

溶胶-凝胶法制备纳米 PZT 粉体及结构表征

Synthesis of PZT Nanocrystalline Powder by Sol-gel
Method and Structure Characterization

刘红梅^{1,2}, 张德庆¹, 林海波³, 张亮³,
刘海涛¹, 邱成军^{1,2}, 曹茂盛^{1,3} (1 哈尔滨工程大学
材料科学与工程系, 哈尔滨 150001; 2 黑龙江大学 集成电路重点
实验室, 哈尔滨 150080; 3 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)
LIU Hong-mei^{1,2}, ZHANG De-qing¹, LIN Hai-bo³,
ZHANG Liang³, LIU Hai-tao¹, QIU Cheng-jun^{1,2},
CAO Mao-sheng^{1,3} (1 Department of Material Science and
Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150080, China; 2 Laboratory
of Integrated Circuit of Heilongjiang University, Harbin 150001, China; 3 College
of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 采用改进的溶胶-凝胶法, 以乙二醇为溶剂, 硝酸锆为锆源, 制备了纳米 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 粉体。通过溶胶的红外光谱分析给出了溶胶、凝胶形成的机理。通过 IR, TG-DTA, XRD, SEM, TEM 分析对 PZT 纳米晶的生长过程及性能进行了表征。实验证明: 在 650℃ 热处理 2h, 获得较完整钙钛矿型 PZT, 粒径约为 50~100nm。
关键词: 溶胶-凝胶; 乙二醇; 锆钛酸铅; 纳米粉体
中图分类号: TQ174.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)03-0052-03

Abstract: Lead zirconate titanate (PZT) nanocrystalline powder ($\text{Zr}/\text{Ti}=52/48$) was prepared by sol-gel method. Ethylene glycol was used as solvent, zirconium nitrate was used as zirconium source. The formation mechanisms of the sol and gel were discussed through analyzing the IR spectra of sol. The transition process from gel to PZT nanocrystalline powder was characterized by IR, TG-DTA, XRD, SEM and TEM. The results show that full perovskite PZT obtained after annealing at 650℃ for 2h, the particle size of PZT powder is about 50~100nm.
Key words: sol-gel; ethylene glycol; PZT; nanocrystalline powder

钙钛矿结构的锆钛酸铅 [$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$] (PZT) 二元系压电陶瓷是一种重要的功能陶瓷, 由于具有 Curie 温度高、压电性强、易掺杂改性、稳定性好、在相界点附近 (x 为 0.52~0.55) 介电常数高等特点^[1-3], 因而在压电陶瓷领域中一直占主要地位。功能陶瓷对粉料的基本要求是高纯、超细、团聚程度小、组分复杂但要求精确, 故传统的陶瓷粉体制备技术^[4]已不能满足现代材料及器件的要求。与固相法^[5]比较, 液相化学合成法^[6]可以在反应过程中利用多种精制手段制取各种反应活性的超微粉体^[7], 是目前实验室和工业上最为广泛采用的合成纳米粉体的方法。制备 PZT 的液相化学合成法主要包括共沉淀法^[8]、溶胶-凝胶法^[9, 10]、水热合成法^[11, 12]等。由于溶胶-凝胶法反应的主体呈液态, 具有原料混和均匀, 化学组成易控、烧结温度低、设备简单、使用低表面张力的有

机介质能有效防止团聚等特点, 从而可得到超细、高纯、精确组成的 PZT 系列陶瓷粉料^[13], 现已成为制备陶瓷粉体的一个热点研究方向。
在溶胶-凝胶法制备 PZT 粉体工艺中, 多采用乙二醇单甲醚为溶剂, 乙酰丙酮为稳定剂, 锆醇盐或硝酸氧锆为锆源, 工艺操作复杂, 原料成本较高。本研究采用乙二醇为溶剂, 以硝酸锆为锆源, 无需稳定剂, 通过优化工艺条件, 合成了 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 纳米粉体, 分析了这一特定工艺的溶胶-凝胶形成机理, 对 PZT 的结晶行为等进行了表征。
1 实验
1.1 溶胶、凝胶及 PZT 纳米粉体的制备
实验采用原料为分析纯的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot$

$3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 溶剂为分析纯 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。考虑到 Pb 组分在烧结中的挥发损耗, 选取原料的摩尔比为 $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1:1:0.52:0.48$ 。将硝酸锆水溶液和钛酸丁酯的乙二醇溶液在 60°C 反应 0.5h 后, 滴加乙酸铅乙二醇溶液, 继

