

文章编号: 1005-8893(2000)03-0020-04

水热法制备锆钛酸铅纳米粉体^{*}

陈若愚, 李 坤

(江苏石油化工学院 功能材料实验室, 江苏 常州 213016)

摘要 以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为前驱物, 在温和水热条件下合成制得了单一物相的压电陶瓷锆钛酸铅纳米粉体。讨论了前驱物配比、反应温度、反应时间和矿化剂浓度对合成粉体的影响。在 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})=1.7$, $\text{Zr}/\text{Ti}=0.52/0.48$, NaOH 的浓度为 3 mol/L , 反应温度为 200°C , 反应时间为 2 小时的条件下, 得到了较好晶形的单一相的 PZT 粉体。

关键词 水热法; PZT 粉体; 压电陶瓷

中图分类号 TN 304

文献标识码 A

引 言

锆钛酸铅 [$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT] 是一种重要的压电陶瓷材料, PZT 粉体材料在超声换能器、高频滤波器等方面已得到了广泛的应用。用多种方法制备的 PZT 薄膜在非挥发性随机存储器、红外热释电探测器等方面的应用研究正在广泛展开^[1,2]。目前, Chan H. L. W. 等人首先开展的用纳米陶瓷粉体与功能高分子共聚物复合、研制性能优良、用途广泛的复合敏感膜是崭新的研究方向^[3,4]。该课题用掺入纳米陶瓷粉体的方法提高复合敏感膜的热释电性、压电性, 并同时保持了有机共聚物的韧性, 形成了性能优良的有机-无机复合敏感膜。在室温红外成像器件、水声传感器等方面有重要的应用前景。制备这种复合敏感膜要求纳米粉体结晶性好、尺寸均匀, 特别是要有较好的抗团聚性。目前, 制备 PZT 粉体的方法很多, 但不论是传统的高温固相合成法, 化学共沉淀法, 还是近来研究较多的溶胶-凝胶法^[5~7], 所得的压电陶瓷粉体都需要高温晶化, 这种方法的缺点是高温下铅易挥发, 从而使化学组成难以精确控制; 颗粒大小不均匀; 表面活性差; 易团聚, 从而影响材料的性能。

近年来, 水热法已在几类功能无机化合物的合成获得成功, 这些无机物包括固体快离子导体, 化学传感材料, 复合氧化物电子材料, 铁氧体磁性材料, 非线性光学材料等, 此外, 水热合成又是特种凝聚态材料如微孔材料, 纳米材料, 溶胶与凝胶, 非晶态, 无机膜和单晶的重要合成途径。由于水热法制备的粉体结晶度好、团聚少、烧结活性高, 在制备高纯、均一、超细的多组分粉体方面显示了令人振奋的前景, 正得到越来越多的重视^[8,9]。

本文报道了在温和水热体系下, PZT 压电陶瓷纳米粉体的合成, 初步探讨了反应前驱物的配比、矿化剂浓度、反应时间、反应温度等条件对 PZT 晶相粉体形成的影响。

1 实 验

PZT 粉体合成的主要原料是钛酸丁酯 [$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$]、氯化锆 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铅 (PbNO_3) 或醋酸铅 (PbAc_2)、氢氧化钠 (NaOH) 等, 均为分析纯试剂。以准确的化学计量比称取氯化锆和硝酸铅, 分别用少量蒸馏水溶解、混合, 然后称取钛酸丁酯与前两种溶液一起装入有聚四氟乙烯衬的不锈钢反应釜中, 最后加入一定浓度的氢

* 收稿日期: 2000-05-15

基金项目: 江苏石油化工学院助苗基金资助 (99-03)

作者简介: 陈若愚 (1966-), 男, 江苏徐州人, 副研究员, 博士, 主要从事非金属材料方面的研究。

氧化钠溶液至反应釜添充度的 70%。

反应釜在设定温度下反应指定时间，自然冷却，所得固相产物经过滤，蒸馏水洗涤后，用 10% 醋酸处理未反应的铅化合物。最后，用去离子水洗涤至中性并且无 Cl^- 检出（用酸化硝酸银检验），固相产物在 100 °C 干燥 4 小时。即得 PZT 粉体样品。

采用日本理学 Dmax/ III B 型 X 射线衍射仪（铜靶，镍滤波）对粉体进行物相鉴定。

2 结果与讨论

2.1 不同比例起始物料对产物的影响

通过对不同的 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 比例（物质的量比）的实验结果表明，当 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 物质的量比小于 1.5，反应物的产率将下降（表 1），为了达到最大产率和尽可能使反应完全，实验采用 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1.7$ 的条件，最终产物用 10% 醋酸处理，溶解未反应的铅化合物。

表 1 不同 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 比例合成固相产物的产率¹⁾

$\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ (物质的量比)	产率, %
1	78
1.2	84
1.5	95
1.7	96
2.0	95

