

KNN 对 BNBST 陶瓷储能特性的影响

李志鹏^{1,2,3,4}, 沈宗洋^{1,2,3,4}, 李 妍^{1,2,3,4}, 王竹梅^{1,2,3,4}, 石旭海^{1,2,3,4}, 邓 伟^{1,2,3,4}, 李月明^{1,2,3,4}

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403; 2. 先进陶瓷材料研究所, 江西 景德镇 333403;
3. 中国轻工业功能陶瓷材料重点实验室, 江西 景德镇 333403; 4. 江西省能量存储与转换陶瓷材料工程实验室,
江西 景德镇 333403)

摘 要: 具有优异储能特能及温度稳定性的电介质电容器是电子工业的理想选择。可用于脉冲功率系统的无铅弛豫铁电陶瓷电容器在低电场条件下表现出较低的有效储能密度(W_{rec})。为了解决这一问题, 采用传统固相法设计并制备了 $\text{Ba}_{0.105}\text{Na}_{0.325}\text{Bi}_{0.325}\text{Sr}_{0.245}\text{TiO}_3+x\%\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (BNBST- $x\%$ KNN, 摩尔分数, $x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$) 陶瓷, 研究了不同 KNN 掺杂量对 BNBST 陶瓷的相结构、微观形貌、介电性能、储能特性和充放电特性的影响规律。结果表明: 当 $x=6$ 时, 在较低电场(~ 140 kV/cm)下即可获得较大的有效储能密度($W_{\text{rec}}=1.8$ J/cm³)和较高的储能效率($\eta=86\%$)。同时, BNBST-6%KNN 陶瓷在 $-8\sim 215$ °C 的宽温度范围内获得了 $3\ 128\pm 15\%$ (~ 1 kHz)的高介电常数, 并在 80 kV/cm, 20~180 °C, 10 000 次电循环等条件下, 其电储能均保持良好的温度、频率稳定性与抗疲劳特性。此外, BNBST-6%KNN 陶瓷的功率密度 P_{D} 、放电密度 W_{d} 在 20~140 °C 温度区间内均能维持良好的温度稳定性, 说明其可作为低电场驱动高储能密度脉冲功率电容器制作的候选材料。

关键词: 储能陶瓷; 脉冲功率电容器; 弛豫铁电体; 钛酸铋钠; 铌酸钾钠

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1217-12

网络出版时间: 2024-03-11



随着微电子、电动汽车产业的快速发展, 对高效能源存储系统的需求日益增长。电介质陶瓷电容器因具有超高的功率密度、超快的充放电速率和长使用寿命等优点^[1-7], 已成为高电场下脉冲功率系统的核心器件^[8]。然而, 随着电子器件集成化和小型化的发展, 要求电容器在低电场下具有较高的有效储能密度(W_{rec}), 但现有电介质陶瓷电容器很难满足相应的要求, 因而研制出能够在低电压下获得高储能密度的电介质陶瓷电容器十分迫切且意义重大^[9]。电介质陶瓷的储能特性一般可用式(1)~式(3)进行计算^[10-12]:

$$W = \int_0^{P_{\text{max}}} E dP \quad (1)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dP \quad (2)$$

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

其中: E 为外加电场, 为电畴翻转提供动力; P_{max}

为电场诱导的最大极化, 表征着电畴在电场下的翻转状态; P_r 为剩余极化, 表征着电畴在撤去电场后的翻转状态。由式可知, W_{rec} 是由外加电场(E)、电场诱导的最大极化(P_{max})和剩余极化(P_r)所决定的, W 、 η 分别为总储能密度和储能效率。根据式(1)~式(3), 要在电介质电容器中获得高 W_{rec} 和 η , 必须满足 2 个重要条件: 大 $\Delta P(P_{\text{max}}-P_r)$ 和高击穿电场(E_b), 而要在低电场下获得高 W_{rec} , 则需要大的 $\Delta P(P_{\text{max}}-P_r)$, 也就意味着需要提高 P_{max} 和降低 P_r 。

反铁电和弛豫铁电(RFE)陶瓷均具有较高的 P_{max} 和较小的 P_r ^[1, 5, 13], 两者都在低电场下表现出良好的储能应用潜力。目前, 对反铁电陶瓷的研究主要集中在铅基和 AgNbO_3 基陶瓷体系, 其相变电场在 80~120 kV/cm 左右^[14-16], 但前者含铅而不环保, 后者则是原材料太昂贵^[17-18], 这些不利因素限制了反铁电在电介质电容器中的实际应用。反观弛

收稿日期: 2023-09-28。 修订日期: 2023-10-24。

基金项目: 国家自然科学基金(52267002); 江西省自然科学基金重点项目(20212ACB204010); 江西省教育厅科学技术研究重点项目(GJJ211301)。

第一作者: 李志鹏(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 沈宗洋(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-09-28. Revised date: 2023-10-24.

First author: LI Zhipeng (1994—), male, Ph.D., Doctoral candidate.

E-mail: 1534098087@qq.com

Correspondent author: SHEN Zongyang (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shenzongyang@163.com

豫铁电陶瓷, 则没有上述限制, 并因具有高动态的极性纳米区域(PNRs), 使其在高储能电介质陶瓷应用领域受到人们广泛研究。 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)是 ABO_3 型钙钛矿结构铁电体, 具有大的 $P_{\max}$ 和较高的居里温度, 在电介质储能领域具有很大的应用潜力^[19–21]。然而, BNT 的 W_{rec} 由于其高 P_r 和低 E_b 而受到限制, 需要通过复合改性获得弛豫铁电特性来进行有效提升。进一步地, 缺陷工程和协同设计策略近年来被用作增强 BNT 储能性能的典型有效方法, 该方法是通过在 BNT 中添加不同种 ABO_3 钙钛矿和各种掺杂离子来实现的^[22–25]。最初, 由于钛酸锶(ST)的线性特性, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 (BNT-ST)体系在电介质电容器中引起了研究人员的极大兴趣^[26–27], ST 打破了铁电畴的长程顺序, 提高了弛豫铁电的稳定性, 从而减少了剩余极化, 进而提高了其储能特性^[28]。在此基础上, 再在 BNT-ST 体系中引入各种离子掺杂来增强其储能特性。例如: Peng 等^[9]通过引入 Ba^{2+} 改性 BNT-ST 陶瓷, 获得优化的 $W_{\text{rec}}=1.04 \text{ J/cm}^3$ (@100 kV/cm)和 $\eta=85\%$ 。Qiao 等^[29]通过引入 Bi^{3+} 改性 BNT-SLT 陶瓷, 在最佳组成获得了 $W_{\text{rec}}=4.14 \text{ J/cm}^3$ (@315 kV/cm)和 $\eta=92\%$ 。上述研究中, 储能特性的增强是通过离子掺杂引起的晶格畸变和晶粒细化达成的。在此之后, 许多基于 BNT-ST 系统与不同种 ABO_3 协同设计策略被开发, 以进一步提高能量密度。Li 等^[10]通过引入 NaNbO_3 改性 BNT-BST 陶瓷, 在 0.94BSBNT-0.06NN 时取得最大 $W_{\text{rec}}=1.25 \text{ J/cm}^3$ (@116 kV/cm)和 $\eta=76\%$ 。Kang 等^[30]通过引入 $\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 改性 BNT-BST 陶瓷, 在 0.94BSBNT-0.06BZN 时取得最大 $W_{\text{rec}}=2.8 \text{ J/cm}^3$ (@180 kV/cm)和 $\eta=90.3\%$ 。总之, 协同设计是通过组分设计来诱导极性纳米区域(PNRs)的形成来改善储能特性, 这是 A/B 位离子无序化或结构相变的结果。此外, 扩散相变和增强 PNRs 活性也有利于提升储能特性^[31]。

基于上述考虑, 本工作选取了具有大 $P_{\max}$ ($39 \mu\text{C/cm}^2$ @115 kV/cm)的 $\text{Ba}_{0.105}\text{Na}_{0.325}\text{Bi}_{0.325}\text{Sr}_{0.245}\text{TiO}_3$ 弛豫铁电陶瓷作为研究对象^[32], 采用引入 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 的协同设计策略, 进一步破坏 A/B 位离子的有序排列, 促使极性纳米畴(PNRs)的形成, 降低其剩余极化强度 P_r 进而优化其电极化行为。最终, 在低电场 140 kV/cm 下, BNBST-6%KNN (摩尔分数)获得较大的 W_{rec} (1.8 J/cm^3)和较高 $\eta=86\%$, 同时拥有良好的温度、频率、抗疲劳、快速充放电稳定性。本研究结果为制备可在低电场下应用的电介

