

文章编号: 1000-2278(2010)02-0315-05

钛酸铋钠基无铅压电陶瓷粉体的制备技术

周丽敏¹ 方必军¹ 李祥东²

(1. 江苏工业学院材料科学与工程系, 常州 213164 2. 上海交通大学机械动力与工程学院, 上海 200240)

摘 要

作为一类具有发展前景的无铅压电陶瓷, 钛酸铋钠(BNT)基陶瓷的开发和应用正日益受到重视。陶瓷粉体的形貌、化学成分、均匀性等, 直接影响着陶瓷材料的组成与结构乃至其电学性能。本文综述了近几年 BNT 基无铅压电陶瓷粉体的制备技术, 介绍了各种方法的基本原理、工艺, 并讨论了不同制备方法的优缺点。

关键词 钛酸铋钠 压电陶瓷 粉体 制备技术

中图分类号: TQ174.75 文献标识码: A

1 前 言

压电陶瓷作为一类重要的功能陶瓷材料, 在电子、机械、航空航天等领域都有着非常广泛的应用。锆钛酸铅陶瓷由于具有优异的性能而成为广泛使用的压电材料, 但随着人们环保意识的加强, 无铅压电陶瓷正日益受到重视。其中, 钛酸铋钠($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$, 简称 BNT) 被认为是一种更有可能取代铅基压电陶瓷的无铅压电陶瓷体系^[1], 它是由 Smolensky^[2]等人发明的 A 位复合离子钙钛矿型铁电体, 具有铁电性强、压电性能佳、介电常数小及声学性能好等优良特征, 且烧结温度低, 因而目前正受到广泛研究。

BNT 基无铅压电陶瓷的优异性能是由其特殊的化学组成和显微结构来实现的, 而粉体的形貌、化学成分、均匀性等, 直接影响着陶瓷材料的组成与结构乃至其电学性能。只有合成的陶瓷粉体纯度高、颗粒细、分布均匀、化学计量比准确, 才有可能实现低温烧结, 从而提高制品的致密度和压电陶瓷的性能^[3]。

传统的无铅压电陶瓷制备工艺采用固相反应法制备粉体, 该方法在混合度、均匀性等方面存在的技术问题直接影响了最终陶瓷产品的性能。随着软溶

液工艺制备技术等制备精细电子陶瓷方面的兴起, 利用这些技术合成 BNT 系陶瓷粉体越来越引起人们的注意。

2 固相反应法

固相反应法是功能陶瓷的传统制备方法。此方法的基本原理是将所需元素的氧化物、碳酸盐或硝酸盐通过粉磨混合均匀, 经过煅烧使这些盐类发生分解与固相反应, 从而生成所需化学成分和晶相的陶瓷粉体。

目前, BNT 基陶瓷粉体的制备大都采用固相反应法。T. Takenaka^[4]等人以三氧化二铋、碳酸钠、二氧化钛和碳酸钡为原料, 系统地研究了用固相反应法制备的 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (简称为 BNBT_x) 陶瓷的介电、压电和铁电性能。根据其实验结果, 当 x 在 0.06 附近时 BNBT_x 体系存在三方—四方准同型相界, 此时 BNBT₆ 陶瓷的电学性能如表 1 所示。

固相法由于具有成本低、产量高以及制备工艺相对简单等优点, 是目前国内外合成功能陶瓷粉体中最普遍的方法。但固相反应法制备的粉体往往具有颗粒较粗、活性较差、化学均匀性较差、易团聚等不足^[5], 因此难以获得更高性能的陶瓷。

收稿日期: 2009-12-21

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(编号: 08KJB430001)

通讯联系人: 周丽敏, E-mail: zhoulimin@cm.jpu.edu.cn

表 1 ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$) $_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ 的电学性能^[4]
Tab.1 Electrical properties of ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$) $_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$

$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	$\tan \delta / \%$	$k_{33} / \%$	$N_{33} / \text{Hz.m}$	$N_p / \text{Hz.m}$	$d_{33} / 10^{-12} \text{C/N}$	T_c / K	$E_c / \text{kV/cm}$
580	1.3	55.0	2507	2975	125	561	30

