

05.2;06.5

## Синтез порошка ниобата калия-натрия в среде водяного пара для изготовления пьезоэлектрической керамики

© А.А. Холодкова<sup>1,2</sup>, А.В. Смирнов<sup>1</sup>, А.А. Тихонов<sup>1</sup>, И.В. Шишковский<sup>1</sup><sup>1</sup> Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: anastasia.kholodkova@gmail.com

Поступило в Редакцию 7 июня 2022 г.

В окончательной редакции 19 сентября 2022 г.

Принято к публикации 22 сентября 2022 г.

Впервые проведен синтез однофазного порошка ниобата калия-натрия с размером первичных частиц 0.3–3.1  $\mu\text{m}$  в среде водяного пара при температуре 260°C и давлении 4.69 МПа. С помощью двух различных керамических технологий — традиционной и использующей лазерную стереолитографию — на основе порошка изготовлена керамика с плотностью 80–85% от теоретической, а также исследованы ее пьезоэлектрические свойства. Полученные предварительные результаты указывают на перспективу совершенствования фазовых, структурных и пьезоэлектрических свойств керамики ниобата калия-натрия путем управления режимом синтеза порошка в водяном паре и подбора условий обжига.

**Ключевые слова:** пьезоэлектрическая керамика, синтез сложных оксидов, ниобат калия-натрия, лазерная стереолитография.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.22.53797.19273

Керамика на основе ниобата калия-натрия ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ , KNN) рассматривается в качестве наиболее перспективного бессвинцового материала, альтернативного широко используемому, но токсичному титанату-цирконату свинца ( $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ , PZT) [1]. Преимуществами KNN по сравнению с другими возможными альтернативами PZT являются высокая температура Кюри и температурная стабильность пьезоэлектрических показателей [2]. Серьезным ограничением для масштабной замены керамики PZT на KNN являются затруднения, возникающие при обжиге: узкий интервал спекания, различие коэффициентов диффузии  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  и летучесть этих ионов при высокой температуре [3]. Это приводит к образованию побочных фаз, неравномерному росту зерен и резкому ухудшению пьезоэлектрических свойств материала [2]. Важная задача для технологии керамики KNN состоит в смещении интервала спекания в область более низких температур. Одним из путей решения этой задачи является разработка новых подходов к синтезу активного к спеканию порошка KNN [4]. Ранее была показана эффективность использования среды водяного пара ниже критической точки, а также сверхкритического водного флюида для синтеза простых и сложных оксидов — сырья для изготовления керамики [5]. В частности, синтезированный в таких условиях  $\text{BaTiO}_3$  превосходил по своим фазовым и морфологическим характеристикам подобный порошок, полученный путем твердофазного синтеза [6]. Порошки  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  отличались низким содержанием воды по сравнению с продуктами гидротермального синтеза в растворе [7,8]. Указанные особенности синтезированных порошков способствуют достижению

высокой плотности керамики, в том числе пьезоэлектрической [9]. Цель настоящей работы заключается в оценке возможности применения метода синтеза в среде водяного пара к порошку KNN для последующего изготовления пьезоэлектрической керамики. Наряду с традиционным способом формования в работе использован метод лазерной стереолитографии (англ. laser stereolithography apparatus, SLA), перспективный для создания изделий сложной формы и на данный момент малоизученный в отношении керамики KNN [10,11].

Синтез порошка KNN проводился в лабораторных автоклавах из нержавеющей стали объемом 200 мл. Смесь реагентов массой 134.724 г ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  взяты с учетом следующих мольных соотношений:  $\text{KOH}/\text{NaOH} = 5$ ,  $\text{NaOH}/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1.1$ ) была обработана в

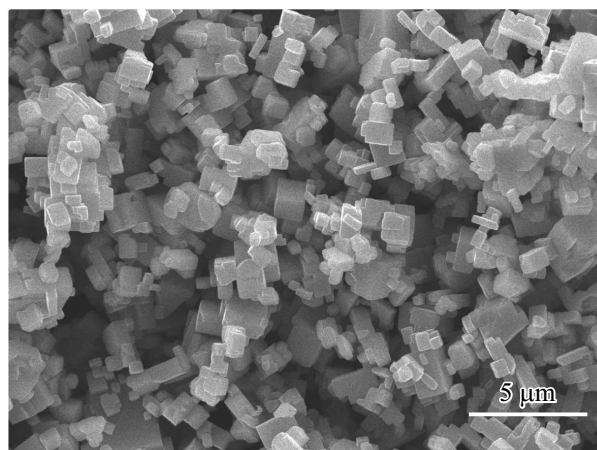
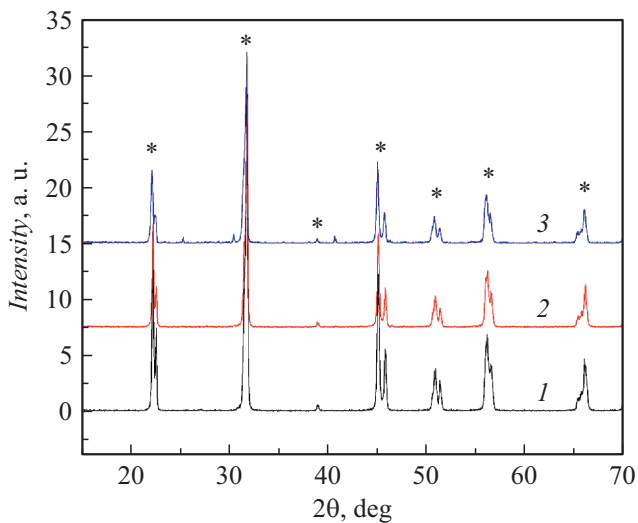


