

铌酸钠-钾三元体系 KNN-BZ-xBA 无铅压电陶瓷的制备及性能

邓思琦 高露 林国宇 杨绳岩

巢湖学院化学与材料工程学院, 安徽 巢湖 238000

[摘要]采用传统固相烧结法制备了 $(.945-x)K_{0.48}Na_{0.52}NbO_3-0.055BaZrO_3-xBiAlO_3$ (KNN-0.055BZ-xBA)铌酸钠钾三元体系无铅压电陶瓷,并研究了 $BiAlO_3$ 掺杂量($x=0.002, 0.0025, 0.0035, 0.004$)的改变对陶瓷样品的相结构、致密度、介电性能及压电性能的影响。研究表明: $BaZrO_3$ 和 $BiAlO_3$ 的适量掺杂及以 $BiAlO_3$ 掺杂量的变化并未改变陶瓷样品的晶体结构,各组分样品全部为标准的钙钛矿结构,说明各掺杂离子在KNN-0.055BZ-xBA晶格中可以形成均匀固溶体,改善了其微观结构。与纯的KNN陶瓷样品相比,KNN-0.055BZ-xBA三元体系的正交到四方相转变温度(T_{O-T})大幅度向室温方向移动,压电性能也得到了明显的改善。在 $x=0.0035$ 时,该陶瓷样品表现出良好的电学性能,Curie温度介电常数峰(ϵ_r)最大值5905,压电常数(d_{33})达到最大值 $195pC\cdot N^{-1}$ 。

[关键词]铌酸钠-钾三元体系;掺杂改性;制备;介电性能;压电性能

DOI: 10.33142/ec.v5i8.6554

中图分类号: TM282

文献标识码: A

Preparation and Properties of KNN-BZ-xBA Lead-free Piezoelectric Ceramics with Sodium Potassium Niobate Ternary System

DENG Siyu, GAO Lu, LIN Guoyu, YANG Shengyan

Chaohu University Chemistry and Materials Engineering School, Hefei, Anhui, 238000, China

Abstract: $(.945-x)K_{0.48}Na_{0.52}NbO_3-0.055BaZrO_3-xBiAlO_3$ (KNN-0.055BZ-xBA) sodium potassium niobate ternary system lead-free piezoelectric ceramics was prepared by traditional solid-state sintering method. And the effects of the doping amount of $BiAlO_3$ ($x = 0.002, 0.0025, 0.0035, 0.004$) on the phase structure, density, dielectric properties and piezoelectric properties of ceramic samples were also studied. The results show that the appropriate doping of $BaZrO_3$ and $BiAlO_3$ and the change of the doping amount of $BiAlO_3$ do not change the crystal structure of the ceramic samples, and all the samples of each component are standard perovskite structure, indicating that each doped ion can form a uniform solid solution in KNN-0.055BZ-xBA lattice and improve its microstructure. Compared with pure KNN ceramic samples, the orthogonal to tetragonal phase transition temperature (T_{O-T}) of KNN-0.055BZ-xBA ternary system has greatly moved to room temperature, and the piezoelectric properties have been significantly improved. When $x = 0.0035$, the ceramic sample shows good electrical properties. Curie temperature and dielectric constant peak (ϵ_r) reaches the maximum value of 5905, and the piezoelectric constant (d_{33}) reaches the maximum value of $195pC\cdot N^{-1}$.

Keywords: sodium potassium niobate ternary system; doping modification; preparation; dielectric properties; piezoelectric properties

目前最为广泛应用的锆钛酸铅基(PZT)压电陶瓷具有优异的压电性能,这是因为PZT陶瓷中存在一种不稳态区域——准同型相界(MPB),即菱形-四方(R-T)相界共存。在外加电场的作用下,晶体结构可以发生相变,两相可以自由转换,所以晶体的自发极化很容易偏转,从而使体系表现出优异的压电性能^[1]。但是,PZT基陶瓷中的Pb含量高达60%,在生产、使用及废弃后处理过程中挥发的PbO会给生态环境和人体健康造成极大的损害^[2]。最近,由于国际上不同的政府监管机构对环境污染越来越重视,拥有巨大市场的压电陶瓷无铅化成为必然趋势^[3, 4]。KNN基无铅压电陶瓷因其环境友好、有较大的压电常数(d_{33})和较高的居里温度(T_c)而被广泛研究,成为最有望取代PZT陶瓷的体系^[5]。近年来,世界各地的研究团队在KNN基改性中取得了突破性进展^[6-9],如Li等^[10]通过模板晶粒生长法制备了具有超高压电性能的织构化KNN基压电陶瓷($d_{33}=700$