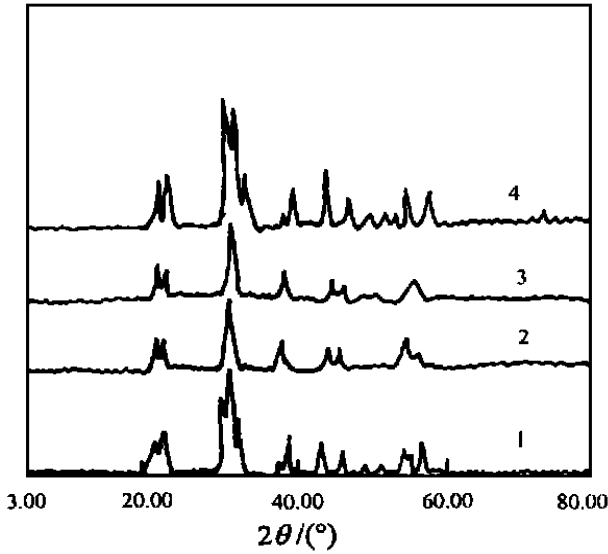
1) 理论 PZT 量以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 计算量为准。

在 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1.7$ ，3 mol/L NaOH，反应温度为 200 °C，反应时间 3 小时的条件下， Zr/Ti 比例从 2/8 到 8/2 的水热合成 PZT 的 XRD 结果表明（图 1）， Zr/Ti 在 4/6 和 6/4 均可得到纯的四方晶相钙钛矿结构。根据文献 [8] 报道， Zr/Ti 比例等于 0.52/0.48， $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 粉体具有最大的介电常数和显著的压电效应。因此，在以后的条件实验中， Zr/Ti 的比例固定在 0.52/0.48。

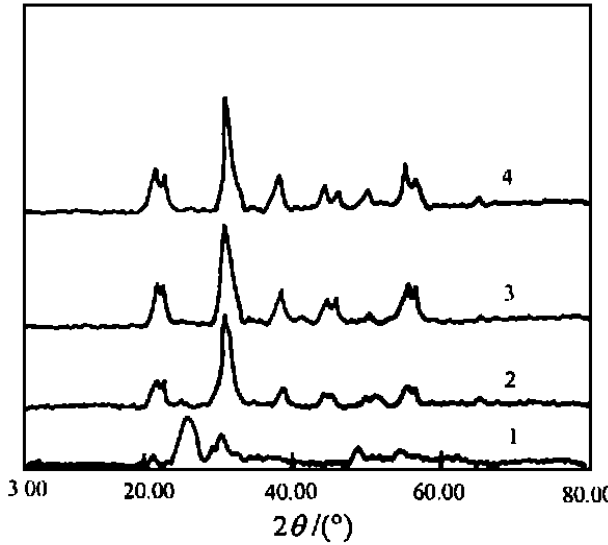
2.2 NaOH 浓度对合成的影响

NaOH 作为水热合成的矿化剂可以促进结晶反应的进行。当 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1.7$ ， $\text{Zr}/\text{Ti} = 0.52/0.48$ ，200 °C 反应时间 2 小时，不同 NaOH 浓度合成的固相粉体的 XRD 结果如图 2 所示，XRD 结果表明，不加入 NaOH 的水热合成固相产物是无定形的。当 NaOH 浓度大于 2 mol/L 时，PZT 开始结晶，当 NaOH 浓度大于 3 mol/L，NaOH 浓度增加，结晶

度不再发生明显变化。



1— $\text{Zr}/\text{Ti} = 2/8$; 2— $\text{Zr}/\text{Ti} = 4/6$; 3— $\text{Zr}/\text{Ti} = 6/4$; 4— $\text{Zr}/\text{Ti} = 8/2$
图 1 不同 Zr/Ti 比制得 PZT 粉体的 XRD 谱

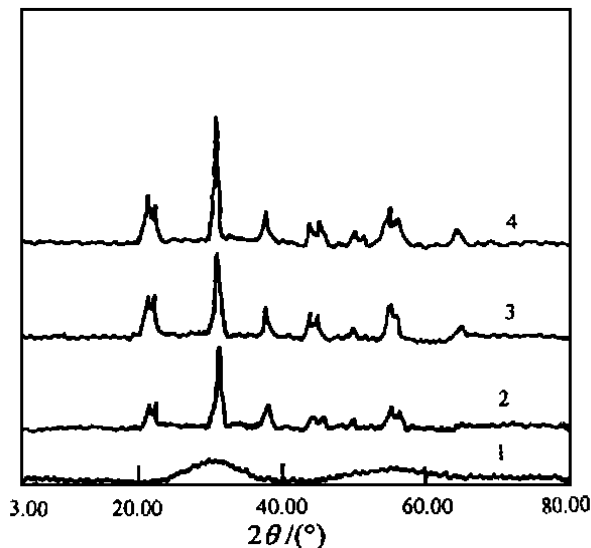


1—NaOH 浓度为 0; 2—NaOH 浓度为 2 mol/L;
3—NaOH 浓度为 3 mol/L; 4—NaOH 浓度为 5 mol/L
图 2 不同 NaOH 浓度合成 PZT 粉体的 XRD 谱

