

水热法制备 PZT 压电陶瓷粉体^{*}

古映莹 戴恩斌[†] 黄可龙

(中南工业大学化学系 长沙 410083)

[†] (长沙矿山研究院 长沙 410012)

摘 要

本文报道了水热法制备 PZT 压电陶瓷粉体的研究结果, 给出了 PZT 粉体的结晶性与反应温度、反应时间和氢氧化钾添加量之间的关系, 用 XRD、SEM 等测试手段分析了实验结果, 表明所得到的 PZT 粉体为四方晶相钙钛矿结构, 粒子粒径为 0.6~2.1 μm, 呈立方体状。

关键词 水热合成; PZT 粉体; 压电陶瓷

分类号 TN 304

1 引言

锆钛酸铅 ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, 简称 PZT) 是一种典型的压电陶瓷, 它具有居里温度高、压电性强、易掺杂改性和稳定性好等特点, 在压电陶瓷领域中一直占主要地位^[1~3]。过去制备 PZT 压电陶瓷材料, 通常采用传统的固相反应法, 这种方法的缺点是: (1) 原料中各组份难以混合均匀; (2) 高温下氧化铅易挥发, 因而烧结体化学组成波动范围较大; (3) 整个工艺过程易混杂, 难以得到高纯度的粉体; (4) 粉体颗粒大小不均匀, 表面活性差, 易形成团聚体, 因而最终影响材料的性能。

近年来, 各种湿化学方法用于制备陶瓷粉体的研究获得了广泛的重视, 它们在制备高纯、均一、超细的多组份粉体方面显示了令人振奋的应用前景, 其中水热法制备陶瓷粉体, 又由于其具有工艺相对较为简单, 不需要高温灼烧处理, 可直接得到结晶完好、团聚少、粒度分布窄、烧结活性高的粉体等特点, 正获得越来越广泛的重视。

本文通过对水热法制备 PZT 压电陶瓷粉体的系统研究, 探讨了 PZT 粉体结晶性、粒度和结晶形貌与反应温度、反应时间及氢氧化钾添加量的关系。

2 实验

2.1 主要原料

四氯化钛 TiCl_4 、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 等, 均为分析纯试剂。

2.2 合成方法

先将氧氯化锆和硝酸铅分别用蒸馏水溶解配成一定浓度的溶液, 然后将两溶液与一定量的四氯化钛一起混合成混合液, 并加入氢氧化钾, 于高压反应釜 ($\phi 55\text{mm} \times 85\text{mm}$) 内升温反

^{*} 1998-09-17 收到初稿, 1998-11-02 收到修改稿

应一定时间. 反应完后, 将所得沉淀物进行过滤、洗涤, 直至滤液中无 Cl^- 检出, 然后将沉淀于 100°C 下干燥, 即得样品.

2.3 PZT 粉体的检测

采用 SIMENS D500 X 射线衍射仪 (德国产)、X-650 扫描电镜 (日本日立公司产) 对所得 PZT 粉体进行物相、粒径及结晶形貌分析.

3 结果与讨论

水热法合成 PZT 粉体的过程是一个比较复杂的物理化学过程, 为了掌握其基本规律,

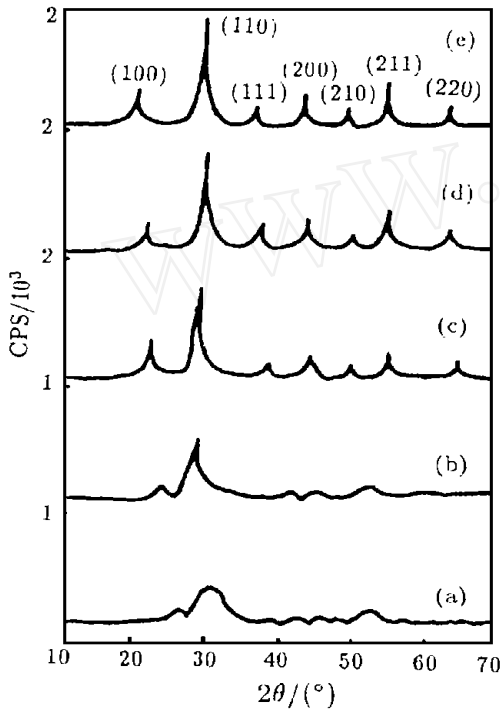


图 1 KOH 浓度对 PZT 粉体结晶性的影响

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for PZT

powders vs various concentration of KOH

C_{KOH} (mol/L): a. 0; b. 2; c. 5; d. 10; e. 12

本实验分别对与物理化学变化相关的影响因素, 如反应温度、反应时间、氢氧化钾添加量等进行了研究.

据文献报道^[4,5], $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 体系中, x 在 0.52 ~ 0.55 之间时, 具有最大介电常数和显著的压电效应. 因此实验中, 均控制反应物中 $\text{Zr}/\text{Ti} = 0.53/0.47$.

3.1 KOH 浓度对结晶性的影响

KOH 作为水热合成 PZT 粉体的矿化剂可促进反应的进行^[6]. 实验发现, 当反应温度、时间一定时, KOH 的添加量对所得产物的结晶性有较大的影响.

