

通过晶界工程提升 Tm 掺杂反铁电陶瓷储能性质

徐立智, 陈立明, 赵启然, 杨慧琳, 丁健翔

(安徽工业大学材料科学与工程学院先进陶瓷研究中心, 安徽 马鞍山 243002)

摘 要: 反铁电陶瓷材料由于其相变储能特性, 在脉冲电容器领域引起广泛关注。然而, 低的储能密度和储能效率难以实现器件的小型化, 高功率化, 阻碍了基于反铁电陶瓷脉冲电容器的实际应用。本工作采用流延法制备 $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06$) 反铁电陶瓷, 通过构建晶界阻抗策略, 改善电学性能, 提高击穿强度, 进而达到提高其储能密度的目的。系统地研究了掺杂不同含量的 Tm^{3+} , 对 $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ 陶瓷的相结构, 微观形貌, 介电性能, 储能特性, 电学性能以及放电行为的影响。结果表明, 随着 Tm^{3+} 含量的增加, 晶粒逐步细化, 界面数量增加, 致使反铁电陶瓷由晶界-晶粒阻抗作用转变为晶界阻抗占主导作用。因此, 陶瓷系统电阻提高, 绝缘性增强, 最终导致介电击穿($E_b=490 \text{ kV/cm}$) 上升, 获得了高的储能密度($W_{\text{rec}}=9.37 \text{ J/cm}^3$), 高的储能效率($\eta=77\%$) 以及较好的放电能量密度($W_{\text{dis}}=5.5 \text{ J/cm}^3$)。此外, $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ 陶瓷在 $30\sim 120^\circ\text{C}$ 温度范围内, 储能密度变化小于 8% , 具有良好的温度稳定性, 是一种优异的高温脉冲功率电容器材料, 为脉冲功率电容器的设计提供一种新的思路。

关键词: 反铁电陶瓷; 储能特性; 晶粒细化; 晶界阻抗

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1267-10

网络出版时间: 2024-03-11



近年来, 脉冲功率电容器因其高的功率密度, 快的充放电速度在军事、医疗、航天等领域广泛应用^[1]。然而其较低的储能密度阻碍了电子设备小型化, 电子电路集成化的发展。因此, 开发具有高储能密度的脉冲功率电容器引起广大科研工作者的关注。电介质储能材料作为电容器的核心材料, 包括线性材料, 铁电材料, 弛豫铁电材料以及反铁电材料^[2]。其中, 反铁电材料因拥有独特的双电滞回线、更低的剩余极化强度、更高的储能效率, 被认为是一种可以制备出高性能脉冲功率电容器的材料^[3]。但是, 目前反铁电陶瓷电容器的储能密度仍然难以满足实际应用的需求^[4], 因此, 需要进一步提高反铁电陶瓷电容器的储能密度。

反铁电陶瓷材料根据组分特点可分为铅基反铁电陶瓷和无铅反铁电陶瓷^[5]。相比无铅反铁电陶瓷材料而言, 铅基反铁电陶瓷成本更低, 储能效率更高, 相变更稳定, 表现出更高的储能密度, 其实际应用有着难以替代性。总结目前相关研究发现,

掺杂改性、复合改性、优化实验工艺等策略是提升铅基反铁电陶瓷电容器储能性能的重要方案。例如, Liu 等^[6]将正交相与四方相的铅基反铁电固溶体复合, 使其在室温下获得一个较高的储能密度 3.2 J/cm^3 , 并且改善了其热稳定性。Qian 等^[7]在 $(\text{Pb}_{0.895}\text{La}_{0.07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 中利用 Zr^{4+} 取代 Ti^{4+} , 降低容忍因子, 增强反铁电性, 细化电滞回线, 获得了优异的储能密度以及储能效率。Wang^[8]等采用扎膜法制备 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 反铁电陶瓷, 利用 Sn^{4+} 取代 Ti^{4+} , 延长相转变场, 获得了较大的储能密度 4.2 J/cm^3 和较好的储能效率 82% 。Zhou 等^[9]通过在 $(\text{Pb}_{0.9175}\text{La}_{0.055})(\text{Zr}_{0.975}\text{Ti}_{0.025})\text{O}_3$ 中复合 $\text{Pb}(\text{Yb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, 构建反铁电固溶体, 获得了优异的温度稳定性和高的储能性能。Wang 等^[10]采用两步烧结法制备了 $(\text{Pb}_{0.98-x}\text{La}_{0.02}\text{Sr}_x)[(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}]\text{O}_3$ 陶瓷, 通过工艺调整提高了陶瓷的储能性质, 实现了 7.9 J/cm^3 的储能密度和 96.4% 的储能效率, 此体系的阻抗电阻主要由陶瓷晶粒和晶界共同主导。Li

收稿日期: 2023-09-27。 修订日期: 2023-10-23。

基金项目: 安徽省高等学校科学研究重点项目(2023AH051103); 安徽省自然科学基金青年项目(2108085QE193); 国家级大学生创新训练项目(202310360023)。

第一作者: 徐立智(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈立明(1989—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2023-09-27. Revised date: 2023-10-23.

First author: XU Lizhi (1998—), male, Master candidate.

E-mail: xu2963700493@163.com

Correspondent author: CHEN Liming (1989—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: lmchen@ahut.edu.cn

等^[11]使用冷等静压法制备 PbHfO_3 陶瓷, 相比传统的固相烧结法, 可以改善陶瓷的微观结构, 细化晶粒, 增强平均介电击穿场强, 使其具有优异的储能性质以及较高的功率密度 233 MW/cm^3 , 另外, 该体系中陶瓷阻抗电阻主要由晶界提供。当陶瓷晶粒电阻和晶界电阻相当时, 会造成电场的不均匀性, 容易造成样品的击穿, 并且击穿强度会由晶粒相主导, 造成击穿强度降低, 储能密度下降^[12]。因此, 提高晶界阻抗, 改善电学性能, 是提升介电击穿, 改善储能密度的有效方案。然而, 现有的铅基反铁电陶瓷体系中, 关于晶粒/晶界阻抗转变作用对反铁电陶瓷储能性质的研究并不充分。

本工作利用流延法制备了 $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ 铅基反铁电陶瓷, 通过 A 位离子掺杂构建高晶界阻抗策略, 随着 Tm^{3+} 含量的增加, 晶粒逐步细化, 界面数量增加, 致使反铁电陶瓷由晶界/晶粒阻抗作用转变为由晶界阻抗占主导作用。因此, 陶瓷系统电阻提高, 绝缘性增强, 最终导致介电击穿($E_b=490 \text{ kV/cm}$)上升, 实现了高的储能密度($W_{\text{rec}}=9.37 \text{ J/cm}^3$)和高的储能效率($\eta=77\%$)。详细研究了 Tm^{3+} 含量对陶瓷结构性质、显微形貌、介电性质和储能性质的影响, 为开发新型储能材料开拓思路。

