

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101239824 B

(45) 授权公告日 2010.08.25

(21) 申请号 200710006787.2

(22) 申请日 2007.02.06

(73) 专利权人 香港理工大学  
地址 中国香港九龙红磡

(72) 发明人 赁敦敏 郭建荣 陈王丽华

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司 72003

代理人 高龙鑫

(51) Int. Cl.

C04B 35/495(2006.01)

H01L 41/187(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1524792 A, 2004.09.01, 全文.

审查员 陆忠平

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

铌酸钠钾锆钛酸钡系无铅压电陶瓷组合物

(57) 摘要

一种新型的铌酸钠钾锆钛酸钡系无铅压电陶瓷组合物,其包含钙钛矿型压电体  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  和强铁电体  $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ , 其通式用  $(1-z)(K_{1-x}Na_x)NbO_3-zBa(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$  来表示, 式中  $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z \leq 0.1$ 。该无铅压电陶瓷组合物还可以含有一种或多种氧化物, 其通式为  $(1-z)(K_{1-x}Na_x)NbO_3-zBa(Ti_{1-y}Zr_y)O_3((100-a) \text{ mol}\%) + M_aO_b(a \text{ mol}\%)$ 。该体系压电陶瓷组合物的最优值在  $d_{33}$  可达 230 pC/N 以上,  $k_p$  可达 48% 以上,  $k_t$  可达 47% 以上, 致密性好, 居里温度高, 热稳定性好, 采用传统压电陶瓷制备技术制得, 具有实用性。

1. 铌酸钠钾锆钛酸钡系无铅压电陶瓷组合物,其特征在于该组合物包含钙钛矿型压电体  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  和强铁电体  $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ , 其中该组合物由通式  $(1-z)(K_{1-x}Na_x)NbO_{3-z}Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$  来表示,式中  $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z \leq 0.1$ 。

2. 如权利要求 1 所述的无铅压电陶瓷材料组合物,其特征在于所述组合物还含有一种或多种氧化物,组合物的通式为  $(1-z)(K_{1-x}Na_x)NbO_{3-z}Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3((100-a)mol\%) + M_aO_\beta (amol\%)$ , 在式中  $M_aO_\beta$  表示氧化物,  $\alpha$  和  $\beta$  分别表示相关氧化物中相应的元素 M 和氧的原子数,  $amol\%$  为该氧化物占组合物总体的摩尔比,其中  $0 < a \leq 3$ , M 为 +1 价至 +6 价且能与氧形成固态氧化物的元素,其选自 Na、K、Li、Ni、Zn、Cr、Co、Nb、Ta、Al、Cu、Fe、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Er、Yb、In、Y、Sc、La、Ho、Lu、Sn、Sb、Mn、Ca、Ba、Sr、Mg、Si、Bi 和 Ag 中的至少一种。

3. 如权利要求 2 所述的无铅压电陶瓷材料组合物,其特征在于所述 M 为 Mn、Cu 和 Bi 中的一种或多种元素。

## 铌酸钠钾锆钛酸钡系无铅压电陶瓷组合物

### 技术领域

[0001] 本发明属于钙钛矿结构压电陶瓷领域,涉及一种新型的多元系铌酸盐无铅压电陶瓷组合物,特别是涉及一种铌酸钠钾锆钛酸钡系无铅压电陶瓷组合物。

### 背景技术

[0002] 自二十世纪四十年代中期发现钛酸钡陶瓷的压电性,特别是具有优异压电性能和高居里温度的锆钛酸铅  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  陶瓷开发成功后,结构特征为  $\text{ABO}_3$  型的铅基钙钛矿压电陶瓷的研究开发非常活跃,压电陶瓷及压电陶瓷器件已广泛地应用于工业特别是信息产业领域。以  $(\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3)$  为代表的铅基二元系和以锆钛酸铅  $(\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3)$  为基、添加第三组元 [如以铌镁酸铅  $(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)$  为代表] 的铅基三元系压电陶瓷材料具有优良的压电铁电性能、高的居里温度。工业生产中应用的压电陶瓷绝大多数是该类铅基压电陶瓷。