Рис. 1. Морфология синтезированного порошка KNN.



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов синтезированного порошка (1) и керамики KNN, изготовленной по традиционной технологии (2) и с помощью SLA (3). Звездочкой отмечены рефлексы, соответствующие орторомбической фазе  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ .

среде водяного пара при температуре  $260^\circ\text{C}$  и равновесном давлении  $4.69\text{ MPa}$  в течение  $24\text{ h}$ . Избыток щелочей в реакционной смеси необходим для поддержания процесса на завершающей стадии и полного превращения  $Nb_2O_5$  в продукт. Избыток ионов калия по отношению к ионам натрия обусловлен их различной подвижностью в гидротермальных условиях. Полученный продукт был промыт от избытка щелочей дистиллированной водой и

высушен на воздухе при  $70^\circ\text{C}$  в течение  $12\text{ h}$ . Изготовление керамики по традиционной технологии включало приготовление пресс-порошка с  $5\text{ wt.}\%$  парафина и одноосное прессование заготовок при давлении  $100\text{ MPa}$ . При изготовлении керамики с помощью SLA подготавливались полимерно-керамические пасты на основе ди- и триакрилатных мономеров и порошка KNN с наполнением  $52.45\text{--}52.47\text{ vol.}\%$ . Удаление органических связующих проводилось на воздухе согласно температурному режиму, описанному в [12]. Обжиг образцов осуществлялся на воздухе при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение  $1\text{ h}$ .

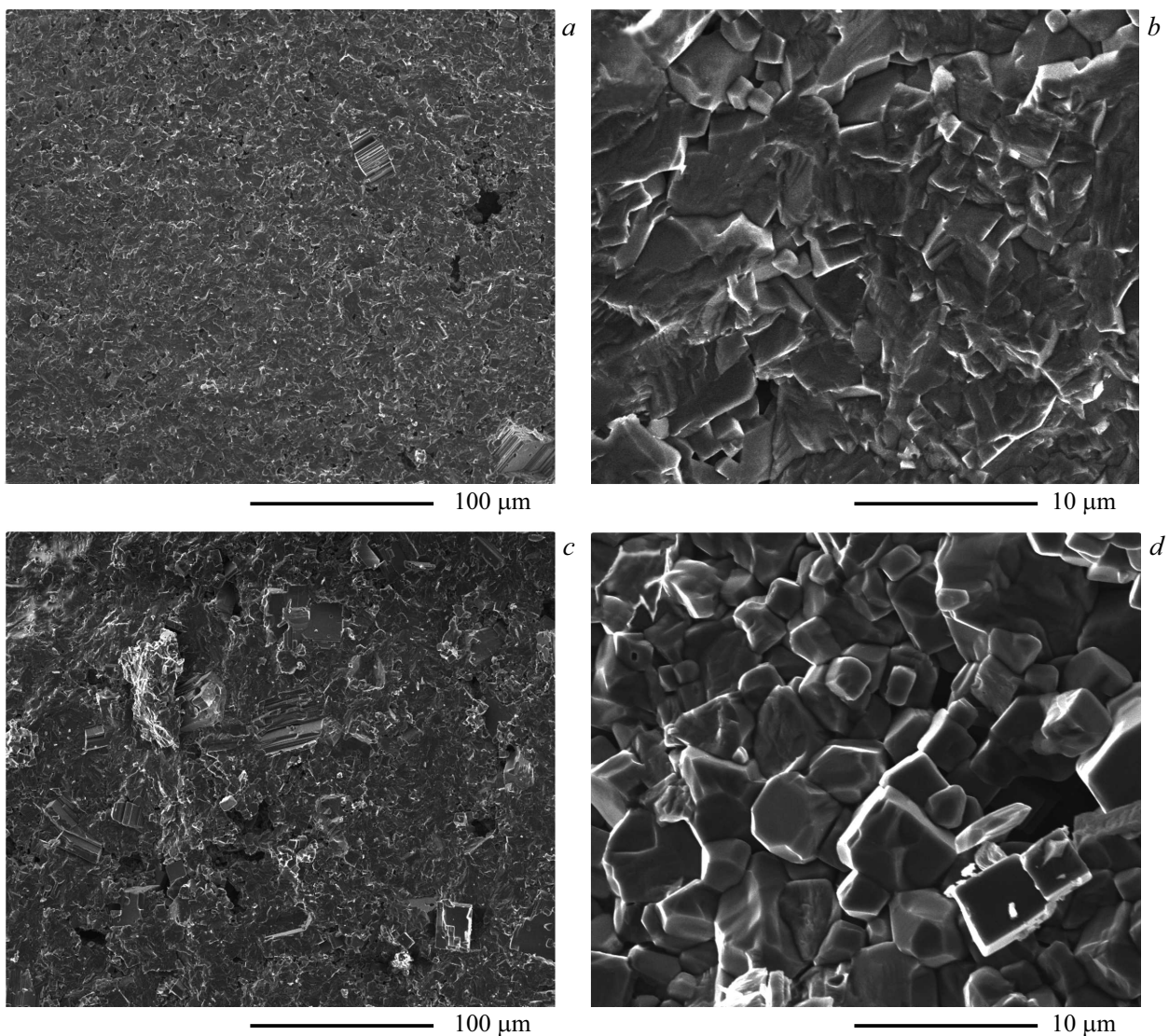
Частицы синтезированного порошка имеют характерную для KNN призматическую форму и диапазон размеров от  $300\text{ nm}$  до  $3.1\text{ }\mu\text{m}$  (рис. 1). Положения основных рефлексов на дифрактограммах порошка и керамики (рис. 2) соответствуют орторомбической модификации  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (#2300499, Crystallography Open Database [13]). На дифрактограмме керамики, изготовленной методом SLA, помимо основных проявляются слабые рефлексы побочных фаз, которые могут быть связаны с образованием полиниобатов при обжиге из-за высоких и существенно различающихся значений летучести  $K^+$  и  $Na^+$  [2].

