

钛酸铅粉体的制备及表征

来旭春* 周海丽 顾 菁 鄢国强 (上海材料研究所 上海 200437)

摘 要 建立了液相沉淀法制备 PbTiO₃ 粉末的方法,对影响 PbTiO₃ 粉末工艺性能的条件进行了优化,得到了纯度高、粒径小、化学组成精确的陶瓷制备原料 PbTiO₃ 粉末。

主题词 液相沉淀法 钛酸铅 材料制备

The Preparation and Characterization of PbTiO₃ Powder

Lai Xuchun Zhou Haili Gu Qing Yan Guoqiang

(Shanghai Research Institute of Materials Shanghai 200437)

Abstract In this paper, a method of preparing PbTiO₃ powder by liquid coprecipitation was developed and the conditions for preparing PbTiO₃ powders was optimized. The super quality PbTiO₃ powders with high purity, fine size and precise chemical composition was obtained.

1 引 言

60 年代以来,随着自动控制和红外遥感等技术的广泛应用,PT、PZT 等电子陶瓷的研究开发成为材料研究中一个非常活跃的领域,PbTiO₃ 粉体材料是制造 PT、PZT 等陶瓷材料的重要原料。但一般固相反应法制备的 PbTiO₃ 粉体,工艺性能已不能满足现代电子陶瓷的原料要求,而常见报道的 Sol-Gel 法、醇盐水解法等液相合成法,由于工艺复杂、原料特殊等原因,成本一般较高^[1]。本工作用常见试剂和简单的工艺,合成了化学和相组成单一精确、纯度高、粒径小、粒度分布集中的符合现代电子陶瓷原料要求的 PbTiO₃ 粉体。

2 试验部分

2.1 PbTiO₃ 的制备

原料:四氯化钛盐酸(1:1)溶液(Ti 56.67mg/g)
硝酸铅 Pb(NO₃)₂(分析纯 99.27%)

设备:pHB-4 pH 计 LXJ-II B 型离心机

方法:取适量 TiCl₄ 溶液,用水稀释至约 400mL,在恒温 50±3°C 下搅拌滴加(1:1)NH₃·H₂O 至 pH 约 6.5,搅拌加入 10ω,%(NH₄)₂CO₃ 溶液适量,此时 pH 约 8.3。称取 Pb(NO₃)₂ 相应量加水溶解滴加入体系,控制体积为约 1000mL(pH 约 8.0),继续搅拌 90min,沉淀为 TiO₂·2H₂O-PbCO₃ 形式,陈化 4h。离心分离 5min(4500r/min),倾去上层清液,用 pH 为 8.5 的 NH₃·H₂O 洗涤至溶液中

检不出 Cl⁻,烘干,于 700°C 锻烧 2h,速冷得 PbTiO₃ 粉体材料。

2.2 PbTiO₃ 粉体的表征分析方法

取少量烧结好的 PbTiO₃ 样品分别进行 X 射线衍射(XRD)、差示热分析(DTA)、扫描电镜(SEM)分析。

3 结果与讨论

3.1 沉淀剂的选择

由于制备原料之一为 TiCl₄,导致体系中存在大量的 Cl⁻,在沉淀完成的 1000mL 溶液中,如:加入 TiCl₄ 盐酸溶液 0.08mol,氯离子[Cl⁻]的浓度达 0.65mol/L。当形成 Pb(OH)₂ 沉淀(pH=8.0)时, [OH⁻]=10⁻⁶mol/L。

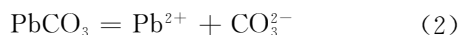
$$[Pb^{2+}] = K_{sp(Pb(OH)_2)} / [OH^-] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

而 $Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2 \downarrow$ (1)

在式(1)中 PbTiO₂ 的浓度积为 $K_{sp(PbCl_2)} = 1.6 \times 10^{-5}$ 。

当 $[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 5.07 \times 10^{-4} > K_{sp(PbCl_2)}$ 时,即溶液中将产生 PbCl₂ 沉淀,且 PbCl₂ 共沉淀时被包裹在 Ti(OH)₄-Pb(OH)₂ 沉淀中,较难洗去。在陶瓷的烧成过程中,Cl⁻ 较难离开体系,而将影响陶瓷的性能,因而本工作对沉淀剂进行了选择。