pC/N , $K_p=76%$),实现了无铅压电陶瓷史上的又一重大突破,缩小了无铅压电陶瓷与铅基压电陶瓷的距离。

KNN基无铅压电陶瓷结构为典型的钙钛矿结构,在不同温度下主要为正交相、立方相、菱方相、四方相、单斜和三斜晶系,在室温下呈单一的正交相结构。过去的研究表明,当KNN处于多相共存时,其电畴的自发极化取向呈现多样化,在极化过程中电畴的取向呈现一致性,此时更易获得高压电性能^[11]。构建多相界共存常用的方法有两种,一种是将正交-四方相变温度(T_{O-T})向下移动到室温以下来构建正交-四方(O-T)相界,另一种是构建与PZT基陶瓷相似的MPB, R-T相界^[12]。

本文将使用第一种方法,在KNN陶瓷中掺杂具有菱形对称结构的 $BaZrO_3$ 和 $BiAlO_3$,采用传统固相法制备 $(.945-x)K_{0.48}Na_{0.52}NbO_3-0.055BaZrO_3-xBiAlO_3$ 无铅压电陶瓷。其中, $BaZrO_3$ 在降低 T_{O-T} 的同时,降低剩余极化强度

(Pr), Zr^{4+} 可以提高陶瓷的击穿强度,从而提高储能密度^[13]; $BiAlO_3$ 掺杂后可以进一步降低 T_{0-T} ,进而有效提高其电学性能和热稳定性^[14]。

1 实验部分

1.1 样品制备

以 K_2CO_3 (AR), Na_2CO_3 (AR), Nb_2O_5 (AR), Al_2O_3 (AR), Bi_2O_3 (AR), ZrO_2 (AR), $BaCO_3$ (AR) 为原料,采用常规固态反应法制备了 $(.945-x)K_{0.48}Na_{0.52}NbO_3-0.055BaZrO_3-xBiAlO_3$ 铌酸钾-钠三元体系(以下简称 KNN-BZ-xBA),其中 $x=0.002, 0.0025, 0.0035, 0.004$ 。首先将原料放入真空干燥箱中在 $110^\circ C$ 下干燥 24h,然后根据化学计量公式称重配料,将配料放入含有氧化锆球和无水乙醇的行星式球磨机中球磨 24h。过筛烘干后预烧,预烧机制为升温速率 $3^\circ C/min$,最高温度 $850^\circ C$,保温 300min。取出研细,在同样条件下进行二次球磨、过筛、烘干。之后在样品中加入质量分数为 8% 聚乙烯醇(PVA)进行造粒,再将造粒后的粉末压制成直径 10mm、厚度约为 1mm 的圆片。将压制成型的圆片排胶,排胶机制为升温速率 $1^\circ C/min$,最高温度 $600^\circ C$,保温 300min。最后,选择高温炉与微波相结合的方法对排胶后的样品进行烧结,得到陶瓷样品。将烧制成的陶瓷样品涂银被电极、极化,然后放置 24h 后测量各项电性能。

1.2 样品表征

采用传统的方法计算陶瓷样品的尺寸,质量和密度,分析陶瓷密度的影响因素;利用 X-射线衍射仪(XRD) (D/MAX*2500)对陶瓷样品的物相结构进行表征分析;使用准静态 d_{33} 测量仪(ZJ-4AN)来检测极化后陶瓷样品的压电常数;采用常州同惠电子股份有限公司生产的 TH2829C 型温谱测试仪研究样品的介电性能。

2 结果与讨论

2.1 致密度分析

表 1 为 KNN-BZ-xBA ($x=0.002, 0.0025, 0.0035, 0.004$) 陶瓷样品尺寸、质量,计算得出各个样品的实际密度,理论密度由 XRD 图谱精修分析得到。由实际密度 (ρ) 和理论密度 (ρ_t) 计算得到陶瓷的相对密度 (ρ_r),绘制图 1 三种密度与 x 的关系。由图 1 易得,随 $BiAlO_3$ 掺杂量的增加, ρ 和 ρ_t 均逐渐升高, ρ_r 先降低再升高,当 $x=0.004$ 时, ρ 和 ρ_r 均达到最大值,分别为 $4.470g/cm^3$ 和 96.628%。这在一定程度上说明适量掺杂 $BiAlO_3$ 可有效提高陶瓷致密度,进而有助于其物理和电学性能的提高。

