制的 Ba₄Ti₁₃O₃₀厚膜的介电温谱中发现 747 K(473℃)处存在 1 个宽峰,该宽峰是由相变所致,但并未给出具体的证据。笔者所制备的 Ba₄Ti₁₃O₃₀陶瓷和 Guo 等制备的厚膜中



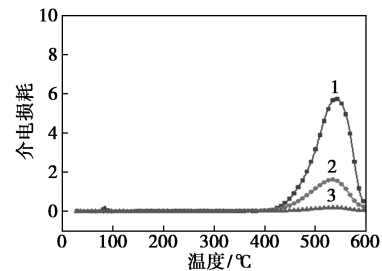
(a) 1 200℃ 介电常数



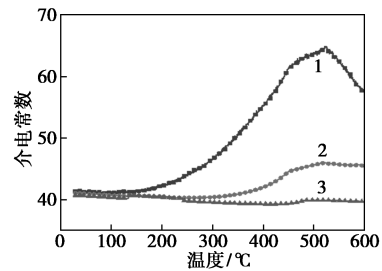
(b) 1 200℃ 介电损耗



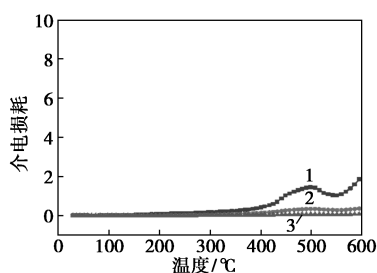
(c) 1 230℃ 介电常数



(d) 1 230℃ 介电损耗



(e) 1 250℃ 介电常数



(f) 1 250°C 介电损耗

1— 10^4 Hz; 2— 10^5 Hz; 3— 10^6 Hz图 5 不同温度下烧结制得的 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷样品的介电温谱

均存在该宽峰,说明介电温谱中所存在的宽峰与 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 材料的本征属性相关,对此采用变温拉曼光谱等方法进行进一步地研究。

$\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷及其他相关富钛钛酸钡材料的微波性能如表 2 所示。从表 2 可以看出,三类富钛钛酸钡材料在微波下的介电常数相接近,均为 40 左右;其中 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 材料谐振频率的温度系数最小,为 23.4 ppm/°C^[22],而其他材料的温度系数相差不大,都在 50~60 ppm/°C 范围内;但是,品质因数 $Q \times f$ 值却相差很大。经 1 200°C 烧结制得的 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷(记为 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}-1200$) 品质因数 $Q \times f$ 值为 66 273,而文献[1,22]报道的 BaTi_4O_9 和 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 的品质因数都比 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}-1200$ 低很多,分别为 36 012 和 32 698,说明 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 材料具有优异的微波性能。烧结温度稍稍提高到 1 230°C 的 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷(记为 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}-1230$) 的品质因数 $Q \times f$ 值为 19 352,明显低于 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}-1200$ 试样的品质因数 $Q \times f$ 值;相对密度很接近但显微结构不同,前者出现了晶粒异常长大的现象而后者的显微结构却很均匀,表明显微结构对 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷的品质因数 $Q \times f$ 有较大的影响。从表 2 中还可以看出, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}-1200$ 陶瓷的品质因数 $Q \times f$ 也远高于 T. Palathinkal 等^[15] 在 1 300°C 下固相烧结所制得的 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷,后者仅为 13 000;这与所采用的制备工艺不同而导致的显微结构不同有关。

表 2 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷及其他富钛钛酸钡材料的微波性能

| | 微波介电 常数 | 品质因数 $Q \times f$ | 温度系数 $\tau_f /$ (ppm·°C ⁻¹) | 数据 来源 |
|---|------------|----------------------|--|----------|
| BaTi_4O_9 | 38 | 36012 | 49.3 | [1] |
| $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ | 40 | 32698 | 23.4 | [22] |
| $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ | 42 | 13000 | — | [15] |
| $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}-1200$ | 40 | 66273 | 59.9 | 本文 |
| $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}-1230$ | 36 | 19352 | 58.3 | 本文 |

