

锆钛酸铅纳米陶瓷粉体制备方法的研究进展

陈光琦¹, 苏兴华¹, 皇晓辉², 白 鸽¹, 张 静¹, 周 杰¹, 蒋星月¹

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710061;

2. 西安康弘新材料科技有限公司, 西安 710075)

摘 要: PZT 压电陶瓷因其具有良好的铁电、压电和介电性能, 已成为电子、航空航天、医疗、生物等各技术领域不可缺少的重要功能材料。综述了制备 PZT 纳米粉体的各种方法, 评述了固相法、液相包裹法、水热法、沉淀法和溶胶凝胶法的制备工艺特点, 并探讨了 PZT 纳米粉体制备方法的发展趋势。

关键词: 锆钛酸铅; 纳米粉体; 制备方法; 研究进展

中图分类号: TQ174.75+8.11

文献标识码: A

文章编号: 1001-9642 (2017) 05-0001-05

DOI: 10.16521/j.cnki.issn.1001-9642.2017.05.001

Research Progress on Preparation of Titanate Nano-Powders of Lead Zirconate Ceramics

CHEN Guangqi¹, SU Xinghua¹, HUANG Xiaohui², BAI Ge¹, ZHANG Jing¹, ZHOU Jie¹, JIANG Xingyue¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China;

2. Xi'an Konghong Corporation Limited, Xi'an 710075, China)

Abstract: PZT piezoelectric ceramics are important and indispensable functional materials in the technical field of electronic, aerospace, medical and biological, due to its good dielectric and piezoelectric properties. This paper reviews methods developed recently for preparing PZT nano-powders, including the solid state reaction method, liquid-phase coating, precipitation, hydrothermal and sol-gel method. The trend of method for preparing PZT nano-powders is also discussed.

Key words: Lead zirconate titanate; Nano-powders; Preparation; Research progress

0 引言

随着各种新型压电陶瓷的不断研究与应用, 锆钛酸铅 (PZT) 压电陶瓷材料已成为电子、航空航天、医疗、生物等各技术领域不可缺少的重要功能材料, 并已发展成为新兴的高技术产业。近年来一些新的应用吸引了人们的注意力, 例如, PZT 纳米粉悬浮在溶剂中形成 PZT 油墨, 进而可以应用在 3D 打印行业^[1]。

颗粒状的 PZT 可以嵌入二氧化硅或硅烷矩阵中以形成传感器与致动器^[2]。然而, 小型化和高性能的电子器件对 PZT 材料要求越来越高, PbTiO₃、PbZrO₃ 二元系陶瓷已不能适应发展的要求, 通过掺杂、引入第三相可减少铅的挥发、大幅来改善压电陶瓷的介电和压电性能。

PZT 陶瓷的性能严格的依赖于结构和微观形貌, 可以通过在特定的成分中调节参数来达到改善陶瓷性能的

收稿日期: 2016-04-14

修回日期: 2016-06-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51102022); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目 (2015JQ5149); 中国博士后科学基金 (2015M582584)

作者简介: 陈光琦 (1992-), 男, 硕士。研究方向: 纳米材料。

E-mail: 540954784@qq.com

目的^[3]。各种各样的生产技术已经被报道^[4]。在PZT制品的加工工艺中,合成粉体的质量和陶瓷的烧结是影响制品性能最关键的因素。具备超细、高纯、高均匀性、高反应活性等特点的PZT纳米粉体在烧结过程中,陶瓷达到致密化的烧结温度降低,避免了因高温而导致铅的损失,保证各组分含量的稳定,进而提高制品的性能。因此,高质量PZT粉体的合成引起了越来越多的关注^[5]。

1 PZT 纳米粉体的制备方法

合成PZT纳米粉体有多种方法。除传统的固相合成法外,还包括液相包裹法、水热合成法、沉淀法、溶胶凝胶法等。

1.1 固相法

固相法是一种传统制备粉体的方法,合成工艺是以一定配比量的氧化物为原料,经球磨混合均匀后,通过高温煅烧,原料氧化物固体之间发生反应制备得到的PZT粉体。在氧化物反应过程中,首先是氧化物原料间的相互反应,生成的中间产物 PbTiO_3 再与 ZrO_2 形成固溶体,然后在一定温度下均匀的转化成PZT相^[6]。固相法是工业上生产锆钛酸铅陶瓷最其本的方法,具有成本低廉、工艺简单、设备简易等优点。但是用这种方法制备PZT粉体,在固相反应过程中,各组分的反应活性和扩散能力的差异容易引发中间反应,致使最终产物中含有第二相钛酸铅或锆酸铅,并且高温促进 PbO 挥发,导致化学组成的波动和不均匀。另外,固相法制得的粉体团聚严重,粉体反应活性低并且粒度不均一,在烧制陶瓷阶段,所需的烧结温度高、烧结时间长、晶粒易出现异常长大,从而影响了陶瓷制品的质量^[7]。