2.3 反应温度对 PZT 粉体结晶性的影响

对 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1.7$ ， $\text{Zr}/\text{Ti} = 0.52/0.48$ ，NaOH 浓度为 3 mol/L，反应时间为 2 小时，反应温度分别是 120 °C，140 °C，160 °C，200 °C 合成固相的 XRD 结果表明（图 3），反应温度在 120 °C 以下，在 XRD 上未发现明显的衍射峰，表明结晶反应没有发生。反应温度在 140 °C，PZT 钙钛矿结构开始形成，反应温度在 160 °C，开始有明显的衍射峰，随水热合成的温度升高，固相的结晶性越来越好。

用 Scherrer 公式^[10] 可以大致确定粉体中晶粒的尺寸: $D = K\lambda / B \cos \theta$, 式中, D 为晶粒直径, $K = 0.89$ 为 Scherrer 常数, λ 为 X 射线波长 (本实验中用 Cu 的 $K\alpha$ 射线, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), θ 为衍射角, B 为衍射峰的半高度的全宽度 (FWHM)。由图 4 可见, 随着温度的升高, 以 $2\theta = 31^\circ$ 附近的 $\langle 110 \rangle$ 峰为例, 峰高在明显升高, B 在缩小 (0.8° 到 0.5°), 表明晶粒在增大。初步估算, 晶粒尺寸在 ($10 \sim 20$) nm (未做校正)。



1—120 °C; 2—140 °C; 3—160 °C; 4—200 °C

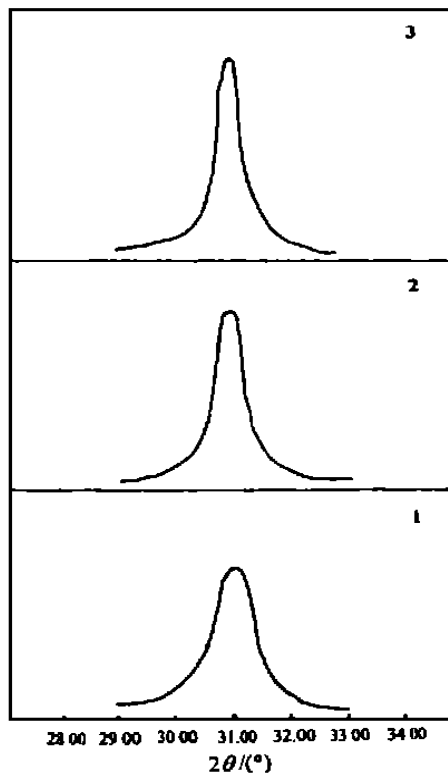
图 3 不同反应温度制得 PZT 粉体的 XRD 谱

2.4 水热反应时间对 PZT 结晶性的影响

在 $Pb/(Zr+Ti) = 1.7$, $Zr/Ti = 0.52/0.48$, NaOH 浓度为 3 mol/L, 反应温度为 200 °C, 不同反应时间合成固相结果表明, 2 小时即可得到晶形较好的 PZT 粉体。随反应时间的增加, 结晶度改善不明显。PZT 晶体 $\langle 110 \rangle$ 衍射峰的半高度的全宽度比较结果表明, 晶体的粒度有所增大。

3 结 论

以硝酸铅、氯化氧锆或醋酸锆、钛酸丁酯为原料, 在温和的水热条件下可以合成 PZT 压电陶瓷纳米粉体, 较其它 PZT 粉体合成方法, 晶化温度大大降低 (固相合成法的晶化温度在 850 °C 以上, 化学共沉淀法的晶化温度是 650 °C, 溶胶—凝胶法的晶化温度是 450 °C^[5~7])。在水热合成过程中, 矿化剂 NaOH 的浓度, 反应温度对合成的影响较



1—140 °C; 2—160 °C; 3—200 °C

图 4 PZT 晶化粉体的 XRD $\langle 110 \rangle$ 谱

大。反应时间对 PZT 粉体合成也有影响。XRD 的结果表明, NaOH 的浓度在 3 mol/L, 反应温度在 200 °C, 反应时间为 2 小时, 可以得到较好晶形的 PZT 粉体。

参考文献:

- [1] Cuppens R, Larsen P K, Spierings G A C M. Ferroelectrics for Non-volatile Memories [J]. Microelectronic Engineering, 1992, 19: 245—252.
- [2] Chang C C, Tang C S. An Integration Pyroelectric Infrared Sensor with a PZT Thin Film [J]. Sensors and Actuators, 1998, A65: 171—174.
- [3] Chan H L W, Chen Y, Choy C L. A Poling Study of PZT/PCVDF-TrFE Copolymer 0—3 Composites [J]. Integrated Ferroelectrics, 1995, 9: 207—214.
- [4] Chan H L W, Chan W K, Zhang Y, et al. Piezoelectric and Pyroelectric Parameters of Lead Titanate/Vinylidene and Fluoride-Trifluoromethylene 0—3 Nanocomposites [J]. IEEE Trans Dielectrics and Electrical Insulation, 1998, 54 (4): 505—512.
- [5] Mastusuy, Sasaki. Formation of Lead Zirconate—Lead Titanate Solid Solution [J]. J Am Ceram Soc, 1961, 48 (6): 289—295.
- [6] 陈志雄, 刘梅东, 周方桥. $(Pb, La)TiO_3$ 材料合成的溶胶—凝胶方法 [J]. 硅酸盐学报, 1991, 19 (3) 3: 274—279.
- [7] 杨昆山, 陈种菊, 马红霞. 改进的化学共沉淀法制备 $PbTiO_3$ 超细粉 [J]. 功能材料, 1998, 29 (1): 79—81.

- [8] 李汶军, 施尔畏, 郑燕青. 水热法制备 BaTiO_3 粉体 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27 (6): 714—719.
- [9] Ulagaraj Selvaraj. Sol—Gel Fabrication of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Thin Films Using Lead Acetylacetonate as the Lead Source [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76 (6): 1 441—1 444.
- [10] Brks L S, Friendman H. Particale Size Detemination form X—ray Line Broadening [J]. J Appl Phys, 1946, 17: 687—692.

Syntheses of Lead Zirconate Titanate Powder Under Hydrothermal Conditions

CHEN Ruoyu, LI Kun

(Functional Materials Laboratory, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Lead Zirconate Titanate Powder (PZT) was hydrothermally synthesized under mild conditions, and characterized by means of X—ray diffraction (XRD). Some factors, e.g., crystallization temperature, crystallization time, $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$, Zr/Ti molar ratio and catalytic promoter, were investigated. According to XRD results, the best syntheses condition of the PZT powder in the morphotropic phase boundary zone was at $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1.7$, $\text{Zr}/\text{Ti} = 0.52/0.48$, 3 mol/L NaOH, 200 °C, 2 h.

Key words: hydrothermal syntheses; PZT powder; piezoelectric ceramic

简 讯

我院《精细石油化工》实验室增列为江苏省重点实验室

日前, 江苏省教育厅发文, 并报省政府审批同意, 我院《精细石油化工》实验室被批准为江苏省重点实验室。这是我院继《应用化学》(精细化工)和《化工过程机械》两个学科被评为中国石化集团公司重点学科后, 被批准的首个省级重点实验室, 这标志着我院重点学科和重点实验室建设又迈上了新的台阶。

据初步统计, 该重点实验室拥有教师和科研人员 60 余人, 其中教授 11 人, 副教授 15 人, 讲师 28 人, 实验室工作人员 9 人。已在职培养硕士生 3 人, 博士生 1 人, 兼职博士生导师 1 人, 副博导 2 人, 兼职硕士生导师 6 人, 现正在职指导博士生 2 人, 硕士生 6 人。并建成现代化的分析测试中心, 拥有核磁共振波谱仪、色质联用仪、色红联用仪、红外光谱仪、元素分析仪、X—衍射仪、比表面吸附仪、液相色谱仪、等离子体发射光谱仪 (ICP) 等国内外先进的科研仪器设备, 总投资约 800 万元人民币。

通过大量的科学研究工作, 已形成四个稳定的科研方向, 它们分别是: (1) 精细化学品的开发和应用研究; (2) 精细石油化工及石油化工过程催化及助剂的开发研究; (3) 功能高分子材料的应用开发研究; (4) 精细化学反应复合工艺的开发研究与应用。

围绕着上述四个研究方向, 涌现出一大批科研成果, 据统计, 1998 年以来, 共开展科学研究项目 65 项, 到款科研经费 552 万元, 其中属省、部级重点项目 16 项, 大型石化企业委托开发项目 11 项, 地方乡镇企业及其他委托项目 38 项, 通过部、省级技术鉴定和结题验收项目 13 项, 获得部、省、市科技进步奖项目 9 项, 其中省科技进步二等奖 1 项, 省 (部) 级科技进步三等奖 4 项, 申请国家发明专利 3 项。1998 年以来, 在国内外各类学术刊物上发表论文 260 余篇。

科技处