[0003] 但是,铅基压电陶瓷材料中,  $\text{PbO}$  或  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的含量约占原料总量的 70%。铅污染已成为人类公害之一。铅基压电陶瓷在生产、使用及废弃后处理过程中给人类及生态环境造成严重危害,不利于人类社会的可持续发展。近年来,开发不含铅的、性能优越的压电陶瓷体系受到世界各国特别是欧美、日本、韩国以及中国的日益重视。

[0004] 目前广泛研究的无铅基压电陶瓷体系有四类:铋层状结构无铅压电陶瓷、 $\text{BaTiO}_3$  基无铅压电陶瓷、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  基无铅压电陶瓷及碱金属铌酸盐无铅压电陶瓷。铋层状结构无铅压电陶瓷居里温度高,各向异性大,但压电活性低; $\text{BaTiO}_3$  基压电陶瓷居里温度仅为  $120^\circ\text{C}$ ,压电性能中等; $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  基无铅压电陶瓷具有压电性较强且易于改性提高压电性能,但在  $210^\circ\text{C}$  附近的第二相变致使退极化温度低于  $210^\circ\text{C}$ ,改性提高压电性能的同时往往伴随退极化温度的严重降低;碱金属铌酸盐无铅压电陶瓷难以通过传统陶瓷制备技术获得致密的陶瓷,但其具有高达  $420^\circ\text{C}$  的居里温度而成为无铅压电陶瓷研究热点。

[0005]  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$  是铁电体  $\text{KNbO}_3$  和反铁电体  $\text{NaNbO}_3$  固溶而形成的  $\text{ABO}_3$  钙钛矿型铁电体,具有铁电性强、居里温度高及机电耦合系数大等优点。但如上所述,传统陶瓷工艺不能制得致密的高性能的  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ 。文献 1(J. Am. Ceram. Soc. 42(9), 438(1959)) 给出了传统陶瓷工艺制备的  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  陶瓷,  $d_{33} = 80\text{pC/N}$ ,  $k_p = 0.36$ ,  $T_c = 420^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 4.25\text{g/cm}^3$ ;文献 2(J. Am. Ceram. Soc. 45(5), 209(1962)) 给出了热压的  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  陶瓷,  $d_{33} = 160\text{pC/N}$ ,  $k_p = 0.45$ ,  $\rho = 4.46\text{g/cm}^3$ ;文献 3(Appl. Phys. Lett. 85, 4121(2004)) 给出了组成式为  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$  的无铅压电陶瓷体系,  $d_{33} = 230\text{pC/N}$ ,  $k_p = 44\%$ ;文献 4(Mater. Lett. 59, 241(2005)) 给出了组成式为  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  的无铅压电陶瓷体系,  $d_{33} = 200\text{pC/N}$ ,  $k_p = 0.36\%$ ;文献 5(压电与声光, Vol. 28, No. 1, p60) 给出了组成式为  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  的无铅压电陶瓷体系,  $d_{33} = 134\text{pC/N}$ ,  $k_p = 33\%$ 。如何以传统陶瓷制造工艺制得致密的高性能的铌酸盐无铅压电陶瓷组合物已成为现阶段需要解决的一个问题。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种铌酸钠钾锆钛酸钡系无铅压电陶瓷组合物,以解决现有技术存在的上述问题。本发明所提供的组合物克服了已有的铅基压电陶瓷体系本身固有的缺陷,并改进了现有的碱金属铌酸盐无铅压电陶瓷性能。该类无铅压电陶瓷组合物采用传统陶瓷工艺制备,具有致密性好,压电性能良好,居里温度高,热稳定性好,具有实用性。

[0007] 本发明所提供的铌酸钠钾锆钛酸钡系无铅压电陶瓷组合物包含钙钛矿型压电体  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  和强铁电体  $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ 。根据  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  本身固有的特点和铅基陶瓷准同型相界理论,本发明向  $ABO_3$  结构的钙钛矿型压电体  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  中引入强铁电体  $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ ,降低  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  的四方-正交相变温度至室温附近而形成两相共存区,形成了一种新型的钙钛矿结构无铅压电陶瓷材料。

[0008] 本发明所提供的陶瓷组合物可以用通式  $(1-z)(K_{1-x}Na_x)NbO_3-zBa(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$  来表示,  $x$ 、 $y$ 、 $z$  表示相应元素所占的原子数,即原子百分比,式中  $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z \leq 0.1$ 。

