

过氧化物法 PLZT 纳米粉体的制备和表征

赵文宽* 方佑龄

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

关键词: 锆钛酸铅镧 (PLZT) 过氧化物前驱体 纳米粉体
分类号: O611.662

掺镧的锆钛酸铅固溶体 ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x$) ($\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}$) $_{1-x/4}\text{O}_3$ (简称 PLZT) 是一种有重要用途、性能优良的电光陶瓷材料^[1]。为避免局部组成变化引起散射和保证良好的电光性能, 材料的组成和均匀性非常重要。用传统的固相法制备 PLZT 粉体耗能大, 生成的粉体颗粒大, 组成均匀性差, 不能满足现代高科技应用的要求。近年来研究的溶胶-凝胶^[2]、柠檬酸法^[3]、EDTA 凝胶法^[4]等湿化学法有许多优点, 受到人们的关注, 但这些方法需用较贵原料。而在众多的湿化学法中, 以共沉淀法最为经济, 并且它比传统的固相法好, 能够制得均匀性好的纳米粉体。但该法在沉淀过程中因不同组分在溶解度上存在的差异, 经过滤后, 就失去了所需的化学计量。也就是说, 在共沉淀过程中, 随着组分数目的增加, 选择合适的沉淀剂就会变得更加困难。因此研究新的共沉淀法是一项有意义的工作。

本工作研究了过氧化物热分解法制备组成为 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$ 的粉体, 它不仅原料易得, 操作简便, 合成温度低, 而且产物的化学计量比易于控制, 组成均匀, 晶粒尺寸小在纳米级。

1 实验部分

1.1 实验试剂

La_2O_3 99.99%, TiCl_4 , ZrCl_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, H_2O_2 (30%), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25~28% NH_3) 和 HNO_3 等其它试剂均为分析纯。

用高纯离子交换水作溶剂 ($R \geq 10\text{M}\Omega$), 将 TiCl_4 , ZrCl_4 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 配制成 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的溶液。由 TiCl_4 和 ZrCl_4 溶液分别加氨水沉淀出 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 后, 经过滤, 用水洗涤至无氯离子, 再加硝酸溶解制得 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液^[5]。 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液由 La_2O_3 溶于硝酸制得。钛、锆硝酸盐溶液中金属离子精确浓度, 用重量法分别以 TiO_2 及 ZrO_2 的形式测定。硝酸铅溶液中铅离子的精确浓度用 EDTA 络合滴定法测定。由 La_2O_3 溶于硝酸制得精确浓度的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。

1.2 制备过程

收稿日期: 2000-10-11。收修改稿日期: 2000-11-27。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20073030)。

* 通讯联系人。

第一作者: 赵文宽, 女, 57岁, 副教授; 研究方向: 无机材料的制备及结构分析。

按化学式 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$ 的化学计量配比以 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Ti} = 1:1:1$ (摩尔比) 的比例将 H_2O_2 溶液加入到 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 接着依次加入定量的 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 均匀混合。

将上述混合溶液与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10% NH_3) 溶液同时逐渐滴加至装有搅拌装置的容器中混合反应, 在反应过程中始终保持体系的 $\text{pH} \geq 9$ 。反应完成后, 过滤出淡黄色沉淀。沉淀经洗涤、分散、干燥研细后、煅烧得到产物 PLZT 粉末。

1.3 分析与测试

样品中铅、锆的含量分别用 EDTA 络合滴定法测定, 钛的含量用 H_2O_2 光度法测定, 镧的含量用偶氮胂 III 光度法测定^[6]。过氧根的含量用高锰酸钾氧化还原法测定。

用 Nicolet-170SX 型 FT-IR 光谱仪测定样品的红外光谱, 样品用 KBr 压片。用 TAS-100 型综合热分析仪以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率由 $0 \sim 900^\circ\text{C}$ 测定样品的 DTA/TG 曲线。用 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍仪 ($\text{CuK}\alpha$) 拍摄样品的粉末衍射图, 测定晶体结构。用 JEM-CXII 型透射电子显微镜拍摄样品照片, 观测粉体的形貌和晶粒大小。

