第 48 卷第 4 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 4
2020 年 4 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　April，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190506

$K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ 压电陶瓷的制备与性能

杨绳岩，魏瑞亭，吴圣扬，张　杨，李宏林

(巢湖学院化学与材料工程学院，安徽 巢湖 238000)

摘　要：采用微波烧结法制备了锑掺杂改性 $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}NbO_3$(KLNN)压电陶瓷，研究了锑掺杂量($x$=0，0.02，0.04，0.06，0.08)对陶瓷的微观结构、表面形貌、介电性能、压电性能和铁电性能的影响。结果表明：在掺杂范围内，各组分的陶瓷样品均形成了单一的钙钛矿结构，结晶良好，晶粒均匀，说明金属锑在 KLNN 晶格中可以形成均匀固溶体，改善了 KLNN 基无铅压电陶瓷的微观结构，提高了其压电性能和铁电性能。在 x=0.06 时，$K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ 陶瓷样品的 Curie 温度介电常数峰(ε_r)、单向电致应变(ε)、压电系数(d_{33})均达到最大值，分别为 ε_r=5 557，ε=0.08%，d_{33}=208 pC/N。

关键词：钙钛矿；五氧化二锑；掺杂改性；无铅压电陶瓷
中图分类号：O646.5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0520–05
网络出版时间：2020–02–13



Preparation and Characteristics of $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ Piezoelectric Ceramics

YANG Shengyan, *WEI Ruiting*, *WU Shengyang*, *ZHANG Yang*, *LI Honglin*
(College of Chemical and Material Engineering, Chaohu University, Chaohu 238000, Anhui, China)

Abstract: Antimony-modified $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}NbO_3$ (KLNN) piezoelectric ceramics were prepared *via* a microwave sintering process. The effect of antimony-substitution amount (*i.e.*, x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08) on the microstructure, surface topography, piezoelectric and ferroelectric characteristics were investigated. The perovskite single phase structure is confirmed in the entire substitution range, together with good crystallization and even grains. Antimony can form a uniform solid solution in KLNN lattice, improving the microstructure and piezoelectric and ferroelectric characteristics of KLNN-based piezoelectric ceramics. The Curie temperature dielectric constant peak (ε_r), unidirectional strain (ε) and piezoelectric coefficient (d_{33}) of $Na_{0.5}K_{0.48}Li_{0.02}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ ceramic all reach the maximum value, which are ε_r=5 557, ε=0.08%, d_{33}=208 pC/N.

Keywords: perovskite; antimony pentoxide; doping modification; lead-free piezoelectric ceramics

$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$(KNN)基无铅压电陶瓷在众多研究者数十年的潜心钻研下，赢得了令人瞩目的成就[1–2]，尤其是在压电性能的提升方面，获得了突破性的研究进展[3–4]，成为替代铅基压电陶瓷最有前景的材料之一。Satio 等[1]采用反应模板晶粒生长技术制备织构化 KNN 基压电陶瓷(压电系数 d_{33}=416 pC/N，平面机电耦合系数 K_p=61%)取得了突破性进展，自此，掀起了 KNN 基压电陶瓷的研究热潮。Li 等[5]通过模板晶粒生长法制备了具有超高压电性能的织构化 KNN 基压电陶瓷(d_{33}=700 pC/N，K_p=76%)，实现了无铅压电陶瓷史上的又一突破。但与高性能的铅基压电陶瓷(PZT)相比，无论是在压电性能方面还是在温度稳定性方面，KNN 基压电陶瓷仍存在着显著的差距。因此，为了能与 PZT 压电陶瓷相媲美甚至超越 PZT，不断优化制备工艺及改性方法以提高 KNN 基压电陶瓷的电学性能、继续摸索尝试不同的方法以增强其温度稳定性具有重要的理论意义。另外，由于铅基压电陶瓷在烧结过程

收稿日期：2019–07–16。　修订日期：2019–08–19。
基金项目：安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2018A0458)；巢湖学院中心专项项目(XLY-201913)；巢湖学院科研启动资金项目(KYQD-201714)；安徽省大学生创新训练项目(DCJX-S17193940)；皖维科技创新孵化项目(WWFH-201825)。
第一作者：杨绳岩(1982—)，女，硕士研究生，实验师。