[0009] 另外,本发明所述的铌酸钠钾锆钛酸钡系无铅压电陶瓷组合物中还可以进一步含有一种或多种氧化物,则组合物的通式为  $(1-z)(K_{1-x}Na_x)NbO_3-zBa(Ti_{1-y}Zr_y)O_3((100-a)mol\%)+M_\alpha O_\beta (amol\%)$ ,在式中  $M_\alpha O_\beta$  表示氧化物,  $\alpha$  和  $\beta$  分别表示相关氧化物中相应的元素  $M$  和氧的原子数,  $amol\%$  为该氧化物占组合物总体的摩尔比,其中  $0 < a \leq 3$ 。  $M$  为 +1 价至 +6 价,氧为 -2 价,  $M$  是能与氧形成固态氧化物的元素,其包括但不限于至少一种选自 Na、K、Li、Ni、Zn、Cr、Co、Nb、Ta、Al、Cu、Fe、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Er、Yb、In、Y、Sc、La、Ho、Lu、Sn、Sb、Mn、Ca、Ba、Sr、Mg、Si、Bi 和 Ag 的元素。优选  $M$  为 Mn、Cu、Bi 中一种或多种元素。

[0010] 本发明提出的压电陶瓷材料还可以由前面通式表示的基料添加氧化物(即基料+掺杂物)组成,使一些性能参数优化。可以用通式表示为:  $(1-z)(K_{1-x}Na_x)NbO_3-zBa(Ti_{1-y}Zr_y)O_3+aM_\alpha O_\beta (mol\%)$ ,在式中  $M_\alpha O_\beta$  表示掺杂物,掺杂物所占的比重为 0-3mol%。  $M_\alpha O_\beta$  是一种或多种掺杂氧化物,  $M$  为 +1-+6 价且能与氧形成固态氧化物的元素,如等,  $\alpha$  和  $\beta$  分别表示相关氧化物中相应的元素  $M$  和氧的原子数。

[0011] 本发明所述的铌酸钠钾锆钛酸钡系无铅压电陶瓷组合物具有优良的压电性能和高的居里温度,经材料性能测试,压电常数  $d_{33}$  可达 230 pC/N 以上,机电耦合系数  $k_p$  可达 0.48 以上,机电耦合系数  $k_t$  可达 47% 以上,居里温度  $T_c$  为 233-424°C。本发明提供的组合物的优点是:致密性好;压电性能优良;居里温度高;压电性能热稳定性好;制备工艺稳定,采用传统压电陶瓷制备技术获得;烧结温度低,约为 1090-1150°C。通过进一步含有氧化物,可以使该无铅压电陶瓷组合物的一些性能参数得到优化。

## 附图说明

[0012] 图 1 是本发明测得的  $0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.06Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3(99mol\%)+MnO_2(1mol\%)$  无铅压电陶瓷在 1kHz, 10kHz 和 100kHz 的介电常数 ( $\epsilon$ )-温度 (T) 曲线;

[0013] 图 2 是本发明测得的  $0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.06Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3((100-a)mol\%)+MnO_2(a mol\%)$  无铅压电陶瓷在室温下的电滞回线 ( $a = 0.25, 0.5$  及  $0.75$ );

[0014] 图 3 是本发明测得的  $0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.06Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})$

$O_3(99\text{mol}\%) + \text{MnO}_2(1\text{mol}\%)$  无铅压电陶瓷在各选定温度退火 1 小时的压电常数  $d_{33}$  值。

[0015] 图 4 是本发明测得的  $0.94(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.06\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3(100-a\text{mol}\%) + \text{MnO}_2(a\text{mol}\%)$  陶瓷中  $\text{MnO}_2$  的掺杂量对密度 ( $\rho$ ) 的影响。

### 具体实施方式

[0016] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述,这些实施例只是出于示例性说明的目的,而并非用于限定本发明。

