

BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ 弛豫型铁电体陶瓷的储能特性

胡洁梓, 吕洪坤, 丁历威

(国网浙江省电力有限公司电力科学研究院, 杭州 310000)

摘 要: 近年来, 高功率、高能量密度的电容器成为新的研究热点, 其在脉冲功率系统小型化和轻量化发展中具有重要意义。本工作以 BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ 固溶体为研究对象, 致力于提高 BaTiO₃ 基陶瓷材料的储能密度, 系统探究了不同含量的 Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ 对 BaTiO₃ 基陶瓷材料微观结构以及介电、铁电和储能性能的影响。采用标准固相烧结法制备出致密的(1-x)BaTiO₃-xBi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ (x=0.03、0.06、0.1、0.3、0.4)陶瓷。通过调整预烧及烧结条件, 获得了陶瓷的最佳烧结工艺。随着 x 的增大, (1-x)BaTiO₃-xBi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ 陶瓷的室温晶体结构由四方相转变为立方相, 同时材料从正常铁电体逐渐转变为弛豫型铁电体, 介电常数峰值展宽, 并在室温至 500 °C 的温度范围内基本保持稳定。采用修正的 Curie-Weiss 定律和 Vogel-Fulcher 关系对陶瓷介电弛豫行为进行了深入分析。在极化特性方面, Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ 成分的加入能够显著降低剩余极化强度(P_r), 增大介电强度, 使电滞回线变细长, 并使电滞回线中电场对极化的积分面积变大, 从而使材料的储能密度得到提高。材料的最大储能密度大致呈先升高后降低的趋势, 储能效率从 75.08% 提高到 92.35%, 并且在 x=0.1 时获得了最高的储能密度 0.8 J/cm³ (储能效率为 88.97%)。

关键词: 钛酸钡; 储能介质陶瓷; 弛豫型铁电体; 介电性能; 储能特性

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1519-11

网络出版时间: 2023-05-17



Energy Storage Properties in BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ Relaxor Ferroelectric Ceramics

HU Jiezi, LV Hongkun, DING Liwei

(State Grid Zhejiang Electric Power Research Institute, Hangzhou 310000, China)

Abstract: BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ ceramic was prepared by a solid-state method, and the influence of Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ content on the microstructure, dielectric, ferroelectric and energy storage properties of BaTiO₃-based ceramics was investigated. The ceramic has a tetragonal phase structure when the sample composition $x \leq 0.03$, and the structure of the ceramic changes from a tetragonal phase to a cubic phase when $x \geq 0.06$. This ceramic shows a good temperature stability. The dielectric constant peak becomes wider and lower, and the material gradually changes from a ferroelectric to a relaxor ferroelectric as Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ content in the composition increases. The dielectric constant of the sample keeps stable from room temperature to 500 °C. The addition of Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ can make the hysteresis loop to be slimmer, the remnant polarization P_r decreases, and the integral area of the upper branch of P - E loop with respect to the polarization axis become larger. Thus, the material energy storage density increases. The energy storage density of the material firstly increases and then decreases, while the energy storage efficiency increases from 75.08% to 92.35%. The maximum energy density of 0.80 J/cm³ can be obtained with a high efficiency of 88.97% as $x=0.1$.

Keywords: barium titanate; dielectric energy storage; relaxor ferroelectrics; dielectric properties; energy storage properties

由于全球气候变化、空气污染及能源短缺问题日益严重, 各种新能源发电技术(如太阳能、风能及热能)已经被广泛研究并应用, 采用更清洁的可再生能源替代化石燃料作为能量来源, 这对于电能的有

效存储、冲放电以及电力供应装置提出了更高的要求。根据能量存储时间的不同, 电能储存的商用装置一般分为短期与长期 2 种不同的能量存储装置。通常, 电池用作长期储能, 而电容器则作为短期储能

收稿日期: 2023-03-01。 修订日期: 2023-03-27。

基金项目: 国家电网总部科技项目(5211DS21000F); Technology Project of State Grid Zhejiang Electric Power Co., Ltd (5211DS21000F)。

第一作者: 胡洁梓(1982—), 女, 高级工程师。

Received date: 2023-03-01. Revised date: 2023-03-27.

First author: HU Jiezi (1982—), female, Senior Engineer.

E-mail: hujz2007@aliyun.com

装置。电池具有较高的能量密度(10~300 (W·h)/kg),但由于在电池中电荷载体的移动缓慢,电池的功率密度通常很低(一般低于 500 W/kg),因此,电池主要用于长期使用,提供长期和稳定的能源供应。与电池不同,电容器通常具有较高的功率密度(对于电化学超级电容器,其功率密度可达 $10^1 \sim 10^6$ W/kg;对于电介质电容器则可高达 10^8 W/kg),但是其能量密度很小(通常低于 30 (W·h)/kg),因此一般用于产生脉冲电压或电流^[1]。尽管与介电电容器相比,电化学超级电容器能够达到更高的能量密度,但其功率密度仍不能满足某些超高功率电子器件及系统的要求,如电子枪、定向高能量武器、主动装甲等。同时,电化学超级电容器一般具有复杂的物理结构,其较低的工作电压(低于 3.0 V),较高的漏电流(mA 数量级,能量效率较低)和有限的循环能力(10^5)也妨碍了它们在一些先进的脉冲电源系统中的应用。因此,如果电介质电容器的能量密度可以提升,到能够与电化学超级电容器甚至电池竞争的水平,其应用领域将得到大大扩展。如具有高能量存储密度的电介质电容器将进一步推动紧凑型电子和电气系统向小型化、轻量化和集成化迈进。因此,在高功率脉冲电容器的迫切需求的推动下,对于具有改善电能存储性能的介电材料的探索引起了越来越多的关注。理论上,电介质的能量密度(U_e)由施加的电场(E)与电位移(D)确定为

$$U_e = \int_{D_{\max}}^0 E dD \quad (1)$$

电介质的储能密度由上式积分得到,因此要求材料具有高的极化及抗击穿介电强度之外,还要有近零的剩余极化强度,以获得尽可能大的积分面积。

BaTiO₃ 作为典型的无铅铁电体材料,具有良好的极化特性与很高的介电常数,但其介电极化与电场之间存在明显的电滞回线效应,剩余极化强度较高,由此导致 BaTiO₃ 的储能密度并不高,尤其储能效率低下,其能量损耗的部分即为电滞回线所包围的面积。因此,在 BaTiO₃ 中引入低剩余极化的组分,与之形成固溶体,可使其电滞回线变细长,剩余极化强度降低,从而使得回线中回线上分枝对极化强度的积分面积增大,回线包围面积减小,同时提高材料的介电强度,达到高储能密度的性能要求。Ogihara 等^[2-3]对 BaTiO₃-BiScO₃ 体系的储能特性进行了系统的研究,发现随着 BiScO₃ 的增加,陶瓷的电滞回线由铁电性逐渐变细趋于线性,并得到能量密度达到 6.1 J/cm³ 的单层电容器,体现了优良的性能及应用前景。近年来, BaTiO₃-BiMeO₃ (Me—金属

