

稀土掺杂对铌酸钠基陶瓷介电及储能性能的影响

王传民¹, 张海波^{1,3}, 郭 新^{1,3}, 肖建中^{1,3}, 张晓东^{1,3}, 张顺平^{1,3}, 谢 兵², 谭 划^{1,3}

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室 武汉 430074; 2. 南昌航空大学材料科学与工程学院 南昌 330063; 3. 广东华中科技大学工业技术研究院 广东 东莞 523808)

摘 要: 随着对电子器件高度集成化、小型化的需求, 电介质陶瓷逐渐成为脉冲电力电子系统中关键材料之一。其中, 具有大的最大极化、小的剩余极化以及低的介电损耗的反铁电储能陶瓷逐渐成为最佳的储能陶瓷材料。采用固相反应法制备了 Sm^{3+} 掺杂的 $0.9\text{NaNbO}_3\text{-}0.1\text{BiFeO}_3(\text{NN-BF})$ 基弛豫反铁电陶瓷, 化学式为 $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3\text{-}0.1\text{BiFeO}_3]\text{-}x\text{Sm}_2\text{O}_3 (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04)$, 系统地探究了 Sm^{3+} 掺杂对 NN-BF 基储能陶瓷物相结构、微观形貌、介电性能及储能性能的影响。结果表明: 随着 Sm^{3+} 掺杂量的增加, 储能陶瓷的晶粒尺寸和剩余极化均呈现先减小后增大的趋势, 而击穿场强、最大极化、储能密度及储能效率均呈现先增大后减小的趋势。此外, 由于 Sm 元素价态不稳定, 适量掺杂 Sm^{3+} 可以稳定 Fe^{3+} 的价态, 使 NN-BF 的反铁电相更加稳定。当 Sm^{3+} 的掺杂量为 $x=0.02$ 时, NN-BF 陶瓷反铁电相的稳定性以及铁电相的弛豫性均得到了增强, 此时击穿场强达到 438 KV/cm, 室温下储能密度及储能效率分别为 3.67 J/cm^3 及 71.63%, 呈现较好的储能性能。

关键词: 稀土掺杂; 反铁电陶瓷; 击穿场强; 储能密度

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1240-10

网络出版时间: 2024-03-13



目前, 常见的储能设备主要包括超级电容器、锂离子电池、燃料电池及电介质电容器等^[1]。与其他储能设备相比, 电介质电容器具有超高的充放电速率以及功率密度, 另外, 电介质电容器的成本较低、制备简便且使用寿命较长, 这使其成为混合动力汽车和脉冲电力电子系统中的关键元器件之一^[2-3]。

电介质电容器主要包括聚合物基薄膜电容器及陶瓷电容器。与薄膜电容器相比, 陶瓷电容器虽然击穿强度较低, 但温度稳定性较好, 适用于高温下的应用场景, 且陶瓷电容器的介电常数较薄膜电容器高, 具有较高的储能密度^[4]。根据介电常数与外部电场的关系, 陶瓷电容器可分为线性电介质和非线性电介质, 其中非线性电介质包括顺电(PE)、铁电(FE)、弛豫铁电(RE)及反铁电(AFE)材料^[5]。弛豫铁电体由于具有极性纳米微区(PNRs), 使得在电场

去除后电畴更易恢复至初始状态, 因此, 它具有较低的剩余极化及细长的电滞回线。再加上弛豫铁电体具有接近铁电体的大的最大极化强度, 使其成为理想的储能材料^[6]。反铁电体的反平行偶极子在大外电场作用下可转变为平行方向成为铁电体, 因此具有大的最大极化, 并表现出双电滞回线的特征。在撤去电场后, 反平行偶极子恢复至初始反平行状态, 因此具有接近于零的剩余极化。此外, 反铁电体具有介电损耗小的特点, 这使得其成为最佳的储能材料之一^[7-8]。

反铁电陶瓷在储能领域中的应用相较于弛豫铁电陶瓷起步较晚。性能优异的反铁电陶瓷主要存在于镧和锡掺杂的锆钛酸铅体系(PLZT、PLZST)^[9-10], 但出于环保需要, 含铅材料的使用受到限制。在无铅反铁电陶瓷领域, 研究最为广泛的为铌酸银基

收稿日期: 2023-08-31。 修订日期: 2023-09-28。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(52202133); 广东省基础与应用基础研究基金(2023A1515010373); 光谷实验室创新项目(OVL2023ZD001); 东莞市引进创新科研团队计划(2020607101007); 国家自然科学基金面上项目(52372109)。

第一作者: 王传民(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 谭 划(1990—), 男, 博士, 助理研究员。

谢 兵(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-08-31. Revised date: 2023-09-28.

First author: WANG Chuanmin (2001—), male, Master candidate.

E-mail: 1967817852@qq.com

Correspondent author: TAN Hua (1990—), male, Ph.D., Research Associate.

XIE Bing (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: hua_tan@hust.edu.cn; xieb@nchu.edu.cn

(AN)陶瓷和铌酸钠基(NN)陶瓷。在 AN 基反铁电陶瓷中, 主要通过金属氧化物的掺杂引入高价位、小离子尺寸的 A 位离子来降低反铁电陶瓷的容忍因子, 从而稳定反铁电相, 增加储能效率^[11-13]。Wei 等^[14]通过 Sm^{3+} 的掺杂, 使得 AN 基反铁电陶瓷的储能密度及效率在 290 kV/cm 的外电场作用下分别达到 5.2 J/cm^3 和 68.5%。但是贵金属银的使用导致的成本增加限制了其在脉冲电力电子系统中的大规模应用。另一种无铅反铁电陶瓷即 NN 基储能陶瓷具有无铅、成本低廉的优势, 当外加电场增加至一定值时, NN 基储能陶瓷可由反铁电相转变为铁电相, 且在撤去外加电场后仍有部分铁电相存在, 从而增加了剩余极化强度, 影响了室温下双电滞回线的形成, 另外由于复杂的相结构导致的反铁电与铁电之间的相转变使得大部分能量以热量的形式损失, 导致储能效率 η 降低, 因此 NN 基反铁电陶瓷的储能特性亟需进一步调控^[15-18]。Pang 等^[16]通过 $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ 对 NN 陶瓷进行掺杂, 使不等价阳离子取代 NN 陶瓷的 A/B 位, 破坏 NN 基铁电体的长程有序状态, 使大尺寸铁电畴变成小尺寸极性纳米微区, 形成弛豫反铁电体, 0.9NN-0.09BMS 组分陶瓷的储能密度及效率可达 4.93 J/cm^3 和 81.5%。Zhang 等^[19]通过 Bi^{3+} 和 Fe^{3+} 对 NN 陶瓷进行掺杂, 利用畴工程调控获得了 $\text{NaNbO}_3\text{-BiFeO}_3$ (NN-BF)弛豫反铁电陶瓷, 其反铁电相由正交 P 相转变为 R 相, 反铁电畴由微米尺寸畴转变为纳米团簇, 其击穿场强和储能密度可分别达到媲美块体陶瓷的 99.5 kV/mm 和 18.5 J/cm^3 。Qi 等^[15]通过 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 对 NN 陶瓷进行掺杂, 获得了具有正交对称性 *Pmna* (R 相)、纳米电畴的 0.76 NaNbO_3 -0.24 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (NN-NBT)弛豫反铁电陶瓷, 反铁电 R 相和弛豫特性的协同作用使得 NN-NBT 陶瓷的储能密度及储能效率分别达到 12.2 J/cm^3 和 69%。

