

湿声化学法制备 PZT(52/48) 压电陶瓷粉体 *

初瑞清¹ 徐志军¹ 李国荣² 殷庆瑞²

1. 聊城大学材料科学与工程学院 聊城 252059
2. 中国科学院上海硅酸盐研究所国家重点实验室 上海 200050

摘要 将湿化学法中的 sol-gel 技术与声化学中的超声雾化技术相结合, 提出一种新的陶瓷粉体合成方法—湿声化学法, 并制备了 PZT(52/48) 粉体. 结果表明, 用湿声化学法制备 PZT(52/48) 粉体, 在 400 °C 开始形成 PZT 钙钛矿相, 比其它制备方法的温度 (500–900 °C) 低, 在 700 °C 保温 2 h 即可得到具有纯 PZT 结构相的粉体. 用湿声化学法制备的粉体颗粒呈圆形, 粒径小于 1 μm. 湿声化学法使用不溶性盐 ZrO₂ 而不是 sol-gel 方法中必须使用的可溶性盐, 从而降低了成本.

关键词 无机非金属材料, PZT, 湿声化学法, sol-gel, 超声雾化

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2008)03-0307-05

Synthesis of PZT (52/48) powders by wet-acoustic chemical method

CHU Ruiqing^{1**} XU Zhijun¹ LI Guorong² YIN Qingrui²

1. College of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059

2. The State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50602021, and National High-Tech Research and Development Program No.2006AA03Z437.

Manuscript received July 2, 2007; in revised form January 16, 2008.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0635)8230923, E-mail: rqchu@lcu.edu.cn

ABSTRACT Lead zirconate titanate (PZT) (52/48) powders were synthesized by a new method, wet-acoustic chemical method. XRD results show that the perovskite phase of PZT is formed under 400 °C, which is much lower than that at the calcinations temperature (500–900 °C) required in other reaction process. Phase-pure PZT powders were obtained at 700 °C. SEM results show that the powder particle is round and its size is within 1 μm. ZrO₂ particle was used as a starting material to replace those expensive soluble titanium salts used in sol-gel processing. Therefore, this method exploits the advantages of inexpensive precursors, leading to a cost-effective approach possible for industrial fabrications of PZT materials.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, PZT, wet-acoustic chemical method, sol-gel, ultrasonic atomization

ABO₃ 钙钛矿结构的锆钛酸铅基陶瓷 (PZT) 具有出色的能量转化功能, 得到了广泛的研究和应用^[1–3]. PZT 的烧结质量在很大程度上取决于初始粉体的形貌、颗粒尺寸、化学均匀性等, 对最终烧成材料的性能有重要影响^[4]. 通常以 PbO, TiO₂, 和 ZrO₂ 为原料, 用常规固相法制备 PZT 粉体^[5–7]. 但

是常规固相法有以下缺点^[8]: (1) 原料难以混合均匀; (2) 氧化铅在高温易挥发, 使烧结体的化学组分波动较大; (3) 工艺过程复杂, 且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. 制备 PZT 粉体的方法还有常规氧化物混合法^[9]、水热法^[8–10]、sol-gel^[11–13] 法和其它湿化学方法^[14,15]. 但是这些化学方法也有许多不足^[16], 例如: (1) 在合成过程中容易形成中间相 (PbTiO₃), 也即在材料合成过程中存在远程扩散. 虽然由金属碱盐和双草酸盐可以直接得到单一的 PZT 结构相^[17–19], 但煅烧温度过高 (900 °C); (2) 由双草酸盐制备的 PZT 陶瓷

* 国家自然科学基金 50602021 和国家八六三计划 2006AA03Z437 资助项目.

2007 年 7 月 2 日收到初稿; 2008 年 1 月 16 日收到修改稿.

本文联系人: 初瑞清, 教授

的介电和压电性能比较差; (3) 将氢氧化锆和氢氧化钛或氧化钛和二氧化锆分别加热到 900 °C 和 1400 °C 时, 预先形成诸如 $Zr_xTi_{1-x}O$ 等的混合氧化物. sol-gel 工艺的一个主要问题是, 凝胶煅烧后不能直接产生钙钛矿结构相 [20].

