

李承恩、薛军民、殷之文、倪焕尧、朱为民



功能陶瓷粉体制备 液相包裹技术的 理论基础与应用

上海科学普及出版社

(沪)新登字第 305 号

责任编辑 倪汉虞 顾蕙兰

**功能陶瓷粉体制备
液相包裹技术的理论基础与应用**

李承恩 薛军民 殷之文 倪焕尧 朱为民

上海科学普及出版社出版

(上海曹杨路 500 号 邮政编码 200063)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷七厂一分厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 7.75 字数 202000

1997 年 1 月第 1 版 1997 年 1 月第 1 次印刷

ISBN 7-5427-1160-1/TQ.10 定价:20.00 元

序

自从陶瓷问世那天起,就有了粉体制备技术。数千年前,制陶人将各种不同的天然矿物原料按比例混合和研磨成粉,这是最早的粉体制备方法。经过漫长的历史沿革,陶瓷技术的进步和制粉工艺装备的改进,陶瓷制品包括它们的前身—粉体,在质量上和颗粒分布上均有了较大的进步。然而,终由于粉体的颗粒分布太不均匀,细度不够,一直到大约一百年以前,当时的陶瓷产品均以日用品或艺术品为对象,很少应用于工业用途。球磨机研磨技术的被发现和广泛应用,使粉体的细度达到了微米级,经过相应陶瓷工艺的改进,陶瓷质量大大提高,很快地开拓了工业陶瓷领域,使陶瓷材料制品在机械、电力、电工、化工、无线电以及房屋建筑等方面均获得了大量应用。

近年来,随着高新技术的迅猛发展,对新材料的质量和性能要求日新月异。过去的制粉技术已远远不能满足当前的需要。针对不同的性能要求,各种不同的粉体制备技术也是层出不穷。所以近十年来,在无机非金属材料领域粉体制备科学一直是一个热点。国家自然科学基金委员会曾连续数年将“陶瓷粉体的制备和表征”列为该会材料学部无机材料学科的重点课题,组织资助全国好多个研究单位参加协作研究和交流。当时由上海硅酸盐研究所重点研究“功能陶瓷粉体颗粒表面改性及其对瓷坯结构和性能影响”这方面的问题。通过初步实验提出了“液相包裹法”制备微粉的工艺路线,研究获得了很好的效果,已申请国家发明专利。此后,该工艺又在 863 计划“高性能低温烧结多层瓷介电容器”与八五攻关任务“功能陶瓷粉体制备技术”的粉体制备中应用均获得很好效果。在此基础上有意识地又进行了一些基础研究工作,经过整理汇集成书,以供同行参考。

本书的内容比较新,有一定的独创性,书中不仅介绍了新的粉体制备技术和理论基础,同时也大量介绍各种具体应用的实例,以及许多的实验结果,是一本材料科学工作者值得一看的专集。

殷之文

前 言

粉体制备对于现代陶瓷,尤其是对功能陶瓷来说,是十分重要的,它是获得优质现代陶瓷的基础,这已成为人们无须争辩的共识,因而对陶瓷粉体制备技术和表征,很快就成为国际上的研究热点。中国科学院上海硅酸盐研究所一贯十分重视陶瓷粉体制备和表征的研究,早在七十年代末,在殷之文院士的领导和组织下,成立了功能陶瓷粉体研究课题组和实验室,并在国际上首先采用柠檬酸盐溶液酒精脱水法,制备出 PLZT 透明铁电陶瓷活性粉体,在国内外获得好评。1987 年该课题组得到国家自然科学基金会的资助,开展了“功能陶瓷粉体颗粒表面改性及其对瓷坯结构、性能影响”的研究,提出了“液相包裹法”的工艺路线,并在“BaTiO₃ 加镁颗粒表面改性”的工作中,取得了很好的效果。在深入进行其工艺基础的研究过程中,在液相包裹法的基础上,1993 年又发展出了“液相包裹—热反应制备电子陶瓷微粉”的粉体制备新技术,并申请了国家发明专利。该技术在 863 计划的“高性能低温烧结多层陶瓷电容器”与八·五攻关任务“功能陶瓷粉体制备技术”的粉体制备中,均获得很好的效果。这种新的粉体制备技术,具有方法简便、微粉性能优良、成本低、易于扩大生产制备和适用面广的优点。为了使这一技术能得到更广泛的应用和进一步的发展,我们将已有的工作写成书,介绍给读者。

