

Pb 的过量值对溶胶-水热法合成钙钛矿型 PZT 反铁电陶瓷粉体的影响

胡艳华¹, 余占军², 王丽霞³, 宋艳⁴, 雷 达¹

(1. 鄂尔多斯应用技术学院化学工程系, 鄂尔多斯 017000; 2. 内蒙古久科康瑞环保科技有限公司, 鄂尔多斯 017000;
3. 内蒙古一机富成锻造有限责任公司, 包头 014030; 4. 内蒙古第一机械集团有限公司第三分公司, 包头 014030)

摘要:采用溶胶-水热法合成了具有单一钙钛矿结构的 PZT 反铁电陶瓷粉体。根据课题组前期的实验结果, 选取的水热反应温度为 180 °C, 水热反应时间为 24 h, 矿化剂 KOH 的浓度为 3 mol/L, 探讨了 Pb 的过量值对合成 PZT 陶瓷粉体的影响。实验发现, Pb 的过量值过低, 不足以补偿反应过程中 Pb 的损失量, A 位的 Pb 缺失易导致 PZT 粉体结晶度的下降, 颗粒结晶不完整。随着 Pb 过量值的增加, 颗粒结晶增强, 结晶也越完整。当 Pb 过量增加到 10% 时, 实验获得了结晶良好的 PZT 粉体。因此, 本实验 Pb 的最佳过量值为 10%。

关键词: $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$; 反铁电陶瓷; 溶胶-水热法; Pb 的过量值; 钙钛矿结构

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2020)10-1930-05

Influence of Pb Excessive Value on the Synthesis of Perovskite PZT Antiferroelectric Ceramic Powder by Sol-Hydrothermal Method

HU Yanhua¹, YU Zhanjun², WANG Lixia³, SONG Yan⁴, LEI Da¹

(1. Department of Chemical Engineering, Ordos Institute of Applied Technology, Ordos 017000, China; 2. Inner Mongolia Jiuke Kangrui Environmental Protection Technology Co., Ltd., Ordos 017000, China; 3. Inner Mongolia Yiji Group Fucheng Forging Co., Ltd., Baotou 014030, China; 4. The Third Branch of Inner Mongolia First Machinery Group Co., Ltd., Baotou 014030, China)

Abstract: PZT antiferroelectric ceramic powder with single perovskite structure was synthesized by sol-hydrothermal method. According to the test results of the research group in the early stage, the hydrothermal reaction temperature was selected as 180 °C, the hydrothermal reaction time as 24 h, and the concentration of mineralizer KOH as 3 mol/L. The effects of the excessive value of Pb on the synthesis of PZT ceramic powder were discussed. It is found that the excessive value of Pb is too low to compensate for the loss of Pb in the reaction process. The loss of Pb at A position is easily lead to the decrease of the crystallinity of PZT powder and the incomplete crystallization of particles. With the increasing of Pb excessive value, the particle crystallization is enhanced and the crystallization is more complete. When the content of Pb increases to 10%, PZT powder with good crystallinity is obtained. Therefore, the best excessive value of Pb in this experiment is determined as 10%.

Key words: $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$; antiferroelectric ceramic; sol-hydrothermal method; excessive value of Pb; perovskite structure

0 引 言

$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (简称 PZT) 反铁电陶瓷在外场的诱导下, 可以实现反铁电态-顺电态和反铁电态-铁电态之间的快速转变, 表现出突变的介电常数和双电滞回线, 从而进行能量的存储和释放, 故其在换能器、储能容器、压电调节等元器件^[1-5]的研发和设计方面有着广泛的应用前景。因此, 对高性能 PZT 基反铁电陶瓷的研究具有重要的意义, 而陶瓷粉体制备工艺又是陶瓷制备中的重要环节。

基金项目: 高等学校科学研究项目(NJZY17087); 内蒙古自然科学基金项目(2018MS01025); 内蒙古自治区高等学校“青年科技英才支持计划”(NMJY-18-A15); 内蒙古科技厅重大科技计划项目(201802017)

