

CeO₂掺杂KNN-LiSbO₃无铅压电陶瓷的压电性能研究

亓 鹏 王殿生 刘超卓

(中国石油大学(华东)物理科学与技术学院,东营 257061)

摘要 利用传统固熔烧结法研究了 Ce 掺杂的 95KNN-5LiSbO₃ 无铅压电陶瓷(简称 KNN-LS)的微观结构、压电性质、老化率和防潮性能。实验结果显示,掺杂 CeO₂ 对 KNN-LS 陶瓷在烧结温度、质量损耗、压电性质和微观结构有特殊的影响规律,从微观反应机理上对其做了解释。成功地制备出高压电常数(255 pC/N)、高致密度(98.1%)、低老化率和高防潮性能的无铅压电陶瓷样品,表明这是一种很有应用潜力的无铅压电材料。

关键词 无铅压电陶瓷 钼酸盐 掺杂 CeO₂ 烧结温度

中图法分类号 O482.41; **文献标志码** A

锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷因其优异的电学性能而成为最主要的压电材料^[1]。然而,环境保护要求我们必须研发铅基电子材料的替代品。因此,近十年来,世界各地的研究者们开始了对钙钛矿结构的钛酸钡基(简称 NBT 基)和铌酸钠钾基(简称 KNN 基)等几种无铅压电陶瓷进行了大量研究^[2-4]。KNN 基压电陶瓷早在 1960 年代就已经有人研究,并且因其难烧结而使其压电常数被限制在 100 pC/N 左右^[5]。2004 年,日本的研究者通过织构法制备出压电常数高达 416 pC/N 的 KNN 基无铅压电陶瓷,这使得研究者们重新把目光投向 KNN 基压电材料^[6]。然而,由于钠和钾的易挥发性,使纯 KNN 压电陶瓷的烧结温度被限制在 1 140℃ 以下,纯 KNN 压电陶瓷的压电性能难以提高。针对这一难题,研究者们提出好几种方法来提高 KNN 陶瓷的致密度。掺入 CuO 等助熔剂可以降低烧结温度并提高压电性能^[7]。KNN 陶瓷还可以通过不同的制备方法来提高致密度,例如热压烧结、等离子体烧结和等静

压烧结^[8]。向 KNN 陶瓷中添加碱金属钽酸盐也可以提高陶瓷的致密度、防潮性能和电学性能。

在本文中,利用传统固熔烧结方法制备了 Ce 掺杂的 KNN-LS 无铅压电陶瓷样品。研究了 Ce 对陶瓷的结构、压电性能、介电性能和防潮性能等的影响,结果显示通过掺杂适量的 Ce,可以极大地提高 KNN-LS 陶瓷的压电性能和防潮性能。

1 实验过程

通过传统固熔烧结方法合成了 0.95(Na_{0.547}K_{0.453})NbO₃ - 0.05LiSbO₃ + x wt% CeO₂ (x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3) 陶瓷样品。原料采用分析纯的 Na₂CO₃ (99.8%), K₂CO₃ (99.0%), Li₂CO₃ (99.9%), Nb₂O₅ (99.5%), Sb₂O₃ (99.9%) 和 CeO₂ (99.9%)。称取适量的金属氧化物混合,加入适量酒精后放入 ZrO₂ 球磨机中研磨 12 h,然后压成大片,在 885 ℃ 下烧结 4 h,再次研磨 12 h。将磨后的细粉在 200 MPa 下压制成直径 15 mm 的圆片。为了得到均匀的晶粒,选择烧结温度为 1 085 ℃—1 125 ℃,烧结过程中,所有样品均被埋于配料下面,以减少 Na 和 K 的挥发。

