



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102531577 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 201210000646. 0

CN 101200369 A, 2008. 06. 18, 说明书全文.

(22) 申请日 2012. 01. 04

审查员 李璐

(73) 专利权人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市屯溪路 193 号

(72) 发明人 石敏 钟家刚 许育东 王雷  
白阳

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有  
限责任公司 34101

代理人 何梅生

(51) Int. Cl.

C04B 35/468 (2006. 01)

C04B 35/624 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101767993 A, 2010. 07. 07, 权利要求 1.

CN 101767993 A, 2010. 07. 07, 权利要求 1.

CN 1765825 A, 2006. 05. 03, 说明书全文.

CN 102060528 A, 2011. 05. 18, 说明书全文.

CN 101891465 A, 2010. 11. 24, 说明书全文.

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种锌锰钛酸钙镁钡无铅压电材料及其制备方法

(57) 摘要

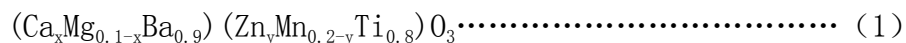
本发明公开了一种锌锰钛酸钙镁钡无铅压电材料及其制备方法,其中锌锰钛酸钙镁钡无铅压电材料由通式  $(Ca_xMg_{0.1-x}Ba_{0.9})(Zn_yMn_{0.2-y}Ti_{0.8})O_3$  表示,  $0 < x < 0.1$ ,  $0 < y < 0.2$ 。本发明无铅压电材料的压电常数  $d_{33}$  可达到 350pC/N, 可以达到锆钛酸铅 (PZT) 压电材料压电常数范围 (PZT 压电常数范围为 300-600pC/N), 因此在微电子等高新技术应用中具有巨大的潜在应用价值。

1. 一种锌锰钛酸钙镁钡无铅压电材料的制备方法,包括溶胶的制备以及干燥和退火各单元过程,其特征在于:

所述溶胶的制备是按配比量称取醋酸钙、醋酸镁和醋酸钡溶于冰醋酸中,加热至沸腾后冷却至 60℃得混合液 I 备用;按配比量称取二水柠檬酸锌、四水乙酸锰和乙酸钛,分别将乙酸钛溶于蒸馏水中得溶液 a、二水柠檬酸锌溶于乙二醇甲醚中得溶液 b、四水乙酸锰溶于乙酰丙酮中得溶液 c,分别加热至 60℃并搅拌 2 小时,然后将溶液 a、溶液 b 和溶液 c 混合后在 60℃继续搅拌 2 小时得混合液 II;将混合液 I 和混合液 II 混合后于 60℃搅拌 2 小时,随后于室温下搅拌 24 小时后得到均匀稳定的 CMBZMT 溶胶;

将 CMBZMT 溶胶于 100℃干燥 48 小时后得到 CMBZMT 干凝胶,研磨后于 600℃退火 2 小时得到 CMBZMT 粉体;

所述锌锰钛酸钙镁钡无铅压电材料的组成由以下通式(1)表示:



通式(1)中  $0 < x < 0.1, 0 < y < 0.2$ 。

## 一种锌锰钛酸钙镁钡无铅压电材料及其制备方法

### 一、技术领域

[0001] 本发明涉及一种无铅压电材料及其制备方法,具体地说是一种锌锰钛酸钙镁钡无铅压电材料及其制备方法。

### 二、背景技术

[0002] 压电材料是指具有压电效应的材料,其主要的特性是电致伸缩现象,也就是这种材料会因为电流的变化而产生形变。压电材料因为这一特性而成为重要的功能材料,并广泛应用于换能器、压电变压器、滤波器等领域,因此关于压电陶瓷的研究一直是个热点。但是目前应用最广泛、技术最成熟的是含铅的  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (简称为 PZT) 基多晶材料,但 PZT 这种材料在使用和制备过程中,由于成分中铅的易挥发性,由此引起铅污染的严峻问题,从而不可避免地会给环境和人类健康带来严重的危害。从环保的角度考虑,应逐步限制该种材料的使用,并最终淘汰该种铁电材料的使用,为此迫切需要开发无铅的铁电材料。2001 年欧洲议会通过了关于“电器和电子设备中限制有害物质”的法令,并定于 2006 年实施,其中铅就被明确列为有害物质;随后日本也宣布将在 2010 ~ 2015 年间实验陶瓷的无铅化;我国也已经加入了“禁铅令”的行列。因此关于无铅压电材料的研究和开发应用迫在眉睫。