针对传统的固相烧结法存在很多问题,科研人员在传统固相法基础之上做了改进和创新,又开发出来了一些新的固相合成技术。比如分步反应法^[8]、高能球磨法^[9]、先驱体法^[10]、自蔓延高温合成法^[11]、改进的两步混合氧化物法^[12]、微波法^[13]等。

1.2 液相包裹法

液相包裹法又称液相包裹-热反应法,利用喷雾干燥技术将制成液相的某一组分均匀的包裹到固相基体或固相中间体颗粒的表面,各组分在热解时的高反应活性和紧密的接触促使热反应充分进行,进而得到所需的化合物和单一晶相。其关键技术是根据所制备材料的组分选择包裹液相和固相基体。这种制备方法的特点是化学组成便于精确控制、粉体均匀性、单一性好、反应温度低、粉体颗粒尺寸较小且均匀、粉体烧结性好。液相包裹法简便、灵活并且适应性强,因而在新材料的研究开发方面,以及在工业化生产推广和发展方面,均有良好前景。工艺流程如图1所示。

PZT是由 PbO 、 ZrO_2 和 TiO_2 相互化合而成,这三种氧化物在同样颗粒度情况下的活性不同, PbO 和 TiO_2 容易先生成 PbTiO_3 ,而后 ZrO_2 再和 PbTiO_3 反应生

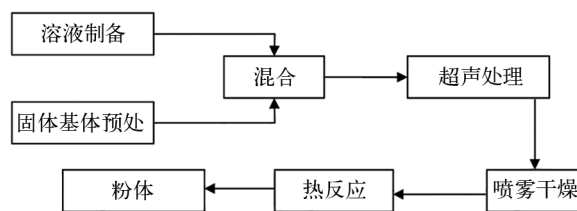


图1 液相包裹法工艺流程示意图

Fig.1 Flow chart of liquid-phase coating method

成PZT。采用液相包裹法能有效的限制不同原料间的反应顺序,避免了PZT相组分的多样化。以氢氧化锆、乙酸铅、柠檬酸钛为原料,将 ZrO_2 组分以氢氧化锆固相中间体形式引入, PbO 和 TiO_2 分别以乙酸铅和柠檬酸钛溶液形式引入。将两种溶液按一定的比例混合,调节pH值后得到混合溶液,加入 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 粉末和分散剂,经超声分散制得均一稳定悬浮液,然后经喷雾干燥、煅烧得到PZT纳米粉体^[14]。于庆华等^[15]采用液相包裹法,在1100℃下煅烧先驱体,基本实现各组分在分子水平上的均匀混合,粉体分散性良好、粒径小而均匀、物相纯净。

1.3 水热合成法

水热合成法是在一个可以控制温度和压力的密闭容器中,原料的水溶液或悬浮液由于温差产生对流形成过饱和状态而析出生长晶体的方法^[16]。反应釜中温度的变化范围是从水的沸点100℃到水的临界温度374℃,压力最大可达到15 MPa。常温下不溶或者难溶的物质在此高温高压的环境下可以溶解或重结晶。水热合成法是真正意义上低温制备PZT纳米粉体的一种方法。利用此方法制得的PZT粉体无团聚、分散性好、结晶性好、纯度高、反应活性高,并且在反应过程中可以通过控制浓度、反应温度和时间等工艺条件来控制晶粒的尺寸和形貌。水热合成法工艺分三步。第一,先驱体溶液的制备,将原料按一定比例溶解配成溶液或悬浮液,加入强碱 NaOH 或 KOH 作为矿化剂调节溶液的酸碱性。第二,将适量的先驱体溶液加入反应釜中,调节温度和压力,进行水热反应。第三,粉体后处理,将取出的浆体过滤洗涤干燥研磨后,即可得到粉体。从制备工艺来看,水热法所用的原料是相对廉价的无机盐,整个反应是在较低的温度下进行的,这样避免了因高温导致铅的缺失,保证了最终产物各组分化学计量的稳定。另外,封闭的反应环境使得多余的反应物可重复利用,易控的反应条件为大规模重复性生产提供了技术保证。

