

Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ 基铁电陶瓷的弛豫特征与储能性能

王思民^{1,2,3}, 葛广龙¹, 钱 进¹, 林锦锋¹, 李国辉¹, 刘志甫^{2,3}, 翟继卫¹

(1. 同济大学材料科学与工程学院, 功能材料研究所, 上海 201804; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050; 3. 中国科学院大学, 材料科学与光电工程研究中心, 北京 100049)

摘 要: 电介质陶瓷电容器作为信息社会电子器件的核心器件之一, 具有可靠性高、耐高温高压和优异的储能特性, 尤其是凭借其较高的功率密度, 广泛用于先进脉冲功率系统之中。Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃(BNT)作为无铅铁电陶瓷的典型代表已受到广泛研究。然而, 其较大的剩余极化和较低的击穿场强限制了 BNT 陶瓷在储能领域的应用和发展。本工作通过调控弛豫特征, 制备了具有较高储能特性的 BNT 基介质陶瓷。首先, 通过掺杂(Al_{0.5}Nb_{0.5})⁴⁺降低陶瓷的晶粒尺寸实现了击穿场强的提高, 同时也对弛豫特性的增强有一定贡献。其次, 通过调控 Sr 和 Ca 的比例可以进一步提高材料的弛豫特性, 实现储能密度的提高。当 Ca 离子取代量达到 0.15 时, 陶瓷获得了最优的综合性能, 在 630 kV/cm 的电场下, 其储能密度为 6.4 J/cm³, 储能效率达到 85%。当电压为 300 kV/cm 时, 其功率密度和工作电流密度分别可以达到 154.4 MW/cm³ 和 1029.6 A/cm², 并且其储能性能在 20 °C 到 110 °C 温度范围内具有良好温度稳定性(3.4±0.12) J/cm³, 79.0%±7.4%, 在 1 Hz 到 100 Hz 频率范围内具有良好的频率稳定性(3.30±0.01) J/cm³, 81.0%±5.5%。

关键词: 钛酸铋钠陶瓷; 弛豫性; 储能密度; 储能效率

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1173-10

网络出版时间: 2024-03-14



以电池、电化学电容器和电介质电容器为主要代表的储能技术在先进电子、电力系统中发挥着至关重要的作用^[1-3]。其中介电陶瓷电容器因其超高的功率密度、快速的充放电速度和良好的应用可靠性, 在消费电子、脉冲功率应用、商业除颤器等电子市场中显示出巨大的消费潜力^[4-5]。然而, 现有的介电电容器综合性能尚不能满足许多实际应用场景的需求, 从而限制了其进一步的发展。储能密度作为电介质电容器关键参数之一, 可以通过以下 P - E 电滞回线的测试结果进行计算获得:

$$W_{\text{tol}} = \int_0^{P_m} E_b dP \quad (1)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_m} E_b dP \quad (2)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{tol}}} \times 100\% \quad (3)$$

其中: W_{tol} 、 W_{rec} 、 P_m 、 P_r 和 E_b 分别为电介质电容器的总储能密度、可回收储能密度、最大极化强度、

剩余极化强度和施加电场强度。高 P_m 、低 P_r 和高 E_b 是同时获得高 W_{rec} 和储能效率 η 的关键所在^[6,7]。大多数研究者通过优化制备工艺和化学改性来提高材料的 E_b , 这对于提高 W_{rec} 是十分直接有效的。相比之下, 调节材料的极化特性更为复杂, 因为材料极化特征与材料的固有属性关系更加密切。相结构、畴尺度尺寸及分布和弛豫态结构等均对极化参数有较大的影响^[8-11]。因此, 为了获得性能更加优异的电介质储能材料, 对其内部的弛豫特性进行深入分析至关重要。

具有钙钛矿结构的弛豫铁电体, 凭借着较高的场致极化强度和较低的 P_r , 是最有可能实现商业化生产的陶瓷体系之一^[2]。以钛酸铋钠(BNT)和 BiFeO₃(BF)为代表的 Bi 基弛豫铁电体(RFEs), 凭借着其独特的 Bi 6s 和 O 2p 之间的轨道杂化, 实现了较高的自发极化, 从而在储能性能特性上具有显著优势^[12-13]。然而, 当前 BF 基 RFEs 的储能性能普遍较低, 低的 W_{rec} (<4 J/cm³)和 η (<80%)限制了其进

收稿日期: 2023-09-21。 修订日期: 2023-11-06。

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3800604)。

第一作者: 王思民(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 翟继卫(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-09-21. Revised date: 2023-11-06.

First author: WANG Simin (1997—), male, Doctoral candidate.

E-mail: wangsimin191@mailsucas.ac.cn

Correspondent author: ZHAI Jiwei (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: apzhai@tongji.edu.cn

一步使用,这主要是由于 BF 在烧结过程中 Fe^{3+} 的氧化和 Bi_2O_3 的挥发导致了较高的介电损耗和较大的漏电流^[6,14–15]。相比之下,基于 BNT 的 RFEs 则凭借着低成本、易合成、高极化等优点,受到了更多研究者的青睐。目前,已经有许多基于 BNT 的 RFEs 被开发出来,并表现出良好的储能特性,如 BNT-BaTiO_3 ^[16–17]、 BNT-SrTiO_3 ^[18–19]和 $\text{BNT-Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ ^[20–21]。然而,这些基于 BNT 的 RFEs 在实现低 P_r 的同时,只能保持中等的 P_m ($\sim 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)和较低的击穿场强($< 500 \text{ kV}/\text{cm}$),这限制了 BNT 体系介质陶瓷储能密度的进一步提高。因此,为了提高 BNT 基陶瓷的储能特性,本工作将从弛豫特征调控的角度出发,提供一种制备高 P_m 、大 E_{BDS} 和低 P_r 的高储能特性 BNT 基 RFEs 的方法。

