

弛豫铁电陶瓷 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的制备工艺

文 佳, 周科朝, 李志友, 张晓泳

(中南大学粉末冶金研究院国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称 PMN)作为一种具有复合钙钛矿结构(perovskite)的弛豫铁电陶瓷, 因具备高介电常数、大电致应变及小剩余极化等一系列优异的物理性质而受到广泛关注。主要介绍了几种常见的 PMN 制备工艺, 如高温固相反应、高能球磨法、溶胶-凝胶法等; 并通过对多种制备工艺的优缺点进行对比, 为 PMN 制备工艺的选择提供了借鉴。

关键词 PMN 高温固相反应 高能球磨 溶胶-凝胶 熔盐合成 化学共沉淀 微乳液

Synthesis Technics of Ferroelectric Ceramics $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

WEN Jia, ZHOU Kechao, LI Zhiyou, ZHANG Xiaoyong

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, , Changsha 410083)

Abstract $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics with composite perovskite structure are widely studied because of a series of excellent physical characteristics, such as high dielectric constant, large electrostrain, small residual polarization, etc. In this paper, several preparation technics are introduced, including high temperature solid state reaction, high-energy ball milling, sol-gel method, etc. The advantages and disadvantages of these technics are also compared.

Key words PMN, high temperature solid state reaction, high-energy ball milling, sol-gel, molten salt synthesis, chemistry co-precipitate, microlatex

0 引言

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称 PMN)作为一种具有复合钙钛矿结构(perovskite)的弛豫铁电陶瓷, 是非常重要的新型功能陶瓷材料。它具有一系列优异的物理性质, 如高的介电常数(> 4500)和耦合系数(k_{33} 为 0.94)、良好的压电性能(压电常数 $d_{33} > 1700\text{PC/N}$)、大的电致伸缩效应等^[1,2], 同时具有响应快、回零性和重复性好、驱动功率小等特点, 且合成温度相对较低, 因此受到了越来越广泛的关注, 是制造多层陶瓷电容器、精密微位移器、致动器、智能器件的理想材料^[3]。但是在制备 PMN 过程中往往会伴随着焦绿石相(pyrochlore) $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 的产生, 大大降低了 PMN 材料的压电性能, 因此国内外对于 PMN 的研究报道主要集中在如何降低焦绿石相的生成, 有关 PMN 的各种制备工艺和技术也应运而生。为了促进钙钛矿相的形成, 提高弛豫铁电材料的综合性能, 往往在 PMN 粉末基体中添加化学物质如 PbTiO_3 进行改性, 因此研究的重点主要集中在 PMN 基陶瓷 PMN-PT 的制备工艺上, 其制备原理和工艺过程与 PMN 基本一样。

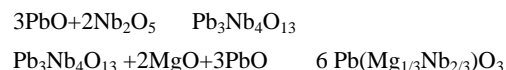
制备 PMN 的固相工艺主要有高温反应和高能球磨法。为了获得性能优异的陶瓷材料, 水热法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]、共沉淀法^[6]等湿化学方法也被用来制备陶瓷粉体。这些湿化学方法比传统的固相反应法具有许多优点, 不仅易于控制化学组成, 获得较高的纯度和均匀性, 还可以在较低的温度下实现粉体合成和陶瓷烧结。由于原料粉末纯度、化学计量、第二相含量和 PMN 晶粒尺寸极大地影响着铁电材料的介电、压电性能, 并最终决定器件性能的优良, 本文重点介绍各工艺在控制产物相组成和形貌的原理与方法。

1 高温固相合成技术

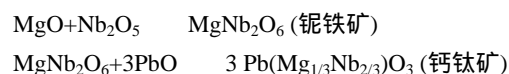
传统的高温固相合成技术是将 PbO 、 Nb_2O_5 、 MgO 等几

种氧化物原料按化学计量比均匀混合, 在高温下进行固相反应生成 PMN。此技术制备工艺路线简单, 但 PbO 在高温下容易挥发损失, 使 PMN 化学计量发生偏离, 并容易造成焦绿石相的产生。在高温下限制焦绿石相(pyrochlore)生成的主要措施有以下两种: (1)加入过量的 MgO 或 PbO ; (2)用含铌的复合氧化物取代五氧化二铌。

1982年, Swartz 和 Shroul^[7]指出了传统氧化物混合法制备 PMN 的反应机理, 即首先生成三方焦绿石相, 然后它与 MgO 、 PbO 反应生成钙钛矿相 PMN。其反应式如下:

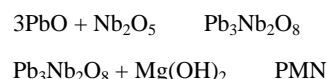


为了避免 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 焦绿石相的产生, Swartz 和 Shroul^[7]提出了二次合成法(铌铁矿预产物合成法), 其反应过程如下:



工艺中焦绿石相被抑制的原因是: Nb_2O_5 必须首先从铌铁矿相分解出来, 才能与 PbO 反应生成焦绿石相, 这一动力学过程缓慢, 阻碍了焦绿石相的生成; 另一方面铌铁矿 MgNb_2O_6 的结构与钙钛矿结构相似, 从而大大促进了反应中钙钛矿的形成^[8]。在 700 以上, PbO 与单一相 MgNb_2O_6 前驱体在不添加过量 MgO 或 PbO 的情况下, 便可以制备出单一钙钛矿相的 PMN。

此外, 还可以通过另一种两步固相反应制备 PMN^[9], 其反应式如下:



试验结果表明: 在 500~675 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 前驱体的反应中没有焦绿石相的出现, 说明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与

$\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 先驱体之间反应生成焦绿石相的活化能垒较高。

2 高能球磨技术

高能球磨技术是一种利用机械能作用使反应物在固态下实现相互反应合成产物的材料制备技术。利用高能球磨技术制备 PMN 工艺简单,只需将 PbO 、 Nb_2O_5 、 MgO 等氧化物原料按化学计量比放入球磨筒中进行长时间的高能球磨即可制备出 PMN。由于高能机械球磨大大降低了 PbO 的挥发,避免了在高温预烧下会反应生成焦绿石相或其他物相,因此可以制备出纯钙钛矿相的 PMN。

Kong 及合作者^[10,11]曾报道了利用高能球磨技术制备 PMN 的工艺,磨球(直径 20mm)和球磨筒材质为硬质合金,球料比 20:1,球磨工艺为 200r/min × 20h,其 XDR 结果表明产物不出现焦绿石中间相,PMN 的晶粒度约 30nm,晶粒尺寸分布狭窄,PMN 粉末形貌大致为等轴状。对于高能球磨下反应物生成产物的反应机制目前认识尚少,主要分为反应物粉末的细化和 PMN 相的生成两个阶段:氧化物粉末在初始阶段就被破碎为细小颗粒,当反应物粉末细化到某一临界值时反应才可进行^[12]。但是利用高能球磨技术制备 PMN 存在着一个缺点,即在球磨过程中磨球和球磨筒、磨球之间发生剧烈碰撞会给 PMN 中引入杂质,因此需要选用由玛瑙、氧化铝、硬质合金等耐磨的材质或者是由聚四氟乙烯等在高温下完全分解的材质制成的磨球和球磨筒以尽可能地避免杂质的引入。

3 溶胶-凝胶技术

相对于传统的氧化物固相烧结法,采用溶胶-凝胶技术制备弛豫铁电材料具有多方面的优点^[13]:制得的材料纯度高,化学组成准确、结构相均匀,产物粒度小且分布均匀,同时,可以有效抑制铁电材料中常含有的某些成分(如 PbO)的挥发。Payne 和 Roy 研究小组^[14,15]将干凝胶分别在 800 和 775 的温度下煅烧制备出具有钙钛矿结构的 PMN。

在溶胶-凝胶技术中应用最成功的当属金属醇盐法^[15],但金属醇盐法中其先驱体金属醇盐价格昂贵,各种金属醇盐水解速度各异,使得制备组分复杂的多元系陶瓷极其困难甚至不可能,并且反应需要在干燥的氮气或惰性气氛等条件下进行,因此阻碍了金属醇盐法在陶瓷工业中的应用推广。王歆等^[16]提出一种新的无机盐-螯合-凝胶工艺,即采用常见的可溶性无机盐为原料,与多元羧酸形成金属螯合物,溶解在多羟基醇溶剂中,形成均匀稳定的复合有机前驱溶液,溶胶在 130~150 温度下聚合形成透明的湿凝胶,随后在高温下煅烧就可以得到含钙钛矿相的 PMN 陶瓷粉末。为了得到纯钙钛矿相 PMN,往往需要添加过量的 PbO ,但由于 PbO 大量过剩容易在晶界处形成偏析,形成介电常数很低的晶界层,从而大大降低了 PMN 陶瓷的介电性能^[17]。Villegas^[18]也指出,过量程度较低的 PbO (< 6%)对 PMN 基陶瓷的介电性能影响不大。但当 PbO 过量太大时,由于晶粒较小,过量 PbO 易在晶界富集,会严重影响介电性能。另外,随着烧结温度的升高,平均晶粒尺寸增大,低介电常数的晶界相逐渐减少,PMN 陶瓷的介电常数会随之增大。

