

# 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷电学性能研究进展

陈 宏

武警工程大学基础部, 陕西 西安

收稿日期: 2025年6月19日; 录用日期: 2025年7月18日; 发布日期: 2025年7月28日

## 摘 要

本文综述了铌酸钾钠(KNN)基无铅压电陶瓷电学性能的研究进展, 分析了近年来相关研究成果的数据, 探讨了影响其电学性能的因素及优化方法, 旨在为该领域的进一步研究和应用提供参考。

## 关键词

铌酸钾钠, 无铅压电陶瓷, 电学性能

# Research Progress on the Electrical Properties of the Sodium Potassium Niobate Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics

Hong Chen

Foundation Department, Engineering University of PAP, Xi'an Shaanxi

Received: Jun. 19<sup>th</sup>, 2025; accepted: Jul. 18<sup>th</sup>, 2025; published: Jul. 28<sup>th</sup>, 2025

## Abstract

This paper reviewed the research progress on the electrical properties of the sodium potassium niobate (KNN) based lead-free piezoelectric ceramics, analyzed the data from recent relevant research achievements, and explored the factors influencing their electrical properties as well as optimization methods. The aim was to provide a reference for further research and application in this field.

## Keywords

Sodium Potassium Niobate, Lead-Free Piezoelectric Ceramics, Electrical Properties

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

压电陶瓷作为一类能够实现机械能与电能相互转换的功能材料，在当今社会中有着极为广泛的应用。从常见的电子设备如手机、电脑中的振荡器、滤波器，到工业领域的超声清洗、无损检测设备，再到医疗行业的超声成像、超声治疗仪，以及航空航天领域的传感器、驱动器等，压电陶瓷都发挥着不可或缺的关键作用。

传统的压电陶瓷以锆钛酸铅(PZT)为代表，该陶瓷材料具有较高的压电常数、机电耦合系数等优异的电学性能，且制备工艺成熟，能够实现大规模工业化生产，长期以来在压电材料市场占据主导地位。然而，PZT 陶瓷含有大量的铅元素，在生产、使用以及废弃后的处理过程中，铅会逐渐释放到环境中，对土壤、水源造成污染，进而通过食物链进入人体，危害人体神经系统、心血管系统等多个器官的健康，引发诸如智力下降、贫血、肾功能损伤等一系列严重问题。随着全球对环境保护的重视程度不断提高，以及可持续发展战略的深入推进，开发无铅压电陶瓷材料已成为当务之急[1]。

近年来，铌酸钾钠(KNN)基无铅压电陶瓷因其良好的压电性能、高居里温度以及环保特性，成为最具潜力替代铅基压电陶瓷的材料之一。与传统含铅压电陶瓷相比，KNN 基无铅压电陶瓷在满足环保要求的同时，展现出独特的优势。一方面，它具有较高的压电常数，能够在机械能与电能转换过程中实现高效响应，例如在超声换能器应用中，可将电能更有效地转换为高强度超声波，提升清洗、检测等效果；另一方面，其高居里温度使得材料在高温环境下仍能保持稳定的压电性能，适用于如汽车、航空发动机附近的高温传感器、高温监测部件等场景。

近年来，随着全球对环保型压电材料需求的持续增长，在该研究领域国内外不断涌现出新的研究成果，如新型掺杂体系的开发、复杂相界结构的设计等，进一步推动了铌酸钾钠无铅压电陶瓷领域的快速发展。

