

EDTA-凝胶法制备 PLZT 超微粉的研究

方佑龄 赵文宽 张 蕾

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

以金属的硝酸盐和 EDTA 为原料, 用 EDTA-凝胶法制备均匀性好的 PLZT 超微粉。经 FT-IR 光谱、热重和差热分析、X 射线衍射分析和透射电镜等方法研究表明: 硝酸根离子可以加速 EDTA-凝胶的热分解, 仅在 250℃ 时便有 PLZT 相生成, 除 PbO 外不出现其他中间相, 经 600℃ 煅烧所得到的单一 PLZT 相超微粉, 平均粒径为 35 nm。

关键词: 锆钛酸铅(PLZT) EDTA-凝胶 超微粉

掺镧的锆钛酸铅固溶体($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLZT)) 是一种有重要用途、性能优良的电光陶瓷材料^[1]。为避免局部组成变化引起散射和保证均匀的电光性能, 材料的均匀性非常重要, 为此需要研究有效的方法来制备性能优异、均匀性好的粉体材料。

用水溶性有机凝胶来制备无机功能粉体材料是近年来受到关注的一种新方法。乙二胺四乙酸(EDTA) 是常用的金属螯合剂, 它是一种多官能团的羧基酸, 能够与许多种金属离子形成稳定的螯合物。本工作以 EDTA 和相应组分的金属硝酸盐作原料, 先制备可溶性金属-EDTA 螯合物溶液, 依次将溶液蒸发脱水生成溶胶和凝胶, 再将凝胶热分解制备 PLZT 超微粉。本方法具有混合均匀(在原子水平上的混合), 化学计量易于控制(不需过滤), 原料易得, 合成温度低, 并能在短时间内获得活性高、粒度细的粉体等优点, 是一种改进的溶胶-凝胶法。

实 验 部 分

1 实验试剂

La_2O_3 99.99%, TiCl_4 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, EDTA, 氨水等及其他试剂均为分析纯。用高纯离子交换水作溶剂($R \geq 10 \text{ M}\Omega$), 将 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 配制成 0.1 mol/L 浓度的溶液。 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液由 TiCl_4 溶液加氨水沉淀出氢氧化物, 过滤, 用水洗净氯离子后, 加硝酸溶解制得。锆、钛硝酸盐溶液中金属离子的精确浓度, 用重量法分别以 ZrO_2 、 TiO_2 的形式测定, 铅离子浓度用 EDTA 配位滴定法测定。精确浓度的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液由 La_2O_3 溶于硝酸制得。pH 值为 5 的 EDTA 溶液由 EDTA 溶于去离子水, 滴加氨水制得。

2 制备过程

按 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$ 的化学计量比均匀混合 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, ZrO

收稿日期: 1995-09-04。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 方佑龄, 男, 57 岁, 副教授。主要从事无机材料化学研究。

$(\text{NO}_3)_2$, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液配制 PLZT 溶液, 为弥补加热过程中铅的损失, 铅过量 10 mol%。溶液中硝酸与金属离子的摩尔比为 4:1。将 0.1 mol 的 PLZT 溶液逐步加入到 0.15 mol EDTA 溶液中, 并补加氨水保持溶液的 pH 值为 5。溶液混合完全后, 在室温下放置 1 h 以达到平衡。用真空旋转蒸发器在 50~70℃ 下蒸发除去溶液中的水得无色透明粘稠溶胶, 粘稠溶胶在 80℃ 下真空干燥脱水得白色凝胶, 凝胶经 200℃ 1 h 的预处理, 研磨后, 再经高温热处理得 PLZT 超微粉。

3 分析与测试

用美国 Nicolet-170SX 型 FT-IR 光谱仪测定样品的红外光谱, 样品用 KBr 压片。用日本 TAS-100 型综合热分析仪以 15℃/min 的升温速率由 0℃ 到 900℃ 测定样品的 DTA/TG 曲线。用日本 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 拍摄样品的粉末衍射图, 测定物相。用日本 JEM-CX II 型透射电子显微镜拍摄样品照片, 观察超微粉的形貌和大小。

