

# MZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (M=Pb, Nd) 压电陶瓷的制备和表征

王艳萍<sup>1</sup>, 孟祖奇<sup>1</sup>, 夏小云<sup>2</sup>, 袁嫣红<sup>1</sup>, 胡旭东<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018; 2. 浙江工业大学机械工程学院, 杭州 310014)

**摘 要:**以硝酸铅(钷)、硝酸锆和钛酸丁酯为原料,采用固相反应法制备 PbZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 和 NdZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料,利用 XRD 和高倍光学显微镜对产物进行了表征,并利用 Radiant Precision Workstation 铁电测试仪测试了两种材料的电滞回线,结果表明:在实验条件下, NdZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 的极化强度、剩余极化强度及矫顽电场分别为 160  $\mu\text{C} \cdot \text{mm}^{-2}$ 、126  $\mu\text{C} \cdot \text{mm}^{-2}$ 、22.5  $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。用 Nd 取代 Pb 的 NdZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 可获得较高的极化强度、剩余极化强度及矫顽电场。

**关键词:**压电陶瓷; 稀土; 固相反应法; 电滞回线

**中图分类号:** TB321 **文献标志码:** A

## 0 引 言

压电陶瓷固有的机电耦合效应使其在能量转换装置、传感器、驱动器中应用广泛<sup>[1-2]</sup>。传统的压电陶瓷主要以锆钛酸铅(PZT)基陶瓷材料为主,该类陶瓷材料含有大量易挥发的 PbO,其组分含量高达 60%~70%。随着近年来人们环保意识的增强和世界各国对环境问题重视程度的提高,锆钛酸铅基陶瓷材料的应用越来越受到限制,因此,研究开发无铅压电陶瓷以替代传统的锆钛酸铅(PZT)基陶瓷成为材料学领域研究的热点<sup>[3-5]</sup>。已有的研究报道:由于稀土元素具有电价高、半径大、极化力强、化学性质活泼、还原性强、氧化物的热稳定性好等特点,采用稀土氧化物可有效改善压电陶瓷的某些性能<sup>[6-8]</sup>。目前,稀土氧化物在陶瓷材料研究中已成为一类必不可少的改性添加剂。

本文采用固相反应法来制备传统的 PbZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料和稀土 Nd 替代 Pb 的 NdZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 材料,采用 XRD 对其晶相结构进行表征,利用高倍光学显微镜观察其表面形态,同时也考察材料的拉曼特性,最后将这两种材料加工制成陶瓷片,

测试陶瓷片的电滞回线,并分析影响电滞回线的相关因素。

## 1 MZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (M=Pb, Nd)的制备

### 1.1 药品和试剂

Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O(分析纯,浙江三鹰化学有限公司); Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O、Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>Ti(分析纯,上海美兴化工有限公司); NaOH、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH(分析纯,浙江三鹰化学有限公司)。

### 1.2 仪器

ARL XTRA 型 X 射线衍射仪(瑞士 ARL 公司); Leica 2500P 型偏光显微镜(上海永傲精密仪器有限公司); Nicolet Raman 960 型激光拉曼光谱仪(美国 Nicolet 公司); JEM-2100 日本电子 TEM(日本电子株式会社); Radiant Precision Workstation 铁电测试仪(美国 Radiant 公司)。

### 1.3 制备方法

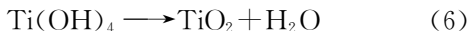
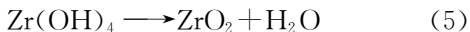
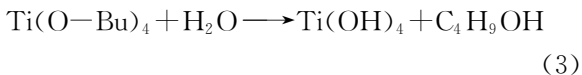
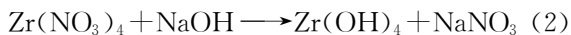
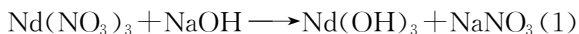
图 1 为固相法制备工艺流程<sup>[9]</sup>:以 NdZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 为例,(1)按照目标产物中 Nd 与 Zr 的摩尔比 1:

收稿日期: 2013-05-23

基金项目: 现代纺织装备创新团队(2009R50018); 浙江省自然科学基金(Z1110750); 国家自然科学基金(51076144)

作者简介: 王艳萍(1971-),女,辽宁调兵山人,博士(后),副教授,主要从事新材料研发及应用技术研究。

0.5 的比例准确称取一定量的  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 然后再按照充分反应的原则称取一定量的  $\text{NaOH}$ 。将以上原料置于玛瑙研钵中, 加入适量的分散剂(吐温 80), 经研磨充分反应, 得到物料 A; (2)按 Nd 与 Ti 的摩尔比为 1 : 0.5 的比例加入  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ , 继续研磨, 直到反应进行完全得到物料 B; (3)将物料 B 依次用去离子水和无水乙醇反复清洗后得到物料 C; (4)将物料 C 放入恒温箱中( $80^\circ\text{C}$ )中烘干后充分研磨得到粉体 B; (5)将粉体 B 置于马弗炉中  $1000^\circ\text{C}$  条件下煅烧 2h。其反应历程为:



(4)+(5)+(6):

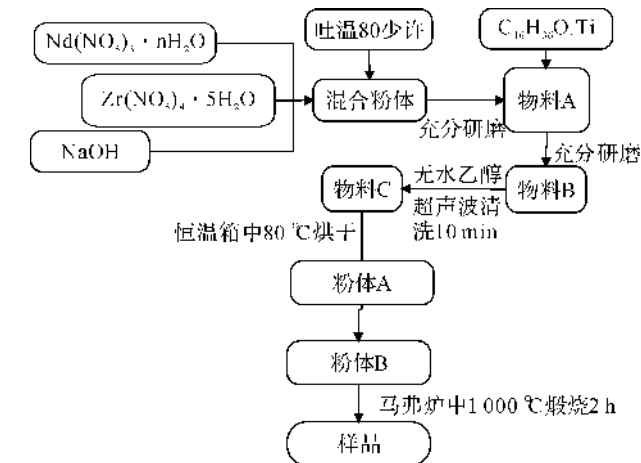
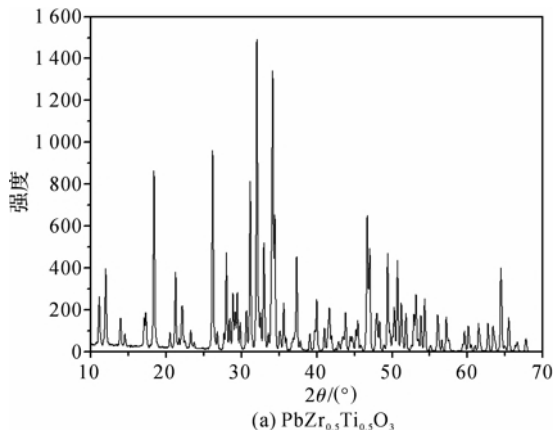
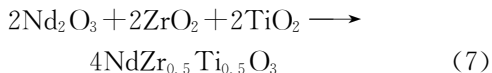


图1 固相法制备工艺流程

## 2 表征

### 2.1 XRD 表征

图2所示为目标产物  $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  的 XRD 谱图。从图2看,两种产物均呈结晶状态,衍射峰较尖锐,说明晶体发育较完整,但是从谱图上看,衍射峰较杂,这可能是由于产物不够纯,部分氧化物没有反应完全,详细的衍射峰的归属及产物的纯度尚有待于进一步分析。

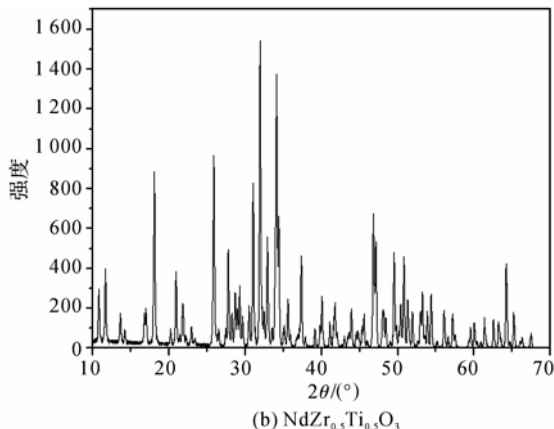


图2 目标产物的 XRD 图

### 2.2 光学显微镜表征

试验中采用 Leica 2500P 型偏光显微镜来观察产物表观形状、聚团情况及尺寸大小,放大倍率为

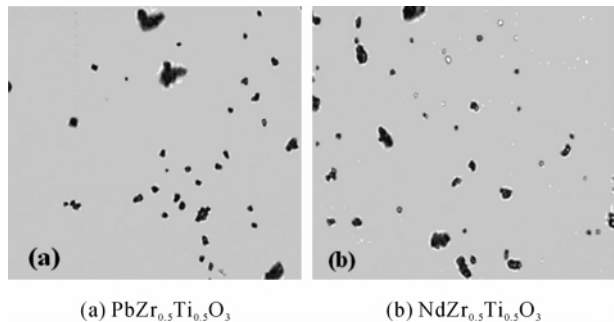


图3 光学显微镜照片

1 000倍。样品的光学显微图片显示样品较团聚。

### 2.3 TEM 表征

本文主要探索 Nd 取代 Pb 的稀土类压电材料的开发,为进一步观察产物的表观形貌,在光学显微观察的基础上,选用 TEM 继续观察  $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  样品,结果如图4所示。图4显示该颗粒是由很多小颗粒团聚而成。

