

锆钛酸铅纳米粉体的凝胶燃烧法制备及表征

彭秧锡, 张 萍, 胡传跃

(湖南人文科技学院化学与材料科学系, 湖南 娄底 417000)

摘 要: 以偏钛酸、双氧水、氨水、乙酸铅和硝酸锆为原料, 乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)为络合剂, 柠檬酸为燃烧剂, 采用凝胶燃烧法制备得到了锆钛酸铅($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$, PZT)纳米粉体。首先, 按相同摩尔比将偏钛酸溶于双氧水和氨水的混合溶液中, 再加入适量的柠檬酸, 得到棕红色透明溶液, 向该溶液中加入由 EDTA 络合的等摩尔的 Pb^{2+} 溶液与适量的 Zr^{4+} 溶液, 再将此混合溶液加热浓缩成胶状物后在不同温度煅烧, 得到 PZT 纳米粉体。结果表明: PZT 纳米粉体在 400~500 °C 形成, 将所得胶状物在 700 °C 煅烧 4 h, 制得的 PZT 纳米粉体的粒径在 50~150 nm 之间。

关键词: 偏钛酸; 锆钛酸铅; 纳米粉体; 凝胶燃烧法

中图分类号: TB34 ; TB44 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2011)03-0387-04

Fabrication and Characterization of Lead Zirconate Titanate Nano-Powder with a Gel-Combustion Method

PENG Yangxi, ZHANG Ping, HU Chuanyue

(Department of Chemistry and Materials Science, Hunan Institute of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, Hunan, China)

Abstract: Nano-powders of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) were fabricated by a developed gel-combustion method using meta-titanic acid, hydrogen peroxide, ammonia, lead acetate and zirconium nitrate as raw materials, and ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) and citric acid as a complexing agent and an incendiary agent, respectively. H_2TiO_3 is firstly dissolved in a mixture solution of H_2O_2 and $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ with the same mole ratio, then the citric acid is added into the above solution, obtaining a brown-red transparent solution, which is added with the identical mole ratio of EDTA-complexed Pb^{2+} and Zr^{4+} solutions. The obtained mixture is heated and condensed into the gels before calcined at different temperatures to prepare nano-powders of PZT. The results show that the nano-powders of PZT from the gels forms at 400–500 °C. The nano-powders of PZT in the grain size range of 50–150 nm can be obtained after calcined at 700 °C for 4 h.

Key words: meta-titanic; lead zirconate titanate; nano-powders; gel-combustion

锆钛酸铅($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, PZT, $0 < x < 1$)是一种铁电、压电材料, 具有较高的 Curie 温度和压电系数, 在电子机械制造业具有重要地位, 是制备非挥发性铁电存储器, 以及声纳、超声发生器、高伏特发电机等电子机械装置的基础材料。

固相法制备 PZT 粉体主要有固相烧结法和机械活化法^[1-3], 但所制备的 PZT 粉体颗粒较大, 烧结温度高。上世纪 90 年代出现了制备 PZT 陶瓷粉体的溶胶-凝胶方法, 该类方法一般采用有机钛(如钛酸四丁酯)和锆的醇盐作原料, 用乙二醇独甲醚等有机物为溶剂, 在一定条件下制备得到粒度均匀的

PZT 陶瓷粉体, 该工艺在一定程度上推进了 PZT 功能陶瓷的发展^[4-6]。但由于锆醇盐及有机钛价格昂贵, 生产成本低, 也制约了溶胶-凝胶方法在工业上的推广, 后来虽有所改进^[7-9], 但其工业化成本仍很高。文献[10-15]报道了水热法及共沉淀法制备 PZT 粉体, 这些方法虽然可以较好地控制产物的粒径及硬团聚等问题, 但由于其生产条件比较苛刻(如高压等)或制备成本较高(如使用有机钛作钛源等), 故该方法仍有待进一步研究和改进。

合成锆钛酸铅粉体的钛源主要有 TiCl_4 、 TiO_2 、有机钛(如钛酸四丁酯)等。由于 TiCl_4 容易挥发产生

收稿日期: 2010-06-07。 修改稿收到日期: 2010-08-21。

第一作者: 彭秧锡(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2010-06-07. Approved date: 2010-08-21.

First author: PENG Yangxi (1964—), male, Ph.D., professor.

