

文章编号: 1000-324X(2007)01-0045-04

## KTa<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> 粉体溶剂热和水热法合成的对比研究

钟志成<sup>1,2</sup>, 张端明<sup>1</sup>, 韩祥云<sup>1</sup>, 魏念<sup>1</sup>, 杨凤霞<sup>1</sup>, 郑克玉<sup>1,3</sup>

(1. 华中科技大学物理系, 武汉 430074; 2. 襄樊学院薄膜与电子学实验室, 襄樊 441053; 3. 湖北大学铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 武汉 430062)

**摘要:** 以 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为前驱反应物, KOH 为矿化剂, 采用水热法和溶剂热法两种合成工艺制备了 KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (KTN) 陶瓷粉体. 实验结果表明, 反应溶剂 (水 / 异丙醇) 和矿化剂 KOH 的摩尔浓度是影响 KTN 粉体结构和形貌的关键因素. 采用水热工艺制备的 KTN 粉体, 当 KOH 浓度达到 3mol/L、反应温度为 523K、反应时间 8h 时, 开始出现以焦绿石结构为主的 KTN 粉体; 随着 KOH 的浓度和反应温度的增加, 粉体中的钙钛矿结构成分随之增加, 而焦绿石结构则逐渐减少, 但始终难以完全消除. 采用溶剂热法, 在 KOH 浓度 1~2mol/L、反应温度 523K、反应时间 8h 的条件下, 合成了立方相钙钛矿结构 KTa<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷粉体, KTN 晶粒形状呈规则的立方体, 尺寸约为 30~50nm; 最后对溶剂热法合成纳米粉体的机理进行了分析讨论.

**关键词:** 钽铌酸钾; 纳米粉体; 溶剂热; 水热; 合成

**中图分类号:** O 6, TB 383; **文献标识码:** A

## Hydrothermal and Solvothermal Preparation of Nanocrystalline KTN Powders

ZHONG Zhi-Cheng<sup>1,2</sup>, ZHANG Duan-Ming<sup>1</sup>, HAN Xiang-Yun<sup>1</sup>, WEI Nian<sup>1</sup>,  
YANG Feng-Xia<sup>1</sup>, ZHENG Ke-Yu<sup>1,3</sup>

(1. Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074 China, 2. Laboratory of Thin Film & Electrics, Xiangfan University, Xiangfan 441053, China; 3. Hubei Ferroelectric and Piezoelectric Materials and Devices Key Laboratory, Hubei University, Wuhan 430062, China)

**Abstract:** By using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as precursors, nanocrystalline potassium tantalite niobate KTa<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> (KTN) powders were prepared by hydrothermal and solvothermal (isopropyl alcohol) synthesis processing. The relations of crystal structure and the synthesis conditions of KTN powders were investigated. All results of measurement on samples obtained demonstrate that the microstructure and morphology of nanocrystal powders depend on the reaction temperature, pressure and pH values of solvents. The reaction solvents are very important factors. The KTN with pyrochlore structure fabricated by the hydrothermal method shows although the amounts of pyrochlore phase in samples decrease gradually as the pH values of solvents increasing, pure perovskite phase will be gained first and last. KTN ceramic powders with perovskite structure were successfully synthesized *via* solvothermal processing with 1~2mol/L of KOH at 523K for 8h. The SEM images of powders show that the shape of particles is mainly cubic and the size of particles is 30~50nm.

**Key words** KTN; nanopowders; solvothermal; hydrothermal; preparation

收稿日期: 2006-03-22, 收到修改稿日期: 2006-07-21

基金项目: 国家自然科学基金 (50272022); 湖北省教育厅重大项目 (2000B50002)

作者简介: 钟志成 (1963-), 男, 博士, 副教授. E-mail: zczhongf@163.com.

