

钛酸铋钠基无铅弛豫铁电陶瓷的能量存储性能及稳定性

顾 陇, 李子昕, 周文杰, 闫 非

(西安电子科技大学先进材料与纳米科技学院, 西安 710126)

摘 要:近年来, 陶瓷电介质电容器因其功率密度高、充放电速度快、循环寿命长、稳定性好等特点而在脉冲功率系统中得到广泛关注。然而环境友好型无铅储能陶瓷的能量密度和能量转换效率普遍偏低, 严重制约了实际应用的需求。基于此, 采用固相反应法制备了化学组成为 $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.55}\text{Na}_{0.45}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ [简记为 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$, 其中 $x=0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$]的无铅陶瓷, 系统地研究了不同 SBT 含量对 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷相结构、微观形貌、介电性能和能量存储性能的影响。通过增加 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷的 SBT 含量, 其介电弛豫峰逐渐向低温方向移动, 并且介电常数的温度稳定性也得到了显著提升, 在 25.0~343.9 °C 温度范围内的变化量小于 $\pm 10\%$ 。同时, $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷呈现出类反铁电体的电滞回线特征, 其电滞回线的滞后现象随 SBT 含量增加而减小。当 $x=0.30$ 时, 陶瓷样品表现出细长的电滞回线形状, 在 192 kV/cm 较低电场强度下, 有效储能密度可以达到 2.16 J/cm³, 相应的储能效率约为 90%, 并且表现出优异的频率稳定性和循环稳定性。

关键词: 钛酸铋钠; 无铅陶瓷; 能量存储; 稳定性; 介电性能

中图分类号: TQ174.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1257-10

网络出版时间: 2024-03-09



随着环境污染和全球气候变暖等问题日益加剧, 能源危机逐渐成为人们关注的焦点^[1-3]。近年来, 寻找和开发功率密度和储能密度大、稳定性好、绿色可持续的能量存储器件成为新的研究热点^[4-6]。相比于电池和电化学电容器, 陶瓷电介质电容器具有功率密度高、充放电速度快、循环寿命长、适用于高温高压等极端环境等优点而在先进脉冲功率系统中拥有广泛的应用潜力^[7-9]。通常情况下, 陶瓷电介质电容器的能量密度(总能量密度 W_{tot} , 有效能量密度 W_{rec} , 能量损耗密度 W_{loss} 和能量转换效率 η)可以通过测得的电滞回线进行计算, 其中能量损耗密度表示电滞回线包围的面积。电滞回线包围的面积越大, 相应的剩余极化强度越大、极化滞后现象越明显。这主要是由于陶瓷介质内部的电畴尺寸较大, 在外加电场作用下的响应速度较慢, 导致储能效率难以提升。在众多的陶瓷体系中, 反铁电陶瓷因其独特的双电滞回线形状和近零的剩余极化强度值而表现出相对较高的储能密度, 然而大多数反铁电陶瓷含有重金属铅元素, 例如 PbZrO_3 、 PbHfO_3 等体

系^[10-11], 会对人体健康和生态环境带来严重影响。因此, 迫切需要开发可替代铅基反铁电陶瓷的新型无铅储能陶瓷。

为了提升无铅陶瓷的能量存储性能, 当前的研究工作主要集中于提升陶瓷介质的耐击穿电场, 并且大部分报道的 W_{rec} 在 2 J/cm³ 以上的无铅陶瓷的电场强度普遍高达 200 kV/cm 以上^[12-14]。例如 Dai 等^[15]报道的 $0.825(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.175\text{Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷在 395 kV/cm 电场强度下的 W_{rec} 为 2.67 J/cm³。Li 等^[16]设计并制备了化学组成为 $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{Bi}(\text{Li}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 的弛豫铁电陶瓷, 在 280 kV/cm 电场强度下获得了 2.2 J/cm³ 的有效储能密度。北京科技大学 Chen 等^[17]通过高熵设计策略在 640 kV/cm 电场强度下获得了 13.8 J/cm³ 的有效储能密度和 82.4% 的储能效率。然而较高的电场强度对器件的绝缘系统带来巨大挑战, 在一定程度上限制了储能材料相关器件的小型化和集成化发展。基于此, 在较低电场强度(<200 kV/cm)下提升无铅陶瓷电介质的能量存储性能具有重要意义。相比于 BaTiO_3 、 SrTiO_3 等陶瓷

收稿日期: 2023-09-28。 修订日期: 2023-10-31。

基金项目: 陕西数理基础科学研究项目(22JSQ042)。

第一作者: 顾 陇(1989—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 闫 非(1992—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2023-09-28. Revised date: 2023-10-31.

First author: GU Long (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lgu@xidian.edu.cn

Correspondent author: YAN Fei (1992—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: yanfei@xidian.edu.cn

体系, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)基无铅陶瓷具有较高的饱和极化强度($>40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 并且在较宽的温度区间内表现出显著的介电弛豫特性, 为在低电场强度下获得较高的能量存储性能提供了重要保障^[18–20]。Wu等^[21]在 BNT 基无铅陶瓷体系中引入 Sr^{2+} , 进而打破了铁电体的长程有序结构, 形成对电场响应速度快的极性纳米微区, 在 $130 \text{ kV}/\text{cm}$ 电场强度下获得 $1.70 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的有效储能密度并保持 87.2% 的储能效率。Ma 等^[22]在 BNT 基无铅陶瓷体系中引入少量的 AgNbO_3 反铁电体, 在 $120 \text{ kV}/\text{cm}$ 电场强度下获得了 $2.03 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的有效储能密度, 但是相应的储能效率只有 61.8%。Shi 等^[23]在 $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.5}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.5}\text{TiO}_3$ 弛豫铁电陶瓷中引入 $\text{BaO-SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃粉体, 当玻璃粉体的加入量为 14% (质量分数) 时, 在 $170 \text{ kV}/\text{cm}$ 电场强度下获得了 $2.1 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的有效储能密度, 相应的 η 仅有 65.2%。然而, 目前在 $200 \text{ kV}/\text{cm}$ 以下较低电场强度下同时实现高储能密度和高储能效率的相关研究较为稀少。

Li 等^[24]通过对 $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ 陶瓷中 Bi 和 Na 元素比例进行调控, 观察到了双电滞回线形状, 并且最大极化强度可达 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上, 但是极化滞后现象始终较为明显。由于 Bi^{3+} 的 $6s^2$ 轨道可与 O^{2-} 2p 轨道发生杂化现象, 导致 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ (SBT) 相比于 SrTiO_3 呈现出较高的最大极化强度和介电常数。同时, SBT 的剩余极化强度在不同电场强度下始终维持较小的数值, 近年来广泛用于改善无铅陶瓷介质的极化滞后现象^[25–26]。Liu 等^[27]在 $0.65\text{BiFeO}_3\text{-}0.35\text{BaTiO}_3$ 陶瓷中引入 SBT 成分, 得到具有弛豫特征的固溶体陶瓷。Shi 等^[28]在 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 陶瓷中引入不同含量的 SBT, 使储能效率得到显著提升, 在 $480 \text{ kV}/\text{cm}$ 电场强度下同时获得了 $4.02 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的有效储能密度和 93.49% 的储能效率。基于此, 为了在 $200 \text{ kV}/\text{cm}$ 以下获得较高的储能密度和储能效率, 本工作在 $0.94\text{Bi}_{0.55}\text{Na}_{0.45}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ (BNBT)陶瓷中引入 SBT 成分来减小电滞回线的滞后现象, 从而在较低电场强度下同时提升 BNT 基无铅陶瓷的储能密度和储能效率。研究表明, 在 BNBT 陶瓷中引入 SBT 成分可以显著减小电滞回线的滞后现象, 促进储能效率的提升。当 $x=0.30$ 时, 在 $192 \text{ kV}/\text{cm}$ 电场强度下可以获得 $2.16 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的有效能量密度和大约 90% 的储能效率, 并且能量存储性能表现出优异的频率稳定性和循环稳定性。

