

乙醇基溶胶-凝胶法制备 BNKLT 粉体及压电陶瓷

姜 宁¹, 廖运文^{1,2}, 张林慧¹, 王文芳¹, 李 伟¹, 刘育芳¹

(1. 化学合成与污染控制 四川省重点实验室, 四川 南充 637009; 2. 西华师范大学 应用化学研究所, 四川 南充 637009)

摘 要:以乙醇为溶剂, 氧化物和碳酸盐为原料, 采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)法制备了 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.2}\text{Li}_{0.1})\text{TiO}_3$ (BNKLT) 纳米粉体和无铅压电陶瓷。利用 IR, TG-DSC, XRD, SEM 等测试技术研究了乙醇基 Sol-Gel 法制备 BNKLT 纳米粉体及无铅压电陶瓷的工艺参数。实验表明, 乙酰丙酮与钛酸四丁酯的摩尔比 $N \geq 1.0$ 时, 反应温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2.0\sim 2.5$ 时, 能制备出稳定性良好的乙醇基溶胶, 凝胶在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 内预烧即可获得单一钙钛矿结构的 BNKLT 纳米粉体, 晶粒大小约 $\varnothing 20\text{ nm}$, 并于 $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烧结出致密度较高的陶瓷。性能测试表明, 该方法制备的压电陶瓷俱有优良的电学性能: 压电常数 $d_{33}=192\text{ pC/N}$, 机电耦合系数 $k_p=0.32$, 介电常数 $\epsilon_r=1\ 096$, 介电损耗 $\tan \delta=0.039$, 品质因数 $Q_m=79$ 。

关键词:乙醇; 溶胶-凝胶(Sol-Gel)法; $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.2}\text{Li}_{0.1})\text{TiO}_3$; 纳米粉体; 无铅压电陶瓷

中图分类号: TN384

文献标识码: A

BNKLT Nano Powders and Lead-free Piezoelectric Ceramics Prepared by Ethanol-based Sol-Gel Method

JIANG Ning¹, LIAO Yunwen^{1,2}, ZHANG Linhui¹, WANG Wenfang¹, LI Wei¹, LIU Yufang¹

(1. Chemical Synthesis and Pollution Control Key Lab. of Sichuan Province, Nanchong 637009, China;

2. Institute of Applied Chemistry, China West Normal University, Nanchong 637009, China)

Abstract: Using ethanol as the solvent, oxides and carbonates as starting materials, the nano-powders and lead-free piezoelectric ceramics of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.2}\text{Li}_{0.1})\text{TiO}_3$ (BNKLT) were prepared by Sol-Gel method. Using the IR, TG-DSC, XRD, SEM and so on, the influence of process parameters on the nano-powders and lead-free piezoelectric ceramics by ethanol-based Sol-Gel method were studied. Experimental results showed that the stable, clear, transparent sol can be prepared when the stoichiometry of acetylacetone and tetrabutyl titanate is $(N) \geq 1.0$, the reaction temperature $\geq 60\text{ }^\circ\text{C}$ and $\text{pH}=2.0\sim 2.5$. The BNKLT nano-powders with pure perovskite structure were prepared at $600\text{ }^\circ\text{C}$, and the grain size of powders was about 20 nm , and the dense ceramics of BNKLT were sintered at $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$. Performance tests showed that piezoelectric ceramics were prepared by this method which have excellent electrical properties of $d_{33}=192\text{ pC/N}$, $k_p=0.32$, $\epsilon_r=1\ 096$, $\tan \delta=0.039$, $Q_m=79$.

Key words: ethanol; Sol-Gel method; $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.2}\text{Li}_{0.1})\text{TiO}_3$; nano powders; lead-free piezoelectric ceramics

0 引言

压电陶瓷在电子和微电子、超声换能、无损检测等领域应用广泛, 是一类重要的高技术功能材料^[1]。现今应用的压电陶瓷主要是 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 体系的铅基压电陶瓷, 但其体系中含有约 70% 的铅类氧化物, 在制备、使用和废旧处理过程中会给人类和环境带来严重危害, 因此, 研究和开发环境协调型的无铅压电陶瓷具有重要意义^[2-4]。在无铅压电陶瓷体系中, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) 体系的无铅压电陶瓷因具

