

铌酸钠基陶瓷的相界调控及储能性能

常 凡, 罗庚光, 罗能能

(省部共建特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室, 广西大学资源环境与材料学院, 南宁 530004)

摘 要: 铌酸钠(NaNbO_3)基无铅陶瓷具有超高的储能密度, 在高功率介电储能电容器领域引起了广泛关注。然而, 纯 NaNbO_3 陶瓷在室温表现为矩形形状的铁电电滞回线, 并伴随着大的回滞和高的剩余极化强度, 往往导致大的能量损耗。为优化 NaNbO_3 的储能性能, 基于相界调控策略采用传统固相法制备了 $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{CaTiO}_3$ ($0.08 \leq x \leq 0.18$) 陶瓷, 并使用 CuO 作为助烧剂。结果表明, 该体系在 $0.09 \leq x \leq 0.16$ 范围内存在因晶体结构改变而引起的多晶型相界区域, 其中相界组分 $0.84\text{NaNbO}_3-0.16\text{CaTiO}_3$ 在 590 kV/cm 时的最大极化强度为 $42.2 \mu\text{C/cm}^2$, 可逆储能密度达到 6.1 J/cm^3 , 储能效率为 77%。同时该陶瓷表现出良好的频率和温度稳定性, 以及优异的放电性能。为铌酸钠基高性能储能电容器材料的开发提供了新思路。

关键词: 铌酸钠; 多晶型相界; 弛豫特性; 储能性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1392-11

网络出版时间: 2024-03-09



随着能源需求的增长和铅元素污染的加剧, 绿色环保的储能器件成为了人们研究的热点。电介质电容器因具有功率密度高、充放电速率快、充放电稳定性好且使用寿命长的优点, 在高功率、脉冲功率系统中展示出巨大的应用优势^[1-3]。然而, 相比于其他储能器件(电池、电化学电容器、飞轮等), 电介质电容器的储能密度和储能效率较低, 这限制了其在储能领域的应用范围^[4-5]。电介质电容器的储能密度和储能效率由电滞回线即($P-E$ 曲线)的积分面积获得, 计算公式为:

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

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

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

式中: W_{tol} 、 W_{rec} 、 P_m 、 P_r 、 E 和 η 分别为总储能密度、可逆储能密度、最大极化强度、剩余极化强度、外加电场和储能效率^[6]。从式(1)~式(3)可知, 要获得高的储能密度和效率, 就要有效增大 P_m 、降低 P_r 和提高击穿电场(E_b)^[7]。

在常用的无铅电介质储能材料中, NaNbO_3 因

具有理论饱和极化强度高和带隙宽的优点, 同时兼具复杂的结构相变, 被认为极具应用潜力^[8-9]。但是, 纯 NaNbO_3 在室温表现为矩形形状的铁电电滞回线, 这不利于获得高的储能密度^[10-12]。为解决该问题, 多数的研究工作集中于通过化学成分修饰以稳定 NaNbO_3 的反铁电相上。Qi 等^[13]在 $\text{NaNbO}_3-\text{BaZrO}_3$ 体系中掺杂少量的 CaZrO_3 后, 该体系反铁电相的稳定性得以增加。Shimizu 等^[14]将不同量的 CaZrO_3 掺杂到 NaNbO_3 中制备了 $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 陶瓷, 并在 120°C 观察到 $0.02 \leq x \leq 0.05$ 的陶瓷表现出明显的反铁电双电滞回线。Liu 等^[15]证明将 CaZrO_3 引入到 $\text{NaNbO}_3(\text{NN})$ 陶瓷中可以稳定其在室温的反铁电性, 并且 $0.96\text{NN}-0.04\text{CaZrO}_3$ 陶瓷在 130 kV/cm 电场下的储能性能最优, 其储能密度和效率分别为 0.55 J/cm^3 和 63%。虽然在上述的工作中均稳定了 NaNbO_3 的反铁电性, 但由于反铁电-铁电相变过程中伴随了较大的回滞, 大部分能量被损失, 最终的改性效果并不理想。

相界区域内的组分通常表现出异常增强的电学性能和弛豫特性, 因此通过组分调控在 NaNbO_3 中构造相界区域也可以达到优化电滞回线、提高极化

收稿日期: 2023-11-08。 修订日期: 2023-12-10。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52072080); 广西杰出青年基金项目(2022GXNSFFA035034)。

第一作者: 常 凡(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 罗能能(1988—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-08. Revised date: 2023-12-10.

First author: CHANG Fan (1998—), female, Master candidate.