样品的相结构通过粉末法 X 光衍射(XRD)做出,样品的密度通过阿氏测量法测出,样品的微观结

2011 年 4 月 6 日收到 中国石油大学(华东)引进人才科研
基金项目(Y081811)资助

第一作者简介:亓 鹏(1980—),男,山东新泰人,讲师,理学博士,研究方向:铌酸盐无铅压电陶瓷材料。

构通过电子扫描显微镜(SEM)拍摄。为了测量样品的电学性能,两面被以银电极。样品的介电性质利用 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪在 20℃—450℃下测量。样品的极化是在硅油中在 30 kV/cm 的高压下进行,在室温下极化 30 min。样品的压电常数是利用准静态 YE2730A 测量仪在 50 Hz 的频率下测量。样品的机电耦合系数是利用谐振-反谐振法测量。

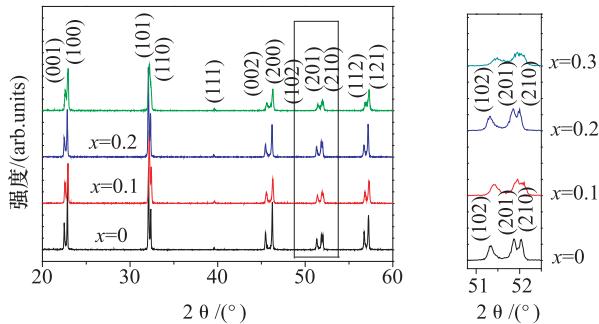


图 1 Ce 摊杂 KNN-LS 样品的 X 光衍射

2 结果分析与讨论

图 1 是 Ce 摊杂的 KNN-LS 陶瓷样品的 X 光衍射图。在该 X 光衍射图中,只发现了四方相结构。从图 1(b)可以看出,对于 $x = 0$ 和 $x = 0.2$ 的样品,在 52°附近 X 光衍射图显示出典型的四方相结构。而对于 $x = 0.1$ 和 $x = 0.3$ 的样品,四方相变得比较模糊,并且有向正交相转变的趋势。由于 CeO_2 的掺杂量很少,X 光衍射图中没有显示出 CeO_2 的相结构。图 2 是 Ce 摊杂的 KNN-LS 样品的介电温谱。对 $x = 0$ 和 $x = 0.2$ 的样品,正交-四方相变温度($T_{\text{o-t}}$)低于 40℃,在室温下显示出较强的四方相结构。对于 $x = 0.1$ 和 $x = 0.3$ 的样品,正交-四方相变温度上升到 40℃—60℃之间,表明室温下的正交相更加明显。这一变化与 X 光衍射图的变化趋势相一致(见图 1)。对于掺杂 0.4% Ce 的材料,传统固熔烧结法无法制备出致密的陶瓷样品。从图 2 中也可以看出,所有样品的居里温度(T_c)均高于 350℃,这说明该陶瓷是一种优良的无铅压电陶瓷材料。