有良好的电学性能, 低温烧结, 良好的声学性能, 使其研究广, 极具潜力取代传统的铅基压电陶瓷。其中 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_y\text{Li}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKLT) 系列以较低的烧结温度, 优异的电学性能而备受关注^[5-7]。获取高性能压电陶瓷的关键因素之一是其粉体的制备, 当今压电陶瓷粉体的制备主要采用固相合成法, 其粉体的制备预烧温度高, 组分不均, 且需长时间保温, 耗时耗能^[8-9]。溶胶-凝胶(Sol-Gel)法制备技术能克服以上缺点, 如组分均匀, 低温煅烧, 可制取

收稿日期: 2012-04-29

基金项目: 四川省应用基础研究基金资助项目(2011JY0058)

作者简介: 姜宁(1983-), 男, 山东荣成人, 硕士生, 主要从事功能材料的研究。通信作者: 廖运文(1971-), 男, 重庆开县人, 教授, 博士, 主要从事功能和催化材料的研究, E-mail: liao-yw@163.com。

纳米粉体等。但文献报道的 Sol-Gel 法以乙二醇或乙二醇甲醚及高级醇等为溶剂, 醋酸盐为原料, 造价高, 污染重, 难以实用化^[10-14]。因此, 本文采用廉价的低级醇乙醇作溶剂, 无机盐为原料, 探索一条低成本、实用化、稳定性好的 Sol-Gel 法工艺路线, 以期制备出 BNKLT 纳米粉体和无铅压电陶瓷。

1 实验

1.1 BNKLT 溶胶和凝胶的制备

将 Bi_2O_3 溶于浓硝酸中, 至无色澄清透明后冷却, 再将碳酸盐($\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$)的醋酸溶液加入其中, 获得 A 液。按乙酰丙酮与钛酸四丁酯的摩尔比为 0.5~3.0, 取定量乙酰丙酮加于钛酸四丁酯中, 加适量乙醇搅匀, 获得 B 液。60 °C 下, 将 B 液加入 A 液后, 用氨水调 $\text{pH}=2.0\sim 2.5$, 并补加适量乙醇, 搅拌至混合液呈黄色澄清透明, 放置陈化后得 BNKLT 溶胶, 配制溶胶浓度为 0.20~0.25 mol/L, 丁达尔效应明显。溶胶于 60~80 °C 除溶剂后得金黄色透明状凝胶, 凝胶 110 °C 预处理后得灰色自燃物。

1.2 BNKLT 纳米粉体及陶瓷的制备

将凝胶自燃后的灰色粉末于 600 °C 下预烧 1 h 后得 BNKLT 白色的纳米粉体, 取其纳米粉体, 经造粒, 压片, 排塑后于 1 050 °C 下烧结 1~2 h 得到 BNKLT 陶瓷。陶瓷经涂银、烧银后, 常温下, 硅油浴中施加 3.5~4.0 kV/mm 直流电场, 极化 20 min, 静置后测试电学性能。

1.3 样品的测试与表征

用 Nicolet360 型傅里叶红外光谱仪(IR)分析 BNKLT 凝胶分子结构, NETZSCH STA 449 F3 型同步热分析仪(TG-DSC)分析其粉体的预烧温度, D/MAX Ultima IV 型 X 线衍射仪(XRD)确定粉体及陶瓷的晶相结构, JSM-6510 型扫描电子显微镜(SEM)观察各样品微观形貌, HP4294A 型精密阻抗分析仪, TH2816B 型精密数字电桥, ZJ-3AN 型准静态 d_{33} 测量仪测试 BNKLT 无铅压电陶瓷的电学性能。

2 实验结果与讨论

2.1 乙酰丙酮与 Ti^{4+} 的摩尔比 N 及溶胶的 pH

表 1 为不同工艺参数下制备出 BNKLT 溶胶的状态。由表可知, N 值宜取 1.0~1.5, 乙酰丙酮的量少了, 制备不出溶胶, 钛酸四丁酯水解产生部分沉

淀, 乙酰丙酮的量过多, 虽然可制备出稳定的溶胶, 但浪费试剂; 且最好的成胶 $\text{pH}=2.0\sim 2.5$, pH 过低, 钛酸四丁酯难以水解, 过高则溶胶不稳定, 易聚沉。