作者简介: 胡艳华(1977—), 女, 内蒙古自治区人, 博士, 教授。E-mail: 1149024450@qq.com

通讯作者: 雷 达, 博士, 教授。E-mail: aoqibaby080410@163.com

溶胶-水热法结合了溶胶-凝胶法和水热法各自的优点,实现了原料的均匀混合,组分易控制,同时也避免了高温煅烧引起的组分变化产生的缺陷^[6-8]。周盈盈等^[9]以氧氯化锆、钛酸四丁酯、硝酸铅为前驱物,采用两步水热法合成钙钛矿结构的 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 粉体并制备陶瓷样品,系统研究了矿化剂 KOH 的浓度对 PZT 粉体结晶性、形貌以及最终烧结陶瓷样品电学性能的影响。刘世丰等^[10]以 $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 为主要原料,甘油为有机添加剂,NaOH 为矿物剂,采用溶胶-水热法成功制备了纳米 SrTiO_3 粉体。陈志伟等^[11]用溶胶-水热法制备了不同形貌的 BiFeO_3 陶瓷粉体,研究了水热反应温度、反应时间、KOH 浓度等对合成粉体的影响,确定了合成具有单一钙钛矿结构粉体的最佳工艺。朱仁强等^[12]利用一步水热法,成功合成了单相、纯净、立方形貌且平均颗粒尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 的 PZT 陶瓷粉体,探讨了 Pb 的过量值对粉体相结构的影响。

课题组前期研究发现,当水热反应温度为 $180\ ^\circ\text{C}$,反应时间为 $18\ \text{h}$,采用 $3\ \text{mol/L}$ 的 KOH 为矿化剂时,可以合成具有单一钙钛矿结构、结晶良好的 PZT^[13-14]。而在采用溶胶-水热法合成 PZT 粉体时,水热反应过程中会有一定程度的 Pb 损失,Pb 的损失将会改变 PZT 粉体的化学组成,对最终产物的性能将产生严重的影响。为了避免水热过程中 Pb 的损失,需要在溶胶制备的过程中加入过量的 Pb,以弥补后续水热过程中 Pb 的损失量,进而保证 PZT 的化学计量比。因此,论文工作采用上述实验工艺参数,重点探讨 Pb 的过量值等因素对 PZT 粉体的晶体结构、结晶过程、颗粒形貌和尺寸等的影响,借助 XRD、SEM 等测试手段对其进行了结构表征及形貌观察,获得了合成结晶良好、粒径分布均匀、形状规则的 PZT 陶瓷粉体的最佳工艺条件。

1 实 验

1.1 实验材料

以醋酸盐和金属醇盐为金属离子的反应原料,无水乙醇和乙酸为溶剂,二乙醇胺为螯合剂,KOH 为矿化剂。具体实验所用试剂如表 1 所示。

表 1 实验所用试剂
Table 1 Reagent of experiment

名称	化学式	纯度	名称	化学式	纯度
醋酸铅	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.9% AR	无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.7% AR
钛酸四丁酯	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97.0% AR	二乙醇胺	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$	99.0% AR
正丙醇锆	$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	70.0% AR	氢氧化钾	KOH	85.0% AR
冰乙酸	CH_3COOH	99.5% AR			

1.2 工艺参数

根据课题组前期的实验结果,采用的实验参数具体如表 2 所示。

表 2 确定 Pb 的过量值用实验参数
Table 2 Experimental parameters for determining the optimal excessive amount of Pb

组别	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
Pb 过量/%	0	3	5	10	20
水热反应温度/ $^\circ\text{C}$	180	180	180	180	180
水热反应时间/h	24	24	24	24	24
KOH 浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	3	3	3	3	3