## 2. KNN 陶瓷晶体结构

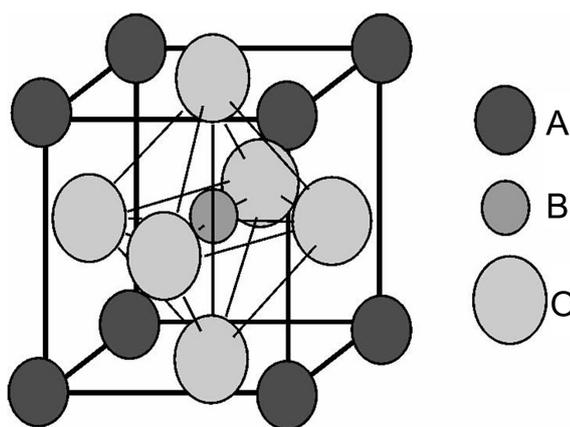


Figure 1. Schematic diagram of the  $ABO_3$  perovskite structure

图 1.  $ABO_3$  型钙钛矿结构示意图

与传统的压电陶瓷如锆钛酸铅(PZT)相比，KNN 陶瓷的晶体结构存在显著差异。从晶体结构来看，铌酸钾钠(KNN)陶瓷属于典型的  $ABO_3$  型钙钛矿结构，如图 1 所示。在 KNN 陶瓷的晶体结构中，A 位主

要由碱金属离子钾  $K^+$  和钠  $Na^+$  或它们所形成的离子团占据，B 位则稳定地被铌  $Nb^{5+}$  离子所占据。这种独特的离子占位方式赋予了 KNN 陶瓷诸多特殊的物理化学性质，使其在压电、介电等电学性能方面展现出巨大的应用潜力。

从化学键角度分析，KNN 陶瓷中 A-O 键和 B-O 键的键能、键长也对其性能产生着关键影响。A-O 键由于碱金属离子的电负性相对较低，键能相对较弱，使得在外界应力或电场作用下，A 位离子更容易发生位移，进而引发晶体结构的畸变，为压电效应的产生提供了微观结构基础。B-O 键中， $Nb^{5+}$  离子与氧离子形成较强的配位键，这种强键能有助于维持晶体结构的整体稳定性，使得 KNN 陶瓷在高温环境下仍能保持一定的结构完整性，保证了其在高温压电应用中的可靠性。

在电畴运动特性方面，KNN 陶瓷的电畴壁相对较薄，电畴的转向更容易受到外加电场的影响，从而在较低的电场强度下就能实现较大程度的极化，为其在低功耗压电应用领域提供了优势。

### 3. 影响 KNN 陶瓷电学性能的因素

#### 3.1. 掺杂改性对电学性能的影响

##### 3.1.1. 稀土元素掺杂效应

稀土元素掺杂是改善铌酸钾钠 KNN 陶瓷电学性能的一种重要手段。肖舒琳等人研究了  $0.825(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.175Sr_{1-3x/2}La_x(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) (简写: 0.825KNN-0.175SLSN) 陶瓷的相结构、微观形貌、光学、介电、铁电及储能性能的影响[2]，如表 1 所示。研究表明：0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷具有高对称性的伪立方相结构；随着  $La_2O_3$  掺杂量的增大，陶瓷的平均晶粒尺寸减小，相变温度及饱和极化强度增大，达到峰值后下降。在  $x = 0.3$  时，该体系陶瓷表现出优异的透明性，在可见光波长 780 nm 及近红外波长 1200 nm 范围内透过率分别达 65.2% 及 71.5% [2]，见表 1。

除 La 元素外，其他稀土元素如 Ce、Pr、Nd 等掺杂也各有特点。Ce 元素掺杂能够在一定程度上抑制晶粒生长，细化晶粒尺寸，使得陶瓷的微观结构更加均匀致密，从而降低介电损耗，提高机械品质因数  $Q_m$ ，对于高频滤波器等应用具有重要意义；Pr 元素掺杂则可以拓宽 KNN 陶瓷的相变温度范围，使多相共存区间更接近室温，有利于在室温下获得优异的压电性能，为压电传感器在常温环境下的高精度工作提供了保障；Nd 元素掺杂可增强电畴的稳定性，减少极化疲劳，提高陶瓷在长期使用过程中的可靠性，适用于一些需要反复加载电场的压电驱动装置。

