

PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃粉体的制备及表征*

Preparation and Characterization of PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃ Powder

鄢国强 来旭春 周海丽

(上海材料研究所, 上海 200437)

摘要 建立了用固相反应法制备PZT热释电陶瓷添加剂铌锰酸铅PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃的方法,制备出了化学和相组成稳定、纯度高的PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃结晶粉末,方法简便,工艺成熟。对反应条件进行了优化,并对PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃的元素价态、晶形结构等进行了表征。

关键词 固相反应法 PZT陶瓷添加剂 铌锰酸铅 PMN 制备及表征

Abstract The process of preparation of PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃ as PZT pyroelectric ceramic additives by solid state reaction was presented in this paper. The PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃ powder prepared was proved to have a stable chemical and phase composition and high purity. The optimum conditions for the preparation, the valence states of elements in PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃ and the crystal structure were studied thoroughly and characterized. The method and technology was quite simple and the preparation process was easy to monitor.

Key words solid state reaction, PZT ceramic additive, lead niobic-manganate, preparation and characterization

0 引言

60年代以来,由于红外遥控和激光等技术的飞速发展,使得热释电材料的研究开发成为当今材料研究一个非常活跃的领域。现有的热释电材料大体上可分为三类:单晶型,如TGS、LiTaO₃;钙钛矿类,以锆钛酸铅(PZT)系列为代表;塑料类,以聚二氟乙烯(PVF₂)为代表。

近年来,从实用的角度出发,各国将注意力集中在热释电多晶陶瓷材料上,因为陶瓷材料的制备对原料的要求相对较低,工艺简单,价格低廉,而且产品机械强度高,物理化学性能稳定,并可进行各种掺杂和取代以调节其热释电性能^[1],其中又以锆钛酸铅(PZT)系列陶瓷表现出了居里点高,性能价格比优异等特点,使其成为应用最广泛的热释电材料。目前对PZT陶瓷材料的研究主要集中在其掺杂改性上,常用的添加剂有Mn^[2]、Bi^[3]、Co^[3]、Nb^[4]等元素的氧化物。

我们制备了一种新型PZT热释电陶瓷的复合添加剂铌锰酸铅PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃(PMN),建立了用固相反应法制备PMN的方法,制备出了化学和相组成稳定、纯度高的PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃结晶粉末。文中还对PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃的元素价态、晶形结构等进行了表征。

1 实验部分

(1) PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃的制备

原料:化学纯草酸锰MnC₂O₄·2H₂O(98.06%);分析纯氧化铅PbO(99.5%);分析纯氧化铌Nb₂O₅(99.95%)。方法:分别称取适量MnC₂O₄·2H₂O、Nb₂O₅、PbO,置于研钵中研细,混匀后倒入坩锅中,然后置于马弗炉中煅烧。升温程序为:室温→250℃ 0.5h→400℃ 1h→1100℃ 2h,再逐渐冷却至室温。

(2) 粉体的表征

取少量烧制好的PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃样品,分别送作XRD、XPS、DTA及SEM分析。

2 结果与讨论

2.1 PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃制备原料的选择

在充分考虑原料价格因素的基础上,我们对容易得到的原料的纯度、粒度等性质进行了研究。一般PbO、Nb₂O₅的纯度较高,且粒度小,是固相反应的合适原料。MnO₂颗粒粗硬不容易混匀且纯度较低;醋酸锰加热反应时常导致体系中的部分PbO被还原析出,使产物化学组成偏移;草酸锰粉末颗粒较细,且由于草酸盐参加固相反应的特有优点,产物呈疏松的粉末状,根据以上情况选择MnC₂O₄·2H₂O作为制备原料。

2.2 不同温度下PbO挥发率的测定结果

由于PbO的熔点低(890℃),超过这个温度就挥发^[4],导致制备的PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃的化学组成偏移,因此PbO的挥发是烧制PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃过程中一个必需考虑的问题。PbO挥发率的测定结果见表1。

表1 不同温度下PbO的挥发率(%)

编号	煅烧温度,℃	PbO的挥发率,%
1	800	0
2	850	0
3	900	0.43
4	950	0.87
5	1000	1.01
6	1100	1.31
7	1200	1.75

