现代技术陶瓷 2009年第 2期(总第 120期)

锆钛酸铅(PZI)粉体合成的研究进展

马桂红

(淄博市新材料研究所,淄博 255040)

摘 要: 锆钛酸铅 ($PbZ_{\tau}^{\tau}T_{i_{-\tau}}^{-}Q_{\tau}$, PZT)陶瓷是 —类重要的铁电、压电、介电材料, 其粉体的相组成、化学组成、热稳定性和烧结活性影响着陶瓷制品的铁电、压电和介电性能。本文详细综述了合成 PZT粉体的固相反应法和湿化学方法的发展现状, 并对几种合成方法的特点进行了评介, 为低温合成纯相 PZT粉体和 PZT一维纳米结构指出了可能的方法。

关键词: 铁电; 锆钛酸铅; 粉体; 合成

告钛酸铅 (PbZ $Ti_{-x}Q$, PZI)是于 20世纪 50年代发明, 并迄今为止仍然在研究和使用最多的铁电材料。与其它的的压电陶瓷相比,PZI陶瓷不仅具有较高的的居里温度 (约 380 $^{\circ}C$)和压电系数 (约 600 $^{\circ}MV$), 而且易于掺杂改性, 具有较好的稳定性, 因而在电子机械制造业具有很重要得地位, 是制备声纳、水听器、超声发生器、高伏特发电机和位置微调器等大部分电子机械装置的基础材料。

但是 PZI陶瓷属于含铅类压电陶瓷,铅在烧结过程中易于挥发,难以保证准确的化学计量比,导致在结构中产生缺陷,影响陶瓷材料的最终性能。因此,欲得到性能优良的 PZI功能陶瓷,不仅要使得陶瓷烧结致密,而且要防止氧化铅的挥发。而实现 PZI陶瓷的低温烧结,是防止氧化铅挥发的有效途径。为此材料工作者对 PZI的合成进行了大量研究,设法合成具有高纯、超细、粒度分布均匀、分散性好、化学计量准确、掺杂均匀等特性的 PZI粉体,提高粉体的烧结活性,降低陶瓷的烧结温度,以得到性能优良的 PZI 陶瓷材料。

目前,PZI粉体的合成方法主要可分为两大类,即固相反应法和湿化学合成法。本文主要综述了合成 PZI粉体的这两类方法的特点和最新研究进展,并对需要进一步研究的问题进行了展望。

1 固相反应法

传统的固相反应法是将 ZO, TO和 PbO等 氧化物粉料通过粉磨混合均匀,在高温下煅烧合 成. 然后再经机械粉磨获得钙钛矿相 PZT粉体。 由于该方法具有成本低产量高以及制备工艺相 对简单等优点,仍然是目前国内外合成 PZI粉体 应用最普遍的方法。但利用固相反应法合成PZT 粉体时,一般要经历生成 PbTQ(PT)或 PbZQ (ZII)的中间反应,导致所合成的 PZI相组成波动 和不均匀, 使得准结晶学相界 (MPB) 产生弥 散[1,2],严重影响材料的铁电、压电和介电性能。 另外, 固相反应法合成 PZT的煅烧温度较高, 一 般不低于 1100 ℃ 3, 易于产生硬团聚, 粉体颗粒 较粗、烧结活性低、需要较高的烧结温度 (1200 ℃)和较长的烧结时间,才能获得烧结致 密的 PZI陶瓷。这使得在煅烧合成和烧结的过 程中, 铅挥发损失严重, 难以保证准确的化学计 量比,在 PZT结构中产生铅或氧空位缺陷,影响 制品性能。

针对以上所述的缺点, 众多的材料研究工作者对合成 PZT粉体的固相反应法进行了改进。

1. 1 部分草酸盐固相反应法

Kakegawa等^[3] 首先利用喷雾热解法于900 [°]C合成 ZfTQ(ZT)粉体,然后将其与等摩尔

作者简介: 马桂红(1965~), 女, 本科. 工程师, 主要从事新材料方面的研究.