[0017] 制备本发明所述的通式为  $(1-z)(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3-z\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  的无铅压电陶瓷可以采用工业纯或化学纯的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  为原料,按照常规制备方法制得。例如,其中的一种方法是根据通式的化学计量比称量原料,经充分球磨混匀后,装入氧化铝坩埚内,在  $800-900^\circ\text{C}$  进行预烧,保温时间为 6 小时,再加粘结剂、成型、排塑,最后在  $1090-1150^\circ\text{C}$  下烧结 2-6 小时。烧结后的陶瓷片被上银电极,在  $150-200^\circ\text{C}$  的硅油中,在  $5-6\text{kV}/\text{mm}$  的电压下极化 30-40 分钟。

[0018] 制备本发明所述通式为  $(1-z)(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3-z\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3((100-a)\text{mol}\%) + \text{M}_c\text{O}_\beta(a\text{mol}\%)$  的无铅压电陶瓷的一种方法是,可以采用工业纯或化学纯的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  为原料,按其通式的化学计量比称量原料,经充分球磨混匀后,装入氧化铝坩埚内,在  $800-900^\circ\text{C}$  进行预烧,保温时间为 6 小时。预烧合成的粉料中加入适量的工业纯或化学纯的  $\text{M}_c\text{O}_\beta$  改性添加剂,再经球磨磨细、充分混合、加粘结剂、成型、排塑,最后在  $1090-1150^\circ\text{C}$  下烧结 2-6 小时。烧结后的陶瓷片被上银电极,在  $150-200^\circ\text{C}$  的硅油中,在  $5-6\text{kV}/\text{mm}$  的电压下极化 30-40 分钟。

[0019] 按照上述方法制备的无铅压电陶瓷的配方和性能指标如下:

[0020] 实施例 1:

[0021] 配方: $0.94(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.06\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$

[0022] 性能:

[0023]  $d_{33}(\text{pC}/\text{N})$      $\epsilon_{33}/\epsilon_0$      $k_p(\%)$      $k_t(\%)$      $T_c(^\circ\text{C})$

[0024] 109            1094            21.2            25.6            314

[0025] 实施例 2:

[0026] 配方:

[0027]  $0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.04\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3(99\text{mol}\%) + \text{MnO}_2(1\text{mol}\%)$

[0028] 性能:

[0029]  $d_{33}(\text{pC}/\text{N})$      $\epsilon_{33}/\epsilon_0$      $k_p(\%)$      $k_t(\%)$      $T_c(^\circ\text{C})$

[0030] 120            861            39.5            41.0            352

[0031] 实施例 3:

[0032] 配方:

[0033]  $0.93(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.07\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3(99\text{mol}\%) + \text{MnO}_2(1\text{mol}\%)$

[0034] 性能:

[0035]  $d_{33}(\text{pC}/\text{N})$      $\epsilon_{33}/\epsilon_0$      $k_p(\%)$      $k_t(\%)$      $T_c(^\circ\text{C})$

[0036] 179            1157            39.5            41.9            291

[0037] 实施例 4:

[0038] 配方：

[0039]  $0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.06Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3(99mol\%)+MnO_2(1mol\%)$

[0040] 性能：

[0041]  $d_{33}(pC/N) \quad \epsilon_{33}/\epsilon_0 \quad k_p(\%) \quad k_t(\%) \quad T_c(^{\circ}C)$

[0042] 234            1191            48.3            47.8            318

[0043] 实施例 5：

[0044] 配方：

[0045]  $0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.06Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3(99.5mol\%)+MnO_2(0.5mol\%)$

[0046] 性能：

[0047]  $d_{33}(pC/N) \quad \epsilon_{33}/\epsilon_0 \quad k_p(\%) \quad k_t(\%) \quad T_c(^{\circ}C)$

[0048] 225            1358            47.3            45.3            315

[0049] 实施例 6：

[0050] 配方：

[0051]  $0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.06Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3(99.5mol\%)+CuO(0.5mol\%)$

[0052] 性能：

[0053]  $d_{33}(pC/N) \quad \epsilon_{33}/\epsilon_0 \quad k_p(\%) \quad k_t(\%) \quad T_c(^{\circ}C)$

[0054] 176            1096            38.7            34.9            313

[0055] 实施例 7：

[0056] 配方：

[0057]  $0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.06Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3(98.75mol\%)+CuO(1.25mol\%)$

[0058] 性能：

[0059]  $d_{33}(pC/N) \quad \epsilon_{33}/\epsilon_0 \quad k_p(\%) \quad k_t(\%) \quad T_c(^{\circ}C)$

