

液相颗粒包裹法制备 PbNb_2O_6 微粉的研究*

李承恩 倪焕尧 卢永康 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 200050)

摘 要

本文介绍了一种采用液相颗粒包裹技术制备功能陶瓷微粉的新方法. 这种方法有如下特点: (1) 方法简便, 不需要特殊的设备, 便于扩大应用于工业生产; (2) 粉体颗粒尺寸小而均匀; (3) 粉体化学组成偏离小, 且均匀; (4) 适应性强, 从双组分至十多组分的材料微粉制备均可采用; (5) 特别适用于一些含有难溶组分、用液相法无法制备的材料. 本工作采用这一方法, 成功地制备出 PbNb_2O_6 微粉, 其平均颗粒尺寸 $< 0.5\mu\text{m}$, 分散性及化学均匀性好, 烧结活性高, 烧结温度可以降低近 100°C , 瓷坯密度可达理论密度的 96% 以上.

关键词: 包裹; 表面改性; 偏铌酸铅 PbNb_2O_6 ; 微粉

一、引 言

随着功能陶瓷材料及其应用的迅速发展, 对材料粉体提出了更高的要求, 尽管功能陶瓷材料种类繁多, 各有各的具体要求, 但综合起来, 其根本点还是一致的, 不外乎要求粉体的化学组成精确、化学均匀性好、纯度高、颗粒尺寸适当地小、球形颗粒、非团聚、合适的颗粒分布、高的化学活性与烧结活性等. 这些是传统的固相法无法达到的, 为此, 人们对非传统的微粉制备方法和技术十分关注, 进行了广泛研究, 发展了众多各有特色的液相法微粉制备方法和技术^[1~5]. 但在实际应用中, 液相法尚有不少难点有待解决, 其中之一就是一些难溶或不溶的组成, 如 Nb_2O_5 、 SiO_2 和 WO_3 等如何制备成溶液的难题^[4,5]. 本工作以偏铌酸铅 (PbNb_2O_6) 为对象, 采用粉体颗粒表面改性技术, 拟定了一种新的微粉制备方法, 其要点为: 以微细的中间产品 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 粉体替代 Nb_2O_5 作为基体, 再将铅以硝酸铅溶液的形式, 用包裹技术, 包裹在 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 微颗粒表面, 形成前驱体, 然后经较低温度的热处理后, 即成为符合要求的 PbNb_2O_6 微粉, 从而解决了 Nb_2O_5 难溶的难点.

偏铌酸铅陶瓷材料是一种可以在高温 ($>400^\circ\text{C}$) 应用的压电陶瓷材料^[7], 它有一些突出的特点, 如低的 Q_m 值 ($Q_m=10\sim 15$)、单一的振动模式 ($K_t \gg K_r$)、较低的介电系数 ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=260\sim 300$) 和较高的居里温度 ($T_c=570^\circ\text{C}$) 等, 在工业检测、医疗诊断与高温传感器方面有着十分广阔的应用前景, 因而从改善粉体质量着手, 来提高材料性能和开拓材料应用领域, 也许是一条可行的途径.

二、实 验

1. 粉体制备

以可溶于水的硝酸盐为原料, 如 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 等, 按一定比例加入蒸馏水中, 使其溶解, 经过滤得到澄清透明的水溶液, 再经浓度分析后备用. 以 Nb_2O_5 的前驱体

*1991年12月9日收到, 国家自然科学基金会资助项目.

$\text{Nb}(\text{OH})_5$ 为原料, 按一定的比例加入适当的分散介质, 调制成浆状, 再经超声处理若干时间后, 即可得到分散性符合要求的浆料。

根据浆料中 Nb_2O_5 的含量、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的浓度, 按材料组成要求计算出 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的用量, 用移液管取出所需的溶液量放入浆料中, 再经搅拌混合后倒入分液漏斗中或喷雾瓶内, 滴入或喷入 pH 值分别为 7.8、8.5 和 9.5 左右的工业酒精或蒸馏水中, 为了控制 pH 值不变, 同步滴入适量的氨水, 然后将沉淀物抽滤并经真空干燥即成前驱体。在较大量制备时, 也可以将 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 混合的料浆直接进行喷雾干燥, 即得 PbNb_2O_6 的前驱体, 这时无需考虑组分流失的问题。

