

具有优异储能性能与充放电特性的类线性 NaNbO_3 基无铅弛豫反铁电陶瓷

石睿健, 雷俊伟, 张 伟, 谢爱文, 左如忠

(安徽工程大学 材料科学与工程学院, 先进陶瓷研究中心, 芜湖 241000)

摘 要: 反铁电材料由于电场诱导的反铁电-铁电相变而在高性能介质储能电容器应用中显示出极大的潜力。然而, 场致相变带来大的极化滞后使得反铁电材料难以同时获得高储能密度(W_{rec})和高储能效率(η)。本工作通过在 $0.76\text{NaNbO}_3\text{-}0.24(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 中引入第三组元 $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 调控其弛豫特性, 改善了 NaNbO_3 基无铅反铁电陶瓷的储能性能。采用传统固相合成法制备了 $(0.76-x)\text{NaNbO}_3\text{-}0.24(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 无铅弛豫反铁电陶瓷材料, 并研究了该材料的相结构、微观形貌以及介电、储能和充放电特性。结果表明, 引入 $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 在不改变基体反铁电正交 R 相结构的基础上明显增强了陶瓷的介电弛豫特性, 显著减小了陶瓷的极化滞后性。特别是在 $x=0.050$ 组成中实现了具有极低滞后的类线性电滞回线。同时, 陶瓷的显微形貌还得到明显改善, 介电常数降低, 击穿场强显著提高。因此, $x=0.050$ 的组成在 30 kV/mm 的中等电场下同时获得了高的储能密度 $W_{\text{rec}}=3.5\text{ J/cm}^3$ 与储能效率 $\eta=93\%$ 。此外, $x=0.050$ 组成还显示出优异的充放电特性, 在 20 kV/mm 下具有高功率密度 $P_D=131(1\pm1\%)\text{ MW/cm}^3$ 、高放电能量密度 $W_D=1.66(1\pm6\%)\text{ J/cm}^3$ 以及快的放电速率 $t_{0.9}<290\text{ ns}$ 。该充放电特性在 $25\sim125\text{ }^\circ\text{C}$ 的宽温区内保持良好的稳定性。这些研究结果表明, $0.71\text{NaNbO}_3\text{-}0.24(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.050\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷是一种非常有应用潜力的高功率储能电容器介质材料。

关 键 词: 无铅陶瓷; 反铁电; 介电弛豫; 储能性能; 充放电特性

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)04-0423-09

Linear-like NaNbO_3 -based Lead-free Relaxor Antiferroelectric Ceramics with Excellent Energy-storage and Charge-discharge Properties

SHI Ruijian, LEI Junwei, ZHANG Yi, XIE Aiwen, ZUO Ruzhong

(Center for Advanced Ceramics, School of Materials Science and Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract: Antiferroelectric (AFE) materials exhibit great potential in the application of high-performance dielectric energy storage capacitors due to their electric field-induced AFE-ferroelectric (FE) phase transition. However, the large hysteresis of field-induced phase transition makes it difficult to simultaneously achieve high energy-storage density

收稿日期: 2023-10-20; 收到修改稿日期: 2023-12-10; 网络出版日期: 2024-01-08

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3807403); 安徽省高校创新团队项目(2022AH010058); 国家自然科学基金(52302131); 安徽省自然科学基金(2308085QE140)

National Key R&D Program of China (2022YFB3807403); Innovation Team Project in Universities and Colleges (2022AH010058); National Natural Science Foundation of China (52302131); Natural Science Foundation of Anhui Province (2308085QE140)

作者简介: 石睿健(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1092348993@qq.com

SHI Ruijian (1998-), male, Master candidate. E-mail: 1092348993@qq.com

通信作者: 谢爱文, 讲师. E-mail: xieaiwen@ahpu.edu.cn; 左如忠, 教授. E-mail: zuoruzhong@ahpu.edu.cn

XIE Aiwen, lecturer. E-mail: xieaiwen@ahpu.edu.cn; ZUO Ruzhong, professor. E-mail: zuoruzhong@ahpu.edu.cn

(W_{rec}) and efficiency (η) for AFEs. This work improved the energy-storage performance of NaNbO_3 -based lead-free AFE ceramics by introducing the third group $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ into $0.76\text{NaNbO}_3\text{-}0.24(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ to regulate its relaxation characteristics. Novel lead-free AFE ceramics, $(0.76-x)\text{NaNbO}_3\text{-}0.24(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, were prepared by a traditional solid-state reaction method. Their phase structure and microstructure as well as dielectric, energy-storage, and charge-discharge characteristics were studied. The results indicated that introduction of $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ obviously enhanced the dielectric relaxor behavior of the matrix without changing its AFE R-phase structure, which led to the significantly reduced polarization hysteresis. Especially, a linear-like polarization-field hysteresis loop with extremely-low hysteresis was obtained in the composition of $x=0.050$. At the same time, microstructure of the ceramic was effectively optimized, its dielectric constant decreased, and its breakdown strength had significant enhanced. As a result, a high $W_{\text{rec}}=3.5\text{ J/cm}^3$ and a high $\eta=93\%$ were simultaneously achieved under a moderate electric field of 30 kV/mm in the $x=0.050$ ceramic. Moreover, the $x=0.050$ ceramic also exhibited excellent charge-discharge characteristics with a high-power density $P_D=131(1\pm1\%)\text{ MW/cm}^3$, a high discharge energy density $W_D=1.66(1\pm6\%)\text{ J/cm}^3$ and a fast discharge rate $t_{0.9}<290\text{ ns}$ at 20 kV/mm . The charge-discharge properties maintained good stability within a wide temperature range of $25\text{--}125\text{ }^\circ\text{C}$. These results indicate that $0.71\text{NaNbO}_3\text{-}0.24(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.050\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics can be expected to be applied in high-power energy-storage capacitors.

