

Študij alkoksidnih prekursorjev keramike na osnovi $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$

A Study of Alkoxide Precursors of $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ Based Ceramics

B. Malič¹, I. Arčon, M. Kosec, A. Kodre, M. Hribar, M. Štuhec, IJS Ljubljana
R. Frahm, Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, DESY, Notkestrasse 85, Hamburg, Nemčija

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Amorfne prekursorje keramike PbZrO_3 in PbTiO_3 smo pripravili po alkoksidnem sol-gel postopku iz svinčevega acetata in titanovih in cirkonijevih alkoksidov. Nastale komplekse smo hidrolizirali s prebitkom vode. Hlapne stranske produkte smo analizirali s plinsko kromatografijo. Z rentgensko absorpcijsko spektroskopijo (EXAFS) smo študirali lokalno urejenost okolice kovinskih atomov v hidroliziranih prekursorjih.

Ključne besede: PbZrO_3 , PbTiO_3 , prekursorji, EXAFS

Amorphous precursors for PbZrO_3 and PbTiO_3 ceramics were prepared from lead acetate and the transition metal n-propoxide in n-propanol or n-butoxide in n-butanol and hydrolysed with an excess of water. GLC analysis of volatile products was performed in order to follow the reaction between the acetates and alkoxides. EXAFS analysis was used for establishing the local environments of metal atoms in hydrolysed Pb-Zr and Pb-Ti precursors.

Key words: PbZrO_3 , PbTiO_3 , precursors, EXAFS

1 Uvod

Alkoksidna sol-gel sinteza večkomponentnih keramičnih materialov vodi do večje homogenosti v primerjavi s sintezo iz konstitutivnih oksidov v trdnem stanju pod pogojem, da ima že heterometalni kompleks stehiometrijo ciljne spojine. Vendar pa med osnovne probleme alkoksidnega postopka uvrščamo nepoznavanje tako ključnih parametrov sinteze in strukture heterometalnih kompleksov, kot tudi lokalne urejenosti okolice kovinskih atomov v amorfnih prekursorjih¹.

Po alkoksidnem sol-gel postopku smo iz propoksidov in butoksidov sintetizirali PbZrO_3 in PbTiO_3 . Ugotovili smo, da je potek termičnega razpada in kristalizacije PbZrO_3 odvisen od vrste alkoksida, ki smo ga uporabili za sintezo. Pri termičnem razpadu prekursorja Pb-Zr, sintetiziranega iz cirkonijevega propoksida, pride do izrazite separacije faz, medtem ko se pri butoksidnem prekursorju homogenost ohrani, kot nam kažejo rezultati rentgenske analize². Različen potek kristalizacije pripisujemo različni strukturi prekursorjev Pb-Zr. Pri prekursorjih Pb-Ti vpliva vrsta alkoksida v manjši meri na termični razpad in kristalizacijo PbTiO_3 ³.

V delu so opisani rezultati študija reakcij v tekoči fazi in lokalne urejenosti okolice kovinskih atomov amorfni hidroliziranih prekursorjev Pb-Zr in Pb-Ti, s katerimi skušamo pojasniti razlike v njihovem termičnem razpadu in kristalizaciji.

2 Eksperimentalno delo

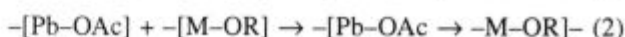
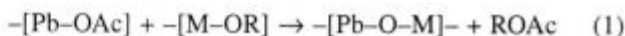
Amorfne prekursorje PbZrO_3 in PbTiO_3 smo sintetizirali iz brezvodnega svinčevega acetata in cirkonijevega oziroma titanovega n-propoksida v n-propanolu ali n-butoksida v n-butanolu. Reakcije smo zaradi občutljivosti alkoksidov za zračno vlago izvajali v atmosferi suhega inertnega plina. Svinčev acetat se je v vseh primerih raztopil pod 60°C. Bistre rumene raztopine smo refluktirali 1 uro. Hlapne stranske produkte reakcije smo oddesilirali. Raztopine smo hidrolizirali pri sobni temperaturi z 10 mol vode na mol svinčevega acetata. Nastale obo-rine smo sušili pri 60 in 150°C.

Hlapne produkte reakcije smo analizirali z ¹H NMR in plinsko kromatografijo (5% FFAP na Chromosorb W, TC, He) z metilfeniletrom kot notranjim standardom.

Meritve EXAFS spektrov Pb L3, Zr K robov in Ti K robov smo izvedli na postajah EXAFS II in ROEMO na sinhrotronu DESY (Hamburg).

3 Rezultati in diskusija

Ker je svinčev acetat netopen v n-propanolu in n-butanolu⁴, lahko poteče raztapljanje acetata v prisotnosti alkoksidov prehodnih kovin v alkoholih le z reakcijo. Predpostavili smo stehiometrične reakcije. V splošnem poteče reakcija med acetatom in alkoksidom z eliminacijo estra (enačba 1)¹. Možna je tudi adicijska reakcija (enačba 2)⁵.



