

研究简报

超细粉 $\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.08}\text{Ti}_{0.912}\text{Mn}_{0.008}]\text{O}_3$

的制备与表征

陈种菊* 杨昆山 普 勇 王 燕

(四川大学 化学系, 成都 610064)

报道了用化学共沉淀法制备掺杂 Ca 、 Ni 、 Nb 、 Mn 钛酸铅超细陶瓷粉末的方法。制得的粉料化学式为: $\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.08}\text{Ti}_{0.912}\text{Mn}_{0.008}]\text{O}_3$, 粒径小于 $0.1\ \mu\text{m}$, 所有的掺杂元素均能定量掺入。

关键词: 超细粉 钛酸铅 共沉淀

钛酸铅陶瓷材料是一种高居里温度(490°C)的钙钛矿型铁电体, 在制作高频滤波器和红外热释电探测器方面有着独特的优越性, 很受人们重视^[1]。在 PbTiO_3 中掺入一定量的 Ca 、 Ni 、 Nb 、 Mn 后, 则具有较大的机电各向异性, 是制作阵列式换能器的良好材料。目前其制备方法多采用传统的陶瓷工艺, 为了能得到超细、均匀性更好的陶瓷粉料, 本研究用改进的化学共沉淀法制备出组成为 $\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.08}\text{Ti}_{0.912}\text{Mn}_{0.008}]\text{O}_3$ 的掺杂 PbTiO_3 陶瓷粉料, 并对其某些性质进行了表征。

实 验 部 分

所用的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为化学纯试剂, 其余药品均为分析纯。 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 是由化学纯 TiCl_4 水解后再用 HNO_3 溶解制得的。

配制 $\text{Nb}(\text{V})$ 的溶液时, 以 Nb_2O_5 为原料, 碱熔后用草酸浸取, 制得 $\text{Nb}(\text{V})$ 的草酸盐溶液。钛的浓度用重量法或 EDTA 配位滴定法测定, Ni^{2+} 的浓度用 EDTA 标定, 其余金属离子浓度的标定方法与文献^[2]相同。

按预定的化学式将计算量的 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 TiO^{2+} 、 Pb^{2+} 溶液混合, 加入稳定剂和分散剂, 将此混合溶液缓慢加入到含 $\text{Nb}(\text{V})$ 的草酸盐溶液中, 强烈搅拌, 滴加碱液控制体系的 pH 值保持恒定, 恒温下使其充分反应, 待反应完全后, 陈化 2~3 小时, 过滤并充分洗涤沉淀, 经 105°C 干燥, 850°C 焙烧后即制得预期的产品。

* 收稿日期: 1995-05-10。

四川省应用基础研究资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 陈种菊, 女, 54岁, 副教授。研究方向: 无机非金属材料。

结 果 与 讨 论

一. 共沉淀体系中各元素沉淀率的测定

产品合成量为0.5摩尔, 沉淀过滤后, 滤液总体积为1850毫升, 洗液总体积为4000毫升。用等离子体发射光谱仪(Jarren-Ash Pivison JCAP 900 (N+ m) (U.S.))对滤液和洗液中各沉淀金属离子的含量进行分析, 由此间接计算出各种金属元素的沉淀率, 其结果如表1所示:

表1 滤液及洗液的 ICP 分析结果

Table 1 Analytical Results by ICP for Filtrate and Washwater

	Ti	Pb	Ca	Ni	Nb	Mn
concentration (filtrate, $\mu\text{g}/\text{ml}$)	0.0499	1.798	27.60	4.291	—	0.1057
concentration (washwater, $\mu\text{g}/\text{ml}$)	0.0499	—	2.665	0.4168	—	—
precipitate percentage (%)	~ 100	100	98.46	99.10	100	99.89

二. 沉淀中各元素含量的分析

取干燥后的沉淀用 HCl 、 HAc 和 H_2O_2 混合液溶解后, 用 ICP 法分析其中各元素的含量, 计算出沉淀中各元素含量的摩尔比, 如表2所示:

表2 沉淀的 ICP 分析结果*

Table 2 Analytical Results by ICP for Precipitate

	Ti	Pb	Ca	Ni	Nb	Mn
molar ratios	0.950	0.750	0.242	0.027	0.052	0.008

* The data of titanium was slight higher than added amount of titanium, but it was still in the range of analytical method error.