离子)体系陶瓷成为研究热点,并开发出一系列具有优良储能特性的陶瓷材料。Shen 等^[4]采用传统固相反应法制备了 BaTiO₃-BiYbO₃ 体系陶瓷,获得了细长形状的电滞回线,其饱和极化强度较高,剩余极化强度低,电滞回线面积较小,介电损耗较低。在 0.91BaTiO₃-0.09BiYbO₃ 体系下,获得了最高的能量密度 0.71 J/cm³。Li 等^[5]采用传统固相烧结的方法制备出 0.88BaTiO₃-0.12Bi(Li_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 体系,在 1220 °C 烧结条件下获得了最佳的储能性能。该体系呈立方相结构,具有低损耗、温度稳定性高等性能。最高能量密度可达 2.032 J/cm³, 270 kV/cm 时的充放电效率可达 88%以上。通过脉冲电流研究放电速度特性,发现其具有良好的快速充放电特性。所有样品在不同电场下都具有快速的放电时间(小于 0.5 ms)。Yuan 等^[6]研究了用于高能量存储的 0.9BaTiO₃-0.1Bi(Zn_{0.5}Zr_{0.5})O₃ 弛豫型铁电体陶瓷体系。采用常规固相法制备,烧结样品具有立方相钙钛矿结构,显示出适中的介电常数(500~2 000),低的介电损耗($\tan\delta \leq 0.15 @ 1$ kHz)以及高度分散的弛豫行为。在接近环境温度、击穿场强为 264 kV/cm 的电场下获得了 2.46 J/cm³ 的最大能量密度。能量密度和储能效率在较大温度范围内稳定。除此之外, BaTiO₃-BiMeO₃ (Me=Al³⁺、In³⁺、Gd³⁺、(Mg_{1/2}Ti_{1/2})³⁺、(Zn_{1/2}Ti_{1/2})³⁺、(Mg_{2/3}Nb_{1/3})³⁺)等的介电、弛豫特性也被广泛地研究^[7-11]。体系具有高储能密度的潜力,因此是开发高介电常数、低介电损耗以及高能量密度储能电介质材料的一个研究方向。研究表明, BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.5})O₃ 陶瓷^[12-13]具有相对较高的介电常数,低剩余极化强度,低介电损耗,并且在较宽的温度范围内能够保持介电性能稳定,具有良好的介电储能特性。Ti 离子的极化率高于 Zr 离子,因此考虑 B 位用一定量的 Ti 取代 Zr,可优化材料的极化性能,获得更好的储能特性。

本工作设计 BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ 陶瓷体系,对其储能性能以及能量密度、充放电特性等方面进行系统研究。采用标准固相烧结法制备的 (1-x)BaTiO₃-xBi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ (x=0.03、0.06、0.1、0.2、0.3、0.4)陶瓷为研究对象,系统研究其晶体结构、微观形貌与介电、铁电及储能性能随成分的变化关系,致力于提高介电强度与储能效率,为开发新型储能材料开拓思路。

1 实验

1.1 样品制备

以纯度(质量分数)为 99.99%的 BaCO₃、TiO₂、

Bi₂O₃、MgO、ZrO₂ 粉末作为原料,采用标准固相法制备(1-*x*)BaTiO₃-*x*Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ (*x*=0.03、0.06、0.10、0.20、0.30、0.40)陶瓷。

首先将原料在 80 °C 烘箱中烘 24 h 以去除所含水分。MgO 因在空气中暴露后易产生结晶水,故需要在 1 000 °C 箱式炉中保温 3 h 去除结晶水。然后将以上原料严格按照化学式化学计量比称量,加入到装好 ZrO₂ 球的聚乙烯罐子中,球磨介质采用水,在球磨机上球磨 24 h 混合均匀。将球磨后的混合料倒入搪瓷盘中进行烘干,烘干后的粉末在 900 °C 预烧 3 h。将预烧后的粉末进行二次球磨。二次球磨后的浆料经过干燥、过筛、研磨后,加入 10% 的 PVA 作为黏接剂,进行研磨使得黏接剂与粉料混合均匀。之后,使用直径 12 mm 模具,施加 100 MPa 轴向压应力,保压 2 min,制得陶瓷坯体。最后将坯体进行烧结。烧结程序为 5 °C/min 速率升温到一定温度保温 3 h,之后以 2 °C/min 速率降温到 800 °C 随炉冷却至室温。各组份陶瓷最佳烧结条件及致密度见表 1。采用 Archimedes 排水法测算陶瓷的密度数据。通过陶瓷粉末的 X 射线衍射分析计算陶瓷样品理论密度。理论密度是指陶瓷样品完全致密时的密度值,即为单个晶胞质量与体积的比值,可以通过化学式及晶胞参数计算得出。

表 1 (1-*x*)BaTiO₃-*x*Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ 陶瓷的烧结温度、密度与致密度数据

Table 1 Sintering temperature, density (ρ) and relative density of (1-*x*)BaTiO₃-*x*Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ ceramics

<i>x</i>	<i>T</i> _{Sinter} /°C	ρ /(g·cm ³)	$\frac{\rho}{\rho_0}$ /%
0.03	1 250	5.654	92.9
0.06	1 250	5.808	94.1
0.10	1 200	5.836	93.9
0.20	1 100	6.008	93.6
0.30	1 000	6.157	93.0
0.40	1 000	6.195	90.7

1.2 样品表征

用岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对陶瓷的晶体结构物相进行分析,测试条件:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA,设置 2 θ 角度范围为 10°~80°,扫描步长为 0.02°。测试数据采用 MDI Jade 6.0 软件进行分析,得到陶瓷样品的相组成,确定峰位置,以及计算晶胞参数、理论密度等数据。使用 Hitachi S-3400 I 型扫描电子显微镜(SEM)观测陶瓷烧结表面微结构,测试电压 5 kV。使用 NETZSCH 204 F1

Phoenix 型差示扫描量热仪(DSC)测量陶瓷样品在 -100~400 °C 温度范围内的 DSC 曲线,升温速率为 10 °C/min。用 Agilent 4294 A 型阻抗仪和 Partulab HDMS-1000 型温度控制设备测量陶瓷的介电性能,测试频率范围为 100 Hz~1 MHz,温度范围为 25 °C 至 500 °C,升温速率为 2 °C/min。用 Radiant Premier II 型铁电分析仪测试陶瓷样品在室温下,不同电场强度时的电滞回线,并通过电滞回线,采用积分法计算陶瓷样品的储能密度。用于电滞回线及储能特性评价的样品厚度为 0.3 mm,采用真空溅射法制备金电极,直径为 6 mm。

2 结果与讨论

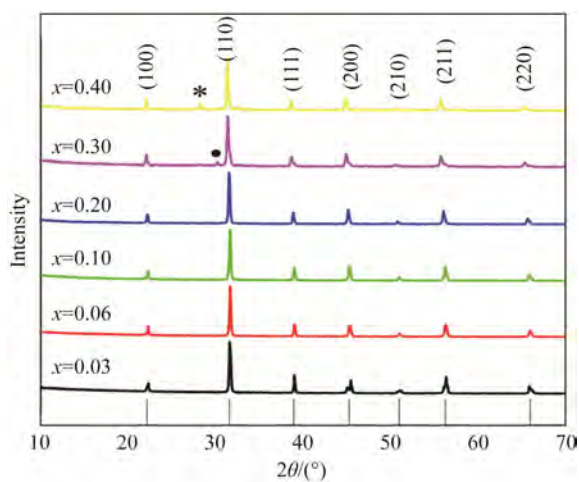
2.1 物相分析

图 1 为不同成分 BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ 陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可见,烧结得到的陶瓷样品为单相 BaTiO₃ 结构,当 *x*=0.03 时,陶瓷晶体的(200)衍射峰出现分裂,分裂为(002)和(200) 2 个峰位,此时陶瓷晶体为四方 BaTiO₃ 结构,空间群为 *P4mm*;当 *x*=0.06 时,陶瓷晶体的(200)衍射峰较宽,但未出现峰的分裂,说明此时晶体结构逐渐由四方相向立方相转变,可能存在 2 相共存。采用 Jade 软件分析,*x*=0.06 时,整体结构更倾向于立方相;当 *x*≥0.10 时,峰分裂消失,陶瓷样品为立方 BaTiO₃ 结构,空间群为 *Pm* $\bar{3}$ *m*。可见,Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ 的引入使非中心对称的四方钙钛矿相不稳定,体系逐渐向中心对称的立方相演化;当 *x*≥0.30 时,出现第二相,表明 BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ 陶瓷的固溶度低于 0.30。通过对 JCPDF 卡片的对比;当 *x*=0.30 时,第二相衍射峰为 BaBi₄Ti₄O₁₅;当 *x*=0.40 时第二相为 BiO₂。分别在图 1a 中用黑色圆点和星号标注。由于第二相的出现,样品不再维持单相立方 BaTiO₃ 结构,但是样品的主体晶体结构仍然为立方钙钛矿结构。