E-mail: ldpyxa@sina.com

酸雾且对设备腐蚀严重,并且在制备 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 后,还需用硝酸在冰浴条件下溶解才能制备 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,做钛源使用并不方便;使用固体 TiO_2 作反应物时的反应活性低[通常须先用浓硫酸溶解,再加铵盐水解得到 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,最后用硝酸在冰浴条件下溶解制备 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液作钛源];而有机钛(如钛酸四丁酯)的价格又较为昂贵。因此,合成锆钛酸铅粉体的理想钛源为 H_2TiO_3 (工业中间体)。

以偏钛酸作为合成锆钛酸钡钛源时的最大困难在于偏钛酸难以溶解变成 TiO^{2+} 溶液,常用的办法是用硝酸在冰浴条件下溶解,或者是溶于双氧水和氨水的混合溶液中。前者偏钛酸溶解十分缓慢;而后者虽然溶解速度较快,但制成溶液后再加入铅离子、锆离子溶液后会形成白色沉淀,难以按化学计量比完全沉淀。

实验中先将偏钛酸溶于适量双氧水、氨水中,制成 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)_2\text{O}^{2+}$ 溶液,然后将其酸化(硝酸、柠檬酸)处理,所形成的 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)_2\text{O}^{2+}$ 溶液容易与铅盐、铅盐溶液[先用乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)络合]达到分子级水平均匀混合,最后将此溶液加热浓缩,使其中的铅离子、锆离子与 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)_2\text{O}^{2+}$ 离子浓缩固化在有机胶质中,通过煅烧该有机胶质制备得到 PZT ($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$) 粉体,表征了该粉体的微观结构及性能。

1 实 验

1.1 偏钛酸原料的制备及二氧化钛含量的测定

1.1.1 采用以下 2 种方法制备偏钛酸原料

1) 直接利用工业生产中的中间体 H_2TiO_3 制备偏钛酸原料,该方法必须首先除去其中的 SO_4^{2-} 等杂质离子,方法是先将偏钛酸(工业级,广州宏宇化工有限公司产)溶于水,再加碱并加热促使其中含有的 TiOSO_4 进一步水解,然后多次水洗,直至不含 SO_4^{2-} ,最后将其过滤并将滤饼放入电热鼓风干燥箱中 50 °C 干燥 12 h,即可得到偏钛酸原料;

2) 采用水解法制备偏钛酸,方法是将钛酸丁酯(分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心产)倒入水中完全水解,得到白色沉淀,然后减压抽滤并用蒸馏水洗涤 3~5 次,再将滤饼放入电热鼓风干燥箱于 50 °C 干燥 12 h,也可得到偏钛酸原料。

1.1.2 偏钛酸原料中二氧化钛含量的测定 准确称取一定量的由上述方法制备得到的偏钛酸置于坩埚中,再放入高温炉中于 600 °C 煅烧 1 h,记录质量损失,通过换算得到偏钛酸原料中二氧化钛的含量,

为下一步按化学计量比制备 PZT 提供实验依据。

1.2 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 纳米粉体的制备

称取一定量偏钛酸放入烧杯中并加入适量的过氧化氢(H_2O_2 含量为 30%, 质量分数),加入适量氨水后,使偏钛酸完全溶解,然后再加入一定量的柠檬酸和少量浓硝酸,将此溶液分别与 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液、EDTA 溶液,按 $n(\text{Zr}):n(\text{Ti}):n(\text{Pb}):n(\text{EDTA}) = 0.48:0.52:1:1$ 的比例混合,再加入适量的 NH_4NO_3 [$n(\text{Pb}^{2+}):n(\text{NH}_4^+) = 1:8$], 100 °C 水浴加热,蒸干浓缩成胶状物,于 130 °C 下烘干成粉状物,最后将制得的粉状物放入马弗炉中煅烧,即可得到 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) 粉体。

1.3 表 征

用 TA instruments 公司产 SDT Q600 V8.0 型热重-扫描差热分析仪在空气中以 10 °C/min 的升温速率,对 PZT 粉体进行热重-差示扫描量热(thermogravimetry-differential thermal analysis, TG-DTA)分析。用日本 Rigaku 公司产 Dmax/2550vB+18kW 型转靶 X 射线衍射仪,测试 PZT 粉体的物相组成,测试条件为 Cu 靶石墨单晶管,管电压为 40 kV,管电流为 300 mA。用美国尼高力公司产 FT-IR 360 型红外光谱(Fourier transform infrared, FTIR)仪,分析所得样品的官能团结构,KBr 压片,扫描范围为 500~4 000 cm^{-1} 。用 Tecnai G²20 ST 型高分辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscope, HRTEM)表征热处理后的 PZT 粉体的显微结构。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