利用水热法制备PZT粉体,温度对粉晶的形成非常重要。Huang^[17]以正丙醇锆、异丙醇钛和乙酸铅为原料得到了尺寸分布在200~800 nm、成分单一、形态和结晶度良好的PZT纳米粉体。图2所示为在适当铅过量、

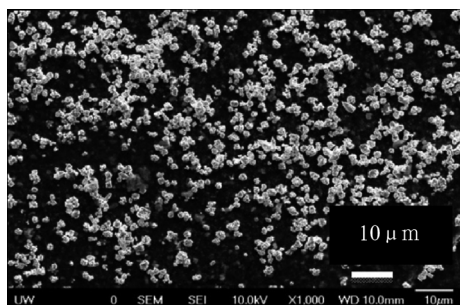


图 2 水热法制备 PZT 粉体的 SEM 图片
Fig.2 SEM image of PZT powders prepared
by hydrothermal method

合适 KOH 浓度、20 °C /min 的升温速率以及很快的降温速率等条件下,利用水热法制得的 PZT 粉体的 SEM 照片。由图可看出 PZT 纳米粒子粒径分布均匀,几乎没有非晶相或团聚。此方法的新颖之处在于使用一个高的升温速率以及一个快的冷却速率,前者突然产生的过饱和促进纳米颗粒快速成核,后者有效的控制了晶体的生长。

1.4 沉淀法

沉淀法是在可溶性原料的盐溶液中加入合适的沉淀剂(如氢氧根、草酸根、碳酸根等)或在一定温度下发生水解,制备超细颗粒的前驱体沉淀物,再经过滤、洗涤、干燥或热分解得到超细粉体。此方法工艺简单、成本低廉,易获得纯度较高、活性较大的陶瓷粉体,并且较低的制备温度能够避免 Pb 的损失,因此,该方法在陶瓷粉体制备中应用广泛^[18,19]。用这种方法制备 PZT 粉体,均匀沉淀法和共沉淀法是两种最常用的方法^[20]。

均匀沉淀法是利用沉淀剂发生化学反应,缓慢且均匀的生成构晶离子,再与溶液中的阳离子结合均匀的生成沉淀,通过控制沉淀剂分解的反应进程可有效的调整溶液的过饱和度,进而控制离子的生成速率。均匀沉淀法常采用尿素^[21]、硫代乙酰胺^[22]、六次甲基四胺^[23]作为沉淀剂。均匀沉淀法与其他方法相比,沉淀生成缓慢并且均匀分布于溶液中,得到的产物颗粒均匀紧密、杂质少,避免了因局部浓度过大而形成较大沉淀团聚。由于其诸多优点,国内外科研人员对此方法的应用也做了大量研究^[24,25]。共沉淀法是在原料的盐溶液中加入沉淀剂直接与阳离子结合生成沉淀。李建华等^[26]以 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 ZrOCl_2 、 TiCl_4 为原料,浓氨水为沉淀剂,聚乙二醇为表面活性剂,正丁醇为助溶剂,在煅烧温度为 650 °C 时,制备出了粒度均匀,分散性良好,颗粒尺寸为 10 ~ 30 nm 的单一相 PZT 粉体。Linggen^[27]以钛酸二异丙酯、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,用氨水溶液作为沉淀剂,在 550 °C 下煅烧 3 h 得到了纯相 PZT 粉体。实验结果表明,随着温度从 550 °C 升高到 700 °C,颗粒的比表面积和体积都随之减小,然而粒径从 3.4 nm 增长到 9.8 nm。Xu^[28]等以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

和 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ 为原料,氨水作为沉淀剂,采用两步沉淀的方法,不仅在较低的温度下得到了纯相 PZT 粉体,并且得到的粉体在 1000 °C 以下有良好的热稳定性。这是因为 Zr^{4+} 和 Ti^{4+} 的结合紧密程度增加,并且 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀颗粒被 $(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}(\text{OH})_2$ 所包覆从而提高了 PZT 粉体的热稳定性。

