

无铅压电陶瓷的研究现状*

石伟丽^{1,2}, 邢志国², 王海斗², 李国禄¹, 张建军¹

(1 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130; 2 装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要 简要介绍了无铅压电陶瓷的研究进展, 重点介绍了 BaTiO₃ (BT) 基、钛酸铋钠 (BNT) 基和铋层状无铅压电陶瓷的性能。分析了掺杂改性对 BNT 基和铋层状无铅压电陶瓷压电性能的影响, 详细对比了无铅压电陶瓷的制备方法, 为改进工艺提高压电性能提供了理论支持。展望了 BT 基压电材料在热喷涂领域的应用前景, 并分析了亟待解决的问题。

关键词 无铅压电陶瓷 压电性能 掺杂改性 制备
中图分类号: TG113 文献标识码: A

Research Status of the Lead-free Piezoelectric Ceramics

SHI Weili^{1,2}, XING Zhiguo², WANG Haidou², LI Guolu¹, ZHANG Jianjun¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130; 2 National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract The research development of lead-free piezoelectric ceramics is briefly introduced, and the performance of BT, BNT and bismuth layered lead-free piezoelectric ceramics are mainly introduced, and the effects of different modification methods on piezoelectric performance of the BNT and bismuth layered lead-free piezoelectric ceramic are analyzed. The preparation methods are contrasted in detail, which will provides theoretical supports to improve the piezoelectric properties. And the application of BT piezoelectric materials in the field of thermal spraying is prospected and problems to be solved are analyzed.

Key words lead-free piezoelectric ceramic, piezoelectric performance, doping modification, preparation

0 引言

压电陶瓷是一种能够将机械能和电能互相转换的功能陶瓷材料, 属于无机非金属材料^[1]。自 19 世纪 80 年代居里兄弟首先在石英晶体上发现压电效应后, 压电材料的研究就迅速展开。压电陶瓷因具有稳定的化学特性、优异的物理性能、易于制备各种形状和任意极化方向材料的特性, 而广泛应用于振荡器、滤波器、传感器, 各种类型的水声、超声、电声换能器等, 遍及日常生活、工业生产以及军事等领域^[2-4]。然而, 目前广泛使用的高性能压电陶瓷是含铅陶瓷, 主要为锆钛酸铅系 (Pb(Ti, Zr)O₃, 简写作 PZT) 含铅固溶体^[5-7], 其主要成分之一为 PbO。PbO 是一种有毒的物质, 在高温烧结或加工时易挥发。这类陶瓷在生产、使用及废弃过程中都会对人类社会和自然界造成长期危害^[8], 因此国内外学者围绕寻找性能优异的无铅压电陶瓷代替含铅压电陶瓷展开了大量的研究工作^[9,10]。

近年来主要研究的高性能的无铅压电陶瓷体系大致可分为钙钛矿系、铋层状结构系和钨青铜系。钙钛矿系无铅压

电陶瓷又包括几个亚类: 钛酸钡 (BaTiO₃, 简记为 BT) 系无铅压电陶瓷、碱金属铌酸盐 ((K_{1/2}Na_{1/2})NbO₃, 简记为 KNN) 系无铅压电陶瓷、钛酸铋钠 ((Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃, 简记为 BNT) 系无铅压电陶瓷。由于其成分和结构的不同, 这些无铅压电材料的压电性能呈现出不同的特点。现阶段的研究主要从两方面来改善无铅压电陶瓷材料的压电性能: (1) 通过不同的制备方法和制备工艺来提高压电性能^[11], 其应用比较广泛, 而且现在新技术的使用为提高无铅压电陶瓷的性能提供了更广阔的空间。(2) 通过材料组分的掺杂改性来提高材料的压电性能。对于 BNT 基和铋层状无铅压电陶瓷而言, 掺杂改性可很好地提高材料的压电性能。针对不同压电陶瓷的性能, 本文主要综述了无铅压电陶瓷粉体的制备方法、BT 基陶瓷压电性能的研究应用现状, 以及 BNT 基和铋层状压电陶瓷的掺杂改性研究情况, 并且展望了无铅压电陶瓷未来的研究方向。

1 粉体常用制备方法

粉体是制备压电陶瓷的原料, 它的性能直接影响陶瓷材

* 国家自然科学基金 (51275526); 国家 973 计划 (2011CB013405); 国家杰出青年科学基金 (51125023); 北京市自然科学基金重大项目 (3120001)

石伟丽: 女, 1988 年生, 硕士, 从事热喷涂智能压电涂层等研究 E-mail: 401883176@qq.com 王海斗: 通讯作者, 男, 1969 年生, 教授, 从事表面工程、摩擦学等研究 Tel: 010-66718475 E-mail: wanghaidou@yahoo.com.cn