图 1 为 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 粉体的 TG-DTA 曲线。由图 1 可见: $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 前驱体在升温过程中,当温度升高到 100 °C 时,有一个微小的吸热过程,这是由于物理吸附水的挥发所致,对应的质量损失为 2.1%。在 304~353 °C 之间有一个明显的放热过程,并伴随有质量损失现象,为有机物及 NH_4NO_3 的燃烧、分解所致。409 °C 附近的放热峰应为残余有机物的燃烧和 PZT 不断反应所形成^[16]。在约 500 °C 以后,该前驱体无明显质量损失,说明在此温度以上,前驱体中的有机物已经全部燃烧分解, $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 已经反应形成,但当煅烧温度超过 800 °C 以后,由于 PbTiO_3 部分分解和 PbO 的部分挥发,对应的热重曲线为逐步向下的曲线。因此,加热 PZT 前驱体制备 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 粉体的适宜煅烧

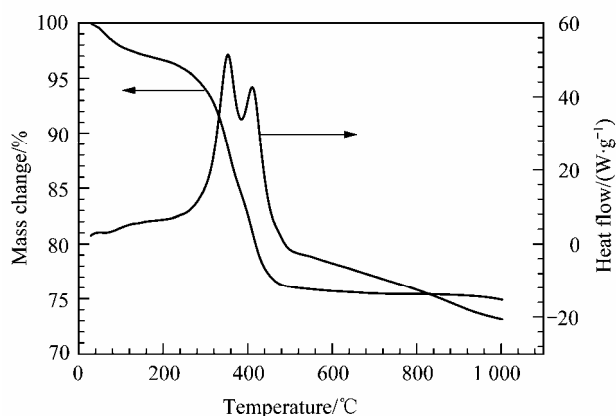
图 1 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig.1 Thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) curves of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) precursor Heating rate is 10 °C/min.

温度应在 500 °C 以上, 本实验选择的煅烧温度为 600 °C 和 700 °C。

2.2 XRD 分析

图 2 为分别在 600 °C 和 700 °C 煅烧 4 h 得到的 PZT 粉体的 XRD 谱。由图 2 可见: PZT 前驱体在 600 °C 和 700 °C 煅烧 4 h 后, 所得到的 PZT 粉体的 XRD 谱与 PDF 卡片(编号: 33-0784)中 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 纯相的 XRD 谱完全一致, 说明实验合成的产物为立方晶系的 PZT。

2.3 FTIR 分析

图 3 为 PZT 前驱体及其在 700 °C 煅烧 4 h 后粉体的 FTIR 谱。

由图 3 可见, PZT 前驱体粉体的主要吸收峰出现在 3 375 cm^{-1} (—OH), 1 637 cm^{-1} (COO^-) 和 1 384

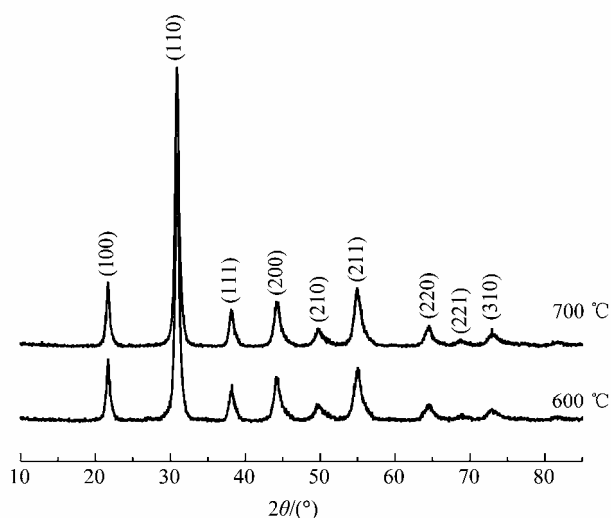


图 2 PZT 粉体在不同温度煅烧 4 h 后的 XRD 谱

Fig.2 X-ray powder diffraction (XRD) patterns of PZT powders annealed at 600 °C for 4 h or 700 °C for 4 h

