

聚合物前驱体方法低温合成 LiTaO_3 纳米粉体

赵九蓬¹ 权茂华¹ 李 焱^{*2} 强亮生¹

(¹ 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001)

(² 哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用聚合物前驱体方法, 以柠檬酸为配位剂, 乙二醇为酯化剂, 低温合成纳米 LiTaO_3 粉体。以红外光谱和拉曼光谱研究了柠檬酸与金属离子的配位情况。当柠檬酸和金属离子物质的量的比为 2.5:1、柠檬酸和乙二醇的物质的量比为 1:2 时可形成稳定的 Li-Ta 前驱体溶胶。用差热-热重对凝胶前驱体的热分解历程进行分析, 采用 X 射线衍射和红外光谱对 Li-Ta 凝胶前驱体及不同温度下煅烧所得粉体的相组成进行分析。结果表明, 凝胶前驱体经 600 °C 下煅烧 2 h 可以得到纯钙钛矿型纳米 LiTaO_3 粉体, 平均粒径为 60~80 nm。

关键词: LiTaO_3 粉体; 柠檬酸; 聚合物前驱体方法

中图分类号: O614.11; TQ174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)11-1869-05

Low Temperature Preparation of Nano-crystalline LiTaO_3 Powders by Polymeric Precursor Method

ZHAO Jiu-Peng¹ QUAN Mao-Hua¹ LI Yao^{*2} QIANG Liang-Sheng¹

(¹ School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(² Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: Nanocrystalline LiTaO_3 powders were prepared by using the polymeric precursor method. The metal cations were chelated in an aqueous solution with citric acid (CA) as chelating agent and ethylene glycol (EG) as esterification agent. The complex between metal cations and citric acid was characterized by FTIR and Raman spectroscopy. Homogeneous Ta-citric acid solution precursor was obtained with the molar ratio of CA: metal cations = 2.5:1 and CA:EG = 1:2. The thermal decomposition of the precursors was studied by TG-DTA analysis. The phase transformation of LiTaO_3 powders with calcination temperatures was studied by FTIR and XRD. The results show that by heat-treatment at 600 °C for 2 h, perovskite structure LiTaO_3 powders with average grain size of 60~80 nm could be achieved.

Key words: LiTaO_3 powders; citric acid; polymeric precursor method

钽酸锂 (LiTaO_3) 是一种非常重要的热释电、铁电、压电、电光等多功能材料。它具有机电耦合系数大、低损耗、高温稳定性好、高频性能好以及优良的压电、电光和热电性能, 已广泛用于制作红外探测器、激光倍频器、光参量振荡器^[1,2]。特别是在非制冷高性能热释电红外探测器应用方面, 用 LiTaO_3 材料制备的器件表现出优越的性能, 是近年来关注的热

点研究目标。溶胶-凝胶方法是一种用于制备 LiTaO_3 材料的方法^[3], 但用该方法制备 LiTaO_3 时所用原料是金属钽醇盐, 如五乙醇钽, 该试剂无国产试剂, 进口试剂价格昂贵且极易水解, 因而制备过程中要求的条件较为苛刻, 需要严格的惰性气体保护。

近年来, 聚合物前驱体方法作为一种新颖的制备纳米陶瓷粉体和薄膜的方法越来越受到重视^[4,5]。

收稿日期: 2008-06-23。收修改稿日期: 2008-08-29。

国家自然科学基金 (No.20601006) 和教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liyao@hit.edu.cn

第一作者: 赵九蓬, 女, 35 岁, 教授; 研究方向: 功能薄膜的制备及性能研究。

该方法属于湿化学方法,其基本原理是以羟基羧酸如柠檬酸、酒石酸等为金属配位剂,使金属离子和羟基羧酸在水溶液中形成稳定的配合物,并通过加入乙二醇来促进聚合,最后聚酯化得到前驱体溶胶,溶胶经干燥脱水达到一定粘度后,可以通过高温煅烧获得陶瓷粉体或者通过旋转镀膜在基片上形成薄膜。该方法具有如下优点:不需要复杂的反应试剂和特殊的反应条件,成本低,设备简单;合成温度低;采用金属羧酸盐配合物为原料,在水溶液中制备前驱体溶胶,解决了溶胶-凝胶法中金属醇盐水解的问题;可以达到分子水平的均匀混合,能准确控制化学计量比。

采用聚合物前驱体方法制备 LiTaO_3 的关键是获得水溶性钽源,我们以 Ta_2O_5 为初始原料,制备 Ta-柠檬酸配合物溶液,并以此作为钽源制备 LiTaO_3 纳米粉体,解决了溶胶-凝胶方法中钽醇盐价格昂贵和极易水解的问题。

