

Nd³⁺掺杂对 PLZS 反铁电体介电性能和储能性能的影响

焦安德, 赵 烨, 韩 沛, 孙宁宁, 卢春晓, 杜金花, 李 雍, 张奇伟, 郝喜红

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古自治区铁电新能源材料与器件重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 近年来, 随着科学技术的发展, 高功率密度和快速充放电陶瓷引起了人们的广泛关注。采用流延法和固相烧结法制备了 $\text{Pb}_{0.98-1.5x}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_x(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.995}\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$, 简称为 PL100xNZS) 反铁电陶瓷, 并研究了反铁电陶瓷的相组成、储能性能、介电性能和充放电性能。研究结果表明: PL100xNZS 的主晶相为正交钙钛矿结构, 随着 Nd^{3+} 掺杂量的增多, 反铁电-铁电相转变电场($E_{\text{AFE-FE}}$)增加, 故其储能性能增强。当 Nd^{3+} 掺杂量为 $x=0.04$ 时, 陶瓷的储能密度为 $14.8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 储能效率为 85%。此外, 充放电测试结果显示 PL4NZS 陶瓷具有高的电流密度和功率密度, 分别为 $3360 \text{ A}/\text{cm}^2$ 和 $504 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-3}$, 且放电速度极快, $t_{0.9}$ 为 28 ns。该结果表明 PL4NZS 材料在脉冲功率电容器领域具有重要的应用价值。

关键词: 铅锡锆钽反铁电陶瓷; 储能密度; 介电性能; 放电性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1192-08

网络出版时间: 2024-03-12



随着新能源汽车和电子电工技术的发展, 电子元器件具有小型化和集成化的发展趋势, 研发具有高储能密度, 高储能效率, 高功率密度和充放电效率的陶瓷电容器引起了广泛的关注^[1-3]。一般来说, 非线性电介质的储能性能可通过电滞回线计算得到, 公式如下^[4-5]:

$$W_{\text{tot}} = \int_0^{D_{\text{max}}} E dD \quad (1)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{D_r}^{D_{\text{max}}} E dD \quad (2)$$

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

其中: W_{tot} 为总储能密度; W_{rec} 为有效储能密度; η 为储能效率; D_{max} 为最大电位移矢量; D_r 为剩余电位移矢量; E 为电场强度。与铁电材料相比, 反铁电体具有独特的场致反铁电-铁电相转变行为, 当外加电场低于反铁电-铁电相转变电场($E_{\text{AFE-FE}}$)时, 电位移矢量增加缓慢, 当外加电场超过反铁电-铁电相转变电场时, 电位移矢量陡增, 有利于获得高储能密度。

PbZrO_3 是一种典型的反铁电体陶瓷, 研究者们

对该种材料通过掺杂改性获得了 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$ 和 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 等具有高储能特性的反铁电体陶瓷。例如: Wang 等研究了 $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.45})_{0.995}\text{O}_3$ 反铁电体陶瓷, 其储能密度高达 $10.4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 储能效率为 87%^[6]。Xu 等制备了 $\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ 陶瓷, 其储能密度为 $5.2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 储能效率为 91.2%^[7]。钟米昌等制备了 PLZT 陶瓷, 其储能密度为 $1.4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 储能效率为 72%^[8]。组分掺杂可以改变反铁电体(AFE)材料的相结构、介电性能和电位移矢量性能, 从而优化陶瓷的储能性能。通常陶瓷的稳定性与钙钛矿结构的容忍因子 t 有关。容忍因子计算如下^[4, 9-10]:

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (4)$$

其中: R_A , R_B , R_O 分别为 A 位阳离子半径, B 位阳离子半径和氧离子半径; t 的取值范围是 0.9~1.1, 当 $t < 1$ 时, 反铁电性稳定, t 越小, 反铁电体稳定性越强。因此可以通过 A 位和 B 位进行掺杂来调节反铁电相的稳定性, 优化陶瓷的储能性能。目前在 PbZrO_3 基反铁电体陶瓷中 A 位的改性离子主要有

收稿日期: 2023-09-29。 修订日期: 2023-11-14。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(52102136)。

第一作者: 焦安德(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李 雍(1982—), 男, 博士, 教授;

张奇伟(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-09-29. Revised date: 2023-11-14.

First author: JIAO Ande (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 1520620031@qq.com

Correspondent author: LI Yong (1982—), male, Ph.D., Professor.

ZHANG Qiwei (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liyong3062545@126.com; zqw8000@imust.edu.cn

Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} , Cd^{2+} 等^[11-14]。本团队在 PLZS 陶瓷 A 位掺杂 Sr^{2+} 提升了陶瓷反铁电性, 增加了陶瓷 $E_{\text{AFE-FE}}$ 和击穿电场(BDS), 获得了 $11.18 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的储能密度和 82.2% 的储能效率^[15]。此外, 在 PbZrO_3 基反铁电陶瓷中, B 位 Sn^{4+} 含量对于陶瓷的弥散相变具有重要影响, Sn^{4+} 含量在一定程度上能够提高反铁电陶瓷的弥散相变程度, 降低陶瓷电滞宽度, 提高陶瓷的储能效率^[14, 16]。

本次工作制备了 $\text{Pb}_{0.98-1.5x}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_x(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.995}\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$, 简称为 PL100xNZS) 反铁电体陶瓷。选择小离子半径的 Nd^{3+} ($r=129 \text{ pm}$) 取代的大离子半径的 Pb^{2+} ($r=149 \text{ pm}$), 会造成容忍因子减小, 提高反铁电体的稳定性。并研究 Nd^{3+} 对其微观结构、相结构、储能性能、介电性能和充放电性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

以高纯度的 Pb_3O_4 (>95.00%, 上海国药试剂)、 La_2O_3 (>99.99%, 上海国药试剂)、 Nd_2O_3 (>99.99%, 阿拉丁试剂)、 ZrO_2 (>99%, 上海国药试剂)、 SnO_2 (>99.50%, 上海国药试剂) 化学品为原料, 采用流延法和固相合成法制备不同 Nd^{3+} 掺杂的 PL100xNZS 陶瓷。