前驱体经差热分析后, 确定热处理温度。再经一定温度处理后, 即成 PbNb_2O_6 微粉。

2. 粉体表征和测量方法

用离心沉降式微粒度仪测定微粉 (包括 $\text{Nb}(\text{OH})_5$) 的颗粒直径及颗粒分布。用 BET 表面吸附法测定粉料的比表面积, 并假定粉体颗粒为球形, 计算出平均颗粒径 D_v 。

用 X 射线衍射仪鉴别粉体中物相的组成; 用 SEM 和 HREM 观察粉体的形貌。

用等离子体发光光谱仪分析粉体的化学组成和化学均匀性^[8]。

3. 烧结实验

在热处理后的粉体中, 加入 7% 的粘结剂, 造粒后以 200MPa 的压力压制成直径 13mm、厚 2mm 的圆片状试样, 经排塑后, 进行烧结实验, 测定不同烧结温度时的瓷坯的体积密度并分析其相组成。用自建的烧成收缩仪进行动态的烧成收缩测定。

三、实验结果与讨论

1. 粉体制备

在制备量、溶液浓度和介质用量都相同的条件下, 不同沉淀介质和不同 pH 值对 PbO 流失量和粉体化学组成偏离影响的实验结果列于表 1 和表 2 中。从表中可以看到, 沉淀介质的种类和 pH 值对 PbO 的流失和化学组成的偏离影响极大, 看来酒精作为沉淀介质, PbO 流失量极少, 在同样的 pH 值 (pH=8.5) 条件下, 比蒸馏水作为沉淀介质时的 PbO 流失量小得多, 因而可以说酒精是比蒸馏水更为理想的沉淀介质; 此外, 沉淀介质的 pH 值控制在 8.5 以上, PbO 的流量也很小, 故化学组成的偏离也极微小。以上的实验结果也表明, 若沉淀介质的选择与 pH 值的控制这两个条件处理得当, 粉体化学组成的控制是完全可以实现的。特别是当制备量较大时, 直接喷雾干燥则更是可以自如地控制, 但关键还在于料浆中 Nb_2O_5 的含量、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度的分析结果要准确, 并有一定的精度。

表 1 不同制备条件下 PbO 的流失量

Table 1. Material loss to solution with different technical conditions

Sample	pH	PbO loss to solution (ppm)	Precipitation medium
PN-1	7.8	>800	Alcohol (95%)
PN-2	8.5	<0.1	Alcohol (95%)
PN-3	9.5	<0.1	Alcohol (95%)
PN-4	8.5	0.56	Distilled water

表 2 粉体化学组成偏离情况
Table 2. The deviation of chemical composition of the powders

Composition	Proposed ratio	PN-1	PN-2	PN-3	PN-4
Pb	1	1	1	1	1
Nb	2	1.66	1.99	1.98	1.88

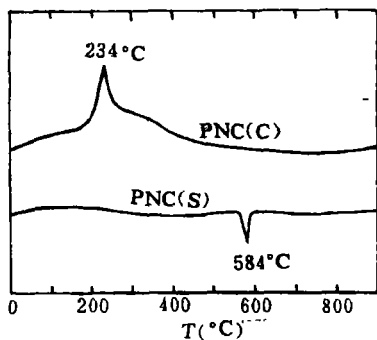


图 1 PNC(C) 和 PNC(S) 前驱体的差热曲线

Fig.1. DTA curves of the precursor of PNC(C) and PNC(S)

两种不同方法制备的 PNC(C) 与 PNC(S) 前驱体的差热分析结果和不同热处理温度之粉体的 X 射线分析结果分别示于图 1、2。从图中可以看到, 用本方法制备的 PNC(C) 前驱体在较低的热处理温度 (500 °C) 下, 就可以获得三方相的 PbNb_2O_6 粉体, 而用传统的固相法制备的 PNC(S) 前驱体, 要在较高的热处理温度 (700 °C) 才能获得三方相的 PbNb_2O_6 粉体。从图 1 中 PNC(C) 与 PNC(S) 前驱体差热曲线可以明显地看到它们之间的差异, 对 PNC(S) 前驱体而言, 在 584 °C 处有一个吸热峰, 对照 X 射线衍射图 (图 2a 与 b) 可以确定, 这个温度为其三方 PbNb_2O_6 的合成温度, 而 PNC(C) 前驱体的差热曲线不但没有出现三方 PbNb_2O_6 合成的吸热峰, 反而在 234 °C 前后出现一个温度跨度较大的放热峰, 这是因为在 PNC(C) 前驱体中含有一些柠檬酸盐添加物, 在加热时, 由于柠檬酸根的燃烧而放出热量, 从而使三方 PbNb_2O_6 的合成温度向低温移动。