1 实验部分

采用 Ta_2O_5 (纯度 >99.99%)、分析纯 Li_2CO_3 、HF、柠檬酸(CA)、乙二醇(EG)、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为原料,以柠檬酸为配位剂,以氨水调节溶液的 pH 值。

1.1 LiTaO_3 纳米粉体的制备

将 0.1 mol 的 Ta_2O_5 加入到 HF 溶液中,80 °C 水浴加热 48~50 h,并不断搅拌,使 Ta_2O_5 溶解在 HF 中形成 TaOF_5^{2-} 或 TaF_7^{2-} 配离子。然后加入新配制的草酸铵水溶液(按 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子与 Nb^{5+} 物质的量的比为 3:1 配置),并保持 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子过量。向溶液中逐滴地加入氨水(25wt%)形成白色的 $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 沉淀,沉淀经 80 °C 陈化后过滤,并用 5wt% 的氨水洗涤以除去 F^- 离子。最后将 $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 沉淀溶于柠檬酸水溶液中,形

成无色透明的 Ta-柠檬酸配合物溶液。用电感耦合等离子体发射光谱(Inductively coupled plasma, ICP)测定溶液中的 Ta 离子的浓度^[3]。

取 20 g 上述 Ta-柠檬酸溶液,按物质的量的比 $n(\text{Li}):n(\text{Ta})=1:1$ 加入 Li_2CO_3 。待 Li_2CO_3 全部溶解,再加入一定量柠檬酸,用氨水调节溶液的 pH 值至中性后向溶液中加入乙二醇,不断搅拌,得到淡黄色透明 Li-Ta 前驱体溶胶。将溶胶在 80 °C 下干燥得到前驱体凝胶,然后在 700 °C 煅烧 2 h 可得到 LiTaO_3 纳米粉体。

1.2 仪器分析

采用日本 2028 理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪测定不同煅烧温度下所得粉体的相组成。Cu 靶($\lambda=0.15418$ nm),Ni 滤波片,靶电压 50 kV,靶电流 100 mA,扫描速度 $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,闪烁计数器记录 X 射线衍射强度;用 Netzsch-sta449C 型综合热分析仪测定干凝胶的 TG-DTA 曲线,加热速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;采用日立 S-4800 型扫描电子显微镜观察粉体的形貌,工作电压 20 kV;采用 Fourier 红外光谱(Nicolet 520 FTIR)和傅立叶拉曼光谱(Renishaw-1000)分析 Li-Ta 前驱体溶液和不同温度煅烧所得粉体的结构。红外光谱测试以 KBr 压片,波数范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$;拉曼光谱激发光源为 Nd:YVO₄ 激光器,激发波长 1064 nm,扫描次数 2048 次,功率为 0.5 W。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸和乙二醇的用量

实验中柠檬酸(CA)和乙二醇(EG)的用量将直接影响到 Li-Ta 前驱体溶胶的稳定性,其结果示于表 1 中。当 CA 和金属离子的物质的量比为 1:1 时,由于溶液中羧酸根离子浓度较低,金属离子配位不完全,

表 1 CA 和 EG 用量对 Li-Ta 前驱体溶胶稳定性的影响
Table 1 Effect of CA and EG content on stability of the Li-Ta precursor

Molar ratio of citric acid / metal ions	Molar ratio of CA / EG	State of precursor sol
1:1	1:1	White precipitation
1:1	1:2	White precipitation
1.5:1	1:1	White precipitation
1.5:1	1:2	White precipitation
2:1	1:1	White precipitation
2:1	1:2	Transparent sol
2.5:1	1:1	Transparent sol
2.5:1	1:2	Transparent sol
3:1	1:1	Transparent sol
3:1	1:2	Transparent sol

形成的溶胶不能稳定存在。随着柠檬酸用量的增多, 可以获得稳定的前驱体溶胶。同时随乙二醇量的增加, 溶液稳定性增强, 这主要是由于乙二醇浓度的增加, 可以形成更多的酯基, 增加了聚合物前驱体的分子质量, 也增大了溶液的稳定性。但柠檬酸和乙二醇用量的增加同时也导致了凝胶内有机成分的增加, 在热处理过程中, 大量的有机成分挥发, 凝胶分解产生的热量增加, 从而导致粉体粒度的增大。所以实验中确定获得稳定的 Li-Ta 前驱体溶胶的 CA 与 EG 的最佳用量为 CA:金属离子(物质的量比)=2.5:1、CA:EG(物质的量比)=1:2。