1 实验

1.1 样品制备

通过流延法制备 $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06$, 分别简称为 PT0ZST、PT2ZST、PT4ZST、PT6ZST)陶瓷。将原料 Pb_3O_4 (98.00%, 上海阿拉丁生化科技有限公司), Tm_2O_3 (99.99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司), ZrO_2 (99.00%, 上海麦克林生化科技股份有限公司), SnO_2 (99.95%, 上海阿拉丁生化科技有限公司), TiO_2 (化学纯, CP, 国药集团化学试剂有限公司)粉末烘干之后按照化学计量比计算, 称重。为了弥补烧结过程中铅高温下挥发导致铅缺失, 铅粉在质量配比中过量 5%。再将原料粉末混合, 与球磨介质(氧化锆球), 乙醇一起放入球磨罐中球磨 24 h。粉末干燥后进行第一步 850°C 预烧, 之后将预烧好的粉末进行研磨, 接着进行二次球磨 24 h。粉末干燥后将其与溶剂(甲苯、乙醇)、粘合剂(聚乙烯醇)和增塑剂(邻苯二甲酸丁酯)放入到球磨罐中, 球磨 24 h, 除泡 40 min, 形成具有良好流动性的浆料。再以 40 cm/min 的线速率进行流延, 干燥 6 h 后可以得到柔性厚膜(厚度为

0.02 mm)。在 200 MPa 压强下, 将厚膜压成 $10.0 \text{ mm} \times 10.0 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的块状样品。将样品放入马弗炉中烧结, 以 2°C/min 从室温上升到 600°C , 保温 12 h, 去除粘合剂。再将样品以 3°C/min 升温到 1300°C , 保温 6 h 后随炉冷却到室温, 得到陶瓷片样品。

1.2 样品表征

本工作采用 X-射线衍射仪(XRD, Bruker-AXS D8, Germany)来分析 PTZST 陶瓷在室温下的晶体结构, 其中衍射角为 $20^\circ \sim 70^\circ$ 。Raman 光谱(LabRAM HR800, Horiba JobinYvo)分析局部结构的离子振动模式以及紊乱程度, 测试范围是 $10 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 。扫描电子显微镜(SEM, FEI/Philips Sirion 2000, Netherlands)观察陶瓷样品表面形貌, 致密程度以及晶粒尺寸, 并且利用 Nano Measure 软件进行统计样品晶粒尺寸。介电温谱(HCT1821, 上海同果智能科技有限公司)用来测试样品的介电性能, 观察样品的相变过程, 测试温度为 $20 \sim 380^\circ\text{C}$ 。铁电测试系统(Premier II, Radiant Technologies Inc, USA)测试 10 Hz 下不同电场, 不同温度下同一场强下的滞回曲线, 并利用积分法计算样品的储能密度, 储能效率等。阻抗数据利用高温介电测试系统测试, 测试温度为 $360 \sim 480^\circ\text{C}$, 再利用软件 ZView 拟合, 构建等效电路。使用电阻-电感-电容电路测试样品充放电性能, 并通过示波器记录。测试样品的厚度为 0.1 mm , 测试电极直径 2 mm 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1a 为 PT0ZST、PT2ZST、PT4ZST、PT6ZST 陶瓷的 XRD 谱。由图 1a 可见, 所有组分表现出明显的钙钛矿结构, PT0ZST、PT2ZST、PT4ZST 组分没有明显的第二相生成, 但 PT6ZST 组分由于过量掺杂会引起少量的杂质峰。另外, 由超晶格反射和所选取的组分结合来看, PTZST 陶瓷均处于正交反铁电相区^[13]。图 1b 为 $43^\circ \sim 45^\circ$ 范围内的局部放大图, 当衍射峰面积比为 2:1 时, 表明该晶体为正交相结构^[14]。图 1c 为不同组分下 PTZST 陶瓷在波数 $10 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 的范围的拉曼光谱。由 4 种 Raman 散射结果可知, 其图形基本相似。其中, 低波数下对应的是 A 位离子的振动情况^[15], 随着 Tm^{3+} 含量的增加, 47.9 cm^{-1} 和 78.5 cm^{-1} 两峰之间的间距增大, 这是由于 Tm^{3+} 取代 Pb^{2+} 以及铅在高温下的挥发, 会有更多的阳离子空位和缺陷产生。 205 cm^{-1} 范围处与 B—O 键以及 $(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 八面体的振动有关^[15],

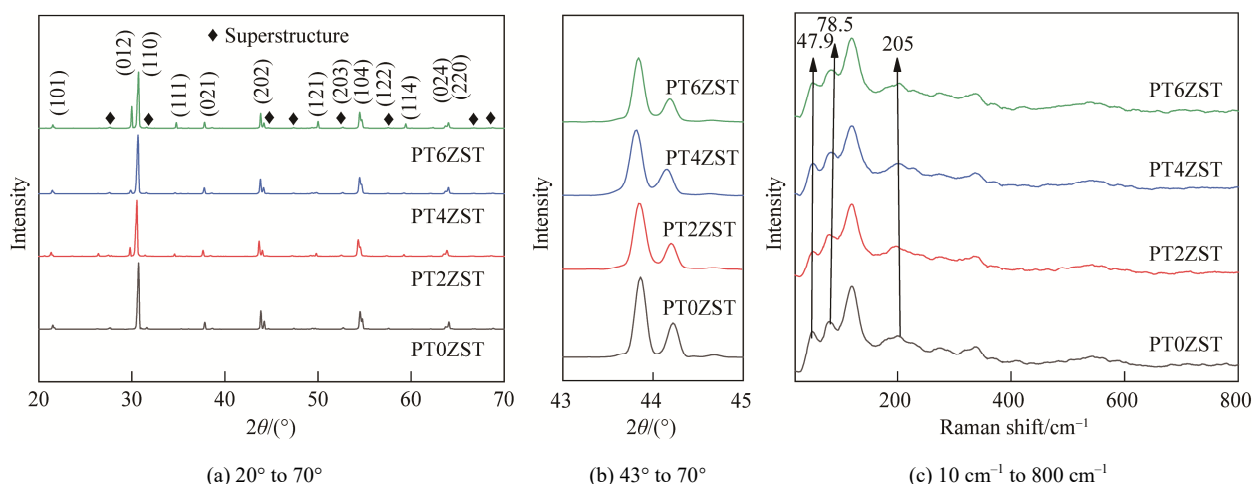


图 1 $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ 陶瓷的 XRD 谱和拉曼光谱
Fig. 1 XRD patterns and Raman patterns of $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics

随着 Tm^{3+} 含量的增加, 其向低波数移动, 表明 Tm^{3+} 的加入打破了原有的长程有序结构, 使得 Zr^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} 的位移降低, $\text{Zr}-\text{O}$, $\text{Sn}-\text{O}$, $\text{Ti}-\text{O}$ 的振动减弱, 结构的无序度增加。另外, 钙钛矿结构的局部无序会使铁电与反铁电之间的能垒降低, 从而使电滞降低, 获得较细的极化曲线, 因而可以提高储能效率。

