

# KNNS-BNKZ 无铅压电陶瓷的制备及其电性能研究

郭艺婷<sup>1</sup>, 许杰<sup>1</sup>, 刘宇刚<sup>2</sup>, 张华伟<sup>2</sup>, 李占京<sup>2</sup>, 高峰<sup>1</sup>

(1. 西北工业大学 材料学院凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072; 2. 西安飞行自动控制研究所 光学部, 陕西 西安 710065)

**摘要:**采用传统固相法中的直接合成法和两步合成法制备了  $0.96(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3-0.04(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$  (KNNS-BNKZ) 无铅压电陶瓷, 研究了 (Bi, Na, K)ZrO<sub>3</sub> 添加方式, 以及 Sb 摩尔分数对 KNNS-BNKZ 材料显微组织结构和电性能的影响规律。结果表明, 采用直接合成法得到的 KNNS-BNKZ 陶瓷在室温下为四方相, 而采用两步合成法得到的陶瓷在室温下为正交-四方两相共存, 且随着 Sb 摩尔分数的增加, 陶瓷材料的密度增大, 室温下的相对介电常数增大, 压电常数增大, 居里温度降低。采用两步合成法制备的 Sb 摩尔分数为 0.06 的 KNNS-BNKZ 陶瓷具有最佳电性能: 室温下, 相对介电常数  $\epsilon_r = 1\ 659$ , 介电损耗  $\tan \delta = 0.038$ , 居里温度  $T_C = 243\ ^\circ\text{C}$ , 压电常数  $d_{33} = 138\ \text{pC/N}$ 。

**关键词:**  $0.96(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3-0.04(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$  (KNNS-BNKZ); 直接合成法; 两步合成法; 无铅压电陶瓷; 多晶型转变

中图分类号: TN384; TM282

文献标识码: A

DOI: 10.11977/j.issn.1004-2474.2018.01.019

## Study on Preparation and Electrical Properties of KNNS-BNKZ Lead-Free Piezoelectric Ceramics

GUO Yiting<sup>1</sup>, XU Jie<sup>1</sup>, LIU Yugang<sup>2</sup>, ZHANG Huawei<sup>2</sup>, LI Zhanjing<sup>2</sup>, GAO Feng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Optical Department Xi'an Flight Automation Control Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The  $0.96(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3-0.04(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$  (KNNS-BNKZ) lead-free piezoelectric ceramics were prepared by the direct synthesis and two-step synthesis method. The effects of different addition ways of the (Bi, Na, K)ZrO<sub>3</sub> (BNKZ) and the amount of Sb on the microstructure and electrical properties of KNNS-BNKZ ceramics were studied. The results showed that the phase structure of KNNS-BNKZ ceramics prepared by direct synthesis method were tetragonal phase at room temperature, while the ceramics prepared by two-step synthesis were orthorhombic-tetragonal co-existence. The density, the dielectric constant  $\epsilon_r$ , the piezoelectric coefficient  $d_{33}$  of samples prepared by two-step synthesis method increased with the increase of Sb content, while the Curie temperature ( $T_C$ ) decreased. And the optimized electrical properties can be obtained when the Sb content was 0.06, with  $\epsilon_r$  of 1 659,  $\tan \delta$  of 0.038,  $T_C$  of  $243\ ^\circ\text{C}$ , and  $d_{33}$  of  $138\ \text{pC/N}$ .

**Key words:** KNNS-BNKZ; direct synthesis; two-step synthesis; lead-free piezoelectric ceramics; polymorphic phase transition

## 0 引言

压电陶瓷是一种能够实现机械能和电能相互转换的功能陶瓷材料。目前, 世界上广泛应用的压电陶瓷材料是以  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  为代表的铅基压电陶瓷, 它具有非常好的压电性能, 较低的烧结温度和较高的居里温度 ( $T_C$ ), 但此类材料中含有大量的铅,

污染大气环境, 损害人类健康。随着人们生态环境保护意识的提高和人类社会可持续发展的要求, 多数国家禁止使用含铅的材料, 研究和开发环境友好型的无铅压电陶瓷材料及相应的制备技术以替代传统铅基压电材料迫在眉睫<sup>[1-3]</sup>。

目前报道的或可被考虑的无铅压电陶瓷体系从

收稿日期: 2017-04-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11372249); 航空科学基金资助项目(20140853013); 凝固技术国家重点实验室自主研究课题基金资助项目(137-QP-2015)

