

溶胶-凝胶法制备纳米钛酸铅的工艺

李 晶,杨效军,徐旺生^{*}

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用无机溶胶-凝胶的方法来制备纳米钛酸铅粉体,以廉价的无机钛盐为原料,有效克服了传统方法因采用有机钛盐或有机钛而导致的生产成本过高的缺点,并利用 XRD、FT-IR、SEM 等分析手段对样品的颗粒大小、结构和形貌进行了表征。研究结果表明:制备出的 PbTiO_3 干凝胶在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 下热处理 2 h 可以得到结晶程度很好的纳米 PbTiO_3 粉体。

关键词:溶胶-凝胶法;纳米;钛酸铅

中图分类号:TB383

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.11.004

0 引 言

钛酸铅(PbTiO_3)是钛酸盐电子陶瓷系列中重要的一类,它具有优异的铁电、压电、耐压、热释电及绝缘等性能,广泛地应用于电子学、热学、声学及光学等各个领域,是一种良好的电子陶瓷功能材料,在电子陶瓷生产和科研工作中占有重要的地位^[14]。纳米 PbTiO_3 粉体的主要合成方法有固相烧结法、醇盐水解法、水热法、溶胶凝胶法、微乳液法、共沉淀法等^[5-7]。固相烧结法一般是利用 PbO_2 和等物质的量的 TiO_2 混合后,高温灼烧而成,国内大多数生产厂家仍用此法生产,此法合成的温度高,粒度大,纯度低,不均匀而且合成的 PbTiO_3 粉体的质量已经不能满足高技术发展的需要^[8,9]。本课题利用硫酸钛、硝酸铅、硝酸、氨水等为基本原料,采用溶胶-凝胶法合成纳米 PbTiO_3 粉体,探索出溶胶凝胶法制备 PbTiO_3 纳米粉体的无机生产工艺。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

DZKW-D-1 型电热恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器厂);GS12-B 型电子恒速搅拌器(上海安亭电子仪器厂);ZK-82A 型真空干燥箱(上海实验仪器总厂);AL204 型电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂);SX-2.5-10 型箱

式电阻炉(湖北英山国营无电元件厂);KQ-250E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

硫酸钛,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硝酸铅,优级纯,上海晶纯试剂有限公司生产;硝酸,分析纯,武汉市亚泰化工试剂有限公司生产;氨水,分析纯,武汉市亚泰化工试剂有限公司生产;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;实验中所用水均为去离子水。

1.2 实验方法与工艺流程

首先将硝酸铅和硫酸钛分别溶于去离子水中,搅拌直至其完全溶解,向硫酸钛溶液中加入氨水生成沉淀,然后加入硝酸溶解沉淀,并与硝酸铅溶液混合,在超声波中搅拌使之完全混合均匀,再加入氨水,得到 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 的共沉淀,将沉淀过滤洗涤数次后再分散到去离子水中,调节 pH 值到合适的范围,即可形成溶胶。溶胶在 $50\ ^\circ\text{C}$ 下陈化,然后再经过高温煅烧,研磨,最终即可得到 PbTiO_3 粉末。其过程工艺流程图如下:

