文章编号: 1007-4252(2025)04-0310-07 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0031 CSTR: 32180.14.j.gncq.2025.0031

Nb_2O_5 晶型对铌酸钾钠基压电陶瓷结构与性能的影响

王 琳[1], 曾江涛[1], 许兴锋[1,2], 张永丽[1,*]

(1. 上海材料研究所有限公司上海市工程材料应用与评价重点实验室, 上海 200437; 2. 上海第二工业大学能源与材料学院, 上海 201209)

摘要: 采用固相烧结工艺, 在温度为 1 055~1 070 ℃ 的条件下制备了致密度高且综合电学性能优异的 $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.9}Ta_{0.06}Sb_{0.04})O_3$ 无铅压电陶瓷。研究了不同晶型的 Nb_2O_5 对铌酸钾钠基压电陶瓷烧结特性、相结构、微观结构及电学性能的影响。实验结果表明, 正交与单斜晶型共存的 Nb_2O_5 具有更优异的烧结特性, 基于其制备的压电陶瓷表现出更为优异优化的电学性能: 压电常数 d_{33}=211 pC·N^{-1}、机电耦合系数 k_p=44%、介电损耗 tanδ=0.032 4。这表明, 添加少量单斜晶型 Nb_2O_5 可有效调控 Nb^{5+}的扩散速率和相界分布, 从而显著提升陶瓷的综合性能。研究结果为高性能无铅压电陶瓷的原料选择与结构设计提供了重要参考依据。

关键词: 铌酸钾钠基压电陶瓷; 无铅压电陶瓷; 五氧化二铌

中图分类号: TM221 **文献标志码:** A

Influence of Nb_2O_5 crystal form on the structure and properties of potassium sodium niobate-based piezoelectric ceramics

WANG Lin[1], ZENG Jiangtao[1], XU Xingfeng[1,2], ZHANG Yongli[1,*]

(1. Shanghai Key Laboratory of Engineering Materials Application and Evaluation, Shanghai Research Institute of Materials Co., Ltd., Shanghai 200437, China; 2. School of Energy and Materials, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: Utilizing solid-phase sintering technology, lead-free piezoelectric ceramics $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.9}Ta_{0.06}Sb_{0.04})O_3$ with high density and superior electrical properties were successfully fabricated at temperatures ranging from 1055 to 1070 ℃. The impact of various crystal structures of niobium pentoxide on the sintering behavior, phase composition, microstructure, and electrical characteristics of potassium sodium niobate-based piezoelectric ceramics was investigated. Experimental results demonstrate that Nb_2O_5 with coexistence of orthorhombic and monoclinic crystal forms exhibits superior

收稿日期: 2025−04−09; **修订日期:** 2025−05−15

基金项目: 上海市国际科技合作项目 (No. 22520730200); 上海市技术带头人项目 (No. 23XD1430900); 上海材料研究所创新项目 (No. 24SG-01).

作者简介: 王 琳 (2000—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为铌酸钾钠基无铅压电陶瓷 (E-mail: michlnn@163.com).

通信作者: 张永丽 (1992—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为铁电压电陶瓷及器件 (E-mail: zylzx56@163.com).

sintering characteristics and excellent electrical properties. The piezoelectric constant is d_{33} = 211 pC·N^{-1}, electromechanical coupling coefficient is k_p = 44%, and dielectric loss is tanδ = 0.032 4. This suggests that incorporating a minor amount of monoclinic Nb_2O_5 can optimize the diffusion kinetics and phase boundary control of Nb^{5+}, thereby significantly improving the overall performance of the ceramics. This research provides a critical foundation for the selection of raw materials and structural design of high-performance lead-free piezoelectric ceramics.