本文将湿化学中的 sol-gel 工艺和声化学中的超声雾化技术有机结合, 提出一种新的陶瓷粉体合成方法—湿声化学法, 用部分氧化物颗粒代替可溶性盐, 在较低温度下合成具有纯钙钛矿结构相的 PZT 粉体.

1 实验方法

实验用原料: 乙酸铅 $[Pb(H_2COO)_2 \cdot 3H_2O]$ (纯度为 99.5%), 钛酸丁酯 $[Ti((CH_3)_2CHO)_4]$ (纯度为 98%), 二氧化锆 $[ZrO_2]$ 和柠檬酸 $[C_6H_8O_7 \cdot H_2O]$ (纯度为 99.5%). 按照 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 的化学计量比称量各种原料. 将乙酸铅和钛酸丁酯分别溶解在去离子水和乙醇溶液中, 磁力搅拌 (X85-2S 恒温磁力搅拌器) 20 min 使其均匀混合. 将柠檬酸水溶液缓慢倒入乙酸铅和钛酸丁酯的混合溶液中, 并加入少量氨水调节其 pH 值以使其形成溶胶. 将二氧化锆加入到溶胶中并磁力搅拌 30 min, 再用超声雾化设备 (25 kHz, 150 W, 自行研制) 对混合物雾化处理 3 次. 将雾化处理后的混合物在 120 °C 干燥 10 h 形成干凝胶, 将干凝胶在 300–800 °C 下煅烧 (马弗炉, SX-1) 一定时间后得到 PZT 粉体材料.

用热分析仪 (NETZSCH STA 449C) 对干凝胶粉末进行 TG 和 DSC 分析, 升温速率为 10 °C/min; 用 (Image Foil Guinier Camera 670 System) X 射线衍射仪测定不同温度下煅烧 PZT 粉体的相结构变化; 用粒度仪 (Zeta plus, Brookhaven Instruments Corp) 测量 PZT 粉体的粒度分布; 在 (HITACHI S-570 Japan) SEM 下观察 PZT 粉体的形貌.

2 结果与讨论

图 1 表明, 用湿声化学法制备的 PZT 干凝胶粉体的 TG-DSC 曲线在 322 °C 附近的峰反映了有机物的分解, 在 442 °C 左右的峰反映了残余有机物分解和向生成物结构相转变过程. TG 曲线显示了质量从室温一直到 500 °C 左右连续减少, 其结果与 DSC 曲线的变化符合得比较好.

由图 2 可见, 在 PZT 干凝胶中存在 ZrO_2 相. 随着煅烧温度的提高, ZrO_2 相逐渐减少直至消失, 而烧绿石和钙钛矿相逐渐出现. 将干凝胶在 400 °C 煅烧 2 h 后, 已经有 PZT 钙钛矿相形成. 随着煅烧温度的提高, 烧绿石相开始减少, 在 700 °C 形成了 PZT 纯相. 这个温度低于用 sol-gel 技术与固相合成法结合 [21] 及单纯固相合成法 [22] 制备 PZT 粉体时的

煅烧温度 (500–900 °C), 比用金属碱盐和双草酸盐直接得到单一 PZT 结构相 [17–19] 所需要的煅烧温度 (900 °C) 更低. 由图 2 还可以看出, 随着煅烧温度的提高, 四方相的峰强度提高, 结晶度变好.

图 3 表明, 经过超声雾化处理的凝胶煅烧后得到的 PZT 粒子的粒度分布非常窄, 颗粒尺寸都在 1 μm 以下, 平均粒径为 400–450 nm. 而 ZrO_2 原料的颗粒尺寸比 PZT 粉体的大, 分布也比较宽; 未经超声雾化处理的凝胶煅烧后得到的 PZT 粉体粒度大于 ZrO_2 原料的粒度. 其原因可能是: 超声雾化处理后, 前驱体粒子被进一步粉碎, 成分分布更加均匀.