按照化学计量比称量原料, 加入球磨罐中以无水乙醇为介质球磨 24 h, 烘干后 900°C 预烧 2 h。将预烧后的物料研磨过筛后二次球磨 24 h, 烘干后将粉料磨细过 200 目筛网, 得到粉体。将粉体、溶剂和分散剂按一定比例混合 12 h, 再加入增塑剂、均质剂、表面活性剂球磨 6 h。流延浆料去除气泡后用流延机流出生料带, 将生料带干燥后进行切割并经过压片机和等静压机压实制成陶瓷生坯。陶瓷生坯在 500°C 排胶 5 h 后, 在 1160°C 烧结 3 h 得到陶瓷片。

1.2 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Smartlab, 日本理学株式会社)分析陶瓷样品的相组成; 使用扫描电子显微镜(SEM, TESCAN-MIRA3, 捷克 TESCAN)观察陶瓷材料的晶粒大小组成; 采用铁电测试仪系统(Precision Rremier II-HV4K, 美国 Radiant)测试陶瓷样品的电滞回线($D-E$), 电流回线($I-E$); 使用 LCR 数字电桥(E4980A, 美国 Agilent)探测陶瓷温度和介电性能的关系; 采用直接充放电测试系统(CFD-001, 上海果果仪器科技有限公司)测试欠阻尼

和过阻尼的充放电性能。

2 结果与分析

2.1 相结构分析

图 1 为不同 Nd^{3+} 掺杂的 PL100xNZS 陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可见, PL100xNZS 陶瓷在 $20^\circ\sim 70^\circ$ 范围内主晶相表现为典型的正交相钙钛矿结构与标准卡片一致。在 XRD 中, 衍射峰没有发生偏移这说明 Nd^{3+} 掺杂并没引起晶格常数的变化, 这可能是由于 Nd^{3+} 的半径小于被取代离子的半径, 且掺杂量较少并未引起晶格畸变^[17]。在 29° 、 34° 、 48° 和 57° 存在几个衍射峰与 $\text{Nd}_{1.86}\text{Zr}_{2.14}\text{O}_{7.07}$ 的衍射峰相似, 证明在 PL4NZS, PL6NZS 中产生少量四方相结构的 Nd_2O_3 - ZrO_2 二元固溶体。

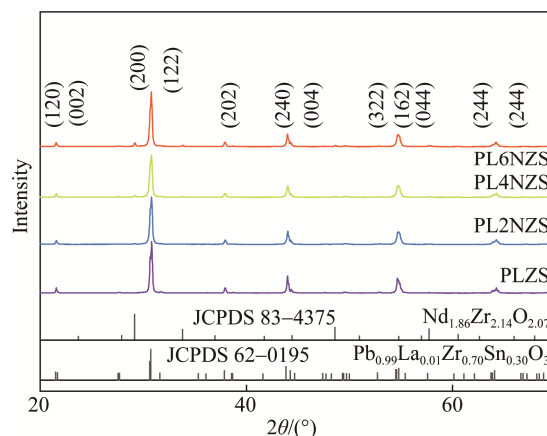


图 1 不同 Nd^{3+} 含量掺杂的 PL100xNZS 反铁电陶瓷的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of PL100xNZS antiferroelectric ceramics doped with different Nd^{3+} content

2.2 微观形貌分析

图 2 为 PL100xNZS 陶瓷的微观形貌图。根据 XRD 标准卡片和陶瓷的实际密度计算可得陶瓷的相对密度分别为 98.6%, 98.7%, 97.1%, 94.8%。由图 2 可见, 所有陶瓷均具有比较致密的微观结构, 比较明显的晶界和少量的气孔。未掺杂 Nd^{3+} 的陶瓷的晶粒尺寸相对较大, 平均晶粒尺寸为 $4.60 \mu\text{m}$, 掺入 Nd^{3+} 之后, 陶瓷晶粒尺寸明显降低, 为 $(1.60 \pm 0.30) \mu\text{m}$ 。该结果表明 Nd^{3+} 的掺入可以抑制晶粒生长, 有助于提高陶瓷的击穿电场, 进而实现储能密度的提升。

图 3 为 PL100xNZS 反铁电体陶瓷在 100 kHz 介电常数与介电损耗随温度的变化曲线, 测试温度范围为 $25\sim 400^\circ\text{C}$ 。由图 3 可见, 随着温度的变化, PL100xNZS 陶瓷的介电常数变化可以分为三部分,

