

NaNbO₃ 的溶胶-凝胶制备与放电等离子烧结

张云溪, 侯育冬, 郑木鹏, 张晓春, 朱满康

(北京工业大学, 北京 100124)

摘要: 将溶胶-凝胶粉体制备工艺与放电等离子烧结技术相结合, 构建铌酸钠细晶陶瓷。结果显示, 采用水基溶胶-凝胶法, 可合成高活性, 平均粒径仅 40 nm 的纯钙钛矿相纳米粉体, 以其为前驱体进一步进行放电等离子烧结可获得平均晶粒尺寸 1 ~ 2 μm 的致密陶瓷。电学测试证明, 铌酸钠陶瓷中缺陷偶极子可以诱导反铁电-铁电相变, 室温下材料介电常数具有优良的频率稳定性, 且介电损耗仅为 0.018 (1 kHz)。

关键词: 铌酸钠陶瓷; 溶胶-凝胶工艺; 放电等离子烧结技术; 铁电相转变

中图分类号: TM282

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-070-05

目前, 商用压电陶瓷仍以 PZT 铅基材料为主, 其主要成分重金属铅在生产和回收处理过程中都会对人类健康和环境造成很大损害。近年来, 无铅铌酸钾钠 (KNN) 基压电陶瓷由于具有高的压电常数 ($d_{33} > 200$ pC/N)、机电耦合系数 ($k_p \sim 45\%$) 和居里温度 ($T_C > 400$ °C), 引起人们广泛关注, 被认为有可能成为铅基压电陶瓷的替代品^[1-3]。KNN 是由铁电体铌酸钾 (KN) 和反铁电体铌酸钠 (NN) 固溶而成的二元体系, 其组成单元 KN 具有类似于钛酸钡 (BT) 的相变序列, 在非线性光学与压铁电器件领域有重要应用, 研究较多^[4]。另一组成单元 NN 中 NbO₆ 结构框架的灵活性高, 能承受的倾斜度大, 因而具有复杂的相变序列和特殊的反铁电特性。NN 在室温下具有正交晶系结构, 从高温非极性顺电相到室温反铁电相再到低温下铁电相, 经历 6 个连续相转变过程^[5]。研究发现, 通过外电场扰动或掺杂, NN 基材料会诱发出强铁电性, 因而在介电储能与压电器件领域具有潜在应用^[6]。

但是, 常规固相法制备 NN 存在粉体成相温度高, 烧结活性差, 陶瓷难以致密化等问题。高温工艺引起钠离子强烈挥发, 不仅导致最终烧结陶瓷内部出现大量气孔, 降低致密度, 而且陶瓷计量比也会偏离设计组成^[7]。由于 NN 陶瓷的电学性能依赖于化学与微结构的均匀性, 因此粉体制备和烧结过程的改进有利于性能提升。与其他粉体制备方法相比, 溶胶-凝胶法合成的超细粉体烧结活性高, 有利于制备致密的陶瓷体^[8]。此外, 放电等离子烧结技术 (SPS) 是近年来发展较快的新型陶瓷烧结工艺, 通过电能、加压以及粉

体间放电, 可以有效降低纳米粉体的烧结温度, 在短时间内获得细晶陶瓷^[9]。

本工作将溶胶-凝胶制粉工艺与 SPS 陶瓷烧结技术相结合, 制备出致密的 NN 细晶陶瓷, 并系统研究粉体与陶瓷的相结构、微观形貌与电学性能。

1 实验

实验原料为分析纯的五氧化二铌 (Nb₂O₅), 氢氧化钾 (KOH), 柠檬酸 (C₆H₈O₇·H₂O), 碳酸钠 (Na₂CO₃) 以及硝酸 (HNO₃), 草酸 [(COOH)₂·2H₂O] 和氨水 (NH₃·H₂O)。NN 粉体的制备流程如图 1 所示。

首先, 制备可溶性铌盐。先将 Nb₂O₅ 和 KOH 均匀混合, 在 350 °C 下煅烧 2 h 获得可溶性 K₃NbO₄。将 K₃NbO₄ 溶解于蒸馏水, 加入硝酸至 pH 值为 2 ~ 3, 形成絮状沉淀 [Nb·(OH)₅·nH₂O]。进一步将该沉淀溶解到草酸中, 充分搅拌, 形成 Nb⁵⁺ 的草酸溶液, 即可溶性铌盐。

其次, 用氨水滴定含铌溶液至 pH 值为 10 ~ 11, 得到氢氧化铌沉淀。将符合成分配比的碳酸钠与氢氧化铌同时加入到柠檬酸水溶液中, 加热并充分搅拌, 得到淡黄色透明溶胶。将该溶胶在 80 °C 干燥 24 h, 得到透明干凝胶。在 400 ~ 600 °C 下煅烧该凝胶 5 h 得到粉体产物。

