

文章编号: 1004-0609(2003)01-0127-05

溶胶-凝胶法制备 PZT 纳米晶反应机理^①

吴湘伟, 段学臣, 陈振华

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以硝酸氧锆、钛酸四丁酯、醋酸铅为原料, 乙二醇为溶剂, 用溶胶-凝胶技术制备了钙钛矿型的锆钛酸铅(PZT)纳米晶。实验中发现前驱物间的聚合反应使硝酸氧锆能很好地溶于乙二醇。通过对原料、不同温度下的溶胶、干凝胶、PZT 粉末的红外光谱分析, 给出了溶胶、凝胶形成的机理, 进一步证实溶胶-凝胶过程中通过前驱物的水解、缩聚反应形成金属元素与乙二醇相配位的链状或网状聚合物。原料中所含的 NO_3^- 离子反应后形成的硝酸酯被包裹在溶胶和凝胶的聚合物网络中, CH_3COO^- 离子反应后生成醋酸酯并通过两个 O 与聚合物网络中的金属元素配位。

关键词: PZT; 溶胶-凝胶法; 红外光谱; 反应机理

中图分类号: O 614.43

文献标识码: A

铁电材料具有优良的机、电、声、光、热等能量转换效应, 在各个领域得到了越来越广泛的应用。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) 铁电材料具有如下优点: 较高的 Curie 温度, 温度稳定性好; 高的介电常数及电阻率; 可通过掺杂或单纯改变 PZT 中 Zr 与 Ti 化学计量比的方式来改善其铁电性能, 因而 PZT 铁电材料的制备和应用研究是近年来国际集成铁电学研究的热点之一^[1]。制备超细粉的湿化学法主要有共沉淀法^[2]、水热法^[3]、喷雾热解法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]等, 其中溶胶-凝胶法具有易控制组分、不需大型设备、烧结温度低、各组分的混合可在分子间进行、使用低表面张力的有机介质能有效防止团聚等优点, 因而可得到超细、高纯、精确组成的 PZT 系列陶瓷粉料。而且, 溶胶-凝胶法也是制备 PZT 铁电薄膜的主要方法之一^[6, 7]。

本文作者通过 IR 及 XRD 分析, 对以醇盐和无机盐为原料, 以乙二醇为溶剂, 用溶胶-凝胶法制备 PZT 铁电材料的机理进行探讨。

1 样品制备

称取一定量的无水醋酸铅($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 由 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (上海试剂厂, AR) 在一定的温度下干燥除去结晶水而得)、钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$, 北京长城化学试剂厂, AR)、

硝酸氧锆($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 北京中联化工试剂厂, AR), 加入乙二醇(北京试剂厂, AR), 然后在 80 °C 下回流 2 h, 制成淡黄色透明溶胶。将溶胶分成两份, 一份置室温备用, 另一份加热搅拌, 以除去大部分溶剂, 最后形成凝胶。凝胶经干燥后, 研细成粉末。将干凝胶粉末取出少量备用, 其余的在一定的温度下热处理后获得淡黄色 PZT 粉末。

所测样品中, 既有固态的, 也有液态的, 对于无水醋酸铅、硝酸氧锆、干凝胶及 PZT 粉末等固态样品, 采用压片法制样。对于溶胶, 还采用了升温设备, 用来测绘不同温度下的光谱图。用美国的 NICOLEF-5DX 型红外光谱仪测定样品的红外光谱; 用日本 2028 理学 D/Max-II B 型 X 射线衍射仪测定热处理后粉末的 X 射线衍射谱。

2 结果与讨论

图 1 中谱线 a, b, c 分别是 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 的 IR 光谱图。谱线 a 上可以明显看到 4 个 NO_3^- 离子的吸收峰, 分别位于 $1\,384\text{ cm}^{-1}$, $1\,024\text{ cm}^{-1}$, 850 cm^{-1} , 770 cm^{-1} 处。谱线 b 上 $1\,566\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,406\text{ cm}^{-1}$ 处的两个强吸收峰, 是 CH_3COO^- 离子的特征吸收峰, 位于 660 cm^{-1} 处的吸收峰是 $\text{Pb}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰。在 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 的红外光谱线上低于 1

① 收稿日期: 2002-03-10; 修订日期: 2002-05-16 作者简介: 吴湘伟(1971-), 男, 讲师, 硕士。
通讯联系人: 吴湘伟, 电话: 0731-8836105; E-mail: WQXF@mail.csu.edu.cn

