第 16 卷 第 2 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 2
1999 年 5 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA May 1999

电子陶瓷粉钛酸锶铅的液相合成技术研究

龚红宇 范素华* 赵宗昱* 尹衍升
(山东工业大学材料学院工程陶瓷重点实验室, 济南 250061) (* 山东建材学院 250022)

摘 要 采用化学共沉淀法经前驱体草酸氧钛锶铅制得钛酸锶铅粉末。在分析前驱体的形成机理及热分解机理的基础上, 采用 XRD、SEM、DTA、EPMA 等现代分析手段对粉体进行综合分析, 并详细探讨了反应温度、酸碱度、热分解温度对产物的影响。

关键词 草酸氧钛锶铅, 钛酸锶铅, 化学共沉淀法
中图分类号 TQ 174 758; TF123

自1988年日本的岩谷昭一首次发现(SrPb)TiO$_3$基热敏陶瓷以来[1], 由于它兼备 PTC 和 NTC 的复合热敏特性, 在温度控制, 过流、过压保护等方面比单一的NTC、PTC 元件具有更大的优越性及更广阔的应用前景, 因而越来越受到人们的重视。目前, 制备(SrPb)TiO$_3$的方法主要是一次性固相合成法[2], 这种方法虽然简单, 但反应不均匀, 反应纯度及粒度受到限制, 因而对材料的烧结性能及半导性能均有不良影响。为获得高纯、超细、性能良好的粉末, 本文中采用化学共沉淀法经前驱体(SrPb)TiO(C$_2$O$_4$)$_2$一次合成(SrPb)TiO$_3$粉末。并对反应的温度、酸碱度及前驱体的热分解温度做详细研究。

1 实 验

1.1 前驱体的合成

原料采用优级纯的四氯化钛、硝酸锶、硝酸铅、草酸、氨水、无水乙醇。

将四氯化钛溶液和草酸溶液混合后, 用氨水来调节混合液的pH 值1.5~5。将其与 Sr(NO$_3$)$_2$、Pb(NO$_3$)$_2$的混合液同时逐滴加入反应器中, 滴加速率为5~10 ml/min, 反应时需持续快速搅拌, 控制反应温度在30~90℃之间。沉淀物放置12 h 后用蒸馏水反复清洗, 再用无水乙醇脱水二到三次。脱水后粉末在80℃下, 恒温干燥1h, 于200~800℃热处理1h 得到(SrPb)TiO$_3$粉末。

1.2 性能测试

所得粉末的晶型采用日本理学电器公司(RIGAKU)的D/max-rA 型X-ray 衍射仪分析。粉末的元素含量及晶型采用日本电子公司(JEOX)的JXA-733型电子探针仪(带扫描电镜)分析。其热分解过程采用北京化学仪器厂LCT-2型差热分析仪分析。

收修改稿、初稿日期: 1998-04-02, 1998-01-21。山东省自然科学基金资助项目

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 实验结果及讨论

2.1 酸碱度的影响

沉淀过程中pH 值的改变会影响前驱体草酸氧钛锶铅的生成, 只有适当调节溶液的酸碱度才能获得原子比精确的理想组成。

在不同pH 下, 体系中 Ti^{4+} 在 $C_2O_4^{2-}$ 水溶液中的分布行为[3]如图1所示。

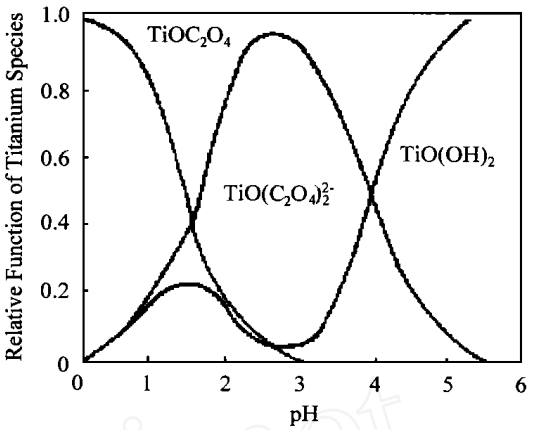

图1 pH 对 Ti^{4+} 的影响

Fig. 1 Titanium species as a function of pH

实验表明: 当体系pH < 1时, 所得沉淀呈粘稠状, 难以过滤。由图可见, 此条件下溶液中含有 $TiOC_2O_4$ 及大量的 $HC_2O_4^-$ 离子, 加入的 Sr^{2+}、Pb^{2+} 迅速与 HC_2O_4 反应生成 $(SrPb)(HC_2O_4)_2$ 沉淀。虽然沉淀煅烧后亦能得到主晶相为 $(SrPb)TiO_3$ 的粉末, 但反应不易完成, 转化率低。