1.3 实验步骤

用水热反应温度为 $180\ ^\circ\text{C}$,水热反应时间为 $24\ \text{h}$,矿化剂 KOH 的浓度为 $3\ \text{mol/L}$ 。根据 Pb 的过量值,分 5 组进行,重点探讨 Pb 的过量值对合成 PZT 陶瓷粉体的结构及形貌的影响,进而确定实验用最佳 Pb 的过量值。工艺流程图如图 1 所示。

首先,按照化学计量比量取一定量的醋酸铅(如果过量,则同时将过量的醋酸铅也取出)、正丙醇锆、钛酸四丁酯等初始反应原料。将醋酸铅溶于醋酸溶液中,作为反应前驱体 A 备用。将正丙醇锆溶于无水乙醇溶液中,缓慢滴加到不断搅拌的前驱体 A 溶液中,再将钛酸四丁酯也缓慢滴加到其中,同时加入适量二乙醇胺,缓慢滴加少量去离子水,在 $60\ ^\circ\text{C}$ 下搅拌 $120\ \text{min}$,制成淡黄色透明溶胶。

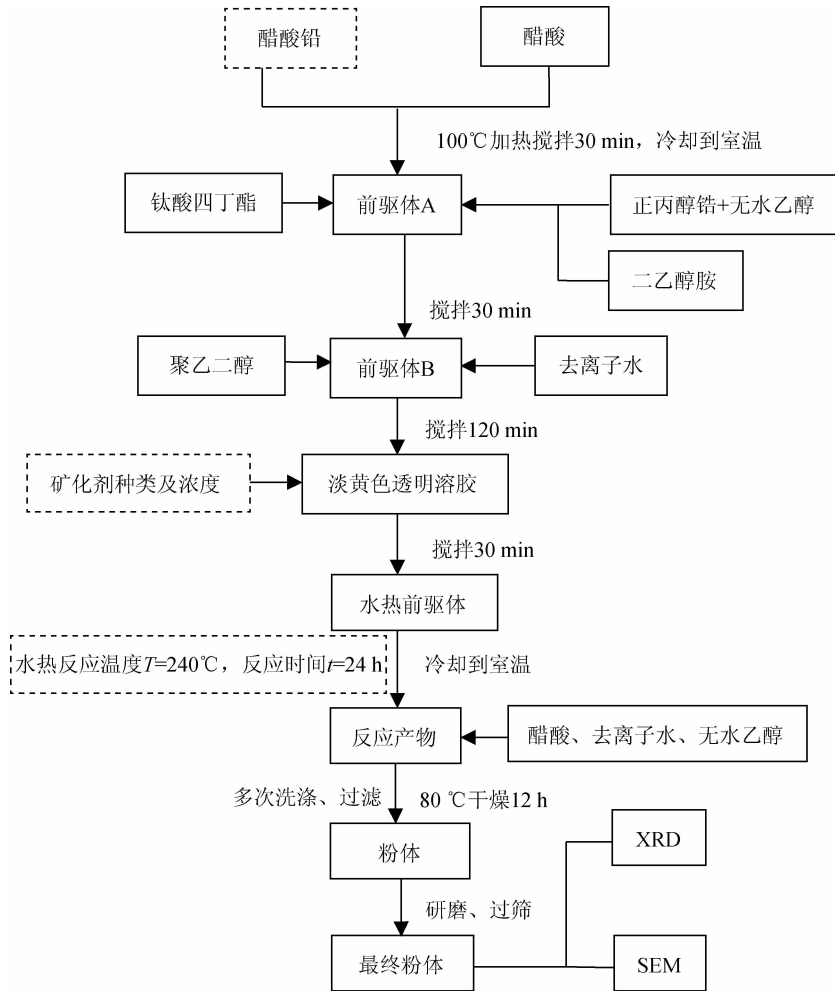


图1 工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram

配制 3 mol/L 的 KOH 溶液待用。将矿化剂加入到溶胶中,搅拌 30 min,获得水热前驱体。将水热前驱体加入到 50 mL 的高压水热反应釜(聚四氟乙烯内衬)中,密封后放入不同温度的恒温干燥箱中反应一段时间,冷却到室温。取出水热反应产物,用醋酸、去离子水、无水乙醇进行多次洗涤、过滤。取出过滤后的产物,放入恒温干燥箱中,于 80 °C 干燥 12 h,获得粉体。对粉体进行研磨、过筛,获得最终的 PZT 粉体。然后进行 XRD、SEM 的测试分析。