通过溶胶-凝胶技术制备 PMN 的过程中,化学添加物也

影响着钙钛矿相的生成^[19],如 PbO 或 BaTiO_3 对促进钙钛矿相生成的影响比 PbTiO_3 显著,当向溶胶内添加 10mol% 左右的 PbO 或 BaTiO_3 时,可以获得 90% 的钙钛矿相;当添加 10mol% PbO 和 BaTiO_3 的混合物时,钙钛矿相的产生将进一步提高到 98%。Schulze 等^[20]的研究表明,添加过量 MgO 也会降低焦绿石相的产生,为获得 100% 钙钛矿相的 PMN,至少要添加过量 5mol% 的 MgO 。

4 化学共沉淀技术

共沉淀技术通过边搅拌边在反应原料混合溶液中加入沉淀剂和活性剂进行共沉淀,所得沉淀物经洗涤干燥后在较低温度下煅烧合成后即可得到具有良好烧结活性的 PMN 粉体。此技术制备工艺简单,产物粉体分布均匀,粒度细纯度高产量大,同时能有效降低合成温度,因而得到广泛地应用。

文献^[21]中给出了 PMN 粉末的化学共沉淀合成方法:将柠檬酸铈和柠檬酸镁溶液均质化作用后在 250 下生成高粘性聚酯树脂,残余的有机物质经 400 保温 2h 后去除,制得的粉末通过球磨,并在 900 煅烧 2h 后,形成 MN 粉末,随后在硝酸铅/MN 悬浮液中加入草酸,使得草酸铅沉淀析出于 MN 粉末上。混合粉末随后在适当温度下进行预煅烧和煅烧,最终获得纯钙钛矿相 PMN 粉末。

PMN 结晶陶瓷的最终性能也可以通过使用添加剂而得到改善:原料混合溶液中添加 Ti^{4+} 离子,由于 PbTiO_3 的优先形成,从而可以减小 PbO 的挥发;而添加 Ba^{2+} 离子则能够得到稳定的钙钛矿相。此外, BaTiO_3 或 PbTiO_3 籽晶的添加,它们的立方钙钛矿结构通过进一步降低界面能促使钙钛矿在籽晶表面形核,也有助于 PMN 中钙钛矿相的形成^[21]。

5 熔盐合成技术

熔盐合成技术被认为是代替固相反应最简单且成本低的制备技术^[22],由于反应原料是在熔盐介质中进行的,反应物在熔盐中具有较高的扩散系数,因此合成反应可以在相对较低温度和较短时间内完成,且制备的粉体均匀性好。目前,熔盐技术已被研究者用来制备铅系弛豫铁电陶瓷,如 PMN^[23]、PMN-PFN^[24]、PMN-PT^[25]。

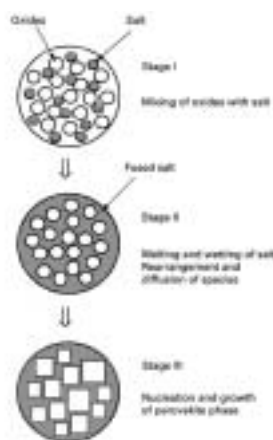


图 1 随温度升高熔盐合成工艺示意图

图 1 给出的是以铅基铁电体为例熔盐合成技术的主要工艺流程,其中包括 3 个阶段:氧化物与 1 到 2 种盐类物质的混合;升温后氧化物的溶解与扩散;钙钛矿相的形核与长

大。采用此技术以硫酸盐为介质时，当以较快的升温速率(150 /min)升至 750 保温 10min 可以获得尺寸均一的单一钙钛矿相 PMN 粉末，平均粒径为 0.5 μm，基本无团聚现象；而以较慢的升温速率(5 /min)加热时，粉末的平均粒径则增加至 1.5 μm。另外，为了弥补合成过程中 PbO 的流失，需要添加少许过量 PbO，当过量的 PbO 从 1mol% 增加到 10mol% 时，PMN 粉末颗粒的尺寸有减小的趋势^[26]。

在熔盐合成技术中，钙钛矿相的稳定性尤为重要，它影响着合成反应的进行和晶体结构^[27-30]。钙钛矿相在熔盐中的稳定性可以通过热分析、化学分析及相标定等手段来确定。而熔盐合成技术的另一工艺参数——反应速率则与熔盐类型和氧化物在熔盐中的溶解度有关。