Received date: 2019–07–16.　**Revised date:** 2019–08–19.
First author: YANG Shengyan (1982–), female, Master candidate.
E-mail: yangshengyan19822005@126.com

中挥发的铅造成的污染和毒性；而无铅压电陶瓷具有环境友好、绿色环保的独特优势，亦能实现高性能压电铁电材料的无铅化及器件的规模化应用。

采用传统的制备陶瓷工艺制得的KNN基无铅压电陶瓷存在诸多缺陷，如致密性差、性能不佳、机械品质因数较小、电学性能和温度稳定性比铅基压电陶瓷相差甚远。因此，需要通过科学方法来改善KNN基陶瓷本身的缺点，提高其各方面的性能。为了提高KNN基压电陶瓷的铁电性能和压电性能，常用的改性方法有金属掺杂[6–7]、调节K/Na比例[8–9]、添加烧结助剂[10–11]、通过组分调节构建新型相界[12–13]等多种工艺。本工作以 $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}NbO_3$(KLNN)基无铅压电陶瓷为研究体系，采用金属掺杂的改性方法，以达到提高其压电和铁电性能的目的。

1　实验

1.1　样品制备

采用微波烧结法制备了 5 组不同锑含量的 $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ 压电陶瓷样品(x=0，0.02，0.04，0.06，0.08)。以 Na_2CO_3(分析纯，下同)、Li_2CO_3、K_2CO_3、Nb_2O_5、Sb_2O_5 为原料，按照相应的化学计量比精确称量。配制的原料经过混合球磨、烘干过筛、预烧、二次球磨、二次烘干过筛、造粒、压片成型、排胶、微波烧结，得到陶瓷样品。将烧制成的陶瓷样品涂银被电极、极化，然后放置 24 h 测量各项电性能。

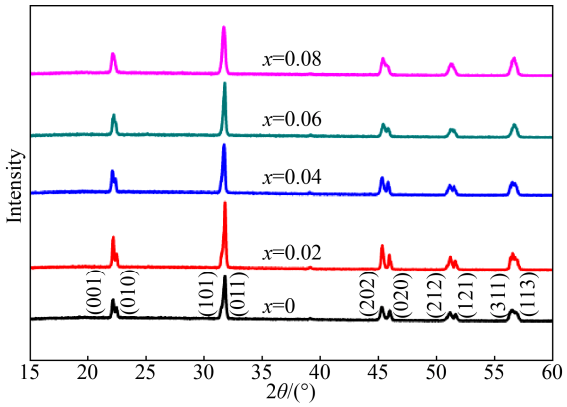
1.2　样品表征

采用日本理学公司的 D/MAX2500 P 型 X 射线衍射仪(XRD)对陶瓷样品的物相结构进行表征分析。采用常州同惠电子股份有限公司的 TH2829C 型温谱测试仪研究样品的介电性能。采用荷兰飞利浦公司的 XL30 ESEM-TMP 型扫描电子显微镜(SEM)对陶瓷样品的微观形貌进行观测。使用陕西咸阳惠远自动化设备有限公司的 ZJ-TF2000E 型铁电测试仪测量陶瓷样品的电滞回线。使用中国科学院声学研究所的 ZJ-4AN 型准静态压电常数测量仪测试极化后陶瓷样品的压电常数(d_{33})。

