第 48 卷第 9 期
2020 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 9
September，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190752

稳定性 PZT 溶胶的制备及其热分解动力学分析

陈 征[1]，陈庆华[1]，陈显锋[2]，廖正福[1]

(1. 广东工业大学材料与能源学院，广州 510006；2. 佛山市卓膜科技有限公司，广东 佛山 528000)

摘 要：采用 Sol–gel 法制备了[Pb($Zr_{0.53}Ti_{0.47}$)O_3](PZT)溶胶，并对 PZT 溶胶稳定性进行 120 d 跟踪表征。结果发现：随时间演化 PZT 溶胶 pH 值保持在 4.81~5.52，溶胶粒径 1.3~17.1 nm 时，Zeta 电位处于–10.23~–17.57 mV 之间，PZT 溶胶存储稳定性能良好。通过同步热分析、热重–红外联用分析、X 射线衍射和 X 射线能谱分析，发现 PZT 溶胶热分解过程分为 3 个阶段；经透射电子显微镜与选区电子衍射分析，进一步表明热处理产物暴露晶面族为(110)和(101)。最后，通过热失重–微商热重法并结合 Flynn–Wall–Ozawa 法、Achar 法和 Satava 法对 PZT 溶胶热解机理和动力学进行研究，结果表明：第 1 阶段活化能 E_α=58.24 kJ·mol^{-1}，遵循一级 Mample 单行法则；第 2 阶段活化能 E_α=171.46 kJ·mol^{-1}，遵循三维扩散(Jander)法则；第 3 阶段活化能 E_α=319.56 kJ·mol^{-1}，遵循相边界反应收缩圆柱体法则。

关键词：稳定性；钙钛矿结构；热分解动力学；溶胶–凝胶法
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)09–1437–09
网络出版时间：2020–07–16

Preparation and Thermal Decomposition Kinetics of Stable PZT Sol

CHEN Zheng[1], *CHEN Qinghua*[1], *CHEN Xianfeng*[2], *LIAO Zhengfu*[1]
(1. Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;
2. Foshan Zilm Technology Co., Ltd, Foshan 528000, Guangdong, China)

Abstract: A [Pb($Zr_{0.53}Ti_{0.47}$)O_3](PZT) sol was prepared by Sol–gel method, and the stability of PZT sol was tracked and characterized for 120 days. Through the pH value evolving with time test, it was found that the pH value was kept in the range of 4.81 to 5.52. The analysis showed that particle size distribution ranged from 1.3 to 17.1 nm, and Zeta potential ranged from –10.23 to –17.57 mV, which indicates the prepared PZT sol had good storage stability. By means of thermogravimetry-differential scanning calorimetry, thermogravimetric infrared analysis, X-ray diffraction and X-ray energy spectrum analysis, it is found that the thermal decomposition process of PZT sol can be divided into three stages; According to transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction (SAED) analysis, it can be seen that the exposed crystal face groups of the heat–treated products are (110) and (101). Finally, the thermal decomposition mechanism and kinetics of PZT sol were studied by thermogravimetry–derivative thermogravimetry method, combined with Flynn–Wall–Ozawa method, Achar method and Satava method, the results show that: the activation energy in the first stage E_α=58.24 kJ·mol^{-1}, following the first-order Mample single-line rule; the activation energy in the second stage E_α=171.46 kJ·mol^{-1}, following three-dimensional diffusion (Jander); and the activation energy in the third stage E_α=319.56 kJ·mol^{-1}, following the phase boundary reaction shrinkage cylinder rule.

Keywords: stability; perovskite structure; thermal decomposition kinetics; sol–gel method

[Pb($Zr_{0.53}Ti_{0.47}$)O_3](PZT)压电陶瓷粉体具备优异的压电、铁电、介电性能、高 Curie 温度、易掺杂等特性，在微电子机械系统(MEMS)领域具备巨大的应用潜力[1–2]。在 1954 年，Jaffe 等发现 PZT 固溶体在多形相界附近有很好的压电性能，其机电耦合系数远优于钛酸钡，目前为止，PZT 的应用研究已经成为了集成铁电学研究的一个热门领域[3]。

收稿日期：2019–11–18。　修订日期：2019–12–05。
基金项目：广州市科技计划项目(201802010064)。
第一作者：陈 征(1993—)，男，硕士研究生。
通信作者：廖正福(1966—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–11–18.　**Revised date:** 2019–12–05.
First author: CHEN Zheng (1993–), male, Master candidate.
E-mail: chenzheng13@126.com
Correspondent authors: LIAO Zhengfu (1966–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: liaozhengfu@126.com

制备 PZT 材料的方法包括：金属有机物化学气相沉积法(MOCVD)、溶胶–凝胶法(Sol–gel)、金属有机物热分解法(MOD)、脉冲激光沉积法(PLD)等方法[4]，其中，溶胶–凝胶法具有工艺简单、合成的产物纯度高、涂膜简单等优点，但制备得到的溶胶属于高度分散的多相体系，分散相有着较大界面，具备极大的表面能，故溶胶并非真正意义的稳定体系，需对其稳定性进行系统研究[5–7]。

PZT 溶胶的热分解过程对制备得到的目标产物性能有着重要影响，溶胶热解过程与 PZT 粉体的晶体尺寸、形貌、比表面积、化学稳定性存在密切联系[8]，为制备目标 PZT 粉体，需对 PZT 溶胶热解过程进行研究[9–13]。PZT 溶胶的热解过程总是伴随着能量、质量、致密度的变化，因此溶胶的热分解研究需要利用同步热分析(TG–DSC)的研究方法，同时结合非等温动力学对 PZT 热分解过程进行机理研究。

通过跟踪 PZT 溶胶的 pH 值、粒径、Zeta 电位的变化，表征了溶胶的稳定性，并对 PZT 溶胶的热解过程、热解机理以及动力学进行了研究。

1 实验

1.1 试剂

三水乙酸铅：麦克林试剂，AR99.5%(质量分数)；正丙醇锆：麦克林试剂，70%正丙醇溶液；钛酸丁酯：麦克林试剂，AR99%；乙二醇甲醚：麦克林试剂，AR99%；冰乙酸：天津大茂试剂，AR99.5%；乙酰丙酮：阿拉丁试剂，AR99%；去离子水：实验室自制。