3 结论

通过混相烧结的方法,以固相反应法所合成的 BaTiO_3 粉体与商品化的 TiO_2 粉料为瓷料,在常压、1 200°C 的温度下成功制备了晶粒大小均匀、微波介电损耗低的 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 致密陶瓷。结果表明,1 150~1 250°C 的烧结温度范围内 BaTiO_3 与 TiO_2 粉料均能经固相反应形成 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 单相。经 1 200°C 烧结的 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷致密度可达 95%,但其烧成温度范围很窄。最佳烧结温度 1 200°C 所制的 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 陶瓷在室温下的介电常数和介电损耗分别为 45 和 0.001;其介电温谱显示,在 530°C 左右存在着一个明显且随着测试频率的增高而逐渐降低乃至消失的宽峰。微波介电性能的研究结果表明, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}-1200$ 陶瓷微波下的介电常数和温度系数 τ_f 分别为 40 和 59.9 ppm/°C,而其品质因数 $Q \times f$ 值可达 66 273,远高于相关文献报道值;试样中的晶粒异常长大大会使其品质因数 $Q \times f$ 严重恶化。

参考文献

- [1] O'bryan JR H, Thomson JR J, Plourde J. A new BaO-TiO_2 compound with temperature-stable high permittivity and low microwave loss[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1974, 57(10):450-453.
- [2] Pfaff G. Synthesis and characterization of Ba_2TiO_4 [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1991, 10(18):1059-1060.
- [3] Alldredge L, Chang W, Kirchoefer S W, et al. Microwave dielectric properties of BaTiO_3 and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films on (001) MgO [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(22):222902.
- [4] Sun H J, Jang B Y, Jung Y H, et al. BaTi_4O_9 thin film prepared by rf magnetron sputtering for microwave applications [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(5A):L628-L630.
- [5] Zhou H F, Wang H, Chen Y H, et al. Microwave dielectric properties of $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ ceramics prepared by reaction-sintering process with the addition of CuO [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(10):3444-3447.
- [6] Xu X L, Hilmas G. Effects of $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ on the dielectric properties of Nb-doped BaTiO_3 ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(8):2496-2501.
- [7] Yang H C, Zhang S R, Yang H Y, et al. The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10(5):885-932.
- [8] Acosta M, Novak N, Rojas V, et al. BaTiO_3 -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives [J]. *Applied Physics Reviews*, 2017, 4(4):041305.
- [9] Ghosh D, Sakata A, Carter J, et al. Domain wall displacement is the origin of superior permittivity and piezoelectricity in BaTiO_3 at intermediate grain sizes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(7):885-896.
- [10] Shen Z Y, Li J F. Enhancement of piezoelectric constant d_{33} in BaTiO_3 ceramics due to nano-domain structure [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, 118(1382):940-943.

(下转第 193 页)