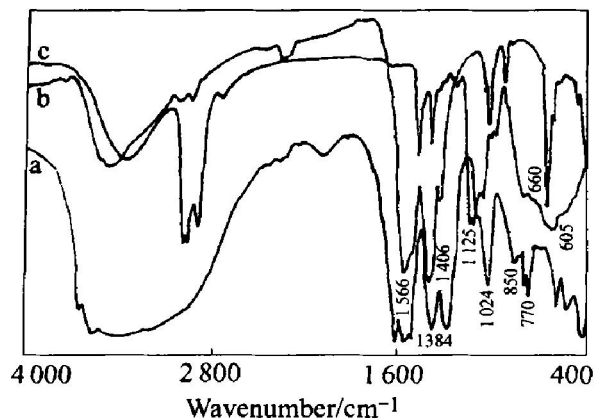


图 1 原料的 IR 谱图

Fig. 1 IR spectra of raw materials

a— $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; b— $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$;c— $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$

125 cm^{-1} 的范围内, 有一系列的三重峰, 它们对应于 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ 的振动, 说明烷氧基直接同 Ti 相连, 在低频区 605 cm^{-1} 附近的吸收峰主要是 $\text{Ti}-\text{O}$ 键振动所致。

图 2 所示是乙二醇的标准红外光谱。 $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ (伸缩振动) 的吸收峰在 $3\,600\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 处, $1\,100\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 的两个吸收峰由 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 振动产生, $1\,460\sim 1\,260\text{ cm}^{-1}$ 为 δ_{OH} (面内弯曲振动) 的吸收峰, 亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰位于 $2\,900\sim 2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处, 而且其弯曲振动吸收峰约在 $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 附近, 与 $-\text{OH}$ 的弯曲振动吸收峰重叠或被其淹没。

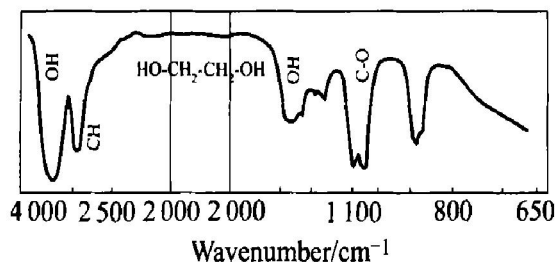


图 2 乙二醇的 IR 谱

Fig. 2 IR spectra of ethanediol

图 3 中谱线 a~d 是溶胶在不同温度下的 IR 谱。其中谱线 a 是溶胶在室温下的 IR 谱, 与乙二醇的 IR 谱(图 2) 非常相似, 但仍然可以找到不少的不同点, 如在 $1\,655\text{ cm}^{-1}$ 及低频区 800 cm^{-1} 以后, 溶胶有明显的吸收峰, 而乙二醇没有。对于这两个谱线图的相似处很容易解释, 因为室温下溶胶中含有大量的溶剂(乙二醇), 他们理所当然要产生吸收, 而且吸收较强, 随着温度的升高, 乙二醇不断挥发, 相应的吸收峰也逐渐减弱。

一般认为, 溶胶-凝胶过程是一个水解、缩聚

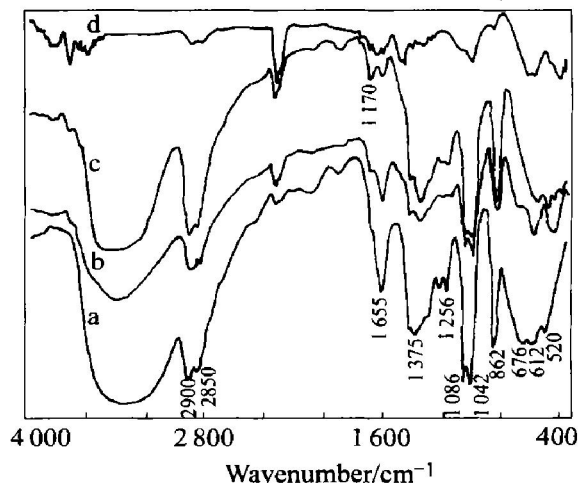


图 3 不同温度下溶胶的 IR 谱

Fig. 3 IR spectra of sol under different

temperatures

a— $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; b— $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; c— $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; d— $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

