

PLZT 柠檬酸盐前驱体的热分解*

庄豪仁 李承恩 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

利用柠檬酸盐溶液酒精脱水方法制备了7.9/70/30 PLZT 柠檬酸盐前驱体。该前驱体经过热分解可得到高纯超细活性的PLZT粉料。本文研究了该前驱体的热分解过程及其热分解产物的化学均匀性。结果表明前驱体的热分解在500℃已经基本完成。热分解产物的晶化温度在450~500℃之间, 并有较好的化学均匀性。

关键词: 前驱体; 溶胶-凝胶; 晶化温度; 热分解

一、引 言

近年来, 为发展高技术陶瓷材料, 用化学方法制备陶瓷粉料的技术迅速发展。化学制备方法与传统氧化物混合法相比, 具有纯度高、化学均匀性好、粒度细、粒度分布狭等特点。所以柠檬酸盐热分解方法是制备优质粉料的方法之一。

Anderton^[1]和 Baythoun^[2]等人用柠檬酸硝酸盐热分解制备了LaCoO₃、LaCrO₃、SrCoO₃、LaMnO₃、SrMnO₃等一系列粉料。柠檬酸盐热分解方法制备粉料技术的应用和发展, 促进了柠檬酸盐热分解过程的研究。Anderton等人对上述系统的热分解过程及其热分解产物的化学均匀性作了详细的研究。

李承恩等人^[3]研究了一系列金属元素的柠檬酸氨溶液的制备方法, 并用柠檬酸盐热分解方法制得了优质的PLZT粉料。用该粉料热压烧结得到了光学均匀性好、电控光散射特性优异的PLZT透明铁电陶瓷。所以对PLZT柠檬酸盐热分解过程及其热分解产物化学均匀性的研究, 对于提高粉体制备技术和研究粉体的表面状态及团聚行为是非常有益的。本文以7.9/70/30 PLZT柠檬酸盐前驱体为对象, 研究其热分解过程的化学反应、相变化及化学均匀性。

二、前驱体的制备

以黄色氧化铅、钛酸丁酯、氧氯化锆、氧化镧为原料, 利用柠檬酸的络合作用与氨水的pH值调节, 制备了铅、锆、钛、镧的柠檬酸盐溶液。它们的溶质浓度及pH值见表1。

用常规的化学分析方法分析上述各种柠檬酸盐溶液中的金属离子含量, 然后根据配方组成与各溶液的浓度, 将各种水溶液按所需的体积成比例地混合均匀, 得到稳定性很好的PLZT柠檬酸盐混合溶液。将混合溶液喷入pH为4.0~4.2的乙醇浓度为95~99.5%的工

* 1987年5月25日收到初稿, 1987年6月11日收到修改稿。

业酒精中,进行脱水处理得到白色沉淀。将沉淀抽滤、真空干燥后便得到白色疏松的 PLZT 柠檬酸盐粉末。7.9/70/30 PLZT 柠檬酸盐前驱体化学分析结果见表 2。

表 1 溶液的浓度和 pH 值

Table 1. Concentration and pH of the citrate solutions

Name of citrate solutions	Raw materials	Weight of raw materials(g)	Weight of citric acid(g)	Water (ml)	Solution pH
Citrate solutions of Pb	PbO	223	252	580	9~10
Citrate solutions of Zr	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	320	350	420	6~7
Citrate solutions of Ti	(C ₆ H ₅ O) ₄ Ti	435	335	340	5~6
Citrate solutions of La	La ₂ O ₃	325	545	1000	6~7

表 2 前驱体的化学分析结果

Table 2. Chemical analysis of the precursor

PLZT	Citric acid	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Water
31.0%	56.9%	5.3%	0.5%	6.3%