本书第一章系统介绍了现代陶瓷粉体各种主要的制备技术,突出地介绍现代功能陶瓷对粉体特性的特殊要求,以及现有制备技术的局限性,从而导出了液相包裹技术产生的必然性。由于液相包裹技术与液—固相体系紧密相关,因而在第二章中,介绍与液相包裹技术有关的液—固相体系的基础理论,并进行了一些有应用针对性的推导。第三章介绍了液相包裹技术,在粉体颗粒表面改性

方面的基本方法及其应用。第四章与第五章介绍液相包裹技术,在功能陶瓷粉体制备方面的基本方法及其应用,由于在粉体制备过程中,合成是一个非常重要的工艺环节,因而在第四章中,有选择地介绍中了有关的固相反应的理论知识。第六章着重介绍有关液相包裹技术中,十分重要的“液相”—溶液的制备与标定技术,这些技术大多数是我们研究实验工作的总汇。第七章简要地介绍了液相包裹技术中,与颗粒表面改性和粉体制备相关的测试与表征技术,并引入我们研究和实际应用的工作结果。

参与本书有关研究工作的人员还有庄豪仁、翁履谦、王兰义等同志。在本书出版过程中,得到了中国科学院上海硅酸盐研究所施尔畏等所领导、赵梅瑜教授,冯楚德教授以及周家光、陈其兰、黄野明、卢永康、王志超和鲍军等同志的大力支持和帮助,在此谨向他们致以衷心的感谢。

由于本书的内容虽是我们多年工作的积累,但无论在深度或广度方面,均存有不足之处,有待于进一步加深与拓宽;同时也由于水平有限,不可避免地存在着许多不够完善和不妥当之处,欢迎批评指正。

目 录

第 1 章 概论	1
1·1 现代陶瓷材料与粉体.....	1
1·2 粉体制备方法与技术简介.....	5
1·3 现代功能陶瓷粉体制备的现状综评	18
1·4 液相包裹法简介	25
第 2 章 液—固分散系界面电现象	32
2·1 概述	32
2·2 液—固界面的基本电性质	33
2·3 液—固分散体系的分散与聚沉	43
2·4 电动现象和 ζ 电位的测定	50
第 3 章 液相包裹技术与粉体颗粒表面改性	56
3·1 概述	56
3·2 粉体颗粒表面改性技术与晶界控制工程	57
3·3 液相包裹技术与颗粒表面改性	63
3·4 BaTiO_3 粉体颗粒表面改性	66
3·5 液相包裹法颗粒表面改性制备 PTCR 粉体	82
第 4 章 粉体的固相反应	108
4·1 概述.....	108
4·2 扩散控制反应模型.....	109
4·3 核生长控制反应模型.....	118
4·4 相界控制反应模型.....	123
4·5 扩散动力学模型在功能陶瓷粉体合成中的应用.....	125
第 5 章 液相包裹技术与功能陶瓷粉体的合成	133
5·1 概述.....	133
5·2 BaTiO_3 粉体的制备	134

5 • 3	PbNb ₂ O ₆ 粉体的制备	141
5 • 4	PZT 粉体的制备	151
5 • 5	PMN 粉体的制备	163
5 • 6	Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀ 粉体的制备	176
第 6 章	溶液制备与标定技术	188
6 • 1	概述	188
6 • 2	配位化合物的络合理论	192
6 • 3	有机酸盐溶液及一些无机络合物溶液的制备	201
6 • 4	溶液浓度的标定	209
第 7 章	液相包裹法相关测试技术简介	218
7 • 1	概述	218
7 • 2	粉体合成过程研究的测试技术	218
7 • 3	粉体特性表征	225

