

聚合物对锆钛酸铅纳米晶须形貌的影响

杨小勤 赵永男* 杨 扬
(天津工业大学材料化工学院, 天津 300160)

摘要: 本工作以 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料, 采用改进的水热方法合成了锆钛酸铅(PZT)纳米晶须, 并考察了聚合物对锆钛酸铅晶体形貌的影响。结果表明, 聚合物对于控制晶体的取向生长起着关键性作用。另外还初步探讨了不同浓度以及不同聚合物对晶体形貌的影响机理, 认为聚合物起着覆盖和螯合的作用, 进而影响晶体的取向生长趋势, 形成纳米线。

关键词: 水热合成; PZT 纳米晶须; 聚合物

中图分类号: O614.41

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)120-2193-04

Effect of Polymer on Morphology of PZT Nanowhiskers

YANG Xiao-Qin ZHAO Yong-Nan* YANG Yang
(College of Materials Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

Abstract: PZT nanowhiskers was hydrothermally synthesized by using $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. The effect of the polymer on the morphology of PZT whiskers was also studied. The results show that the polymer play a key role in controlling the orientation growth of crystals. The mechanism of the influence of the polymer on the whisker was discussed. It is suggested that the polymer serves as chelating ligand and capping reagent, leading to orientation growth and promoting the formation of nanowires.

Key words: hydrothermal synthesis; PZT nanowhisker; polymer

纳米线由于其优良的物理化学性能以及在传感器、电子纳米器件等领域的应用前景而得到了广泛的关注。许多一维纳米材料的制备方法相继被开发出来, 但大部分存在产量低、成本高、条件苛刻、过程繁琐等问题。近年来的大量研究表明, 水热合成是制备一维纳米材料有效方法, 而且设备简单、条件温和、成本低、易于操作。另外, 目前纳米线的合成主要集中在一些单质^[1-4]和简单化合物^[5-9]的制备上, 而复合氧化物纳米线的合成却寥寥无几^[10]。

锆钛酸铅(PZT)是一种非常重要的无机功能材料, 由于 PZT 陶瓷或薄膜具有优异的压电、介电和光电等电学性能, 在电子技术、超声技术、计算机技术等高新技术领域中被广泛地用作滤波器、传感

器、换能器, 也用于集成电路的微电子器件。锆钛酸铅属于钙钛矿结构, 主要以立方相、四方相、正交相存在, 而要得到长径比较大的纳米线, 选择合适的手段控制晶体的取向生长是制备纳米线的首要问题。在水热体系中加入聚合物来控制晶体的取向生长被认为是解决此问题的一个有效途径^[11-14]。本工作以聚合物为添加剂, 合成了锆钛酸铅纳米晶须, 并对合成条件进行了考察。

1 实验部分

1.1 前驱体的制备

将 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ 溶解在无水乙醇中, 配制成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 同时配制 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

收稿日期: 2006-07-23。收修改稿日期: 2006-09-25。

教育部留学回国基金、天津市自然科学基金资助项目(No.05YFJMJC13500)。

*通讯联系人。E-mail: zhaoyan@263.net

第一作者: 杨小勤, 女, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 复合氧化物一维纳米材料的制备。

的水溶液,在强烈的搅拌下将上述两种溶液按 $n_{\text{Zr}}:n_{\text{Ti}}=0.52:0.48$ 混合,然后加入到 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水中,生成的共沉淀物,经过滤、去离子水清洗多次,得前驱体。

1.2 锆钛酸铅纳米晶须的制备

在剧烈搅拌下将前驱体重新分散到去离子水中,随后按 $n_{\text{Pb}}:n_{(\text{Zr}+\text{Ti})}=1.1:1$ 加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KOH 以及聚合物溶液, KOH 的浓度为 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 聚合物为聚丙烯酸(PAA, $M_w=300\,000$)和聚乙烯醇(PVA, $M_w=1\,750$),搅拌均匀后,将此混合物转入 40 mL 不锈钢水热反应釜中,置于烘箱中在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温反应 12 h 。产物经过滤,并依次用去离子水、无水乙醇、乙酸清洗几次,然后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h , 得到黄色粉末,待测。

1.3 锆钛酸铅纳米线的表征

粉末 X 射线衍射 (XRD) 是用带有 CCD 的 BRUKER D8 Discover 衍射仪在室温下采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\,18 \text{ nm}$) 射线收集数据,管电压为 40 kV ,管电流为 40 mA ,测试 2θ 范围为 $20^\circ\sim 70^\circ$,数据采集时间为 120 s 。