1 实验

采用国药公司生产的 TiO_2 (98%)、 SrCO_3 (99%)、 Bi_2O_3 (99%)、 Na_2CO_3 (99.8%) 和 BaCO_3 (99%) 作为原料, 通过固相反应法制备化学组成为 $(1-x)\text{BNBT-xSBT}$ (其中 $x=0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$) 的陶瓷样品。首先按照化学计量比称量上述原料, 按照质量比 1:2:1 的比例将无水乙醇、二氧化锆球和称量好的上述原料粉体置于球磨罐内并球磨 12 h。随后过滤掉浆料中二氧化锆球, 将其置于 100°C 的鼓风干燥箱内烘干 8 h。待浆料干燥后, 将混合料在 950°C 温度条件下预烧 4 h, 冷却至室温后进行第二次球磨, 其中球磨时间为 12 h, 无水乙醇、二氧化锆球和预烧粉体的质量比同样为 1:2:1。待浆料干燥后, 将得到的陶瓷粉体与浓度为 7% 的聚乙烯醇(PVA)粘结剂混合均匀后进行模压成型, 得到直径为 10 mm, 厚度为 1 mm 的陶瓷生坯。随后将陶瓷生坯放入电阻炉内, 以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 600°C 并保温 8 h, 使加入的 PVA 有机溶剂完全排除(即排胶)。紧接着将排胶处理后的坯体以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $1150\sim 1250^\circ\text{C}$ 并保温 2 h, 随炉冷却至室温后得到 $(1-x)\text{BNBT-xSBT}$ 陶瓷样品。

本工作采用 X 射线衍射仪(XRD, D8-Advance, 德国)和拉曼光谱仪(Horiba Jobin-Yvon HR800, 法国)对 $(1-x)\text{BNBT-xSBT}$ 陶瓷样品的结构特征进行分析; 采用场发射扫描电子显微镜(SEM, APERO HIVAC, 美国)观察样品的微观形貌。为了测试 $(1-x)\text{BNBT-xSBT}$ 陶瓷样品的电学性能, 在抛光处理后的样品的上、下表面涂覆银浆, 并在 580°C 烧制 10 min 后形成银电极。采用阻抗分析仪(Agilent E4980A)表征样品的介电常数和介电损耗随温度变化特征; 采用铁电分析仪(Precision Premier II, Radiant, 美国)测试样品的电滞回线并进行能量存储性能计算, 其中用于电滞回线测试的样品的厚度约为 0.2 mm, 电极直径为 2 mm。

2 结果与讨论

图 1a 为经烧结并打磨抛光后的 $(1-x)\text{BNBT-xSBT}$ 陶瓷样品照片, 其直径约为 9 mm。将烧结后的陶瓷样品掰断后采用扫描电子显微镜对其微观结构进行表征, 得到的结果如图 1b~图 1f 所示。由图 1b~图 1f 可见, 所有样品均穿晶断裂并呈现出较致密的微观结构, 没有明显的气孔出现, 表明该陶瓷样品烧结良好。为了分析 $(1-x)\text{BNBT-xSBT}$ 陶瓷的物相结

构, 将烧结后的陶瓷样品打磨干净并采用超声清洗设备进行清洗, 随后研磨至没有颗粒感的粉体后采用 X 射线衍射仪进行测试, 得到的结果如图 1g 所示。由图 1g 可见, $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷主要呈现出钙钛矿结构, 但是存在少量化学组成可能为 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 或 $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ 的第二相, 这主要是由 Bi 和 Na 元素的非化学计量比导致的, 进一步可以从图 1e 内部插图中 0.70BNBT-0.30SBT 陶瓷的表面形貌清楚地观察到该第二相的存在。

紧接着, 对 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷在 $100\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的拉曼光谱进行了测试, 得到的结果如图 1h 所示。通常情况下, 对于钙钛矿型铁电陶瓷, 位于 200 cm^{-1} 波数以下的振动模主要与 A 位阳离子 (Bi^{3+} , Ba^{2+} , Na^+ 和 Sr^{2+}) 振动有关; 位于 $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$

波数之间的区域, 其振动模主要与 B—O 键振动有关; 位于 400 cm^{-1} 波数以上的区域, 其振动模主要与 BO_6 八面体的振动有关。由图 1h 可见所测样品的拉曼峰 ν_1 随 SBT 含量增加逐渐变的明显, 这可能是由 Bi^{3+} , Ba^{2+} , Na^+ 和 Sr^{2+} 随机占据钙钛矿结构的 A 位引起的阳离子无序所导致的。此外, $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 ν_2 与 ν_3 振动模以及 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 ν_4 与 ν_5 振动模之间的强度差随 SBT 含量增加而逐渐减弱, 这可能是由于 SBT 的引入增强了 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷的结构对称性, 进而增强陶瓷介质的极化响应速度。

图 2a~图 2e 为 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷在不同频率下的介电常数(ϵ')和介电损耗正切值($\tan\delta$)随温度变化曲线。从图中可以观察到所有样品在测试温度