续在 60°C 反应 2h 制备出溶胶。将一束白光通过溶胶, 产生明显的 Tyndall 现象, 说明已形成稳定的溶胶, 工艺流程如图 1 所示。溶胶于 100°C 恒温干燥直至干凝胶形成, 于 380°C 预烧 0.5h, 再升温至 650°C 热处理 2h 即可得到 PZT 纳米粉体。

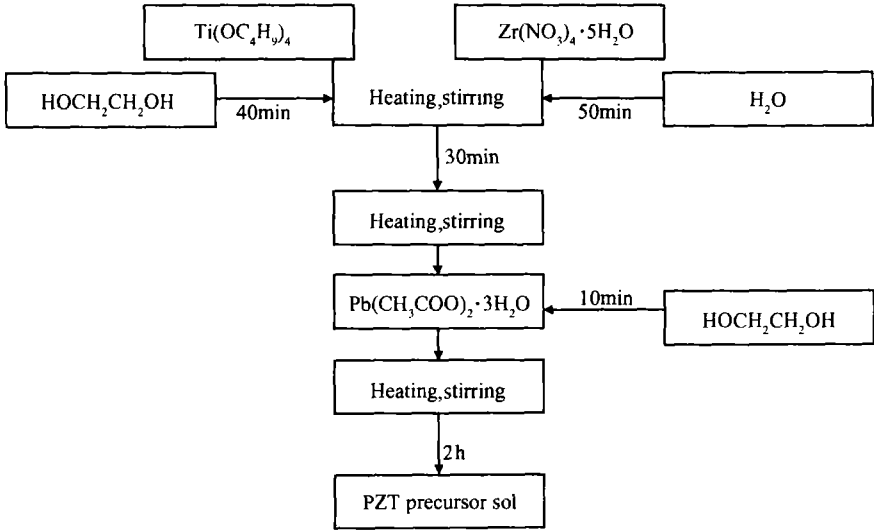


图 1 PZT 溶胶制备工艺流程图

Fig. 1 Scheme for the preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_3$ sol

1.2 性能测试

用美国 PEFT-IR 型红外光谱仪测定红外光谱; 用 Thermoflex 型差热-热重联用分析仪(日产理学电机)测定干凝胶的 TG-DTA 曲线; 用日本 2028 理学 D/max-B X 射线衍射仪对晶体进行表征; 用 JSM-6301F 扫描电子显微镜、JEM-2010 透射电镜进行粉体形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 溶胶化过程机理分析

图 2 为 PZT 溶胶在不同温度下的红外光谱图。 $\text{M}-\text{O}$ 的振动吸收峰主要出现在低频区, 从 $500\sim 700\text{cm}^{-1}$ 吸收峰来看, 519cm^{-1} 吸收峰存在, 说明 $\text{Zr}-\text{O}$ 键存在, 612cm^{-1} 吸收峰弱一些, 说明 $\text{Ti}-\text{O}$ 存在, 但 682cm^{-1} 吸收峰不强, 说明 $\text{Pb}-\text{O}$ 键少, 反应不完全。 1086cm^{-1} 和 1042cm^{-1} 处的吸收峰应是聚合物中与金属元素相接的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰。尽管 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 中的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰也刚好在此位置, 但由图 2 中曲线 3 和 4 所示, 仍可证明这是与金属元素相连的 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰。 $3000\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 吸收峰表明 $\text{O}-\text{H}$ 键仍然存在, 说明在加热至 250°C 过程中乙二醇并未挥发完全。通过红外光谱及以上分析, 可以认为溶胶形成过程的基本反应如下:

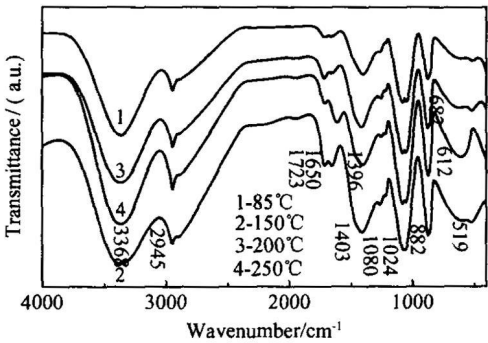
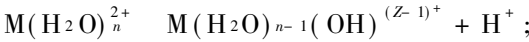


图 2 不同温度下的溶胶 IR 图

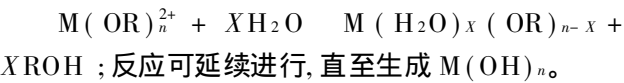
Fig. 2 IR spectra of the sol treated at different temperatures

