

文章编号: 1000-2375( 2016) 02-0091-06

# 高性能锆钛酸铅( PZT) 粉体的水热法合成 及其压电陶瓷性能研究

周盈盈 高小琴 常钢 舒宏辉 尚勋忠 周桃生 何云斌

( 湖北大学材料科学与工程学院 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室( 湖北大学) 湖北 武汉 430062)

**摘要:** 以氯化锆、钛酸四丁酯、硝酸铅为前驱物, 采用两步水热法合成钙钛矿结构的  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  粉体并制备陶瓷样品. 通过 XRD、SEM 及电学性能等测试, 系统研究了矿化剂浓度对 PZT 粉体结晶性、形貌以及最终烧结陶瓷样品电学性能的影响. 初步探讨了 PZT 粉体在不同碱度下的生长机理. 实验结果表明, 较低碱度条件有助于制备结晶性良好、单一分散的立方体形貌的 PZT 粉体. 由该粉体烧结的陶瓷样品的电学性能 ( $d_{33} = 310 \text{ pC/N}$ ,  $k_p = 53.2\%$ ,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 1358$ ,  $\tan\delta = 0.005$ ) 明显优于高碱度水热条件制备粉体所烧结的陶瓷及传统固相法制备的陶瓷的压电性能 ( $d_{33} = 223 \text{ pC/N}$ ,  $k_p = 40\%$ ,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 1330$ ,  $\tan\delta = 0.004$ ).

**关键词:** 压电陶瓷; PZT; 水热法; 碱度

中图分类号: TQ174 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1000-2375.2016.02.001

## Hydrothermal synthesis of high-performance PZT powders and piezoelectric properties of resulting ceramics

ZHOU Yingying, GAO Xiaoqin, CHANG Gang, SHU Honghui, SHANG Xunzhong,  
ZHOU Taosheng, HE Yunbin

( Ministry-of-Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials,  
Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

**Abstract:**  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  powders with perovskite structure were synthesized by a two-step hydrothermal approach using  $\text{ZrClO}_2(8\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ , and  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  as precursors, and KOH as mineralizer to prepare ceramic samples. Effects of mineralizer concentration on the crystallization and morphology of the resulting PZT powders and the electrical performances of the final PZT ceramics have been systematically studied through the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrical properties measurements. Reaction mechanisms in the formation of PZT powders under different alkalinity conditions were discussed preliminarily. The results showed that low alkaline concentration favors producing well-crystallized and mono-dispersed PZT powders with cubic morphology. The electrical performances ( $d_{33} = 310 \text{ pC/N}$ ,  $k_p = 53.2\%$ ,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 1358$ ,  $\tan\delta = 0.005$ ) of the piezoelectric ceramics synthesized by the hydrothermal conditions of low alkaline concentration are much superior than those of the piezoelectric ceramics fabricated by conventional solid-state method ( $d_{33} = 223 \text{ pC/N}$ ,  $k_p = 40\%$ ,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 1330$ ,  $\tan\delta = 0.004$ ).

**Key words:** piezoelectric ceramic; PZT; hydrothermal synthesis; alkalinity

收稿日期: 2015-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(51572073 和 61274010)、湖北省自然科学基金重点项目(2015CFA119)和武汉市晨光计划(2014072704011252)资助

作者简介: 周盈盈(1991-),女,硕士生,E-mail: zhouyingying0302@foxmail.com; 常钢,通信作者,副教授,E-mail: changgang@hubu.edu.cn; 何云斌,通信作者,教授,E-mail: ybhe@hubu.edu.cn

## 0 引言

锆钛酸铅(PZT)材料是一种用途广泛的压电功能材料,其具有良好的压电、介电、铁电性能,且易掺杂改性、稳定性好,尤其在准同相界点附近,PZT陶瓷具有较高的压电常数和机电耦合系数,是制备超声换能器、压电变压器、滤波器和压电蜂鸣器等器件的基础材料,在电子材料、机械制造业具有重要的地位<sup>[1-3]</sup>。

