

# BNKT-BZT 陶瓷的制备和性能研究

张林慧<sup>1</sup>, 廖运文<sup>1,2</sup>, 李伟<sup>1</sup>, 姜宁<sup>1</sup>, 王文芳<sup>1</sup>

(1. 化学合成与污染控制 四川重点实验室, 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:**采用传统固相法制备了  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.825}\text{K}_{0.175})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$  (BNKT-BZT) 无铅压电陶瓷。运用 XRD、SEM 等技术表征了陶瓷的晶体结构、形貌、介电和压电性能。研究表明,在所研究的结构范围内,所有陶瓷样品都形成钙钛矿固溶体。陶瓷晶粒的尺寸随  $x, y$  适当的增大而增大,压电性能随  $x, y$  的增大先增大后减小,在  $x=0.05, y=0.2$  (摩尔比) 时,压电常数  $d_{33}=157$  pC/N,介电常数  $\epsilon_r=1510$ 。

**关键词:** 铋钛酸钠; 压电陶瓷; 钙钛矿结构; 压电性能

**中图分类号:** TN282 **文献标识码:** A

## Preparation and Properties of BNKT-BZT Lead-free Piezoelectric Ceramics

ZHAGN Linhui<sup>1</sup>, LIAO Yunwen<sup>1,2</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, JIANG Ning<sup>1</sup>, WANG Wenfang<sup>1</sup>

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

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

**Abstract:** A new lead-free piezoelectric ceramics of  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.825}\text{K}_{0.175})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$  (BNKT-BZT) was prepared by conventional ceramic sintering method. The microstructure, surface topography, dielectric and piezoelectric properties were studied by X-Ray diffraction (XRD) and the scanning electron microscope (SEM). The results showed that all the ceramics investigated could form a pure perovskite structure, the grain size were increased with the increase of  $x$  and  $y$ . The piezoelectricity was increased first then decreased with the increase of  $x$  and  $y$ . The piezoelectric constant and the dielectric constant of the ceramics were up to the maximum value of 157 pC/N and 1510 respectively at  $x=0.05, y=0.2$ .

**Key words:** sodium bismuth titanate; piezoelectric ceramics; perovskites structure; piezoelectric properties

### 0 引言

随着经济飞速发展,以铅基为主的压电陶瓷材料在材料生产、制备及应用领域占主导地位。但质量分数占 70% 的 PbO 危害陶瓷材料的制备、使用与废弃整个过程<sup>[1]</sup>。为与 21 世纪可持续发展的目标和可持续发展战略接轨,研究开发性能优异的无铅压电陶瓷材料成为研究者急待解决的问题<sup>[2-3]</sup>。

$(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  (BKT) 和  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  (BNT) 是一种  $\text{ABO}_3$  型、由 A 位复合取代的钙钛矿型陶瓷材料。因 BNT 剩余极化强度  $P_r=38$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、居里温度  $T_c=320$   $^\circ\text{C}$  的特点,使其成为近几年来备受关注并认为有可能代替 Pb 基压电陶瓷的压电材料之一<sup>[4-6]</sup>,但其压电性能并不理想;而 BKT 陶瓷材料的矫顽场强度高 ( $E_c=73$   $\text{kV}/\text{cm}$ ),不易极化,烧结温度范围小,化学稳定性差,给生产和使用造成一定难度。进一步的研究发现,BNT 和 BKT 组成

的两元体系具有更优异的压电性能<sup>[7-8]</sup>,所以国内、外对  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.825}\text{K}_{0.175})_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNKT) 的掺杂改性开展了大量研究工作,研究合成了一系列新型压电陶瓷<sup>[9-14]</sup>,对提高 BNKT 陶瓷的压电和介电性能的研究有很大帮助。

本研究对 BNKT 体系进行掺杂改性,研究了  $\text{Ba}(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$  对该体系的陶瓷晶相结构和表面形貌及电学性能的影响。

### 1 实验过程

#### 1.1 BNKT-BZT 陶瓷的制备

采用传统制备陶瓷工艺,以氧化物 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$ )、碳酸盐 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{BaCO}_3$ ) 为始料,按  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.825}\text{K}_{0.175})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xBa}(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$  (BNKT-BZT) 配比,  $x$  取  $0\sim 0.08$  (摩尔比);  $y$  取  $0\sim 0.6$  (摩尔比);在无水乙醇中研磨,在  $900$   $^\circ\text{C}$  下将粉体预烧  $1\sim 2$  h 后造粒,干