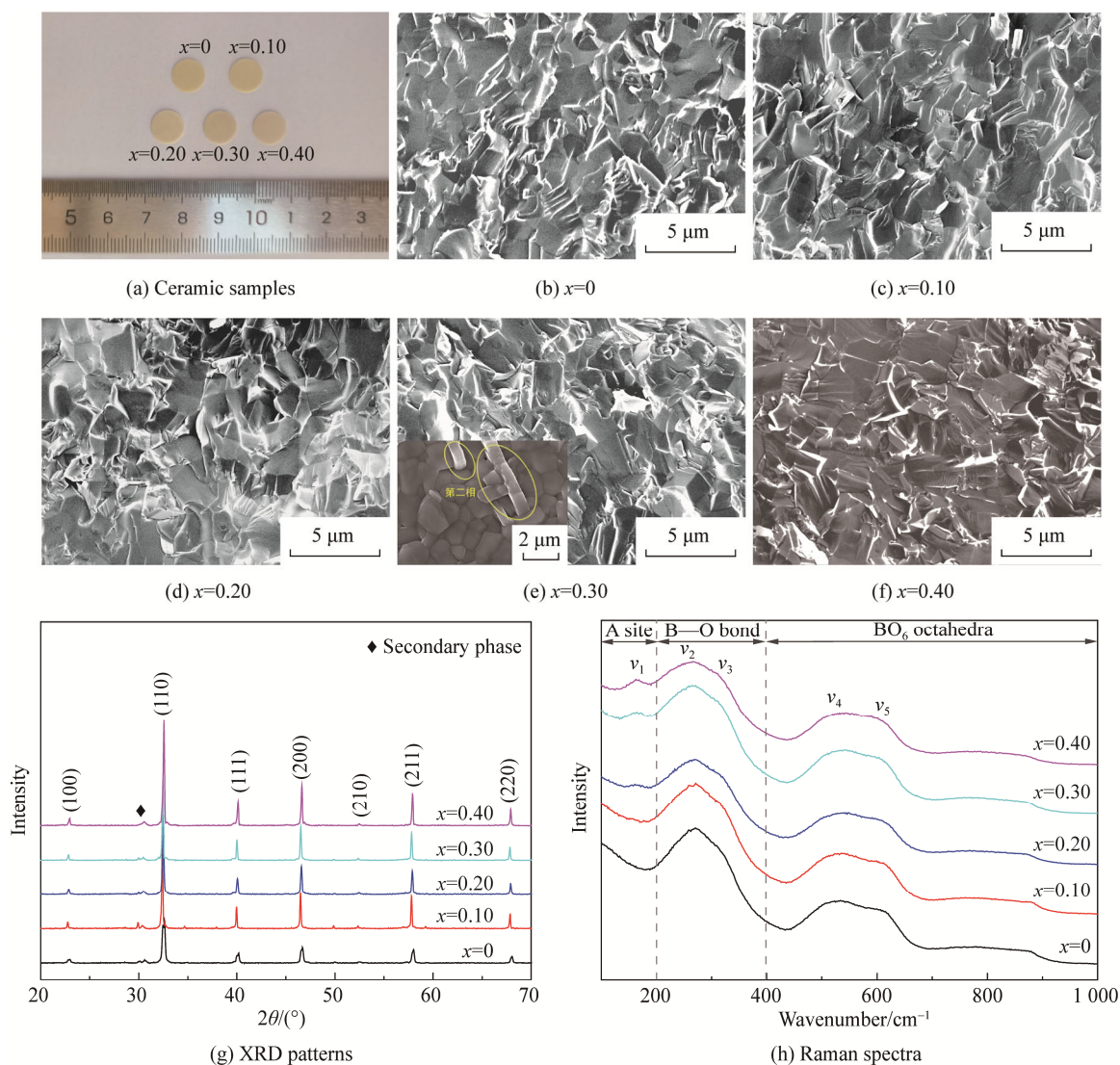
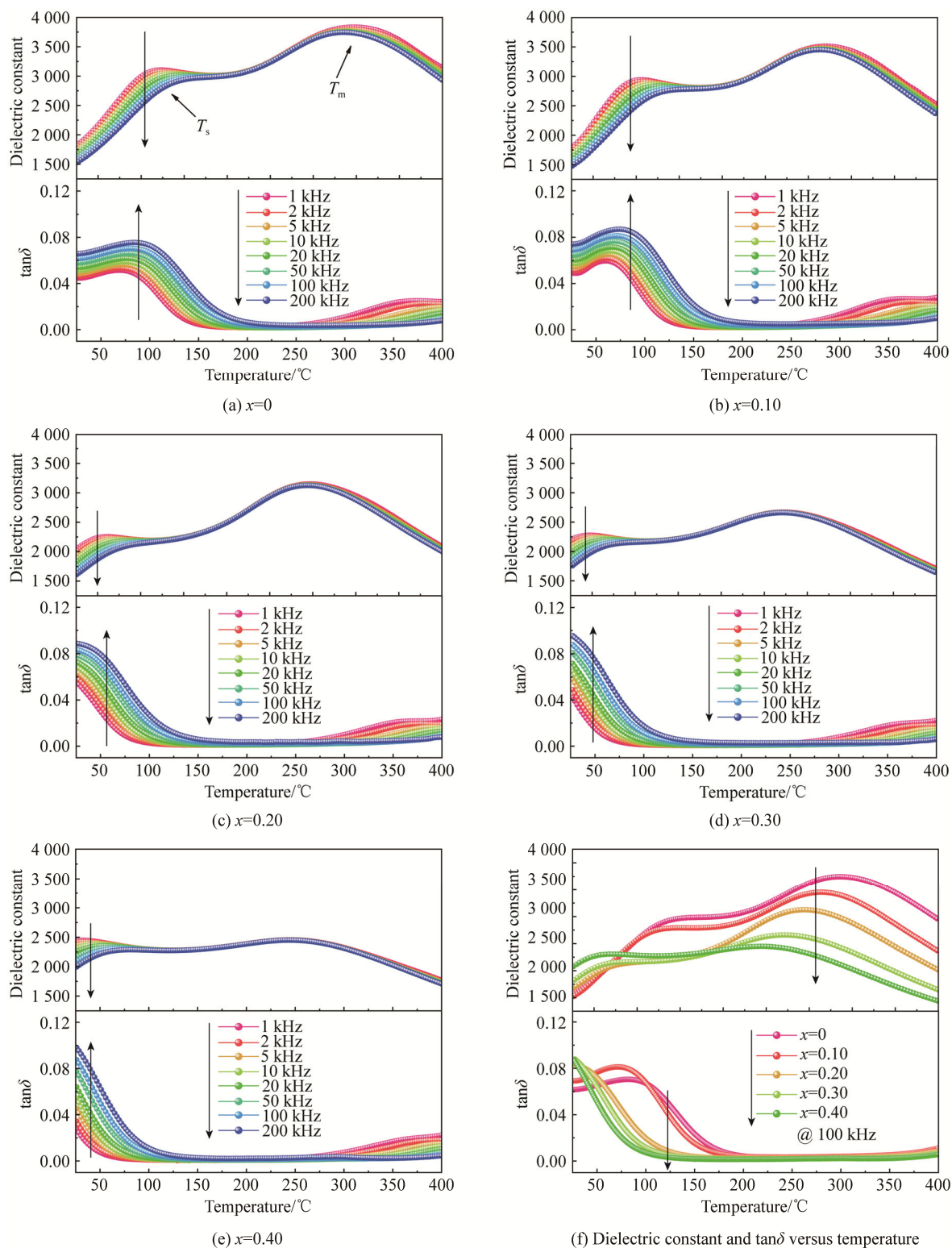


图 1 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷样品照片、SEM 照片、XRD 图谱和 Raman 光谱

Fig. 1 Ceramics photos, SEM images, XRD patterns and Raman spectra for $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ ceramics

图2 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷的介电常数和介电损耗随温度变化曲线Fig. 2 Dielectric constant and loss versus temperature for $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ ceramics

范围内均表现出 2 个介电异常峰, 分别表示为较低温下的介电峰 T_s 和较高温下的介电峰 T_m 。最近的相关研究表明, BNT 基无铅陶瓷的这 2 个介电异常峰(T_s 和 T_m)与 R3c 和 P4bm 结构的极性纳米微区热

演变有关^[29–30]。在 T_s 附近, $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷的 ϵ' 和 $\tan \delta$ 呈现出明显的频率弥散特性, 并且该介电异常峰随 SBT 含量增加而逐渐向低温方向移动。由于 SBT 的 T_m 远远低于 BNBT 陶瓷, 并且对

应的最大介电常数也较低, 故(1- x)BNBT- x SBT 陶瓷的 T_m 随 SBT 加入量增加而逐渐降低, 在以前的报道结果中可以观察到类似现象^[25, 31]。此外, 从图 2a~图 2e 可以观察到在 BNBT 陶瓷中引入 SBT 成分有助于改善介电常数的温度稳定性。为了更为直观的判断(1- x)BNBT- x SBT 陶瓷的介电异常峰 T_s 和 T_m 随 SBT 含量变化规律, 对所有样品在 100 kHz 下的介电常数和介电损耗随温度变化曲线进行汇总, 如图 2f 所示。