E-mail: changfan3286@163.com

Correspondent author: LUO Nengneng (1988—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: luonn1234@163.com

强度的目的^[16-18]。根据构成相界的相变特性, 相界通常被分为准同型相界(MPB)和多晶型相界(PPB)^[19]。MPB 的相结构会随着组分变化但是对温度不敏感, 其多相共存区域在相图上表现为一块近乎垂直的区域, 通常只存在于三方向四方的过渡区域中, 由三方相和四方相共存引起。而 PPB 的不同之处在于, 其多相共存的区域是由具有不同空间群的相结构转变即多晶型相变(PPT)叠加形成^[20], 又因多晶型相变受到温度的影响只存在于特定的温度区间内, 故 PPB 的多相共存区在组分与温度的相图上是倾斜的, 并且相含量也会随着温度而变化。NaNbO₃ 中存在的复杂结构相变使其天然具有构建多晶型相界的优势, 研究表明通过引入 CaTiO₃、SrZrO₃、CaHfO₃、BiScO₃ 等容忍因子小于 NaNbO₃ 的第二组元, 可将 P 相到 R 相的转变温度向室温调制, 有利于构建多相共存的多晶型相界^[21-24]。另外, 异价 A/B 位阳离子的共同掺杂能够显著增大体系的混乱度, 造成大的晶格畸变, 使弛豫特性增强从而减小陶瓷的剩余极化强度。在上述组元中, CaTiO₃ 具有高禁带宽度(~3.4 eV)和击穿场强(理论值高达 ~4 200 kV/cm)^[25], 且电场稳定性优异, 因此将 CaTiO₃ 引入 NaNbO₃ 陶瓷有望显著提升其击穿场强^[26-27]。此外, Tripathi 等^[28]曾报道在 NaNbO₃-CaTiO₃ 体系中存在介电常数异常增大的类 MPB 区域, 而其增大的介电常数也有利于获取更大的极化强度。

另一方面, 钠元素在高温烧结过程中容易挥发, 导致 NaNbO₃ 陶瓷内部形成了大量的空位, 这些空位又会作为半导体载体降低陶瓷的击穿场强^[29-31]。因此, 改善 NaNbO₃ 陶瓷的烧结质量具有重要意义。添加助烧剂是一类兼具高效和低成本的改善陶瓷烧结质量的方法, 本课题组在先前的工作中开展过相关研究, 即 Luo 等^[32]将不同含量的助烧剂 MnO₂ 掺杂到 0.84NaNbO₃-0.16CaTiO₃ (NN-CT16)陶瓷中, 当掺杂量为 1.5%(摩尔分数)时, 陶瓷样品取得了最优的储能性能, 储能密度和效率分别为 5.8 J/cm³ 和 81%。然而, MnO₂ 掺杂改变了 NN-CT16 陶瓷原本的物相结构, 致使相界调控策略未能得到有效应用, 并且 MnO₂ 掺杂明显增大了其平均粒径, 而这不利于获得高的击穿场强。Li 等^[33]发现在具有多晶型相界的 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-BiScO₃ 体系中添加助烧剂 CuO 后, 体系中仍然存在立方-四方类型的多晶型相界, 该相界还表现出增强的弛豫特性和优异的压电性能。Jain 等^[34]发现掺杂 3% (摩尔分数) CuO 的 Ba_{0.8}Sr_{0.1}Ca_{0.1}Ti_{0.95}Zr_{0.05}O₃ 陶瓷, 其击穿场强比纯样

提高了约 19%。基于此, 改用助烧剂 CuO 有望弥补先前工作中的不足。

综合以上讨论, 本工作在使用 CuO 改善烧结质量的条件下, 将 CaTiO₃ 引入到 NaNbO₃ 中构建 (1-x)NaNbO₃-xCaTiO₃ 体系(简写为 NN-CT100x, 0.08≤x≤0.18), 利用 CaTiO₃ 将反铁电 R 相向室温诱导以构建多晶型相界, 进而提升陶瓷的 P_m 并降低其 P_r。本工作借助 X 射线衍射谱、Raman 光谱和介电温谱探究 NN-CT100x 体系中的物相结构变化和多晶型相界, 并结合铁电测试重点分析相界组分的储能性能。结果表明, 相界组分 NN-CT16 表现出增强的 P_m 和弛豫特性, 并在 590 kV/cm 的最大测试电场下表现出优异的储能性能: P_m 为 42.2 μC/cm², W_{rec} 为 6.1 J/cm³, η 为 77%。