[0003] 目前无铅压电材料主要有铌酸钾钠和钛酸钡基复合材料,其中关于铌酸钾钠的研究最为广泛,但是由于铌酸钾钠中的碱金属 K、Na 在烧结过程中挥发严重,因此铌酸钾钠类材料有其难以避免的缺点,如:机械品质因数较小、介电损耗大、烧结性能较差等。在 2009 年西安交通大学任晓兵教授率领的研究小组制备出了一种性能超越传统含铅压电陶瓷 (PZT) 的无铅陶瓷材料,即锆钛酸钡钙,该种材料在  $\text{BaTiO}_3$  材料基础上进行 A 和 B 位掺杂,即在 A 掺 Ca 和 B 位掺 Zr,该种材料以其压电性能超越了全世界使用了长达半个世纪、但对人体和环境有害的核心压电材料 - 锆钛酸铅 (PZT) 陶瓷。他们的研究结果显示:该无铅压电材料的压电系数高达 620 皮库仑 / 牛顿,超过了锆钛酸铅的压电系数 (250-590 皮库仑 / 牛顿)。因此对钛酸钡系材料进行 A、B 位掺杂引起了广大的学者的兴趣。例如: Peng. Fu 等制备的  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂 BNBT6 陶瓷研究表明:当掺杂 0.6%  $\text{La}_2\text{O}_3$  时, BNBT6 陶瓷的压电常数  $d_{33}$  达到 167pc/N,机电耦合系数  $k_p$  达到 0.30,介电常数  $\epsilon_r$  达到 1470,介质损耗  $\tan \delta$  为 0.056 (10kHz);其制备的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  掺杂 BNBT6 陶瓷,当掺杂量为 0.4% 时,其压电性能达到最好  $d_{33} = 175\text{pc/N}$ ,  $k_p = 0.31$ ,  $Q_m = 118$  (P. Fu, Z. Xu, R. Chu, et al. Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of  $\text{La}_2\text{O}_3$ -doped  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics, Materials & Design, 2010, 31 (2): 796-801)。Y. W. Liao 等制备了  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  掺杂  $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.725}\text{Li}_{0.1}\text{K}_{0.175})_{0.5}]\text{TiO}_3$  陶瓷,掺杂 0.1% Ce 的  $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.725}\text{Li}_{0.1}\text{K}_{0.175})_{0.5}]\text{TiO}_3$  陶瓷的压电常数  $d_{33}$  达到 220pc/N,机电耦合系数  $k_p$  为 0.393,  $\epsilon_r$  达到 897,  $\tan \delta$  为 2.0% (1kHz) (Y. W. Liao, D. Q. Xiao, D. M. Lin, et al. The effects of  $\text{CeO}_2$ -doping on piezoelectric and dielectric properties of  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics, Materials Science and Engineering: B, 2006, 133 (1-3): 172-176); Z. W. Chen 等利用 Zr、Ba 掺杂 BNT 得到 BNBT-BZT100x 无铅压电陶瓷,通过 XRD 显示该体系具有纯的钙