当pH > 4时, 随pH 值的增高, 沉淀呈粘胶状, 极难过滤。这是由于pH > 4时, 溶液中生成了大量 $TiO(OH)_2$ 沉淀, 该沉淀在煅烧后以 TiO_2 形式存在, 使产物纯度降低, 杂质量增多。

当pH 在2.5～3范围时, 溶液中离子以 $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$ 形式存在[4]。加入的 Sr^{2+}、Pb^{2+} 可与 $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$ 生成组成确定的 $(SrPb)(TiO)(C_2O_4)_2$ 共沉淀。它在煅烧过程中, 逐渐从分子内部脱去 CO_2, 生成 $(SrPb)TiO_3$, 而不会影响初始配比, 因此得到了纯度高的单一物相的 $(SrPb)TiO_3$ 粉末。

由此可见, 仔细调节反应酸度在pH = 2.5～3之间是十分必要的。

2.2 反应温度的影响

关于反应温度对沉淀产物的影响, 资料报道很少。为系统研究沉淀产物与反应温度的联系, 本实验在30～90℃的不同条件下合成 $(SrPb)TiO_3$ 粉末。图2为反应温度在30℃、60℃、80℃的 SEM 照片。

由照片可见: 反应温度较低的样品, 沉淀团聚严重, 团聚体平均粒径为50 μm, 随着温度的

图2 不同反应温度下 $(SrPb)TiO_3$ 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM of samples (×300) with different reactive temperatures

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

升高, 样品的沉淀团聚缓解, 其平均粒径为25 μm, 当反应温度为80℃时, 可得到较均匀、分散、团聚小的粉末, 此团聚体的平均粒径约为5 μm 左右。当粉体为超细粉时, 粉料的表面自由能非常大, 从而引起颗粒间的团聚, 这种团聚使粉料的平均粒径表现为团聚体的平均粒径, 由于平均粒径的增大, 使粉料不易压成致密的坯体, 这不仅使烧结温度升高, 而且会使材料的性能恶化。当温度升高时, 由于颗粒的热运动加快, 其表面活性能的一部分转化为动能, 表面活性能减少, 缓解了颗粒间的团聚, 使得粉料平均粒径降低, 使材料性能改善。因此要得到性能优良的材料, 应调节反应温度在70℃以上。

2.3　热分解温度的影响

为深入研究水合草酸氧钛锶铅的热分解机理, 并选择合理的热分解温度, 实验从80℃到800℃为止, 每隔100℃做一个煅烧实验。图3为不同分解温度下产物的 XRD 物相分析。

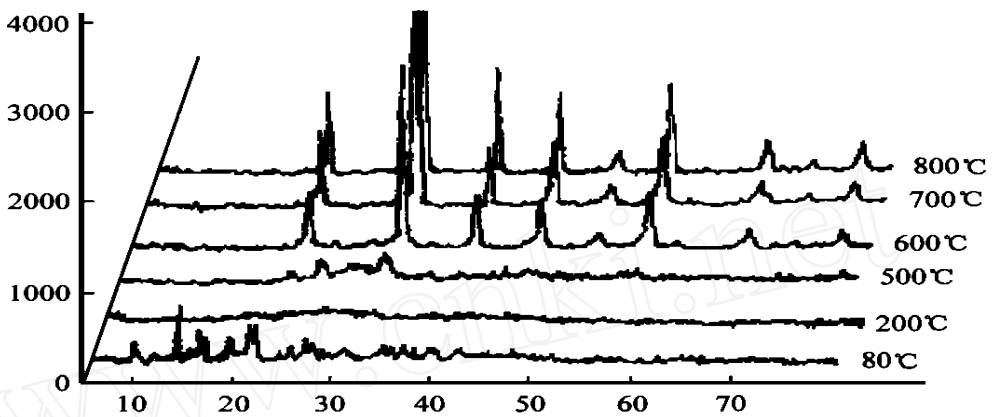

图3　不同温度下热处理粉末 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of samples with different heat treatment temperatures

综合图3、图4的结果, $(SrPb)TiO(C_2O_4)_2\cdot 4H_2O$ 的热分解过程如下:

在80℃下干燥的样品为 $(SrPb)TiO(C_2O_4)_2\cdot 4H_2O$, 其六个最强峰的 d 值与文献[5]一致。在100～200℃时, $(SrPb)TiO(C_2O_4)_2\cdot 4H_2O$ 脱去结晶水, 变成无定形态, 脱水反应为吸热反应。250～390℃样品脱去 CO_2、CO, 形成活性 $(SrPb)CO_3$-TiO_2, 320℃的放热峰是由于样品吸收氧气, 分解放出 CO 所致, 其中 CO 被氧化为 CO_2 为放热反应。500～580℃活性 $(SrPb)CO_3$-TiO_2 再脱去 CO_2, 反应生成 $(SrPb)TiO_3$, 为吸热反应。在 XRD 图上可见有钙钛矿的立方晶系特征峰。700℃以上, XRD 图显示衍射峰强度随温度的上升逐渐增大, 峰形更尖锐, 表明生成 $(SrPb)TiO_3$ 的反应也趋向完全。

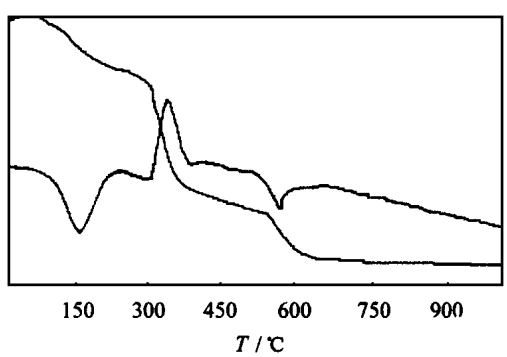

图4　$(SrPb)TiO(C_2O_4)_2\cdot 4H_2O$ 的差热分析图

Fig. 4　Thermal analysis of $(SrPb)TiO(C_2O_4)_2\cdot 4H_2O$

因此 $(SrPb)TiO(C_2O_4)_2\cdot 4H_2O$ 的分解过程可表示为三个阶段, 见表1。

综合上述分析, 为得到纯净的 $(SrPb)TiO_3$ 粉末, 样品的最佳热处理温度应为700℃。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表1 $(SrPb)TiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 的热分解过程

Table 1 Thermal decomposition process of $(SrPb)TiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$

分解过程	分解温度/℃	实际失重/%	理论失重/%
(1) $(SrPb)TiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow (SrPb)TiO(C_2O_4)_2 + 4H_2O$	100～200	15.64	15.67
(2) $(SrPb)TiO(C_2O_4)_2 + 0.5O_2 \rightarrow (SrPb)CO_3\text{-}TiO_2 + CO + 2CO_2$	250～390	26.21	25.81
(3) $(SrPb)CO_3\text{-}TiO_2 \rightarrow (SrPb)TiO_3 + CO_2$	500～580	14.90	15.31

3 结 论

(1) 通过分析体系中 TiO^{2+} 及 $C_2O_4^{2-}$ 在水溶液中的分布行为, 认为 TiO^{2+} 及 $C_2O_4^{2-}$ 先形成 $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$ 再与 Sr^{2+}、Pb^{2+} 反应合成前驱体 $(SrPb)TiO_2(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$, 前驱体经热分解后可得 $(SrPb)TiO_3$ 粉末。

(2) 为得到理想的产物, 合成条件为: 反应温度80℃, 反应体系 pH 值2.5～3, 热处理温度为700℃。

(3) 前驱体的热分解过程为: 在100～200℃时脱去结晶水, 250～390℃时部分 CO_2、CO 逸出, 形成活性的 $(SrPb)CO_3\text{-}TiO_2$, 活性 $(SrPb)CO_3\text{-}TiO_2$ 在500～580℃再脱去 CO_2, 反应生成 $(SrPb)TiO_3$ 粉末。

参 考 文 献

1 Hamata Y. *J Electron Ceram Jpn*, 1988, 19(5): 33

2 Lee Chengkuo, Lin I-Nan. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(5): 1340

3 Frank Schrey. *J Am Ceram Soc*, 1965, 48(8): 402

4 Stockenhuber M. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(5): 1185

5 Yen F S, Chang C T. *J Am Ceramic Soc*, 1990, 73(11): 342

STUDY ON THE PREPARATION OF STRONTIUM LEAD TITANATE BY LIQUID PHASE HOMOGENEOUS PRECIPITATION

Gong Hongyu Fan Suhua* Zhao Zongyu* Yin Yansheng

(Shandong University of Technology, Jinan 250061) (* Shandong University of Building Material Industry)

Abstract In this paper, strontium lead titanate was prepared from strontium lead titanyl oxalate tetrohydrate by chemical coprecipitation. XRD, SEM, DTA, EPMA were used to analyze the powder. The effects of reactive temperature, pH value and heat treatment temperature were investigated after studying its formation and thermal decompositive mechanism.

Key words strontium lead titanate, strontium lead titanyl oxalate tetrohydrate, chemical coprecipitation

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net