

## 水热合成无铅压电陶瓷粉体\*

郭 华<sup>1,2</sup>, 朱孔军<sup>1</sup>, 王秀峰<sup>2</sup>, 裘进浩<sup>1</sup>, 季宏丽<sup>1</sup>

(1 南京航空航天大学智能材料与结构航空科技重点实验室, 南京 210016; 2 陕西科技大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

**摘要** 简述了水热法在国内外的发展现状, 重点介绍了目前水热法制备  $\text{BaTiO}_3$ 、 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  以及  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  等 4 种无铅压电陶瓷粉体的工艺过程, 及其在制备 4 种粉体过程中对粉体尺寸、形貌的控制和独特的优势, 同时简要评述了近年来微波水热法制备无铅压电陶瓷粉体的新工艺进展, 指出水热法在制备无铅压电陶瓷方面具有一定的优势, 可以制备出纯度和结晶性高、颗粒分布均匀、尺寸和形貌可控的高性能简单化合物无铅压电陶瓷粉体。下一步研究的重点和难点为合成组分可控的复杂化合物, 为真正实现压电陶瓷和器件的无铅化革命作贡献。

**关键词** 水热合成 无铅压电陶瓷 微波水热合成

**中图分类号**: TM282

**文献标识码**: A

## Hydrothermal Synthesis of Lead-free Piezoelectric Ceramic Powder

GUO Hua<sup>1,2</sup>, ZHU Kongjun<sup>1</sup>, WANG Xiufeng<sup>2</sup>, QIU Jinhao<sup>1</sup>, JI Hongli<sup>1</sup>

(1 The Aeronautic Key Laboratory for Smart Materials & Structures, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016; 2 School of Material Science & Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

**Abstract** The development progress of hydrothermal method at home and abroad is summarized. Hydrothermal synthesis of  $\text{BaTiO}_3$ ,  $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ ,  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  and  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  is mainly introduced. The advantages of hydrothermal synthesis for the control of morphology and size are discussed. Meanwhile, the microwave-hydrothermal synthesis of lead-free piezoelectric ceramic powders is also briefly introduced. It is proposed that hydrothermal method has many advantages for preparing pure lead-free piezoelectric ceramics powder with high purity and crystallinity, symmetrical partical distribution, controlled size and morphology. Its next main work is to synthesize the complex compound with the correct composition for the fabrication of lead-free piezoelectric ceramics and components.

**Key words** hydrothermal synthesis, lead-free piezoceramics, microwave-hydrothermal synthesis

“水热 (Hydrothermal)”一词最早被英国地质学家 Roderick Murchison (1792~1871) 爵士使用, 原本用于地质学中描述水在温度和压力联合作用下引起地壳中各种岩石和矿物形成及变化的过程<sup>[1]</sup>, 之后越来越多的化学过程也广泛使用这一术语。直到 20 世纪 70 年代, 水热法才被认识到是一种制备陶瓷粉体的先进方法。水热法是指以水溶性物质为溶剂, 在高温高压下, 原料进行溶解或重结晶反应形成新物质的一种方法。高温高压条件能提供常压条件下无法得到的特殊的物理化学环境, 使前驱物在反应系统中得到充分溶解, 并达到一定的过饱和度, 从而形成原子或分子生长基元, 进行成核结晶生成粉体或纳米晶体。

### 1 国内外水热法的研究发展现状

A. N. Christensen 等<sup>[2]</sup>用水热法合成了一系列钙钛矿结构粉体。此后, 水热合成钙钛矿结构粉体的研究报道逐渐增多。近 20 年来, 许多学者已将水热法用于合成精细陶瓷粉

体。水热法制备超细(纳米)粉体兴起后, 很快受到世界上许多国家特别是工业发达国家的高度重视。他们纷纷成立了专门的研究所和实验室, 如美国 Battelle 实验室和宾州大学水热实验室、日本高知大学水热研究所和东京工业大学水热合成实验室、法国 Thomson-CSF 研究中心等。国际上水热技术的学术活动也相当活跃, 自 1982 年起, 每隔 3 年召开一次“水热反应”的国际会议, 并经常出版有关专著, 如《材料科学与工程中的水热反应》、《水热科学手册》等。利用水热法制备超细(纳米)粉体目前还处在研究阶段的品种不下几十种, 除铜、钴、镍、金、银、钯等几种金属粉体外, 主要集中在陶瓷粉体上。无铅压电陶瓷粉体已被开发成功的有钛酸钡基、铌酸盐基、钛酸铋钠基和含铋层状结构等。