第 1 章 概 论

1.1 现代陶瓷材料与粉体

材料是支撑科学技术和经济发展的重要支柱之一。按化学组成人们将材料分为金属材料、有机材料和无机非金属材料三大类。传统的无机非金属材料曾在人类社会的发展史上起着非常重要的作用,它几乎渗透到工农业生产和人类生活的各个方面。但随着近代科学技术和现代化工业的迅猛发展,传统的无机非金属材料因其科技含量较低的限制,已远远不能适应新发展的需要。为了改变这一状况,人们将高新技术引入其中,从而促成现代无机非金属材料形成。可见现代无机非金属材料是以现代科技和现代经济高速发展为背景,以现代科学技术成就为依托,并成为当代重要的高新技术产业之一。

现代无机非金属材料(或称新型无机非金属材料)由于具有许多特殊的特性,如:绝缘性、导电性、半导性、铁电性、压电性、热电性、光电性、铁磁性、透光性、超导性等,并且还具有高硬度、高强度、耐高温、化学稳定性、耐老化等优点,因而是当代各类新材料中,具有最大发展前景和应用潜力的一类材料。这可以从世界各国,特别是日、美等国对各类材料增长的预测得以证实。这些预测表明:在十年内(即 90 年代)各类新材料的增长为 2~3 倍,而新型无机非金属材料为 3~5 倍。应该指出,由于科学技术的高速发展,各类复合材料的出现和应用,势必将现代材料推向更高更新的境界。因而现代无机非金属材料将与其它类新材料相互结合与互相促进,朝更新更广阔的道路发展。

1.1.1 现代陶瓷材料的由来

现代无机非金属材料按其物质结晶形态有单晶材料、多晶材料和非晶材料之分,国外有时将无机非金属材料统称为陶瓷材料,由于陶瓷材料是一种多晶材料,则人们就习惯将多晶无机非金属材料与无机非金属材料等同看待。这样,现代陶瓷材料自然也就成为现代无机非金属材料的同义词。同时,现代陶瓷材料在不同场合还称为:“精细陶瓷(Fine Ceramics)”、“高技术陶瓷(High-Technology Ceramics)”、“先进陶瓷(Advanced Ceramics)”和“高性能陶瓷(High-Performance Ceramics)”等。

1.1.2 现代功能陶瓷材料

现代陶瓷材料分为现代功能陶瓷材料、结构陶瓷材料和生物陶瓷材料三大类,其中功能陶瓷,具有众多特殊特性,应用面非常广泛,几乎深入到现代科学技术各领域、现代工业生产各部门以及人类日常生活中,因而十分引人注目,且发展非常神速。据国外的统计,现代功能陶瓷的产值占世界现代陶瓷总产值的比例,由七十年代的60%,发展到八十年代的70%,九十年代的75%~80%。这一组数据足以表明,现代功能陶瓷在新材料高新技术产业中的重要位置。

现代功能陶瓷材料既具有众多的特殊功能,因而它必然是一类包罗面十分广泛的陶瓷材料,如绝缘装置瓷、导电陶瓷、各类陶瓷基片、各类电容器陶瓷、各类磁性陶瓷、各类微波介质陶瓷、各类机电转换材料、各类电—光转换材料、各类光—声转换材料、各类点火材料、各类热释电材料、各类高温氧化物超导体、各类热阻陶瓷材料等等。

1.1.3 粉体对现代陶瓷材料的重要性

现代陶瓷材料具有许多特殊性能,且应用于众多的高科技部门,因而有“高技术陶瓷”、“精细陶瓷”、“先进陶瓷”与“高性能陶瓷”的美称,这些称谓表明,应用要求现代陶瓷材料不仅具有各种优异的性能,而且其制备过程和技术也应该是“高技术”的、“精细”的和“先进”的。现代陶瓷材料的性能在一定程度上,是由其显微结构来决定的,而显微结构的优劣却取决于制备工艺过