的 PlO混合, 煅烧合成 PZT粉体。该方法强化了 居于钙钛矿结构同一节点的金属离子 Z和 T的 结合, 防止了煅烧过程中中间反应的发生, 避免 了中间相的生成,经 650 ~800 ℃煅烧,直接合成 出单一相的钙钛矿 PZI粉体。 Yamamoto等 [4] 在 此基础上, 对固相反应法进行了进一步的改进, 发明了合成PZT粉体的部分草酸盐固相反应法。 在该方法中, 以草酸作沉淀剂, 将铅离子以草酸 铅的形式沉积粘附于 乙酚 体颗粒上,进一步提 高了反应物的反应活性,降低了 PZT的合成温 度. 经 650 °C煅烧. 便可直接合成出单相 PZT粉 体。但是, 当利用部分草酸盐法将草酸铅沉积到 氧化锆和氧化钛的混合粉体颗粒上时,仍然会发 生中间反应,使得得到的 PZT相的化学组成发生 偏离。所以利用 Z^{1+} , T^{1+} 离子结合紧密的 ZT粉 体作为引入锆、钛的原料、使实现制备纯相 PZT 粉体的关键。

利用 ZI粉体和 PlO反应, 是固相反应法合成钙钛矿 PZI相的一个巨大改进, 不仅防止了中间相的出现, 而且使得合成温度有较大降低。但是, 由于需要预先合成 ZI相, 增加了制备工艺的复杂性, 且煅烧温度仍然相对较高, 有必要结合湿化学制备方法的优点, 进行进一步的改进。

1. 2 机械化学固相反应法

机械活化作用是获得高分散体系的有效方法之一,机械化学固相反应法利用机械能代替热能来激活并实现固相反应的进行,所合成的粉体往往具有较高的比表面和良好的分散性。机械化学处理工艺首先被应用于合金或金属间化合物纳米晶粉体的制备。最近,作为一种新的机械化学技术也被应用于陶瓷粉体的固相合成,并在室温下利用机械球磨成功实现了钙钛矿结构氧化物的合成[5~7]。由于利用机械化学固相反应法合成的粉体颗粒细小,分散性好,具有良好的烧结活性,利用这种粉体烧结得到的功能陶瓷具有相当优良的电学性能,可与其他方法制备的陶瓷材料相比拟。

通常机械球磨仅仅是为了增强氧化物或氢氧化物的反应性能,为了获得具有良好结晶的钙钛矿结构化合物,仍然需要进一步的热处理。机

械固相反应法合成钙钛矿相 PZT粉体一般先将 PbQ TQ, ZQ原料粉体湿法球磨混合, 烘干后得到具有较高反应活性的超细粉体, 然后置于高速摇摆磨或星星磨机中, 干法高速球磨, 反应合成钙钛矿相 PZT粉体。。在干法球磨过程中, 反应物经历了无定型化、钙钛矿相 PZT成核和和长大等过程, 最终实现 PZT超细粉体的合成。但是如果球磨活化的时间过长, 将会导致 PZT相颗粒尺寸的过分减小, 使得合成的钙钛矿相 PZT粉体重新无定型化^[56]。

以活性更高的低温 (400°)热处理的无定型共沉淀前驱体粉体为初始原料 $^{[10]}$,可以进一步提高所合成的 PZT粉体的性能。 Xue利用摇摆磨球磨 20° 制备出单一相的 PZT粉体,颗粒尺寸在 30° 50 m范围内,且具有良好的分散性 $^{[7]}$ 。

机械化学固相反应法合成的 PZT粉体不仅具有超细,分散性好等特点,而且由于是在一个密闭的系统中,没有铅的挥发损耗,很好的保持了化学组成,并且在机械化学反应的过程中,没有 PT或 ZT等中间相出现,所合成的 PZT粉体相组成更加均匀,克服了传统的固相反应法固有的缺陷。但是如何避免在球磨过程中带入其它的杂质和缩短合成周期是需要考虑的问题。

2 湿化学合成法

湿化学合成法又称液相法, 主要是指溶胶凝胶法(Sol-Gel)、共沉淀法、水热或溶剂热合成法。湿化学合成法所使用的原料一般均可溶解为溶液状态, 实现在分子或原子水平上的混合, 不仅各组分的含量可以精确控制, 而且合成温度相对较低。湿化学合成法特别适用于多组分、超细粉体的合成。通过对工艺条件的准确控制, 不仅可以实现纳米粉体的合成, 而且所合成的粉体具有较窄的粒度分布和良好的烧结活性。

