

研究简报

半化学法制备 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 陶瓷粉体的反应机理崔斌^{*1} 侯育冬² 田长生² 史启祯¹⁽¹⁾ 西北大学化学系/陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069⁽²⁾ 西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072

关键词: 半化学法 反应机理 钨铁酸铅
 分类号: O611.62 O643.12 O742

铅系弛豫铁电陶瓷钨铁酸铅 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW) 是一种重要的介电材料, 具有较大的介电常数 (8000) 和较低的烧结温度 (小于 900°C), 适用于制备低烧高介的多层陶瓷电容器^[1-4]。在传统氧化物法合成 PFW 的过程中, 易生成恶化介电性能的钨酸铅 (PbWO_4 或 Pb_2WO_5) 或焦绿石相 (Pb_2FeWO_6) 等其他相^[3,4]。尽管通过加入过量 5% 的 Fe_2O_3 可以消除这些其他相, 但因含较多的变价铁离子 (Fe^{3+} 和 Fe^{2+}) 而产生介电老化的缺点^[5]。虽然二次合成法被广泛用于制备铅系弛豫铁电陶瓷^[6], 但对制备 PFW 陶瓷的效果并不明显, 仍有少量的钨酸铅 PbWO_4 存在, 并且预烧粉体容易结块, 难于进一步粉碎和球磨。另外, 二次合成法具有工艺路线较长、复杂和易于造成组分偏离等缺点^[4,6,7]。

二次合成法和传统氧化物法均不能制得纯钙钛矿结构的 PFW 粉体, 其主要原因在于 Fe_2O_3 反应活性和分散性差, 只有加入过量的 Fe_2O_3 或提高煅烧温度才能促进其反应。但是, 过量 Fe_2O_3 对 PFW 陶瓷的性能不利; 而采用较高的煅烧温度会使钙钛矿结构的 PFW 分解产生钨酸铅, 并形成不利于后续工艺的 PFW 熔块。鉴于此, 以复合钙钛矿结构 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 中 B 位低价离子 Fe^{3+} 的可溶性盐 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液代替传统氧化物法中的 Fe_2O_3 作为反应原料, 以提高其分散性; 通过 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 与碱性 PbO 反应或水解反应生成氢氧化铁, 在预烧过程中

形成“新生态”的 Fe_2O_3 以提高其化学反应活性。对 Fe_2O_3 反应组分而言具有化学沉淀法的特点, 而其他组分仍然以氧化物形式作原料, 因此称该制备过程为半化学法^[8,9]。我们采用该工艺一步预烧制备出纯钙钛矿结构的 PFW 陶瓷^[9], 与湿化学法具有相似的结果^[10]。为了进一步研究半化学法制备纯钙钛矿相 PFW 的原因, 本文采用热分析 (TG-DTG 和 DTA)、XRD 技术探讨了半化学法制备的 PFW 前驱体在热处理过程中发生的化学反应和相变, 提出了该制备方法的反应机理。该研究尚未见国内外文献报道。

1 实验部分

采用半化学法制备 PFW 粉体。先将一定配比的 PbO 和 WO_3 在乙醇介质中球磨 12h, 然后加入化学计量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 饱和溶液, 再球磨 2h, 经干燥制得 PFW 前驱体。所用试剂均为分析纯。

采用美国 Perkin-Elmer 公司的 TGA7 热重分析仪和 Delta 系列差热分析仪 (1700 型), 在 N_2 气氛下, 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从 35°C 加热到 900°C , 测定 PFW 前驱体的 TG-DTG 和 DTA 曲线。采用计算机联用的日本理学 DMX-IIIC 型自动 X-射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 射线), 确定 PFW 前驱体在不同温度下煅烧所得粉体的相组成, 实验电压为 40kV, 电流为 80mA, Cu 靶, 扫描范围为 $10^\circ \sim 60^\circ (2\theta)$, 扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。钙钛矿相含量是由计算机拟合得

收稿日期: 2003-01-23。收修改稿日期: 2003-04-12。

陕西高校省级重点实验室重点科研基金 (No. 02JS12), 陕西省自然科学基金 (No. 2001H06), 西北大学校内基金 (No. 00NW41) 资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: cuibin@nwnu.edu.cn

第一作者: 崔斌, 男, 35 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 材料化学和无机功能材料。

到的半定量结果^[11]。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的热分析

图 1 为半化学法制备的 PFW 前驱粉体的 TG-DTG 和 DTA 图。从图 1 可以看出, 在 500℃ 以前, DTG 曲线和 DTA 曲线基本相似, 而且与前驱体的失重曲线 TG 基本吻合, 说明在低于 500℃ 的加热过程以分解失重反应为主, 同时也伴随着一些其他反应的发生。而在高于 500℃ 后不再出现失重, 所有反应物均转化为组分氧化物。这与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在 500℃ 时完全分解成相应氧化物的热重分析结果一致^[12]。