2.2 显微结构分析

图 2 为 PT0ZST、PT2ZST、PT4ZST、PT6ZST 陶瓷的 SEM 照片以及能谱图, 插图各个组分对应的晶粒尺寸分布图。由图 2 可知, 各组分均表现出致密的微观结构, 且元素对应的原子配比和质量占比基本与其化学式一致, 表明此体系中组分并未发生失真现象。为了研究晶粒尺寸的准确性, 采用了 Nano Measure 软件统计和分析了样品的晶粒尺寸的大小并且每个组分选取的晶粒数量超过 400 个。随着 Tm^{3+} 含量的增加, 晶粒尺寸得到细化, 其平均晶粒尺寸由 PT0ZST 陶瓷的 $2.63\ \mu\text{m}$ 减小到了 PT6ZST 陶瓷的 $1.1\ \mu\text{m}$, 样品的比表面积增大, 为晶界阻抗策略提供了更多的晶界数。晶粒的细化是因为样品在烧结的过程中, 高熔点的镧系氧化物会附着在晶界处, 阻碍了晶粒的生长^[16]。另外, 引入高价态的 Tm^{3+} , 取代 A 位 Pb^{2+} , 形成 A 位铅离子空位, 抑制氧空位的形成, 而氧空位的存在导致离子物质的传输, 加快离子的迁移率, 从而有利于晶粒的生长^[17]。因此, 减少氧空位达到了抑制晶粒生长的目的。晶粒尺寸变小, 样品表面越致密, 越有利于 E_b 的提高。

2.3 介电性能分析

图 3 为 PT0ZST、PT2ZST、PT4ZST、PT6ZST

陶瓷的温谱图, 显示了随温度变化, 其介电常数和介电损耗变化情况。测试温度区间为 $30\sim 380\ ^\circ\text{C}$ 。4 种组分的温谱图中均出现了 2 个介电异常峰。这是由于随着温度的升高, PTZST 陶瓷经历了正交相反铁电体 AFE_1 (室温), 四方相反铁电 AFE_2 ($108\ ^\circ\text{C}$), 中间相 IM-phase ($185\ ^\circ\text{C}$) 以及顺电相 PE ($231\ ^\circ\text{C}$)^[18]。另外, 可以发现 4 个组分在室温下均处于正交反铁电相, 与前面 XRD 谱相佐证。随着 Tm^{3+} 含量的增加, 其相对介电常数先增大后减小, 相对介电常数的增大是因为施主掺杂有利于产生更多的阳离子空位, 而阳离子空位有利于偶极子的翻转, 从而增强了介电常数; 相对介电常数减小则是因为稳定的反铁电相不利于偶极子的翻转, 从而导致其相对介电常数下降^[19], 这一结果与本文后面 $P-E$ 图中的饱和极化值的结果相一致。

2.4 储能性质分析

图 4a 为 PT0ZST、PT2ZST、PT4ZST、PT6ZST 陶瓷在其最大的介电击穿时对应的电滞回线。4 个组分均表现出双电滞回线, 具有明显的反铁电特征。相比于 PT0ZST 陶瓷, Tm^{3+} 的掺杂, 使其平均晶粒尺寸减小, 击穿场强由 $300\ \text{kV}/\text{cm}$ 增长到了 $490\ \text{kV}/\text{cm}$ 。容忍因子 (t) 一般用来判断钙钛矿结构的稳定性, 当 t 大于 1 时, 铁电相更稳定, 当 t 小于 1 时, 反铁电相更稳定^[20]。参考公式^[21]如下:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (1)$$

其中: R_A 为 A 位离子半径; R_B 为 B 位离子半径; R_O 为氧离子半径。利用小离子半径的 Tm^{3+} 取代 A 位上 Pb^{2+} , 容忍因子 t 由 PT0ZST 组分的 0.967 下降到了 PT6ZST 组分的 0.942, 从而稳定了反铁电相。 $P_{\max}$