1.2 PZT 溶胶的制备

采用 Sol–gel 法制备得到 PZT 溶胶，具体步骤如下：以配置 100 mL 浓度 0.3 mol·L^{-1} 的 PZT 溶胶为基准，将 0.033 mol 三水乙酸铅溶于 20 mL 乙二醇甲醚中，在 115 ℃温度下减压(0.08 MPa)蒸馏 1.5 h 去除结晶水，然后向体系中添加 0.099 mol 的冰乙酸作为催化剂，90 ℃条件下搅拌 3 h 制备得到 A 溶液。将 0.015 9 mol 正丙醇锆与 0.014 1 mol 钛酸丁酯溶于 10 mL 乙二醇甲醚，其次加入 0.06 mol 乙酰丙酮作为螯合剂来控制金属醇盐的水解[14]，将混合均匀的溶液置于三口烧瓶中，在 90 ℃温度下搅拌 4 h，制备得到 B 溶液。将 B 溶液缓慢滴加至 A 溶液中，向体系内加入适量水与乙二醇甲醚溶剂，在 90 ℃搅拌 12 h 得到棕色透明的 PZT 溶胶，定容后得到目标溶胶。如图 1 所示为 PZT 溶胶示意图。

1.3 热解实验

将上述 PZT 溶胶置于烘箱中 140 ℃处理 2 h 得到干凝胶，将干凝胶放置于马弗炉中，在空气氛围下，以 5 ℃/min 的升温速率制备得到不同热处理温度的产物，将产物研磨处理 0.5 h 制备得到 PZT 陶瓷粉体。

1.4 样品表征

用 Q600 型同步热分析仪(TG–DSC)分析产物热失重和反应热，测试条件：在空气氛围下，测试温度 30~800 ℃，测试速率 5、10、20、40 ℃/min。用 DelsaNano C 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪分析产物粒度和 Zeta 电位，测试溶剂：乙二醇甲醚，溶剂参数(25 ℃下)，黏度 η=1.541 0 cP，介电常数 ε=16.9，折射率 n=1.33。用 D/MAX–Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。用 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱分析产物元素组成。用 PHS–25 型酸度计分析产物 pH 值。用 Talos F200S 型场发射

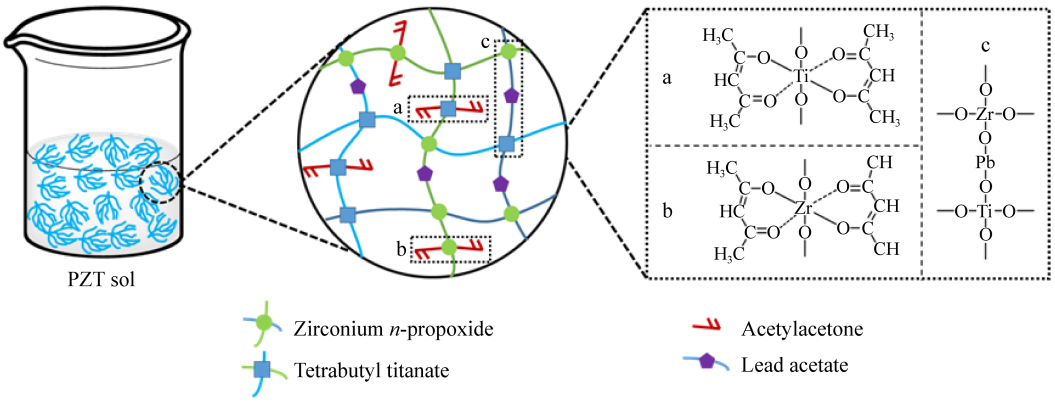


图 1 PZT 溶胶示意图

Fig. 1 Diagram of PZT sol

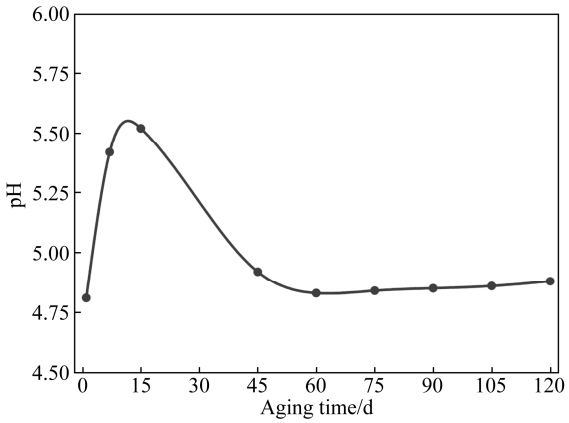
透射电镜和 Hitachi SU8010 型场发射扫描电镜分析产物形貌。用 Nicolet IS50 型热重–红外光谱联用仪分析产物成分测试条件：空气氛围下，测试温度 30~800 ℃，速率 10 ℃/min。

2　结果与讨论

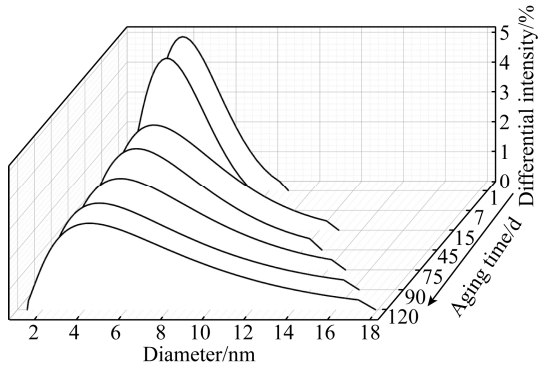
2.1　PZT 溶胶的稳定性

溶胶的稳定程度取决于 2 种作用力：溶胶质点由于 van der Waals 力而产生相互吸引作用；质点间互相吸引时，因为双层电子重叠而产生互相排斥作用。在溶胶质点相互接近时，若相互吸引力小于排斥力，溶胶则会保持稳定；但当相互吸引力大于排斥力时，溶胶稳定性会变差而发生聚沉。