3 溶胶 - 凝胶法

针对固相法存在的缺点以及 BNT 基高性能电子陶瓷的发展,以美国为首的发达国家率先开展了湿化学法制备 BNT 基粉体的研究,溶胶 - 凝胶法是其中一种用于制备陶瓷氧化物粉体的有效方法,它被较多地用于钙钛矿型纳米粉体的制备中。

3.1 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是将前驱体溶入溶剂中(水或有机溶剂)形成均匀的溶液,通过溶质与溶剂产生水解或醇解反应制备出溶胶,再将经过预处理的被包覆粉体悬浮液与其混合,在凝胶剂的作用下溶胶经陈化变成凝胶,然后经高温煅烧得到包覆型复合粉体的方法。使用这种方法,材料的各种组分可以实现原子或分子级的均匀混合,因而可制得高度均匀致密的材料,所得陶瓷的压电性能会有较大的提高^[6-7]。

山东大学赵明磊等^[8]以硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、醋酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、钛酸四丁脂($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)和氢氧化钡($\text{Ba}(\text{OH})_2$)为原料,以冰乙酸为溶剂,乙二醇乙醚作稳定剂,用适量水水解后得到均匀的凝胶,预处理除去副产物和溶剂,600℃进行热处理得到了晶化的 BNBT_x 粉体。用此粉体制得的 BNBT6 陶瓷具有较大的剩余极化($P_r=25\mu\text{C}/\text{cm}^2$)和较小的矫顽场($E_c=28\text{kV}/\text{cm}$),其压电常数 $d_{33}=173\text{pC}/\text{N}$,明显优于由传统工艺制备的同组成样品。

3.2 柠檬酸盐法(Citrate Method)

近几年,又出现了一种新的溶胶 - 凝胶法,即柠檬酸盐法^[9]。它采用柠檬酸作为络合剂,通过游离的羧基络合金属阳离子形成螯合物,在水份蒸发浓缩形成凝胶的过程中,柠檬酸缩合成高分子网络结构。水溶液的性质决定了凝胶中各种金属离子的均匀性较高,可以达到原子水平的均匀,在反应时各种离子要迁移的距离比常规固相法短的多,因而最终能在相对

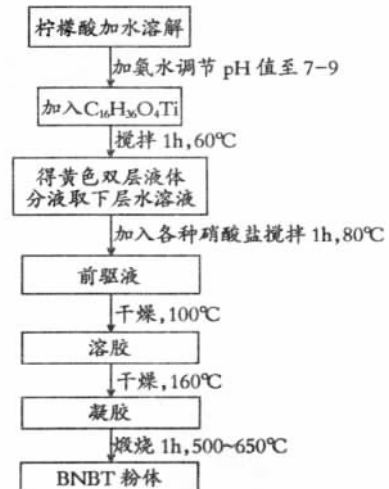


图 1 柠檬酸盐法制备 BNBT 粉体的工艺流程
Fig.1 Process flow for synthesis of BNBT powders by citrate method

较低的温度下产生高纯度的、均匀、微细的粉体。

Qing Xu 等人^[9-10]以柠檬酸、硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钠(NaNO_3)、钛酸四丁脂($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)及硝酸钡($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)为原料,通过柠檬酸盐法制备了具有纯钙钛矿结构的 BNBT_x 粉体,其工艺流程如图 1 所示。当柠檬酸与总金属阳离子的摩尔比(C/M)为 1.25 时,在 600℃下煅烧得到的 BNBT_x 粉体的平均粒径为 50~100nm,由该粉体制备的 BNBT6 陶瓷显示出较优的压电性能,其压电常数 d_{33} 达到 $180\text{pC}/\text{N}$,远优于由传统固相反应法制备的 BNBT6 陶瓷。

这可能要归因于用柠檬酸盐法制备的粉体尺寸小、形貌均匀且纯度高。而且,柠檬酸盐法也适用于制备掺杂不同阳离子的 BNBT 陶瓷,目前已有关于采用此方法制备掺杂 $\text{CoO}^{[11]}$ 、 $\text{MnO}^{[12]}$ 、 $\text{CeO}_2^{[13]}$ 的 BNBT 陶瓷的报导。