构建 RFEs 最简单有效的方法是在铁电体中固溶性电介质,例如构建 $\text{BiFeO}_3\text{-SrTiO}_3$ 、 BNT-SrTiO_3 等固溶体^[22–23]。线性电介质的加入可以很好地减小铁电体中铁电畴的尺寸使固溶体整体处于弛豫态。体系的储能特性和最大极化值和剩余极化的差值也紧密相关,因此线性电介质掺杂改性的含量也需要在一定范围内调节。当线性成分过多时,体系的极化大幅度下降无法获得较高的储能密度,反之,当线性成分掺杂过少时,铁电体内部的畴仍保持较大尺寸,无法实现快速反转,使得储能效率低下。Yan 等^[24]在 BNT 陶瓷之中添加 $\text{Sr}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})$ 成功实现了畴态转变,成功构建了基于遍历弛豫态储能效率高达 96.5% 的弛豫铁电陶瓷。Zhu 等^[25]通过在 0.65BNT-0.35ST 体系中引入 $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{O}_3$ 也实现了高储能密度弛豫铁电体的构建。Li 等^[26]则是通过畴工程设计,制备了具有超顺电结构的 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 基弛豫铁电陶瓷。这些研究充分证明了调控弛豫结构是提高材料的储能特性的有效手段。因此,本工作设计了系列 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.65}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.35}\text{Ti}_{0.96}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.04}\text{O}_3$, $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ (BNST-xC) 储能陶瓷来探究弛豫特性对 BNT 铁电陶瓷储能特性的影响。Yan 等通过掺杂 $(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})$ 离子,使得纯 BNT 陶瓷的晶粒尺寸由 $1.94 \mu\text{m}$ 减小至 $0.54 \mu\text{m}$,大幅度提高了陶瓷的击穿电场强度,因此本工作首先在 B 位通过 $(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})$ 离子掺杂减小晶粒尺寸进一步增强击穿电场强度,其次通过 A 位 Sr 和 Ca 离子的掺杂,降低 A 位离子有序度成功构建弛豫铁电体,进一步调控体系中 Sr 和 Ca 离子的比例可实现弛豫特性的调控,最终对该体系的弛豫特性与储能特性的关系展开了具体研究^[24]。在电学测

试的基础上,并结合拉曼光谱对其局域结构的分析,成功证明了体系弛豫度的增强,并当 $x=0.15$ 时,获得最优的储能特性,在 $630 \text{ kV}/\text{cm}$ 电场下,其储能密度为 $6.4 \text{ J}/\text{cm}^3$,储能效率达到 88%,并且具备良好的温度稳定性和频率稳定性。

1 实验

1.1 样品合成

采用固相反应法制备 BNST-xC 陶瓷粉体和样品,为了获得更加均匀致密的陶瓷结构,采用流延成型工艺来最大程度减小材料体系内部的非本征缺陷。采用国药公司生产的纯度分别为 99.80% Na_2CO_3 、99.00% Bi_2O_3 、99.00% SrCO_3 、98.00% TiO_2 、99.00% CaCO_3 、99.99% Al_2O_3 和 99.99% Nb_2O_5 按照化学计量比进行称量,将无水乙醇、二氧化锆球和称量好的原料粉体按照 1:3:1 的质量比放入球磨罐内并密封好球磨 12 h,转速频率为 28 Hz,从而使不同的碳酸盐和氧化物原料混合均匀。球磨结束之后,将浆料放入鼓风干燥箱内,在 100°C 下经过 8 h 烘干。将烘干的粉体分别进行研磨和压实之后采用 850°C 的预烧温度,保温 4 h,随炉冷却。待烧结完成后,再进行二次球磨、烘干、研磨,将得到的粉体进行流延成型工艺。将粉体与流延浆料(无水乙醇、丁酮和三油酸甘油酯、聚乙二醇、邻苯二甲酸二丁酯和聚乙烯醇缩丁醛 PVB)进行混合,球磨 4~8 h,得到流延浆料,在流延涂覆机上进行流延成型,之后对制备好的流延膜带进行裁剪、热压,得到陶瓷生坯。将生坯于 600°C 下保温 8 h 进行排胶处理,待排胶完成后在 $1160\sim 1220^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 得到最终 BNST-xC 陶瓷样品,经减薄抛光后($80 \mu\text{m}$),在其表面溅射 2 mm 的金电极并进行电学性能测试。

1.2 样品表征

实验采用 D/max 2550V, Rigaku 型 X 射线衍射仪(XRD)进行陶瓷物相组成分析;采用日立 TM4000 型号桌面式扫描电子显微镜(SEM)对样品的晶粒尺寸进行观察;采用法国 Horiba Jobin-Yvon HR800 拉曼散射光谱仪在 532 nm 激光激发下采集拉曼光谱;采用美国 Precision Premier II, Radiant 型号铁电分析仪进行电滞回线的测试,测试频率为 10 Hz;采用 Agilent 公司 E4980A 型号 LCR 表与同果科技公司生产的加热设备进行介电性能和频率依赖性测试,同时专门设计的 RLC 电路对电容器的充放电性能进行测试。

2 结果与讨论

图 1 为 BNST- $x\text{C}$ 陶瓷在室温下的 XRD 谱。由图 1 可见, 所有的陶瓷样品均为钙钛矿结构, 这证明 A 位的 Sr、Ca 离子和 B 位的 Al、Nb 离子完全进入了晶格内部, 形成了固溶体。通过观察局部放大的 XRD 峰型, 可以得知随着 Ca 掺杂含量的

增多, XRD 峰形整体向高角移动, 这说明随着 Ca 离子取代 Sr 离子含量的增多, 晶胞体积整体呈现收缩趋势, 这与 Ca 离子和 Sr 离子的离子半径大小有关。由 Shannon 离子半径数据可知, Sr 离子 ($1.26 \text{ \AA}$) 的半径大于 Ca 离子 ($1.12 \text{ \AA}$)^[27]。因此随着取代含量的增加, 晶胞体积收缩, XRD 峰型向高角度移动。

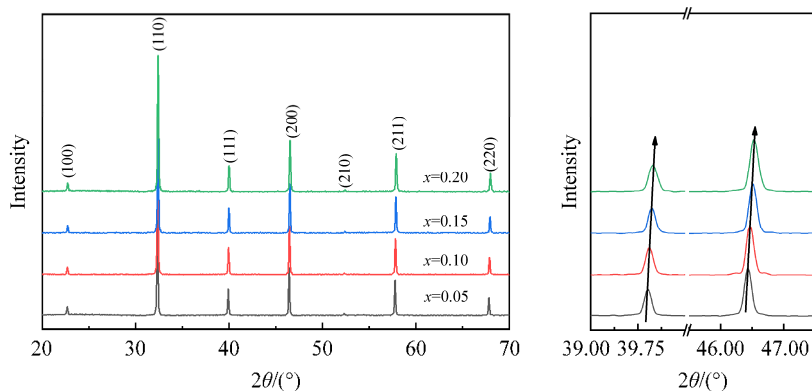


图 1 BNST- $x\text{C}$ 陶瓷室温下的物相组成及局部放大图

Fig. 1 Phase composition and local magnification of BNST- $x\text{C}$ ceramics at room temperature