2.2 金属离子与柠檬酸配位情况

图 1 是纯柠檬酸溶液(a)、Li-柠檬酸溶液(b)、Ta-柠檬酸溶液(c)和 Li-Ta-柠檬酸溶液(d)的红外光谱图。可以看出 Li-柠檬酸溶液(图 1(b))和纯柠檬酸溶液(图 1(a))的红外光谱十分相似, 在 700 cm^{-1} 处未出现 Li-O 键的振动吸收峰, 说明 Li^+ 离子只是替代了柠檬酸中的 H^+ , 并未与柠檬酸形成配合物。Ta-柠檬酸溶液(图 1(c)), Li-Ta-柠檬酸溶液(图 1(d))的红外光谱与纯柠檬酸溶液(图 1(a))相比有较大变化。位于 1634 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 的 $-\text{COO}^-$ 离子的伸缩振动峰与纯柠檬酸相比有所增强, 并且在 743 cm^{-1} 处出现明显的 Ta-O 键的吸收峰, 这说明 Ta^{5+} 离子与柠檬酸配位形成稳定的配合物。

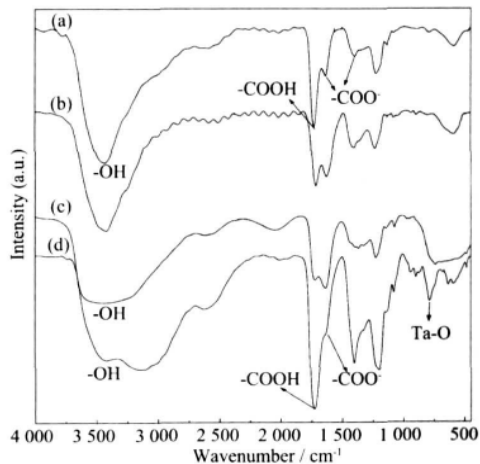


图 1 纯柠檬酸溶液(a)、Li-柠檬酸溶液(b)、Ta-柠檬酸溶液(c)和 Li-Ta-柠檬酸溶液(d)的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of pure citric acid (a), Li-citric acid solution (b), Ta-citric acid solution (c), and Li-Ta-citric acid solution (d)

图 2 为纯柠檬酸溶液(a)、Li-柠檬酸溶液(b)、Ta-柠檬酸溶液(c)和 Li-Ta-柠檬酸溶液(d)的拉曼光谱

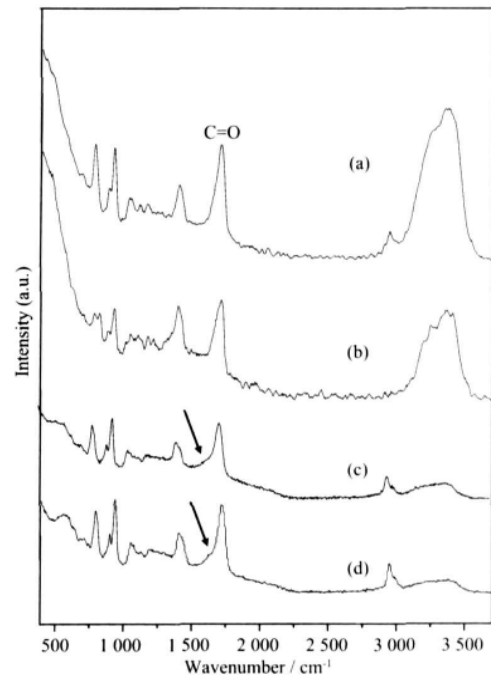


图 2 纯柠檬酸溶液(a)、Li-柠檬酸溶液(b)、Ta-柠檬酸溶液(c)和 Li-Ta-柠檬酸溶液(d)的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of pure citric acid (a), Li-citric acid solution (b), Ta-citric acid solution (c), and Li-Ta-citric acid solution (d)

图。 1730 cm^{-1} 处是柠檬酸中 $-\text{COOH}$ 基团 $\text{C}=\text{O}$ 键的振动峰, 由于实验中柠檬酸相对于金属离子是过量的, 所以在所有溶液的拉曼图谱中都可观察到此特征峰。但在 Ta-柠檬酸溶液(图 2(c))和 Li-Ta 柠檬酸溶液(图 2(d))中, 在低于 1730 cm^{-1} 处出现了一个肩峰(如图中箭头所示), 且在 $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 范围, 出现 Ta-O 键的振动峰, 这说明溶液中 Ta 离子已与柠檬酸配位形成配合物^[6]。而 Li-柠檬酸溶液(图 2(b))的拉曼光谱与纯柠檬酸溶液(图 2(a))相比, 未见明显变化, 说明 Li 离子并未与柠檬酸配位。这一结果与红外光谱的结果相一致。