对溶胶-凝胶工艺合成的纳米粉体进行烧结, 设备为日本住友石炭矿业株式会社制造的 SPS 3.2-MK-V 放电等离子烧结机, 具体烧结工艺为: 升温速率 120 °C/min, 烧结温度 900 °C, 保温时间 3 min, 烧

收稿日期: 2017-08-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51677001, 51602012); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20131103110031)

作者简介: 张云溪, 女, 1990 年生, 硕士, 北京工业大学材料学院, 北京 100124, 电话: 010-67392445, E-mail: ydhou@bjut.edu.cn

结压力 7 kN。陶瓷样件为直径 15 mm 的圆柱形陶瓷体,进一步在管式炉中空气气氛下,于 850 °C 保温 5 h 退火排碳。

采用德国 Bruker 公司 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (Cu $K\alpha$ 靶, 波长 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 步长 0.02° , 扫描速度 $0.1^\circ/\text{min}$) 对样品物相进行分析。采用德国 Bruker 公司的 RFS/100 拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱测试。利用 JEOL-JEM 2000F 型透射电子显微镜 (加速电压 200 kV) 观察粉体的粒度与形貌。采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜对陶瓷断面形貌进行观察。采用美国 Radiant 公司的 Premier II 型铁电测试仪测试铁电回线。陶瓷样品的介电性能由 Novocontrol 宽频介电电阻测试仪 (Germany), 在 25 °C, 频率为 1 kHz ~ 10 MHz 测得。

2 结果与讨论

图 2a 为煅烧后粉体的 XRD 图谱。400 °C 煅烧的粉体以非晶态形式存在,未形成钙钛矿结构。当煅烧温度升高到 500 °C 以上时,在 $2\theta=22.8^\circ, 32.4^\circ$ 等附近都有明显的衍射峰出现,这是 NN 钙钛矿相生成的标志。随着煅烧温度进一步升高,600 °C 可得到纯相,结晶性良好的 NN 粉体。XRD 分析显示,600 °C 煅烧粉体为正交钙钛矿相,空间群为 $Pbma$, 晶格常数 $a=0.5569\ \text{nm}$, $b=0.779\ \text{nm}$, $c=0.5518\ \text{nm}$, 用谢乐公式计算平均晶粒尺寸约为 40 nm。通常,用传统固相法制备 NN 粉体时,粉体需要 800 °C 以上高温煅烧才能合成纯相,而本实验可将煅烧温度降低 200 °C 以上^[10]。这主要是由于在实验中采用高活性的含铌前驱溶液作为铌源,Na 和 Nb 在溶胶体系中具有较好的溶解性,达到分子尺度的均匀混合,有利于物质间的扩散和反应,促进钙钛矿相的形成,所以相比于传统固相法,溶胶-凝胶法钙钛矿相形成所需的温度显著降低。此外,需要说明的是本实验采用自制可溶性铌代替昂贵的铌醇盐作为溶胶-凝胶工艺的铌源,有利于降低 NN 纳米粉体的生产成本。

图 2b 为不同温度煅烧处理后的 NN 粉体的拉曼光谱图。400 °C 处理的粉末中未出现 Nb-O 键特征伸缩振动和弯曲振动,说明此时粉体还是无定形态,与 XRD 结果相符。500 °C 和 600 °C 处理的粉末呈现钙钛矿结构拉曼振动特征。但是,升高煅烧温度后可以看到, Nb-O 八面体内部弯曲振动峰波数从 $227\ \text{cm}^{-1}$ 偏移到 $248\ \text{cm}^{-1}$, Nb-O 键的拉伸振动峰从 $596\ \text{cm}^{-1}$ 偏移到 $611\ \text{cm}^{-1}$, 而 $872\ \text{cm}^{-1}$ 处 Nb-O 键拉伸与弯曲共同造成的振动峰则显著增强。这是由于随着煅烧温度升高,晶粒尺寸长大,引起对称性降低所造成的^[11,12]。