程。现代陶瓷的制备工艺过程主要由粉体制备、成型和烧结等三个主要环节组成。这三者之间，粉体制备是基础，若基础的粉体质量不高，即使在成型和烧结时付出再大的代价，也难获得理想的显微结构，以及高质量的现代陶瓷产品。因为粉体性能的优劣，直接影响到成型和烧结的质量，如，粉体的流动性差、严重的团聚、颗粒粗大，则通过成型，无论如何得不到质地均匀、致密度高、无缺陷的生坯，而这样的生坯必然烧结温度非常狭窄，不但烧结条件难以控制，也绝不可能制得显微结构均匀、致密度高、内部无缺陷，外表平整的瓷坯。从上述简单的例子不难看到，粉体的优劣对现代陶瓷材料是至关重要的。

1.1.4 现代陶瓷粉体应有的特性

粉体对制备现代陶瓷的质量是十分重要的，这里的“质量”除了指产品性能优良与一致性好之外，还应该加上工艺性能优良且稳定性、重复性好。为能达到这种状态，现代陶瓷粉体应具有如下一些特性：

(一)化学组成精确。这是一个最基本的要求，因为对现代陶瓷而言，化学组成直接决定了产品的晶相和性能，若化学组成产生偏离，其结果将会是面目全非。如PZT压电陶瓷，当 $Zr : Ti = 52 : 48$ 时，正是三方相与四方相的相界，当设计的组成落在四方相区内，其产品的压电性能与四方相对应，若偏离到三方相区内，则产品的压电性能将与设计的要求大不相同，不符合产品质量的要求。

(二)化学组成均匀性好。化学组成均匀性好即表示化学组成分布得很均匀一致，因为化学组成分布得不均匀，将会导致局部化学组成的偏离，进而产生局部晶相的偏析和显微结构的差异或异常，从而造成产品的性能下降，重复性与一致性变差。

(三)纯度高。即要求粉体中杂质含量要低，特别是有害的杂质含量要尽可能的低，因为杂质的存在将会影响到粉体的工艺性能和产品的电物理性能。为了保证粉体的纯度，在选用原材料时，就应严格控制；其次在制备过程中，应尽量避免有害杂质的

引入。

(四)适当小的颗粒尺寸。粉体颗粒尺寸的大小是决定其烧结性能的重要因素,当颗粒尺寸适当小时,不但可降低烧成温度,而且还可展宽烧结温度范围。对于不同的陶瓷材料其适当的颗粒尺寸不尽相同,但对于功能陶瓷材料而言,其平均颗粒尺寸 $D_{50} = 0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 比较适当。当粒度过于小,不但毫无益处,反而会在以后的制备工艺中引起许多麻烦。粒度过于小,会引起表面活性的急剧增大,并吸附过多的空气,或由于处理不当而吸附有害的气体而导致表面“中毒”,这些均会使成型时容易分层,生坯致密度不易提高。此外,粒度越细,越容易产生团聚,也会影响到成型质量。所有这些最终均影响到烧结的顺利进行,有时会使产品不易烧结,有时会导致瓷坯内晶粒的异常生长。

(五)球状颗粒,且尺寸均匀单一。粉体颗粒最理想的外形应是球形,因为球形颗粒粉体的流动性好,颗粒堆积密度高(理论计算值为 74%),气孔分布均匀,从而在成型与烧结致密化过程中,可对晶粒的生长和气孔的排除与分布进行有效的控制,以获得显微结构均匀、性能优良、一致性好的产品。此外,粉体颗粒尺寸应均匀且单一,因为颗粒尺寸大小不一,其烧结活性也就有差异,大小相差越大,这种差异也越大,并使烧结后产品内部的显微结构极不一致,易形成异常的粗晶粒,从而严重地影响到产品的性能。实际上,粉体颗粒尺寸均匀单一的要求是很难达到的,只能在颗粒分布曲线上,使其颗粒尺寸分布非常狭窄,也就是说,只能尽力地达到近似地均匀单一。