由表1可知,在温度超过900℃时,PbO就开始挥发,随着

*机械工业技术发展基金及上海科学院科技发展基金资助项目

温度的升高, PbO 的挥发速率越来越快。到了1000°C 以上, PbO 的挥发已较为严重。煅烧温度为1100°C 时, PbO 的挥发率精确测定为1.20%。因此, 为了保证所制得产物 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 的组成精确, 就要在原料中加入一定质量过量的 PbO。

2.3 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 中各元素组分分析结果

在体系中加入一定量过量的 PbO, 由表2可知, 实验测得所制备的 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 样品中铅、铌、锰的百分含量均非常接近其理论百分含量, 因此可以认为所制备的样品组成较准确地符合了 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 分子式。

表2 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 中各元素化学分析结果(%)

元素	化学分析结果, %		理论值, %
Pb	62.90	62.98	62.96
Mn	8.30	8.35	8.35
Nb	14.14	14.14	14.11

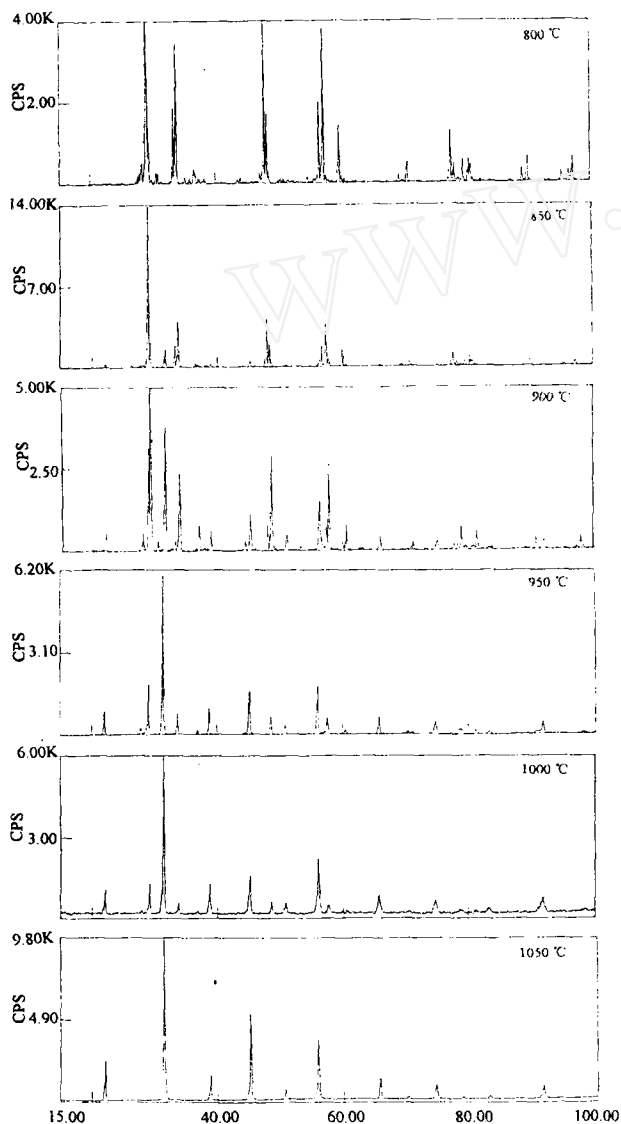


图1 样品的 XRD 图谱

2.4 价态和组成

取烧制温度在800~1050°C 之间的各样品, 每隔50°C 作一次 XRD 分析, 结果如图1。由该图可以看出, 800°C 时已有结晶相出现, 但物象较复杂, 除 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 外还有 $Pb_3Nb_2O_8$ 、 PbO_2 、 Pb_2MnO_4 等成分, 950°C 以上物相变得简单些, 1050°C 时 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 已形成单一晶体。而且图谱中没有出现其他价态的 Mn 元素物相的衍射峰, 说明按 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 配比的各元素确实已经转化成了该化合物, 这也证明了其中的 Mn 元素为三价。

通过对谱线指标化, 得出 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 晶体属立方晶系, 晶胞参数 $a=b=c=0.4045nm$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

对 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 结晶粉末进行 XPS 分析。从图谱上得到下列谱线: C_{1s} : 288.4eV-284.6eV=3.8eV