通讯联系人: 张端明. E-mail: zhangd@public.wh.hb.cn

## 1 引言

铌钽酸钾 ( $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , 简称 KTN) 是由 Triebwasser 等<sup>[1]</sup> 首先发现的铁电材料. 在此后的研究中又相继发现了 KTN 的电光效应<sup>[2]</sup>、非线性光学效应<sup>[3]</sup>、光折变效应<sup>[4]</sup> 和热释电效应<sup>[5]</sup>, 使得这种材料在电光调制、红外探测、光通讯和光存储等诸多方面显示了广泛的应用前景. 目前, 已有多种方法用于 KTN 单晶、陶瓷和薄膜的制备<sup>[6~9]</sup>. 实验表明, 生长较大体积、均匀的 KTN 单晶很困难, 因此, 就应用而言, 多寄希望于 KTN 陶瓷和薄膜. 但是, 目前常用的制备方法如固相合成法和 sol-gel 方法, 必须经过后期高温处理使其晶化. 由于 KTN 中钾成分易挥发, 因而高温过程极容易引起 KTN 组分化学计量比的偏离. 同时, 高温煅烧过程发生材料的硬团聚现象, 也会直接影响到 KTN 的性能.

水热技术是液相化学合成技术, 其特点是反应条件温和、合成物纯度高、分散性较好、粒径大小和形态易于控制<sup>[10]</sup>. 利用水热合成技术, 已经成功地制备了 PZT、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$  等多种铁电材料<sup>[11~13]</sup>. 最近也有水热技术合成半导体纳米材料的报道<sup>[13]</sup>. 根据反应介质的不同, 水热合成技术可分为两种制备方法: 以水为溶剂的水热法和以有机溶液为溶剂的溶剂热法. 目前, 采用水热法合成 KTN 粉体的报道, 仅见文献<sup>[15]</sup>, 但是该文献并没有详细研究水热反应条件与 KTN 粉体晶体结构的关系, 因而无法判断是否得到钙钛矿结构 KTN 粉体. 本工作采用水热法和溶剂热法两种方法合成 KTN 陶瓷粉体, 对两种工艺进行对比研究, 分析工艺条件变化对粉体结构的影响.

## 2 材料制备与表征

### 2.1 粉体制备

所有反应物均为分析纯试剂,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (纯度均 >99.99, 上海国药集团公司),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  (异丙醇) (天津化工公司); KOH 在反应过程中既作为反应物, 同时也是矿化剂; 去离子水由 Simplicity Millipore 超纯水发生器制得. 根据化学式  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , 调整 Ta: Nb, 使  $x=0.4$ , 这个组分的 KTN 具有较高的介电和铁电性能<sup>[7]</sup>, 并且其居里温度在室温附近.

#### (1) 水热制备

将 0.025mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  置入 KOH 浓度分别为 1~5mol/L 的水溶液中, 磁力搅拌 10min, 然后加入

0.0375mol  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 搅拌 30min; 将上述混合溶液倒入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜内, 釜内溶液充满度为 80%; 密封高压釜, 在自生压力下恒温反应 8h 后自然冷却至室温; 取出沉淀物, 过滤、离心洗涤至中性后置于干燥箱 80°C 干燥 20h, 得到白色粉体.

#### (2) 溶剂热法制备

将 0.025mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  置入 KOH 浓度为 1~5mol/L 的异丙醇溶液中, 磁力搅拌 10min 后, 加入 0.0375mol  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  后再搅拌 30min; 将上述混合溶液倒入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜内, 釜内溶液充满度为 50%; 密封高压釜, 在自生压力下恒温反应 8h 后自然冷却至室温, 取出沉淀物, 过滤、离心洗涤至中性后置于干燥箱 80°C 干燥 20h, 得到白色粉体.

### 2.2 表征

样品晶体结构由粉末 X 射线衍射表征 (PHILIPS X'pert Pro,  $\text{Cu K}\alpha$ , 1.5406Å, 40kV, 40mA); 场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Sirion 200) 用来表征晶粒的形貌; FT-IR 光谱数据由 Nicolet 5700 红外光谱仪测试, KBr 混合粉体压片, 厚度为 0.5mm.

#### (1) 水热法制备的粉体表征

图 1 所示为以水作为反应介质合成粉体的 XRD 图谱. 实验发现, 水热反应时, 反应温度过低, 则水热反应难以进行; 在反应温度为 523K 上下, 当反应时间达到 8h 以上时, 生成物对于反应时间并不敏感. 因此, 水热合成条件确定为 KOH 浓度分别为 1、3、5mol/L, 温度 523K、时间 8h.