表 1 工艺参数对溶胶状态的影响

参数	N 值		pH 值	
	<1.0	≥ 1.0	≤ 2.5	>2.5
状态	有沉淀	澄清	澄清	易沉淀

2.2 BNKLT 凝胶的红外光谱(IR)

图 1 为 BNKLT 干凝胶的红外光谱图。由图可看出, 以 Ti^{4+} 为中心的凝胶空间网络结构已完全形成, 3 419.69 cm^{-1} 为凝胶吸附水中的羟基振动吸收峰, 3 133.46 cm^{-1} 的峰则表明为凝胶呈环状结构, 2 424.57 cm^{-1} 和 1 763.46 cm^{-1} 处的弱峰为 C—H 的伸缩振动和 C=O 不对称伸缩振动峰, 1 384.62 cm^{-1} 处的强峰为甲基($-\text{CH}_3$)的特征峰, 1 064.38 cm^{-1} 和 1 003.38 cm^{-1} 为 C—C—键的伸缩振动峰, 828.36 cm^{-1} 附近的峰是 $-\text{NO}_3-$ 的特征峰, 表明硝酸根完全进入凝胶的骨架中, 参与凝胶的形成^[15-16]; 而低波数段的峰为 O—Ti—O—键的伸缩振动及 M—O—键吸附金属离子所致等(M 为 Na, K, Li, Bi)^[17-18]。

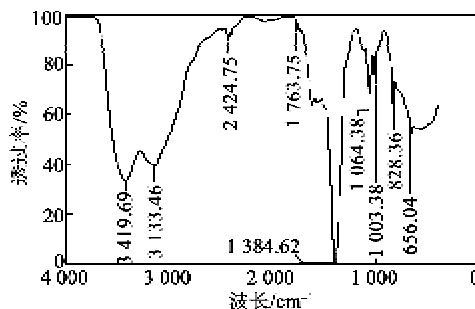


图 1 BNKLT 凝胶红外光谱(IR)

2.3 BNKLT 凝胶的同步热分析仪(TG-DSC)曲线

图 2 为 BNKLT 干凝胶的同步热分析仪(TG-DSC)曲线。由图中 TG 曲线说明, 干凝胶有较大的质量失重, 总失重为 -81.16%, 400~500 °C 为 -0.89%, 500~600 °C 为 -0.51%, 600~650 °C 为 -0.06%, 600 °C 后试样失重率已很低了, 质量变化趋于稳定, 因此粉体的预烧温度 ≥ 600 °C 即可。由图中 DSC 曲线可知, 凝胶在 115.5 °C 有一定的吸热量, 主要是凝胶中吸附水的挥发需吸收一定热量, 212.7 °C 时凝胶急剧放热, 源于凝胶中硝酸铵类物质的燃烧所致, 459.0 °C 凝胶有较大的放热量, 放热

峰弱且较宽,源于凝胶中碳类有机物的缓慢燃烧所致,因此粉体预烧时需要在此温度下适当的短时间保温,600 ℃后的 DSC 曲线趋于稳定,这与 TG 分析一致。因此粉体的预烧温度选择 600 ℃即可。

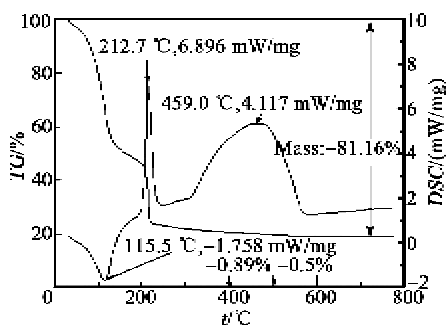


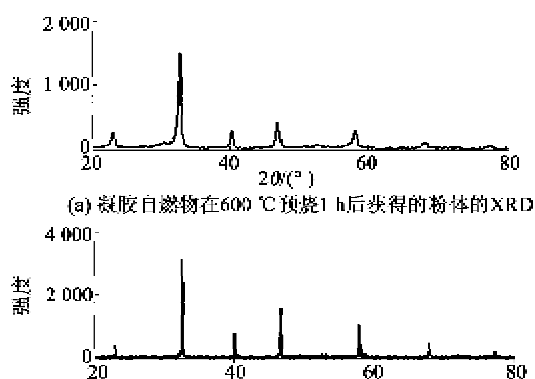
图2 BNKLT 凝胶 TG-DSC 曲线

2.4 BNKLT 粉体及陶瓷的 XRD

图3为粉体和陶瓷的 XRD 图。由图3(a)可看出,600 ℃下预烧1 h可制备出单一的钙钛矿结构的纳米粉体,这与 TG-DSC 曲线分析一致。根据 Scherrer 的晶粒估算公式:

$$D = K\lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

式中: K 为 Scherrer 常数,取 0.89; D 为晶粒尺寸; B 为积分半高宽度; θ 为衍射角,估算时需转化为弧度; λ 为 X 线波长,实验为 Cu 靶, λ 取 0.154 056 nm,估算出其粉体的晶粒尺寸约 20 nm。由图3(b)可知,说明由乙醇基 Sol-Gel 法制备的 BNKLT 的生坯片在较低温度(1 050 ℃)下烧结即可获得结晶良好的单一钙钛矿相陶瓷。