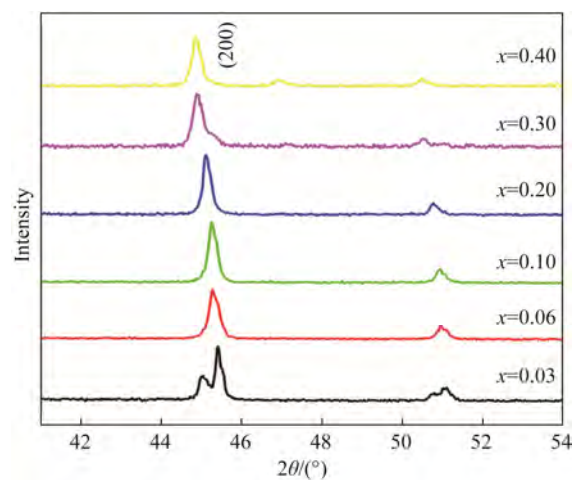
随着 Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.25}Ti_{0.25})O₃ 含量的增加,衍射峰有向低角度方向轻微漂移的现象。根据 XRD 数据计算得到晶胞常数见表 2。由表 2 可知,随着 *x* 的增大,陶瓷晶体的晶胞常数有所增大,直到结构不稳定后出现第二相。这主要由于离子半径较大的 Mg²⁺和 Zr⁴⁺进入晶格所致。

2.2 显微结构分析

由于陶瓷中含 Bi 元素,而 Bi 元素的沸点较低,在高温下容易挥发,因此在高温下进行热腐蚀的过程中,Bi 元素的挥发可能会使部分晶粒突出表面,并过度生长。可见,热腐蚀表面不能反映陶瓷真实



(a) XRD patterns from 10° to 70°



(b) Enlarged patterns around (200) peak

Black dot denoted the second phase $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ in $x=0.30$, while the asterisk denoted the second phase BiO_2 in $x=0.40$.

图1 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ceramics with different compositions

表2 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷的结构参数
Table 2 Structure parameters of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ceramics

x	Space group	Cell parameters/Å
0.03	$P4mm$	$a=3.995\,25(17)$
0.03	$P4mm$	$c=4.026\,42(15)$
0.06	$Pm\bar{3}m$	$a=4.003\,95(28)$
0.10	$Pm\bar{3}m$	$a=4.005\,56(22)$
0.20	$Pm\bar{3}m$	$a=4.019\,98(10)$
0.30	$Pm\bar{3}m$	$a=4.037\,81(13)$
0.40	$Pm\bar{3}m$	$a=4.036\,89(13)$

的微观形貌。因此,采用烧结表面的 SEM 照片对陶瓷微观形貌进行表征。陶瓷样品的烧结表面图像能

够清晰地观察到晶粒大小及样品微观结构。烧结表面未经打磨、抛光以及热腐蚀。

图2为 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷烧结表面的 SEM 照片。由图2可见,陶瓷晶粒尺寸约为 $1\,\mu\text{m}$ 且分布均匀,不同成分的陶瓷样品之间晶粒大小变化并不明显。此外,虽然陶瓷致密度不高,但样品表面未见明显孔洞,可能内部存在闭孔。

2.3 热分析

图3为 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷在 $-90\sim 400\,^{\circ}\text{C}$ 的 DSC 谱。由图3可见,当 $x=0.03$ 时, DSC 热分析曲线在 $110\,^{\circ}\text{C}$ 附近出现了 1 个吸热峰,其峰值温度 $111.3\,^{\circ}\text{C}$,对应于 BaTiO_3 体系从四方相向高温立方相的转变。结合图1可知, $x=0.03$ 时陶瓷样品在室温下为四方相,随着温度升高,发生从四方相向立方相的转变,转变温度约为 $110\,^{\circ}\text{C}$ 。当 $x=0.06\sim 0.40$ 时, DSC 曲线均无峰值出现,表明陶瓷样品在测试温度区间未发生相变。结合晶体结构分析,可推测样品在测试温度区间中一直处于立方相结构,未发生相变,因此 DSC 谱中也未出现吸放热峰。

2.4 介电性能分析

图4为 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷在室温下介电常数与介电损耗随频率的变化曲线。由图4可见:当样品成分为 $x=0.03$ 时,陶瓷样品的介电常数在低频下较高,频率为 $100\,\text{Hz}$ 时其相对介电常数是 $3\,769$,随着频率的升高,介电常数逐步降低,当测试频率为 $10^6\,\text{Hz}$ 时,其相对介电常数降低至 $1\,306$,随着介电常数的降低,在介电损耗随频率变化的曲线中相应出现了损耗峰值,这表明,在频率逐步升高的过程当中;当 $x=0.03$ 时,某种慢极化机制(主要为空间电荷和取向极化等)由于跟不上电场循环频率而退出极化响应,从而使频谱曲线中相对介电常数随频率升高而降低并出现介电损耗峰值;当 $x\geq 0.06$ 时,随着测试频率的升高,陶瓷样品的相对介电常数值略有下降,但基本保持稳定,同时,介电损耗随着频率的升高呈上升趋势,这同样表明,在 BaTiO_3 基陶瓷体系样品中 $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 的引入,对于体系在不同频率下的介电性能具有稳定作用。此外,随着 x 的增加,样品的相对介电常数下降。

图5为 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷在不同频率下介电常数与介电损耗随温度变化曲线。由图5可见,当样品成分为 $x=0.03$ 时,材料的相对介电常数在 $110\,^{\circ}\text{C}$ 附近产生了明显的介电常数