通常情况下, 陶瓷电介质的介电弛豫特性可以采用式(1)修订后的居里外斯定律进行分析。式中 γ 表示弛豫因子(对于理想铁电体, $\gamma=1$; 对于理想弛豫铁电体, $\gamma=2$), C 表示居里常数, ϵ'_m 表示介电常数的最大值。基于式(1)和图 2 中(1- x)BNBT- x SBT 陶瓷的介电常数随温度变化曲线可以得到 $\ln(T - T_m)$ 与 $\ln(1/\epsilon' - 1/\epsilon'_m)$ 关系图, 如图 3a 所示。由图 3a 可见, (1- x)BNBT- x SBT 陶瓷的 γ 值处于 1.85~1.98 之间, 表现出较强的弛豫行为。

$$\frac{1}{\epsilon'} - \frac{1}{\epsilon'_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (1)$$

为了进一步探究(1- x)BNBT- x SBT 陶瓷介电常数的温度稳定性, 采用电容温度系数(TCC)对其进行评估。在分析过程中选取的基准温度为 150 °C, 探究不同温度下的介电常数与 150 °C 下的介电常数的差值相对于 150 °C 下的介电常数的变化率, 即:

$$\begin{aligned} \text{TCC}_{150^\circ\text{C}} &= \frac{\epsilon'_{T_{\text{em}}} - \epsilon'_{150^\circ\text{C}}}{\epsilon'_{150^\circ\text{C}}} \times 100\% \\ &= \frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'_{150^\circ\text{C}}} \times 100\% \end{aligned} \quad (2)$$

其中: $\epsilon'_{T_{\text{em}}}$ 和 $\epsilon'_{150^\circ\text{C}}$ 分别表示测试温度区间内某一温度下的介电常数和 150 °C 下的介电常数。基于式(2)计算得到(1- x)BNBT- x SBT 陶瓷的 $\text{TCC}_{150^\circ\text{C}}$ 变化曲线如图 3b 所示。图中黑色线表示 $\text{TCC}_{150^\circ\text{C}}$ 的变化率在 $\pm 10\%$ 之间, 红色线表示 $\text{TCC}_{150^\circ\text{C}}$ 的变化率在 $\pm 15\%$ 之间。由图 3b 可见, 增加(1- x)BNBT- x SBT 陶瓷中

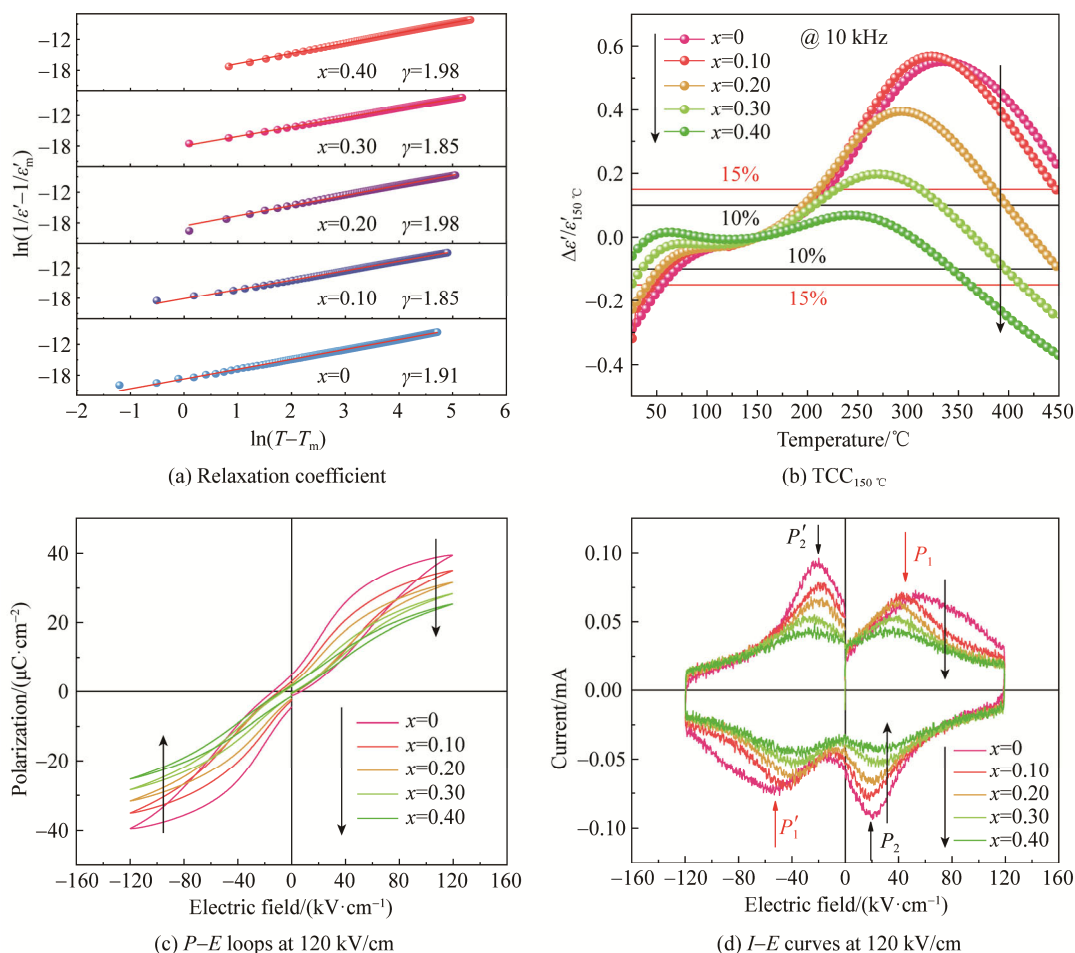


图 3 (1- x)BNBT- x SBT 陶瓷的弛豫系数、介电常数的温度稳定性以及 120 kV/cm 电场强度下的 P - E 曲线和 I - E 曲线
Fig. 3 Relaxation coefficient, temperature stability of dielectric constant as well as P - E loops and I - E curves at 120 kV/cm for (1- x)BNBT- x SBT ceramics

的 SBT 含量可以显著提升介电常数的温度稳定性。当 $x=0$ 时, $TCC_{150^\circ\text{C}}$ 在 $68.8\sim 204.2^\circ\text{C}$ 温度区间内的变化率保持在 $\pm 10\%$ 之内; 当 $x=0.40$ 时, $TCC_{150^\circ\text{C}}$ 在 $25.0\sim 343.9^\circ\text{C}$ 温度区间内的变化率小于 $\pm 10\%$ 。

图 3c 和图 3d 分别为 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷在 10 Hz 和 120 kV/cm 电场强度下测得的电滞回线 ($P-E$ 曲线) 和电流-电压曲线 ($I-E$ 曲线)。从图中可以观察到当 $x=0$ 时, $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷呈现出束腰状的电滞回线形状, 并且 $I-E$ 曲线存在 4 个电流峰, 表现出类反铁电特征。尽管增加 SBT 含量会降低最大极化强度, 但是电滞回线的滞后现象得到了显著改善。同时, $I-E$ 曲线中的电流峰随 SBT 含量增加而逐渐向零电场方向移动, 表明陶瓷介质内部的电畴在移除外加电场后能够快速恢复到初始的无序状态, 有助于能量存储效率的提升。