图 2a 为溶胶 pH 随时间演化曲线。由图 2a 可见，溶胶 pH 值出现 3 个阶段的变化：pH 值先上升、后下降再稳定。对应溶胶体系内发生的不同反应：在陈化初期游离的冰乙酸挥发，pH 值上升；随着 pH 值的增加，溶胶质点层外 H^+浓度减小，其相互吸引力大于排斥力，锆、钛盐的活性烷氧官能团发生缩聚反应，产生酸和醇，pH 值下降；当 pH 值达到平衡点时，质点间吸引力小于排斥力，溶胶趋于稳定[15]。



(a) pH evolution curve of PZT sol with time



(b) Particle size evolution curve of PZT sol with time

图 2　PZT 溶胶稳定性参数随时间演化过程

Fig. 2　Evolution process of stability parameters of PZT sol with time

采用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪对 PZT 溶胶粒径与 Zeta 电位进行随时间演化的跟踪表征，图 2b 为 PZT 溶胶粒径随时间演化曲线，可以发现溶胶的粒径分布变宽、平均粒径变大，分布宽度由 1.8~8.5 nm 变为 1.3~17.1 nm，平均粒径由 3.9 nm 变为 5.7 nm，说明溶胶在储存阶段会发生缩聚反应。对应表 1 中的 Zeta 电位可以发现，溶胶的 Zeta 电位值由–17.57 mV 变化到–10.23 mV。综合 pH 值、粒径、Zeta 电位分析发现 PZT 溶胶在陈化 120 d 周期内稳定性参数存在变化但变化不明显，具备较好的存储稳定性。

表 1　PZT 溶胶时间演化稳定性参数

Table 1　Aging time evolution stability parameters of PZT sol

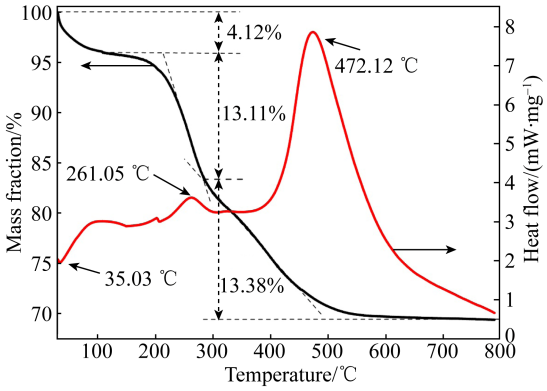
Aging time/ d	Size distribution/ nm	Average size/ nm	Zeta potential/ mV	pH value
1	1.8–8.5	3.9	–17.57	4.81
7	1.8–8.5	4.2	–17.36	5.42
15	1.5–12.3	4.8	–12.34	5.52
45	1.4–12.4	4.9	–15.23	4.92
75	1.3–14.2	5.2	–12.08	4.84
90	1.3–15.6	5.2	–10.23	4.85
120	1.3–17.1	5.7	–13.17	4.88

2.2　PZT 溶胶的热分解

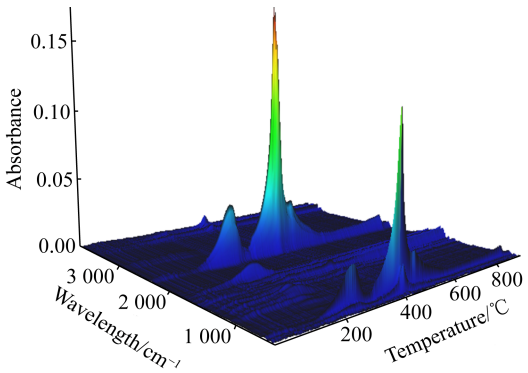
图 3a 为 PZT 溶胶的 TG–DSC 曲线。由图 3a 可见，PZT 热分解过程分 3 步进行，温度范围分别为 30.00~150.11 ℃、150.11~326.94 ℃、326.94~573.64 ℃，峰值温度分别为 59.90、257.64、394.74 ℃，质量损失率分别为 4.12%、13.11%、13.38%。第 1 阶段为低温热解区，主要是由于 PZT 溶胶内游离水、结合水、溶剂等挥发引起的质量损失，此阶段为吸热段，峰值为 35.03 ℃；第 2 阶段为中温热解区，主要是由于溶胶网络有机组分开始发生热解、同时伴随着部分断链有机小分子的燃烧反应，此阶段为放热段，峰值为 261.05 ℃；第 3 阶段是高温热解区，主要是由于有机组分的热解及有机小分子的燃烧过程，随着有机组分的完全热解燃烧，材料转向金属氧化物的形成阶段，发生氧缺位的焦绿石相向钙钛矿相的转变，此阶段同样为放热段，峰值为 472.12 ℃。

为了探讨 PZT 溶胶的热解机理，需要对热解气体成分进行分析，图 3b 为 PZT 溶胶在空气氛围下

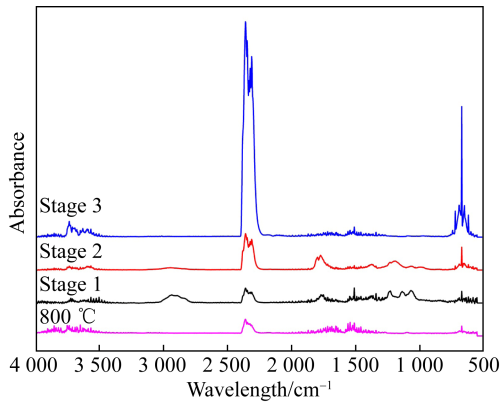
对应热解气体产物的同步红外分析谱，起始温度为30 ℃，升温速率为 10 ℃/min。PZT 热解气体产物主要是脱去不同类型有机小分子，同时伴随有机小分子的燃烧反应。由图 3c 可知，在 3 729 cm^{-1} 处存在O—H 的伸缩振动峰，在 2 928 cm^{-1} 处的峰为 C—H 的伸缩振动峰，在 2 352 cm^{-1} 处的峰为 O═C═O 的不对称伸缩振动峰，1 763 cm^{-1} 处为—COOH 的C═O 伸缩振动峰，1 225、1 131、1 062 cm^{-1} 处为—C—CO—C—贡献的弯曲振动与伸缩振动特征峰，667 cm^{-1} 为 O═C═O 的弯曲振动特征峰，由于同步红外测试在空气氛围下，红外光谱存在空气的干扰，理论上 800 ℃不存在分解气体，故以 800 ℃红外光谱为基准。1) 低温热解区：在 30.00~150.11 ℃，2 928、1 763 和 1 225、1 131、1 062 cm^{-1} 处出现明显特征峰，说明在此阶段主要以带甲基、羧基、酮基的有机物小分子的脱离为主。2) 中温热解区：在 150.11~326.94 ℃，3 729、2 352、1 763、1 225、1 131、1 062 和 667 cm^{-1} 处出现特征峰，表明此阶段以 H_2O、CO_2 和带羧基、酮基官能团的有机小分子的脱离，说明热解过程是以有机组分的热解，同时伴随部分断链有机小分子的燃烧反应。3) 高温热解区：在 326.94~573.64 ℃下，3 729、2 352 和 667 cm^{-1} 处出现特征峰，说明此阶段以 H_2O、CO_2 气体脱离为主，属于有机物燃烧分解段。