质储能弛豫铁电陶瓷提供了指导。

1 实验

1.1 样品制备

采用固相反应法制备 $\text{Ba}_{0.105}\text{Na}_{0.325}\text{Bi}_{0.325}\text{Sr}_{0.245}\text{TiO}_3+x\%\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (BNBST- $x\%$ KNN, 摩尔分数, $x=0$ 、2、4、6、8、10、12)陶瓷样品, 以国药集团购买的 Bi_2O_3 (99.999%)、 K_2CO_3 (99%)、 BaCO_3 (99%)、 SrCO_3 (99%)、 Na_2CO_3 (99.8%)、 TiO_2 (99%)、 Nb_2O_5 (99.95%) 为合成原料, 按以下工艺流程制备样品: 1) 按相应化学计量比准确称量配料, 置于尼龙球磨罐中球磨 24 h, 烘干, 研磨, 过 80 目筛; 2) 压成大片后进行预烧, 以 5°C/min 的升温速度升温至 850°C 并保温 3 h, 以排除 CO_2 并且使粉体预合成; 3) 将大片碾成粉末, 过 80 目筛, 再次球磨 24 h, 烘干, 加入质量浓度为 5% 的 PVA 粘合剂进行造粒, 压制厚度约为 1 mm、直径约为 13 mm 的小圆片[压力(120 ± 10) MPa]; 4) 将小圆片先升温至 650°C 保温 3 h 去除有机物, 再升温至 1240°C 烧结 2 h; 5) 磨片被银, 在 650°C 保温 30 min 烧银, 然后对其进行各项电性能检测。

1.2 样品表征

采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射 X 射线衍射(XRD, D8-Advance, Bruker, Germany)和 Raman 光谱(LabRAM HR800, HORIBA)对相结构及其演变进行表征。通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F, JEOL, Japan)观察抛光和热腐蚀后陶瓷样品的微观结构特征。为了进行电性能测试, 将陶瓷样品抛光至表面光滑平行, 然后在两面涂上 Ag 电极。使用精密阻抗分析仪(HP4294A, Agilent)在 -90°C 至 400°C 的温度范围内测量陶瓷的介电性能。 P - E 回线 and I - E 曲线采用基于标准 Sawyer-Tower 电路的铁电分析仪(Trek model 609B)在 10 Hz 进行检测。使用电介质充放电测试系统设计的 RLC 电路(CFD-003, 同果科技, 上海)测试样品与温度相关的充放电能力。

2 结果与讨论

2.1 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的晶体结构分析

图 1 为 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷样品在 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 室温下的 XRD 谱。由图 1a 可见, 所有 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷都是单一钙钛矿结构, 且未检测出其他杂峰, 表明 KNN 与 BNBST 形成了固溶体。为了进一步深入分析其晶体结构, 分别选取了 $x=0$ 和 $x=6$ 的样品进行 Rietveld 精修, 由图 1b 和图 1c 可见, 从

中可以 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷为 $R3c$ 和 $P4bm$ 相共存, 随着 KNN 的加入, $R3c$ 相增加, 且晶胞参数呈增大的趋势。

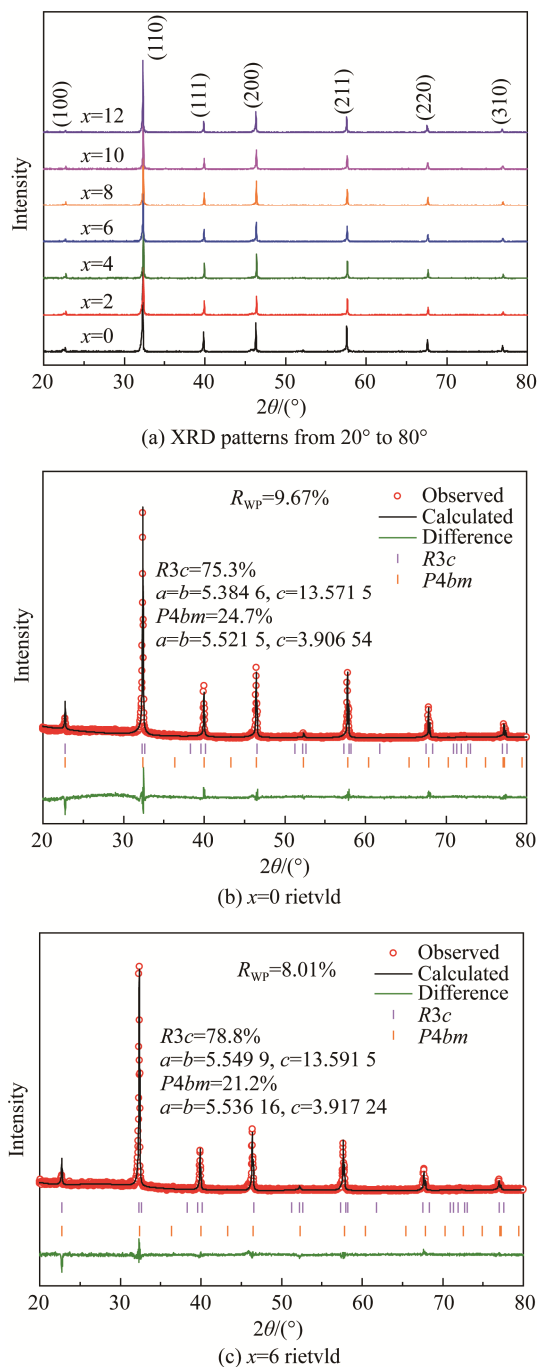


图 1 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷样品的 XRD 谱

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of BNBST- $x\%$ KNN

2.2 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的 Raman 谱分析

图 2a 为 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的室温 Raman 谱。一般来说, BNT 具有 16 个 Raman 活性声子模, 基于群论的不可约表示为 $\gamma_{\text{Raman}}=4A_1+1B_1+3B_2+8E^{[33]}$ 。然而, 图 2b 为室温下纯 BNBST 陶瓷的 Raman 峰只

有 8 种模式, 这可能是由于 A/B 位离子的无序占据和陶瓷的多晶性造成的^[34]。文献一般将其 Raman 光谱分为 4 个区域: 1) 100~200 cm^{-1} (ν_1, ν_2) 的模式与 A 位振动有关, 包括 Bi^{3+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 。2) 200~400 cm^{-1} (ν_3, ν_4) 与 Ti—O 键有关, 随着 KNN 含量的增加, ν_3 与 ν_4 向低、高波数移动, 表明 KNN 的加入打破了原有的长程有序结构, 使得 B 位离子的位移降低, Ti—O 的振动减弱, 结构的无序度增加。3) 400~700 cm^{-1} (ν_5, ν_6) 与 TiO_6 振动有关, 即氧八面体的呼吸和伸展模式。4) 700~1000 cm^{-1} (ν_7, ν_8) 与振动 A_1 (纵向光学) 和 E (纵向光学) 重叠带的位置有关^[35]。采用洛伦兹峰拟合对 Raman 光谱进行分峰, 得到 8 个拉曼峰(标记为 $\nu_1\sim\nu_8$), 由图 2b 和 2c 可见。从图 2a 可知随着 x 的增加, ν_3 到 ν_4 、 ν_5 到 ν_6 的间隔略有增加, 导致 Raman 展宽, 反映 B 位阳离子的无序度增加引起的 TiO_6 八面体扭曲引起的畸变的增加, KNN 的引入打破了铁电畴的长程有序, 并表现出了宏观弛豫行为^[36]。从图 2d 可见, 随着 x 的增加, ν_2 声子模的波数有明显的向低频率移动趋势, 表明 A 位阳离子无序度增加, 此外, ν_3 和 ν_6 向较低的频率移动, 表明 Ti—O 键随着 x 的增加而减弱, 这可能是由于局部随机场的增强和极性纳米区(PNRs)的相互作用的增强, 导致极性轻度降低^[37]。这些特性有利于获得较高的击穿强度和保持较小的 P_r ^[38]。

2.3 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的显微结构分析

图 3a 到图 3j 为经过抛光和热腐蚀后, BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的 SEM 照片。由图可见, 所有陶瓷的晶粒尺寸均匀, 晶界清晰, 致密度高。图 3h 为根据各成分的平均晶粒尺寸统计, 从图中可以看出随着 KNN 含量增加, 平均晶粒尺寸也缓慢增加, 由 1.02 μm 增加至 1.61 μm 。这可能是由于低熔点钾、钠元素的加入, 导致烧结过程中的致密化机制由简单的固相反应扩散转变为液相辅助的复杂致密化机制。随着 KNN 含量增加晶粒尺寸变得更为均匀, 细而均匀的晶粒尺寸和致密的结构有利于提高陶瓷的电击穿强度 E_b ^[39]。