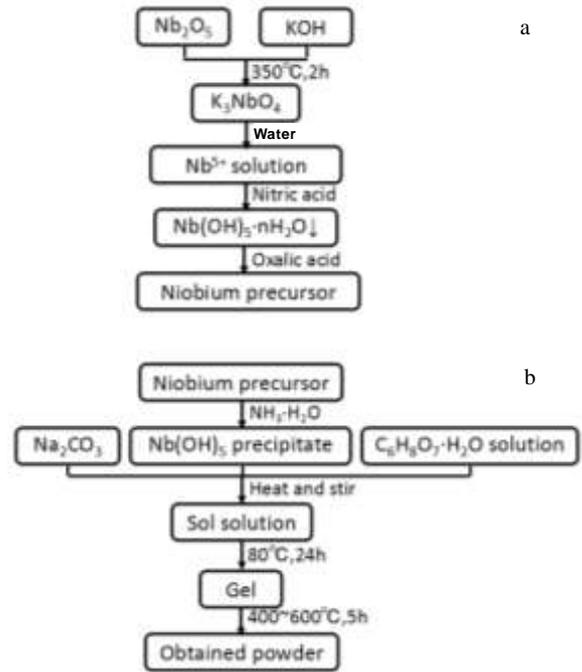


图 1 溶胶-凝胶法流程图

Fig.1 Flow chart of the sol-gel process: (a) niobium precursor and (b) NN powders

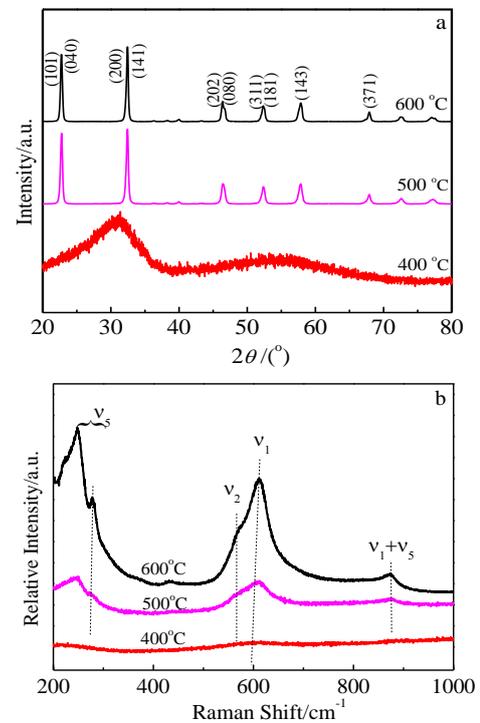


图 2 不同温度煅烧后的 NN 粉体的 XRD 图谱和拉曼图谱
Fig.2 X-ray diffraction patterns (a) and Raman spectra (b) of NN powder calcined at different temperatures

图 3a 为 600 °C 煅烧粉体产物的普通低倍透射电镜照片。可以看到, NN 晶体生长充分, 呈现出规则的立方块状形貌, 平均粒径约为 40 nm。图 3b 为纳米粉体的能谱分析结果。根据图谱计算得到的各元素计量比几乎未发生偏移。这主要是由于相对于传统固相法, 溶胶-凝胶法的煅烧温度显著降低, 有利于控制元素挥发量。图 3c 给出产物的高分辨透射电镜照片。可以看到晶面衍射条纹清晰, 0.3891 nm 和 0.2491 nm 分别对应 (020) 和 (201) 面间距。

考虑到溶胶-凝胶工艺 600 °C 煅烧粉体的颗粒尺寸小(纳米级), 且粒度分布均匀, 有利于后续陶瓷烧结, 因而, 进一步选取该粉体进行 SPS 致密化实验。图 3d 给出 SPS 烧结陶瓷的断面扫描电镜照片。可以看到, 陶瓷具有致密的显微组织结构, 晶粒发育完整, 晶界清晰, 平均晶粒尺寸为 1 ~ 2 μm, 说明形成了细晶陶瓷。分析原因, 主要是由于 SPS 烧结是在加温加压与脉冲放电活化条件下, 短时间低温快速致密化, 这有利于抑制晶粒的生长, 得到致密的细晶组织结构^[13]。

图 4 为 SPS 烧结 NN 陶瓷样品的 *P-E* 电滞回线图。从图中可以看到, 从低到高施加不同的电场, 均未观察到反铁电体特有的双电滞回线。这可能是由于尽管

本实验获得高致密的 NN 细晶陶瓷, 但材料烧结和退火过程中钠空位和氧空位缺陷的生成仍不可避免, 二者会形成缺陷偶极子。缺陷偶极子在外加电场的作用下, 会诱发 NN 反铁电相向铁电相转变, 从而得到铁电体的电滞回线特征。在外加电场为 100 kV/cm 时, NN 陶瓷的剩余极化为 3.3 μC/cm² [14]。