(1) 溶剂化: 能电离的前驱物-金属阳离子 Mn^{2+} 将吸引水分形成溶剂单元 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})$ (Z 为 M 粒子的价数), 为保持它的配位数而强烈地释放 H^+ 的趋势:

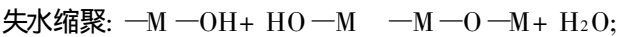


这时如果有其它粒子进入就可能产生聚合反应, 但反应式极为复杂。

(2) 水解反应: 非电离式分子前驱物, 如金属醇盐 $\text{M}(\text{OR})_n$ (n 为金属 M 的原子价), 与水反应:



(3) 缩聚反应, 可分为:



失醇缩聚 $-M-OR+HO-M-M-O-M+ROH$ 。
进一步反应形成链状或网络状溶胶体系。

2.2 DTA 与 TG 分析

图 3 中 DTA 曲线显示凝胶升温过程中在 267, 348 ℃及 409 ℃处有 3 个放热峰。第一个峰对应于包裹在聚合物中的有机溶剂(乙二醇, 浓硝酸)的挥发放热峰; 第二个峰对应于聚合物网络本身的燃烧分解, 例如金属有机化合物的热分解。在 409 ℃有一个小的放热峰, 没有明显质量损失, 定为 PZT 的晶化峰, 此时开始成核结晶, 内部发生固相反应, 由无定形态向焦绿石相转变。伴随加热的继续, 逐渐有钙钛矿相在焦绿石相的基础上成核, 最后只有钙钛矿相存在。

2.3 结晶与形貌分析

图 4 是不同温度 and 不同时间下烧结纳米晶的 XRD 图, 由图 4 可见, 随着热处理温度的增加或处理时间的延长, 各特征峰值逐渐加强, 结晶程度增强, 晶粒逐渐长大, 600 ℃时基本形成钙钛矿结构, 在 650 ℃热处理 2h, 完全获得单相钙钛矿型 PZT。依据所得

XRD 数据, 根据谢乐公式(Scherrer):

$$D=K\lambda\beta\cos\theta$$

其中: D 为晶粒直径(nm), 计算得 PZT 纳米晶粒径为 20~ 40nm; K 为 Scherrer 常数, 取 0.89; β 为衍射半高峰强度; λ 为 X 射线波长; θ 为入射 X 射线与晶面的衍射角。图 5 为 650 ℃热处理 2h 得到的 PZT 纳米粉体的电镜照片, 可以看出在烧结 2h 下获得的 PZT 纳米粉体颗粒比较均匀, 分散性好, 粉体尺寸在 50~ 100nm 左右。

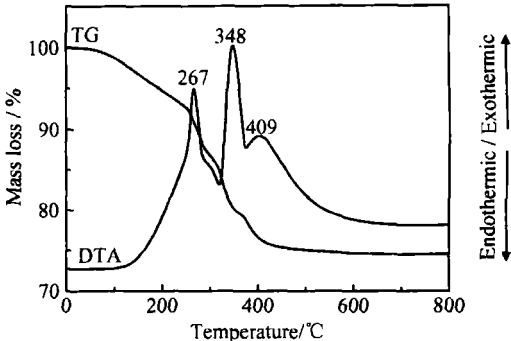


图 3 PZT 凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig. 3 TG & DTA curves of the PZT gel

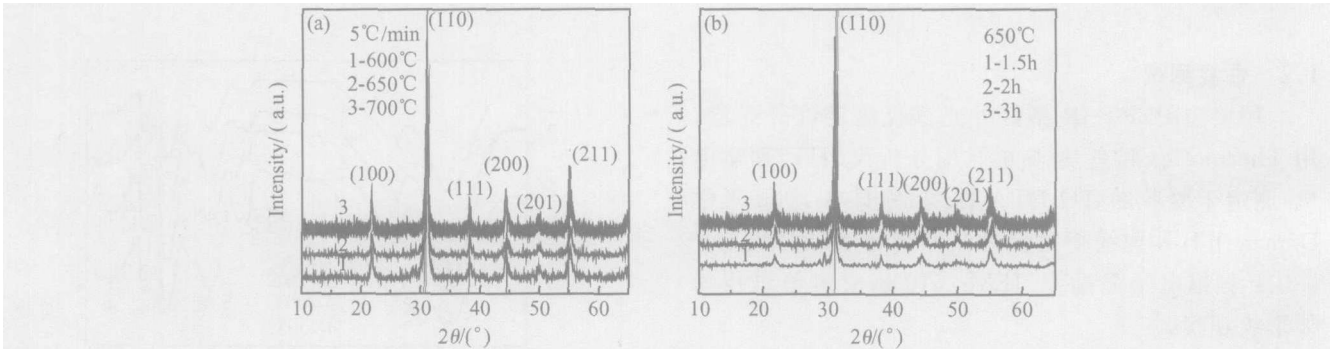


图 4 PZT 纳米晶 XRD 谱 (a) 不同热处理温度; (b) 不同热处理时间

Fig. 4 XRD patterns of the PZT nanocrystalline powders (a) at different annealing temperature; (b) at different annealing time