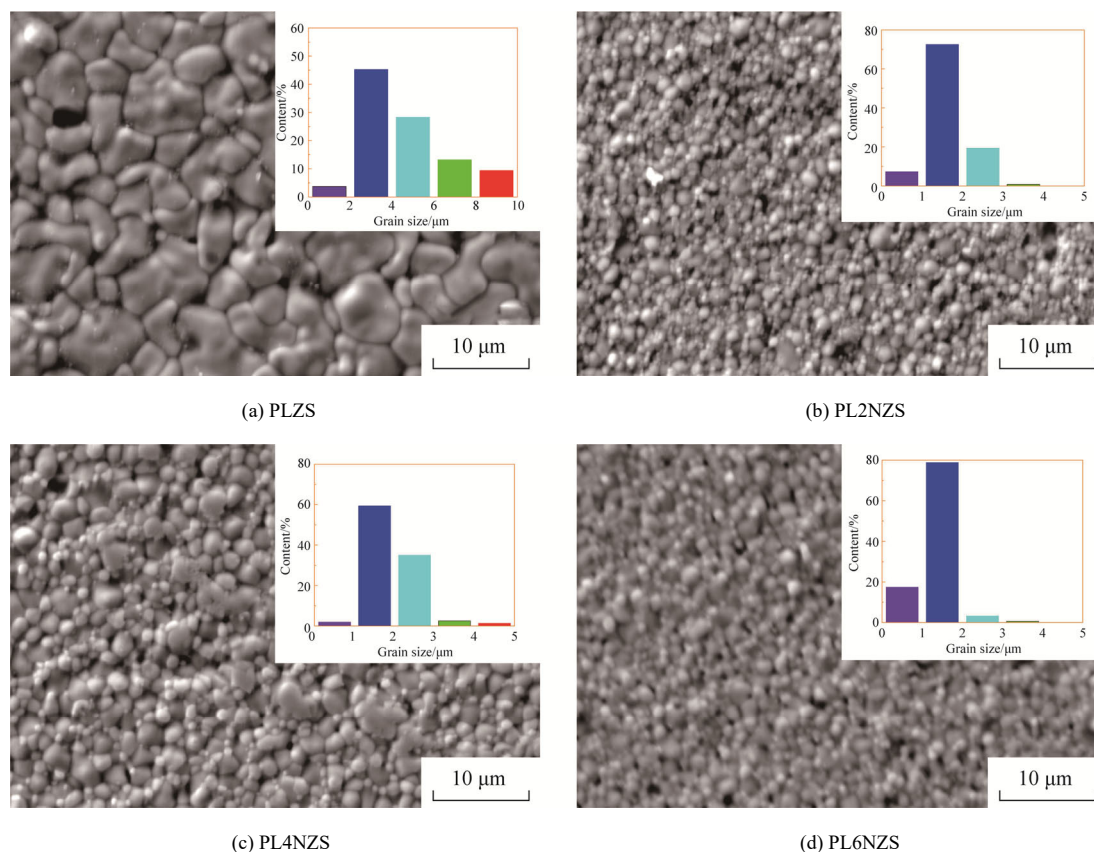


图2 不同 Nd^{3+} 掺杂的 PL100xNZS 反铁电陶瓷表面的微观形貌图
Fig. 2 Microstructure of PL100xNZS antiferroelectric ceramics doped with different Nd^{3+}

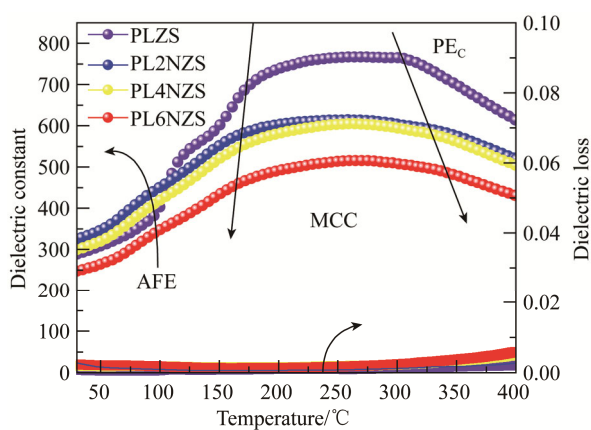


图3 PL100xNZS 反铁电陶瓷 100 kHz 的介电常数与介电损耗随温度变化曲线

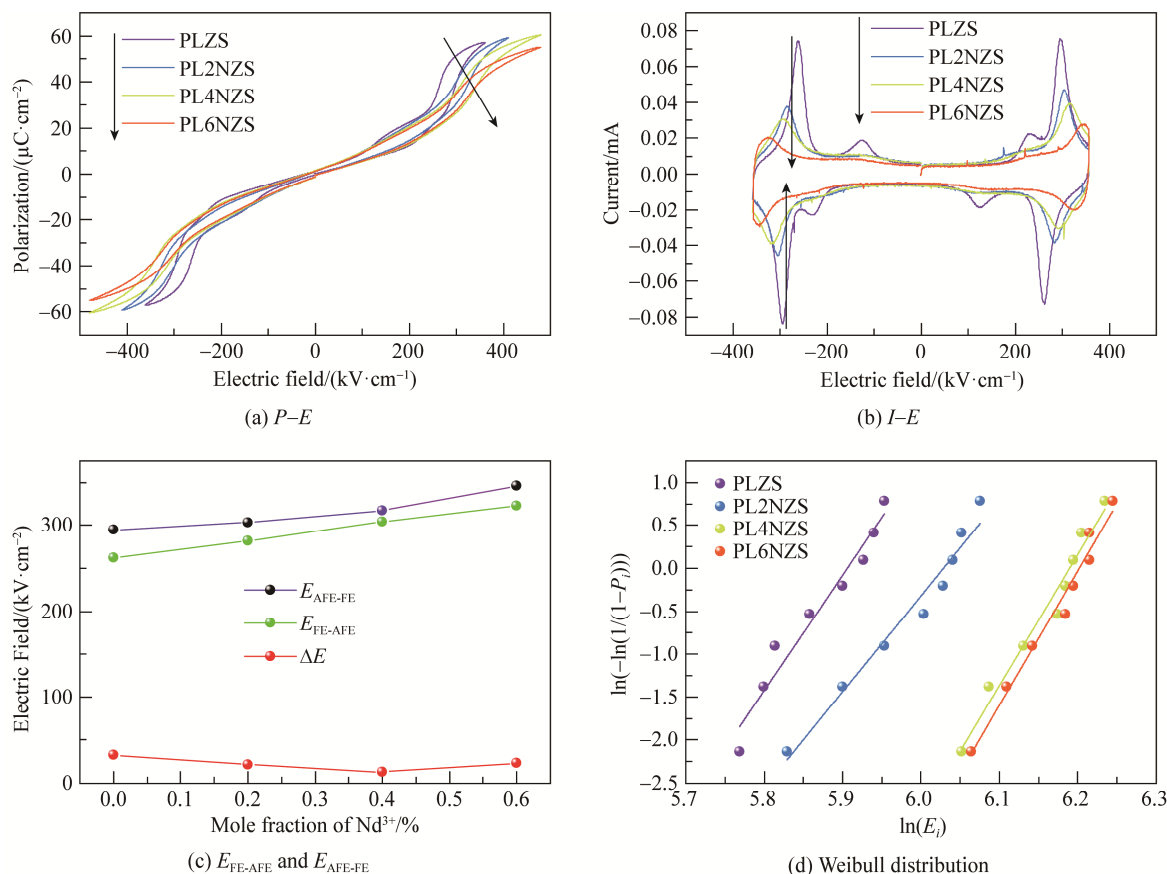
Fig. 3 Dielectric constant and loss as a function of temperature for PL100xNZS antiferroelectric ceramics at 100 kHz

分别为介电常数的升高区域,平台区域和下降区域。在介电常数增加区域,陶瓷主要表现为 AFE,当介电常数到达平台区域时,AFE 相转变为相多胞立方相(MCC),这是由于 AFE 相和 FE 相不稳定相互竞争导致的^[19]。介电常数增加阶段,介电常数随着温度的升高温谱曲线斜率的多次变化,表明 PLZS 存