Key words: potassium sodium niobate-based piezoelectric ceramic; lead-free piezoelectric ceramic; Nb_2O_5

0　引言

19 世纪 80 年代, 居里兄弟在石英晶体中首次发现了压电效应。这一效应来源于材料受机械应力所导致的电荷分离, 能够实现电能与机械能的相互转化, 因此具有重要应用价值。目前基于压电陶瓷中正/逆压电效应开发的产品已广泛应用于传感器、超声波发生器、滤波器和换能器等领域[1-4]。锆钛酸铅 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT)因其优异的性能成为应用最广泛的含铅压电陶瓷体系。然而, 随着人类健康意识和环保需求的提升, 各国政府及相关组织陆续出台法规限制铅基压电陶瓷的应用。因此, 研究环保型无铅压电陶瓷替代传统铅基材料, 具有重要意义。

铌酸钾钠(KNN)基压电陶瓷被认为是有望取代 PZT 基陶瓷的无铅压电材料之一。近年来, 国内外学者在 KNN 基无铅压电陶瓷的研究中取得了一系列成果。目前的研究主要通过掺杂改性将其相变温度提升至室温, 以增加应用的便利性[5-10]。现有的研究多聚焦外源元素掺杂对 KNN 陶瓷性能的影响, 对于原料的本征特性涉及较少。实际上, 陶瓷性能会受原料的显著制约——原料中未知微量元素及晶体结构比例差异均可构成关键因素。

Nb_2O_5 作为 KNN 基陶瓷合成的主要原料, 其晶体结构的变化可能显著影响陶瓷性能。已有研究[11] 已经证实 Nb_2O_5 存在单斜与正交两种晶型。本团队在近期的实验中发现, 相较于纯正交结构 Nb_2O_5, 在正交结构 Nb_2O_5 中掺杂少量单斜结构 Nb_2O_5, 可显著提升 KNN 基陶瓷的压电性能。此外, Li、Sb、Ta 共掺杂的 KNN 基陶瓷表现出良好的烧结特性和压电性能, 但这种性能增强主要依赖于室温附近的多晶相转变(PPT), 当温度升高时, 成分点对相变点的偏离会导致性能的下降, 从而限制其在器件中的应用[12-15]。本研究设计了 $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.9}Ta_{0.06}Sb_{0.04})O_3$ (KNLNTS)体系, 采用正交与单斜晶型共存(OM)和纯正交晶型(O)的两种 Nb_2O_5 原料, 系统研究在相同工艺条件下制备的样品在相结构、晶粒微观形貌、烧结特性、铁电性能和介电性能方面的异同, 并对结构与性能差异的内在机理进行了探讨。

1　实验部分

1.1　压电陶瓷制备

采用固相合成法制备KNLNTS 压电陶瓷。实验所用原料包括分析纯的 K_2CO_3 (99%)、Na_2CO_3 (99.5%)、Nb_2O_5(正交晶型, 99.5%)、Nb_2O_5 (正交与单斜晶型共存, 99.9%)、Li_2CO_3 (99%)、Sb_2O_3 (99.5%)和 Ta_2O_5 (99%)。

所有原料均在 120 ℃ 下干燥 2 h 后, 按化学计量比称量。如前所述, 我们采用正交与单斜晶型共存和单一正交晶型两种不同晶体结构的 Nb_2O_5 原料。将称量好的原料与无水乙醇按 1∶1 比例放入球磨罐球磨 6 h, 随后将干燥后的粉末在 850 ℃ 煅烧 2 h, 再次球磨 6 h。向粉末中加入质量分数为 20% 的聚乙烯醇缩丁醛酯(PVB)作为黏结剂, 造粒后干压成直径和厚度分别为 15 mm 和 1.5 mm 的坯件。坯件经 650 ℃ 排胶后, 在 1 055~1 070 ℃ 烧结 2 h。烧结后的陶瓷样品经打磨、清洗后涂银, 并在 800 ℃ 下进行烧银处理。最后, 将样品置于 150 ℃ 的硅油中, 在 4 kV·mm^{-1} 电场下极化 15 min, 静置 24 h 后对其电学性能进行测试。

1.2　测试与表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab SE)

对样品进行物相分析；采用扫描电子显微镜（SEM，ZEISS GeminiSEM 300）观察样品的微观形貌；使用准静态 d_{33} 测量仪（中国科学院声学所，ZJ-5A）测定样品的压电常数 d_{33}；通过数字电桥（ZX8517B）测量样品的介电损耗 tanδ；利用阻抗分析仪（HP4194A）计算样品的机电耦合系数 k_p。

