

Preparation and Electrical Properties of $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{LiSbO}_3$ Lead-Free Ceramics

Zhao-hu Li^{*} Zu-pei Yang

School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an, 710062, Shaanxi, P.R. China

Email: yangzp@snnu.edu.cn

Abstract: $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{LiSbO}_3$ lead-free ceramics were prepared by conventional solid state method. The phase structure, microstructure, dielectric and ferroelectric properties of obtained ceramics with different LiSbO_3 content were investigated. X-ray diffraction patterns showed that pure tungsten bronze structure can be obtained for all samples. The density of $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{LiSbO}_3$ ceramics increased initially, obtained the maximum of 4.9597g/cm^3 at $x = 0.04$ and then decreased. It was also found that ϵ_r , ϵ_m , P_r and E_c all increased at first and then decreased with increasing x . The optimized electrical properties were obtained at $x = 0.04$: $\epsilon_r=1492$, $\epsilon_m=2062$, $P_r=6.84\mu\text{C/cm}^2$, $E_c=17.86\text{ kV/cm}$, $T_c=241$, indicating that the ceramics with $x = 0.04$ are promising materials.

Keywords: ceramics; phase structure; dielectric properties; ferroelectric properties

钨青铜结构 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{LiSbO}_3$ 无铅压电陶瓷的制备和电性能研究

李召虎, 杨祖培

陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西, 西安 710062

Email: yangzp@snnu.edu.cn

摘 要: 本论文采用传统固相法制备了 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{LiSbO}_3$ 无铅压电陶瓷。详细研究了不同含量的 LiSbO_3 对基体陶瓷 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 相结构、微观形貌、介电和铁性能的影响。结果表明: 在预烧温度为 1160°C , 烧结温度为 1320°C 时, 随着 LiSbO_3 含量的增加, 陶瓷的密度呈现先增大后降低趋势。另外, 随着 LiSbO_3 含量的增加, 陶瓷的居里温度逐渐降低, 但常温介电常数和最大介电常数均呈现先增大后降低的趋势。陶瓷铁电性能中的剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c 随着 x 的增大, 均呈现先增大后减低的趋势。当 $x=0.04$ 时, 陶瓷的密度获得最大值 (4.9597g/cm^3), 致密性最好, 晶粒尺寸比较均匀, 介电性能和铁电性能最佳: $\epsilon_r=1492$, $\epsilon_m=2062$, $P_r=6.84\mu\text{C/cm}^2$, $E_c=17.86\text{ kV/cm}$, $T_c=241^\circ\text{C}$ 。

关键词: 陶瓷; 相结构; 介电性能; 铁电性能

1 引言

本近年来, 随着世界各国对环境保护的重视以及人类社会可持续发展的需求, 采用无铅的压电材料来替代传统的 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 基压电陶瓷材料, 以减少环境污染, 就成为压电陶瓷发展的趋势, 开发新一代无铅压电陶瓷材料已成为一项紧迫而具有重大实用意义的课题^[1-3]。目前受到广泛研究的无铅压电陶瓷主要包括 4 大类, 它们分别是: BaTiO_3 基无铅压电陶瓷、 $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ 基无铅压电陶瓷、铋层状结构无铅压电陶瓷和铌酸盐系无铅压电陶瓷 (包括碱金属铌酸盐和钨青铜结构铌酸盐)。其中, 钨青铜结构化合物是仅次于钙钛矿结构的第二大

类铁电体, 来源于 $\text{K}_{0.57}\text{WO}_3$, 其特征是存在 BO_6 氧八面体, 它的结构填充公式为 $(\text{A}_1)_2(\text{A}_2)_4(\text{C})_4(\text{B}_1)_2(\text{B}_2)_8\text{O}_{30}$, 其中 A_1 、 A_2 、 C 、 B_1 、 B_2 都可以填充价数不同的阳离子, 也可以部分空着。 B_1 、 B_2 位置可以填充 Nb^{5+} (也可以部分或全部用 Ta^{5+} 代替)。

一般说来, 具有钨青铜结构的化合物具有自发极化大、居里温度较高、介电常数较低、光学非线性较大等特点, 而且种类繁多, 进一步研究有可能得到性能优良的压电陶瓷新体系^[4]。目前研究较多的体系为: $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ba}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$ 和 $\text{A}_x\text{Sr}_{1-x}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($\text{A}=\text{Ba}$ 、 Ca 、 Mg) 等体系^[5, 6]。铌酸盐钨青铜结构化合物陶瓷在成分和构造上的差别对它的铁电性能有着重