本工作通过传统固相反应法制备了 $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3\text{-}0.1\text{BiFeO}_3]\text{-}x\text{Sm}_2\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$)弛豫反铁电陶瓷。首先通过向 NaNbO_3 基体中引入 Bi^{3+} 和 Fe^{3+} , 增强反铁电相的稳定性以及铁电相的弛豫性, 得到弛豫反铁电体; 其次, 通过向弛豫反铁电体 NN-BF 中掺杂不同摩尔分数的 Sm_2O_3 , 使 Sm^{3+} 固溶进 NaNbO_3 晶格, Sm^{3+} 的掺杂可以稳定 Fe^{3+} 的价态, 减小 NN-BF 陶瓷的晶粒尺寸, 提高击穿场强及最大极化, 降低剩余极化, 从而显著改善 NN-BF 的储能性能。本工作系统探究了 Sm_2O_3 的不同掺杂量对 NN-BF 陶瓷物相结构、微观

形貌、介电性能及储能性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

通过传统固相反应法制备 Sm^{3+} 掺杂的 $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3\text{-}0.1\text{BiFeO}_3]\text{-}x\text{Sm}_2\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$)弛豫反铁电陶瓷。将国药集团 Na_2CO_3 (99.9%)、 Nb_2O_5 (99.9%)、 Bi_2O_3 (99.9%)、 Fe_2O_3 (99.9%)、 Sm_2O_3 (99.9%)按照化学计量比称重, 然后将其放置于乙醇中, 以氧化锆球珠为球磨介质, 在球磨机中以 300 r/min 的速度球磨 24 h。将粉末取出后干燥、研磨, 并在 800 °C 的空气中预烧 6 h, 使固相反应充分进行, 然后重新置于球磨机中以相同条件二次球磨 24 h, 随后进行二次干燥、研磨, 并用 60 目筛网筛分得到粒径均匀的粉末。然后, 加入质量分数为 5% 的聚乙烯醇(PVA)作为粘结剂进行造粒, 造粒后的粉末通过冷等静压的方式在 150 MPa 条件下将粉末压制成 10 mm 直径、1 mm 厚度的陶瓷生坯。然后通过埋料烧结的方式将温度以 5 °C/min 的升温速率升至 500 °C 并保温 1 h 以去除粘结剂 PVA, 其后以 3 °C/min 的升温速率升至 1 150 °C 保温 3 h 并随炉冷却将生坯烧至成陶瓷。将陶瓷样品打磨抛光至 0.1 mm, 并通过丝网印刷的方式在陶瓷样品的上下表面印刷半径为 2 mm 的银电极, 随后置于 500 °C 条件下保温 1 h 使陶瓷与电极紧密结合。最后对陶瓷样品的介温性能、铁电性能进行测试。

1.2 样品表征

采用日本岛津制作所的 X 射线衍射仪 (XRD-7000S, 日本)对陶瓷样品的物相结构进行分析, 扫描范围为 15°~85°, 扫描速度为 6 (°)/min。采用 JEOL 的场发射扫描电子显微镜(JSM-7600F, 日本)对陶瓷样品的微观形貌进行分析。采用 LCR 测试仪(TH2832, 同惠电子有限公司, 江苏)对陶瓷样品在不同温度(25~300 °C)及不同频率(1、10、100、500、1 000 kHz)下的介电损耗和介电常数进行测试。通过铁电测试仪(aixACCT Systems, 亚琛, 德国)在室温条件及 10 Hz 频率下对陶瓷样品的电滞回线进行测定并据此计算陶瓷样品的储能密度及储能效率。通过 X 射线光电子能谱仪(XPS-AXIS SUPRA+, Kratos 公司, 日本)测定陶瓷样品 Fe 2p 的 XPS 谱。

2 结果与讨论

2.1 物相结构

图 1 为 $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3\text{-}0.1\text{BiFeO}_3]\text{-}x\text{Sm}_2\text{O}_3$ 陶

瓷的室温 XRD 谱。由图 1a 可见, 当 Sm^{3+} 掺杂量 $x=0.01$ 或 0.02 时, XRD 呈现均一的钙钛矿结构, 无第 II 相出现, 说明此时 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 与 Sm^{3+} 全部固溶进 NaNbO_3 晶格。当 Sm^{3+} 掺杂量 $x=0.03$ 或 0.04 时, 即随着 Sm^{3+} 掺杂量的提高, XRD 谱中有新的衍射峰出现, 说明除钙钛矿结构外仍有少量第 II 相存在, 这是因为随着 Sm^{3+} 的掺杂, $0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3$ 晶格中 A 位的 Bi^{3+} 被 Sm^{3+} 逐渐替换, 对比 Bi_2O_3 的标准 PDF 卡片可见, 其(111)方向的峰位于 28.34° , 与第 II 相的峰位相吻合, 故可确定第 II 相为 Bi_2O_3 , 其中第 II 相用菱形符号进行标记。

由图 1b 可见, 随着 Sm^{3+} 掺杂量的增大, $46^\circ\sim 48^\circ$ 范围内的衍射峰先向小角度方向移动, 而后向大角度方向移动, 且在 $x=0.02$ 时衍射峰对应的角度最小, 这说明随着 Sm^{3+} 掺杂量的增大, 晶胞体积先增大后减小, 在 $x=0.02$ 时晶胞体积达到最大, 这可能是因为当 Sm^{3+} 掺杂量较小时, Sm^{3+} 取代离子半径更小的 Na^+ 进入晶格, 所以晶胞体积增大, 随着 Sm^{3+} 掺杂量的继续增大, Sm^{3+} 开始取代离子半径更大的 Bi^{3+} , 所以晶胞体积减小, 这也与当 Sm^{3+} 掺杂量 $x=0.03$ 及 0.04 时, 析出的第 II 相为 Bi_2O_3 相互印证。

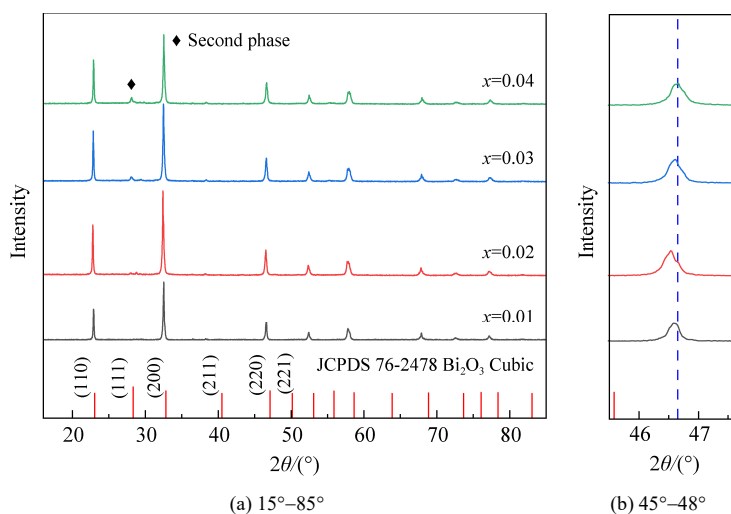


图 1 $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ 陶瓷的室温 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ ceramics