由图 2 可见, 所有陶瓷均具有致密的结构, 这说明了陶瓷的烧结状态良好。良好的烧结状态可以减少晶格内部缺陷, 使储能陶瓷的击穿电场得到进一步提高, 从而获得更高的储能密度。为了进一步证明 B 位 $(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})^{4+}$ 离子掺杂对于晶粒尺寸的改善作用, 通过观察图 2a 与掺杂改性后陶瓷形貌图, 可知 $(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})^{4+}$ 离子掺杂有利于陶瓷平均晶粒尺寸的减小。同时, 随着 Ca 掺杂含量的提升, 陶瓷的平均晶粒尺寸逐渐由 $1.36 \mu\text{m}$ 降低到 $1.09 \mu\text{m}$, 这说明 Ca 的掺杂有利于晶粒尺寸的减小。当 $x = 0.20$ 时, 击穿场强的降低可能是由于 Ca 离子掺杂含量较大, 超出了材料的固溶极限, 产生了少量的第二相。然而该第二相的含量较少以至于无法达到 XRD 检测的最低值, 因此无法在 XRD 测试中反应出来, 并非与 XRD 测试结果相互矛盾^[28]。这主要是因为随着晶粒尺寸的减小, 作为低介电常数的晶界占比增多, 晶界往往比晶粒具有更高的击穿场强, 因此较小的晶粒尺寸有利于材料击穿场强的提高。同时为了进一步验证材料良好的应用可靠性, 对不同掺杂含量的陶瓷进行了击穿场强的 Weibull 分析, 其可靠系数 m 均大于 9 以上, 这表明材料整体均匀性良好, 并且具备良好的应用可靠性。

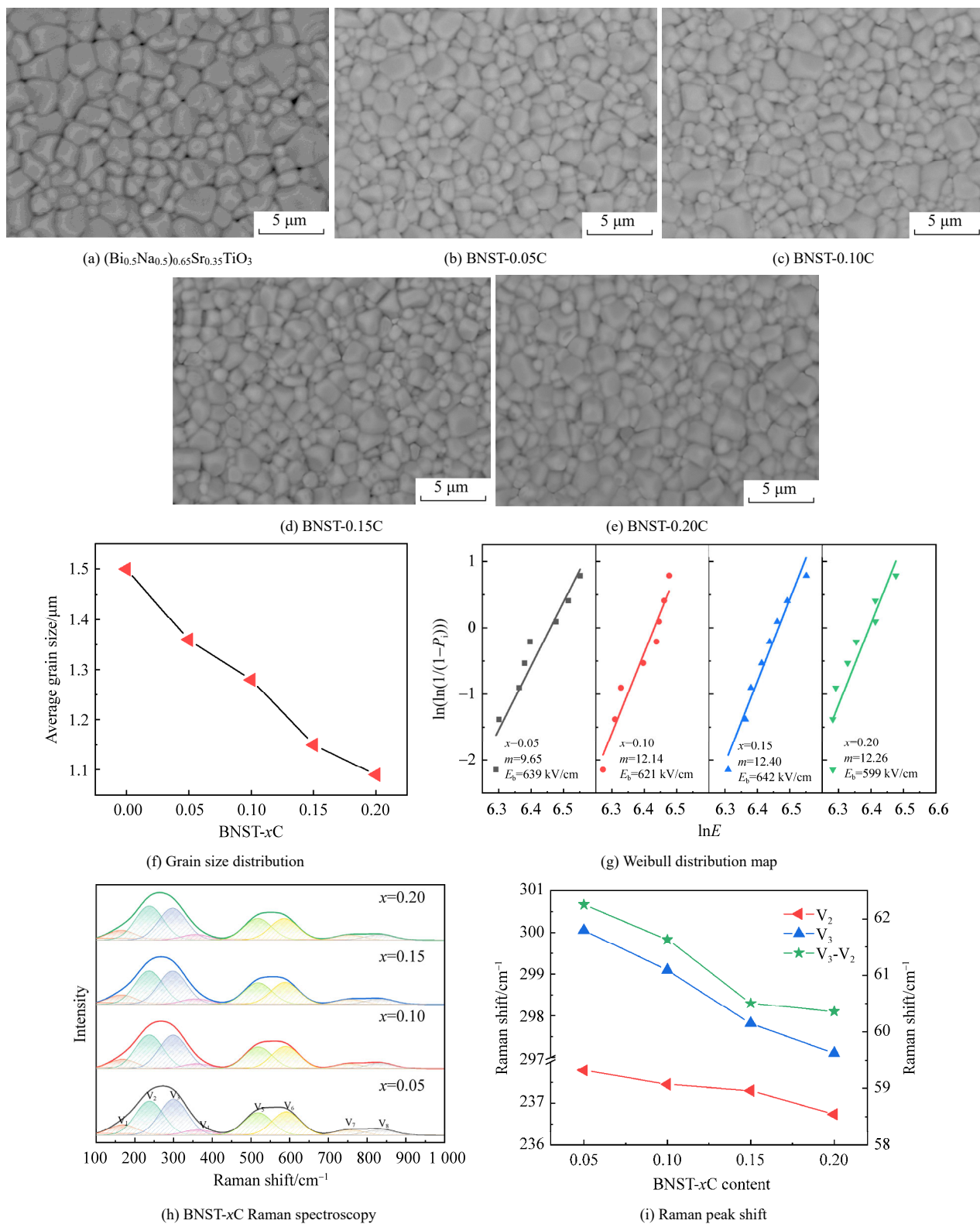
图 2h 为 BNST- $x\text{C}$ 陶瓷室温下随组分变化的拉曼谱, 相对于 XRD 谱分析, 拉曼谱可以更加仔细

地观察到材料局域结构的变化。利用 Gauss-Lorentz 函数对拉曼光谱进行拟合, 得到了 8 个峰, 这之前报道文献中的峰形一致^[29]。在 $100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 波长范围内, 拉曼光谱可以分为以下区域: 200 cm^{-1} 以下的模式对应于钙钛矿的 A 位离子 (Na^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Bi^{3+}) 振动; $200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 之间的振动模式对应于 B—O 键 (Al—O, Nb—O, Ti—O) 的振动; $400 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 之间的振动模式对应于 BO_6 键的振动; 并且模式 $>700 \text{ cm}^{-1}$ 与纵向光学 A_1 和 E 相关^[30]。随着 Ca 离子掺杂含量地增多, V_2 , V_5 和 V_7 峰值逐渐增强, 这表明着 A 位离子取代对于整体局部结构的无序性在增加。同时从图 2i 可见, 随着 Ca 离子掺杂含量的增多, V_2 , V_3 峰逐步向低角度移动, 并且逐渐合并, 这证明了赝立方对称性的增强和材料弛豫特性的增加^[27]。拉曼峰宽化也证明了随着 Ca 离子取代量的增加, 材料的弛豫特性不断变大。较高的弛豫特性有利于极化差值的增大和储能效率的提高, 从而获得更高的储能密度^[31]。

图 3a~图 3e 为 BNST- $x\text{C}$ 陶瓷的介电常数和介电损耗随组分变化曲线。由图 3a~图 3e 可见, ϵ' 和 $\tan\delta$ 随 x 增加整体呈现出下降趋势, 并且整体曲线变化更加平坦。对于不同 BNT 基陶瓷样品, ϵ' 在测试温度区间内均表现出两个异常峰, 分别将其标记为 T_s 和 T_m , 这种变化与材料内部相结构转变紧密