制备高纯、粒度均一、结晶性好、化学计量比合适的锆钛酸铅粉体是获得高质量压电器件最重要的前提。目前广泛应用的传统固相合成法制备过程繁琐,且需要经过高温预烧的过程才能得到陶瓷粉体,此过程会造成铅元素在高温下大量挥发,使得化学组成难以精确控制而降低最终陶瓷的电学性能,同时通过该方法制备的粉体存在颗粒大小不匀,易团聚,预烧后的粉料在球磨过程中易受污染等诸多问题<sup>[4]</sup>。因此,采用如水热法<sup>[5-8]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[9-10]</sup>、共沉淀法<sup>[11-12]</sup>等化学方法制备陶瓷粉体备受关注,近几十年来发展的水热法可在较低温度下<sup>[13]</sup>直接合成结晶性良好的超微粉体,使得粉体的化学配比能够精确控制,且具有无需预烧、结晶性好、烧结活性高等特点,在制备超细粉体中得到了广泛的研究与应用。

利用水热法制备PZT粉体的已有报道,主要集中于水热条件对于粉体粒径、形貌和晶相的控制上<sup>[5-8,14]</sup>,而水热法合成的PZT粉体对最终制备的PZT压电陶瓷性能有何影响,水热制备的PZT粉体能否大幅提高陶瓷的压电性能的相关研究还较少<sup>[15-17]</sup>。

在本研究中我们采用水热法在较低的温度(180℃)和碱度(1 mol/L KOH)下制备了结晶性良好,平均粒径为1 μm左右的高性能PZT粉体,并成功烧结压电陶瓷。系统探究了矿化剂KOH浓度对粉体物相、形貌及最终烧结陶瓷性能的影响,初步探讨了PZT粉体在不同的矿化剂浓度条件下水热生长机理,并通过粉体的物相、形貌和陶瓷性能的优劣确定出陶瓷粉体的最佳合成条件。同时,从粉体的结晶性、形貌、陶瓷断面结构和压电性能等方面对水热法合成的PZT粉体烧结的陶瓷与传统工艺制备的压电陶瓷进行了详细的比较研究。

## 1 实验

### 1.1 水热法合成PZT粉体及其陶瓷制备

1.1.1 PZT粉体的制备 用分析纯的钛酸四正丁酯( $(C_4H_9O)_4Ti$ )、八水氯化锆( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )、硝酸铅( $Pb(NO_3)_2$ )作为反应前驱物,氢氧化钾(KOH)作为矿化剂,氨水为沉淀剂(实验中所用化学试剂均来自国药集团化学试剂有限公司),采用两步法水热合成PZT粉体。水热法合成PZT粉体的实验流程如图1所示。

首先按照 $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ 的化学配比称量实验原料,搅拌状态下,将氯化锆的水溶液缓慢滴加到钛酸四正丁酯的乙醇溶液中去,得到无色透明的 $Zr^{4+}$ 和 $Ti^{4+}$ 的混合前驱体溶液。接着将该溶液逐滴滴加到浓度为0.25 mol/L的氨水溶液中,得到共沉淀氢氧化物 $Zr_{0.52}Ti_{0.48}O(OH)_2$ (ZTO)溶液。用去离子水反复洗涤ZTO以除去多余的 $NH_4^+$ 和 $Cl^-$ 后,将锆钛共沉淀氢氧化物分散于去离子水中,得到锆钛氢氧化物的水溶液。然后在搅拌状态下,将按化学计量比过量10%<sup>[18]</sup>的 $Pb(NO_3)_2$ 水溶液(过量的 $Pb^{2+}$ 可以促进PZT的结晶,降低反应温度)、KOH水溶液依次加入锆钛氢氧化物的水溶液中,使最终前驱物的浓度为0.2 mol/L, KOH浓度为1 mol/L到6 mol/L,磁力搅拌30 min使溶液混合