作者简介: 郭艺婷(1993-), 女, 山西运城人, 硕士生, 主要从事无铅压电陶瓷的研究。通信作者: 高峰(1976-), 教授, 博士生导师, 博士。

晶体结构上主要分为铌青铜系无铅压电陶瓷、铋层状系无铅压电陶瓷与钙钛矿系无铅压电陶瓷 3 大类。其中,钙钛矿结构的铌酸钾钠(KNN)基无铅压电陶瓷因具有较高的居里温度、相对优异的温度稳定性而备受关注,但其压电性能却有待提高<sup>[1-2]</sup>。通过提高 KNN 陶瓷材料的菱方-正交相变温度至室温,或者降低正交-四方相变温度至室温,使室温附近存在多晶型转变(PPT)区域,能够提高 KNN 基压电材料在室温下的压电性能。

现有研究表明,(Bi, Na, K)ZrO<sub>3</sub>(BNKZ)可以同时降低正交-四方相变温度和提高菱方-正交相变温度,使(K, Na)(Nb, Sb)O<sub>3</sub>-(Bi, Na, K)ZrO<sub>3</sub> 系列陶瓷压电常数大幅提高<sup>[4-8]</sup>。然而,该系列陶瓷制备过程中 BNKZ 添加工序对其结构、性能的影响鲜有人提及。因此,本文通过直接合成法与两步合成法不同工艺的对比,研究了材料成分及 BNKZ 添加工序对(K, Na)(Nb, Sb)O<sub>3</sub>-(Bi, Na, K)ZrO<sub>3</sub> 无铅压电陶瓷微观组织结构及电性能的影响规律,为后续进一步提升该材料体系的压电性能提供实验依据。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

材料组分为 0.96(K<sub>0.48</sub>Na<sub>0.52</sub>)(Nb<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>-0.04(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.18</sub>)<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>ZrO<sub>3</sub>(KNNS-BNKZ),其中  $x=0.04, 0.05, 0.06$  (摩尔分数)。原料为分析纯的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 分别采用直接合成法和两步合成法制备 KNNS-BNKZ 陶瓷材料。直接合成法是将各氧化物原料按化学计量比称量,以酒精为介质球磨 12 h,烘干后,在 850 °C 煅烧 6 h 直接得到 KNNS-BNKZ 预烧粉。两步合成法首先制备前驱体 BNKZ,即将 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料称量、混合球磨后,于 780 °C 预烧 4 h 获得 BNKZ 粉体;其次,将 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料称量、混合球磨后,在 880 °C 预烧 6 h 获得 KNNS 粉体;最后,按照化学计量比称量 KNNS-BNKZ 预烧粉,混合球磨 12 h,烘干后,在 850 °C 预烧 6 h 制备出 KNNS-BNKZ 预烧粉。将两种方法得到的 KNNS-BNKZ 预烧粉分别进行造粒、压片、排胶后,于 1 120 °C 保温 3 h 烧结得到 KNNS-BNKZ 陶瓷样品。样品打磨抛光后涂覆银电极,在硅油中以 3 kV/mm 的电压极化 20 min 进行电性能的测试。

## 1.2 分析测试

采用 Panalytical(帕纳科)分析仪器公司的 X'Pert PRO 衍射仪分析并测定试样的相组成;采用 ZEISS SUPRA55 型扫描电子显微镜(SEM)观察陶瓷的显微组织结构;采用 PST-2000HL 型高温介温谱仪测试温谱,得到  $T_C$ 、介电常数( $\epsilon_r$ )和介电损耗( $\tan \delta$ );采用中科院声学所的 JZ-4 型 d<sub>33</sub> 准静态测试仪测试样品的压电常数 d<sub>33</sub>。

## 2 实验结果分析及讨论

### 2.1 KNNS-BNKZ 陶瓷的微观组织结构

图 1 为 KNNS 预烧粉的 XRD 图谱。由图可看出,KNNS 在 880 °C 保温 6 h 后为钙钛矿结构,且存在少量的杂相。通过与标准 PDF 卡片对比确定其为 K<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>21</sub>,推测在 KNNS 预烧过程中发生如下反应:

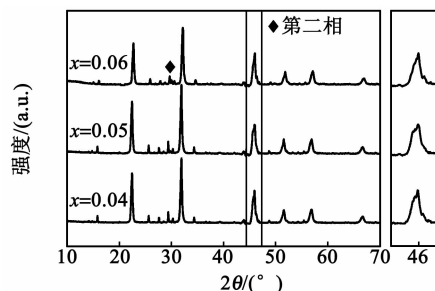


图 1 KNNS 预烧粉的 XRD 图

图 2 为由两种工艺得到的 KNNS-BNKZ 陶瓷样品的 XRD 图谱。由图可看出,KNNS-BNKZ 陶瓷样品均为典型的钙钛矿结构,这表明 KNNS 与 BNKZ 完全固溶。此外,随着 Sb 摩尔分数的增加,

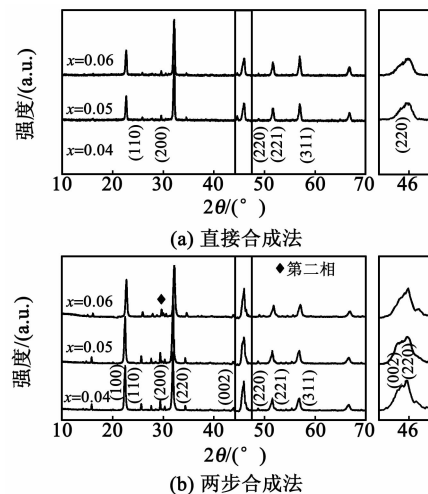


图 2 KNNS-BNKZ 陶瓷的 XRD 图

图1、2中衍射峰稍向右偏移,这是由于Sb离子的加入导致晶面间距减小,从而衍射峰增大。同时,采用两步合成法制备的陶瓷样品存在少量杂相,这表明KNNS粉体预烧过程中形成的 $K_2Nb_8O_{21}$ 在高温过程中仍稳定存在于样品中。将图2中 $45^\circ$ 衍射角附近局部放大可见,采用直接合成法得到的KNNS-BNKZ陶瓷在室温下为四方相,而两步合成法得到的陶瓷在室温下存在由正交相向四方相过度转变的两相共存区域,即在 $x=0.04\sim 0.06$ 内形成了由正交相和四方相共存的PPT区域。

