

溶胶-凝胶法制备功能陶瓷超微粉末

樊悦朋* 陈代荣

(山东大学应用化学系, 济南 250100)

关键词: 溶胶-凝胶法 陶瓷 超微粉末

陶瓷超微粉末的研究是目前高技术领域中的一项重要课题。溶胶-凝胶法是近几年来才开发的一种制备陶瓷超微粉末的新技术^[1]。应用该方法所合成的粉末纯度高、化学成份均匀、颗粒度小且分布范围窄, 易烧结成致密的陶瓷体, 尤其对于多元陶瓷粉末的制备这些优点更为突出。因而对该方法的研究及应用已引起人们的普遍重视。PbTiO₃、BaTiO₃ 和 Pb(Zr, Ti)O₃ 作为陶瓷压电材料广泛应用于电子信息技术和光电技术领域; 有关它们的研究报道甚多^[2]。

本文利用溶胶-凝胶法合成了上述三种陶瓷超微粉末, 并用其作基料制备了致密的陶瓷体。

实 验

一. 试剂的制备和纯化

1. Pb(OC₃H₁₁-i)₂ 和 Zr(OC₂H₅)₄ 的制备 将 Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O(A.R.) 两次重结晶后常压干燥 72hr(80℃), 再真空干燥 6hr (0.1torr, 60℃) 得到无水 Pb(CH₃COO)₂。按照化学计量加入 NaOC₃H₁₁-i 的 i-C₃H₁₁OH 溶液中回流 8hr, 过滤除去沉淀物, 滤液即为 Pb(OC₃H₁₁-i)₂ 的 i-C₃H₁₁OH 溶液, 其中 Pb(OC₃H₁₁-i)₂ 的百分含量为 74.29%。利用文献[3]的方法制备并提纯 Zr(OC₂H₅)₄。

2. Ti(OC₄H₉-n)₄ 和 CH₃OC₂H₅OH 的纯化 将 Ti(OC₄H₉-n)₄(C.P.) 分馏提纯后置于干燥器内备用; CH₃O-C₂H₅OH(C.P.) 加入 CaO 回流, 蒸馏收取 124℃ 馏份。

二. 超微粉末的制备

1. PbTiO₃ 超微粉末的制备 用 N₂ 气作保护气体。在 20ml Pb(OC₃H₁₁-i)₂ 溶液中加入 50ml CH₃O-C₂H₅OH, 按照化学计量与 Ti(OC₄H₉-n)₄ 混合, 再慢慢加入一定量的 CH₃OC₂H₅OH、H₂O 和 HNO₃ 的混合溶液, 调节溶液 pH 值为 5.0, 1hr 后胶凝; 老化 24hr, 真空干燥 (1torr, 60℃), 粉碎至粒度大于 320 目, 然后在一定条件下晶化, 最后得到淡黄色的 PbTiO₃ 超微粉末。

2. BaTiO₃ 超微粉末的制备 在 N₂ 气保护下, 0.0330mol Ba 和 70ml CH₃OC₂H₅OH 反

本文于1990年3月2日收到。

* 通讯联系人。

应, 缓缓加入和 Ba 等摩尔的 $Ti(OC_4H_9-n)_4$, 混合均匀, 再加入 40ml $CH_3OC_2H_5OH$ 与 15ml H_2O 的混合溶液, 0.5hr 后成为无色透明凝胶, 老化 8hr 后, 真空干燥 12hr (1torr $60^\circ C$), 以下处理过程同 1.

3. $Pb(Zr, Ti)O_3(50/50)$ 超微粉末的制备 按 $Zr:Ti=1:1$ (摩尔比) 的化学计量将一定浓度的 $Zr(OC_2H_5)_4/C_2H_5OH$ 溶液与 $Ti(OC_4H_9-n)_4/CH_3OC_2H_5OH$ 溶液混合均匀, 然后加入 $Pb(CH_3COO)(\text{无水})/CH_3OC_2H_5OH$ 溶液及 $CH_3OC_2H_5OH/H_2O(HNO_3)$ 溶液, 调节 pH 值至 4.5, 24hr 后胶凝, 老化 36hr, 真空干燥 24hr (1torr $60^\circ C$) 后晶化处理.