### 2.4 拉曼表征

拉曼光谱对金属氧化物的晶体结构及键的性质十分敏感,结构上的微小变化都可能引起拉曼光谱的变化,研究表明采用拉曼光谱可准确获得钙钛矿型化合物的结构信息<sup>[10]</sup>

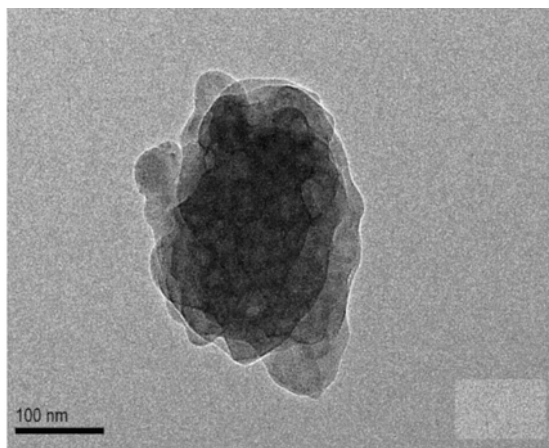


图 4  $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  的 TEM 图

本文采用 Nicolet 公司的 Raman 960 型激光拉曼光谱仪对样品的拉曼活性进行测试。所用检测器为 NYO4; 测试波长为  $\lambda=1\,064\text{ nm}$ ; 测试范围  $100\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

样品的拉曼光谱见图 5。由图 5 可知, 两类压电材料均具备拉曼活性, 在  $20\sim3\,000\text{ cm}^{-1}$  之间有多个特征峰。其中,  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  的特征峰主要出现在  $100, 120, 200, 550, 600, 700, 900\text{ cm}^{-1}$  处;  $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

的特征峰主要出现在  $150, 200, 250, 650, 1\,900, 2\,100, 2\,200$  处。可见, 稀土 Nd 取代 Pb 后, 两类材料的拉曼谱图明显不同之处在于  $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  在中红外区  $1\,900\sim2\,200\text{ cm}^{-1}$  出现了拉曼振动峰, 而  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  在该区间无拉曼活性。

3  $\text{MZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Pb}, \text{Nd}$ ) 的电滞回线

将以上两种材料通过造粒、成型、排胶、烧结、磨片、烧银、极化等处理过程加工制作成压电陶瓷片。采用 Radiant Precision Workstation 铁电测试仪器测试出样品的电滞回线。电滞回线能够直接反应极化强度与电场的关系<sup>[11]</sup>, 通过电滞回线的测量获得样品的自发极化强度  $P_s$ , 剩余极化强度  $P_r$ , 矫顽场  $E_c$  等重要参数。图 6 是相同测试条件下两样品的电滞回线。改变外加电场, 得到不同外电场条件下样品的极化强度、剩余极化强度以及矫顽电场的值, 具体数据见表 1。由实验数据可知, 用 Nd 取代 Pb 的  $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  可获得较  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  高的极化强度、剩余极化强度以及矫顽电场。

