

# 铌酸铋钠压电陶瓷超细粉体的水热合成

周 瑜, 屈绍波, 田晓霞

(空军工程大学理学院, 陕西西安, 710051)

**摘要** 以 NaOH、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为原料, KOH 为矿化剂, 通过乙二醇采用水热法合成了结晶度高、晶粒发育完整的 Na<sub>1.5</sub>Bi<sub>2.5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 粉体。借助 XRD 分析了反应温度和反应时间对其相结构的影响, 并通过 SEM 分析了 Na<sub>1.5</sub>Bi<sub>2.5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 晶粒形貌。实验结果表明: 在反应温度为 160 °C、反应时间为 18 h 的条件下, 可得到厚度约 50 nm、直径约为 200 nm 的片层结构纯相 Na<sub>1.5</sub>Bi<sub>2.5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 粉体。

**关键词** 铌酸铋钠; 水热法; 超细粉体

**DOI** 10.3969/j.issn.1009-3516.2013.03.021

**中图分类号** TN384 **文献标志码** A **文章编号** 1009-3516(2013)03-0091-04

## Preparation of Sodium Bismuth Niobate Fine-powders by Hydrothermal Method

ZHOU Yu, QU Shao-bo, TIAN Xiao-xia

(Science Collge, Air Force Engineering University, Xi'an, 710051, China)

**Abstract:** Na<sub>1.5</sub>Bi<sub>2.5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>12</sub> powders which are high crystallinity and perfect fine-grains are prepared by hydrothermal method using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH as raw materials, and KOH serves as a mineralizer with the addition of ethylene glycol. The influence of the reaction temperature and the reaction time on the phase structure is analyzed by means of X-ray diffraction (XRD). The morphology of Na<sub>1.5</sub>Bi<sub>2.5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>12</sub> is analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that pure Na<sub>1.5</sub>Bi<sub>2.5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>12</sub> plates-layered structure powders with the average thickness of 50nm and diameter of 200 nm are synthesized at the reaction temperature of 160 °C and the reaction time of 18 h.

**Key words:** Na<sub>1.5</sub>Bi<sub>2.5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>12</sub>; hydrothermal method; fine-powders

与钙钛矿结构、钨青铜结构等其它体系压电陶瓷材料相比, 铋层状结构的材料具有介电常数、烧结温度以及老化率低, 抗疲劳性好, 电阻率高, 机械耦合系数各向异性明显, 居里温度高, 谐振频率的时间和温度稳定性好等特征, 特别适合用于高温高频领域内的压电器件<sup>[1-3]</sup>。铋层状结构化合物化学通式以 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> (A<sub>m-1</sub>B<sub>m</sub>O<sub>3m+1</sub>)<sup>2-</sup> 表示, 由类钙钛矿层 (A<sub>m-1</sub>B<sub>m</sub>O<sub>3m+1</sub>)<sup>2-</sup> 与 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 层沿 c 轴有规则地交

替排列而成, 其中 A 为低价态离子或其复合离子, B 为 4 价以上高价离子, m 为类钙钛矿层中 BO<sub>6</sub> 八面体的数目, m=1~6。铋层状结构材料中 m=3 的铌酸铋钠 Na<sub>1.5</sub>Bi<sub>2.5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (NBNO), 因具有较大的剩余极化强度和优良的疲劳性, 在高温压电领域应具有很大的应用潜力<sup>[4-6]</sup>。

传统制备陶瓷先驱体粉末的方法是固相反应法, 其缺点是化学成分均匀性差, 材料性能低, 物理

收稿日期: 2012-11-12

基金项目: 国家自然科学基金资金资助项目(11274389, 11204378); 陕西省自然科学基金资助项目(2011JM6012)

基金项目: 周 瑜(1982-), 男, 福建连江人, 讲师, 主要从事电子材料与器件研究. E-mail: xingyun-1234@163.com

性能重复性差,并且由于在高烧结温度下容易造成铋的挥发而很难制备纯相结构的陶瓷材料,目前有关铋酸铋钠 NBNO 的报道大多是单晶材料<sup>[6-8]</sup>。水热法是以水溶性物质为溶剂,原料在高温高压下进行溶解或重结晶反应形成新物质的一种湿化学法方法<sup>[8-10]</sup>。本文采用水热法制备铋酸铋钠 NBNO 粉体,探索出水热法制备 NBNO 的最佳条件。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

按化学计量比称取一定量的分析纯级  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{NaOH}$ ,考虑到反应时介质酸碱度反应速率及产物结构的影响,参考文献<sup>[9~10]</sup>选择 1 mol/L 的  $\text{KOH}$  溶液作为矿化剂,添加乙二醇为辅助剂,先将  $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$  配置成溶液,并再依次加入  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,添加 2% 的乙二醇,磁力搅拌 30 min,将制备好的前驱物加入 50 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,反应结束后冷却至室温后过滤,产物经去离子水和无水乙醇超声冲洗,然后置于 80 °C 的烘箱中烘干。