在多个反铁电相变,稳定性较差。而 PL2NZS, PL4NZS 和 PL6NZS 在介电常数增加阶段并没有发生斜率的变化, Nd^{3+} 掺杂后,在介电增加区域并没有发生多个相变,其稳定性提高。

2.3 储能性能分析

图 4a 为 PL100xNZS 反铁电体陶瓷的 $D-E$ 曲线和其储能密度测试频率为 10 Hz。由图 4a 可见,所有 PL100xNZS 样品均表现为反铁电型电滞回线,随着 Nd^{3+} 掺杂量的增加,同电场下的最大极化强度逐渐降低的同时 $D-E$ 逐渐变细瘦。图 4b 为 PL100xNZS 反铁电体陶瓷电流电压曲线。由图 4b 可见,所有组分陶瓷在第一四象限都有 2 个正电流突变峰和 2 个负电流突变峰,表明陶瓷具有多重相变^[20]。随着反铁电陶瓷 Nd^{3+} 掺杂含量的增加,电流突变峰值所对应的电场强度逐渐增加,表明陶瓷的反铁电-铁电相变电场逐渐增加。图 4c 为 PL100xNZS 反铁电陶瓷的相转变电场变化图。由图 4c 可见,随着 Nd^{3+} 掺杂量的增加, $E_{\text{AFE-FE}}$ 和铁电-反铁电相变电场 ($E_{\text{FE-AFE}}$) 增加,正负相变电场的差值 ΔE 先增加后减小。 $E_{\text{AFE-FE}}$ 和 $E_{\text{FE-AFE}}$ 的增加表明陶瓷反铁电相的稳定性增强。

图 4 不同 Nd^{3+} 掺杂的 PL100xNZS 陶瓷电学性能Fig. 4 Electrical properties of PL100xNZS ceramics doped with different Nd^{3+}

击穿电场是决定陶瓷储能密度的一个重要因素。一般来说,介电陶瓷的击穿强度可以根据韦伯布尔定律计算^[21-23]:

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

$$Y_i = \ln(-(\ln(1 - P_i))) \quad (6)$$

$$P_i = i / n + i \quad (7)$$

其中: n 和 i 分别为样品总数和样品序号; X_i 和 Y_i 为韦伯布尔分布图的坐标轴; E_i 表示电场的击穿场强,按从小到大分别为 E_1 、 E_2 、 E_3 ... E_n ; P_i 为陶瓷被击穿概率。拟合曲线与 X 轴的交点为该组分样品的击穿场强对应的对数值,斜率为 β 值。由图 4d 可知,PL100xNZS 反铁电陶瓷击穿电场为 365, 415, 487, 493 $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。图 5a 为 PL100xNZS 反铁电体的击穿电场的韦伯布尔分布曲线,韦伯布尔分布曲线的斜率值 β 均大于 11,证明 PL100xNZS 反铁电陶瓷击穿电场分布符合韦伯布尔分布模型。随着 Nd^{3+} 掺杂量的增加,PL100xNZS 的击穿场强不断增加,有利于储能密度的提高。

图 5a 是通过式(2)和式(3)计算得到的 PL100xNZS 陶瓷的储能密度与储能效率图,由图 5a 可见,未

掺杂的陶瓷其储能密度为 $11.7 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$,引入 Nd^{3+} 后,陶瓷的储能密度均有所增强,且所有组分的储能效率均大于 80%。当 Nd^{3+} 掺杂量为 $x=0.04$ 时,陶瓷获得最大有效储能密度为 $14.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$,对应的储能效率为 85%。为了进一步了解 PL4NZS 反铁电体的相变与储能的关系,图 5b 和 5c 分别给出了 PL4NZS 陶瓷不同电场下的 $D-E$ 曲线以及其对应的储能密度与储能效率。由图 5b 可见,PL4NZS 的 $D-E$ 在低电场下,电位移矢量和电场呈线性关系。当电场强度增加到 180 kV/cm 时, $D-E$ 曲线开始变为双电滞回线,表明发生了反铁电-铁电相变。当电场增加到 $300 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时,电位移矢量再次发生突变。由图 5c 可见,其储能密度随着电场的增加逐渐增加,而储能效率则略有下降。为了进一步明确 PL4NZS 陶瓷的场致相变过程,图 5d 给出了 PL4NZS 陶瓷的 $D-E$ 曲线和 $I-E$ 曲线。由图 5d 可见,随着电场的增加,PL4NZS 陶瓷的相结构发生了 2 次相转变,分别为低电场下的 AFE 相转变为 FE(1)相和高电场下的 FE(1)相转为 FE(2)。2 次相变导致陶瓷的电位移矢量显著增强,实现了储能性能的提升。

