

文章编号:1673-9981(2020)03-0212-05

ZnNb₂O₆ 陶瓷粉末的共沉淀法制备

吴 兴,何晓东

横店集团控股有限公司,浙江 东阳 322100



摘 要:以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 为前驱体,不需要在体系中加入 pH 调节剂和额外的共沉淀剂,以共沉淀法在 700 °C 下制备了单相的 ZnNb_2O_6 陶瓷粉末. 通过 XRD 结合 ICP-MS,定量分析其物相组成. 结果表明:加入一定量的 H_3BO_3 能进一步降低合成温度至 650 °C,该方法将 ZnNb_2O_6 陶瓷的合成温度降低约 400 °C;共沉淀前驱物加入 H_3BO_3 前后生成的中间产物不同,其反应机理不同.

关键词: ZnNb_2O_6 , $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$, H_3BO_3 , 共沉淀法

中图分类号: G35

文献标识码: A

微波介质陶瓷是指应用于微波频段电路中作为介质材料并完成一种或多种功能的陶瓷材料,微波介质陶瓷广泛应用于移动通讯领域,如移动电话、电视卫星接收器、雷达、卫星广播等中. 目前,大部分微波介质陶瓷材料中含有昂贵的稀土或环境不友好的金属元素^[1-3]. 铌铁矿结构 AB_2O_6 化合物($\text{A}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}; \text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}$)作为微波介电材料,在这类化合物中 ZnNb_2O_6 因原材料便宜,同时又具有优良的微波介电性能($\epsilon_r=25, Q_f=837000 \text{ GHz}, \tau_f=-56.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ^[4]),所以具有较好的应用前景和研究价值,引起不少研究者的关注^[2-6]. ZnNb_2O_6 最常用的是采用固相反应法制备,其合成温度达 1100 °C 以上,烧结温度在 1300 °C 以上. 为了降低合成温度和提高其烧结特性,研究者用了添加助烧剂的方法、反应烧结法、微波烧结法、改变原料法等^[7-13],还有采用如熔盐法^[14]、高能球磨法^[15],或用湿化学法如水热法^[16-19]、溶胶凝胶法(sol-gel 法)^[20-22]、溶液燃烧法^[23] 和共沉淀法^[24] 等制备陶瓷粉体. 在这些方法中添加助烧剂法会影响陶瓷的微波性能、微波烧结法需特殊的设备,而高能球磨法除了需特殊设备外,高能球磨过程中引入的杂质也会影响其微波性能. 熔盐法需要辅助试剂,反应烧结法

制备过程相对较复杂. 湿化学法中水热法需高压釜,而溶胶凝胶法用到醇盐,其昂贵且稳定性差,所以该方法虽然降低了合成温度,但目前也存在原料成本高、制备流程复杂、影响因素多及制备条件较难控制等缺点. V. V. Deshpande 等人^[24] 用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Nb_2O_5 和 HF 为前驱体,通过氨水调解 pH 值大于 10,在 750 °C 以共沉淀法制备了 ZnNb_2O_6 粉体,降低了合成温度,改善了目前溶胶凝胶法合成粉体的温度均高于 800 °C 的状况,但是该方法存在强腐蚀性的氢氟酸, pH 值需准确控制. 由于在共沉淀溶液中 pH 控制过程比较难以重复,也不利于放大生产,所以找到一种更优的 ZnNb_2O_6 粉体的制备方法,对于 ZnNb_2O_6 陶瓷应用具有重要意义.

共沉淀法是指两种或两种以上的离子混合以后用沉淀剂把所需离子共同完全沉淀的方法. 因其沉淀反应在水溶液中进行,所以共沉淀物是在原子或分子尺度上进行混合. 与其他湿化学法相比共沉淀法具有溶剂环保、对原料要求低、操作过程简单、利于多量制备等优点,但是共沉淀法对前驱体的选择有一定的限制,需要阳离子在体系环境中要有相同的沉淀率,所以共沉淀法的关键是找到合适的前驱体和共沉淀剂.

