

文章编号:1671-6833(2009)01-0075-03

## 新型溶胶-凝胶法制备铌酸锂钠钾纳米粉体

王超, 侯育冬, 吴宁宁, 朱满康, 严辉

(北京工业大学 功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

**摘 要:** 用络合法将  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  转化成可溶性的铌盐来代替价格昂贵的乙醇铌作为铌源, 采用溶胶-凝胶法, 合成了纳米  $(\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$  超细粉体. 通过 XRD、Raman 和 TEM 等技术手段对  $(\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$  纳米粉体的相结构和微观形貌进行了表征. 结果表明, 干凝胶在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧  $5\text{ h}$  可制得平均晶粒尺寸为  $20\text{ nm}$ , 纯四方相结构的  $(\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$  纳米粉体, 该合成温度比传统固相法降低了  $350\text{ }^\circ\text{C}$  以上.

**关键词:**  $(\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$ ; 溶胶-凝胶法; 可溶性铌; 纳米粉体

**中图分类号:** TQ 174

**文献标识码:** A

### 0 引言

无铅压电陶瓷替代铅基压电陶瓷是压电陶瓷领域的一项紧迫任务. 目前, 无铅压电陶瓷的研究主要集中在碱金属铌酸盐、钛酸铌盐等体系中. 近年来, 由于  $(\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$  (LNKN) 陶瓷具有高的压电常数 ( $d_{33} > 200\text{ pC/N}$ )、机电耦合系数 ( $k_p > 45\%$ ) 和居里温度 ( $T_c > 400\text{ }^\circ\text{C}$ ), 引起了人们的广泛关注, 并认为是铅基压电陶瓷的可能替代品<sup>[1-3]</sup>. 但是, 碱金属铌酸盐陶瓷制备存在一个重要问题: 由于传统工艺制备的微米粉体团聚严重, 烧结活性差以及 Na 和 K 等元素在高温下的易挥发性, 很难得到致密的陶瓷体, 限制了该材料在器件上的应用<sup>[4-5]</sup>. 采用超细粉体, 特别是纳米粉体烧结是提高粉体烧结活性的一种有效方法, 能显著降低陶瓷的烧结温度, 从而减少钾钠的挥发, 有利于制备高致密性陶瓷. 但是, 有关 LNKN 陶瓷纳米粉体的研究却鲜见报道. 因此, 研究 LNKN 陶瓷纳米粉体的制备具有十分重要的意义.

溶胶-凝胶法是常用的一种制备纳米粉体的方法, 乙醇铌 ( $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ) 常作为溶胶-凝胶法制备铌酸盐粉体的铌源<sup>[6-7]</sup>, 其溶解性良好, 但是乙醇铌价格昂贵, 极易水解并需要在特殊条件下保存, 这限制了溶胶-凝胶法制备铌酸盐粉体的工艺推广. 本研究小组在先前的工作中提出了

一种用络合法将  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  转化成可溶性铌盐的方法<sup>[8]</sup>, 采用该方法制备的可溶性铌盐来代替价格昂贵的乙醇铌用于溶胶-凝胶法, 将大大降低碱金属铌酸盐体系制备成本并有利于工业推广.

综上所述, 笔者用络合法将  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  转化成可溶性的铌盐作为铌源, 采用溶胶-凝胶法, 在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧  $5\text{ h}$  合成了平均晶粒尺寸为  $20\text{ nm}$  的 LNKN 超细粉体, 并对该纳米粉体的相形成、结构和微观形貌进行了表征.

### 1 实验方法

#### 1.1 粉体制备

实验所用制备 LNKN 粉体的原料包括: 五氧化二铌 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 99.9%), 氢氧化钾 (KOH, 97%), 碳酸锂 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 97%), 碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 99.8%), 碳酸钾 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 99%), 乙酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 99.5%), 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ , 65.0% ~ 68.0%), 草酸 [ $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99.5%], 柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99.5%) 和氨水 ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 25.0% ~ 28.0%). LNKN 粉体的制备流程如图 1 所示. 先将  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和 KOH 均匀混合, 在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧  $2\text{ h}$  获得可溶性铌酸钾. 铌酸钾溶于蒸馏水, 加入硝酸至 pH 值为 2~3, 形成絮状的沉淀  $[\text{Nb} \cdot (\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ . 将该沉淀溶解到草酸, 充分搅拌, 形成  $\text{Nb}^{5+}$  的草酸溶液, 即可溶性铌