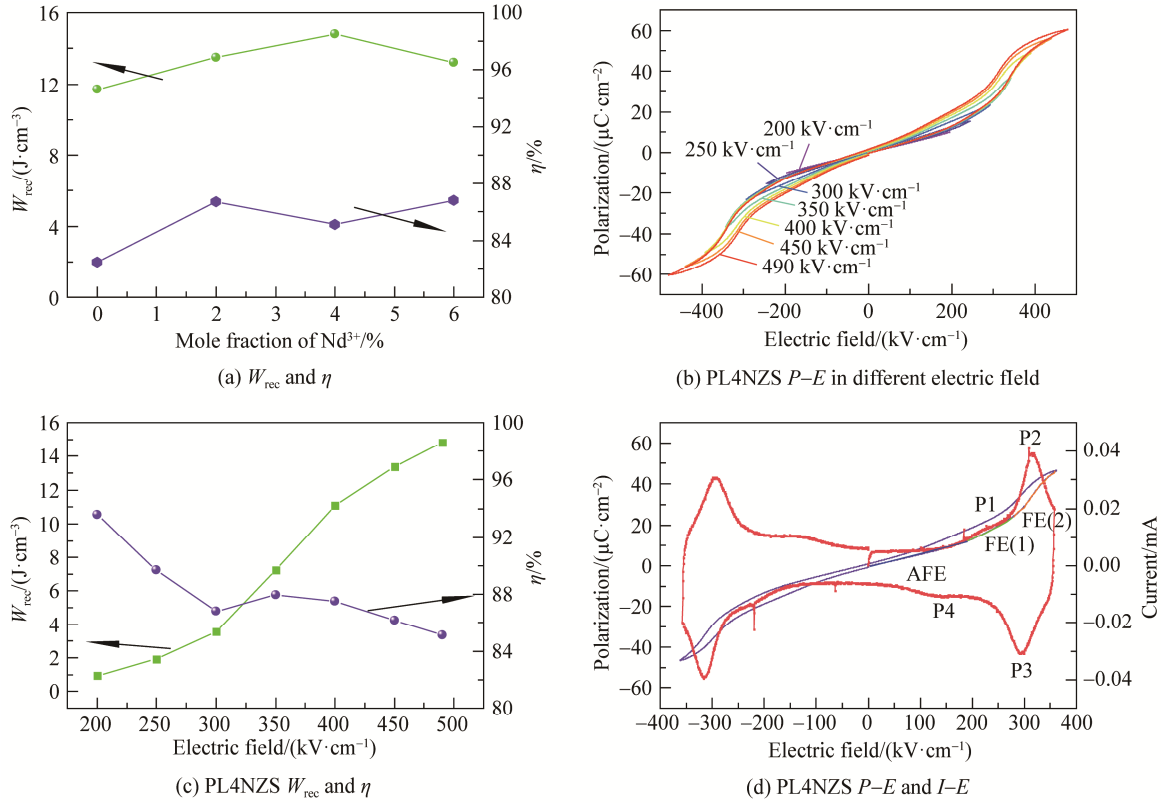


图5 陶瓷储能性能

Fig. 5 Ceramic energy storage performance

图 6a 和图 6b 分别为常温下 PL4NZS 在不同频率的 $D-E$ 图和储能密度与效率图, 测试电场为 $320 kV \cdot cm^{-1}$ 。由图 6a 和图 6b 可见, 在不同的频率下, 陶瓷的 $D-E$ 都显示相同的双电滞回线形状, 陶瓷的储能密度从 $6.18 J \cdot cm^{-3}$ 下降到 $4.88 J \cdot cm^{-3}$, 储能效率从 87% 下降到 82%, 表明该陶瓷的频率稳定性在可接受的范围内。图 6c 和图 6d 为 PL4NZS 在不同温度的 $D-E$ 和有效储能密度和效率图, 电场强度为 $250 kV \cdot cm^{-1}$ 。不同温度的 $D-E$ 均表现为双电滞回线, 随着温度从 $40^\circ C$ 增加到 $100^\circ C$, 陶瓷的电位移矢量不断增加, 这是因为随着温度的增加, 反铁电性下降导致的。相同电场下, 高温状态下陶瓷的电位移矢量更高, 这与之前的文献报道一致^[24]。不同温度所有组分陶瓷的储能效率都在 80% 以上, 具有良好的稳定性。

实际上, 周期为毫秒级的 $D-E$ 电滞回线计算的 W_{rec} 并不能代表电容器的实际储能密度, 因为它的放电时间比实际应用中的放电过程要长得多。基于 R-L-C 电路测量的放电电流更加接近实际应用数值。图 7a 是 PL4NZS 陶瓷不同电场下过阻尼放电电流曲线, 测试的负载电阻为 200Ω 。充放电的储能密度(W_{dis})可以根据焦耳定理计算, 公式如下^[25–26]:

$$W_{dis} = \frac{R \int I^2 dt}{V} \quad (8)$$

其中: I 为测试电流; t 为放电时间; V 为陶瓷体积。PL4NZS 陶瓷在 $300 kV \cdot cm^{-1}$ 的储能密度为 $4.4 J \cdot cm^{-3}$, 与通过测试 $D-E$ 图所计算得到的有效储能密度数值相近。通常用 90% 的能量密度被释放所用的时间 $t_{0.9}$ 来衡量材料放电速率的快慢, PL4NZS 陶瓷的放电速率极快, $t_{0.9}$ 仅为 28 ns。图 7c 和图 7d 分别为 PL4NZS 反铁电体的欠阻尼状态下的放电曲线、电流密度和功率密度曲线。电流密度 I_D 和功率密度 P_D 的计算方式如下:

$$I_D = \frac{I_{max}}{S} \quad (9)$$

$$P_D = \frac{I_{max} \times E}{2S} \quad (10)$$

其中: I_{max} 为欠阻尼放电电流的峰值; E 为电场强度; S 为电极面积, 其大小为 $0.00785 cm^2$ 。随着电场强度从 $100 kV \cdot cm^{-1}$ 增加到 $300 kV \cdot cm^{-1}$, 欠阻尼电流峰值 I_{max} 增加, I_D 和 P_D 也随之迅速增加, 在 $300 kV \cdot cm^{-1}$ 获得极大的电流密度 I_D 为 $3360 A \cdot cm^{-2}$ 和功率密度为 $504 MW \cdot cm^{-3}$ 。综上所述, PL4NZS 是一种具有高储能性能和快速充放电特性的反铁电材料, 在未来存在具有巨大的应用前景。