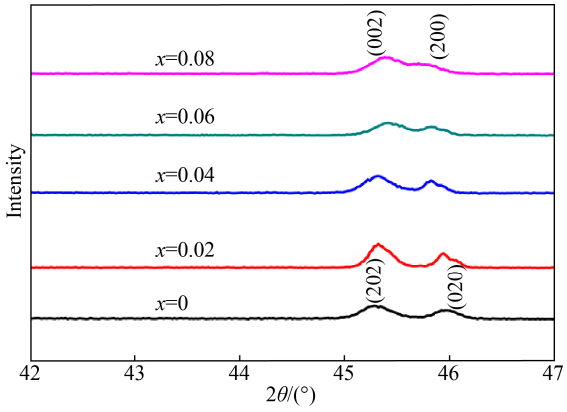
2　结果与讨论

2.1　物相结构分析

图 1a 为 $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ 陶瓷样品在室温下 2θ 范围为 15°~60°的 XRD 谱。由图 1a 可见，所测的陶瓷样品均具有单一钙钛矿结构，无杂相生成，且样品均呈现较尖锐衍射峰，说明样品结晶良好，在掺杂范围内金属锑已扩散到 KLNN 晶格中形成均匀的固溶体。图 1b 为陶瓷样品在 2θ 范围为 42°~48°的 XRD 谱，可通过 2θ 为 45°附近衍射峰的劈裂情况来初步判断陶瓷的相结构。(002)和(200)峰的强度变化取决于 Sb_2O_5 含量的变化，对其相对强度的分析可以大致揭示相结构，即正交相的 I(002)/I(200)的比值等于 2，而四方相的 I(002)/I(200)的比值降低到 0.5[14]。当 $0.02<x\leqslant0.08$ 时，2θ 为 45°附近的劈裂衍射峰逐步发生变化，左右双峰的相对强度由明显的左高右低慢慢向左低右高方向转变，并最终有双峰融为单峰的趋势。这很好地说明了整个陶瓷体相结构随锑掺杂量增加而显著变化，呈现出由正交相逐渐向正交相与四方相两相共存转变的趋势。



(a) 2θ=15°–60°



(b) 2θ=42°–48°

图 1　$K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ 的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$

2.2　介电性能分析

在 1 MHz 频率下连续对样品进行介电温谱测定，得到了各组分陶瓷样品(x=0，0.02，0.04，0.06，0.08)的介电常数随温度的变化曲线，如图 2 所示。从图 2 可以看出，随着 Sb_2O_5 含量的增加，样品 Curie 温度 T_C 呈现逐渐下降趋势。在 100~200 ℃范围内出