2.4 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的介电性能分析

与温度相关的介电特性在一定程度上反映了相变行为。在 1、10、100 kHz 和 1 MHz 频率下, -90~400 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的介电温谱见图 4。在所有样品中均观察到频率扩散和相变弥散, 这表明存在典型的弛豫行为^[40]。这是因为铁电畴的长程有序被打破了, 在拉曼光谱分析部分也已提到。在大多数 BNT 基陶瓷的介电温度谱中存在

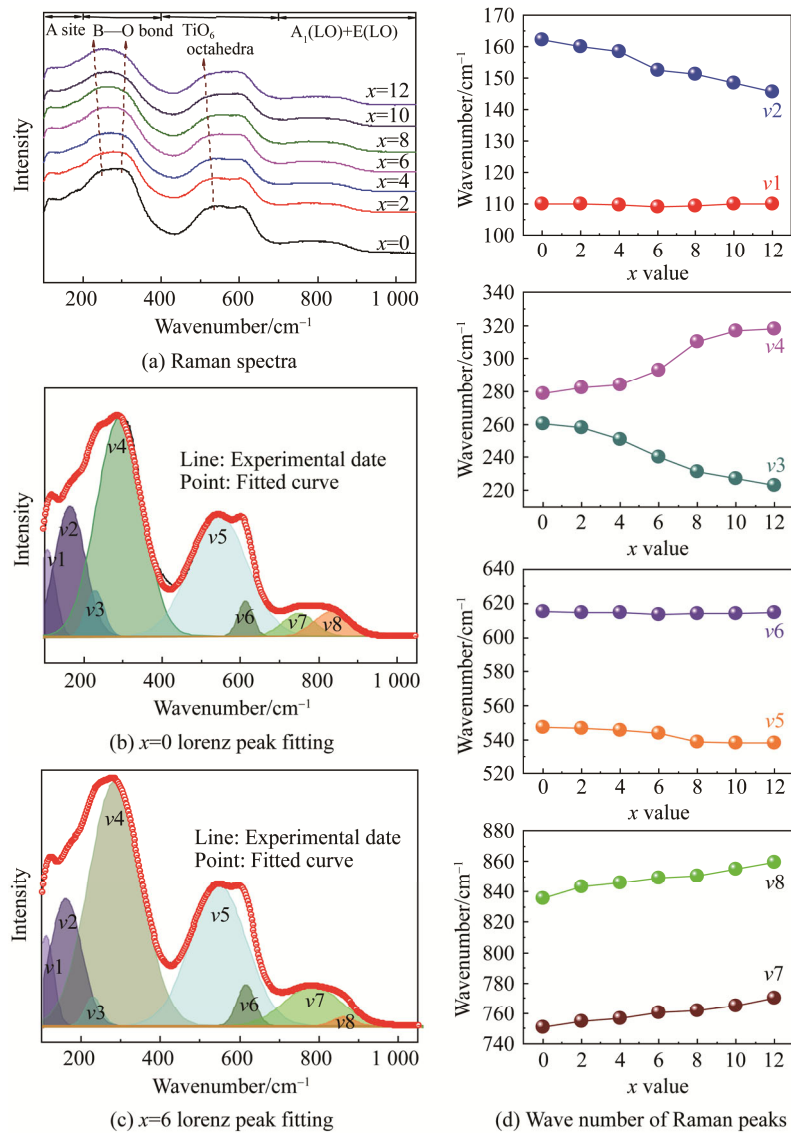


图2 室温下 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的 Raman 谱
Fig. 2 Raman patterns of BNBST- $x\%$ KNN ceramics at room temperature

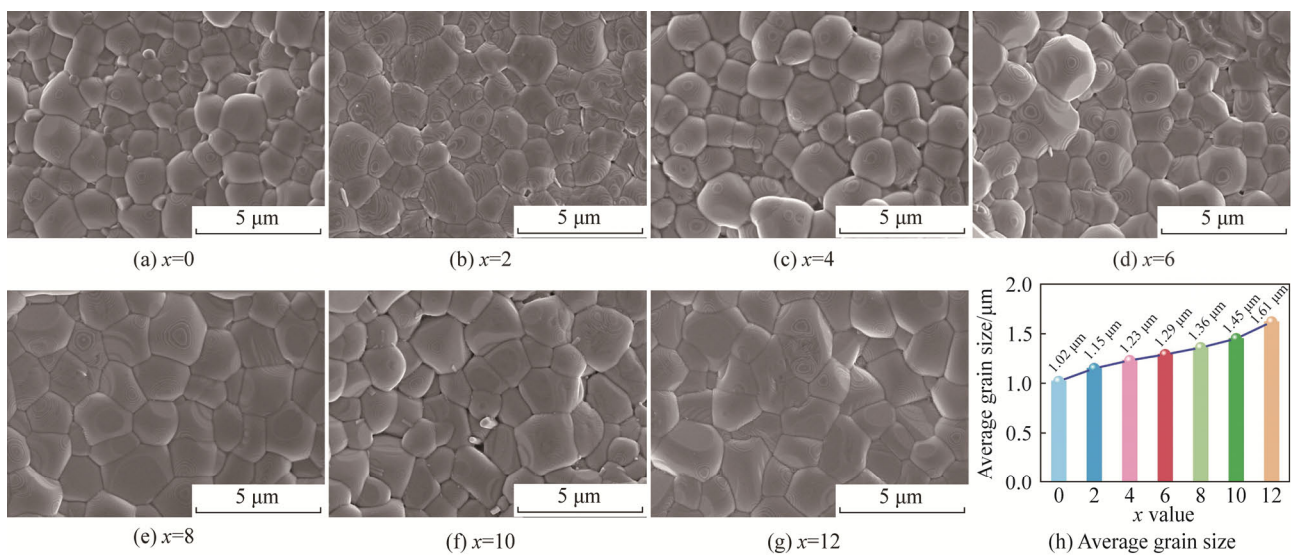
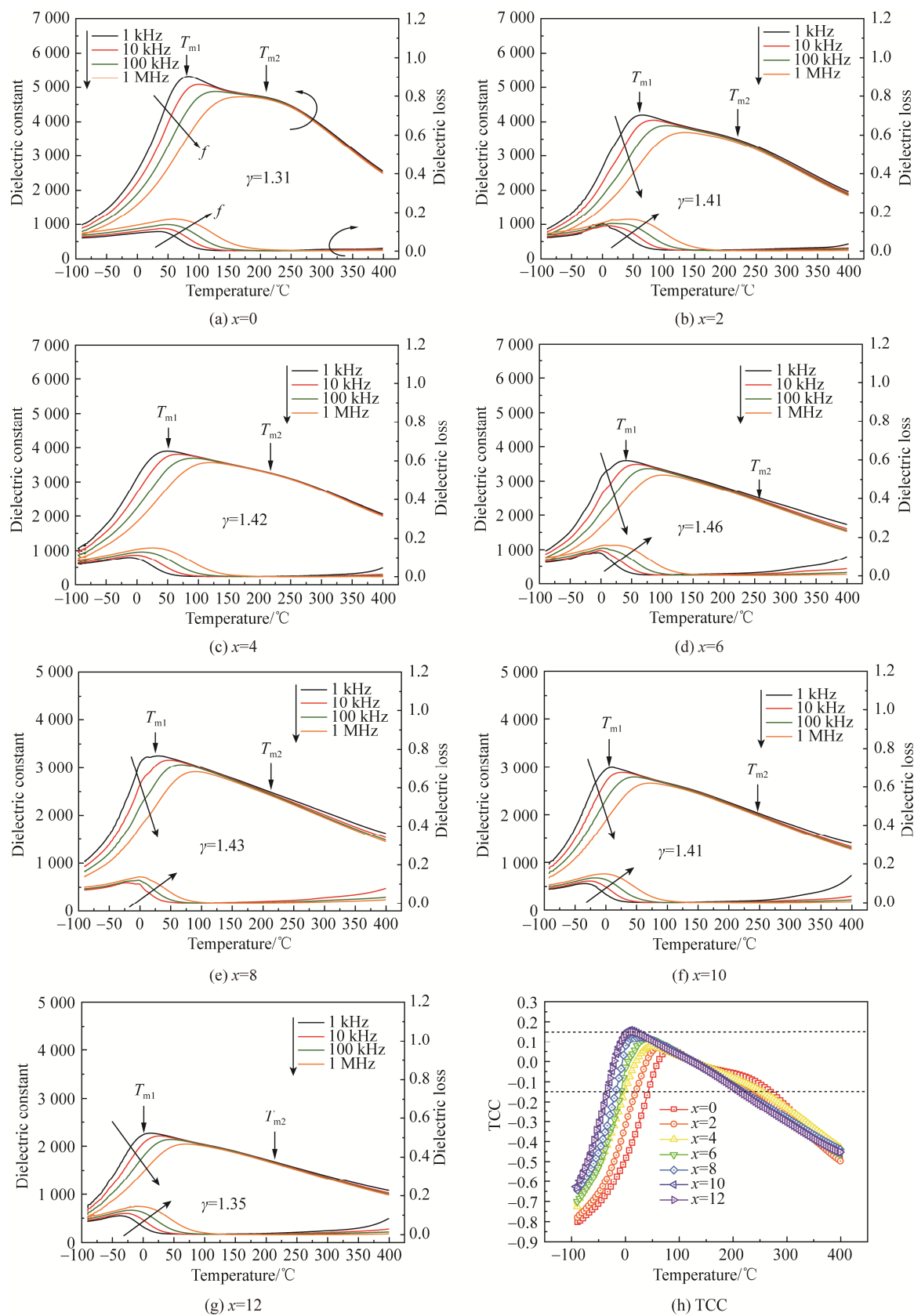