(a) TG–DSC curves of PZT sol



(b) Synchronous infrared spectra of PZT sol



(c) Synchronous infrared spectrum of each stage

图 3 PZT 溶胶的 TG–DSC 和同步红外光谱

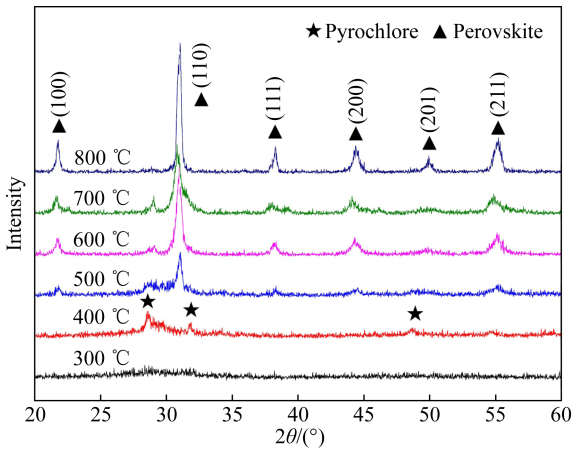
Fig. 3 TG–DSC and synchronous infrared spectrum of PZT sol

2.3 热处理产物的晶型与形貌

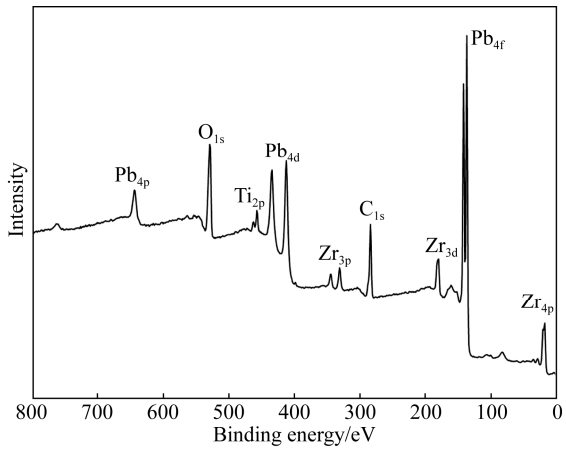
图 4a 为溶胶经不同热处理温度制备的 PZT 粉体 XRD 谱。由图 4a 可见，溶胶在热处理过程中出现了 3 种相的转变：从无定型态到焦绿石相、再到钙钛矿相的晶型转变。在 300 ℃热处理下 PZT 溶胶主要以无定型态存在；当热处理温度升高到 400 ℃，28.60°处出现焦绿石相衍射峰，表明焦绿石相开始形成；在 500 ℃热处理温度段的 XRD 谱中，31.03°处出现高强度 PZT(110)晶面衍射，表明开始向钙钛矿相的转变；当温度升高到 800 ℃时，焦绿石相消失，制备得到的粉体能获得晶格完整的钙钛矿相。

以 5 ℃/min 升温速率，800 ℃下热处理 PZT 粉体的 XPS 谱为例(图 4b)，说明样品表面含有 Zr、Ti、Pb、O 4 种元素，样品处理时有可能涉及含碳的物品，故 284.50 eV 处出现微弱 C1s 峰；由图 4c 所示，研究了窄扫描 XPS 光谱的 O1s 区域，定性分析了样品表面元素组成，发现 O1s 的特征谱呈现多峰分散分布，分别在 532.83 eV、530.37 eV 和 528.42 eV 出现结合能峰值，归属于 Pb—O、Ti—O 和 Zr—O 键。

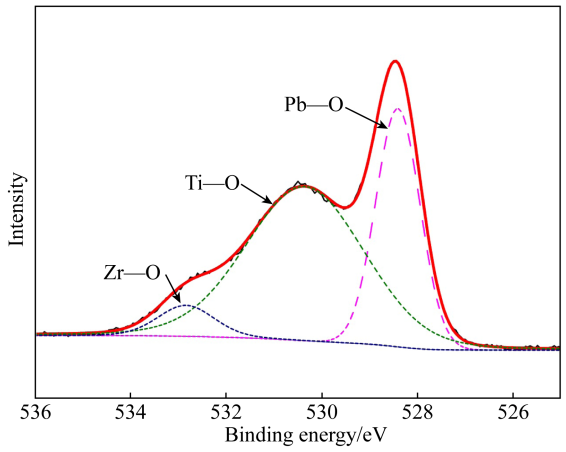
图 5 为升温速率 5 ℃/min 下，热处理温度 800 ℃得到的 PZT 陶瓷粉体的高分辨 TEM 照片和 SEM 照片。由图 5a 和图 5b 可见，PZT 粉体主要为不规则块体状，粒度处于纳米与微米级别之间，粒度分布呈现多分散性。由图 5c 与图 5d 可见，目标产物暴露晶面族主要有两种，分别为(101)与(110)晶面，两种晶面对应的晶格条纹间距为 0.393 和 0.277 nm。