图 4 显示了与图 3 相似的结果, 即粉体颗粒尺寸随着煅烧温度的提高而变大. 该结果与 XRD 分析的结果一致, 即在低温能形成较小的颗粒. 颗粒呈圆形, 并出现了松散的边界团聚现象. 与用水热合成法 [8] 和共沉淀法 [16] 制备的 PZT 粉体相比, 用湿声化学法制备的 PZT 粉体粒径分布较窄, 粉体均匀, 团聚程度小.

将未经超声雾化处理和经过超声雾化处理的凝胶在 550 °C 煅烧, 进行相结构的比较. 图 5 是二者在

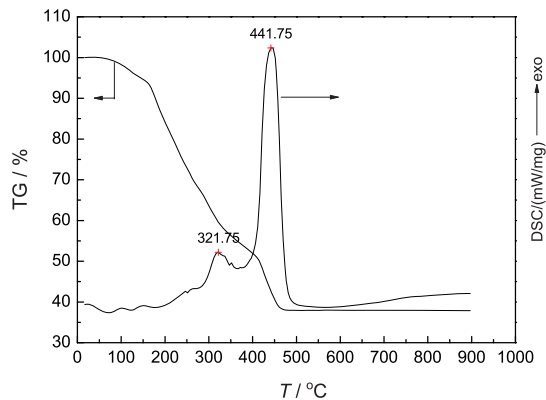


图 1 PZT 干凝胶粉体的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of PZT gels

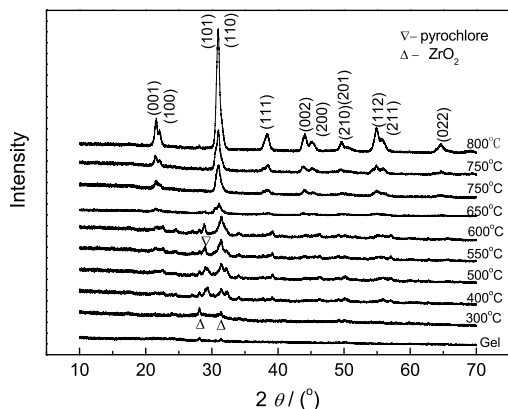


图 2 不同温度煅烧 2 h 得到 PZT 粉体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the powders calcined at different temperatures