钛矿结构。体系为 BNBT-BZT4 时其  $d_{33}$  达到 177pc/N,  $k_p$  达到 0.29, 在其基础上改变 Bi 的含量, 当掺杂量为 0.06 时,  $d_{33}$  达到 189pc/N,  $k_p$  达到 0.33 (Z. W. Chen, J. Q. Hu, Piezoelectric and dielectric properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, Ceramics International, 2009, 35(1):111-115)。申请号为 200910082788.4、200910114394.2 和 201010277864.X 的发明专利申请制备的材料为锆钛酸钡钙 (BCZT), 且为固相法制备; 申请号为 200510030500.0 的发明专利申请制备的材料为锡钛酸钡; 邢伟琳等发表的《 $(\text{Ba}_{0.87}\text{Sr}_{0.04}\text{Ca}_{0.09})(\text{Ti}_{0.94-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$  基粉体及其陶瓷的制备与表征》(西北大学学报(自然科学版)制备的材料为  $(\text{Ba}_{0.87}\text{Sr}_{0.04}\text{Ca}_{0.09})(\text{Ti}_{0.94-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$ ; L. N. Gao、J. W. Zhai、X. Yao 三位所发表的 Study of dielectric characteristics of graded  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  thin films grown by a sol-gel process (J Sol-Gel Sci. Technol. 2008, 45(1):51-55) 所要制备的材料为  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  (BCZT); W. Li, Z. Xu, R. Chu 等发表的 Large Piezoelectric Coefficient in  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$  Lead-Free Ceramics (Journal of the American Ceramic Society, online) 和 Enhanced ferroelectric properties in  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$  lead-free ceramics (Journal of the European Ceramic Society, online) 两篇文献都是采用固相法制备, 制备的材料为  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 。目前对钙钛矿结构的材料进行 A 位和 B 位同时各掺杂一种元素可以提高材料的压电系数, 但是其压电系数还很难满足实际使用的要求。

### 三、发明内容

[0004] 本发明旨在提供一种锌锰钛酸钙镁钡无铅压电材料 (CMBZMT) 及其制备方法, 所要解决的技术问题是提高无铅压电材料的压电系数。

[0005] 发明人在仔细研究了现有技术的基础上, 对  $\text{BaTiO}_3$  体系材料的 A 位和 B 位同时各掺杂两种不同的元素, 对钙钛矿材料的 A 位同时掺杂 Ca 和 Mg, 对 B 位同时掺杂 Zn 和 Mn, 以显著提高  $\text{BaTiO}_3$  体系材料的压电常数。

[0006] 本发明解决技术问题采用如下技术方案:

[0007] 本发明锌锰钛酸钙镁钡无铅压电材料, 其组成由以下通式 (1) 表示:

[0008]  $(\text{Ca}_x\text{Mg}_{0.1-x}\text{Ba}_{0.9})(\text{Zn}_y\text{Mn}_{0.2-y}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ..... (1)

[0009] 通式 (1) 中  $0 < x < 0.1, 0 < y < 0.2$ 。

[0010] 本发明锌锰钛酸钙镁钡无铅压电材料的制备方法, 包括溶胶的制备以及干燥和退火各单元过程, 其特征在于:

[0011] 所述溶胶的制备是按配比量称取醋酸钙、醋酸镁和醋酸钡溶于冰醋酸中, 加热至沸腾后冷却至  $60^\circ\text{C}$  得混合液 I 备用; 按配比量称取二水柠檬酸锌、四水乙酸锰和乙酸钛, 分别将乙酸钛溶于蒸馏水中得溶液 a、二水柠檬酸锌溶于乙二醇甲醚中得溶液 b、四水乙酸锰溶于乙酰丙酮中得溶液 c, 分别加热至  $60^\circ\text{C}$  并搅拌 2 小时, 然后将溶液 a、溶液 b 和溶液 c 混合后在  $60^\circ\text{C}$  继续搅拌 2 小时得混合液 II; 将混合液 I 和混合液 II 混合后于  $60^\circ\text{C}$  搅拌 2 小时, 随后于室温下搅拌 24 小时后得到均匀稳定的 CMBZMT 溶胶;

[0012] 将 CMBZMT 溶胶于  $100^\circ\text{C}$  干燥 48 小时后得到 CMBZMT 干凝胶, 研磨后于  $600^\circ\text{C}$  退火 2 小时得到 CMBZMT 粉体。

[0013] 所述配比量是指按通式 (1) 所示的组成及其限定的比例计量后称取量。

[0014] 目前制备粉体的方法有固相法和溶胶-凝胶法等。虽然固相法的技术操作非常简单,但是用此法很难使原料混合均匀、颗粒比较分散且粒径很大等缺点,制备的材料往往性能也较差,溶胶-凝胶法较于前者相比,有其独特的优越性:(1)均匀性好,原材料达到分子级接触,能保证正确的化学计量比,形成单一结晶结构;(2)比较容易进行微量掺杂改进材料性能;(3)热处理温度低,使得材料在实际生产中具有较强的可应用价值;(4)制备的粉体粒度很小且非常均匀。