2 结果与讨论

2.1 相结构及微观形貌

首先对两种 Nb_2O_5 原料的晶型进行表征。图 1(a)和(b)展示了 Nb_2O_5 的 XRD 图谱，结果表明，正交与单斜晶型共存的 Nb_2O_5 中单斜晶型含量较少，正交晶型占主导地位。将这两种原料制备的 KNN 基压电陶瓷样品分别命名为 KNN-OM 和 KNN-O。图 1(c)和(d)展示了 KNN 基压电陶瓷样品的室温 XRD 图谱。可以看出，尽管使用了两种不同的 Nb_2O_5 原料，KNN-OM 和 KNN-O 的衍射峰几乎一致，均呈现单一的钙钛矿结构，且未见明显杂峰。值得注意的是，KNN 基压电陶瓷材料也存在不同的晶相：四方相（T 相）和交相（O 相）。已有研究[16-17]表明，单纯 T 相的 XRD 衍射图谱在 45°附近表现为 (002) 和 (200) 两个峰，峰强度约为 1∶2；而单纯 O 相的 XRD 衍射图谱在 45 °附近表现为 (022) 和 (200) 两个峰，峰强度约为 2∶1。从 KNN-OM 和 KNN-O 样品在 45°附近的放大图谱（图 1(d)）可以看出，(002)、(022) 和 (200) 等 3 个峰的强度之比约为 3∶2∶4，据此可推测 KNN-OM 和 KNN-O 中均存在 O 相和 T 相的共存，具体相含量需通过 XRD 图谱的 Rietveld 精修来进一步确定。

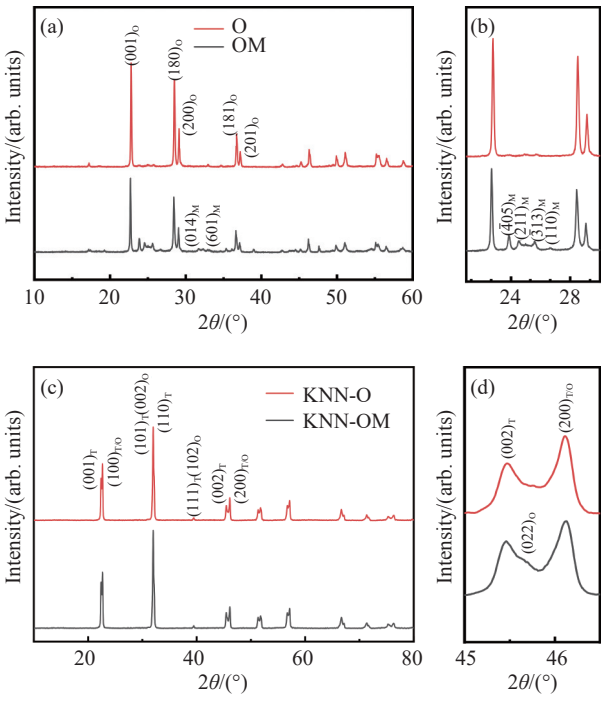

图 1 (a) 不同晶体结构的 Nb_2O_5 粉末的 XRD 图谱及 (b) 25°附近的放大图；(c) KNN 基压电陶瓷的 XRD 图谱及 (d) 45°附近的放大图

Fig. 1 (a) XRD patterns of Nb_2O_5 powders with different crystal structures and (b) enlarged pattern near 25°. (c) XRD patterns of KNN piezoelectric ceramics and (d) enlarged pattern near 45°

对 KNN-OM 和 KNN-O 样品的室温 XRD 图谱进行 Rietveld 精修，以确定其晶体结构和相含量。采用 Amm2（正交）和 P4mm（四方）对称模型对数据进行拟合，结果如图 2 所示。由 Rietveld 精修得到的相含量及晶格参数如表 1 所示，精修参数如表 2 所示。可以看出，测量数据与拟合曲线符合良好，验证了精修的准确性。拟合结果进一步证实了陶瓷样品中 O 相和 T 相的共存。与 KNN-O 相比，KNN-OM 样品中含有更多的 O 相，而 T 相含量较少。