##### 3.1.2. 其他元素掺杂效应

掺杂元素是改善铌酸钾钠无铅压电陶瓷电学性能的重要手段之一。多种元素被引入到 KNN 体系中，通过改变晶格结构、缺陷状态以及电畴动力学等方面来提升材料性能。

值得注意的是，在 Li 掺杂或者一些含 Li 组元的掺杂中都有提高 KNN 陶瓷居里温度  $T_c$  的效果。如郭益平等人通过普通的烧结技术合成的  $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-xLiNbO_3$  ( $x = 0.04\sim 0.2$ ) 陶瓷，其压电常数  $d_{33}$  达到 200~235 pC/N，平面机电耦合系数  $k_p$  和厚度机电耦合系数  $k_t$  分别达到 38%~44% 和 44%~48%，居里温度  $T_c$  高达 452°C~510°C [3]，如表 1 所示。

李香等人研究了 CuO 掺杂对 NKN 基陶瓷的晶体结构和压电、铁电等性能的影响。据报道，与纯 NKN 陶瓷相比， $(Na_{0.5}K_{0.5})_{1-2x}Cu_xNbO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) 陶瓷的致密度显著提高；随着 CuO 含量的增加，陶瓷的机电耦合系数 ( $k_p$ ) 和机械品质因数 ( $Q_m$ ) 先增加后减小，并在  $x = 0.01$  时达到最大值： $k_p = 38.7\%$ ， $Q_m = 1004$ ，而陶瓷的压电常数  $d_{33}$  无显著变化，仅有 94 pC/N，如表 1 所示。当  $x \geq 0.01$  时，样品呈现出双电滞回线的特征 [4]。

Wang 等人研究发现，在 KNN 基陶瓷中掺杂适量  $CaZrO_3$  可在保持高压电性能的同时，极大地提高温度稳定性。掺杂 5 mol%  $CaZrO_3$  可使压电常数  $d_{33}$  提高到 320~360 pC/N，如表 1 所示，且其场致应变在

室温至 175℃ 的宽温度范围内变化率小于 10% [5]。

碱土金属元素掺杂同样对 KNN 陶瓷的电学性能有着重要的优化作用。文献[6]采用传统电子陶瓷制备工艺制备了高组分碱土金属钛酸盐 0.06 AETiO<sub>3</sub> (AE = Mg、Ca、Sr 和 Ba) 掺杂的 KNN 陶瓷, 即 0.94 (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.06AETiO<sub>3</sub>, 简称为 KNN-AETiO<sub>3</sub>。研究表明, 室温下 KNN-CaT、KNN-SrT 陶瓷表现出了明显的“软”性掺杂的性能, 并获得了高的压电系数  $d_{33}$  (171 pC/N, 135 pC/N) 与机电耦合系数  $k_p$  (0.275, 0.240), 如表 1 所示。介电温谱显示 KNN-CaT、KNN-SrT 和 KNN-BaT 陶瓷的正交-四方相变温度  $T_{o-t}$  移到了室温以下, 而同时使居里温度  $T_c$  移到了 400℃ 以下。

过渡金属元素如 Mn、Fe、Co 等掺杂也能为 KNN 陶瓷带来独特的性能变化。Mn 元素掺杂可以降低陶瓷的漏电流密度, 这是因为 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 离子对在晶格中起到电荷补偿作用, 捕获电子, 减少自由载流子数量, 从而提高陶瓷的绝缘性能, 对于高压电应用场景下保证陶瓷的稳定性至关重要[7]。Fe 元素掺杂则能够在一定程度上调节陶瓷的介电常数和介电损耗, 通过改变晶格内部的电子云分布, 使介电常数在较宽频率范围内保持相对稳定, 同时降低介电损耗, 满足电容器等电子元件对材料介电性能的严格要求[8]。Co 元素掺杂可以提高陶瓷的居里温度和压电性能, 其作用机制与改变晶体场环境、影响离子间相互作用有关, 使得 KNN 陶瓷在高温和高压电领域都具备更优异的性能表现[9]。

