



熔盐法合成 LiTaO_3 粉体

李立宏 邢献然* 陈 骏 蔡宗英 邓金侠 孙 策 刘桂荣
(北京科技大学理化系, 北京 100083)

关键词: 熔盐法(MSS); LiTaO_3 ; 晶体形貌

中图分类号: O645.5; TQ174.75·6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1491-04

LiTaO_3 Powder Synthesis by Molten Salt Method

LI Li-Hong XING Xian-Ran* CHEN Jun CAI Zong-Ying DENG Jin-Xia SUN Ce LIU Gui-Rong
(Department of Physical Chemistry, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: Pure lithium tantalite ceramic powders were synthesized by a molten salt method with Li_2CO_3 and Ta_2O_5 as reactants and LiCl as flux. The products were characterized by DSC, XRD and SEM techniques. The results show that the pure LiTaO_3 powder is rhombohedral system with space group of $R3c$. The particle sizes are influenced by the synthesis temperature. The particle size increases with reaction temperature.

Key words: molten salt synthesis (MSS); LiTaO_3 ; crystal morphology

LiTaO_3 由于其突出的电光、压电和热释电效应, 以及居里温度高、介电常数低、介电损耗小、老化速率低等特点, 已成为广泛应用的功能材料^[1,2]。而且, LiTaO_3 还可以与其他陶瓷材料如 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 等复合制成新型压电陶瓷^[3]。另外, 与陶瓷材料 PZT 相比较, 该种压电材料不含铅, 不会造成环境污染, 属环境协调性绿色材料。

LiTaO_3 的熔点很高(1 630 $^{\circ}\text{C}$)^[4], 目前合成这类材料的常规方法有固相法、质子交换法和溶胶-凝胶法等^[5-9]。其中固相法采用 Li_2O 和 Ta_2O_5 为原料, 高温煅烧(往往高于 1 000 $^{\circ}\text{C}$), 由于 Li_2O 在高温下易挥发, 使化学计量比较难控制^[6], 且在煅烧过程中容易造成团聚, 粉体颗粒大小不均匀, 晶体缺陷严重^[7]; 质子交换法工艺繁琐^[8]; 溶胶-凝胶法中, 使用金属有机物化合, 原料价格昂贵, 生产周期长^[9], 不利于生产的工业化。

因此, 本文采用一种简单的合成方法——熔盐法(MSS), 制备 LiTaO_3 陶瓷粉体, 该方法被认为是制

备高纯复合氧化物粉体的简便方法^[10,11]。MSS 法是将盐与反应物按照一定的比例配制反应混合物, 混合均匀后, 加热使盐熔化, 反应物在盐的熔体中进行反应, 生成产物, 冷却至室温后, 以去离子水清洗数次以除去其中的盐得到产物。其中盐的熔体起到了熔剂和反应介质的作用, 使反应物在熔体中流动性增强, 不仅大大提高了反应物的活性, 还扩大了反应接触面, 从而提高了反应速率, 缩短了反应时间。利用熔盐法已经合成了钛酸盐、 LiNbO_3 等^[12-15], 但是用熔盐法制备 LiTaO_3 , 至今尚未见报道。

1 实验方法

采用熔盐法合成 LiTaO_3 , 原料为: LiCl (分析纯), Li_2CO_3 (分析纯), Ta_2O_5 (优级纯)。实验分为两组, 第 2 组含有 Li_2CO_3 。实验步骤: 样品在混合之前进行预处理, 使其在空气中吸收的水分去除。两组按一定配比称量原料, 除了第 2 组还含有 Li_2CO_3 , 其余原料的配比相同, 然后将其用玛瑙研钵研磨, 再加入无水乙醇

收稿日期: 2006-06-15。收修改稿日期: 2006-07-21。

国家自然科学基金(No.50374009, 20571009, 20331030)和教育部人才基金 TRAPOYT 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xing@ustb.edu.cn

第一作者: 李立宏, 女, 23, 硕士研究生; 研究方向: 材料物理化学。

湿混,使粉末充分混合均匀、干燥,在空气气氛下于 650~900 °C 下反应 3 h,随炉冷却,用热的去离子水反复清洗数次,直到滤液用硝酸银试剂检测不到有 Cl^- 为止,在 120 °C 下烘干制得 LiTaO_3 。图 1 为制备 LiTaO_3 粉体的示意流程图。