1 实验

1.1 样品制备

通过传统固相烧结法制备样品 NN-CT100x 陶瓷(0.08≤x≤0.18)。实验原料均由上海国药集团化学试剂有限公司生产, Na₂CO₃ (≥99.8%, 质量分数, 下同)、Nb₂O₅ (≥99.9%)、CaCO₃ (≥99.0%)、TiO₂ (≥98.0%) 和 CuO (≥99.0%)。首先预合成样品 NN-CT100x 粉体, 即按照化学计量比称好原料装入尼龙罐中, 以氧化锆球为磨球、无水乙醇为介质, 采用行星式球磨机球磨 12 h。将混合均匀的浆料烘干过筛, 在 900 °C 煅烧 6 h。煅烧后的粉末中添加 1.5% (摩尔分数)的 CuO 作为助烧剂以提高陶瓷的烧结质量, 再次球磨 12 h 后出料并烘干过筛。用模具将二次球磨后的粉体压制成直径为 7 mm, 厚度约为 1.2 mm 的圆片, 再在 300 MPa 的冷等静压下进一步致密化处理。最后, 将陶瓷生坯放于箱式电阻炉中升温至 1 050~1 250 °C 烧结 2 h, 接着随炉冷却至室温获得成品陶瓷。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab-3 kW 型, 理学株式会社, 日本)分析陶瓷的相结构, Cu 靶 K_α 线为辐射源, X 射线波长为 1.540 6 Å。采用 Raman 光谱仪(InVia-Reflex 型, 雷尼绍公司, 英国)表征陶瓷的晶格振动。采用变温介电测试系统(DMS-2000, 佰力博科技有限公司, 武汉)测试陶瓷的介电温谱。采用铁电测试仪(TF3000 型, aixACCT 公司, 德国)测试陶瓷的电滞回线 P-E 曲线。采用电容器充放电系统(PK-CPR1901-10015 型, Polyk 科技公司, 美国)测量陶瓷的放电能量密度(W_{dis})。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1a 为样品 NN-CT100 x 在室温的 XRD 谱。由图 1a 可见, 各组陶瓷都是典型的钙钛矿结构, 无二次相生成, 且结晶度良好, 表明各组元能够很好地固溶。从(110)、(200)和(21 $\frac{3}{4}$) 3 个衍射峰的局部放大图看见, 随着 CaTiO $_3$ 含量的增大, 离子半径较小的 Ca $^{2+}$ 和 Ti $^{4+}$ 固溶进晶格会使晶胞体积减小, 导致衍射峰向高角度偏移。 $x=0.08$ 时, 在 32.5°附近存在 3 个分峰(200) $_o$ 、(141) $_o$ 、(020) $_o$ 以及 55.3°附近存在衍射峰(21 $\frac{3}{4}$) $_o$, 以上衍射峰均为反铁电正交 P 相(空间群 $Pbma$)存在的典型特征^[35]。随着 CaTiO $_3$ 含量的增加, (110)处的 3 个分峰逐渐合并为单峰, 而当 $x \geq 0.16$ 时, 该位置的衍射峰再次分裂成 3 个峰, 且 3 个分峰之间的距离变小, 说明此时相结构的正交特性减弱, 该正交结构为顺电 CT 相(空间群 $Pbnm$)^[28]。与此同时, 46.5°附近的(200)衍射峰随着 CaTiO $_3$ 含量的增加, 从左高右低且峰强比为 2:1 的正交 P 相特征峰(202) $_o$ /(080) $_o$ 逐渐转变为左低右高

并最终合并成伪立方特征的单峰(200) $_{pc}$, 进一步证实了陶瓷的相结构从 P 相最终转变为具有伪立方特征的正交 CT 相。从上述 XRD 的演变可知, 样品 NN-CT100 x 体系在 $0.09 \leq x \leq 0.16$ 组分区域内存在一个从 P 相到伪立方相的过渡区域, 该区域为具有复杂相结构变化的多晶型相界区域。

Raman 光谱可以探测短长度范围内的局部离子构型。为进一步确认样品 NN-CT100 x 体系中相界区域组分的晶体结构变化, 在室温对各个组分进行了 Raman 光谱测试, 测试结果如图 1b 所示。在铌酸钠基陶瓷材料中, Raman 光谱的振动模式可分为独立的 A 位阳离子(<150 cm $^{-1}$)、B—O 键(150~400 cm $^{-1}$)和 BO $_6$ 氧八面体(>400 cm $^{-1}$) 3 种振动模式^[36]。由于反铁电 P 相中的 B 位阳离子反向平行位移引起各 B—O 键键长产生了巨大差异, $x \leq 0.09$ 时的陶瓷在低于 400 cm $^{-1}$ 的范围内呈现出典型的多峰特征^[37]。当 $0.09 \leq x \leq 0.16$ 时, A 位阳离子的振动效应和 B—O 键振动范围内的多峰特征逐渐减弱, 同时各 Raman 峰型趋于平缓, 表明组分由反铁电 P 相单相区进入到相界区域。而 $x > 0.16$ 时, 氧八面体 BO $_6$ 的振动模