**Table 1.** Electrical properties of the doped and modified KNN ceramics

**表 1.** 掺杂改性后 KNN 陶瓷的电学性能

| 组份                                              | 体密度(g/cm <sup>3</sup> ) | $k_p$ (%) | $d_{33}$ (pC/N) | $Q_m$  | $\epsilon_r$ | $\tan \delta$ | $T_c$ (°C) |
|-------------------------------------------------|-------------------------|-----------|-----------------|--------|--------------|---------------|------------|
| 0.825KNN-0.175SLSN                              | —                       | —         | —               | —      | 950~1100     | <0.03         | 120        |
| (1-x)KNN-xLiNbO <sub>3</sub><br>(x = 0.05~0.07) | 4.33~4.36               | 38~44     | 200~235         | —      | —            | <0.04         | 452~510    |
| KNN-0.01CuO                                     | 4.32                    | 38.7      | 94              | 1004   | 410          | 0.01          | 412        |
| KNN-CaZrO <sub>3</sub>                          | —                       | —         | 300~360         | —      | —            | —             | —          |
| 0.94KNN-0.06CaT                                 | 4.36                    | 27.5      | 171             | 101.37 | 590          | 0.12          | <400       |
| 0.94KNN-0.06SrT                                 | 4.34                    | 24        | 135             | 113.74 | 577          | 0.11          | <400       |

## 3.2. 制备工艺对 KNN 陶瓷电学性能的影响

### 3.2.1. 传统固相反应法

传统固相反应法是制备铌酸钾钠无铅压电陶瓷常用的方法之一, 其原理是基于高温下固体原料之间的化学反应。通常选用高纯度的碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、五氧化二铌(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)等作为原料, 按照一定的化学计量比精确称量后, 利用球磨机进行长时间的球磨混合, 使原料充分混合。球磨过程中, 研磨球与原料之间的强烈碰撞、摩擦, 有助于打破原料的团聚, 减小颗粒尺寸, 促进各组元间的初步接触。球磨后的混合粉末经干燥处理后, 在适当的压力下压制所需形状的生坯。随后, 将生坯放入高温炉中进行烧结, 在高温环境下, 原料颗粒间发生固相反应, 原子通过扩散重新排列组合, 逐渐形成具有钙钛矿结构的铌酸钾钠陶瓷。

在传统固相反应法制备的(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> 无铅压电陶瓷中, 烧结温度对陶瓷的结构与电学性能有着至关重要的影响。研究表明, 当烧结温度较低时, 如在 1000℃ 左右, 原料反应不完全, 陶瓷内部存在较多未反应的杂质相, 晶粒生长缓慢, 尺寸较小, 导致陶瓷的致密度较低, 孔隙率较高。此时, 陶瓷的压电性能较差, 压电常数  $d_{33}$  通常仅能达到 50~80 pC/N 左右, 机电耦合系数  $k_p$  也处于较低水平, 约为 0.1~0.2。随着烧结温度升高至 1100℃, 原料反应趋于完全, 晶粒开始迅速生长, 尺寸逐渐增大, 陶瓷的致密度显著提高, 孔隙率降低。相应地, 压电性能得到大幅提升, 压电常数  $d_{33}$  可提升至 150~180 pC/N, 机电耦合

系数  $k_p$  提高到 0.25~0.35。然而,当烧结温度过高,超过 1200℃时,虽然晶粒进一步长大,但会出现晶粒异常长大现象,导致晶界减少,同时钾、钠等碱金属元素挥发加剧,破坏了陶瓷的化学计量比,使得陶瓷的电学性能反而下降,且陶瓷的机械性能变差,容易出现开裂等缺陷[10]-[12]。

### 3.2.2. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是一种湿化学合成方法,其原理是通过金属醇盐或无机盐等前驱体在溶剂中发生水解、缩聚反应,形成稳定的溶胶,随着反应的进行,溶胶逐渐转变为凝胶。对于 KNN 无铅压电陶瓷的制备,通常以铌醇盐  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、钾盐  $\text{KNO}_3$ 、钠盐  $\text{NaNO}_3$  等为原料,将其溶解在适量的有机溶剂乙醇中,加入适量的催化剂盐酸调节反应速率。首先,前驱体在溶剂中发生水解反应,生成含有羟基的金属氢氧化物中间体,如  $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$  等;随后,这些中间体之间发生缩聚反应,通过羟基的脱水缩合,形成具有三维网络结构的凝胶。凝胶经干燥处理后,在相对较低的温度下进行煅烧,去除有机物杂质,得到铌酸钾钠陶瓷粉体。