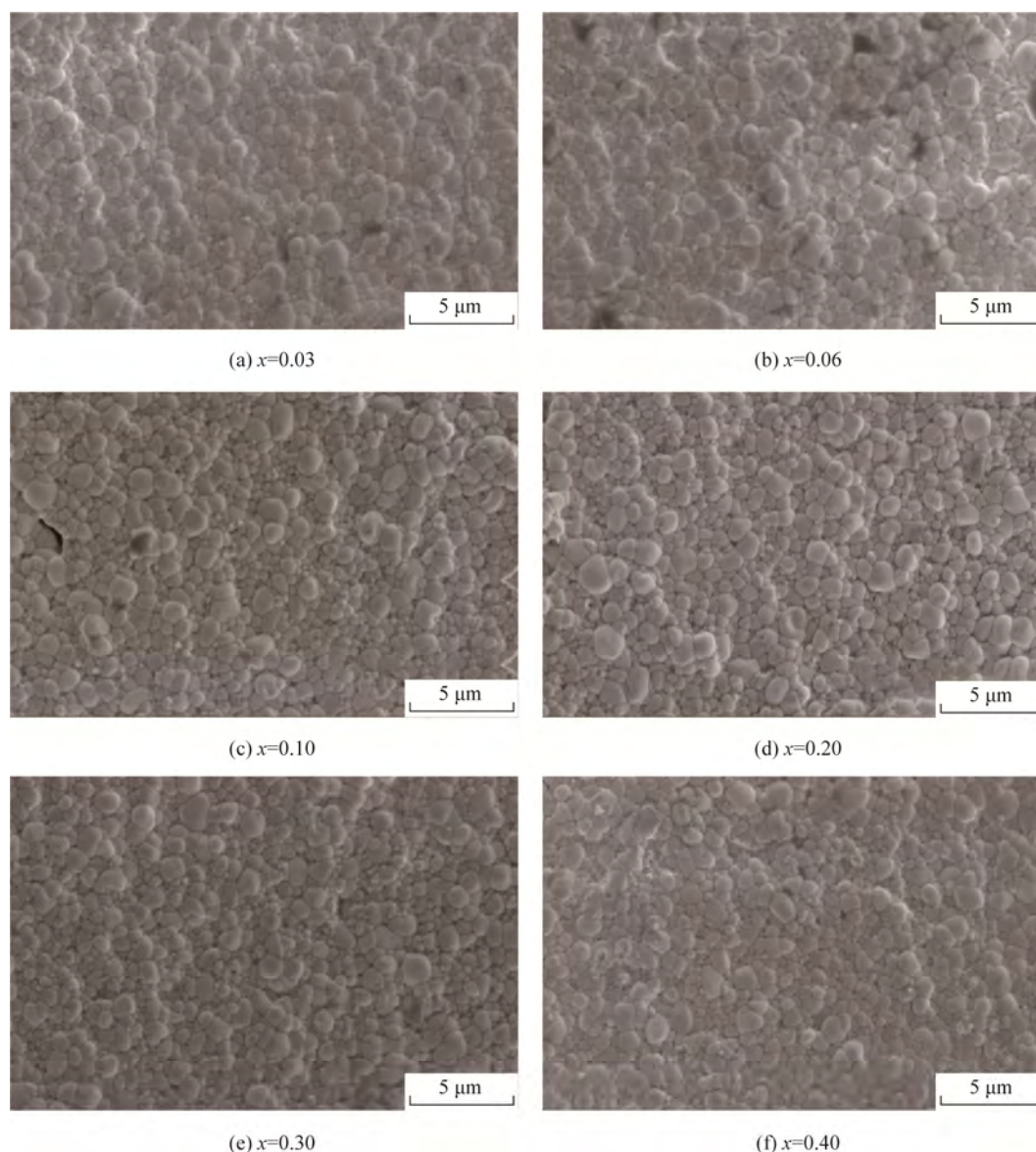


图 2 $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷烧结表面的 SEM 照片
Fig. 2 As-sintered surface SEM images of $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ceramics

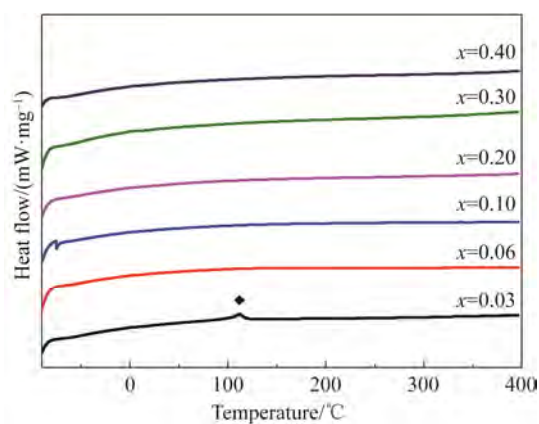


图 3 $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷 DSC 热分析谱
Fig. 3 DSC curves for $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ceramics

峰值, 当测试频率为 100 Hz 时, 相对介电常数峰值达到 10 879, 结合图 4 中 DSC 数据分析可判断, 其为从四方相转化为立方相的铁电-顺电相变对应的介电常数峰值, 当介电常数达到峰值时, 其相应的介电损耗也出现了明显的下降; $x=0.06$ 时, 介电常数随温度的变化相比于 $x=0.03$ 时更加平缓, 同样在 110 °C 附近出现了介电常数曲线的转折, 但其介电常数峰已展宽压低, 不再产生明显而尖锐的峰值; 以测试频率为 1 kHz 为例, 室温下其相对介电常数为 1 674, 随着温度的升高, 其介电常数持续下降, 在 439 °C 时达到最低值 354, 随着温度的进一步升高呈缓慢上升趋势; 随着 x 的进一步增大, 相对介电常数单调下降, 介电常数峰被进一步展宽压低, 使

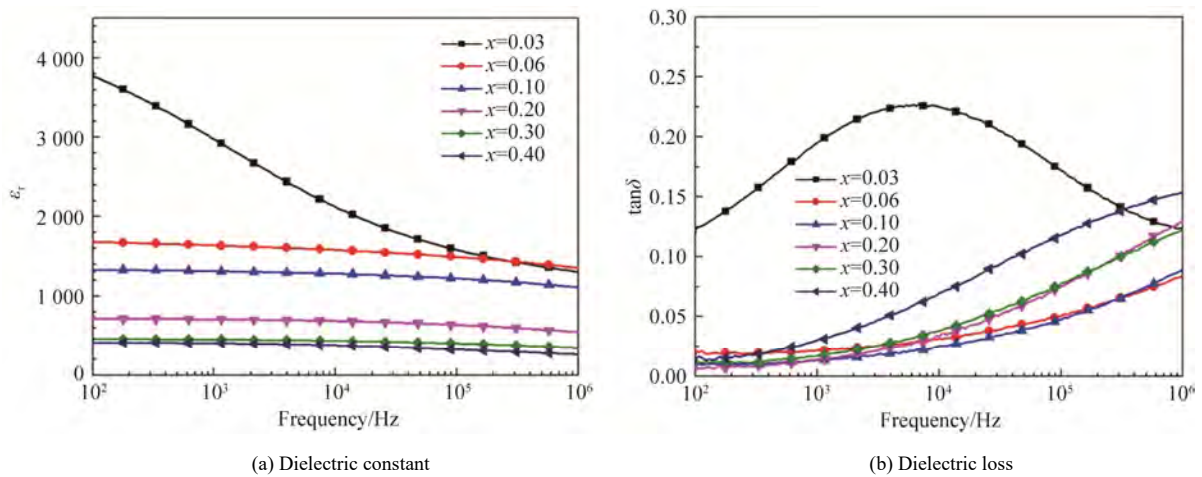
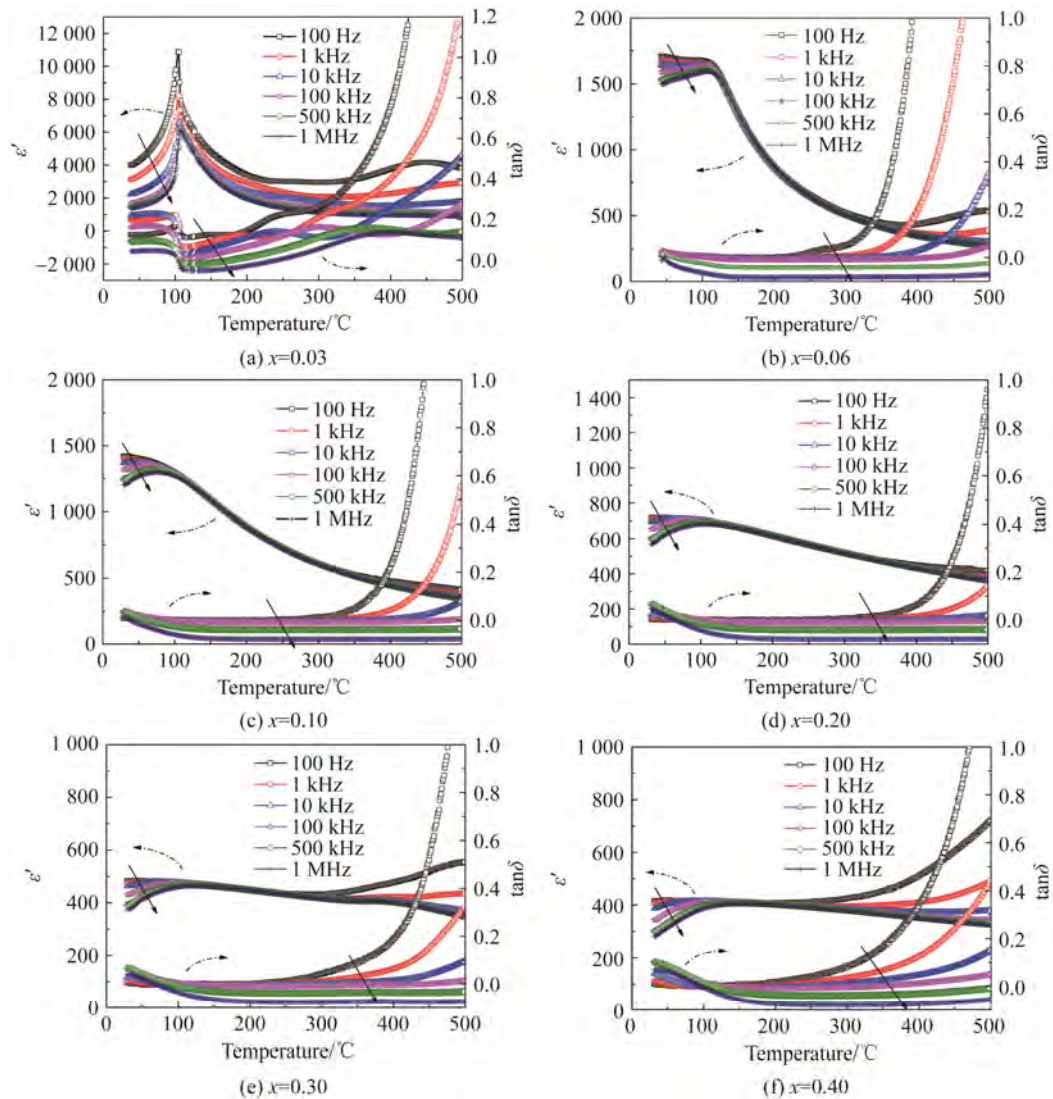