总的来说,由溶胶 - 凝胶法制备无铅压电陶瓷粉体有以下优点^[6-7]:(1)化学均匀性好。对多组分粉料,由金属盐溶液制备的溶胶各组分可达原子级均匀

分布;(2)粉体颗粒细且尺寸分布窄,可制备纳米级粉体;(3)粉体比表面积大,可降低烧结温度,因而节约能源,并能较好地抑制高温下易挥发组分的挥发,确保各组分的化学计量比;(4)反应过程易控制,设备简单,操作方便。但由于所需的前驱体材料价格昂贵,有机溶剂对人体有害,制粉工艺较复杂等原因在一定程度上限制了溶胶-凝胶工艺的大规模工业化。

4 水热法

水热法是又一类湿化学方法,它是在特制的密闭反应器(高压釜)中,采用水溶液作为反应体系,通过将反应体系加热至临界温度(或接近临界温度),在反应体系中产生高压环境而进行无机合成与材料制备的一种有效方法^[14]。由于在高温、高压水热条件下,水处于超临界状态,物质在水中的物性与化学反应性能均发生了很大的变化,因此水热化学反应明显异于常态,它能使复杂离子间的反应加速,使水解反应加剧,同时还能使其氧化-还原势发生明显变化。因而,溶解度小的前驱反应物在水热条件下能得到充分溶解,形成具有一定过饱和度的溶液,而后进行反应,形成原子或分子生长基元,经过成核和晶体生长而生成纳米晶体。

Xuezhen Jing 等^[15]以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为钛源、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 为铋源、 NaOH 为钠源和矿化剂,在反应温度为 $160\sim 220^\circ\text{C}$, NaOH 浓度为 $2\sim 12\text{mol/L}$ 的条件下制备出高纯度、结晶度好、颗粒均匀的 BNT 粉体,其工艺流程如图 2 所示。

Y.J.Ma 等人^[16]先将钠、铋和钛的前驱物混合后加入 KOH (或 NaOH)进行共沉淀,再进行水热反应,也得到了具有立方晶形的钙钛矿结构的 BNT 基粉体,而其所得粉体的粒径仅为 $100\sim 200\text{nm}$ 。

与其他方法相比,水热法制备无铅压电陶瓷粉体的优点在于:(1)在 160°C 的低温下即可获得纯相的 BNT 粉体,减少了挥发性物质的挥发,保证了反应生成物的化学计量比;(2)晶粒发育良好,粒度分布均匀;(3)可以直接从液相中得到粉体,不需要后期的晶化热处理,从而避免由于后期热处理而产生粉体的硬团聚和晶粒的异常长大;(4)所用原料比较便宜,制备

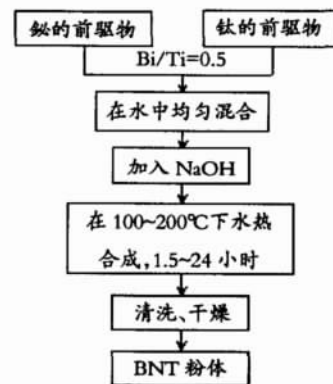


图 2 水热法制备 BNT 粉体的工艺流程

Fig.2 Process flow for synthesis of BNT powders by hydrothermal method

过程重复性好^[17]。

但是水热法工艺中晶化时间过长,不利于连续生产。且近年来对于水热法在无铅压电陶瓷领域中的研究主要集中在无铅压电陶瓷粉体的合成方面,而对于由此粉体制得的陶瓷的压电性能报道甚少,因此仍需进一步进行研究。