### 1.2 粉体的表征

采用 D/max-2200PC 自动 X 射线衍射仪 (XRD) 进行粉体的相结构分析测试条件为:  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154\text{ nm}$ , 40 kV, 40 mA, 扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ , 步长为 0.020, 扫描范围 ( $2\theta$ ):  $15^\circ\sim 70^\circ$ ; 利用 JSM-6700 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察粉体的微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NBNO 粉体的晶相结构分析

文献报道过的水热合成铋酸盐时反应体系碱度为 6 mol/L<sup>[11]</sup> 或 10 mol/L<sup>[12]</sup>, 本实验采用乙二醇辅助水热反应制备 NBNO, 反应体系的碱度为 1 mol/L, 反应体系碱度降低很多, 乙二醇的加入降低了反应体系的临界点<sup>[13]</sup>, 在 160 °C 水热处理时, 可能形成以前在常规条件下无法得到的亚稳相, 这种亚临界态加剧了化学反应, 使得反应在较低的碱度下能够容易进行。所以, 乙二醇加入该水热反应体系, 不仅充当了溶剂、降低了反应体系的碱度, 同时也减少了反应介质碱性过强对反应釜造成的腐蚀。

当前驱体浓度和矿化剂  $\text{KOH}$  浓度确定时, 影响产物相结构的因素主要为水热反应温度和反应时

间, 因而选择不同的温度和保温时间进行水热反应。

#### 2.1.1 反应温度的影响

在不同温度下 (120 °C、140 °C、160 °C、180 °C) 反应 18 h 得到样品的 XRD 图谱见图 1。120 °C、140 °C、160 °C 下, 无明显杂峰, 且 3 个样品的衍射峰均与正交相 NBNO 相对应 ( $B2cb$ ,  $a=5.5024\text{ \AA}$ ,  $b=5.4622\text{ \AA}$ ,  $c=32.735\text{ \AA}$ )<sup>[6-7]</sup>, 说明均形成了纯相的 NBNO。且在 120 °C、140 °C 得到的样品衍射峰衍射强度比较弱, 衍射峰的半高宽较大, 这是由于反应温度较低, 晶粒发育不完全, 晶化程度较小, 在 160 °C 得到的样品, 衍射峰强度增大, 峰形变得尖锐, 说明随着反应温度的升高, 得到的 NBNO 晶粒结晶趋于完全, 这可能是因为较高的温度可以提供较大的能量以克服相转变的能量势垒, 反应温度升高加速了产物的晶化。而当温度升高到 180 °C 时, 得到的样品主峰与正交相相对应, 但出现了个别的杂峰, 且主峰 (117) 衍射峰向衍射角高角方向有所偏移, 晶面指数为 (00 10)、(11 11)、(00 14)、(00 16 16)、(02 14) 的衍射峰强度相比较其它温度增强, 说明此温度下的晶粒生长沿不同方向生长速率不同, 呈现出明显各向异性, 且在该温度下出现了少量的杂峰, 因而选择 160 °C 为水热反应最佳温度, 相比较固相反应法制备 NBNO 粉体, 需加热至 860 °C 左右, 水热反应法大大降低了反应温度<sup>[6]</sup>。

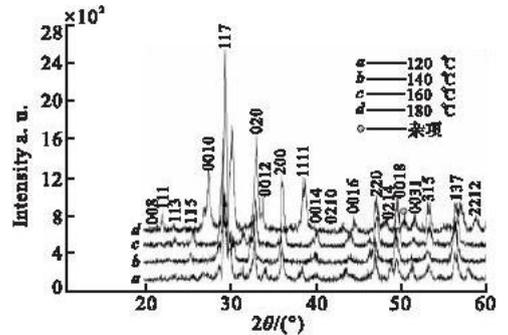


图1 不同反应温度下样品的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of the powders synthesized with different reaction temperatures

#### 2.1.2 反应时间的影响

图 2 是反应温度为 160 °C、矿化剂  $\text{KOH}$  浓度为 1 mol/L, 在不同反应时间下所得粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出, 反应时间为 6 h 时, 只是出现了个别的衍射峰, 而且衍射峰强度较低, 说明此时的体系中晶粒的结晶度小。当反应时间超过 12 h 时, 衍射峰基本无变化, 比较看来, 反应时间 18 h 所对应的衍射峰比反应时间为 12 h 所对应的略有增强, 这说明, 随着时间的延长, 衍射峰的强度增大, 峰形越来越尖锐, 表明产物的晶化程度越来越好。