[0015] 本发明采用溶胶-凝胶法对钙钛矿材料 $\text{BaTiO}_3$ 体系材料的A、B位同时各掺杂两种元素以提高材料的性能,使材料具有高压电系数;且本发明所掺杂的元素都为常见的元素,成本都较低,与文献报道中掺杂各种稀土元素相比,大大的降低了材料制备的成本;另外本发明还对传统的溶胶-凝胶法的原料进行了改进,用化学键合不牢固的乙酸钛替代钛酸四丁脂作为Ti的来源,有利于降低溶胶-凝胶法制备的粉体材料获得纯相所需的退火温度,从而降低材料制备的能量消耗。目前还没见过用溶胶-凝胶法制备锌锰钛酸钙镁钡粉体的报道。通过本发明方法制备的锌锰钛酸钙镁钡压电粉体材料不仅具有高压电常数,而且粒度还较细且分布非常均匀,除此之外CMBZMT是不含铅材料,因此是环保型压电材料。所以本发明对压电材料在微电子中的应用具有重大的意义。

#### 四、附图说明

[0016] 图1为本发明CMBZMT溶胶制备的工艺流程图。

[0017] 图2为本发明制备的CMBZMT粉体的粒径分析图。由该图可见,CMBZMT粉体的体积平均粒径为 $15.179\mu\text{m}$ ,粒度比较细,而且该CMBZMT粉体粒径分布峰较窄且尖,可见其粒径分布非常均匀。

[0018] 图3为不同温度下退火2h的CMBZMT粉体的XRD图谱。目前用溶胶-凝胶法制备类似成分的 $\text{BaTiO}_3$ 体系粉体材料,为获得纯相均需在一定的温度下退火,现在所有报道的文献中, $\text{BaTiO}_3$ 体系的材料要获得纯相的退火的最低温度为 $700^\circ\text{C}$ ,而本发明在制备的粉体在 $550^\circ\text{C}$ 下就已经形成了纯相,因此降低了能耗。但是在 $550^\circ\text{C}$ 下形成的CMBZMT单相,其结晶性不是非常好,因此我们选取 $600^\circ\text{C}$ 作为退火温度,因为结晶性越好,其材料的铁电性就越强。

[0019] 图4为CMBZMT样品在 $600^\circ\text{C}$ 退火的电滞回线。实验结果测量到当x、y分别取0.06和0.10时,粉体具有最佳的性能,将该成分的粉体压样后制得的样品在室温下测量的电滞回线图四可以看到CMBZMT粉体的极化强度P随外加极化电场的变化关系,其中电场的幅值是 $330\text{kV/cm}$ 。由图可知,其饱和极化强度 $P_s$ 为 $42\mu\text{C/cm}^2$ ,剩余极化强度 $P_r$ 为 $11\mu\text{C/cm}^2$ ,矫顽场 $E_c$ 为 $78\text{kV/cm}$ ,很显然该CMBZMT粉体具有非常良好的电性能,且测量到该成分的材料的最高压电常数达到 $350\text{pC/N}$ 。

#### 五、具体实施方式

##### [0020] 【实验原料】

[0021] 乙酸钡(分析纯,含量99%),乙酸钙(分析纯,含量98%),乙酸镁(分析纯,含量99%),乙酸钛(化学纯,含量98%),二水柠檬酸锌(分析纯,含量99%),四水乙酸锰(分析纯,含量99%),冰醋酸(分析纯,含量99%),乙二醇甲醚(分析纯,含量99%),乙