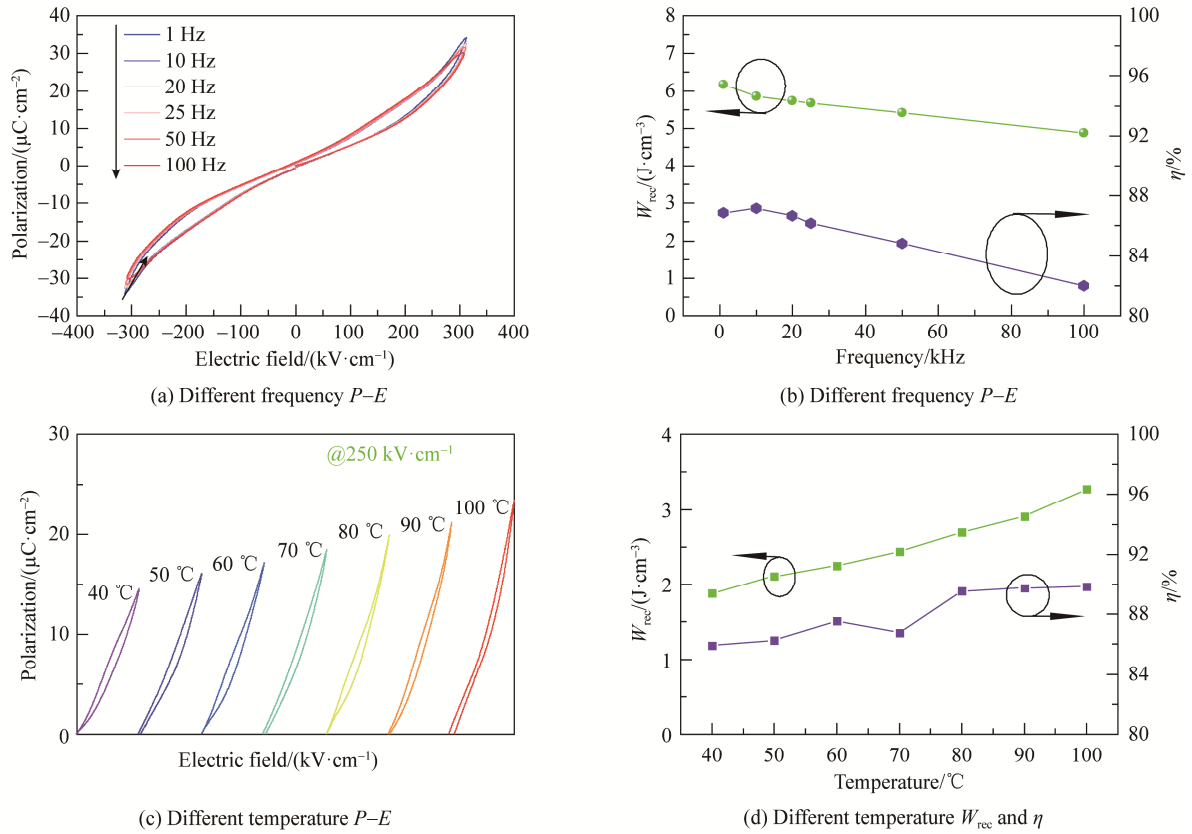


图 6 PL4NZS 反铁电陶瓷稳定性
Fig. 6 Stability of PL4NZS antiferroelectric ceramics

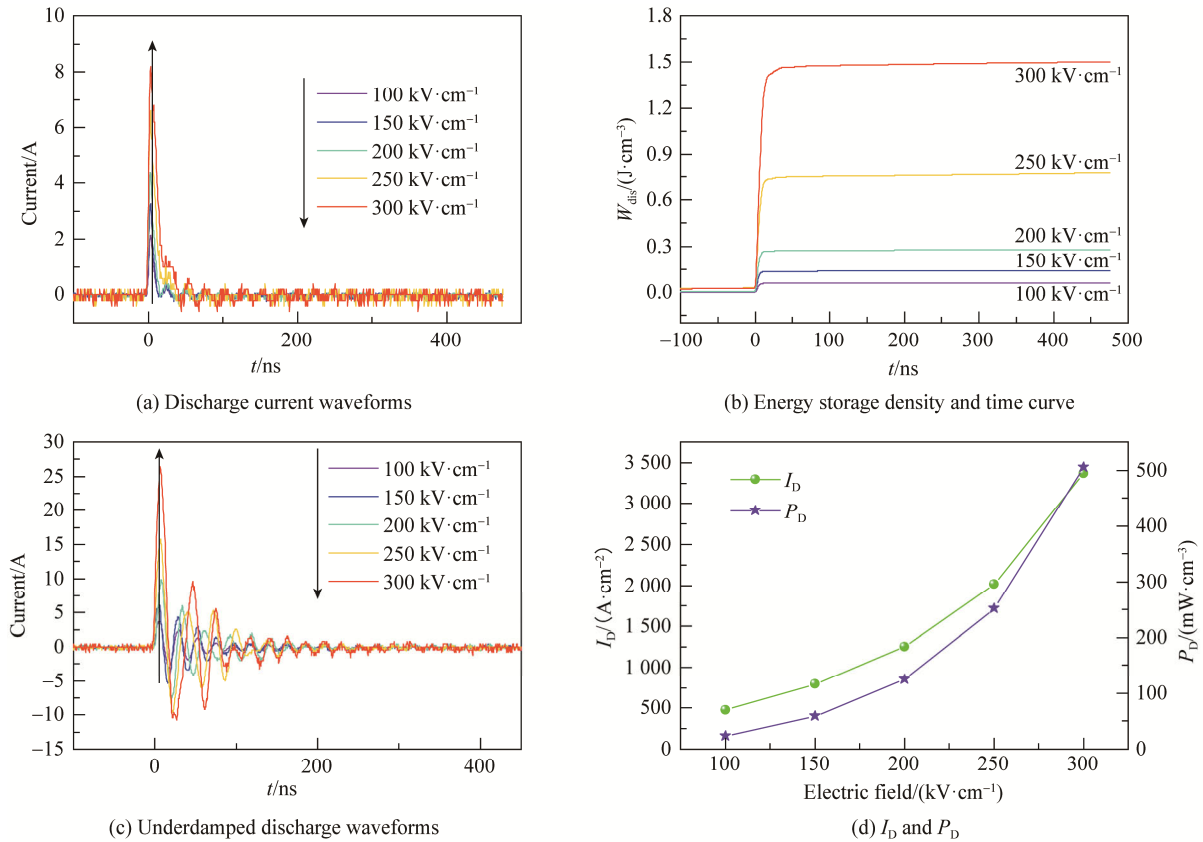


图 7 PL4NZS 反铁电陶瓷的充放电曲线
Fig. 7 Charge and discharge curve of PL4NZS antiferroelectric ceramic