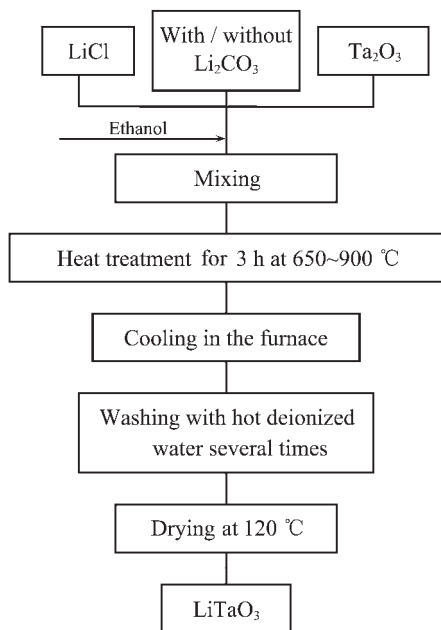


图 1 熔盐法合成 LiTaO_3 的示意流程图

Fig.1 Schematic flow chart for synthesis of LiTaO_3 powders by molten salt method

产物的常温 X 射线衍射 (XRD) 分析在日本 MAC 仪器公司 M21XVHF22 型 21 kW 超大功率 X 射线衍射仪上进行,辐射源采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)。利用 PowderX 软件进行指标化,并计算晶胞常数。产物热稳定性分析在德国 Netzsch Geraetebau 公司型号为 STA409 的差示扫描量热法 (DSC) 分析仪上进行,空气气氛,升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末。产物形貌采用日本电子公司的型号为 JSM6480LV 的扫描电镜进行检测。

2 结果与讨论

图 2 给出了纯 LiCl 熔盐体系在不同烧结温度的产物 XRD 图。氧化物 (Ta_2O_5),与熔盐 (LiCl) 的物质的量的比为 1:20。为了保证熔盐熔化,最低温度选取在 650 °C (LiCl 的熔点在 605 °C),其中 LiCl 既作为熔剂又作为反应物。由图 2 可知,随着温度的升高,反应产物 LiTaO_3 含量加大, Ta_2O_5 的含量减小,说明随着温度的升高, Ta_2O_5 的转化率变大。这是由于随着温度的升高,在熔盐中以离子形态存在的反应物

加速了在以熔化的熔盐作为传输媒介中的移动,加快了反应物离子间的碰撞,提高了反应速率,从而在一定时间内反应物的转化率变大,这样使得在 3 h、850 °C 下能够制得较纯的 LiTaO_3 粉末。与固相法相比,其反应温度降低,反应时间缩短。反应式如下:

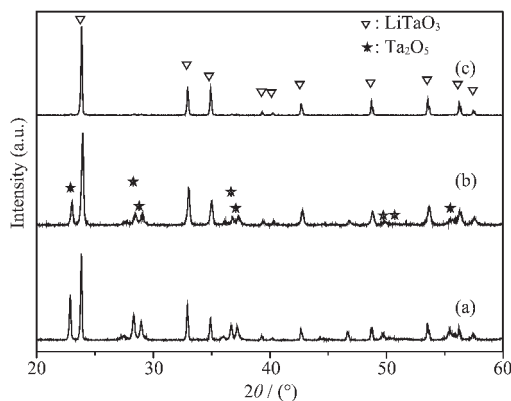
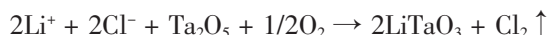


图 2 第 1 组反应物在 (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 850 °C 下保温 3 h 的产物 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of products of the first group after heat-treatment at (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 850 °C for 3 h

用第 1 组的反应物在煅烧过程中会有氯气放出,虽然在 850 °C、3 h 时可以得到较纯的 LiTaO_3 ,但是污染环境,因此要改善工艺。图 3 表示的是含有 Li_2CO_3 的 LiCl 熔盐体系在不同烧结温度的产物 XRD 图,氧化物 (Ta_2O_5) 与熔盐 (Li_2CO_3 、 LiCl) 的物质的量的比为 1:1:20,其它反应条件与第 1 组完全相似。

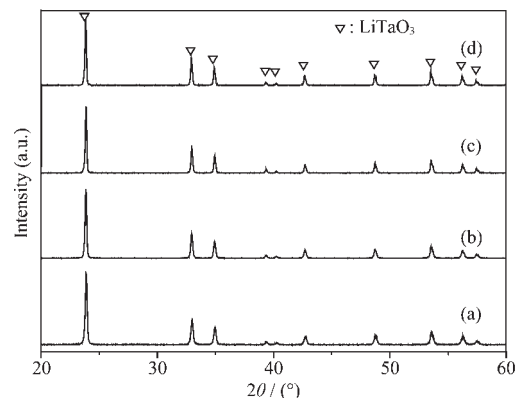
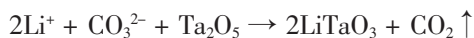