2.2 微观形貌

图 2 为 $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ 陶瓷的 SEM 照片。由图 2a~图 2d 可见, 随着 Sm^{3+} 掺杂量的增大, $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ 陶瓷的晶粒尺寸先减小后增大, 当 Sm^{3+} 掺杂量 $x=0.02$ 时, 陶瓷的微观结构较为致密, 晶粒细小且分布尺寸较为均一, 这是因为此时 Sm^{3+} 全部固溶进 NaNbO_3 晶格中, Sm^{3+} 占据了 NaNbO_3 晶格中 Na^+ 的位置, 由于 Sm^{3+} 的离子半径大于 Na^+ 的离子半径, 导致固溶后晶格能增大, 从而抑制了晶粒的长大。结构致密、尺寸小且分布均一的晶粒更有利于获得大的击穿电场^[20-21]。随着 Sm^{3+} 掺杂量的进一步增大, 晶粒显著长大, 原因可能是 Sm^{3+} 的进一步增加逐渐替换了 $0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3$ 晶格中 A 位的 Bi^{3+} , 导致了第 II 相产物 Bi_2O_3 的生成, 低熔点的 Bi_2O_3 在烧结过程中会起到助烧作用, 促进了晶粒的长大^[22]。图 2e 为陶瓷的 EDS 照片, 由图 2e 可见, 陶瓷样品中的各个元素分布均匀, 说明 Bi^{3+} 、 Fe^{3+}

与 Sm^{3+} 均已固溶进 NaNbO_3 晶格。

2.3 介电性能

图 3 为 $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ 陶瓷在不同温度($25\sim 300^\circ\text{C}$)及不同频率(1、10、100、500、1 000 kHz)下的介电损耗和介电常数的变化曲线。由图 3a~图 3d 可见, $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ 陶瓷在不同频率及不同温度下均未观察到介电峰, 说明 Sm^{3+} 掺杂后, NN-BF 陶瓷在室温下均以弛豫反铁电 R 相为主, 陶瓷的相变温度均降低至室温以下^[19]。随着 Sm^{3+} 掺杂量的增大, 在室温下陶瓷的介电常数逐渐降低。由于较大的介电常数会使陶瓷的击穿场强降低, 而较小的介电常数会使陶瓷的极化减小^[23], 因此当 Sm^{3+} 掺杂量 $x=0.02$ 时, 该组分陶瓷由于具有适中的介电常数而有利于获得更大的储能密度。当频率为 1 kHz、温度在 200°C 以上时, 不同组分陶瓷的介电常数均显著增大, 这可能与氧空位等带电缺陷产生的漏电流有关。在较高温度下, 随频率增加, 不同组分陶瓷的介电损耗均

呈现减小的趋势。在室温下, 随 Sm^{3+} 掺杂量的增大, 陶瓷的介电损耗先减小后增大, 不同组分陶瓷在室温下的介电损耗均不超过 1%, 其中 Sm^{3+} 掺杂量 $x=0.02$ 时陶瓷的介电损耗最小, 低的介电损耗有利于减少能量损失, 从而增加储能效率。

2.4 铁电性能

图 4 为 $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ 陶瓷在不同外加电场下的电滞回线。由图 4a~图 4e 可见, 随着 Sm^{3+} 掺杂量的增大, NN-BF 陶瓷的最大极化强度先增大后减小, 剩余极化强度先减小后增大, 当 Sm^{3+} 掺杂量 $x=0.02$ 时, NN-BF 陶瓷的电滞回线形状较为细长, 接近弛豫反铁电体的“束腰状”^[24], 这是因为通过向 NaNbO_3 基体中引入 Bi^{3+} 和 Fe^{3+} , 破坏了反铁电畴的长程有序, 形成了纳米级的反铁电畴^[19], 从而可以增强反铁电相的稳定性

以及铁电相的弛豫性, 其结合了反铁电体接近于零的剩余极化以及弛豫铁电体大的最大极化。在未掺杂 Sm^{3+} 的情况下, NN-BF 陶瓷中的 Fe^{3+} 不太稳定, 少部分被还原为 Fe^{2+} , 从而产生氧空位, 这会使 NN-BF 陶瓷的铁电性能恶化, 并且还会降低陶瓷的击穿场强。而 Sm^{3+} 相较 Fe^{3+} 价态更不稳定, Sm^{3+} 易被还原为 Sm^{2+} ^[25], 所以 Sm^{3+} 的适量掺杂可以稳定 Fe^{3+} 的价态, 从而使 NN-BF 的反铁电相更加稳定。图 5 为不同组分 $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ 陶瓷 Fe 2p 的 XPS 谱, 此为使用 XPSPEAK 软件(80%~20% Gaussian-Lorentzian)拟合而成。由图 5 可见, 不同组分陶瓷中 Fe 2p_{3/2} 及 Fe 2p_{1/2} 均分解为 2 个独立的峰 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} , 但 Fe^{2+} 的能量远小于 Fe^{3+} , 此外 XPS 谱中还有 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的 2 个卫星峰 Sat1 与 Sat2。表 1 为根据 XPS 谱获得的不同组