3 结论

采用流延法制备了 PL100xNZS 反铁电陶瓷, 并探究 Nd^{3+} 对陶瓷微观结构、介电性能、铁电性能以及储能性能的影响规律。随着 Nd^{3+} 掺杂量的增加, 陶瓷的晶粒尺寸减小, 击穿强度增加, 反铁电-铁电相变电场提高。当 Nd^{3+} 含量为 $x=0.04$ 时, PL4NZS 陶瓷获得最大储能密度 $14.8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 储能效率为 85%。同时 PL4NZS 反铁电陶瓷具有优异的放电特性 ($W_{\text{dis}}=4.4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, $t_{0.9}=28 \text{ ns}$, $I_D=3\ 360 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $P_D=504 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-3}$), 是一种有前景的脉冲功率电容器。

参考文献:

- [1] 杜金花, 李雍, 孙宁宁, 等. 无机电介质材料储能行为研究现状[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(3): 608–624.
DU Jinhua, LI Yong, SUN Ningning, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(3): 608–624.
- [2] 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.
- [3] CHAO W N, YANG T Q, LI Y X. Achieving high energy efficiency and energy density in PbHfO_3 -based antiferroelectric ceramics[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(47): 17016–17024.
- [4] 王子瑄, 李卓, 张家勇, 等. NaNbO_3 - CaZrO_3 - $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 三元系陶瓷的相结构与储能性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(6): 1530–1540.
WANG Zixuan, LI Zhuo, ZHANG Jiayong, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(6): 1530–1540.
- [5] 周创, 蔡苇, 陈大凯, 等. Tm^{3+} 对 AgNbO_3 反铁电陶瓷微结构和储能性能的影响[J]. 材料导报, 2023, 37(6): 34–39.
ZHOU Chuang, CAI Wei, CHEN Dakai, et al. Mater Rep, 2023, 37(6): 34–39.
- [6] WANG H S, LIU Y C, YANG T Q, et al. Ultrahigh energy-storage density in antiferroelectric ceramics with field-induced multiphase transitions[J]. Adv Funct Materials, 2019, 29(7): 1807321.
- [7] XU R, ZHU Q S, XU Z, et al. PLZST antiferroelectric ceramics with promising energy storage and discharge performance for high power applications[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103: 1831–1838.
- [8] 钟米昌, 路标, 邹艺轩, 等. 固相反应法制备高储能密度及高储能效率的弛豫型反铁电 PLZT 陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(6): 764–770.
ZHONG Michang, LU Biao, ZOU Yixuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(6): 764–770.
- [9] ZHANG Y J, LIU P, QIN Y F, et al. Ultrahigh energy storage density of Ca^{2+} -modified PLZST antiferroelectric ceramics prepared by the tape-casting method[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(7): 4138–4145.
- [10] ZHANG L, PU Y, 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.
- [11] 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.
- [12] GE G L, HUANG K W, WU S H, et al. Synergistic optimization of antiferroelectric ceramics with superior energy storage properties via phase structure engineering[J]. Energy Storage Mater, 2021, 35: 114–121.
- [13] LIU X H, ZHAO Y, SUN N N, et al. Ultra-high energy density induced by diversified enhancement effects in $(\text{Pb}_{0.98-x}\text{La}_{0.02}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})_{0.995}\text{O}_3$ antiferroelectric multilayer ceramic capacitors[J]. Chem Eng J, 2021, 417: 128032.
- [14] LIU X H, ZHU J Y, LI Y, et al. High-Performance PbZrO_3 -based antiferroelectric multilayer capacitors based on multiple enhancement strategy[J]. Chem Eng J, 2022, 446: 136729.
- [15] LIU X H, LI Y, HAO X H. Ultra-high energy-storage density and fast discharge speed of $(\text{Pb}_{0.98-x}\text{La}_{0.02}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})_{0.995}\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics prepared via the tape-casting method[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(19): 11858–11866.
- [16] 杜明超, 蔡苇, 陈大凯, 等. AgNbO_3 基反铁电陶瓷制备及其储能性能改善研究进展[J]. 电子元件与材料, 2023, 42(7): 796–804.
DU Mingchao, CAI Wei, CHEN Dakai, et al. Electron Compon Mater, 2023, 42(7): 796–804.
- [17] 窦占明, 杨莹, 姜胜林. ZnO 对 $(\text{Pb}_{0.915}\text{Ba}_{0.04}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷微结构和储能特性的影响[J]. 电子元件与材料, 2023, 42(2): 165–172.
DOU Zhanming, Yang ying, JIANG Shenglin. Electron Compon Mater, 2023, 42(2): 165–172.
- [18] 徐昌盛, 梁威, 廖付阳, 等. 晶粒尺寸对 $(\text{Pb}_{0.86}\text{La}_{0.07}\text{Sr}_{0.07})(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷的储能性能的影响[J]. 信息记录材料, 2022, 23(4): 29–33.
XU Changsheng, LIANG Wei, LIAO Fuyang, et al. Inf Rec Mater, 2022, 23(4): 29–33.
- [19] LI Z Q, FU Z Q, CAI H H, et al. Discovery of electric devil's staircase in perovskite antiferroelectric[J]. Sci Adv, 2022, 8(14): eab9088.
- [20] 张天富, 司洋洋, 黎意杰, 等. 锆酸铅基反铁电薄膜研究现状与展望[J]. 物理学报, 2023, 72(9): 269–287.
ZHANG Tianfu, SI Yangyang, LI Yijie, et al. Acta Phys Sin, 2023, 72(9): 269–287.
- [21] 叶芬, 江向平, 陈云婧, 等. $(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反铁电陶瓷的介电及储能性能研究[J]. 无机材料学报, 2022, 37(5): 499–506.
YE Fen, JIANG Xiangping, CHEN Yunjing, et al. J Inorg Mater, 2022, 37(5): 499–506.
- [22] SUN H C, XU R, WANG X Z, et al. Energy storage properties of PLZST-based antiferroelectric ceramics with glass additives for low-temperature sintering[J]. Ceram Int, 2023, 49(2): 2591–2599.
- [23] SUN H C, XU R, ZHU Q S, et al. Low temperature sintering of PLZST-based antiferroelectric ceramics with Al_2O_3 addition for energy storage applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(4): 1380–1387.
- [24] LIU X H, LI Y, SUN N N, et al. High energy-storage performance of PLZS antiferroelectric multilayer ceramic capacitors[J]. Inorg Chem Front, 2020, 7(3): 756–764.
- [25] XU R, WANG M J, ZHU Q S, et al. Achieving higher dynamic discharge energy and power density in PLZST antiferroelectrics with lower quasi-static recoverable energy density via tuning the phase transition properties[J]. Appl Phys Lett, 2022, 121(8): 082901.
- [26] ZHAO M Y, WANG J, ZHANG J, et al. Ultrahigh energy storage performance realized in AgNbO_3 -based antiferroelectric materials via multiscale engineering[J]. J Adv Ceram, 2023, 12(6): 1166–1177.