2 结果与讨论

2.1 Pb 过量对合成粉体结构的影响

为弥补溶胶-水热试验过程中 Pb 的损失量,从而保证合成 PZT 粉体的化学计量比。实验原料添加了过量的 Pb,其过量值分别为 0%、3%、5%、10% 和 20%。

图 2 所示为不同 Pb 过量时,PZT 粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出,无论 Pb 过量值为多少,PZT 粉体的 XRD 图谱中都已出现了钙钛矿结构的特征衍射峰。不同的是,Pb 过量低时,钙钛矿结构衍射峰强度也低。随着 Pb 过量值的增加,衍射峰的强度也在提

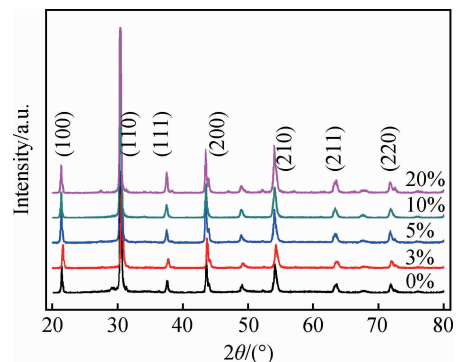


图2 不同 Pb 过量值时 PZT 粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of PZT powder with different excessive Pb additions

高。此外,在 Pb 过量为 0% 和 3% 时,与标准 PDF 卡对照,最强峰对应的衍射角度大于标准卡片中最强峰对应的角度,峰位向高角度发生了一定偏离。而当 Pb 过量值超过 5% 时,最强峰向左偏移,与标准卡片最强峰所对应角度接近。由布拉格方程可知,衍射峰右移意味着晶面间距 d 减小, d 减小是由晶格常数减小造成的,而晶格常数的改变是由于 A 位 Pb 缺失导致晶格畸变引起的。当 Pb 过量超过 5% 时,最强峰对应的衍射角没有发生偏移,说明钙钛矿结构中的 Pb 空位基本得到补偿,而且可以看出,随着 Pb 过量增加,衍射峰的强度在增强,表明 PZT 粉体的结晶性在变好。因此,当 Pb 过量值超过 5% 时,既可以补偿水热反应过程中 Pb 的损失,又有利于钙钛矿结构 PZT 粉体的结晶。

2.2 Pb 过量对合成粉体形貌及成分的影响

图 3 为不同 Pb 过量条件下 PZT 粉体的 SEM 照片。当 Pb 过量值低时,生成了立方形貌的 PZT 颗粒的同时还有一些细小的颗粒粘附在其表面。随着 Pb 过量值的增加,PZT 粉体中细小的颗粒逐渐减少,立方状的颗粒结晶越完整,表面越光洁。当 Pb 过量超过 10% 以后,细小颗粒全部消失,PZT 颗粒呈立方形貌、大小均匀、颗粒结晶良好,表面光洁。继续增大 Pb 的过量值,颗粒形貌无明显变化。对附着于立方颗粒表面的微小颗粒进行能谱分析(见图 4)可知,这些细小颗粒的元素组成中包含 Pb、Zr、Ti、O 等元素,结合图 2 所示的 XRD 结果,实验产物中并没有其他杂质生成,因此这些细小的颗粒可能是由于 Pb 损失产生的没有结晶完整的 PZT 晶粒。