纳米晶须的形貌是用 FEI QUANTA200 扫描电镜(SEM)观测,透射电镜(TEM)是在 JEOL 100CX-II 上观测的。TEM 样品的制备是将少量晶须在水乙醇中超声振荡 30 min ,滴在有聚碳酸酯镀膜的铜栅上。

2 结果与讨论

2.1 锆钛酸铅的物相分析

图 1 为 PZT 纳米晶须的粉末 X 射线衍射图(XRD),各主要衍射峰均能用四方相 PZT 指标化,晶胞参数为 $a=0.401\,1 \text{ nm}$, $c=0.412\,9 \text{ nm}$,与 PZT 的标准图(JCPDS Card No.33-0784)十分吻合,只是由于

晶粒的取向生长导致(001)处的衍射峰比(h00)处的强。

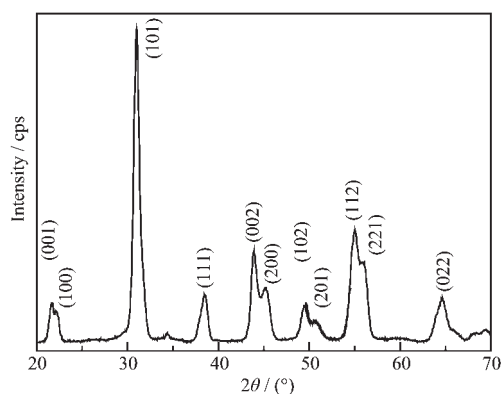


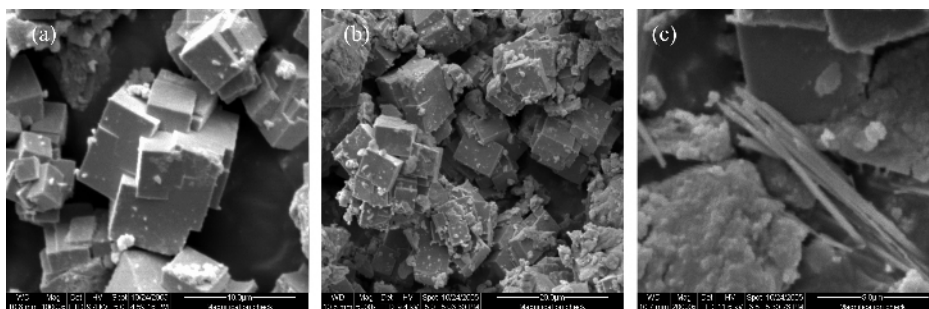
图 1 PZT 纳米晶须的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of PZT nanowhiskers

2.2 合成条件考察

由于合成中有多种因素影响产物的形貌,我们首先对聚合物的影响进行了考察,图 2 是单独使用聚丙烯酸(PAA)聚合物所得产物的 SEM 结果,由图中可以看出,虽然随着 PAA 加入量的增大,出现了少量棒状产物,但是仍以大的立方颗粒为主,说明单独使用 PAA 对诱导 PZT 取向生长的作用不大。研究表明,之所以出现线状晶体是因为在水溶液中 PAA 易发生电离,离解出的聚合物负离子能与锆、钛、铅等金属离子形成稳定的络合物,由于聚合物与不同的金属离子的螯合能力有所差异,从而导致各向异性晶体不同晶面的表面能差增大,为晶体的取向生长提供了有利条件。

一些研究显示,PVA 能够有效的诱导 II-VI、IV-VI 族化合物取向生长形成纳米线,因此,PVA 也被用作添加剂考察其对 PZT 取向生长的诱导作用。图 3 是单独使用聚乙烯醇(PVA)作为添加剂合成的 PZT 的 SEM 形貌,随着 PVA 浓度的增大,产物的形



(a) 0.047; (b) 0.052; (c) 0.062 (unit: $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

图 2 单独使用 PAA 制备的 PZT 的 SEM 形貌

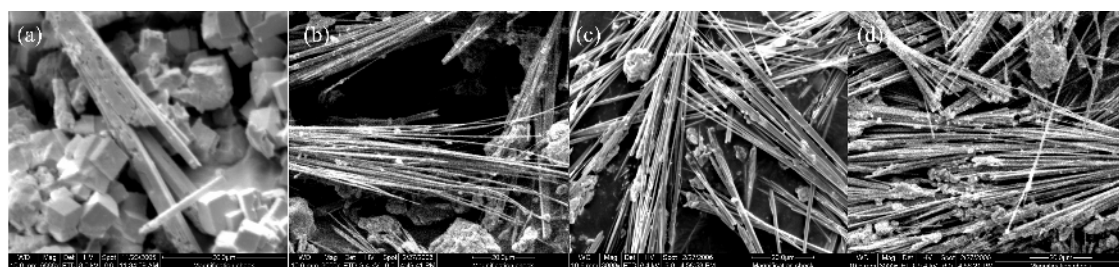
Fig.2 SEM images of the PZT assisted only by PAA