收稿日期:2020-03-05

作者简介:吴兴(1972-),浙江东阳人,硕士,高级工程师,主要研究方向为高分子材料、陶瓷材料、医用材料

采用共沉淀法制备 ZnNb₂O₆ 粉体,为了降低 ZnNb₂O₆陶瓷粉体的合成温度,采用简单常用的稳定的试剂作为前驱体,从改变铌元素的前驱体出发,利用铌元素特殊的化学性质,不需要控制体系的 pH 值,以共沉淀法使原料在分子尺度上进行混合,用直接煅烧法制备.同时,为了进一步降低合成温度,也尝试了在共沉淀前驱体中适量的添加助剂的方法,在比现有文献更低的温度下制备出了单相的 ZnNb₂O₆粉体,这是一种合成 ZnNb₂O₆陶瓷粉体简单有效的新方法.

1 实验部分

1.1 前驱体的制备

K₈Nb₆O₁₉ 的制备:把按照 $n(\text{K}_2\text{CO}_3):n(\text{Nb}_2\text{O}_5)=2:1$,在 400℃下反应 1 h.将得到 K₈Nb₆O₁₉固体用水溶解,重结晶,过滤,在 150℃下烘 6 h,至恒重,用 ICP-MS 法测定 K 和 Nb 离子含量.

将所制得的 K₈Nb₆O₁₉用超纯水溶解,分析纯的 Zn(NO₃)₂·6H₂O 也溶解于超纯水中,其中 Zn/Nb 的摩尔比为 1.05/2.将 K₈Nb₆O₁₉溶液缓慢滴入 Zn(NO₃)₂·6H₂O 溶液中,待全部滴入后搅拌 1 h,静置 1 h 后过滤、洗涤、80℃下烘干,得到共沉淀前驱体 ZnNb₂O₆.将共沉淀前驱体分为两部分,一部分用于直接煅烧,一部分加入 2%的硼酸煅烧.取部分煅烧以后的粉体在塑料容器中用 HF 溶液溶解,

挥发溶液中 HF 后用氨水中和至 pH=7,中和以后的溶液稀释以 ICP-MS 定量测定 Zn 和 Nb 离子含量.

1.2 试剂及仪器

试剂:Zn(NO₃)₂,纯度为 99.0%;K₂CO₃,纯度为 99.0%;Nb₂O₅,纯度为 99.99%;HF 溶液,浓度为 40%;氨水溶液,浓度为 28%.

仪器:物相结构分析,用粉末 X 射线衍射仪(D/max 3B, Rigaku Co., Tokyo, Japan)和 CuKα (λ=1.5406 Å)辐射源进行数据采集,2θ 的范围是 10~80°;用 ICP-MS(PerkinElmer NexION 300X),定量测定滤液中残余金属离子的含量;用扫描电镜(S-3400, Hitachi, Tokyo, Japan),进行煅烧粉末的形貌分析.

2 结果和讨论

在共沉淀体系中,两个前驱体溶液混合以前溶液中分别存在 Zn²⁺,NO₃⁻和 K⁺及 Nb₆O₁₉⁸⁻离子.在两个溶液混合时,在混合体系中在不断的搅拌下 Zn²⁺和 Nb₆O₁₉⁸⁻发生水解反应产生沉淀,生成共沉淀物.表 1 为共沉淀前驱体 700℃煅烧 2 h 后的粉体用 HF 溶解后金属离子的含量.由表 1 可知,用以上方法共沉淀后,煅烧后的粉体中锌离子和铌离子符合计量比.

表 1 陶瓷粉体用 HF 溶解后所测金属离子的含量值
Table 1 Concentration of metal ions measured after the ceramic powders dissolved in HF solutions

序号	ZnNb ₂ O ₆ 粉体 质量/g	稀释 50000 倍离子的浓度(ppm)		Nb/Zn 摩尔比
		Zn	Nb	
1	0.1522	0.58	1.62	1.95
2	0.1455	0.55	1.60	2.03
3	0.1630	0.61	1.84	2.11
平均	—	—	—	2.03

图 1 为共沉淀前驱体不加硼酸分别在 650℃和 700℃煅烧 2 h 及加了 2%的硼酸后在 600℃和 650℃煅烧 2 h 获得试样的 XRD 图.从图 1 可见,用两种方法均可生成单相的 ZnNb₂O₆粉体,合成温度比传统固相法降低了 400℃左右,但是在合成过程中两种方法出现的中间产物不同.未加硼酸时煅烧过