[0060] 180            890            48.8            49.5            315

[0061] 实施例 8：

[0062] 配方：

[0063]  $0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.06Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3(98.75mol\%)+CuO(0.5mol\%)+MnO_2(0.75mol\%)$

[0064] 性能：

[0065]  $d_{33}(pC/N) \quad \epsilon_{33}/\epsilon_0 \quad k_p(\%) \quad k_t(\%) \quad T_c(^{\circ}C)$

[0066] 215            1010            44.5            45.6            320

[0067] 实施例 9：

[0068] 配方：

[0069]  $0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.06Ba(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3(99.25mol\%)+MnO_2(0.25mol\%)+CuO(0.5mol\%)$

[0070] 性能：

[0071]  $d_{33}(pC/N) \quad \epsilon_{33}/\epsilon_0 \quad k_p(\%) \quad k_t(\%) \quad T_c(^{\circ}C)$

[0072] 198            1040            40.6            42.1            308

[0073] 实施例 10：

[0074] 配方：

[0075]  $0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.06Ba(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3(99.25mol\%)+MnO_2(0.25mol\%)+Bi_2O_3(0.5mol\%)$

[0076] 性能：

[0077]  $d_{33}$  (pC/N)     $\epsilon_{33}/\epsilon_0$      $k_p$  (%)     $k_t$  (%)     $T_c$  (°C)

[0078] 160            1230            42.3            43.4            316

[0079] 实施例 11 :

[0080] 配方 :

[0081]  $0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.06Ba(Ti_{0.99}Zr_{0.01})O_3(99mol\%)+CuO(1mol\%)$

[0082] 性能 :

[0083]  $d_{33}$  (pC/N)     $\epsilon_{33}/\epsilon_0$      $k_p$  (%)     $k_t$  (%)     $T_c$  (°C)

[0084] 187            1145            42.7            47.5            314

[0085] 实施例 12 :

[0086] 配方 :

[0087]  $0.90(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.10Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3(99.50mol\%)+CuO(0.50mol\%)$

[0088] 性能 :

[0089]  $d_{33}$  (pC/N)     $\epsilon_{33}/\epsilon_0$      $k_p$  (%)     $k_t$  (%)     $T_c$  (°C)