图3 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷经抛光、热腐蚀后 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of the polished and thermally-etched surface of BNBST- $x\%$ KNN ceramics



T_{m1} is low temperature dielectric peak. T_{m2} is high temperature dielectric peak. γ is dispersion coefficient. TCC is temperature coefficient of capacitance.

图 4 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的介电常数与损耗伴随温度变动的关系及以 125 °C 为基准的介电常数温度稳定性

Fig. 4 Temperature-dependent dielectric constant and loss of BNBST- $x\%$ KNN ceramics and temperature stability of dielectric constant with different x values chosen 125 °C as based temperature.

2 个异常的介电峰：低温介电峰(T_{m1})和高温介电峰(T_{m2})，如图 4a 所示， T_{m1} 与 R3c 和 P4bm 的极性纳米区(PNRs)热演化有关， T_{m2} 与 PNRs 从 R3c 向 P4bm 的转变和四方极性纳米区热演化的共同作用有关^[41]。由图 4a~图 4g 可见，随着 KNN 量的增加， T_{m1} 的介电常数在保持较高值的同时，逐渐向低温移动，并在室温下获得较高的介电常数。为了更好地说明陶瓷介电性能的宽温度稳定性，我们选择 125 °C 的介电常数 ϵ_r 作为参考温度，计算了在 -90~400 °C 的温度范围内介电常数 ϵ_r 的变化，其计算方法见式(4)。根据图 4h 可知，陶瓷的介电常数 ϵ_r 在较宽的温度区域内保持着较高的稳定性($\Delta\epsilon/\epsilon_{125\text{ °C}}$ 在 $\pm 15\%$ 内)，且随着 KNN 的增加，该温度区域逐渐向较低的温度移动，当 $x=6$ 时，温度范围为 -8~215 °C 下拥有高介电常数($\epsilon_r=3\ 128\pm 15\%$)。这表明，BNBST-6%KNN 陶瓷的介电性能在较宽的温度范围内具有良好的稳定性。

$$\text{TCC} = \frac{(\epsilon - \epsilon_{\text{base}})}{\epsilon_{\text{base}}} \quad (4)$$

其中： ϵ 为介电常数表征着材料的极化行为的宏观物理量，本工作选取 125 °C 的介电常数 ϵ_r 作为基本温度 ϵ_{base} 。

为了更好地评价 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的弛豫特性，采用修正的 Curie-Weiss 定律，选取陶瓷在

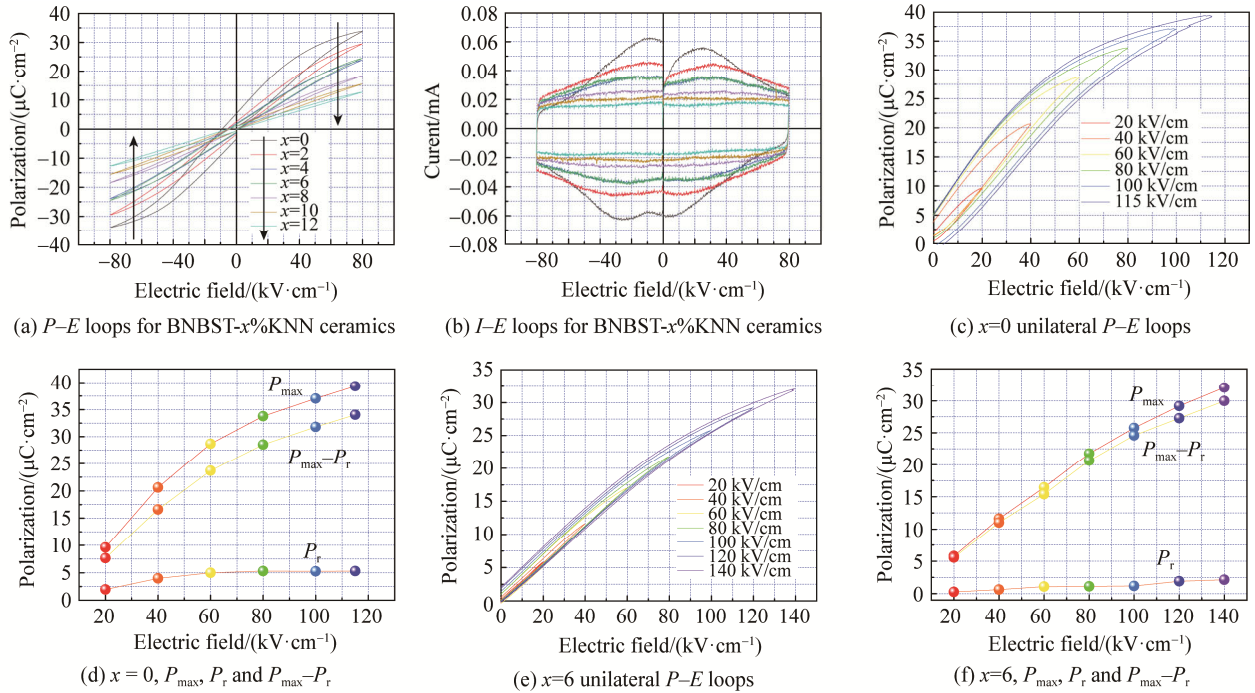
1 kHz 温度下的介电常数计算了弥散系数(γ)，其计算方法见式(5)：

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (5)$$

式中： ϵ_m 表示在 T_m 对应的最大介电常数； C 为 Curie 常数。 γ 值通常在 1 (正常铁电性)和 2 (理想弛豫铁电)之间^[42-43]。从图 4a~图 4g 可见，所有样品的 γ 值保持在 1.31~1.46 之间，表现出较强的弛豫特性。

2.5 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的铁电性能分析

图 5a 和图 5b 为 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷在 80 kV/cm 和 10 Hz 条件下的极化(P)和电流(I)回线。由图 5a 可见，随着 KNN 含量的增加， P_{max} 略有下降，而 P_r 则急剧下降，且 P - E 回线逐渐变“瘦”并倾斜，表明线性程度增加。这是由于 KNN 的加入，铁电畴的长程有序被破坏并形成 PNRs 造成的。在一定电场下，PNRs 可以转化为长程有序铁电畴，得到较大的 P_{max} ，当电场移除后由 PNRs 形成的铁电畴会快速破裂回到初始状态，所以得到较小的 P_r ^[24]。由图 5b 可见， $x=0$ 样品的电流曲线显示出 4 个明显的峰，这与铁电畴开关相联系^[44-46]；相比之下，随着 KNN 的增加，电流峰消失，表明弛豫相占主导地位，说明陶瓷长程有序的铁电畴被破坏，被 PNRs 替代。图 5c~图 5f 为 $x=0$ 和 $x=6$ 样品在 10 Hz 频率下的单极 P - E 曲线和相应的 P_{max} 、 P_r 和 $P_{\text{max}}-P_r$ 变化曲线。



P_{max} is maximum polarization. P_r is remnant polarization.