结果与讨论

1 红外光谱分析^[2]

图 1 是 EDTA-凝胶的 FT-IR 光谱图, 与纯 EDTA 的 FT-IR 光谱图相比, 凝胶的光谱图在 500~700 cm^{-1} 之间出现了锯齿状的吸收带, 它是 M-O、O-M-O、C-O-M 键的伸缩振动。在 1393 cm^{-1} 处出现的吸收峰, 为 C-O 键的伸缩振动。在 1583 和 1647 cm^{-1} 处出现的吸收分裂带, 为金属-EDTA 螯合物中已配位 COO 的伸缩振动。在 1759 cm^{-1} 处出现的吸收峰为非配位 COO 的伸缩振动。在 3000~3600 cm^{-1} 之间宽而平滑的吸收带是分子间氢键或水分子中 O-H 的伸缩振动。此外, 在 1402 cm^{-1} 处出现 NH_4^+ 中 N-H 的伸缩振动(3040 cm^{-1} 处的伸缩振动峰被遮盖)。在 716、825 和 1369 cm^{-1} 处出现 NO_3^- 的伸缩振动吸收峰。上述 FT-IR 光谱图上的特征吸收表明, 在 EDTA-凝胶中除反应生成的金属-EDTA 螯合物外, 还有 NH_4NO_3 和剩余的螯合剂 EDTA 存在。

2 热分析

图 2 是 EDTA-凝胶的 DTA/TG 曲线。图 2 EDTA-凝胶前驱体的 DTA/TG 曲线从 DTA 曲线上可以看出, 在 57.4℃、100.9℃、132.5℃ 处出现 NH_4NO_3 晶体的斜方相(β)→斜方相(γ)→四方相(δ)→立方相(ϵ)晶型转变的三个吸热峰, 在 164.9℃ 处有 NH_4NO_3 熔化的相变吸热峰^[3]。当温度高于 215℃ 时, 由于 NH_4NO_3 和凝胶制备过程中加入过量 HNO_3 的热分解, 放出大量热量并形成了强烈

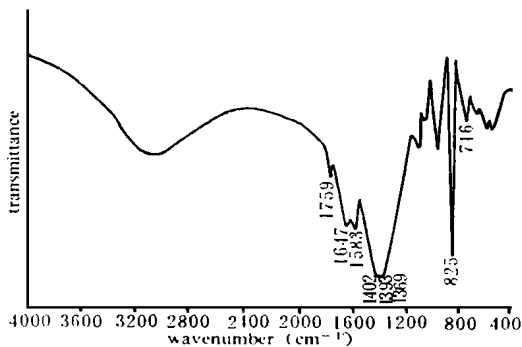


图 1 EDTA-凝胶前驱体的 FT-IR 图

Fig. 1 FT-IR spectra of EDTA gel-form precursor

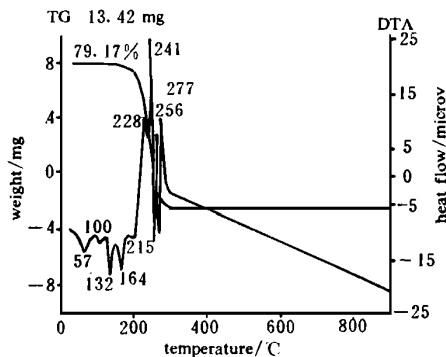


图 2 EDTA-凝胶前驱体的 DTA/TG 曲线

Fig. 2 DTA-TG curve of EDTA gel-form precursor

的氧化气氛,使有机物能在较低温度下分解氧化,相应在 228.6℃、241.2℃、256.1℃和 277.4℃处了现了四个强放热峰^[4]。与 DTA 曲线相对应,在分解氧化过程中由于包括了多个反应的交错重叠,因此在 TG 曲线上呈现出的是一个连续失重过程,总失重率为 79.17%。若考虑到凝胶有少量吸附水的挥发,其值与表 1 所列理论计算值十分接近。上述 DTA/TG 曲线表明,EDTA-凝胶的热分解和失重过程在外部加热温度为 277℃附近时基本完成。这一结果指出,有合适的氧化剂存在,对凝胶的分解和氧化过程有明显的促进作用。

