

半化学法制备 PMW-PNN-PT 粉体的反应机理研究

崔 斌* 高秀华 高 武 史启祯

(西北大学化学系/陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069)

关键词: 半化学法; 反应机理; 焦绿石相; 钙钛矿相

中图分类号: O614.43+3; O614.22; O614.51+2; TQ174.75+6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0900-05

Reaction Mechanism of Perovskite PMW-PNN-PT Phase Prepared by Semichemical Method

CUI Bin* GAO Xiu-Hua GAO Wu SHI Qi-Zhen

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

Abstract: The mechanism of perovskite $0.1\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3\text{-}0.6\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ (abbreviated PMW-PNN-PT) phase formation by Semichemical Method has been studied. The precursors were prepared by adding aqueous solution of $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ and $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ rather than solid MgO and NiO to the alcoholic slurry of PbO , WO_3 , Nb_2O_5 and TiO_2 . The TG-DTG and DSC of the precursors and XRD analysis of the powders at various calcination temperature showed that the mechanism of this method was different from that of the conventional mixed oxide method. The aqueous $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ and $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ reacted with PbO to form basic lead acetate, basic magnesium acetate and basic nickel acetate and so on. With the increase of calcination temperature these basic salt decomposed to form nascent PbO , MgO and NiO , which improved the reactivity and distribution of PbO , MgO and NiO . In addition, the formation of PbWO_4 and pyrochlore phase $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ in the process was in favor of the perovskite PMW-PNN-PT phase formation. At the calcining temperature of $850\text{ }^\circ\text{C}$, the perovskite phase reached 98%.

Key words: semichemical method; reaction mechanism; pyrochlore phase; perovskite phase

0 引 言

X7R 型(EIA 标准; 在 $-55\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内介电常数相对于室温介电常数的变化率不超过 $\pm 15\%$)多层陶瓷电容器(MLCC)具有介电常数高、温度稳定性好、体积小、比电容高等优点, 在电子线路中得到广泛应用, 特别是高档电子仪器中不可缺少的元件^[1,2]。铅系弛豫铁电陶瓷 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3\text{-}y\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}(1-x-y)\text{PbTiO}_3$ (简称为 PMW-PNN-PT)具有特别好的

介电温度稳定性, 通过掺杂改性可以满足 X7R 特性的要求, 并且具有介电常数高和烧结温度低等优点^[3], 从而在 X7R 型 MLCC 中得到广泛的研究和应用^[1-4]。但是采用传统氧化物法制备该类陶瓷, 将会产生大量焦绿石相^[5], 不利于改善介电性能。为了克服传统氧化物法的缺点, 采用二次合成法进行分步反应, 以 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称为 PMN)为例, 即使 MgO 与 Nb_2O_5 反应生成 MgNb_2O_6 , 避免 PbO 与 Nb_2O_5 直接反应生成焦绿石相 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 等, 然后使

收稿日期: 2004-10-20。收修改稿日期: 2005-02-21。

陕西省自然科学基金(No.2001H06); 陕西高校省级重点实验室重点科研基金(No.02JS12)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cuiabin@nwu.edu.cn

第一作者: 崔 斌, 男, 38 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 无机功能材料和材料化学。

PbO 与 MgNb_2O_6 反应生成钙钛矿相的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 。但是,二次合成法需要两次煅烧,工艺路线长,煅烧温度很高,并且对原料的纯度和配比要求也很高。尽管溶液化学法(如溶胶-凝胶法、化学沉淀法等)通过提高各反应物的反应活性和分散性,可在较低的预烧温度和烧结温度下制得几乎纯钙钛矿结构的弛豫铁电陶瓷粉体,但是由于其工艺复杂并且原材料成本较高,从而限制了溶液化学法在制备含铅基弛豫铁电陶瓷方面的普遍应用^[6]。

半化学法兼有传统氧化物混合法、二次合成法和湿化学法的优点,它将提高反应物活性的湿化学法与强调低价离子氧化物活性的二次合成法相结合,仅对部分反应组分采用化学沉淀法,即有针对性的提高部分反应物的反应活性和分散性。利用该法已成功地制备出介电性能优异的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ^[7]、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ ^[8]和 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ^[9]陶瓷。因此本文在前文^[8]的研究基础上,针对三元体系 PMW-PNN-PT 的化学组成和结构特点,以其 B 位低价离子 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 的可溶性盐 $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别代替传统氧化物混合法中的 MgO 和 NiO ,以提高 MgO 、 NiO 反应组分的反应活性和分散性来制备 PMW-PNN-PT 反应前驱体,并通过 TG-DTG、DSC 和 XRD 分析手段研究了半化学法制备过程中钙钛矿相 PMW-PNN-PT 陶瓷粉体的形成机理,推测了不同反应温度预烧粉体的可能相组成。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PbO 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及无水乙醇均为国产分析纯试剂。