图 5 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的 P - E 回线与 I - E 回线及相应的 P_{max} 、 P_r 及 $P_{\text{max}}-P_r$
Fig. 5 P - E loop and I - E loop of BNBST- $x\%$ KNN ceramics and corresponding P_{max} , P_r and $P_{\text{max}}-P_r$

$P_{\max}$ 随电场的增加而单调增加,但在高电场下的增加速率趋于缓慢,这是由于 PNRs 向长程铁电畴转变和在电场增加下铁电畴逐渐饱和的结果(图 5d)。值得注意的是,由于 PNRs 的出现延迟了“过早饱和”(图 5f)。与 $P_{\max}$ 的演化不同, P_r 在去除电场后由于无序 PNRs 的形成而缓慢增加,导致 $P_{\max}-P_r$ 的变化与 $P_{\max}$ 相似。

图 6 为不同场强下 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的有效储能密度 W_{rec} 和储能效率 η 。随着 KNN 含量的增加, η 从 65.4% 持续上升到较高的值 86%。同时, W_{rec} 也有显著改善。在低电场 140 kV/cm 下, $x=6$ 的样品中获得了优异的综合储能特性: $W_{\text{rec}}=1.8 \text{ J/cm}^3$ 和 $\eta=86\%$ 。这得益于 PNRs 的形成破坏了铁电畴的长程有序,从而延迟了“过早饱和”并大幅度降低了 P_r 。 η 随电场增加而逐渐降低,这与弛豫铁电体在外加电场下从微畴到宏畴的生长相关,导致撤去电场后的滞后,使得储能效率 η 降低。

2.6 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的稳定性分析

在实际应用中,电介质陶瓷电容器经常在不同的工作温度和频率下长时间运行使用,因此,各项储能参数需要具有良好的温度稳定性、频率稳定性和抗疲劳性能。为了评估陶瓷的热稳定性,在 80 kV/cm 电场条件下,测试了不同温度下 BNBST-6%KNN 的单边 $P-E$ 回线和 W_{rec} 、 η , 分别见如图 7a 和图 7b。可以看出,在 20 °C 和 180 °C 之间的不同温度下获得的 $P-E$ 回线表现出相同的形状, $P_{\max}$ 和 P_r 有轻微的下降,这与陶瓷中极性三方相(R3c PNRs)与非极性四方相(P4bm PNRs)间的热演变相关^[47],但 W_{rec} 和 η 基本上保持稳定。图 7c 和 7d 为在 80 kV/cm 电场下不同频率下 BNBST-6%KNN 单边 $P-E$ 回线和 W_{rec} 、 η 。可以看出, W_{rec} 和 η 在非常小的范围内变化,这表明

陶瓷具有良好的频率稳定性。此外,即使循环数增加到 10^4 , W_{rec} 和 η 也几乎没有衰减,由图 7e 和图 7f 见。总之,该样品具有优良的抗疲劳性能,这可能是与结构和组成的均匀性、低介电损耗以及在陶瓷中存在高动态的 PNRs 相关。

2.7 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的充放电特性分析

为了验证陶瓷作为脉冲功率系统储能装置的适用性,对陶瓷的实际充放电性能进行了评价。充放电时间越短,越适合用于脉冲电源供应。测试了陶瓷在不同电场和温度下的欠阻尼和过阻尼充放电特性,见图 8 和图 9。图 8a~图 8c 为陶瓷的过阻尼放电曲线,图 8b~图 8d 为相应的放电能量密度 (W_d), W_d 可以通过过阻尼放电曲线计算,其计算公式如下^[13]:

$$W_d = \frac{R \int i^2 dt}{V} \quad (6)$$

其中: R 表示线路所负载电阻(100 Ω), I 表示电流, t 表示电能释放时间; V 表示陶瓷片上下电极之间的有效体积。随着电场的增加,电流峰值逐渐上升,在 100 kV/cm 时达到 14.5 A,相应的放电能量密度 W_d 达到 1.15 J/cm^3 ,同时 $t_{0.9}$ (释放 90% 能量所需的时间)保持在 0.060 3 μs 的超短时间(图 8b)。值得注意的是, W_d 低于 $P-E$ 回线的计算结果,这主要与准静态 $P-E$ 回路和动态放电测量的不同原理有关^[48]。同样,图 8c~图 8d 依次为 BNBST-6%KNN 陶瓷在不同温度条件下的过阻尼放电曲线、放电能量密度 W_d 。在 20~140 °C 温度区间之内,电流数值表现出较小的变动,放电密度 W_d 随温度升高而略微增大。表明 BNBST-6%KNN 陶瓷的放电性质拥有较强的温度稳定性且适合于脉冲功率型陶瓷电容器。

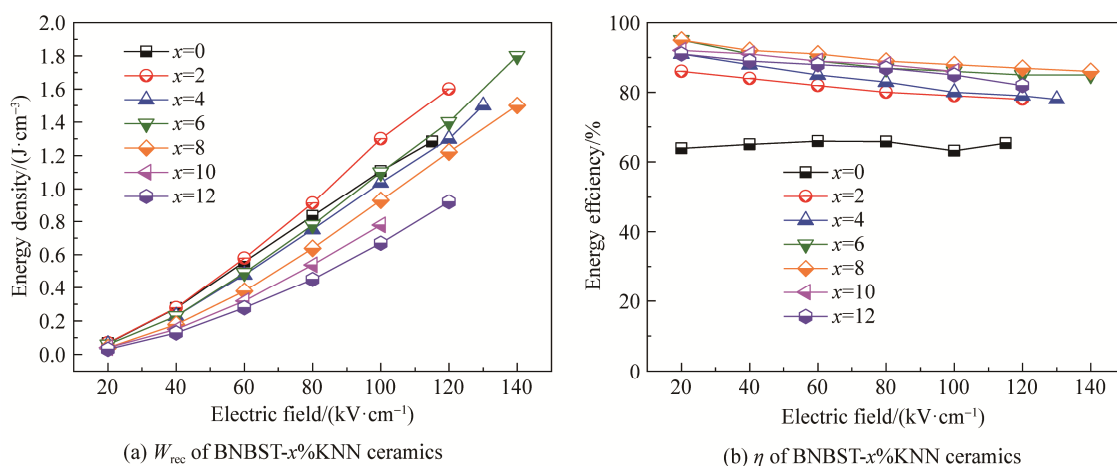


图 6 不同场强下 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷的有效储能密度 W_{rec} 和储能效率 η

Fig. 6 Recoverable energy density W_{rec} and energy efficiency η as functions of electric fields for BNBST- $x\%$ KNN ceramics