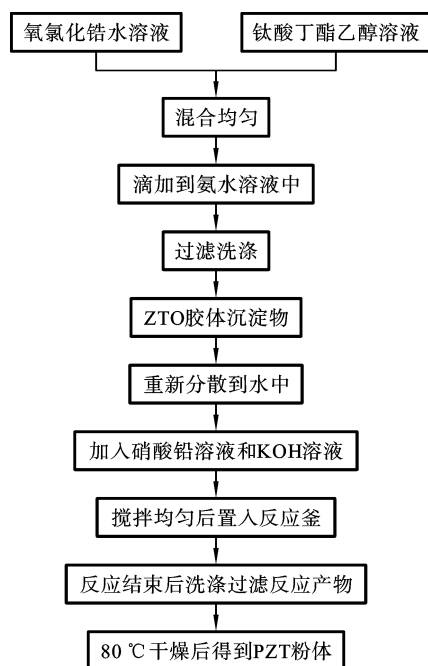


图1 水热法合成PZT粉体的实验流程图

均匀。在 180 ℃ 下保温 12 h 进行水热处理,反应结束后待反应釜降至室温后,取出反应物,依次用去离子水、无水乙醇清洗反应产物至中性,随后在 80 ℃ 干燥得到 PZT 粉体。

**1.1.2 PZT 陶瓷样品的制备** 干燥后的 PZT 粉体按照 10% 重量比加入 PVA 溶液作为粘合剂,充分研磨均匀后,压成厚度  $t = 1.2$  mm,直径  $\Phi = 12$  mm 的圆形陶瓷坯片。将压成的坯片按 50 ℃/h 升温到 650 ℃ 以排出有机物后,随炉自然降温至室温。在 1260 ℃ 保温 50 min 烧结,烧成的陶瓷样品于 750 ℃ 保温 10 min 烧渗银电极,随后在 100 ℃ 的硅油中,以 4 kV/mm 电场极化 10 min,静置 24 h 老化后测试性能。

**1.2 传统固相烧结工艺制备 PZT 陶瓷** 按照  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  的化学计量比称量  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  后,混合球磨 2 h,预烧温度为 780 ℃,保温 1 h,然后精磨 4 h,干燥后压成厚度  $t = 1.2$  mm,直径  $\Phi = 12$  mm 的圆形陶瓷坯片。在 1230 ℃ 保温 1 h 烧结,烧成的陶瓷样品于 750 ℃ 保温 10 min 烧渗银电极,随后在 100 ℃ 的硅油中,以 4 kV/mm 电场极化 10 min,静置 24 h 老化后测试性能。

**1.3 样品的测试** 采用 X 线衍射仪(XRD, Rigaku D/Max—IIIc, Japan) 分析粉体和陶瓷样品的晶相结构,采用扫描电子显微镜(JSM6510LV) 分析粉体和陶瓷样品的微观形貌,老化之后的陶瓷样品用中国科学院声学研究所 ZJ-2 型准静态  $d_{33}$  仪测试压电常数  $d_{33}$ ,用 HP4192A 低频阻抗分析仪测试压电、介电参数。

## 2 结果与讨论

**2.1 KOH 浓度对 PZT 粉体物相和形貌的影响** 固定水热反应温度为 180 ℃,反应时间为 12 h,在矿化剂 KOH 浓度分别为 1 mol/L、2 mol/L、4 mol/L、6 mol/L 条件下合成 PZT 粉体。图 2 为不同 KOH 浓度条件下合成的 PZT 粉体的 XRD 图谱,从图中可以看出:四种条件下得到样品的特征峰与  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  标准谱(JCPDS NO. 33-0784) 相吻合,无明显杂峰产生,均具有纯相的钙钛矿结构。图 2 中 A、B、C 在  $2\theta$  为 45° 时,附近有明显的二重峰出现,且 (002) 峰明显高于 (200) 峰,而纯四方相 PZT 的 (002) 与 (200) 峰强比接近于 1:2,说明实验得到的 PZT 粉体的相结构为两相(四方和三方相)共存,其化学计量比在  $n_{\text{Zr}}:n_{\text{Ti}} = 52:48$  的准同型相界附近。当碱度提高至 6 mol/L 时,该二重峰不明显,表明在水热合成中过高的碱度会导致化学计量比的偏移以及晶型的转变,粉体由原来的两相共存转变为三方为主的晶相。