为了进一步分析 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷的能量存储性能, 首先对其在室温、10 Hz 和不同电场强度下的 $P-E$ 曲线进行测试, 得到的结果如图 4a~图 4e 所示。由图 4a~图 4e 可见, $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷的 $P-E$ 曲线随 SBT 含量增加而变的更加细长, 相应地 $I-E$ 曲线中的电流峰逐渐向零电场方向移动, 并且变的更加对称。为了更加清楚的观察 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷的极化强度随 SBT 含量变化情况, 对最大电场强度下的 P_{max} 和 P_r 进行汇总, 如图 4f 所示。尽管

P_{max} 随 SBT 含量增加而趋于减小, 但是所有样品的 P_{max} 可以维持在 $30\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上, 并且 P_r 逐渐趋近于零, 有利于储能密度和储能效率得到同步增强。

$$W_{\text{tot}} = \int_0^{P_{\text{max}}} E dP \quad (3)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dP \quad (4)$$

$$W_{\text{loss}} = W_{\text{tot}} - W_{\text{rec}} \quad (5)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{tot}}} \times 100\% = \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{rec}} + W_{\text{loss}}} \times 100\% \quad (6)$$

基于图 4a~图 4e 中测得的 $P-E$ 曲线, 利用式(3)~式(6)对 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷的能量存储性能进行计算, 得到的结果如图 5a~图 5e 所示。由图 5a~图 5e 可见, 所有陶瓷样品的 W_{tot} 和 W_{rec} 随电场强度增加而快速增大。由于 $x=0$ 的电滞回线的滞后现象随电场强度增加而不断增大, 使得 W_{loss} 随着电场强度增加而快速增加, 导致 η 呈现出下降的趋势。相比之下, 通过在 BNBT 陶瓷中引入 SBT 能够显著改善 W_{loss} 和 η 随电场强度增加而恶化的现象。尤其是当 $x=0.30$ 时, W_{rec} 在 192 kV/cm 电场强度下可以达到 $2.16\text{ J}/\text{cm}^3$, 相应的 W_{loss} 则小于 $0.5\text{ J}/\text{cm}^3$, 获得了大约 90% 的储能效率。进一步对 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷在最大测试电场强度下的 W_{tot} 、 W_{rec} 、 W_{loss} 和 η 随 SBT 含量的变化情况进行汇总, 得到的结果如图 5f 所示。由图 5f 可见, 增加 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷的

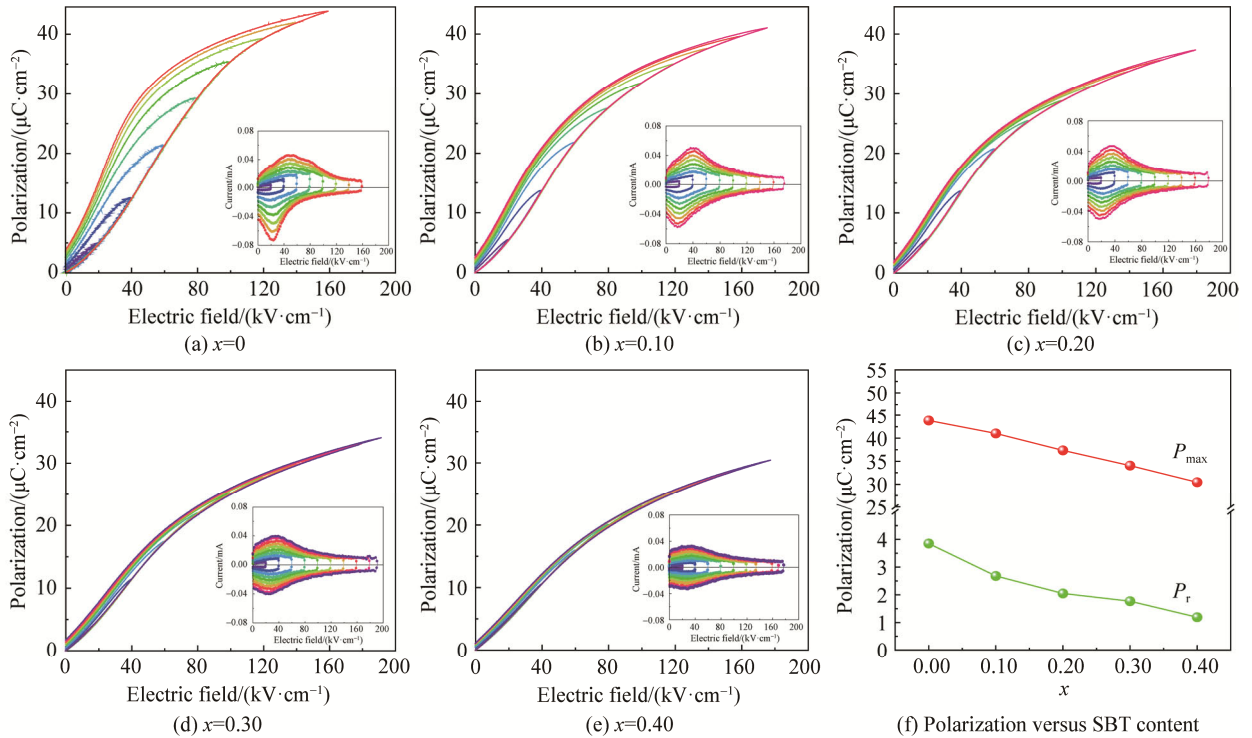
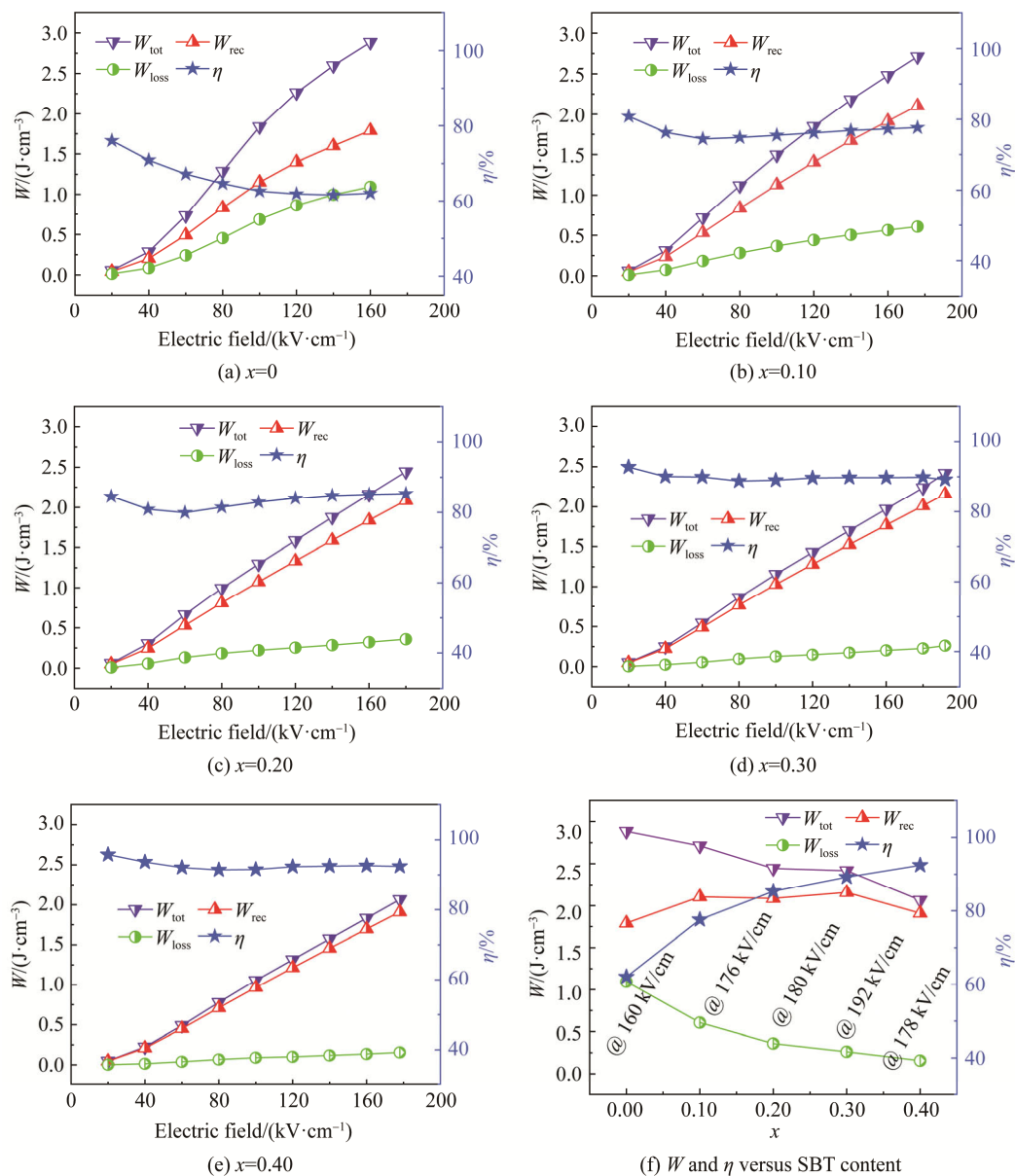