图 3 第 2 组反应物在 (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 850 °C, (d) 900 °C 下保温 3 h 的产物 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of products of the second group after heat-treatment at (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 850 °C, (d) 900 °C for 3 h

然而,可以从图 3 看出第 2 组的反应物在较低温度 650 °C 时就已经基本上没有杂相存在,其它温度下也得到纯净的产物。这是由于含有 CO₃²⁻离子,CO₃²⁻离子中的氧比空气中的 O₂ 更容易与 Ta₂O₅ 结合,这时 LiCl 充当助熔剂和反应介质。化学反应如下:



从以上的反应可以看出,随着 Li₂CO₃ 的加入,一方面大大抑制了有毒气体 Cl₂ 的排放,另一方面,加快了反应的速率,使在更低的反应温度下就可以制得纯的 LiTaO₃。

图 4 为第 2 组反应物在 700 °C 下保温 3 h 得到的纯 LiTaO₃ 粉末 XRD 图,用 Powder X 软件进行指标化,证实产物为 R3c 的简单菱形结构,晶胞常数 $a=5.147\ 68\ \text{nm}$, $c=13.760\ 814\ \text{nm}$ 与文献^[16]的数

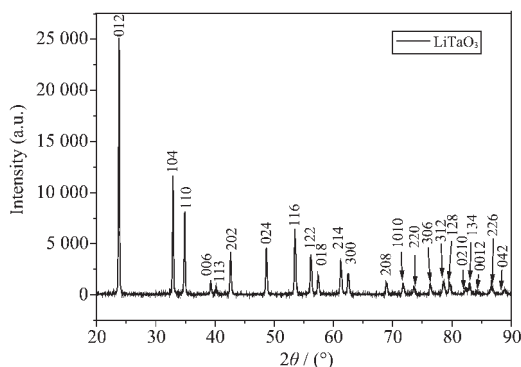


图 4 第 2 组反应物在 700 °C 下保温 3 h 得到的纯 LiTaO₃ 粉末的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the pure LiTaO₃ powder of the second group after heat-treatment at 700 °C for 3 h

据基本一致。文献^[3]报道的固相法在 1 250 °C 下合成 LiTaO₃,文献^[10]报道的溶胶-凝胶法制备 LiTaO₃ 的前驱体制备过程工艺复杂,要经过混合、搅拌、酯化、高温分解和煅烧等过程,生产周期长,相比较而言,MSS 法反应温度低、时间短、无污染。

图 5 是第 2 组反应物在 700 °C 下保温 3 h 得到的纯 LiTaO₃ 粉末的 DSC 分析图。由图 5 的 DSC 曲线得到,在 78.8 °C 下,有一个小的吸热峰,这是由于 LiTaO₃ 粉末吸附了空气中的水份。在 592.5 °C 下,有一个小的跳跃点,这是由二级相变引起,从反磁性转变为顺磁性的温度点,即是 LiTaO₃ 的居里温度,与 Yasuyoshi Saito 等提出的 600 °C 左右相近^[12]。图 5 表明 LiTaO₃ 在高温下稳定,没有发生分解反应。

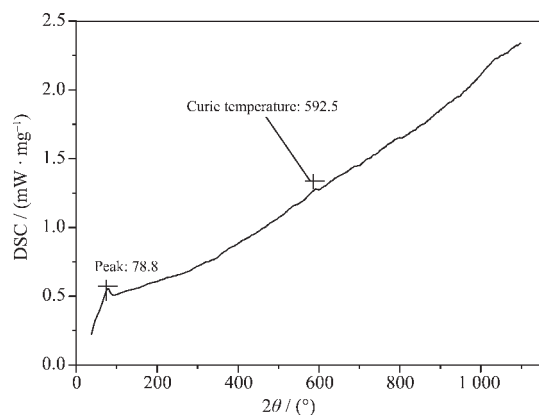


图 5 LiTaO₃ 粉末的 DSC 分析图

Fig.5 DSC curve of pure LiTaO₃ powder

图 6 为以 Li₂CO₃ 和 Ta₂O₅ 为反应物时在(a) 650 °C,(b) 700 °C,(c) 750 °C,(d) 800 °C,(e) 850 °C,(f) 900 °C