Effect of Nd^{3+} Doping on Dielectric Properties and Energy Storage Properties of PLZS Antiferroelectrics

JIAO Ande, ZHAO Ye, HAN Pei, SUN Ninging, LU Chunxiao, DU Jinhua, LI Yong, ZHANG Qiwei, HAO Xihong

(Inner Mongolia Key Laboratory of Ferroelectric-Related New Energy Materials and Devices, School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract

Introduction Ceramic-based dielectric capacitors with a high power density are one of the most prospective energy-storage components, compared with Li-ion batteries and super-capacitors. Unfortunately, the energy-storage density of ceramic-based dielectric capacitors is one or two orders of magnitude lower than that of the batteries, which is restricted by the property of dielectric materials. Therefore, developing reliable and high-performance dielectric ceramic is a challenge in the field of dielectric capacitors. Among dielectric ceramics, antiferroelectric (AFE) material is one of the most promising candidates for energy-storage devices since they show a high maximum polarization ($P_{\max}$), low remnant polarization (P_r), and a regulated AFE-ferroelectric (FE) phase transition electric field. Recent efforts are made to enhance energy-storage properties of ceramic by component design, ion-doping and material form construct. However, a superior η is always gained at the cost of a high W_{rec} , becoming a challenge for synergistically achieving a ultrahigh W_{rec} and a superior η .

Methods High-purity Pb_3O_4 ($\geq 95.0\%$, Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China), La_2O_3 ($\geq 99.9\%$, Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China), Nd_2O_3 ($>99.99\%$, Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd., China), ZrO_2 ($\geq 99.0\%$, Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China), and SnO_2 ($\geq 99.5\%$, Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.) were used as raw materials. $\text{Pb}_{0.98-1.5x}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_x(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.995}\text{O}_3$ (PL100xNZS) was selected as a basic system. Nd^{3+} with a small ionic radius (*i.e.*, 1.29 Å) was introduced in PLZS to replace Pb^{2+} (*i.e.*, 1.49 Å) for enhancing electric field-induced $E_{\text{AFE-FE}}$. A $\text{Pb}_{0.98-1.5x}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_x(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.995}\text{O}_3$ component was designed and the ceramics were fabricated by a tape-casting method.

The crystallinity, phase structure and microstructure of PL100xNZS ceramics were analyzed by an X-ray diffractometer (Rigaku Co., Ltd., Japan) and a model TESCAN-MIRA3 field-emission scanning electron microscope (TESCAN Co., Czech). The dielectric properties of the PL100xNZS ceramics were measured by a computer-controlled Agilent E4980A LCR analyzer. The displace-electric field (D - E) hysteresis loops and current density-electric field curve were determined by a ferroelectric measurement system (Radiant Technologies Co., USA). The pulsed charge-discharge behaviors were determined by a model CFD-001 resistance-inductance-capacitance (R-L-C) electric circuit (Guoguo Technology Co., China).

Results and discussion The XRD patterns show that all the samples exhibit a perovskite structure with an orthorhombic phase. The SEM images show that a dense and compact microstructure appears in PL100xNZS ceramics. The average grain size is decreased by doping of Nd^{3+} . The dielectric behavior of PL100xNZS ceramics as a function of temperature measured at 10 kHz and 25–400 °C indicates that there are three stages of dielectric constant with the increase of temperature, *i.e.*, the rising, the plateau and the falling regions, which correspond to the AFE, multicell cubic (MCC) and single-cell cubic (PE_C) phases. The maximum polarization decreases at the same electric field, and the breakdown strength (BDS) increases with the increase of Nd^{3+} content due to the decreased grain size. The antiferroelectric-ferroelectric phase transition electric field ($E_{\text{AFE-FE}}$) increases as the Nd^{3+} content increases, because of a stable antiferroelectric phase. The enhanced BDS and increased $E_{\text{AFE-FE}}$ imply a high energy-storage density. The recoverable energy-storage density and efficiency are critical parameters to characterize the material performance. Herein, the PL4NZS ceramic can be used as a promising energy-storage material because it exhibits a linear-like D - E loop with a large $P_{\max}$ (*i.e.*, 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) and a high BDS (*i.e.*, 490 kV/cm). A large energy storage density of 14.8 J/cm³ is obtained in PL4NZS ceramic with a high efficiency of 85%. The calculated values of W_{rec} and η fluctuate slightly in the range of 6.18–4.88 J/cm³ with increasing the frequency. The discharge waveforms of PL4NZS ceramic at different electric fields are investigated at room temperature with an overdamped R-L-C electric circuit. The maximum value of W_{dis} is 4.4 J/cm³ at 300 kV/cm, and the $t_{0.9}$ is 28 ns. A large $C_{D\max}$ of 3 360 A/cm² and a high $P_{D\max}$ of 504 MW/cm³ are achieved at 300 kV/cm in PL4NZS ceramic, indicating that the PL4NZS ceramic has a great competitiveness in high power system applications.

Conclusions The high energy-storage density and efficiency were realized in designed PL100xNZS ceramics fabricated by a tape-casting technique. The effects of Nd^{3+} doping on the microstructure, dielectric properties, ferroelectric properties and energy storage properties of the ceramics were investigated. The W_{rec} was 14.8 J/cm³ with a giant η of 85% at 490 kV/cm for PL4NZS ceramic. As the temperature increases, W_{rec} and η of PL4NZS ceramic increased slightly. Moreover, a high W_{dis} of 4.4 J/cm³, a large $C_{D\max}$ of 3 360 A/cm² and a high $P_{D\max}$ of 504 MW/cm³ were obtained in PL4NZS ceramic. It was indicated that PL4NZS ceramic could be used as a prospective dielectric material for energy-storage applications.

Keywords PLZS antiferroelectric ceramics; energy storage density; dielectric properties; discharge performance