5 熔盐法

熔盐法是一种制备单晶颗粒的简单而廉价的技术,其合成过程在低熔点的熔体中进行,熔盐只促进反应的进行而不参与化学反应。Weiwei Chen 等人^[18]以 Na_2CO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 BaCO_3 、 NaCl 及 KCl 为原料,将氧化物和碳酸盐按照化学计量混合均匀后再与盐混合,然后加热使盐熔化,反应物在盐的熔体中进行反应,将合成出的粉体用热的去离子水冲洗数次以去除游离的氯离子,就得到钙钛矿结构的 BNBT 粉体。他们在 850°C 合成出了晶粒尺寸小于 100nm 的具有纯钙钛矿结构的 BNBT6 粉体,但所得粉体高度团聚,而在 1100°C 下则得到了易于分散的、无团聚的粉体,其尺寸分布在 $1\sim 3\mu\text{m}$ 左右。

熔盐法合成 BNT 基无铅压电陶瓷粉体的优点在于:(1)操作过程简单,无需其它专用设备;(2)与传统固相反应法相比,制得的粉体粒径更小且分布更均匀;(3)由于反应体系为液相,因而合成产物各组分分配准确,成分均匀,无偏析;(4)在反应过程以及随后

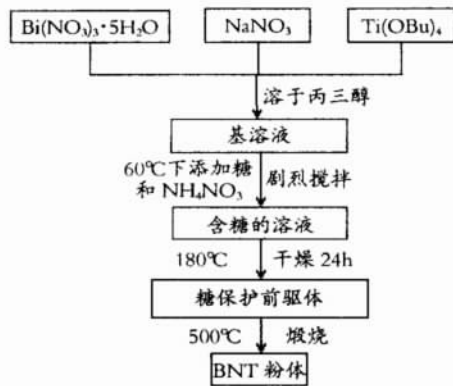


图 3 糖保护热解法制备 BNT 粉体的工艺流程

Fig.3 Process flow for synthesis of BNT powders by pyrogenation-with-sugar-protection method

的清洗过程中,有利于杂质的去除,形成纯度较高的反应产物。

6 糖保护热解法

糖保护热解法是近期报导的用于合成 BNT 纳米粉体的一种新方法。Li Sun 等人^[19]以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 NaNO_3 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、丙三醇、 NH_4NO_3 和蔗糖作为原料,分三步合成出了三方钙钛矿结构的 BNT 粉体,其具体工艺流程如图 3 所示。由该粉体制备的 BNT 陶瓷的压电常数 d_{33} 达到 80pC/N ,与之前报导的固相反应法制备的 BNT 陶瓷的结果(73pC/N)^[20]相接近。

糖保护热解法制备 BNT 基无铅压电陶瓷粉体的优点在于操作过程简单,可以在相对低的温度下晶化,避免了晶粒过分长大。同时,糖的加入也有助于减小 BNT 粉体的晶粒尺寸,这是因为糖含量的增加直接提高了系统中的碳含量,从而产生了还原气氛,此还原气氛有利于形成 BNT 纳米粉体。Li Sun 等人^[19]在 500°C 的较低温度下制得了颗粒均匀,结晶良好,直径在 50nm 左右的 BNT 粉体。另外,采用该方法制备粉体能够解决纳米粉体易团聚的问题,这是由于 NH_4NO_3 作为发泡剂,能够帮助系统形成多孔结构,从而有效地控制团聚。

但由于采用糖保护热解法制备 BNT 粉体尚属新的方法,还未见到关于利用这种方法制备其他 BNT 系陶瓷粉体的报导,所以还需增加实验体系继续研究。

高活性压电陶瓷粉体的合成是制备高性能压电

陶瓷的前提。传统的固相反应法虽成本低、产量高、制备工艺相对简单,但制备的粉体往往颗粒较粗、活性较差、化学均匀性较差、易团聚。溶胶-凝胶法、水热法、熔盐法及糖保护热解法等湿化学方法在制备 BNT 基陶瓷粉体方面各有优势,但要真正实现工业化生产还需要进一步的研究,我们相信随着研究的不断深入和制备方法的不断改进,BNT 基无铅压电陶瓷的性能必将不断提高,用无铅陶瓷取代含铅陶瓷的愿望终能实现。