图 5 为 NN 陶瓷的介电常数与介电损耗随测试频率变化 (1 kHz~10 MHz) 的关系图。室温 1 kHz 时, 介电损耗仅为 0.018。众所周知, 陶瓷组织结构中气孔的存在会形成损耗中心, 导致介电损耗增大。本实验获得优良的介电性能, 特别是低损耗特性, 主要是由于制备得到致密, 低气孔率的陶瓷体所致。NN 细晶陶瓷介电常数影响主要来自两方面, 一是细晶陶瓷中非晶结构的晶界相含量增加会使介电常数降低, 二是陶瓷晶粒尺寸趋近于临界尺寸时介电性能上升。实验结果表明, 溶胶-凝胶法制备、SPS 烧结的 NN 细晶陶瓷 (平均晶粒尺寸 1 ~ 2 μm) 与普通 NN 粗晶陶瓷 (平均晶粒尺寸 >5 μm) 的介电常数相似^[15], 说明两种影响因素的作用互相抵消, 陶瓷介电性能并没有因为晶粒尺寸的减小而弱化。然而, 大量晶界相的存在对高频下极化反转的抑制作用增强, 从而导致晶粒介电常数对频率的响应程度降低^[16],

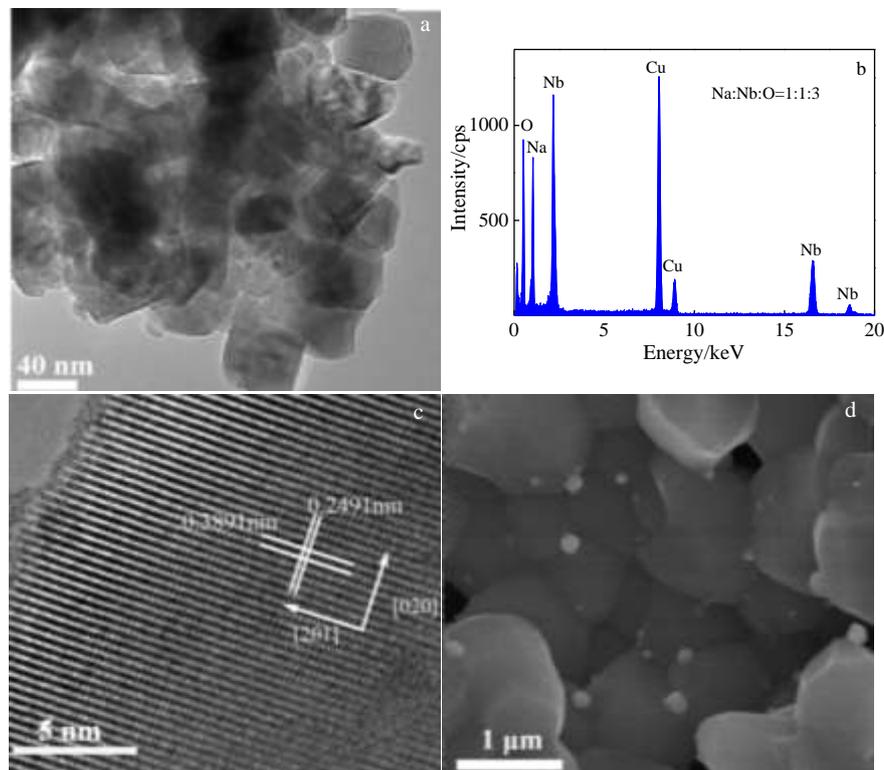


图 3 600 °C 煅烧 NN 粉体的透射电镜照片, X 射线能谱分析, 高分辨透射电镜照片, 和烧结陶瓷扫描电镜照片

Fig.3 TEM image (a), EDS spectrum (b), HRTEM image (c) of NN powders calcined at 600 °C, and (d) SEM image of NN ceramic sintered by SPS