2.3 前驱体凝胶的 TG-DTA 分析

图 3 为钽酸锂前驱体的 TG-DTA 曲线。可以看出, 前驱体的热分解过程包括 3 个阶段: 第一阶段约 31% 的质量损失发生在 $100\sim 237\text{ }^\circ\text{C}$, 对应 DTA 曲线上 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有吸热峰, 这是由于游离的水份蒸发或是残存在凝胶网络中的水份蒸发造成的; 第二阶段约 35% 的质量损失发生在 $237\sim 503\text{ }^\circ\text{C}$, 对应 DTA 曲线上 $313\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $495.5\text{ }^\circ\text{C}$ 有 2 个放热峰, 第一个峰是凝胶中过量的柠檬酸加热分解所致, 第二个峰则对应钙钛矿相的形成; 第三阶段约 32% 的质量损失

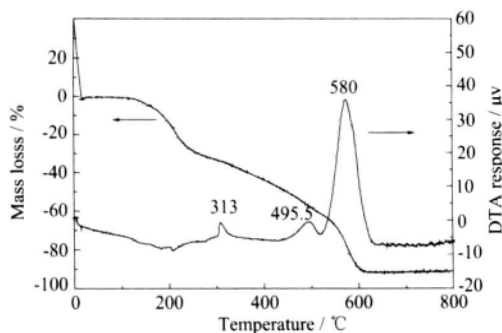


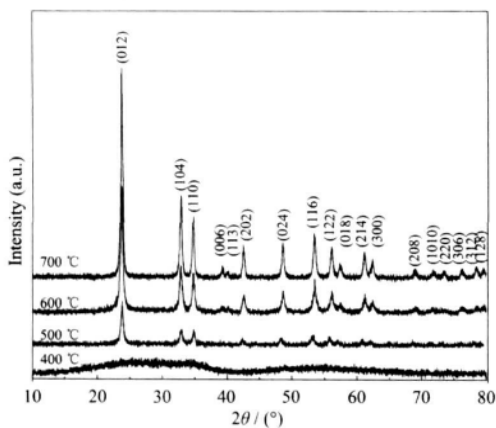
图 3 Li-Ta 凝胶前驱体的 TG/DTA 曲线

Fig.3 TG/DTA curves of the Li Ta precursor gel

发生在 503~610 °C, 对应 DTA 曲线上 580 °C 有一个很强的放热峰, 这是由于凝胶网络中剩余的有机成分的氧化而放出大量的热所造成的。样品加热至 800 °C 未见明显的放热峰和质量损失。

2.4 XRD 分析

图 4 为 Li-Ta 前驱体凝胶在 400~700 °C 煅烧 2 h 所得 LiTaO_3 粉体的 XRD 图。可以看出凝胶前驱体在热处理过程中由非晶态转变为晶态的过程。经 400 °C 煅烧后, 凝胶前驱体仍为非晶态。500 °C 煅烧后, 前驱体凝胶开始晶化, 出现了 LiTaO_3 相。温度升高到 600 °C 可以得到单一钙钛矿结构的 LiTaO_3 相。随着温度继续升高到 700 °C, LiTaO_3 相的衍射峰逐渐增强。热处理过程中未见有其它中间相生成, 说明溶胶中各组分混合的均匀性。

图 4 400~700 °C 煅烧 2 h 所得 LiTaO_3 粉体的 XRD 图Fig.4 XRD patterns of the LiTaO_3 powders calcined at 400~700 °C for 2 h

2.5 红外光谱分析

图 5 为前驱体溶胶在 200~400 °C 下煅烧 2 h 所获非晶态 LiTaO_3 粉体的红外光谱图。在 3 200~2 500 cm^{-1} 处有宽散峰, 此为二聚体的羟基伸缩振动所致。在 200 °C 的曲线上, 1 420~1 250 cm^{-1} 附近出

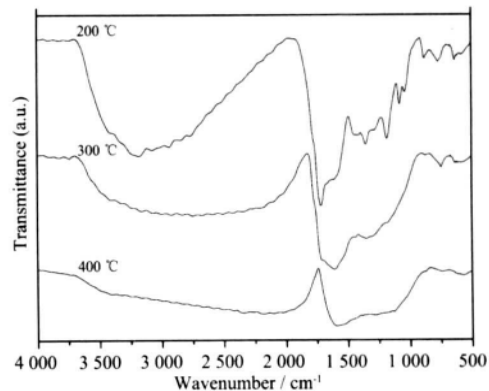


图 5 Li-Ta 前驱体溶胶在 200~400 °C 下煅烧 2 h 所得样品的红外光谱

Fig.5 FTIR spectra of Li-Ta precursors calcined at 200~400 °C for 2 h

现两峰, 这是二聚体 OH 面内弯曲振动和 C-O 伸缩振动耦合的结果。随着温度的升高这两个峰在不断地减弱, 这说明前驱体溶胶已由羧酸二聚体向羧酸盐转变。由文献^[7]可知自由柠檬酸的-COOH 的吸收峰在 1 710 cm^{-1} 处, 在 200~400 °C 的曲线上均出现 1 710 cm^{-1} 的特征峰, 说明羧酸盐仍存在于凝胶中, 但峰强度逐渐减弱。