结果与讨论

一. 凝胶晶化

三种凝胶的 DTA、TG 分析结果表明: $PbTiO_3$ 凝胶中键合形式较为复杂, 在 $160^\circ C$ 、 $285^\circ C$ 、 $325^\circ C$ 时凝胶中分子链上键合有机物分解, $480^\circ C$ 时进一步燃烧分解且晶化生成 $PbTiO_3$, 在 DTA 曲线上有一较大的放热峰. 而对于 $BaTiO_3$ 凝胶, 从室温到 $280^\circ C$ 温度范围内, 有机物挥发分解, $280^\circ C$ 时 DTA 曲线上有一较大的吸热峰, 并伴有较大的失重. 图 1 所示, $650^\circ C$ 时 DTA 曲线上有一较大的放热峰, 这是凝胶中的有机物进一步燃烧分解生成 $BaTiO_3 \cdot nH_2O$ 所致. $725^\circ C$ 处一小的放热峰则说明 $BaO \cdot TiO_2 \cdot nH_2O$ 在此温度下脱水且晶化, 在 TG 曲线上同时有 2% 的失重. 对于 $Pb(Zr,Ti)O_3(50/50)$ 凝胶则在 $310^\circ C$ 时有机物大部分挥发分解. $470^\circ C$ 左右有机物进一步分解, 同时晶化成 $Pb(Zr,Ti)O_3(50/50)$ 多晶粉末. 在 DTA 曲线上有一较大的放热峰, TG 曲线上有 2% 的重量损失.

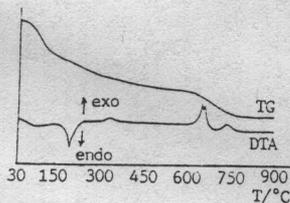


图 1 $BaTiO_3$ 凝胶的 DTA 和 TG 曲线

Fig.1 DTA and TG curves of $BaTiO_3$ gel

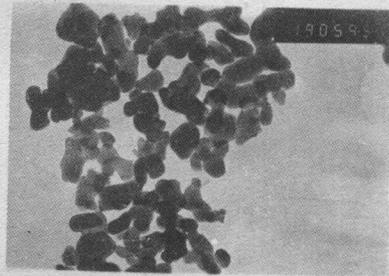


图 2 $BaTiO_3$ 粉末的电镜照片

Fig.2 TEM photo of $BaTiO_3$ powders
(amplifying multiple: 1000000)

根据上述分析结果, 选择晶化工艺. 即, 以 $4^\circ C/分$ 的升温速度加热凝胶无定形粉末至有机物挥发分解完毕, 恒温 0.5hr, 再升温 ($8^\circ C/分$) 至晶化温度, 恒温 0.5hr, 迅速升温 ($10^\circ C/分$), 将温度再提高 $100^\circ C$, 恒温 20 分钟后停止加热, 自然降至室温.

二. 陶瓷粉末的物相结构及粒度

利用 D/max-III A 型多晶 X 射线衍射仪测得陶瓷粉末的衍射谱, 并且用透射电镜观测, 拍摄了粒度大小情况. 结果表明, 三种超微粉末均为单相四方钙钛矿型结构, 粒度均在 $0.05\mu m$ 以下.

三. 陶瓷体的制备

利用所合成的超微粉末较易烧成致密的陶瓷体, 而不需要添加任何杂质氧化物, 且烧成温度较传统方法低 100~200℃, 其中 PbTiO_3 最佳。(有关其物理性能测试另文发表)。

参 考 文 献

- [1] Wenzel, J., *J. Non-cryst. Solids*, **73**, 693-699(1985).
- [2] Rehspringer, J.L. et al., *J. Non-cryst. Solids*, **82**, 286-292(1986).
- [3] Ananad, S.K. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 554(1969).

PREPARATION OF CERAMIC ULTRAMICRON POWDERS BY SOL-GEL METHOD

Fan Yuepeng Chen Dairong

(Department of Applied Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

PbTiO_3 , BaTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3(50 / 50)$ ultramicron powders have been prepared by the Sol-Gel method. Their phase and powder size were determined, and the corresponding ceramics have been prepared by the powders.

Keywords: sol-gel method ceramic ultramicron powder