(a) XRD patterns of the PZT particle



(b) XPS spectra of the PZT particle

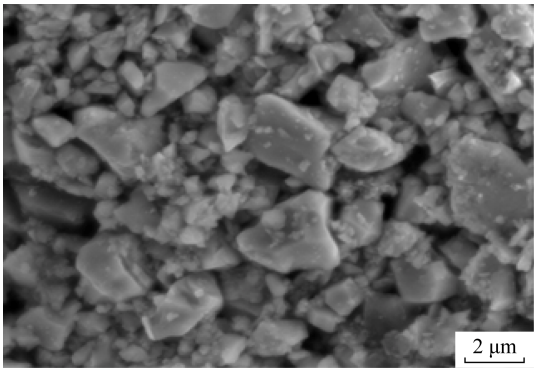


(c) O_{1s} core-level XPS spectrum

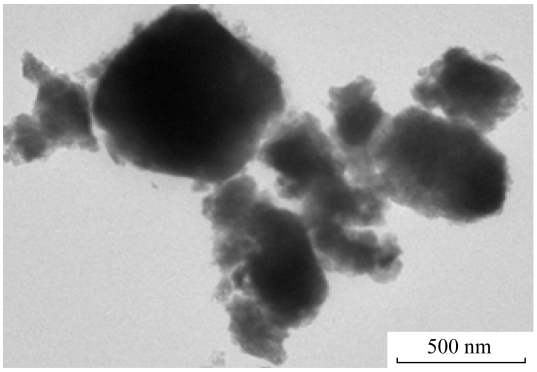
图 4　PZT 粉体的 XRD 和 XPS 谱
Fig. 4　XRD and XPS spectra of PZT powder

2.4　物相分析

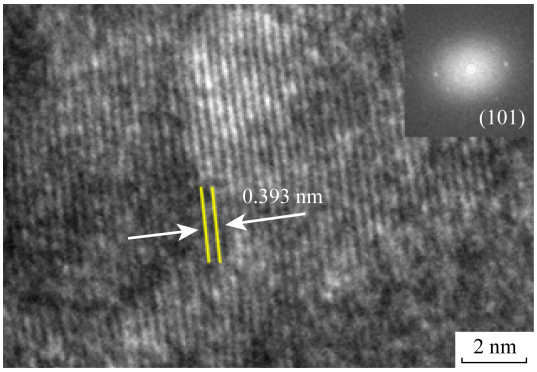
图 6 为不同升温速率下制备得到的 PZT 粉体的 XRD 谱。由图 6 可见，PZT 粉体都能得到明显的钙钛矿结构，升温速率为 10 ℃/min 时 PZT 出现了(101)取向的衍射峰；随着升温速率的增大，(101)



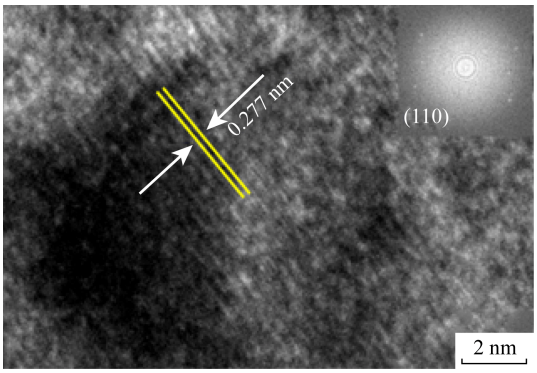
(a) SEM image of PZT ceramic particle



(b) TEM image of PZT ceramic particle



(c) HRTEM image of PZT grains growing to (101) crystal plane



(d) HRTEM image of PZT grains growing to (110) crystal plane

图 5　PZT 粉体的 SEM 和高分辨 TEM 照片
Fig. 5　SEM and HRTEM images of PZT particle

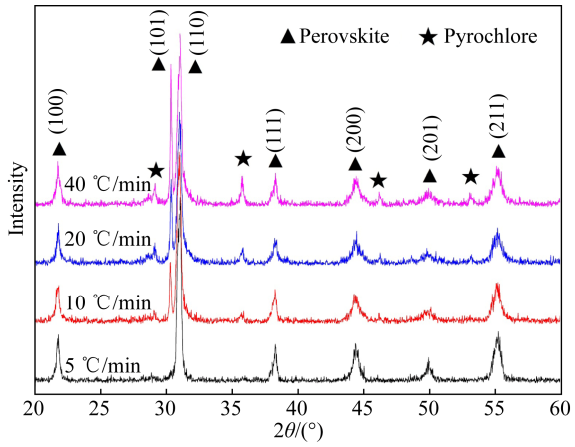


图 6 不同升温速率的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns at different heating rates

取向的衍射峰从无到有，强度明显增加，升温速率达到 40 ℃/min 时更有利于 PZT 粉体(101)晶面的择优取向。这主要归因于热处理的升温速率越大，越有利于形核表面能需求较大的(101)晶面的生长，增加了(101)晶面的形核率与晶界扩散速率，升温速率越小，仅能促进形核表面能较小的(100)与(110)晶面的生长。同时随着升温速率的增大，PZT 陶瓷趋于焦绿石相结构生长，是由于材料底部中心区域未暴露在外导致热处理不完全，适当提高热处理温度与增加保温时间有利于消除焦绿石相。

2.5 PZT 溶胶热分解动力学分析

图 7 分别为 5、10、20、40 ℃·min^{-1} 不同升温速率下 PZT 溶胶的 TG–DTG 曲线，由 Flynn–Wall–Ozawa、Achar 和 Satava 法 3 种方法[16]分别推断出 PZT 热分解过程中各阶段表观活化能 E_α、指前因子 ln$A$ 和最概然机理函数。

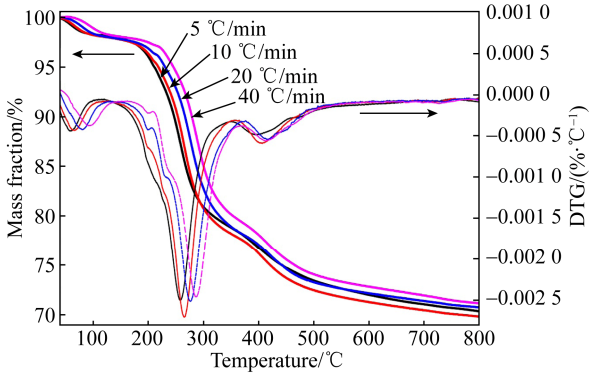


图 7 不同升温速率下的 TG–DTG 曲线

Fig. 7 TG–DTG curves at different heating rates

2.5.1 Flynn–Wall–Ozawa 法 Flynn–Wall–Ozawa 法能避开反应机理函数直接求出 E_α，与其他方法比较能有效避免因反应机理函数所带来的误差。采用 Flynn–Wall–Ozawa 法对各阶段数据进行处理，方程式如下式 1：

$$\lg\beta = \lg\frac{AE_\alpha}{RG_{(\alpha)}} - 2.315 - 0.456\,7\frac{E_\alpha}{RT} \quad (1)$$