2 结果与讨论

2.1 过氧配合物的生成

钛(IV)化合物在水溶液中主要以 TiO^{2+} 形式存在, 在酸性溶液中 ($\text{pH} < 1$) 与 H_2O_2 反应生成单核配离子 $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})]^+$ 使溶液呈红色; 当 pH 在 $1 \sim 3$ 之间时, 单核配离子聚合成双核去质子产物 $[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})]^+$; 当 pH 在 3 附近时, 配位水将去质子化生成黄色沉淀 $\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$; 当 pH 在 $3 \sim 9$ 之间时, 配位水将进一步去质子化生成配离子 $[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_x]^{2-x}$ ($2 < x \leq 6$), 但只有当 $\text{pH} > 7$ 时, $\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 沉淀才能全部溶解, 去质子化生成 $[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_x]^{2-x}$ ^[7,8]。这种配离子易与 Pb^{2+} 、 La^{3+} 和 Zr^{4+} 形成难溶的过氧钛酸盐 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_2(\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

由高锰酸钾氧化还原滴定法分析测得, 这种淡黄色过氧钛锆铅镧沉淀中 O_2^{2-} 的重量百分含量为 8.02%, $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_2(\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的 O_2^{2-} 的百分含量 8.12% 相近。

2.2 热分析和化合物的组成

图 1 为 PLZT 过氧化物前驱体的 DTA/TG 曲线, 从 DTA/TG 曲线可以看出, 在 87°C 附近有一失水的吸热峰出现; 287°C 附近出现一强烈的过氧化物分解的放热峰; 340°C 有 PbO

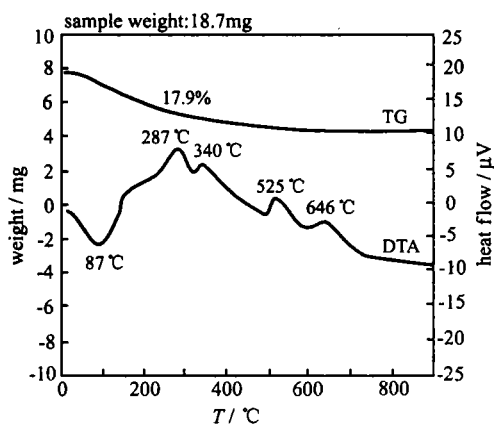


图 1 PLZT 过氧化物前驱体的 DTA/TG 曲线
Fig. 1 DTA/TG curve of PLZT peroxide precursor

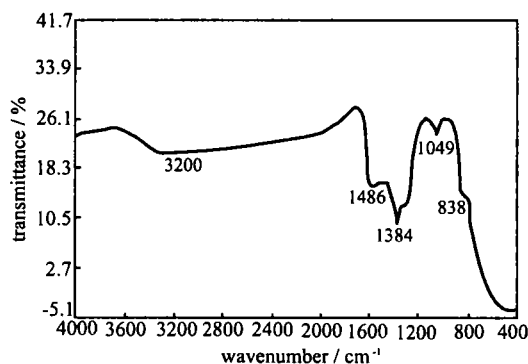


图 2 PLZT 过氧化物前驱体的 FT-IR 光谱
Fig. 2 FT-IR spectrum of PLZT peroxide precursor

表 1 过氧化合物前驱体和生成物的分析数据

Table 1 Analytical Data and Weight Loss of $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_2(\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$

component	$\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_2(\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$	
	(% exp)	(% calc)	(% exp)	(% calc)
Pb	48.20	48.35	58.60	58.78
La	2.89	2.82	3.52	3.43
Zr	14.70	14.74	17.88	17.92
Ti	4.21	4.17	5.12	5.07
O_2^{2-}	8.02	8.12	—	—
weight loss (1.5h at 700°C)	17.90	17.75	—	—