三、结果和讨论

1. 前驱体的热分解

图 1 为前驱体在与外界敞开条件下的差热曲线(DTA)。表 3 为在热分解过程中,不同加热温度下前驱体的颜色与失重。

从图 1 与表 3 可见,热分解在 500℃ 已经基本完成。前驱体的热分解可分为三个阶段。第一阶段为脱水阶段(与第一个吸热峰相对应)。第二阶段为柠檬酸根的裂解阶段(与第二个吸热峰相对应)。柠檬酸根逐渐被破坏,放出二氧化碳与水份,前驱体的颜色开始变深。第三阶段为柠檬酸根的氧化燃烧阶段(与最后两个放热峰相对应)。柠檬酸的化学分子式为 C₆O₇H₈,要氧化成最终的二氧化碳与水(2 C₆O₇H₈ + 9 O₂ → 12 CO₂ ↑ + 8 H₂O ↑),必需吸收大量的氧,因此该阶段的反应特征是易受气氛的影响。图 2 是前驱体在密闭条件下的差热曲线。图 1 与图 2 的明显差别说明要使热分解在较低温度下完成,必须注意空气与前驱体的充分接触。

表 3 前驱体在不同温度下的颜色与失重

Table 3. Colour and weight loss of the precursor at different temperatures

Temperature (°C)	20	150	250	320	350	450	450,1h
Colour of precursor	white	white	brown	brown	black	grey	grey and yellow
Weight loss(%)	0	8	30	38	43	61	64.3

图 3 为纯柠檬酸在敞开条件下的差热曲线。前驱体中柠檬酸根的氧化与纯柠檬酸氧化有明显的不同。前者的氧化分为两个过程,而后者基本上为一个过程。我们认为造成这两

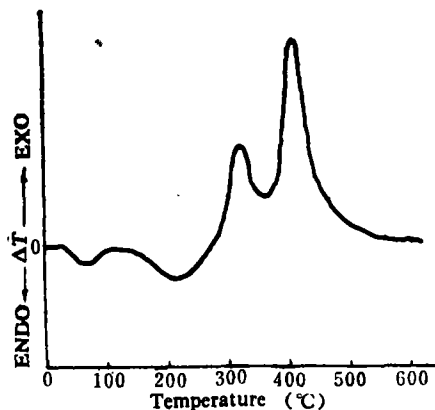


图 1 前驱体在敞开条件下的差热曲线
Fig. 1. DTA curve of the precursor in open system

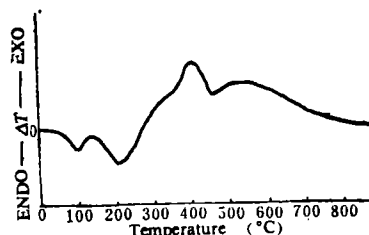


图 2 前驱体在密闭条件下的差热曲线
Fig. 2. DTA curve of the precursor in closed system

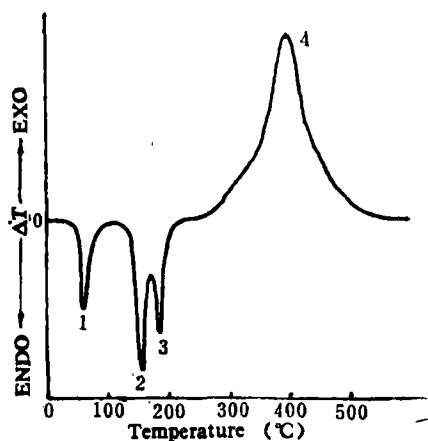


图 3 纯柠檬酸在敞开条件下的差热曲线
Fig. 3. DTA curve of the pure citric acid in open system
1. Dehydration; 2. Melt; 3. Pyrolysis
4. Oxidation