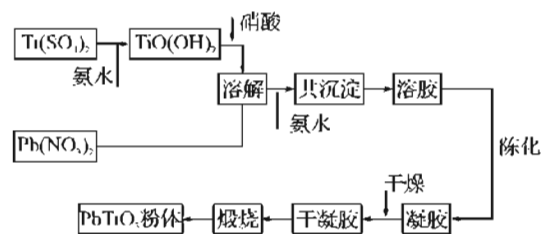


图 1 实验工艺流程示意图

Fig. 1 A brief process of experiment

收稿日期:2010-07-05

作者简介:李 晶(1984-),女,湖北随州人,硕士研究生。研究方向:无机精细化工。

指导老师:徐旺生,教授,硕士研究生导师。研究方向:化学工艺。*通信联系人

2 结果与讨论

2.1 PbTiO_3 粉体的 X-射线衍射分析

图2是在1 000 °C温度下热处理2 h得到的 PbTiO_3 粉体产品的XRD谱图,由图可以看到,在 2θ 为 21.4° 、 22.8° 、 31.4° 、 32.4° 、 43.5° 、 46.5° 、 51.7° 、 52.3° 、 55.9° 、 57.5° 、 65.8° 、 67.8° 处出现了明显的立方晶相特征衍射峰,分别对应于钙钛矿结构的 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 200 \rangle$ 、 $\langle 201 \rangle$ 、 $\langle 210 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ 、 $\langle 211 \rangle$ 、 $\langle 202 \rangle$ 、 $\langle 220 \rangle$ 晶面结构,表明产物是典型的钙钛矿结构;在XRD所能分辨的范围内,没有出现其他的特征峰,说明产物纯度较好无杂相存在;且峰形尖锐,表明产物结晶良好。 PbTiO_3 的特征衍射峰已经很尖锐,且无杂峰存在,与标准立方相 PbTiO_3 的衍射参数对比,特征衍射峰对应性很好,表明制备得到的粉体结晶完整,合成了立方相的 PbTiO_3 粉体。

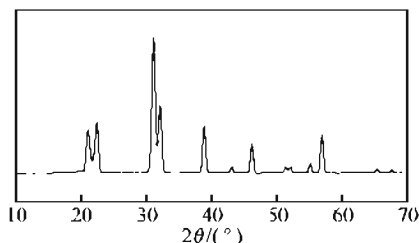


图2 1 000 °C热处理2 h后的纳米 PbTiO_3 粉体的XRD谱图

Fig.2 X-ray diffraction diagram of nano-sized PbTiO_3 powders heat treated at 1 000 °C for 2 h

2.2 PbTiO_3 粉体产品的红外光谱分析

图3为 PbTiO_3 粉的FT-IR图谱,在 711.00 cm^{-1} 处和 581.81 cm^{-1} 很尖锐的吸收峰是 Pb—O 和 Ti—O 振动吸收峰^[10]。从图中可知,经1 000 °C热处理2 h后只有 Pb—O 和 Ti—O 振动吸收峰,说明制备的 PbTiO_3 粉体的晶化程度较好。

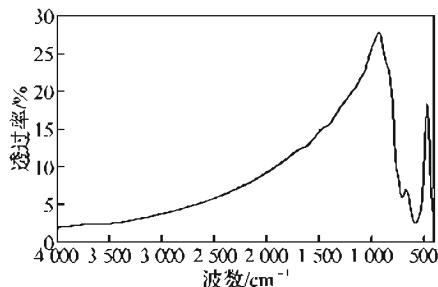


图3 1 000 °C热处理2 h后的 PbTiO_3 粉体产品的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of PbTiO_3 powders heat treated at 1 000 °C for 2 h

2.3 PbTiO_3 粉体的 SEM 表征

图4为所制备的纳米 PbTiO_3 的SEM照片。从图4中可知,合成粉体的颗粒粒度在100 nm左右,颗粒大小较为均匀,无明显团聚现象。

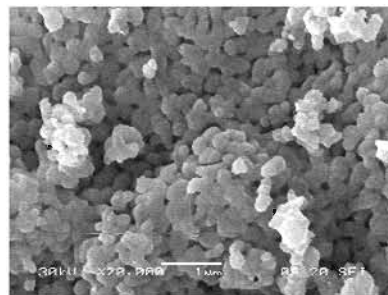


图4 纳米 PbTiO_3 粉体的SEM照片

Fig.4 SEM micrograph of nano-sized PbTiO_3 powders

2.4 反应温度对凝胶形成的影响

钛盐的水解反应是吸热反应,所以加热能促进钛盐的水解。温度过高,水解反应激烈,短时间形成的凝胶呈浑浊状,粒度难以控制,影响胶体的质量;温度过低,水解反应不完全,成胶时间过长或不能成胶,影响产品的性能。温度不同而其它工艺条件相同的实验结果如表1所示。

表1 温度对凝胶形成的影响

Table 1 Effect of temperature on gelation

温度/°C	15	30	60	80
溶胶能否形成	不能	不能	形成透明溶胶	浑浊

由表1可知,温度为60 °C时为最佳。

2.5 反应体系 pH 值对凝胶形成的影响

由溶胶-凝胶法制备纳米 PbTiO_3 粉体的过程中,实验采用氨水来调节液相体系的pH值,来控制凝胶的形成。在凝胶形成的时候,若pH值过低,则钛与铅在溶液中只能以可溶性盐的形式存在;反之,若pH值过高,则钛与铅又会形成沉淀出来。pH值不同而其它工艺条件相同的实验结果如表2所示。