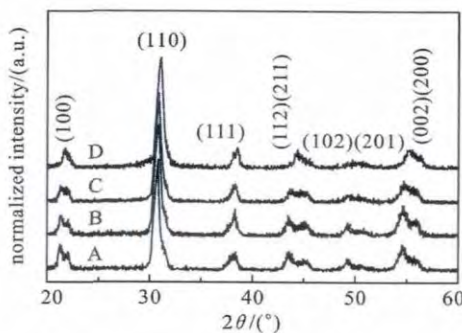


图2 不同 KOH 浓度下合成 PZT 粉体的 XRD 图谱

(A) 1 mol/L; (B) 2 mol/L; (C) 4 mol/L; (D) 6 mol/L

图 3 为不同 KOH 浓度条件下合成 PZT 粉体的 SEM 照片,当 KOH 浓度为 1 和 2 mol/L 时,粉体颗粒呈规则立方体形貌,晶粒表面光滑,平均粒径为 1.18  $\mu\text{m}$ ;随着 KOH 浓度的增加,PZT 晶粒形貌由规则立方体转变为类球状立方体(4 mol/L)进而出现不规则外形(6 mol/L),且表面变得凸凹不平,团聚现象明显,这说明在高碱度下,PZT 晶体生长模式发生了改变。

目前,水热法合成 PZT 粉体的反应机理主要有两种:原位转变机理(in-situ transformation)<sup>[17]</sup>和溶解-沉淀机理(dissolution-precipitation)<sup>[19]</sup>。原位转变机理:可溶性的 Zr 和 Ti 离子水解后,形成 Zr—O—Zr 和 Ti—O—Ti 的网状结构凝胶体。Pb 离子不参与凝胶体的联结,而是自由占据 Zr 和 Ti 凝胶体中的相应位置。在水热处理过程中,矿化剂的阳离子进入胶体内部,促使凝胶体破裂,最终形成 PZT 晶体。溶解-沉淀机理:当反应物粒子溶于溶液中,逐渐形成过饱和溶液相,其中离子或者离子团之间相互作用,形成 PZT 晶核,最终从溶液中析出来。这种情况下,悬浮的反应物粒子并不能完全溶解在水溶液中,因此必须加入矿化剂<sup>[20]</sup>。整个反应是一个以反应物在溶液中的溶解度不同为驱动力的边溶解边反应的过程。

在本试验中,Zr 和 Ti 离子经过水解和羟基缩聚反应后,形成具有空间结构的 Zr—O—Zr 和 Ti—O—Ti 的凝胶体,在低 KOH 浓度的水热条件下(KOH 浓度为 1 mol/L 和 2 mol/L),溶液中的过饱和度相对

较低, Pb 离子在矿化剂的作用下进入 Zr 和 Ti 凝胶体, 凝胶体破裂, PZT 晶核通过原位转换原理形成, 大部分 PZT 晶核再通过单核生长机理逐层地生长<sup>[21]</sup>, 生长成表面平滑、结晶性良好、呈立方块形貌的 PZT 粉体(如图 3a、b); 随着矿化剂 KOH 浓度的增加(KOH 浓度为 4 mol/L 和 6 mol/L), 水热溶液中 Pb 离子的过饱和度和离子活性增加, 且表面能增大, 造成 PZT 晶核之间的团聚, 立方块形貌的 PZT 颗粒开始堆积(如图 3c), 当 KOH 浓度继续提高, 立方形貌的 PZT 颗粒聚集呈现多核生长, PZT 颗粒逐渐长大, 且趋于球形形貌(如图 3d). 晶核在溶液中互相碰撞, 大的晶核逐渐长大, 小的晶核逐渐溶解, 即 PZT 晶核按照溶解沉淀机理生长. 在本试验中, PZT 粉体的生长机理依据水热溶液中 KOH 的浓度而决定. 溶解沉淀机理和原位转换机理同时存在于 PZT 晶粒的形成过程中<sup>[20-22]</sup>, 当 KOH 浓度较低时, PZT 粉体的生长机理以原位转换为主; 当 KOH 浓度较高时, PZT 粉体的生长机理以溶解沉淀为主. 因此较低浓度的矿化剂有利于合成单一立方体形貌、钙钛矿结构的 PZT 粉体. 而当矿化剂浓度较高时, PZT 立方块颗粒开始堆积, 晶粒持续以多晶核生长的形式增大, 最终形成球状形貌的 PZT 粉体.