与传统固相反应法相比,溶胶 - 凝胶法具有诸多优势。首先,该方法能够在分子水平上实现原料的均匀混合,使得各组分在反应初期就高度分散,避免了传统固相法中因原料混合不均匀导致的局部成分偏差问题,有利于制备出成分均匀、纯度高的陶瓷粉体。其次,溶胶 - 凝胶法制备的陶瓷粉体颗粒细小,通常在纳米尺度,且粒径分布窄,这使得后续烧结过程中陶瓷的致密化更容易实现,能够在相对较低的烧结温度下获得高致密度的陶瓷材料,有效减少了碱金属元素的挥发,有利于精准调控陶瓷的微观结构与电学性能。

有研究团队采用水基溶胶 - 凝胶法合成了 Li、Sb 和 Ta 共掺杂的  $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$  纳米粉体,在 1000℃ 低温烧结 2 h,成功制备出高性能的  $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.06}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$  无铅压电陶瓷,其压电系数  $d_{33}$  达到 311 pC/N,平面机电耦合系数  $k_p$  达到 0.468,介电损耗  $\tan\delta$  为 0.024,剩余极化  $P_r$  达到了 15.1  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,矫顽场  $E_c$  为 1.21 kV/mm,并获得了较高的相对密度 98.6% [13],如表 2 所示。

### 3.2.3. 水热合成法

水热合成法是在高温高压的水溶液环境中,通过原料之间的化学反应制备铌酸钾钠无铅压电陶瓷粉体。该方法利用水在高温高压下的特殊性质,如离子积增大、介电常数降低等,使得原料的溶解度、反应活性大幅提高,促进晶体的成核与生长。通常以  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$  等为原料,将其按一定比例混合后装入高压反应釜中,加入适量的蒸馏水,密封后在一定的温度(一般为 150℃~250℃)和自生压力下进行反应。在水热条件下, $\text{Nb}_2\text{O}_5$  与碱溶液发生反应,逐渐溶解并重新结晶形成铌酸钾钠粉体。水热合成法制备的陶瓷粉体由于其独特的生长环境,晶体内部缺陷较少,结构更加规整,使得烧结后的陶瓷在压电性能、介电性能等方面表现出色,为高性能铌酸钾钠无铅压电陶瓷的制备提供了一条有效的途径[14] [15]。

**Table 2.** Electrical properties of KNN ceramics under different preparation processes

**表 2.** 不同制备工艺下的 KNN 陶瓷的电学性能

| 制备工艺     | 配方                                                                                                              | 烧结温度<br>(°C) | 相对密度<br>(%) | 体密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | $k_p$ (%) | $d_{33}$<br>(pC/N) | $\epsilon_r$ | $\tan\delta$ |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------|-----------------------------|-----------|--------------------|--------------|--------------|
| 传统固相反应法  | $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$                                                                   | 1080         | 0.7891      | 3.6489                      | 0.260     | 65                 | 165          | 0.256        |
|          |                                                                                                                 | 1100         | 0.7896      | 3.6457                      | 0.289     | 112                | 271          | 0.185        |
|          |                                                                                                                 | 1120         | 0.7730      | 3.6061                      | 0.160     | 87                 | 644          | 0.117        |
|          |                                                                                                                 | 1140         | 0.7483      | 3.5151                      | 0.094     | 56                 | 412          | 0.389        |
| 溶胶 - 凝胶法 | $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.06}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3$ | 最佳 1000      | 0.986       | —                           | 0.468     | 311                | —            | 0.024        |
| 水热合成法    | $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_3$                                      | 最佳 1020      | 0.9382      | 4.86                        | 0.32      | 156                | —            | —            |