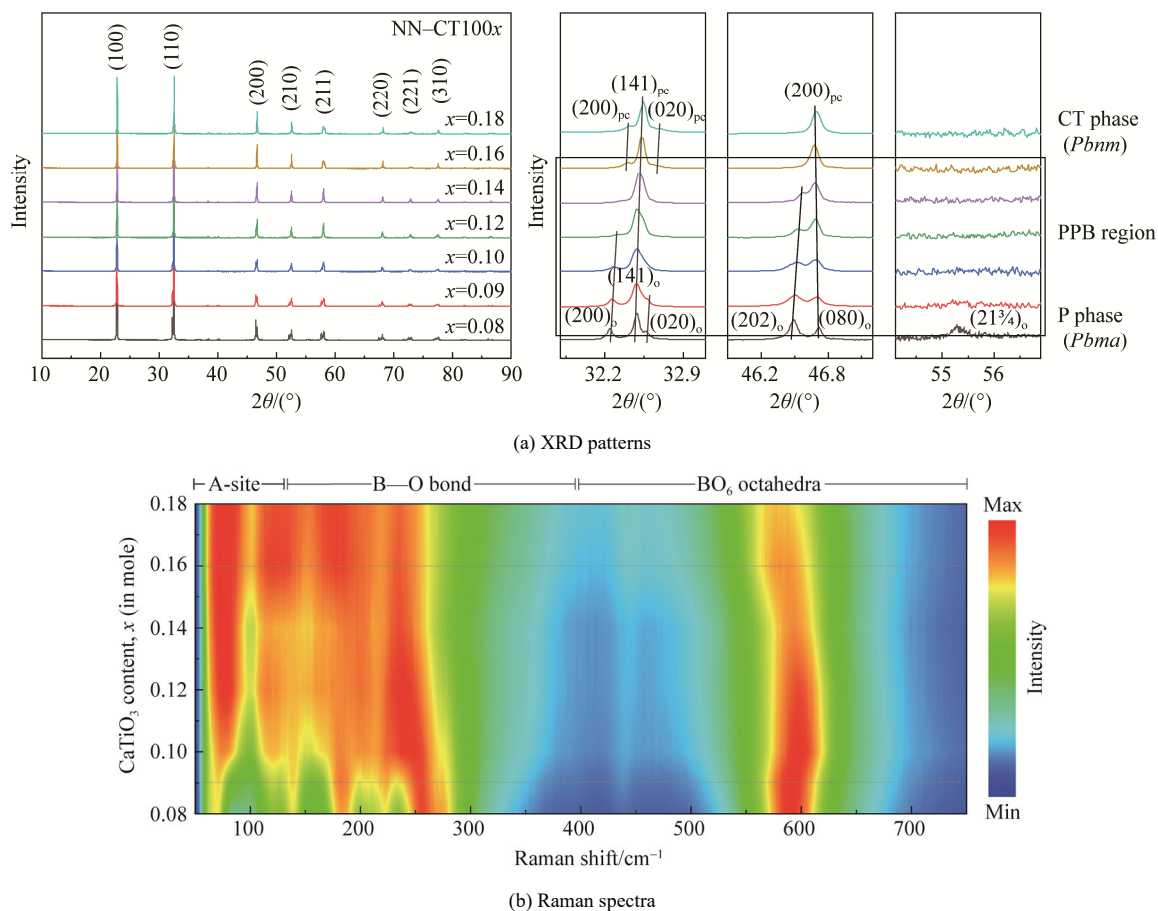


图 1 样品 NN-CT100 x 在室温的 XRD 谱和 Raman 光谱

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns and Raman spectra of NN-CT100 x ceramics at room temperature

式出现软化向低波数移动, 结合 XRD 的分析结果可知, 组分已过渡到 CT 相单相区中。

2.2 介电性能分析

不同的物相结构通常在介电性能上表现出较大的差异。为进一步探究样品 NN-CT100 x 体系中存在的多晶型相变序列, 对各个组分进行了不同频率

下的介电温谱测试, 其中 6 个组分的结果如图 2a~图 2f 所示。当 $x=0.08$ 时, 陶瓷的介电温谱在 195 °C 附近存在 1 个介电异常峰, 该峰对应于反铁电 P 相到反铁电 R 相的转变(T_1), 与 XRD 的分析结果相一致, 表明该组分的物相结构在室温为反铁电 P 相。相较于 $x=0.08$ 的组分, $x=0.09$ 组分的介电温谱发生