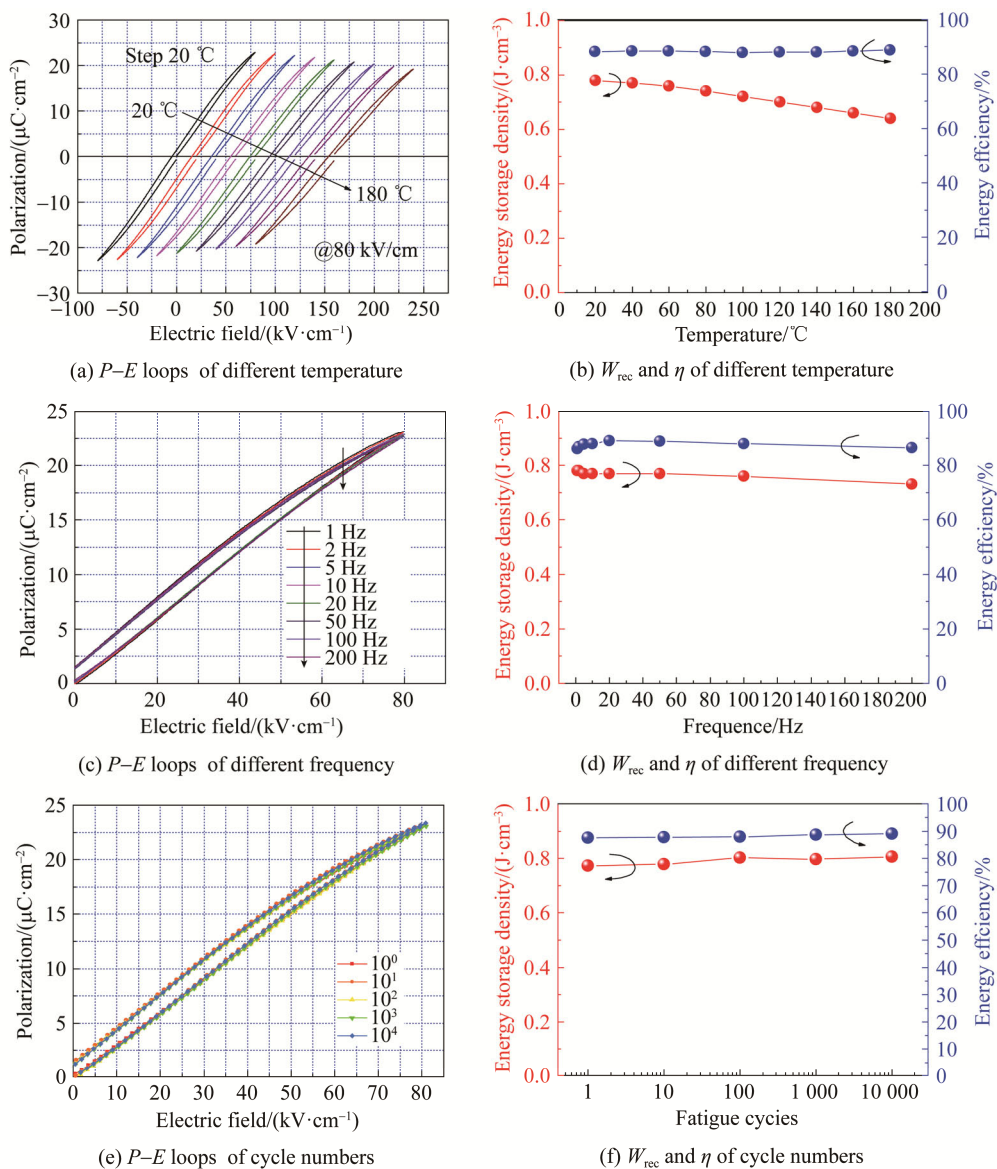


图7 BNBST-6%KNN 陶瓷在不同条件下的 P - E 回线 ϵ 与相应的有效储能密度 W_{rec} 储能效率 η 与储能效率 η

Fig. 7 P - E loop of BNBST-6%KNN ceramics under different conditions and the corresponding effective energy storage density W_{rec} and energy storage efficiency η

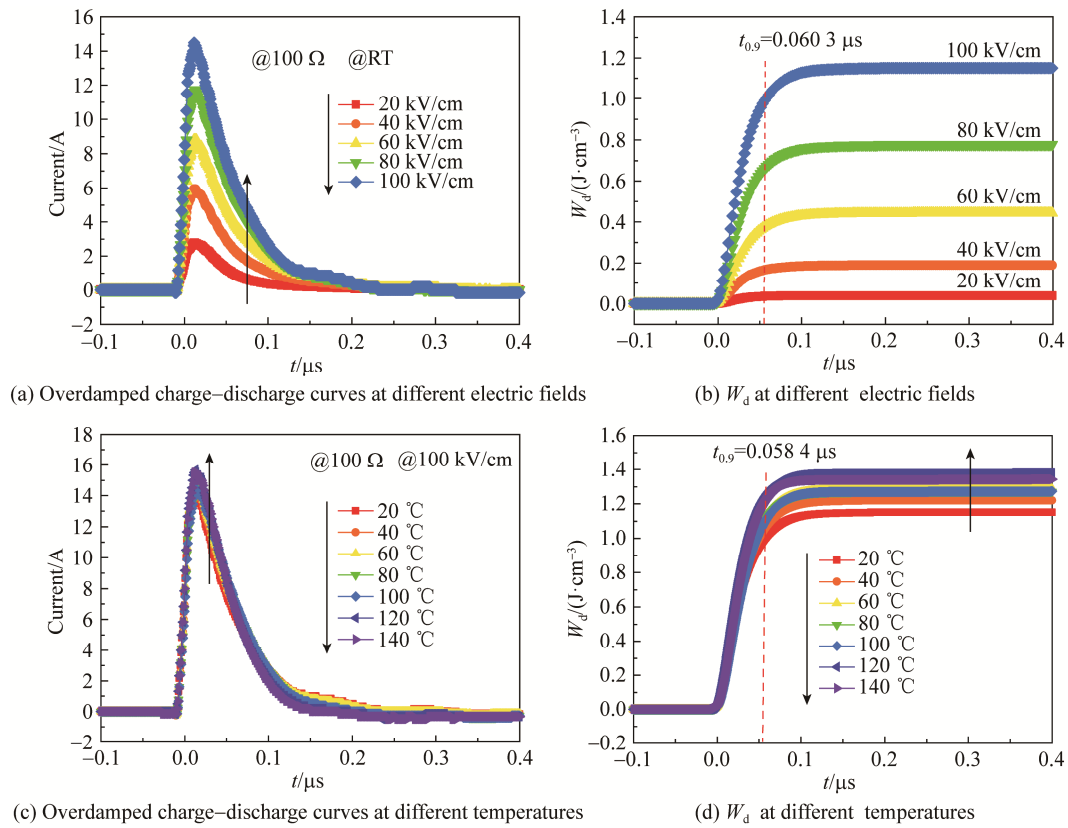
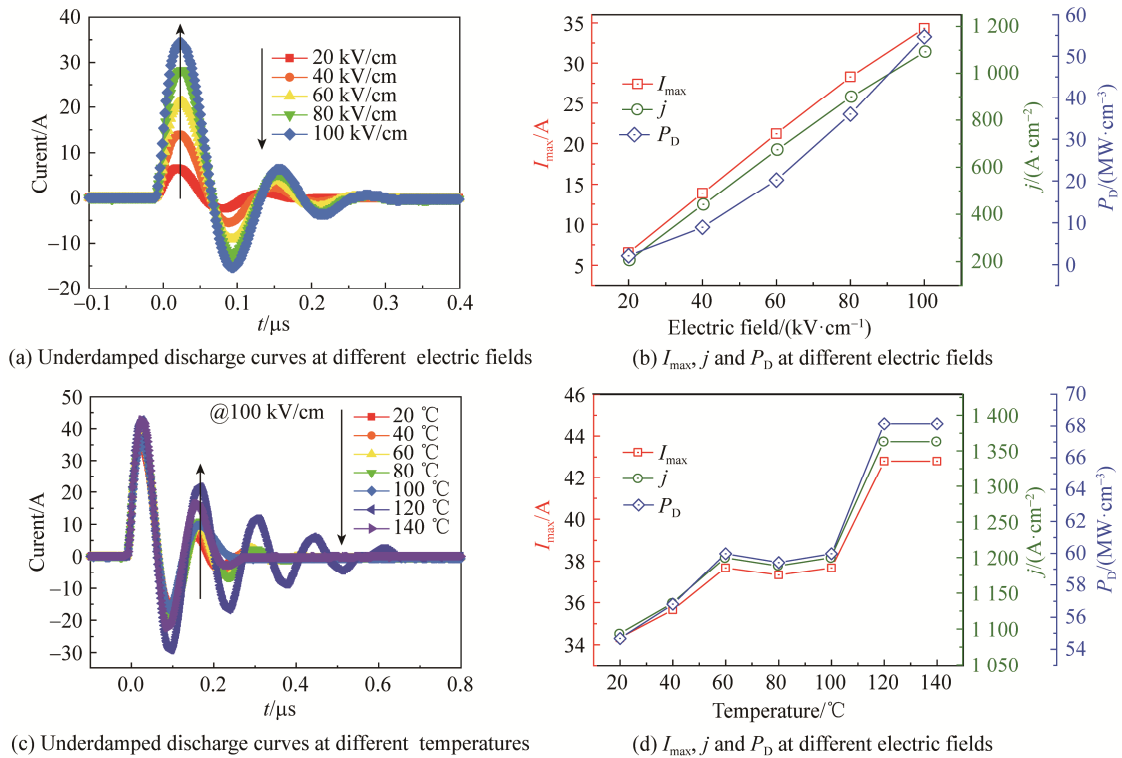
图9为BNBST-6%KNN陶瓷在不同电场与不同温度下的欠阻尼放电曲线，最大电流 I_{max} 、电流密度 j 、功率密度 P_D 伴随不同电场和不同温度变化关系可根据以下公式计算：

$$j = \frac{I_{\text{max}}}{S} \quad (7)$$

$$P_D = \frac{E \times I_{\text{max}}}{2S} \quad (8)$$

其中： I_{max} 表示外施加电力场 E 下的最大放电电流； S 表示电极面积。由图9a和图9b可见，随着电场从20 kV/cm增加到100 kV/cm，最大电流(I_{max})从6.53 A迅速上升到34.33 A。显然，放电电流在很短

的时间内达到峰值，说明放电过程极快。同时，相应的电流密度(j)和功率密度(P_D)分别从207.96 A/cm²和2.08 MW/cm³迅速上升到1093.31 A/cm²和54.57 MW/cm³， P_D 提升了27倍，这显示出在高功率电子系统中的应用潜力。由图9c和图9d可见，随着温度的增加，电流峰值略微增加，在60~100 °C出现平台可能是由于陶瓷中畴比较稳定，基本上已经完成翻转，当继续升温时，由于热力学的原因陶瓷中的电畴彻底完成翻转。放电波形较为稳定， j 和 P_D 随温度的增加而增加，在140 °C是达到了1363.06 A/cm²和68.15 MW/cm³。

图 8 BNBST-6%KNN 陶瓷在不同条件下的过阻尼放电曲线与放电能量密度 W_d Fig. 8 Overdamped discharge curve and discharge energy density W_d of BNBST-6%KNN ceramics under different conditions

I_{max} is maximum current. j is the current density. P_D is the power density.