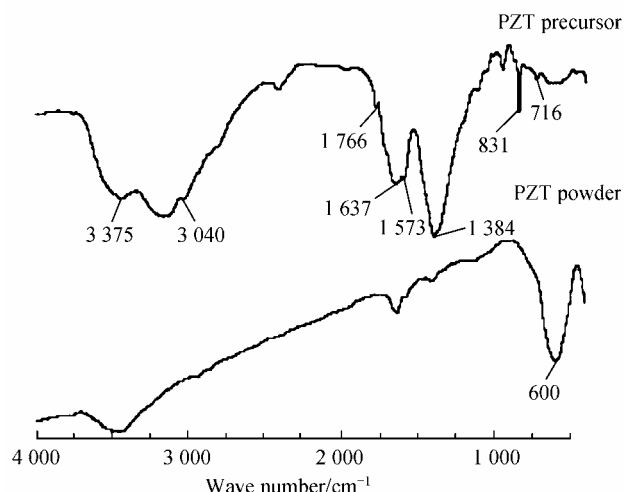


图 3 PZT 前驱体和 PZT 粉体的 FTIR 光谱

Fig.3 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of PZT precursor and powder

cm^{-1} (N—O) 处。结合文献[17]可知, 在 1 573 和 1 637 cm^{-1} 之间出现的吸收分裂带, 为金属—EDTA 螯合物中已与金属离子配位的 COO^- 的伸缩振动。在 1 766 cm^{-1} 处出现的吸收峰为未与金属离子配位的 COO^- 的伸缩振动。在 3 040 cm^{-1} 处出现 N—H 伸缩振动峰(1 384 cm^{-1} 处同时存在有 NH_4^+ 中 N—H 的伸缩振动峰)。此外, 在 716、831 cm^{-1} 和 1 384 cm^{-1} 处出现了 NO_3^- 的伸缩振动峰。这些特征吸收峰表明: 在该前驱体中除反应生成的金属—EDTA 螯合物外, 还有 NH_4NO_3 和剩余的络合剂 EDTA 存在。由图 3 中 PZT 前驱体粉体在 700 °C 煅烧 4 h 后的 FTIR 谱可以看出, 600 cm^{-1} 附近有一较宽的吸收峰, 对应 PZT 钙钛矿晶相的特征峰, 说明此温度下 PZT 晶体已经形成。其它有机物特征峰都已消失, 这和图 2 的 XRD 分析结果一致。表明 PZT 前驱体在 700 °C 煅烧 4 h 后得到了 PZT 粉体。

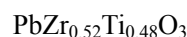
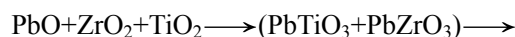
2.4 PZT 前驱体燃烧反应过程及机理分析

1) 100 °C 前后, PZT 前驱体中物理吸附水、气等的挥发;

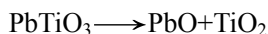
2) 300~353 °C, EDTA、 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)_2\text{O}^{2+}$ 、柠檬酸、乙酸铅、硝酸铅及 NH_4NO_3 的氧化、分解, 生成挥发性气体、 PbO 、 ZrO_2 和 TiO_2 等;

3) 353~409 °C, 残余有机物的继续燃烧;

4) 409~500 °C, $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 逐步生成, 残余有机物继续燃烧:



5) 约 800 °C 以后, $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 部分分解、 PbO 部分挥发:



2.5 TEM 观察

图 4 为 PZT 粉体在 700 °C 煅烧 4 h 后产物的 TEM 照片。由图 4 可以看出: 700 °C 煅烧产物 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 粉体颗粒较小, 粉末的形状为不规则球形颗粒, 有部分团聚, 颗粒粒径在 50~150 nm 之间。

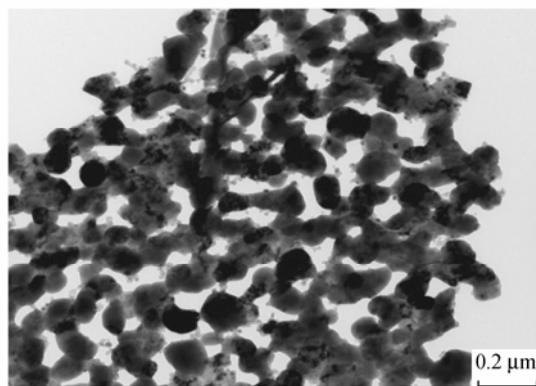


图 4 700 °C 煅烧 4 h 后产物 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 粉体的 TEM 照片
Fig.4 Transmission electron microscope (TEM) photograph of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ powders annealed at 700 °C for 4 h

