

Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃无铅压电陶瓷的制备与性能

Synthesis and Properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃
Lead-free Piezoelectric Ceramics

张昌松, 郭晨洁

(陕西科技大学 机电学院, 西安 710021)

ZHANG Chang-song, GUO Chen-jie (Department of Mechanical and Electrical, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

摘要: 采用传统的干压成型法制备了 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃无铅压电陶瓷, 研究了不同 K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃含量对 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃陶瓷的微观结构与电性能的影响规律。结果表明, Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃无铅压电陶瓷随 K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃含量增加, 晶格常数增大, 密度减小, 晶粒尺寸减小, 压电常数先增大后减小, 介电常数增大, 介电损耗增加, 机械品质因数下降, 而居里温度不断升高, 在 200℃附近存在由铁电相向反铁电相转变的一个相变点, 组分为 0.84 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-0.16 K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃的陶瓷位于准同型相界附近, 具有最佳的压电性能。

关键词: Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃; 无铅压电陶瓷; 电性能

中图分类号: TB83 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)08-0045-04

Abstract: Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ lead-free piezoelectric ceramics was prepared by traditional method, the effects of different contents of K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ on the microstructure and electric properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics were investigated. The results showed that Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ lead-free piezoelectric ceramics had the following properties with the K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ content increasing: lattice constant, dielectric constant and dielectric dissipation increased, density, particle size and mechanical quality factor decreased, piezoelectric constant increased firstly, and then decreased, curie temperature moved to higher temperature, and underwent a phase transition of ferroelectric antiferroelectric at 200℃. 0.84NBT-0.16KBT ceramics is closed to morphotropic phase boundary (MPB) and has the best properties.

Key words: Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃; lead-free piezoelectric ceramics; electric property

随着人们环保意识的增强, 无铅压电材料的研究和开发成为当前压电铁电材料领域的研究热点之一。对该类材料的研究目前主要集中在 BaTiO₃基无铅压电陶瓷, 铋层状结构无铅压电陶瓷, 铋酸盐系无铅压电陶瓷和 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃基无铅压电陶瓷等体系, 其中 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃基无铅压电陶瓷被认为是最有前途的无铅压电陶瓷体系之一。

纯 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (简称 NBT) 陶瓷是 1960 年由 Smolensky 等人发明的 A 位复合离子钙钛矿型铁电体, 其居里温度为 320℃, 室温下为三方铁电相, 具有介电常数小及声学性能好等优点, 同时该铁电陶瓷具有大的剩余极化强度 ($P_r = 38\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 和高的矫顽场 ($E_c = 7.3\text{kV}/\text{mm}$) 等特点^[1-8]。

K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (简称 KBT) 基压电陶瓷具有与 NBT 相似的性质, 是 A 位由复合离子占据的钙钛矿

型铁电体, 其居里温度为 380℃, 室温下为四方相, 与 NBT 能在整个组成范围内形成固溶体^[9-15]。

本工作通过传统的陶瓷成型方法制备出 NBT-KBT 陶瓷, 确定出该陶瓷的准同型相界, 研究了 KBT 含量对 NBT-KBT 陶瓷的微观结构及电性能的影响规律。

1 实验

采用传统电子陶瓷合成工艺制备材料, 以分析纯的 Bi₂O₃, TiO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃ 为原料, 如表 1 所示的组分进行计算, 首先将原材料按摩尔配比称量后球磨 12h, 烘干后经 850℃保温 4h 预烧。球磨粉碎后, 经造粒、干压成型、除去粘结剂, 制成 $\phi 12\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 圆片状的素坯试样, 于 1190℃烧结 6h 成瓷。

表 1 NBT-KBT 陶瓷的组分与编号

Table 1 The composition and number of NBT-KBT ceramics

| Number | Sample | Composition |
|--------|-----------------|---|
| N1 | 0.93NBT-0.07KBT | (Na _{0.93} K _{0.07}) _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ |
| N2 | 0.87NBT-0.13KBT | (Na _{0.87} K _{0.13}) _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ |
| N3 | 0.84NBT-0.16KBT | (Na _{0.84} K _{0.16}) _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ |
| N4 | 0.80NBT-0.20KBT | (Na _{0.80} K _{0.20}) _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ |
| N5 | 0.77NBT-0.23KBT | (Na _{0.77} K _{0.23}) _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ |

2 实验结果与分析

2.1 KBT 含量对 NBT-KBT 陶瓷相结构及微观形貌的影响

图 1 示出不同 KBT 含量的 NBT-KBT 陶瓷试样的 XRD 图谱, 从中可见均形成了 100% (质量分数) 的钙钛矿结构, 最强衍射峰为 (110) 面。此外, 在图中观察到 (220) 面的衍射峰有双峰出现, 表明有四方相出现。在标准的 KBT 衍射卡片 (00-036-0339) 中, KBT 为四方晶胞, $a = b = 0.395 \text{ nm}$, $c = 0.4013 \text{ nm}$, (220) 晶面对应的 2θ 衍射角为 67.583° , 晶面间距为 0.1385 nm ; 而在 NBT 的标准衍射卡片 (01-089-3109) 中, NBT 为立方晶胞, $a = b = c = 0.385 \text{ nm}$, (220) 晶面对应的 2θ 衍射角为 68.124° , 晶面间距为 0.13753 nm , 在实际的 N1—N5 试样中, (220) 晶面双峰位置正好与标准卡片相对应。

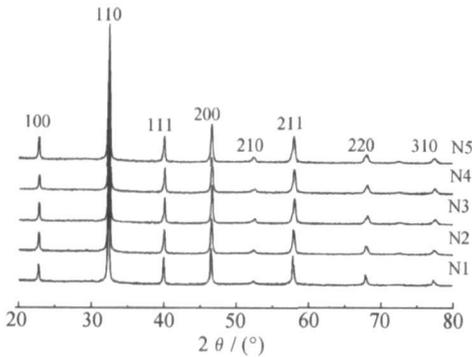


图 1 不同 KBT 含量陶瓷试样的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD patterns of BNKT ceramics with different content of KBT

采用最小二乘法计算出各组分陶瓷的晶格常数, 结果如图 2 所示, 可见 NBT-KBT 陶瓷试样的晶格常数随 KBT 含量的增加而增大, 例如 N1 试样的晶格常数为 0.39057 nm , 当 KBT 含量为 20% (摩尔分数, 下同) 时, 晶格常数具有最大值 0.39227 nm , 之后随着 KBT 含量的增加而减小。上述结果是由于室温下 NBT 为三方结构, KBT 为四方结构, 二者可以形成固

溶体, 而且类似传统含铅系的 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 陶瓷一样具有准同型相界 (PZT 陶瓷在该相界处, 三方铁电相和四方铁电相共存), 据文献报道^[16], 在 NBT-KBT 体系中, 准同型相界位于 0.81NBT-0.19KBT 附近, 由于 KBT 的晶格常数大于 NBT 的晶格常数, 因此在 NBT-KBT 陶瓷中, 随 KBT 含量的增加, 晶格常数不断增大, 并在准同型相界处具有最大值。此外, NBT-KBT 陶瓷具有钙钛矿结构, 处于晶胞的 A 位阳离子有 Na^+ , K^+ 和 Bi^{3+} , K^+ 的离子半径为 133 pm , Na^+ 的离子半径为 95 pm , Bi^{3+} 的离子半径为 96 pm , 因此 K^+ 的离子半径大于原本处于 A 位的 Na^+ 和 Bi^{3+} , KBT 的增加使固溶进入 NBT 钙钛矿晶格中的 K^+ 增多, 引起晶格畸变, 导致晶格常数增大。