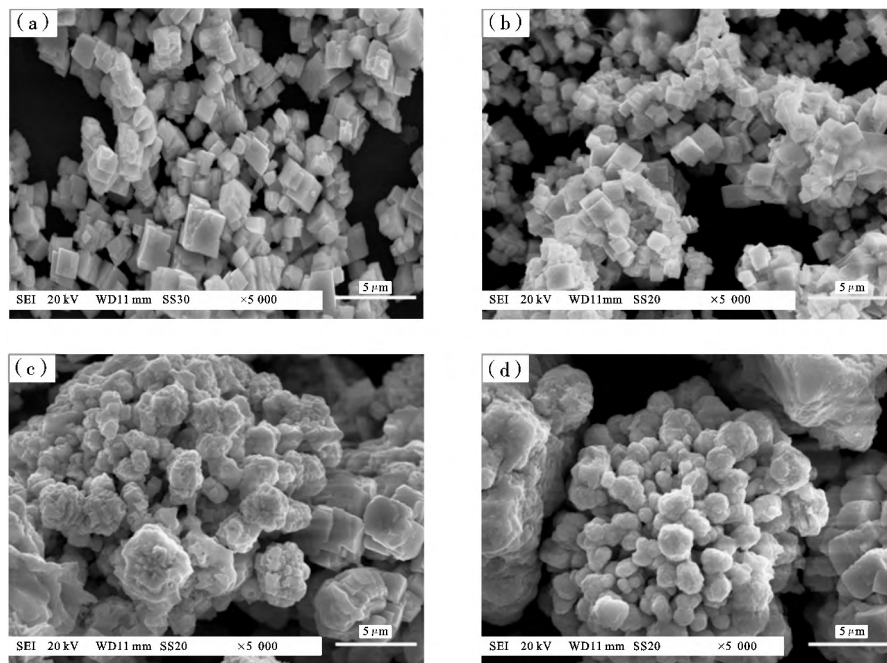


图 3 不同 KOH 浓度下合成 PZT 粉体的 SEM 照片

(a) 1 mol/L; (b) 2 mol/L; (c) 4 mol/L; (d) 6 mol/L

**2.2 KOH 对 PZT 陶瓷形貌及压电性能影响** 图 4 为不同 KOH 浓度条件下水热合成的 PZT 粉体制备的陶瓷断面 SEM 图片. 随着 KOH 浓度的增加, 所制备的陶瓷内部结构差别很大. 在较低碱度条件下水热合成粉体制备的陶瓷晶粒大小均匀, 气孔较少, 部分陶瓷晶粒出现了穿晶断裂, 可见其结构致密(图 4a); 在较高碱度下水热合成粉体制备的陶瓷气孔明显增多, 晶粒无法均匀长大, 致密化程度较低(图 4b 和 4c), 这势必影响到其压电性能.

表 1 给出不同 KOH 浓度下合成 PZT 粉体制备的陶瓷样品的电学性能. 从表中可以看出, 当固定水热反应的温度为 180 °C, 时间为 12 h 时, 随着 KOH 浓度的增加, 陶瓷样品的电学性能呈下降的趋势, 这可归因于两个原因: 1) 在较低碱度下制备的晶粒发育完全, 形貌均一, 分散性好, 且其成分保持在准同型相界附近(图 2 和图 3)使得最后烧结的陶瓷具有较好的结构活性, 电畴易于转向, 相应的压电活性最大<sup>[23]</sup>. 2) 当 KOH 浓度较高时, PZT 粉体晶粒表面吸附了过多的羟基, 导致晶粒间静电排斥力较大, 使得烧结过程中陶瓷晶粒难以生长, 另外陶瓷在烧结的过程中羟基发生了脱水反应, 水分子在高温下蒸发, 形成较多的气孔, 从而造成陶瓷电学性能恶化. 实验表明: 低浓度的矿化剂有助于合成结晶性良好, 形貌尺寸均一的 PZT 粉体并且保持 PZT 粉体的化学计量比处于两相共存相界附近, 从而提高最终烧结陶瓷的综合电学性能.