Key words: lead-free ceramic; antiferroelectric; relaxor behavior; energy-storage property; charge-discharge characteristic

电介质储能电容器具有高功率密度、快速充放电特性以及高稳定性,在脉冲功率系统中具有极大的应用潜力。然而,其储能密度(W_{rec})一般较低,且往往易受储能效率(η)的制约。 W_{rec} 低不利于器件的小型化和轻型化; η 低则使得更多的电能被转化为热能,容易引起电容器在服役中的失效。因此,协同提升 W_{rec} 和 η 成为电介质储能材料研究中长期难以解决的难题。反铁电材料由于电场诱导的可逆反铁电-铁电相变,通常表现出双电滞回线,具有较大的极化强度(P_{max})和近零的剩余极化强度(P_r)^[1-3]。这种独特的极化-电场响应特性使得反铁电材料容易实现较大的 W_{rec} ^[4-7]。然而场致相变的大滞后性使得反铁电材料的 η 通常较低。因此,近年来人们对反铁电储能材料进行了大量的改性研究,其中无铅反铁电材料以其绿色环保性更是成为研究的热点^[4, 8-11]。

在为数不多的无铅反铁电体系中, NaNbO_3 (NN)基陶瓷材料由于其相对较低的成本、较高的禁带宽度以及复杂的相结构,在介电储能领域引发研究者们越来越多的关注。纯 NN 陶瓷在室温下表现出反铁电正交 P 相(Pbma 空间群)结构,并在升温至约 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 时转变为反铁电正交 R 相(Pnma 空间群)结构^[12-13]。由于室温下反铁电 P 相与铁电正交 Q 相($\text{P}2_1\text{ma}$)之间较小的自由能差异,使得纯 NN 陶瓷在电场下会发生不可逆反铁电-铁电相变,导致储能性能

较差($W_{\text{rec}}<0.3\text{ J/cm}^3$, $\eta<30\%$)。因此,国内外研究人员采用离子取代、掺杂以及特殊烧结工艺等方法对 NN 陶瓷进行改性,旨在稳定其反铁电 P 相并获得双电滞回线。研究发现,添加少量具有较低容差因子或较低 B 位离子极化率的第二元 ABO_3 能够有效提高反铁电 P 相的稳定性,从而增强场致反铁电-铁电相变的可逆性并获得可重复的双电滞回线。这是由于 NN 陶瓷的反铁电性的起源主要与 Nb 离子的反平行位移及氧八面体倾斜有关^[14-17]。通过上述改性措施,反铁电 P 相的储能性能得到明显改善,如在无铅反铁电 NaNbO_3 中加入具有低容差因子的 CaZrO_3 或低 B 位离子极化率的 NaSbO_3 分别获得了 0.55 和 3.4 J/cm^3 的 W_{rec} ^[18-19]。然而,目前报道过的 NN 基反铁电 P 相陶瓷的 η 一般低于 60% 。这是由于反铁电 P 相的一级场致相变的滞后性大。与反铁电 P 相比,NN 陶瓷高温下的反铁电 R 相可以通过进一步提高第二元 ABO_3 的含量被稳定至室温。P-R 一级相变温度降低与组成诱导的反铁畸变增强密切相关。研究表明被稳定至室温的反铁电 R 相不仅显示完全可逆的场致反铁电-铁电相变,同时也具有明显的介电弛豫特性,其介电弛豫特性来源于纳米级反铁电畴^[20]。与反铁电 P 相的长程有序宏畴相比,反铁电 R 相的短程有序纳米畴使得其表现出低滞后的“瘦细”双电滞回线。因此,NN 基弛豫反铁电 R 相陶

瓷在储能电容器应用方面显示出更大的潜力。然而,即便在弛豫反铁电材料中场致反铁电-铁电相变的滞后性仍难以避免,使得其 η 难以超过 90%。

NN- $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (NN-BNT)二元系陶瓷的多尺度结构特征及电学性能演变近期得到了系统且细致的研究。当 BNT 的含量为 18%~30%时, NN-BNT 陶瓷具有纯的弛豫反铁电 R 相结构,并且储能性能出色^[13]。本研究选择 0.76NN-0.24BNT 组成为基体,通过引入第三组元 $\text{Bi}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_3$ (BMT)构建 $(0.76-x)\text{NN}-0.24\text{BNT}-x\text{BMT}$ 三元系固溶体。BMT 是一种具有较小容差因子的复合钙钛矿材料,加入之后应当有利于进一步稳定反铁电相并增强介电弛豫效应。此外,加入具有 6s 孤电子对的 Bi 离子有利于获得高的极化强度^[21]。当 $x=0.050$ 时,实现了 W_{rec} 和 η 的协同提高, W_{rec} 高达 3.5 J/cm^3 , η 高达 93%。本工作为改善反铁电陶瓷的储能性能提供了一种有效的策略。

1 实验方法

1.1 样品制备

以高纯度(>99%)的 Na_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 MgO 和 TiO_2 为原料,采用常规固相反应法制备 $(0.76-x)\text{NN}-0.24\text{BNT}-x\text{BMT}$ ($x=0\sim0.075$) 固溶体陶瓷。将原料按化学计算比称重后放入尼龙罐中,以氧化锆球为磨球、无水乙醇为介质,混合行星球磨 4 h。球磨后的浆料经干燥后在 900°C 下煅烧 4 h。将煅烧好的粉末再次球磨 6 h,然后烘干,并加入聚乙烯醇(PVA)造粒。采用双向压制方法将造粒后的粉末压制成 $\phi 10 \text{ mm}$ 的圆片。最后,将圆片样品放入密封坩埚并置于马弗炉中,以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 600°C 并保温 2 h 以去除 PVA,然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1200\sim1260^\circ\text{C}$ 并烧结 2 h。机械磨抛烧结样品至不同厚度并覆盖银电极以用于不同电性能测试。

1.2 样品表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, D/Max-RB, Rigaku)研究陶瓷的晶体结构。使用场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8020, JEOL)观察陶瓷的晶粒形貌。在 SEM 观察之前,需要将样品抛光并在 $1100\sim1150^\circ\text{C}$ 下热腐蚀 20 min。介电性能利用 LCR 电桥(Agilent E4980A)在 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率下测试,频率范围为 $1 \text{ kHz}\sim 1 \text{ MHz}$ 。陶瓷的击穿场强 E_B 测试在室温下使用耐压测试装置(BDJC-50KV, 北广精仪)进行。陶瓷的电滞回线在室温下利用铁电测试系统(Precision multiferroelectri, Radiant Technologies Inc.)