均匀沉淀法和共沉淀法在制备 PZT 粉体过程中体现出了很多优势,但是很难避免在煅烧过程中形成少量游离的 PbO 相,导致合成粉体的化学热稳定性降低。因此科研人员考虑用分步沉淀法来制备 PZT 粉体。徐刚等^[29]以氧氯化锆、硝酸铅和钛酸四丁酯为原料,无水乙醇和氨水分别作为溶剂和沉淀剂,先在钛酸四丁酯和氧氯化锆的溶液中加入氨水形成锆和钛的沉淀物(ZTOH),分离出沉淀物将其均匀的分散于氨水溶液中,最后加入硝酸铅,将得到的 Zr、Ti、Pb 沉淀物,经清洗、脱水、烘干后,在 600 °C 下煅烧即可得到纯相 PZT 粉体。

1.5 溶胶-凝胶法

20 世纪 80 年代,溶胶凝胶法被引入用来制备铁电材料、超导材料、薄膜材料等无机纳米晶体材料,并不断地被改进、创新,成为了一种制备纳米材料最常用的方法。这项技术是基于粒径为 1 ~ 100 μm 范围内的固体颗粒能稳定的分散在溶液中形成溶胶。其原料多为无机盐或金属醇盐,溶胶凝胶的过程是一个呈液态、分散度均匀的体系(溶液或液胶),经物理或化学的方式处理后,整体转变成一个呈固态、分散高度均匀的凝胶体系的过程,其工艺流程如图 3 所示。用这种方法可以制备出无团聚、超细、高纯、化学计量准确、掺杂均匀的 PZT 粉体。此外溶胶凝胶法还有以下几个优点,(1)反应过程易控制,副反应少,转化率高;(2)烧结温度低,耗能少,所用设备简单,操作方便;(3)能够制备出多组分、配比复杂、运用传统方法难以得到的粉体。但此方法也有不足之处,所用的原料多为金属醇盐,费用昂贵。另外,制备周期长也是制约产业化的一个因素^[30]。

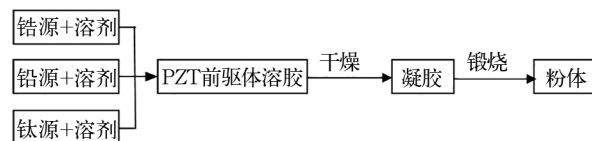


图 3 溶胶凝胶法制备 PZT 粉体工艺流程图
Fig.3 Flow chart of sol-gel method

配置溶胶-凝胶体系中,多以无机盐代替昂贵的金属醇盐,在煅烧过程中,焦绿石相的生成会降低材料的铁电和压电性能,常常需要提高烧结温度来消除反应过程中

生成的焦绿石相,另外还需加入过量的铅用来弥补在高温煅烧过程当中铅成分的损失,保证化学成分准确。在溶胶凝胶法合成PZT粉体的研究中,怎样降低钙钛矿相的烧结温度,最终得到相组成和化学组成单一的PZT粉体是研究的重点。Gajbhiye等^[31]以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 TiCl_4 为原料,在前驱体溶液中加入尿素,600℃下煅烧凝胶4h,制得了纯相粉体。Zak等^[32]采用改进的溶胶凝胶法在600℃合成出了钙钛矿结构单一相的PZT纳米粉体,其平均颗粒尺寸为17nm。Xu等^[33]以 $\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 ZrO_2 为原料,采用溶胶-凝胶法和超声波雾化的混合方法,将凝胶在低于400℃煅烧时出现PZT相,煅烧温度在700℃时生成纯PZT相粉体,图4为在1150℃下烧结2h后PZT陶瓷的SEM照片,其相对密度为98.5%、压电系数为221pC/N。

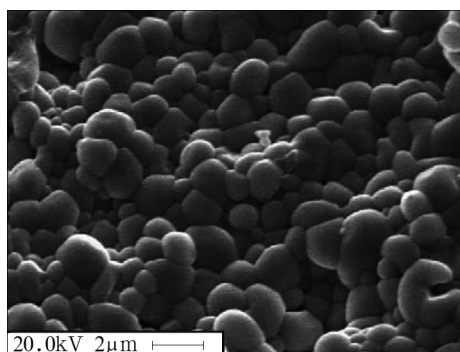


图4 在1150℃下烧结2h所得PZT陶瓷的SEM照片
Fig.4 SEM image of PZT ceramic sintered at 1150℃ for 2h