6 微乳液

微乳液是指以不溶于水的非极性物质相(一般为有机物，称为油相)为分散介质和以极性物质(一般为水溶液，称为水相)为分散相的分散体系。用微乳液制备超微颗粒，是液相制备技术中较为新颖的一种手段。此工艺制备 PMN 陶瓷粉末实验装置相对简单、操作容易，无须高能耗和易损的复杂设备；可以通过改变原料组分的方式来控制粒径，且粒径分布窄，而其他液相法，如溶胶-凝胶法、水热法以及气相法都有粒径分布难以控制的缺点；易于实现连续化生产运作，为工业化生产提供可能。另外，制备出均匀的多相无机化合物粉末对功能陶瓷材料的生产有重要意义，一些电子陶瓷材料，包括 PMN、LaNiO₃、La₂CuO₄、BaPbO₃、BaTiO₃ 都已经成功的由微乳液技术制备得到^[31]。

文献[32]采用反胶团微乳液技术制备 PMN 前驱体，然后烧结得到 PMN 陶瓷。该工艺以硝酸盐或氯化物溶液为水相，油相由表面活性剂和环己烷有机溶剂组成。由于反应原料 Nb₂O₅ 的草酸盐易溶于水(不宜采用草酸盐沉淀法)，Mg(OH)₂ 易溶于硝酸铵(不能采用氨水溶液共沉淀 Pb²⁺，Mg²⁺，Nb⁵⁺，得到的 PMN 前驱体缺少 Mg 成分，温度升高到 1000 煅烧也不能形成钙钛矿结构)，因此不能采用一步微乳液的共沉淀法，通常采用分步共沉淀工艺。流程如图 2 所示：

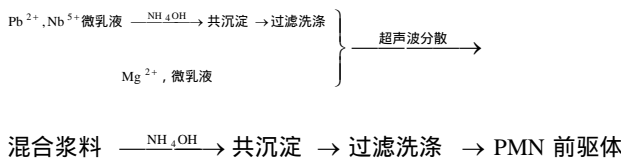


图 2 微乳液分步共沉淀法流程图

通过这种工艺得到的 PMN 前驱体，在 780 较低温度下煅烧得到焦绿石相不超过 5% 的超细粉体(0.3 μm 左右)，在 900 煅烧得到钙钛矿相含量超过 98%，1150 烧结可得到理论密度为 95.6% 左右的 PMN 陶瓷^[32]。

7 结语

通过对比 5 种常见的 PMN 制备工艺可以得出：

- (1) 各种工艺通过改进或采用一定的控制手段，均可以制备出单一钙钛矿相的 PMN 粉末；
- (2) 高温固相合成反应虽然工艺路线简单，但最易发生 PbO 在高温下挥发损失的情况，因而易产生焦绿石相；

(3) 高能球磨工艺因其是在常温密闭环境中反应可避免 PbO 的挥发，但在球磨过程中由于剧烈碰撞容易在 PMN 中引入杂质；

(4) 熔盐技术具有工艺简单，成本低等优点，而且可以在低温短时的条件下获得高活性单一相粉末。对熔盐的选择是获得所需性能粉末的关键；

(5) 湿化学制备 PMN 粉体的方法主要有：溶胶-凝胶技术、共沉淀技术和微乳液技术。这些化学法可以制得 PMN 超细粉体，但化学法合成 PMN 的过程和传统固相法合成 PMN 的过程应是相同的，都是先生成焦绿石相，再和含 Mg 物质反应生成 PMN 钙钛矿相，之所以能消除焦绿石相是由于化学法的高均匀性及粉体颗粒较细，使得 MgO 的活性大大提高。但此法，尤其是溶胶-凝胶法成本较高。