2.2 预烧粉体的相组成分析

图 2 示出在不同温度下煅烧的 PFW 粉体的 XRD 图, 粉体的相组成列于表 1。由 XRD 分析结果并结合 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的热分析过程^[12] 可以作出这样的判断: 在球磨过程中, 主要是 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 与 PbO 之间的反应生成 $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。在 350℃ 以前, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分解形成 Fe_2O_3 , $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ 与 WO_3 反应形成 PbWO_4 。350 ~ 500℃ 的失重曲线主要与不同碱式硝酸铅或

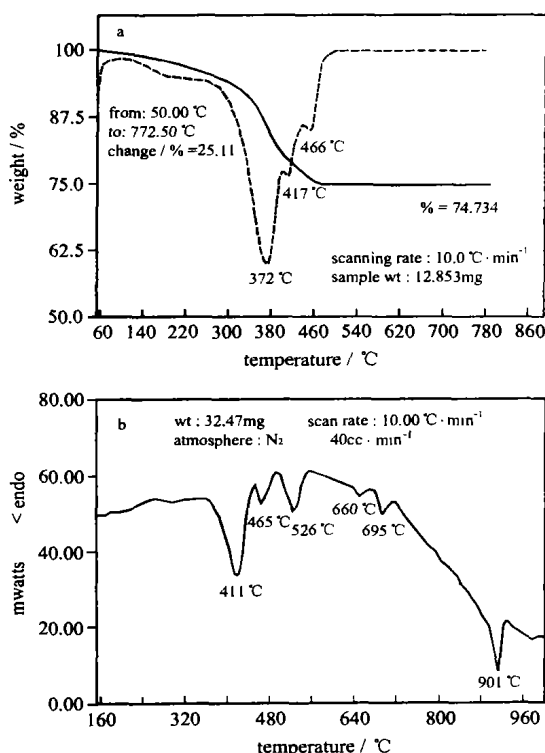


图 1 半化学法制备的 PFW 前驱体的 TG-DTG 和 DTA 图

Fig. 1 TG-DTG(a) and DTA(b) curves of PFW precursors prepared by semichemical method

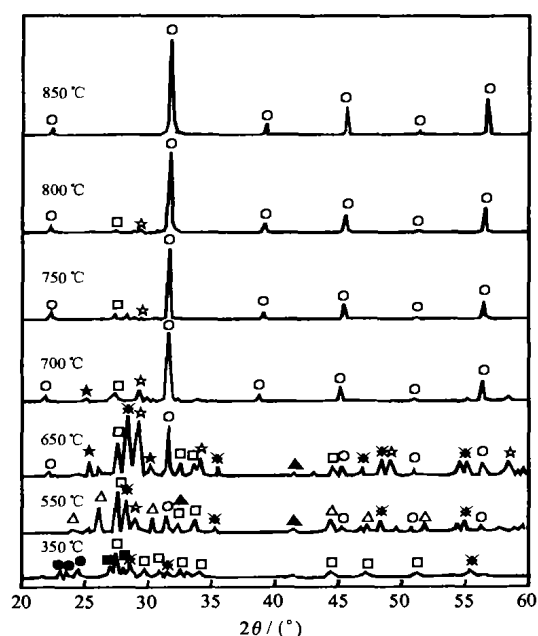


图 2 半化学法制备的 PFW 粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of PFW powder prepared by semichemical method

※: PbO , ○: PFW , △: Pb_2O_3 , ■: $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2$, □: PbWO_4 , ★: Pb_2WO_5 , ▲: Fe_2O_3 , ☆: Pb_2FeWO_6 , ●: WO_3

表 1 在不同煅烧温度下制备的 PFW 相组成分析

Table 1 Phase Analysis of PFW with Various Calcination Temperature

temperature/°C	phase constitute
350	$\text{PbWO}_4(\text{S}) + \text{PbO}(\text{M}) + \text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{M}) + \text{WO}_3(\text{W}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{VW})$
550	$\text{PbWO}_4(\text{S}) + \text{PbO}(\text{S}) + \text{Pb}_2\text{O}_3(\text{M}) + \text{PFW}(\text{W}) + \text{Pb}_2\text{FeWO}_6(\text{VW})$
650	$\text{Pb}_2\text{FeWO}_6(\text{S}) + \text{PbO}(\text{S}) + \text{PFW}(\text{M}) + \text{PbWO}_4(\text{M}) + \text{Pb}_2\text{WO}_5(\text{W})$
700	$\text{PFW}(\text{S}) + \text{Pb}_2\text{FeWO}_6(\text{W}) + \text{PbWO}_4(\text{W}) + \text{Pb}_2\text{WO}_5(\text{VW})$
750	$\text{PFW}(\text{S}) + \text{PbWO}_4(\text{W}) + \text{Pb}_2\text{FeWO}_6(\text{VW})$
800	$\text{PFW}(\text{S}) + \text{PbWO}_4(\text{VW})$
850	PFW

S, M, W and VW represent strong, middle, weak and very weak peak, respectively.