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60601020); 北京市面上自然科学基金资助项目 (4072006)

作者简介: 王超 (1981-), 男, 河北香河人, 北京工业大学博士研究生, 研究方向为新型功能陶瓷材料与器件; 通讯

作者: 侯育冬, 男, 北京工业大学副教授, Email address: ydhou@bjut.edu.cn

盐.用氨水滴定一定量的该铌溶液至 pH 值为 10~11,得到氢氧化铌沉淀.将符合成分配比的碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾与氢氧化铌沉淀同时加入到柠檬酸的水溶液中,加热并充分搅拌,得到淡黄色透明溶胶.将该溶胶在 80 ℃ 干燥 48 h,得到透明的干凝胶(如图 2 所示).在 400,425,450,475,500 ℃ 下煅烧该凝胶 5 h 制备得到粉体产物.

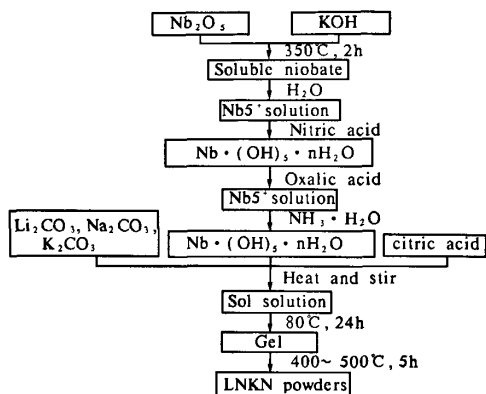


图 1 LNKN 粉体制备流程图

Fig.1 Schematic diagram for preparation of LNKN powders

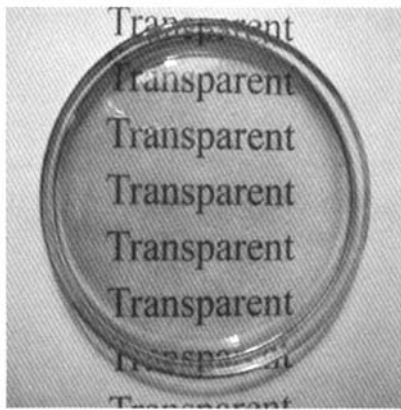


图 2 透明干凝胶照片

Fig.2 The photograph of the transparent dried gels

## 1.2 粉体表征

用 BRUKER D - 8X Advance 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析 LNKN 粉体的相结构并用 Topas2P 软件计算晶胞参数和平均晶粒尺寸,Cu K $\alpha$  辐射,扫描范围  $2\theta$  为  $20^\circ \sim 60^\circ$ . Raman 光谱分析在 Spex1403 拉曼分光计上进行,采用背散射几何条件、488 nm Ar + 激光器、100 mW 输出功率.用 JEOL - JEM 2000 F 型透射电子显微镜(TEM)观察粉体的晶粒大小和形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 3 为不同温度煅烧得到的粉体的 XRD 图谱.由图 3 可以看出 400 ℃ 煅烧的粉体基本上是以非晶态形式存在,这是由于 400 ℃ 非晶碳不能去除所致.当煅烧温度达到 425 ℃ 时,在  $30^\circ$  附近出现了一个较宽的非晶包.随着温度进一步升高到 450 ℃,在  $2\theta = 22, 32, 45, 51$  和  $57^\circ$  等附近都有比较强的衍射峰出现,这是钙钛矿相生成的明显标志,但是在  $2\theta = 25^\circ \sim 30^\circ$  范围内有明显的杂峰存在(如图 3 中所示),这可能是由于  $\text{Nb}^{5+}$  没有完全反应所造成.随着煅烧温度的提高,杂相峰的程度明显减弱,当煅烧温度在 500 ℃ 时,  $2\theta = 25^\circ \sim 30^\circ$  范围内的杂峰消失,得到了纯相 LNKN 粉体.通常,用传统固相法制备 LNKN 粉体时,粉体需要在 850 ℃ 的高温下煅烧<sup>[2, 10]</sup>,以克服离子扩散势垒所需的能量.实验中合成纯钙钛矿相的温度比固相法低了至少 350 ℃,这表明:溶胶-凝胶法中 Li、Na、K 和 Nb 等元素的反应活性明显提高,钙钛矿形成所需的能量降低.对于 500 ℃ 下煅烧得到的粉体 XRD 结果,采用 Topas2P 软件计算粉体的晶粒尺寸并对其相结构进行精修,结果粉体的平均晶粒尺寸为 19.3 nm,而其相结构更接近于四方相: $a = 0.3958(9)$ ,  $c = 0.3994(3)$ ,而用固相法制备得到的粉体为正交相.我们认为这是由于纳米粉体的尺寸效应所致.