表2 pH值对溶胶形成的影响

Table 2 Effect of pH value on solution

pH值	1~3	4~6	7~9	10~13
溶胶能否形成	不能	浑浊	形成透明溶胶	沉淀

由表2可知,pH值为7~9时为最佳。

2.6 搅拌速度的影响

搅拌可以增大固-液相间反应物的接触几率,因而可以加快反应速度,使反应顺利进行。但如果搅拌速度过低,钛盐水解过快,易形成沉淀而不能形成透明的溶胶。搅拌速度不同而其它工艺条件相同的实验结果如表3所示。

表3 搅拌速度对溶胶形成的影响
Table 3 Effect of stirring rate on solation

搅拌速度/(r·min ⁻¹)	100	200	300	400	500
溶胶能否形成	沉淀	浑浊	透明溶胶	浑浊	不能

由表3可知,搅拌速度为300 r·min⁻¹时,可以形成均匀透明的溶胶。

3 结 语

a. 本研究利用Ti(SO₄)₂、硝酸铅、硝酸、氨水等为原料采用无机溶胶-凝胶法合成了PbTiO₃粉体,原料来源广泛、价格低廉,操作过程简单,在反应温度为60℃,pH值为7~9和搅拌速度为300 r·min⁻¹的条件下经1 000℃高温热处理2 h得到结晶纯度很高的PbTiO₃粉体。

b. 通过XRD、SEM、FT-IR等分析测试手段,对制得的粉体进行了各种性能表征和测试,结果表明本实验制备的PbTiO₃粉体为单纯的立方相,粒径均匀,大小在100 nm左右,无严重的团聚现象,满足纳米粉体的要求。

参考文献:

[1] 张素芳,翟学良. 钛酸铅系电子陶瓷及粉体的制备方

法[J]. 无机盐工业,2003,35(3):13-16.

- [2] ZENG X H, LIU Y Y, WANG X Y, et al. Preparation of nanocrystalline PbTiO₃ by accelerated sol-gel process [J]. Mater Chem Phys, 2003, 77: 209-214.
- [3] Blum J B, Garkovich S R. Sol-gel derived PbTiO₃ [J]. Journal of Materials Science, 1985(20): 4479-4483.
- [4] 田红梅,毕宇,徐旺生. 溶胶-凝胶法制备纳米钛酸钡 [J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(3): 28-30.
- [5] 孙宇澄,石维. 钛酸铅压电陶瓷的制备及应用 [J]. 电子元件与材料, 2009, 28(9): 34-37.
- [6] 胡亚伟,田克情. 溶胶-凝胶法制备钛酸铅陶瓷纤维热处理条件的研究 [J]. 河北省科学院学报, 2009, 26(2): 49-53.
- [7] 顾期斌,刘云才. PbTiO₃ 纳米材料制备方法 [J]. 湖北第二师范学院学报, 2008, 25(8): 39-41.
- [8] 张昭,彭少方,刘栋昌,等. 无机精细化工工艺学 [M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 53-68.
- [9] 孙召明,姜峰. 电子陶瓷材料—钛酸铅的制备与应用 [J]. 湖南有色金属, 2000, 16(6): 24-27.
- [10] Kuo Y F, Tseng T Y. Preparation and characterization of PLZT thin films by sol-gel processing [J]. J of Mater Sci, 1996, 31: 6361-6368.

Research on preparation process of nano-lead titanate by sol-gel method

LI Jing, YANG Xiao-jun, XU Wang-sheng

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: The powder of nano-lead titanate is produced by inorganic sol-gel method. In this new route, the inexpensive inorganic titanium salt is a raw material, which effectively overcomes the shortcomings of high costs caused by the use of organic Lead salt or organic titanium, and the structure and particle size and morphology of nanometer PbTiO₃ powder were characterized by XRD, FT-IR, SEM. The results show that the dried PbTiO₃ gel is highly crystallized after heat treatment at 1 000℃ for 2 h.

Key words: sol-gel method; nano; lead titanate

本文编辑:张瑞