料的组成与结构,进而影响材料的性能。粉体的制备方法主要有溶胶-凝胶法、水热法、熔盐法等,此外还包括压电厚膜技术、陶瓷晶粒定向技术、放电等离子烧结技术等。

采用溶胶-凝胶法制备压电陶瓷有许多优点:凝胶的热处理和烧结温度低,确保了化学计量比,降低了能耗;制得了均匀性好,结构致密,压电、介电性能优异的压电陶瓷;反应过程易于控制,设备简单易于操作。赵明磊等^[12]采用溶胶-凝胶法制得粉末烧结的 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ 压电陶瓷,其压电常数($d_{33}=173\text{ pc/N}$)比其他工艺制得的陶瓷的压电常数($d_{33}=125\text{ pc/N}$)高约 40%。Hou 等^[13]采用溶胶-凝胶工艺制备出高度均匀、致密的钙钛矿相 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉末,且用其烧结的陶瓷的介电性能也比较好。但是溶胶-凝胶法制备粉体也存在许多缺点,如干燥收缩大、金属醇盐价格昂贵、有机溶剂对身体有害。

水热法是一种制备粉末的化学沉淀方法,其优点是:低温合成,减少了物质的挥发;颗粒度可控,团聚度轻;无需球磨和高温煅烧;烧结的压电陶瓷密度高,介电性能优异;原料比较便宜,制备过程重复性好。利用水热法合成的 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉末制备无铅压电陶瓷,其相对介电常数 $\epsilon_r=700$,与传统方法制备粉末烧结的陶瓷的相对介电常数接近,但是介电损耗 $\text{tg}\delta=0.048$,仅为传统方法(0.490)的 1/10。这种陶瓷优良的介电性能归因于高的陶瓷密度(5.56 g/cm³,达到理论密度(5.93 g/cm³)的 94%)^[14]。Jing 等^[15]利用水热法在 160~220 °C 以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 合成了 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉体(图 1)。随着 NaOH 浓度的升高,得到的粉体具有良好的结晶性,晶体呈现规则立方体形,具有较好的介电常数,从而优化了压电性能。但是水热法必须在密闭的容器中进行,无法观察生长过程,而且设备要求高(耐高温高压的钢材,耐腐蚀的内衬),制备时技术难度大(温压控制严格)、安全性能差。

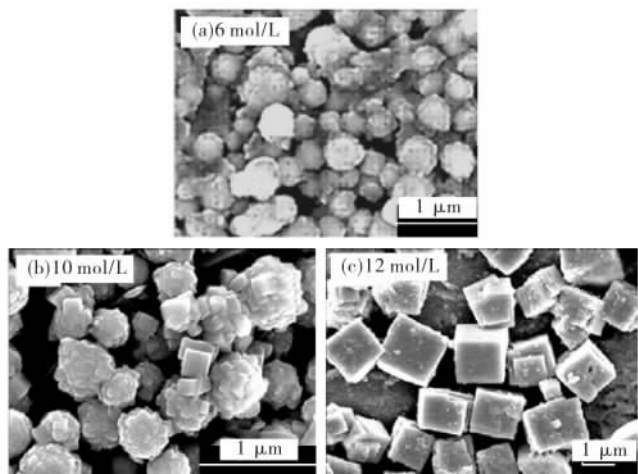


图 1 不同 NaOH 浓度下水热 24 h 得到的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的照片^[15]

Fig. 1 The photos of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by hydro-thermal method for 24 h at different concentration of NaOH ^[15]

熔盐法是另一种制备粉体的主要方法,其合成无铅压电

陶瓷粉体有以下优点:操作工艺简单,不需其他专用设备;合成温度低、保温时间短,比较容易控制粉体颗粒的形状和尺寸;盐易分离,在熔盐的反应过程以及随后的清洗过程中,有利于杂质的清除,形成纯度较高的反应产物;粉体化学成分均匀、晶体形貌好、纯度高、各组分配比准确,无偏析。杨建锋等^[16]利用熔盐法合成了纯钙钛矿结构 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (KBT)无铅陶瓷粉体,与传统固相法相比,熔盐法合成温度显著降低且颗粒平均粒径明显减小。固相法合成的粉体平均粒径为 115 nm,KCl 含量为 5%和 20%的熔盐法合成的粉体平均粒径分别为 78 nm 和 67 nm。Zeng 等^[17]用不同的盐(NaCl 、 KCl 、 NaCl-KCl)成功合成了 $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ 陶瓷粉体,发现在低温 750 °C 形成了单一的钙钛矿相结构,不同的盐对粉体的形貌和化学组成有显著的影响,用这种方法制备的粉体均匀,基本没有产生团聚现象。