收稿日期:2012-09-28

基金项目:四川省科技厅应用基础研究基金资助项目 (2011JY0058)

作者简介:张林慧(1987-),女,河南人,硕士生,主要从事无铅压电材料的研究。通信作者:廖运文(1971-),男,重庆人,教授,博士,主要从事无铅压电功能材料的研究, E-mail: liao-yw@163.com。

压成厚约 1.3 cm、直径  $\varnothing$ 11.5 mm 的生坯片,并在 1 150~1 160  $^{\circ}$ C 下烧结 2~3 h 得 BNKT-BZT 陶瓷样品;将陶瓷片表面被银,在约 60  $^{\circ}$ C 的硅油中施加一定的电压,极化 25~30 min,放置 24 h 后测其性能。

## 1.2 BNKT-BZT 陶瓷的结构和性能表征

分别用 X 线衍射仪(型号:D/MAX Ultima IV)(XRD)和扫描电子显微镜(型号:JSM-6510)(SEM)测陶瓷样品的晶相结构和表面形貌;采用准静态  $d_{33}$  测量仪(型号:ZJ-3AN)测量  $d_{33}$ ;用精密阻抗分析仪(型号:HP4294A)测量机电耦合系数  $k_p$ ;用精密电桥(型号:TH2816B)测定相对介电常数  $\epsilon_r$  和介电损耗  $\tan \delta$ 。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 BNKT-BZT 陶瓷的晶相结构

图 1 为 BNKT-BZT 陶瓷样品经 1 150  $^{\circ}$ C(保温 3 h)的 XRD 图谱。由图可知,所有的 BNKT-BZT 陶瓷样品均形成单一的钙钛矿结构,表明在研究范围内, $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  完全进入晶格形成固溶体,不影响陶瓷晶相的形成和陶瓷结构的对称性。所有的峰向左(低角度)偏移,且峰强有所改变,表明陶瓷样品的晶格常数发生了变化,晶面间距增大,这些可能是因为  $\text{Zr}^{4+}$  比  $\text{Ti}^{4+}$  的离子半径大(分别是 0.087 nm 和 0.068 nm)<sup>[15]</sup>,导致离子取代引起晶格膨胀。同时在 47 $^{\circ}$ 附近, $x < 0.06$ , $y < 0.4$  时,隐现双峰,即准同型相界,在相界附近有可能得到压电性能优良的 BNKT-BZT 陶瓷。

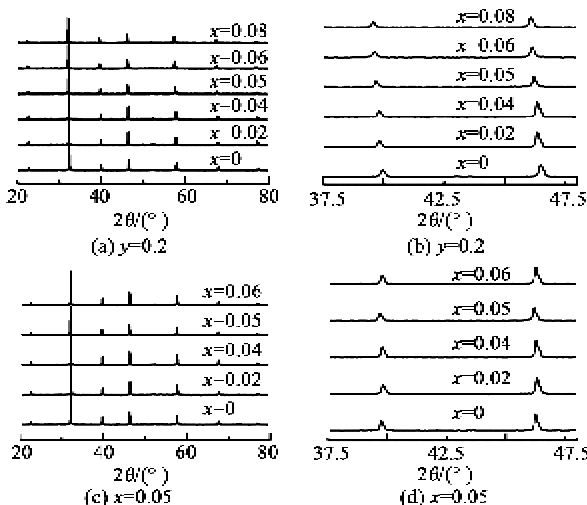


图 1 BNKT-BZT 陶瓷的 XRD 图谱

### 2.2 BNKT-BZT 陶瓷的微观结构

图 2 为 BNKT-BZT 陶瓷样品的表面形貌,烧

结温度为 1 150  $^{\circ}$ C。由图可见,所有陶瓷样品的晶粒大小均匀(约 2  $\mu\text{m}$ ),排列致密,晶界明显,并呈现规则的几何外形。图 2(a)、(b)、(c)说明适量 BZT 的加入,有利于晶粒长大和陶瓷的致密性增强。由图 2(d)、(e)可看出,随着  $\text{Zr}^{4+}$  掺杂量的增大,晶粒尺寸逐渐增大,但图 2(f)中过多的  $\text{Zr}^{4+}$  抑制陶瓷晶粒的形成。原因可能是  $\text{Zr}^{4+}$  进入晶格内部引起晶格常数改变。当  $x=0.05$ , $y=0.2$  时,陶瓷最致密,晶粒均匀。