相关。基于 BNT 基陶瓷的以往工作，可以总结出该体系内存在着 R 相(Rhombohedral)和 T 相(Tetragonal)两种纳米畴结构^[18,32]。在 BNT 材料体系内部，R 相

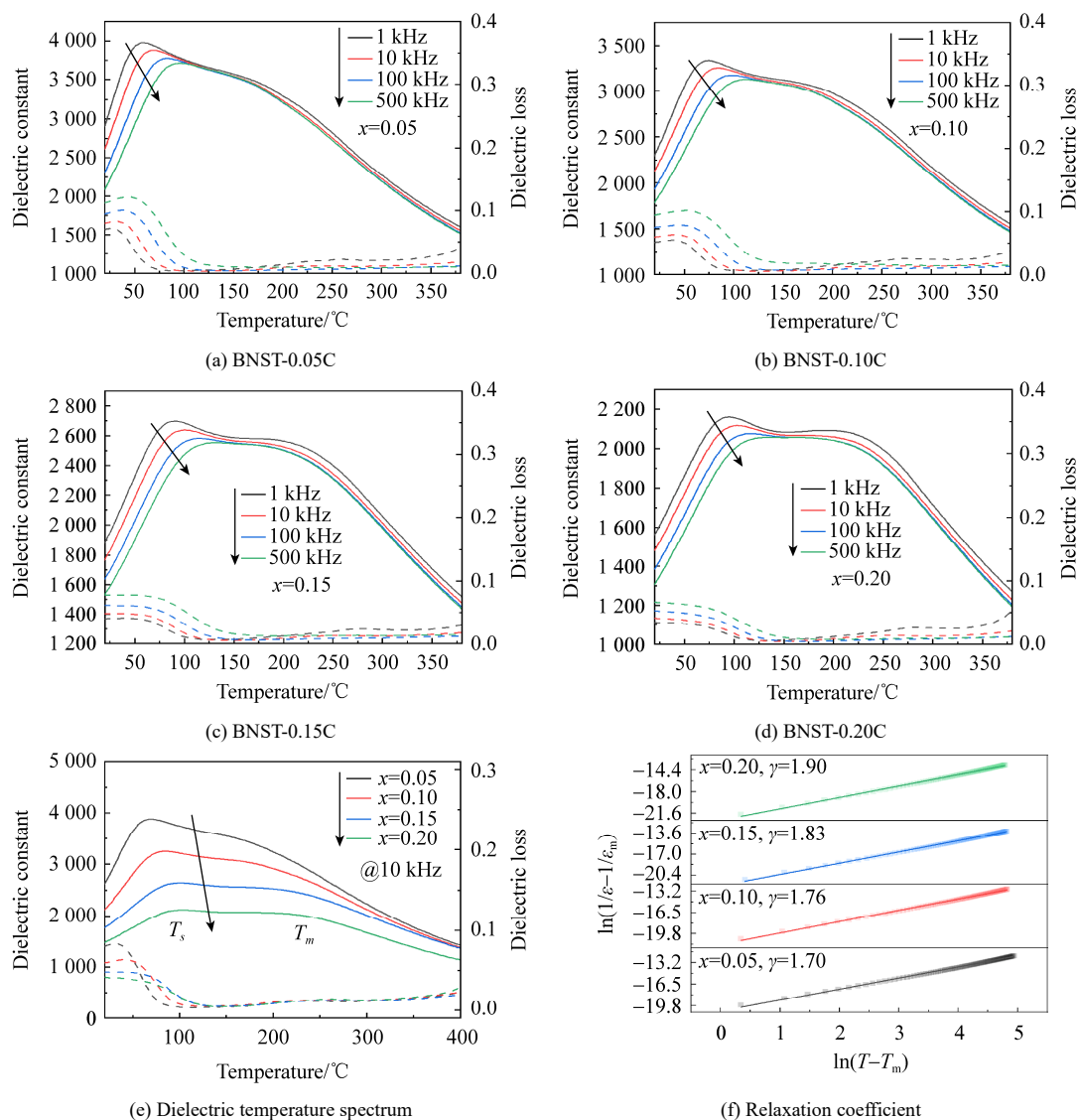
和 T 相形成的极性纳米微区 PNRs 之间的自由能差值是十分小的，以至于在较宽的温区内这 2 种相结构之间始终存在相互转变的两相共存态^[33]。这种两相



P_f is sample number; E is electric field intensity.

图 2 BNST-xC 陶瓷室温下的表面显微形貌和拉曼谱

Fig. 2 Surface micromorphology and Raman spectroscopy of BNST-xC ceramics at room temperature



ϵ is dielectric constant; ϵ_m is maximum dielectric constant; T_s and T_m are abnormal value of dielectric constant; γ is relaxation coefficient.

图 3 BNST-xC 陶瓷的介电温谱和弛豫系数

Fig 3 Dielectric temperature spectrum and relaxation coefficient of BNST-xC ceramics

结构之间的转变,一方面使得介电温谱弥散化,另一方面也增加了材料的温度稳定性。从组成变化的角度来看,随着 Ca 离子取代含量的增加,介电常数数值的大幅度下降主要来自于 CaTiO_3 作为线性电介质本身具有较低的介电常数(~ 100)。同时 Ca 的取代使得 T_s 和 T_m 整体向高温区域移动。相对于 T_m 峰值, T_s 峰下降更为明显,因此 T_s 和 T_m 之间差值变小,在两者之间的温度区间内,介电常数变化更小,有利于增加材料的温度稳定性。同时这种介电温谱峰形的弥散化也进一步证明了整体材料体系随着 Ca 离子掺杂含量的增加,弛豫度不断提高的过程。为了更加准确表达材料的弛豫程度变化,通过居里-外斯定律对其介电温谱进行了弛豫系数的计算,弛豫系数分布在 1(正常铁电体)和 2(理想弛

豫铁电体)之间,越强的弛豫系数代表更强的弛豫特性^[3]。由图 4f 可见,随着 Ca 离子掺杂含量的不同提升,材料的弛豫系数由 1.7 变大为 1.9,这充分证明了 Ca 离子的引入,通过改变内部畴尺寸使得材料整体弛豫特性不断增加的过程。

图 4 为 BNST-xC 陶瓷在 $x = 0.05$ 和 $x = 0.15$ 的样品在施加电压 0 min 以及 10 min 后的 PFM 相位图和振幅图。对于每一个样品,首先在 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 的区域施加正向电压 30 V,之后在该区域中心 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 的区域施加反向电压 30 V,借此来观察样品内部畴结构的极化翻转情况。当 $x=0.05$ 时,铁电畴始终存在且仅有边缘部分畴发生翻转,这表明在电场作用下,畴形成长程铁电畴,无法实现快速翻转,其弛豫度较低。与之相对应的是,当 $x=0.15$ 时,在