NETZSCH STA 449C 热分析仪(德国耐驰公司)、D/MAX-YA 型 X-射线衍射仪(日本理学公司)、由 FP21 型可编程 PID 调节器(日本岛电公司)控制的 SSX-12-16 型箱式电阻炉(上海实验电炉厂)。

1.2 实验方法

按 0.1PMW-0.6PNN-0.3PT 的化学计量比称量 13.573 9 g PbO 、0.705 0 g WO_3 、1.457 1 g TiO_2 、3.233 0 g Nb_2O_5 、0.665 1 g $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 3.026 7 g $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。将醋酸镁和醋酸镍溶于适量蒸馏水中,制成溶液待用。先将 PbO 、 WO_3 、 Nb_2O_5 和 TiO_2 混合,在乙醇介质中球磨 12 h 后,加入醋酸镁和醋酸镍溶液,再球磨 2 h,得到的反应泥浆在 90 °C 左右烘干后得到 PMW-PNN-PT 反应前驱体,然后将反应前驱体置

于密封的马弗炉中,分别在 250 °C、330 °C、550 °C、650 °C、700 °C、750 °C、800 °C 和 850 °C 煅烧 2 h,自然冷却得到 PMW-PNN-PT 预烧粉体。

采用 STA449C 型热分析仪,在氮气气氛、氧化铝参比和升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下,测定 PMW-PNN-PT 反应前驱体的 TG-DTG 和 DSC 曲线。

采用计算机联用的日本理学 D/MAX-YA 型自动 X-射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线)测定 XRD 图谱,并确定不同煅烧条件下制得的预烧粉体的相组成。该粉体中的钙钛矿相和焦绿石相、钨酸铅的相对含量可以由下式来半定量估算:

$$X\% = \frac{I(\text{Pero})}{I(\text{Pero}) + I(\text{Pyro}) + I(\text{PbW}) + I(\text{Pb}_2\text{W})} \times 100\%$$

其中: $I(\text{Pero})$ 、 $I(\text{Pyro})$ 、 $I(\text{PbW})$ 、 $I(\text{Pb}_2\text{W})$ 分别为钙钛矿相、焦绿石相、 PbWO_4 、 Pb_2WO_5 的最强衍射峰的强度。