研究表明,当反应温度为 200℃、反应时间为 24 h、碱溶液浓度适中时,制备出的 KNN 粉末具有良好的结晶度,物相纯度高,且颗粒呈均匀的纳米级尺寸,约为 50~100 nm [14] [15]。将该粉末经冷等静压成型后,在 1050℃左右进行常压烧结,得到的陶瓷样品致密度可达 90%以上,压电常数  $d_{33}$  能达到 180~200 pC/N,介电常数  $\epsilon_r$  在 500~600 之间,展现出良好的电学性能,如表 2 所示。

### 3.3. 影响 KNN 陶瓷电学性能的其他因素

#### 3.3.1. 新型相界构筑提升性能

在传统的 KNN 陶瓷研究中,虽然正交-四方相界能够在一定程度上提升压电性能,但存在成本高、性能提升有限等问题。吴家刚团队创新性地通过精确调控和优化 K、Na、Nb 等元素的比例,同时移动 KNN 陶瓷的相变温度(三方→正交和正交→四方相变温度)至室温附近,成功构建出一种不同于传统的“新型相界”,为提升 KNN 基陶瓷的压电性能开辟了新途径[16]。通过优化后的配方,在传统固相法制备工艺下,陶瓷的压电常数  $d_{33}$  达到了 450 pC/N,相较于未优化的同类陶瓷,提升幅度超过 30%,且首次在传统固相法中实现了与部分铅基压电陶瓷相媲美的性能,其机电耦合系数  $k_p$  也从原本的 0.3 左右提高到 0.42,极大地增强了机械能与电能的转换效率[16] [17]。

从微观结构层面分析,这种“新型相界”呈现出独特的多相共存特征,类似于纳米尺度的“冰沙”状结构。通过高分辨率透射电子显微镜观察发现,在相界区域,不同相之间的界面具有丰富的晶格畸变和缺陷,这些微观结构特征为电畴的形成与运动提供了更多的自由度。电畴在电场作用下能够更加灵活地翻转和取向,使得极化过程更加充分,从而显著提升压电性能[16] [17]。

#### 3.3.2. 缺陷偶极子调控高性能

戴叶婧、李斌团队聚焦于晶体结构中存在的缺陷偶极子对材料电学性能的调控作用,取得了一系列创新性成果。

通过传统受主掺杂或空位缺陷等工艺,研究人员成功制备出具有独特性能的 KNN 基压电陶瓷。以 CuO 掺杂的 KNN 基陶瓷为例,研究团队采用“极化-老化-再极化”的策略,有效优化了缺陷偶极子的取向。实验发现,经过该策略处理后,陶瓷内部形成了高达 11.6 kV·cm<sup>-1</sup> 的巨大内偏电场  $E_i$ ,这使得电畴的运动受到更强的约束,进而提高了材料的机械品质因数  $Q_m$ ,使其达到 2074,同时保持了压电系数  $d_{33}$  的稳定性,确保了材料在机电转换过程中的高效性与可靠性[18] [19]。尤为突出的是,该材料在室温至 100℃的宽温度范围内,展现出卓越的温度稳定性,有效克服了传统无铅压电陶瓷材料温度稳定性差的瓶颈问题[18] [19]。

为进一步揭示缺陷偶极子与自发极化之间的内在关联,该团队研究了〈110〉取向的缺陷偶极子。在正交相 KNN 陶瓷中,〈110〉方向与自发极化方向平行,这种特殊取向的设计极大地增强了缺陷偶极子与自发极化之间的相互作用力,相较于传统〈001〉取向的缺陷偶极子,相互作用力提升了 3 倍[20]。

戴叶婧、李斌团队的这一系列研究成果为缺陷偶极子调控高性能压电材料提供了极具开创性的策略,建立了陶瓷表面层中缺陷偶极子对电致弯曲效应的作用模型,该效应作为一种全新的力-电耦合现象,不仅丰富了凝聚态物理以及电介质物理的理论体系,更为未来智能传感器和精密驱动器件的蓬勃发展筑牢了坚实的理论与实验根基,为智能感知和柔性电子器件的研发开辟了新的途径,推动了铌酸钾钠无铅压电陶瓷在高端应用领域的发展进程[20]。