参考文献

- 1 戴振国, 董胜明, 尹振华, 等. PMN-PT 晶体的生长、性质和应用进展. 人工晶体学报, 2005, 34 (6):1018
- 2 梁晓光, 吕忆农, 徐霞, 等. PMN 基电致伸缩材料. 南京化工大学学报, 1999, 21(6): 31
- 3 Uchino K J. Electrostrictive actuators: materials and applications. Am Ceram Soc Bull, 1986, 65 (4): 647
- 4 Deng Y, Liu L, Cheng Y, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline PZT powders. Mater Lett, 2003, 57: 1675
- 5 Wu A, Vilarinho P M, Salvako I M M, et al. Sol-Gel preparation of lead zirconate titanate powders and ceramics: effect of alkoxide stabilizers and lead precursors. J Am Ceram Soc, 2000, 83 (6): 1379
- 6 Xu G, Weng W, Yao J, et al. Low temperature synthesis of lead zirconate titanate powder by hydroxide co-precipitation. Microelectronic Eng, 2003, 66: 568
- 7 Swartz S L, Shrout T R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. Niobate Mater Res Bull, 1982, 17 (10): 1245
- 8 邓金侠, 邢献然. 铅基弛豫铁电体陶瓷材料 PMN-PT 制备及研究进展. 稀有金属, 2005, 29 (1): 76
- 9 Sreedhar K, Mitra A. Formation of lead magnesium niobate perovskite from MgNb₂O₆ and Pb₃Nb₂O₈ precursors. Mater Res Bull, 1997, 32(12): 1643
- 10 Kong L B, Ma J, Zhu W, et al. Translucent PMN and PMN-PT ceramics from high-energy ball milling derived powders. Mater Res Bull, 2002, 37: 23
- 11 Kong L B, Zhu W, Tan O K. Rapid formation of lead magnesium niobate-based ferroelectric ceramics via a high-energy ball milling process. Mater Res Bull, 2002, 37: 459
- 12 Boldyrev V V. Mechanochemistry and mechanical activation. Mater Sci Forum, 1996, 225~227: 511
- 13 Lakeman C D E, Payne D A. Sol-Gel processing of electrical and magnetic ceramics. Mater Chem Phys, 1994, 38: 305
- 14 Francis L F, Oh Y J, Payne D A. Sol-gel processing and

- properties of lead magnesium . Niobate Powders and Thin Layers . *J Mater Sci* , 1990 , 25 : 5007
- 15 Ravindranathan P , Komarneni S , et al . Synthesis and dielectric properties of solution Sol-Gel-Derived $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\cdot 0.1\text{PbTiO}_3$ ceramics . *J Am Ceram Soc* , 1991 , 74(12) : 2996
- 16 王歆, 庄志强, 齐雪君. PMN-PT 弛豫铁电粉体的溶胶-凝胶法的制备及其性质. *无机材料学报*, 2002 , 17(2): 306
- 17 Zhuang Z Q ,Haun M J ,Jang S J .*Adv Ceram Mater* ,1988 , 3(5): 485
- 18 Villegas M ,Caballero A C ,Kosec M ,et al .Effects of PbO excess in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\cdot\text{PbTiO}_3$ ceramics . *J Mater Res* , 1999 , 14 (3): 891
- 19 Su W F A . Effects of additives on perovskite formation in sol-gel derived lead magnesium niobate . *Mater Chem Phys* , 2002 , 62 :18
- 20 Wang H C , Schulze W A . The role of excess magnesium oxide or lead oxide in determining the microstructure and properties of lead magnesium niobate . *J Am Ceram Soc* , 1990 , 73 (4) :825
- 21 Cavalheiro A A ,Foschini C R ,Zaghete M A ,et al .Seeding of PMN powders made by the Pechini method .*Ceram Int* , 2001 , 27 : 509
- 22 KiHyun Yoon ,et al .Dielectric properties of PMN ceramics KCl by molten saltsynthesis . *Ferroelect Rics* , 1991 , 116: 231
- 23 Yoon K H ,Cho Y S ,Lee D H ,et al .Powder characteristics of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Prepared by molten salt synthesis . *J Am Ceram Soc* , 1993 , 76(5) : 1373
- 24 Kim S J ,Hong Y S ,Park H B . $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\cdot\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ powders by molten salt synthesis . *J Mater Sci Lett* , 1996 , 15: 1443
- 25 夏峰, 王晓莉, 张良莹, 等. MN-PT 系陶瓷的熔盐法合成及其压电性能研究. *硅酸盐学报*, 1998 , 26 (1): 114
- 26 Yoon K H , Cho Y S , Kang D H . Review molten salt synthesis of lead-based relaxors . *J Mater Sci* , 1998 , 33: 2977
- 27 Li C C , Chiu C C , Desu S B . *J Am Ceram Soc* , 1991 , 74 : 42
- 28 Yoon K H , Cho Y S , Kang D H . The formation of phase stability of lead magnesium niobate in the presence of a molten flux . *J Mater Sci* , 1995 , 30 : 4244
- 29 Chiu C C , Li C C , Desu S B . Molten salt synthesis of a complex perovskite , $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$. *J Am Ceram Soc* , 1991 , 74 : 38
- 30 Gopolkrishnan S , et al . Stability of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ superconductor in molten halide salts . *Physica C* , 1994 , 229 :372
- 31 Gan L M , Zhang L H , Chan S O , et al . A novel method for the synthesis of perovskite-type mixed metal oxides by the inverse microemulsion technique . *J Mater Sci* , 1996 , 31: 1071
- 32 Ng W B , Wang J , Ng S C , et al . Processing and characterization microemulsion-derived lead magnesium niobate . *J Am Ceram Soc* , 1999 , 82: 592