选用(NH₄)₂CO₃ 作为 Pb(II)的沉淀剂^[2]时,由于



在式(2)中 PbCO₃ 的浓度积为 $K_{sp(PbCO_3)} = 7.4 \times 10^{-4}$ ^[3]。

假设实验条件下 PbCO₃ 沉淀结束后,溶液中

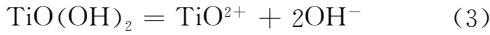
* 男 25 岁 助理工程师 学士

1999-07-12 收到初稿 1999-09-21 收到修改稿

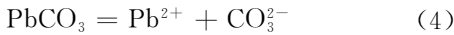
$[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$, 则 $[\text{Pb}^{2+}] = K_{\text{sp}(\text{PbCO}_3)} / [\text{CO}_3^{2-}] = 7.4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$, 此时要产生 PbCl_2 沉淀则需 $[\text{Cl}^-] = 1.47 \times 10^2 \text{ mol/L}$, 而 $[\text{Cl}^-]$ 事实上不可能达到如此大的浓度, 所以避免了体系的沉淀中 $[\text{Cl}^-]$ 的引入, 体系的沉淀形式为 $\text{PbCO}_3\text{-Ti}(\text{OH})_4$ 。

3.2 沉淀过程中 pH 的控制

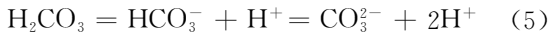
在沉淀过程中体系主要存在如下平衡, 其浓度积分别如下:



其 $K_{\text{sp}(\text{Ti}(\text{OH})_2)} = 1 \times 10^{-29}$



其 $K_{\text{sp}(\text{PbCO}_3)} = 7.4 \times 10^{-14}$



在式(5)中 H_2CO_3 的第一、二级解离常数分别为:

$K_{\text{a}1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4.2 \times 10^{-7}$; $K_{\text{a}2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 5.6 \times 10^{-11}$ 。

要使体系中的钛铅离子沉淀完全, 则需使其浓度小于 10^{-7} , 对于钛离子, 当 $\text{pH} = 7.0$ 时, $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ 。

当 $[\text{TiO}^{2+}] = K_{\text{sp}(\text{Ti}(\text{OH})_2)} / [\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-15}$ 时, 即 $\text{pH} = 7.0$ 时, TiO^{2+} 已定量沉淀完全。

要保持 $[\text{Pb}^{2+}] < 10^{-7}$, 需 $[\text{CO}_3^{2-}] > K_{\text{sp}(\text{PbCO}_3)} / [\text{Pb}^{2+}] = 7.4 \times 10^{-7}$ 。

沉淀后溶液中各级碳酸根总量为 0.016 mol/L 。

当 $\text{pH} = 8.0$ 时, 总碳酸根中 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的分布系数为 $\delta[\text{CO}_3^{2-}] = 0.006^{[4]}$, 则 $[\text{CO}_3^{2-}] = 9.6 \times 10^{-5} > 7.4 \times 10^{-7}$ 。即沉淀时控制 $\text{pH} > 8.0$, 则 $\text{Pb}(\text{II})$ 能沉淀完全。

用 $\text{pH} = 8.5$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液作为洗液, 各次洗涤后效果见表 1。洗涤 10 次左右时, 效果良好。也可将含 Cl^- 的 $\text{PbCO}_3\text{-Ti}(\text{OH})_4$ 作为固定相填充于离子交换柱中, 以 $\text{pH} = 8.5$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液淋洗, 脱除 Cl^- 操作简便效率更高。

3.3 煅烧温度的选择

将 $\text{PbCO}_3\text{-Ti}(\text{OH})_4$ 体系进行 DTA 分析, 在 150°C 附近出现了一个吸热峰, 这是 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 脱去两分子的结晶水所致; 在 $300 \sim 340^\circ\text{C}$ 由于体系中 PbCO_3 分解而吸热; 600°C 附近的吸热峰可能因 PbO 和 TiO_2 化合生成 PbTiO_3 所致。当该体系于 700°C 烧结 $\geq 2\text{h}$, 其 XRD 图谱见图 1, 与 PbTiO_3 的标准图谱相符, 制得的 PbTiO_3 属四方晶系, 无杂相出现。