程中出现的中间产物为 Nb₂O₅,结合表 1 数据可知,是无定形的 ZnO 和 Nb₂O₅反应生成 ZnNb₂O₆;加入硼酸能够更加降低 ZnNb₂O₆陶瓷粉体的合成温度,加入硼酸后煅烧过程中出现的中间产物为 ZnB₄O₇.这是因为,首先共沉淀法前驱体是在原子或分子层面上的混合,各组分混合的均匀性优于固相反应.前

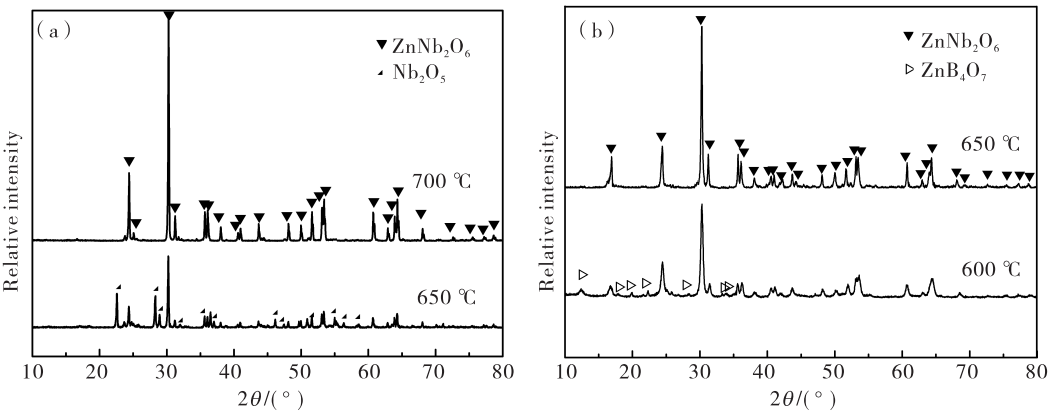


图 1 共沉淀前驱体煅烧 2 h 的 XRD 图
(a)直接煅烧;(b)加入 2% H₃BO₃

Fig.1 XRD patterns of the coprecipitation precursors calcined for 2 hours
(a) no additives;(b) adding 2% H₃BO₃

驱体的分散性对反应的进行程度和难易有影响,前驱体中各组分分散越均匀,它们热分解后经短程迁移相互接触发生反应就越容易,钙钛矿相形成就越容易,含量也越高.另外,硼酸加热分解产生的 B₂O₃ 与由 K₈Nb₆O₁₉ 在溶液中水解得到的 Nb₂O₅ 形成低熔点共晶产物.同时,部分硼酸与 Zn²⁺ 形成 ZnB₄O₇, 它的反应活性高于 ZnO,在较低温度下以液态形式存在于晶界处,增大反应物质间的润湿程度,加速原子的扩散过程,即通过液相加速 ZnNb₂O₆ 形成的动力学过程,晶体生长速度加快,所以共沉淀法能够

降低 ZnNb₂O₆ 陶瓷粉体的合成温度,硼酸的加入能使它制备温度更低.

图 2 为共沉淀前驱体在不同温度下煅烧 2 h 的 SEM 图.从图 2 可知:未添加硼酸在 700 °C 下煅烧 2 h,所合成的 ZnNb₂O₆ 陶瓷粉体呈不规则的片状小晶粒;加入 2% 的 H₃BO₃,在 650 °C 下煅烧后所得粉体呈颗粒状,其颗粒大小为不加硼酸的两倍左右.加入硼酸能够加速陶瓷晶粒的生长速度.由此可知,通过控制硼酸的加入量可改变粉体的形貌,这有助于粉体烧结成陶瓷后的物理性能调控.