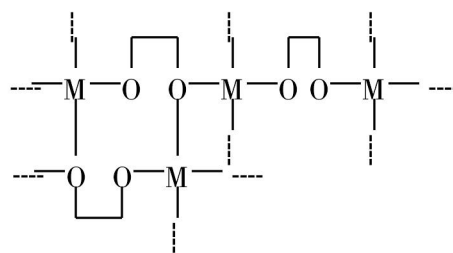
的过程, 最后形成的聚合物是金属元素与氧相连的

链状或网络状: $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{---M---O---M---} \\ | \quad | \end{array}$

实际上溶胶-凝胶过程是一个很复杂的化学反应过程, 水解、缩聚反应的产物与所用的原料、溶剂有关。当以乙二醇为溶剂时, 溶胶前驱溶液经水解、缩聚后, 主要形成一种以乙二醇和金属相配位的链状或网络状聚合物:

链状 $\text{---M---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$

网络状



金属-氧键的振动吸收峰主要出现在低频区 (800 cm^{-1} 以后), 如图 3 谱线 a 中 676 cm^{-1} , 612 cm^{-1} 及 520 cm^{-1} 等处的吸收峰归属于 $\text{Pb}-\text{O}$, $\text{Ti}-\text{O}$, $\text{Zr}-\text{O}$ 的振动, 随着温度的升高, 这些吸收峰红移, 见图 3 谱线 b, c。文献[8] 指出, 金属元素对配位基的特征吸收几乎没有影响, 因此同一配体与不同金属离子配位形成的类似化合物, 它们在 $4\,000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 光谱范围内的吸收情况大体相似。所以我们认为图 3 中位于 $1\,086\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,042\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰应该是与金属元素相配位的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收和醇中 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收共同产生的, 其中醇来自于溶剂和水解产物, 而与金属元素相配位的 $\text{C}-\text{O}$ 来自于乙二醇和丁醇。由于乙二醇有较强的配位能力, 它可以以单齿配位体的形式与

金属元素络合, 随着水解的进行, 这种络合将逐渐增大, 并形成链状或网状结构。其实, 溶胶-凝胶过程中, 利用乙二醇的配位作用形成链状或网络状的聚合物结构在其它文献中也有报道^[9]。我们在实验中也观察到, 随着温度升高, 乙二醇(沸点 198 °C)以及水解产生的醇逐渐挥发, 当温度达到 300 °C 时基本挥发完, 因为 ν_{O-H} 在 3 600~3 000 cm^{-1} 处的吸收峰已消失, 而在 1 100~1 000 cm^{-1} 的范围内以及在 2 900~2 850 cm^{-1} 处可看到的吸收峰应该分别由乙二醇(或丁醇)与金属元素配位形成的链状或网状聚合物中的 ν_{C-O} 的吸收及亚甲基—CH₂—的伸缩振动吸收产生的。有人认为, 用溶胶-凝胶法制备 PZT 薄膜时, 在前驱液中加入少量的乙二醇, 可以避免薄膜的开裂, 这可能与乙二醇和金属元素相配位形成这种网状结构有关。

使用的原料中含有 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 可是在溶胶的 IR 光谱(图 3)中未发现 NO_3^- 离子在 1 384 cm^{-1} , 1 024 cm^{-1} , 850 cm^{-1} , 770 cm^{-1} 等处的特征吸收峰。经过仔细分析图谱, 发现 NO_3^- 反应后生成了硝酸酯($\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}_2$)。Raman 光谱表明, 在共价的硝酸酯中, 不对称和对称的 NO_2 伸缩振动频率出现于 1 600 cm^{-1} 及 1 260 cm^{-1} 附近^[10]。我们曾记录含有这个基团的一些化合物的数据, 如硝酸异丙酯、二硝酸二乙酸酯等, 这些化合物中 NO_2 不对称振动的频率出现在 1 650~1 610 cm^{-1} 的范围, 而对称振动的频率则在 1 300~1 250 cm^{-1} 的范围内。这与 Kcomete 和 Mathieu^[11]对一些硝酸酯的研究结果是一致的。Kumler^[12]曾指定 1 656 cm^{-1} 为一些烯醇硝酸酯的不对称伸缩振动频率。Brown^[13]在这方面进行了广泛的研究, 他测定了 21 个硝酸酯, 发现 NO_2 基团的特征伸缩振动频率出现于 $(1\,639 \pm 13) \text{ cm}^{-1}$ 及 $(1\,279 \pm 7) \text{ cm}^{-1}$ 的范围内。我们的研究发现(图 3 谱线 a, b, c), 1 655 cm^{-1} 处的吸收峰恰好处在硝酸酯的 NO_2 不对称伸缩振动频率范围(1 655~1 610 cm^{-1})内。而硝酸酯的其它吸收峰, 如 NO_2 的对称伸缩振动(1 300~1 250 cm^{-1}), $\text{O}_2\text{N}-\text{O}$ 的伸缩振动(862 cm^{-1}), 在图 3 谱线 a, b, c 中都可以找到。通过上述分析我们认为, 溶胶形成过程中发生了化学反应(见反应式(6)、(7)), 这些化学反应与我们实验中发现的硝酸氧锆在钛酸四丁酯存在时能很好的溶于乙二醇有关, 生成的硝酸酯主要被包裹在聚合物网络中。