3.4 PbTiO_3 的形态、粒度和应用

煅烧得到的 PbTiO_3 粉体呈白略带黄色, 色泽均匀。图 2 为 PbTiO_3 的 SEM 象, 晶体颗粒很细, 略

表 1 pH=8.5 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 洗涤效果 ($\mu\text{g/ml}$)

洗涤次数	Cl^- 含量	Pb 含量	Ti 含量
1	表观浑浊	0.004	0.08
2	表观浑浊	0.004	0.08
3	表观浑浊	0.004	0.08
4	表观浑浊	0.004	0.10
5	表观浑浊	0.004	0.13
6	胶体溶液	0.003	0.12
7	胶体溶液	0.003	0.10
8	0.98	0.004	0.10
9	0.043	0.003	0.10
10	0.012	0.003	—
11	0.00	0.003	—

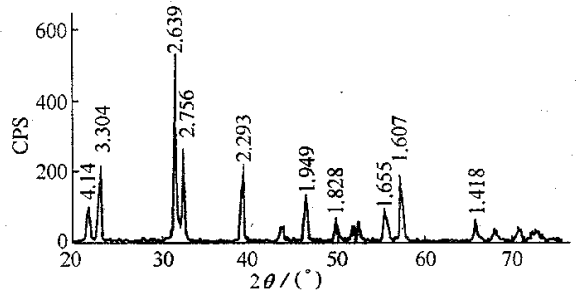


图 1 PbTiO_3 结晶粉末的 XRD 图谱

有团聚现象, 平均粒径小于 $1\mu\text{m}$, 粒度分布集中。用本方法制得的 PbTiO_3 , 在生产中能增强陶瓷粉体的流动性, 降低体系的烧结温度, 提高陶瓷制品的致密度, 从而改善了陶瓷制备的工艺性能。实验证明可使 PZ-PT-PMN 热释电陶瓷的烧结温度降至 1200°C , 其密度为 7.6g/cm^3 , 综合热释电性能良好。

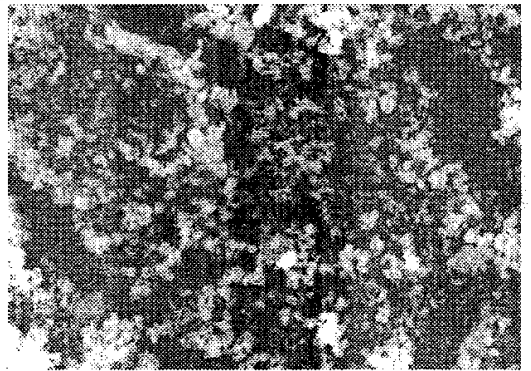


图 2 PbTiO_3 结晶粉末的 SEM 象 4000×

3.5 PbTiO_3 粉体的化学分析

合成的 PbTiO_3 粉体化学分析结果见表 2, 能较好地符合 PbTiO_3 的化学组成比, 纯度较高。

表 2 PbTiO₃ 元素化学分析结果 ω (%)

编号	PbO	TiO ₂	PbO+TiO ₂	PbO/TiO ₂ mol 比
1	73.48	26.43	99.82	0.995
2	73.41	26.30	99.71	0.999

4 结 论

(1) 建立了用液相沉淀法制备钛酸铅 PbTiO₃ 的方法,并对反应条件进行了优化。

(2) 制备出了化学和相组成单一精确、纯度高的 PbTiO₃ 结晶粉末。

(3) 制得的 PbTiO₃ 粉末的平均粒径小于 1μm, 粒度分布集中,制备陶瓷工艺性能良好。

参 考 文 献

- 1 李承恩,薛军民,殷之文等. 功能陶瓷粉体制备液相包裹技术的理论基础及应用. 上海:科学普及出版社,1997. 20
- 2 王偕恕. 分步沉淀法制备 PbTiO₃ 粉体材料. 电子元件与材料,1990,9(1):38
- 3 吴 诚. 机械工程材料测试手册(化学卷). 沈阳:辽宁科学技术出版社,1996. 282
- 4 武汉大学主编. 分析化学(第二版). 北京:高等教育出版社,1993. 221