图3为不同制备方法得到的KNNS-BNKZ陶瓷的自然断面SEM照片。由图可看出,当材料组

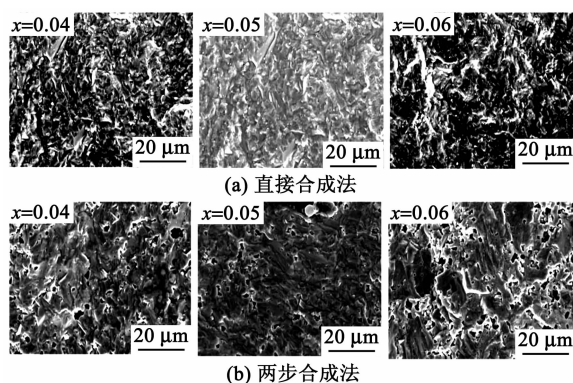


图3 KNNS-BNKZ不同组分陶瓷在不同合成方法

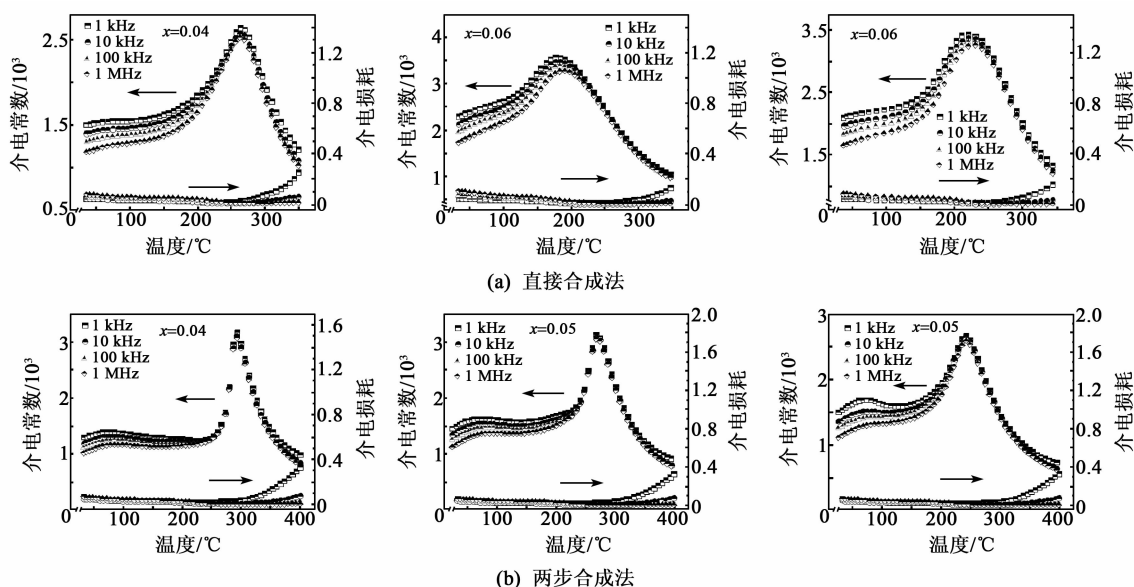


图4 KNNS-BNKZ陶瓷介电常数及介电损耗变化图

图5为KNNS-BNKZ陶瓷的 $T_C$ 和 $d_{33}$ 随Sb摩尔分数的变化图。由图5(a)可见,无论是直接合成法还是两步合成法,KNNS-BNKZ陶瓷的 $T_C$ 均随着Sb摩尔分数的增加而降低,这是由于基体中加入了较低的物质所导致。其中, $x=0.04$ 时,采用直

接相同时,采用直接合成法得到的陶瓷非常致密,几乎无气孔存在;而采用两步合成法制备的样品致密化程度较低,存在较多气孔。此外,KNNS-BNKZ陶瓷具有立方块状生长的特点,且直接合成法制备的KNNS-BNKZ陶瓷晶粒尺寸远小于两步合成法制备的样品。当 $x=0.04$ 时,陶瓷结晶性较差,存在大量的玻璃相,但随着Sb摩尔分数的增加,晶粒逐渐变得更清晰,结晶性增强。

## 2.2 KNNS-BNKZ陶瓷的电性能

图4为KNNS-BNKZ陶瓷 $\epsilon_r$ 及 $\tan \delta$ 随温度变化图。对比图4(a)、(b)可看出,直接合成法制备的陶瓷介电谱中只存在一个峰,对应四方-立方相转变,在低温阶段无正交-四方相转变,这表明正交-四方相转变温度由于BNKZ的加入而降低到室温以下,因此,采用直接合成法制备的KNNS-BNKZ陶瓷在室温下为四方单相。两步合成法制备样品在 $70^\circ\text{C}$ 左右存在一个微弱的峰,对应正交-四方相的转变,这表明两步合成法中单独合成的BNKZ在烧结过程中降低了正交-四方相的转变温度,故采用该方法制备的样品在室温下为正交-四方(O-T)两相共存,结果与室温时KNNS-BNKZ陶瓷相结构(见图2(b))的测试结果一致。

接合成法与两步合成法制备KNNS-BNKZ陶瓷的 $T_C$ 分别为 $264^\circ\text{C}$ 和 $292^\circ\text{C}$ 。由图5(b)可见,采用直接合成法制备的KNNS-BNKZ陶瓷 $d_{33}$ 随着Sb摩尔分数的增加先减小后增大;采用两步合成法制备的KNNS-BNKZ陶瓷 $d_{33}$ 随着Sb摩尔分数的增加

而增大,当  $x=0.06$  时,  $d_{33}=138\text{ pC/N}$ 。此外,采用两步合成法制备的 KNNS-BNKZ 陶瓷的  $d_{33}$  相对较高,这是由于室温下存在正交-四方两相共存区域,使得自发极化取向增多,在外加电场的作用下,电畴反转的可能性增强。