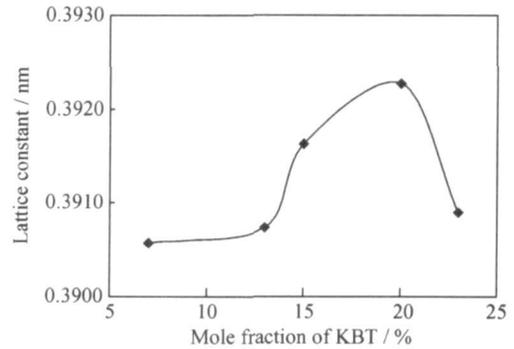


图 2 不同 KBT 含量对 NBT-KBT 陶瓷晶格常数的影响

Fig. 2 The lattice constant of NBT-KBT ceramics with different content of KBT

图 3 示出 N1—N5 试样的密度随 KBT 含量的变化曲线, 可见陶瓷的密度随 KBT 含量的增加而减小, 以 KBT 含量为 15% 和 20% 为界曲线可分为三个部分, 当 KBT 含量小于 15% 时, 陶瓷密度随 KBT 含量的增加变化不大 ($\sim 5.8 \text{ g/cm}^3$); 当 KBT 含量大于 20% 时, 陶瓷的密度随 KBT 的增加也变化很小 ($\sim 5.57 \text{ g/cm}^3$); 当 KBT 含量处于 15%~20% 之间时, 可见陶瓷的密度随着 KBT 含量的增加而急剧变小, 而

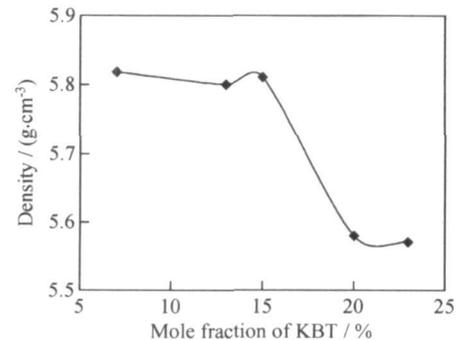


图 3 不同 KBT 含量对 NBT-KBT 陶瓷密度的影响

Fig. 3 Density of NBT-KBT ceramics with different content of KBT

KBT 含量处于 15% ~ 20% 之间时正好对应于 NBT-KBT 的准同型相界区。同时据相关文献报道^[14], 由于 K⁺ 的挥发而很难获得致密的 KBT 陶瓷。这也可以用来解释当 KBT 的含量超过 15% 后陶瓷的密度急剧下降这一现象。

同样的变化也表现在陶瓷的 SEM 显微组织形貌中, 图 4 示出 N1- N5 试样的断口显微形貌, 可见陶瓷

均形成了致密的结构, 当 KBT 含量小于 15% 时, 随 KBT 含量的增加, 陶瓷晶粒尺寸变化不大; 而当 KBT 含量从 15% 增至 20% 时, 晶粒尺寸明显减小, 而且有较多气孔出现, 其原因是由于 KBT 晶粒的生长与 NBT 晶粒的生长相互抑制, 更多的 K⁺ 进入 NBT 中而导致晶格畸变, 从而使晶粒尺寸减小, 气孔增多, 如图 4d, e 所示。