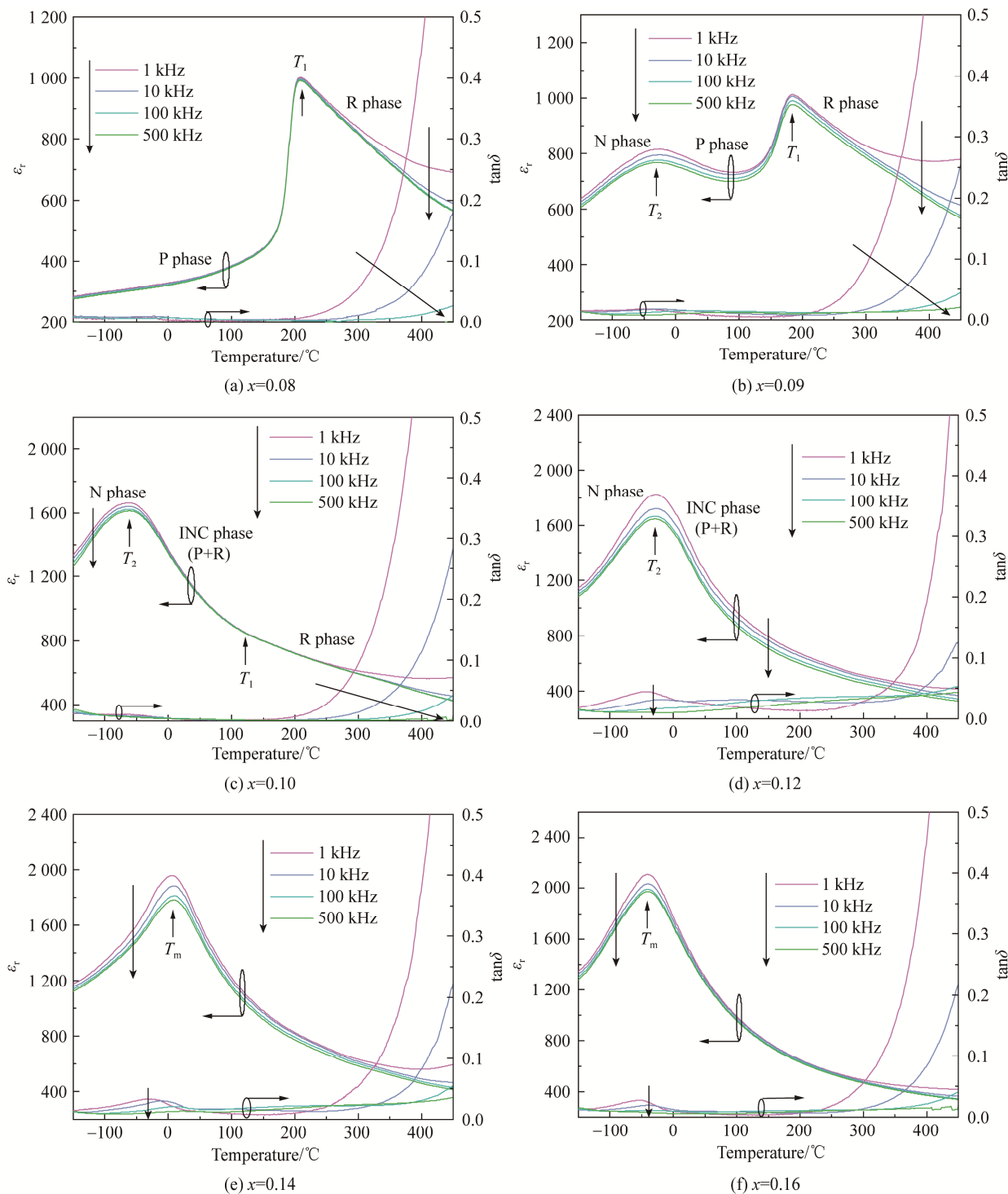


图 2 样品 NN-CT100 x 在不同频率下的介电温谱

Fig. 2 Dielectric-temperature spectra of NN-CT100 x ceramics at different frequencies

了显著变化,即:在 -25°C 附近出现了增强的介电异常峰,该峰对应于铁电 N 相到反铁电 P 相的转变(T_2)。该现象表明此时组分的物相结构发生了变化,组分已经进入到相界区域内,在室温的物相结构不再是单一的 P 相,而且介电温谱上也能观察到可能由多相共存引起的频率色散。当 $x=0.10$ 时,由于 P 相和 R 相的共存导致调制周期的混乱引起了非公度(INC)调制相的出现^[38–39]。非公度调制相的特点是其周期与基本晶体结构的周期之比为无理数,且其周期可以通过改变原子的种类、有序化及位置坐标等进行调控。由于非公度相内部的 180° 畴壁密度较小,畴容易翻转,极化响应快,故通常表现出较为纤细的 P - E 曲线,而这有利于获得高的储能效率^[40]。由图 2c 和图 2d 可见, T_2 处介电峰成为最强峰,而 T_1

处介电峰出现宽化并难以被观察到,这是因为 CaTiO_3 的引入引起了 INC 相区的存在, P 相和 R 相在较宽的温区内共存,而 T_1 的宽化和消失也反映了 2 个反铁电相逐渐转变成 CT 相的过程^[41–42]。

为便于对比分析,图 3a 和图 3b 为各组分在 500 kHz 的介电温谱。由图 3a 和图 3b 可见,随着 CaTiO_3 含量的增大, T_1 和 T_2 呈合并趋势,均向室温移动,表明 P 相区被压缩。在 $x=0.14$ 时, T_1 和 T_2 合并为单个异常峰,该峰代表铁电 N 相到顺电 CT 相的转变(T_m),恰好与 XRD 中 46.5° 附近的衍射峰变化趋势相对应。之后未再发生明显的相变,且 T_m 逐渐向低温移动,表明成分偏离相界区域后进入到稳定的 CT 单相区。值得注意的是, T_1 和 T_2 合并前后, T_2 和 T_m 的移动趋势是完全相反的。