貌发生了巨大变化,当 PVA 浓度超过 $0.008 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时,立方颗粒消失,有大量纳米晶须形成,晶须的长径比也随着 PVA 浓度的增加而明显增大,由几到几百,最大可达 $500 \mu\text{m}$,另一方面沿着取向生长方向,直径越来越小,最小直径约为几十纳米。

在考察了单一组分聚合物诱导合成 PZT 纳米晶须的基础上,我们进一步考察了不同比例的 PVA 和 PAA 的混合物对合成 PZT 纳米晶须的影响。图 4 是 PAA 和 PVA 按不同的质量比混合后对 PZT 共同作用的结果,与单独使用 PAA 相比晶体的形貌变化更大,而且形貌也有所不同,直径也较原来小,虽然也有颗粒状晶体,但随着 PAA 和 PVA 质量比的逐渐增大而明显的减少,直至最后完全消失。这说明聚合物的浓度对于晶体形貌的变化起着关键性作用。非常有趣的是晶体形貌大体上呈现放射

状,逐级分叉,在根部基本上为四方状,而且直径比较粗,随着长度的不断增加,在分枝上继续分叉,而且晶体的表观形貌也由四方逐渐变为线状,具体到单根的纳米线其直径也明显的减小。虽然产物的形貌与单独用 PVA 相近,但是所加聚合物的总量有所减小。

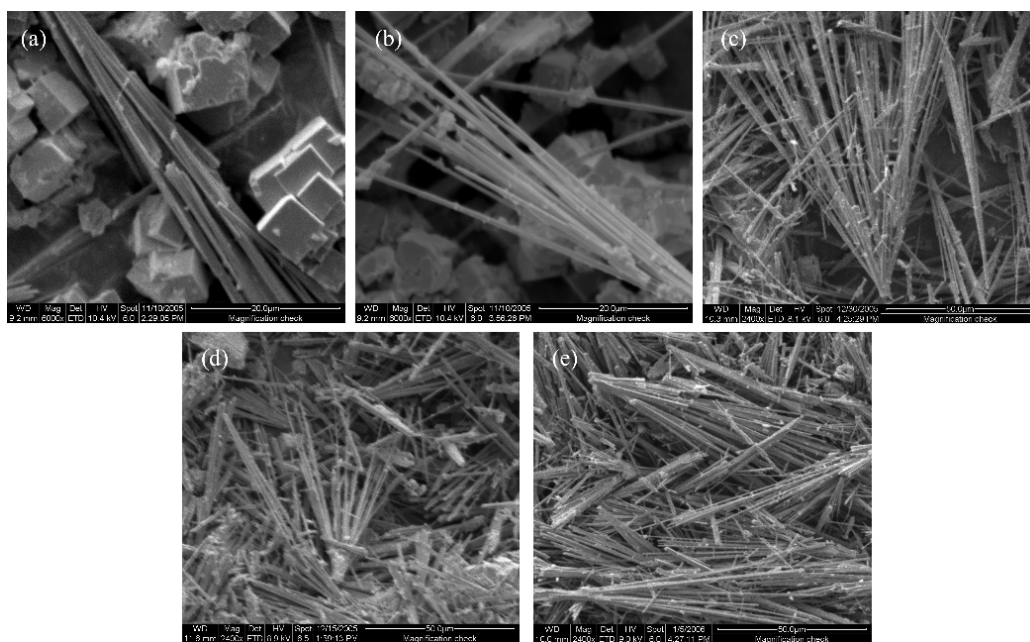
对产品进行扫描电镜测试所得的结果可以明显的看出,随着聚合物种类及浓度的不同,晶体的形貌表现出较大的差异,这说明聚合物的浓度对晶体的取向生长起着关键性作用。在不加聚合物的情况下,产物为立方形的大颗粒,属于立方相^[5]。而当加入的聚合物浓度较小时,晶体的形貌基本上没有变化,随着聚合物浓度逐渐增大,晶体的形貌发生了很大的变化,由大量的立方颗粒到少量不规则物质和一些线状晶体。