传统的陶瓷制备技术难以得到高性能陶瓷。近年来,采用晶粒定向技术,使晶粒择优定向排列,能够获得性能良好的非铅体系。晶粒定向技术其实是一种结构改性,它是利用压电材料性能各向异性的特点,将无规则取向的陶瓷晶粒定向排列。与传统制备技术相比,其特点是能够在不改变材料居里温度的前提下大幅度提高陶瓷的性能,常见的有热处理技术、模板晶粒生长技术、多层晶粒生长技术和定向凝固法等。其中热处理技术是利用高温下晶粒内位错的运动和晶粒间晶界的滑移使陶瓷晶粒实现定向排列。而模板晶粒生长技术是利用局部规整反应制得晶粒取向陶瓷,它是以陶瓷粉体的颗粒形貌为基础的,通常要求粉体形貌具有明显的各向异性,如晶须状或片状。制备过程中首先采用流延或挤压的方法(视陶瓷粉体的形貌而定)使各向异性的粉体在素坯中定向排列,最后通过烧结得到织构化的陶瓷。相对于热锻技术,该技术制备工艺简单,成本较低。

不同方法有不同优点,以不同方法制备的粉体制得的压电陶瓷具有不同的性能特点。因此,根据材料的不同选择合适的粉体制备方法,除掌握相应的知识以外还需具备一定的实验基础。

2 无铅压电陶瓷的性能及改性研究

2.1 钛酸钡基压电陶瓷的研究现状

BaTiO_3 是最早发现的一种具有 ABO_3 型钙钛矿晶体结构的典型铁电体,具有很高的介电常数、较大的机电耦合系数、中等的机械品质因数和较小的损耗^[2]。由于 BaTiO_3 具有铁电、压电、介电、热释电和光电性能而广泛应用于陶瓷电容器、绝缘子、介质放大器等。但是 BaTiO_3 居里温度较低,工作温度范围较窄,压电性能属于中等水平,难以通过掺杂改性来大幅度改善其压电性能,且在室温附近存在相变^[18]。随着对 BT 基无铅压电陶瓷研究的不断深入^[19-21],研究人员探索出离子取代^[22]、引入新组元^[23]和采用新制备技术等一系列 BT 基陶瓷改性方法。

由于晶粒尺寸对钛酸钡压电陶瓷的铁电性能有很大的影响,因此当钛酸钡陶瓷的晶粒尺寸不同时,钛酸钡的晶体结构、铁电性能等有很大的不同。吴思华等^[24]的研究表明,

对于粗晶钛酸钡,其在居里温度(T_c)为 403 K 以上时为立方相,随温度降低,发生从四方相到正交相再到三角相的连续转变,因而有利于室温下使用。对某些配比,如以 Zr 取代 Ti 的位置,可得到压电性和铁电弛豫性都较好的陶瓷^[25],如 Ba-(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ 基压电陶瓷的 d_{33} 可达 340 pC/N(室温下约 300 pC/N),并且工作温区有所拓宽。高礼杰等^[26]对晶粒尺寸在 0.45~2.2 μm 范围的 BT 无铅压电陶瓷的研究显示:在晶粒尺寸为 1.2 μm 时室温的介电常数达到最大值(4143),当晶粒尺寸小于 1.2 μm 时,随晶粒尺寸的减小,介电常数迅速减小。Wu 等^[27]研究了不同 C/F 比(其中 C 代表微米级粗颗粒(2 μm),F 代表纳米级细颗粒(40 nm))粉体对钛酸钡陶瓷的影响。结果表明,随着纳米级颗粒含量的增加,钛酸钡陶瓷的晶粒尺寸减小、介电常数增加。在含有 H₂S 气体氛围中,纯钛酸钡对甲烷固体氧化物燃料电池转化起到一种良好的阳极催化剂作用。BT 基燃料电池产生更高的功率密度,并在长期的测试中显示更好的稳定性^[28]。

近年来为利用压电陶瓷的压电性能实现复杂形状表面的受力监测,许多学者试图采用热喷涂的方法将压电陶瓷以涂层的方式制备于零件表面。Pavel Ctibor 等^[29]通过等离子喷涂在复杂基体表面制备了 BaTiO₃ 涂层,如图 2 所示,发现涂层在一个面上大小不规则且部分截面有裂纹和气孔,接下来对涂层微观结构、相转变与电性能和力学性能之间的联系进行了讨论。A. H. Dent 利用火焰喷涂制备了 BaTiO₃ 和 (Ba,Sr)TiO₃ 涂层,其具有较好的力学及压电性能^[30]。王海斗等^[31]也利用超音速等离子喷涂制得了 BaTiO₃ 涂层,涂层组织结构致密,无大的裂纹和孔隙,涂层与基体结合紧密,粒子融化状态良好。由此可见,采用喷涂法制备的 BaTiO₃ 涂层具有较高的压电性能和机电耦合性能,进一步扩展了其应用范围^[32]。

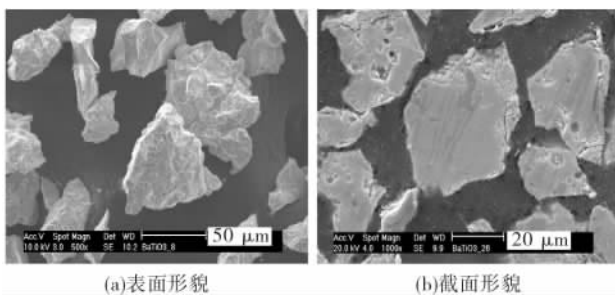


图 2 BaTiO₃ 的 SEM 图^[29]