图 1 为 $T = 210^\circ\text{C}$ 、 $t = 2\text{h}$, 不同 KOH 浓度下所得 PZT 粉体的 X 射线衍射图.

由图 1 可知, 当 KOH 的浓度为 0mol/L 时, 未发现 X 射线衍射峰最大值, 当 KOH 浓度为 2mol/L 时, 在 (110) 晶面开始有衍射峰出现; 当 KOH 浓度为 5mol/L 时, 几个主要晶面方向的衍射峰均出现; 当 KOH 浓度达到 10mol/L 时, 所得 PZT 粉体的结晶性更好. 若 KOH 浓度再增加, 结晶性不发生明显变化. 以上规律也可以从反应产物的 SEM 照片 (图 2) 看出.

3.2 水热反应温度对 PZT 粉体结晶性的影响

水热反应温度对合成产物结晶性的影响见图 3. 由图可知, 当反应时间为 8h, 反应温度为 150°C 时, 未发现 X 射线衍射峰最大值; 当反应温度 $> 180^\circ\text{C}$ 时, 反应 2h 即能得到结晶性较好的粉体. 从相应样品的 SEM 照片 (图 2) 看, 210°C 时的结晶性最好.

3.3 水热反应时间对 PZT 粉体结晶性的影响

实验中发现, 只要反应温度、KOH 浓度适宜, 反应 2 ~ 3h 便可完成, 能得到结晶良好的 PZT 粉体; 而如果反应温度、KOH 浓度均较低的话, 则在较长时间内也难以得到结晶性较好的粉体. 由此可见, 反应时间对水热合成 PZT 粉体结晶性的影响不是很大, 主要与反应温度和 KOH 浓度紧密相关.

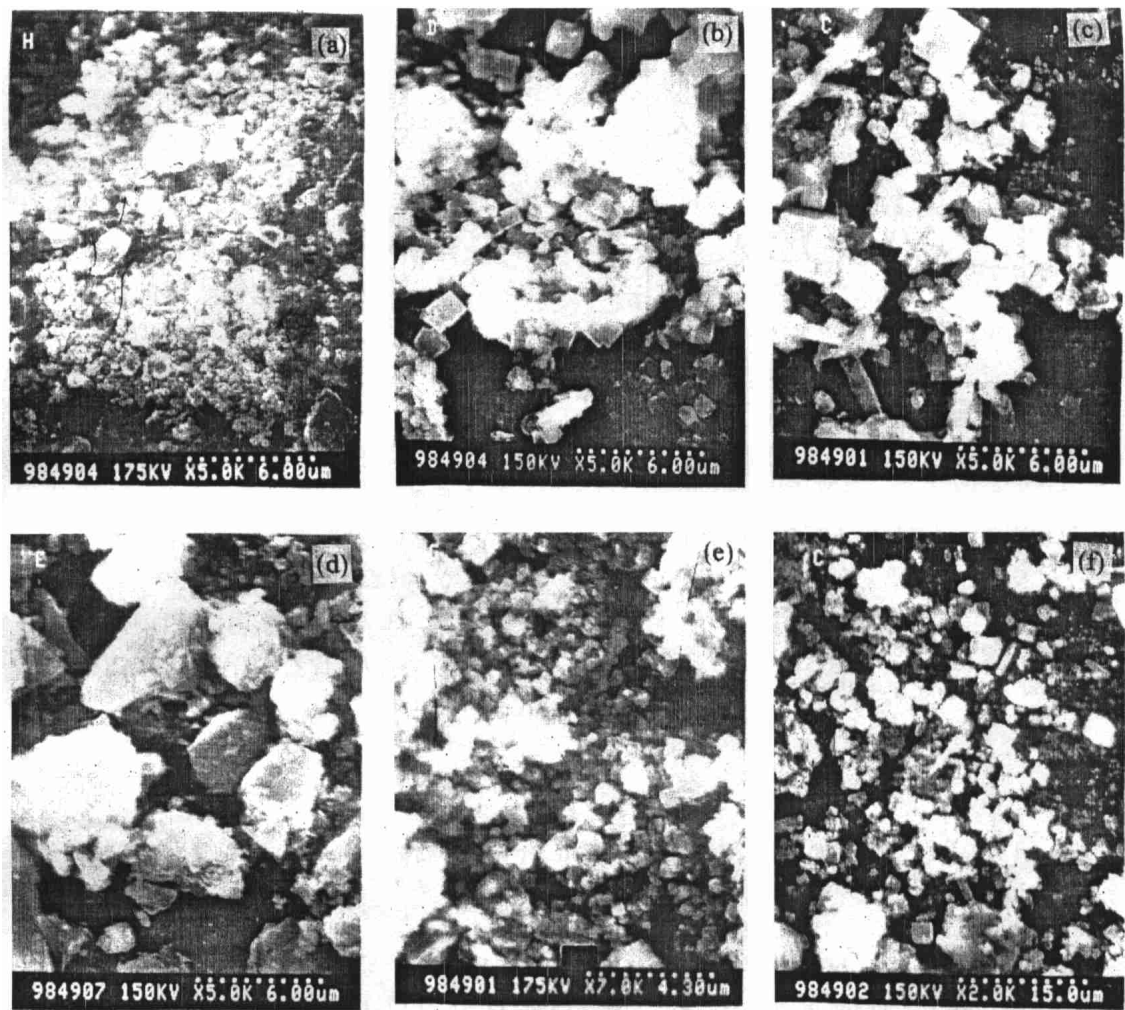


图 2 水热法合成 PZT 粉体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of the PZT powders prepared by hydrothermal synthesis