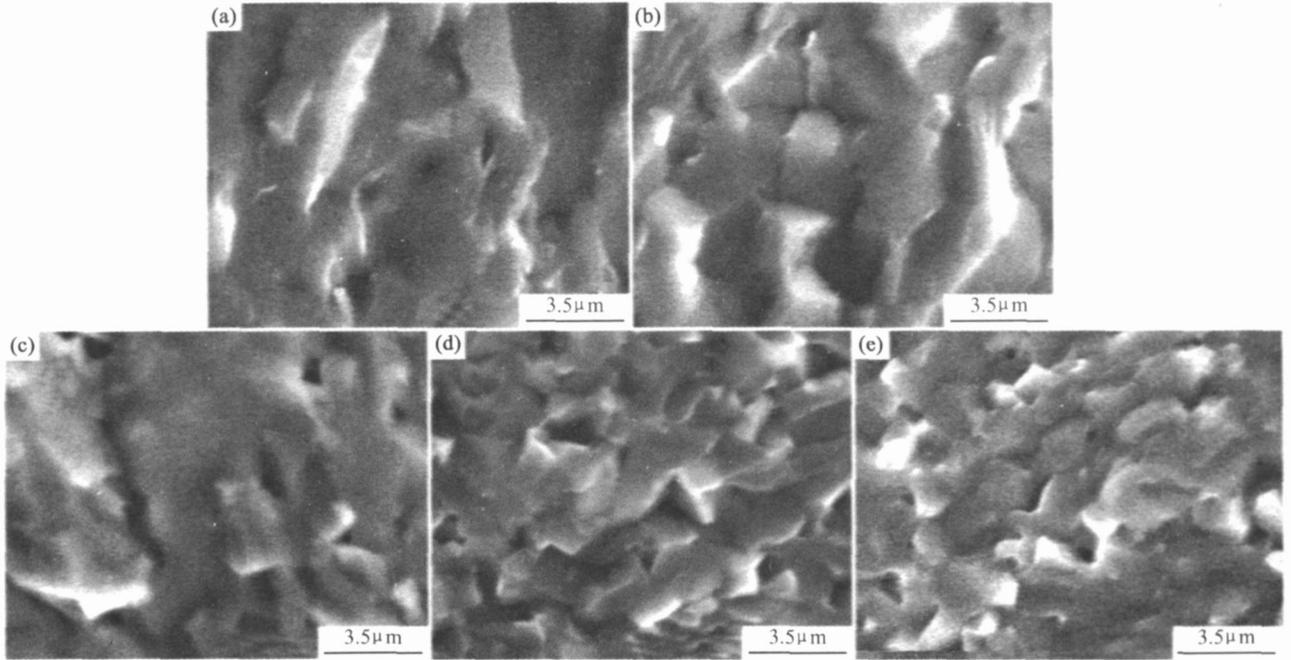


图 4 不同 KBT 含量的 NBT-KBT 陶瓷的 SEM 微观形貌 (a) N1; (b) N2; (c) N3; (d) N4; (e) N5

Fig 4 SEM of NBT-KBT ceramics with different content of KBT (a) N1; (b) N2; (c) N3; (d) N4; (e) N5

2.2 KBT 含量对 NBT-KBT 陶瓷电性能的影响

对 N1- N5 试样涂敷银电极后, 置于硅油中于 140 °C 下极化 15min, 其中 N5 试样极易被击穿, 未能获得压电性能, 其原因可能在于 N5 陶瓷密度最小, 体内有较多的气孔降低了其耐压强度所致, 同时也说明在 NBT-KBT 体系中, KBT 含量不宜超过 20%。其余 N1 - N4 试样的压电常数 d_{33} 如图 5 所示, 可见随

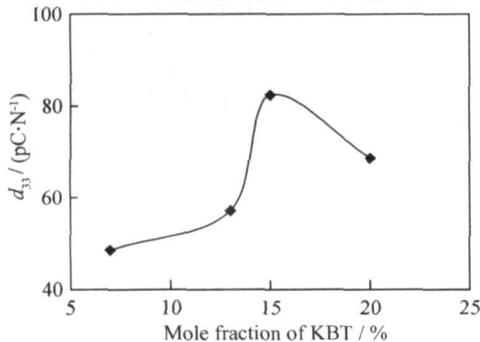


图 5 不同 KBT 含量对 NBT-KBT 陶瓷压电常数的影响

Fig 5 The piezoelectric constant of NBT-KBT ceramics with different content of KBT

KBT 含量在 7% ~ 23% 的变化过程中, 陶瓷的 d_{33} 先增大, 后减小, 在 16% 处达到最大值, 其中 N1 的 d_{33} 仅为 99pC/N, 而 N3 试样的 d_{33} 则为 125pC/N。在传统的含铅系 Pb(ZrTi)O₃ 陶瓷中, 人们发现在准同型相界附近陶瓷具有最优的压电性能^[17], 根据资料报道, NBT-KBT 的准同型相界成分在 0.81NBT-0.19KBT 附近, 在本工作中, BNKT 基无铅压电陶瓷最佳 d_{33} 值出现在 0.84NBT-0.16KBT 处, 而准同型相界本身指的是一个范围, 应该说 0.84NBT-0.16KBT 在这一范围内, 因而具有优异的压电性能。