电场施加前后只能观察到少量的弥散型铁电畴区域, 这表明 Ca 离子的掺杂显著提高了体系的弛豫程度, 使得内部的畴在电场下能够实现快速翻转。该结果也与之前介电温谱计算的弛豫系数结果相一致。

图 5a 为 BNST-xC 陶瓷 10 Hz 下在击穿场强的

电滞回线(P - E 回线)。随着 Ca 离子掺杂含量的增多, 材料整体的弛豫特性不断增加, 因此 P_r 值一直在减小, 同时材料 P_m 值相对而言始终保持较高的水平, 当 $x=0.15$ 时, 材料获得最佳储能密度, 其有效储能密度为 6.4 J/cm^3 , 击穿场强为 630 kV/cm , 储能效率

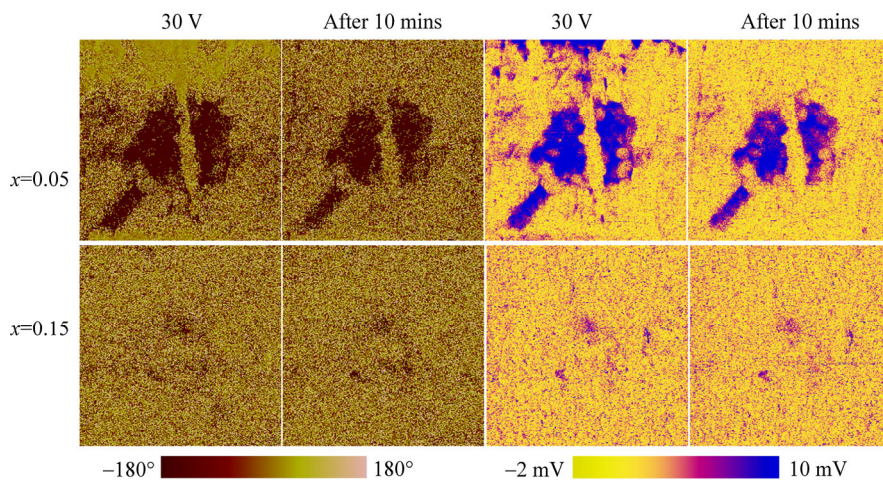


图 4 BNST-xC 陶瓷 $x=0.05$ 和 0.15 的 PFM 相图和振幅图, 前后间隔时间为 10 min

Fig. 4 PFM phase diagram and amplitude diagram of BNST-xC ceramics with $x=0.05$ and 0.15 , with a 10 min interval before and after

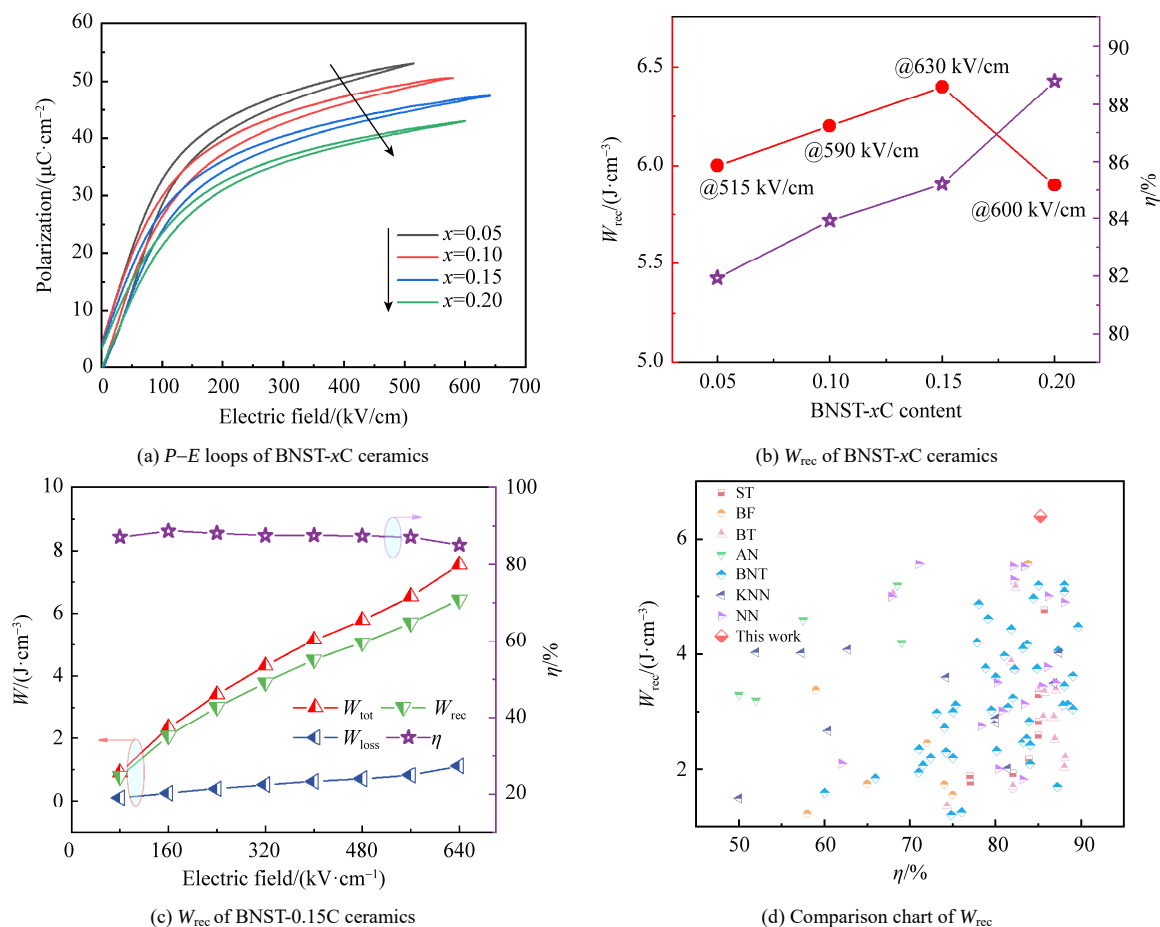


图 5 BNST-xC 陶瓷储能特性

Fig. 5 energy storage characteristics of BNST-xC ceramics

达到 85%。图 5b 为不同 BNST- $x\text{C}$ 陶瓷储能性能与效率, 随着 x 值增大, BNST- $x\text{C}$ 陶瓷的储能效率一直在上升, 然而弛豫度的增加也同时会导致极大化值的下降, 因此在 $x=0.15$ 处达到最大值。图 5c 为 BNST-0.15C 陶瓷在不同电场下的储能性能图, 其储能效率始终保持在 85% 以上, 同时随着电场的增加其储能密度不断上升, 效率的下降可能是由于高场下漏电流密度的增大导致的。图 5d 为 BNST-0.15C 陶瓷与其他体系陶瓷储能性能对比图, 相比之下该陶瓷仍然具有一定的性能优势。表 1 为 BNST- $x\text{C}$ 陶瓷储能性能与弛豫特性对照表, 通过对比储能效率、 P_r 和弛豫系数可知, 随着弛豫程度的增大, P_r 值逐渐降低, 因此储能效率也逐步提升。与之相对应的是 P_m 值也逐渐下降, 因此需要在弛豫度与 $(P_m - P_r)$ 之间进行协同优化, 从而获得最佳储能