- (a) $T = 210^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{h}$, $C_{\text{KOH}} = 0\text{mol/L}$; (b) $T = 210^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{h}$, $C_{\text{KOH}} = 5\text{mol/L}$; (c) $T = 210^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{h}$, $C_{\text{KOH}} = 12\text{mol/L}$;
(d) $T = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 8\text{h}$, $C_{\text{KOH}} = 12\text{mol/L}$;
(e) $T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{h}$, $C_{\text{KOH}} = 10\text{mol/L}$; (f) $T = 210^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{h}$, $C_{\text{KOH}} = 10\text{mol/L}$

3.4 PZT 粉体粒径及形貌

从图 1 (e) 和图 2 (c) 可看出，在反应温度为 210°C 、KOH 浓度为 12mol/L 条件下，反应 2h 所得的 PZT 粉体粒子的粒径为 $0.6 \sim 2.1\mu\text{m}$ ，呈立方体状。通过对其进行 XRD 分析，表明晶格常数 $a = 0.4048\text{nm}$ ， $c = 0.4141\text{nm}$ ，由此判断该晶体为典型的钙钛矿结构四方相 PZT 压电体。

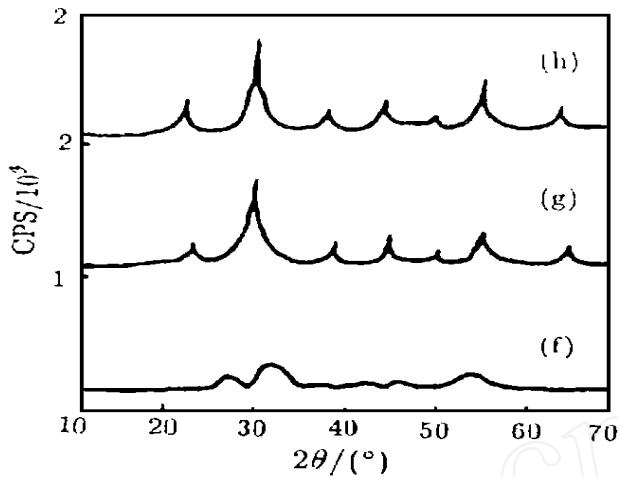


图 3 反应温度对 PZT 粉体结晶性的影响

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for the crystallinity of PZT powders vs various temperatures

f: $C_{\text{KOH}} = 12\text{mol/L}$, $t = 8\text{h}$, $T = 150^\circ\text{C}$ g: $C_{\text{KOH}} = 10\text{mol/L}$, $t = 2\text{h}$, $T = 180^\circ\text{C}$ h: $C_{\text{KOH}} = 10\text{mol/L}$, $t = 2\text{h}$, $T = 210^\circ\text{C}$

4 结论

1. 反应温度、KOH 浓度、反应时间对水热合成 PZT 压电陶瓷粉体的结晶性有不同程度的影响. 其中以反应温度和氢氧化钾浓度的影响较大, 并与反应时间的影响密切相关.

2. 当反应温度为 210°C 、KOH 浓度为 12mol/L 、反应时间为 2h 时, 可得到晶面多、结晶完好的 PZT 粉体, 为四方晶相钙钛矿结构. 粉体粒度较均匀, 粒子的粒径为 $0.6 \sim 0.21\mu\text{m}$, 呈立方体状.

3. 水热合成 PZT 压电陶瓷粉体, 合成工艺简单, 操作简便.

参 考 文 献

- 1 Michael B Bever. *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, 1986, **7** (10): 5083-5193
- 2 Eyraud I, et al. *Adrceram Mat.*, 1986, **1**: 223-227
- 3 Tadanashi T. *Ceramic*, 1990, **69**: 691-695
- 4 Noboru Töhgge, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (1): 67-71
- 5 Ulagaraj Selvaraj, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (6): 1441-1444
- 6 惠春等. 功能材料, 1995, **26** (4): 332-336

Hydrothermal Synthesis of PZT Powders

GU Ying-Ying DAI Er-Bin HUANG Ke-Long

(Department of Chemistry, Central South University of Technology Changsha 410083 China)

Abstract

The results of hydrothermal synthesis of PZT powders were reported. The effect of synthesis temperature, time and catalytic promoter on the crystalline powder was investigated by means of XRD and SEM. The result showed that the PZT powder obtained has a tetragonal perovskite structure, the dimension of the crystalline powder particle is from $0.6\mu\text{m}$ to $2.1\mu\text{m}$, and the particle is cubic.

Key words hydrothermal synthesis, PZT powders, piezoelectric ceramics