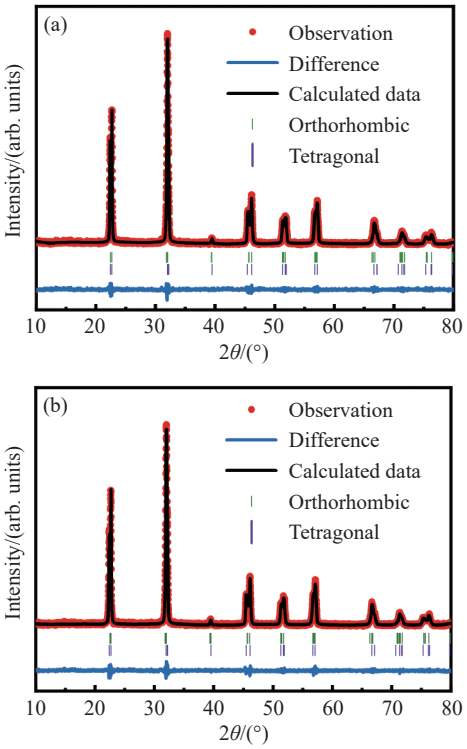

图 2 (a) KNN-OM 和 (b) KNN-O 样品的 XRD 精修图谱

Fig. 2 XRD refined spectrum of (a) KNN-OM and (b) KNN-O

表 1　XRD Rietveld 精修的相含量及晶格参数

Table 1 Phase mass fraction and lattice parameters obtained from XRD Rietveld refinement

样品	KNN-OM		KNN-O	
晶相	O相	T相	O相	T相
质量分数/%	57.2	42.8	55.9	44.1
空间群	Amm2	P4mm	Amm2	P4mm
a/nm	0.394 72	0.394 67	0.394 75	0.394 68
b/nm	0.562 65	0.394 67	0.561 87	0.394 68
c/nm	0.564 30	0.399 94	0.564 52	0.399 87

表 2　XRD Rietveld 精修的相关参数

Table 2 Corresponding parameters for XRD Rietveld refinement

样品	R_{wp}	R_p
KNN-OM	0.07	0.06
KNN-O	0.08	0.06

图 3 展示了 KNN-OM 和 KNN-O 压电陶瓷的表面形貌 SEM 图及其晶粒度分布。从图 3(a) 和 (b) 可以看出, KNN-OM 与 KNN-O 压电陶瓷的晶粒呈现出典型的四方形状。图 3(c) 和 (d) 则分别展示了 KNN 基压电陶瓷烧结样品的晶粒度分布。其中, KNN-OM 的平均晶粒度约为 4.35 μm, 而 KNN-O 的平均晶粒度约为 8.23 μm。这种差异可能源于不同晶型 Nb_2O_5 与碱金属元素反应速率的不同。研究[18] 表明: 正交晶系的 Nb_2O_5 为低温相, 其结构具有无序多孔性和高比表面积的特点, 因此表现出较高的反应活性; 而单斜晶系的 Nb_2O_5 为中温相, 晶格排列致密, 反应活性适中。因此, 正交 Nb_2O_5 与 Na_2O 和 K_2O(由 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 热分解生成)的反应速率过快, 导致 KNN-O 晶粒度较大; 而单斜 Nb_2O_5 因反应活性适中, 使得 KNN-OM 呈现大小晶粒共存的现象。

图 4 展示了 KNN 基压电陶瓷烧结样品的密度随烧结温度的变化情况。可以看出, 在不同温度下烧结的 KNN-OM 的密度均明显高于 KNN-O。这可能是由于 KNN-O 的大晶粒之间堆叠得不够致密, 导致陶瓷内部出现孔隙, 从而降低了样品的整体密度; 而 KNN-OM 的小晶粒能够填充大晶粒之间的孔隙, 从而显著提高了材料的致密度。