2.1 溶胶凝胶 (Sol-Ge)法

从狭义上说,溶胶是一种可流动的液相,足够小的胶质状固体颗粒 (一般不大于 100 mm)依靠布朗运动分散在该液相中,凝胶是一种至少包

现代技术陶瓷 2009年第 2期(总第 120期)

含有两相的固体,其中固相形成网络并将液相包裹和固定。 Sol-Ge法是湿化学方法中合成粉体的新兴方法,一般是利用金属醇盐或可溶性无机盐溶于溶剂中,在液相中均匀混合并反应,形成稳定且无沉淀的液相(溶液)体系,通过放置一定时间或升高温度实现胶体化,形成凝胶,再经过干燥和煅烧合成所需要的晶相粉体。

金属醇盐基 SOL Ge法是低温制备陶瓷粉体,尤其是制备陶瓷薄膜的一个有效方法。 SOL Ge法合成 PZT通常采用醋酸铅、四丙醇锆和四异丙醇钛为初始原料,四甲基乙醇为溶剂和稳定剂制备 PZT前驱体。尽管四甲基乙醇具有优异的螯合性和低粘度等特点,是锆、钛等金属醇盐的良好有机溶剂,但由于是一种毒性试剂,现已很少使用,正被丙二醇、冰醋酸、丙酮和乙醇胺等低危害有机溶剂所取代。

So⊢ Gel法合成 PZT粉体所用的初始原料 和溶剂的选择影响着金属醇盐的水解、缩聚,并 进一步影响着材料的最终相组成、形貌和微观结 构。目前、在 Sol-Ge 合成 PZI粉体的研究中、 主要集中在如何选择适当的反应前驱物、溶剂及 稳定剂,以缓和水解、缩聚的反应速率,形成均匀 的溶胶,降低合成钙钛矿 PZT相的煅烧温度,实 现低温下制备相组成和化学组成均一的 PZT粉 体。 W 译 [8] 利用硝酸铅代替醋酸铅作为铅的引 入原料,用硝酸和乙二醇分别作为锆醇盐和硝酸 铅的稳定剂. 尽管不能避免少量焦绿石相的过 渡,直接从前驱体中合成出纯相 PZT但实现了纯 钙钛矿相 PZI在低于 600 ℃的煅烧合成。 Sol-Ge法合成 PZT时,一般遵循连续反应机理,前驱 体首先形成焦绿石相(pyrochlorg, 然后再转化为 钙钛矿相(perovskite) PZT 只是由于焦绿石相 向钙钛矿相转化的速率较快,所以在合成的 PZT 粉体中很少出现焦绿石相。研究发现焦绿石相 向钙钛矿相的转化过程是由成核速率所控制的。 为此, 为了降低焦绿石相向钙钛矿相转化的势 垒, 加快其转化速率, 防止在合成的 PZT粉体中 残留焦绿石相,Cher等^[9]在 Sol-Ge 法合成 PZT 时引入晶种 (颗粒大小不大于 200 mm的 PZT粉 体), 所得到的前驱体在 450 [°] 煅烧便可观察到钙

钛矿 PZI相的形成,经 500 [℃]热处理得到了纯相 PZI粉体。

Sol-Ge法合成的 PZI粉体组分均匀、化学计量比准确、超纯、超细,且易于实现均匀掺杂,能实现 PZI压电陶瓷的低温烧结,可以制备出性能优良的 PZI压电陶瓷。但同时存在原料昂贵,配料时需考虑烧结过程中铅的挥发及溶胶的制备须在干燥气氛中进行等不足。

2.2 共沉淀法合成 PZT粉体

共沉淀法通常是将可溶性原料溶于水中制备成前驱体溶液,然后在搅拌状态下引入到沉淀剂溶液中,或反之将沉淀剂溶液引入到前驱体溶液中,使得前驱体溶液中的阳离子生成不溶性羟基氧化物或金属盐沉淀,再经过滤、洗涤、干燥、煅烧等工艺来合成相应化学组成和相组成的粉体。该方法具有反应过程简单、成本低等优点,能制取数十纳米的超细粉体。共沉淀合成钙钛矿 PZI粉体,依据共沉淀物的不同可分为羟基氧化物和草酸盐两种共沉淀法。