图 4 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷的 $P-E$ 曲线和 $I-E$ 曲线以及极化强度随 SBT 含量变化曲线
Fig. 4 $P-E$ loops, $I-E$ curves and polarization versus SBT content for $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ ceramics

图 5 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷的能量存储性能Fig. 5 Energy storage performance of $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ ceramics

SBT 含量可以显著降低 W_{loss} , 进而促进 η 得到大幅度提升。

在实际应用中, 电介质电容器能量存储性能的稳定性同样至关重要。鉴于 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷在 $x=0.30$ 时具有较高的储能密度和储能效率, 故进一步对 $0.70\text{BNBT}-0.30\text{SBT}$ 陶瓷能量存储性能的频率稳定性和循环稳定性进行表征。图 6a 为 $0.70\text{BNBT}-0.30\text{SBT}$ 陶瓷在室温、 150 kV/cm 电场强度和 $1\sim 200\text{ Hz}$ 频率范围内测得的 $P-E$ 曲线。在 $1\sim 200\text{ Hz}$ 频率范围内, $0.70\text{BNBT}-0.30\text{SBT}$ 陶瓷的 $P-E$ 曲线始终呈现细长的形状, 其 P_{max} 保持在 $30\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ 左右, P_r 则小于 $2\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ 。根据不同频率下测得的电滞回线计算得到的能量存储性能如图 6c 所示。由图 6c 可

见, W_{tot} 、 W_{rec} 、 W_{loss} 和 η 在 $1\sim 200\text{ Hz}$ 频率范围内没有显著改变。进一步地, 以 10 Hz 下的 W_{rec} 和 η 为基准, 采用式(7)~式(8)对 $0.70\text{BNBT}-0.30\text{SBT}$ 陶瓷能量存储性能的频率稳定性进行评估。

$$\Delta W_F = \frac{W_{\text{rec}(F)} - W_{\text{rec}(10\text{ Hz})}}{W_{\text{rec}(10\text{ Hz})}} \times 100\% \quad (7)$$

$$\Delta \eta_F = \frac{\eta_{(F)} - \eta_{(10\text{ Hz})}}{\eta_{(10\text{ Hz})}} \times 100\% \quad (8)$$

其中: ΔW_F 和 $\Delta \eta_F$ 分别表示 W_{rec} 和 η 在测试频率范围内的变化率, $W_{\text{rec}(F)}$ 和 $W_{\text{rec}(10\text{ Hz})}$ 分别表示频率范围内任一频率下的 W_{rec} 和 10 Hz 下的 W_{rec} , $\eta_{(F)}$ 和 $\eta_{(10\text{ Hz})}$ 分别表示频率范围内任一频率下的 η 和 10 Hz 下的

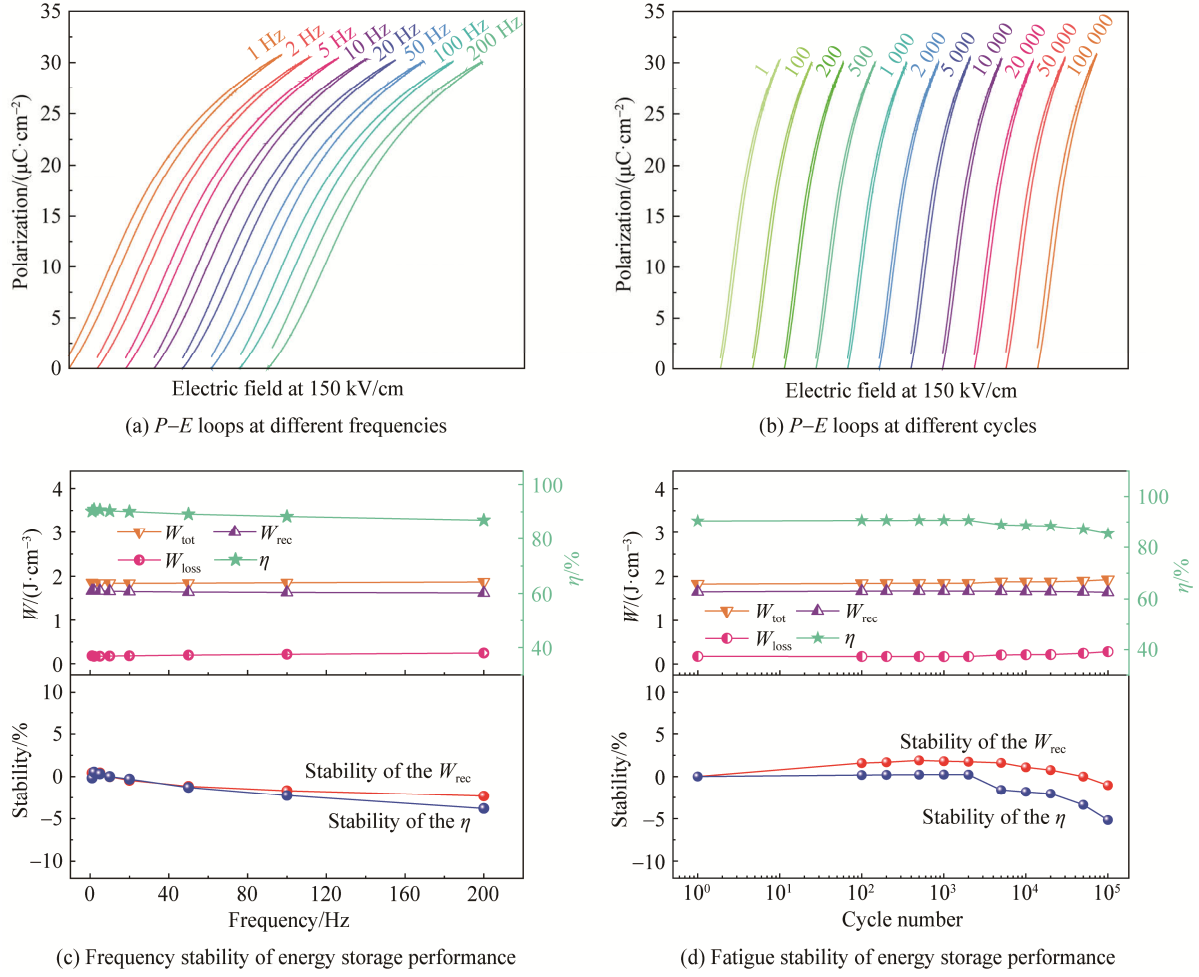


图 6 (1-x)BNBT-xSBT 陶瓷在不同频率和循环次数下的电滞回线及其能量存储性能的稳定性

Fig. 6 P - E loops and stability of energy storage performance for (1-x)BNBT-xSBT ceramics at different frequencies and cycle numbers