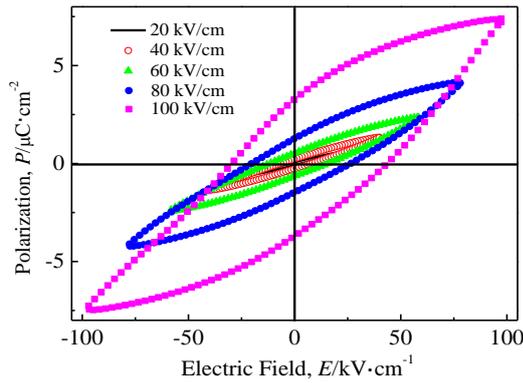


图 4 SPS 烧结 NN 陶瓷样品的 P - E 电滞回线

Fig.4 P - E hysteresis loops of the NN ceramic sintered by SPS

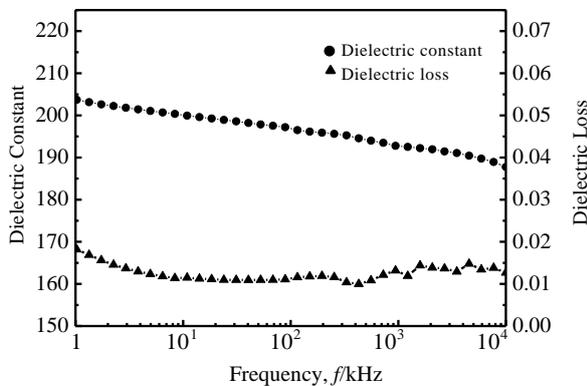


图 5 SPS 烧结 NN 陶瓷样品的介电常数与损耗随频率变化关系

Fig.5 Plots of dielectric constant and loss tangent with variation of frequency of NN sintered by SPS

具有优良的介电频率稳定性。本实验中 NN 细晶陶瓷可以保持其高介电常数, 证明这种制备方法有利于提高片式器件叠层数量, 实现 NN 基陶瓷电子元器件的小型化多层化, 促进其在多层结构电子元器件领域的应用。

3 结论

1) 以可溶性铌为铌源, 采用水基溶胶-凝胶工艺, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧可制得纯钙钛矿相的 NN 纳米粉体, 成相温度相比于传统固相方法降低 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2) 以溶胶-凝胶法合成的纳米粉体为前驱体, 利

用 SPS 技术在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 低温快速烧结得到 NN 细晶陶瓷, 组织结构均匀, 晶粒尺寸 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。

3) NN 细晶陶瓷呈现铁电体特征, 介电常数具有优良的频率稳定性, 且室温介电损耗仅为 0.018 (1 kHz), 在无铅铁电器件领域具有潜在应用价值。

参考文献 References

- [1] Saito Y, Takao H, Tani T *et al.* *Nature*[J], 2004, 432(7013): 84
- [2] Guo Y P, Kakimoto K, Ohsato H. *Applied Physics Letters*[J], 2004, 85(18): 4121
- [3] Wu J G, Xiao D Q, Zhu J G. *Chemical Reviews*[J], 2015, 115(7): 2559
- [4] Ge H Y, Hou Y D, Rao X *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2011, 99(3): 9272
- [5] Lanfredi S, Dessemond L, Martins Rodrigues A C. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2000, 20(7): 983
- [6] Li J F, Wang K, Zhu F Y *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2013, 96(12): 3677
- [7] Fukada M, Shibata K, Imai T *et al.* *Journal of the Ceramic Society of Japan*[J], 2013, 121(1409): 116
- [8] Liu W H. *Journal of Electroceramics*[J], 2013, 31(3-4): 376
- [9] Li J F, Wang K, Zhang B P *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2006, 89(2): 706
- [10] Koruza J, Malic B. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(8): 1971
- [11] Shanker V, Samal S L, Pradhan G K *et al.* *Solid State Sciences*[J], 2009, 11(2): 562
- [12] Wang X B, Shen Z X, Hu Z P *et al.* *Journal of Molecular Structure*[J], 1996, 385(1): 1
- [13] Zhang B P, Li J F, Wang K *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2006, 89(5): 1605
- [14] Ge H Y, Hou Y D, Xia C *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2011, 94(12): 4329
- [15] Shimizu H, Kobayashi K, Mizuno Y *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2014, 97(6): 1791
- [16] Wang Chao(王超), Chen Jing(陈静), Chen Hongli(陈红丽) *et al.* *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2015, 30(1): 59

Synthesis of NaNbO_3 Nanopowder by Sol-Gel and Its Densification by Spark Plasma Sintering

Zhang Yunxi, Hou Yudong, Zheng Mupeng, Zhang Xiaochun, Zhu Mankang
(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The sol-gel method in combination with spark plasma sintering (SPS) has been applied to prepare NaNbO_3 fine-grained ceramics. The results reveal that perovskite type NaNbO_3 nano-powders with mean size of 40 nm can be synthesized by an aqueous sol-gel route. Subsequently, using the resulted NaNbO_3 nano-powders as precursors, dense ceramics with mean grain size of 1~2 μm are obtained by SPS method. The electrical measurement confirms that the defect dipoles play the roles in assisting antiferroelectric to ferroelectric (AFE-FE) phase transition. Moreover, the dielectric constant exhibits good frequency stability and the loss tangent is as low as 0.018 (1 kHz).

Key words: NaNbO_3 ceramic; sol-gel; spark plasma sintering; ferroelectric transition

Corresponding author: Hou Yudong, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392443, E-mail: ydhou@bjut.edu.cn