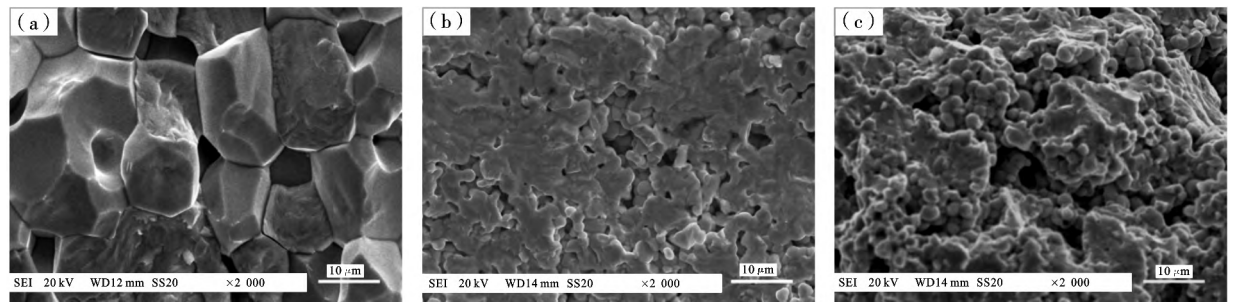


图 4 不同 KOH 浓度下合成的 PZT 粉体制备陶瓷的断面 SEM 照片  
( a ) 1 mol/L; ( b ) 2 mol/L; ( c ) 4 mol/L

表 1 不同 KOH 浓度下合成 PZT 粉体制备的陶瓷与传统固相反应法制备陶瓷的电学性能比较

method		$d_{33}/(\text{pC/N})$	$\tan\delta$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$Q_m$	$K_p$
hydrothermal ( KOH/( mol · L <sup>-1</sup> ) )	1	310	0.005	1 358	180	0.532
	2	200	0.21	1 028	500	0.443
	4	125	0.23	771	522	0.215
	6	—	—	—	—	—
solid-state reaction		223	0.004 6	1 330	222	0.400

2.3 传统固相法制备 PZT 陶瓷 图 5 为传统固相法预烧合成的 PZT 粉体的 XRD 图谱 ,从图中可以看出: 该 XRD 图谱中没有出现明显的杂峰 ,PZT 粉体结晶完全 ,具有准同相界附近两相共存的钙钛矿结构. 图 6 为传统固相法预烧合成的 PZT 粉体和烧结陶瓷断面 SEM 图片. 传统固相反应法制备的 PZT 粉体颗粒形貌不规整 ,多为类球形颗粒 ,粒径分布范围广 ,且团聚严重( 图 6a) . 由该粉体所烧结的 PZT 陶瓷的断面形貌图( 图 6b) 表明该陶瓷样品断裂模式均为穿晶断裂 ,晶粒之间气孔较多.

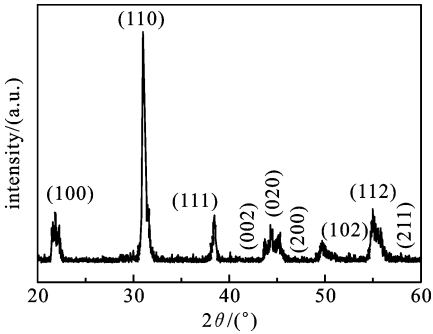


图 5 传统固相法预烧合成的 PZT 粉体的 XRD 图谱

表 1 给出了水热法合成 PZT 粉体制备陶瓷电学性能与传统固相烧结法制备 PZT 陶瓷样品电学性能的比较 ,从表中可以看出: 相比于传统固相烧结法制备的  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  陶瓷样品 ,采用水热法合成的  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  粉体制备的陶瓷样品的性能明显提高 ,其中压电系数提高了 39% ,机电耦合系数提高了 33% . 以水热法合成的 PZT 粉体制备的压电陶瓷的压电性能明显优于传统固相法制备的压电陶瓷 ,这一结果可做以下解释: 在低温低碱度的水热条件下合成的 PZT 粉体具有良好的结晶性、处于准同相界附近