2 结语

现代压电陶瓷对性能和工艺提出了更高的要求,粉体的显微结构决定了压电陶瓷的性能,而压电陶瓷制备工艺主要包括粉体的制备、成型、烧结和形成元器件四个步骤,由此可见,粉体的制备对于成型和烧结过程以及元器件性能的影响至关重要。以上制备PZT粉体的各种方法有各自的优点和不足,其性能也不尽相同。可以肯定,能否制备出化学组成精确、成分均一、纯度高、分散性好、颗粒尺寸适当且分布均匀的粉体直接决定压电陶瓷的致密度和性能。然而,粉体的制备方法远不止这些,还有喷雾法^[34]、微乳液法^[35]、熔盐法^[36]等,科研人员还提出一些复合的方法,比如微波-水热法^[37]、溶胶-水热法^[38]、溶胶凝胶-自燃烧法^[39,40]等。在传统合成方法的基础上,改善工艺条件开发出更有效率的制备方法,并以廉价、

低耗能、绿色环保的方式合成出性能优异的粉体是PZT粉体合成的发展方向。

参考文献:

- [1] Wang T, Derby B. Ink-Jet Printing and Sintering of PZT[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(8): 2053-2058.
- [2] Duce J L, Johnston S R, Shen I Y, et al. Method and system of fabricating PZT nanoparticle ink based piezoelectric sensor; U.S. Patent 8,614,724[P]. 2013-12-24.
- [3] Uma S, Philip J. Induction of electro-activity in polyvinyl alcohol with addition of nanocrystalline PZT ceramic[J]. Indian Journal of Pure & Applied Physics, 2013, 51: 717-723.
- [4] Ma J H, Meng X J, Sun J L, et al. Effect of annealing ambient on structure and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ thin films on LaNiO_3 coated Si substrates[J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(2): 221-228.
- [5] Sivanandan K, Achuthan A T, Kumar V, et al. Fabrication and transverse piezoelectric characteristics of PZT thick-film actuators on alumina substrates[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2008, 148(1): 134-137.
- [6] Leite E R, Cerqueira M, Perazoli L A, et al. Mechanism of Phase Formation in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Synthesized by a Partial Oxalate Method[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(6): 1563-1568.
- [7] Chandratreya S S, Fulrath R M, Pask J A. Reaction mechanisms in the formation of PZT solid solutions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1981, 64(7): 422-425.
- [8] Wanwilai Chaisan, Orawan Khamman, Rattikorn Yimnirun, et al. A Two-Stage Solid-State Reaction to Lead Zirconate Titanate Powders[J]. Ferroelectrics, 2007, 356(1): 242-246.
- [9] Dutta S, Jeyaseelan A A, Sruthi S. Low-Temperature Processing of PZT Thick Film by Seeding and High-Energy Ball Milling and Studies on Electrical Properties[J]. Journal of Electronic Materials, 2013, 42(12): 3524-3528.
- [10] Oliveira C A, Longo E, Varela J A, et al. Synthesis and characterization of lead zirconate titanate (PZT) obtained by two chemical methods[J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 1717-1722.
- [11] Patil N D, Jadhav P S, Jadhav R N, et al. Combustion synthesis and electromagnetic properties of nanocrystalline $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ [J]. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2013, 22(4): 141-146.
- [12] 朱凤磊. 阻尼PU/PZT压电复合材料的制备及吸声性能研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2012.