参考文献

- 1 T. Takenaka and K. Sakata. Dielectric, piezoelectric and pyroelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based ceramics. *Ferroelectrics*, 1989, 95: 153~156
- 2 G. A. Smolensky, V. A. Isupov, et al. New ferroelectrics of complex composition. *Sov. Phys. Solid State*, 1961, 2 (11): 2651~2654
- 3 Heinrich Hofmann. Ceramic particles and layers for functional application. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 1235~1243
- 4 T. Takenaka, K. -I. Maruyama and K. Sakata. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1991, 30(9B): 2236~2239
- 5 Nikolina Pavlovic and Vladimir V. Srdic. Synthesis and structural characterization of Ce-doped bismuth titanate. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44: 860~864
- 6 王孝平,侯敦敏,廖运文.生长技术.材料导报,2005,19(10): 16~18
- 7 马景云,张卫珂,于方丽.溶胶-凝胶法基本原理及其在压电陶瓷中的应用.陶瓷,2005,(8): 12~14
- 8 赵明磊,王春雷,王矜奉等.溶胶-凝胶法制备的高压电常数 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{TiO}_3$ 系无铅压电陶瓷.物理学报,2004,53(7), 2357~2362
- 9 Qing Xu, Shutao Chen, Wen Chen, et al. Synthesis and piezoelectric and ferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 90: 111~115
- 10 Qing Xu, Xinliang Chen, Wen Chen, et al. Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ system compositions. *Materials Letters*, 2005, 59: 2437~2441
- 11 Qing Xu, Min Chen, Wen Chen, et al. Effect of CoO additive on structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$

- ceramics prepared by the citrate method. *Acta Materialia*, 2008, 56: 642~650
- 12 Qing Xu, Xin-Liang Chen, Wen Chen, et al. Effect of MnO addition on structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics prepared by citrate method. *Materials Science and Engineering B*, 2006, 130: 94~100
 - 13 Min Chen, Qing Xu, Bok Hee Kim, et al. Effect of CeO_2 addition on structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ceramics prepared by citric method. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43: 1420~1430
 - 14 Dawson W J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. *Ceramic Bulletin*, 1988, 67(10):1673~1678
 - 15 Xuezhen Jing, Yongxiang Li, Qingrui Yin. Hydrothermal synthesis of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ fine powders. *Materials Science and Engineering*, 2003, B99: 506~510
 - 16 Y.J.Ma, J.H.Cho, Y.H.Lee, et al. Hydrothermal synthesis of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 98: 5~8
 - 17 朱刚强, 苗鸿雁, 谈国强等. 纳米 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉体的水热合成研究. *陕西科技大学学报*, 2005, 2(23): 27~31
 - 18 Weiwu Chen, Shoichi Kume, Koji Watari. Molten salt synthesis of $0.94 (\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 powder. *Materials Letters*, 2005, 59: 3238~3240
 - 19 Li Sun, Jian QuanQi, Peng Du, et al. Synthesis and characterization of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ nanopowders by pyrogenation - with- sugar- protection method. *Materials Chemistry and Physics* 2009, 113: 329~333
 - 20 Yugong Wu, Huili Zhang, Yue Zhang, et al. Lead-free piezoelectric ceramics with composition of $(0.97-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - 0.03NaNbO_3 - $x\text{BaTiO}_3$. *Journal of materials science*, 2003, 38: 987~994

SYNTHESIS OF SODIUM BISMUTH TITANATE-BASED LEAD-FREE PIEZOELECTRIC CERAMIC POWDERS

Zhou Limin¹ Fang Bijun¹ Li Xiangdong²

(1.Department of Material Sciences and Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164; 2. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract

As a kind of lead-free piezoelectric ceramics with good prospect, development and application of sodium bismuth titanate ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$, BNT)-based ceramics have become the concern of scientists. The morphology and homogeneity of chemical composition of ceramic powders have an inevitable effect on the structure and electrical properties of the ceramics. In this paper, several methods used in recent years for synthesis of BNT-based lead-free piezoelectric ceramic powders are reviewed. The principle and process of every method are introduced, and the advantages and disadvantages of these methods are discussed.

Keywords sodium bismuth titanate, piezoelectric ceramics, powder, synthesis technology