从图 1(a) 可以看出, 当 KOH 浓度为 1mol/L 时, 生成物未完全结晶, 这表明水热反应尚未充分进行, 图 1(b) 表示当 KOH 浓度达到 3.0mol/L 时, 所得产物的衍射峰主要为焦绿石结构; KOH 浓度增加到 5.0mol/L 时, 开始出现钙钛矿主要晶面的衍射峰, 其中的焦绿石相成分则随着 KOH 浓度增大逐渐减少. XRD 实验发现, 当 KOH 浓度超过 5.0mol/L 后, 甚至达到 13mol/L 时生成物中剩余的焦绿石相的成分也没有发生显著的变化. 这一结果与文献<sup>[16]</sup> 报道的在采用溶胶-凝胶工艺制备 KTN 时, 得到焦绿石相的情况相似.

可以认为采用水热反应制备 KEN 粉体时, 在较低的 KOH 浓度时, 首先生成焦绿石相, 而没有钙钛矿结构生成, 而当 KOH 浓度逐渐增高时, 有利于焦绿石相向钙钛矿转变, 但当 KOH 浓度达到 5mol/L 时, 似乎趋于某种极限, 即使溶液中 KOH 浓度继续增高, 也无法再促进焦绿石相向钙钛矿转变. 由

此可见, 在水热反应中, 单纯提高溶液的碱性浓度使反应物产生相的转变是有限的, 反应溶剂在水热合成过程中也起着关键作用. 实验表明, 利用水热法, 难以制备完全钙钛矿结构的 KTN 粉体.

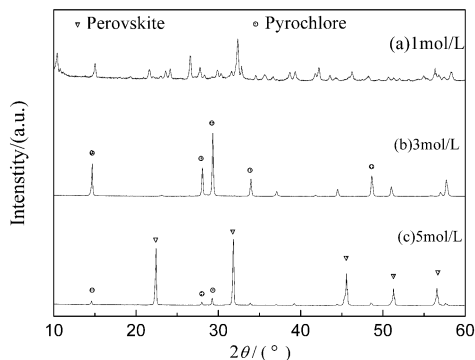


图 1 不同 KOH 浓度反应温度为 523K, 水热反应 8h 的 KTN 粉末的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the KTN powders prepared by hydrothermal synthesis with different KOH concentrations at 523K for 8h

(a) 1mol/L; (b) 3mol/L; (c) 5mol/L

## (2) 溶剂热法制备的样品表征

以异丙醇作为反应溶剂, 反应温度固定在 523K, KOH 浓度分别为 0.5、1 和 2mol/L, 水热反应 8h, 所得样品的 X 射线衍射峰如图 2 所示. 从图 2(a) 的衍射峰的分析可知, KOH 浓度为 0.5mol/L 时, 已基本形成了钙钛矿结构 KTN 晶粒, 只是其中还存在有少量未参与反应的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . 图 2(b) 表明, 当 KOH 浓度增加至 1mol/L, 已经生成了单纯立方相的钙钛矿结构 KTN 粉体, 图 2(c) 则显示, 2mol/L 浓度下制备的 KTN 粉体结晶状态更好.

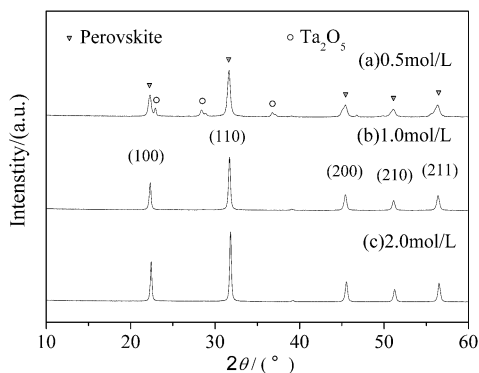


图 2 不同 KOH 浓度, 反应温度为 523K, 溶剂热反应 8h 的 KTN 粉末的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of the KTN powders synthesized by solvothermal synthesis with different KOH concentrations at 523K for 8h

(a) 0.5mol/L; (b) 1.0mol/L; (c) 2.0mol/L

图 3 是样品的场发射扫描电子显微镜 (FESEM)

照片, 从图中可以看出, KOH 浓度为 2mol/L 时, 生成的 KTN 晶粒, 晶形规整, 形状为立方或长方体, 粒径边长为 30~50nm, 与 Scherrer 公式的计算结果相吻合.