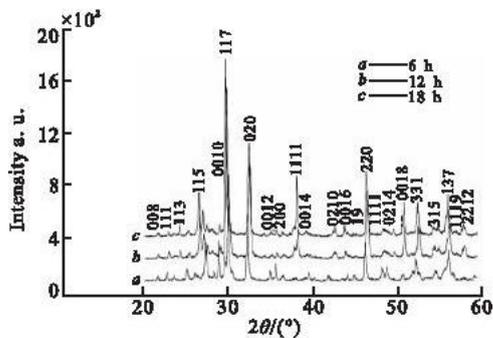


图 2 不同反应时间下样品的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction (XRD) patterns of the powders synthesized with different reaction times

### 2.2 NBNO 粉体的形貌特征

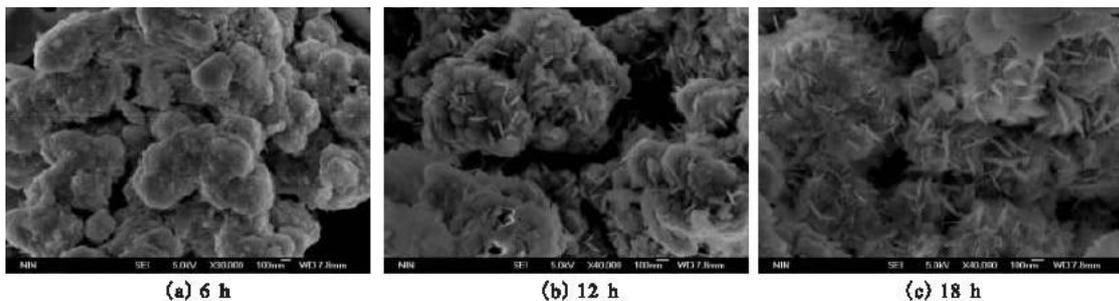
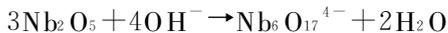


图 3 不同反应时间下样品的 SEM 照片

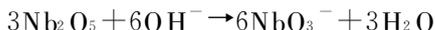
Fig.3 SEM micrograph of NBNO powders synthesized by the hydrothermal process reaction times

### 2.3 NBNO 水热反应机理

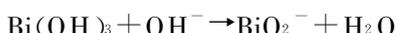
在湿化学法制备反应中,当选用的前驱体是在常温常压下不可溶的固体粉末、凝胶或沉淀时,许多材料的形成遵循“溶解—结晶”机制<sup>[9-10]</sup>。水热法形成的高温高压条件提供了常压条件无法得到的物理、化学环境,能够使前驱物充分溶解,并达到过饱和状态,促进体系成核结晶,并进一步生成超细粉体或纳米晶体,因此,即是常温常压下不可溶的固体粉末,在水热条件下也能诱发离子反应或促进水解反应得到不同的离子聚集体。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  在不同的碱性条件下,反应机理不同。弱碱性条件下,反应过程如下<sup>[11]</sup>:



强碱性条件下,反应过程如下<sup>[12]</sup>:



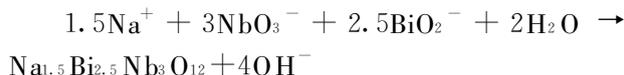
$\text{Bi}_2\text{O}_3$  先转化为  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  白色胶体,由于有微弱的两性作用,有部分  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  溶解继续与溶液中的  $\text{OH}^-$  作用生成  $\text{BiO}_2^-$ ,反应过程如下:



虽然  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  在强碱的气氛中很容易达到过饱和状态而脱水,生成灰黄色沉淀  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,但随着反应的进行和温度的升高, $\text{Bi}_2\text{O}_3$  要重新转化成

图 3 为反应温度  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、矿化剂  $\text{KOH}$  浓度  $1\text{ mol/L}$ ,在不同反应时间下水热合成所得粉体的 SEM 照片。可以看出,水热反应时间对产物的形貌影响较大。在反应  $6\text{ h}$  时,样品开始晶化,晶粒形貌为球形小颗粒,小颗粒直径约  $100\text{ nm}$ ,且存在明显的团聚现象,当时间延长至  $12\text{ h}$ ,大多数颗粒状晶粒发育为片层结构,并自组装为花状微球,有轻微的团聚现象;同时还有少量球形小颗粒共存。当时间延长至  $18\text{ h}$ ,样品已发育完整,所得铌酸铋钠粉体晶粒形貌明显呈片状,厚度约  $50\text{ nm}$ 、平均边缘尺寸为  $200\text{ nm}$  的片层结构,其形貌的变化特征与 XRD 的结果是一致的,这种片层形貌是由铋层状结构固有的结构特征所决定的。

$\text{Bi}(\text{OH})_3$ 。总的反应式如下:



这些反应是溶解—结晶的动态平衡状态,影响反应速率的因素主要是温度和反应时间。在高温高压水热体系中,水的离子积通常遵循 Arrhenius 方程式:  $\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ ,反应速率常数与温度变化呈指数函数,反应温度升高,可以迅速提高反应物的扩散速度,进而加速反应的进行,但过高温不利于晶体的生长,易导致晶体外观不规则。水热处理时间对粒径影响的程度更大于温度对粒径的影响,同样温度下,越长的反应时间越利于产生大晶体,较短时间和较高反应温度下的水热处理,生成粉体的粒径一般较小。

综上所述,实验中当介质的碱度确定时,影响 NBNO 产物的主要因素是反应温度、反应时间。根据 XRD 与 SEM 的相关数据分析,得出制备 NBNO 纳米粉的最佳反应温度是  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为  $18\text{ h}$ 。

### 3 结语

本文采用乙二醇辅助水热法在低温下合成了铋层状结构  $\text{Na}_{1.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$  压电陶瓷纳米粉体,实验

发现:当前驱体浓度和矿化剂 KOH 浓度确定时,影响产物相结构和形貌的主要因素为水热反应温度和水热反应时间,反应温度为 160 °C、反应时间为 18 h 的条件下,可得到厚度约 50 nm、直径约为 200 nm 的状层结构纯相  $\text{Na}_{1.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$  粉体。

#### 参考文献(References):

- [1] Korzunova L. Piezoelectric ceramics for high-temperature transducers [M]. *Ferroelectrics*, 1922, 134: 175-180.
- [2] Damjanovic D. Materials for high temperature piezoelectric transducers [J]. *Solid state mater sci*, 1998, 3: 469-473.
- [3] Yan H X, Zhang H T, Uvic R, et al. A lead-free high-curie-point ferroelectric ceramic  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  [J]. *Adv mater*, 2005, 17:1261-1265.
- [4] 田晓霞, 屈绍波, 王斌科, 等. 烧结温度对  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  超高温压电陶瓷结构及性能影响 [J]. *空军工程大学学报:自然科学版*, 2012, 13(3): 25-28. TIAN Xiaoxia, QU Shaobo, WANG Binke, et al. Influences of sintering temperature on structures and properties of urgh-high temperature  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  piezoelectric ceramics [J]. *Journal of air force engineering university: natural science edition*, 2012, 13(3): 25-28. (in Chinese)
- [5] Stefan Borg, Gran Svensson, Jan-Olov Bovin. Structure study of  $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$  and  $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{m-1.5}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+3}$  ( $m=2\sim4$ ) by neutron powder diffraction and electron microscop [J]. *Journal of solid state chemistry*, 2002, 167: 86-96.
- [6] Atsushi Yokoi, Hirotaka Ogawa, Shoichi Kume. Crystal structure and polarization properties of ferroelectric  $(\text{Sr}_x\text{Bi}_{2.5-x/2}\text{Na}_{1.5-x/2})\text{Nb}_3\text{O}_{12}$  ( $x=0\sim1$ ) ceramics [J]. *Physica B*, 2007, 389: 317-323.
- [7] Atsushi Yokoi, Hiroshi Masumoto, Junji Sugishit. Phase transition-crystal structure relations in ferroelectric  $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{1.5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$  compound by molecular dynamics simulation [J]. *Materials chemistry and physics*, 2009, 116: 16-20.
- [8] Yoshimura M, Byrappa K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future [J]. *J mater sci*, 2008, 43: 2085-2090.
- [9] 杨群保, 李永祥, 殷庆瑞, 等. 钛酸钠纳米粉体的水热法合成 [J]. *无机材料学报*, 2002, 17 (6): 1135-1141. YANG Qunbao, LI Yongxiang, YIN Qingrui, et al. Study on hydrothermally prepared  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  nanoparticles [J]. *Journal of inorganic materials*, 2002, 17 (6): 1135-1141. (in Chinese)
- [10] 王祥, 刘军, 李忠学, 等. 水热法制备 NBT-BT 粉体的研究 [J]. *压电与声光*, 2007, 29(2): 210-212. WANG Xiang, LIU Jun, LI Zhongxue, et al. Studies on the hydrothermal synthesis of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  powders [J]. *Piezoelectrics & acoustooptics*, 2007, 29 (2): 210-212. (in Chinese)
- [11] Lu J, Zhang M, Guo M, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  powders [J]. *International journal of applied ceramic technology*, 2007, 4: 571-577.
- [12] Xing X R, Chen J, Deng J. Hydrothermal synthesis of single crystalline  $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$  powders [J]. *European journal of inorganic chemistry*, 2007, 13: 1884-1888.
- [13] 苏礼奎, 水热法制备铌酸钾钠无铅压电陶瓷粉体的研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010. SU Likui. Hydrothermal synthesis of potassium sodium niobate based lead-free piezoceramic powders [J]. Nanjing: Nanjing university of aeronautics and astronautics, 2010. (in Chinese)

(编辑:徐敏)