图4 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷室温下介电常数和介电损耗随频率变化曲线

Fig. 4 Frequency dependences of dielectric constant and loss at room temperature for $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ceramics



Solid arrows indicate the increasing frequency, dashed arrows indicate the physical quantity.

图5 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷在不同频率下介电常数与介电损耗随温度变化关系曲线

Fig. 5 Temperature dependences of dielectric constant and loss at different frequency for $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ceramics

得在整个室温至 500 °C 的温度区间中, 介电常数随温度的变化逐渐减慢, 并逐渐表现出良好的温度稳定性, 同时, 在温度高于 400 °C 时, 低频下的介电损耗快速升高。采用修正的 Curie-Weiss 方程和 Vogel-Fulcher 关系对介电峰的弛豫行为进行分析。

对于正常铁电相变的介电峰, 在温度高于峰值温度 $T_{\max}$ 时, 介电常数随温度的变化符合 Curie-Weiss 定律。当相变出现弥散, 介电常数随温度的变化关系会偏离 Curie-Weiss 定律。此时, 对于弥散型铁电相变, 可以采用修正后的 Curie-Weiss 定律对其介电常数随温度的变化关系进行描述。修正后的 Curie-Weiss 方程如下:

$$\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{\max}) = \gamma \ln(T - T_{\max}) + C' \quad (2)$$

其中: $\varepsilon_{\max}$ 为 $T=T_{\max}$ 时的介电常数, γ 为弥散指数。 $\gamma=1$ 时, 上式即为 Curie-Weiss 定律表达式。对于弥散型铁电相变, γ 在 1 和 2 之间, 值越大反应出相变的弥散程度越高。造成铁电相变弥散的原因一般为离子无序分布扰乱铁电极化, 使得长程有序铁电畴变为纳米尺度的极化微畴。同时, 相变温度也由正常铁电相变的 1 个温度点宽化为 1 个温度区间。具体表现之一为如图 5 所示的介电峰的宽化和峰值的频率色散。 $\gamma=2$ 对应于完全弥散状态, 说明此时体系中离子处于几乎完全无序混乱的状态。拟合结果如图 6 所示。由图 6 可见, 弥散指数随 x 增大呈

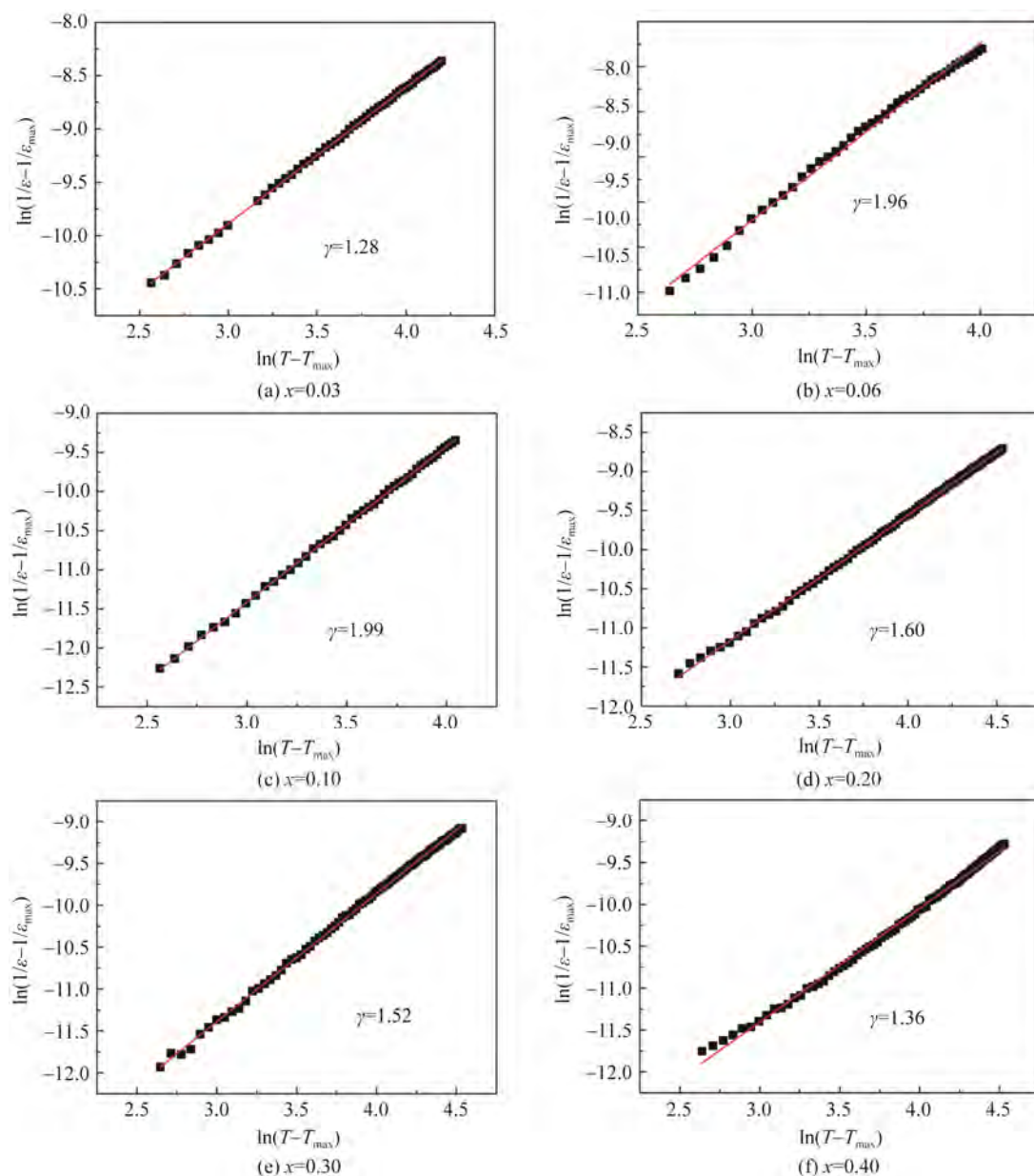


图 6 $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{\max})$ 和 $\ln(T - T_{\max})$ 的关系及修正后的 Curie-Weiss 拟合后得到介电峰的弥散指数 γ