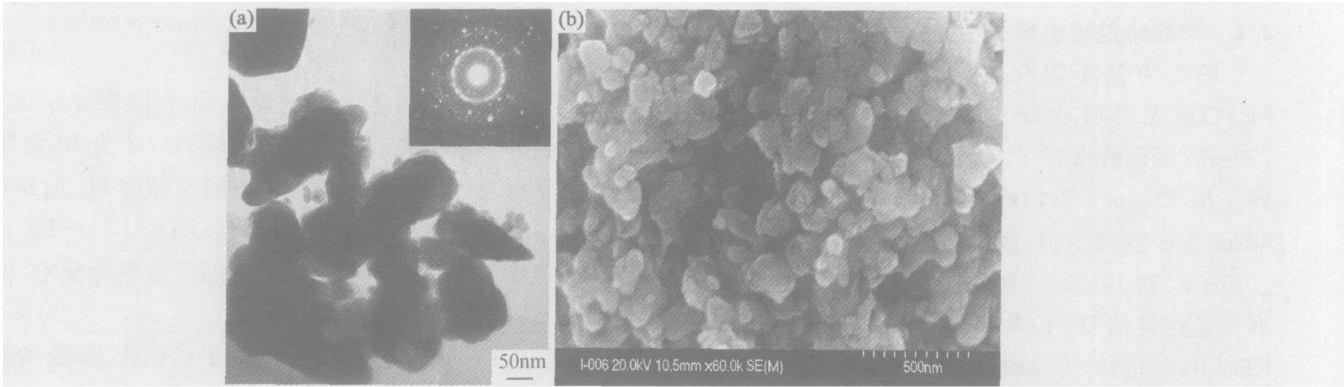


图 5 PZT 纳米粉体的电镜照片 (a) TEM; (b) SEM

Fig. 5 TEM and SEM images of the PZT nanocrystalline powder (a) TEM; (b) SEM

3 结论

为溶胶形成过程中的可能反应机理主要是乙二醇参与下的金属有机盐及无机盐的醇解过程。

(1) 通过对不同温度下溶胶的红外光谱分析, 认

(下转第 59 页)

2002, 125: 43– 53.

[21] SONAR P, SHARMA A L, CHANDRA A. Synthesis and study of conductivi y behaviour of blended conducting polymer films irradiated with swift heavy ions of silicon[J]. Current Applied Physics, 2003, (3): 247– 250.

[22] DHAWAN S K, SINGH N, RODRIGUES D. Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2003, (4): 105– 113.

[23] ZHANG W D, FENG FENG X Y, MENG X L. Status and development of foreign study on new stealthy materials[J]. Aerospace Materials & Technology, 2000, (3): 1– 4.

[24] 万梅香. 导电高分子[J]. 高分子通报, 1999, (3): 47– 53.

[25] 秦嵘, 陈雷. 隐身技术的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 1997, 27 (4): 17– 19.

[26] WONG P T C, CHAMBERS B, ANDERSON A P. Large area conducting polymer composites and their use in microwave absorbing material[J]. Electronics Letters, 1992, 28(17): 1651– 1653.

[27] FRANCHITTO M, FAEZ R, ORLANDO A J F. Electromagnetic behavior of radar absorbing materials based on conducting polymers[DB/OL]. <http://ieeexplore.ieee.org>, 2001– 08– 10/2002– 10– 09.

[28] COURRIC S, TRAN V H. The electromagnetic properties of poly(p-phenylene-vinylene) derivatives[J]. Polymer, 1998, 39(12): 2399– 2408.

[29] EPSTEIN A J, MACDIARMID A G. Polyanilines: from solitons

to polymer metal, from chemical curiosity to technology[J]. Synthetic Metals, 1995, 69: 179– 182.

[30] HOURQUEBIE P, BLONDEL B, DHUME S. Microwave and optical properties of soluble conducting polymers[J]. Sythetic Metals, 1997, 85: 1437– 1438.