[0090] 79            1043            20.3            30.8            186

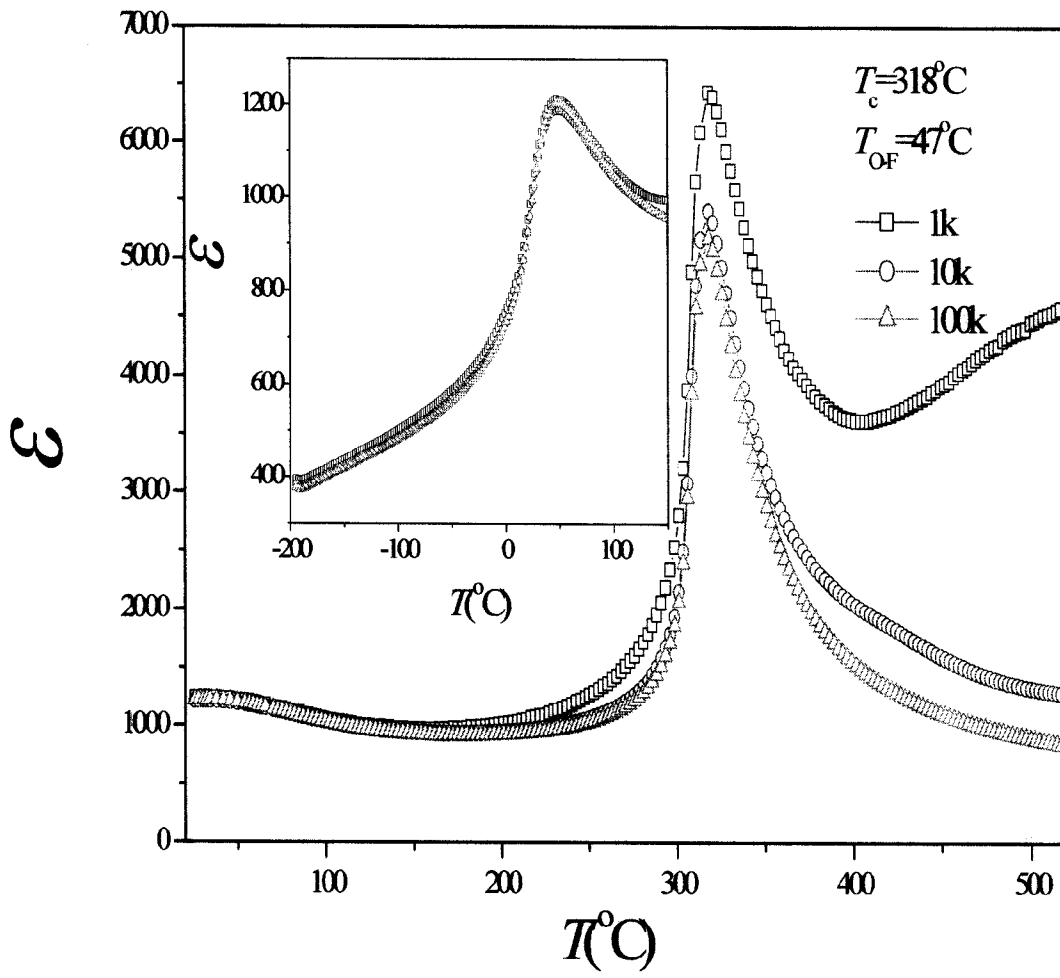


图 1