上述两项分析结果都可说明沉淀中各元素的含量比与预计的化学式是一致的。
对沉淀中的 Fe、Al、Mg、Cr、Si 等的含量用 ICP 法进行测定, 其总含量小于0.1%。

三. 沉淀物的差热与热重分析

取烘干后的样品在 Du Pont Instruments Thermal- 951 TG DTA(U.S.) 分析仪上做差热及热重分析, 如图1所示:

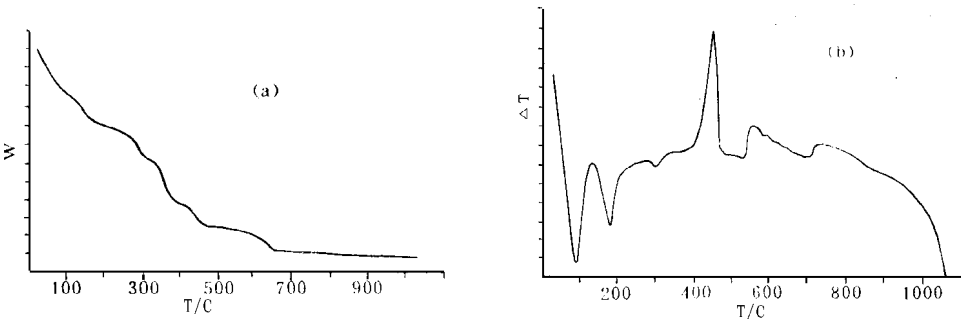


图1 沉淀物的TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of precipitated product
(a) TG-curve (b)DTA-curves

从图1可知, 在700 ℃样品已经恒重, 说明沉淀中的草酸盐及氢氧化物已分解完全, 在850 ℃已转化成掺杂的钛酸铅陶瓷粉末。该温度比传统的陶瓷工艺降低了100多度^[3]。

四. 产品的 X-射线衍射分析

取850 ℃灼烧后的样品在 D/max-RA 旋转阳极 X-射线衍射仪 (Rigaku Japan) 上作 X-射线衍射分析, 结果如图2:

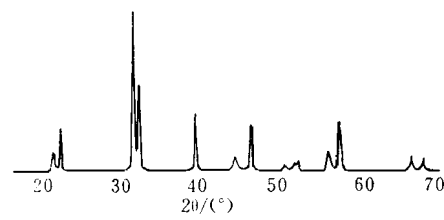


图2 $\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.08}\text{Ti}_{0.912}\text{Mn}_{0.008}]\text{O}_3$ 的 X-射线衍射图
Fig. 2 XRD pattern of $\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.08}\text{Ti}_{0.912}\text{Mn}_{0.008}]\text{O}_3$

由图2可以看出, 该产品与四方晶系的钛酸铅具有相同的晶体结构, 由于掺杂元素进入了晶格, c/a 值略显变小($c = 4.0223 \text{ nm}$, $a = 3.8983 \text{ nm}$, $c/a = 1.032$)。

五. 粉末颗粒大小的测试

取灼烧后的产品, 以正丁醇分散, 在 TEM-100 CZ (Japan) 透射电镜上观察其形貌, 结果见图3:

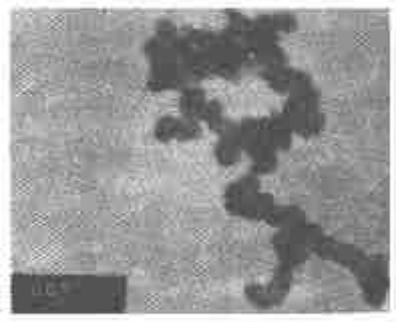


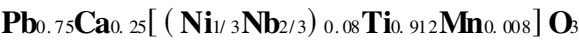
图3 $\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.08}\text{Ti}_{0.912}\text{Mn}_{0.008}]\text{O}_3$ 的 TEM 照片
Fig. 3 TEM photograph of $\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.08}\text{Ti}_{0.912}\text{Mn}_{0.008}]\text{O}_3$

由 TEM 照片可知, 该粉末的粒度小于 $0.1 \mu\text{m}$, 颗粒大小均匀, 基本呈球形。
致谢: 本研究的分析测试工作, 如 ICP、TGA、DTA、X-射线衍射、TEM 等均由四川大学分析测试中心的有关同志所做, 特此致谢。

参 考 文 献

[1] 许煜寰等编, 铁电与压电材料, 科学出版社, 118页(1978) .
[2] 陈种菊、杨昆山、徐光红等, 四川大学学报(自然科学版), **28**(4), 521(1991) .
[3] Wersing, W., Lubitz, K., Mohaupt, J., *IEEE Transations on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, **36**(4), 424(1989) .

PREPARATION AND CHARACTERIZATION ULTRAFINE POWDER



Chen Zhongju Yang Kunshan Pu Yong Wang Yan
(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

PbTiO_3 ceramic powder doped with Ca, Ni, Nb, Mn was prepared by chemical coprecipitation. The average partical diameter of the powder was $< 0.1\text{ }\mu\text{m}$. All doping elements were introduced quantitatively into the PbTiO_3 . Its formula was $\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.08}\text{Ti}_{0.912}\text{Mn}_{0.008}]\text{O}_3$.

Keywords: ultrafine powder lead titanate coprecipitation