$Pb_{4f_{7/2}}$: 141.2eV-2.8eV=137.4eV

$Nb_{3d_{5/2}}$: 209.4eV-3.8eV=205.6eV

$Mn_{2p_{3/2}}$: 645.3eV-3.8eV=641.5eV

与下列标准谱线对照:

PbO : 137.5eV NbO_3^{-1} : 206.2eV

Mn_2O_3 : 641.4eV

由此可知, 所得谱线与标准谱线基本吻合, 说明 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 中的 Pb 为+2价, Mn 为+3价, Nb 为+5价。

对元素进行半定量分析, 结果如下(at%): Pb: 53.7、Mn: 27.3、Nb: 28.9。

由此得出 Pb、Mn、Nb 的原子个数比为2:1:1, 也为所制得结晶粉末的组成为 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 提供了佐证。

2.5 粒度的形态

用 SEM 对 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 结晶粉末的粒径、形态进行了分析, 结果如图2。颗粒以晶型存在, 形状不规则, 平均粒径2~3 μm , 颗粒之间排列紧密。

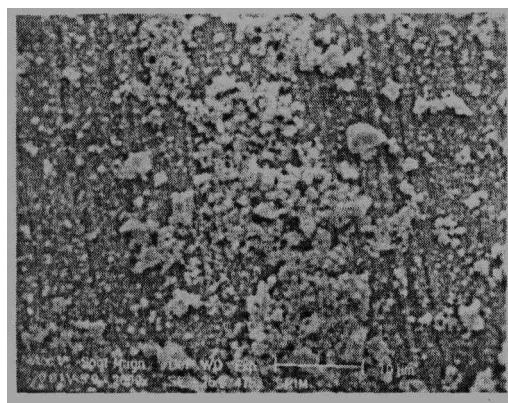


图2 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 粉末的 SEM 分析图谱 2000×

2.6 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 烧制过程中的热效应

将原料按一定比例混合好, 然后作 DTA 分析, 结果如图3。从图上可以看出, 当温度低于200°C 时, 体系吸热并且伴随着失重, 此为原料中结晶水吸热脱去而致。当温度介于200~500°C 之间时, 体系中的草酸根分解氧化放出热量, 此时, TG 曲线上表现出失重, 而 DTA 曲线于300°C 左右出现放热峰。500~1020°C 为固相反应生成 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 的阶段, DTA 曲线于835°C 左右出现吸热峰, 为体系中 Pb 和 Mn 化合生成

中间产物, 1000°C 时出现吸热峰为体系中形成单一的 PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃ 晶相的转变温度, 这与前面得出的 PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃ 的晶形转变温度在 1000°C 左右的结论是基本一致的。在 1230°C 时 DTA 曲线出现吸热峰为 PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃ 熔融。当温度高于 1000°C 时体系中 PbO 开始挥发, 体系熔融后 PbO 的挥发明显加快, 因而 PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃ 结晶粉末的适宜烧成温度为 1050~1150°C, 批量制备时选定烧成温度为 1100°C。

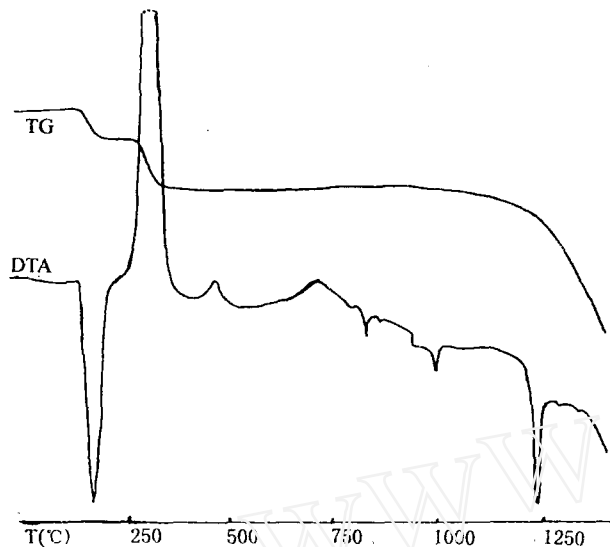


图3 PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃粉体的 DTA 分析图谱

2.7 PMN 复合添加剂掺杂改性机理初探

在 PZT 体系中掺入 PMN 时, 制得的陶瓷热释电系数有了较大的提高、本体黑化、光谱吸收特性有了明显的改善, 而且掺入的 PMN 量较多(如 10%~15% w/w)时, 陶瓷仍显示了良好的烧结性能。基于前面对 PMN 微观结构的分析, 推测其作用机理如下: PMN 在室温下属立方晶系, 晶胞边长为 $a=b=c=0.4045\text{nm}$, 与固溶体锆钛酸铅 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 的钙钛