要的影响。本课题组前期研究了 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 基无铅压电陶瓷的制备和性能改善研究^[7-9]。

本工作在已有研究工作的基础上,采用传统固相法制备 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{LiSbO}_3$ 无铅压电陶瓷,采用 X 衍射分析、扫描电镜分析等手段,研究了不同含量的 LiSbO_3 对基体 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 在陶瓷相结构、微观形貌和介电、压电、铁电等电学性能上的影响

2 实验

2.1 样品制备

本论文首先采用传统固相法 (Conventional Mixed-Oxide, CMO) 合成 KNbO_3 、 NaNbO_3 和 SrNb_2O_6 粉体, 分别以 Nb_2O_5 (99.99%) 和 Na_2CO_3 (99.8%)、 Nb_2O_5 (99.99%) 和 SrCO_3 (99%) 为原料, 于 $800\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内进行反应即可合成所需粉体。对于合成陶瓷粉体, 按照化学计量比分别称取一定质量的 Sb_2O_3 (99%)、 Li_2CO_3 (98%)、 NaNbO_3 和 SrNb_2O_6 , 将其混合, 然后用乙醇为球磨介质进行球磨, 烘干可得原料粉, 将原料粉在 $1160\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 6h 进行合成反应, 即得到纯相的 $\text{SrNaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{LiSbO}_3$ 粉体。之后加入 PVA (5%) 进行造粒, 在 100MPa 下干压成型 (模具内径 15mm), 于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下排胶。在 $1320\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 4h 获得陶瓷样品。陶瓷样品经过打磨抛光、清洗、烘干, 在两面涂敷银浆, 于 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 烧渗银电极。制备出银极后测其电性能。

2.2 性能测试

采用 Archimedes 法测试陶瓷样品的密度; 采用日本理学 DMX-2550/pc 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 射线) 对陶瓷片进行相结构分析; 采用 FEI 公司的 Quanta 200 环境扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品表面的形貌; 用 HP4294A 型精密 LCR 测试仪测出室温以及用 TH2617 型精密 LCR 测试仪测出升温条件下不同频率样品的电容和介电损耗 $\tan\delta$, 在算出相对介电常数 ϵ_r ; 采用由 Sawyer-Tower 电路构成的铁电参数测试系统测量陶瓷的电滞回线。

3 结果与讨论

3.1 粉体相结构

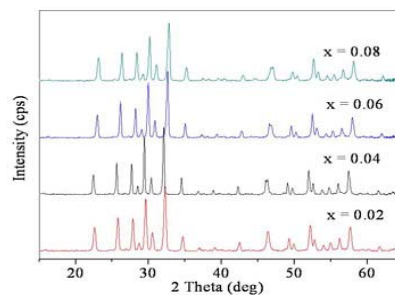


Figure 1, XRD patterns of all powders calcined at $1160\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h
图 1 采用 CMO 法在 $1160\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 6 小时所获粉体的 XRD 图谱

图 1 为采用 CMO 法, 在 $1160\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 6 小时所获粉体的 XRD 图谱。从中可以看成, 当预烧温度为 $1160\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 衍射图中并未出现任何杂质相的衍射峰, 表明合成粉体均为纯相的钙青铜结构。

3.2 LiSbO_3 含量对陶瓷相结构和电性能的影响

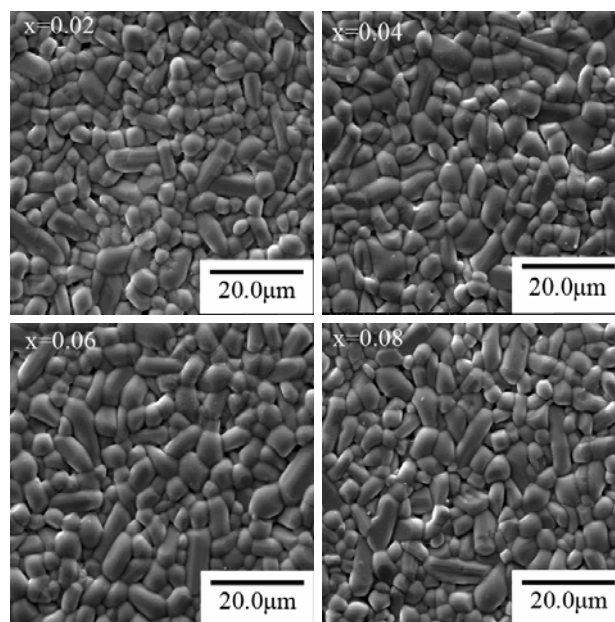


Figure 2, SEM of the surface of ceramics as a function of x
图 2 不同 LiSbO_3 含量的陶瓷样品表面的 SEM 照片