2.2　电学性能

图 5 展示了 KNN-OM 和 KNN-O 陶瓷样品在 1 055~1 070 ℃ 范围内的压电常数 d_{33} 和机电耦合系

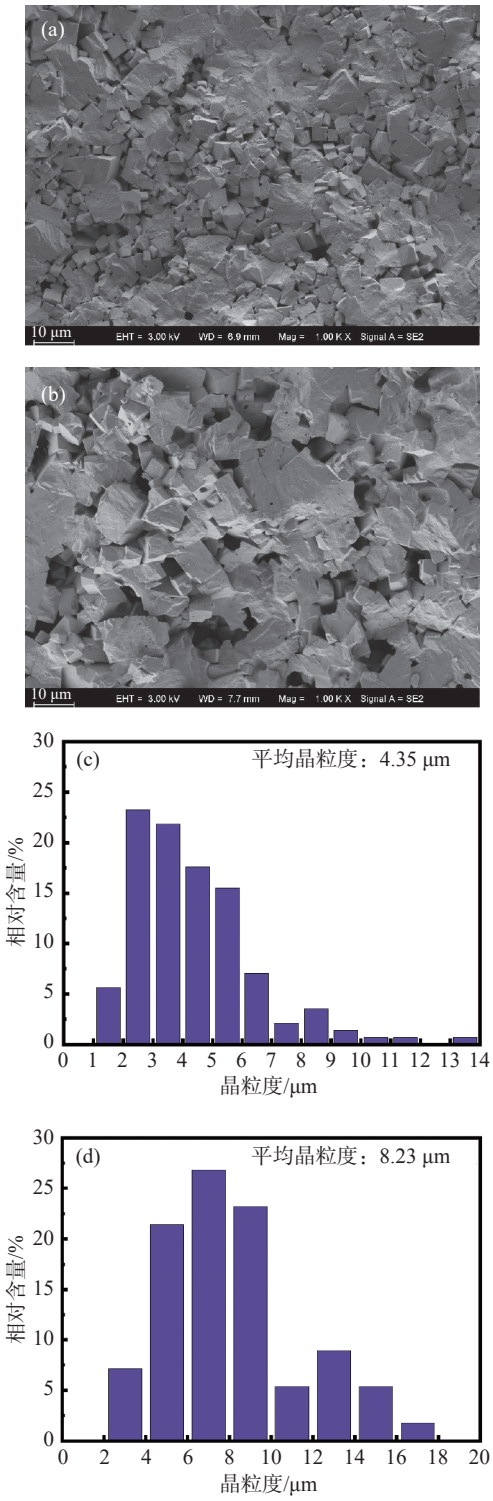

图 3　(a) KNN-OM 和 (b) KNN-O 样品的表面形貌 SEM 图; (c) KNN-OM 和 (d) KNN-O 样品的晶粒度分布

Fig. 3 SEM images of the surface morphology of (a) KNN-OM and (b) KNN-O samples. Grain size distribution of (c) KNN-OM and (d) KNN-O samples