羟基氧化物共沉淀法合成 PZT粉体的一般工艺流程是首先以无机盐 $Pb(NQ)_2$, $ZrOC_2$ 。8 H_1 O或 $ZrO(NQ)_2$, $TO(NQ)_2$ 或 TC_4 为原料,去离子水为溶剂,按一定化学计量比配制成透明前驱体溶液,然后引入氨水溶液进行共沉淀,并控制 PH值在 8. $7 \sim 10$ 范围内,以保证金属离子的完全沉淀。得到的 $Pb(OH)_2$, $ZrO(OH)_2$ 和 $TO(OH)_2$ H沉淀物,经过过滤、去离子水清洗、无水乙醇脱水,烘干后,煅烧合成钙钛矿相 PZT粉体。通常在煅烧过程中有少量焦绿石或 PbO相出现,高于 650 °C煅烧合成出纯相钙钛矿 PZT粉体。如果以锆、钛的醇盐为原料,以硝酸或有机溶剂为溶剂,预先配制出透明的锆钛溶液,再与硝酸铅溶液混合,也可形成透明的前驱体溶液,实现 PZT的共沉淀合成 PZT 的,实现

也可以以草酸为沉淀剂, 实现锆、钛、铅三种离子的共沉淀, 合成 PZI粉体。由于锆、钛、铅的草酸盐形成沉淀的 PH值范围较宽, 草酸盐法相对氢氧化物共沉淀法更易于操作, 但是如果单纯形成草酸盐沉淀, 易于得到 $Pb(Z_{0.52}, T_{0.48}, O(C_{0.44})_2) \circ 4H_1(2n) Pb(Z_{0.44}, O(C_{0.44})_2) \circ 6H_2(2n)$

共沉淀法合成的陶瓷粉体往往团聚严重,分 散性较差。为此,人们在共沉淀工艺过程中采取 了许多措施,以防粉体的团聚,改善其分散性。 首先,在固液混和状态下,用去离子水将液相中 残余的各种盐类杂质离子 NHT, OH, CT等, 尽 可能地彻底清洗干净,以减小因盐桥形成的团 聚。然后再用表面张力较低的非极性无水乙醇 或丙酮等有机溶剂洗涤,以脱出剩留在颗粒间的 水, 减小氢键的液桥作用, 以获得团聚程度较轻 的前驱体粉体。除了以上措施外,在沉淀过程中 或在沉淀物洗净脱水后,加入有机大分子表面活 性剂, 如聚丙烯酸铵、聚乙二醇等, 也可降低前驱 体粉体的团聚程度。 E^e等^[13]借助微乳液法共沉 淀合成了准结晶学相界附近的 PZI粉体。在配 制共沉淀前驱体溶液时引入环乙胺和混合表面 活性剂,形成油水乳液,在沉淀过程中,由于表面 活性剂的位阻效应, 将沉淀微粒限制在微小的乳 滴中, 防止了微粒的团聚, 经 450 ℃煅烧, 得到了 粒径在 100~200 m的四方相 PZI粉体。

2.3 水热法

尽管大部分粉体合成方法都能很好的保证所制备粉体的相纯度和化学计量,然而却很难实现对颗粒尺寸、形貌以及团聚程度的控制。而水热法合成氧化物粉体时,可以通过对核化、生长和反应时间的良好控制,很方便地实现对粉体颗粒尺寸、形貌、团聚程度的控制。而且水热法所用的物料相对较便宜,工艺简单,成本较低,在较低的温度下便可以实现粉体的合成,因而被广泛地用于陶瓷粉体的商业制备。

水热法的基本原理是高温高压下一些氢氧 化物在水中的溶解度大于对应的氧化物的溶解 度,于是氢氧化物溶于水中,同时析出氧化物,从 而实现氧化物的水热合成。用于水热合成粉体的物料一般是溶液、悬浮液或凝胶。作为反应物的氢氧化物可以是预先制备好的, 也可以是通过化学反应在高温高压下即时生成的。