图 2 为采用 CMO 法, 在 $1160\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 6 小时所合成的粉体在 $1320\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 4h 所得陶瓷的 SEM 图。从图可以看出, 不同组分所获陶瓷其晶粒生长饱满, 晶界都比较清晰。同时, 随着 LiSbO_3 含量的增加, 陶瓷的晶粒尺寸变化不大。另外, 陶瓷表面的气孔率在 $x=0.04$ 和 0.06 时比较低。

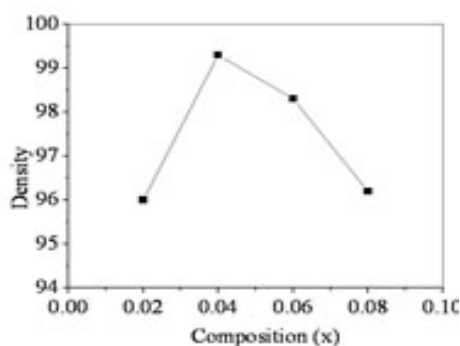


Figure 3, Density of the ceramics as a function of x

图3 在1320℃烧结4h所获不同组分的密度曲线

图3为粉体在1160℃预烧6小时后,在1320℃烧结4h所获得陶瓷样品的密度曲线。从图3可以看出,随着x的增大,陶瓷的密度先增大后减小。当x=0.04时,陶瓷的密度获得最大值(4.9597g/cm³),致密度最好。结合图2可知,晶粒之间结合越紧密,间隙越小,气孔率越低,陶瓷密度越大。图3的密度曲线与图2中的变化结果相一致。

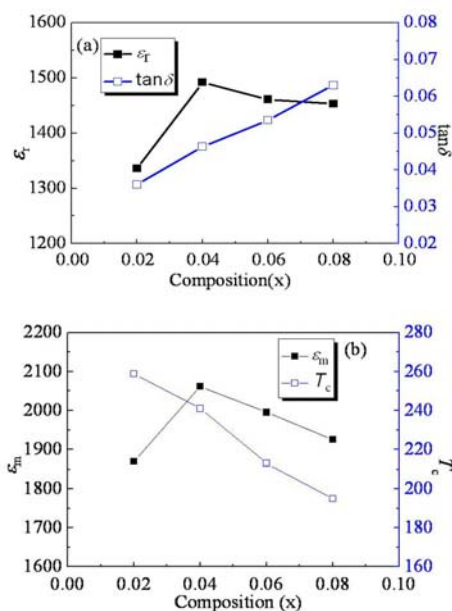


Figure4, Dielectric properties of ceramics as a function of x

图4 陶瓷介电性能与LiSbO₃含量的关系

图4(a)为不同组分的常温介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan \delta$ 曲线;图4(b)为不同组分的居里温度 T_c 和最大介电常数 ϵ_m 曲线。由图(a)可知:随着LiSbO₃含量的增加,

陶瓷的常温介电常数呈现先增大后降低的趋势。当x=0.04时,陶瓷的常温介电常数获得最大值1492。随着LiSbO₃含量的增加,陶瓷的介电损耗逐渐增大。从图(b)可知:随着LiSbO₃含量的增加,陶瓷的最大介电常数呈现先增大后降低的趋势。当x=0.04时,陶瓷的最大介电常数获得最大值2062。随着LiSbO₃含量的增加,陶瓷的居里温度逐渐降低。综上所述,当x=0.04时,陶瓷的介电性能最佳。