(六)分散性好,无团聚。理想的粉体应该是由单个的一次颗粒组成,所谓“一次颗粒”是指粉体中最基本的颗粒。而团聚体则是一次颗粒因静电力、分子引力、表面张力等的作用,而形成的二次颗粒、三次颗粒……。由于团聚体中一次颗粒间的作用力的大小不同,团聚体又有软团聚与硬团聚之分,前者容易被破坏而分散为一次颗粒,而后者比较难被破坏,需要用比较强烈的手段,如加入分散剂、球磨、强超声处理等,才能使其得到分散,因而无团聚体或团

聚体较少的粉体,被视为分散性好的粉体。粉体中有团聚体的害处上面已提及,此处不再重复。

以上对粉体提出的要求,是理想化的,实际上是很难完全达到的,有些要求却又是相互制约的,因而人们只能在实践中,不断创新与改进粉体制备技术与方法,以努力去接近这些理想化的要求,并在复杂的相互制约中寻找其平衡点。这里应该强调说明,对于不同的陶瓷材料,由于各具特殊性,则对其粉体的性能要求也应有所侧重。

1.2 粉体制备方法与技术简介

上一节已介绍了现代陶瓷材料对粉体所提出的要求,这些要求是理想化了的,实际制备中只能尽力去接近它。此外,人们在不断的科学实验和生产实践中,越来越深刻地认识和体会到粉体对现代陶瓷材料的重要性,从而注入极大的热情,投入大量的辛勤工作,致力于研究各种新的粉体制备方法和技术,并对已有的方法和技术进行改进、完善与发展,因而使各种粉体制备的新方法和新技术层出不穷,令人眼花缭乱。尽管这些方法和技术千变万化,我们可以将它们归总为以下六大类:固相法、溶液法、溶胶-凝胶法、水热法、醇盐水解法和气相等。此外还有些方法与技术跨越在这六大类之间,这里我们不对它们进行归类。以上这些方法与技术有些已成功地应用于大批量生产,有些已进入小批量生产,还有一些尚在实验室阶段。

本节将对这六大类粉体制备方法和技术进行简要的介绍。由于现代功能陶瓷材料具有众多的特殊功能、应用面非常广泛、材料系统十分繁多、化学组成也比较复杂,是现代陶瓷材料中,粉体制备难度最高的一类陶瓷材料,因而本节在叙述中,举例将以各种现代功能陶瓷材料粉体制备实例为主。

1.2.1 固相法

固相法是从固相原料出发,通过一定的物理与化学过程,而制

得陶瓷粉体的一种粉体制备方法。图 1-1 为固相法陶瓷粉体制备的基本流程图。图中所列的固相原料,可以是天然矿物、化工原料(氧化物)、化学试剂等。最早的固相法其起始原料多为天然矿物,如:粘土、长石、石英、滑石、方解石、膨润土、萤石、菱镁矿、硅灰石等等,通常被称为传统固相法,是日用陶瓷、低压电瓷和高压电瓷等所常采用的。而氧化物陶瓷则以采用工业氧化物原料为固相材料,是结构陶瓷、装置陶瓷和绝缘陶瓷基片等所常采用的。对于化学组成比较复杂(即多组分)的现代功能陶瓷材料,则采用化学试剂为固相原料。