Fig. 6 Relation between $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{\max})$ and $\ln(T - T_{\max})$ and the modified Curie-Weiss fitting, indicating the diffuseness exponent γ for all compositions

现先增大后减小的变化规律。在 $x=0.10$ 时, $\gamma=1.99$, 说明此时陶瓷中离子几乎完全无序, 随着 x 的进一步增大, 虽然介电常数及极化强度均明显下降, 但离子分布的无序程度反而是有所降低的, 这也是 0.1 时材料的储能特性最好的原因之一。

介电弛豫峰值对应的温度和频率的关系可以用式(3)所示的 Vogel-Fulcher (VF)关系进行描述。

$$f=f_0 \exp[-E_a/k(T_{\max}-T_f)] \quad (3)$$

其中: $T_{\max}$ 为介电常数峰值对应的温度; T_f 为冻结温度且不为零, 即在该温度以下, 弛豫时间趋于无穷大; k 为 Boltzmann 常数; f_0 为特征频率; E_a 为激活能。弛豫时间分布情况表明, 偶极子转向的热激活过程随着温度的降低而减慢, 而当温度到达 T_f 以后, 偶极子被冻结, 不再随外加电场发生转向。弛豫时间的这种分布一般认为与偶极子之间复杂的相

互作用有关。VF 关系将弛豫相变过程看做是极化微畴逐渐长大的过程。对具有频率色散关系的成分进行 VF 拟合。当 $x=0.10$ 时, $T_{\max}$ 与频率的关系复合 VF 关系; $x=0.20$ 时, 拟合数据发散; $x=0.30$ 和 0.40 时, 拟合得到冻结温度小于零度, 失去物理意义。此时设冻结温度为零, 采用 Arrhenius 公式[见式(4)]对数据进行拟合。拟合曲线见图 7, 参数见表 3。

$$f=f_0 \exp(-E_a/kT_{\max}). \quad (4)$$

从拟合参数可知: $x=0.10$ 时, 冻结温度为 19°C , 表明极化微畴在 $T_{\max}$ 以下几十度的范围内即冻结, 同时激活能也较小, 呈现出软弛豫的特征, 即极化的转向相对容易, 与后续观测到细长非线性电滞回线相符; 当 $x>0.10$ 时, 极化微畴不发生冻结, 说明在 $T_{\max}$ 以下存在较强极化涨落, 导致激活能较高, 极化转向相对困难, 而在电滞回线中表现为线性。

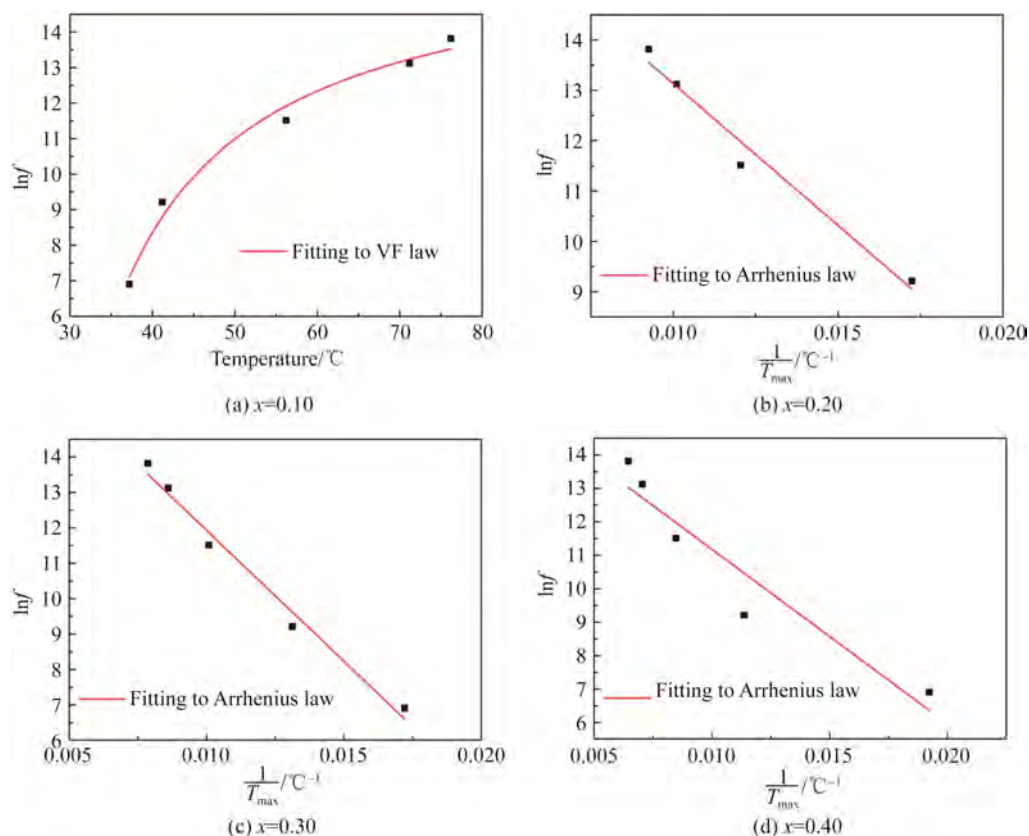


图 7 $T_{\max}$ 和频率变化关系曲线及相应的 Vogel-Fulcher 或 Arrhenius 拟合曲线

Fig. 7 Relationship between $T_{\max}$ and frequency, and Vogel-Fulcher or Arrhenius fittings

表 3 VF 及 Arrhenius 拟合参数

Table 3 Fitting parameters for VF and Arrhenius law

x	$T_f/^\circ\text{C}$	E_a/eV	f_0/Hz
0.1 VF	19	0.015	1.5×10^7
0.2 Arrhenius	0	0.048	1.4×10^8
0.3 Arrhenius	0	0.063	2.5×10^8
0.4 Arrhenius	0	0.045	0.9×10^7

上述关于弥散特性和弛豫行为的分析可见, 材料在 $x=0.10$ 时出现了转折。在此之前, $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 组分的引入使 BaTiO_3 弛豫化, 仅仅是铁电畴从宏观畴细化为极化微畴, 仍保留了较大的极化值。当 $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 组分较多时, 极化微畴的作用机制发生了变化, 极化涨落增

强,阻碍畴的进一步长大,从而大大降低了极化强度。

2.5 极化与储能特性

图 8 为 $x=0.03$ 时陶瓷样品的漏导与电滞回线。由图 8a 可见,样品的漏导大概在 10^{-8} 次方数量级;由图 8b 可见,在 10 kV/cm 的电场强度下样品的电滞回线,其最大极化强度达到 $P_m=10.66 \mu\text{C/cm}^2$, 剩余极化强度值为 $P_r=6.73 \mu\text{C/cm}^2$, 电滞回线包围面

积较大,呈明显的铁电特性,因此其储能密度及储能效率不高。

图 9 为室温 $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷在不同电场强度下的 $P\text{-}E$ 回线。由图 9 可见,所有组分的电滞回线与 $x=0.03$ 相比明显变得更加细长,其测试电场强度均高于 110 kV/cm 。最大极化强度 P_m 与剩余极化强度 P_r 均随 x 的增大而逐渐减小。