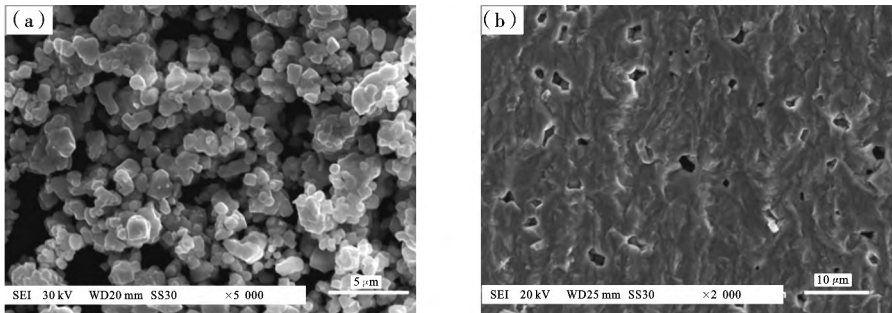


图 6 传统固相法合成 PZT 粉体和陶瓷的 SEM 图  
( a ) PZT 粉体; ( b ) PZT 陶瓷断面

的化学计量比、均一的形貌以及较高的烧结活性<sup>[22]</sup>,所制备的陶瓷具有结晶生长充分、形貌尺寸均一的晶粒和致密的结构,从而具有优良的综合电学性能。

### 3 结论

本文中采用两步法水热合成  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  粉体,并制备陶瓷样品。系统探索了矿化剂(KOH)浓度对 PZT 粉体的结晶性、形貌以及对于所烧结的陶瓷样品断面形貌和综合电学性能的影响。得到以下结论:

1) 矿化剂 KOH 的浓度对 PZT 粉体的形貌和结晶性以及陶瓷样品的电学性能有很大影响,且对 PZT 粉体的生长机制有调控作用。较低的 KOH 浓度(1 mol/L)下 PZT 晶粒通过单晶核生长模式形成,粉体呈现单一立方体形貌,以原位替换的生长机理为主;随着 KOH 浓度的提高,PZT 晶核逐渐堆积团聚长大;当 KOH 浓度提高到了较高浓度时,PZT 粉体以多核生长模式形成,粉体呈现球形形貌,且尺寸明显增大,以溶解沉淀生长机理为主。

2) 最佳水热条件(KOH 浓度为 1 mol/L,反应温度为 180 °C,反应时间为 12 h)下制备的 PZT 粉体烧结的陶瓷压电性能明显优于传统固相烧结法制备的 PZT 陶瓷的压电性能。水热合成的陶瓷粉体良好的结晶性、规则的立方体形貌有助于提高最终烧成陶瓷的压电性能。

3) 水热法合成粉体后烧结陶瓷工艺相比于传统固相烧结法,不仅使制备的陶瓷压电性能有了明显提高,而且简化了工艺,缩短了制备周期,省去了球磨混合及预烧等过程,在节约能源及绿色环保方面具有实用价值。

### 4 参考文献

- [1] 张福学,王丽坤. 现代压电学(下册) [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 310-336.
- [2] He Z M, Ma J. Constitutive modeling of the densification of PZT ceramic [J]. J Phy Chem Sol, 2003, 64: 177-183.
- [3] Kenta T, Li J F, Shohei Y. Fabrication and evaluation of PZT/Pt piezoelectric composites and functionally graded actuators [J]. Journal of European Ceramic Society, 2003, 23: 1577-1583.
- [4] Chandratreya S S, Fulrath R M, Pasm J A. Reaction mechanism in the formation of PZT solid solutions [J]. Journal of American Ceramic Society, 1981, 64(7): 422-425.
- [5] Deng Y A, Liu L, Cheng Y. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline PZT powders [J]. Materials Letters, 2003, 57: 1675-1678.
- [6] Nonniger Ralph, Bendzko Norbert, Schmidt Helmut. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline perovskite powder systems [J]. Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol, 2000, 353: 329-340.
- [7] Cho Seung-beom, Oledzka Magdalena, Riman Richard E. Hydrothermal synthesis of lead-zirconate-titanate (PZT) [J]. J Cryst Growth, 2001, 226: 313-326.
- [8] 朱孔军,朱仁强,董娜娜,等. PZT 陶瓷粉体的水热合成 [J]. 无机材料学报, 2012, 27(5): 507-512.
- [9] Linardos S Q, Zhang J, Lcock R. Preparation of sub-micron PZT particles with the sol-gel technique. Journal of European Ceramic Society, 2006, 26: 117-123.
- [10] Lin Yirong, Anderews Clark, Sodano Henry A. Enhanced piezoelectric properties of lead zirconate titanate sol-gel derived ceramics using single crystal  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  cubes [J]. J Appl Phys, 2010, 108: 064108.
- [11] 徐刚,韩高荣,翁文剑. 两步沉淀法合成钙钛矿锆钛酸铅粉体及其形成机制 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(1): 26-30.
- [12] 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.
- [13] Qiu Zhongcheng, Zhou Jianping, Zhu Gangqiang. Hydrothermal synthesis of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  powders at low temperature and low alkaline concentration [J]. Bull Mater Sci, 2009, 32(2): 193-197.
- [14] Wang S F, Wang Y R, Mahalibgam T. Characterization of hydrothermal synthesized lead zirconate titanate (PZT) ceramics [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 87: 53-58.