η 。由图 6c 可见, 0.70BNBT-0.30SBT 陶瓷的 W_{rec} 和 η 在 1~200 Hz 频率范围内的变化率小于 $\pm 5\%$, 其能量存储性能表现出优异的频率稳定性。

图 6b 为 0.70BNBT-0.30SBT 陶瓷在室温、10 Hz、150 kV/cm 电场强度和不同循环次数下的 P - E 曲线。在 1~ 10^5 循环次数范围内, P - E 曲线均呈现出细长的形状, 并且 P_{max} 均维持在 $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右。根据图 6b 中的 P - E 曲线计算得到的能量存储性能随循环次数变化曲线如图 6d 所示。由图 6d 可见, 0.70BNBT-0.30SBT 陶瓷的 W_{tot} 、 W_{rec} 、 W_{loss} 和 η 在 1~ 10^5 循环次数范围内较为稳定, 并且 η 始终可以达到 80% 以上。进一步以首次循环下的 W_{rec} 和 η 为基准, 利用式(9)~式(10)对 1~ 10^5 循环次数范围内得到的 W_{rec} 和 η 的循环稳定性进行评估。

$$\Delta W_{\text{C}} = \frac{W_{\text{rec}(\text{C})} - W_{\text{rec}(\text{C1})}}{W_{\text{rec}(\text{C1})}} \times 100\% \quad (9)$$

$$\Delta \eta_{\text{C}} = \frac{\eta_{(\text{C})} - \eta_{(\text{C1})}}{\eta_{(\text{C1})}} \times 100\% \quad (10)$$

其中: ΔW_{C} 和 $\Delta \eta_{\text{C}}$ 表示 W_{rec} 和 η 在不同循环次数下的变化率, $W_{\text{rec}(\text{C})}$ 和 $W_{\text{rec}(\text{C1})}$ 分别表示测试范围内任一循环次数下的 W_{rec} 和首次循环下的 W_{rec} , $\eta_{(\text{C})}$ 和 $\eta_{(\text{C1})}$ 分别表示测试范围内任一循环次数下的 η 和首次循环下的 η 。由图 6d 可见, 0.70BNBT-0.30SBT 陶瓷的 W_{rec} 和 η 在 1~ 10^5 循环次数下的变化率小于 $\pm 8\%$, 表现出较优的循环稳定性。

3 结论

采用固相反应法成功制备出不同 SBT 含量的 (1-x)BNBT-xSBT 陶瓷, 研究了 SBT 含量对 (1-x)BNBT-xSBT 陶瓷微结构、介电、铁电、能量存储性能及其稳定性的影响。通过在 BNBT 中引入 SBT 成分能够显著改善介电常数的温度稳定性。当

$x=0.40$ 时, 介电常数在 $25\sim 343.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间内的变化率小于 $\pm 10\%$, 呈现出优异的温度稳定性。同时, $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷电滞回线的滞后现象随 SBT 含量增加而不断减小, 能量转换效率则得到大幅度提升。在 192 kV/cm 较低电场强度下, W_{rec} 可以达到 2.16 J/cm^3 , 并且能够维持大约 90% 的储能效率。此外, $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ 陶瓷的能量存储性能表现出优异的频率稳定性和循环稳定性, W_{rec} 和 η 在 $1\sim 200\text{ Hz}$ 和 $1\sim 10^5$ 次循环范围内的改变量小于 $\pm 8\%$ 。以上结果充分表明 BNT 基无铅陶瓷在低电场强度下可以获得较高的能量存储性能, 有望在脉冲功率系统中得到应用。

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] OMER A. Overview of renewable energy sources in the Republic of the Sudan[J]. *Energy*, 2002, 27(6): 523–547.
- [3] PAN H, LAN S, XU S Q, et al. Ultrahigh energy storage in superparaelectric relaxor ferroelectrics[J]. *Science*, 2021, 374(6563): 100–104.
- [4] YANG B B, ZHANG Y, PAN H, et al. High-entropy enhanced capacitive energy storage[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(9): 1074–1080.
- [5] SUN Z, ZHANG J, LUO H J, et al. Superior capacitive energy-storage performance in Pb-free relaxors with a simple chemical composition[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(11): 6194–6202.
- [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] HAO X H. A review on the dielectric materials for high energy-storage application[J]. *J Adv Dielect*, 2013, 3(1): 1330001.
- [8] 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.
- [9] JAYAKRISHNAN A R, SILVA J P B, KAMAKSHI K, et al. Are lead-free relaxor ferroelectric materials the most promising candidates for energy storage capacitors[J]. *Prog Mater Sci*, 2023, 132: 101046.
- [10] WANG X W, YANG F, YU K X, et al. PbZrO_3 -based anti-ferroelectric thin films for high-performance energy storage: A review[J]. *Adv Mater Technol*, 2023, 8(10): 2202044.
- [11] GE P Z, TANG X G, MENG K, et al. Energy storage density and charge-discharge properties of $\text{PbHf}_{1-x}\text{SnO}_3$ antiferroelectric ceramics[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132540.
- [12] 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.
- [13] WU L K, TANG L M, ZHAI Y Z, et al. Enhanced energy-storage performance in BNT-based lead-free dielectric ceramics via introducing $\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ [J]. *J Materiomics*, 2022, 8(3): 537–544.
- [14] JOSEPH J, CHENG Z X, ZHANG S J. NaNbO_3 modified BiScO_3 - BaTiO_3 dielectrics for high-temperature energy storage applications[J]. *J Materiomics*, 2022, 8(4): 731–738.
- [15] DAI Z H, LI D Y, ZHOU Z J, et al. A strategy for high performance of energy storage and transparency in KNN-based ferroelectric ceramics[J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131959.
- [16] LI W B, ZHOU D, XU R, et al. BaTiO_3 - $\text{Bi}(\text{Li}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, lead-free ceramics, and multilayers with high energy storage density and efficiency[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(9): 5016–5023.
- [17] CHEN L, YU H F, WU J, et al. Large energy capacitive high-entropy lead-free ferroelectrics[J]. *Nanomicro Lett*, 2023, 15(1): 65.
- [18] YAN F, ZHOU X F, HE X, et al. Superior energy storage properties and excellent stability achieved in environment-friendly ferroelectrics via composition design strategy[J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 105012.
- [19] 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.
- [20] QI H, ZUO R Z. Linear-like lead-free relaxor antiferroelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 with giant energy-storage density/efficiency and super stability against temperature and frequency[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(8): 3971–3978.
- [21] WU J Y, MAHAJAN A, RIEKEHR L, et al. Perovskite $\text{Sr}_x(\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_{0.97-x}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics with polar nano regions for high power energy storage[J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 723–732.
- [22] MA W G, ZHU Y W, ALI MARWAT M, et al. Enhanced energy-storage performance with excellent stability under low electric fields in BNT-ST relaxor ferroelectric ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(2): 281–288.
- [23] SHI X H, LI K, SHEN Z Y, et al. $\text{BS}_{0.5}\text{BNT}$ -based relaxor ferroelectric ceramic/glass-ceramic composites for energy storage[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(4): 695–710.
- [24] LI Q N, ZHOU C R, XU J W, et al. Tailoring antiferroelectricity with high energy-storage properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics by modulating Bi/Na ratio[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2016, 27(10): 10810–10815.
- [25] 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.
- [26] LUO C Y, WEI Y Z, FENG Q, et al. Significantly enhanced energy-storage properties of $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ - 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.
- [27] LIU G, TANG M Y, HOU X, et al. Energy storage properties of bismuth ferrite based ternary relaxor ferroelectric ceramics through a viscous polymer process[J]. *Chem Eng J*, 2021, 412: 127555.
- [28] SHI C, YAN F, GE G L, et al. Significantly enhanced energy storage performances and power density in $(1-x)\text{BCZT}-x\text{SBT}$ lead-free ceramics via synergistic optimization strategy[J]. *Chem Eng J*, 2021, 426: 130800.
- [29] LIU G, DONG J, ZHANG L Y, et al. Phase evolution in $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ solid solutions: A study focusing on dielectric and ferroelectric characteristics[J]. *J Materiomics*, 2020, 6(4): 677–691.
- [30] LI X B, NIE S, WANG F F, et al. Local-structure evidence for a phase transition in a lead-free single crystal of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 by absorption fine-structure spectroscopy with synchrotron X-ray radiation[J]. *Phys Rev B*, 2020, 101: 104105.
- [31] ZUO C Y, YANG S L, CAO Z Q, et al. Excellent energy storage and hardness performance of $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ ceramics fabricated by solution combustion-synthesized nanopowders[J]. *Chem Eng J*, 2022, 442: 136330.