由于水热合成的重要性, “水热法制备超细(纳米)粉体”的研究已经被列为国家 863 项目、973 项目和自然科学基金等研究项目。国内从事水热技术研究开发的单位越来越多, 如吉林大学无机合成国家重点实验室、上海硅酸盐研究所、

\* 教育部培育重大项目 (707031); 江苏省自然科学基金 (BK2008399)

郭华: 男, 1981 年生, 研究生, 研究方向为钛酸铋钠基无铅压电材料 E-mail: 06guohua@sust.edu.cn 朱孔军: 通讯作者, 男, 1971 年生, 教授, 主要从事无机功能性粉体的水热合成、生物材料以及无铅压电材料的研究 E-mail: kjzhu@nuaa.edu.cn

华中科技大学、深圳大学等。广州大学水热化学研究者做出了很多有意义的工作,某些方面的研究水平已经赶上甚至超过了国外长期从事水热研究的单位。但在新的水热技术开发、理论研究以及成果转化方面还存在着较大的差距。

## 2 水热法合成无铅压电陶瓷纳米粉体

20世纪80年代初就开始用水热法制备锆钛酸铅压电陶瓷超细粉体。水热法制备的压电陶瓷粉体有如下特点<sup>[3,4]</sup>: (1)粉体结晶良好,分散性好。由于无需高温煅烧处理,避免了烧结过程中可能形成的粉体硬团聚。(2)粉体晶粒物相和形貌与水热反应条件有关,适度调节前驱物、反应温度和反应时间,可改变晶粒的结构和尺寸。(3)纯度较高,由于水热法可剔除前驱物中的杂质,因而大大提高了产物纯度。而且粉体后续处理无需煅烧、球磨,也减少了杂质或杂相的出现。(4)颗粒分布均匀。无铅压电陶瓷是指既具有满意的使用性又具有良好的环境协调性的压电陶瓷,要求材料体系本身不含有可能对生态环境造成损害的物质,在制备、使用及废弃后处理过程中不产生可能对环境有害的物质,且材料的制备工艺具有耗能少等环境协调性特征<sup>[5]</sup>。无铅压电陶瓷材料体系按组成大致可分为钛酸钡基、铌酸盐基、钛酸铋钠基、含铋层状结构和钙青铜结构等。

利用水热法合成粉体是无铅压电陶瓷制备技术发展的重要趋势之一。目前,主要合成的代表性物质有  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$  以及  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  等。