Fig. 2 SEM images of BaTiO₃^[29]

2.2 钛酸铋钠基无铅压电陶瓷的改性研究

钛酸铋钠是 1960 年由 Smolensky 等首次合成并发现的具有钙钛矿结构的铁电体,是钛酸盐系列的典型代表^[33]。其在室温属三方相,居里温度 T_c 为 593 K。BNT 具有铁电性强、压电性能良好($d_{33}=70$ pC/N)、介电常数较小、声学性能佳、烧结温度低的特点,是目前研究最广泛、最具有吸引力的无铅压电陶瓷体系之一。但是由于 BNT 基压电陶瓷的矫顽场高($E_c=7.3$ kV/mm)、机电耦合系数低(一般都在 0.1~0.3 之间)以及在铁电相区电导率较高,因而极化困难。为了

克服 BNT 陶瓷的极化困难和难以烧结成致密样品的缺点,目前对提高钛酸铋钠 BNT 基压电陶瓷性能的研究有很多,主要是通过掺杂改性来大幅度提高其性能。

尹丹等^[34]采用固相合成法取代制备的 In₂O₃ 掺杂 BNT 基压电陶瓷,研究结果显示样品具有 2 个介电反常峰,且都随掺杂量的增加向高温移动。陶瓷的弥散特性随掺杂量的增加更为明显。Zhang Yanjie 等^[35]制备了 Sm₂O₃ 掺杂 0.82Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.18Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ 基无铅压电陶瓷,XRD 显示当掺杂量为 0.3% 时其压电常数 d_{33} 达到 147 pC/N, k_p 达到 0.224。Fu Peng 等^[36,37]制备了 La₂O₃ 掺杂 BNBT6 陶瓷,研究表明,当掺杂 0.6% 的 La₂O₃ 时, (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}-Ba_{0.06}TiO₃ (BNBT6) 陶瓷的压电常数 d_{33} 达到 167 pC/N, 机电耦合系数达到 0.30, 介电常数达到 1470, 当掺杂量为 0.4% 时,制备的压电陶瓷的压电性能最好,其中 $d_{33}=175$ pC/N, $k_p=0.31$, $Q_m=118$, 此时晶粒的边界也很明显(如图 3 所示)。

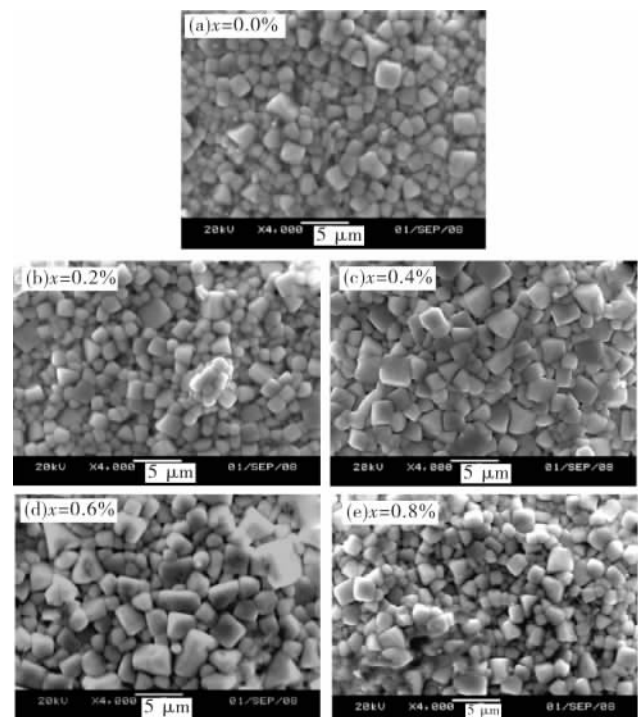


图 3 La₂O₃ 掺杂的 BNBT6 陶瓷的 SEM 图^[36]

Fig. 3 SEM micrographs of BNBT6 ceramics doping La₂O₃^[36]

单召辉等^[38]采用两步合成工艺 B 位取代制备了一种新型的 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{O}_3-x(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 无铅压电陶瓷材料,结果显示当 $x=0.005\sim0.020$ 时陶瓷具有最佳的压电性能,当 $x=0.020$ 时,压电常数 $d_{33}=99$ pC/N, $k_p=0.470$ 。单召辉等^[39]同样采用两步合成工艺制备了 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 无铅压电陶瓷材料,综合材料压电性能测量结果表明,在 $x=0.015$ 时,最佳 $d_{33}=101$ pC/N, $k_t=0.48$ 。Lin Dunmin 等^[40]用双位复合取代制备了 $(\text{Bi}_{1-x-y}\text{Na}_{0.925-x-y}\text{Li}_{0.075})_{0.5}\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ 无铅压电陶瓷,当 $x=0.04\sim0.08$ 时,其压电常数 $d_{33}=133\sim193$ pC/N, 机电耦合系数