表 1 EDTA-凝胶的组成

Table 1 Composition of EDTA gel-form precursor

PLZT/ mol	EDTA/ mol	NH ₃ / mol	NO ₃ / mol	volatile/ wt. %
0.10	0.15	1.71	0.83	78.48

PLZT = $\text{Pb}_{1.012}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$; MW = 343.34 g/mol; EDTA : MW = 292.24 g/mol; NH_3 : MW = 17 g/mol; HNO_3 : MW = 63 g/mol

3 EDTA-凝胶在加热过程中的物相和形貌变化

图 3 是 EDTA-凝胶及在不同温度下经 1 h 热处理所得产物的 XRD 谱图。该图指出了前驱体在热处理过程中物相的变化,未经煅烧的白色凝胶为非晶体,但含有少量的 NH_4NO_3 晶体,加热到 200℃时,由于 NH_4NO_3 分解,故 NH_4NO_3 相的衍射峰强度减弱。随着温度升高,有机物进一步分解和氧化,放出大量热使凝胶的温度升高,引起残余碳的燃烧,并产生大量气体(CO_2 和 NO_x 等)。由于硝酸根离子在 EDTA-凝胶周围提供了一个强氧化性的环境,使凝胶很容易分解和氧化,仅在 250℃,就有 PLZT 相生成,除 PbO 外不出现其他中间相。随着温度升高,中间相 PbO 逐渐消失,到 500℃时,为单一立方相 PLZT 的衍射峰^[5],继续升温到 600℃和 700℃时,再不出现新的衍射峰,只是原来的峰加强,变尖锐。这表明温度进一步升高,晶相并不发生变化,但晶粒会随之长大。

图 4 是 EDTA-凝胶前驱体在不同温度下煅烧产物的透射电镜照片。经 200℃ 1 h 预处理的 EDTA-凝胶是一种多孔、易脆的蜂窝状体,研磨后所得粉末如图 4(a) 所示,是一种粒径很小的凝胶微粒,它具有大的比表面积,在煅烧过程中具有高的化学活性。随着温度升高,这种小的凝胶微粒相互融合并转变成颗粒较大的结晶体,如图 4(b) 和图 4(c) 所示。经 600℃ 1 h 煅烧得到的 PLZT 超微粉平均粒径为 35 nm,经 700℃ 1 h 煅烧得到的超微粒变大,平均粒径增至 48 nm,且颗粒之间的团聚加重。

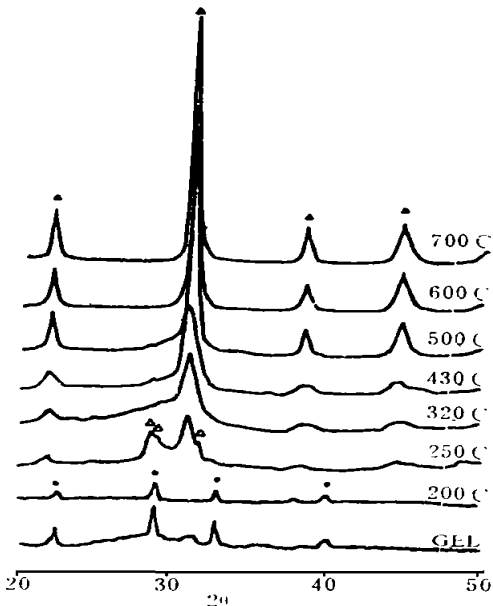


图 3 EDTA-凝胶前驱体在不同温度下煅烧的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of EDTA gel-form precursor at different heat-treated temperatures
■ NH_4NO_3 ; ● PbO ; ▲ PLZT