图 3 是 Ce 摊杂 KNN-LS 陶瓷的压电常数随烧结温度的变化曲线。从图中可以看出,压电常数受

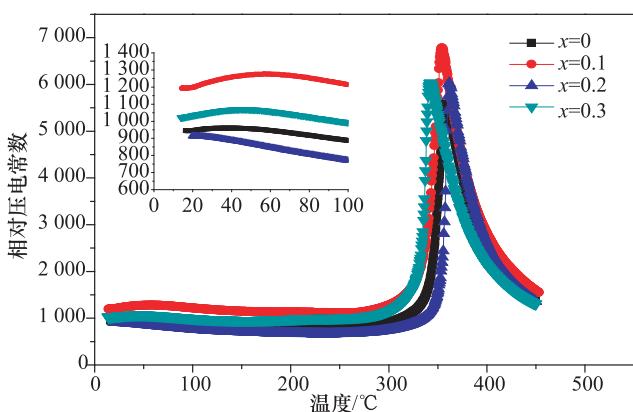


图 2 Ce 摊杂 KNN-LS 样品的介电温谱

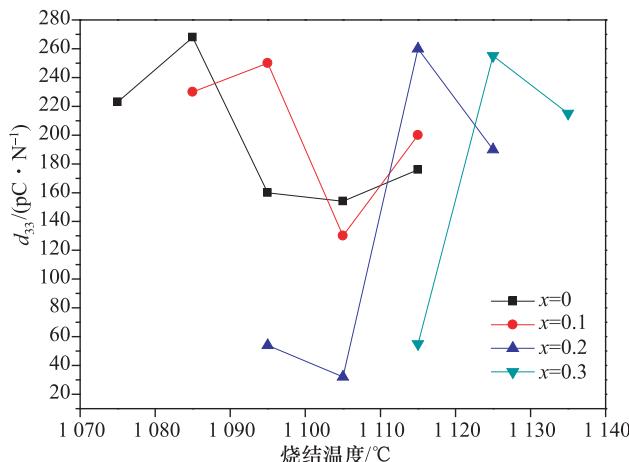
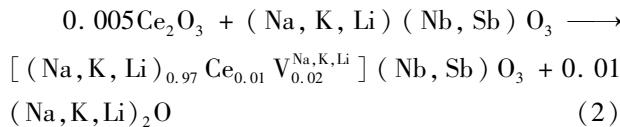
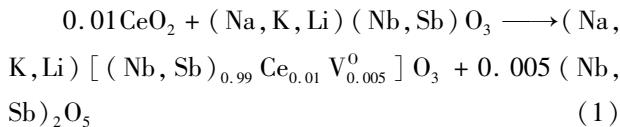


图 3 Ce 摊杂 KNN-LS 样品的压电常数与烧结温度的关系

烧结温度的影响很大,因此在制备样品时,必须选择在最佳烧结温度下进行制备。随着 CeO_2 掺杂量的增加, $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 样品的最佳烧结温度分别是 1 085℃、1 095℃、1 115℃和 1 125℃。从图 3 还可以看出,对于在最佳烧结温度下制备的样品,掺杂量对压电常数的影响不大。

图 4 是样品在烧结前后的质量损耗随烧结温度的变化曲线。随着烧结温度的升高, $x = 0$ 和 $x = 0.2$ 的样品的质量损耗在 1 105℃开始突然增大,而 $x = 0.1$ 和 $x = 0.3$ 的样品的质量损耗始终处于较低的水平。这种特殊的现象原自变价金属 Ce 对 Na 和 K 挥发性的特殊抑制作用。Ce 以两种价态存在于 KNN-LS 结构中,并且由于配位数的不同,同价态的离子也具有不同的离子半径: Ce^{4+} 的离子半径分别为 87 pm(配位数为 6)和 114 pm(配位数为 12), Ce^{3+} 的离子

半径分别为102 pm(配位数为6)和134 pm(配位数为12)^[9]。从离子半径的角度上看,Ce³⁺无法取代B位原子,只能取代A位原子,即Na⁺、K⁺和Li⁺。从价态的角度上看,Ce⁴⁺无法取代A位原子,只能取代B位原子,即Nb⁵⁺和Sb⁵⁺。这一化学反应过程已经在PZT系统中被前人研究过,其反应过程如下:^[10]



式中,V⁰和V^{Na,K,Li}分别为氧空位和A位空位。当有2个Ce⁴⁺取代B位原子时,会产生1个氧空位,而当1个Ce³⁺取代A位原子时,会产生2个氧空位。也就是说,Ce⁴⁺更容易进入晶格发生取代反应。当掺杂量较少时,即掺杂0.1 wt% Ce时,式(1)为主要反应式,产生的Nb₂O₅和Sb₂O₅将会吸收Na₂O和K₂O,起到了抑制Na和K挥发的作用。事实上,钙钛矿结构是由氧八面体组成的,为了维持氧八面体的稳定性,氧空位的浓度必须维持在某一水平以下^[11]。当Ce的掺杂量从0.1 wt%升高到0.2 wt%时,反应式(2)将增多,此时会产生多余的Na₂O和K₂O,Na和K的挥发量会显著增加,如图4所示。由于Ce³⁺的取代反应会使晶格产生很大的畸变,因此,式(2)也将被限制在某一水平以下。当掺杂量继续增加到0.3 wt%时,将会有大量的CeO₂粉末无法融入晶格,由于CeO₂的熔点高达2 600 ℃,这些多余的CeO₂粉末将会形成晶核,KNN-LS粉末会围绕着CeO₂晶核生长,同样会起到抑制Na和K挥发的效果。同时,由于晶格发生了较大的畸变,氧空位增多,在高温下,晶格开始出现液相。