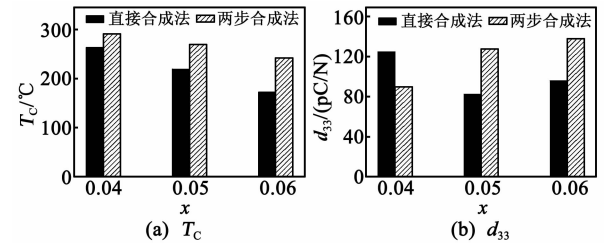


图 5 KNNS-BNKZ 陶瓷  $T_c$  和  $d_{33}$  随  $x$  变化图

表 1 为 KNNS-BNKZ 陶瓷的电性能参数。结合图 4 和表 1 可知,同一种合成方法制备的 KNNS-BNKZ 陶瓷在室温下的  $\epsilon_r$  随着 Sb 摩尔分数的增加而增加。其中,直接合成法制备的 KNNS-BNKZ 陶瓷,其  $\epsilon_r$  从 1 628 增加到 2 458,两步合成法制备的 KNNS-BNKZ 陶瓷的  $\epsilon_r$  从 1 259 增加到 1 659。采用直接合成法制备的样品的  $\epsilon_r$  高于两步合成法制备的样品。从 KNNS-BNKZ 陶瓷的相结构和微观组织形貌的分析可知,直接合成法制备的样品在室温时为四方单相,但因其晶粒尺度较小,小晶粒中畴密度的增加与畴壁面积的增大导致 KNNS-BNKZ 陶瓷介电常数较大,且随着 Sb 摩尔分数的增加,陶瓷  $T_c$  降低,偶极子振动加剧,相对介电常数增大。两步合成法制备的陶瓷在室温下处于正交相与四方相共存区域,由图 4(b)可见,KNNS-BNKZ 陶瓷由

正交相向四方相转变的  $T_{O-T}$  温度随着 Sb 摩尔分数的增加而下降。因此,随着 Sb 摩尔分数的增加,相同温度下 KNNS-BNKZ 陶瓷中四方相所占比例增多,介电常数增大。

表 1 KNNS-BNKZ 陶瓷的电性能参数

样品	直接合成法			两步合成法		
	$x=0.04$	$x=0.05$	$x=0.06$	$x=0.04$	$x=0.05$	$x=0.06$
$\epsilon_r$	1 628	2 256	2 458	1 259	1 521	1 659
$\tan \delta$	0.050	0.047	0.045	0.049	0.099	0.038
$T_c / ^\circ\text{C}$	264	220	173	292	270	243
$d_{33} / (\text{pC} \cdot \text{N}^{-1})$	125	83	96	90	128	138

图 6 为 1 kHz 下 KNNS-BNKZ 陶瓷的  $\ln(1/\epsilon-1/\epsilon_m)$  与  $\ln(T-T_c)$  关系曲线。根据 Uchino-Nomura 方程<sup>[9]</sup>,即修正后的居里-外斯定律,通过线性拟合得到陶瓷的弥散系数  $\gamma$ ,所有试样的  $\gamma$  均位于 1~2,表现出典型的弛豫特性。对于直接合成法,  $x=0.04、0.05、0.06$  时,  $\gamma$  分别为 1.76、1.84、1.93;对于两步合成法,  $\gamma$  分别为 1.34、1.52、1.62,这表明该陶瓷是典型的弛豫铁电体,且弛豫特性随着 Sb 摩尔分数的增加而增强。对于 KNNS-BNKZ 陶瓷样品,半径为 0.141 nm 的 Sb 离子取代半径为 0.147 nm 的 Nb 离子,造成晶格畸变;晶格畸变现象随着 Sb 离子摩尔分数的增加愈发明显,因此,弛豫特性依次增强。此外,采用直接合成法制备 KNNS-BNKZ 陶瓷样品时,由于 Bi, Zr, Sb 等离子同时加入,且烧结过程中存在离子扩散现象,会导致