式中：$G_{(\alpha)}$为动力学机理函数的积分形式；T 为热力学温度；A 为指前因子；β 为升温速率；R 为摩尔气体常数；E_α 为表观活化能；α 为分解率。

取不同升温速率下分解率 $\alpha_{(0.1\sim0.9)}$对应的温度 T，如图 8 所示，在不同的 α 下对 lgβ 与 1/T 的关系拟合。

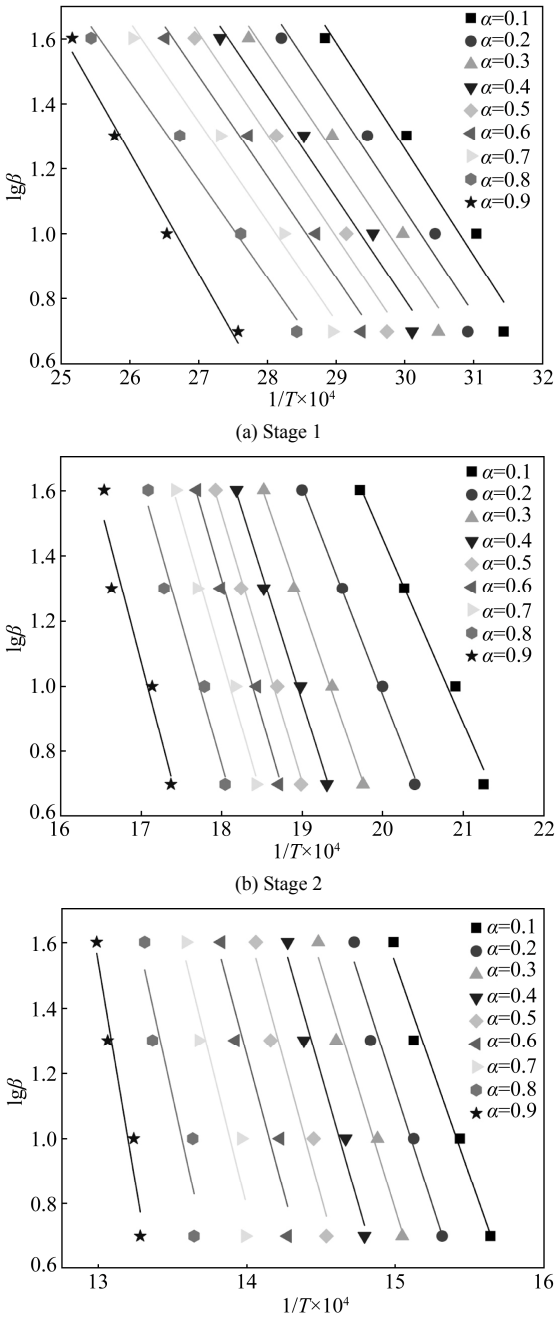
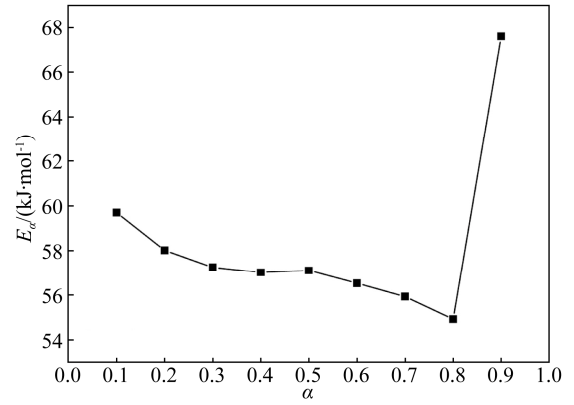


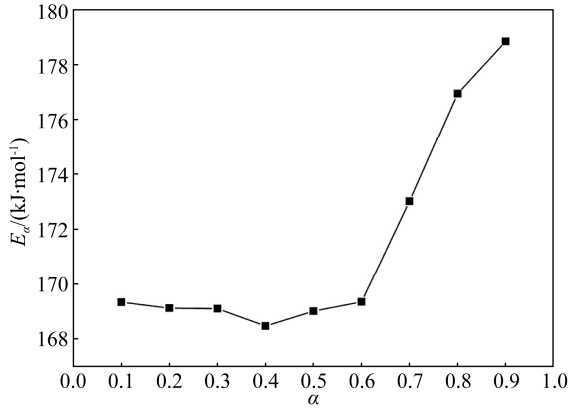
图 8 不同 α 对应 lgβ–1/T 关系曲线

Fig. 8 Diagram of the relationship between different α and lgβ–1/T

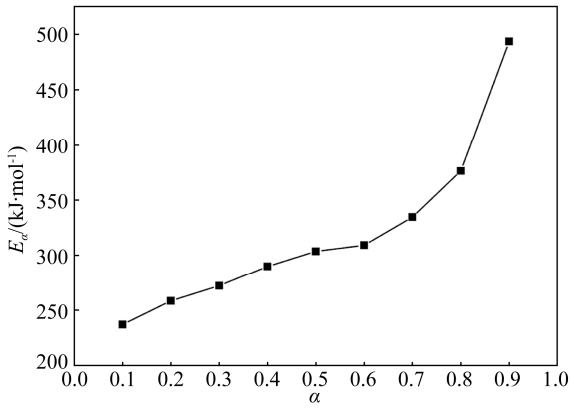
由图 8 拟合出各分解率 α 下的线性方程，通过线性方程计算出对应 α 下的表观活化能 E_α，并绘制出如图 9 所示的 E_α–α 关系曲线。由图 9 可见。PZT 热分解第 1 阶段表观活化能 E_α 处在 54.93~67.61 kJ·mol^{-1}，均值为 58.24 kJ·mol^{-1}；第 2 阶段表观活化能 E_α 处在 168.47~178.84 kJ·mol^{-1}，均值为 171.46 kJ·mol^{-1}；第 3 阶段表观活化能 E_α 处在 237.14~493.61 kJ·mol^{-1}，均值为 319.56 kJ·mol^{-1}。