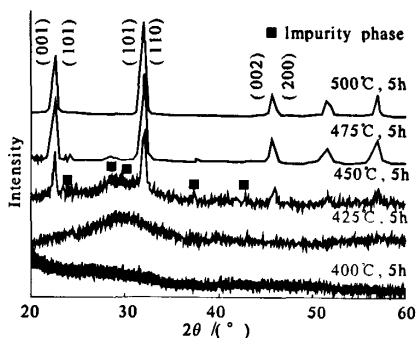


图 3 不同温度下煅烧所得粉体的 XRD 图谱

Fig.3 The XRD patterns of powders annealed at various temperature

### 2.2 Raman 光谱分析

图 4 为 500 ℃ 煅烧 5 h 所得 LNKN 粉体的 Raman 图谱.  $\text{NbO}_6$  八面体的内部振动模式分布在  $170 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  的范围内.  $\nu_6$  模由于波数小且与  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  的平移模波数接近而不易分辨.  $\text{NbO}_6$  八

面体其它振动模式:  $\nu_5(F_{2g})$ ,  $\nu_4(F_{1u})$ ,  $\nu_2(E_g)$ ,  $\nu_1(A_{1g})$ ,  $\nu_3(F_{1u})$  和  $\nu_1 + \nu_5(A_{1g} \times F_{2g})$  分布在  $200 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  的范围内<sup>[9-11]</sup>. 由于  $\text{NbO}_6^-$  近似正八面体, 所以  $\nu_5$  模和  $\nu_1$  模的相对强度高, 其波数分别为  $240 \text{ cm}^{-1}$  和  $604 \text{ cm}^{-1}$ . 与固相法的结果<sup>[10]</sup> 相比,  $\nu_5$  模和  $\nu_1$  模发生了明显的软化, 这是由于纳米粉体的尺寸效应使粉体的相结构转变为较高对称度的四方相所致.

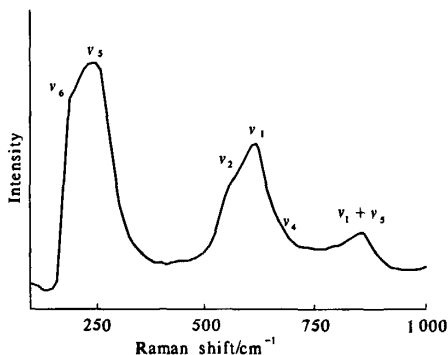


图4 500 °C煅烧所得LNKN粉体的Raman图谱

Fig.4 Raman spectra of LNKN powders calcined at 500 °C

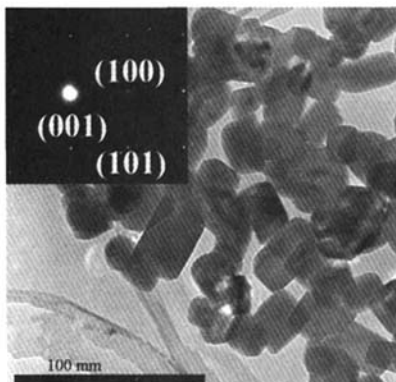


图5 500 °C煅烧所得LNKN粉体的TEM及电子衍射照片

Fig.5 TEM photograph and SAED pattern of LNKN powders calcined at 500 °C

### 2.3 TEM 分析

图5为500 °C煅烧5 h所得LNKN粉体的透射电镜形貌和电子衍射谱. 由图4可以看出, 粉体形貌接近正方形, 团聚小, 且大小比较均一, 平均晶粒尺寸在20 nm左右, 这个结果与XRD采用Topas2 P软件计算粉体的晶粒尺寸结果是一致的. 从电子衍射谱上可以看出, LNKN纳米粉体为单晶结构, 其衍射斑点符合四方对称结构.