水热合成组成在准结晶学相界(MPB)附近 的 PZI粉体的一般步骤是, 首先以硝酸铅、氧氯 化锆和四氯化钛为原料、KOH为矿化剂,去离子 水为溶剂. 按一定比例配制成溶液; 然后注入到 聚四氟乙烯高压釜中, 密闭并置于高温炉中, 在 140~350 ℃保温一定时间完成 PZT相的水热合 成。待反应釜冷却后,产物过滤,依次用去离子 水、60~100 mI的质量分数为 10%醋酸溶液、去 离子水、无水乙醇清洗,产物于空气中烘干,即得 到所合成的 PZT粉体。用醋酸溶液清洗是为了 除去过量的Pb无水乙醇清洗是为了防止颗粒团 聚脱出颗粒间的水分。物料 Zr T引入时, 也可 以首先用氨水为沉淀剂, 共沉淀制备出锆、钛的 氢氧化物共沉淀物,以锆、钛氢氧化物的形式引 入。相应的水热合成 PZT存在两种反应机制, 即 原位合成机制和溶解沉淀机制。

水热法合成 PZI时, 人们不仅研究钙钛矿相的合成, 而且也详细观察了所合成粉体的颗粒形貌 ¹¹⁴。当矿化剂 ^{KOH}的浓度较高时, 粉体的颗粒为立方体形, 并且随着反应温度提高或矿化剂浓度的增加颗粒尺寸减小。当碱性较低, 即矿化剂浓度较低或无碱性矿化剂时, 水热合成的 PZT粉体颗粒不是立方体形而是呈现其它的形貌。当反应物锆和钛以共沉淀物的形式引入, 而且矿化剂 KOH浓度较低时, 所得到的 PZT粉体将保持反应物的球状颗粒形貌, 此时生成 PZI相的反应机制主要是原位合成机制。相反, 较高浓度的KOH将促进前驱体反应物的溶解, 借助溶解沉淀机制形成具有规则刻面的四方或立方状颗粒粉体 ¹¹⁵。

3 结束语

合成高纯、超细、相组成均匀、化学计量准确的 PZI粉体是制备性能优异的 PZI陶瓷的前提。 尽管固相反应法合成 PZI粉体已实现工业化生

现代技术陶瓷 2009年第 2期(总第 120期)

产,但合成得粉体相组成波动较大,烧结活性低,不利于制备高性能的 PZI陶瓷,限制了其应用。湿化学方法合成的 PZI粉体,合成温度低,组份均匀,烧结活性高,可以满足制备高性能 PZI陶瓷的要求。但是, Sol-Ge法和水热法相对来讲成本较高,工艺复杂,不易于实现工业化生产。而有望实现工业化生产的共沉淀法合成的粉体中含有少量 PbO相,导致低温铅挥发损耗,降低了粉体的热稳定性。结合部分草酸盐固相反应法的特点,强化反应物料中居于钙钛矿结构同一结点的锆、钛离子的结合,对共沉淀法进行改进,有望避免 PbO相的形成,低温合成出纯相、具有良好热稳定性的 PZI粉体,实现 PZI粉体共沉淀合成的工业化生产,促进 PZI陶瓷的应用。

水热法可以合成出具有规则颗粒形状的 PZT 粉体,说明钙钛矿相 PZT具有一定的定向生长趋向。因此在水热系统中,引入表面修饰剂或化学模板,强化 PZT晶体的趋向生长习性,可能制备出相对块体材料性能更加优异的一维纳米结构,为纳米级微电子器件的制备提供材料基础。

参考文献

- 1 Kakegawa K, Mohri J Takahashi T, et al. A composition al fluctuation and properties of Pb(Z, T) O₃, Solid State Commun, 1997, 24(11): 769-72
- 2 SSChandratreya, Fulrath RM Pask JA, Reaction mechanisms in the formation of PZT solid solutions. J Am Ceram Soc. 64(1981) 7: 422-25
- 3 Kakegawa K, Arai K, Sasaki Y et al. Homogeneity and properties of lead zirconate titanate prepared by a combination of thermal spray decomposition method with solid phase reaction. J Am Ceram Soc. 1988, 71(1): 49—52
- 4 Yamamoto T. Optimum preparation methods for piezoe.