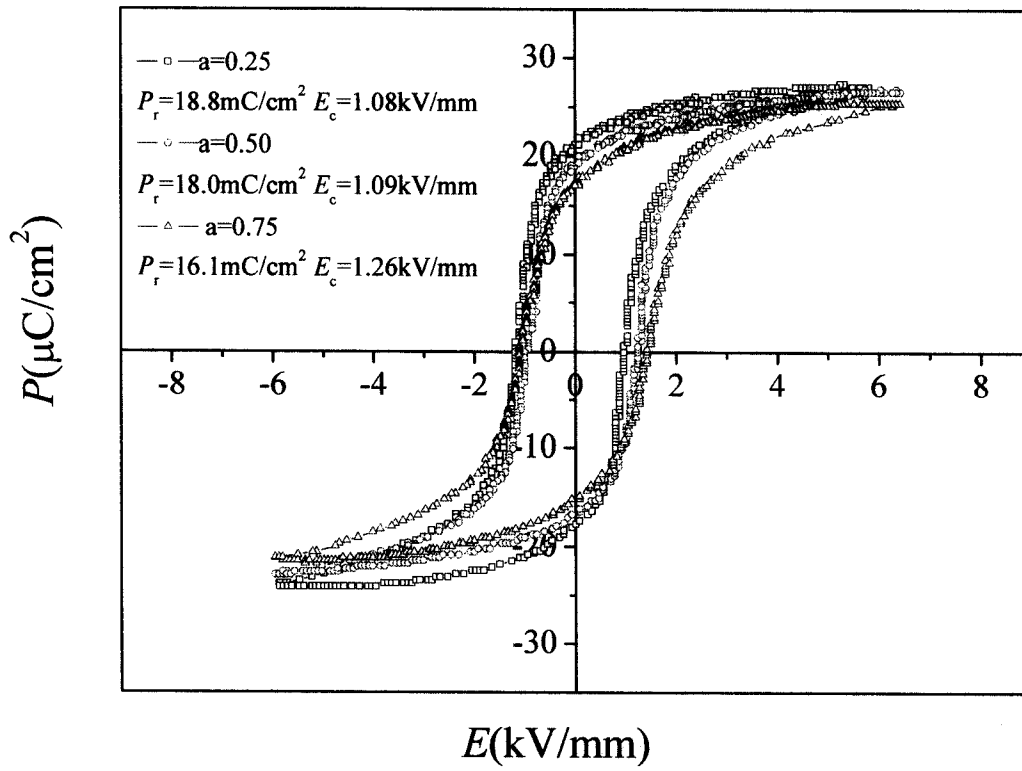


图 2

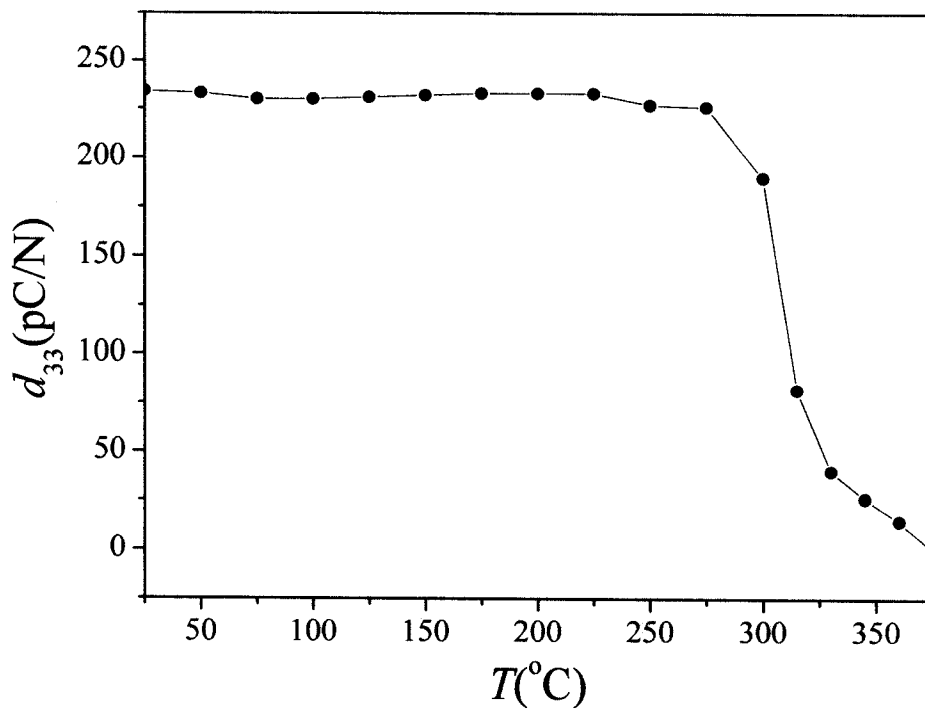


图 3

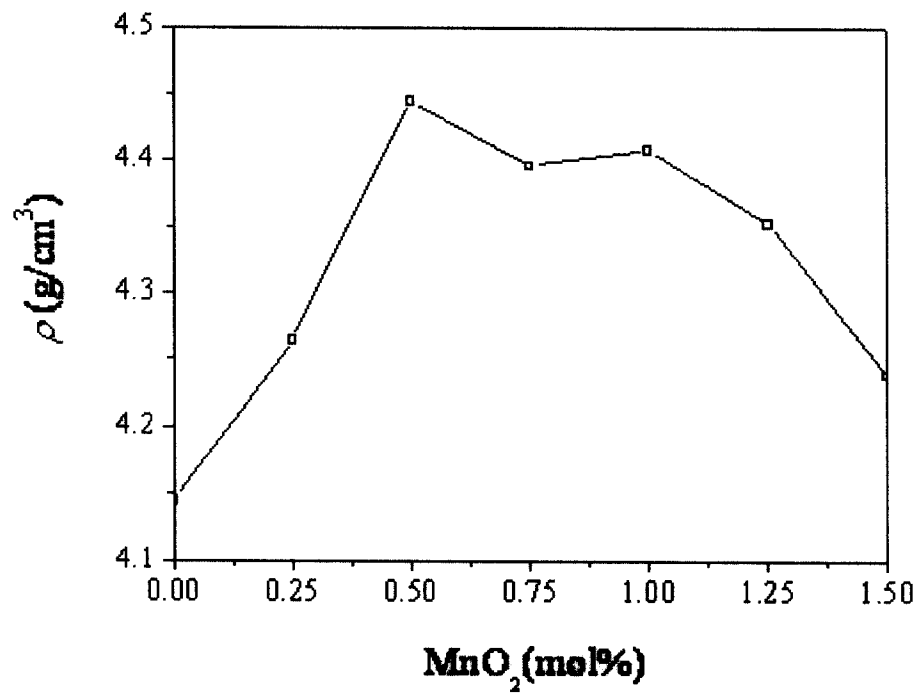


图 4