(a) Stage 1



(b) Stage 2



(c) Stage 3

图 9　E_α–α 的关系曲线

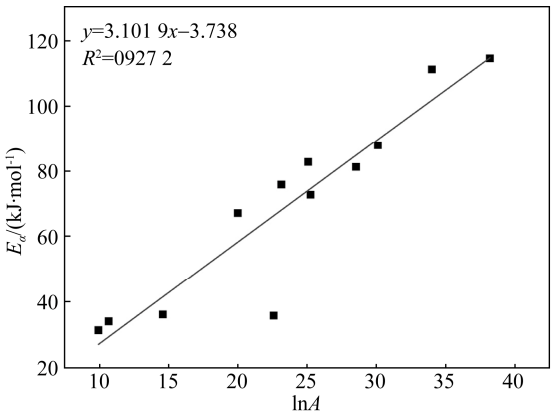
Fig. 9　Diagram of the relationship between E_α–α

2.5.2　Achar 法　　将 40 种常用的动力学机理函数[17]的微分形式 $f_{(\alpha)}$分别代入 Achar 法则(方程式 2)中，利用 ln[dα/(d$Tf_{(\alpha)}$)]对 1/T 拟合。

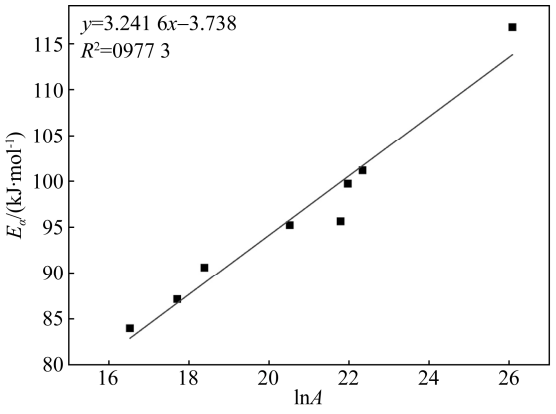
$$\ln\left[\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}Tf_{(\alpha)}}\right]=\ln\frac{A}{\beta}-\frac{E_\alpha}{RT} \tag{2}$$

式中：$f_{(\alpha)}$为动力学机理函数的微分形式；T 为热力学温度；A 为指前因子；β 为升温速率；R 为摩尔气体常数；E_α 为表观活化能；α 为分解率。

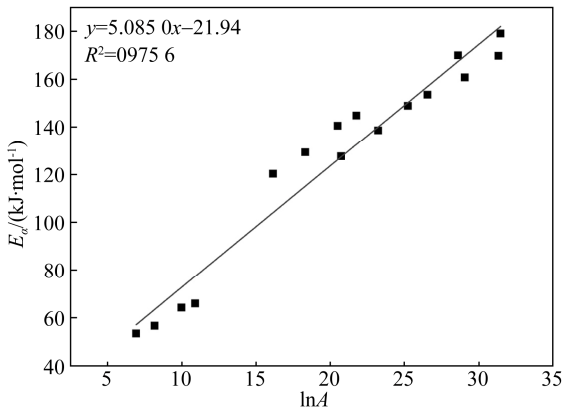
从拟合曲线中选取线性关系较好(R^2 接近 1)的函数，将 Flynn–Wall–Ozawa 方程求得到各阶段活化能值带入拟合较好的函数中，求出对应各阶段 E_α 与 ln$A$ 的关系(如图 10 所示)，计算得到热解第 1 阶



(a) Stage 1



(b) Stage 2



(c) Stage 3

图 10　ln$A$–E_α 的关系曲线

Fig. 10　Diagram of the relationship between ln$A$–E_α

段对应的指前因子 $\ln A$=19.98，A=4.76×10^8 min^{-1}，热解第 2 阶段对应的指前因子 $\ln A$=43.86，A=1.12×10^{19} min^{-1}，热解第 3 阶段对应的指前因子 $\ln A$=58.53，A=2.63×10^{25} min^{-1}。

2.5.3 动力学机理分析 采用 Satava 法(方程式 3)确定 PZT 溶胶热解机理，设定 PZT 在热分解过程中每步都对应 1 个最概然机理函数 $G_{(\alpha)}$，将 Achar 法中线性相关数值较好(R^2 接近 1)的固体分解机理函数模型带入 Satava 法，以 FWO 计算的活化能 E_α 为参考(标准偏差小于 20%)，找出各分解阶段线性关系最好的机理函数，则此函数为最概然机理函数。

$$\lg(G_{(\alpha)}) = -2.135 - 0.456\,7\frac{E_\alpha}{RT} \tag{3}$$

最终匹配得出 PZT 第 1 阶段热解机理函数积分形式为 $G_{(\alpha)}$=–ln(1–α)、微分形式 $f_{(\alpha)}$=1–α，相关系数 R^2=0.997 5，遵循一级 Mample 单行法则；第 2 阶段热解机理函数积分形式 $G_{(\alpha)}$=[1–(1–α)$^{1/3}$]^2、微分形式 $f_{(\alpha)}$=3/2(1–α)$^{2/3}$[1–(1–α)$^{1/3}$]$^{-1}$，相关系数 R^2=0.996 2，遵循三维扩散(Jander)；第 3 阶段热解机理函数积分形式 $G_{(\alpha)}$=1–(1–α)$^{1/3}$、微分形式 $f_{(\alpha)}$=3(1–α)$^{2/3}$，相关系数 R^2=0.988 3，遵循相边界反应收缩圆柱体法则。

PZT 材料分解符合固体分解反应 $A_{(s)}\rightarrow B_{(s)}\rightarrow C_{(g)}$ 的过程，在非均相固体分解反应体系中，可以用到等温均相体系的一步反应动力学方程，其分解速率可以用下方程式(4)表示：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{A}{\beta}\right)\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) f_{(\alpha)} \tag{4}$$

结合最概然机理函数，得到 PZT 热解过程中 3 步反应的动力学方程为：

第 1 步：dα/dT=(4.76×10^8/β)·e$^{(-7\,005/T)}$·(1–α)；

第 2 步：dα/dT=(1.12×10^{19}/β)·e$^{(-20\,623/T)}$·3/2(1–α)$^{2/3}$·[1–(1–α)$^{1/3}$]$^{-1}$；