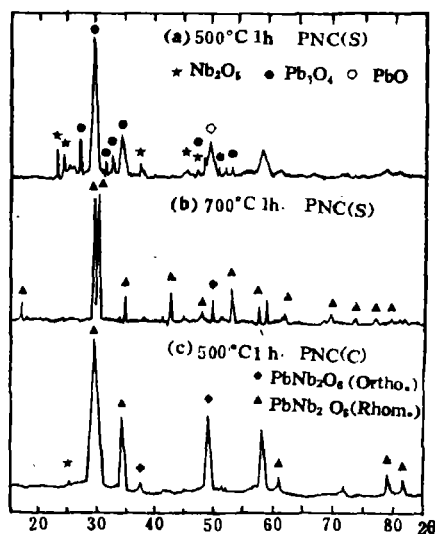


图 2 不同处理温度的 PNC(S) 和 PNC(C) 粉体的 X 射线衍射图

Fig.2. XRD patterns of the powder of PNC(S) and PNC(C) after different temperature treatment

2. 粉体表征

表 3 和图 3 列举了 PNC(C)、PNC(S) 和 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 粉体的颗粒分布、颗粒尺寸和比表面等测定结果。根据这些结果可以作进一步的说明: 由于 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 颗粒尺寸非常小 ($\bar{D}_s =$

$0.03\mu\text{m}$), 在热处理时 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 分解, 使基体的活性急剧提高, 从而导致 PbNb_2O_6 合成温度下降了近 200°C . 尽管 PNC(S) 粉体是经 800°C 热处理、再球磨研磨 30h 而制得, 但 500°C 热处理后不再经球磨研细的 PNC(C) 粉体, 其颗粒尺寸仍明显地比前者来得小 (参见图 3、4). 用 BET 法测定的粉体比表面值, 其中包含团聚体的内表面, 因此用比表面值计算而得平均颗粒尺寸 D_s , 与用沉降法测定的平均颗粒尺寸 D_{50} 的比值越接近 1 者,

表 3 几种粉体的颗粒尺寸和比表面的测定结果

Table 3. Measured results of particle size and specific surface area of some powders

Sample	Heat treatment temperature ($^\circ\text{C}$)	Partical size (μm)		Specific surface area (m^2/g)
		D_{50}	D_s	
PNC(C)	700	0.55	0.21	4.43
PNC(S)	800	1.02	0.36	2.51
$\text{Nb}(\text{OH})_5$	—	0.43	0.03	55.1

表明该粉体的团聚度越小 (即分散性越好); 相反, 若比值偏离 1 越大, 则该粉体的团聚情况越严重 (即分散性越差). 从表 3 列出的测定结果和图 4 显示的粉体颗粒形貌可以看到, PNC(C) 的分散性较 PNC(S) 好, 而两者的颗粒形貌均比较接近于球状.

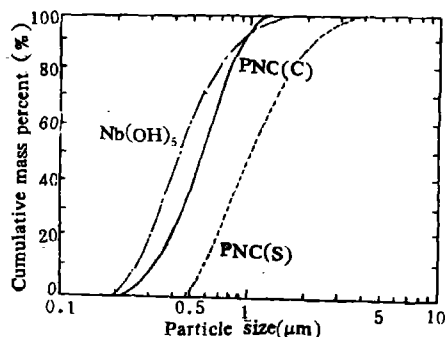
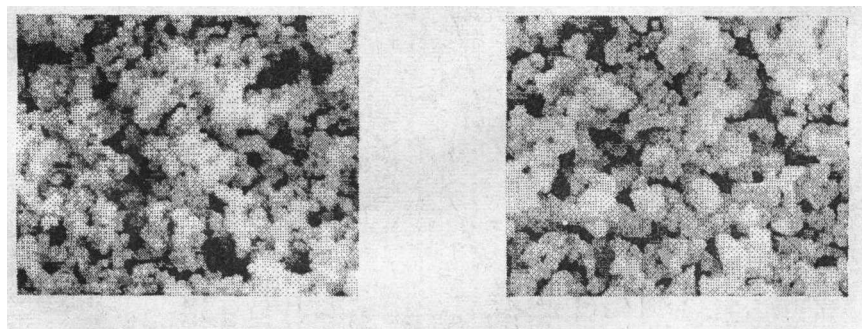