特性。

表 1 BNST- $x\text{C}$ 陶瓷储能性能与弛豫系数对照表

Table 1 Comparison Table of Energy Storage Performance and Relaxation Coefficient of BNST $x\text{C}$ Ceramics

Compound	E_b	W_{rec}	W_{tol}	η	P_m	P_r	γ
$x = 0.05$	520	6.3	7.7	82	58.17	6.59	1.70
$x = 0.10$	590	6.2	7.4	84	52.13	5.63	1.76
$x = 0.15$	630	6.4	7.6	85	48.65	5.03	1.83
$x = 0.20$	600	5.9	6.7	89	43.12	3.26	1.90

E_b is breakdown field strength; W_{rec} is effective energy storage density; W_{tol} is total energy storage density; η is energy storage efficiency; P_m is maximum polarization value; P_r is residual polarization value; γ is relaxation coefficient.

为了更好地对 BNST-0.15C 陶瓷的应用可靠性进行测试, 通过将其置于不同温度和频率进行 $P-E$ 回线的测试。由图 6a 和图 6b 可见, 在 20~110 °C

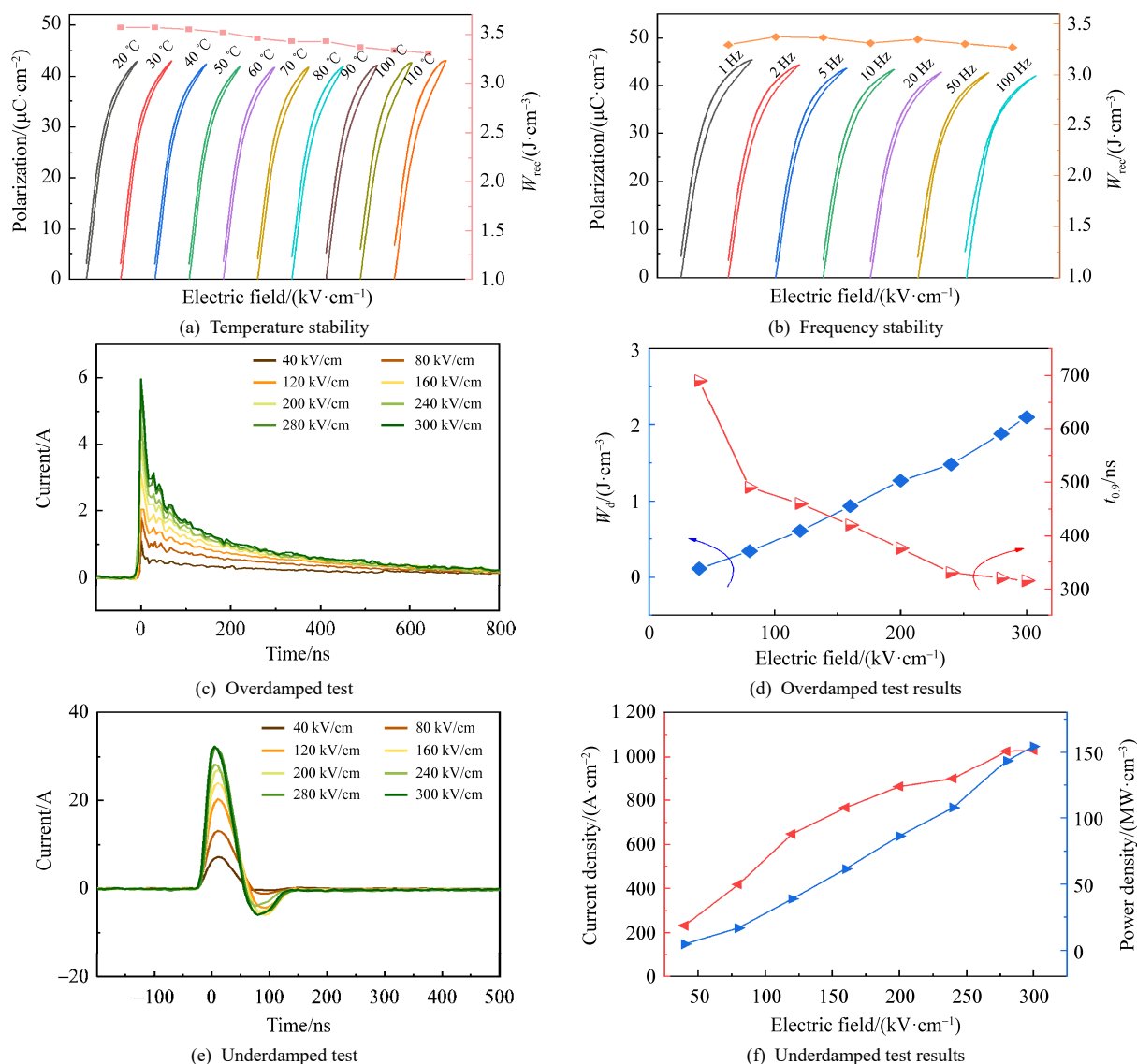


图 6 BNST-0.15C 陶瓷稳定性测试和充放电性能测试

Fig. 6 Stability test and charge/discharge performance test of BNST-0.15C ceramic

温场下,其始终保持较好的温度稳定性,其储能密度保持在 $(3.40 \pm 0.12) \text{ J/cm}^3$,储能效率保持在 $79.0\% \pm 7.4\%$ 。当 110°C 时, P - E 回线明显变粗,这是可能是高温下漏电流密度增大导致。在 $1 \sim 100 \text{ Hz}$,测试条件下,其储能密度保持在 $(3.30 \pm 0.01) \text{ J/cm}^3$,储能效率保持在 $81.0\% \pm 5.5\%$,同样展现出优异的稳定性。

对于脉冲功率器件来说,除了储能密度和储能效率,充放电速度和功率密度等参数在实际应用中也十分重要。通常,储能电介质电容器的放电时间可以用放电能量密度(W_d)达到最大值的90%时对应的时间来表示,即 $t_{0.9}$,其中 W_d 可以通过过阻尼放电电流曲线和 $W_d = R \int I(t)^2 dt / V$ 计算得到^[33]。