### 2.1 钛酸钡

钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )是最早发现具有压电性的陶瓷,是一种钙钛矿型铁电体,但压电性能并不理想。四方相和纳米化是提高  $\text{BaTiO}_3$  电子元件性能的有效措施。水热法则可以很好地将这两者结合起来,使  $\text{BaTiO}_3$  压电陶瓷的性能得到大幅提高。采用水热法合成  $\text{BaTiO}_3$  粉体的文献报道较多。Huei Jyh Chen 等<sup>[6]</sup>以  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiCl}_4$  为钛源, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  为钡源,分别在  $85^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 、 $120^\circ\text{C}$  和  $180^\circ\text{C}$  下,  $5\text{mol/L}$  的氨水溶液中反应  $2\sim 96\text{h}$  制备了  $\text{BaTiO}_3$  粉体,发现前驱体反应速度和粉体颗粒尺寸及形貌与所选原料和反应温度关系密切,而反应时间对其则影响较小。在水热环境下产物中四方相和立方相共存,二者含量取决于颗粒尺寸和碱的浓度。Huanrui Xu 等<sup>[7]</sup>报道了采用 Bharat. L. 的前驱物系统,  $\text{NaOH}$  浓度为  $2\text{mol/L}$ ,  $240^\circ\text{C}$  耗时  $12\text{h}$  成功地合成了  $80\text{nm}$  的四方相含量较高的  $\text{BaTiO}_3$  粉体,认为在  $0.5\sim 2.0\text{mol/L}$  范围内提高  $\text{NaOH}$  的过量浓度、在  $0.625\sim 0.15\text{mol/L}$  范围内降低  $\text{TiCl}_4$  的初始浓度能促进四方相钛酸钡的形成,从而将钛酸钡纳米级粒径与四方相统一起来。Joocho Moon 等<sup>[8]</sup>通过化学方法改性钛的前驱体,在  $50^\circ\text{C}$  仅反应  $1\text{h}$  制得了超细四方相  $\text{BaTiO}_3$  粉体,不仅大大降低了水热反应的温度,节约了能源,还缩短了反应时间。为了进一步提高  $\text{BaTiO}_3$  的性能, A. Outzourhit 等<sup>[9]</sup>以  $\text{BaO}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为初始原料,  $140^\circ\text{C}$  反应  $14\text{h}$ ,成功地合成了晶体直径为  $0.2\mu\text{m}$  的钙钛矿型  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , 将  $\text{Zr}$  原子成功地固溶到  $\text{BaTiO}_3$  晶格中。

### 2.2 铌酸钾钠

碱金属铌酸盐基无铅压电陶瓷铌酸钾钠( $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ , KNN)的研究最早可追溯至 1955 年,被认为是碱金属铌酸盐基无铅压电陶瓷研究的开端。该体系陶瓷具有密度小、声学速度高、机械品质因数  $Q_m$  大、机电耦合系数  $k_p$  大、介电常数低、压电性能高、频率常数大等优点<sup>[10,11]</sup>。KNN 是具有铁电性能的  $\text{KNbO}_3$  和反铁电性能的  $\text{NaNbO}_3$  的固溶体,由于具有卓越的铁电和压电性质被认为是铅基压电陶瓷良好的替代材料,吸引了众多材料科学家的关注<sup>[12-14]</sup>。Wang Shiping 等<sup>[15]</sup>在水热环境下,以  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NaOH}$  和  $\text{KOH}$  为原料,碱浓度  $2\sim 8\text{mol/L}$ ,反应温度  $140\sim 180^\circ\text{C}$ ,反应  $12\sim 48\text{h}$ ,成功合成了正交结构的多晶  $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{NbO}_3$  粉体,通过分析实验结果得出  $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{NbO}_3$  晶体形成的关键在于碱金属元素原子与铌原子的物质的量比和碱的浓度,同时反应温度和反应时间也对其有较大的影响。Ce Sun 等<sup>[16]</sup>以  $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  为原料,  $220^\circ\text{C}$  反应  $24\text{h}$ ,合成了  $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$  ( $x=0.01, 0.24, 0.89, 0.91, 0.99$ ) 等一系列粉体,发现随着  $\text{Na}^+$  浓度的增加, KNN 由  $\text{KNbO}_3$  型的正交相逐渐向  $\text{NaNbO}_3$  型的单斜相转变,证实 KNN 在  $x=0.5$  时存在准同型相界。Fan Zhang 等<sup>[17]</sup>发现在水热环境下,  $\text{Na}^+$  比  $\text{K}^+$  更容易与  $\text{Nb}$  结合。为了获得  $n(\text{K})/n(\text{Na})$  近似 1 的 KNN,  $\text{NaOH}$  与  $\text{KOH}$  的混合碱溶液浓度需  $6\text{mol/L}$ , 初始溶液中  $n(\text{K}^+)/n(\text{Na}^+)$  应在  $3.5/1\sim 4/1$  之间,反应温度  $200^\circ\text{C}$ , 反应  $24\text{h}$ 。在表面活性剂十二烷基苯磺酸钠和六偏磷酸钠的分散作用下制得的盘状 KNN 的直径仅为  $1.5\mu\text{m}$ ,厚  $100\text{nm}$ 。Jun Hai Lv 等<sup>[18]</sup>却发现要获得  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ,  $n(\text{K}^+)/n(\text{Na}^+)$  应在  $4/1\sim 6/1$  之间,反应温度需升至  $230^\circ\text{C}$ ,而且随着  $\text{K}^+$  浓度的增加,晶体尺寸变得更小、更不规则。对水热合成 KNN 的研究还存在很多问题,还有待进一步的探索。