进行测试,测试频率为 10 Hz。通过充放电测试系统(CFD-003, 同果)测试陶瓷材料的充放电特性。用于 E_B 、电滞回线及充放电测试的样品的电极直径为 1 mm,厚度为 0.1 mm。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1(a)为 $(0.76-x)\text{NN}-0.24\text{BNT}-x\text{BMT}$ 不同组成的室温 XRD 图谱。从图中可以看出,所有组成陶瓷均显示纯的钙钛矿结构,说明 BMT 能够完全进入 0.76NN-0.24BNT 的晶格。由图 1(b, c)可见,所有组成均显示(200)单峰以及(110)单峰,这是由于反铁电 R 相具有短程有序的纳米畴,而在宏观上表现为伪立方相结构。随着 x 增加, (200)和(110)两个特征峰均逐渐向低角度偏移,说明加入 BMT 增加了晶胞体积。为了进一步分析 $(0.76-x)\text{NN}-0.24\text{BNT}-x\text{BMT}$ 陶瓷相结构随组成的演变过程,对全谱 XRD 进行 Rietveld 结构精修,精修的结果如图 2 所示。根据文献报道, 0.76NN-0.24BNT 应呈现单一的反铁电 R 相结构,具有 Pnma 空间群^[13]。因此,对所有组成采用 Pnma 空间群进行拟合,拟合后的结构参数及误差因子列于表 1 中。可信度因子 R_{wp} 、 R_p 和拟合优度(χ^2)分别在 4.99%~6.27%、3.56%~4.05%和 2.96~4.17 之间,表明所选结构模型具有较高的可靠性。随着 BMT 含量增加,陶瓷的晶胞体积逐渐增大,这与图 1 中的结果相一致。这是由于 B 位较大离子半径的 Mg^{2+} (0.072 nm)取代 Nb^{5+} (0.064 nm),造成了晶胞体积膨胀^[22]。反铁电 R 相的晶胞参数为理想立方钙钛矿晶胞的 $2 \times 2 \times 6$ 倍。这是由于它具有 $a^-b^+c^*$ ($c^*=A0CA0C$)复杂八面体倾斜系统。根据精修得到的晶胞参数可以计算晶格常数比 c_p/a_p 、

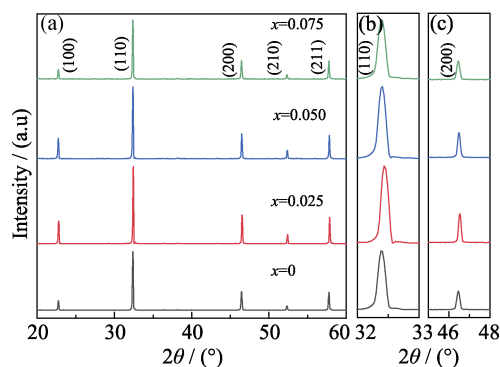


图 1 不同组分 $(0.76-x)\text{NN}-0.24\text{BNT}-x\text{BMT}$ 陶瓷的室温 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $(0.76-x)\text{NN}-0.24\text{BNT}-x\text{BMT}$ ceramics with different composition at room temperature

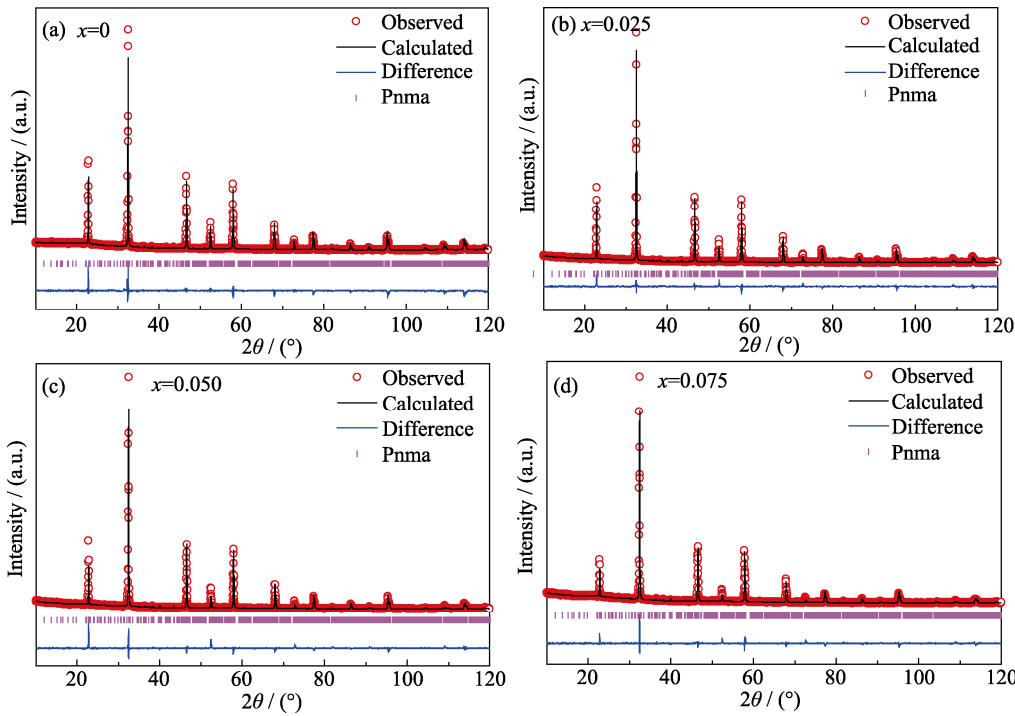


图 2 不同组分(0.76-*x*)NN-0.24BNT-*x*BMT 陶瓷的全谱 XRD 结构精修

Fig. 2 Rietveld refinement results of XRD patterns for (0.76-*x*)NN-0.24BNT-*x*BMT ceramics with different compositions (a) *x*=0; (b) *x*=0.025; (c) *x*=0.050; (d) *x*=0.075

表 1 全谱拟合的(0.76-*x*)NN-0.24BNT-*x*BMT 陶瓷精修结果参数

Table 1 Refined structural parameters of full spectrum fitting for (0.76-*x*)NN-0.24BNT-*x*BMT ceramics