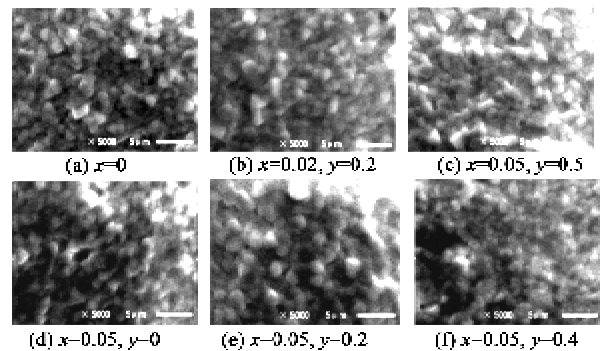


图 2 BNKT-BZT 系陶瓷的表面形貌图

### 2.3 BNKT-BZT 陶瓷的电学性能

图 3、4 为 BNKT-BZT 陶瓷样品随  $x$ 、 $y$  变化的压电与介电性能变化图。由图 3 可知,当  $x < 0.05$  时, $d_{33}$  随着  $x$  的增大而增大,随后减小。加入 BZT 后  $k_p$  和  $Q_m$  骤减,继而增大, $x=0.05$  时, $k_p$  达到最大值,说明加入适量 BZT 有利于提高 BNKT 陶瓷的压电性能;过量时,陶瓷压电性能恶化, $Q_m$  降低,而  $\epsilon_r$  和  $\tan \delta$  迅速增大, $\epsilon_r$  最大值为 1 510, $\tan \delta > 0.05$ 。研究表明,基于软性掺杂理论,BZT 陶瓷 B 位的高价态离子  $\text{Zr}^{4+}$  可使  $d_{33}$ 、 $\epsilon_r$  和  $\tan \delta$  增大,所以适量的 BZT 有助于提高陶瓷的压电和介电性能<sup>[15]</sup>。图 3(b)表明,随着  $\text{Zr}^{4+}$  逐渐取代  $\text{Ti}^{4+}$ , $d_{33}$  和  $k_p$  都是先增大后减小,当  $y=0.2$  时, $d_{33}$  和  $k_p$  达到最大值,说明少量的  $\text{Zr}^{4+}$  的取代有利于提高压电性能;当  $y \leq 0.4$  时, $\text{Zr}^{4+}$  的含量对  $Q_m$  的影响不大,但当  $y > 0.4$  时, $Q_m$  急剧减小; $\epsilon_r$  随着  $\text{Zr}^{4+}$  的取代先急剧增大后缓慢减小, $\tan \delta$  呈上升趋势。研究表明, $\text{Zr}^{4+}$  化学稳定性较好,且  $\text{Zr}^{4+}$  离子半径比  $\text{Ti}^{4+}$  离子半径大 0.021 nm,当  $y < 0.2$  时, $\text{Zr}^{4+}$  完全进入晶格,提高陶瓷的压电性能和介电性能,但随着加入量的增大, $\text{Zr}^{4+}$  不能充分的扩散到晶格中,使  $d_{33}$  和  $\epsilon_r$  下降<sup>[17]</sup>,同时  $\tan \delta$  增大。因此,在  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  共同作用下,当  $x=0.05$ 、 $y=0.2$  时,陶瓷的  $d_{33}=157 \text{ pC/N}$ , $\epsilon_r=1 510$ 。