3 结 论

以偏钛酸、双氧水、氨水以及水溶性铅盐、铅盐为原料, EDTA、柠檬酸为络合剂和燃烧剂, 先将偏钛酸溶于适量双氧水、氨水中, 制成 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)_2\text{O}^{2+}$ 溶液, 然后将其酸化(硝酸、柠檬酸)处理使其变成弱酸性溶液, 由于形成的 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)_2\text{O}^{2+}$ 溶液容易与铅盐、铅盐溶液(可先用 EDTA 络合)达到分子级水平均匀混合, 因此避免了反应物混合不均匀的问题。最后将此溶液加热浓缩, 把其中的铅离子、锆离子与 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)_2\text{O}^{2+}$ 离子等浓缩固化在有机胶质中, 通过煅烧该有机胶质制备得到了结晶良好、化学组成精确的立方相 PZT($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$)粉体。PZT 前驱体粉体在 700 °C 煅烧 4 h, 得到立方相 PZT 纳米粉体, 该粉体粒径在 50~150 nm 之间。该方法原料易得, 成本低廉, 工艺简单, 生产条件容易控制, 可为工业化生产纳米 PZT 粉体提供借鉴。

参考文献:

[1] PDUNGSAP L, BOONYEUN S, WINOTAI P, et al. Effects of Gd^{3+} doping on structural and dielectric properties of PZT ($\text{Zr}:\text{Ti} = 52:48$) piezoceramics [J]. Eur Phys B: 2005, 48: 367–372.

[2] DIMITRIU E, IUGA A, IUPINA V, et al. PZT-type materials with improved radial piezoelectric properties [J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25: 2401–2404.

[3] PRAVEENKUMAR B, SREENIVASALU G, KUMAR H H, et al. Size effect studies on nanocrystalline $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ synthesized by mechanical activation route [J]. Mater Chem Phys, 2009, 117(2/3): 338–342.

[4] SANGSUBUN C, WATCHARAPASORN A, JIANSIRISOMBOON S. Densification and microstructure of lead zirconate titanate ceramics fabricated from a triol sol–gel powder [J]. Curr Appl Phys, 2008, 8: 61–65.

[5] LINARDOS S, ZHANG Q, ALCOCK J R. Preparation of sub-micron PZT particles with the sol–gel technique [J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26: 117–123.

[6] TAHAR R B H, TAHAR N B H, SALAH A B. Preparation and characterization of PZT solid solutions via sol–gel process [J]. J Cryst Growth, 2007, 307: 40–43.

[7] MU G H, YANG S Y, LI J F, et al. Synthesis of PZT nanocrystalline powder by a modified sol–gel process using water as primary solvent source [J]. J Mater Process Technol, 2007, 182(1–3): 382–386.

[8] GHASEMIFARD M, HOSSEINI S M, KHORSAND ZAK A, et al. Microstructural and optical characterization of PZT nanopowder prepared at low temperature [J]. Phys E: Low-Dimensional Syst Nanostruct, 2009, 41(3): 418–422.

[9] SMITHA P, PANDEY P K, GAJBHIYE N S. Polyol based auto-combustion synthesis of nanostructured PZT and its characterization [J]. Mater Chem Phys, 2008, 109(2/3): 500–505.

[10] GUOA L, LYASHCHENKOB A, DONG X L. Synthesis of zirconium-rich PZT ceramics by hydroxide co-precipitation under hot-press [J]. Mater Lett, 2002, 56: 849–855.

[11] HARADA S, DUNN S. Low temperature hydrothermal routes to various PZT stoichiometries [J]. J Electroceram, 2008, 20: 65–71.

[12] PITICESCU R M, MOISIN A M, TALOI D, et al. Hydrothermal synthesis of ultra-disperse PZT powders for polar ceramics [J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24: 931–935.

[13] AHN W S, JUNG W W, CHOI S K. Ferroelectric properties and fatigue behavior of heteroepitaxial $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin film fabricated by hydrothermal epitaxy below Curie temperature [J]. J Appl Phys, 2006, 99: 014103(1–6).

[14] DENG Y, LIU L, CHANG Y, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline PZT powders [J]. Mater Lett, 2003, 57: 1675–1678.

[15] EMERSON R C, EDSON R L, ELSON L. Synthesis and characterization of lead zirconate titanate powders obtained by the oxidant peroxo method [J]. J Alloy Compd, 2009, 469(1/2): 523–528.

[16] 岳振星, 周济, 张洪国, 等. 柠檬酸盐凝胶的自燃烧与铁氧体纳米粉合成[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(4): 84–88.
YUE Zhenxing, ZHOU Ji, ZHANG Hongguo, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 1999, 27(4): 84–88.

[17] 郭宏霞, 刘雅言, 王岚, 等. 溶胶–凝胶法制备纳米 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ [J]. 应用化学, 2002, 19(12): 1166–1169.
GUO Hongxia, LIU Yayan, WAN Lan, et al. Chin J Appl Chem (in Chinese), 2002, 19(12): 1166–1169.