### 2.3 钛酸铋钠

钛酸铋钠( $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , NBT)于 1960 年被 Smolenskii 发现,是一种 A 位复合取代的钙钛矿型弛豫铁电体,居里点  $T_c$  为  $320^\circ\text{C}$ ,室温下为铁电三方相,具有铁电性强、压电常数大、介电常数小、热释电性能与  $\text{BaTiO}_3$  和 PZT 相当、声学性能良好的优点,被认为是最有希望取代铅基压电陶瓷的无铅体系之一<sup>[19]</sup>。但是 NBT 陶瓷的矫顽场  $E_c$  过高 ( $7.3\text{kV/mm}$ ),使得材料很难充分极化,且难以烧成致密样品,材料所具有的真实压电性能无法充分展现出来。针对这些缺点,在粉体制备方面,国内外一些学者分别从水热合成的反应条件对 NBT 粉体的影响进行了研究报道<sup>[20,21]</sup>,希望提高 NBT 的性能。Pusit Pookmanee 等<sup>[22]</sup>以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}$  和钛酸四丁酯分别作为铋源、钠源和钛源,在  $200^\circ\text{C}$  反应  $20\text{h}$ ,洗涤干燥后得到白色斜方结构的 BNT 粉末,晶粒尺寸为  $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$ ;并用该粉末制备出致密度很好的 BNT 陶瓷,其密度高达理论密度的  $94\%\sim 95\%$ 。Xuezhen Jing 等<sup>[23]</sup>通过大量实验发现矿化剂浓度、反应时间、反应温度、反应产物之间存在如表 1 所示的关系。本课题组在温度  $160^\circ\text{C}$ ,  $\text{NaOH}$  浓度为  $10\text{mol/L}$ ,仅反应  $16\text{h}$  就制得了结晶较好的 NBT 粉体,如图 1 所示。

表 1 水热合成条件对 NBT 基粉体晶体结构的影响

Table 1 Effect of hydrothermal reaction conditions on the crystal structure of BNT-based powders

原料		NaOH/(mol/L)	时间/h	温度/℃	晶体结构
Ti	Bi				
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0.5	24	160	非晶态
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	2.0	24	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	6.0	24	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	10.0	24	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	12.0	24	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	14.0	24	160	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	12.0	1.5	160	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	12.0	3	160	BNT, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	12.0	6	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	12.0	12	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	12.0	24	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	12.0	24	100	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	12.0	24	120	BNT, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	12.0	24	160	BNT
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	12.0	24	180~220	BNT, Bi

从图 1 中可以看出,粉体结晶规整,呈球状。颗粒尺寸相对均匀,通过软件 Image-Pro Plus 统计出的平均直径为 0.56μm。至今,关于水热合成钛酸铋钠基固溶体的报道很少。王祥等<sup>[24]</sup>以 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 和 NaOH 为原料,NaOH 浓度为 10mol/L,在 180℃ 反应 24h,成功合成了 0.94(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.06BaTiO<sub>3</sub> 粉体,其粒径约为 0.5μm。

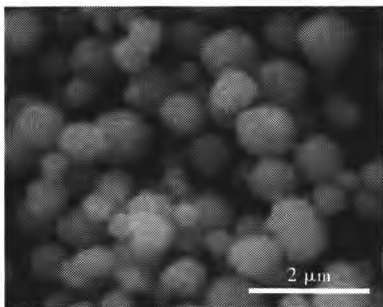


图 1 160℃,反应 16h 水热合成的 NBT 粉体的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM micrograph of NBT powders synthesized by the hydrothermal process at 160℃ at reaction times of 16h