组成在准同型相界附近的陶瓷, 体内各晶粒之间或同一晶粒之内, 可以同时存在两种铁电相结构, 该状态下两种铁电相的自由能差很小, 转变激活能低, 因此只要微弱外电场的诱导, 就能产生相结构的转变, 使不同取向晶粒之间的自发极化轴尽可能调整统一到外电场方向上来^[17], 因此其介电常数 ϵ 也高, 如图 6 所示陶瓷的 ϵ 随 KBT 的增加而先增大后减小, 在准同型相界附近陶瓷具有最大的介电常数; 而且随着自发极

化的加强,电畴定向充分,畴壁转向过程的内摩擦亦必然加剧,因而介电损耗和机械品质因数均出现相同趋势的变化.如表 2 所示.

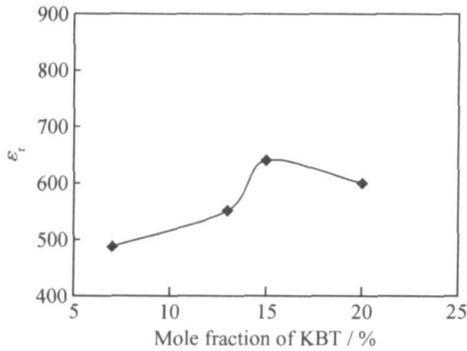


图 6 不同 KBT 含量对 NBT-KBT 陶瓷介电常数的影响

Fig 6 The dielectric constant of NBT-KBT ceramics with different content of KBT

表 2 NBT-KBT 陶瓷的压电性能

Table 2 The piezoelectric properties of NBT-KBT ceramics with different content of KBT

| Sample | Density/ ($g \cdot cm^{-3}$) | $d_{33}/$ ($pC \cdot N^{-1}$) | ϵ | $\tan \delta$ | Q_m |
|--------|-----------------------------------|------------------------------------|------------|---------------|-------|
| N1 | 5.82 | 99 | 488 | 0.043 | 172 |
| N2 | 5.80 | 104 | 552 | 0.041 | 160 |
| N3 | 5.81 | 125 | 640 | 0.047 | 154 |
| N4 | 5.58 | 116 | 600 | 0.045 | 162 |
| N5 | 5.57 | - | - | - | - |

图 7 所示为不同 KBT 含量所得 NBT-KBT 陶瓷的介温谱,图中谱线从下至上依次对应 N1- N5.由图可见,随着 KBT 含量的增加,所得 NBT-KBT 陶瓷的居里温度依次升高,出现这种现象可从 NBT 和 KBT 各自的居里温度得到解释,NBT 的居里温度为 $320^{\circ}C$,而 KBT 的居里温度为 $380^{\circ}C$,随着组分从 N1 向 N5 的变化,固溶体中 KBT 的含量逐渐增加,所以

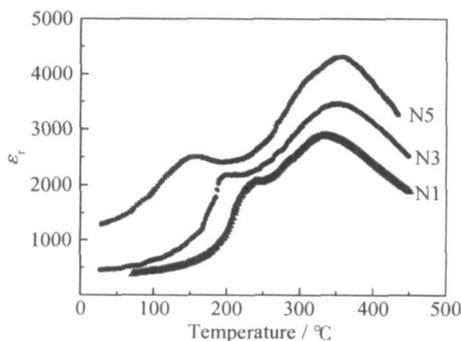


图 7 不同 KBT 含量的 NBT-KBT 陶瓷介温谱

Fig 7 $\epsilon' - T$ curves of NBT-KBT ceramics with different KBT content

导致其居里温度也不断的升高.组分为 N1 时的居里温度为 $326^{\circ}C$,N3 时为 $348^{\circ}C$,N5 时达到了 $360^{\circ}C$.同时,可以发现三段介温谱均在低于居里温度段出现了一个小的峰值,主要因为 NBT 在 $200^{\circ}C$ 时存在一个由铁电相转变为反铁电相的相变,而图中的三个峰位基本出现在 $200^{\circ}C$ 附近,所以可以验证了相变点的存在.而且可以看出,其变化趋势与居里温度的变化趋势刚好相反,随着 KBT 含量的增加,其相变点逐渐向低温段移动.