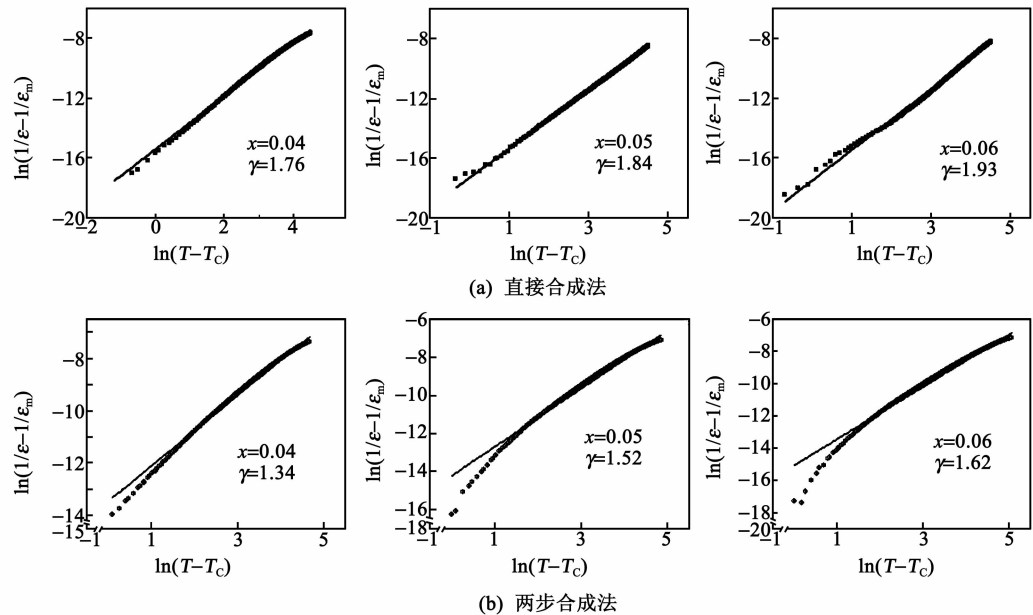


图 6 KNNS-BNKZ 陶瓷  $\ln(1/\epsilon-1/\epsilon_m)$  与  $\ln(T-T_c)$  关系曲线

Zr, Bi 等离子进入晶格间隙中,晶格畸变较强,弛豫特性明显;而采用两步合成法制备样品时,BNKZ 先驱体在预烧时合成,弛豫现象只与 Sb 离子的掺杂导致的晶格畸变有关,因此,弛豫特性弱于直接合成法。

### 3 结 束 语

本文分别采用直接合成法和两步合成法制备了 KNNS-BNKZ 无铅压电陶瓷。结果表明,两种方法制备的样品均为钙钛矿结构。其中,采用两步合成法制备的 KNNS-BNKZ 陶瓷中除钙钛矿相外,还有第二相  $K_2Nb_8O_{21}$  生成;同时,采用两步合成法可以制备出室温下 O-T 两相共存的陶瓷,且随着 Sb 摩尔分数的增加,陶瓷材料的密度增大,室温下的相对介电常数增大,居里温度降低,压电常数增大。当  $x=0.06$  时,室温下相对介电常数为 1 659,介电损耗为 0.038,居里温度为 243 ℃,压电常数为 138 pC/N。

### 参考文献:

- [1] CROSSLE. Lead-free at last[J]. Nature, 2004, 432(4): 24-25.
- [2] 赁敦敏,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. Recent progresses of lead-free piezoelectrics ceramics [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2003, 25(2): 127-132.
- [3] 孙鑫楠,燕小斌,朱梓晔,等.  $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3-(Ba_{0.85}Ca_{0.15})TiO_3$  无铅压电陶瓷的结构与性能[J]. 压电与声光, 2016, 38(1): 24-27.  
SUN Xinnan, YAN Xiaobin, ZHU Ziyue, et al. Micro-structure and electrical properties of  $(Ba_{0.5}Ca_{0.5})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3-(Ba_{0.85}Ca_{0.15})TiO_3$  lead-free piezoelectric ceramics[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2016, 38(1): 24-27.
- [4] WU Jiagang, XIAO Dingquan, ZHU Jianguo. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(7): 2559-2595.
- [5] WANG Xiaopeng, WU Jiagang, CHENG Xiaojing, et al. Rhombohedral-tetragonal phase boundary and electrical properties of new  $K_{0.48}Na_{0.52}Nb_{0.98}Sb_{0.02}O_3-Bi_{0.5}Na_{0.5}ZrO_3$  lead-free piezoceramics[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(49): 495305.
- [6] ZHANG Binyu, WU Jiagang, CHENG Xiaojing, et al. Lead-free piezoelectrics based on potassium-sodium niobate with giant  $d_{33}$  [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(16): 7718-7725.
- [7] WANG Xiaopeng, WU Jiagang, XIAO Dingquan, et al. Large  $d_{33}$  in  $(K, Na)(Nb, Ta, Sb)O_3-(Bi, Na, K)ZrO_3$  lead-free ceramics [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(12): 4122-4126.
- [8] LV Xiang, WU Jiagang, YANG Shuang, et al. Identification of phase boundaries and electrical properties in ternary potassium-sodium niobate-based ceramics [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(29): 18943-18953.
- [9] UCHINO K, NOMURA S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals [J]. Ferroelectrics, 1982, 44(1): 55-61.

## 读者信息反馈卡(2018 年第 1 期)

▲您目前最感兴趣的技术问题:\_\_\_\_\_

▲您认为本期最佳文章:\_\_\_\_\_理由:\_\_\_\_\_

▲您认为本期欠佳文章:\_\_\_\_\_理由:\_\_\_\_\_

▲您希望本刊增加哪些内容:\_\_\_\_\_

读者姓名:\_\_\_\_\_通信地址:\_\_\_\_\_邮码:\_\_\_\_\_

复印有效