- [13] Raju K, Reddy P V. Synthesis and characterization of microwave processed PZT material[J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(1): 31–35.
- [14] 李承恩, 等. 功能陶瓷粉体制备液相包裹技术的理论基础与应用[M]. 上海: 上海科学普及出版社, 1997.
- [15] 于庆华, 王介强, 尹茜, 等. 液相包裹法制备 ZTA 复相陶瓷的研究[J]. *中国陶瓷*, 2015(6).
- [16] 席国喜, 姚路, 路迈西. 水热法在无机粉体材料制备中的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, 21(S1): 134–136.
- [17] Huang H L, Cao G Z, Shen I Y. Hydrothermal synthesis of lead zirconate titanate (PZT or $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$) nano-particles using controlled ramping and cooling rates[J]. *Sensors & Actuators A Physical*, 2014, 214(4): 111–119.
- [18] Xiang P H, Zhong N, Dong X L, et al. Fabrication and dielectric properties of lanthanum-modified lead zirconate titanate using coprecipitation powder coating[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(21): 2675–2678.
- [19] Lee B W. Synthesis and characterization of compositionally modified PZT by wet chemical preparation from aqueous solution[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6): 925–929.
- [20] 杨会平. 先驱体法合成 PZT 压电陶瓷及性能研究[D]. 天津大学, 2007.
- [21] Lv Y, Zhang W, Liu H, et al. Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd:YAG powders by the urea homogeneous precipitation method[J]. *Powder Technology*, 2012, 217(2): 140–147.
- [22] Jason Grau, Mufit Akinc. Synthesis of Nickel Sulfide by Homogeneous Precipitation from Acidic Solutions of Thioacetamide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 59(1): 831–838.
- [23] 张言波, 邵华峰, 钱雪峰, 等. 单分散球形硫化镉粒子的制备及其形貌控制[J]. *无机材料学报*, 2005, 20(3): 575–579.
- [24] Liu B, Wang Z, Liao R, et al. Preparation and Photocatalytic Properties of S-Doped TiO_2 Nano-powders by Homogeneous Precipitation Method[J]. *Rare Metal Materials & Engineering*, 2015, 44: 624–627.
- [25] 郭毅夫, 张瑶, 郭日杰. 均匀沉淀法制备碱式碳酸镁粉体工艺研究[J]. *内蒙古石油化工*, 2015(20).
- [26] 李建华, 孙清池, 杨会平. 共沉淀法制备 PZT 粉体及性能研究[J]. *压电与声光*, 2006, 28(6): 704–706.
- [27] Linggen Kong, Inna Karatchevtseva, Rohan Holmes, et al. New synthesis route for lead zirconate titanate powder[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(6): 6782–6790.
- [28] Xu G, Han G. Synthesis and thermal stability of perovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) powders via precipitation routes[J]. *Journal of Electroceramics*, 2008, 21(1): 867–870.
- [29] 徐刚, 韩高荣, 翁文剑, 等. 两步沉淀法合成钙钛矿相锆钛酸铅粉体及其相形成机制[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(1): 26–30.
- [30] 张健泓, 陈优生. 溶胶-凝胶法的应用研究[J]. *广东化工*, 2008, 35(3): 47–49.
- [31] Gajbhiye N S, Venkataramani P S. Fabrication of PZT materials from nanostructured powders[J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2002, 44(3): 127–131.
- [32] Zak A K, Majid W H A. Characterization and X-ray peak broadening analysis in PZT nanoparticles prepared by modified sol-gel method[J]. *Ceramics International*, 2010, 36(6): 1905–1910.
- [33] Xu Z J, Chu R Q, Li G R, et al. Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, 117(2): 113–118.
- [34] Bezzi F, Costa A L, Piazza D, et al. PZT prepared by spray drying: From powder synthesis to electromechanical properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(14): 3323–3334.
- [35] Chen J, Li S Q, Che M C, et al. Preparation and characterisation of BaTiO_3 nanopowder by microwave assisted microemulsion method[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2015, 114(3): 150–155.
- [36] Bortolani F, Dorey R A. Molten salt synthesis of PZT powder for direct write inks[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(10): 2073–2079.
- [37] Zhang L, Cao X F, Ma Y L, et al. Microwave-assisted preparation and photocatalytic properties of Zn_2GeO_4 nanorod bundles[J]. *Ceramics International*, 2010, 36(10): 3201–3206.
- [38] 林海波, 刘海涛, 王富耻, 等. 溶胶-水热法合成 PZT 纳米粉体及性能研究[J]. *北京航空航天大学学报*, 2007, 33(7): 856–859.
- [39] Tian C, Liu J, Cai J, et al. Direct synthesis of $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ultrafine powder via sol-gel self-combustion method[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2012, 48(13): 144–143.
- [40] Patil N D, Jadhav P S, Jadhav R N, et al. Combustion synthesis and electromagnetic properties of nanocrystalline $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ [J]. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2013, 22(3): 141–146.