3 结论

(1) NBT-KBT 陶瓷 KBT 在 0.07~ 0.23 的变化范围内,均得到纯的钙钛矿型 NBT-KBT 陶瓷.

(2) NBT-KBT 无铅压电陶瓷随 KBT 含量增加,晶格常数增大,密度减小,晶粒尺寸减小.

(3) NBT-KBT 陶瓷随 KBT 含量增加,压电常数先增大后减小,介电常数增大,介电损耗增加,机械品质因数下降,而居里温度不断升高,在 $200^{\circ}C$ 附件存在由铁电相向反铁电相转变的一个相变点.

(4) 组分为 0.84NBT-0.16KBT 的 N4 陶瓷位于准同型相界附近,具有最佳的压电性能.

参考文献

- [1] LI Hu-dong, FENG Chu-de, YAO Wen-long. Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-BaTiO_3$ morphotropic phase-boundary composition[J]. Materials Letters, 2004, 5B: 1194- 1198.
- [2] ALESSANDRA SANSON, ROGER W WHATMORE. Properties of $Bi_4Ti_3O_{12}(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ piezoelectric ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2002, 41: 7127- 7130.
- [3] JING Xue zhen, LI Yong-xiang, YIN Qing-rui. Hydrothermal synthesis of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ fine powders[J]. Materials Science and Engineering, 2003, B99: 506- 510.
- [4] LI Yue-ming, CHEN Wen, ZHOU Jing. Dielectric and ferroelectric properties of lead-free $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ferroelectric ceramics[J]. Ceramics International, 2005, 31: 139- 142.
- [5] TAKANAKA T, MARUYAMA K I, SAKATA K. $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3-BaTiO_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 1991, 224: 2236- 2239.
- [6] SUCHANICZ J, MERCURIO I P, MARCHET P, et al. Axial pressure influence on dielectric and ferroelectric properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics[J]. Phys Stat Sol, 2001, 225: 459- 466.
- [7] SUVHANICZ J. Investigations of the phase transitions in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ [J]. Ferroelectric, 1995, 172: 455- 458.
- [8] 赁敦敏, 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[J]. 功能材料, 2003, 34(3): 250- 253.

子链的有序排列程度。

表 3 纤维素和 CTA 的取代度与结晶度

Table 3 The degree of substitution and crystallinity of cellulose and CTA

| | Cellulose | CTA1 | CTA2 | CTA3 |
|---------------|-----------|------|------|------|
| DS | 0 | 2.98 | 2.94 | 2.87 |
| Crystallinity | 0.80 | 0.27 | 0.30 | 0.31 |

2.5 DSC 分析

由于分子间强而广泛的氢键的存在, 纤维素分子间的范德华力很大, 使得整个分子的自由运动变为不可能, 所以, 尽管纤维素属于线型热塑性聚合物, 但纤维素材料受热时往往来不及流动就已经发生了降解。这也是纤维素可加工性不良的主要原因。图 4 为取代度不同的三种 CTA 的 DSC 曲线。从图 4 可以看出:

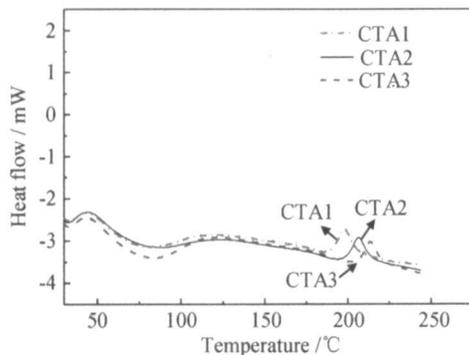


图 4 CTA1, CTA2, CTA3 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of CTA1, CTA2, CTA3