有文献报道, 在 PZT 溶胶形成过程中, 醋酸铅分子中的一个醋酸根被烷氧基取代, 导致醋酸或醋酸酯的生成, 溶胶的 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 核磁共振谱及质谱分析表明了这一点^[14, 15]。当以乙二醇为溶剂, 钛酸四丁酯为钛源时, 发生的酯化反应随温度升高而加剧, 在较低温度时生成的醋酸酯的量很少, 生成的醋酸酯很可能与金属元素相配位, 使得本应出现在 1 740 cm^{-1} 处的特征吸收峰($\nu_{C=O}$)移至 1 710 cm^{-1} 的位置上, 而且被硝酸酯在 1 655 cm^{-1} 处的不对称伸缩振动吸收峰掩盖; 随着温度升高, 硝酸酯挥发加剧, 1 655 cm^{-1} 处吸收峰强度逐渐减弱, 此时在 1 710 cm^{-1} 处的吸收峰显现出来。

图 4 中谱线 a 和 b 分别是干凝胶和 PZT 粉末的 IR 谱。由谱线 a 可看出, 干凝胶中溶剂量(乙二醇)已很少, 主要是由乙二醇和金属离子配位形成的聚合物, 另外, 也含有硝酸酯。谱线 b 只在低频区显示强的吸收峰, 表明干凝胶热处理后所得到的 PZT 粉末是一种无机物。PZT 粉末的 XRD 分析结果表明, 在 450 °C 下处理 2 h 后就已形成了单相钙钛矿型 PZT 粉末(图 5(a))。相应粉末的 TEM 分析结果表明粉末粒度大约为 50 nm。

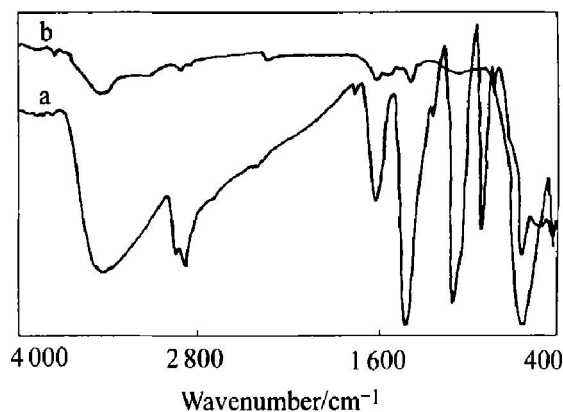
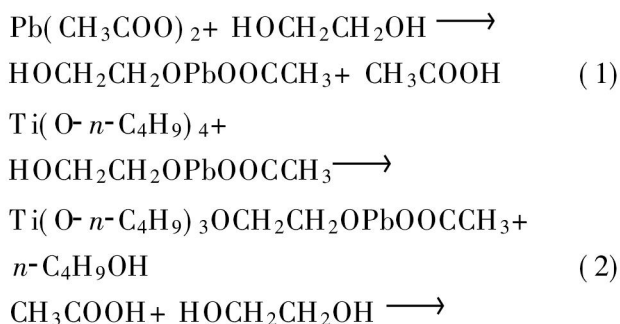


图 4 干凝胶(a)和 PZT 超细粉(b)的 IR 谱
Fig. 4 IR spectra of dried gel (a) and PZT ultrafine powder (b)

3 机理探讨

根据上述分析, 溶胶-凝胶过程的可能机理为:



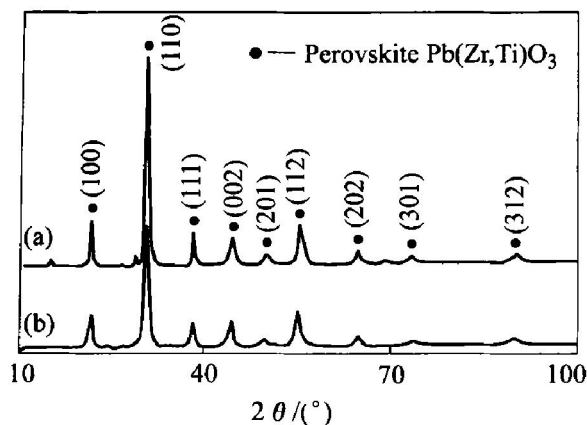
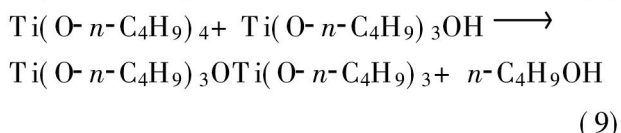
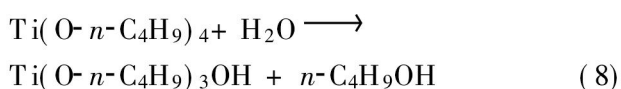
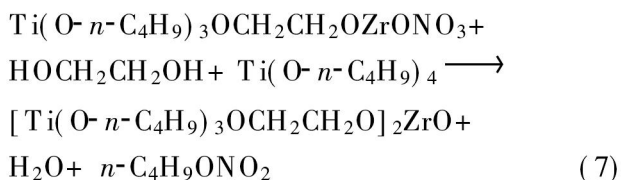
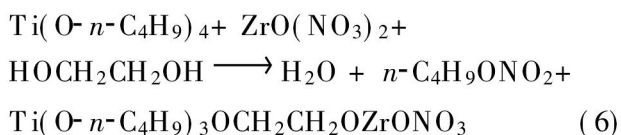
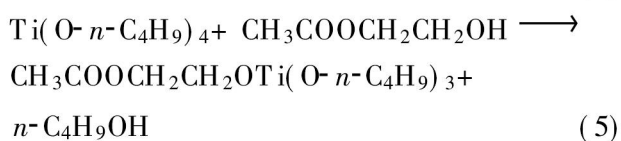
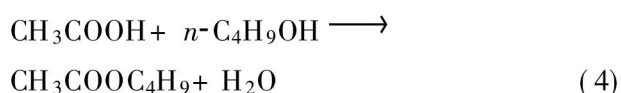
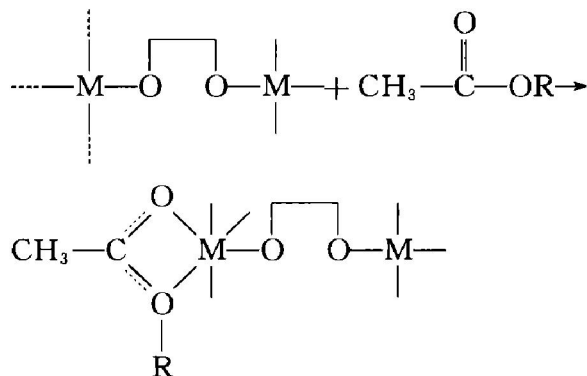


图 5 PZT 超细粉的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of PZT ultrafine powder

(a) $-450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h; (b) $-600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h

在制备过程中, 上述反应都可能发生, 并且进一步反应形成链状或网络状聚合物, 当水解、聚合到一定程度便形成凝胶。凝胶中常常包裹一些挥发性组分, 副产物醋酸酯通过两个 O 与聚合物中金属元素配位:



4 结论

以醋酸铅、钛酸四丁酯、硝酸氧锆为原料, 乙二醇作溶剂制备了 PZT 溶胶、凝胶, 通过前驱物的水解、缩聚反应形成金属元素与乙二醇相配位的链状或网状聚合物。这种聚合物使所制 PZT 薄膜无裂纹, 硝酸根离子反应后形成硝酸酯, 包裹在凝胶的聚合物网状结构中; 醋酸根离子则形成醋酸酯并通过两个氧原子与凝胶聚合物中的金属元素配位。