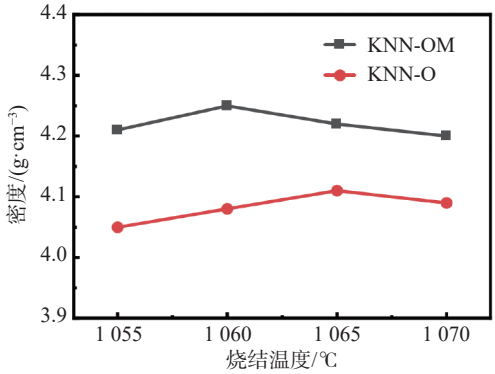

图 4 KNN 基陶瓷样品的密度随烧结温度的变化

Fig. 4 Density of KNN ceramic samples as a function of sintering temperature

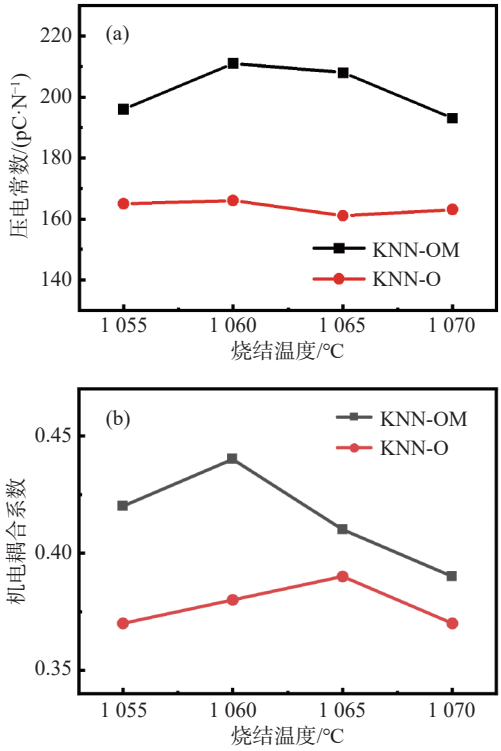

图 5 在 1055~1070 ℃ 下烧结的 KNN-OM 和 KNN-O 样品的 (a) 压电常数和 (b) 机电耦合系数

Fig. 5 (a) Piezoelectric constant and (b) electromechanical coupling coefficient of KNN-OM and KNN-O samples sintered at 1055~1070 ℃

数 k_p。可以看到：随着烧结温度的升高，KNN-OM 样品的 d_{33} 和 k_p 均呈先增大后减小的趋势，并在烧结温度为 1060 ℃ 时达到最大值；相比之下，KNN-O 陶瓷样品压电常数的变化幅度较小。这些特征均与材料密度紧密联系。较高的密度意味着陶瓷内部的孔隙较少，而孔隙会阻碍极化电场的均匀分布进而导致极化不充分，因此密度的提高会引起极化效率的提升和材料压电性能的增强。由图 4 可知，KNN-OM 陶瓷的密度随烧结温度的升高呈先增大后减小的趋势。相应地，KNN-OM 陶瓷的 d_{33} 和 k_p 随烧结温度的升高先呈现增大的趋势；但当烧结温度进一步升高导致密度下降（孔隙率增加）时，d_{33} 和 k_p 随之减小。KNN-O 陶瓷样品的压电常数 d_{33} 随烧结温度变化幅度较小，可能源于其整体致密度较低，极化过程不充分，难以获得优异性能，因此压电常数对烧结温度的变化响应较弱。

图 6 展示了最佳烧结温度下 KNN-OM 和 KNN-O 陶瓷样品在不同电场强度下的电滞回线。可以看出，两个样品的电滞回线整体形状均较为对称。当外加电场较低时，电滞回线展开不充分；随着外加电场的增大，电滞回线逐渐展开，最终呈现方形饱和形态。在最大电场下，回线无圆角，表明陶瓷的漏电流较小。值得注意的是，与 KNN-O 相比，KNN-OM 表现出更大的剩余极化强度 P_r 和矫顽场强 E_c。这可能是由于致密度的提高改善了 KNN-OM 的剩余极化强度 P_r 和矫顽场强 E_c。

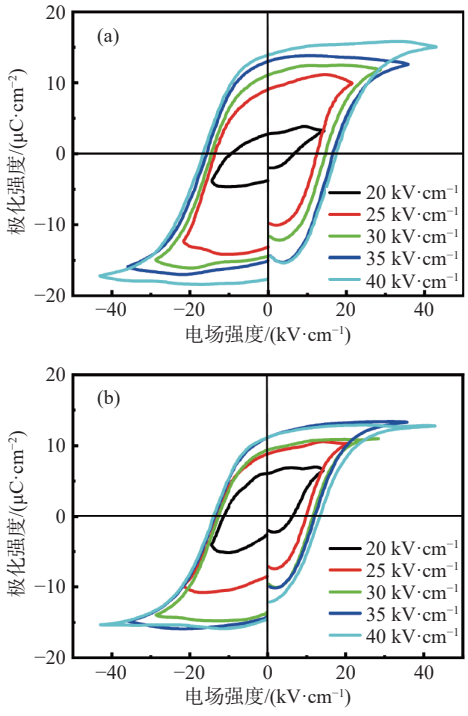

图 6 KNN 陶瓷样品在不同电场强度下的电滞回线。(a) 1060 ℃ 下烧结的 KNN-OM；(b) 1065 ℃ 下烧结的 KNN-O

Fig. 6 Hysteresis loops of KNN ceramic samples under varying electric field intensities. (a) KNN-OM sintered 1060 ℃. (b) KNN-O sintered at 1065 ℃