图 6 为前驱体溶胶在 500~700 °C 下煅烧 2 h 所得 LiTaO_3 粉体的红外光谱。可以看出, 在 1 504 和 1 443 cm^{-1} 处出现了 2 个强的吸收峰, 这是反式和顺式亚甲基的振动特征峰, 2 个峰在 600 °C 的曲线上完全消失。同时在 ~600 cm^{-1} 处 Ta-O 键的吸收峰强度不断增加。在 2 400 cm^{-1} 附近出现了 CO_2 的特征峰, 这是由于粉体吸收了空气中的 CO_2 分子所致。

图 7 为 600 °C 煅烧所得 LiTaO_3 粉体的 SEM 照片, 粉体为球形颗粒, 平均粒径 60~80 nm。

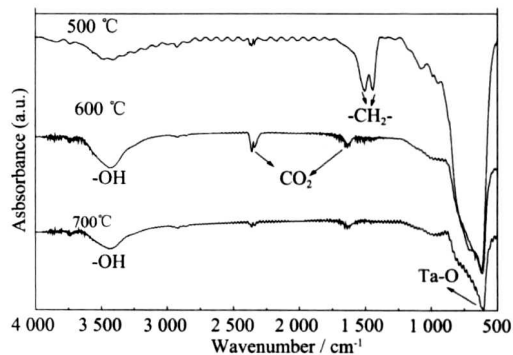
图 6 500~700 °C 下煅烧 2 h 所得 LiTaO_3 粉体的红外光谱

Fig.6 FTIR spectra of the powders calcined at 500~700 °C for 2 h

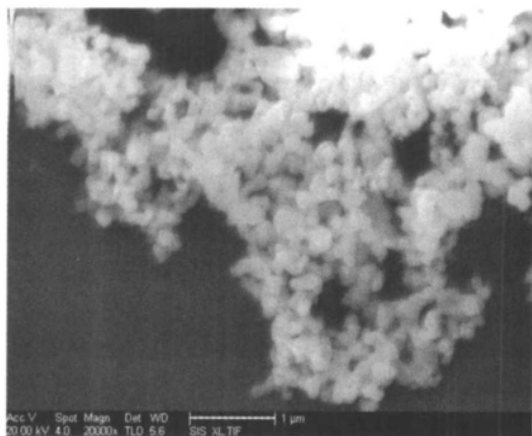


图 7 600 °C 煅烧所得 LiTaO_3 粉体的 SEM 照片

Fig.7 SEM micrograph of LiTaO_3 powder calcined at 600 °C

3 结 论

用聚合物前驱体方法低温合成 LiTaO_3 粉体。以柠檬酸为配位剂, 乙二醇为酯化剂, 金属离子与柠檬酸物质的量比为 2.5:1, 柠檬酸与乙二醇的物质的量

比为 1:2 时可获得稳定的 Ta-柠檬酸前驱体。红外光谱和拉曼光谱分析表明, Ta^{5+} 离子可与柠檬酸配位形成稳定的配合物, 而 Li^+ 离子并不与柠檬酸配位。Li-Ta 前驱体经 600 °C 煅烧 2 h 可以获得钙钛矿结构纳米 LiTaO_3 粉体。

参考文献:

- [1] Moulson A J, Herbert J M. *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*, London: Chapman and Hall, **1990**:26
- [2] Weis R S, Gaylord T K. *Appl. Phys.*, **1985**, **A37**:191~193
- [3] Kakihana M. *J. Sol. Gel. Sci. Tech.*, **1996**, **6**:7~10
- [4] Pechini M P. *U. S. Pat. No.* 3330697, **1967**.
- [5] ZHAO Jiu-Peng (赵九蓬), QIANG Liang-Shen (强亮生), QUAN Mao-Hua (权茂华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(11):1957~1961
- [6] Kakihana M, Okubo T, Arima M, et al. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**:451~456
- [7] Gajbhiye N S, Balaji G. *Thermochim Acta*, **2002**, **385**:143~151