



# 水热法合成单分散锆钛酸铅压电陶瓷粉体

张 帆<sup>1</sup>, 陆 遥<sup>1</sup>, 王占杰<sup>2</sup>

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 中国科学院 金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:**以硝酸铅、氧氯化锆、钛酸四丁酯、氢氧化钾和氨水为原料,以乙醇和水的混合液为溶剂,采用水热法合成  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT) 压电陶瓷粉体。通过 X 射线衍射和扫描电镜对合成粉体进行表征,并研究 Pb 元素物质的量与 Zr 及 Ti 两种元素物质的量之和的比  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})$  和矿化剂 KOH 浓度对粉体物相和形貌的影响。结果表明: $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})=1.4$  时,可以合成单一晶相的 PZT,颗粒的立方体形貌规则清晰且无团聚,结晶良好;在 200 °C、反应溶剂乙醇和水的体积比为 2:1、 $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})=1.4$  的条件下,当 KOH 浓度由 1 mol/L 增加到 4 mol/L 时,立方体形貌的 PZT 粉体的粒径由 1.5  $\mu\text{m}$  减小到 0.2  $\mu\text{m}$ 。

**关键词:**水热合成; 锆钛酸铅; 压电陶瓷

中图分类号:TB44

文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2012)01-0022-03

## Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Lead Zirconate Titanate Piezoelectric Ceramic Powders

Zhang Fan<sup>1</sup>, Lu Yao<sup>1</sup>, Wang Zhanjie<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The mono-disperse cubic morphology  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT) ceramic powders were synthesized by hydrothermal method using  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ , KOH and  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  as raw materials. The powders were characterized by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})$  and the concentration of KOH on the phase and morphology of PZT powders were studied. The results showed that when  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})=1.4$ , the single phase and cubic PZT powders were obtained. And at temperature of 200 °C, with the alkaline concentration increasing from 1 mol/L to 4 mol/L, the particle size of cubic PZT powders decreased from 1.5  $\mu\text{m}$  to 0.2  $\mu\text{m}$ .

**Key words:** hydrothermal method; lead zirconate titanate; piezoelectric ceramic

锆钛酸铅 ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , 简称 PZT) 是一类非常

重要的压电、铁电陶瓷材料,它具有居里温度高、机电耦合性能优良、稳定性好等优点,在电子技术、超声技术、计算机技术等高新技术领域中被广泛用作滤波器、传感器、换能器、存储器等电子元器件<sup>[1-3]</sup>。在 PZT 粉体的制备方法中,国外学者进行了大量研究,在传统固相法的基础上开发出了很多化学方法<sup>[4-6]</sup>,其中水热法避免了因高温煅烧和球磨等后续处理引起的杂质和结构缺陷,具有粒径小、纯度高、粒度分布窄、结晶完整等优点,因而取得了长足的进展<sup>[7-9]</sup>。

本文中以钛酸四丁酯、氧氯化锆和硝酸铅为原料,以乙醇和水的混合溶液为溶剂,采用水热法制备 PZT 陶瓷粉体,着重探讨水热条件如物质的量比  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})$  和矿化剂 KOH 浓度对 PZT 粉体形貌和晶相的影响。

### 1 实验

#### 1.1 原料

钛酸四丁酯 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ )、氧氯化锆 ( $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸铅 ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )、氢氧化钾 (KOH)、氨水和无水乙醇,均为分析纯试剂。

#### 1.2 实验步骤

按照 Zr 与 Ti 的物质的量比  $n(\text{Zr}):n(\text{Ti}) = 0.52:0.48$  的 PZT 准同形相界配比设计实验。首先按实验设计的化学配比量称取硝酸铅、氧氯化锆和钛酸四丁酯,硝酸铅和氧氯化锆溶于水,钛酸四丁酯溶于乙醇。将氧氯化锆和硝酸铅的水溶液依次滴入钛酸四丁酯的乙醇溶液中,并加入适量氨水调节体系的 pH 值为 9~10,得到前驱物。然后将前驱物抽滤,并将滤饼放入一定乙醇和水比例的混合溶剂中,滴入一定浓度的 KOH 溶液。前驱物经超声波分散后,放入带聚四氟乙烯内衬的 50 mL 不锈钢反应釜中,在不同温度和时间下进行水热反应。反应结束后,进行冷却、洗涤、过滤和干燥,得到最终产物。