图 7 展示了 KNN-OM 与 KNN-O 样品的相对

介电常数 ε_r 及介电损耗 tanδ 随温度的变化。可以看出，二者的介电损耗略有差异，但居里温度 T_C 相近，表明 Nb_2O_5 晶型的差异对 KNN 基压电陶瓷样品的居里温度影响较小。此外，从图 7 的介温曲线可以看出，室温附近 KNN-OM 的 O-T 相变特征更为显著，该结果与对室温 XRD 图谱分析的结论（KNN-OM 中 O 相含量较多、T 相含量较少）相符，这可能是 KNN-OM 压电性能更优的原因之一。表 3 对比了 KNN-OM 和 KNN-O 样品的相关性能参数，并与文献报道的 KNN 基陶瓷的结果进行了比较。可以看出，与文献报道相比，本研究所制备的 KNN-OM 样品的压电常数显著提升，tanδ 显著改善。

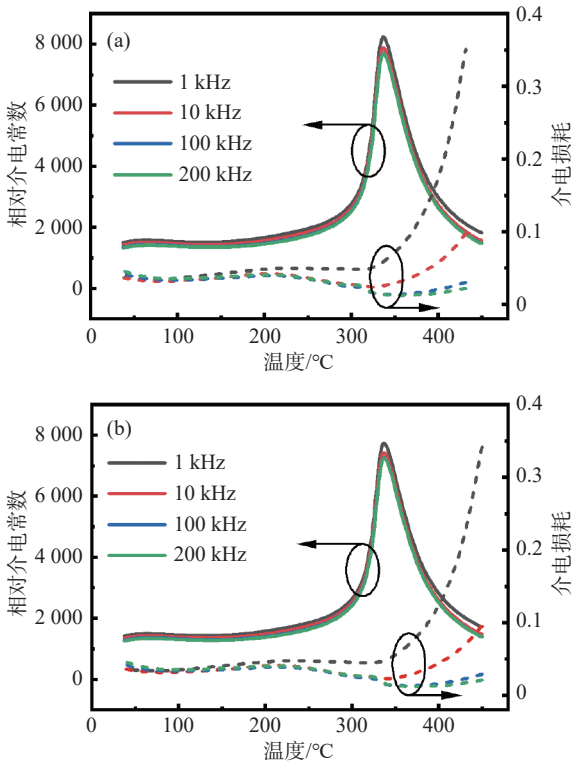

图 7　KNN 陶瓷样品的相对介电常数和介电损耗随温度的变化曲线。(a) KNN-OM; (b) KNN-O

Fig. 7 Temperature-dependent curves of the relative dielectric constant and dielectric loss for KNN ceramic samples. (a) KNN-OM. (b) KNN-O

3　结论

本研究对比了不同晶型的 Nb_2O_5 对铌酸钾钠基压电陶瓷结构和性能的影响。结果表明，正交与单斜晶型共存的 Nb_2O_5 能够显著改善陶瓷的烧结特性，调控晶粒度并提升其电学性能。相比于 KNN-O 陶瓷，KNN-OM 陶瓷因微观结构的致密化，

表 3　KNN 陶瓷样品性能参数对比

Table 3 Comparison of performance parameters of KNN ceramic samples

性能参数	KNN-OM	KNN-O	KNLN	KNN-6NL
d_{33}/(pC·N^{-1})	211	166	156	116
k_p/%	44	39	—	—
E_c/(kV·cm^{-1})	19	16	—	—
P_r/(μC·cm^{-2})	15.8	11.8	17.0	—
ε_r	1507	1385	—	498.3
tanδ	0.0372	0.0364	—	0.0441
T_C/℃	336	336	—	419
参考文献	本文	本文	[19]	[20]

注：ε_r、T_C在1 kHz频率下测得；P_r和E_c在40 kV·cm^{-1}电场下测得。

其压电常数（d_{33} = 211 pC·N^{-1}）、机电耦合系数（k_p = 44%）、剩余极化强度（P_r = 15.8 μC·cm^{-2}）以及矫顽场强（E_c = 19 kV·cm^{-1}）均得到了显著提升。

参考文献：

[1] ZHU C, HUANG X, ZHOU Q, et al. High performance KNN-based macro fiber composites for human motion monitoring applications[J]. Small, 2025, 21(7): e2410074.