图5是Ce掺杂的KNN-LS陶瓷样品的晶格参数随掺杂量的变化曲线。从图中可以看出,当掺杂0.1 wt%的Ce时,晶格常数a和c均减小,说明离子半径较小的Ce⁴⁺进入晶格。当掺杂量升高到0.2 wt%时,晶格常数a和c均增大,说明离子半径较大的Ce³⁺开始进入晶格。图5同时给出了晶格

常数a和c的比值c/a,该比值可以判断材料的相结构。所有的样品均处于四方相结构,但x=0.1和x=0.3的样品,c/a有所降低,说明具有向正交相转变的趋势,这与图1的分析结果相一致。

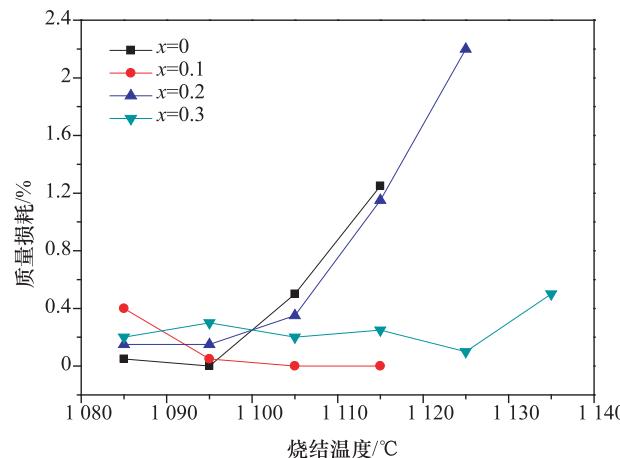


图4 Ce掺杂KNN-LS样品烧结前后的质量损耗

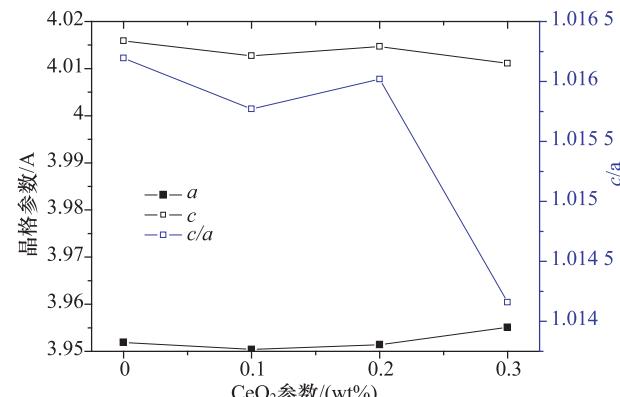


图5 Ce掺杂KNN-LS样品的晶格参数

图6是Ce掺杂的KNN-LS陶瓷样品的压电常数的时间稳定性和防潮性能。对于没有掺杂Ce的样品,d₃₃下降很快,尤其是在浸水24 h之后。而对于掺杂了Ce的样品,随着掺杂量的不同,其老化率和防潮性能得到不同程度的提高。对于掺杂量达到0.2 wt%的样品,其防潮性能十分优异,压电常数几乎不受水分的影响,这使得Ce掺杂的KNN-LS材料可以广泛应用于海洋、河流等水下环境。