酰丙酮（分析纯，含量 99%）。

**【0022】 实验步骤】**

**【0023】** 1、按配比量分别称取各原料，将乙酸钡、乙酸钙和乙酸镁溶于 20mL 冰醋酸中，放在磁力搅拌器上，温度设为 80℃，待溶液中溶质完全溶解后冷却至 60℃ 备用得混合液 I；将乙酸钛溶于 8mL 蒸馏水中，于 60℃ 磁力搅拌两小时得溶液 a，再将二水柠檬酸锌和四水乙酸锰分别溶于 10mL 的乙二醇甲醚和 2mL 的乙酰丙酮中，于 60℃ 磁力搅拌两小时得到溶液 b 和溶液 c，将溶液 a、溶液 b 和溶液 c 混合后于 60℃ 磁力搅拌 2 小时得到混合液 II；将混合液 I 和混合液 II 混合后于 60℃ 磁力搅拌 2 小时得到 CMBZMT 前驱体溶液，随后于室温磁力搅拌器 24 小时得到稳定的 CMBZMT 溶胶。

**【0024】** 2、将 CMBZMT 溶胶放入干燥箱中，温度设定为 100℃，干燥 48 小时后得到 CMBZMT 干凝胶，将 CMBZMT 干凝胶放在研钵里研磨一个小时候再放入管式炉中退火两个小时，退火工艺为：以 20℃ 作为起始温度，以 10℃ /min 的速率升到 400℃，并与 400℃ 保温一个小时，再以 10℃ /min 升温到 600℃，并于 600℃ 保温两个小时，最后样品自然冷却至室温即可。

**【0025】 实施例 1：**

**【0026】** 通式 (1) 中  $x = 0.02$ ,  $y = 0.06$ ；

**【0027】** 无铅压电材料的化学式为  $(\text{Ca}_{0.02}\text{Mg}_{0.08}\text{Ba}_{0.9})(\text{Zn}_{0.06}\text{Mn}_{0.14}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ 。测量其压电常数  $d_{33} = 270\text{pC/N}$ 。

**【0028】 实施例 2：**

**【0029】** 通式 (1) 中  $x = 0.04$ ,  $y = 0.08$ ；

**【0030】** 无铅压电材料的化学式为  $(\text{Ca}_{0.04}\text{Mg}_{0.06}\text{Ba}_{0.9})(\text{Zn}_{0.08}\text{Mn}_{0.12}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ 。测量其压电常数  $d_{33} = 300\text{pC/N}$ 。

**【0031】 实施例 3：**

**【0032】** 通式 (1) 中  $x = 0.06$ ,  $y = 0.10$ ；

**【0033】** 无铅压电材料的化学式为  $(\text{Ca}_{0.06}\text{Mg}_{0.04}\text{Ba}_{0.9})(\text{Zn}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ 。测量其压电常数  $d_{33} = 350\text{pC/N}$ 。

**【0034】 实施例 4：**

**【0035】** 通式 (1) 中  $x = 0.08$ ,  $y = 0.12$ ；

**【0036】** 无铅压电材料的化学式为  $(\text{Ca}_{0.08}\text{Mg}_{0.02}\text{Ba}_{0.9})(\text{Zn}_{0.12}\text{Mn}_{0.08}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ 。测量其压电常数  $d_{33} = 310\text{pC/N}$ 。