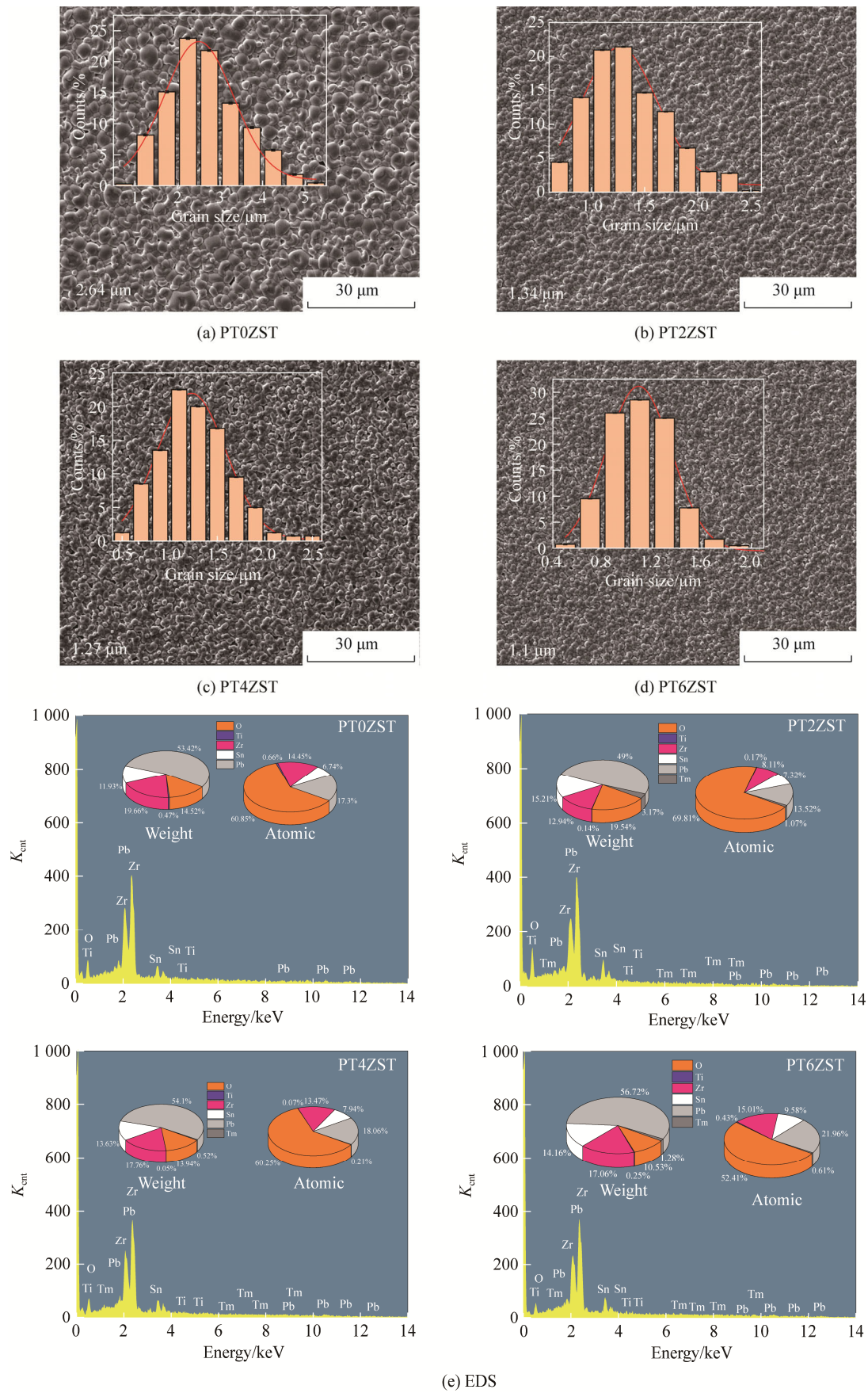
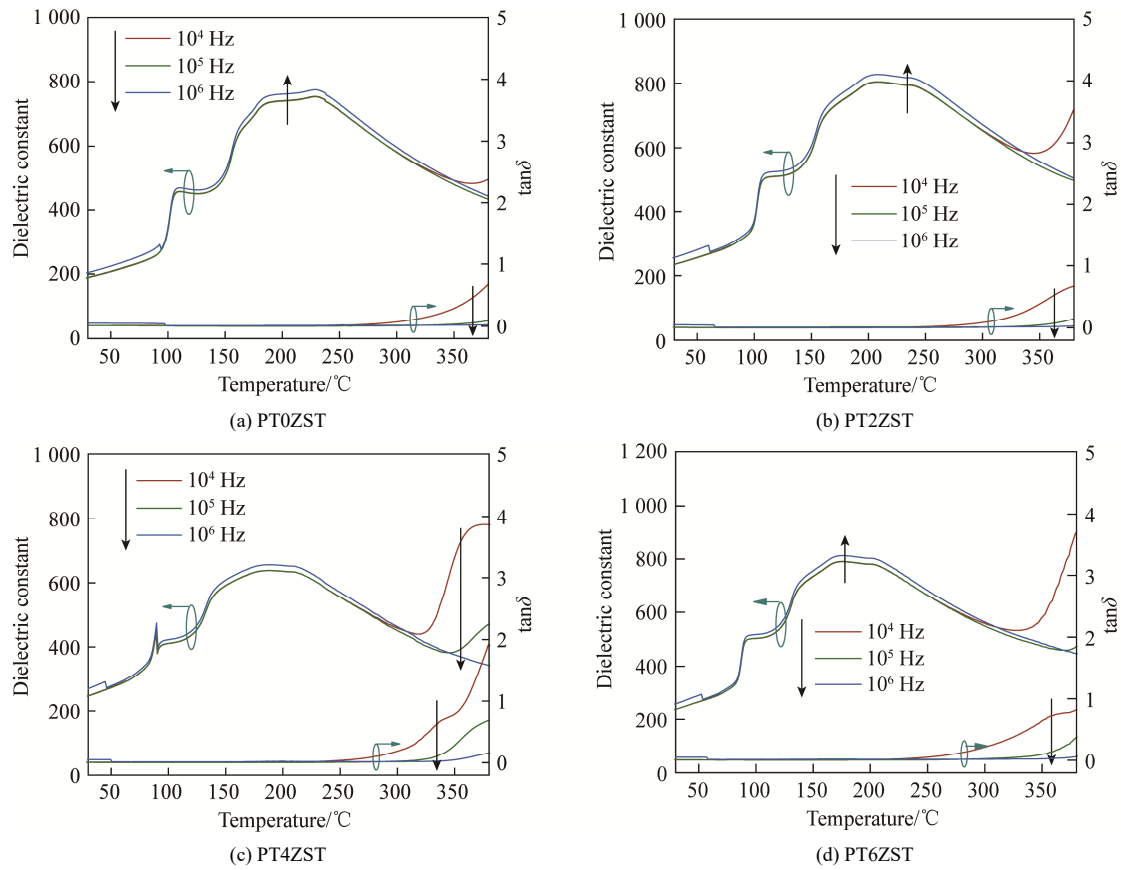
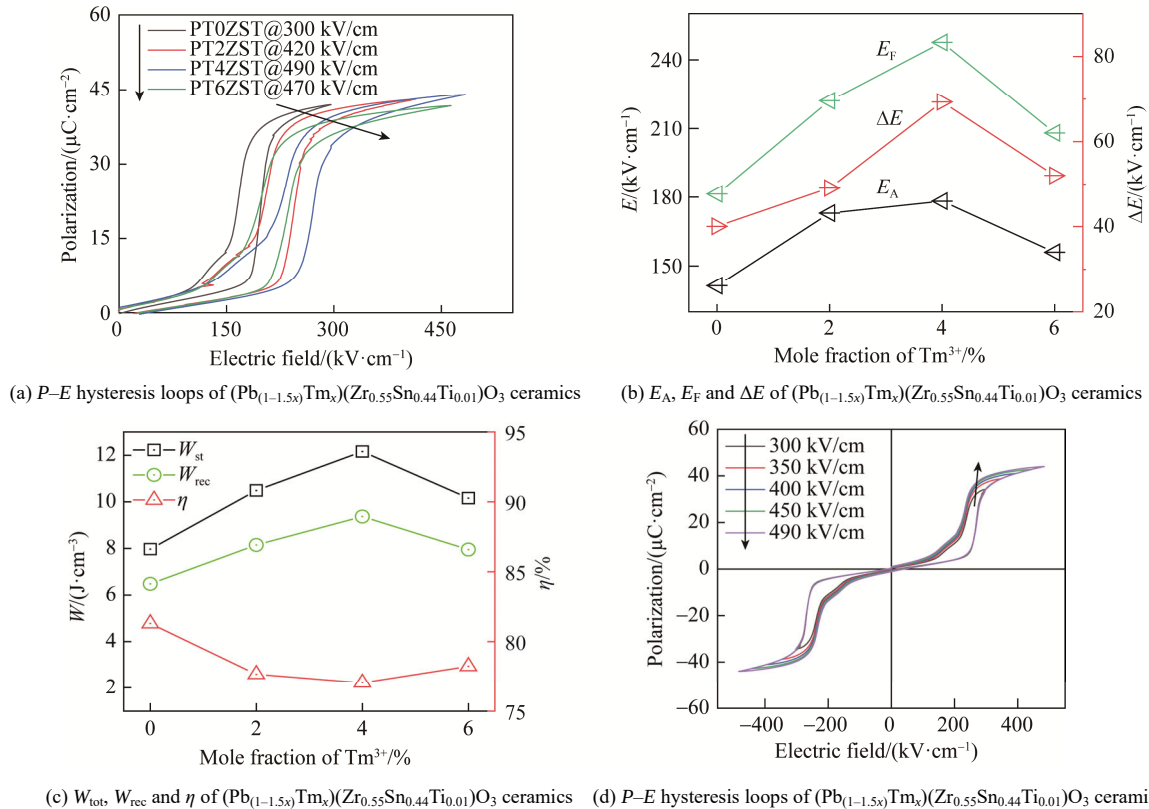