生成的放热峰;在 525°C 有 PbZrO_3 生成的放热峰;随着温度升高,在 646°C 以后是 PLZT 相生成的连续放热过程;到 700°C 后明显的放热过程结束。在 TG 曲线上与前驱体失水及过氧化化合物的分解相对应有一连续的失重过程,总失重率为 17.90%。此结果与 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_2(\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 热分解生 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$ 的理论失重率 17.75% 很相近。

在表 1 中列出了过氧化合物前驱体 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_2(\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和生成物 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$ 的分析数据。

综上所述,所合成的过氧化合物前驱体具有 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_2(\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的组成。

2.3 红外光谱

图 2 为 PLZT 过氧化合物前驱体在 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 的 FT-IR 图。从图中可以看出,在 3200cm^{-1} 附近有由结晶水引起的宽吸收峰,它为 O-H 的伸缩振动;在 1486cm^{-1} 及 1049cm^{-1} 附近有吸收峰出现,它与 CO_3^{2-} 有关;在 838cm^{-1} 附近的吸收峰与 O_2^{2-} 有关^[9];在 $400 \sim 500\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰与 M-O 键有关。由此可见在碱性条件下,共沉淀制备 PLZT 过氧化合物前驱体,由于吸收了空气中的 CO_2 ,因而含有少量的 CO_3^{2-} 。若在惰性气氛下合成,则可避免 CO_2 的吸收。

2.4 XRD 分析

图 3 为 PLZT 过氧化合物前驱体分别经 450°C、550°C、700°C 及 850°C 煅烧 1.5h 的 X 射线衍射图。

从图中可以看出,450°C 煅烧后的粉末仍呈非晶态;550°C 煅烧后的粉末衍射峰逐渐变尖锐,除 PbO 、 PbZrO_3 相外,已有 PLZT 相生成;700°C 煅烧后的粉末已形成了单一结构的 PLZT 相,其 d 值与 JCPDS 标准卡 29-777 上的数据一致。而 850°C 煅烧后的粉末衍射峰与 700°C 时同,没有新相生成。

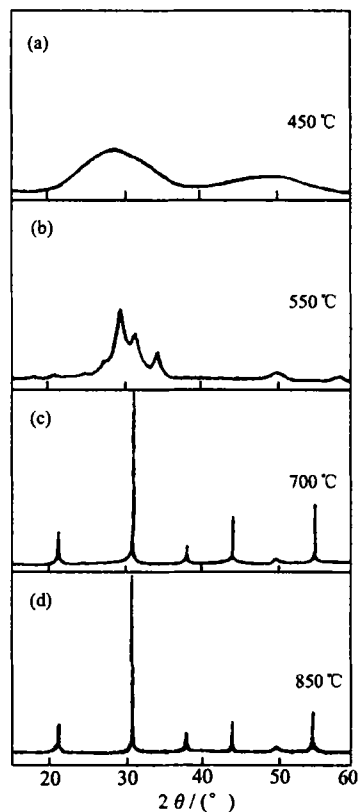


图 3 PLZT 过氧化合物前驱体在不同温度下煅烧产物的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD pattern of PLZT peroxide precursor at different heat-treated temperatures

2.5 透射电子显微镜

图4为PLZT过氧化物前驱体经700℃及850℃煅烧1.5h所得产物PLZT粉末的TEM照片,从照片上可以观测到,经700℃煅烧产物的平均粒径为22nm。随着煅烧温度的升高晶粒增大,经850℃煅烧的产物,平均粒径为56nm。