图 3 几种粉体的颗粒分布曲线

Fig.3. Particle distribution curves of some powders



(a) PNC(C) powder

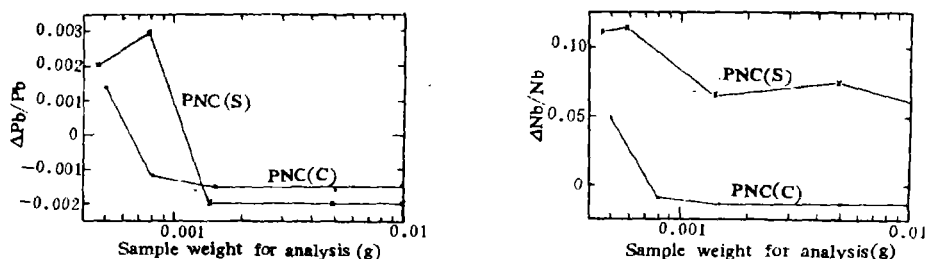
(b) PNC(S) powder

图 4 PNC(C) 和 PNC(S) 粉体的扫描电镜照片 ($\times 3600$)

Fig.4. SEM microphotographs of PNC(C) powder and PNC(S) powder ($\times 3600$)

PNC(C) 与 PNC(S) 微粉的化学均匀性分析结果见图 5. 表明 PNC(C) 与 PNC(S) 两种粉体的化学均匀性还是比较理想的, 但前者无论在化学均匀性方面, 或是在偏离目的组成 (原子比 $\text{Pb}/\text{Nb}=1/2$) 的程度等方面, 均优于后者. 从图 5 可以明显看到, 在分析实验的

整个分析称量的区间内, PNC(C) 粉体原子比的相对偏离均比 PNC(S) 粉体小, 当试样分析称量为 0.00078g 时, 相对偏离值即达到最小值, 并趋于定值, 而 PNC(S) 粉体当分析称量为 0.0014g 时, $\Delta Nb/Nb$ 值才降到最小值, 并趋于定值, 但实际上还是有些涨落的. 由于能代表宏观组成 (即 $\Delta Nb/Nb$ 与 $\Delta Pb/Pb$ 取定值) 的分析称量越小, 则粉体的化学均匀性越好, 而达到定值的原子比相对偏离值越接近零, 则粉体化学组成越接近于目的组成, 因而图 5 可以充分证明 PNC(C) 粉体无论是化学均匀性, 或是偏离目的组成的程度均优于 PNC(S) 粉体.



(a) Analytical results on the Pb deviation

(b) Analytical results on the Nb deviation

图 5 PNC(C) 与 PNC(S) 微粉化学均匀性的分析结果

Fig.5. Analytical results on the chemical homogeneity of PNC(C) micropowder and PNC(S) micropowder

3. 烧结实验

烧结特性的实验结果分别见图 6~8. 图 6 为 PNC(C) 和 PNC(S) 粉体压制的生坯之烧结收缩与烧结温度的关系曲线, 图 7 为两种粉体之瓷坯密度与烧结温度的关系曲线, 图 8 为两种粉体的瓷坯中三方相 (非铁电相) 和正交相 (铁电相) 之含量与烧结温度的关系曲线.

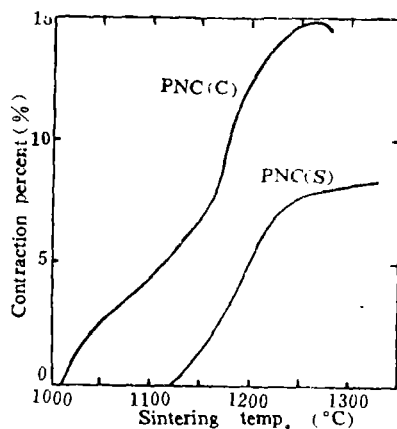


图 6 生坯烧结收缩与烧结温度的关系曲线

Fig.6. Temperature dependence curves of contraction during sintering

从这些实验结果可以看到, 无论是从烧结收缩、瓷坯密度来判别, 或是从正交相含量来判别, PNC(C) 的烧结温度均比 PNC(S) 下降近 100 °C 左右, 若以密度为准, 则 PNC(C)

的烧结温度范围可达 $90\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$, 而 PNC(S) 却只有 $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$. PNC(C) 的瓷坯密度可达理论密度的 96.4%, 而 PNC(S) 只有 90.7%. 以烧结的观点来分析这些实验结果, 不难看出, 用液相颗粒包裹法制备的 PbNb_2O_6 微粉, 具有很高的烧结活性和优良的烧结特性.