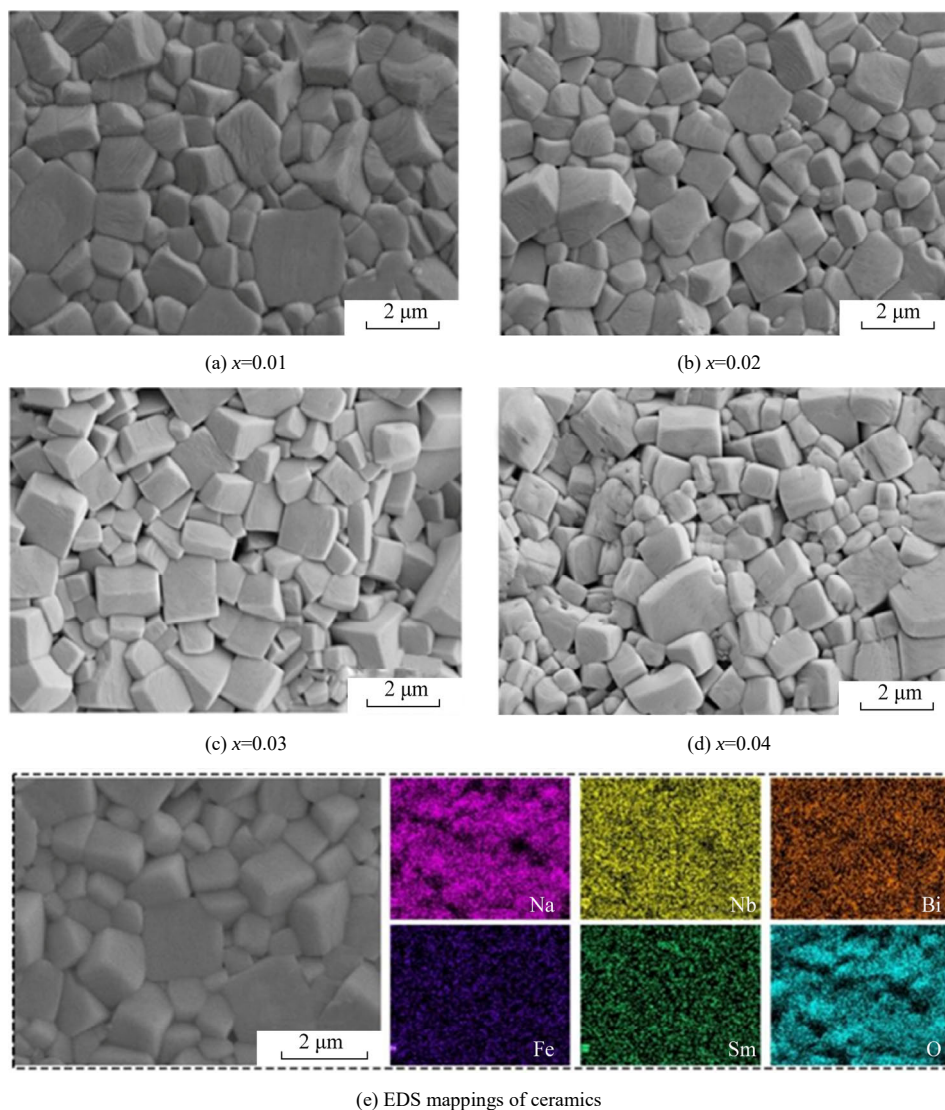
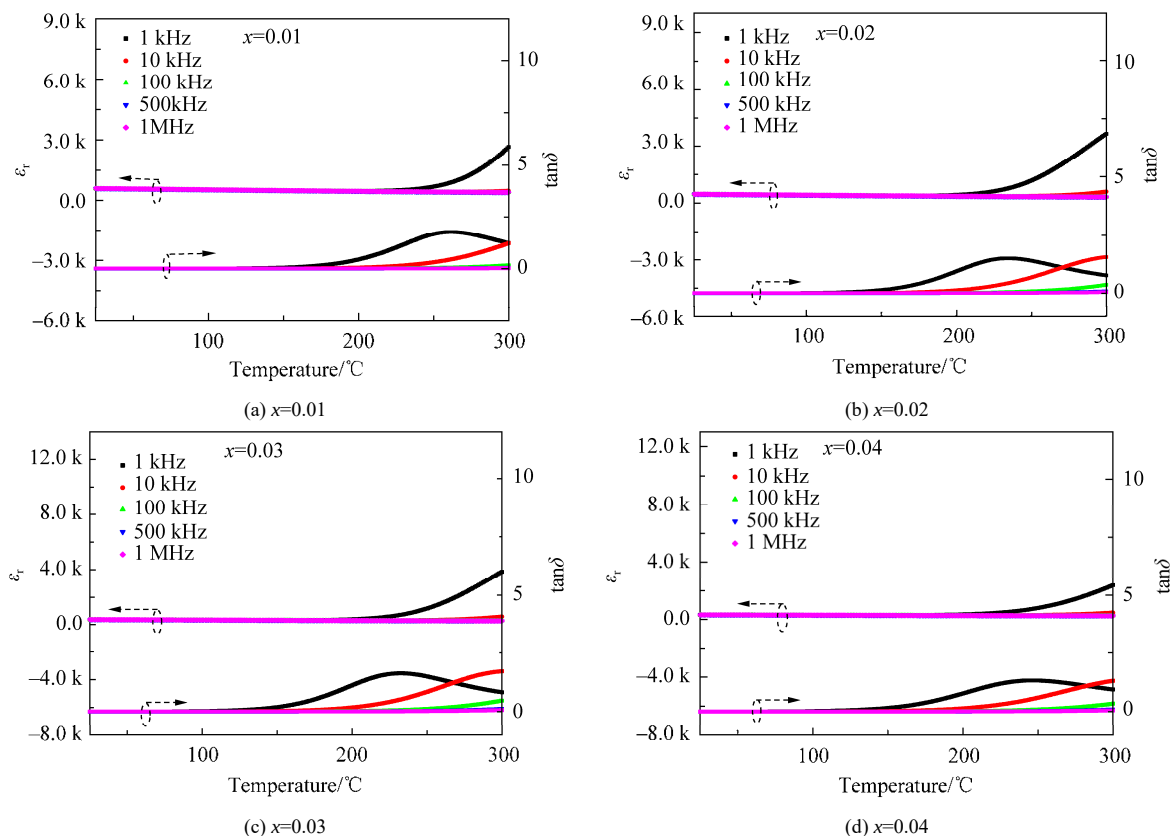


图 2 $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ 陶瓷的 SEM 及 EDS 照片
Fig. 2 SEM and EDS images of $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ ceramics



ϵ_r is relative permittivity; $\tan\delta$ is dielectric loss.

图3 $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ 陶瓷的介温图谱

Fig. 3 Dielectric constant and dielectric loss as a function of temperature and frequency of $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ ceramics

分陶瓷中 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 对应的峰面积及二者的比值。由表 1 可知, 随着 Sm^{3+} 掺杂量的增大, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的值逐渐增大, 由 16.71 增至 61.60, 这说明 Sm^{3+} 的掺杂抑制了 Fe^{3+} 的还原, 从而稳定了 NN-BF 陶瓷的反铁电相。但当掺杂 Sm^{3+} 含量 $x=0.03$ 及 0.04 时, NN-BF 陶瓷的电滞回线形状与铁电体类似, 其形状“变胖”且极化强度降低, 这是因为有第 II 相产物 Bi_2O_3 析出, 而由于 Bi_2O_3 的介电损耗较高, 因而产生漏电流。由图 4f 可见, 在外加电场为 300 kV/cm 情况下, 掺杂 Sm^{3+} 含量 $x=0.02$ 时的最大极化 $P_{\max}$ 达到峰值, 为 $17.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 剩余极化 P_r 最小, 为 $2.87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 最大极化与剩余极化之差 $P_{\max}-P_r$ 最大, 为 $14.96 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