Energy Storage Performance and Stability of Sodium Bismuth Titanate-Based Lead-Free Relaxor Ferroelectric Ceramics

GU Long, LI Zixin, ZHOU Wenjie, YAN Fei

(School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an 710126, China)

Extended Abstract

Introduction With the increasingly severe environmental pollution and global warming, developing green and sustainable energy storage devices with high power density, energy storage density, and good stability becomes a research hotspot. Compared with batteries and electrochemical capacitors, lead-free ceramic dielectric capacitors exhibit eco-friendly, high power density, fast charge/discharge speed and excellent reliability, which are promising candidates for advanced pulse power systems. In general, the energy storage density of ceramic dielectric capacitors can be evaluated *via* measuring the polarization versus electric field hysteresis loops (*i.e.*, P - E loops). Large maximum polarization ($P_{\max}$), small remnant polarization (P_r) and high breakdown strength (E_b) are critical parameters to achieve a high recoverable energy storage density (W_{rec}) and an energy storage efficiency (η). Although some previous work reported a higher energy storage density at higher electric field (>200 kV/cm), the high electric field could restrict the application in some fields. It is thus crucial to develop ceramic dielectric capacitors with a superior energy storage performance at a lower electric field (<200 kV/cm). In this paper, we designed and prepared a series of $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.55}\text{Na}_{0.45}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$) lead-free relaxor ferroelectric ceramics to achieve a high energy storage performance and a superior stability at a low electric field. In addition, the energy storage properties were also investigated.

Methods TiO_2 (98%), SrCO_3 (99%), Bi_2O_3 (99%), Na_2CO_3 (99.8%) and BaCO_3 (99%) were used as raw materials for the synthesis of $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ lead-free ceramics. According to the stoichiometric ratio, these raw materials were weighed. The materials were mixed with alcohol and ground in nylon jars for 12 h. After drying, the powders were calcined at 950°C for 4 h. Subsequently, the calcined powders with alcohol were further ground in nylon jars for 12 h. Afterwards, the obtained powders were mixed with binders and pressed uniaxially into disk-shaped samples with 1 mm in thickness and 10 mm in diameter. Finally, the samples were sintered at 1150 – 1250°C for 2 h after removing the binders at 600°C for 8 h.

The phase structure of the ceramics was analyzed by a model D8-Advance X-ray diffractometer (XRD, Germany). The Raman spectra were collected by a model Jobin-Yvon HR800 Raman spectroscopy (Horiba Co., France). The microstructure of the ceramics was determined by a model APERO HIVAC scanning electron microscope (SEM, USA). In order to test the electrical properties of the $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ ceramics, the silver paste was coated on the surface of the samples and fired at 580°C for 10 min to form silver electrodes. The temperature-dependent dielectric constant and loss were measured by a model Agilent E4980A impedance analyzer. The ferroelectric performance was determined by a model Precision Premier II ferroelectric analyzer (Radiant Co., USA) with 2 mm in electrode diameter.

Results and discussion The microstructure analysis indicates that all the ceramics samples have a slight porosity. Although some secondary phases appear in the ceramics due to the non-stoichiometric ratio of Bi and Na elements, the ceramics maintain a main perovskite structure. The difference of peak intensity between v_2 , v_3 and v_4 , v_5 reduces gradually with increasing the SBT content due to the enhancement of structural symmetry. Meanwhile, the peaks of dielectric constant shift towards a lower temperature along with the improvement of temperature stability of dielectric constant as the SBT content increases. At 25 – 343.9°C , the variation of dielectric constant is less than $\pm 10\%$ for $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ ceramics when $x=0.40$. At 10 Hz and 120 kV/cm, the $P_{\max}$ decreases with increasing the SBT content, but the P - E loops become slimmer, which is beneficial to achieving a higher energy storage efficiency. Meanwhile, four peaks appear in current versus electric field curves (I - E curves) and the current peak shifts towards zero electric field along with the decrement of current intensity when the SBT content increases, indicating the enhancement of response speed for domains after removing the external voltage. The ceramic with the composition of $x=0.30$ exhibits slim P - E loops at different electric fields and a recoverable energy storage density of 2.16 J/cm^3 along with a high energy storage efficiency of 90% at a low electric field of 192 kV/cm. In addition, the energy storage performance shows superior frequency and cycle stability. The variation of recoverable energy storage density and energy storage efficiency is less than $\pm 8\%$ within 1 – 200 Hz and 1 – 10^5 cycles.

Conclusions $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ lead-free ceramics were prepared by a solid-state reaction method. The effect of SBT content on the microstructure, dielectric, ferroelectric, energy storage properties and stability of $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ ceramics were investigated. The temperature stability of dielectric constant was improved and the variation of dielectric constant was less than $\pm 10\%$ at 25 – 343.9°C for the composition of $0.60\text{BNBT}-0.40\text{SBT}$. The superior energy storage performance with a recoverable energy storage density of 2.16 J/cm^3 and an energy storage efficiency of 90% was achieved at a low electric field (<200 kV/cm) and an optimized SBT content. In addition, the energy storage performance of $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ ceramics showed a superior frequency and cycle stability. This study demonstrated that the addition of SBT could be beneficial to optimizing the energy storage performance of BNT-based lead-free ceramics and the $(1-x)\text{BNBT}-x\text{SBT}$ ceramics could be promising candidates for advanced pulse power systems application.

Keywords sodium bismuth titanate; lead-free ceramics; energy storage; stability; dielectric properties