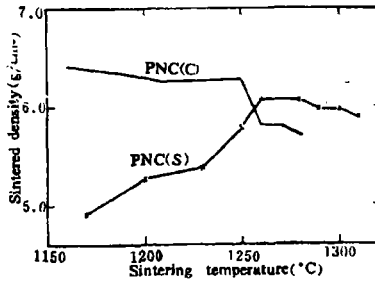


图 7 瓷坯密度与烧结温度的关系曲线
Fig.7. Relationship between sintered density and sintering temperature

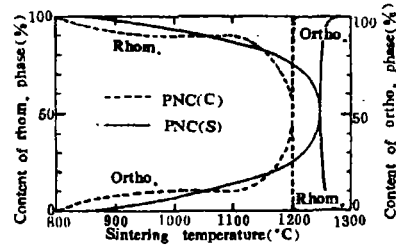


图 8 瓷坯的相组成 X 射线结构分析结果
Fig.8. X-ray structural analysis results on the phase composition of ceramic bodies

四、结 论

1. 液相颗粒包裹法是一种新的陶瓷微粉制备法, 用这一方法制备出颗粒近球形、尺寸较小 ($0.5\mu\text{m}$) 且均匀、分散性好、比表面大、烧结活性大、化学组成偏离小且均一的 PbNb_2O_6 (偏铌酸铅) 陶瓷微粉.

2. 液相颗粒包裹法具有方法简便、设备简单的特点, 特别适用于一些含有难溶组分、而无法用液相法制备粉体的材料, 因而它既可以用于陶瓷材料的研究上, 也便于扩大应用于陶瓷材料的生产上.

3. 用液相颗粒包裹法制备的 PbNb_2O_6 粉体与用固相法制备的 PbNb_2O_6 相比: 前者的合成温度降低了 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 烧结温度降低了近 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 且烧结温度宽 ($90\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$), 三方相 (非铁电相) 转变为正交相 (铁电相) 的温度也降低了近 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$.

4. 粉体化学组成均匀性是粉体的重要特性之一, 采用粉体试样分析称量 (重量或体积) 与组成相对偏离值关系曲线来表征, 可以将粉体化学组成的偏离情况与化学均匀性形象化地表征出来, 而且还有利于对不同粉体的这一表征进行比较.

5. 这一新的微粉制备方法有待于进一步完善与优化, 以及进行扩大其制备对象和制备量的实验. 陶瓷材料的组成、结构与电物理性能也有待进行深入的研究.

本工作得到吴毓琴、陈其兰、黄野明、朱为明、吴文骏等同志的大力支持和帮助, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Thomson, J. Jr.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **53**(5) 1974: 421.
- [2] Brown, L. M.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**(11) 1972: 541.
- [3] 姚 尧: 中国科学院上海硅酸盐所研究报告.
- [4] Mulder, B. J.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **49**(11) 1970: 990.
- [5] 李承恩、倪焕尧、殷之文, *硅酸盐学报*, **10**(1) 1982: 9.
- [6] 平井 敏雄, 大森 守, 最近の高機能セラミクス特集, (5) 1981: 11.

- [7] 李承恩等: 声学技术, 9(1) 1990: 9.
[8] Lin, Y. and Messer, P. M.: *Br. Ceram. Trans. J.*, 86(2) 1987: 85.

Studies on Preparation of PbNb_2O_6 Micropowder by Liquid-Phase Coating on Solid Particles Method

Li Chengen Ni Huanyao Lu Yongkang Yin Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, 200050)

Abstract

In this paper, a new method of preparing functional ceramic micropowders is developed by using liquid phase coating technology on solid particles. This method has following merits: (1) simple and without any special equipment, so that, it is easy to be scaled up into industry; (2) the particle size of the powder is fine and homogeneous; (3) the chemical composition of the powder has only small deviation from the proposed composition for different batches and they are rather homogeneous; (4) this method has a good adaptability and can be used to prepare different micropowders with composition of two components to more than ten components; (5) this method is specially suitable to prepare those materials containing some difficult dissolving components and so they are hard to be prepared by liquid-phase method. We have succeeded in preparing PbNb_2O_6 micropowder by this method. Its average particle size is smaller than $0.5\mu\text{m}$. The micropowder is highly dispersive and has a better chemical homogeneity and sintering activity. The experimental results show that the sintering temperature of the ceramics can be lowered about $100\text{ }^\circ\text{C}$, compared with those using the conventional powder technology and the density of sintered bodies reaches more than 96% of its theoretical value.

Keywords: Coating; Surface treatment; PbNb_2O_6 ; Micropowder