¹ Dr. Barbara MALIČ
Inštitut Jožef Stefan
1001 Ljubljana, Jamova 39

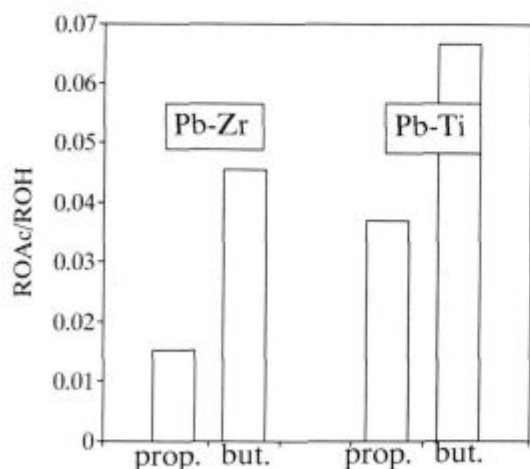
S plinsko kromatografijo smo v destilatih potrdili prisotnost alkilacetatov, kar pomeni, da je potekla reakcija eliminacije estra. Reakcijskih produktov zaradi velike občutljivosti za zračno vlago nismo mogli analizirati. Ne glede na to je semikvantitativna primerjava rezultatov možna, saj se sestavi azeotropnih mešanic razlikujeta za nekaj odstotkov⁴. Razmerja alkilacetat / alkohol za posamezne prekurzorje so predstavljena na **sliki 1**. Delež alkilacetata v destilatih je odvisen tako od vrste kovinskega atoma M, kot od vrste alkoksidne skupine. Tako je molsko razmerje n-propil acetat/n-propanol za kompleks Pb-Zr enako 0,015, za kompleks Pb-Ti pa 0,037, razmerje n-butil acetat/n-butanol za kompleks Pb-Zr 0,045 in za kompleks Pb-Ti 0,067. Pri kompleksih Pb-Zr poteče reakcija z eliminacijo estra (1) v manjši meri kot pri kompleksih Pb-Ti.

Ne glede na vrsto kovinskih atomov poteče reakcija z eliminacijo estra v manjšem obsegu pri n-propoksidnih kompleksih v primerjavi z n-butoksidnimi. Sinteza n-propoksidnih kompleksov poteče torej v večji meri z reakcijo adicije acetata. Vezi med svinčevimi in cirkonijevimi oziroma titanovimi atomi so v večji meri acetatne mostovne in v manjši meri okso mostovne.

Nasprotno pa sinteza n-butoksidnih kompleksov poteče v večji meri z eliminacijo estra. Večji delež vezi med svinčevimi in cirkonijevimi oziroma titanovimi atomi je v tem primeru okso mostovna vez in v manjši meri acetatna mostovna vez.

S hidrolizo in polikondenzacijo heterometalnih kompleksov smo pripravili produkte, ki jih opišemo s splošno formulo $PbMO_x(OAc)_y(OR)_w(OH)_z$. Produkti so rentgensko amorfni. Prisotnost acetatnih in hidroksilnih skupin v produktih smo potrdili z infra rdečo spektroskopijo². Metoda ni selektivna za določanje alkoksidnih skupin, ki so v skladu z literaturnimi podatki lahko prisotne tudi po hidrolizi¹.

Lokalno urejenost okolice kovinskih atomov v hidroliziranih in posušenih kompleksnih Pb-Zr in Pb-Ti

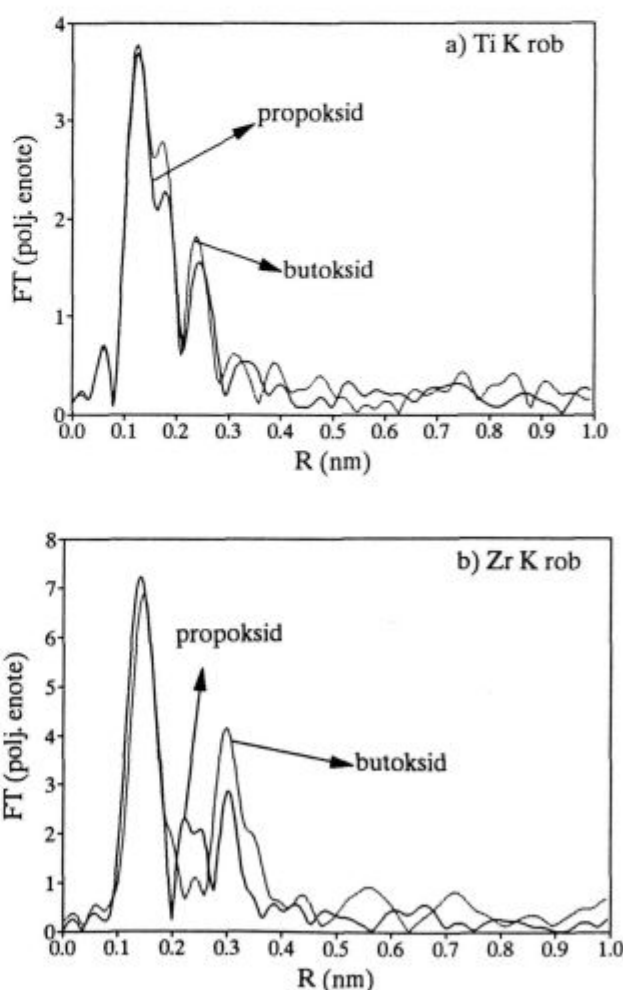


Slika 1: Razmerje alkilacetat/alkohol (ROAc/ROH) v destilatih pri sintezi Pb-Zr in Pb-Ti prekurzorjev