(a) 0.001 6 (b) 0.008 (c) 0.012 6 (d) 0.016 8 (unit: $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

图 3 PVA 作用下所得产品的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of the samples assisted by PVA



(a) 12.5:1; (b) 25:1; (c) 37.5:1; (d) 50:1; (e) 100:1 (Ratios of PAA/PVA are by weight)

图 4 PAA 与 PVA 混合聚合物作用下所得产品的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of the samples prepared at 200°C for 12 h assisted by PAA and PVA

2.3 TEM 测试结果

将所制备的代表性产物在无水乙醇中超声振荡 30 min, 然后滴在铜栅上进行 TEM 测试, 由图 5 可知产物为纳米晶须, 长约几个微米, 直径约为 100 nm, 选区电子衍射花样显示其为单晶。

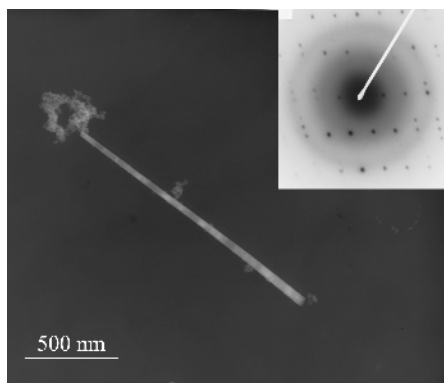


图 5 单根 PZT 纳米晶须的 TEM 图片

Fig.5 TEM images of a single PZT nanowhisker

关于水热体系中聚合物添加剂对晶体形貌控制的说法不一, Liang 等^[16]认为在体系中加入聚合物添加剂, 其聚合物的长链形成一个微反应器, 随着水与聚合物的比例变化, 这些反应器的拓扑结构也将发生变化, 并作为软模板来控制晶体的生长, 为纳米线的生长提供有利条件。另外也有人认为^[17]在体系中加入添加剂后, 由于在不同的反应条件下, 这些添加剂与溶液中不同金属离子的螯和能力不同, 致使晶体的表面能发生变化, 进而增大不同晶面的生长速度差异, 促使纳米晶须的形成。对本工作所得的结果分析可知, 上述两种说法也许都存在, 在分叉处晶体的表观形貌发生变化主要是第一种说法起主要作用, 而具体到分叉后的单根纳米线, 在沿径向生长的过程中再一次分叉, 则是第二种说法占主导地位。由于这两方面的原因导致晶体的择优生长趋势非常明显, 同时由于逐节分叉现象, 最终导致晶体形貌呈放射状。

3 结 论

以聚合物为添加剂, $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]_4\text{Ti} \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用水热法合成了锆钛酸铅 (PZT) 纳米晶须。聚合物的加入促进了 PZT 的取向生长, 而且混合聚合物更有利于纳米晶须的形成, 初步认为是聚合物的覆盖与螯和作用使 PZT 取向生长形成晶须。

参考文献:

- [1] Mo M, Zeng J, Liu X, et al. *Adv. Mater.*, **2002**, **22**:1658~1662
- [2] Puntès V F, Krishnan K M, Alivisatos A P. *Science*, **2001**, **291**:2115~2117
- [3] Thum-Albrecht T, Schotter J, Kastle C A, et al. *Science*, **2000**, **290**:2126~2129
- [4] Park S J, Kim S, Khim Z G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:8581~8582
- [5] Zhao Y N, Kwon Y U. *Chem. Lett.*, **2004**, **33**:1578~1579
- [6] Wang X, Li Y D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:2880~2881
- [7] Liu B, Zeng H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:4430~4431
- [8] Xu A W, Fang Y P, You L P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:1494~1495
- [9] Wang X, Li Y D. *Chem. Eur. J.*, **2003**, **9**:300~306
- [10] Zhu D L, Zhu H, Zhang Y H, et al. *J. Cryst. Growth*, **2003**, **249**:172~175
- [11] Yang Q, Tang K B, Qian Y T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**:9227~9230
- [12] Yu S H, Antonietti M, Collfen H, et al. *Nano Lett.*, **2003**, **3**:380~382
- [13] Sun X M, Chen X, Li Y D, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, **78**:99~104
- [14] Liu Z P, Hu Z k, Qian Y T, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**:159~162
- [15] Cheng H, Ma J, Zhu B, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, **76**:625~629
- [16] Liang J H, Peng Q, Li Y D, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:9405~9415
- [17] Lou F, Jia C J, Song W, et al. *Crystal Growth & Design*, **2005**, **5**:137~141