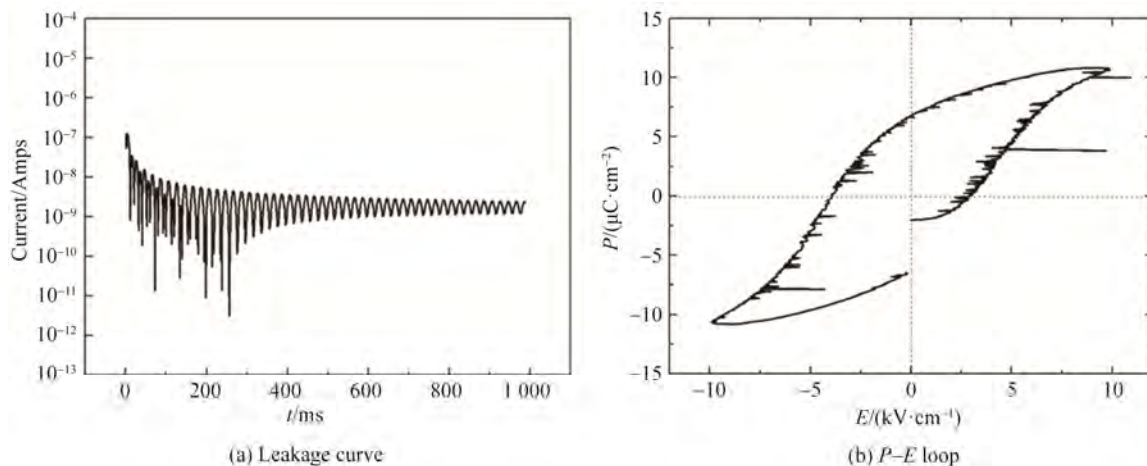


图 8 $0.97\text{BaTiO}_3\text{-}0.03\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷的漏导曲线及电滞回线
Fig. 8 Leakage curve and $P\text{-}E$ loop for $0.97\text{BaTiO}_3\text{-}0.03\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ceramic

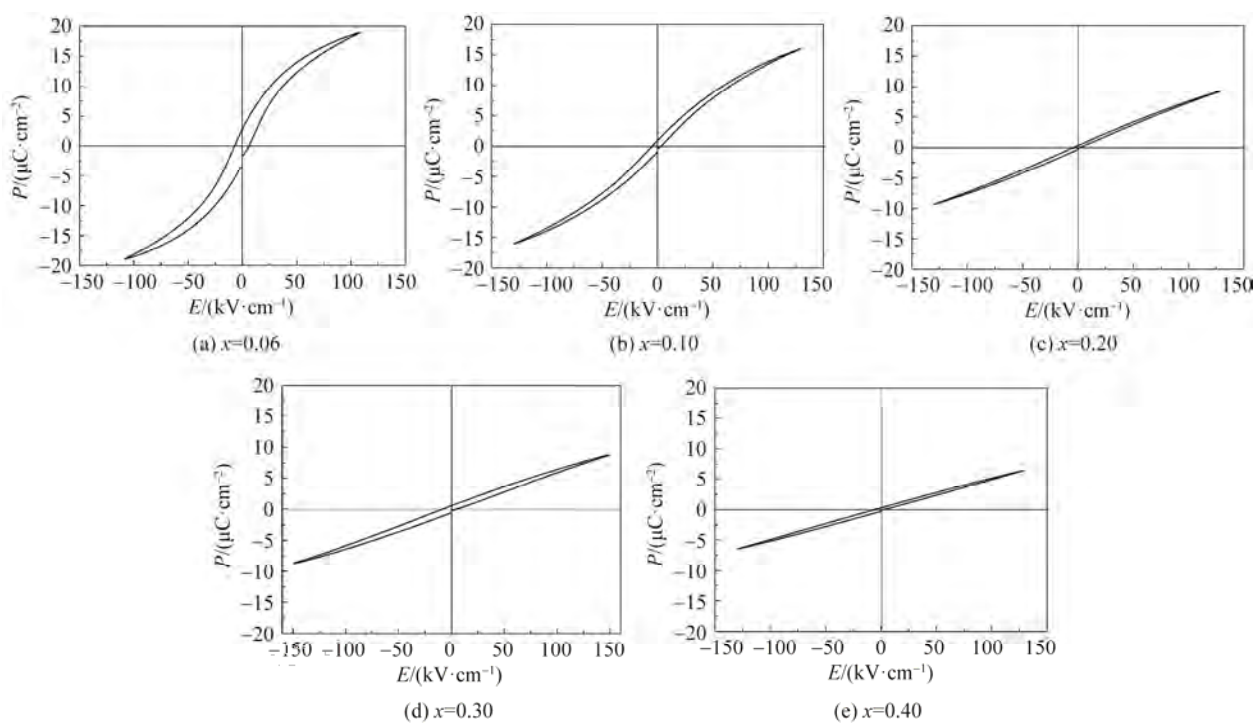


图 9 $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷室温 $P\text{-}E$ 回线
Fig. 9 $P\text{-}E$ loops at room temperature for $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ceramics

电滞回线及相关极化参数随 x 的变化与陶瓷的铁电相变特征及畴结构的演化有直接关系。 $x \leq 0.10$ 时,相变的弥散指数随 x 逐渐增大,直至完全无序。

这一过程中,铁电畴由 0.03 时的宏观铁电畴逐渐演化为纳米极化微畴,铁电相变由正常相变演化为弥散型相变,对应于电滞回线由图 8 中接近饱和的电

滞回线演化为图 9a 和图 9b 中的细长型回线。最大极化值变化不大, 说明极化微畴在外电场的驱动下可以转向并延外电场方向排列, 因此电滞回线还具有一定的非线性。随着 x 的进一步增大, 电滞回线失去非线性, 同时最大极化值也显著下降。

图 10 为不同组分陶瓷的储能密度随外加电场的变化。由图 10 可见, 随着外加电场的增大, 储能密度呈指数上升。因此, 提高陶瓷的介电强度是提高储能密度的重要手段。

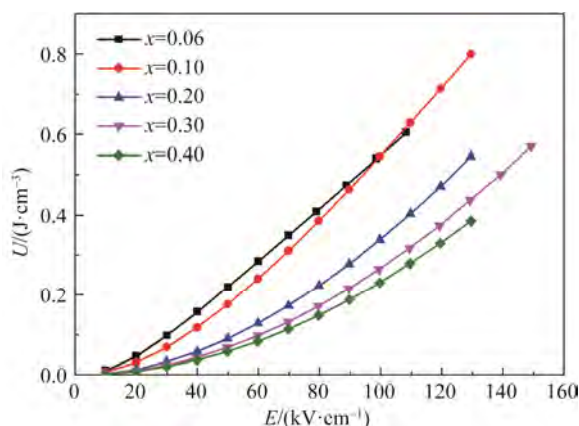


图 10 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷的储能密度随电场强度变化关系曲线

Fig. 10 Variation of the energy storage density with applied electric field for $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ceramics

图 11 为储能效率随组分变化关系曲线。由图 11 可见, 当 $x \geq 0.1$ 时, 陶瓷具有较高的储能效率, 储能效率可高于或接近 90%; 在 $x=0.10$ 、130 kV/cm 电场下获得最佳的综合储能特性, 储能密度为 0.8 J/cm^3 ,

储能效率为 88.97%。此外, 测试样品的厚度与电极面积对储能特性有很大影响。研究表明, 陶瓷的介电强度会随样品厚度的减小而指数升高。同样, 具有较小的电极面积的样品必然也会获得更高的介电强度。因此, 本工作所获得的储能特性, 在具有同等厚度与同样电极尺寸的样品中, 具有可比性。进一步减小样品厚度及电极面积, 可使介电强度与储能密度呈指数上升^[19–21]。