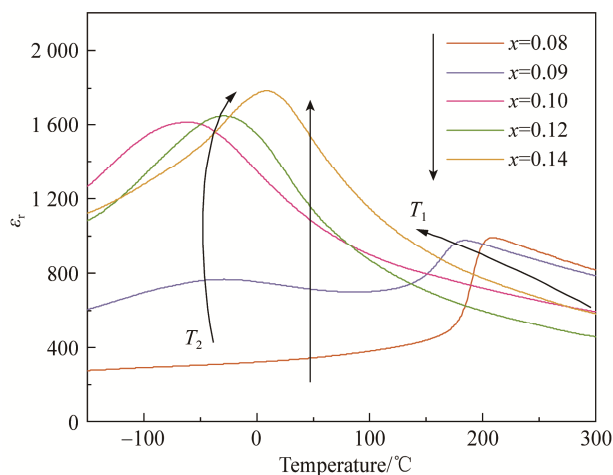
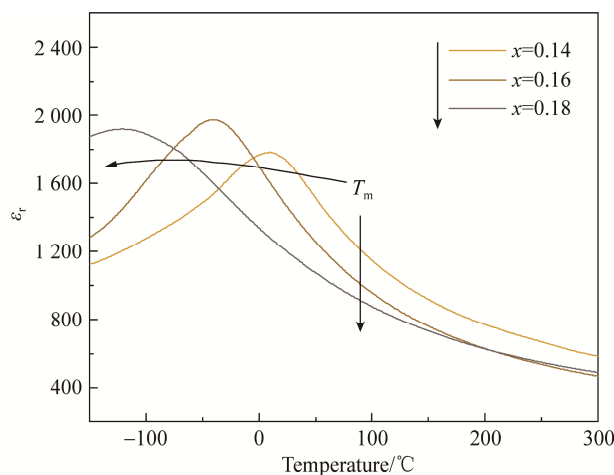
(a) $0.08 \leq x \leq 0.14$ (b) $0.14 \leq x \leq 0.18$

图 3 样品 NN-CT100x 在 500 kHz 的介电温谱对比

Fig. 3 Dielectric-temperature spectra comparison of NN-CT100x ceramics at 500 kHz

另外,在室温介电常数随组分的变化趋势中也能观察到与上述相应的变化,如图 4 所示。 $x=0.08$ 组分的介电常数 ϵ_r 相对较低,这属于反铁电结构的特征。随着组分深入到相界区域,由于铁电 N 相靠近室温以及 INC 相表现出铁电特性, ϵ_r 显著增大,而大的 ϵ_r 有利于获取高饱和极化强度^[43–45]。当组分过渡到 CT 相区后顺电性逐渐增强, ϵ_r 呈线性下降。综合 XRD、Raman 光谱和介电特性的分析,可以进一步确认样品 NN-CT100x 体系中存在多晶型相界区域($0.09 \leq x \leq 0.16$),其具体的相变序列为:反铁电正交 P 相($Pbma$)—铁电非公度调制相(INC 相)—顺电正交 CT 相($Pbnm$)。

2.3 铁电特性及储能性能分析

图 5a 和图 5b 分别为样品 NN-CT100x 的 5 个

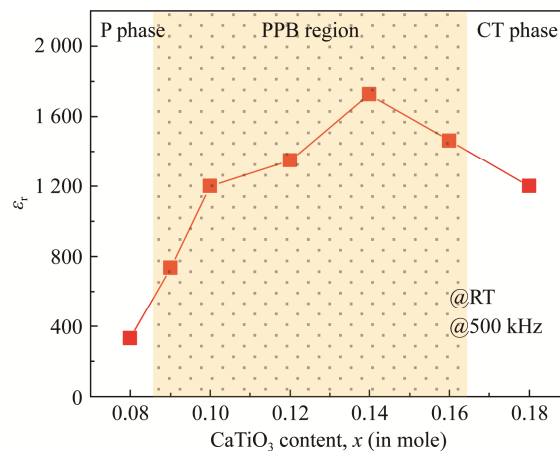


图 4 样品 NN-CT100x 的室温介电常数(ϵ_r)随组分的变化
Fig. 4 Room temperature (RT) dielectric permittivity (ϵ_r) of NN-CT100x ceramics