表 1 陶瓷样品的尺寸、质量、实际密度和理论密度

x/mol	d/cm	t/cm	m/g	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	$\rho_t/g \cdot cm^{-3}$	$\rho_r/\%$
0.002	0.912	0.058	0.1566	4.135	4.410	93.764
0.0025	0.900	0.080	0.2134	4.195	4.575	91.694
0.0035	0.905	0.079	0.2132	4.198	4.592	91.420
0.004	0.915	0.082	0.2409	4.470	4.626	96.628

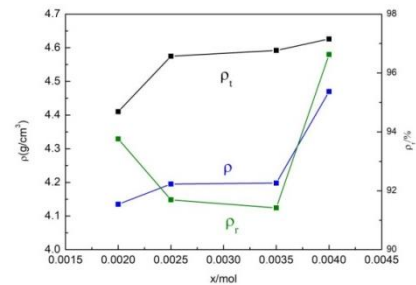


图 1 实验密度、理论密度和相对密度随 x 的变化

2.2 物相结构分析

铌酸钾-钾三元体系 KNN-0.055BZ-xBA 无铅压电陶瓷样品的 XRD 图谱如图 2 所示。图 2(a) 为 KNN-0.055BZ-xBA 陶瓷样品在室温下 2θ 在 $20^\circ \sim 60^\circ$ 范围的 XRD 图谱,图中各特征峰的出现表明所有样品均为标准钙钛矿结构;且峰较尖锐,半高宽小,表明晶粒较小,结晶良好;另外,图谱中没有出现杂质相的衍射峰,说明 $Ba^{2+}, Zr^{4+}, Al^{3+}, Bi^{3+}$ 完全溶入于陶瓷固溶体,没有产生第二相。为了进一步观察其相变,我们绘制了 2θ 在 $44^\circ \sim 48^\circ$ 范围内 XRD 扩展图谱,如图 1(b) 中所示。通过分析 44° 附近的高角度 (02) 衍射峰和低角度的 (20) 衍射峰相对强度的变化可以大致揭示 KNN 基陶瓷的相结构。当 $I(02)/I(200)$ 的比值等于 2 时,陶瓷的物相结构为正交相;当 $I(02)/I(200)$ 的比值为 0.5 时,陶瓷的物相结构为四方相;而立方相只存在一个 (200) 衍射峰。随着 $BiAlO_3$ 掺杂量的变化, 2θ 为 45° 附近的劈裂衍射峰逐步发生变化, $x=0.002$ 时, 2θ 在 45° 附近有两个即将融合的衍射峰, $x \geq 0.0025$ 时两个峰完全融成一个峰,进而说明随着 $BiAlO_3$ 掺杂量的增加,陶瓷由正交相转化为立方相^[15]。此外,由扩展图 2(c) 易得衍射峰大致呈左移趋势,说明掺杂使晶胞参数变大,晶面间距增加。