Механическое сдавливание заготовки при прессовании способствует возникновению контактов между частицами порошка, а также микронапряжений на их поверхности. При формовании посредством SLA межчастичные контакты в основном возникают на стадии удаления связующего. При этом частицы локально имеют укладку, близкую к свободной. В образцах, прошедших процедуру прессования, средний размер зерен

Свойства керамики KNN, изготовленной по традиционной керамической технологии и с помощью метода лазерной стереолитографии

Способ изготовления	Наименование образца/источник	$T_{sint}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{rel}, \%$	$\varepsilon$	$\text{tg } \delta$	$R, \text{ M}\Omega$	$d_{33}, \text{ pC/N}$	$d_{31}, \text{ pC/N}$
Результаты настоящей работы								
Традиционный	KNN-T1	1100	78	411	0.358	0.13	48	-29
	KNN-T2		83	206	0.015	0.17	74	-57
	KNN-T3		85	209	0.012	0.19	83	-65
С помощью SLA	KNN-A1		80	571	0.404	0.23	60	-48
	KNN-A2		78	246	0.033	0.24	71	-55
	KNN-A3		66	314	0.042	0.23	64	-45
Данные других авторов								
Традиционный	[4]	970	79	197	0.04	—	86	—
		1000	81	205	0.04	—	113	—
		1030	86	206	0.05	—	114	—
		1060	88	362	0.05	—	119	—
		1090	89	130	0.09	—	46	—
	[14] [15] [16]	1070	91	310	0.03	—	75	—
		1100	91	199	0.03	—	85	—
		1130	81	434	0.062	—	—	—

Примечание.  $T_{sint}$  — температура обжига,  $\rho_{rel}$  — относительная плотность,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\text{tg } \delta$  — тангенс угла диэлектрических потерь,  $R$  — сопротивление,  $d_{33}, d_{31}$  — пьезоэлектрические модули.



**Рис. 3.** Микроструктура керамики KNN, изготовленной по традиционной технологии (*a, b*) и с помощью метода лазерной стереолитографии (*c, d*).

( $2.6\ \mu\text{m}$ ) превышает таковой у образцов после SLA ( $1.9\ \mu\text{m}$ ) при одинаковых условиях обжига (рис. 3). По сравнению с керамикой KNN после прессования (рис. 3, *a, b*) SLA-образцы менее однородны, что выражается в чередовании областей с различной степенью уплотнения и формировании крупных пор размером до десятков микрометров (рис. 3, *c, d*). Прессованные образцы имеют несколько более высокие значения относительной плотности (в среднем 80%), измеренной методом керосинонасыщения, по сравнению с SLA-образцами (в среднем 77%) (см. таблицу).