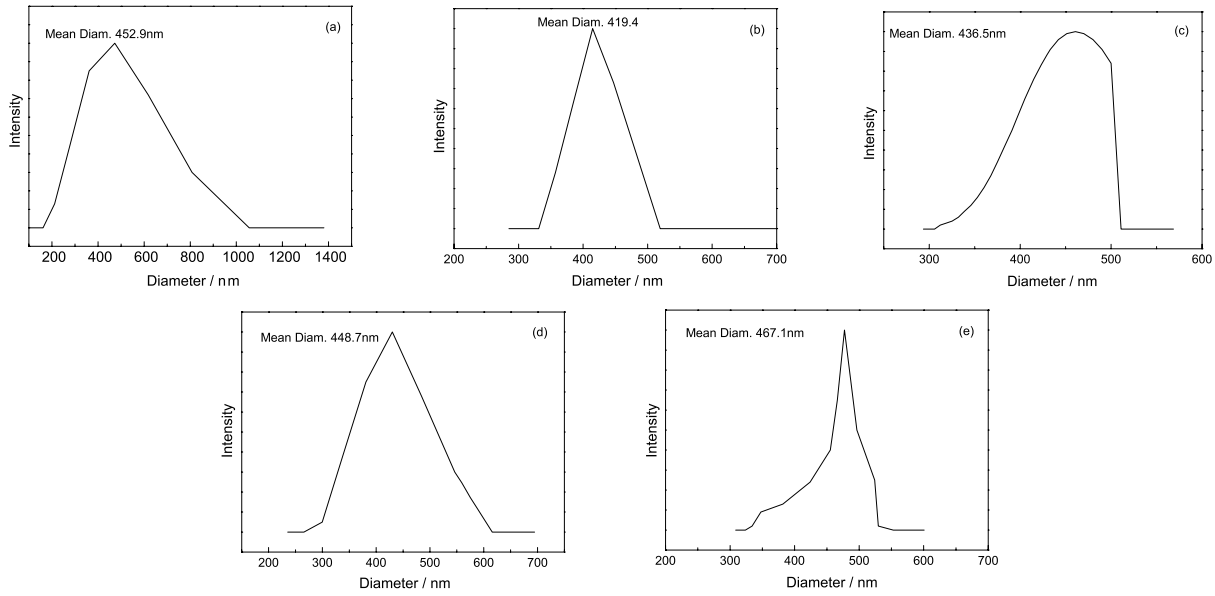


图 3 ZrO_2 原料和 PZT 粉体的粒度分布

Fig.3 Particle size distribution of the ZrO_2 (a) and calcined PZT powders with ultrasonic atomization at 600 °C (b); 700 °C (c); 800 °C (d) and calcined PZT powders without ultrasonic atomization at 600 °C (e)

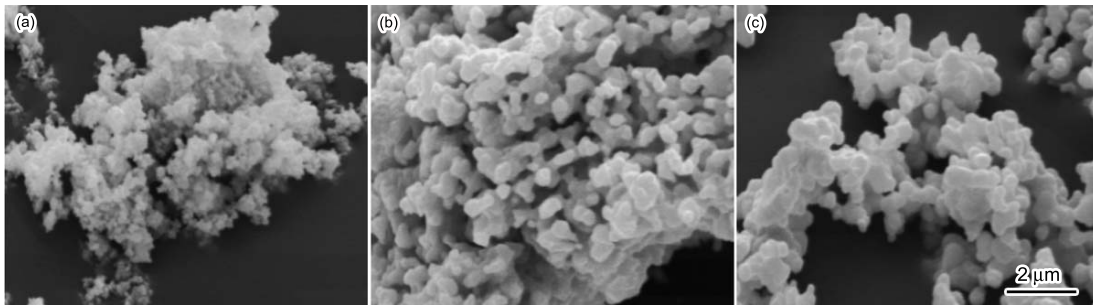


图 4 不同温度合成 PZT 粉体的 SEM 照片

Fig.4 SEM of PZT powders calcined at (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C

相同热处理条件下的 XRD 比较图谱. 经超声雾化处理的样品的结晶度高于未经超声雾化处理的样品, 而且相结构较纯. 声化学反应不是源于声波与物质分子的直接相互作用, 而主要是源于声空化 [23-26]. 即在强超声的作用下, 液体中的空穴和气泡的形成、振动、长大、收缩直至崩溃所激励的物理、化学变化. 当发生空化效应时, 假定亚稳气泡在超声场中做绝热崩溃, 在忽略传热和气体冷凝等因素的条件下气泡内的最高温度为

$$T_{\max} = T_0 \left[\frac{P_m(\gamma - 1)}{P} \right],$$

泡内最大压力为

$$P_{\max} = P \left[\frac{P_m(\gamma - 1)}{P} \right].$$

其中 T_0 为环境温度, P_m 为空化气泡最大时气泡内

的压力 (一般假定为液体的蒸气压), P 为亚稳气泡在崩溃时液体介质内的压力, γ 为绝热系数. 对于稳定气泡的崩溃过程, 气泡内的最高温度为

$$\frac{T_0}{T_{\max}} = \left\{ 1 + Q \left[\left(\frac{P_h}{P_m} \right)^{\frac{1}{3\gamma}} - 1 \right] - 1 \right\}$$

其中 Q 为共振振幅与气泡振动的稳定振幅之比, P_h 为空化气泡的峰压 [27]. 无论是亚稳气泡还是稳定气泡, 在崩溃的瞬间空化泡内都能产生约 5000 K 的高温和 500 大气压的局部高压, 温度变化率可达 10^9 K/s, 同时还产生高速的微射流. 这就为在一般条件下难以实现或不可能实现的化学反应提供了条件 [28,29]. 当超声雾化处理 PZT 混合物发生空化效应时, 空化气泡内的物质在高温高压下发生了反应, 而崩溃时产生的强冲击微射流加强了粒子间的碰撞, 在 ZrO_2 粒子表面由于剧烈碰撞而发生化学发应. 可