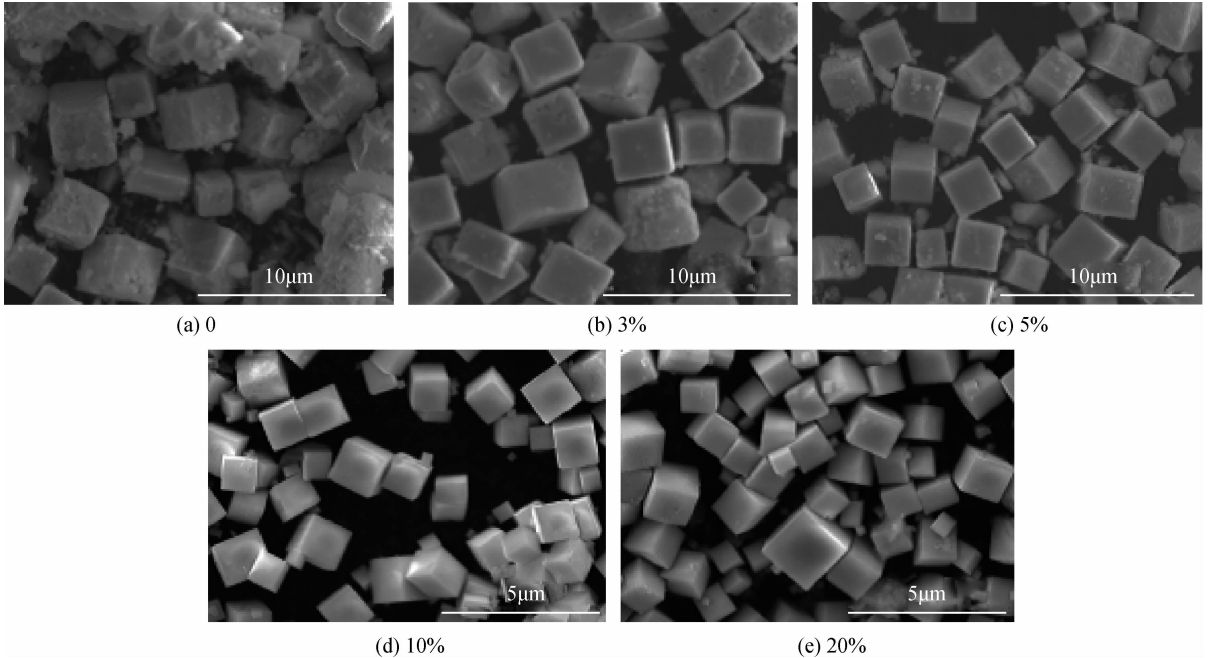


图 3 不同 Pb 过量时 PZT 粉体的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of PZT powder with different excessive Pb additions

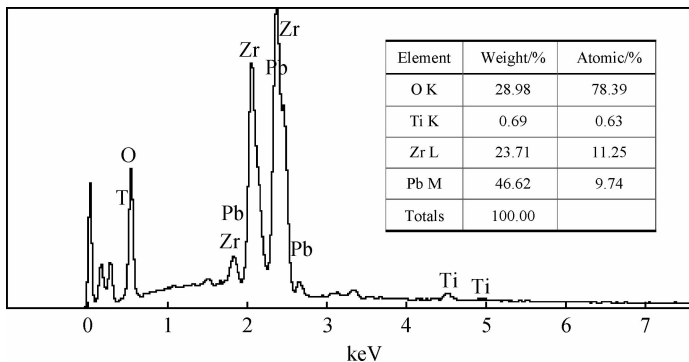


图 4 PZT 粉体表面粘附的细小颗粒的 EDS 分析

Fig. 4 EDS analysis for small particles adhered at the surface of PZT powder

综合图2至图4的实验结果可知,当Pb过量值低时不足以补偿反应过程中的损失量,A位的Pb缺失易导致PZT粉体结晶度的下降,颗粒结晶不完整。随着Pb过量的增加,颗粒结晶增强,结晶也越完整。当Pb过量增加到10%时,获得了结晶良好的PZT粉体。因此,实验确定Pb的最佳过量值为10%。