#### 1.3 粉体表征

采用 X 射线衍射仪 (日本理学公司, D/MAX2400 型) 检测粉体的晶相和晶体结构;用扫描电镜 (日本日立公司, S-3400N 型) 检测粉体的表观形貌。

收稿日期:2011-11-01。

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金项目,教外司留[2008]890 号。

第一作者简介:张帆(1973-),女,博士,副教授,研究方向为功能陶瓷。  
E-mail: zhangfan7357@163.com。

2 结果与讨论

选择乙醇和水的混合液溶剂代替纯水溶剂,着重研究不同  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})$  比和 KOH 浓度对 PZT 粉体的影响。

2.1  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})$  比对 PZT 粉体的影响

由于 PbO 的高温挥发性导致化学组成波动,难以得到高纯粉体。在水热法制备 PZT 粉体的过程中,过量的 Pb 成分也可以弥补 PZT 陶瓷在烧结过程中的 Pb 成分挥发损失。但是,Pb 过量太多,前驱体会形成较多的氧化物,使粉体的纯度降低,因此,选择适当过量的 Pb 是获得较好化学计量比、结晶完整的 PZT 粉体的必要条件。

图 1 为在不同的  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})$  比,混合溶剂乙醇和水的体积比为 2:1,KOH 浓度为 2 mol/L,反应温度为 200 ℃,反应时间为 2 h 的条件下得到的粉体的 X 射线衍射(XRD)谱图。可以看出,当  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti}) < 1.5$  时,可以合成单一晶相的 PZT,衍射峰与  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  的标准卡片(No.33-0784)一致;当  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti}) \geq 1.5$  时,出现 PbO 的衍射峰,表明

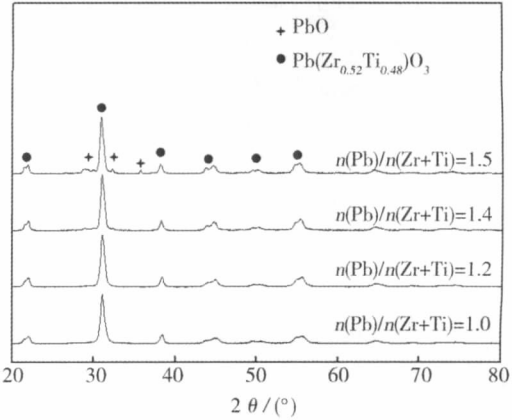
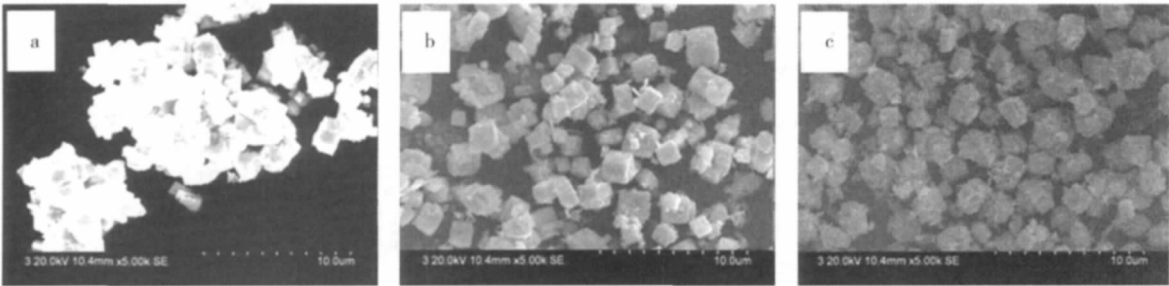


图 1 不同  $n\text{Pb}/n(\text{Zr}+\text{Ti})$  下制得的 PZT 粉体的 X 射线衍射谱图  
Fig.1 XRD patterns of PZT samples obtained at different  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})$