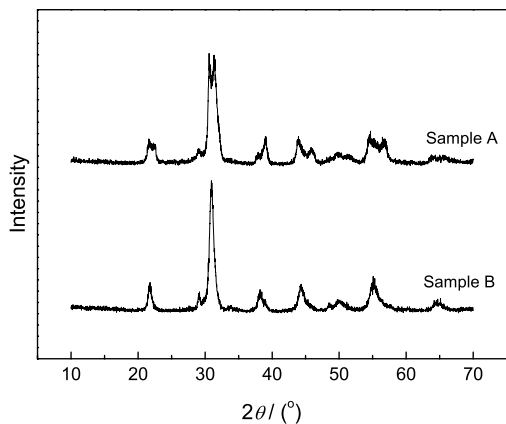


图5 未经超声雾化处理的样品和经过超声雾化处理的样品在 550 °C 煅烧 2 h 后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the powders with (sample B) and without (sample A) ultrasonic atomization calcined at 550 °C for 2 h

见,湿声化学法中的超声雾化处理为在较低的温度下合成颗粒均匀、尺寸较小的纯钙钛矿相 PZT 粉体创造了条件.

3 结 论

以二氧化锆、乙酸铅、钛酸丁酯为原料,用湿声化学法制备 PZT 粉体,在 400 °C 开始形成 PZT 相,在 700 °C 合成出具有纯钙钛矿相的 PZT 粉体.合成温度低于固相合成法等制备 PZT 粉体的煅烧温度(约 200 °C).用湿声化学法制备 PZT 粉体颗粒尺寸的分布范围较窄,团聚程度比较小.与其它湿化学法相比,湿声化学法因使用部分不溶性氧化物作为前驱体而降低了成本.

参 考 文 献

- 1 K.Uchino, Electrostrictive actuators: materials and applications, Am. Ceram. Soc. Bull., **65**, 647(1986)
- 2 Q.M.Wang, L.E.Cross, Constitutive equations of symmetrical triple layer piezoelectric benders, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 1641(1999)
- 3 DAI Linshan, BAO Shengxiang, ZENG Huizhong, Investigation of the ferroelectric domain of PZT ceramic, Chinese Journal of Materials Research, **18**(5), 506(2004)
(戴林杉, 包生祥, 曾慧中, 粗大晶粒 PZT 陶瓷中电畴的结构, 材料研究学报, **18**(5), 506(2004))
- 4 T.R.ShROUT, P.Papae, S.Kim, G.Lee, Low temperature synthesis of ultrafine Pb(Zr,Ti)O₃ powder by sol-gel combustion, J. Am. Ceram. Soc., **73**(7), 1862(1990)
- 5 B.Jaffe, W.R.Cook, H.Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (London, Academic Press, 1971) p.135
- 6 S.Venkataramani, J.Biggers, Densification in PZT, Ferroelectrics, **37**, 607(1981)