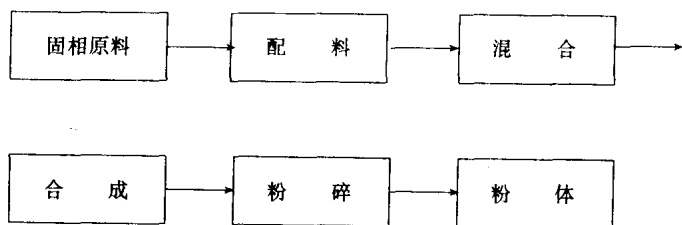


图1-1 固相法陶瓷粉体制备基本流程图

从图 1-1 可看到,陶瓷所需组分的固相原料,要经过充分混合(其中也包含着一定的细化作用),使其分布均匀,各原料之间处于充分接触的状态,以利于混合物在一定的温度下,各组分之间的化学反应进行得比较充分和完全,并获得所需的物相,由于这种化学反应是在固相之间发生的,所以也称为固相反应。可见混合是一个物理过程,而固相反应是一个化学过程。混合一般可分干混与湿混两种,混合的主要设备有振动磨机与球磨机等,干混在振动磨机和球磨机中均可进行,但湿混主要是在球磨机中进行。从混合的效果来讲,湿混优于干混,但干混也有其优点,那就是混合后的混合物无需烘干或脱水,而湿混的混合物是浆状,需要脱水或烘干,而在脱水或烘干的过程中,由于原料间比重的差异而造成原料部分的

分离与分层,破坏了原来混合的效果。为了确保湿混的良好混合效果,人们则采用了榨滤及喷雾干燥的办法,来保证混合物在脱水过程中的均匀性。

混合物在一定的温度下,经固相反应(亦称合成)到尽可能完全后,才能获得所需的物相。为了使合成进行得足够充分,常采用压块合成和粉末合成两种方法。压块合成是将混合物的粉料加压制成块状,再进行合成,这样由于各原料之间接触得比较紧密,再加上压力的作用,有利于各组分的相互扩散和固相反应,因而合成可以在较低的温度下,即可达到较充分的程度。粉末合成是将混合物粉料直接进行合成,由于各原料之间处于松装状态,为了合成得比较充分,粉末合成的温度应该在高于压块合成的温度下进行。有时为了合成得更完全,还采用两次粉末合成的办法,即先进行一次温度较低的粉末合成后,将粉料过一次筛,然后再进行温度稍高一些的第二次粉末合成。试验表明,两次粉末合成的充分程度优于压块合成。

经合成后获得具有所需物相的物料,需要经过细化,才能成为制备陶瓷产品所需的粉体(或瓷料)。在固相法中,细化均采用机械方法,因而也称粉碎,对于现代陶瓷而言,最常用的粉碎设备有振动磨机、球磨机、胶体磨机、气流粉碎机等,之后又发展并出现了偏心球磨机和砂磨机等。前者可将粉体细化到平均粒径 $D_{50}=1\sim 5\mu\text{m}$,而后者可将粉体细化到平均粒径 $D_{50}<1\mu\text{m}$,甚至达到 $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ 。因而偏心球磨机和砂磨机将被大量应用于现代功能陶瓷粉体的制备。不过由于砂磨机对研磨介质的材质要求极高,因而将限制其扩大应用。

综上所述,固相法是一种设备和工艺简单、便于工业化生产的粉体制备方法,也是目前在科研和工业化生产中采用的最主要的一种现代陶瓷粉体制备方法。但是它却有着许多缺点,首先是它由于在细化过程中,主要采用了机械粉碎手段,这非常容易造成一些有害杂质的引入,从而导致损害现代陶瓷材料的性能。如在 PTC 陶瓷粉体的制备过程中,任何细小的不慎,均可导致 Al_2O_3 、

Fe_2O_3 、 ZrO_2 等杂质的引入,从而将大大恶化 PTC 陶瓷的电性能^[1]。其次,机械手段的混合和细化,均无法使组分的分布达到微观的均匀,粒度也难于达到 $1\mu\text{m}$ 以下,因此也很难满足现代陶瓷材料,特别是功能陶瓷材料粉体充分合成的要求。因为大多数现代功能陶瓷粉体合成的固相反应,主要为扩散机制所控制,若各固相原料的扩散特性差异大,再加上原料微观分布的不均匀,使扩散反应难以顺利进行而达到生成目的物相,如制备 PMN 基功能陶瓷粉体时不可避免地存在着一定数量的烧录石相,就是一个很好的证据^[3]。