#### 3.3.3. 相变诱导超高压电响应

王珂等人在铌酸钾钠 KNN 基无铅压电陶瓷领域取得了重大理论突破,为揭示该类材料优异压电响应的来源提供了全新视角。通过精细的成分调控设计,研究人员制备了一系列组分位于正交-四方相界

附近的 KNN 陶瓷。

研究表明, 此类材料优异的机电耦合响应机制别具一格。一方面, 与传统认知一致, 正交 - 四方铁电两相共存结构为压电性能奠定了基础; 另一方面, 更为关键的是, 能量相近的这两相在电场的扰动下能够发生可逆相转变。这种相变诱导的剧烈体积变化, 在  $\langle 200 \rangle$  晶体学方向上贡献了令人惊叹的高达  $1250 \text{ pm/V}$  的等效压电常数, 成为材料呈现优异压电性能的核心要素[21]。这一发现揭示了除晶格应变和铁电畴翻转机制之外的全新压电增强机制, 为进一步调控钙钛矿材料的功能特性提供了关键指导, 极大地拓展了人们对压电材料物理机制的认知边界[21]。

在大功率应用方面, KNN 陶瓷面临着机械品质因数  $Q_m$  与压电常数  $d_{33}$  相互制约的难题, 传统方法难以有效提升其大功率输出性能。为此, 王轲研究团队独辟蹊径, 创新性地提出利用调节氧空位浓度来协同优化压电陶瓷各项优值参数的全新策略。

通过精准控制制备工艺条件, 研究人员成功实现了对氧空位浓度的精细调控。实验发现, 在特定的氧空位浓度下, KNN 陶瓷在  $d_{33}$  几乎保持不变的基础上,  $Q_m$  实现了惊人的 60% 以上的提升[22]。高分辨透射电镜原子像清晰地揭示了背后的微观机制: 氧空位会引发晶格畸变与应力失配, 这种微观结构变化在抑制畴壁运动的同时, 巧妙地保持了本征压电贡献, 从而达成了对  $Q_m$  与  $d_{33}$  的有效平衡[22]。该方法摒弃了传统的受主离子掺杂改性方式, 彻底消除了受主掺杂改性方法中缺陷偶极子翻转带来的本征损耗, 进一步提升了材料的性能稳定性。经过氧空位优化的 KNN 陶瓷, 其  $Q_m$  在大功率工况下的服役稳定性显著优于目前报道的同类材料, 展现出卓越的应用潜力[22]。

## 4. 结论与展望

近年来, KNN 基无铅压电陶瓷电学性能的研究取得了显著进展, 通过掺杂和制备工艺的优化等手段, 其压电、介电和铁电等性能得到了不同程度的提升。然而, 仍存在一些问题需要解决, 如进一步提高高压电性能的同时, 保证其温度稳定性等。未来的研究可以结合更先进的技术和方法, 深入探索 KNN 基材料的性能调控机制, 以推动其在更多领域的广泛应用。

## 基金项目

武警工程大学基础前沿创新项目(WJY202301); 武警工程大学教育教学计划项目基金(WJX2024019); 武警工程大学科普项目基金(KP2024001)。

## 参考文献

- [1] 姚方周, 吴超峰, 李敬锋, 等. 面向应用的(K, Na)NbO<sub>3</sub> 基无铅压电陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(3): 587-597.
- [2] 肖舒琳, 戴中华, 李定妍, 等. 氧化铜掺杂铌酸钾钠陶瓷的电、光性能研究[J]. 无机材料学报, 2022, 37(5): 520-526.
- [3] Guo, Y.P., Kakimoto, K. and Ohsato, H. (2004) Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub> Ceramics. *Applied Physics Letters*, **85**, 4121-4123. <https://doi.org/10.1063/1.1813636>
- [4] 李香, 肖定全, 吴浪, 等. CuO 对 NKN 基无铅压电陶瓷结构和性能的影响[J]. 功能材料, 2009, 40(3): 387-389.
- [5] Wang, K., Yao, F.Z., Jo, W., et al. (2013) Temperature-Insensitive (K, Na) NbO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Piezo Actuator Ceramics. *Advanced Functional Materials*, **23**, 4079-4086. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203754>
- [6] 陈宏. 碱土金属钛酸盐掺杂(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> 陶瓷的烧结特性与电学性能[J]. 中国陶瓷, 2019, 55(5): 30-36.
- [7] 徐泽, 姜路遥, 赵纯林, 等. Mn 掺杂对 KNbO<sub>3</sub> 和(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> 无铅钙钛矿陶瓷铁电电压电性能的影响[J]. 物理学报, 2020, 69(12): 173-181.
- [8] Hong, Y., Li, J., Wu, W.J., et al. (2018) Structure, Electricity, and Bandgap Modulation in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped Potassium Sodium Niobate Ceramics. *Ceramics International*, **44**, 16069-16075. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.174>
- [9] 陈燕, 江向平, 郑雪娟, 等. Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对铌酸钾钠无铅压电陶瓷性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009,