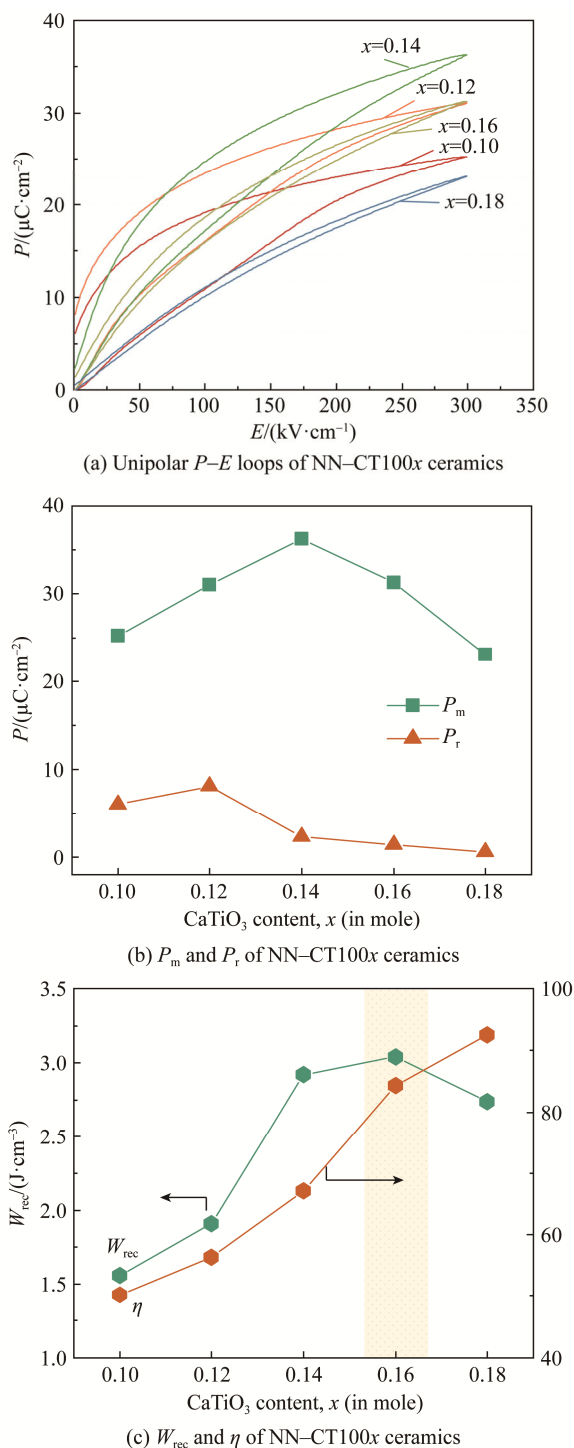


图 5 样品 NN-CT100 x 在 300 kV/cm 的单极 $P-E$ 曲线及其储能性能

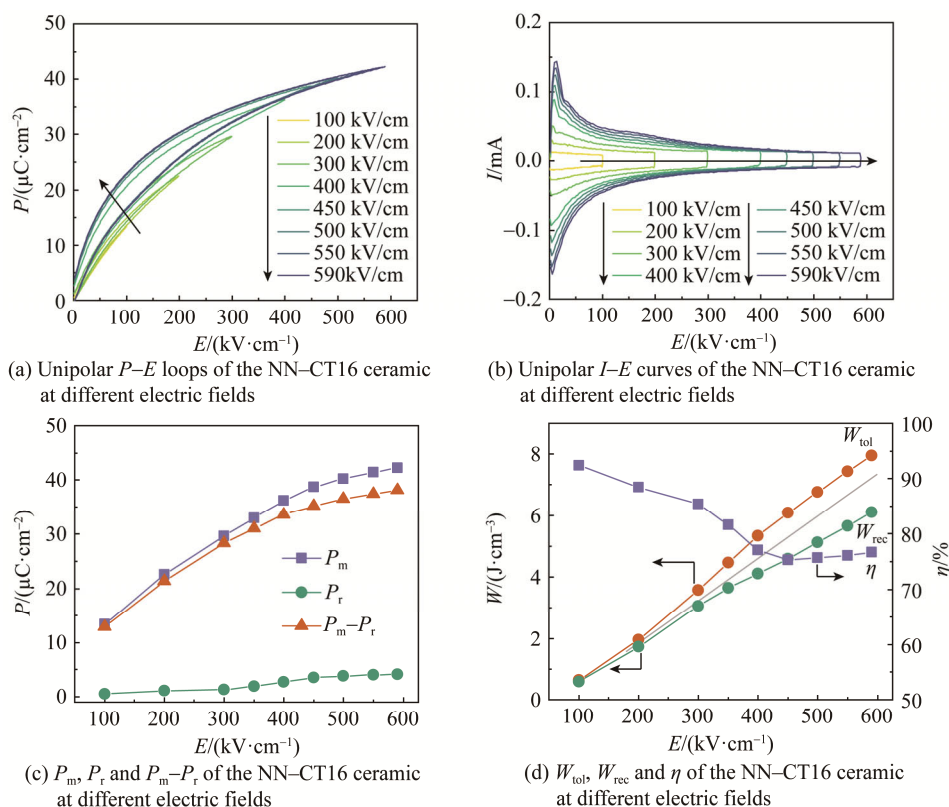
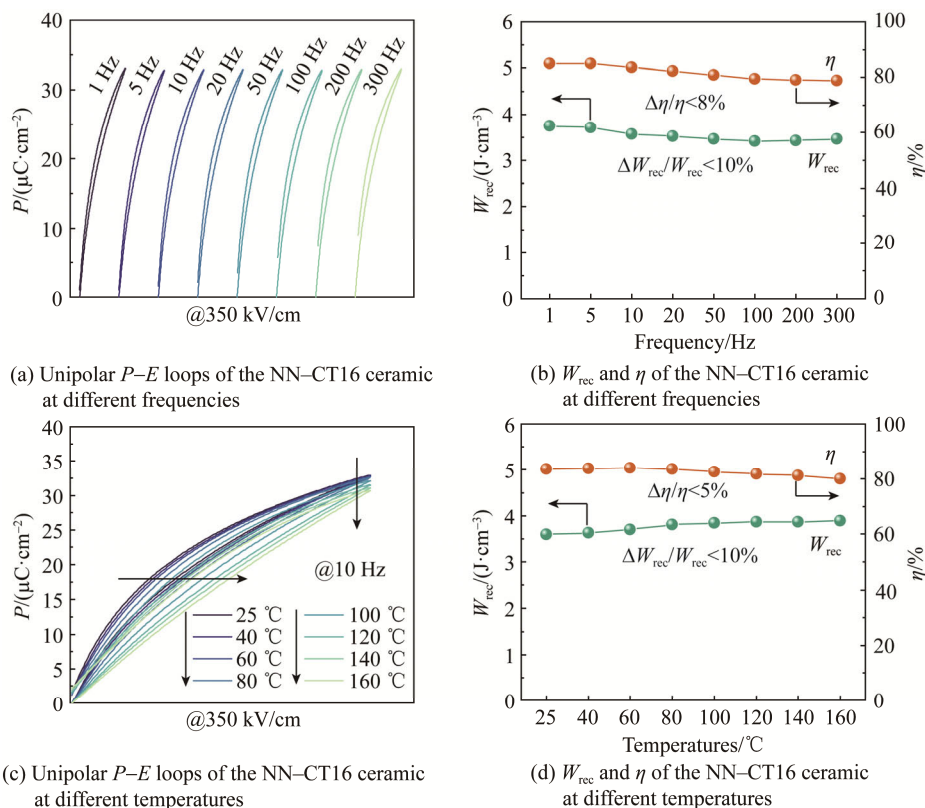
Fig. 5 Unipolar $P-E$ loops of NN-CT100 x ceramics at 300 kV/cm and the corresponding energy storage properties