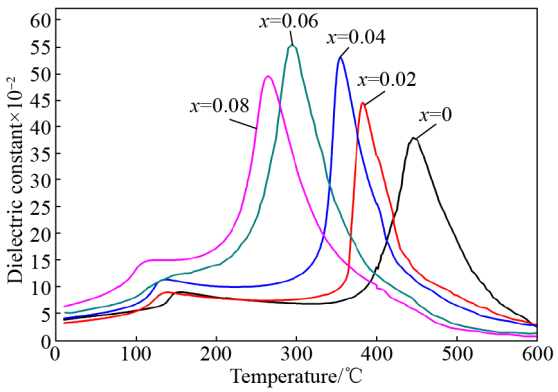


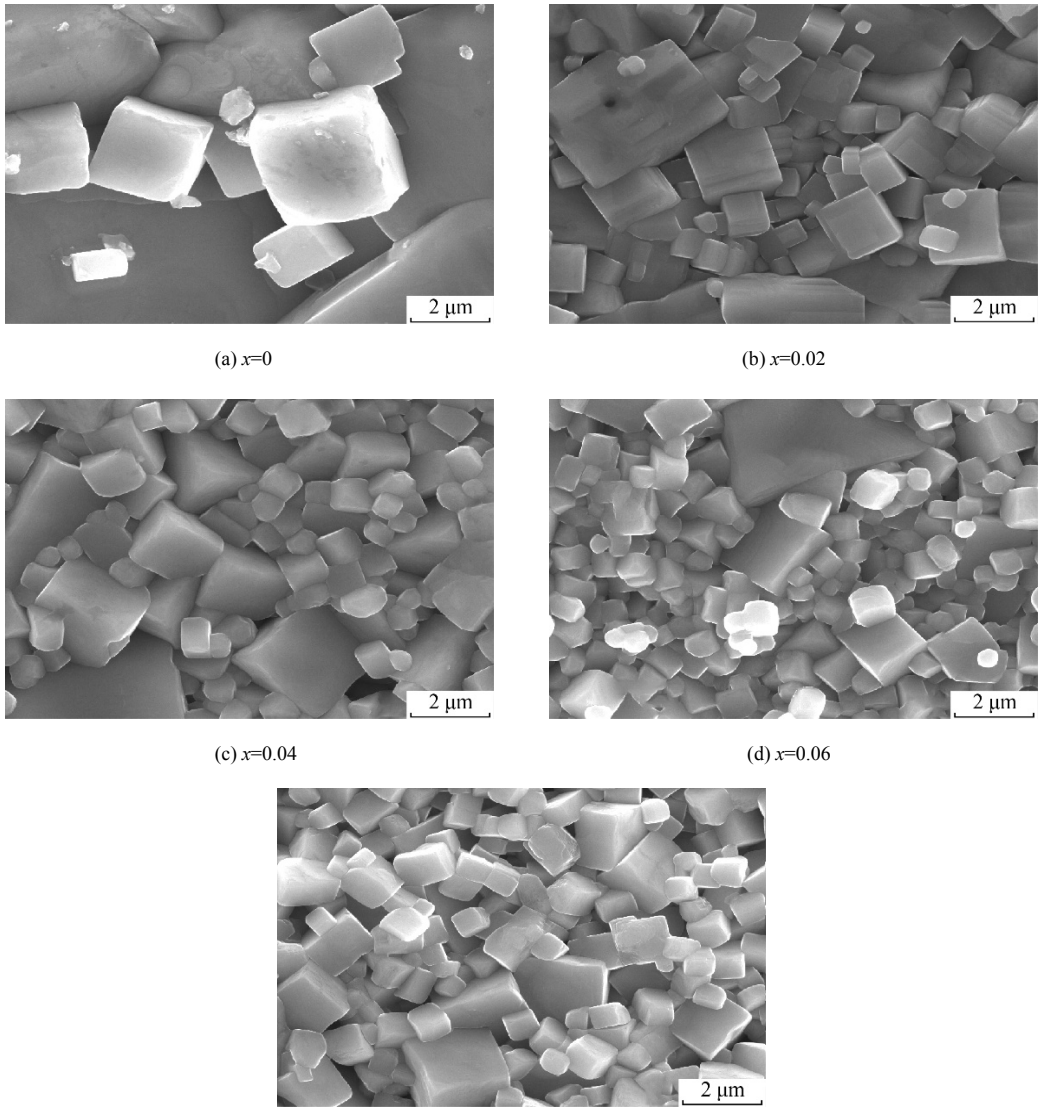
图 2 介电常数随温度的变化曲线

Fig. 2 Variation curves of dielectric constants with temperature

现的峰值表明，随着 x 的增加，正交–四方相相转变温度(T_{O-T})从 150℃逐渐向室温方向移动。Sb_2O_5 掺杂量的变化对 T_C 的介电常数峰值有着明显的影响。当 x 增加时，T_C 的介电常数峰先增加后减小，x=0.06 时，达到最大值(ε_r=5 557)。

2.3 微观形貌分析

图 3 为 $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$($x$=0~0.08)陶瓷样品的扫描电子显微镜照片。由图 3 可见，所有陶瓷样品均呈现出以下特征：晶粒之间紧密排列，无明显气孔，且随着锑置换量的逐渐增加，能观察到更加均匀的颗粒。在 x=0.06 时，可观察到陶瓷体中有异常长大的晶粒。