(上接第 70 页)

3 结论

- (1) 由 SiO₂/P(MMA-MAA) 微囊复合颗粒制备的电流变液具有电流变效应;
- (2) 经对比法测定, SiO₂/P(MMA-MAA) 微囊复合颗粒电流变液的稳定性得到改善;
- (3) SiO₂/P(MMA-MAA) 微囊复合颗粒电流变液的切应力随电场强度的增强而增大;
- (4) SiO₂/P(MMA-MAA) 微囊复合颗粒电流变液的切应力随颗粒浓度的增大而增大。

参考文献

- 1 Gast A P, Zukoski C F. Adv Colloid Interface Sci, 1989, 30

矿晶形结构近似, 而且晶体中 Zr(IV)、Ti(IV)、Nb(V)、Mn(II) 等离子半径接近 ($r_{\text{Zr(IV)}}=0.079\text{nm}$, $r_{\text{Ti(IV)}}=0.068\text{nm}$, $r_{\text{Mn(II)}}=0.070\text{nm}$, $r_{\text{Nb(V)}}=0.069\text{nm}$ ^[5]), 因而两者能形成连续的固溶体, 克服了添加单纯金属氧化物时固溶限的影响, 能使 PZ、PT、PMN 三者组分在更宽的范围内加以调节以获得优良的热释电性能。并且 PMN 中的 Mn(II)、Nb(V) 能在 PZT 晶格中形成 B 位取代, 对 PZT 陶瓷兼有“软性”和“硬性”的改性作用, 并使 PZT 陶瓷本体黑化, 较好地改善了其光谱吸收特性, 提高了其综合热释电性能。

PMN 的加入对 PZT 陶瓷的另一个作用是由于 PMN 的熔点低(为 1220°C 左右), 在烧成时能形成液相降低体系的烧成温度, 拓宽烧成温度的范围, 显著地改善了 PZT 陶瓷的烧成条件, 提高了陶瓷的致密度, 这对于 PZT 陶瓷的批量生产也有较大的现实意义。

3 结论

(1) 本文建立了用固相反应制备 PZT 热释电陶瓷添加剂铌锰酸铅 PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃ 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稳定、纯度高的 PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃ 结晶粉末。

(3) 文中对 PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O₃ 的元素价态、晶形结构等进行了表征, 并初步探讨了 PMN 复合添加剂掺杂改性作用的原理。

参考文献

- 1 钟维烈. 铁电体物理学. 北京: 科学出版社, 1996, 534
- 2 Jong Sun Kim, Ki Hyun Yodn. J Mat Sci, 1994, 29: 809
- 3 杨同春, 王旭升, 张良莹, 等. 功能材料, 1997, 28(5): 492
- 4 刘梅冬, 白铁成, 周方桥, 等. 电子元件与材料, 1988, 7(5): 31
- 5 John A Deau. Lange's Handbook of Chemistry (12 Edition), McGraw-Hill Book Company

(责任编辑 张明)

(3-4): 153

- 2 Stangroom J E. Phys Technol, 1983, (14): 290
- 3 成国祥, 等. LTP/P(MMA-MAA) 微囊复合颗粒的制备及其智能分散特性, 95 国家自然科学基金智能材料研讨会论文集. 上海: 1995
- 4 Winslow W M. J Appl Phys, 1949, 20: 1137
- 5 Davis L C. J Appl Phys, 1992, 72(4): 1334
- 6 Chen T J, Zitter R N, Tao R. Phys Rev Letters, 1992, 68(16): 2565
- 7 Xu B C, Hass K C. J Chem Phys, 1993, 98(3): 2258
- 8 Lykov A V, et al. J Eng Phys, 1970, 18: 979
- 9 Stangroom J E. U S Pa, 4483788, 1984

(责任编辑 郑世沛)