38(S2): 275-278.

- [10] 张超, 任翔云, 周恒为, 等. 烧结温度对铌酸钾钠陶瓷的结构及压电性能的影响[J]. 伊犁师范学院学报(自然科学版), 2016, 10(3): 33-38.
- [11] Egerton, L. and Dillon, D.M. (1959) Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate. *Journal of the American Ceramic Society*, **42**, 438-442. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb12971.x>
- [12] Li, J., Wang, K., Zhang, B. and Zhang, L. (2006) Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 706-709. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00743.x>
- [13] 张辉, 王晓慧, 方建, 等. Li-, Sb-和 Ta-共掺杂(K, Na)NbO<sub>3</sub> 陶瓷的低温烧结[J]. 真空电子技术, 2014(1): 40-44.
- [14] 黎露, 龚跃球, 龚伦军, 等. 溶剂热合成  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  粉体及其陶瓷的电学性能研究[C]//湘潭大学材料与光电物理学院. 第七届中国功能材料及其应用技术学术会议论文集(第5分册). 重庆:《功能材料》期刊社, 2010: 196-199.
- [15] 黎露. 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的制备及其电学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2011.
- [16] Lv, X., Zhu, J.G., Xiao, D.Q., *et al.* (2020) Emerging New Phase Boundary in Potassium Sodium-Niobate Based Ceramics. *Chemical Society Reviews*, **49**, 671-707. <https://doi.org/10.1039/c9cs00432g>
- [17] Wang, X.P., Wu, J.G., Xiao, D.Q., *et al.* (2014) Giant Piezoelectricity in Potassium-Sodium Niobate Lead-Free Ceramics. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 2905-2910. <https://doi.org/10.1021/ja500076h>
- [18] Zhao, Z.H., Lv, Y.K., Dai, Y.J., Zhang, S.J., *et al.* (2020) Ultrahigh Electro-Strain in Acceptor-Doped KNN Lead-Free Piezoelectric Ceramics *via* Defect Engineering. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3604592>
- [19] Tian, S.S., Li, B. and Dai, Y.J. (2024) Defect Dipole Asymmetry Response Induces Electro-bending Deformation in Thin Piezoceramics. *Physical Review Letters*, **133**, Article ID: 186802. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.133.186802>.
- [20] Tian, S.S., Wang, B.Q., Li, B., Guo, Y.P., Zhang, S. and Dai, Y. (2024) Defect Dipole Stretching Enables Ultrahigh Electro-strain. *Science Advances*, **10**, eadn2829. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adn2829>
- [21] Zhang, M.H., Shen, C., Zhao, C.H., *et al.* (2022) Deciphering the Phase Transition-Induced Ultrahigh Piezoresponse in (K, Na)NbO<sub>3</sub>-Based Piezoceramics. *Nature Communications*, **13**, Article No. 3434. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31158-x>
- [22] Liu, Y.X., Qu, W.B., Thong, H., Zhang, Y., Zhang, Y., Yao, F., *et al.* (2022) Isolated-Oxygen-Vacancy Hardening in Lead-Free Piezoelectrics. *Advanced Materials*, **34**, Article 2202558. <https://doi.org/10.1002/adma.202202558>