2.5 储能性能

平行板电容器在充电过程中储存的能量可表示为:

$$W = \frac{\int_0^{Q_{\max}} V dq}{Ad} = \int_0^{D_{\max}} E dD \quad (1)$$

其中: dq 是充电过程中的电荷增量; E 是充电过程中正负电荷累计的内电场; D 是电位移矢量; $Q_{\max}$

是充电过程中累积的最大带电量。由于陶瓷电介质的相对介电常数远远大于 1, 因此对于弛豫反铁电材料, 其极化强度 P 与电介质的电位移矢量 D 大致相等, 因此式(1)可表示为^[26–27]:

$$W = \int_0^{D_{\max}} E dD = \int_0^{P_{\max}} E dP \quad (2)$$

其中: $P_{\max}$ 为最大极化强度。由式(2)可知, 储能密度可由陶瓷的电滞回线与极化轴所围成的面积得到。在放电过程中, 由于存在漏导、介电损耗等问题, 当电场强度降为零时, 极化强度不会完全降为零, 会有少量剩余极化 P_r 存在。因此可释放储能密度 W_{rec} 可表示为:

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\max}} E dP \quad (3)$$

储能效率 η 即为可释放储能密度与总储能密度的比值, 可表示为^[28]:

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W} \times 100\% \quad (4)$$

图 6 为不同 Sm^{3+} 掺杂量与可释放储能密度 W_{rec} 以及储能效率 η 之间的关系, 由图 6 可见, 随着 NN-BF 陶瓷中 Sm^{3+} 掺杂量的提高, 其储能密度及储

能效率均呈现先增大后减小的趋势, 这与 $P_{\max}$ 、 $P_{\max}-P_r$ 的变化趋势相一致。当 Sm^{3+} 掺杂量 $x=0.02$ 时, NN-BF 陶瓷的可释放储能密度 W_{rec} 及储能效率

η 达到最大, 分别为 3.67 J/cm^3 和 71.63% , 这也与介电温谱中介电常数适中、介电损耗较小的测试结果相匹配。

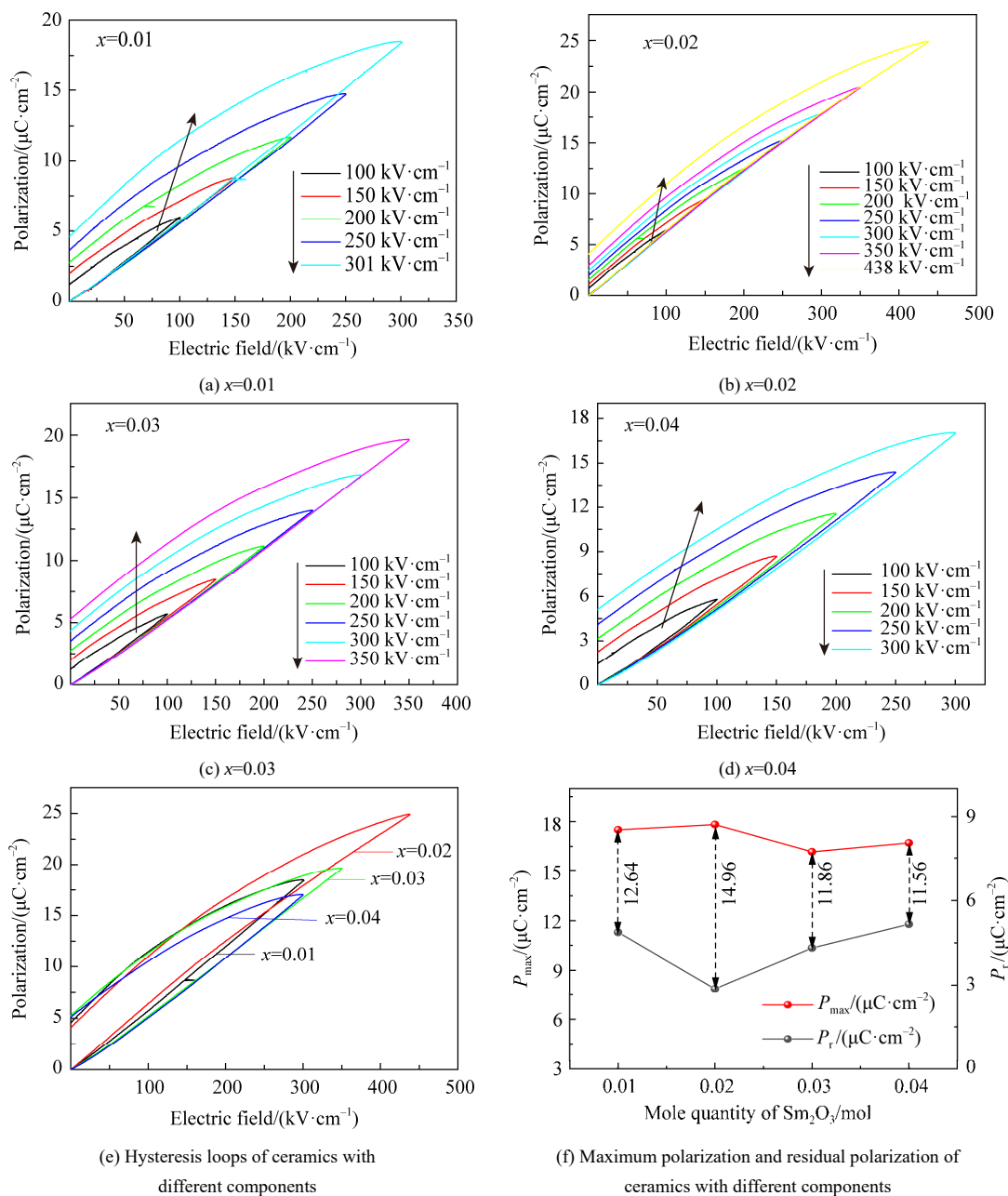


图 4 不同 Sm^{3+} 掺杂量陶瓷在不同电场下的电滞回线
Fig. 4 Hysteresis loops at different electric-field of ceramics with different Sm^{3+} doped quantities

为进一步测定不同组分的 $(1-x)[0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3]-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ 陶瓷的击穿场强 E_b , 通过 Weibull 统计分布分析了 Sm^{3+} 掺杂的 NN-BF 陶瓷的电击穿强度, 具体计算过程如下^[19,29]:

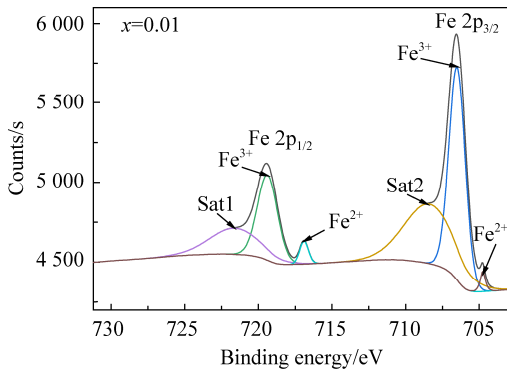
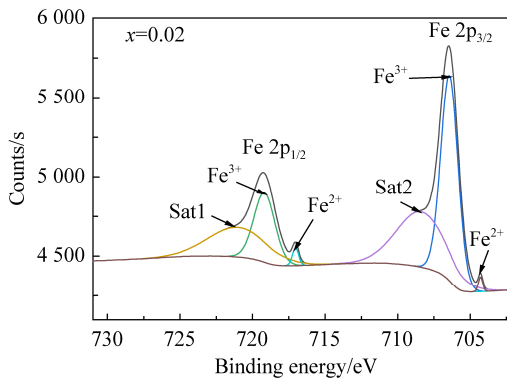
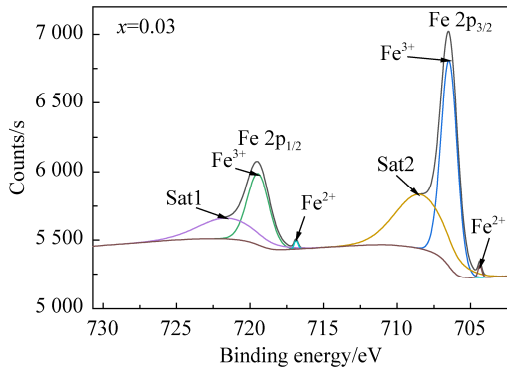
$$X_i = \ln(E_i) \quad (5)$$

$$Y_i = \ln\left(-\ln\left(1 - \frac{i}{n+1}\right)\right) \quad (6)$$

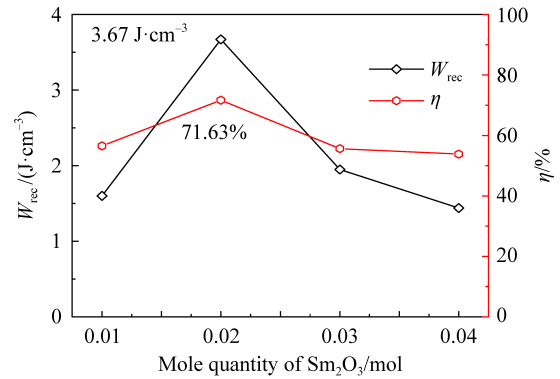
其中: E_i 是第 i 个样品的实际击穿场强; i 是样品序号; n 是样品数量。图 7 为 Sm^{3+} 掺杂的 NN-BF 陶瓷击穿场强的 Weibull 分布。由图 7 可见, 所有成分的 X_i 与 Y_i 均满足线性关系: $Y_i = \beta X_i + b$ 。当 Sm^{3+} 掺杂量 $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ 时, 对应的威布尔模量 β 值分别为 3.380, 13.260, 5.360, 5.408。陶瓷的理论击穿场强可根据以下公式计算:

$$E_b = e^{\frac{b}{\beta}} \quad (7)$$

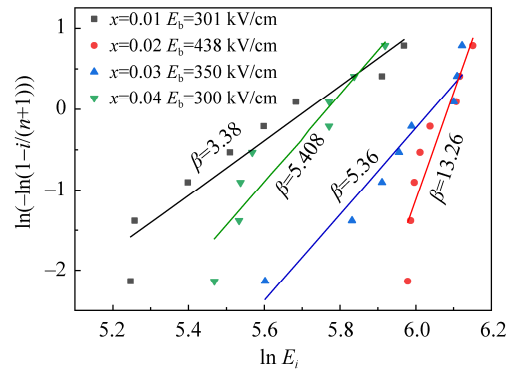
当 Sm^{3+} 掺杂量 $x=0.02$ 时, 威布尔模量 $\beta=13.26(>12)$, X_i 与 Y_i 的线性相关性最强, 此时 NN-BF 陶瓷的击穿强度达到最大, 为 438 kV/cm, 这是因为此时陶瓷的微观结构较为致密, 晶粒细小且尺寸分布较为均一, 另外随着 Sm^{3+} 的掺杂, Fe^{3+} 的价态得以稳定, 减少了陶瓷中氧空位的产生, 因而击穿场强增大。而对于 Sm^{3+} 掺杂量 $x=0.03, 0.04$ 的陶瓷, 尽管此时 Fe^{3+} 的价态更加稳定, 但由于产生的第 II 相 Bi_2O_3 不耐击穿, 因而相比 Sm^{3+} 掺杂量

(a) $x=0.01$ (b) $x=0.02$ (c) $x=0.03$ 图 5 不同 Sm^{3+} 掺杂量陶瓷 Fe 2p 的 XPS 谱Fig. 5 Fe 2p XPS spectra of ceramics with different Sm^{3+} doped quantities表 1 不同 Sm^{3+} 掺杂量陶瓷 Fe 2p 的 XPS 谱中 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的峰面积及其比值Table 1 The peak area and ratio of Fe^{3+} and Fe^{2+} in the Fe 2p XPS spectra of different Sm^{3+} -doped ceramics

x	Area of Fe^{3+}	Area of Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
0.01	2 790	167	16.71
0.02	2 750	95	28.95
0.03	3 080	50	61.60



W_{rec} is recoverable energy storage density; η is energy storage efficiency.

图 6 不同 Sm^{3+} 掺杂量陶瓷的能量密度及能量效率Fig. 6 Energy storage density and efficiency of ceramics with different Sm^{3+} doped quantities

E_i is the actual breakdown field strength of the i th sample; n is the number of samples; i is the sample number.

图 7 不同 Sm^{3+} 掺杂量陶瓷击穿场强的 Weibull 分布Fig. 7 Weibull distribution of ceramic breakdown field strength with different Sm^{3+} doped quantities

$x=0.02$ 的陶瓷其击穿场强减小, 这也与介电光谱及铁电测试的测试结果相符合。

3 结论

通过传统的固相反应法合成了 Sm^{3+} 掺杂的 $0.9\text{NaNbO}_3-0.1\text{BiFeO}_3$ 弛豫反铁电陶瓷, 并对其物相结构、微观形貌、介电性能、铁电性能及储能性能等进行了系统地研究。当 Sm^{3+} 掺杂量为 $x=0.02$ 时, NN-BF 陶瓷为典型的钙钛矿结构, 此时晶粒较细