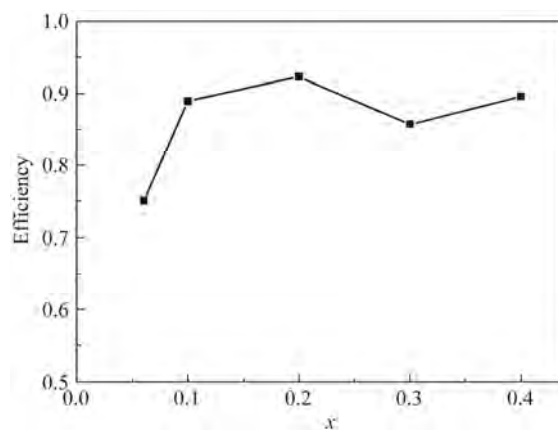


图 11 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ 陶瓷储能效率随成分变化关系曲线

Fig. 11 Variation of the energy storage efficiency with x for $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ceramics

表 4 为与本工作相当的 BaTiO_3 基陶瓷储能性能。从表 4 可见, 本文获得的陶瓷的储能性能与一些陶瓷相当。但由于陶瓷致密度和测试样品厚度等因素, 使得陶瓷介电强度较低, 限制了高储能特性的测得。进一步通过改善烧结程序, 提高陶瓷质量, 可使陶瓷储能特性进一步得到优化^[22–23]。

表 4 相关材料体系陶瓷储能特性汇总与比较

Table 4 Comparison of the energy storage properties of other BT-based ceramics

Composition	Dielectric strength/($\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Energy storage density/($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Energy storage efficiency/%	References
$0.91\text{BaTiO}_3-0.09\text{BiYbO}_3$	93	0.71	82.6	[4]
$0.86\text{BaTiO}_3-0.14\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$	120	0.81	94	[14]
$0.85\text{BaTiO}_3-0.15\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$	131	0.79	93.5	[15]
$0.90\text{BaTiO}_3-0.09\text{BiInO}_3$	140	0.753	89.4	[16]
$0.88\text{BaTiO}_3-0.12\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$	224	1.810	88	[17]
$0.62\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3-0.32(\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.3})\text{TiO}_3$	60	0.470		[18]
$(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$	130	0.80	88.97	This work

3 结论

$x \leq 0.03$ 时, 陶瓷呈四方相结构; 当 $x \geq 0.06$ 时, 陶瓷的结构从四方相转变为立方相。当样品成分

$x \geq 0.40$ 时, 接近或达到该体系的固溶度极限, 烧结后的样品中出现第二相。随着 x 的增大, 铁电-顺电相变对应的介电常数峰逐渐被展宽压低, 样品在室温至 500°C 的温度范围内介电常数趋于稳定, 表现

出良好的高温稳定性。同时,陶瓷由正常铁电体转变为弛豫型铁电体,电滞回线变细长,剩余极化强度 P_r 降低,电滞回线中回线上分枝对极化的积分面积变大,从而使材料的储能密度与储能效率得到提高。在 $x=0.10$ 、130 kV/cm 电场下获得最佳的综合储能特性,储能密度为 0.8 J/cm^3 ,储能效率为 88.97%,其中样品厚度为 0.3 mm,电极直径为 6 mm,但其储能密度仍然尚不理想,主要原因是介电强度不理想,但该体系会在 $x=0.10$ 附近获得最好的储能特性,后续需要在该成分附近进行成分微调,并考虑引入添加剂等方法提高材料的介电强度,同时通过改善烧结过程,提高陶瓷样品的致密度,进一步提高该体系陶瓷材料的储能密度。

参考文献:

- [1] HAO X H. A review on the dielectric materials for high energy-storage application[J]. *J Adv Dielect*, 2013, 3(1): 1330001.
- [2] OGIHARA H, RANDALL C A, TROLIER-MCKINSTRY S. Weakly coupled relaxor behavior of BaTiO₃-BiScO₃ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(1): 110–118.
- [3] OGIHARA H, RANDALL C A, TROLIER-MCKINSTRY S. High-energy density capacitors utilizing 0.7BaTiO₃-0.3BiScO₃ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(8): 1719–1724.
- [4] SHEN Z B, WANG X H, LUO B C, et al. BaTiO₃-BiYbO₃ perovskite materials for energy storage applications[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(35): 18146–18153.
- [5] LI W B, ZHOU D, PANG L X, et al. Novel Barium titanate based capacitors with high energy density and fast discharge performance[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(37): 19607–19612.
- [6] YUAN Q B, YAO F Z, WANG Y F, et al. Relaxor ferroelectric 0.9BaTiO₃-0.1Bi(Zn_{0.5}Zr_{0.5})O₃ ceramic capacitors with high energy density and temperature stable energy storage properties[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(37): 9552–9558.
- [7] HUANG C C, CANN D P. Phase transitions and dielectric properties in Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃-BaTiO₃ perovskite solid solutions[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(2): 024117.
- [8] WANG Y L, CHEN X L, ZHOU H F, et al. Evolution of phase transformation behavior and dielectric temperature stability of BaTiO₃-Bi(Zn_{0.5}Zr_{0.5})O₃ ceramics system[J]. *J Alloys Compd*, 2013, 551: 365–369.
- [9] CHOI D H, BAKER A, LANAGAN M, et al. Structural and dielectric properties in (1-x)BaTiO₃-xBi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ ceramics (0.1≤x≤0.5) and potential for high-voltage multilayer capacitors[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(7): 2197–2202.
- [10] WANG T, JIN L, LI C C, et al. Relaxor ferroelectric BaTiO₃-Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ ceramics for energy storage application[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(2): 559–566.
- [11] WU L W, WANG X H, SHEN Z B, et al. Ferroelectric to relaxor transition in BaTiO₃-Bi(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O₃ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(1): 265–275.
- [12] ZEB A, MILNE S J. Temperature-stable dielectric properties from -20 °C to 430 °C in the system BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.5})O₃[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(13): 3159–3166.
- [13] CHEN X L, CHEN J, MA D D, et al. High relative permittivity, low dielectric loss and good thermal stability of BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.5})O₃ solid solution[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(2): 2081–2088.
- [14] ZHAO X B, ZHOU Z Y, LIANG R H, et al. High-energy storage performance in lead-free (1-x)BaTiO₃-xBi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O₃ relaxor ceramics for temperature stability applications[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(12): 9060–9066.
- [15] WU L, WANG X, LI L. Lead-free weakly coupled relaxor ferroelectric materials for energy storage[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(17): 14273–14282.
- [16] WEI M, ZHANG J H, WU K T, et al. Effect of BiMO₃ (M=Al, In, Y, Sm, Nd, and La) doping on the dielectric properties of BaTiO₃ ceramics[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(13): 9593–9599.
- [17] HU Q Y, JIN L, WANG T, et al. Dielectric and temperature stable energy storage properties of 0.88BaTiO₃-0.12Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ bulk ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 640: 416–420.
- [18] LI F, YANG K, LIU X, et al. Temperature induced high charge-discharge performances in lead-free Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based ergodic relaxor ferroelectric ceramics[J]. *Scr Mater*, 2017, 141: 15–19.
- [19] SCHNEIDER G A. A Griffith type energy release rate model for dielectric breakdown under space charge limited conductivity[J]. *J Mech Phys Solids*, 2013, 61(1): 78–90.
- [20] MALEC D, BLEY V, TALBI F, et al. Contribution to the understanding of relationship between mechanical and dielectric strengths of Alumina[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30: 3117–3123.
- [21] ZHOU H Y, ZHU X N, REN G R, et al. Enhanced energy storage density and its variation tendency in CaZr_xTi_{1-x}O₃ ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 688: 687–691.
- [22] YU E K, CHEN L J, et al. Characteristics and comparison of large-scale electric energy storage technologies[J]. *Zhejiang Electr Power*, 2011, 12: 4–8.
- [23] LIN D, QIAN P, ZHANG X S, et al. Multi-objective optimal operation strategy based on economy and flexibility of integrated energy system considering energy storage life characteristics[J]. *Zhejiang Electr Power*, 2022, 1: 26–34.