3 结 论

根据课题组前期的试验结果,论文选取了水热反应温度为180℃,水热反应时间为24h,矿化剂KOH的浓度为3 mol/L,探讨了Pb过量值对溶胶-水热法合成PZT陶瓷粉体的影响。结论具体如下:

(1)XRD结果表明,随着Pb过量值由0%增加至5%,PZT衍射峰的强度在增加,衍射峰向高角度偏移。当Pb过量超过5%时,最强峰对应的衍射角不再偏移。继续增加Pb的过量值,衍射峰的强度增加,峰位不变。

(2)SEM及EDS结果表明,采用溶胶-水热法,实验成功合成了具有立方形貌的PZT颗粒。随着Pb过量值的逐渐增加,立方形貌的PZT颗粒表面附着的细小颗粒逐渐减少。当Pb过量超过10%以后,细小颗粒全部消失,PZT颗粒呈立方形貌、大小均匀、颗粒结晶良好,表面光洁。继续增大Pb的过量值,颗粒形貌无明显变化。

(3)Pb过量值过低不足以补偿反应过程中Pb的损失量,A位的Pb缺失易导致PZT粉体结晶度的下降,颗粒结晶不完整。随着Pb过量的增加,颗粒结晶增强,结晶也越完整。当Pb过量增加到10%时,实验获得了结晶良好的PZT粉体。因此,实验确定Pb的最佳过量值为10%。

参 考 文 献

- [1] 韩刘洋. 铁电/反铁电材料的相变行为及磁电耦合效应研究[D]. 上海:中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2019.
- [2] 潘 祺. 铁酸铋-钛酸钡陶瓷磁电耦合性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2019.
- [3] Zhao L, Liu Q, Gao J, et al. Lead-free antiferroelectric silver niobate tantalate with high energy storage performance[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(31): 1701824.
- [4] 张利文. 锆钛酸铅镧反铁电厚膜的制备及储能行为研究[D]. 北京:北京科技大学, 2019.
- [5] 徐晨洪. 脉冲电容器用反铁电陶瓷设计及其充放电行为研究[D]. 上海:中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2018.
- [6] Hao X H, Zhai J W, Kong L B, et al. A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials[J]. *Progress in Materials Science*. 2014, 63: 1-57
- [7] Wang X C, Shen J, Yang T Q, et al. High energy-storage performance and dielectric properties of antiferroelectric $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramic[J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 655:309-313.
- [8] Xu R, Xu Z, Feng Y J, et al. Fatigue resistance of $\text{Pb}_{0.90}\text{La}_{0.04}\text{Ba}_{0.04}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.85}\text{Ti}_{0.15}]\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics under fast charge-discharge cycling[J]. *Ceramics International*. 2016, 42(7): 9094-9099.
- [9] 周盈盈,高小琴,常 钢,等. 高性能锆钛酸铅(PZT)粉体的水热法合成及其压电陶瓷性能研究[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2016(2):91-96+112.
- [10] 刘世丰. 溶胶-水热法制备纳米 SrTiO_3 粉体及其表面包覆 MgO 复合陶瓷的制备和性能研究[D]. 南宁:广西大学, 2015.
- [11] 陈志武,巫永鹏,何新华,等. 溶胶-凝胶-水热法低温合成掺钛铁酸铋晶体(英文)[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(S3):527-531.
- [12] 朱仁强. 水热法制备锆钛酸铅基压电陶瓷粉体的研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2011.
- [13] 余占军,胡艳华,王玉卓,等. 乙二醇胺辅助溶胶-水热法低温合成四方晶形 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 粉体[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(5): 1325-1329.
- [14] 胡艳华,宋 艳,李 禄,等. 水热条件对溶胶-水热法合成PZT陶瓷粉体的影响[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(6): 1021-1025+1033.