小, 形貌较致密, 在不同温度及频率条件下的介电常数适中、介电损耗最小, 其电滞回线接近弛豫铁电体的束腰状, 说明 Sm^{3+} 的适量掺杂可以增强反铁电相的稳定性以及铁电相的弛豫性, 其结合了反铁电体接近于零的剩余极化以及弛豫铁电体大的最大极化, 另外由于 Sm 元素价态不稳定, Sm^{3+} 的适量掺杂可以稳定 Fe^{3+} 的价态, 从而使 NN-BF 的反铁电相更加稳定。在 300 kV/cm 的外加电场下, 其最大极化 $P_{\max}$ 达到峰值, 为 $17.83 \mu\text{C/cm}^2$, 剩余极化 P_r 最小, 达 $2.87 \mu\text{C/cm}^2$, $P_{\max}-P_r$ 最大, 为 $14.96 \mu\text{C/cm}^2$, 且此时 NN-BF 陶瓷的储能密度及储能效率均达到最大值, 分别为 3.67 J/cm^3 和 71.63% , 并通过 Weibull 分布计算得到此时陶瓷的击穿场强为 438 kV/cm 。结果表明, 适量 Sm^{3+} 掺杂的 NN-BF 弛豫反铁电陶瓷在储能领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] LIU C, LI F, MA L P, et al. Advanced materials for energy storage[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(8): E28–E62.
- [2] HAN K, LI Q, CHANTHAD C, et al. A hybrid material approach toward solution-processable dielectrics exhibiting enhanced breakdown strength and high energy density[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(23): 3505–3513.
- [3] SHERRILL S A, BANERJEE P, RUBLOFF G W, et al. High to ultra-high power electrical energy storage[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(46): 20714–20723.
- [4] MUHAMMAD R, IQBAL Y, REANEY I M. $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ ceramics for high-temperature capacitor applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(6): 2089–2095.
- [5] SUN Z X, WANG Z, TIAN Y, et al. Progress, outlook, and challenges in lead-free energy-storage ferroelectrics[J]. *Adv Electron Mater*, 2020, 6(1): 1900698.
- [6] QU B Y, DU H L, YANG Z T. Lead-free relaxor ferroelectric ceramics with high optical transparency and energy storage ability[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(9): 1795–1803.
- [7] LIU Z, LU T, YE J M, et al. Antiferroelectrics for energy storage applications: a review[J]. *Adv Mater Technol*, 2018, 3(9): 1800111.
- [8] HUANG B Y, LU Z X, ZHANG Y, et al. Antiferroelectric polarization switching and dynamic scaling of energy storage: a Monte Carlo simulation[J]. *J Appl Phys*, 2016, 119(17): 174103.
- [9] HAO X H, WANG Y, ZHANG L, et al. Composition-dependent dielectric and energy-storage properties of $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric thick films[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(16): 163903.
- [10] ZHANG Q A, LIU X L, ZHANG Y, et al. Effect of barium content on dielectric and energy storage properties of $(\text{Pb}, \text{La}, \text{Ba})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(2): 3030–3035.
- [11] GAO J, ZHANG Y C, ZHAO L, et al. Enhanced antiferroelectric phase stability in La-doped AgNbO_3 : perspectives from the microstructure to energy storage properties[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(5): 2225–2232.
- [12] LI G, LIU H, ZHAO L, et al. Antiferroelectric order and Ta-doped AgNbO_3 with higher energy storage density[J]. *J Appl Phys*, 2019, 125(20): 204103.
- [13] HAN K, LUO N N, JING Y, et al. Structure and energy storage performance of Ba-modified AgNbO_3 lead-free antiferroelectric ceramics[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(5): 5559–5565.
- [14] LUO N N, HAN K, ZHUO F P, et al. Aliovalent A-site engineered AgNbO_3 lead-free antiferroelectric ceramics toward superior energy storage density[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(23): 14118–14128.
- [15] 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[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(35): 1903877.
- [16] PANG F H, CHEN X L, SHI J P, et al. $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ -doped NaNbO_3 lead-free ceramics achieve excellent energy-storage and charge/discharge performances[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(13): 4863–4871.
- [17] ZUO R Z, FU J A, QI H. Stable antiferroelectricity with incompletely reversible phase transition and low volume-strain contribution in BaZrO_3 and CaZrO_3 substituted NaNbO_3 ceramics[J]. *Acta Mater*, 2018, 161: 352–359.
- [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[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(15): 4939–4945.
- [19] JIANG J E, MENG X J, LI L, et al. Ultrahigh energy storage density in lead-free relaxor antiferroelectric ceramics via domain engineering[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 43: 383–390.
- [20] CHEN M, YAO X, ZHANG L Y. Grain size dependence of dielectric and field-induced strain properties of chemical prepared $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics[J]. *Ceram Int*, 2002, 28(2): 201–207.
- [21] 钟米昌, 路标, 邹艺轩, 等. 固相反应法制备高储能密度及高储能效率的弛豫型反铁电 PLZT 陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(6): 764–770.
- [22] ZHONG Michang, LU Biao, ZOU Yixuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(6): 764–770.
- [22] 常劭祎, 毛海军, 汪丰麟, 等. 稀土离子掺杂 $0.6\text{BaTiO}_3\text{-}0.4\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 陶瓷的储能性能研究[J]. *广州化工*, 2023, 51(4): 75–77.
- [22] CHANG Shaoyi, MAO Haijun, WANG Fenglin, et al. *Guangzhou Chem Ind*, 2023, 51(4): 75–77.
- [23] YANG L T, KONG X, LI F, et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 102: 72–108.
- [24] 魏甜. 铌酸钠基介电陶瓷的制备及储能特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
- [24] WEI Tian. Preparation and properties of sodium niobate-based dielectric ceramics for energy storage[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021.
- [25] 张校影. 变价稀土元素 Eu、Sm 掺杂对 BiCuSeO 热电性能的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- [25] ZHANG Xiaoying. Effects of variable-valence elements Eu/Sm-doping on the thermoelectric performance of BiCuSeO [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.

- [26] YAO Z H, SONG Z, HAO H A, et al. Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(20): 1601727.
- [27] YAO F Z, YUAN Q B, WANG Q, et al. Multiscale structural engineering of dielectric ceramics for energy storage applications: from bulk to thin films[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(33): 17165–17184.
- [28] ZHANG H B, WEI T, ZHANG Q, et al. A review on the development of lead-free ferroelectric energy-storage ceramics and multilayer capacitors[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(47): 16648–16667.
- [29] LIU B, CHEN W, ZHANG Y J, et al. Distribution regularity of breakdown field strength of high voltage ceramic capacitor[C]// *Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials* (Cat. No.00CH36347). Xi'an, China, 2002: 1037–1040.

Effect of Rare-Earth Doping on Dielectric and Energy Storage Performance of Sodium Niobate-Based Ceramics

WANG Chuanmin¹, ZHANG Haibo^{1,3}, GUO Xin^{1,3}, XIAO Jianzhong^{1,3}, ZHANG Xiaodong^{1,3},
ZHANG Shunping^{1,3}, XIE Bing², TAN Hua^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang, 330063, China; 3. Guangdong HUST Industrial Technology Research Institute, Dongguan 523808, Guangdong, China)

Abstract

Introduction The common energy storage devices mainly include supercapacitors, lithium-ion batteries, fuel cells, and ceramic capacitors. Compared to other energy storage devices, ceramic capacitors have attracted much attention due to their ultra-high charge-discharge rates and power density. Antiferroelectric ceramics exhibit a large maximum polarization and close-to-zero residual polarization, displaying characteristics of a double hysteresis loop. Also, antiferroelectric ceramics have an advantage of low dielectric loss, making them one of the optimal energy storage materials. Lead-free NaNbO₃-based antiferroelectric ceramics become popular due to the environmental concern and cost reduction. However, NaNbO₃-based ceramics can transform from an antiferroelectric phase to a ferroelectric phase at a certain applied electric field. Even after removing the applied electric field, some ferroelectric phase remains, increasing the residual polarization strength and affecting the formation of the double hysteresis loop at room temperature. Furthermore, a transition between antiferroelectric phase and ferroelectric phase caused by the complex phase structure results in a loss of most energy in the form of heat, reducing the energy storage efficiency (η). To further regulate the energy storage characteristics of NN-based antiferroelectric ceramics, this paper introduced Bi³⁺ and Fe³⁺ into the NaNbO₃ matrix to enhance the stability of the antiferroelectric phase and the relaxor behavior of the ferroelectric phase, resulting in a relaxor antiferroelectric ceramic. Different molar fractions of Sm₂O₃ were doped into the NN-BF ceramics with Sm³⁺ solid solution into the NaNbO₃ lattice. In addition, the influence of doping amount of Sm³⁺ on the phase structure, microstructure, dielectric properties, and energy storage performance of NN-BF ceramics was also investigated.