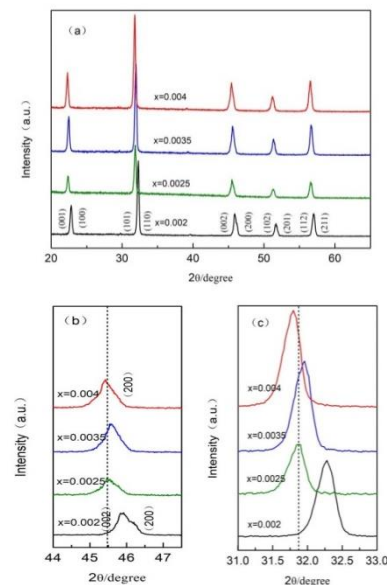


图 2 陶瓷样品 XRD 图谱与扩展图谱

2.3 介电性能分析

图 3 为 KNN-0.055BZ-xBA 无铅压电陶瓷样品在 1000kHz 频率下测得的相对介电常数 (ϵ_r) 随温度的变化曲线。由图可知：在测试温度范围内，样品出现了两个明显的介电峰，正交四方相相转变温度 (T_{0-T}) 介电峰和 Curie 温度 T_c 介电峰，分别对应了体系的正交相—四方相、四方相—立方相两个相转变温度，表明材料在升温过程中存在着相变。各组分陶瓷样品的介电常数随着温度的升高均出现先增大后减小的现象，在 $x=0.0035$ 时，Curie 温度介电常数峰 (ϵ_r) 达到最大值 (5905)。为了更清楚直观地观察到 BaZrO₃、BiAlO₃ 的掺杂对 KNN-BZ-xBA 三元体系的正交-四方相转变温度 (T_{0-T}) 的影响，绘制了正交到四方相相转变温度 (T_{0-T}) 介电峰的放大图谱，如图 4 所示。由图可知，KNN-BZ-xBA 陶瓷样品 ($x=0.002$ 、0.0025、0.0035、0.004) 的 T_{0-T} 值均在 130-140℃ 左右，相对纯的 KNN 的 T_{0-T} 值 (210℃)，均向室温方向移动。这在一定程度上表明，BaZrO₃、BiAlO₃ 的掺杂能够降低正交相—四方相相转变温度值，离在室温下构建多相共存的相界又进了一步。图 5 为 $x=0.0035$ 组分在不同频率下 ϵ_r 随温度的变化曲线，由图可知，随测试仪工作频率的不断加， ϵ_r 逐渐下降，但居里温度峰没有发生移动，进而表明样品具有典型的常规铁电材料的特性^[16]。

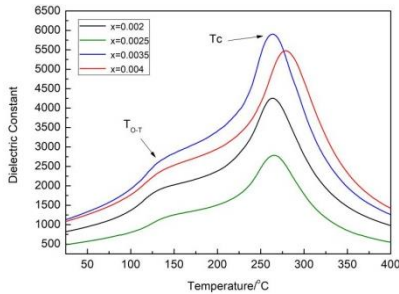


图 3 介电常数在不同 x 下随温度变化曲线

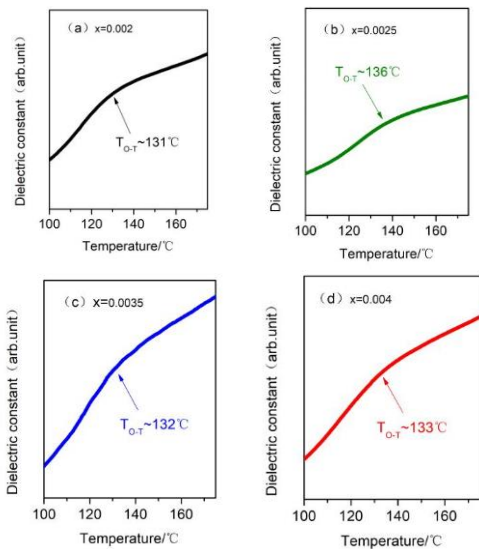


图 4 T_{0-T} 介电峰的放大图谱

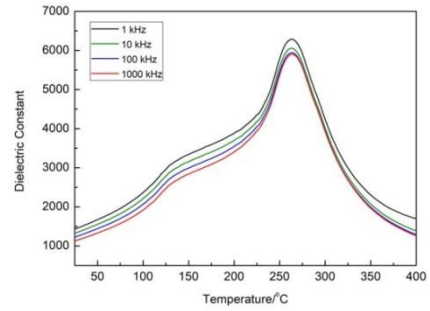


图 5 介电常数在不同频率下随温度变化曲线

2.4 压电性能分析

图 6 为在电压分别为 10kV 和 20kV 极化条件下，KNN-BZ-xBA 三元体系陶瓷样品的压电常数 d_{33} 随 BiAlO₃ 掺杂量 x 的变化曲线。由图 6 可以看出，随 x 的变化， d_{33} 也出现了明显的变化，当 $x=0.0035$ 时， d_{33} 达到最大值，两种电压下分别为 $178\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 、 $195\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 。以上结果表明，BaZrO₃ 和 BiAlO₃ 的适量掺杂能够提高 KNN 基无铅压电陶瓷的压电性能。

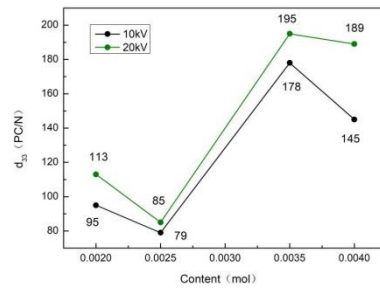


图 6 陶瓷样品的压电常数与 BiAlO₃ 含量关系

3 结论

采用传统固相烧结法制备了铌酸钠-钾三元体系 KNN-BZ-xBA 无铅压电陶瓷，并研究了 BaZrO₃ 和 BiAlO₃ 的掺杂以及 BiAlO₃ 掺杂量的变化对陶瓷样品相结构、致密度、介电性能及压电性能的影响，所得结论如下：