[31] PANT R P, DHAWAN S K, KATARIA N D. Investigations on ferrofluid-conducting polyaniline polymer and its application[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 252: 16– 19.

[32] 徐生求, 段永法. 新型吸波材料的研究现状与进展[J]. 空军雷达学院学报, 2001, 15(1): 45– 48.

[33] 陈利明. 纳米 γ -(Fe, Ni) 合金颗粒的微观结构及其微波吸收特性[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, (4): 2– 5.

[34] 高勇. 纳米材料的性能与制备技术[J]. 兵器材料科学与工程, 1997, (6): 64– 67.

[35] 黄婉霞. 纳米级 Fe_3O_4 对电磁波的吸收效能研究[J]. 功能材料, 1999, 30(1): 105– 107.

[36] 陶宝祺. 智能材料结构[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.

[37] 孟新强. 隐身技术的研究与应用现状[J]. 雷达与对抗, 1999, (3): 1– 5.

收稿日期: 2005-05-11; 修订日期: 2005-09-05

作者简介: 哈恩华(1974–), 男, 硕士, 工程师, 主要从事隐身材料研究, 联系地址: 北京 81 信箱 9 分箱(100095)。

(上接第 54 页)

(2) 以乙二醇为溶剂, 以硝酸锆为锆源, 无需稳定剂, 采用改进工艺, 可得到稳定溶胶, 在 650 ℃烧结 2h, 完全获得单相钙钛矿型 PZT 纳米晶, PZT 纳米晶粒径为 20~ 40nm。其粉体颗粒比较均匀, 分散性好, 粉体粒径尺寸在 50~ 100nm 左右。

参考文献

[1] SUNG G L, YOUNG H L. Dielectric properties of sol-gel derived PZT(40/ 60)/PZT(60/ 40) heterolayered thin films[J]. J Thin Solid Films , 1999, 353(1): 244– 248.

[2] HAERTLING G H. Ferroelectric ceramics: history and technology [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82 (4): 797– 800.

[3] BOLTEN D, BOTTGER U, WASER R. Reversible and irreversible piezoelectric and ferroelectric response in ferroelectric ceramics and thin films[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(5): 725– 732.

[4] SHROUT T R, PAPET P, KIM S, LEE G S. Conventionally prepared submicrometer lead-based perovskite powders by reactive calcinations[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(7): 1862– 1867.

[5] KONG L B, MA J, ZHU W, TAN OK. Highly enhanced sinterability of commercial PZT powders by high-energy ball milling [J]. Mater Lett, 2000, 46(5): 274– 280.

[6] DAS R N, PATHAK A, PRAMANIK P. Low-temperature preparation of nanocrystalline lead zirconate titanate and lead lanthanum zirconate titanate powders using triethanolamine[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(12): 3357– 3360.

[7] THOMSON J J. Chemical preparation of PLZT powders from a-

queous nitrate solutions [J]. Am Ceram Soc Bull, 1974, 53 (5): 421– 427.

[8] RAO K R M, RAO A V P, KOMARNENIS. Reactive PZT precursor powder by coprecipitation[J]. Mater Lett, 1996, 28(4): 463– 467.

[9] GAJBHIYE N S, SANJAY, VENKATARAMANI P S. Fabrication of PZT materials from nanostructured powders[J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2002, 44(3): 127– 131.

[10] LIU D, ZHANG H, CAI W, et al. Synthesis of PZT nanocrystalline powder by a modified sol-gel process using zirconium oxynitrate as zirconium source [J]. Mater Chem Phys, 1997, 51 (2): 187– 189.

[11] CHENG H, MA J, ZHU B, CUI Y. Reaction mechanisms in the formation of lead zirconate solid solutions under hydrothermal conditions [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(3): 625– 628.

[12] TEXIER N, COURTOIS C, TRAIANIDIS M, et al. Powder process influence on the characteristics of Mn, W, Sb, Ndoped PZT[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(10): 1499– 1502.

[13] 蔡伟, 刘大格, 张洪喜, 等. 以硝酸氧锆为锆源溶胶-凝胶合成 PZT 纳米晶的研究[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(3): 313– 318.

基金项目: 863 计划(2002AA305509); 海军装备十五计划(401050301); 黑龙江省科技计划(GB02A302)

收稿日期: 2005-08-22; 修订日期: 2005-11-10

作者简介: 刘红梅(1976–), 女, 讲师, 博士研究生, 研究方向: 纳米粉体合成及功能复合材料, 联系地址: 黑龙江大学 130 信箱(150080)。