- [10] Lei S, Qin S, Li B, *et al.* Pt/HAP catalyzed direct decarboxylation of lipid to alkanes via stabilization and synergism effect [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 400:244–254.
- [11] Li X, Luo X, Jin Y, *et al.* Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82:3762–3797.
- [12] Lup A K, Abnisa F, Daud W, *et al.* A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 56:1–34.
- [13] 姚敏, 王燕娣, 卢美贞, 等. PdMoP/ γ - Al_2O_3 催化剂上大豆油甲酯加氢脱氧制备烷烃类生物柴油 [J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(12): (1450–1457)
- [14] Anna Vikár a, A H E S, Gyula Novodárszki a, *et al.* A study of the mechanism of triglyceride hydrodeoxygenation over alumina-supported and phosphatized-alumina-supported Pd catalysts—ScienceDirect [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 404:67–79.
- [15] Yenumala S R, Kumar P, Maity S K, *et al.* Hydrodeoxygenation of karanja oil using ordered mesoporous nickel-alumina composite catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2020, 348:45–54.
- [16] Liu D, Dai F, Li X, *et al.* A non-template approach to fabricate mesoporous alumina with predefined morphology by solid-state transformation of Al-based metal-organic frameworks [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(20): 15182–15186.
- [17] Zheng Y, Wang J, Li D, *et al.* Highly efficient catalytic pyrolysis of biomass vapors upgraded into jet fuel range hydrocarbon-rich bio-oil over a bimetallic Pt-Ni/ γ - Al_2O_3 catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021(55): 27922–27940.
- [18] Wang J X, Cao J, Zhao X Y, *et al.* In situ upgrading of cellulose pyrolysis volatiles using hydrofluorinated and platinum-loaded HZSM-5 for high selectivity production of light aromatics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(49): 22193–22201.
- [19] Madsen A T, Ahmed E H, Christensen C H, *et al.* Hydrodeoxygenation of waste fat for diesel production; Study on model feed with Pt/alumina catalyst [J]. *Fuel*, 2011, 90(11): 3433–3438.
- [20] Yang X, Deng S, Peng F, *et al.* A new adsorbent of a Ce ion-implanted metal-organic framework (MIL-96) with high-efficiency Ce utilization for removing fluoride from water [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(6): 1996–2006.
- [21] 刘丹丹. 铝基 MOFs 材料及其衍生氧化铝研究 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2023.
- [22] Liu D, Dai F, Liu H, *et al.* An investigation of the transformation of Al-based metal-organic frameworks to mesoporous Al_2O_3 with core-shell and nanoporous structure [J]. *Materials Letters*, 2015, 139: 7–11.
- [23] Chen H, Ren B, Liu M, *et al.* Hierarchical nanoarchitectonics of boehmite; The preparation of three-dimensional flower-like via hydrothermal method without surfactants [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 138: 109306.
- [24] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(10): 3169–3183.
- [25] Lee X J, Ong H C, Gan Y Y, *et al.* State of art review on conventional and advanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for biochar, bio-oil and bio-syngas production [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 210: 112707.
- [26] 张少鸿, 苏秋成, 苏丽芬, 等. XRD 原位分析勃姆石 (AlOOH) 热相变 [C]. // 帕纳科第 12 届用户 X 射线分析仪器技术交流会议论文集, 2012: 19–23.
- [27] 苏秋成, 陈佩丽, 张少鸿, 等. 勃姆石热转化过程的原位表征与分析 [J]. *无机化学学报*, 2012, 28(11): 2280–2284.
- [28] Yue D, Yang B. Enhanced catalytic properties of Pt-based electrode by doped Cu and Ce [J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(8): 085021.
- [29] Oh K S, Woo S I. Catalytic property of Pt/AlSBA-15 in selective catalytic reduction of NO [J]. *Catalysis Letters*, 2006, 110(3/4): 247–254. ■

(上接第 186 页)

- [11] Rase D, Roy R. Phase equilibria in the system BaO-TiO₂ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1955, 38(3): 102–113.
- [12] Negas T, Roth R, Parker H, *et al.* Subsolidus phase relations in the BaTiO₃-TiO₂ system [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1974, 9(3): 297–307.
- [13] Kirby K W, Wechsler B A. Phase relations in the barium titanate—Titanium oxide system [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(8): 1841–1847.
- [14] 郑瑞, 金灯仁, 徐凯, 等. BST-BT 4/13 复合陶瓷介电调谐性能的研究 [J]. *压电与声光*, 2019, 41(1): 1–5.
- [15] Palathinkal T J, Cheng H F, Lee Y C, *et al.* Low loss tunable thick films based on (Ba, Sr)TiO₃ and Ba₄Ti₁₃O₃₀ materials [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2004, 66(1): 213–221.
- [16] Nakai Y, Fukuoka S. Piezoelectric and mechanical properties of Ba-Bi₄Ti₄O₁₅/Ba₄Ti₁₃O₃₀ ceramics [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38(9S): 5568–5571.
- [17] Guo D Y, Ito A, Tu R, *et al.* Ba₂TiO₄ and Ba₄Ti₁₃O₃₀ thick films prepared by laser chemical vapor deposition and their microstructure [J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 508: 199–202.
- [18] Li S Q, Li X Y, Zou K, *et al.* Ba₄Ti₁₃O₃₀ nanocrystals prepared by hydrothermal method [J]. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, 2020, 2(1): 3–6.
- [19] Mohadesi A, Ranjbar M. BaTiO₃/Ba₄Ti₁₃O₃₀ nanocomposite: Synthesis, characterization, and its photovoltaic application via two-step sol-gel method [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26: 9996–10001.
- [20] Javadpour J, Eror N. Raman spectroscopy of higher titanate phases in the BaTiO₃-TiO₂ system [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 71(4): 206–213.
- [21] Guo D Y, Ito A, Goto T, *et al.* Dielectric properties of Ba₄Ti₁₃O₃₀ film prepared by laser chemical vapor deposition [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47: 1559–1561.
- [22] Plourde J, Linn D, O'bryan JR H, *et al.* Ba₂Ti₉O₂₀ as a microwave dielectric resonator [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1975, 58(9/10): 418–420. ■