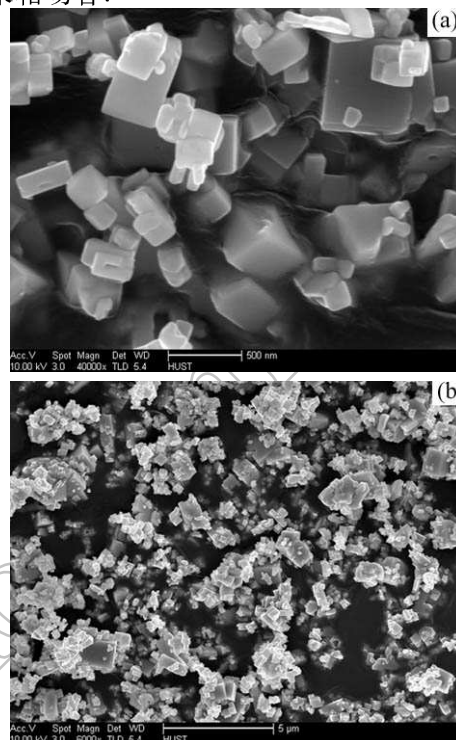


图 3 KOH 浓度为 2mol/L, 反应温度为 523K, 溶剂热反应 8h 的 KTN 粉末的 FESEM 照片

Fig. 3 FESEM photographs of the KTN powders synthesized by solvothermal synthesis with KOH 2mol/L at 523K for 8h

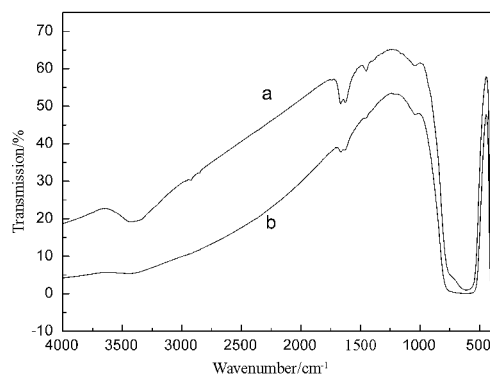


图 4 KOH 浓度 2mol/L, 反应温度分别为 (a)483K、(b)523K, 溶剂热反应 8h 合成的 KTN 晶粒的傅立叶变换红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of KTN powders synthesized by solvothermal synthesis with (a) 2mol/L KOH at 483K for 8h, (b) 2mol/L KOH at 523K for 8h

为进一步研究溶剂热合成过程中有机基团的情况, 我们对溶剂热合成的晶粒进行了傅立叶变换红外光谱分析, 结果如图 4 所示. 在 FT-IR 光谱中, 未

发现明显的 O-H、C-O 等有机基团振动吸收峰。这表明样品中未含有机基团。在  $600\sim 800\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收带, 是 Nb-O 键和 Ta-O 键构成的氧八面体的特征耦合吸收带, 这一结果与参考文献 [17,18] 基本一致。所不同的是, 这里的吸收峰产生了一定程度的宽化现象。其原因为晶粒尺寸进入纳米量级, 粒径尺寸的效应和表面效应引起了 Nb-O 键和 Ta-O 键的不饱和键及悬键增多, 产生了键振动模的分布, 从而导致红外吸收带的宽化 [19]。

### 3 合成机理讨论

通过对 XRD 分析, 扫描电子显微镜照片以及红外傅立叶变换光谱图的观察和分析可以确认, 我们采用溶剂热法, 在较低的温度 ( $\sim 523\text{K}$ ) 和较低的浓度 ( $\sim 2\text{mol/L}$ ) 下合成了纯钙钛矿结构的 KTN 粉体, 但是, 利用水热法无法得到纯钙钛矿结构的 KTN 粉体, 无法消除其中焦绿石相成分。