图 9 BNBST-6%KNN 陶瓷在不同条件下的欠阻尼放电曲线

Fig. 9 Underdamped discharge curves of BNBST-6%KNN ceramics under different conditions

3 结论

1) 所有的 BNBST- $x\%$ KNN 陶瓷均为单一钙钛矿立方相结构, 无第 2 相产生。并且所有陶瓷晶粒分布均匀, 致密性良好。

2) $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 通过破坏 A/B 位离子的有序排列, 打破铁电畴的长程有序, 在保持较大 $P_{\max}$ 同时降低剩余极化强度 P_r , 当 $x=6$ 时, 仅在 140 kV/cm 的低电场下获得了优化的储能特性: $W_{\text{rec}}=1.8 \text{ J/cm}^3$ 、 $\eta=86\%$ 。

3) BNBST-6%KNN 陶瓷在 $-8\sim 215^\circ\text{C}$ 温区内具有 $\text{TCC}=\pm 15\%$ 的高介电常数 ($\epsilon_r=3\,128@125^\circ\text{C}$) 和优异的温度、频率、循环次数稳定性以及快速充放电特性, 表明 BNBST-6%KNN 陶瓷可作为脉冲功率电容器的候选材料, 并且在低电场下应用具有明显优势。

参考文献:

- [1] LI D X, ZENG X J, LI Z P, et al. Progress and perspectives in dielectric energy storage ceramics[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(4): 675–703.
- [2] LI J L, SHEN Z H, CHEN X H, et al. Grain-orientation-engineered multilayer ceramic capacitors for energy storage applications[J]. Nat Mater, 2020, 19(9): 999–1005.
- [3] YANG B B, ZHANG Y, PAN H, et al. High-entropy enhanced capacitive energy storage[J]. Nat Mater, 2022, 21(9): 1074–1080.
- [4] KIM J, SAREMI S, ACHARYA M, et al. Ultrahigh capacitive energy density in ion-bombarded relaxor ferroelectric films[J]. Science, 2020, 369(6499): 81–84.
- [5] PAN H, LAN S, XU S Q, et al. Ultrahigh energy storage in superparaelectric relaxor ferroelectrics[J]. Science, 2021, 374(6563): 100–104.
- [6] 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.
- [7] 吴家刚, 王轲, 李飞. 先进铁电电压陶瓷材料[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(3): 555.
WU Jiagang, WANG Ke, LI Fei. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(3): 555.
- [8] YANG Z T, DU H L, JIN L, et al. High-performance lead-free bulk ceramics for electrical energy storage applications: Design strategies and challenges[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(34): 18026–18085.
- [9] PENG P, NIE H C, ZHENG C, et al. High-energy storage density in NaNbO_3 -modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BiAlO_3 -based lead-free ceramics under low electric field[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(6): 2610–2620.
- [10] LI D X, SHEN Z Y, LI Z P, et al. Optimization of polarization behavior in $(1-x)\text{BSBNT}-x\text{NN}$ ceramics for pulsed power capacitors[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(23): 7650–7657.
- [11] LI D X, SHEN Z Y, LI Z P, et al. P - E hysteresis loop going slim in $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ -modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics for energy storage applications[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(2): 183–192.
- [12] 孙红梅, 刘笑, 李波, 等. 非化学计量掺杂对 $(\text{SmLi})_{0.04}(\text{BiNa})_{0.46}\text{TiO}_3$ 陶瓷电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(9): 1210–1216.
SUN Hongmei, LIU Xiao, LI Bo, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(9): 1210–1216.
- [13] LI J, JIN L, TIAN Y, et al. Enhanced energy storage performance under low electric field in Sm^{3+} doped AgNbO_3 ceramics[J]. J Materiomics, 2022, 8(2): 266–273.
- [14] CHAO W N, TIAN L Y, YANG T Q, et al. Excellent energy storage performance achieved in novel PbHfO_3 -based antiferroelectric ceramics via grain size engineering[J]. Chem Eng J, 2022, 433: 133814.
- [15] LUO N N, HAN K, CABRAL M J, et al. Constructing phase boundary in AgNbO_3 antiferroelectrics: Pathway simultaneously achieving high energy density and efficiency[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 4824.
- [16] LIAO Q B, BAO Y Z, YAN S G, et al. Tunable equivalent dielectric constant and superior energy storage stability in relaxor-like antiferroelectric PLZT ceramic[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(9): 3877–3885.
- [17] LI J L, LI F, XU Z, et al. Multilayer lead-free ceramic capacitors with ultrahigh energy density and efficiency[J]. Adv Mater, 2018, 30(32): 1802155.
- [18] XIE A W, ZUO R Z, QIAO Z L, et al. NaNbO_3 - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free relaxor ferroelectric capacitors with superior energy-storage performances via multiple synergistic design[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(28): 2101378.
- [19] ZHANG L, PU X Y, CHEN M, et al. Influence of BaSnO_3 additive on the energy storage properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectrics[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(5): 2304–2311.
- [20] PU Y P, ZHANG L, CUI Y F, et al. High energy storage density and optical transparency of microwave sintered homogeneous $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Ti}_{(1-y)}\text{Sn}_y\text{O}_3$ ceramics[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6(5): 6102–6109.
- [21] ZHANG L, PU Y P, CHEN M, et al. Novel $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ based, lead-free energy storage ceramics with high power and energy density and excellent high-temperature stability[J]. Chem Eng J, 2020, 383: 123154.
- [22] ZHANG Y, XIE A W, FU J, et al. Superior energy-storage properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free ceramics via simultaneously manipulating multiscale structure and field-induced structure transition[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(35): 40043–40051.
- [23] ZHOU X F, XUE G L, LUO H, et al. Phase structure and properties of sodium bismuth titanate lead-free piezoelectric ceramics[J]. Prog Mater Sci, 2021, 122: 100836.
- [24] LI G H, YAN F, ZHU K, et al. Intelligent self-actuating lead-free cooling ceramics based on A-site defect engineering[J]. Acta Mater, 2022, 227: 117750.
- [25] LI Z P, LI D X, SHEN Z Y, et al. Remarkably enhanced dielectric stability and energy storage properties in BNT—BST relaxor ceramics by A-site defect engineering for pulsed power applications[J]. J Adv Ceram, 2022, 11(2): 283–294.
- [26] GUO B, ZHANG L Y, DONG J, et al. Enhanced energy storage properties of ZrO_2 -doped $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ Pb-free relaxor ferroelectric ceramics[J]. Ceram Int, 2021, 47(6): 8545–8554.
- [27] MA W G, FAN P Y, SALAMON D, et al. Fine-grained BNT-based lead-free composite ceramics with high energy-storage density[J]. Ceram Int, 2019, 45(16): 19895–19901.
- [28] QIAO X S, WU D, ZHANG F D, et al. Enhanced energy density and thermal stability in relaxor ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$

- ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(15): 4778–4784.
- [29] QIAO X S, ZHANG F D, WU D, et al. Superior comprehensive energy storage properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectric ceramics[J]. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124158.
- [30] KANG R R, WANG Z P, LIU W Y, et al. Domain engineered lead-free ceramics with large energy storage density and ultra-high efficiency under low electric fields[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(21): 25143–25152.
- [31] ZHOU X F, QI H, YAN Z N, et al. Large energy density with excellent stability in fine-grained $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based lead-free ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(14): 4053–4059.
- [32] 李志鹏. BNBST 基弛豫铁电陶瓷的电储能特性及温度稳定性优化研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, 2021.
- LI Zhipeng. Study on the optimization of electrical energy storage properties and temperature stability of BNBST-based relaxor ferroelectric ceramics[D]. Jingdezhen: Jingdezhen Ceramic University, 2021.
- [33] PETZELT J, KAMBA S, FÁBRY J, et al. Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2004, 16(15): 2719–2731.
- [34] ROUT D, MOON K S, KANG S J L, et al. Dielectric and Raman scattering studies of phase transitions in the $(100-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ system[J]. *J Appl Phys*, 2010, 108(8): 809.
- [35] YANG F, LI Q, ZHANG A, et al. High energy storage density and temperature stable dielectric properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{Ti}_{0.99}(\text{Y}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.01}\text{O}_3$ - $x\text{NaNbO}_3$ ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 925: 166782.
- [36] YAN F, BAI H R, GE G L, et al. Composition and structure optimized BiFeO_3 - SrTiO_3 lead-free ceramics with ultrahigh energy storage performance[J]. *Small*, 2022, 18(10): 2106515.
- [37] CHEN L, DENG S Q, LIU H, et al. Giant energy-storage density with ultrahigh efficiency in lead-free relaxors via high-entropy design[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 3089.
- [38] PANG F H, CHEN X L, SUN C C, et al. Ultrahigh energy storage characteristics of sodium niobate-based ceramics by introducing a local random field[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(39): 14985–14995.
- [39] ZHOU M X, LIANG R H, ZHOU Z Y, et al. Novel BaTiO_3 -based lead-free ceramic capacitors featuring high energy storage density, high power density, and excellent stability[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(31): 8528–8537.
- [40] WANG H, YUAN H, LI X Y, et al. Enhanced energy density and discharged efficiency of lead-free relaxor $(1-x)[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{TiO}_3$ - $x\text{KNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$ ceramic capacitors[J]. *Chem Eng J*, 2020, 394: 124879.
- [41] HU D, PAN Z B, ZHANG X, 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.
- [42] HUANG Y, LI F, HAO H, et al. $(\text{Bi}_{0.51}\text{Na}_{0.47})\text{TiO}_3$ based lead free ceramics with high energy density and efficiency[J]. *J Materiomics*, 2019, 5(3): 385–393.
- [43] 朱文, 孟月, 宋福生, 等. B 位稀土 Y^{3+} 掺杂增强 BNBST 弛豫铁电陶瓷的介温稳定性与储能特性研究[J]. *陶瓷学报*, 2023, 44(3): 525–533.
- ZHU Wen, MENG Yue, SONG Fusheng, et al. *J Ceram*, 2023, 44(3): 525–533.
- [44] ZHOU X F, QI H, YAN Z N, et al. Superior thermal stability of high energy density and power density in domain-engineered $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - NaTaO_3 relaxor ferroelectrics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(46): 43107–43115.
- [45] CHEN P, CHU B J. Improvement of dielectric and energy storage properties in $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -modified $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(1): 81–88.
- [46] LI D X, SHEN Z Y, LI Z P, et al. Effect of $(\text{Nb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3})^{4+}$ complex on the dielectric and ferroelectric properties of $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.35}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.65}\text{TiO}_3$ ceramics for energy storage[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2020, 31(4): 3648–3653.
- [47] 倪波, 张晓燕, 甄茹, 等. A 位无序高熵钙钛矿氧化物的介电及铁电性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(6): 1475–1480.
- NI Bo, ZHANG Xiaoyan, ZHEN Ru, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(6): 1475–1480.
- [48] LI C Y, LIU J K, BAI W F, et al. Superior energy storage performance in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based lead-free relaxor ferroelectrics for dielectric capacitor application via multiscale optimization design[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(17): 9535–9546.

Effect of KNN on Energy Storage Performance of BNBST Ceramics

LI Zhipeng^{1,2,3,4}, SHEN Zongyang^{1,2,3,4}, LI Yan^{1,2,3,4}, WANG Zhumei^{1,2,3,4}, SHI Xuhai^{1,2,3,4}, DENG Wei^{1,2,3,4}, LI Yueming^{1,2,3,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

2. Institute of Advanced Ceramic Materials, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

3. China Key Laboratory of Functional Ceramic Materials for Light Industry, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

4. Jiangxi Energy Storage and Conversion Ceramic Materials Engineering Laboratory, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Extended Abstract

Introduction Dielectric materials have critical applications in many fields. Compared with electrochemical energy storage batteries, ceramic capacitors show outstanding competitive power performance in actual energy storage applications, such as diesel engine starters, camera flashlights, spacecraft, pulsed power weapons, and medical devices due to their ultra-fast charge/discharge capability and high-power density. However, with the development of electronic device integration and miniaturization, capacitors are required to have a high effective energy storage density (W_{rec}) under low electric field. The existing dielectric ceramic capacitors are difficult to meet the corresponding requirements, so it is urgent and significant to develop dielectric ceramic capacitors that can obtain high energy storage density under low voltage. In recent years, the co-design strategy has been used as a typical and effective method to enhance the energy storage performance of BNT, which is achieved by adding different kinds of ABO₃ perovskites and various doping

ions. Co-design strategy improves energy storage properties by compositional design to induce the formation of polar nanoregions (PNRs) as a result of A/B site ion disordering or structural phase transitions. In this paper, KNN was added to BNBST ceramics to modify the internal crystal structure, and the effect of KNN on the phase structure, microstructure, dielectric properties, energy storage properties, ferroelectric stability and fast charge-discharge characteristics of BNBST ceramics were investigated.

Methods As we know, high $P_{\max}$, low P_r and high breakdown strengthen E_b are required for dielectric ceramics to achieve high W_{rec} . To obtain high energy storage density under a low electric field, we chose $\text{Ba}_{0.105}\text{Na}_{0.325}\text{Bi}_{0.325}\text{Sr}_{0.245}\text{TiO}_3$ (BNBST) with large $P_{\max}$ and high Curie temperature as the research object, the co-design strategy with the introduction of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ was adopted to further destroy the ordered arrangement of A/B position ions, reduce their residual polarization intensity P_r , and optimize their electric polarization behavior.

Using solid-state method prepared $\text{Ba}_{0.105}\text{Na}_{0.325}\text{Bi}_{0.325}\text{Sr}_{0.245}\text{TiO}_3+x\%\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (BNBST- $x\%$ KNN, mole fraction, $x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$) ceramic samples. Bi_2O_3 (99.999%), K_2CO_3 (99%), BaCO_3 (99%), SrCO_3 (99%), Na_2CO_3 (99.8%), TiO_2 (99%), Nb_2O_5 (99.95%) were used as synthetic raw materials to prepare samples according to the following process: 1) Accurately weigh the ingredients according to the corresponding stoichiometric ratio, put them in the nylon ball mill tank for 24 h, dry, grind, and pass 80 mesh sieve; 2) Pre-burning after pressing into large sections, heating up to 850 °C with a heating rate of 5 °C/min and holding for 3 h to exclude CO_2 and pre-synthesize the powder; 3) The large pieces are ground into powder, passed through an 80-mesh sieve, ball milling again for 24 h, drying, adding 5% concentration of PVA adhesive for granulation, pressing into a small disc with thickness of about 1 mm, diameter of about 13 mm (pressure (120±10) MPa); 4) The small disc was heated to 650 °C for 3 h to remove organic matter, and then heated to 1 240 °C for 2 h to sintering; 5) After polished and silvered, heating up 30 min at 650 °C, and then various electrical properties are tested.

Results and discussion All BNBST- $x\%$ KNN ceramics have a single perovskite pseudo-cubic phase structure, and no second phase is generated. The grain distribution of all ceramics is uniform and the density is good. When $x=6$, the optimized energy storage characteristics are obtained only at the low electric field of 140 kV/cm with $W_{\text{rec}}=1.8\text{ J/cm}^3$ and $\eta=86\%$. Whatmore, BNBST-6% KNN ceramics have $\text{TCC}=\pm 15\%$ high dielectric constant ($\epsilon_r=3\ 128@125\text{ }^\circ\text{C}$) and excellent temperature, frequency, cycle stability and fast charge-discharge characteristics in the temperature range of $-8\text{--}215\text{ }^\circ\text{C}$. The results show that BNBST-6%KNN ceramics can be used as a candidate material for pulsed power capacitors, and has obvious advantages in low electric field application.

Conclusions The main innovation points of this paper are summarized as following. A collaborative design strategy with the introduction of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ was used to further destroy the ordered arrangement of A/B ions and promote the formation of polar nanodomains (PNRs), under a certain electric field, PNRs can be transformed into long-range ordered ferroelectric domains, resulting in larger $P_{\max}$. When the electric field is removed, the ferroelectric domains formed by PNRs will quickly break back to the initial state, resulting in smaller P_r . More importantly, “premature saturation” is delayed due to the appearance of PNRs, which can obtain high larger $P_{\max}$ at low electric field, resulting in a high $W_{\text{rec}}=1.8\text{ J/cm}^3$ at the low electric field of 140 kV/cm.

Keywords energy storage ceramics; pulse power capacitor; relaxor ferroelectric; bismuth sodium titanate; potassium sodium niobate