Результаты измерения пьезоэлектрических характеристик изготовленных образцов керамики KNN приведены в таблице. Способ формования не оказывает существенного влияния на исследованные характеристики. При сопоставимых значениях плотности материалов пьезосвойства образцов, полученных в настоящей работе, ока-

зываются сопоставимы с данными других авторов. Следует отметить низкие диэлектрические потери керамики, изготовленной по традиционной технологии (образцы KNN-T2 и KNN-T3), а также высокую проницаемость образцов после SLA. При повышении температуры обжига керамики KNN вместе с увеличением плотности часто наблюдается падение  $d_{33}$  из-за частичного испарения ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  [4]. Невысокие значения  $d_{33}$  в настоящей работе могут объясняться более жесткими условиями обжига по сравнению с рассмотренными примерами из литературы. Также нарушение стехиометрии при обжиге может служить причиной повышенных диэлектрических потерь некоторых образцов (KNN-T1 и KNN-A1).

На основе порошка KNN, впервые синтезированного в среде водяного пара, без специального подбора условий традиционным и аддитивным методами уда-

лось изготовить керамику с фазовыми, структурными и пьезоэлектрическими характеристиками, близкими к известным из литературы. В дальнейшем совершенствование морфологии порошка за счет изменения режима синтеза позволит повысить его спекаемость и понизить температуру, необходимую для обжига плотной керамики с сохранением исходного соотношения ионов щелочных металлов и высокими пьезоэлектрическими показателями.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность А.Г. Сегалло (АО „НИИ „ЭЛПА“) за помощь в измерении пьезоэлектрических свойств.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00780).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J. Rödel, K.G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1659 (2015). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013
- [2] P. Pop-Ghe, N. Stock, E. Quandt, *Sci Rep.*, **9**, 19775 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-56389-9
- [3] B. Malič, J. Koruza, J. Hreščak, J. Bernard, K. Wang, J.G. Fisher, A. Benčan, *Materials*, **8**, 8117 (2015). DOI: 10.3390/ma8125449
- [4] J.-Q. Zhao, Y.-G. Liu, M.-H. Fang, Z.-H. Huang, T.-H. Zhang, *J. Electroceram.*, **32**, 255 (2014). DOI: 10.1007/s10832-013-9883-z
- [5] M.N. Danchevskaya, Yu.D. Ivakin, S.N. Torbin, G.P. Muravieva, O.G. Ovchinnikova, *J. Mater. Sci.*, **41**, 1385 (2006). DOI: 10.1007/s10853-006-7411-0
- [6] A.A. Kholodkova, M.N. Danchevskaya, Yu.D. Ivakin, A.D. Smirnov, S.G. Ponomarev, A.S. Fionov, V.V. Kolesov, *Ceram Int.*, **45**, 23050 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.07.353
- [7] A.A. Kholodkova, M.N. Danchevskaya, Yu.D. Ivakin, G.P. Muravieva, A.S. Tyablikov, *J. Supercrit. Fluids*, **117**, 194 (2016). DOI: 10.1016/j.supflu.2016.06.018
- [8] V.A. Kreisberg, Yu.D. Ivakin, M.N. Danchevskaya, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39**, 508 (2019). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.031
- [9] A.A. Kholodkova, S.G. Ponomarev, A.D. Smirnov, Yu.D. Ivakin, M.N. Danchevskaya, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **447**, 012074 (2018). DOI: 10.1088/1757-899X/447/1/012074
- [10] W. Chen, F. Wang, K. Yan, Y. Zhang, D. Wu, *Ceram. Int.*, **45**, 4880 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.11.185
- [11] L. Zhang, T. Wang, J. Sun, X. Chen, X. Hong, P. Zhou, J. Bai, *J. Micromech. Mol. Phys.*, **5**, 2050011 (2020). DOI: 10.1142/S2424913020500113
- [12] A. Smirnov, S. Chugunov, A. Kholodkova, M. Isachenkov, A. Tikhonov, O. Dubinin, I. Shishkovsky, *Materials*, **15**, 960 (2022). DOI: 10.3390/ma15030960
- [13] A. Vaitkus, A. Merkys, S. Gražulis, *J. Appl. Crystallogr.*, **54**, 661 (2021). DOI: 10.1107/S1600576720016532
- [14] J. Ryu, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, D.-S. Park, W.-H. Yoon, K.-Y. Kim, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **54**, 2510 (2007). DOI: 10.1109/TUFFC.2007.569
- [15] B. Ponraj, K.B.R. Varma, *Integr. Ferroelectrics*, **176**, 257 (2016). DOI: 10.1080/10584587.2016.1252659
- [16] P.D. Gio, T.T. Bau, N.V. Hoai, N.Q. Nam, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, **8**, 1 (2020). DOI: 10.4236/msce.2020.87001