Pb 过量太多,不能生成单相  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  粉体。

图 2 为  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})$  分别等于 1.0、1.4、1.5 时合成产物的扫描电镜(SEM)图像。当  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})=1.0$  时,产物颗粒呈不规则形状,团聚现象严重,并伴有少量的圆形颗粒,说明结晶不完全;当  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})=1.4$  时,粉体纯度高,无杂质,颗粒的立方体形貌清晰,结晶良好,粉体无团聚,粒径均匀,约为 1.5  $\mu\text{m}$ ;



a— $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})=1.0$ ; b— $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})=1.4$ ; c— $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})=1.5$ 。  
图 2 不同  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})$  下制得的粉体的扫描电镜图像  
Fig.2 SEM images of samples obtained at different  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})$

当  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})=1.5$  时,产物的立方体形貌呈现外延生长,且出现不少片状的晶片,疑为未反应的 PbO 杂质,纯度降低。在以后的实验就固定  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})$  比值为 1.4。

2.2 KOH 浓度对 PZT 粉体的影响

矿化剂 KOH 浓度主要影响前驱物溶解度的大小,室温下钛、锆、铅 3 种金属离子在水溶液中主要以无定型的水合  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$  的形式存在,KOH 浓度不同,它们的存在方式发生相应改变,溶解度也会发生改变,合适的矿化剂浓度在制备 PZT 粉体的过程中非常重要。

图 3 为固定  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})=1.4$ ,混合溶剂乙醇和水的体积比为 2:1,反应温度为 200 ℃,反应时间为 4 h,在不同的 KOH 浓度下水热合成产物的 XRD 谱图。由图可知,在其它水热条件不变的情况下,当 KOH

的浓度为 1~3 mol/L 时,可以得到单一晶相的 PZT。当

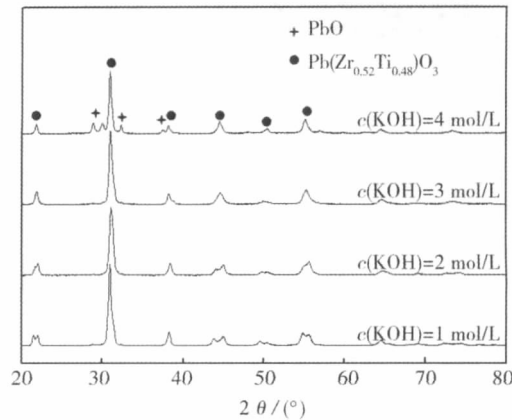


图 3 不同 KOH 浓度下制得的 PZT 粉体的 X 射线衍射谱图  
Fig.3 XRD patterns of PZT samples obtained with different concentrations of KOH

KOH 的浓度为 4 mol/L 时,从产物的 XRD 图上看到有少量杂相 PbO 存在。图 4 为不同矿化剂 KOH 浓度下制得的粉体的 SEM 图像。当 KOH 浓度为 1 mol/L 时,粉体呈现规则的向外延生长的四方体形貌,粒径约为 1.5  $\mu\text{m}$ ;当 KOH 浓度为 4 mol/L 时,粉体的立方体形貌规则而且清晰,分散均匀,粒径约为 0.2  $\mu\text{m}$ 。粉体的粒径及粒度分布与晶核形成速率和晶核生长速率的相对大小密切相关,当成核速率远大于晶核生长速率时,得到的粉体的粒径小,粒度分布较窄;反之,所得粉体粒径大,粒度分布不均匀;而晶核形成速率与溶液的相对过饱和度密切相关,溶液的相对过饱和度与溶质在溶液中的溶解度密切相关。在本文中,随着 KOH 浓度的增加,PZT 粉体的粒径减小,且形貌趋于规则的立方体状,正是由于利用乙醇和水的混合溶剂作为反应溶剂制备 PZT 粉体的过程中,矿化剂浓度的提高增大了前驱物的溶解度,导致溶液的过饱和度增大,晶核形成速率加快,有利于形成粒径小的 PZT