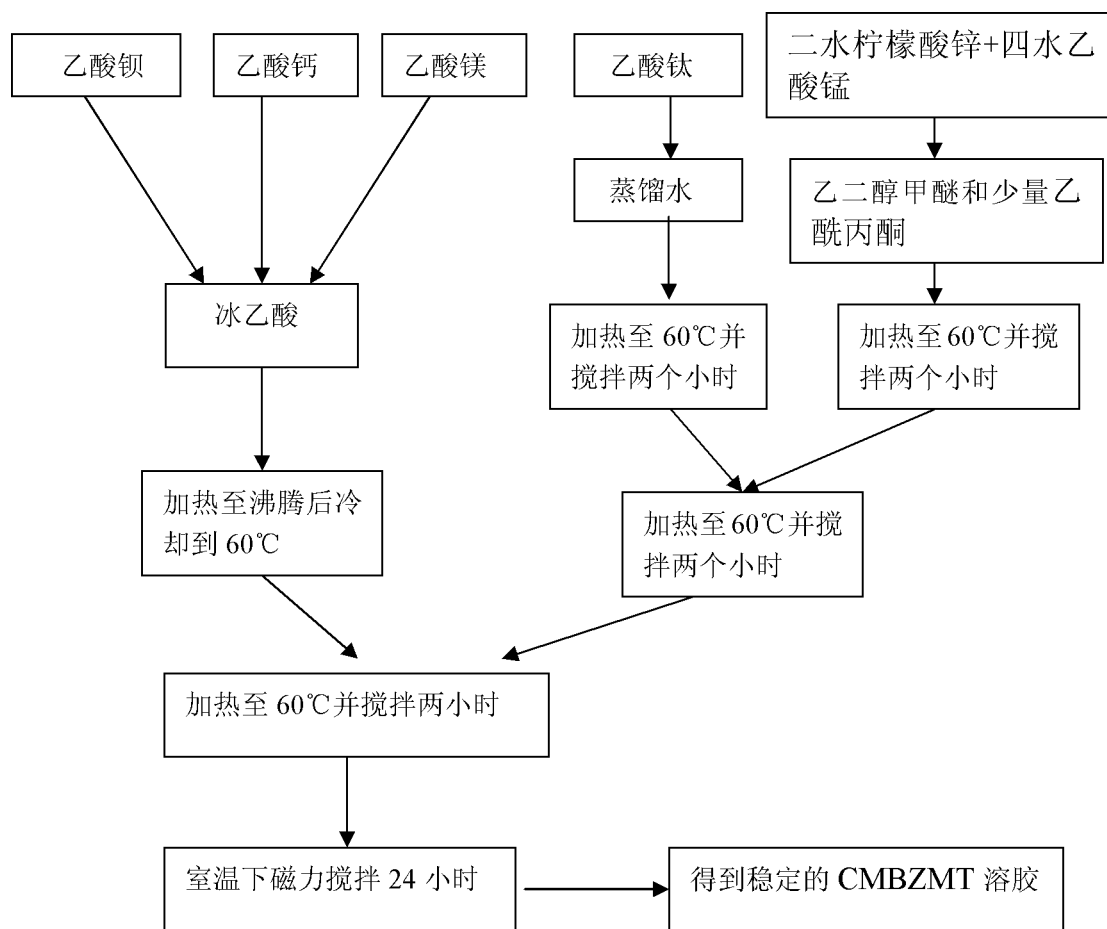


图 1

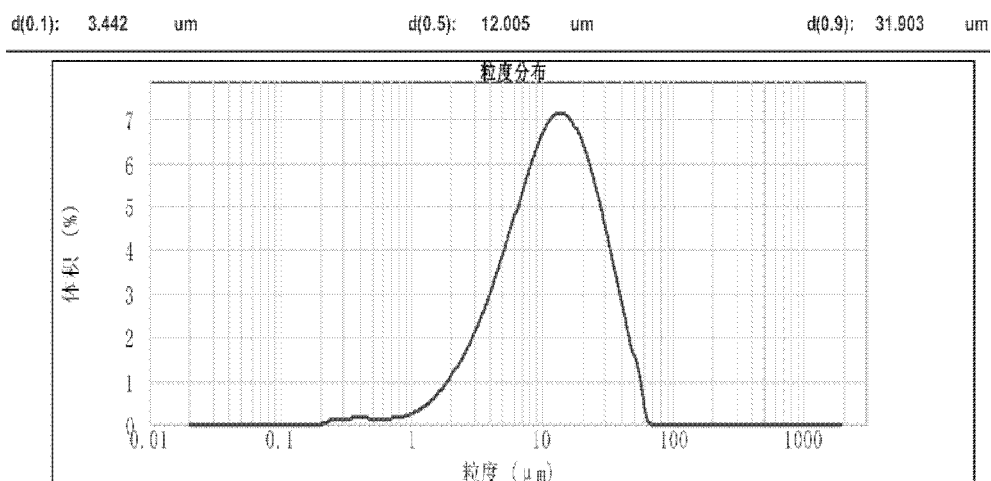


图 2