- [ectric ceramics and their evaluation. Am Ceram Soc Bull 1992, 71(6): 978-85
- 5 Brankovi Z Brankovic G Jovalekic C et al Mehano. chemical synthesis of PZT powders Mater Sci and Eng A 2003 (345): 243-248
- 6 Kong L B, Zhu W, Tan O K, Preparation and character ization of Pb(Zr of 15 of
- 7 Xue JW ang J Toh W. Synthesis of lead zirconate titan. ate from an amorphous piecuisor by mechanical activation. J Alloys and Compounds 2000 308 139—146
- 8 Wu A, Vilarinho PM, Miranda IM et al. Sol—Gel preparation of lead zirconate titanate powders and ceramics effect of alkoxide stablilizers and lead precursors. J Am Ceram Soc. 2000, (83): (6): 1379—1385
- 9 Chen Y Z Ma J Zhang J X Thermal analysis of the seeded lead zirconate titanate solegel system. Mater Lett. 2003 57 3392—3396
- 10 王西成. 湿化学方法制备 Pb(Zr_xTi_{-x}) O₃ 陶瓷微粉的研究, 硅酸盐学报, 1997, 25(5): 542-546
- 11 Xu G, WengW, Yao J et al. Low temperature synthes sis of lead zirconate titanate powder by hydroxide coprecipitation method. Microelectronic Eng. 2003, 66, 568 573
- 12 Guiffard B, Troccaz M. Low temperature synthesis of stoich imetric and homogeneous lead zirconate titanate powder by oxalate and hydroxide coprecipitation, Mater Res Bull 1998, 33 1759—1768
- 13 EeLŞWang JNgSÇ et al Low temperature synthesis of PZT powders via microemuls on processing Mater Res Bull, 1998 33(7): 45-1055
- 14 Kutty TR N, Bakachand ran R, Mat Res Bull 1984, 19 1479
- 15 Choi J Y, Kin C H, Kin D K, Hydrothemal synthesis of spherical perovsk ite oxide powders using spherical gel powders. J Am Ceram Soc. 1998, 81, 1353

(下转第 32页)

2009年第 2期 (总第 120期) 现代技术陶瓷

- 3型 PZT厚膜材料研究. 华中理工大学学报, 2000, 28(7): 13-15
- 21 Choi Jong— Jin, Park Gun— Tae, Lee Sung—Mi, et al.

 Sol— Gel Preparation of Thick PZN— PZT Fith Using
 a Diol— Based Solution Containing Polyvinylpyrrolidone
 for Piezoelectric Applications J Am. Ceram. Soc.,
 2005, 88 (11): 3049—3054
- 22 Kima Sang— Jong Kanga Chong— Yun, Choia Ji— Won et al Properties of Piezoelectric actuator on silicon

- mem brane, prepared by screen printing method Materials Chemistry and Physics, 2005, 90: 401-404
- 23 Kazaryan A A Mechan cal Measurements a Thin—Fith Piezoelectric Pressure Sensor Measurement Techniques, 2002, 45(5): 515—518
- 24 White JR, PoumeyrolD, Hale JM, et al Piezoelectric paint Ceramic—polymer composites for vibration sensors Journal Of Materials Science, 2004 (39): 3105—3114

The Research Progress and Prospect of Piezoe lectric Ceram ic Materials

LiHuanting ² Sun Xiaohong ² Chen Zhiwel ³
(¹National Quality Supervision and Inspection Center for Ceramics and Refractories, Zbo 255063

² Zbo Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Zbo 255063

³ Analysis and Testing Center, Shandong University of Technology, Zbo 255049)

Abstract. This paper introduced development progress and study status of piezoe lettic ceram is material, and discussed the effects of doping elements on the properties of piezoe lectric ceram is as well. It also summarized the development and research directions of piezoe lectric ceram is materials.

Keywords pezoeletric ceramics doping piezoelectric thin film piezoelectric thick film

(上接第 27页)

Development on the Synthesis of Lead Zirconate Titanate (PZT) Powder

Ma Guihong

(ZboNewMaterialsResearchInstitute, Zbo 255040)

Abstract The phase and chemical composition, them all stability and sintering ability of Lead zirconate titanate (PbZṛTi-xO, PZI), which is one important ferroelectric piezoelectric and dielectric material powder strongly affect the ferroelectric piezoelectric and dielectric properties of PZT ceramics. In this paper, the solid—state reaction method and wet—chemical method for the synthesis of PZT powder were reviewed in detail. The advantages or disadvantages concerning various methods were discussed and the possible routes for the by temperature synthesis of pure phase PZT powder and one—dimensional PZT nanostructure were proposed

Keywords ferroelectric PZT powder synthesis