成功制备了 $(.945-x)\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{NbO}_3-0.055\text{BaZrO}_3-x\text{BiAlO}_3$ ($x=0.002$ 、0.0025、0.0035、0.004) 铌酸钠钾三元体系无铅压电陶瓷，该系列样品均具有纯的钙钛矿结构，无杂相生成。

与纯的 KNN 相比，KNN-BZ-xBA 三元体系无铅压电陶瓷的正交到四方相相转变温度 (T_{0-T}) 明显向室温方向移动 ($210^\circ\text{C} \rightarrow 130^\circ\text{C}$)，在 $x=0.0035$ 时，Curie 温度介电常数峰 (ϵ_r) 最大值 5905。

经 BaZrO₃ 和 BiAlO₃ 掺杂后的铌酸钠-钾三元体系 KNN-BZ-xBA 无铅压电陶瓷的压电性能明显提高，在 $x=0.0035$ 时，压电常数 (d_{33}) 达到最大值 $195\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 。

基金项目：巢湖学院中心专项项目 (XLY-201913)；国家级大学生创新训练项 (202110380011)；校级大学生创新训练项 (X202110380025)

[参考文献]

- [1]席凯彪.多元掺杂对 KNN 陶瓷相界构建和压电性能影响的研究[D].唐山:华北理工大学,2021.
- [2]邢洁,谭智,郑婷,等.铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的高压电活性研究进展[J].物理学报,2020,69(12):84-102.
- [3]Panda P K, Sahoo B, Thejas T S, et al. High d_{33} Lead-Free Piezoceramics: A Review[J]. Journal of Electronic Materials, 2022(51):938-952.
- [4]金丽,李学鹏,杜萧.KNN 基无铅压电陶瓷材料的研究进展[J].山东化工,2020,49(21):66-70.
- [5]Wu J G, Xiao D Q, Zhu J G. Potassium - sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics: recent advances and perspectives[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2015(26):9297-9308.
- [6]Ru zhong Zuo, Shi Su, Jian Fu, et al. Structures and electrical properties of $(\text{Na}_0.5\text{K}_0.5)\text{NbO}_3\text{-Li}(\text{Ta}_0.5\text{Nb}_0.5)\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of Materials Science:Materials in Electronics, 2009(20):469-472.
- [7]Zhuo Wang, Ding quan Xiao, Jia gang Wu, et al. New Lead-Free $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-x}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{ZrO}_3$ Ceramics with High Piezoelectricity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014,97(3):688-690.
- [8]Xiao peng Wang, Jiagang Wu, Dingquan Xiao, et al. Giant Piezoelectricity in Potassium-Sodium Niobate Lead-Free Ceramics[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014,136(7):2905-2910.
- [9]Kai Xu, Jun Li, Xiang Lv, et al. Superior piezoelectric properties in potassium-sodium niobate lead-free ceramics[J]. Advanced Materials, 2016, 28(38):8519-8523.
- [10]Peng Li, Jiwei Zhai, Bo Shen, et al. Ultrahigh Piezoelectric Properties in Textured $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -Based Lead-Free Ceramics[J]. Advanced Materials, 2018, 30(8):1705171.
- [11]Muhtar Ahart, Maddury Somayazulu, R E cohen, et al. Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics[J]. Nature, 2008, 451(7178):545-548.
- [12]Yue ming Li, Zong yang Shen, Fen Wu, et al. Enhancement of piezoelectric properties and temperature stability by forming an MPB in KNN-based lead-free ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2014(25):1028-1032.
- [13]Qiang Li, Ju Wang, Zhi yong Liu, et al. Enhanced energy-storage properties of BaZrO_3 -modified $0.80\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3\text{-}0.20\text{Bi}_0.5\text{K}_0.5\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2016(51):1153-1160.
- [14]Lai ming Jang, Zhi Tan, Jie Xing, et al. New potassium - sodium niobate ternary system with large piezoelectric coefficient and high Curie temperature[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016(27):9812-9820.
- [15]杨绳岩,魏瑞亭,吴圣扬. $\text{K}_{0.48}\text{Li}_{0.02}\text{Na}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ 压电陶瓷的制备与性能[J].硅酸盐学报,2020,48(4):1-5.
- [16]杨绳岩,张杨,李宏林. $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3)\text{-xCaZrO}_3$ 压电陶瓷的制备与性能[J].传感器与微系统,2020,39(9):24-30.

作者简介:杨绳岩(1982-)女,高级实验师,就职于巢湖学院,主要从事无机非金属材料工程专业教学与科研。