图6c~图6f为 $x=0.10$ 陶瓷样品在 25°C 和 $40 \sim 300 \text{ kV/cm}$ 电场强度范围内测得的过/欠阻尼放电电流曲线以及其计算相应的结果,其中过阻尼所用的负载电阻为 285Ω 。在测试场强范围内,随着电场强度逐渐增加,放电电流也明显逐渐增加,并且样品均展现了平滑和完整的充放电曲线。在 300 kV/cm 电场下,放电能量密度 W_d 达到最大值 2.1 J/cm^3 , $t_{0.9}$ 达到最小值 315 ns 。在欠阻尼状态下,功率密度和工作电流密度可以使用下面的公式得到 $P_D = EI_{\max} / (2A)$ 和 $C_D = I_{\max} / A$,其中 A 为电极面积^[34]。当电压为 300 kV/cm 时,功率密度和工作电流密度分别可以达到 154.4 MW/cm^3 和 1029.6 A/cm^2 。总而言之,样品展示了在不同电场和2种不同的电路中均表现出良好的工作稳定性和优异的储能特性,说明BNT基弛豫铁电陶瓷是适用于脉冲功率器件的潜在材料体系之一。

3 结论

本工作采用固态反应法制备了系列BNST- x C陶瓷,通过调控Sr和Ca离子的比例,系统研究了BNT基陶瓷弛豫特性和储能特性之间的关系。首先,通过Curie-Weiss law对其弛豫系数进行计算,并通过拉曼光谱和PFM对其局部结构和电畴翻转情况进行观察,验证了材料体系弛豫特征的不断增强;其次,通过电滞回线探究了随着弛豫特性的增加,材料的储能性能的变化规律;最后对其弛豫特性和极化特征协同优化,在 $x=0.15$ 时获得最佳储能性能,在 630 kV/cm 的电场下,其储能密度为 6.4 J/cm^3 ,储能效率达到85%。同时,在 300 kV/cm 电场下,该陶瓷电容器表现出良好的温度稳定性和频率稳定性,并表现出较高的功率密度和工作电流

密度。这充分证明BNT基弛豫铁电体具有良好的温度稳定性、频率稳定性和应用潜力。

参考文献:

- [1] SHEN Y, ZHANG X, LI M, et al. Polymer nanocomposite dielectrics for electrical energy storage[J]. Natl Sci Rev, 2017, 4(1): 23–25.
- [2] PAN H, LAN S, XU S Q, et al. Ultrahigh energy storage in superparaelectric relaxor ferroelectrics[J]. Science, 2021, 374(6563): 100–104.
- [3] PAN H, LI F, LIU Y, et al. Ultrahigh-energy density lead-free dielectric films via polymorphic nanodomain design[J]. Science, 2019, 365(6453): 578–582.
- [4] 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.
- [5] WHITTINGHAM M S. Materials challenges facing electrical energy storage[J]. MRS Bull, 2008, 33(4): 411–419.
- [6] WANG G, LU Z L, LI Y, et al. Electroceramics for high-energy density capacitors: current status and future perspectives[J]. Chem Rev, 2021, 121(10): 6124–6172.
- [7] QI H, XIE A W, TIAN A, et al. Superior energy-storage capacitors with simultaneously giant energy density and efficiency using nanodomain engineered BiFeO_3 - BaTiO_3 - NaNbO_3 lead-free bulk ferroelectrics[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(6): 1903338.
- [8] REN X B. Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching[J]. Nature Mater, 2004, 3(2): 91–94.
- [9] COHEN R E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides[J]. Nature, 1992, 358(6382): 136–138.
- [10] NEATON J B, EDERER C, WAGHMARE U V, et al. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO_3 [J]. Phys Rev B, 2005, 71: 014113.
- [11] LEBEUGLE D, COLSON D, FORGET A, et al. Very large spontaneous electric polarization in BiFeO_3 single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(2): 022907.
- [12] LI D, ZHOU D, WANG D, et al. Lead-free relaxor ferroelectric ceramics with ultrahigh energy storage densities via polymorphic polar nanoregions design[J]. Small, 2023, 19(8): 2206958.
- [13] ZHU X P, GAO Y F, SHI P, et al. Ultrahigh energy storage density in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ -based lead-free relaxor ceramics with excellent temperature stability[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107276.
- [14] YAN F, SHI Y J, ZHOU X F, et al. Optimization of polarization and electric field of bismuth ferrite-based ceramics for capacitor applications[J]. Chem Eng J, 2021, 417: 127945.
- [15] CUI T, ZHANG J, GUO J A, et al. Simultaneous achievement of ultrahigh energy storage density and high efficiency in BiFeO_3 -based relaxor ferroelectric ceramics via a highly disordered multicomponent design[J]. J Mater Chem A, 2022, 10(27): 14316–14325.
- [16] MA C, TAN X, DUL'KIN E, et al. Domain structure-dielectric property relationship in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics[J]. J Appl Phys, 2010, 108(10): 104105.
- [17] YE H R, YANG F, PAN Z B, et al. Significantly improvement of comprehensive energy storage performances with lead-free relaxor ferroelectric ceramics for high-temperature capacitors applications[J]. Acta Mater, 2021, 203: 116484.