- 7 S.Kim, G.S.Lee, T.R.ShROUT, S.Venkataramani, Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcination, J. Mater. Sci, **26**, 4411(1991)
- 8 GU Yingying, DAI Enbin, HUANG Kelong, Hydrothermal synthesis of PZT powders, Journal of Inorganic Materials, **14**(4), 665(1999)
(古映莹, 戴恩斌, 黄可龙, 水热法制备 PZT 压电陶瓷粉体, 无机材料学报, **14**(4), 665(1999))
- 9 S.S.Chandratreya, R.M.Fulrath, J.A.Pask, Reaction mechanisms in the formation of PZT solid solutions, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 422(1981)
- 10 H. Cheng, J. Ma, B. Zhu, Y. Cui, Reaction mechanisms in the formation of lead zirconate titanate solid solutions under hydrothermal conditions, J. Am. Ceram. Soc., **76**, 625(1993)
- 11 XIE Xianghua, DONG Yaming, YAO Chunhua, QU Cuifeng, DONG Xianlin, Preparation of PZT95/5 nanopowders with modified sol-gel method, Journal of Inorganic Materials, **19**(1), 81(2004)
(谢湘华, 董亚明, 姚春华, 瞿翠凤, 董显林, 锆钛酸铅 95/5 纳米粉体 Sol-gel 法制备与改进, 无机材料学报, **19**(1), 81(2004))
- 12 G.Yi, M.Sayer, Modification of Zr and Ti alkoxides with acetic acid, J. Sol-gel Sci. Tech, **6**, 65(1996)
- 13 A.Wu, P.M.Vilarinho, I.M.Salvado, J.L.Baptista, Sol-gel preparation of lead zirconate titanate powders and ceramics: Effect of alkoxide stabilizers and lead precursors, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 1379(2000)
- 14 A.Suarez-Gomez, R.Sato-Berru, R.A.Toscano, J.M.Saniger-Blesa, F.Calderon-Pinar, On the synthesis and crystallization process of nanocrystalline PZT powders obtained by a hybrid sol-gel alkoxides route, Journal of Alloys and Compounds, **450**, 380(2008)
- 15 GUO Li, Alfred Lyashchenko, Dong Xianlin, Study of sintering condition of zirconium rich PZT ceramics by hydroxide coprecipitation, Journal of Inorganic Materials, **17**(6), 1141(2002)
(郭丽, Alfred Lyashchenko, 董显林, 共沉淀法制备富锆 PZT 粉体及其烧结特性的研究, 无机材料学报, **17**(6), 1141(2002))
- 16 B.Guiffard, M.Troccaz, Low temperature synthesis of stoichiometric and homogeneous lead zirconate titanate powder by oxalate and hydroxide coprecipitation, Mater. Res. Bull., **33**(12), 1759(1998)
- 17 J.H.Choy, Y.S.Han, J.T.Kim, Hydroxide coprecipitation route to the piezoelectric oxide Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), J. Mater. Chem., **5**, 65(1995)
- 18 J.H.Choy, Y.S.Han, S.J.Kim, Oxalate coprecipitation route to the piezoelectric Pb(Zr,Ti)O₃ oxide, J. Mater. Chem., **7**, 1807(1997)
- 19 K.R.M.Rao, A.V.Prasada Rao, S.Komarneni, Reactive PZT precursor powder by coprecipitation, Mater. Lett., **28**, 463(1996)
- 20 C.D.Sagel-Ransijn, A.J.A.Winnubst, A.J.Burggraaf, H.Verweij, The influence of crystallization and washing medium on the characteristics of nanocrystalline Y-TZP, J. Eur. Ceram. Soc., **16**, 759(1996)
- 21 R.F.Zhang, J.Ma, L.B.Kong, Y.Z.Chen, T.S.Zhang, PZT ceramics derived from hybrid method of sol-gel and solid-state reaction, Mater. Lett., **55**, 388(2002)

- 22 M.Hammer, M.J.Hoffman, A sintering model for mixed oxide derived lead, zirconate titanate (PZT) ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3277(1998)
- 23 Kenneth S. Suslick, Sonochemistry, *Science*, **247**, 1439(1990)
- 24 Stephen J. Doktycz, Kenneth S. Suslick, Interparticle collisions driven by ultrasound, *Science*, **247**, 1067(1990)
- 25 FENG Ruo, LI Huamao, *Sonochemical and Application* (An Hui, An Hui Science and Technology Press, 1992) p.27
(冯若, 李化茂, 声化学及其应用 (安徽, 安徽科学技术出版社, 1992) p.27)
- 26 LIN Shuyu, Present status and new developments of high power ultrasonics, *Journal of Shaanxi Normal University(Natural Science Edition)*, **29**(1), 101(2001)
(林书玉, 功率超声技术的研究现状及其最新进展, 陕西师范大学学报(自然科学版), **29**(1), 101(2001))
- 27 LI Yansheng, YIN Qiguang, *Ultrasonic Chemistry* (Beijing, Science Press, 1995) p.32
(李延盛, 尹其光, 超声化学 (北京, 科学出版社, 1995) p.32)
- 28 LIU Yan, CAI Weimin, Advance of ultrasonic cavitation and sonochemistry, *Discovery of Nature*, **13**, 81(1994)
(刘岩, 蔡伟民, 超声空化效应和声化学研究进展, 大自然探索, **13**, 81(1994))
- 29 SHI Haixin, The study on reaction mechanism of sonochemistry, *Chemical World*, **10**, 635(2006)
(石海信, 声化学反应机理研究, 化学世界, **10**, 635(2006))