3 结论

利用传统的固熔烧结方法制备出Ce掺杂的

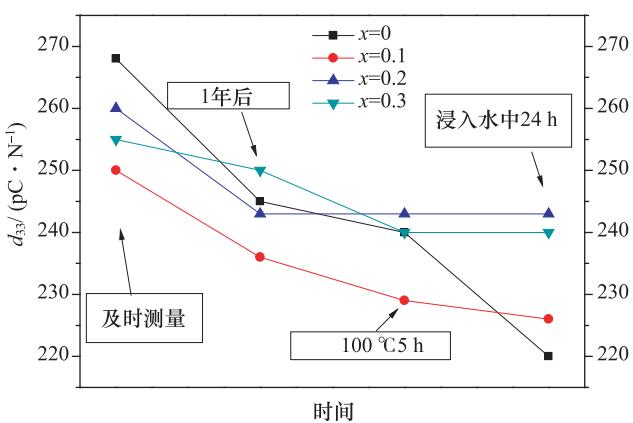


图 6 Ce 掺杂 KNN-LS 样品的时间稳定性和防潮性能

KNN-LS 无铅压电陶瓷样品。研究发现,烧结温度对陶瓷样品的压电性能影响较大,Ce 掺杂对 KNN-LS 的挥发性具有特殊的抑制作用,并从微观反应机理上对这一特殊抑制作用进行了分析。通过掺杂适量的 Ce 并选择合适的烧结温度,制备出高压电常数(255 pC/N)、高致密度(98.1%)、低老化率和高防潮性能的无铅压电陶瓷样品。

参 考 文 献

1 Jaffe B, Cook W, Jaffe H. Piezoelectric ceramics. New York:

Academic, 1971: 92

- 2 Ming B Q, Wang J F, Qi P, et al. Piezoelectric properties of (Li, Sb, Ta) modified (Na, K) NbO₃ lead-free ceramics. Journal of Applied Physics, 2007; 101: 054103
- 3 Liu Y, Huang Y, Liu T, et al. Dielectric and piezoelectric properties of (1 - x) (K_{0.498} Na_{0.498} Li_{0.04}) NbO_{3-x} (Bi_{0.5} Na_{0.5})_{0.9} Ba_{0.1} (Zr_{0.0055} - Ti_{0.9945}) O₃ lead-free ceramics. Journal of Materials Science, 2010; 45: 188-191
- 4 Liu S, Wan B, Wang P, et al. Influence of A-site non-stoichiometry on structure and electrical properties of K_{0.5} Na_{0.5} NbO₃-based lead-free piezoelectric ceramics. Scripta Materialia, 2010; 63: 124-127
- 5 Haertling G H. Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics. Journal of American Ceramics Society, 1967; 50: 329-330
- 6 Saito Y, Takao H, Tani T, et al. Lead-free piezoceramics. Nature, 2004; 432: 84-87
- 7 Azough F, Wegryzn M, Freer R, et al. Microstructure and piezoelectric properties of CuO added (K, Na, Li)NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. Journal of European Ceramics Society, 2011; 31: 569-576
- 8 Zhang B P, Li J F, Wang K, et al. Compositional dependence of piezoelectric properties in Na_x K_{1-x} NbO₃ lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering. Journal of American Ceramics Society, 2006; 89: 1605
- 9 Liao Y, Xiao D, Lin D, et al. The effects of CeO₂-doping on piezoelectric and dielectric properties of Bi_{0.5}(Na_{1-x-y} K_x Li_y)_{0.5} TiO₃ piezoelectric ceramics. Materials Science and Engineering: B, 2006; 133: 172
- 10 Carl K, Hardtl K H. Ber Dtsch Keram Ges, 1970; 47: 687
- 11 Xu Y, Ferroelectric materials and their applications, New York: North-Holland, 1991: 138

Study on Piezoelectric Properties of CeO₂ Doped NKN-LiSbO₃ Lead-free Ceramics

QI Peng, WANG Dian-sheng, LIU Chao-zhu

(College of Physics Science and Technology, China University of Petroleum, Dongying 257061, P. R. China)

[Abstract] The effects on microstructure, piezoelectric properties, the aging rate, and the non-deliquescence of 95NKN-5LiSbO₃ lead-free piezoceramics (KNN-LS) have been investigated. The experiment results show that a large difference caused by doping CeO₂ in the sintering temperature, the mass loss, piezoelectric properties, microstructure appeared. The detailed analysis for the physical mechanism causing these differences is conducted. Samples with high piezoelectric constant (255 pC/N), high relative density (98.1%), low aging rate and strong performance against deliquescence are prepared, which indicate that this ceramics is a promising and practical lead-free piezoelectric ceramics.

[Key words] lead-free piezoelectric niobate based doping CeO₂ sintering temperature