第 3 步：dα/dT=(2.63×10^{25}/β)·e$^{(-38\,436/T)}$·(1–α)·3(1–α)$^{2/3}$。

表 2 $G_{(\alpha)}$、$f_{(\alpha)}$函数表达式和 3 步反应相关系数 R^2

Table 2 $G_{(\alpha)}$, $f_{(\alpha)}$ function expression and three-step reaction correlation coefficient R^2

Function name	Mechanism	$G_{(\alpha)}$	$f_{(\alpha)}$	R^2
Mampel power low	Phase boundary reaction	–ln(1–α)	1–α	0.997 5
Jander equation	Three-dimensional diffusion	[1–(1–α)$^{1/3}$]^2	(3/2)(1–α)$^{2/3}$[1–(1–α)$^{1/3}$]$^{-1}$	0.996 2
Shrinking spherical	Volume, n=1/3	1–(1–α)$^{1/3}$	3(1–α)$^{2/3}$	0.988 3

3 结论

1) PZT 溶胶在 120 d 内其 pH 值保持在 4.81~5.52，粒径分布在 1.3~17.1 nm，Zeta 电位处于 –10.23~–17.57 mV，具有较好的存储稳定性；

2) PZT 溶胶热分解过程分为 3 个阶段，热处理产物暴露晶面族为(110)和(101)；

3) 第 1 阶段活化能 E_α=58.24 kJ·mol^{-1}，遵循一级 Mample 单行法则，动力学方程为 dα/dT=(4.76×10^8/β)·e$^{(-7\,005/T)}$·(1–α)；第 2 二阶段活化能 E_α=171.46 kJ·mol^{-1}，遵循三维扩散(Jander)，动力学方程为 dα/dT=(1.12×10^{19}/β)·e$^{(-20\,623/T)}$·(3/2)(1–α)$^{2/3}$·[1–(1–α)$^{1/3}$]$^{-1}$；第 3 阶段活化能 E_α=319.56 kJ·mol^{-1}，遵循相边界反应收缩圆柱体法则，动力学方程为 dα/dT=(2.63×10^{25}/β)·e$^{(-38\,436/T)}$·(1–α)·3(1–α)$^{2/3}$。

参考文献:

[1] 李晓鹏, 王文, 冯金彪, 等. 锆钛酸铅纳米管制备工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(11): 2035–2038.
LI Xiaopeng, WANG Wen, FENG Jinbiao, et al. Rare Metal Mat Eng (in Chinese), 2010, 39(11): 2035–2038.

[2] MANJÓN-SANZ, ALICIA María Dolgos, MICHELLE R. Applications of piezoelectrics: old and new[J]. Chem Mater, 2018, 30: 8718–8726.

[3] 温建强, 章力旺. 压电材料的研究新进展[J]. 应用声学, 2013, 32(5): 413–418.
WEN Jianqiang, ZHANG Liwang. J Appl Acoust (in Chinese), 2013, 32(5): 413–418.

[4] LI Jiankang. Preparation and characterization of Pb($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O_3 ultrafine powders by a sol–gel combined with combustion process[J]. J Wuhan Univ Technol, 2005(4): 26–28.

[5] GAO Yangrui, LIU Wensheng, SONG Xiaolei, et al. Preparation, characterization and mechanical properties of continuous mullite fibers derived from the diphasic sol–gel route[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2019, 92: 75–83.

[6] WANG Yao, LI Jing, WEI Zidong. Transition–metal–oxide–based catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. J Mater Chem A, 2018, 6: 8194–8209.

[7] Timofey M Karnaukhov, Aleksey A Vedyagin, Svetlana V Cherepanova, et al. Sol–gel synthesis and characterization of the binary Ni–Mg–O oxide system[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2019, 92: 208–214.

[8] 苟生莲, 乃学瑛, 肖剑飞, 等. 碱式氯化镁晶须制备纳米氧化镁热分解动力学研究[J]. 无机材料学报, 2019, 34(7): 781–785.
GOU Shenglian, NAI Xueying, XIAO Jianfei, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2019, 34(7): 781–785.

[9] ZHOU Longhai, KOU Kaichang, YAO Pan, et al. Preparation and thermal decomposition kinetics research of pyridine–containing polyimide[J]. J Therm Anal Calorim, 2015, 119(3): 2039–2051.

[10] 孟祥丽, 王丹丹, 王鹏. 聚苯并双噁唑酰亚胺的热分解动力学研究[J]. 高分子学报, 2013(2): 154–159.
MENG Xiangli, WANG Dandan, WANG Peng. ACTA Polym Sin (in Chinese), 2013(2): 154–159.

[11] SELA P, PEUKERT S, HERZLER J, et al. High–temperature gas–phase kinetics of the thermal decomposition of tetramethoxysilane[J]. P Combust Inst, 2019, 37(1): 1133–1141.

[12] 周飞, 杨林, 曹建新. 中低品位磷矿焙烧过程中白云石热分解动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(5): 1377–1383+1389.
ZHOU Fei, YANG Lin, CAO Jianxin. Bull China Ceramic Soc (in Chinese), 2019, 38(5): 1377–1383+1389.

[13] 张栋杰, 姚熹. $BaTiO_3$铁电微晶立方–四方相变热力学分析[J]. 硅酸盐学报, 2003(5): 441–444.
ZHANG Dongjie, YAO Xi. J Chin Ceram Soc, 2003(5): 441–444.

[14] 刘慧斌, 翁文剑, 程逵, 等. 制备稳定 PZT 溶胶及影响因素的分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(s2): 66–69.
LIU Huibin, WENG Wenjian, CHENG Kui. Rare Metal Mat Eng (in Chinese), 2008, 37(s2): 66–69.

[15] Suárez–Gómez A, Saniger–Blesa J M, Calderón–Piñar F. A study on the stability of a PZT precursor solution based on the time evolution of mean particles size and pH[J]. Mater Chem Phys, 2010, 123(1): 304–308.

[16] 黄玲, 王正洲, 梁好均. 无卤阻燃聚乙烯的热分解动力学研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2006(1): 34–38+55.
HUANG Ling, WANG Zhengzhou, LIANG Haojun. J Univ Sci Techonl China (in Chinese), 2006(1): 34–38+55.

[17] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2008.