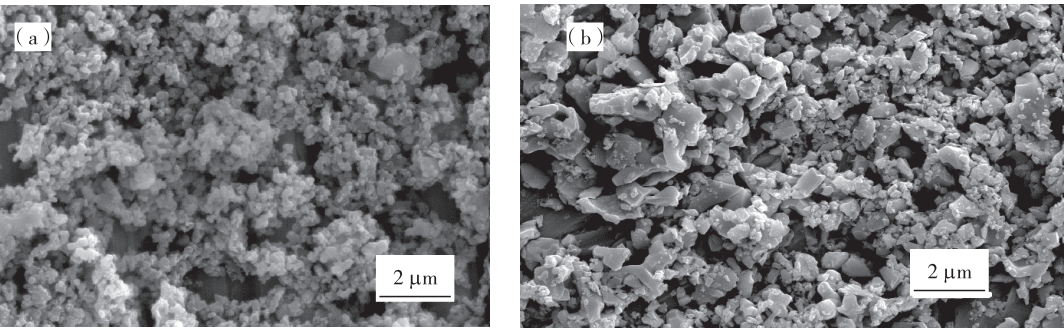


图 2 共沉淀前驱体在不同温度下煅烧 2 小时的 SEM 图
(a)不加 H₃BO₃,700 °C;(b)加了 2% H₃BO₃,650 °C

Fig.2 SEM photographs of coprecipitation precursors calcined for 2 hours at different temperatures
(a) without H₃BO₃ at 700 °C;(b) with 2% H₃BO₃ at 650 °C.

3 结 论

以 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 和 K₈Nb₆O₁₉ 为前驱体,

通过共沉淀法可以在不加共沉淀剂和矿化剂的条件下制备出单相、均匀的 ZnNb₂O₆ 陶瓷粉体.在不添加硼酸时合成陶瓷粉体的温度为 700 °C,比传统固相法低 500 °C.在共沉淀前驱体中加入 2% 的硼酸可

以使陶瓷的合成温度再降低 50 ℃,为 650 ℃,硼酸的加入能够使陶瓷粉体在较低的温度下获得更大晶粒尺寸。

参考文献:

- [1] WAKINO K, NISHIKAWA T, ISHIKAWA Y, et al. Dielectric resonator materials and their applications for mobile communication-systems [J]. British Ceramic Transactions and Journal, 1990, 89(2):39-43.
- [2] 张迎春. 铌钽酸盐微波介质陶瓷材料[M]. 北京:科学出版社,2005.
- [3] ROBERT C P. The synthesis, properties, and applications of columbite niobates ($M^{2+}Nb_2O_6$): A critical review [J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92 (3): 563-577.
- [4] LEE H J, HONG K S, KIM S J, et al. Dielectric properties of MNb_2O_6 compounds (where $M=Ca, Mn, Co, Ni, \text{ or } Zn$) [J]. Mater Res Bull, 1997, 32(7): 847-855.
- [5] LEE H J, KIM I T, Kug S H. Dielectric properties of AB_2O_6 compounds at microwave frequencies ($A=Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Zn, \text{ and } B=Nb, Ta$) [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1997 (2):L1318-20.
- [6] 丁耀民,代建清. 铌酸锌系微波介质陶瓷的研究进展 [J]. 材料导报 A, 2011, 25(3):15-17.
- [7] 宋福生,李月明,洪燕,等. 预烧温度对 $ZnNb_2O_6$ 陶瓷结构与微波介电性能的影响 [J]. 中国陶瓷, 2016 (4): 29-33.
- [8] LIOU Y C, SUNG Y L. Preparation of columbite $MgNb_2O_6$ and $ZnNb_2O_6$ ceramics by reaction-sintering [J]. Ceramics International, 2008, 34: 371-377.
- [9] GAO Feng, LIU Jiaji, HONG Rongzi, et al. Microstructure and dielectric properties of low temperature sintered $ZnNb_2O_6$ microwave ceramics [J]. Ceramics International, 2009, 35: 2687-2692.
- [10] BARZEGAR H, TAHERI N E, HU C F, et al. Microwave sintering of nanopowder $ZnNb_2O_6$: Densification, microstructure and microwave dielectric properties [J]. Physica B: Condensed Matter, 2014, 454: 35-41.
- [11] 晏忠,黄金亮,顾永军,等. 复合烧结助剂对 $ZnNb_2O_6$ 陶瓷的低温烧结与性能的影响 [J]. 电子元件与材料, 2013, 32(3): 26-29.
- [12] 黄金亮,晏忠,顾永军,等. 铌酸锌陶瓷的低温烧结与介电性能 [J]. 压电与声光, 2012, 34(2): 265-270.
- [13] 张云,丁士华,宋天秀,等. 非化学计量比铌酸锌微波介电陶瓷的低温烧结行为 [J]. 硅酸盐学报, 2019, 47 (9):1268-1275.
- [14] GUO Liangzhai, DAI Jinhui, TIAN Jintao, et al. Synthesis of $ZnNb_2O_6$ powder with rod-like particle morphologies [J]. Ceramics International, 2008, 34: 1783-1785.
- [15] BARZEGAR BAFROOEI H, TAHERI NASSAJ E. Reaction sintering of nano-sized $ZnO-Nb_2O_5$ powder mixture: Sintering, microstructure and microwave dielectric properties [J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2014, 25:1620-1626.
- [16] ZHAO Dan, MA Faxue, ZHANG Ruijuan, et al. Structure modulation, band structure, density of states and luminescent properties of columbite type $ZnNb_2O_6$ [J]. The Royal Society of Chemistry, 2016, 18: 2929-2936.
- [17] HUANG Xue, JING Yan, YANG Jia, et al. Flower-like nanostructure MNb_2O_6 ($M=Mn, Zn$) with high surface area: Hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic performance [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 51: 271-276.
- [18] 庄永勇,蒲永平,刘丹,等. $ZnNb_2O_6$ 粉体的水热合成研究 [J]. 人工晶体学报, 2011, 40(3): 668-671.
- [19] DAI Jinhui, ZHANG Chao, SHI Leiyan, et al. Low-temperature synthesis of $ZnNb_2O_6$ powders via hydrothermal method [J]. Ceramics International, 2012, 38 (2): 1211-1214.
- [20] ZHANG Yingchun, ZHOU Xiangna, LIU Fenghai, et al. Effects of pH values on the grain size of $ZnNb_2O_6$ ceramics powders by sol-gel route [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36: 449-451.
- [21] HSU Chenghsing, YAN Shufong. Fabrication and characterization of $ZnNb_2O_6$ thin films using sol-gel method [J]. The American Ceramic Society, 2011, 94 (3): 822-826.
- [22] HSU Chenghsing, YANG Paichuan, YANG Hsiwen, et al. Study and fabrication of $ZnNb_2O_6$ thin films by sol-gel method [J]. Thin Solid Films, 2011, 519 (15): 5030-5032.
- [23] KORMÁNYOS A, THOMAS A, HUDA M N, et al. Solution combustion synthesis, characterization, and photoelectrochemistry of $CuNb_2O_6$ and $ZnNb_2O_6$ nanoparticles [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120: 16024-16034.
- [24] DESHPANDE V V, PATIL M M, NAVALE S C, et al. A coprecipitation technique to prepare $ZnNb_2O_6$ powders [J]. Bull Mater Sci, 2005, 28(3): 205-207.

Preparation of ZnNb_2O_6 ceramic powder by coprecipitation method

WU Xing, HE Xiaodong

Hengdian Group Holding Co. Ltd. , Dongyang 322100, China

Abstract: Fine ZnNb_2O_6 ceramic powders were prepared by coprecipitation method at 700 °C and 650°C with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ as precursors without adding pH regulators and additional coprecipitation agents in the system. The phase composition was quantitatively analyzed by XRD and ICP-MS. The results show that adding a certain amount of H_3BO_3 can further reduce the synthesis temperature to 650 °C. The synthesis temperature of ZnNb_2O_6 ceramics is about 400 °C lower than that of solid-state method. The mechanism of the coprecipitation method is different when add H_3BO_3 in the coprecipitation precursors.

Key words: ZnNb_2O_6 ; $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$; H_3BO_3 ; coprecipitation method

• 著作权使用声明 •

本刊已许可中国知网以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文，所有署名作者向本刊提交文章发表之行为视为同意上述声明。如有异议，请在投稿时说明，本刊将按作者说明处理。