Methods Different Sm³⁺ doping amounts of (1- x)[0.9NaNbO₃-0.1BiFeO₃]- x Sm₂O₃ (x =0.01, 0.02, 0.03, 0.04) relaxor antiferroelectric ceramics were prepared via conventional solid-state reaction. The ceramic green bodies with a diameter of 10 mm and a thickness of 1 mm were prepared. They were sintered in a furnace at a rate of 3 °C/min at 1,150 °C for 3 h, and then cooled naturally to form ceramics. The ceramic samples were polished to a thickness of 0.1 mm, and silver electrodes with a radius of 2 mm were screen-printed on the upper and lower surfaces of the ceramic samples. The samples were heated at 500 °C for 1 h to connect the ceramics and electrodes tightly. The phase structures of different ceramic samples were analyzed by an X-ray diffractometer. The microstructure and elemental distribution of the ceramic samples were analyzed by a field emission scanning electron microscope. The dielectric loss and dielectric constant of the ceramic samples at different temperatures (*i.e.*, 25–300 °C) and frequencies (*i.e.*, 1, 10, 100, 500, 1 000 kHz) were tested by an LCR meter. The electric hysteresis loops of the ceramic samples were measured at room temperature and 10 Hz by a ferroelectric tester, and the energy density and energy storage efficiency of the ceramic samples were calculated based on these measurements. The XPS spectra of Fe 2p in ceramic samples with different Sm³⁺ doping amounts (x =0.01, 0.02, and 0.03) were determined by an X-ray photoelectron spectrometer.

Results and discussion The XRD patterns show that the ceramic with the Sm³⁺ doping amount (x) of 0.01 or 0.02 has a homogeneous perovskite structure without the second phase. Bi³⁺, Fe³⁺, and Sm³⁺ are all solid-solutions into the NaNbO₃ lattice. When the Sm³⁺ doping amount (x) is 0.02, Sm³⁺ occupies the position of Na⁺ in the NaNbO₃ lattice. The lattice energy increases after solid solution since the ionic radius of Sm³⁺ is greater than that of Na⁺, inhibiting the growth of grains. Consequently, the microstructure of the ceramic becomes denser, with smaller and more uniformly distributed grains. The larger dielectric constant reduces the breakdown field strength of the ceramic, while the smaller dielectric constant decreases the polarization of the ceramic.

Therefore, a moderate dielectric constant is conducive to achieving a larger energy storage density for the ceramic composition when the Sm^{3+} doping amount (x) is 0.02. The hysteresis loop of the NN-BF ceramic is relatively slender, resembling a “waist-like” shape typical of relaxor antiferroelectric. This is because the doping of Bi^{3+} and Fe^{3+} enhances the stability of the antiferroelectric phase and the relaxor behavior of the ferroelectric phase. The XPS spectra of Fe 2p indicate that an appropriate doping of Sm^{3+} can stabilize the valence state of Fe^{3+} , further stabilizing the antiferroelectric phase of NN-BF and reducing the generation of oxygen vacancies in the ceramic. This leads to an increase in the breakdown field strength.

Bi^{3+} in the A-site of the $0.9\text{NaNbO}_3\text{-}0.1\text{BiFeO}_3$ lattice is gradually replaced by Sm^{3+} , resulting in the appearance of the second phase Bi_2O_3 . The low-melting-point Bi_2O_3 plays a role in promoting sintering during the firing process, thereby facilitating the grain growth. However, the second phase Bi_2O_3 is not resistant to breakdown, leading to a decrease in the breakdown field strength of the ceramic.

Conclusions The stability of the antiferroelectric phase and the relaxor behavior of the ferroelectric phase in NN-BF ceramics with the Sm^{3+} doping amount of 0.02 were enhanced. An appropriate doping of Sm^{3+} could stabilize the valence state of Fe^{3+} , further stabilizing the antiferroelectric phase of NN-BF ceramics. In an applied electric field of 300 kV/cm, the maximum polarization (P_{max}) of NN-BF ceramics (*i.e.*, $17.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), the minimum residual polarization (P_r) (*i.e.*, $2.87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), and the maximized $P_{\text{max}}-P_r$ (*i.e.*, $14.96 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) were obtained. The energy density and energy storage efficiency of NN-BF ceramics both reached their maximum values (*i.e.*, $3.67 \text{ J}/\text{cm}^3$ and 71.63%), respectively. The breakdown field strength of the ceramic was calculated to be 438 kV/cm through the Weibull distribution. These results indicated that NN-BF relaxor antiferroelectric ceramics with an appropriate Sm^{3+} doping could have promising potential applications in energy storage.

Keywords rare earth doping; antiferroelectric ceramics; breakdown field strength; energy storage density

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



谭划, 华中科技大学材料科学与工程学院助理研究员。Microstructures 杂志青年编委, crystals 杂志客座编辑。先后主持和参与国家自然科学基金青年项目, 国家自然科学基金面上项目, 国家重点研发计划, 173 技术领域基金, 以及多项校企合作项目。在国内外学术刊物上发表研究论文 40 余篇, 授权专利 10 余项。主要研究方向为介电陶瓷材料及器件。



谢兵, 谢兵, 博士, 南昌航空大学材料科学与工程学院副教授, 硕士生导师, 江西省双千计划创新领军人才, 江西省杰出青年基金获得者。国际先进材料协会会员(IAAM Fellow)、国际科学组织协会会员(Vebleo Fellow)、中国仪表功能材料学会电子元器件关键材料与技术专业委员会委员、航空航天工程与系统国际研讨会组委会成员; Journal of Advanced Dielectrics 期刊青年编委; 担任 Advanced Materials 等国际期刊审稿人。主持江西省双千计划创新领军人才项目、国家自然科学基金、江西省杰出青年基金、中国航空科学基金、中国博士后特别资助等项目 10 项。在国内外期刊发表论文 60 多篇, h 指数 25。主要研究方向为介电储能材料与压电材料。



王传民, 华中科技大学材料科学与工程学院硕士研究生, 研究方向为介电储能陶瓷材料及应用。所在课题组研究项目包括: 大应变无铅织构压电陶瓷及多层致动器、3D 打印压电陶瓷及器件、高温无铅压电陶瓷及振动传感器等。