- [18] YAN F, HUANG K W, JIANG T, et al. Significantly enhanced energy storage density and efficiency of BNT-based perovskite ceramics via A-site defect engineering[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 30: 392–400.
- [19] JIANG Z H, YUAN Y, YANG H C, et al. Excellent thermal stability and energy storage properties of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramic[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(6): 4027–4038.
- [20] LUO C Y, WEI Y Z, FENG Q, et al. Significantly enhanced energy-storage properties of $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3\text{-CaHfO}_3$ ceramics by introducing $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ for pulse capacitor application[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132165.
- [21] HU D, PAN Z B, ZHANG X A, et al. Greatly enhanced discharge energy density and efficiency of novel relaxation ferroelectric BNT–BKT-based ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(2): 591–601.
- [22] WANG T, HU J C, YANG H B, et al. Dielectric relaxation and Maxwell-Wagner interface polarization in Nb_2O_5 doped $0.65\text{BiFeO}_3\text{-}0.35\text{BaTiO}_3$ ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2017, 121(8):084103.
- [23] YAN F, BAI H R, SHI Y J, et al. Sandwich structured lead-free ceramics based on $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ for high energy storage[J]. *Chem Eng J*, 2021, 425: 130669.
- [24] YAN F, ZHOU X F, HE X A, et al. Superior energy storage properties and excellent stability achieved in environment-friendly ferroelectrics via composition design strategy[J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 105012.
- [25] ZHU X P, SHI P, GAO Y F, et al. Enhanced energy storage performance of $0.88(0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.35\text{SrTiO}_3)\text{-}0.12\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{O}_3$ lead-free relaxor ceramic by composition design strategy[J]. *Chem Eng J*, 2022, 437: 135462.
- [26] LI D, ZHOU D, WANG D, et al. Improved energy storage properties achieved in (K, Na) NbO_3 -based relaxor ferroelectric ceramics via a combinatorial optimization strategy[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(15): 2111776.
- [27] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Cryst Sect A*, 1976, 32(5): 751–767.
- [28] HIRATA T, ISHIOKA K, KITAJIMA M. Vibrational spectroscopy and X-Ray diffraction of perovskite compounds $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$; $0 \leq x \leq 1$)[J]. *J Solid State Chem*, 1996, 124(2): 353–359.
- [29] WAESELMANN N, MIHAILOVA B, MAIER B J, et al. Local structural phenomena in pure and Ru-doped $0.9\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-}0.1\text{PbTiO}_3$ near the morphotropic phase boundary as revealed by Raman spectroscopy[J]. *Phys Rev B*, 2011, 83(21): 214104.
- [30] LI G H, GE G L, LIN J F, et al. Eco-friendly cooling materials with synergistic behavior of electromechanical and electrocaloric effects based on constructing B-site defect field[J]. *Appl Mater Today*, 2022, 26: 101332.
- [31] 王璐, 孔文杰, 罗行, 等. BaTiO_3 纳米线的制备及其复合物介电和储能性能研究[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(10): 1059–1064.
WANG Lu, KONG Wenjie, LUO Hang, et al. *J Inorg Mater*, 2018, 33(10): 1059–1064.
- [32] YANG H B, YAN F, LIN Y, et al. Enhanced energy-storage properties of lanthanum-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free ceramics[J]. *Energy Tech*, 2018, 6(2): 357–365.
- [33] ZHOU M X, LIANG R H, ZHOU Z Y, et al. Superior energy storage properties and excellent stability of novel NaNbO_3 -based lead-free ceramics with A-site vacancy obtained via a Bi_2O_3 substitution strategy[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(37): 17896–17904.
- [34] GUO Y P, LIU Y, WITHERS R L, et al. Large electric field-induced strain and antiferroelectric behavior in $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ ceramics[J]. *Chem Mater*, 2011, 23(2): 219–228.

Relaxation Characteristics and Energy Storage Properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Based Ferroelectric Ceramics

WANG Simin^{1,2,3}, GE Guanglong¹, QIAN Jin¹, LIN Jinfeng¹, LI Guohui¹, LIU Zhifu^{2,3}, ZHAI Jiwei¹

(1. Functional Materials Research Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. The Key Lab of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Extended Abstract

Introduction Energy storage technology plays a vital role in advanced electronic and power systems. Ceramic dielectric capacitors show a great potential in electronics, pulse power, and defibrillators due to their ultrahigh power density, fast charging/discharging speed, and superior reliability. Increasing the energy storage density of dielectric capacitors will boost the development of powder devices towards miniaturization, lightweight, and low cost. It is thus crucial to improve the energy storage density of dielectric capacitor. In general, high energy storage properties (ESP) are closely related to a larger maximum polarization (P_m), a smaller remnant polarization (P_r), and a larger breakdown strength (E_b). The recoverable energy storage density (W_{rec}) and energy storage efficiency (η) are the crucial parameters to evaluate their ESP.

This paper designed and prepared a series of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.65}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.35}\text{Ti}_{0.96}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.04}\text{O}_3$ (BNST-xC) ceramics ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). The effect of relaxation characteristics on the energy storage characteristics of BNT ferroelectric ceramics was investigated.

Methods The BNST-xC ceramics were fabricated via conventional solid-state reaction and subsequent tape-casting. The oxides and carbonates as raw materials were weighed according to a stoichiometric ratio and ground in a planetary mill with a nylon grinding chamber for 12 h. After drying, the powders were calcined at 850°C for 6 h and then ground for 12 h. Subsequently, the synthesized

BNST-xC powders were mixed with glycerol trioleate, ethanol absolute, butanone, dibutyl phthalate, polyvinyl butyral, and polyethylene glycol to obtain a slurry. The uniformly mixed slurry was tape-casted on the surface of vacuum adsorbed PET release film using a model MSK-AFA-IV automatic thick film coater at a casting speed of 0.6 cm/s. After stacking and pressing, the films were placed in a model PTC LT₀₈₀₀₁ isostatic pressing machine (EASEN) and pressed at 75 °C. Finally, the green samples were firstly heated at 600 °C for 8 h to remove the organics, and then sintered at 1 180–1 220 °C for 2 h.

The phase composition of ceramic was characterized by a model D/max 2550V X-ray diffractometer (XRD, Rigaku Co., Japan). The grain size of the sample was determined by a model TM4000 desktop scanning electron microscope (SEM, Hitachi Co., Japan). The Raman spectra were collected by a model Jobin Yvon HR800 Raman scattering spectrometer (Horiba Co., France) under 532 nm laser excitation. The hysteresis loop was determined by a model Premier II and radiant ferroelectric analyzer (Precision Co., USA) at 10 Hz; The dielectric performance and frequency dependence were analyzed by a model Agilent E4980A LCR meter and heating equipment (Tongguo Technology Co., China). A specially designed RLC circuit was used to test the charging and discharging performance of the capacitor.

Results and discussion From the analysis of phase composition, Sr and Ca ions at a position A, and Al and Nb ions at a position B completely enter the interior of the lattice, forming a solid solution. The improvement of grain size by B-site ($\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$)⁴⁺ ion doping is beneficial to enhancing the breakdown field strength. The average grain size of the ceramic gradually increases from 1.36 μm to 1.09 μm as the Ca doping content increases. From the Raman spectroscopy analysis, the substitution of A-site ions increases an overall local structural disorder. Furthermore, the transformation of their internal phase structure can be investigated based on the dielectric temperature spectra of BNST-xC ceramics. The substitution of Ca causes T_s and T_m moving towards a high-temperature region. Also, the dispersion of the peak shape in the dielectric temperature spectrum further proves that the relaxation degree of the overall material system continuously increases with the increase of Ca ion doping content. To more accurately demonstrate the law of material relaxation degree, the Curie-Weiss law is used to calculate the relaxation coefficient of the dielectric temperature spectrum. The flipping of the internal domain structure at the electric field was tested by PFM, further showing the contribution of Ca ions to the enhancement of relaxation properties.

Conclusions A series of BNST-xC ceramics were prepared by a solid-state reaction method. The relationship between the relaxation characteristics and energy storage characteristics of BNT based ceramics was analyzed *via* adjusting the ratio of Sr and Ca ions. The optimal energy storage performance (*i.e.*, E_b of 630 kV/cm, and W_{rec} of 6.4 J/cm³) was achieved as $x=0.15$. The energy storage efficiency reached 85%. At E_b of 300 kV/cm, the ceramic exhibited a good stability at different temperatures and frequencies as well as a high power density and an operating current density. It was indicated that BNT based relaxor ferroelectrics could have a promising application potential.

Keywords bismuth sodium titanate ceramics; relaxation property; energy storage density; energy storage efficiency