$k_p = 16.2 \sim 32.1$ 。此外,在 BNT 中掺杂稀土元素及锰的氧化物可以改善 BNT 陶瓷的压电特性。自 20 世纪七八十年代以来,日本学者致力于 BNT 的改性研究,解决了 BNT 的极化问题,得到性能较好的无铅压电陶瓷,取得了丰硕的研究成果^[41]。

以上研究结果表明,通过掺杂改性来提高 BNT 基压电陶瓷的性能时,无论 A 位、B 位还是双位取代都取得了很好的效果。

2.3 铋层状结构无铅压电陶瓷性能及改性研究

掺杂改性不仅对 BNT 基压电陶瓷适用,在铋层状压电陶瓷中也取得了一定的研究进展。铋层状结构压电陶瓷材料具有以下特点:低介电常数、高居里温度、压电性各向异性明显、高绝缘强度、高电阻率、低老化率、高的介电击穿强度以及烧结温度等^[42]。这类材料的矫顽场过高,不利于极化;压电活性低,电阻系数低^[43],但由于高温能使矫顽场降低,其是适合于高温高频场合使用的压电材料。因此,为了改善铋层状结构的压电活性,通常采用两种方法,即掺杂改性和工艺改进。

Tadashi Takenaka 等^[44]以 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) 为基掺杂 Nb^{5+} 和 V^{5+} , 使获得的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ (BITN) 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$ (BITV) 致密度达到理论值的 95% 以上, BIT 的电阻系数是 $10^{10} \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, BITN 和 BITV 为 $10^{13} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, 从而获得了高阻抗, 由此可以有效地改善陶瓷的极化性能。Lian Zhang 等^[45]将 Nb_2O_5 加入到 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中构成层状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{NbO}_{12+x/2}$ (BiTN), 结果表明, 所有样品的密度都达到理论值的 95%, 并且没有第二相产生。杨庆也将 Nb_2O_5 掺杂入层状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中构成层状 $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$, 当掺杂量 $x = 4.00\%$ (摩尔分数) 时 (如图 4 所示), 晶粒尺寸最均匀、致密, 相对密度达到最大值的 98.7%, 陶瓷压电性能得到提高^[46]。 Nb^{5+} 的掺杂能减小晶粒尺寸, 限制各向异性的生长; 在 $x = 0.08$ 和 $x = 0.11$ 时, 陶瓷具有最佳性能。

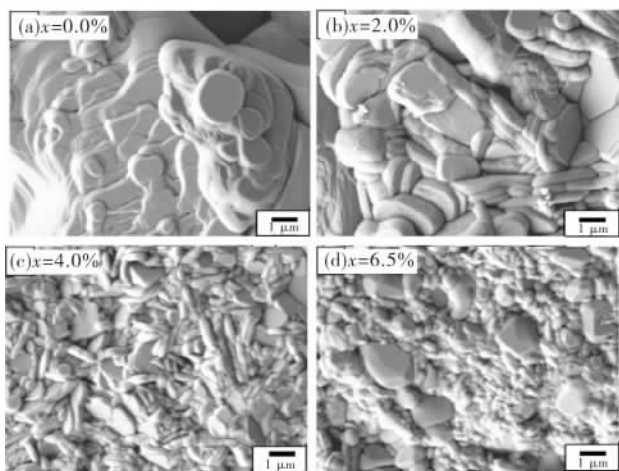


图 4 BIT-N 陶瓷抛光热腐蚀表面的 SEM 照片^[46]

Fig. 4 SEM images for polished and thermally etched surfaces of BIT-N ceramics^[46]

李永祥等^[47]在 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) 中掺杂 V^{5+} 和 W^{6+} , 研究表明, V^{5+} 的掺杂能提高材料的剩余极化, 同时降低

其矫顽场 (图 5)。虽然 W^{6+} 掺杂的 CBT 陶瓷的剩余极化较掺杂前有所降低, 但是其矫顽场也减小, 因此少量的掺杂仍然能提高其压电性能。然而, 与 V^{5+} 相比, W^{6+} 掺杂对 CBT 陶瓷压电性能的改善效果要小得多。

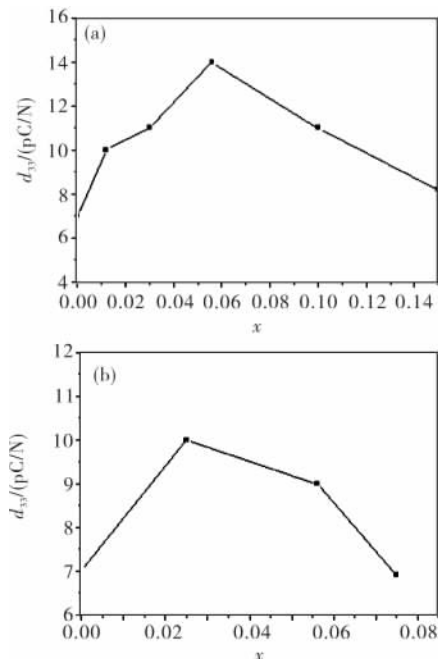


图 5 CBTVx (a) 与 CBTWx (b) 的压电常数 d_{33} 随掺杂含量变化的对比^[47]