(a) x=0 (b) x=0.02

(c) x=0.04 (d) x=0.06

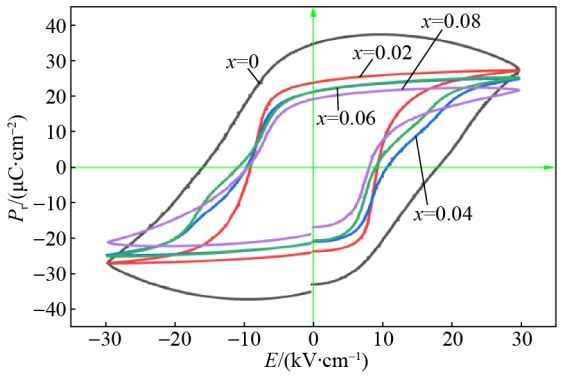
(e) x=0.08

图 3 $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$

2.4 铁电性能分析

图 4 是压电陶瓷 $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ (x=0、0.02、0.04、0.06、0.08)的电滞回线。由图 4 可见，所有样品的电滞回线均表现出正常铁电体的基本特征，即良好的饱和性。图 5 是从电滞回线分析得到的剩余极化强度(P_r)和矫顽场(E_c)随 Sb 含量的变化曲线。从图 5 可见，该样品的剩余极化强度(P_r)和矫顽场(E_c)受金属锑置换量的影响较明显。文献[14]表明，剩余极化强度越大，矫顽场越小，电滞回线越饱和，陶瓷样品的性能越好。当 x=0 时，电滞回线较胖，虽然样品的剩余极化强度(P_r)较高，但矫顽场(E_c)也较高，过高的矫顽场使陶瓷样品难以极化，进而影响电滞回线的饱和度，降低样品的铁电性能；当 x=0.02~0.08 时，陶瓷样品的剩余极化强度相对 x=0 时虽略有降低，但矫顽场却大幅度降低，低的矫顽场可以使极化更充分，进而提高了材料的铁电性能。图 6 为压电陶瓷



P_r is remanent polarization; E is electrical field intensity.

图 4　$K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ 的电滞回线

Fig. 4　Ferroelectric hysteresis loops of $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$

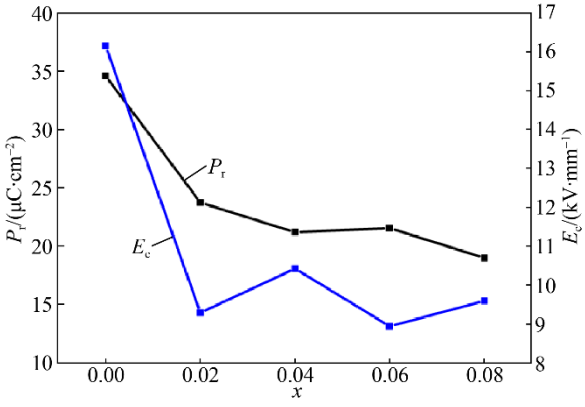


图 5　P_r 和 E_c 随 Sb 含量的变化关系

Fig. 5　Relationship between P_r and coercive electric field (E_c) with Sb content

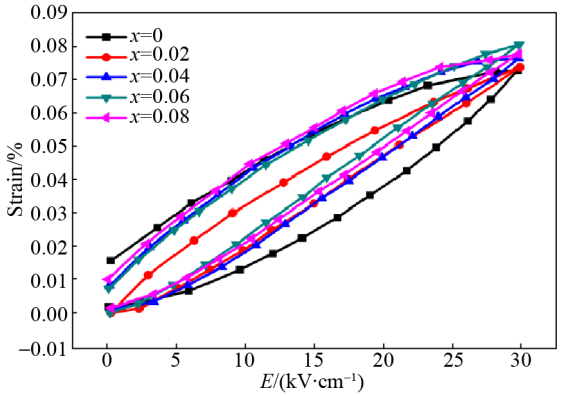


图 6　$K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ 的单向电致应变曲线

Fig. 6　Unidirectional electro-strain curves of $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$

$K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ (x=0、0.02、0.04、0.06、0.08)的单向电致应变曲线，由图 6 可见，Sb 掺杂可大幅提高该陶瓷样品的电致应变性能，单向电致应变值呈现先增大后减小趋势，在 x=0.06 时，单向电致应变达到最大值 0.08%。

2.5 压电性能分析

图 7 为 $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$($x$=0~0.08)陶瓷样品的压电系数 d_{33} 随锑掺杂量的变化趋势。由图 7 可见，随着锑掺杂含量的增加，压电常数是先增加后减小，在 x=0.06 时，陶瓷样品 $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ 具有最大的压电系数 d_{33}=208 pC/N。以上结果表明，与纯的 KLNN 相比，适量的锑掺杂可以显著提高 KLNN 陶瓷的压电性能。