(下转第 112 页)

## 4 参考文献

- [1] 唐超,刘烽,徐慧,等.聚芴类电致发光材料[J].化学进展,2007,19(10):1553-1561.
- [2] 杨威,高占先,李令东.芴衍生物的合成及研究进展[J].辽宁化工,2004,33(2):88-91.
- [3] 姜鸿基,冯嘉春,温贵安,等.芴类电致发光材料研究进展[J].化学进展,2005,17(5):818-825.
- [4] Masashi H, Satoshi I, Masataka Y, et al. Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent three-coordinate copper(I) complexes[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133: 10348-10351.
- [5] Huang Jinkun, Chan Johann, Chen Ying. A Highly efficient palladium/copper cocatalytic system for direct arylation of heteroarenes: an unexpected effect of Cu(Xantphos)I[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132: 3674-3675.
- [6] Lee Chin-Fa. Copper-catalyzed coupling of alkynes with alkenyl halides[J]. Syn Lett, 2012, 23: 930-934.
- [7] Oliver Kaufhold. Template controlled synthesis of a coordinated [11]ane-P2CNHC macrocycle [J]. Chem Commun, 2007: 1822-1824.
- [8] Sapochak, Linda Susan. Organic materials with phosphine sulfide moieties having tunable electric and electroluminescent properties: USA, 20070241670 [P]. 2007-10-18.

(责任编辑 胡小洋)

(上接第 96 页)

- [15] Taxier Nathalie, Courtois Chistian, Tarinidis Maria. Powder process influence on the characteristics of Mn, W, Sb, Ni-doped PZT[J]. Journal of European Ceramic Society, 2001, 21: 1499-1502.
- [16] Taxier Nathalie, Courtois Chistian, Chistian, et al. Hydrothermal synthesis of doped PZT powders: sintering and ceramic properties[J]. Materials Letters, 2004, 58: 2489-2493.
- [17] Tarinidis Maria, Courtois Chistian, Leriche Anne. Mechanism of PZT crystallisation under hydrothermal conditions development of a new synthesis route[J]. Journal of European Ceramic Society, 2000, 20: 2713-2720.
- [18] Cho SeungBeom, Oledzka Magdalena, Riman Richard E. Hydrothermal synthesis of acicular zirconate titanate (PZT) [J]. J Cryst Growth, 2004, 226: 213-326.
- [19] Nishizawa H, Yamasaki N, Matsuoka K. Crystallization and transformation of zirconia under hydrothermal conditions[J]. Journal of American Ceramic Society, 1982, 65(7): 343-346.
- [20] Su T, Button T W, Ponton C B. Hydrothermal formation of perovskite lead zirconate titanate (PZT) powders[J]. Review of High Pressure Science and Technology, 1998(7): 1348-1354.
- [21] Su T, Button T W, Ponton C B. Control of the particle size and morphology of hydrothermally synthesised lead zirconate titanate powders[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 6439-6447.
- [22] Tarinidis Maria, Courtois Chistian, Leriche Anne. Hydrothermal synthesis of lead zirconium titanate (PZT) powders and their characteristics[J]. Journal of European Ceramic Society, 1999, 19: 1023-1026.
- [23] 刘梅冬,许毓春.压电铁电材料与器件[M].武汉:华中理工大学出版社,1990:88-109.

(责任编辑 胡小洋)