Fig. 5 Piezoelectric constant d_{33} dependence of doping content of CBTVx (a) and CBTWx (b) ceramics^[47]

另外, 通过新的制作可以改进陶瓷的显微结构, 从而提高压电性能。通过粉体制备工艺可以制备高度均匀的铁电陶瓷板和铁电薄膜, 可以使材料的某一方面性能达到最佳。采用溶胶-凝胶法在晶体表面上可制得高 c 轴取向的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜, 该薄膜取向程度为 87%, 并有很好的光透射能力^[48]。采用溶胶-凝胶法制备的 $(\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉末为纳米级、分散良好, 分布一致。采用适当的热处理技术可以在高温下使晶粒内发生位错运动, 晶粒间发生晶界滑移, 从而使陶瓷晶粒实现定向排列, 达到提高压电陶瓷部分性能的目的。在固相合成法制成的 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 基体中加入质量分数不同的模板流延, 然后在 1140°C 烧结得到 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, 结果显示, 随着模板含量的增加, 定向程度明显增加。Takeuchi T 等^[49]分别采用流延和挤压工艺定向后织构化 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷, 通过与任意取向的陶瓷进行比较, 得出晶粒定向后陶瓷的电学性能有效提高的结论。

2.4 其他无铅压电陶瓷的研究

无铅压电陶瓷还包括铋酸盐系, 主要是指钙钛矿系铋酸盐和钨青铜结构系铋酸盐。钙钛矿结构铋酸盐化合物的通式为 ANbO_3 (A 为 Na, K, Li), 与 PZT 等铅基压电陶瓷相比, 碱金属铋酸盐陶瓷具有介电常数小、压电性能高、频率常数大、密度小等特点, 多年来作为电光材料受到重视, 以其优越的压电性能和较高的居里温度而被视作替代 PZT 基压电材

料的主要选择对象之一,但是由于其成本很高,很难实现大规模实用化。在 KNaNbO_3 陶瓷中加入适当助熔剂(如 CuO 、 ZnO 等),采用传统陶瓷工艺便可以获得性能和稳定性良好的陶瓷材料。Y. Saio 等^[50]在 KNN 中添加 1%(摩尔分数)的 CuO 后,其体积密度由 4.34 g/cm^3 提高到了 4.46 g/cm^3 ,达到了理论密度的 98.9%,机电耦合系数 k_p 和机械品质因数 Q_m 分别提高到 38.9%和 1408。M. Matsubara 等^[51]在从室温到烧结温度过程中观察到了液相的存在,从而证实烧结过程中液相的产生导致了陶瓷致密度的提高,当样品中添加摩尔分数为 0.4%的 $\text{Na}_{5.6}\text{Cu}_{1.2}\text{Sb}_{10}\text{O}_{29}$ 时,压电常数可达 261 pC/N,平面机电耦合系数 k_p 高达 47.2%。

钨青铜结构化合物是次于(类)钙钛矿型化合物的第二类铁电体,其特征是存在 $[\text{BO}_6]$ 式氧八面体, B 为 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 或 W^{6+} 等。该化合物具有自发极化大、居里温度较高、介电常数较低等特点,同时具有优良的电光性能和热释电性能,是一类很有前途的电光晶体材料。因此,近年来钨青铜结构铌酸盐陶瓷作为重要的无铅压电陶瓷体系越来越受到重视^[24]。

这些无铅压电材料由于成分和结构不同,其压电性能各有特点,根据器件应用性能参数的要求,实际应用领域也各有侧重。但是由于这些无铅压电材料制备的压电陶瓷性能不是很好,因此对其深入研究也相对较少,在这里不做详细介绍。

3 结语

压电陶瓷具有很高的研究价值,尤其是开发性能优异、环保、健康的无铅压电材料具有更大的现实意义。与含铅压电陶瓷相比,无铅压电陶瓷材料在器件应用上还有很大的差距,医疗和军事上还是以铅基压电陶瓷为主,而无铅压电陶瓷材料还主要应用在大量中端和低端的器件上,目前,掺杂改性的无铅压电材料作为一种铅基压电材料的替代材料,可应用到高频率的超声波换能器中^[52]。

无铅压电陶瓷的质量对器件性能有很大影响,通过改进无铅压电陶瓷制备工艺来提高其质量还需要进行大量而深入的研究。改进方向主要可以从以下几个方面入手:

(1)新制备技术的研究和应用。研究和开发有别于传统陶瓷制备技术的新技术,使陶瓷的微观结构呈现一定的单晶特征,是其研究的一个重要发展方向。

(2)开展压电铁电理论的基础研究和提高压电陶瓷的居里点。针对不同的应用,采用不同的无铅压电陶瓷体系组合,将 PZT 陶瓷的现有合适的理论运用到无铅压电陶瓷中,寻求新的不同于以上压电材料的材料体系。随着压电陶瓷的广泛应用,需要在高温和其他苛刻环境下使用,因此提高压电陶瓷居里点具有现实意义。

(3)开发纳米压电陶瓷。近些年来,陶瓷纳米化、纳米陶瓷、纳米器件是陶瓷进一步发展的必然趋势,也正成为国际研究的一个新的热点。

(4)开发新的计算方法(如分子动力学、有限元分析等)来寻求微观提高压电性能的有效方法。模拟压电陶瓷的晶

体受力变化情况,计算出压电陶瓷的各项性能参数,寻找能提高压电陶瓷各项性能的有效方法。

参考文献

- 1 朱华,江毅.无铅压电陶瓷的研究与展望[J].中国陶瓷,2006,42(12):31
- 2 孟希敏,刘心宇,周昌荣.无铅压电陶瓷的研究现状与发展趋势[J].电工材料,2006(3):40
- 3 尹奇昇,廖运文,贾郭敏,等.无铅压电陶瓷的器件应用分析[J].压电与声光,2006,28(2):164
- 4 赵亚,李全禄,王胜利,等.无铅压电陶瓷的研究与应用进展[J].硅酸盐通报,2010,29(3):616
- 5 毛剑波,易茂祥.PZT 压电陶瓷极化工艺研究[J].压电与声光,2006,28(6):736
- 6 Zeng J M. Sol-gel preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ thin films using zirconium oxynitrate as the zirconium source[J]. J Am Ceram Soc,1999,82(6):461
- 7 李涛,彭同江.锆钛酸铅压电陶瓷的研究进展与发展动态[J].湘南学院学报,2004,25(2):54
- 8 张卫珂,尹衍升,张敏,等.无铅压电陶瓷的开发及目前研究现状[J].硅酸盐通报,2005,12(5):42
- 9 Nguyen Q M, Takahashi T. Science and technology of ceramic fuel cells[M]. Netherlands: Elsevier Science Ltd, 1995
- 10 Li J H, Fu X Z, Luo J L, et al. Application of BaTiO_3 as anode materials for H_2S -containing CH_4 fueled solid oxide fuel cell[J]. J Power Sources,2012,23:69
- 11 周东祥,黎慧.无铅压电陶瓷材料的研究进展[J].高层论坛功能材料信息,2007,4(7):7
- 12 赵明磊,王渊旭,王春雷,等.溶胶-凝胶法制备 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ 陶瓷的性能[J].功能材料与器件学报,2004,10(4):413
- 13 Hou Y D, Zhu M K, Hou L, et al. Synthesis and characterization of lead-free $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectrics by sol-gel technique[J]. J Cryst Growth,2005,273:500
- 14 侯磊,侯育冬,宋雪梅,等.水热法合成 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 纳米陶瓷粉体[J].无机化学学报,2006,22(3):563
- 15 Jing X Z, Li Y X, Yin Q G. Hydrothermal synthesis of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ fine powders[J]. Mater Sci Eng B,2003,99:506
- 16 杨建锋,侯育冬,贾琳.熔盐法合成钛酸铋钾陶瓷粉体[J].电子元件与材料,2007,26(11):26
- 17 Zeng J T, Kwok K W, Chan H L. $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ powder synthesized by molten-salt process[J]. Mater Lett,2007,61(2):409
- 18 肖定全.压电、热释电与铁电材料[M].天津:天津大学出版社,2000
- 19 Yu Z, Ang C, Guo R. Piezoelectric and strain properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics[J]. J Appl Phys,2002,92(3):1489