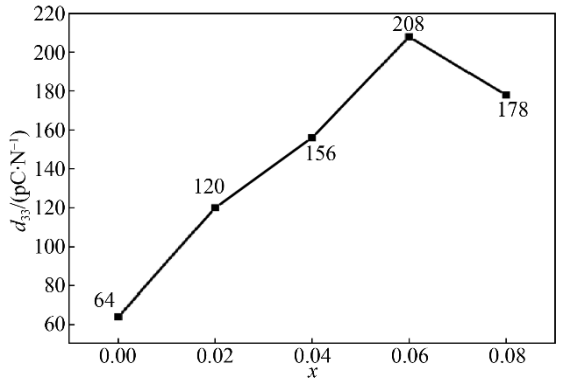


图 7　样品的压电系数 d_{33} 和 Sb 含量的关系

Fig. 7　Relationship between piezoelectric coefficient d_{33} and Sb content of samples

3　结论

1)　采用微波烧结法制备了具有钙钛矿单相结构的 $K_{0.48}Li_{0.02}Na_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ 致密陶瓷。随着锑

掺杂量增加，相结构由正交相逐渐向正交相与四方相两相共存转变。

2) 介电温谱测试结果表明随锑含量的增加，Curie 温度逐渐降低；T_{O-T} 逐渐向室温方向移动；T_C 介电常数峰先增加后减小，x=0.06 时，达到最大值(ε_r=5 557)。

3) 电滞回线和单向电致应变曲线表明陶瓷样品具有良好的铁电性能，锑掺杂对该样品的剩余极化强度(P_r)、矫顽场(E_c)及单向电致应变值有着显著影响，x=0.06 时，单向电致应变值为 0.08%。

4) 随着锑掺杂量的增加，压电常数是先增加后减小，在 x=0.06 时，获得最大的压电系数 d_{33} 为 208 pC/N。

参考文献:

[1] SATIO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. Nature, 2004, 432: 84–87.

[2] WANG X P, WU J G, XIAO D Q, et al. Giant piezoelectricity in potassium-sodium niobate lead-free ceramics[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(7): 2905–2910.

[3] XU K, LI J, LV X, et al. Superior piezoelectric properties in potassium-sodium niobate lead-free ceramics[J]. Adv Mater, 2016, 28(38): 8519–8523.

[4] LI P, ZHAI J, SHEN B, et al. Ultrahigh piezoelectric properties in textured (K, Na)NbO_3-based lead-free ceramics[J]. Adv Mater, 2018, 30(8): 1705171.

[5] LI P, ZHAI J, SHEN B, et al. Ultrahigh piezoelectric properties in textured (K, Na)NbO_3-based lead-free ceramics[J]. Adv Mater, 2018, 30(8): 1705171.

[6] WU J G, TAO H, YUNA Y, et al. Role of antimony in the phase structure and electrical properties of potassium-sodium niobate lead-free ceramics[J]. RSC Adv, 2015, 5(19): 14575–14583.

[7] WU J G, WANG Y Y, XIAO D Q, et al. Piezoelectric properties of $LiSbO_3$-modified $(K_{0.48}Na_{0.52})NbO_3$ lead-free ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2007, 46: 7375–7377.

[8] JIANG M H, LIU X Y, CHEN G H. Phase structures and electrical properties of new lead-free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$-$LiSbO_3$-$BiFeO_3$ ceramics[J]. Scripta Mater, 2009, 60(10): 909–912.

[9] CHEN Z W, HE X H, YU Y, et al. Piezoelectric and dielectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2009, 48: 030204.

[10] 程花蕾, 肖健, 高鹏, 等. 烧结助剂 CuO 掺杂对 $0.97(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-$0.03Bi(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ 陶瓷相结构、微观形貌及电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(3): 361–368.
CHENG Hualei, XIAO Jian, GAO Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(3): 361–368.

[11] YANG M R, CHU S Y, CHAN I H, et al. Fabrication and characterization of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$-$CuNb_2O_6$ lead-free step-down piezoelectric transformers[J]. J Appl Phys, 2011, 110(4): 044503.

[12] ZHENG T, WU J G, XIAO D Q, et al. Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials[J]. Prog Mater Sci, 2018, 98: 552–624.

[13] ZHENG T, WU H, YUAN Y, et al. The structural origin of enhanced piezoelectric performance and stability in lead free ceramics[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(2): 528–537.

[14] YANG W, LI P, LI F, et al. Enhanced piezoelectric performance and thermal stability of alkali niobatebased ceramics[J].Ceramics Int, 2019, 45: 2275–2280.