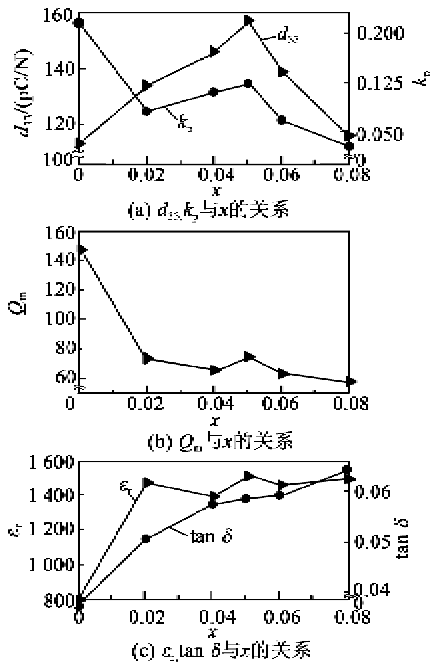


图 3 BNKT-BZT 陶瓷样品随  $x$  变化的电学性能变化图

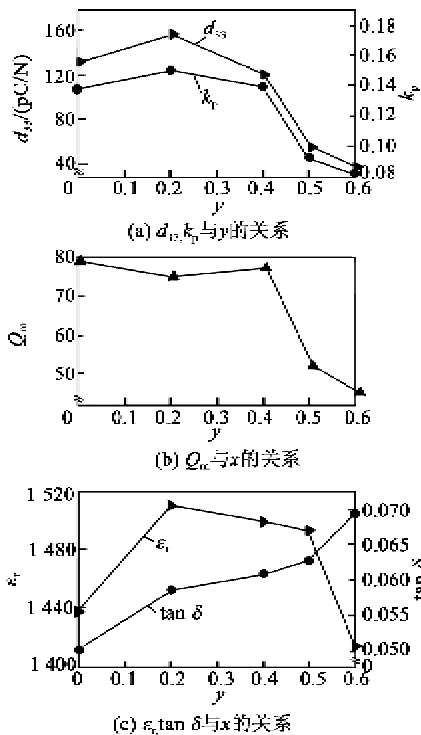


图 4 BNKT-BZT 陶瓷样品随  $y$  变化的电学性能变化图

### 3 结束语

采用传统的陶瓷工艺制备了一种新型的  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.825}\text{K}_{0.175})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$  无铅压电陶瓷。该陶瓷的晶相为钙钛矿结构,其晶粒致密均匀。随着  $\text{Zr}^{4+}$  的加入量的增大,  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.825}\text{K}_{0.175})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$  陶瓷的晶粒

逐渐长大,易极化,陶瓷的压电和介电性能先增大后减小,而  $\text{Ba}^{2+}$  对其介电性能影响很小。因此,BNKT-BZT 无铅压电陶瓷一定程度上改善了 BNKT 陶瓷难极化的问题,同时提高了该陶瓷的压电和介电性能。

### 参考文献:

- [1] THOMAS R, SHROUT • SHUJUN J, ZHANG S J. Lead-free piezoelectric ceramics ; Alternatives for PZT [J]. J Electroceram, 2007 (19); 111-124.
- [2] LIU W F, REN X B, ZHU J G. Large piezoelectric effect in pb-free ceramics [J]. Physical Review Letters, 2009 (25); 7602.
- [3] TSURUMI T, HOSHINA T, TAKEDA H, et al. Problems and future of lead-free piezoelectric material [J]. Materials Integration, 2011(12); 62-72.
- [4] 毛丽君, 廖运文, 蒋红玉, 等.  $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Ag}_y)_{0.5}\text{TiO}_3]_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  系压电陶瓷研究 [J]. 压电与声光, 2011, 33(5); 815-818.
- [5] LIN Dunmin, KWOK K W. Ferroelectric properties of  $[(\text{Bi}, \text{La}_{0.02}\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_{0.5}\text{TiO}_3]_{1-x}\text{Ba}_{0.02}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44 (18); 4953-4958.
- [6] ZHEN G B Y, VLADIMIR D K, BINU K M. Microstructure and properties of lead-free  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_{1-x})\text{TiO}_3$  based piezoelectric ceramics doped with different cations [J]. J Mater Sic, 2007, 42 (10); 3544-3551.
- [7] PANDA P K. Review; environmental friendly lead-free piezoelectric materials [J]. J Mater Sic, 2009 (44); 5049-5062.
- [8] YAN H G, XIAO D Q, YU P, et al. The dependence of the piezoelectric properties on the differences of the A-site ions and B-site ions for  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x)\text{TiO}_3$ -based ceramics [J]. Materials & Design, 2005 (26); 474-478.
- [9] 刘育芳, 廖运文, 毛丽君, 等.  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3$  压电陶瓷的制备和性能 [J]. 压电与声光, 2011, 33(6); 964-967.
- [10] 陈小明, 廖运文, 王怀平, 等. BNKT 无铅压电陶瓷的制备与电学性能 [J]. 压电与声光, 2011, 33(1); 147-150.

CHENG Xiaming, LIAO Yunwen, WANG Huaiping, et al. Preparation and electric peoperties of BNKT lead-free piezoelectric ceramics [J]. Piezoelectric & Acoustooptics, 2011, 33(1); 147-150.

(下转第 733 页)