<i>x</i>	Space group	Lattice parameters	<i>V</i> /nm ³	<i>R</i> _{wp} /%	<i>R</i> _p /%	χ ²
0	Pnma	<i>a</i> =0.77920 nm, <i>b</i> =0.77852 nm, <i>c</i> =2.33854 nm, α=β=γ=90°	1.418608	5.35	3.70	3.62
0.025	Pnma	<i>a</i> =0.77965 nm, <i>b</i> =0.77897 nm, <i>c</i> =2.34045 nm, α=β=γ=90°	1.421413	5.20	3.62	3.59
0.050	Pnma	<i>a</i> =0.77899 nm, <i>b</i> =0.77995 nm, <i>c</i> =2.33913 nm, α=β=γ=90°	1.421193	6.27	4.05	4.17
0.075	Pnma	<i>a</i> =0.78060 nm, <i>b</i> =0.78000 nm, <i>c</i> =2.34481 nm, α=β=γ=90°	1.427666	4.99	3.56	2.96

c_p/b_p 以及 a_p/b_p , 见图 3。由图 3 可知, 晶格常数比 c_p/a_p 、 c_p/b_p 以及 a_p/b_p 均在 0.998~1.002 范围内。报道的纯 NN 基陶瓷反铁电 P 相的晶格常数比通常高于 1.008, 相比之下, 反铁电 R 相的晶格常数比极小(接近 1), 说明其具有较高的对称性。这导致其弱晶格畸变难以通过常规 XRD 检测出, 如图 1(b, c) 所示。

2.2 显微形貌分析

图 4(a~d)显示了不同组成(0.76-*x*)NN-0.24BNT-*x*BMT 陶瓷在其最佳烧结温度下抛光热腐蚀后的表面 SEM 照片。从图中可以看出, 所有陶瓷样品均表现出致密的显微结构, 晶界处没有观察到明显的气孔。通过 Nano Measurer 软件统计不同组成陶瓷的晶粒尺寸, 从而得到晶粒尺寸分布图和平均晶粒尺寸, 如图 4(e~h)所示。结果表明, 随着 BMT 的加入, 陶瓷的晶粒尺寸从~2.6 μm(*x*=0)降低到~1.6 μm(*x*=

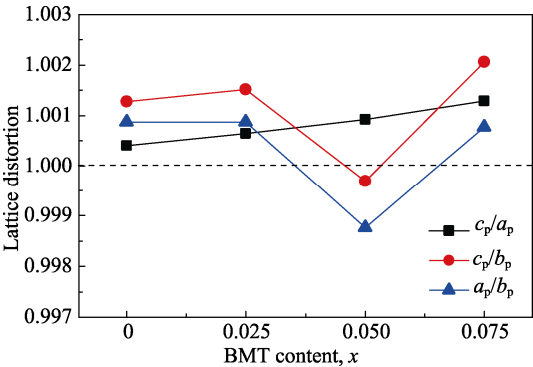


图 3 (0.76-*x*)NN-0.24BNT-*x*BMT 陶瓷的晶格常数比随组成的变化

Fig. 3 Evolution of lattice constant ratios for (0.76-*x*)NN-0.24BNT-*x*BMT ceramics with composition

0.025), 说明引入 BMT 可以有效减小陶瓷的晶粒尺寸。但是随着 BMT 含量的增加, 晶粒形貌和大小并没有出现明显变化, 说明 BMT 含量增加对陶瓷

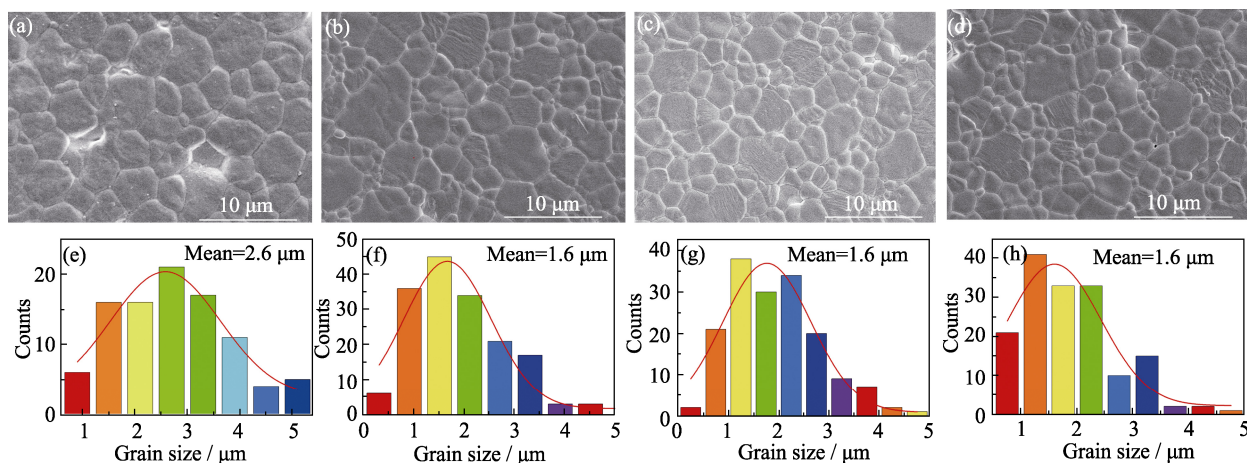


图4 (0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT 陶瓷样品热腐蚀表面的晶粒形貌及相应晶粒分布图

Fig. 4 Grains morphologies of thermally etched surfaces of (0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT ceramics and corresponding grain distributions

显微形貌几乎无影响。

2.3 介电性能分析

图 5(a)为(0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT 陶瓷在不同频率下的介电常数(ϵ_r)随温度的变化曲线。由图可知, 0.76NN-0.24BNT陶瓷在低温下可以观察到1个介电异常峰, 该介电异常峰与升温过程中铁电 N 相到反铁电 R 相的相变有关。随着 BMT 含量增大, 该介电异常峰先往高温方向移动, 然后逐渐往低温度方向移动, 同时伴随着最大介电常数出现先增大后减小的趋势。这说明加入少量 BMT 能够增强 0.76NN-0.24BNT 体系的铁电性, 而加入高含量 BMT 弱化了铁电性并增强了介电弛豫特性。尽管 N-R 相变温度随组成发生变化, 但是其仍然位于室温以下。因此, 本工作制备的不同组成(0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT 陶瓷的室温相结构均为反铁电 R 相, 这与图 1 中 XRD 的结果一致。此外, 图 5(b)显示了不同组成(0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT 陶瓷的介电损耗($\tan\delta$)随温度变化的曲线。从图中可以看出, 在-50~150 °C 的宽温度范围内所有组成均显