图2 $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ 陶瓷的 SEM 照片和能谱
 Fig. 2 SEM photograph and EDS of $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics

图 3 $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ 陶瓷的介电温谱Fig. 3 Temperature dependence of dielectric constant and loss tangent of $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics图 4 $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ 陶瓷的电滞回线和储能性质Fig. 4 P - E hysteresis loops and energy storage of $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics

随着 Tm^{3+} 含量的增加先增大后减小, 由 PT0ZST 陶瓷的 $41.92 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增加到了 PT4ZST 陶瓷的 $44.03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 再下降到了 PT6ZST 陶瓷的 $41.74 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。饱和极化值增大是由于小离子半径掺杂, 增强了体系的局域随机场, 同时也增加了阳离子空位, 促进了偶极子的翻转, 提高了极化率^[22], 再加上铅空位的“软”效应共同作用的结果^[23]。然而, 当 Tm^{3+} 含量进一步提高时, 样品晶粒尺寸太小, 限制了阳离子的位移空间, 从而使得饱和极化值减小, 另外剩余极化 P_r 均小于 $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。图 4b 为 4 种组分下的正向转变场 E_A 、反向转变场 E_F 、 E_F 和 E_A 的差值 ΔE 。随着 Tm^{3+} 含量的增加, 反铁电相更加稳定, 越有利于样品的储能特性。但过量的 Tm^{3+} 掺杂会有杂质产生, 降低样品性能, 因此 PT6ZST 陶瓷的 E_A , E_F 下降了。 ΔE 越小, 代表样品的效率也就越高, 越有利于样品的储能特性。更高的相转变场以及低的电滞损耗有利于反铁电的储能密度和储能效率的提高。图 4c 为不同 Tm^{3+} 含量下的储能密度和储能效率。储能密度由 0 组分的 $6.48 \text{ J}/\text{cm}^3$ 上升到了 4 组分的 $9.37 \text{ J}/\text{cm}^3$, 储能效率均大于 77%。储能密度的提高是 $P_{\max}$ 提高和 E_b 增强共同作用的结果。由图 4d 可见, PT4ZST 陶瓷在不同外加场强下的储能性质。可以看到 $P_{\max}$ 由 $300 \text{ kV}/\text{cm}$ 下的 $34.11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 上升到了 $490 \text{ kV}/\text{cm}$ 下的 $44 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, P_r 几乎不变。 W_{rec} 由 $300 \text{ kV}/\text{cm}$ 下的 $6.99 \text{ J}/\text{cm}^3$ 上升到了 $490 \text{ kV}/\text{cm}$ 下的 $9.37 \text{ J}/\text{cm}^3$ 。

图 5 为 PT4ZST 陶瓷在 $30\sim 120^\circ\text{C}$, $300 \text{ kV}/\text{cm}$ 下的 $P-E$ 曲线。随着温度的升高, $P_{\max}$ 从 $29.58 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 上升到了 $31.31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。可能是因为温度的升高, 导致了电偶极子的移动速度提高, 响应外加电场的电偶极子变多, 翻转的电偶极子总数增加, 进而使 $P_{\max}$ 有所提高^[24]。但总的波动小于 8%, 表明 PT4ZST

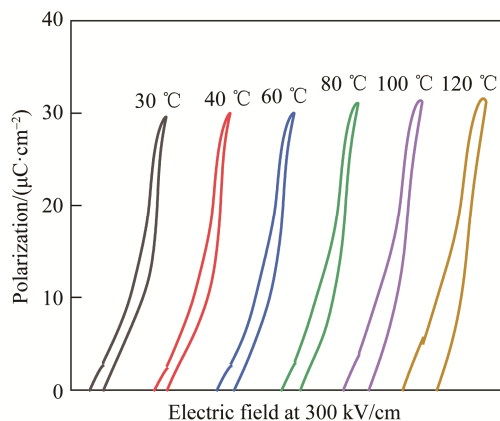


图 5 PT4ZST 陶瓷在 $30\sim 120^\circ\text{C}$ 温度下的 $P-E$ 曲线

Fig. 5 $P-E$ hysteresis loops of PT4ZST ceramic from $30\sim 120^\circ\text{C}$ under $300 \text{ kV}/\text{cm}$

陶瓷具有良好的温度稳定性, 是一种优异的高温脉冲功率电容器材料。

2.5 电学性能的研究

为了研究陶瓷样品的晶界/晶粒的电学性能, 利用阻抗谱法来进一步分析。图 6 为不同含量 Tm^{3+} , 不同温度, 不同频率下的复阻抗图谱, 其中 Z' 和 Z'' 分别代表阻抗的实部和虚部^[25]。在复阻抗谱中低频对应的曲线代表晶界电阻效应, 高频对应的曲线代表晶粒电阻效应^[26]。由图 6 可见, 随着 PTZST 陶瓷体系中, Tm^{3+} 含量的增加, 图谱中的 2 个半圆弧转变成了 1 个半圆弧, 由等效电路拟合出来的结果可知, 出现 2 个半圆弧时, 陶瓷电阻主要是由晶界和晶粒共同作用, 1 个半圆弧时为晶界起主导作用^[27-28]。由图 6e 和图 6f 可见, PT0ZST 陶瓷出现 2 个圆弧, 分别代表晶界和晶粒作用, PT4ZST 陶瓷只出现了 1 个半圆弧, 但可以看到的是在高频时, 曲线略微有一点凸起, 表明此时, 晶粒在阻抗中起到的作用大幅度减弱, 甚至于没有。即随着 Tm^{3+} 含量的增加, 晶粒阻抗作用一直在减弱, 晶界阻抗作用在增强。晶界所对应的阻抗值大于晶粒对应的阻抗值, 当随着晶粒尺寸的减小, 晶界的数量增多时, 晶界阻抗逐渐起到了主导作用, 实现了晶粒/晶界阻抗电阻共同作用转变为晶界阻抗电阻作用, 进而提升了 PTZST 陶瓷的介电击穿, 实现了储能密度增加的目的。随着温度的升高, 每个样品的半圆弧曲线都在变小, 这是由于陶瓷样品内部的空间电荷运动速度变快, 在热应力的作用下, 空间电荷的运动也相对容易, 样品的导电性增强, 从而阻抗值变小^[29]。

2.6 充放电性能分析

对于脉冲功率电容器来说, 充放电测试更加符合实际应用时的储能特性。因此, 采用了电阻-电感-电容回路, 在外加负载为 200Ω 时, 测试了 PT4ZST 陶瓷的放电行为。由图 7a 和图 7b 可见, 在外加电场为 $250 \text{ kV}/\text{cm}$ 时, PT4ZST 陶瓷的放电电流和放电能量密度都大幅度提高, 这是因为存在一个反铁电到铁电的相变, 在外加电场下有一个大尺度的畴的切换, 从而影响着放电电流和放电能量密度^[30]。同时 PT4ZST 陶瓷也拥有较好的放电能量密度 ($W_{\text{dis}}=5.5 \text{ J}/\text{cm}^3$) 和放电速度 ($t_{0.9}=199.85 \text{ ns}$)。图 7c 为 PT4ZST 陶瓷的欠阻尼放电曲线, 放电时间周期约为 66 ns 。图 7d 为在不同电场下, PT4ZST 的最大电流, 电流密度, 功率密度的数据图。随着外加电场的增大, 电流密度和功率密度由 $100 \text{ kV}/\text{cm}$ 下的