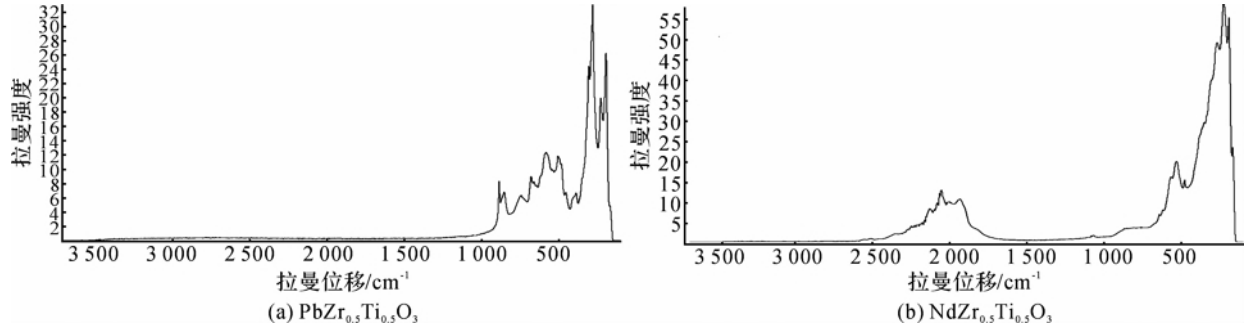


图 5 样品的激光拉曼光谱

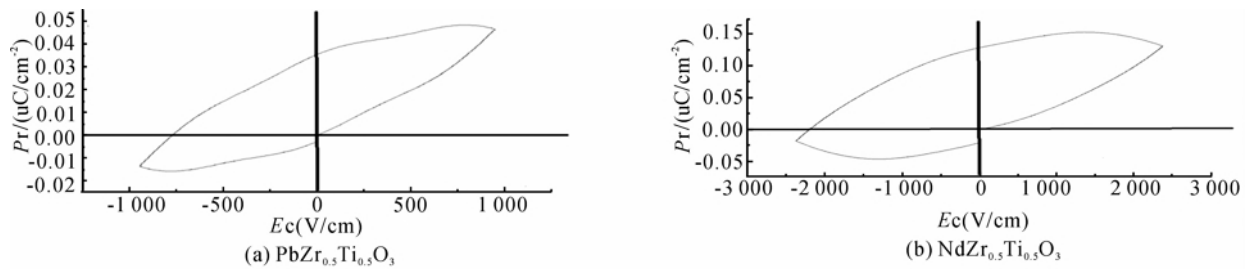


图 6 样品的电滞回线图

表 1 样品实验数据

样品	外加电场/V	极化强度 $P_s/(\mu\text{C} \cdot \text{mm}^{-2})$	剩余极化强度 $P_r/(\mu\text{C} \cdot \text{mm}^{-2})$	矫顽电场 $E_c/(\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1})$
$\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	15	48	35	7.5
$\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	25	160	126	22.5

## 4 结 论

根据以上表征和测试结果可知,采用固相反应法制备的  $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  在 25V 外加电场的条件下,初步测试其自发极化强度、剩余极化强度、矫顽场分别为  $160 \mu\text{C} \cdot \text{mm}^{-2}$ 、 $126 \mu\text{C} \cdot \text{mm}^{-2}$ 、 $22.5 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。有关该材料的其他性能还有待进一步的实验研究,样品的纯度,分散性尚需改进,同时可考虑采用其他稀土元素取代 Pb,以设计出性能优越的无铅压电陶瓷材料。

### 参考文献:

- [1] 张福学. 现代压电学: 中[M]. 北京: 科学出版社出版, 2001: 128-133.
- [2] Uchino K. Piezoelectric actuators 2006 [J]. Journal of Electro Ceramic, 2008, 115(20): 301-311.
- [3] 段 星. 无铅压电陶瓷制备方法的研究进展[D]. 武汉: 中国地质大学, 2009.
- [4] 于 颖, 胡建强, 陈志武. 无铅压电陶瓷纳米粉体的制备及其陶瓷性能研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(10): 13-17.
- [5] 晏伯武. KNN 基无铅压电陶瓷的最新研究进展[J]. 陶瓷学报, 2009, 30(4): 558-562.
- [6] 尹 娜, 王春明, 王矜奉. 稀土元素 Pr 替位改性的高温  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  压电陶瓷[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(2): 1-3.
- [7] 邵长伟. 层状共生结构  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  压电陶瓷的稀土掺杂改性研究[D]. 上海: 中国科学研究院, 2012.
- [8] 吴龙, 吴迪, 叶信宇, 等. 稀土氧化物复合  $\text{ZrO}_2$  陶瓷的制备及应用研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(4): 36-42.
- [9] 夏小云.  $\text{MZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (M=La, Nd, Ce, Pb) 压电材料的制备及其性能[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.
- [10] 王 强. 离子束溅射法制备  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  薄膜的拉曼谱分析[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2007.
- [11] 王永晔, 杨德清, 汪跃群. 电滞回线在压电材料研究中的应用[J]. 声学及电子工程, 2007(2): 33-37.

## Preparation and Characterization of $\text{MZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (M=Pb, Nd) Piezoelectric Ceramics

WANG Yan-ping<sup>1</sup>, MENG Zu-qi<sup>1</sup>, XIA Xiao-yun<sup>2</sup>, YUAN Yan-hong<sup>1</sup>, HU Xu-dong<sup>1</sup>

- (1. School of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018;
2. College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:**  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  and  $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ceramic materials were prepared by solid state reaction method with the raw materials of lead nitrate (Nd), zirconium nitrate and butyl titanate. The products were characteristic by XRD and high-times optical microscope. Besides, ferroelectric hysteresis loop of the two materials were tested by Radiant Precision Workstation ferroelectric tester. The results indicate that polarization intensity, remanent polarization intensity and coercive electric field of  $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  are  $160 \mu\text{C} \cdot \text{mm}^{-2}$ ,  $126 \mu\text{C} \cdot \text{mm}^{-2}$ ,  $22.5 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ , respectively.  $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  with Nd replacing Pb can gain high polarization intensity, remanent polarization intensity and coercive electric field.

**Key words:** piezoelectric ceramic; rare earth; solid reaction process; ferroelectric hysteresis loop

(责任编辑: 张祖尧)