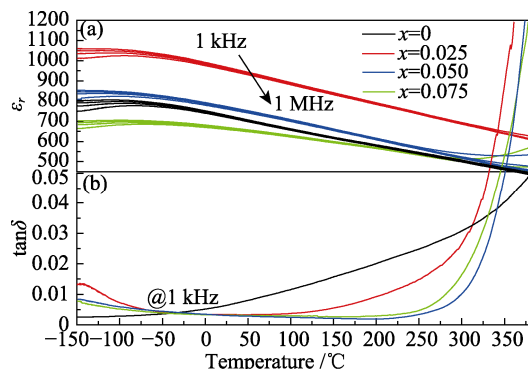


图5 (0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT 陶瓷的介电常数和介电损耗随温度的变化曲线

Fig. 5 Temperature dependent curves of ϵ_r and $\tan\delta$ of (0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT ceramics

示较低的介电损耗($\tan\delta < 0.01$), 这应当与陶瓷的致密度较高相关, 如图 4 所示。

2.4 电击穿性能分析

图 6(a)为(0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT 陶瓷 E_B 的威布尔分布图^[23]。其横轴为 $X_i = \ln E_i$, 纵轴为 $Y_i = \ln(-\ln(1-i/(n+1)))$, $p_i = i/(n+1)$ 其中 n 为样本总数, i 表示序列号, E_i 表示按升序排列的被测样本的实际 E_B 值。对实验数据进行线性拟合可以得到陶瓷的平均 E_B 。线性拟合曲线的斜率, 即威布尔模量 m , 可以用来评估 E_B 的分布。可以发现, 所有陶瓷的威布尔模量 m 均大于 6.0, 说明了拟合结果的可靠性。从拟合曲线与 $x=0$ 横轴的交点计算平均 E_B , 如图 6(b) 所示。(0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT 陶瓷的 E_B 随着 BMT 含量的增加先显著增加后基本保持不变。通常来说, 陶瓷的耐击穿性能与其显微结构密切相关^[24]。

特别是在高密度的基础上, 陶瓷的击穿场强通常与平均晶粒尺寸呈指数衰减关系, 即 $E_B \propto (G_a)^{-\alpha}$ ^[24]。这与具有较高电阻率的晶界含量的增加有关。因此, (0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT 陶瓷的 E_B 随组成的演变与其平均晶粒尺寸的变化密切相关(见图 4), 即由于引入的 BMT 晶粒尺寸出现明显降低, 此时陶瓷的击穿强度也随之显著增大。然而, 随着 BMT 含量继续增加, 陶瓷的平均晶粒尺寸并未出现进一步的变化, 但陶瓷的击穿强度仍然缓慢增加。这应当是由 BMT 含量增加使得室温介电常数与介电损耗降低所致, 如图 5 所示。

2.5 储能性能分析

图 7(a)为(0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT 陶瓷在 20 kV/mm 电场下的电滞回线。从图中可以看出 $x=0$ 组成仍然表现出较大的极化滞后, 因而其储能密度和储能效率均不大, 如图 7(b)所示。随着 BMT 的引入,

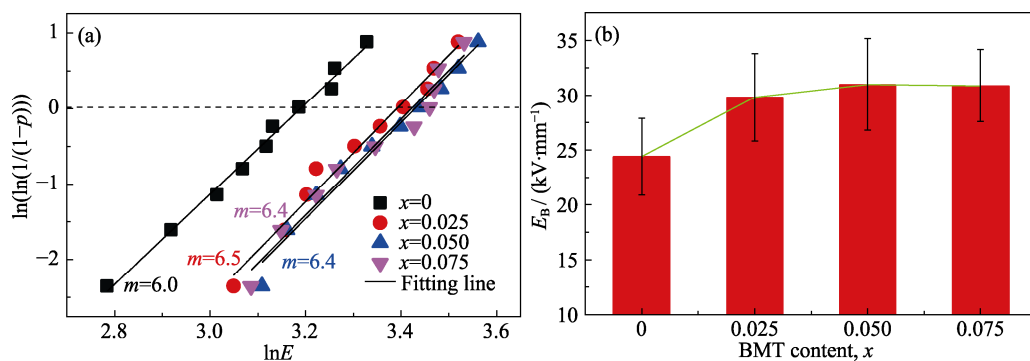


图 6 (0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT 陶瓷耐击穿性能的威布尔分布图(a)以及 E_B 随组成的变化(b)

Fig. 6 Weibull distributions of (0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT ceramics breakdown resistance (a) and variation of E_B with composition (b)

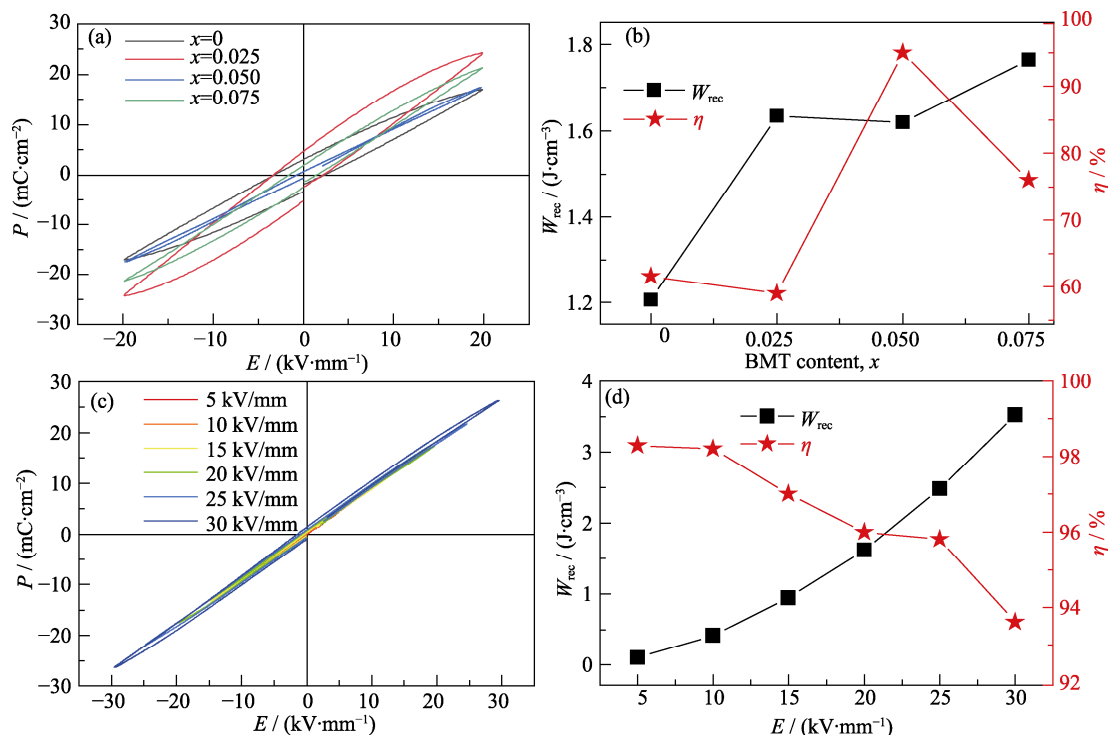


图 7 (0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT 陶瓷的储能性能

Fig. 7 Energy-storage properties of (0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT ceramics