我们认为, 利用溶剂热法时, 使用的异丙醇的临界温度 ( $T_C=508\text{K}$ ), 临界压力 ( $P_C \approx 4.7\text{MPa}$ ), 比水的临界值 ( $T_C=647\text{K}$ ,  $P_C=21.8\text{MPa}$ ) 要低很多。我们的反应温度定为  $523\text{K}$ , 这一温度显然高于异丙醇的临界温度而低于水的临界温度, 与此同时, 异丙醇的临界压力不到水的临界压力的  $1/4$ 。因而, 在溶剂热合成时, 以异丙醇作为反应溶剂, 在此反应条件下的温度和压力均高于异丙醇的临界值, 形成超临界异丙醇流体。而水在此条件下则不可能形成超临界流体。

超临界流体的特点是粘度和扩散系数接近气体, 而密度和溶解能力和普通的液体相似, 尤其值得指出, 其粘度、密度、扩散系数、溶剂化能力等性质对温度和压力变化十分敏感, 极为容易扩散, 热导率极高。因此, 处于超临界状态的异丙醇可以促进反应物的溶解, 提高反应活性, 加速化学反应, 容易形成致密超细的晶粒, 从而有利于 KTN 的形成。

### 4 结论

1. 利用溶剂热合成方法, 以异丙醇作为反应介质, 在 KOH 浓度为  $1\sim 2\text{mol/L}$ , 反应温度  $523\text{K}$ , 时间  $8\text{h}$  的条件下, 合成了立方相钙钛矿结构 KTN 粉

体。

2. 利用溶剂热合成方法, 获得立方相钙钛矿结构 KTN 粉体的主要原因是, 以处于超临界状态的异丙醇作为水热反应介质, 可促进反应充分进行, 有利于 KTN 晶粒的生长, 从而得到具有化学计量比的单纯钙钛矿结构的 KTN 粉末。

3. 利用水热法合成方法制备 KTN 粉末, 难以得到单纯钙钛矿结构的 KTN 粉体。溶液 KOH 浓度和溶剂的选择都对 KTN 粉体的晶体结构有重要的影响。

### 参考文献

- [1] Triebwasser S. *Phys. Rev.*, 1959, **114**: 63-68.
- [2] Geusic J E, Kurtz S K, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4(8)**: 141.
- [3] Chen F S, Geusic J E, Kurtz S K, *et al. J. Appl. Phys.*, 1966, **37(1)**: 388.
- [4] Linde D, Glass A M, Rodgers K F. *Appl. Phys. Lett.*, 1975, **26(1)**: 22-24.
- [5] Debily P E, Gunter P, Arend H. *Ceramic Bulletin*, 1979, **58(6)**: 606-609.
- [6] Sashital S R, Krishnakumar S, Esener S. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62(23)**: 2917-2920.
- [7] Zhang D M, Li Z H, *et al. Am. Ceramic. Soc. Bull.*, 2001, **2**: 57-61.
- [8] 王世敏, 张端明, 等 (Wang S M, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **16(2)**: 819-823.
- [9] 王晓东, 张端明, 等 (Wang S M, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20(5)**: 819-823.
- [10] Dawson W J. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1988, **67**: 1673-1678.
- [11] Li W J, Shi E W, *et al. J. China Ceram. Soc.*, 1999, **27(6)**: 714-719.
- [12] Kanai H, Harada K, Yamashita Y, *et al. Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**: 5122-5125.
- [13] Lu C H. *Materials Letters*, 1998, **34(3)**: 172-176.
- [14] 张建荣, 高 濂 (Zhang J R, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19(5)**: 1178-1180.
- [15] Suyal G, Colla E, *et al. Nano Letters*, 2004 **4(7)**: 1339-1342.
- [16] Kuang A X, Lu C J, Huang G Y, *et al. Journal of Crystal Growth*, 1995, **194**: 80-86.
- [17] Andrade J S, Pinheiro A G, *et al. J. Phys.: Condens. Matter.*, 1999, **(11)**: 4451-4460.
- [18] 顾豪爽, 陈沛智, 等. 湖北大学学报, 1995, **17(1)**: 78-81.
- [19] 王中林主编, 曹茂盛等译. 纳米材料表征. 北京: 化学工业出版社, 2005.