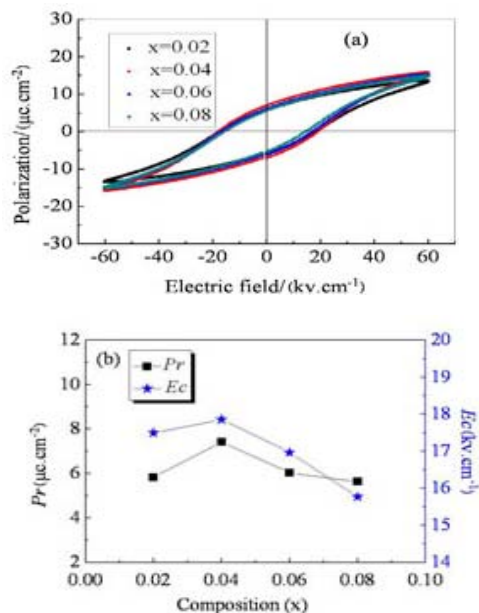


Figure 5, Ferroelectric properties of ceramics as a function of x

图5 陶瓷铁电性能与LiSbO₃含量的关系

图5(a)为不同组分陶瓷的电滞回线;图5(b)为不同组分陶瓷剩余极化与矫顽场曲线。从图(a)可以看出,所有陶瓷样品均呈现出铁电体典型的电滞回线,且都达到了饱和状态。同时,随着LiSbO₃含量的增加,电滞回线的饱满程度先增大后降低。当x=0.04时,陶瓷的电滞回线最为饱满。从图(b)可以看出,随着x的增大,剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c 均呈现先增大后减低的趋势。当x=0.04时, P_r 和 E_c 均获得最大值,分别为: $P_r=6.84\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=17.86\text{ kV}/\text{cm}$ 。说明当x=0.04时,陶瓷的铁电性能最佳。

4 结论

本论文采用传统固相法成功制备了Sr₂NaNb₃O₁₅-xLiSbO₃无铅压电陶瓷,采用X衍射

分析、扫描电镜分析等手段,研究了不同含量的 $x\text{LiSbO}_3$ 对基体陶瓷 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 在相结构、微观形貌、介电性能和铁电性能的影响。其结果总结如下:

(1) 在研究组成对陶瓷相结构和电性能的影响时,发现当陶瓷预烧温度为 $1160\text{ }^\circ\text{C}$, 烧结温度为 $1320\text{ }^\circ\text{C}$ 时,随着 LiSbO_3 含量的增加,陶瓷密度呈现先增大后降低的趋势。当 $x=0.04$ 时,陶瓷的密度获得最大值 (4.9597g/cm^3), 致密性最好。

(2) 随着 LiSbO_3 含量的增加,陶瓷的常温介电常数和最大介电常数均呈现先增大后降低的趋势,居里温度逐渐减小,介电损耗逐渐增高。当 $x=0.04$ 时,陶瓷介电性能最佳。

(3) 不同 LiSbO_3 含量的陶瓷样品均呈现出铁电体典型的电滞回线。同时随着 x 的增大,剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c 均呈现先增大后减低的趋势。当 $x=0.04$ 时, P_r 和 E_c 均获得最大值。

(4) 当 $x=0.04$ 时,陶瓷的性能最佳,其电性能分别为: $\epsilon_r=1492$, $\epsilon_m=2062$, $P_r=6.84\mu\text{C/cm}^2$, $E_c=17.86\text{ kV/cm}$, $T_c=241\text{ }^\circ\text{C}$ 。

References (参考文献)

- [1] Takenaka T. Piezoelectric properties of some lead-free ferroelectric ceramics [J]. *Ferroelectrics*, 1999, 230: 87-98.
- [2] Takenaka T, Nagata H. Present status of non-lead-based piezoelectric ceramics [J]. *Electroceramics in Japan I*, 1999, 157: 57-63.
- [3] Takenaka T, Nagata H. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics [J]. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2005, 25: 2693-2700.
- [4] Yamashita J. Report on The International Workshop on Lead Free Ferroelectric Materials [D]. Shanghai: 2003
Yamashita J. 在上海无铅压电材料国际研讨会上的报告 [D]. 上海: 2003.
- [5] Zhu Hua, Jiang Yi. STUDY AND EXPECTATION OF LEADLESS PRESSURE ELECTRICITY. [J]. *China Ceramics*. 2006, 42: 31-34.
朱华, 江毅, 无铅压电陶瓷的研究与展望 [J], *功能陶瓷*, 2006, 42: 31-34.
- [6] LIN Guo-min, XIAO Ding-quan, ZHU Jian-guo. Researches and progresses of niobate-based lead-free piezoelectric ceramics [J]. *JOURNAL OF FUNCTIONAL MATERIALS*. 2003, 34: 615-618
赁郭敏, 肖定全, 朱建国, 铌酸盐系无铅压电陶瓷的研究和进展 [J], *功能材料*, 2003, 34: 615-618
- [7] Yang Zupei, Wei Lingling, Chang Yunfei. Preparation and morphology of anisometric $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ particles [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27: 267-272.
- [8] Yang Zupei, Wei Lingling, Chang Yunfei, Liu Bing. Synthesis of anisometric $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ particles in the $\text{SrNb}_2\text{O}_6\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-KCl}$ system [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42: 3627-3631.
- [9] Wei Lingling, Yang Zupei, Yang, Chang Yunfei, Gu Rui. Effect of seeding $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ on the phase formation and microstructural development in reactive sintering of $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91: 1077-1082.