2 结果与讨论

2.1 前驱粉体的热分析

图 1 给出了 PMW-PNN-PT 前驱粉体的 TG-DTG 和 DSC 图谱。

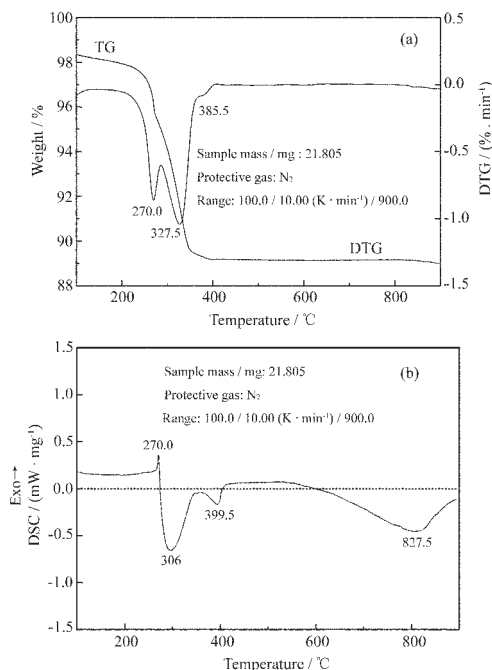


图 1 PMW-PNN-PT 前驱体的 TG-DTG(a)和 DSC(b)图谱

Fig.1 TG-DTG (a) and DSC (b) curves of the PMW-PNN-PT precursors

由 TG-DTG 曲线可以看出,在 400 °C 之前,反应混合物的热分解反应较为复杂,主要以失重分解反应为主,产生大量的醋酸气体。在 DTG 曲线上出现

两个较强的失重反应峰和一个不太明显的失重反应峰,相应的峰温分别为 270 °C、327.5 °C 和 385.5 °C。相应的在 DSC 曲线上,在 270.5 °C、306.5 °C 和 399.5 °C 处分别产生一个尖锐的放热峰、一个较强的吸热峰和一个较弱的吸热峰。结合铅、镁和镍的醋酸盐和碱式碳酸盐的热分析图谱^[10],可以初步推断,270.5 °C 的放热峰对应于 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分解为 NiO 和 HAc 、水蒸气及少量 CO_2 和 CH_3COCH_3 的放热反应,同时 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 。306.5 °C 处的强吸热峰是由 $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 及部分 $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 发生分解反应产生的,并且此时 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 也发生了分解。399.5 °C 处的吸热峰对应于 $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 分解为 MgO 、 CO_2 和水蒸气的强吸热峰。400 °C 以后 TG-DTG 曲线趋于平坦,说明不再有失重反应发生,且所有反应物已全部转化为组分氧化物。而在 DSC 曲线上可以看出,反应体系在 400~600 °C 范围内放出少许热量,这与 PbWO_4 、 Pb_2WO_5 和焦绿石相 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 的形成反应有关。当温度升高到 600 °C 以上时,DSC 曲线上产生了一个非常宽的吸热峰,这可能是体系中形成钙钛矿相的特征。

2.2 预烧粉体的相组成分析

根据上面的热分析结果,将制备的 PMW-PNN-PT 前驱体分别在 250 °C、330 °C、550 °C、650 °C、700 °C、750 °C、800 °C 和 850 °C 保温 2 h 后得到的预烧粉体进行 XRD 分析,如图 2 所示。

结合热分析结果以及氧化铅在醋酸镁和醋酸镍水溶液中可能发生的化学反应,由图 2 可作进一步推断:在前驱体的预烧过程中,低温时(270 °C 之前)预烧粉体主要由 PbO 、 TiO_2 、 WO_3 和 Nb_2O_5 (后三种氧化物的衍射峰较弱,很难观察到)及碱式碳酸盐和碱式醋酸盐组成。在 250 °C 的 XRD 图谱中可以检测到 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 物相。 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 可能是在乙醇介质的球磨过程中,由 PbO 、 $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ 分别与介质中的 H_2O 或空气中的 CO_2 反应形成的(同时也可能生成 $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$,但因衍射峰较弱而未检测到)。由于 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 的分解温度较低,大约在 100~300 °C 之间,相应地,检测到含镍组分主要以氧化镍的形式存在。随着预烧温度的升高,这些碱式盐逐渐分解,表现在 330 °C 煅烧的粉体中氧化物的含量明显高于 250 °C 煅烧的粉体,但此时仍有相当数量的碱式盐存在。当温度升高到 400 °C 左右时,这些碱式盐基本上完全分解。同时,在 330 °C 的 XRD 图谱中,还

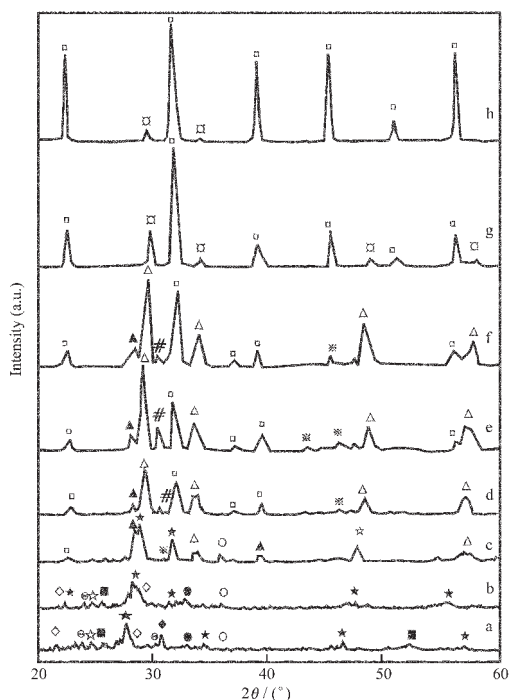


图 2 PMW-PNN-PT 粉体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of PMW-PNN-PT powders