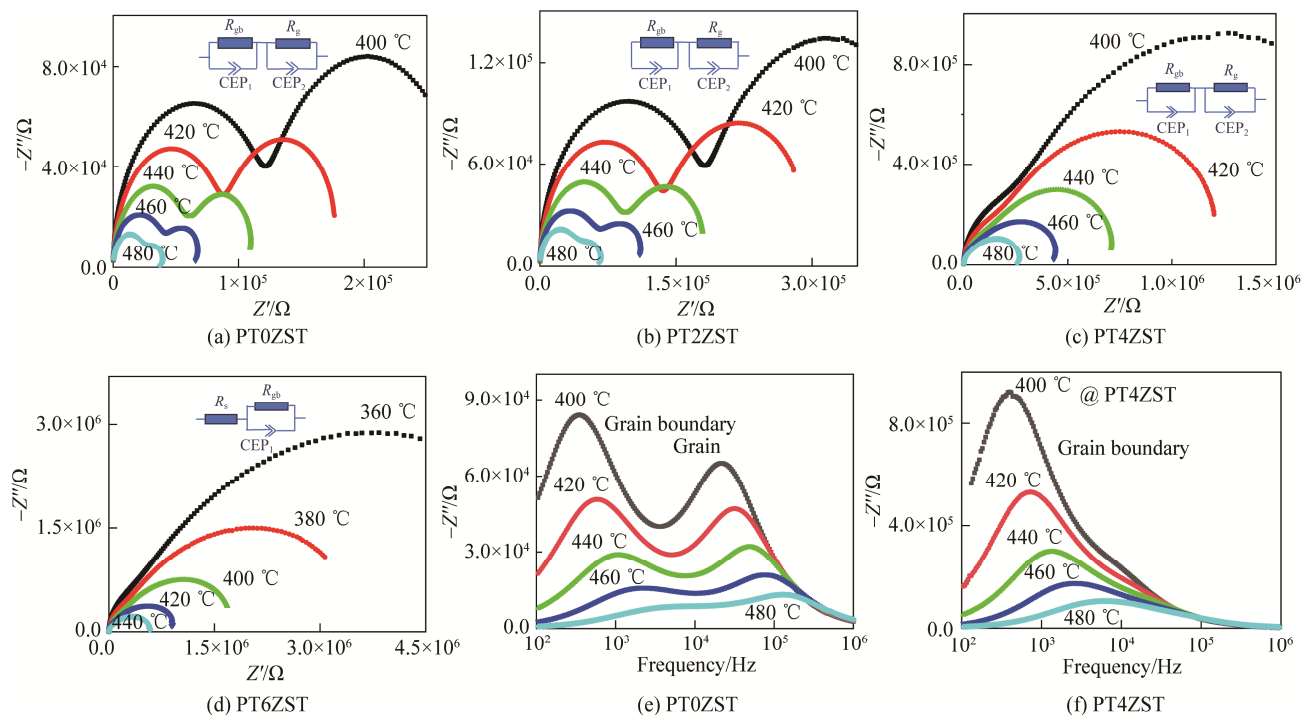


图 6 $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ 陶瓷的复阻抗谱
Fig. 6 Impedance spectrum of $(\text{Pb}_{(1-1.5x)}\text{Tm}_x)(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ ceramic

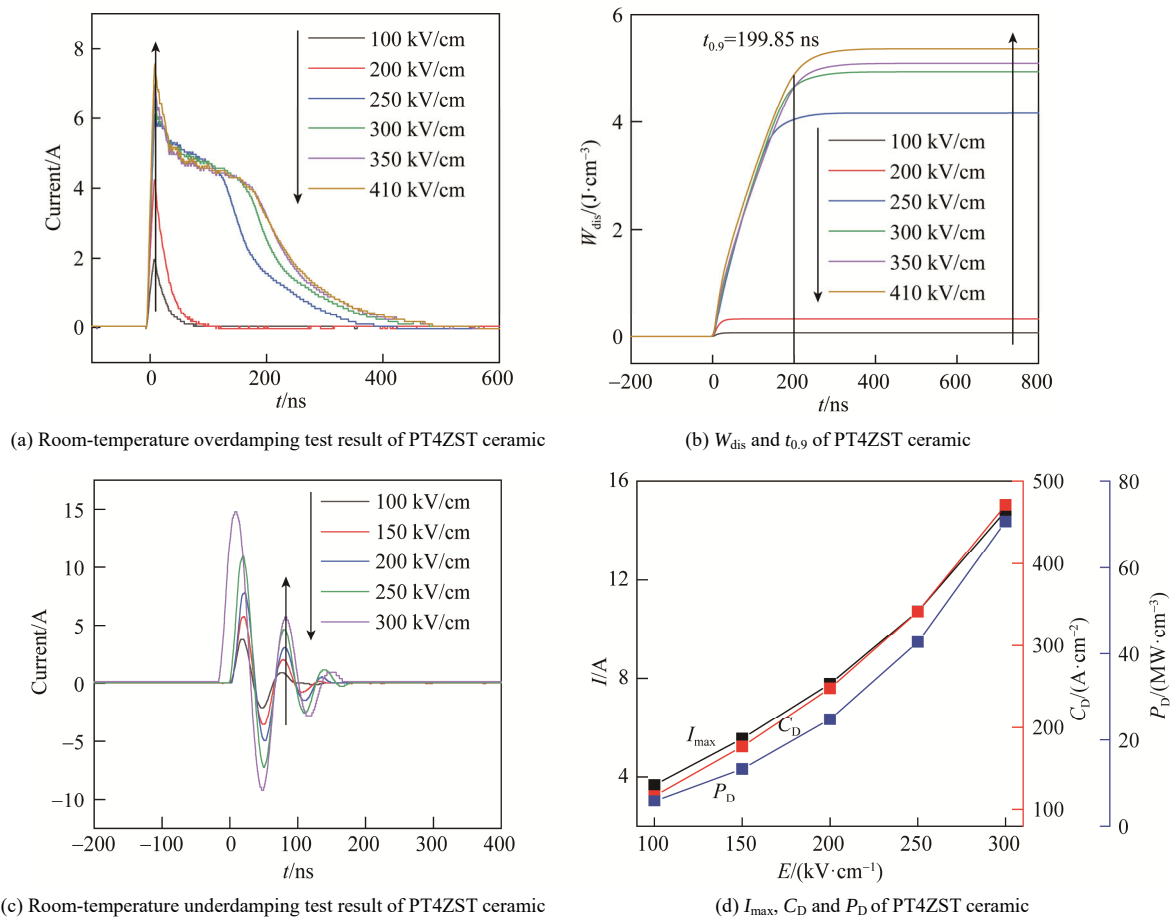


图 7 $(\text{Pb}_{0.94}\text{Tm}_{0.04})(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ 陶瓷的充放电测试
Fig. 7 Charge and discharge test of $(\text{Pb}_{0.94}\text{Tm}_{0.04})(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.44}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$ ceramic