1.2.2 溶液法

溶液法也称湿化学法或液相法,其特点是从均相的溶液出发,将相关组分的溶液按所需的比例进行充分的混和,再通过各种途径使溶质与溶剂分离,则得到所需组成的前驱体,然后将前驱体经过一定的分解合成处理,即成现代陶瓷粉体,图 1-2 为溶液法现代陶瓷粉体制备基本流程图。图 1-2 中有关溶液制备和前驱体的分解合成处理将有专门的章节进行介绍,而本节将就溶质与溶剂的分离(即脱水)过程进行简要的介绍。根据溶质与溶剂分离方式的不同,又可将溶液法分为溶剂蒸发法和溶质沉淀法两种。

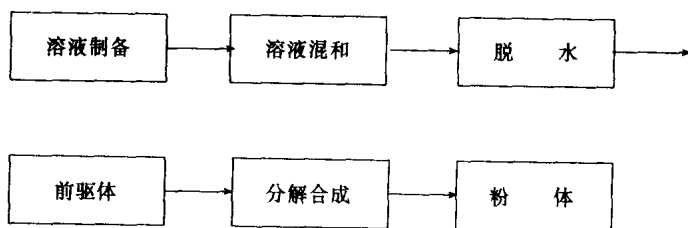


图1-2 溶液法现代陶瓷粉体制备基本流程图

(一)溶剂蒸发法

溶剂蒸发法是通过溶剂的蒸发而将溶质与其分离的一种方法,而溶剂蒸发的办法有多种,如直接蒸发、喷雾干燥和冷冻干燥等。

(1)直接蒸发法也可称直接干燥法,即将混和均匀的溶液置于加热器或干燥器中,经加热使溶剂不断蒸发,而获得干燥的前驱体。这是一种最简便、生产上常用的方法。但这种方法存在着一些缺点,主要是花费时间长,效率低;各种溶质因比重的差异,在蒸发过程中产生离析和分层,并导致组分的不均匀;不适用于含有一些不宜在较高温度下干燥的溶质。为了克服这些缺点,于是出现了搅拌干燥器和真空干燥器等,不过它们均不能彻底克服直接蒸发法的缺陷,但却能起一定的改善作用。

(2)喷雾干燥是混合溶液通过喷雾器使其被分散成非常细小的雾状液滴,并喷入热气流中,这时溶剂被迅速加热而蒸发,随废气经分离装置后而被排除。与此同时,液滴中的溶质则成为干燥的粉状前驱体而被收集。喷雾器有离心喷雾式和压喷式两种,前者适用于溶液的喷雾干燥,而后者适合于料浆的喷雾干燥。由于喷雾干燥时,被雾化的液滴十分细小,一般为 $5\sim 10\mu\text{m}^{[4]}$,有利于溶剂在热气流中极迅速蒸发,从而抑制了各组分间的分离,化学均匀性得到改善,如由硝酸盐溶液喷雾干燥制得的 PLZT 粉体^[5],其化学均匀性远远优于其它一些制备方法。喷雾干燥已广泛被应用于实验室与工厂,其工艺简单,制得的粉体具有化学均匀性好,重复性、稳定性和一致性好,以及球状颗粒、流动性好等特点。

(3)冷冻干燥法。冷冻干燥法分两个步骤:先将溶液通过喷雾器,将其分散成细小的液滴,再喷入与水不相溶的低温液体中,使液滴被迅速冷冻成固态粒子;然后将固态粒子送入适当的真空室中,在 533Pa 或更低的气压下,让被冷冻的固态粒子中的冰升华,直至达到干燥为止。常用的低温液体有由干冰—丙酮冷冻的乙烷 (-75.5°C) 和液氮 (-196°C)。图 1-3 为冷冻干燥原理示意图,它表示了冰升华的过程^[6]。图中 oa 、 ob 和 oc 各线分别为气—液、液—固和气—固相线, o 点为三相点。点 1 为冷冻前的溶液位置,点 2