★: PbO ; ■: TiO_2 ; ☆: WO_3 ; ○: NiO ; ⊙: $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ◇: Nb_2O_5 ; #: MgO ; ●: $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$; ◆: $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$; ▲: PbWO_4 ; ▲: $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$; ※: Pb_2WO_5 ; □: PMW-PNN-PT; ✕: $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$
T / °C: a. 250, b. 330, c. 550, d. 650, e. 700, f. 750, g. 800, h. 850

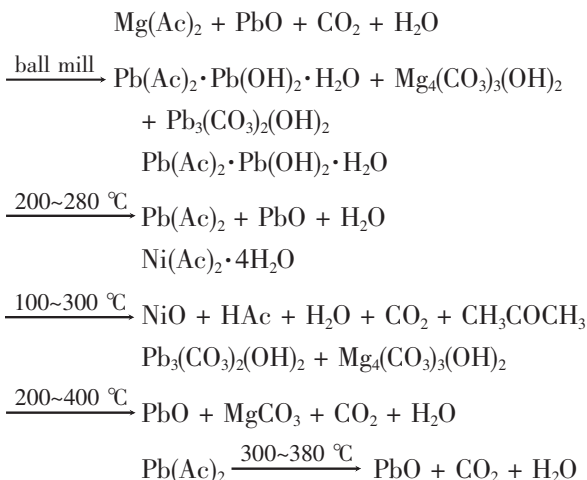
检测到了少量的 PbWO_4 , 说明此时已有 PbWO_4 生成。在 550 °C 的 XRD 图谱中,除各组分氧化物以外,还发现了明显的 PbWO_4 、 Pb_2WO_5 和焦绿石相 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 的衍射峰,甚至已有少量钙钛矿相(PbTiO_3 或 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$)开始出现,这与 DSC 曲线中 400~600 °C 之间的少量放热是对应的。随煅烧温度的继续升高,氧化物组分的含量逐渐减少,同时钨酸铅、焦绿石相和钙钛矿相的含量逐渐增多。650 °C 煅烧的粉体主要由大量的钨酸铅和焦绿石相以及少量的氧化物组成,并且钙钛矿相已大量形成。在 700 °C 和 750 °C 煅烧的粉体的 XRD 图谱中除少量黄色氧化铅和氧化镁外,没有检测到其他氧化物的衍射峰,钙钛矿相的含量也开始逐渐超过钨酸铅和焦绿石相的含量。在 800 °C 煅烧的粉体中除钙钛矿相外,还有少量缺 A 位的焦绿石相 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$,这是一种比较稳定的焦绿石相。850 °C 煅烧的粉体钙钛矿相含量已经达到 98% 以上,仅有极少量的 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 存在,它可以在烧结成瓷的过程中转化为钙钛矿相,这与文献

报道的化学法制备 PMN 基陶瓷粉体的结果相近^[11]。

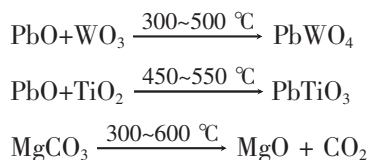
2.3 固态反应机理

依据上面的分析, 可以将半化学法制备钙钛矿相 PMW-PNN-PT 陶瓷的固态反应机理分为三个阶段:

(1) 第一阶段(低于 400 °C), 碱式碳酸盐、碱式醋酸盐的分解及氧化物的形成:

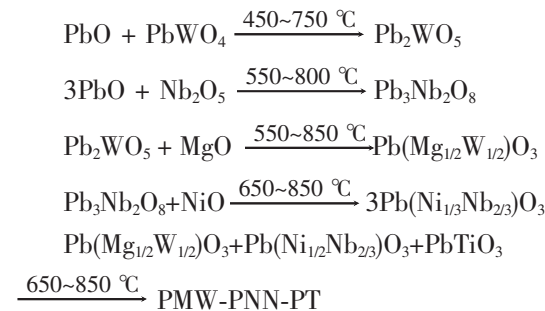


(2) 第二阶段(400~600 °C), PbTiO_3 和 PbWO_4 的形成及 MgCO_3 的分解:

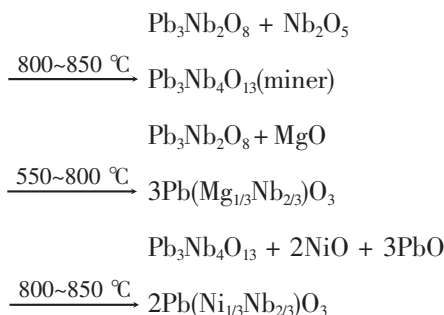


(3) 第三阶段(高于 650 °C), Pb_2WO_5 、焦绿石相和

钙钛矿相的形成:



同时还伴有以下副反应:



而在传统氧化物法中, PbWO_4 和 Pb_2WO_5 的开始形成温度(分别为 400 °C 和 600 °C)均明显高于半化学法^[12], 并且 PbO 和 Nb_2O_5 反应直接生成大量缺 A 位的稳定的立方焦绿石相 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, 很难再转化为钙钛矿相^[13], 从而恶化了陶瓷的介电性能。

由上述分析的固态反应机理和预烧粉体的 XRD 分析结果可推测出不同预烧温度下制备的 PMW-PNN-PT 粉体的可能相组成如表 1 所示。

表 1 不同预烧温度下制备的 PMW-PNN-PT 粉体的可能相组成

Table 1 Possible phase composition of PMW-PNN-PT powders calcined at different temperatures

Temperature / °C	Phase composition
250	$\text{PbO} + \text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 + \text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 + \text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{WO}_3 + \text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$
330	$\text{PbO} + \text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 + \text{PbWO}_4 + \text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 + \text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{WO}_3$
550	$\text{PbO} + \text{PbWO}_4 + \text{Pb}_2\text{WO}_5 + \text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$
650~750	$\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8 + \text{PMW-PNN-PT} + \text{PbWO}_4 + \text{Pb}_2\text{WO}_5$
800	$\text{PMW-PNN-PT} + \text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$
850	$\text{PMW-PNN-PT} + \text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$

3 结 论

与传统固相法相比, 半化学法不仅能提高氧化镁和氧化镍的反应活性和分散性, 而且提高了氧化铅的反应活性, 降低了钨酸铅 PbWO_4 和 Pb_2WO_5 形成温度, 而且使 Pb_2WO_5 能在较低的温度下与“新生态”的 MgO 反应形成钙钛矿相 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$; 更重要的是, 在半化学法反应过程中形成了不稳定的缺

B 位焦绿石相 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 容易与“新生态”的 NiO 反应生成钙钛矿相的 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, 在 850 °C 时钙钛矿相的含量达到 98%。这正是半化学法能够制备出钙钛矿结构的 PMW-PNN-PT 的根本原因。

参考文献:

[1] Electronic information materials consultation study team(电

- 子信息材料咨询研究组). *Electronic Information Materials Consultation Reporting*(电子信息材料咨询报告). Beijing: Electronic Industry Press, **2000**.6
- [2] Swartz S L, Shrout T R. *Mater. Res. Bull.*, **1982**,**17**(10):1245~1250
- [3] LUAN Li-Jian(阮立坚), LI Long-Tu(李龙土), GUI Zhi-Lun(桂治轮). *Gongneng Cailiao*(*Journal of Functional Materials*), **1997**,**28**(2):140~142
- [4] Fumio U, Takashi I. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**,**34**(5A):2374~2379
- [5] LI Cheng-En(李承恩), XUE Jun-Min(薛军民), NI Huan-Yao(倪焕尧). *Gongneng Cailiao Yu Qijian Xuebao*(*Journal of Functional Materials and Devices*), **1996**,**2**(2):71~76
- [6] CUI Bin(崔 斌), GAO Feng(高峰), TIAN Chang-Sheng(田长生), et al. *Cailiao Gongcheng*(*Journal of Materials Engineering*), **2000**,**12**:42~46
- [7] 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):737~744
- [8] CUI Bin(崔 斌), HOU Yu-Dong(侯育冬), TIAN Chang-Sheng(田长生), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese Journal of Inorganic Chemistry*), **2003**,**19**(9):959~962
- [9] LI Heng-Xin(李恒欣), CUI Bin(崔 斌), GAO Xiu-Hua(高秀华), et al. *Dianzi Yanjian Yu Cailiao*(*Electronic Components & Materials*), **2003**,**22**(1):22~24
- [10] Lipaty G, Translated by WENG Zu-Qi(翁祖琪). *A Collection of Thermal Analysis Curves*(热分析曲线图谱集). Jiangyin Changjing Instrument Factory of Jiangsu Province, **1978**.
- [11] Kih Y, Chan K K. *Ferroelectrics*, **1991**,**116**:231~239
- [12] Lu C H. *Journal of Materials Science*, **1996**,**31**:699~705
- [13] Oliver B, Martine L. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**,**74**(5):1152~56