116.87 A/cm² 和 5.8 MW/cm³ 上升到了 300 kV/cm 下的 471 A/cm² 和 70.7 MW/cm³。

3 结论

利用流延法制备(Pb_(1-1.5x)Tm_x)(Zr_{0.55}Sn_{0.44}Ti_{0.01})O₃ (x=0、0.02、0.04、0.06)陶瓷。通过在 A 位用 Tm³⁺ 掺杂取代 Pb²⁺, 打破原有的长程有序结构, 降低了容忍因子, 稳定了反铁电相。同时利用小离子半径的离子掺杂, 细化晶粒, 增加陶瓷晶界数量, 构建了晶界阻抗策略, 实现了晶粒/晶界阻抗电阻共同作用转变为晶界阻抗电阻作用, 提高了 PTZST 体系的电阻, 改善了其电学性能, 增强了介电击穿的同时, 储能性质得到了提升。结果表明, 在 PT4ZST 陶瓷中实现了高介电击穿($E_b=490$ kV/cm), 高储能密度($W_{rec}=9.37$ J/cm³), 高的储能效率 77% 以及高的放电能量密度($W_{dis}=5.5$ J/cm³)兼具快的放电速度($t_{0.9}=199.85$ ns)。此外, PT4ZST 陶瓷具有良好的温度稳定(30~120 °C), 是一种优异的高温脉冲功率电容器材料, 为脉冲功率电容器提供了新的思路。

参考文献:

- [1] 徐晨洪. 脉冲电容器用反铁电陶瓷设计及其充放电行为研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2018.
XU Chenhong. Designing antiferroelectric ceramics used for pulse power capacitors and investigation on the pulse discharge process[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [2] 吴瑞芳. 铌酸银基无铅反铁电陶瓷的储能性能[D]. 保定: 河北大学, 2021.
WU Ruifang. Energy storage performance of lead-free antiferroelectric ceramics based on silver niobate[D]. Baoding: Hebei University, 2021.
- [3] HAO X H. A review on the dielectric materials for high energy-storage application[J]. J Adv Dielect, 2013, 3(1): 1330001.
- [4] 梁志. 高储能密度 XRAM 型脉冲功率电源研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.
LIANG Zhi. Research on XRAM pulsed power supply with high energy storage density[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2022.
- [5] 魏猛. 脉冲功率电容器储能陶瓷介质材料的高压特性研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2017.
WEI Meng. Research on high voltage characteristics of pulse energy capacitor energy storage ceramic materials[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2017.
- [6] LIU P, LI M Y, ZHANG Q F, et al. High thermal stability in PLZST anti-ferroelectric energy storage ceramics with the coexistence of tetragonal and orthorhombic phase[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(16): 5396–5401.
- [7] QIAO P X, ZHANG Y F, CHEN X F, et al. Enhanced energy storage properties and stability in (Pb_{0.895}La_{0.07})(Zr_xTi_{1-x})O₃ antiferroelectric ceramics[J]. Ceram Int, 2019, 45(13): 15898–15905.
- [8] WANG X C, SHEN J, YANG T Q, et al. High energy-storage performance and dielectric properties of antiferroelectric (Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.5}Sn_{0.5-x}Ti_x)O₃ ceramic[J]. J Alloys Compd, 2016, 655: 309–313.
- [9] ZHOU Y X, XIA J K, CHEN X F, et al. Excellent energy-storage property and thermal stability of PLZT-based antiferroelectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(1): 448–455.
- [10] WANG X Z, ZHU Q S, SUN H C, et al. Ultrahigh energy storage density and efficiency in PLZST antiferroelectric ceramics via multiple optimization strategy[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(9): 4051–4059.
- [11] LI S F, GE P Z, TANG H, et al. Energy storage and dielectric properties of PbHfO₃ antiferroelectric ceramics[J]. ACS Appl Energy Mater, 2022, 5(10): 12174–12182.
- [12] CAO W J, LIN R J, HOU X, et al. Interfacial polarization restriction for ultrahigh energy-storage density in lead-free ceramics[J]. Adv Funct Materials, 2023, 33(29): 2301027.
- [13] HUANG K, GE G, YAN F, et al. Ultralow electrical hysteresis along with high energy storage density in lead-based antiferroelectric ceramics[J]. Adv Electron Mater, 2020, 6(4): 1901366.
- [14] BREVAL E, WANG C P, DOUGHERTY J P, et al. PLZT phases near lead zirconate: 1. determination by X-ray diffraction[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(2): 437–442.
- [15] ZHANG S Y, LI W H, ZHANG Y S, et al. Large energy density and high efficiency achieved simultaneously in Bi(Mg_{0.5}Hf_{0.5})O₃-modified NaNbO₃ ceramics[J]. Results Phys, 2023, 44: 106194.
- [16] LUO N N, HAN K, CABRAL M J, et al. Constructing phase boundary in AgNbO₃ antiferroelectrics: Pathway simultaneously achieving high energy density and efficiency[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 4824.
- [17] ZHOU J, DU J H, CHEN L M, et al. Enhanced the energy storage performance in AgNbO₃-based antiferroelectric ceramics via manipulation of oxygen vacancy[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(14): 6059–6068.
- [18] CHEN L M, ZHOU J, XU L Z, et al. Achieving ultra-short discharge time and high energy density in lead-based antiferroelectric ceramics by A-site substitution[J]. Chem Eng J, 2022, 447: 137367.
- [19] 韩凯. AgNbO₃ 基无铅反铁电陶瓷的储能特性及其机理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020.
HAN Kai. Energy storage characteristics and mechanism of AgNbO₃-based lead-free antiferroelectric ceramics[D]. Nanning: Guangxi University, 2020.
- [20] HAO X H, ZHAI J W, KONG L B, et al. A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials[J]. Prog Mater Sci, 2014, 63: 1–57.
- [21] 王子瑄, 李卓, 张家勇, 等. NaNbO₃-CaZrO₃-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ 三元系陶瓷的相结构与储能性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(06): 1530–1540.
- [22] CHEN L, LI F, GAO B T, et al. Excellent energy storage and mechanical performance in hetero-structure BaTiO₃-based relaxors[J]. Chem Eng J, 2023, 452: 139222.
- [23] LUO N N, HAN K, ZHUO F P, et al. Design for high energy storage density and temperature-insensitive lead-free antiferroelectric ceramics[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(17): 4999–5008.
- [24] LIU X H, YANG T Q, GONG W P. Achieving ultrahigh energy-storage capability in PbZrO₃-based antiferroelectric capacitors based on optimization of property parameters[J]. J Mater Chem A, 2022, 10(8): 4137–4145.
- [25] XU Y H, YANG Z D, XU K, et al. Enhanced energy-storage performance in silver niobate-based dielectric ceramics sintered at low temperature[J]. J Alloys Compd, 2022, 913: 165313.