#### 2.4 钛酸铋 (Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)

Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>是铋层状结构化合物中最典型的一种铁电体,具有介电常数低(ε<sub>s</sub>)、居里温度高(T<sub>c</sub>)、机电学耦合性能各向异性明显等特点。Takashi Kojima 等<sup>[25]</sup>在水热条件下,以水合TiO<sub>2</sub>、Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O、NaOH为原料,在n(Bi) : n(Ti) = 4 : 3、NaOH 浓度为 3mol/L、反应温度为 220℃、反应时间为 24h 的条件下获得了单相盘状 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>。Pusit Pookmanee 等<sup>[26]</sup>将 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 溶于 6mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 制备出前驱物 A,再利用 NH<sub>3</sub>、Ti(O(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)、HNO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 制备出

前驱物 B,将二者混合,在原料中 n(Bi) : n(Ti) = 4 : 3, NaOH 浓度为 12mol/L,溶液 pH = 13,温度为 150℃,反应 15h 的条件下制得了平均直径为 0.50 ~ 1.20μm 的 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>。Qunbao Yang 等<sup>[27,28]</sup>分别系统地研究了水热条件下不同原料、温度、反应时间、矿化剂浓度及种类等对 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>晶体结构和形貌的影响。Yanhui Shi 等总结实验结果得到了表 2。从表 2 中不难看出,Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>对水热合成条件要求简单,即使在 140℃ 的低温下,反应 72h 仍能合成出纯相的粉体。

### 3 微波水热法制备无铅压电陶瓷

当前,各种新技术、新设备不断地在水热合成中得到应用,如微波水热工艺、电化学合成、水热声化学合成、机械化学水热合成、水热光辐射合成、热压水热工艺等<sup>[29]</sup>,其中微波水热工艺已经被应用于合成无铅压电陶瓷粉体。微波水热法制备微细陶瓷粉体是用微波场作为热源,反应介质在特制的、能通过微波场的耐压反应釜中进行反应。在微波辐射作用下,微波能使反应介质以偶极分子旋转和离子传导 2 种机理产生耗散,通过离子迁移和极性分子的旋转使分子运动。这个过程虽然不会引起分子内部结构的改变,但会被作用的分子在瞬间内从相对静态转变为动态,即极性分子接受微波辐射能量后,偶极子以数亿次每秒高速旋转产生热效应。

由于微波水热合成法具有加热速度快、反应灵敏、受热体系均匀等特点,在制备陶瓷粉体方面具有巨大的潜在研究价值<sup>[30]</sup>。Weian Sun 等<sup>[31]</sup>通过微波水热工艺合成了四方 BaTiO<sub>3</sub>,发现反应温度为 240℃、反应时间少于 3h 时就可以形成 c/a = 1.0063 的四方相 BaTiO<sub>3</sub>。四方相 BaTiO<sub>3</sub> 的颗粒尺寸和数量随反应时间的延长迅速增长,当反应时间延长至 20h 时可以获得几乎全部是四方相的 BaTiO<sub>3</sub>(c/a = 1.010)。

表2 水热合成条件对 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>基粉体晶体结构的影响

Table 2 Effect of hydrothermal reaction conditions on the crystal structure of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-based powders

<i>a</i>	原料 <i>b</i>	<i>a</i> : <i>b</i> (物质的量比)	KOH mol/L	时间/h	温度 °C	晶体结构
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.33	2.5	72	240	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
TiO <sub>2</sub> 凝胶	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.33	2.5	72	240	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.33	2.5	72	240	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.25	2.5	72	240	多晶相
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.35	2.5	72	240	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.5	2.5	72	240	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.6	2.5	72	240	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.7	2.5	72	240	多晶相
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.33	0.5	72	240	未知相
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.33	1.0	72	240	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.33	3.0	72	240	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.33	5.0	72	240	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.33	6.0	72	240	多晶相
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.35	2.5	10	240	多晶相
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.35	2.5	14	240	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.35	2.5	18	240	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.35	2.5	72	100	多晶相
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.35	2.5	72	140	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
TiO <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1.35	2.5	72	180	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>