CTA 样品的热行为与纯纤维素相比有了明显不同。三个谱图中都出现了明显而完整的熔融峰, 与 CTA1, CTA2, CTA3 相对应的熔融峰峰顶温度分别为 197,

206, 212 °C, 即随酯化度降低, CTA 的熔融温度逐渐增高。这从另一侧面说明, 酯化反应确实导致了纤维素分子间作用力被大大削弱, 从而赋予 CTA 良好的可加工性。

3 结论

(1) $^1\text{H-NMR}$ 谱图积分法得到的关于 CTA 的 DS 数据与化学滴定法得到的数据非常接近。

(2) 无论在酯化还是在水解反应中, 脱水葡萄糖环上 G-6 位伯羟基的反应能力都强于 G-2, G-3 位的仲羟基。

(3) 由于乙酰基的引入明显削弱了纤维素分子间作用力, 因而导致与纤维素相比, CTA 的晶型发生了明显变化, 结晶度下降了, 可加工性也得到了质的改善。

参考文献

- [1] 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [2] 王桂花. 液晶显示屏(LCD)用三醋酸纤维素(TAC)薄膜的发展现状与前景[J]. 影像技术, 2005, (3): 15-18.
- [3] 梅洁, 欧义芳, 陈家楠. 醋酸纤维素的高温合成及其性质的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2000, 8(1): 9-16.
- [4] 胡继文, 沈琳, 王晓青, 等. $^{13}\text{C-NMR}$ 研究醋酸纤维素的取代基分布[J]. 纤维素科学与技术, 2003, 11(2): 14-18.
- [5] 梅洁, 欧义芳, 陈家楠. 醋酸纤维素取代基分布与性质的关系[J]. 纤维素科学与技术, 2002, 10(1): 12-18.

收稿日期: 2006-05-30; 修订日期: 2007-01-23

作者简介: 王文俊(1967-), 女, 副教授, 从事天然高分子材料的改性研究. 联系地址: 北京理工大学材料学院(100081)。

(上接第 48 页)

- [9] SASAKI A, CHIBA T, MAMIYA Y, et al. Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ system[J]. Jpn J Appl Phys, 1999, 38: 5564-5567.
- [10] WANG T B, WANG L E, LU Y K, et al. Electro-physical properties of ceramics of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ system in Na-rich region[J]. J Chin Ceram Soc, 1986, 14(1): 14-22.
- [11] ELKECHAI O, MANIER M, PMERCURIO J. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT - KBT) system: a structure and electrical study[J]. Phys Stat Sol, 1996, 157(a): 499-506.
- [12] LI Z F, WANG C L, ZHONG W L. Dielectric relaxor properties of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectrics prepared by sol-gel method[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94: 2548-2552.
- [13] JU HYUN YOO, DONGON OH, YEONGHO JEONG. Dielectric and piezoelectric characteristics of lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics substituted with Sr[J]. Materials Letters, 2004, 58(29): 3831-3835.
- [14] WADA TAKAHIRO, FU KUI AKIKO, MATSUO YOSHIHIRO. Preparation of $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics by polymerized complex method and their properties[J]. Jpn J Appl Phys, 2002, 41: 7025-7028.
- [15] 赁敦敏, 肖定全, 朱建国, 等. BNT 基无铅压电陶瓷的研究与进展[J]. 功能材料, 2003, 34(4): 368-370.
- [16] 曲远方. 功能陶瓷材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [17] 许煜寰. 铁电与压电材料[M]. 北京: 科学出版社, 1978.

基金项目: 陕西科技大学博士科研启动基金(BJ06-06)

收稿日期: 2006-09-25; 修订日期: 2007-06-11

作者简介: 张昌松(1976-), 男, 博士, 研究方向为电子陶瓷材料. 联系地址: 西安未央大学园区陕西科技大学机电学院材料成型系(710021)。