(a) 凝胶自燃物在600 ℃预烧1 h后获得的粉体的XRD
(b) BNKLT生坯片在1 050 ℃下烧结1~2 h获得的陶瓷的XRD
图3 BNKLT 粉体和陶瓷的 XRD 图

2.5 BNKLT 粉体及陶瓷的 SEM

图4为粉体和陶瓷的 SEM 图。由图4(a)、(b)可知,所制得的纳米粉体颗粒为 $\varnothing$ (100~200) nm,颗粒大小和 XRD 晶粒尺寸估算有差异,说明其纳米粉体有一定的团聚现象。由图4(c)、(d)可知,由

乙醇基 Sol-Gel 法制备的陶瓷表面和横截面均较致密,陶瓷晶粒大小均一,约为 $\varnothing$ (1.5~2.0) μm ,说明采用该方法陶瓷的烧结温度低于传统固相合成法(约为 1 100 ℃)的烧结温度。

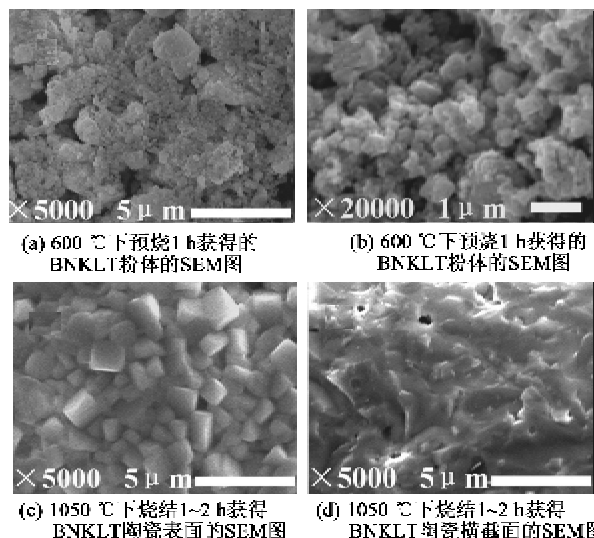


图4 粉体和陶瓷的 SEM 图

2.6 BNKLT 无铅压电陶瓷的电学性能

表2为经由乙醇基溶胶-凝胶法制备的 BNKLT 无铅压电陶瓷在常温条件下极化 20 min 的电学性能数据,说明 1 050 ℃烧结的瓷片经常温短时间内即可极化出性能良好的压电陶瓷。

表2 BNKLT 无铅压电陶瓷的电学性能表

$d_{33}/(\text{pC/N})$	k_p	ϵ_r	$\tan \delta$	Q_m
192	0.32	1 096	0.039	79

3 结束语

本文采用廉价的乙醇作溶剂,氧化物和碳酸盐为原料,取代了污染度较高且昂贵的高级醇和有机盐,探索出一条低成本、环境友好的溶胶-凝胶工艺路线,在较低温度下制备出了 BNKLT 纳米粉体和陶瓷(陶瓷传统固相合成法烧结温度 $\geq 1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$,其粉体预烧温度 $\geq 800\text{ }^\circ\text{C}$)和极化的常温化。分析出乙醇基溶胶-凝胶法制备 BNKLT 无铅压电陶瓷的最佳工艺条件: N 值宜取 1.0~1.5,溶胶成胶 pH 宜取 2.0~2.5,粉体预烧为 600 ℃、1 h,陶瓷的烧结温度为 1 050 ℃、1~2 h,常温下极化。

参考文献:

- [1] 侯敦敏,肖定全,朱建国,等. 无铅压电陶瓷研究开发进展[J]. 压电与声光,2003,25(2):127-132.
LIN Dunmin, XIAO Dingquan, ZHU Jianguo, et al. Re-