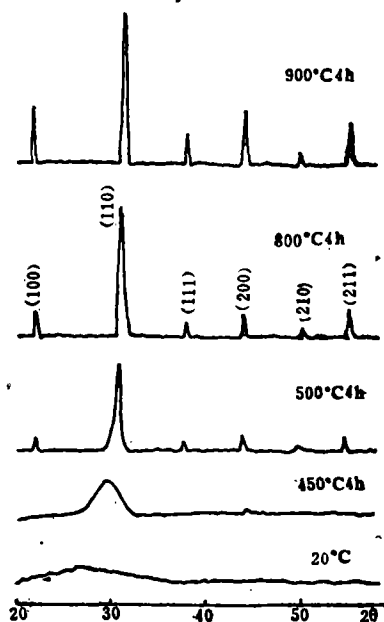


图 4 X-射线衍射图案
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the pyrolytic product formed at different temperature for 4 h

者的差别是金属离子与柠檬酸根之间的络合作用引起的。由于金属离子与柠檬酸之间的络合作用,使柠檬酸根的各键键强及其空间结构发生改变,从而使前驱体中柠檬酸根的热分解与纯柠檬酸的热分解行为不一样。

2. 热分解产物的晶化

图 4 是在不同温度下保温的热分解产物的 X-射线衍射图。从图 1 可知在 450°C 保温 1 h 的条件下,热分解已经基本完成,但从图 4 看 PLZT 相尚未形成,因此可以排除由于分解产生大的热量使分解产物晶化。当在 500°C 保温 4 h 则 PLZT 相已经基本形成。可见

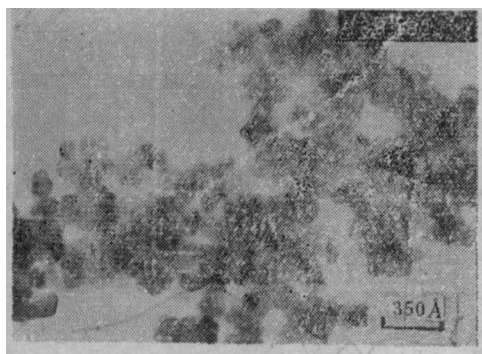


图 5 柠檬酸盐热分解产物透射电镜照片(600°C 4h)

Fig. 5. TEM photograph of PLZT produced by pyrolyzing citrate at 600°C for 4 h

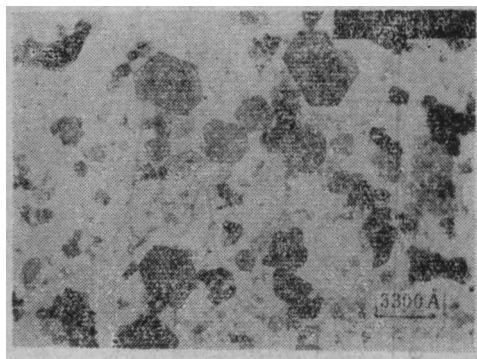


图 6 柠檬酸盐热分解产物透射电镜照片(800°C 4h)

Fig. 6. TEM photograph of PLZT produced by pyrolyzing citrate at 800°C for 4 h

热分解产物的晶化温度约在 450~500°C 之间。该结果与用溶胶-凝胶方法制备 PLZT 粉末的晶化温度是一致的^[4]。

固相反应法合成 PLZT 的温度在 850°C 以上, 而用柠檬酸盐分解方法制备 PLZT 粉末的晶化温度这样低, 是因为前驱体中各元素的化学均匀性好及初生态的原子化学反应活性比较大的缘故。此外, 固相反应法合成 PLZT 时^[5], 首先生成的是钛酸铅, 而柠檬酸盐热分解却是直接生成 PLZT 单相。产生这一差别的原因也是由于两者的化学活性与均匀性不一样。

图 4 中的衍射线随保温温度的提高而加强、变锐, 说明随着温度的升高, 晶粒生长、晶格对称性更完好。透射电镜的观察证明了这一点。图 5 与图 6 分别为在 600°C 和 800°C 保温 4 h 热分解产物的透射电镜照片。很明显在 800°C 4 h 的条件下, 晶粒长大, 而晶体发育得更加完善。