- 20 Manso-Silvan M, Fuentes-Cobas L, Martin-Palma R J, et al. BaTiO₃ thin films obtained by sol-gel spin coating[J]. Surf Coat Technol, 2002, 151-152: 118
- 21 Wada S, Pulpan P. Domain wall engineering in lead-free piezoelectric materials[J]. Key Eng Mater, 2010, 13: 421
- 22 Gulwade D, Go pa lan P. Dielectric properties of A- and B-site doped BaTiO₃: Effect of La and Ga[J]. Physica B: Condens Matter, 2009, 404(12-13): 1799
- 23 Liu W F, Ren X B. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics[J]. Phys Rev Lett, 2009, 103(25): 257
- 24 吴思华, 王平, 付鹏. 无铅压电陶瓷材料的研究现状[J]. 佛山陶瓷, 2008(22): 35
- 25 侯敦敏, 肖定全. 无铅压电陶瓷研究开发进展[J]. 压电与声光, 2003, 25(2): 127
- 26 高礼杰, 刘晓林, 王松泉, 等. 无铅压电陶瓷的研究进展[J]. 功能材料, 2005, 36(3): 390
- 27 符春林, 赵春新, 蔡苇. 钛酸钡陶瓷材料制备及介电性能研究进展[J]. 功能材料信息, 2010, 7(1): 16
- 28 Li J H, Fu X Z, Luo J L, et al. Application of BaTiO₃ as anode materials for H₂S-containing CH₄ fueled solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2012, 213: 69
- 29 Ctibor P, Agcorges H, Scdlacck J, et al. Structure and properties of plasma sprayed BaTiO₃ coatings[J]. Ceram Int, 2010, 6: 2155
- 30 Dent A H, Patel A, Utlebr J, et al. High velocity oxy-fuel and plasma deposition of BaTiO₃ and (Ba, Sr) TiO₃ [J]. Mater Sci Eng B, 2001, 87: 23
- 31 王海斗, 卢晓亮, 李国禄, 等. 超音速等离子喷涂 BaTiO₃ 涂层的制备及表征[J]. 功能材料, 2013(5): 731
- 32 Ctibor P, Seiner H, Sedlacek J, et al. Phase stabilization in plasma sprayed BaTiO₃ [J]. Ceram Int, 2013, 39: 5039
- 33 Kreisel J, Glazer A M. Estimation of the compressibility of Na_{0.5}Bi_{0.5} TiO₃ and related perovskite type titanates[J]. J Phys: Condens Matter, 2000, 12: 9689
- 34 尹丹, 周昌荣. In₂O₃ 掺杂 Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃ 无铅压电陶瓷的研究[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(5): 5
- 35 Zhang Y J, Chu R Q, et al. Piezoelectric and dielectric properties of Sm₂O₃-doped 0.82Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.18Bi_{0.5}K_{0.5}-TiO₃ ceramics[J]. J Alloys Compd, 2010, 502: 341
- 36 Fu P, Xu Z J, Chu R Q, et al. Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of La₂O₃ doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}-TiO₃ lead-free ceramics[J]. Mater Des, 2010, 31: 796
- 37 Fu P, Xu Z J, Chu R Q, et al. Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of Nd₂O₃-doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}-Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ceramics[J]. Mater Sci Eng B, 2010, 167(3): 161
- 38 单召辉, 刘心宇, 周昌荣, 等. (Zn_{1/3}Nb_{2/3})⁴⁺ 取代的 BNT 系无铅压电陶瓷性能[J]. 电子元件与材料, 2000, 27(5): 32
- 39 单召辉, 刘心宇, 杨桂华, 等. B 位复合离子取代 BNT 无铅压电陶瓷的压电介电性能[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(5): 1152
- 40 Lin D M, Kwork K W. Structure, ferroelectric and piezoelectric properties of (Bi_{1-x-y}Na_{0.925-x-y}Li_{0.075})_{0.5}Ba_x-Sr_yTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics [J]. Curr Appl Phys, 2009, 9: 1369
- 41 侯敦敏, 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——无铅压电陶瓷 20 年发明专利分析之一[J]. 功能材料, 2003, 34(3): 250
- 42 李晓娟, 李全禄, 谢妙霞, 等. 压电陶瓷材料的发展及其新应用[J]. 陕西理工学院学报, 2006, 22(1): 8
- 43 Toshio Ogawa. Ferroelectric domain structure in lead-free piezoelectric ceramics composed of Bi-layer structured Sr-Bi₄Ti₄O₁₅ [J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24: 1517
- 44 Tadashi Takenaka, Hajime Nagata. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramic[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25: 2693
- 45 Zhang Lian, Chu Ruiqing. Microstructure and electrical properties of niobium doped Bi₄Ti₃O₁₂ layer-structured piezoelectric ceramics[J]. Mater Sci Eng B, 2005, 116: 99
- 46 杨庆. 铋层状压电陶瓷的结构与电性能研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷学院, 2011
- 47 李永祥, 杨群保, 等. 铋层状结构压电材料的掺杂改性研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2005, 42(S2): 225
- 48 郑夏莲, 许华. 铋层状结构无铅压电陶瓷的研究进展[J]. 宜春学院学报, 2007, 29(4): 15
- 49 Takeuchi T. Unidirectionally textured CaBi₄Ti₄O₁₅ ceramics by the reactive templated grain growth with extrusion[J]. Jpn J Appl Phys, 2000, 39: 5577
- 50 Takao H, Saito Y, et al. Microstructural evolution of crystal-line-oriented (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ piezoelectric ceramics with a sintering aid of CuO[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(6): 1951
- 51 Matsubara M, Yamaguchi T, Kikuta K, et al. Sintering and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2005, 44(1A): 258
- 52 Wu D W, Chen R M, Zhou Q F, et al. Lead-free KNLNT piezoelectric ceramics for high frequency ultrasonic transducer application[J]. Ultrasonics, 2009, 49: 395

(责任编辑 杨霞)