(a, b) P - E hysteresis loops (a) and energy-storage performance (b) of different compositions measured at 20 kV/mm; (c, d) P - E hysteresis loops (c) and energy-storage performance (d) of the $x=0.050$ ceramic measured under different electric fields

陶瓷的最大极化强度从 $x=0$ 时的 $\sim 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增长到了 $x=0.025$ 时的 $\sim 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 这主要归因于引入具有 6s 孤电子对的 Bi 离子增大了对于极化的贡献^[21], 因此 $x=0.025$ 组成的储能密度出现了显著的增加 ($\sim 1.7 \text{ J}/\text{cm}^3$), 但由于 BMT 的含量较低, 体系的弛豫程度仍然较小, 所以储能效率并没有得到明显改善。随着 BMT 含量增加, $x=0.050$ 组成的储能效率增长到了 $\sim 96\%$, 与此同时储能密度基本维持不变。当 x 增加到 0.075 时, 尽管储能密度较之前的组成略微增加, 但储能效率却明显变差。综上, $x=0.050$ 组成的综合储能性能最为优异。

为了进一步研究 $x=0.050$ 组成的储能性能, 图 7(c)

展现了不同电场下 (5~30 kV/mm) 该组成的电滞回线, 相应的储能性能随电场的变化在图 7(d) 中给出。从图 7(c) 中可以得到, 在所有测试电场下该组成的电滞回线几乎完全呈现出近似线性的低滞后回线, 这应当与反铁电 R 相介电弛豫特性的增强相关。高介电弛豫特性通常意味着纳米电畴的形成。引入 BMT 可能进一步增强了基体陶瓷的局域组成无序, 使得内部随机场增强, 反铁电畴尺寸进一步减小。纳米反铁电畴在电场加载过程中向长程有序铁电畴的转变会被大的随机场阻碍, 而电场卸载过程中铁电畴向反铁电畴的转变过程会加快。因此, 增强介电弛豫特性会降低场致相变滞后性。 $x=0.050$ 组成的极化

强度随着外界电场增强而近似线性地增长, 但滞后性没有出现明显增强。滞后性极低、且对电场不敏感, 其应当还与在 5~30 kV/mm 电场下 $x=0.050$ 组成的场致反铁电—铁电相变未完全发生有关。极化增强应当主要来源于反铁电纳米畴的取向以及向反铁电微畴的长大。从图 7(d) 可以看见, 在电场从 5 kV/mm 增加到 30 kV/mm 的过程中, 该组成的储能密度从 $\sim 0.02 \text{ J/cm}^3$ 迅速增加到 3.5 J/cm^3 , 同时储能效率始终维持在 90% 之上 (93%~98%), 表明该组成具备优异的综合储能性能。

2.6 充放电性能分析

为了进一步评估 $(0.76-x)\text{NN}-0.24\text{BNT}-x\text{BMT}$ ($x=0.050$) 陶瓷的实际应用潜力, 测试了该陶瓷材料的充放电性能及其温度稳定性, 如图 8 和图 9 所示。图 8(a, b) 分别给出了 $x=0.050$ 组成陶瓷在不同电场下的过阻尼放电电流-时间 ($I-t$) 曲线和放电能量密度 (W_D) 随时间的变化曲线。 W_D 可通过如下公式(1)进行计算:

$$W_D = R \int I(t)^2 dt / V \quad (1)$$

其中, R 是负载电阻 (180Ω), V 是陶瓷的体积。从图 8(d) 中可以看出, 最大放电能量密度从 5 kV/mm 电场下的 $\sim 0.1 \text{ J/cm}^3$ 增长到 20 kV/mm 电场下的 $\sim 1.75 \text{ J/cm}^3$, 这一结果与通过电滞回线计算出的

理论储能密度基本相当。 $t_{0.9}$ 代表了释放 90% 所存储能量需要的时间, 从图中可以发现在不同电场下的 $t_{0.9}$ 在 200~290 ns 之间, 表明样品具有快速的充放电过程。充放电速率快主要是由弛豫反铁电相的高活性纳米畴在电场下的快速响应导致。图 8(c) 为 $x=0.050$ 组成陶瓷的欠阻尼的 $I-t$ 曲线。从图中可以看出不同电场下陶瓷所存储的电荷能够迅速释放, 并且只持续了非常短的时间 ($< 150 \text{ ns}$)。陶瓷的功率密度可通过如下公式(2)计算:

$$P_D = E \times I_{\max} / 2S \quad (2)$$

其中, E 、 $I_{\max}$ 和 S 分别代表了电场强度、最大电流强度以及陶瓷的电极面积。随着电场强度增大, P_D 从 5 kV/mm 下的 $\sim 10 \text{ MW/cm}^3$ 迅速增加到 20 kV/mm 下的 $\sim 132 \text{ MW/cm}^3$ 。陶瓷在过阻尼和欠阻尼状态下 W_D , $t_{0.9}$ 以及 P_D 随电场强度的变化表明 0.71NN-0.24BNT-0.050BMT 陶瓷具有优异的充放电性能。

图 9 给出了 $x=0.050$ 组成陶瓷在 20 kV/mm 电场下的充放电性能的温度稳定性。从图 9(a~c) 中可以看出, 在 25~125 °C 温区内, 过阻尼与欠阻尼 $I-t$ 曲线均显示出对温度的不敏感性。计算得到的 $W_D = 1.66(1 \pm 6\%) \text{ J/cm}^3$, $P_D = 131(1 \pm 1\%) \text{ MW/cm}^3$, $t_{0.9} < 290 \text{ ns}$, 如图 9(d) 所示, 表明 0.71NN-0.24BNT-0.050BMT 陶瓷具有优异的温度稳定性。