3. 热分解产物的化学均匀性

用柠檬酸盐热分解方法制备的 PLZT 粉末, 通过热压烧结, 得到了具有优良光学均匀性的透明铁电陶瓷^[6], 这间接地说明该粉末有良好的化学均匀性。为了作进一步的证明, 我们用带有能谱装置的分析电镜(EDS)对热分解产物进行点与面的微区定量分析。面分析电子束的扫描范围为 $18 \times 24 \mu\text{m}^2$, 点分析为直径 1000 Å 的圆。点分析的结果代表每几个或十几个颗粒的平均化学组成, 而面分析虽然代表的颗粒多了但也能反映微区的化学组成。

表 4 热分解产物的化学组成均匀性(900°C)

Table 4. Homogeneity of the pyrolytic product at 900°C

	PbO	La ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂
Area analyses	59.07%	7.96%	26.73%	6.25%
	60.21%	7.45%	25.72%	6.62%
Point analyses	59.18%	7.11%	26.73%	6.97%
	59.43%	7.13%	27.29%	6.15%

表 4 为前驱体在 900℃ 保温 4 h 后产物的微区化学成份定量数据。可以看出这四组数据的相对误差不算大。这说明前驱体的热分解产物有着较好的化学均匀性(表 4 所给的 La_2O_3 、 TiO_2 数据存在较大的系统误差)。

热分解产物良好的化学均匀性说明前驱体化学均匀性原来就好,而且在热分解过程中又保持了这种均匀性。这种化学均匀性良好的粉末是制备光学均匀性好的透明铁电陶瓷的重要基础。

四、结 语

PLZT 柠檬酸盐先驱体的热分解过程可分为两个阶段,首先是柠檬酸根的裂解反应,然后是有机物的氧化反应。在敞开条件下,前驱体的热分解在 500℃ 基本完成。

前驱体热分解产物的晶化温度在 450~500℃ 之间。产物由无定形直接转变成 PLZT 单相。随着温度升高,PLZT 晶相的颗粒长大,晶体发育趋向完善。

用 EDS 能谱装置对热分解产物作微区定量分析的结果说明热分解产物有较好的化学均匀性。这证明了前驱体有良好的化学均匀性而热分解过程又保持了这种均匀性。

用柠檬酸盐热分解方法可以制得活性大、化学均匀性好的 PLZT、PZT 粉料,因此该方法是一种制备陶瓷粉末的优良方法。

致谢:感谢倪焕尧、翁履谦等有益讨论及帮助,感谢黄瑞福、阮美玲在测试样品方面给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] Anderton, D. J. and Sale, F. R.: Powder Metallurgy, (1) 1979; 14
- [2] Baythoun, M. S. G. and Sale, F. R.: Jour. Mater. Sci., 17, 1982; 2757
- [3] 李承恩、倪焕尧、殷之文:硅酸盐学报, 10(1) 1982; 9
- [4] Brown, L. M. and Mazdiyasi, K. S.: Jour. Amer. Ceram. Soc., 55(11) 1972; 541
- [5] 挂川一幸等:日本化学会誌, (4) 1985; 692
- [6] Li, C. E. Ni, H. Y. Yin, Z. W.: Trans. J. Br. Ceram. Soc., (5) 1983; 155

Pyrolysis of PLZT Citrate Precursor

Zhuang Haoren, Li Chengen and Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

The solid amorphous 7.9/70/30 PLZT citrate precursor has been prepared by using the method of the alcohol dehydration of citrate solutions. Pure, ultrafine and active PLZT powders can be obtained by pyrolyzing the precursor. In this paper, the chemical reactions occurred during the pyrolytic process and the chemical homogeneity of the pyrolytic product have been studied. The results obtained show that the pyrolysis of the precursor will finish at 500℃, and the crystalline temperature of the pyrolytic product is from 450℃ to 500℃. The pyrolytic product has a good compositional homogeneity.

Keywords: Precursor, Sol-gel, Crystalline temperature, Pyrolysis