### 3 结论

用络合法将  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  转化成可溶性的铌盐替代价格昂贵的乙醇铌作为铌源, 采用溶胶-凝胶法, 在500 °C煅烧5 h制得纯四方相, 平均晶粒尺寸为20 nm左右的LNKN纳米粉体. 与传统固相制备方法相比, 该方法合成温度低, 产物纯度高, 适用范围广, 有利于碱金属铌酸盐纳米粉体的大批量生产.

### 参考文献:

- [1] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics [J]. *Nature*, 2004, 432 (7013): 84 - 87.
- [2] GUO Y, KAKIMOTO K, OHSATO H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$  ceramics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(18): 4121 - 4123.
- [3] KLEIN N, HOLLENSTEIN E, DAMJANOVIC D, et al. A study of the phase diagram of  $(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3$  determined by dielectric and piezoelectric measurements, and raman spectroscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 102(1): 014112 - 1 - 8.
- [4] MAEDER M, DAMJANOVIC D, SETTER N. Lead free piezoelectric materials [J]. *J. Electroceram*, 2004, 13(2): 385 - 392.
- [5] CHU S, WATER W, JUANG Y, et al. Properties of  $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  and  $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  ceramic mixed systems [J]. *Ferroelectrics*, 2003, 287 (1): 23 - 33.
- [6] LU C H, WANG W J. Hydrothermal synthesis and dielectric properties of lead nickel niobate ceramics [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38(9B): 5478 - 5482.
- [7] KREBS J K, HAPPEK U. Optical spectroscopy of trivalent chromium in sol-Gel lithium niobate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(25): 251910 - 1 - 3.
- [8] TANG J L, ZHU M K, ZHONG T, et al. Synthesis of fine  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  perovskite powders by coprecipitation method? [J]. *Mater. Chem. Phys.* 2007, 101(2-3): 475 - 479.
- [9] SHEN Z X, WANG X B, KUOK M H, et al. Raman scattering investigations of the antiferroelectric-ferroelectric phase transition of  $\text{NaNbO}_3$  [J]. *J. Raman Spectrosc.* 1998, 29(5): 379 - 384.
- [10] KAKIMOTO K, AKAO K, GUO Y P, et al. Raman scattering study of piezoelectric  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$  ceramics [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, 44(9B): 7064 - 7067.

(下转第81页)

## Method of Measuring the Critical Exposure of the Light Curing Material Based on Optical Fiber Sensor

HONG Xiao - qin, ZHAO Zhi - min, LI Peng, WANG Tian - hu

(College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** The critical exposure is one of the basic parameters of the performance of the light curing material. A new measurement method was designed and used to measure the critical exposure of the light curing material that was made by ourselves. The refractive index of the light curing material that has been cured is slightly bigger than that of the light curing material which is uncured. So a section of optical fiber was made by the cured light curing material and immersed in the uncured material, which constituted an optical fiber sensitive component. The ends of the optical fiber were coupled with the plastic optical fiber, and the He - Ne laser was transmitted in these optical fibers. In the process of curing, the intensity of the laser transmitting would be attenuated, and the attenuation can show the curing state. The critical exposure of the light curing material is  $193.8 \text{ s} \cdot \text{mw}/\text{cm}^2$ . The experimental results indicate that the optical fiber sensor can monitor the end of the curing and give out the optimal time of exposure. The system has simple configuration, good reliability and application prospect.

**Key words:** light curing material; critical exposure; exposure time; optical fiber sensor

(上接第 77 页)

[11] DAI Y J, ZHANG X W, ZHOU G Y. Phase transitional behavior in  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$  ceramics

[J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 90(26): 262903 - 1 - 3.

## Nano-sized Powders of $(\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$ Synthesized by a Novel Sol-Gel Method

WANG Chao, HOU Yu - dong, WU Ning - ning, ZHU Man - kang, YAN Hui

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials of China Education Ministry, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** The  $(\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$  (LNKN) nanocrystalline powders have been prepared by a novel sol - gel process, in which  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  was changed into a water - soluble species through the chemical chelation as the Nb source to replace the high price niobium alkoxides. The phase formation, structure and morphological analyses of LNKN powders were investigated by XRD, Raman and TEM. The experimental results show that pure tetragonal phase LNKN powders, which have the average size of about 20 nm, are obtained when the calcination temperature is  $500^\circ\text{C}$  by this novel sol - gel process, which is more than  $350^\circ\text{C}$  lower than that by solid - state reaction.

**Key words:**  $(\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$ ; sol - gel method; soluble niobate; nano powder