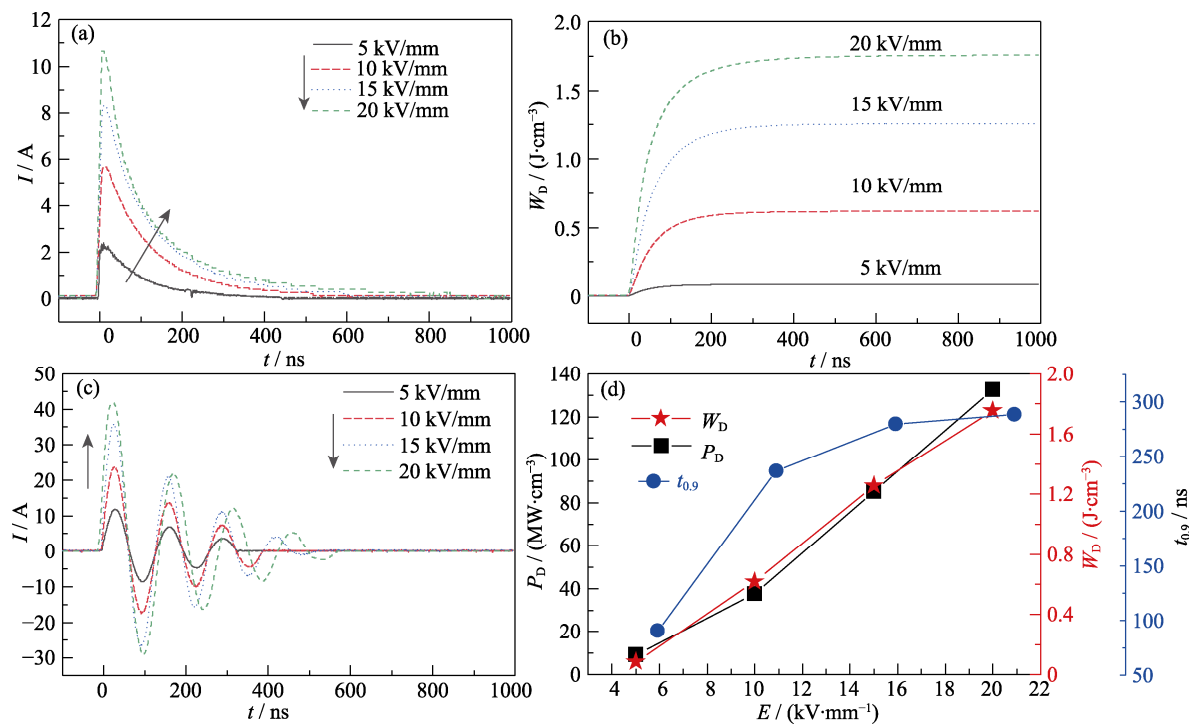


图 8 $(0.76-x)\text{NN}-0.24\text{BNT}-x\text{BMT}$ ($x=0.050$) 陶瓷的变电场充放电特性

Fig. 8 Electric field-dependent charge-discharge characteristics of $(0.76-x)\text{NN}-0.24\text{BNT}-x\text{BMT}$ ($x=0.050$) ceramics (a, b) Overdamped discharging current curves (a) and W_D versus time curves (b) of the $x=0.050$ ceramic under different electric fields; (c, d) Underdamped discharging curves (c) and variation of P_D , W_D , and $t_{0.9}$ (d) of the $x=0.050$ ceramics

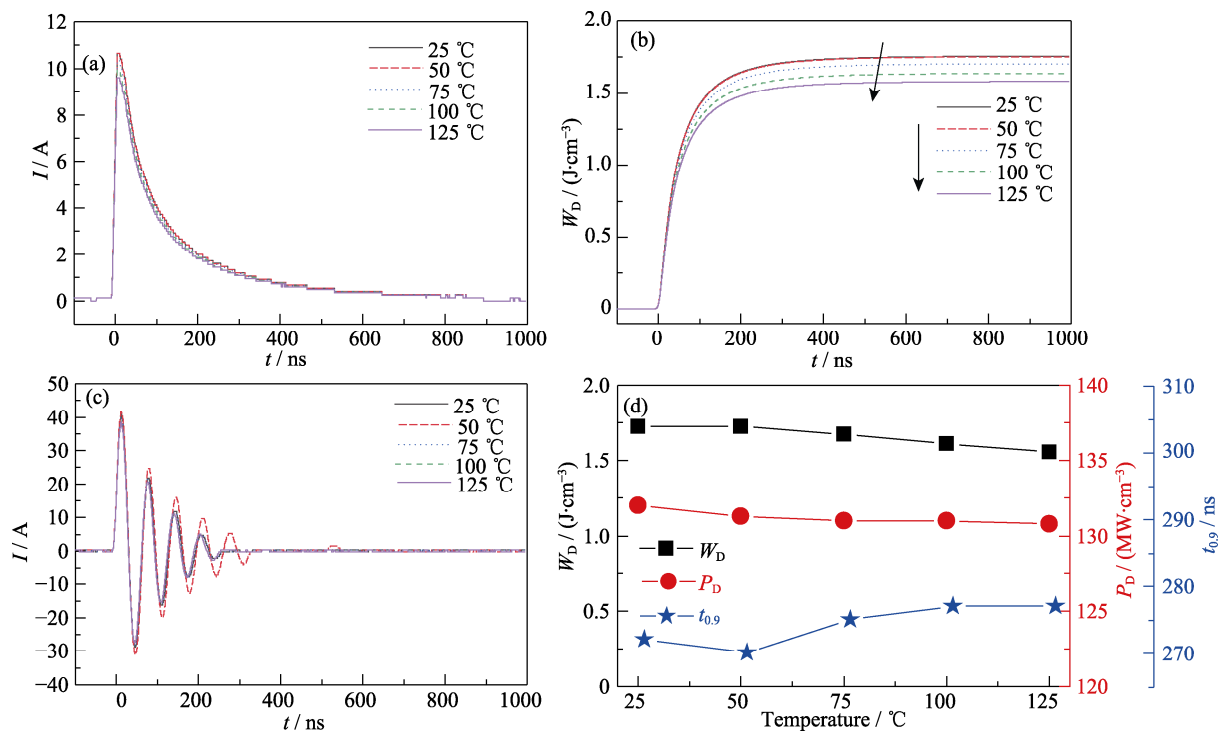


图 9 (0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT($x=0.050$)陶瓷的变温充放电特性