Amauri J. Paula 等<sup>[32]</sup>利用微波水热法合成单一 KNbO<sub>3</sub> 晶体颗粒,在 4h 之内可以获得形貌奇特的针状纳米颗粒,如图 2 所示。但是,随着时间的延长,晶粒开始长大,针状晶体颗粒却渐渐消失。R. Pazik 等<sup>[33]</sup>采用微波水热法仅用 10min 就合成了分散性较好的 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (x = 0.1 ~ 0.4) 纳米粉体,而且粉体平均尺寸在 20nm 左右。这些都是普通水热法难以实现的。

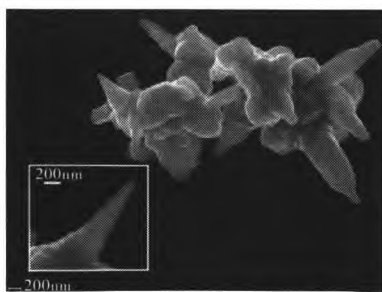


图2 微波水热法反应 4h 合成的 KNbO<sub>3</sub> 粉体的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM image of the KNbO<sub>3</sub> for 4h of microwave hydrothermal synthesis

#### 4 结束语

水热法是制备高性能无铅压电陶瓷粉体极具应用前景的方法。目前,水热法合成出的无铅压电陶瓷粉体属较简单的化合物,纯度高、形貌和尺寸可控。但对于合成较为复杂的化合物还鲜有报道。实现无铅压电陶瓷高性能的重要途

径之一就是掺杂改性,必须要求粉体为能够准确控制组分的多元化合物或者固溶体。如何实现多元化合物或者固溶体的水热合成,以及如何控制复杂化合物中的组分已经成为目前水热研究的重点和难点。随着高温高压水热条件下反应机理,包括相平衡和化学平衡热力学、反应动力学、晶化机理等基础理论的深入发展和完善,必将为制备无铅压电陶瓷粉体奠定坚实的理论基础。此外,随着各种新观念、新技术、新设备在水热法中的应用,可以预见,水热技术一定会给制备高性能无铅压电陶瓷粉体带来更大的便利,为压电陶瓷及器件的无铅化革命作出贡献。

#### 参考文献

- 1 Yoshimura M, Byrappa K. Hydrothermal processing of materials: Past, present and future[J]. J Mater Sci, 2008, 43: 2085
- 2 Christensen A N, Rasmussen S E. Hydrothermal preparation of ABO<sub>3</sub> and AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compounds[J]. Acta Chem Scand, 1963, 17(3): 845
- 3 Maria Traianidis, Christian Courtois, Anne Leriche, et al. Hydrothermal synthesis of lead zirconium titanate (PZT) powders and their characteristics[J]. J Eur Ceram Soc, 1999, 19: 1023
- 4 Deng Yuan, Liu Li, Cheng Yue, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline PZT powders[J]. Mater Lett, 2003, 57(11): 1675