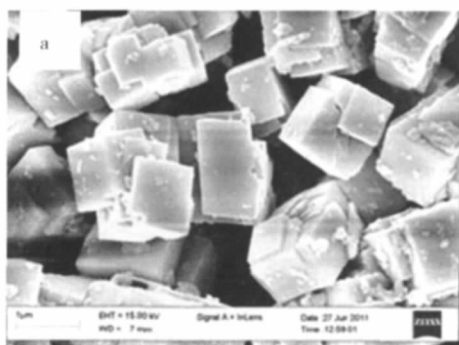
粉体。虽然 KOH 的浓度为 4 mol/L 时,有少量 PbO 存在,但这并未影响到粉体的规则形貌,而且将在 PZT 陶瓷的烧结过程中挥发而消失。

### 3 结论

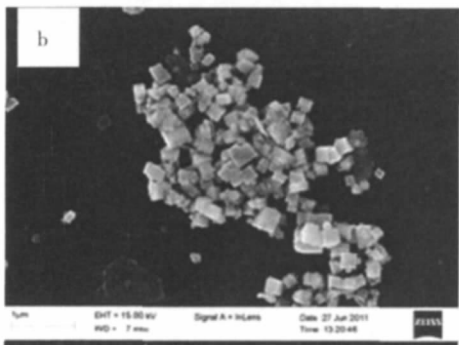
本文中以水热法制备单分散立方状 PZT 粉体,以乙醇和水的混合液为溶剂,着重研究不同  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})$  比和 KOH 浓度对 PZT 粉体的影响。

1) 选择适当过量的 Pb 是获得较好化学计量比、结晶完整的 PZT 粉体的必要条件。当  $n(\text{Pb})/n(\text{Zr}+\text{Ti})=1.4$  时,可以合成单一晶相的 PZT,颗粒的立方体形貌清晰且无团聚,结晶良好,粒径约为 1.5  $\mu\text{m}$ 。

2) 矿化剂 KOH 浓度的提高增大了前驱物的溶解度,导致溶液的过饱和度增大,晶核形成速率加快,有利于形成粒径小的 PZT 粉体。当 KOH 浓度由 1 mol/L 增大到 4 mol/L 时,粉体的立方体形貌变得规则而且清晰,粒径由 1.5  $\mu\text{m}$  减小到 0.2  $\mu\text{m}$ 。



(a)  $c(\text{KOH})=1 \text{ mol/L}$



(b)  $c(\text{KOH})=4 \text{ mol/L}$

图 4 不同 KOH 浓度下制得的粉体的扫描电镜图像  
Fig.4 SEM images of samples obtained with different concentrations of KOH

### 参考文献 (References):

- [1] HE Z M, MA J. Constitutive modeling of the densification of PZT ceramics[J]. J Phy Chem Sol, 2003, 64: 177-183
- [2] LIU Shifang, ABOTHU I R, KOMARNENI S. Barium titanate ceramics prepared from conventional and microwave hydrothermal powders[J]. Materials Letters, 1999, 38(5): 344-350
- [3] RAMESH R. Thin film ferroelectric materials and devices[M]. Boston: Kluwer, 1997
- [4] CHOY Jin-Ho, HAN Yang-Su, KIM Seung-joo. Hydroxide coprecipitation route to the piezoelectric oxide  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)[J]. J Mater Chem, 1995, 5: 65-69
- [5] 郭宏霞, 刘雅言, 王岚, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ [J]. 应用化学, 2002, 19: 1166-1169
- [6] DENG Y, LIU L, CHENG Y, et al. Hydro-thermal synthesis and characterization of nanocrystal-line PZT powders[J]. Mater Lett, 2003, 57(11): 1675-1678
- [7] XU G, JIANG W, QIAN M, et al. Hydrothermal synthesis of lead zirconate titanate nearly free-standing nanoparticles in the size regime of about 4 nm[J]. Cryst Growth Des, 2009, 9: 13-16
- [8] SU B, BUTTON T W, PONTON C B. Hydrothermal formation of perovskite lead zirconate titanate (PZT) powder[J]. Rev High Pressure Sci Technol, 1998, 7: 1348-1354
- [9] QIU Z C, ZHOU J P, ZHU G., et al. 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: 193-197