- cent progresses of lead-free piezoelectric ceramics[J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2003, 25(2):127-132.
- [2] 贺敦敏,肖定全,朱建国,等. 从发明专利看无铅压电陶瓷的研究与发展-无压电陶瓷 20 年发明专利分析之一[J]. *功能材料*, 2003, 34(3):250-253.
- [3] 郝俊杰,李龙士,王晓慧,等. 无铅压电陶瓷材料的研究现状[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(2):189-195.
- [4] TSURUMI T, HOSHINA T, TAKEDA H, et al. Problems and future of lead-free piezoelectric materials [J]. *Materials Integration*, 2011, 24(12):62-72.
- [5] LIN Dunmin, XIAO Dingquan, ZHU Jianguo, et al. Piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(6):062901/1-3.
- [6] LIAO Yunwen, XIAO Dingquan, LIN Dunmin, et al. The effects of CeO_2 -doping on piezoelectric and dielectric properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics[J]. *Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2006, 133(1/3):172-176.
- [7] LIN Dunmin, KWOK K W. Ferroelectric and piezoelectric properties of $[(\text{Bi}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(18):4953-4958.
- [8] 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, 11(23):62-65.
- [9] 廖运文,肖定全. 无铅 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的制备工艺研究[J]. *压电与声光*, 2009, 31(2):277-279.
- LIAO Yunwen, XIAO Dingquan. Study on the preparation technique of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}\text{TiO}_3$ leadless piezoelectric ceramics[J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2009, 31(2):277-279.
- [10] 符春林,蔡苇,邓小玲,等. 溶胶-凝胶法制备铁电薄膜材料研究进展[J]. *无机盐工业*, 2008, 6(40):9-12.
- [11] 齐兵,何夕云,丁爱丽,等. 水基溶胶-凝胶法制备 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜及其介电性能研究[J]. *无机材料学报*, 1998, 13(3):389-395.
- [12] CHEN Xiaoming, LIAO Yunwen, WANG Huaiping, et al. Phase structure and electric properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.825}\text{K}_{0.175})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics prepared by a Sol-Gel method[J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2009, 493(1/2):368-371.
- [13] WU Yunyi, WANG Xiaohui, LI Longtu. Effect of Sc doping on the structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films prepared by Sol-Gel processing[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(8):2518-2522.
- [14] CERNEA M, VASILE B S, CAPIANI C, et al. Dielectric and piezoelectric behaviors of NBT-BT_{0.05} processed by Sol-Gel method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(1):133-139.
- [15] 林贤福. 现代波谱分析法[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2009.
- [16] PARK Y I, KIM C E, LEE H W. Effects of catalyst and solvent on PbTiO_3 fibers prepared from triethanolamine complexed titanium isopropoxide[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1999, 14(2):149-162.
- [17] KIM C E, PARK Y I, LEE H W. Preparation of Pb-TiO_3 fibers using triethanolamine-complexed alkoxide. department of ceramic engineering[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, 16(2):96-100.
- [18] KITAOKA K, TAKAHARA K, KOZUKA H, et al. Sol-Gel processing of transparent PLZT $((\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3)$ fibers. [J] *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1999, 16(1/2):183-193.
- (上接第 268 页)
- [15] 李月明,陈文,徐庆,等. Sb_2O_3 掺杂 $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 无铅压电陶瓷的压电与介电性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(2):273-276.
- [16] 樊慧庆,邹敏江. 掺杂三氧化二锑的钛酸铋钠钾陶瓷的显微结构和电学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(4):529-533.
- [17] YOSHII K, HIRUMA Y, NAGATA H, et al. Electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2006, 45(5B):4493-4496.
- [18] 宋瑞雪,李会录,程卫星,等. NBT-KBT-BT 系弛豫铁电体的弥散相变研究[J]. *压电与声光*, 2007, 29(6):713-716.
- SONG Ruixue, LI Huilu, CHENG Weixing, et al. Investigation on Diffuse Phase Transition of NBT-KBT-BT Ferroelectric Relaxors [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2007, 29(6):713-716.
- [19] ZHOU Q, ZHOU C R, LI W Z, et al. Microstructure and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaSbO}_3$ ceramics [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, 72:909-913.
- [20] SETTER N, CROSS L E. The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior in ferroelectrics [J]. *J Appl Phys*, 1980, 51(8):4356-4360.