Fig. 9 Temperature-dependent charge-discharge characteristics of (0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT ($x=0.050$) ceramics
(a, b) Overdamped discharging current curves (a) and W_D versus time curves (b) of the $x=0.050$ ceramic under different electric fields;
(c, d) Underdamped discharging curves (c) and variation of P_D , W_D , and $t_{0.9}$ (d) of the $x=0.050$ ceramics

3 结论

采用传统固相合成法制备了一种新型 (0.76-x)NN-0.24BNT-xBMT 三元无铅反铁电陶瓷。通过在具有弛豫反铁电 R 相的 0.76NN-0.24BNT 组成中引入 BMT 改善陶瓷的介电弛豫特性进而优化其储能性能。研究发现, 引入 BMT 能够有效降低陶瓷的晶粒尺寸, 从而提高击穿场强。此外, 随着 BMT 含量增加, 体系的弛豫程度也随之增强, 使得极化强度显著减小。当 $x=0.050$ 时, 陶瓷获得了最佳的储能性能: $W_{\text{rec}}=3.5 \text{ J/cm}^3$, $\eta=93\%$ 。此外 $x=0.050$ 组成在 20 kV/mm 电场下还表现出优异的温度稳定的充放电特性: 在 25~125 °C 温区内, W_D , $t_{0.9}$ 和 P_D 分别为 $1.66(1\pm6\%) \text{ J/cm}^3$, $<290 \text{ ns}$ 以及 $131(1\pm1\%) \text{ MW/cm}^3$ 。因此, 0.71NN-0.24BNT-0.050BMT 陶瓷具有十分优异的综合储能性能, 是一种极具潜力的电介质储能材料。

参考文献:

- [1] LIU Z, LU T, YE J M, *et al.* Antiferroelectrics for energy storage applications: a review. *Advanced Materials Technologies*, 2018, **3**(9): 1800111.
- [2] YANG L T, KONG X, LI F, *et al.* Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications. *Progress in Materials Science*, 2019, **102**: 72.
- [3] WANG G, LU Z L, LI Y, *et al.* Electroceramics for high-energy density capacitors: current status and future perspectives. *Chemical Reviews*, 2021, **121**(10): 6124.
- [4] WANG H S, LIU Y C, YANG T Q, *et al.* Ultrahigh energy-storage density in antiferroelectric ceramics with field-induced multiphase transitions. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(7): 1807321.
- [5] QI H, ZUO R Z, XIE A W, *et al.* Ultrahigh energy-storage density in NaNbO_3 -based lead-free relaxor antiferroelectric ceramics with nanoscale domains. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(35): 1903877.
- [6] WANG X C, SHEN J, YANG T Q, *et al.* High energy-storage performance and dielectric properties of antiferroelectric $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **655**: 309.
- [7] ZHANG Q F, TONG H F, CHEN J, *et al.* High recoverable energy density over a wide temperature range in Sr modified $(\text{Pb,La})(\text{Zr,Sn,Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics with an orthorhombic phase. *Applied Physical Letters*, 2016, **109**(26): 262901.
- [8] TIAN Y, JIN L, ZHANG H F, *et al.* Phase transitions in bismuth-modified silver niobate ceramics for high power energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(33): 17525.
- [9] LI J L, LI F, XU Z, *et al.* Multilayer lead-free ceramic capacitors with ultrahigh energy density and efficiency. *Advanced Materials*, 2018, **30**(32): 1802155.
- [10] LI S, HU T F, NIE H C, *et al.* Giant energy density and high efficiency achieved in silver niobate-based lead-free antiferroelectric ceramic capacitors via domain engineering. *Energy Storage Materials*, 2021, **34**: 417.
- [11] TIAN A, ZUO R Z, QI H, *et al.* Large energy-storage density in transition-metal oxide modified $\text{NaNbO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ lead-free ceramics through regulating the antiferroelectric phase structure. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(17): 8352.

- [12] DARLINGTON C N W, KNIGHT K S. On the lattice parameters of sodium niobate at room temperature and above. *Physica B*, 1999, **266(4)**: 368.
- [13] QI H, XIE A W, FU J, *et al.* Emerging antiferroelectric phases with fascinating dielectric, polarization and strain response in $\text{NaNbO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free binary system. *Acta Materialia*, 2021, **208**: 116710.
- [14] SHIMIZU H, GUO H Z, REYES-LILLO S E, *et al.* Lead-free antiferroelectric: $x\text{CaZrO}_3\text{-(1-x)NaNbO}_3$ system ($0 \leq x \leq 0.10$). *Dalton Transactions*, 2015, **44(23)**: 10763.
- [15] YE J M, WANG G S, CHEN X F, *et al.* Enhanced antiferroelectricity and double hysteresis loop observed in lead-free $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-xCaSnO}_3$ ceramics. *Applied Physical Letter*, 2019, **114(12)**: 122901.
- [16] ZENG J T, KWOK K W, CHAN H L W. Ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89(9)**: 2828.
- [17] DOU M X, FU J, ZUO R Z. Electric field induced phase transition and accompanying giant poling strain in lead-free $\text{NaNbO}_3\text{-BaZrO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(9)**: 3104.
- [18] LIU Z Y, LU J S, MAO Y Q, *et al.* Energy storage properties of $\text{NaNbO}_3\text{-CaZrO}_3$ ceramics with coexistence of ferroelectric and antiferroelectric phases. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(15)**: 4939.
- [19] QIAO Z L, LI T Y, QI H, *et al.* Excellent energy storage properties in NaNbO_3 -based lead-free ceramics by modulating antiferrodistortive of P phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **898**: 162934.
- [20] XIE A W, QI H, ZUO R Z, *et al.* An environmentally-benign NaNbO_3 based perovskite antiferroelectric alternative to traditional lead-based counterparts. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(48)**: 15153.
- [21] SCHÜTZ D, DELUCA M, KRAUSS W, *et al.* Lone-pair-induced covalency as the cause of temperature-and field-induced instabilities in bismuth sodium titanate. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22(11)**: 2285.
- [22] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 1976, **32(5)**: 751.
- [23] WEIBULL W. A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of Applied Mechanics*, 1951, **18(3)**: 293.
- [24] TUNKASIRI T, RUJIANAGUL G. Dielectric strength of fine grained barium titanate ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, **15(20)**: 1767.