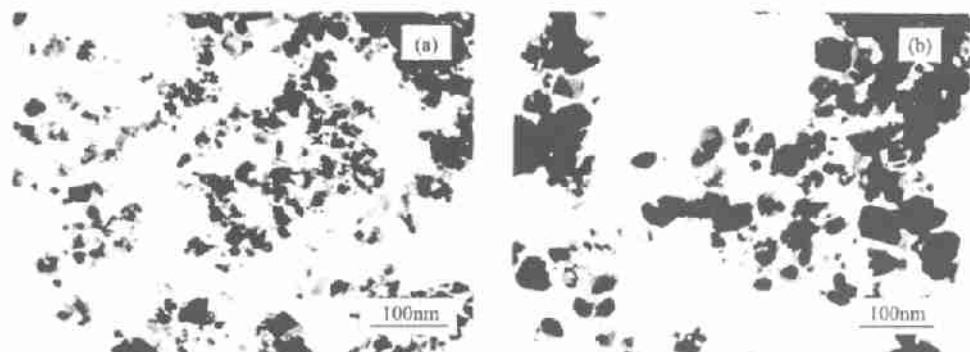


图4 PLZT过氧化物前驱体在不同温度下煅烧产物的TEM照片

Fig. 4 TEM of PLZT peroxide precursor at different heat-treated Temperatures

a: calcined at 700℃ for 1.5h; b: calcined at 850℃ for 1.5h

3 结 论

(1) 以相应组份的金属硝酸盐和过氧化氢为原料,用氨水控制体系的 $\text{pH} \geq 9$,能制得具有一定化学计量比的PLZT过氧化物前驱体。

(2) 将PLZT的过氧化物前驱体经700℃煅烧1.5h得到平均粒径22nm(TEM)的PLZT粉体。

(3) 本方法还能适用制备其它复杂的多组份钛酸盐功能材料粉体。

参 考 文 献

- [1] Morison A. J., Herbert J. M., Translated by Li Shi-Pu(李世普) *Electroceramics Materials Properties Applications* (电子陶瓷材料性质应用), Wuhan: Wuhan Industrial University Press, 1993, p379.
- [2] WANG Bin-Ji(王秉济), MA Gui-Ying(马桂英) *Guisuanyan Xuebao (Journal of the Chinese Ceramic Society)*, 1994, 22(1), 57.
- [3] ZHUANG Hao-Ren(庄豪仁), LI Cheng-En(李承恩), YIN Zhi-Wen(殷之文) *Wuji Cailiao Xuebao (Journal of Inorganic Materials)*, 1988, 3(1), 27.
- [4] FANG You-Ling(方佑龄), ZHAO Wen-Kuan(赵文宽), ZHANG Lei(张 蕾) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1996, 12(3), 267.
- [5] Yamamura H., Kuramoto S., Haneda H. et al *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1986, 94(5), 470.
- [6] Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences(中国科学院硅酸盐研究所) *Analysis of Inorganic Non-metallic materials*(无机非金属材料分析), Shanghai: People Press, 1976, p171.
- [7] LU Xi-Lun(吕希伦) *Inorganic Peroxide Chemistry*(无机过氧化物化学), Beijing: Science Press, 1987, p395.
- [8] Muhlebach J., Muller K., Schwazzenbach G. *Inorganic Chemistry*, 1970, 9(11), 2381.

- [9] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edition, John Wiley and Sons: New York, 1986, p310.

Preparation and Characterization of Nanosized Powder PLZT by Peroxide Method

ZHAO Wen-Kuan FANG You-Ling

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

$\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$ (PLZT) nanosized powder was prepared from the corresponding nitrate and H_2O_2 by thermal decomposition of the peroxide. FT-IR, DTA-TG, XRD, TEM, and chemical analyses indicated that: (1) Peroxide precursor of PLZT was composed of $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_2(\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; (2) PLZT started to form at 550°C , but PbO and PbZrO_3 still existed; (3) homogeneous tetragonal crystals of PLZT were formed at 700°C , with average particle diameter of 22nm; (4) the sizes of the crystals increased with increasing calcination temperatures, crystals of PLZT were formed at 850°C with average particle diameter of 56nm.

Keywords: lead lanthanum zirconate titanate (PLZT) peroxide precursor
nanosized powders