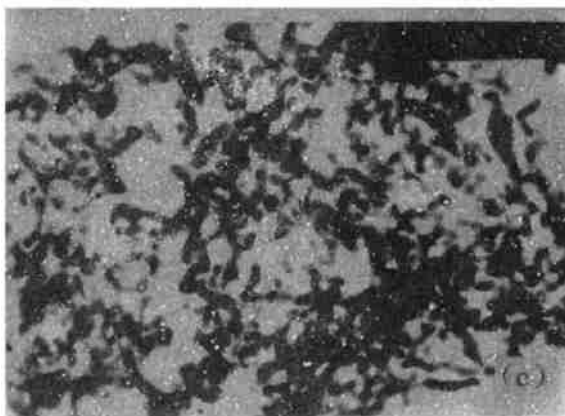
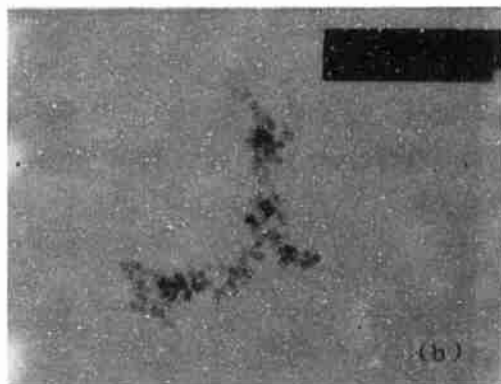
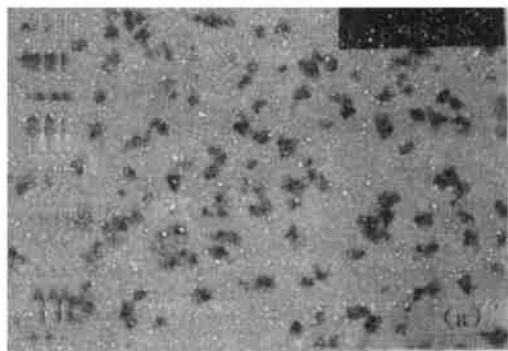


图 4 EDTA-凝胶前驱体在不同温度下煅烧产物的透射电镜照片

Fig. 4 TEM of EDTA gel-form precursor at different temperatures

- a) calcined at 200°C for 1 h;
- b) calcined at 600°C for 1 h;
- c) calcined at 700°C for 1 h.

参 考 文 献

- [1] Moulson, A. J., Herbert, J. M., 电子陶瓷, 李世普等译, 武汉工业大学出版社, 379-385(1993).
- [2] Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Edition, John Wiley & Sons, 124, 131, 228, 231-248(1986).
- [3] Kirk-othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Pub., New York, Vol 22, 321-323 (1970).
- [4] 陈镜泓、李传儒, 热分析及其应用, 北京: 科学出版社, 346-347(1985).
- [5] JCPDS 卡 29-777.

STUDIES ON PREPARATION OF PLZT ULTRAFINE PARTICLES BY THE EDTA-GEL METHOD

Fang Youling Zhao Wenkuan Zhang Lei

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072*)

Using nitrates and EDTA as raw materials, high homogenous, superfine powders of PLZT have been prepared by the EDTA-gel method. The results of FI-IR spectra, DTA-TG, XRD and TEM show that nitrate ions accelerate the decomposition of the EDTA-gel. The main products are PLZT powders in which there is no other interphases besides PbO phase at 250°C. The superfine powders of monophase PLZT have been produced after calcination at 600°C and the average size is about 35 nm.

Keywords: lead lathanum zirconate titanate (PLZT) EDTA-gel ultrafine powder