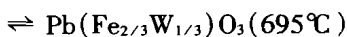
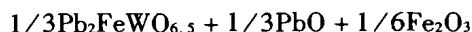
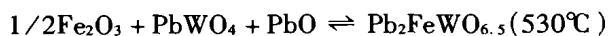
其水合物的热分解反应有关。411℃的吸热峰对应 $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ 分解为 PbO 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的反应; 465℃左右的吸热峰对应 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 分解为 Pb_3O_4 和放出 NO_2 等气体的反应。在 550℃已检测到焦绿石相 $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$, 可以说明在 526℃左右的吸热峰处, “新生态”的 Fe_2O_3 进一步与 PbWO_4 反应形成焦绿石相 $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$; 同时也有少量的 $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$ 转化为钙钛矿相 PFW。在 650℃时主要以焦绿石相 $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$ 和少量的 Pb_2WO_5 存在, PFW 的含量较少。660℃较小的吸热峰对应于少量的 Pb_2WO_5 与 Fe_2O_3 反应形成焦绿石相 $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$ 的过程。在 750℃、800℃和 850℃时分别形成了约 80%、98% 和 100% 的钙钛矿相 PFW。这说明由焦绿石相向钙钛矿相的转变是发生在 650~750℃之间, 证明了 695℃左右的吸热峰对应于焦绿石相转变为钙钛矿相 PFW 的反应。这是因为“新生态”的 Fe_2O_3 反应活性较高, 可在低温下先与 PbWO_4 反应形成焦绿石相, 进一步反应转变成钙钛矿结构的 PFW, 这与传统氧化物法的反应过程是不一样的^[4]。过量 Fe_2O_3 对形成焦绿石相 $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$ 和钙钛矿相 PFW 的影响是很明显的, 特别是在较低的煅烧温度情况下(如表 2 所示)。

表 2 过量 Fe_2O_3 对 PFW 粉体中钙钛矿相组成的影响

Table 2 Effect of Excess Fe_2O_3 on Perovskite Phase Content of PFW Powders

composition	750℃	800℃	850℃	900℃
PFW	89.6	98.1	100	100
PFW-2% (mol) Fe_2O_3	94.2	98.8	100	100
PFW-5% (mol) Fe_2O_3	97.7	100	100	100

通过下面两个反应也可以解释 Fe_2O_3 的反应活性和分散性对形成钙钛矿相 PFW 的影响:



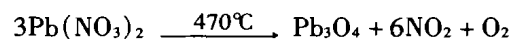
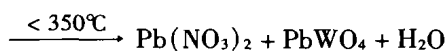
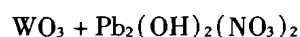
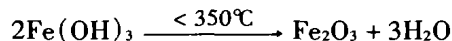
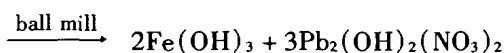
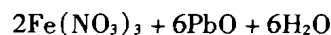
在固体反应过程中, 反应温度较低时, 各反应物的反应活性均较差, 其中 Fe_2O_3 更为突出。只有加入过量的 Fe_2O_3 来促进上面两个反应向生成 $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$ 或 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 的方向进行。在 700℃以上, 这两个反应基本上结束, 表明其作用较小。

2.3 PFW 固态反应机理

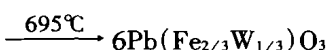
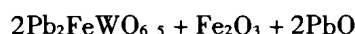
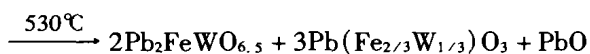
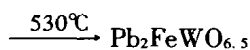
结合化学沉淀法制备 $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$ 的反应机理^[10], 我们认为在半化学法制备 PFW 粉体时,

主要由 $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ 与 WO_3 反应生成 PbWO_4 , 然后直接与新生成的 Fe_2O_3 反应生成焦绿石相 $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$, 再进一步与 PbO 和 Fe_2O_3 反应形成钙钛矿相 PFW, 反应温度低, 也比较彻底。因此, 在半化学法制备钙钛矿相 PFW 的过程中主要发生的固态反应可分为以下两个过程:

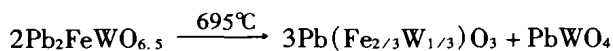
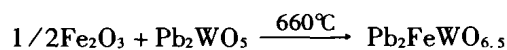
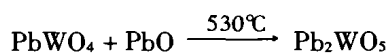
I. 热分解反应和钨酸铅的形成:



II. 钙钛矿相 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 的形成



同时也伴随下列副反应发生:



在传统氧化物法中^[4], PbO 与 WO_3 在 350℃先反应生成 PbWO_4 , 到 550℃进一步与氧化铅反应生成 Pb_2WO_5 , 在 690℃左右 Pb_2WO_5 才开始与 Fe_2O_3 反应生成焦绿石相 $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$, 并且由 Pb_2WO_5 和 $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$ 分别与 PbO 形成低温固溶体而促进焦绿石相的生成, 然后再与 Fe_2O_3 进一步反应形成 PFW。反应按照这样的过程进行是由于 Fe_2O_3 分散性差和反应活性较低所致。而在半化学法中, 由 PbWO_4 与“新生态”的 Fe_2O_3 和 PbO 直接反应生成焦绿石相 $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$, 没有经过 Pb_2WO_5 的中间相过程。其主要原因是由于采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 饱和溶液代替 Fe_2O_3 提高了其分散性, 并且因“新生态”的 Fe_2O_3 而提高其反应活性, 有利于焦绿石相在低温下形成, 并进一步与 Fe_2O_3 反应生成钙钛矿相的 PFW。另外, 在

半化学法中,也伴随着传统氧化物法中的一些反应。从这点看,半化学法是传统氧化物法的改进,结合了化学法的反应优点,使制备过程明显得到简化。

参 考 文 献

- [1] Yonezawa M. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1983**, **62**(12), 1375.
- [2] Tawfik A., Abdellati M. I. *Ceram. Inter.*, **1986**, **5**, 381.
- [3] Vilarinho P. M., Baptista J. L. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1993**, **11**, 407.
- [4] Zhou L. Q., Vilarinho P. M., Baptista J. L. *Mater. Res. Bull.*, **1994**, **29**(11), 1193.
- [5] Zhou L. Q., Vilarinho P. M., Baptista J. L. *Mater. Res. Bull.*, **1996**, **31**(6), 699.
- [6] Swartz S. L., Shrout T. R. *Mater. Res. Bull.*, **1982**, **17**(10), 1245.
- [7] CUI Bin(崔 斌), GAO Feng(高峰), QU Shao-Bo(屈绍波) et al *Cailiao Gongcheng (Materials Engineering)*, **2000**, **12**, 42.
- [8] CUI Bin(崔 斌), YANG Zu-Pei(杨祖培), HOU Yu-Dong(侯育冬) et al *Wuji Cailiao Xuebao (Journal of Inorganic Materials)*, **2002**, **17**(4), 737.
- [9] CUI Bin(崔 斌), QU Shao-Bo(屈绍波), TIAN Chang-Sheng(田长生) et al *Cailiao Kexue Yu Gongcheng (Materials Science and Engineering)*, **2002**, **20**(3), 371.
- [10] Lu H. H., Shinozaki K., Kato M., Mizutani N. *J. Mater. Sci.*, **1991**, **26**, 1009.
- [11] Park K. B., Yoon K. H. *Ferroelectrics*, **1992**, **132**, 1.
- [12] Duval C. (France) Translated by Oesper R. E., *Inorganic Thermogravimetric Analysis (Second and Revised Edition)*, Amsterdam-London-New York: Elsevier Publishing Company, **1963**, p323, p626.

Reaction Mechanisms of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ Powders Prepared by Semichemical Method

CUI Bin^{*,1} HOU Yu-Dong² TIAN Chang-Sheng² SHI QI-Zhen¹

(¹ Department of Chemistry, Northwest University/ Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Xi'an 710069)

(² College of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

The mechanisms of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW) powders with pure perovskite phase prepared by semichemical method was proposed. The precursors were prepared by adding an aqueous $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution rather than Fe_2O_3 to the alcoholic slurry of PbO and WO_3 . The TG-DTG-DTA and XRD analysis showed that the mechanism in this method was different from those of the known columbite precursor method or conventional mixed oxide method. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ reacted with PbO to form a intermediate of $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and/or Fe_2O_3 at milling and calcinations process. The activated PbO and Pb_3O_4 by the intermediate reacted with WO_3 to form PbWO_4 , which reacted directly with nascent-state Fe_2O_3 to transform into a pyrochlore structure of $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$ at low calcining temperature. And then the pyrochlore phase progressively reacted with Fe_2O_3 to form perovskite PFW phase. Additionally, the effects of excess Fe_2O_3 on the formation of the perovskite PFW phase have been discussed.

Keywords: semichemical method reaction mechanism lead iron tungstate