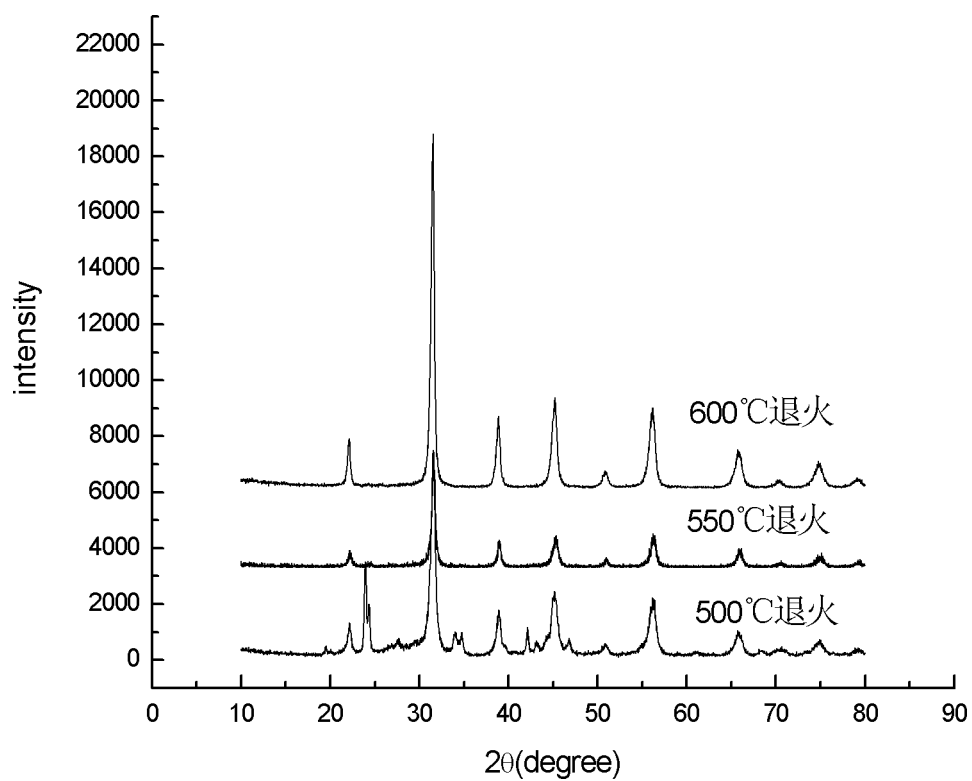


图 3

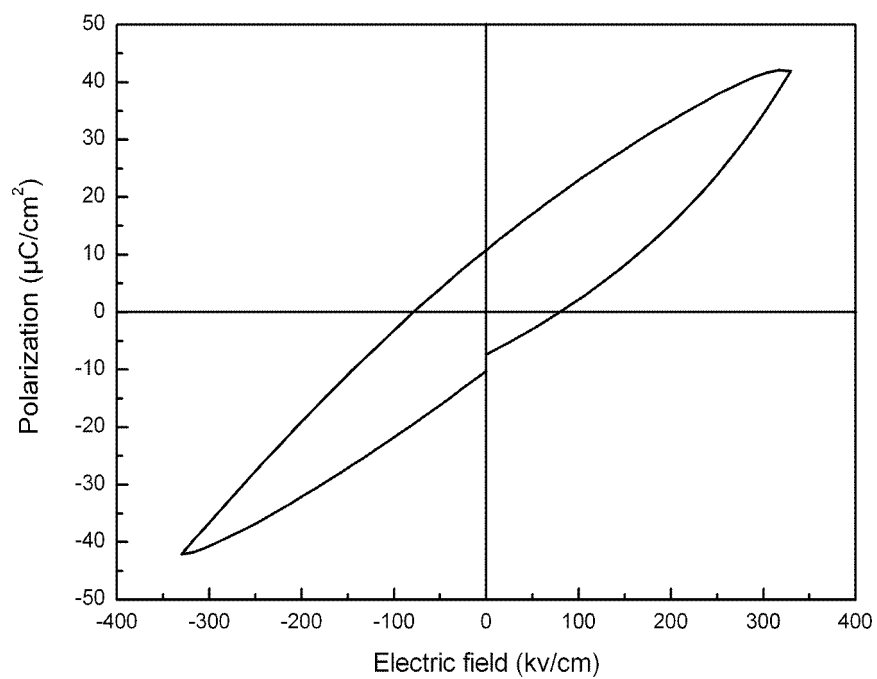


图 4