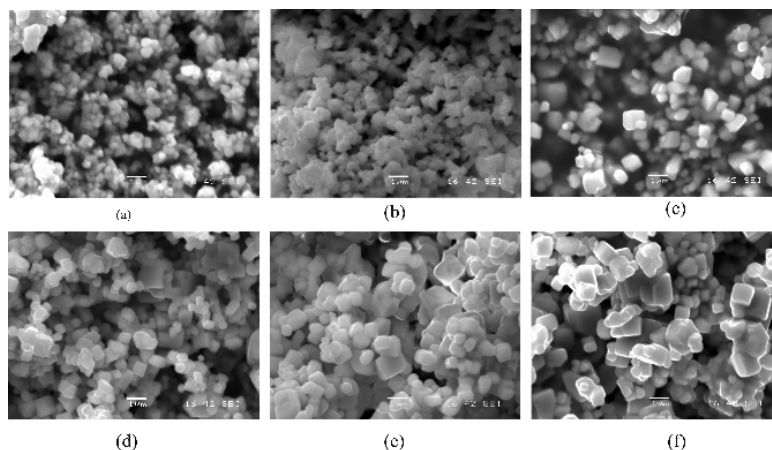


图 6 第 2 组反应物在(a) 650 °C,(b) 700 °C,(c) 750 °C,(d) 800 °C,(e) 850 °C,(f) 900 °C 下保温 3 h 得到的纯 LiTaO₃ 粉末的 SEM 的显微照片

Fig.6 SEM micrographs of pure LiTaO₃ powders of the second group after heat-treatments at (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, (d) 800 °C, (e) 850 °C, (f) 900 °C for 3 h

下保温 3 h 得到的纯 LiTaO_3 粉末的 SEM 的显微照片,从图 6 中可看出 LiTaO_3 为菱形结构,且平均尺寸均在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下。MSS 法合成的粉体,在不同反应温度下产物形态均一。这是由于在反应过程中,反应物溶解在熔盐介质中,在其中反应、成核和长大,从而形成均一的形貌。随着温度的升高,颗粒尺寸逐渐变大。

3 结 论

(1) 用 MSS 法合成出纯 LiTaO_3 ,经指标化为 R3c 型的菱形晶系, LiTaO_3 粉体的形态均一,平均尺寸均在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下。随着反应温度的升高,晶粒尺寸逐渐变大,可以通过调节温度控制形貌。

(2) 在制备 LiTaO_3 粉体的两组实验中,加入 Li_2CO_3 的一组具有更低的反应温度,无 Cl_2 产生,属绿色制备工艺。

(3) 熔盐法制备 LiTaO_3 粉体工艺流程简单,合成温度低,能耗小,产量大,盐类可以回收利用,对环境不造成污染。

参考文献:

- [1] Moulson A J, Herbert J M. *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*. London: Chapman and Hall, **1990**.
- [2] Yamamoto K, Mizuuchi K, Takeshige K. *J. Appl. Phys.*, **1991**, **70**:1947~1951
- [3] Saito Y, Rakao H, Tani T, et al. *Nature*, **2004**,**432**:85~87
- [4] Roth R S, Parke H S, Brower W S, et al. *Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices*. Amsterdam: North Holland Publishing Co., **1973**.222
- [5] Kaczmarek S M, Swirkowicz M, Jablonski R, et al. *J. Alloy. Compd.*, **2000**,**300~301**:322~328
- [6] Hultgren R R, Orr R L, Anderson P D, et al. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*. New York: Wiley, **1963**.153~157
- [7] Kato H, Kudo A. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:4285~4292
- [8] Wu Xinglong, Zhang Mingsheng, Feng Yan, et al. *Solid State Commu.*, **1995**,**93**:131~134
- [9] Szanics J, Okubo T, Kakihana M. *J. Alloy. Compd.*, **1998**, **281**:206~210
- [10] CAI Zong-Ying(蔡宗英), XING Xian-Ran(邢献然), LIU Gui-Rong(刘桂荣), et al. *Jinshu Xuebao(Acta Metal. Sini.)*, **2006**,**42**:109~112
- [11] Xing Xianran, Zhang Caiyan, Qiao Lijie, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**,**89**:1150~1152
- [12] Afanasiev P. *J. Mater. Sci.*, **2006**,**41**:1187~1195.
- [13] Szanics J, Okubo T, Kakihana M. *J. Alloy. Compd.*, **1998**, **281**:206~210
- [14] Thirumal M, Jain P, Ganguli A K. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, **70**:7~11
- [15] Ito Y, Shimada S, Inagaki M. *Solid State Ionics*, **1997**,**101~103**:1135~1140
- [16] Ryba R W, Sokólska I, Dominiak D G, et al. *J. Alloy. Compd.*, **2000**,**300~301**:152~157