[2] DING Y, WANG Y, LIU W, et al. Shear-structured piezoelectric accelerometers based on KNN lead-free ceramics for vibration monitoring[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2024, 12(46): 18639-18650.

[3] TSUJII A, KASASHIMA T, YAMAZAKI M, et al. Application of (K, Na)NbO_3-based lead-free piezoelectric ceramics to ultrasonic sensors[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2020, 128(8): 464-468.

[4] GAO R, CHU X, HUAN Y, et al. A study on (K, Na) NbO_3 based multilayer piezoelectric ceramics micro speaker[J]. Smart Materials and Structures, 2014, 23(10): 105018.

[5] KUMAR A, KUMARI S, ADITI, et al. Enhanced T_C with improved electrical properties by construction of phase boundary in Li^+-modified KNN-based piezoelectric ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1015: 178831.

[6] GAO S, LI P, QU J, et al. Crystallographic texture and phase structure induced excellent piezoelectric performance in KNN-based ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society,

2023, 106(6): 3481-3490.

[7] YANG S, CHANG N, HAN M, et al. Phase boundary design and electrical properties of Sb/Ta/Li Co-doped KNN-based Pb-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of Electronic Materials, 2023, 52(11): 7184-7192.

[8] JIA P, ZHENG Z, LI Y, et al. The achieving enhanced piezoelectric performance of KNN-based ceramics: Decisive role of multi-phase coexistence induced by lattice distortion [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 930: 167416.

[9] SHI C, MA J, WU J, et al. Coexistence of excellent piezoelectric performance and high Curie temperature in KNN-based lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 846: 156245.

[10] HUAN Y, WEI T, WANG Z, et al. Polarization switching and rotation in KNN-based lead-free piezoelectric ceramics near the polymorphic phase boundary[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 1002-1010.

[11] HAN R, GAO T, XIE Y, et al. The effect of Nb_2O_5 precursor on KNN-based ceramics' piezoelectricity and strain temperature stability[J]. Crystals, 2022, 12(12): 1778.

[12] ZHANG Y X, CHU S Y, TSAI C C, et al. Properties of tape cast (Na, K, Li)(Nb, Sb, Ta)O_3-based ceramics sintered in reduced atmosphere and its application in triaxial piezoelectric accelerometer[J]. Ceramics International, 2024, 50(17): 31375-31384.

[13] HUAN Y, WANG X, SHEN Z, et al. Nanodomains in KNN-based lead-free piezoelectric ceramics: Origin of strong piezoelectric properties[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(3): 700-703.

[14] LI Y, DAI Y J, WANG H Q, et al. Microstructures and electrical properties of $KNbO_3$ doped (Li, Ta, Sb) modified (K, Na)NbO_3 lead-free ceramics by two-step sintering[J]. Materials Letters, 2012, 89: 70-73.

[15] LI Z, LI Y, ZHAI J. Grain growth and piezoelectric property of KNN-based lead-free ceramics[J]. Current Applied Physics, 2011, 11(3): S2-S13.

[16] ZENG J, ZHANG Y, ZHENG L, et al. Enhanced ferroelectric properties of potassium sodium niobate ceramics modified by small amount of $K_3Li_2Nb_5O_{15}$[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(3): 752-754.

[17] GE W, LI J, VIEHLAND D, et al. Electric-field-dependent phase volume fractions and enhanced piezoelectricity near the polymorphic phase boundary of $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_xNbO_3$ textured ceramics[J]. Physical Review B, 2011, 83(22): 224110.

[18] GRAçA M P F, MEIRELES A, NICO C, et al. Nb_2O_5 nanosize powders prepared by sol-gel–Structure, morphology and dielectric properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 553: 177-182.

[19] HAUGEN A B, MADARO F, BJøRKENG L B, et al. Sintering of sub-micron $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ powders fabricated by spray pyrolysis[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(5): 1449-1457.

[20] LIU S J, WAN B, WANG P, et al. Influence of A-site non-stoichiometry on structure and electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-based lead-free piezoelectric ceramics[J]. Scripta Materialia, 2010, 63(1): 124-127.