Figure 1: Alkylacetate/alcohol (ROAc/ROH) ratio in distillates for Pb-Zr and Pb-Ti precursors

smo študirali z rentgensko absorpcijsko spektroskopijo (EXAFS). Rezultati analize⁶ so zbrani v **tabeli 1**. Zaenkrat v literaturi še ni podatkov o analizi EXAFS podobnih alkoksidnih kompleksov, obstajajo le za enostavne alkoksidge.

Ugotovili smo, da vrsta alkoksidge ne vpliva na okolico svinčevih atomov, malo vpliva na okolico titanovih atomov (**slika 2a**) in izrazito na okolico cirkonijevih atomov (**slika 2b**). Spektre EXAFS slednjih smo zato natančneje obdelali. V Fourierjevi transformiranki cirkonijevega spektra EXAFS vidimo v obeh alkoksidnih prekurzorjih lupino kisikovih atomov na razdalji 0,212 do 0,217 nm in lupino cirkonijevih atomov na razdalji 0,341 nm od cirkonija. V propoksidnem prekurzorju je nadalje prisotna dodatna plast cirkonijevih atomov na razdalji 0,291 nm, kar predstavlja izrazito strukturno razliko med prekurzorjema. V okolici svinčevih atomov smo identificirali le plast kisikov na 0,239 nm. Na osnovi opisanih rezultatov ne moremo potrditi vezi med svinčcem in cirkonijem.



Slika 2: Fourier-jevi transformiranki a) Ti in b) Zr spektra EXAFS v n-propoksidnih in n-butoksidnih prekurzorjih

Figure 2: Fourier transforms a) Ti and b) Zr EXAFS spectra of n-propoxide and n-butoxide precursor

Tabela 1: Koordinacijske sfere kovinskih atomov v alkoksidnih prekurzorjih Pb-Zr in Pb-Ti

Rob	n-propoksid			n-butoksid	
	Lupina	Atom	R(nm)	Atom	R(nm)
prekurzor Pb-Zr					
Zr K	1	O	0,212	O	0,217
	2	Zr	0,291	-	-
	3	Zr	0,341	Zr	0,341
Pb L ₃	1	O	0,239	O	0,239
prekurzor Pb-Ti					
Ti K	1	O	0,173	O	0,173
	2	O	0,190	O	0,190
	3	Ti	0,300	Ti	0,300
	4	Pb	0,337	Pb	0,337
Pb L ₃	1	O	0,221	O	0,221
	2	O	0,232	O	0,239
	3	Ti	0,337	Ti	0,338

R - razdalja med centroma atomov

Titanovi atomi so v obeh prekurzorjih obkroženi z dvema lupinama kisikovih atomov na 0,173 in 0,19 nm, z lupino titanovih atomov na 0,3 nm in lupino svinčevih atomov na razdalji 0,337 nm. Vez med titanovimi in svinčevimi atomi je torej v prekurzorjih Pb-Ti potrjena. Razdalje Ti - Ti in Ti - O se ujemajo z rezultati Babonneauja in sodelavcev za Ti n-butoksid⁷.

4 Sklepi

Komplekse Pb-Zr in Pb-Ti smo sintetizirali iz svinčevega acetata in cirkonijevih oziroma titanovih n-propoksidov in n-butoksidov. Hlapne organske komponente sinteze smo analizirali s plinsko kromatografijo in amorfne hidrolizirane produkte z rentgensko absorpcijsko (EXAFS) spektroskopijo. Rezultati nam kažejo, da vrsta alkoksidne skupine izrazito vpliva na delež organskih skupin v heterometalnih kompleksih in na lokalno urejenost kovinskih atomov v hidroliziranih produktih. Predvsem pri n-propoksidnih in n-butoksidnih prekurzorjih Pb-Zr so opisane strukturne razlike verjetna osnova različnih potekov kristalizacije PbZrO₃.

5 Literatura

- ¹ C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.*, 93, 1993, 1205
- ² B. Malič, M. Kosec, B. Orel, sprejeto v objavo v *Silicates Industriels*
- ³ B. Malič, M. Kosec, Kristalizacija PbTiO₃, sintetiziranega po alkoksidnem sol-gel postopku, *I. posvetovanje o materialih, Portorož*, 6.-8. 10. 1993, povzetek
- ⁴ *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press West Palm Beach, 1977/78
- ⁵ L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 271, M. J. Hampden-Smith, W. G. Klemperer, C. J. Brinker (Materials Research Society, Pittsburgh, 1992) 15
- ⁶ E. A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, D. Haskel, *Physica*, B 208-209, 1995, 117
- ⁷ F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, C. Sanchez, C. Cartier, M. Verdaguier, *Inorg. Chem.*, 27, 1988, 3166