REFERENCES

- [1] Wang Z J, Maeda R, Kikuchi K. Development of phases and texture in sol-gel derived lead zirconate titanate thin films prepared by three-step heat-treatment process [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(23): 5915 - 5919.
- [2] Thomson J. Chemical preparation of PLZT powders from aqueous nitrate solutions [J]. Am Ceram Soc Bull, 1974, 53(5): 421 - 424.
- [3] 胡志强, 奥谷昌之, 金子正治. 水热条件对易烧结 PZT 粉体合成的影响 [J]. 大连轻工业学院学报, 2000, 19(2): 79 - 83.
- [4] HU Zhirong, Okuya M, Kaneko S. Influence of hydrothermally condition for synthesis of easy sintering PZT powder [J]. Journal of Dalian Institute of Light Industry, 2000, 19(2): 79 - 83.
- [5] Armor J N, Fanelli A J, Marsh G M, et al. Nonaqueous spray drying as a route to ultrafine ceramic powder [J]. J Am Ceram Soc, 1988, 71(11): 938 - 942.
- [6] Ramamurthi S D, Payne R M. Structure investigations of prehydrolyzed precursors in the sol-gel process of lead titanate [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(9): 2547 - 2550.
- [7] Yi G G, Wu Z, Sayer M. Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin film by sol-gel processing: structural, optical, and electro-optical properties [J]. J Appl Phys, 1998, 64(5), 2717 - 2724.
- [8] Ozer N, Sands T. Preparation and optical characterization of sol-gel deposited $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ films [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, 19(1): 157 - 162.
- [9] 荆煦瑛, 陈式慷, 么恩云. 红外光谱实用指南 (第一版) [M]. 天津: 天津技术出版社, 1992. 29, 92, 323.
- [10] JING Xuying, CHEN Shikang, YAO Enyun. Introduction of IR Spectra [M]. Tianjin: Tianjin Technology Press, 1992. 29, 92, 323.
- [11] Calzada L M. Investigation of a dip-based sol-gel process

- for the preparation of lead titanate materials [J]. J Am Ceram Soc. 1995, 78(7): 1802 - 1805.
- [10] 贝拉米 L J. 复杂分子的红外光谱 [M]. 黄维垣, 聂崇实译. 北京: 科学出版社, 1975. 368.
- Baramy L J. IR Spectra of Complex Molecules [M]. HUANG Wei-yuan, NIE Cong-shi, transl. Beijing: Science Press, 1975. 368.
- [11] Kcomete J F, Mathieu H. Infraide and Raman spectra of inorganic and coordination components [J]. J Chem Phys, 1942, 39: 57 - 60.
- [12] Kumler P L. Compounds of titanium and polyols [J]. J Am Chem Soc, 1953, 75: 4346 - 4348.
- [13] Brown L A. Sol-gel processing on complex oxide film [J]. J Am Chem Soc, 1995, 77: 255 - 258.
- [14] Li S, Condrate R A, Spriggs R M. FTIR and Ramam spectral study of the preparation of lead titanate by a sol-gel method [J]. Spectrosc Lett, 1988, 21(10): 969 - 974.
- [15] Lakeman C D E, Campion J F, Suchicital C T A, et al. An investigation into the factors affecting the sol-gel processing of PZT thin layers [A]. 1990 IEEE 7th International Symposium on Application of Ferroelectrics [C]. IEEE, 1992. 681 - 684.

Reaction mechanism of synthesizing PZT nano-crystalline powder by sol-gel process

WU Xiang-wei, DUAN Xue-chen, CHEN Zhen-hua

(School of Materials Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: PZT nano-crystalline powders were prepared by sol-gel process. Zirconium oxynitrate, tetrabutyl titanate and lead acetate were used as raw materials and ethylene glycol as solvent. It is found that the solubility of zirconium oxynitrate in ethylene glycol is greatly improved due to the polycondensation of the precursors. The IR analysis of raw materials, the sol under different temperatures, the dried gel and the PZT powder were used to study the reaction mechanism and to identify the possible polymer structures developed during synthesis of the solutions. The results show that polycondensation process, which proceeds simultaneously with the synthesis reaction, leads to the formation of bonds between the diol and the metal ions, zirconium, lead or titanium, and the inorganic polymer network are obtained by the process. The anions of NO_3^- and CH_3COO^- are changed into esters respectively, the former are packed in the gel network, and the latter chelate with metal elements in polymers.

Key words: PZT; sol-gel process; IR; reaction mechanism

(编辑 袁赛前)