- 5 肖定全. 关于无铅压电陶瓷及其应用的几个问题[J]. 电子元件与材料, 2004, 23(11): 62
- 6 Chen Huei-Jyh, Chen Yuwen. Hydrothermal synthesis of barium titanate[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 473
- 7 Xu Huarui, Gao Lian, Guo Jinkun. Preparation and characterizations of tetragonal barium titanate powders by hydrothermal method[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22: 1163
- 8 Jooho Moon, Ender S, Tuo Li, et al. Phase development of barium titanate from chemically modified amorphous titanium (hydrous)oxide precursor[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22: 809
- 9 Outzourhit A, El-Idrissi Raghni M A, Hafid M L, et al. Characterization of hydrothermally prepared  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  [J]. J Alloys Compd, 2002, 340: 214
- 10 Thomas R Shrout, Shujun J Zhang. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT[J]. J Electroceram, 2007, 19: 111
- 11 Li Jingfeng, Zhen Yuhua, Zhang Boping, et al. Normal sintering of (K, Na)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoelectric ceramics[J]. Ceram Int, 2008, 34(4): 783
- 12 Saito Y, Takao H, Tani T, et al. Lead-free piezoceramics [J]. Nature, 2004, 432: 84
- 13 Fisher J G, Bencan A, Holc J, et al. Growth of potassium sodium niobate single crystals by solid state crystal growth [J]. J Cryst Growth, 2007, 303(2): 487
- 14 Du Hongliang, Tang Fusheng, Luo Fa, et al. Influence of sintering temperature on piezoelectric properties of (K<sub>0.5</sub>-Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics [J]. Mater Res Bull, 2007, 42: 1594
- 15 Wang Shiping, Miao Hongyan, Tan Guoqiang. Hydrothermal synthesis of sodium-potassium niobate nanopowders[J]. Key Eng Mater, 2008, 368-372: 579
- 16 Sun Ce, Xing Xianran, Chen Jun, et al. Hydrothermal synthesis of single crystalline (K, Na)NbO<sub>3</sub> powders[J]. Eur J Inorg Chem, 2007, 13: 1884
- 17 Zhang Fan, Han Lu, Bai Shan, et al. Hydrothermal synthesis of (K, Na)NbO<sub>3</sub> particles[J]. Jpn J Appl Phys, 2008, 47(9): 7685
- 18 Lv Junhai, Zhang Mei, Guo Min. Hydrothermal synthesis and characterization of K<sub>x</sub>Na<sub>(1-x)</sub>NbO<sub>3</sub> powders[J]. Int J Appl Ceram Techn, 2007, 4(6): 571
- 19 Liu Jingbing, Wang Hao, et al. Low-temperature preparation of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> nanowhiskers by a sol-gel-hydrothermal method[J]. Nanotechnology, 2004, 15: 777
- 20 Ma Y J, Cho J H, Lee Y H, et al. Hydrothermal synthesis of (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics[J]. Mater Chem Phys, 2006, 98: 5
- 21 苗鸿雁, 朱刚强, 周耀辉. 水热法制备纳米 Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 粉体[J]. 电子元件与材料, 2004, 23(11): 16
- 22 Pusit Pookmanee, Gobwute Rujijanagul, Supon Ananta, et al. Effect of sintering temperature on microstructure of hydrothermally prepared bismuth sodium titanate ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24: 517
- 23 Jing X Z, Li Y X, et al. Hydrothermal synthesis of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> fine powders [J]. Mater Sci Eng, 2003, B99: 506
- 24 王祥, 刘军, 洛英, 等. 水热法制备 NBT-BT 粉体的研究 [J]. 压电与声光, 2007, 29(2): 210
- 25 Takashi Kojima, Ikue Yoshida, Naofumi Uekawa, et al. Effect of treatment conditions and titanium source on the hydrothermal synthesis of bismuth titanate particles[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29: 431
- 26 Pusit Pookmanee, Phunthanee Uriwilast, Sukon Phanichpant. Hydrothermal synthesis of fine bismuth titanate powders[J]. Ceram Int, 2004, 30: 1913
- 27 Yang Qunbao, Li Yongxiang, Yin Qingrui, et al. Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23: 161
- 28 Shi Yanhui, Cao Changsheng, Feng Shouhua. Hydrothermal synthesis and characterization of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [J]. Mater Lett, 2000, 46: 270
- 29 Wojciech L Suchanek, Richard E Riman. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders[J]. Adv Sci Techn, 2006, 45: 184
- 30 邓宏, 姜斌, 曾娟, 等. 微波-水热法合成 PZT 粉体的研究 [J]. 电子元件与材料, 2001, 20(2): 1
- 31 Sun Weian, Li Chuiha, Li Junqin, et al. Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> under various conditions[J]. Mater Chem Phys, 2006, 97: 481
- 32 Amauri J Paula, Rodrigo Parra, Maria A Zaghetete, et al. Synthesis of KNbO<sub>3</sub> nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method[J]. Mater Lett, 2008, 62: 2581
- 33 Pazik R, Hreniak D, Strek W. Microwave driven hydrothermal synthesis of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> nanoparticles[J]. Mater Res Bull, 2007, 42: 1188

(责任编辑 林 芳)