- [26] 张天富. 铅基铁电材料氧空位相关的弛豫与铁电储能及电卡效应研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
ZHANG Tianfu. Oxygen vacancies related dielectric relaxation, ferroelectric energy-storage and electrocaloric effects in lead based ferroelectric materials[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2018.
- [27] LIU G, LI Y, GUO B, et al. Ultrahigh dielectric breakdown strength and excellent energy storage performance in lead-free Barium titanate-based relaxor ferroelectric ceramics *via* a combined strategy of composition modification, viscous polymer processing, and liquid-phase sintering[J]. Chem Eng J, 2020, 398: 125625.
- [28] JIANG J, 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.
- [29] CHEN H Y, DONG X Y, WANG X, et al. Energy storage properties in Bi(Mg_{1/2}Sb_{2/3})O₃-doped NaNbO₃ lead-free ceramics[J]. Ceram Int, 2022, 48(6): 7723–7729.
- [30] CHU B J, ZHOU X, REN K L, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed[J]. Science, 2006, 313(5785): 334–336.

Enhanced Energy Storage Properties in Tm-Doped Antiferroelectric Ceramics by Engineering Grain Boundaries

XU Lizhi, CHEN Liming, ZHAO Qiran, YANG Huilin, DING Jianxiang

(Research Center of Advanced Ceramic, School of Materials Science And Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui, China)

Extended Abstract

Introduction The pulse power capacitors can be used in military, medical, and aerospace fields due to their high power density and rapid charge-discharge capabilities. Despite these advantages, limited energy storage capacity and efficiency become challenges in achieving miniaturization and high-power performance. Among dielectric energy storage materials, antiferroelectric materials are regarded as promising for high-performance pulse power capacitors due to their distinctive double hysteresis loops, lower residual polarization, and higher energy storage efficiency. However, the breakdown strength decreases due to non-uniform electric field when the resistance of ceramic grain is equal to that of grain boundary, resulting in a decrease of energy storage density. Therefore, the enhancement of grain boundary impedance plays a key role in improving the dielectric breakdown strength of the system. In this paper, (Pb_(1-1.5x)Tm_x)(Zr_{0.55}Sn_{0.44}Ti_{0.01})O₃ (x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06) antiferroelectric ceramics were prepared *via* tape casting. The strategy of grain boundary impedance was constructed *via* enhancing the grain boundary quantity.

Methods Powders of Pb₃O₄, Tm₂O₃, ZrO₂, SnO₂, and TiO₂ as raw materials were precisely weighed according to their chemical formulae after drying. The powders were mixed with alcohol and then ground in a ball mill for 24 h. Afterwards, the mixture was dried and pre-sintered at 850 °C, and further ground in a ball mill for 24 h. The ground powders were mixed with toluene ethanol as a solvent, polyvinyl alcohol as an adhesive and butyl phthalate as a plasticizer. After 24 h milling, the mixture underwent degassing for 40 min, resulting in a slurry with an optimal fluidity. A flexible film with a thickness of 0.02 mm was produced *via* casting at a linear speed of 40 cm/min, and dried for 6 h. This film was then compressed into a block with the sizes of 10.0 mm×10.0 mm×0.5 mm. The samples were sintered in a muffle furnace *via* increasing the temperature from room temperature to 600 °C for 12 h to firstly remove the adhesive and then at 1300 °C. The sintered samples were cooled to room temperature.

The crystal structure of PTZST ceramics at room temperature was determined by X-ray diffraction. The ion vibration mode and the degree of disorder in the local structure were characterized by Raman spectroscopy. The surface morphology and grain size of the ceramic samples were analyzed by scanning electron microscopy. The particle sizes were determined by a software named Nano Measure. The dielectric temperature spectra were analyzed. The hysteresis curves were measured at various electric fields and temperatures as well as at a constant electric field intensity of 10 Hz, by a ferroelectric testing system. The test samples had a thickness of 0.1 mm and an electrode diameter of 2 mm. The impedance data were recorded by a high-temperature dielectric test system and subsequently analyzed by a software named ZView to evaluate the electrical performance of the samples.

Results and discussion All the PTZST ceramics exhibit a pronounced perovskite structure without elemental distortion, as evidenced by X-ray diffraction analysis. The orthogonal antiferroelectric phase of these ceramics is confirmed through superlattice diffraction and component selection analysis. The scanning electron microscopy images reveal that the grain size of the ceramics decreases with increasing Tm³⁺ content. This phenomenon is attributed to the formation of lead ion vacancies induced by the substitution of high valence Tm³⁺ for Pb²⁺, subsequently inhibiting oxygen vacancy formation and grain growth. Moreover, this modification increases the number of grain boundaries, enhancing the effectiveness of the grain boundary impedance strategy. However, excessive Tm³⁺ doping deteriorates the sample properties. The analysis of the *P-E* loops indicates a change in the energy storage density of PTZST ceramics. The PT4ZST ceramics demonstrate the maximum energy storage density (*i.e.*, $W_{\text{rec}}=9.37 \text{ J/cm}^3$) and efficiency (*i.e.*, $\eta=77\%$). There is little variation in energy storage density at 30–120 °C.

The impedance spectrum transformation from two semicircles to a single semicircle indicates the effective implementation of the

grain boundary impedance strategy. This alteration enhances the dielectric breakdown strength of PTZST ceramics, thereby augmenting the energy storage density.

In exploring practical applications, charge-discharge tests were conducted. The discharge energy density of PT4ZST ceramics increases with increasing applied electric field, having the maximum value at a discharge energy density (*i.e.*, $W_{\text{dis}}=5.5 \text{ J/cm}^3$) and a discharge rate (*i.e.*, $t_{0.9}=199.85 \text{ ns}$).

Conclusions The original long-range ordered structure was disrupted *via* doping Tm^{3+} in the A-site to replace Pb^{2+} , reducing a tolerance factor and stabilizing an antiferroelectric phase. Consequently, this led to an improved dielectric breakdown and an enhanced energy storage capability. The results indicated that the PT4ZST ceramics achieved a high dielectric breakdown (*i.e.*, $E_b=490 \text{ kV/cm}$) and a significant energy storage density (*i.e.*, $W_{\text{rec}}=9.37 \text{ J/cm}^3$). These ceramics exhibited a high energy storage efficiency (*i.e.*, 77%) and a substantial discharge energy density (*i.e.*, $W_{\text{dis}}=5.5 \text{ J/cm}^3$), coupled with a rapid discharge rate (*i.e.*, $t_{0.9}=199.85 \text{ ns}$). Furthermore, the PT4ZST ceramic had a superior temperature stability at 30~120 °C. The results indicated that the PT4ZST ceramic could be used as an effective material for high-temperature pulse power capacitors.

Keywords antiferroelectric ceramics; energy storage density; grain refinement; grain boundary impedance