代表性组分在 300 kV/cm 的单极 $P-E$ 曲线和相应的极化强度变化图。由图 5a 和图 5b 可见, 当 $x=0.10$ 时, 陶瓷表现为束腰型的电滞回线, 并伴随着大的剩余极化强度和回滞。随着 CaTiO_3 含量的增大 ($0.10 < x < 0.14$), $P-E$ 曲线的回滞呈减小趋势, P_r 也

得到显著降低, 表明相界区域组分的弛豫特性因体系混乱度增大而得到增强。而该区域组分的最大极化强度 P_m 反而有所增大, 这可能与该区域内的 INC 相有关。当 $x > 0.14$ 时, $P-E$ 曲线逐渐变瘦, 且 P_m 和 P_r 均大幅降低, 这主要由于相结构开始向顺电 CT 相过渡有关。当 $x=0.18$ 时, 组分已进入到顺电 CT 相区中, $P-E$ 曲线几乎呈现线性, P_m 和 P_r 较低。图 5c 为样品 NN-CT100 x 在 300 kV/cm 的储能密度 W_{rec} 和效率 η 随着 CaTiO_3 含量的变化趋势。 W_{rec} 随着 CaTiO_3 含量的增加呈现先增大后降低的变化趋势, 且在 $x=0.16$ 处取得最大值 $3.04 \text{ J}/\text{cm}^3$, 这进一步说明多相相界对提升储能密度具有重要贡献。值得注意的是, 陶瓷的储能效率随着 CaTiO_3 含量的增加得到大幅提升, 这主要是由于 R 相和伪立方相含量的增加大大降低了体系的 $P-E$ 曲线的回滞和剩余极化强度。

图 6a 和图 6b 分别为样品 NN-CT16 在不同电场下的单极 $P-E$ 和 $I-E$ 曲线。当电场低于 300 kV/cm 时, $P-E$ 曲线的回滞很小, 但 P_m 随外电场的增大而增大, 而 P_r 始终保持着较低值。此后, 随着电场的进一步增大, $P-E$ 曲线的回滞有一定程度的增加, 此时 P_m 在快速增大, 这可能与高电场诱导的反铁电-铁电相变有关。该现象也可以从图 6b 中的 $I-E$ 曲线在 200 kV/cm 附近存在的微小的电流峰得到证实。需要指出的是, 由于该组分处于多相共存区域, 且反铁电相的含量较少, 因此电场只能诱导微弱的反铁电-铁电相变电流峰。值得注意的是, 由图 6c 可见, P_m 随着电场的增大急剧增大, 而 P_r 随电场几乎保持不变, 从而使 $P_m - P_r$ 大幅增加, 这有助于储能性能的提升。图 6d 为样品 NN-CT16 的储能性能随电场的变化情况。由图 6d 可见, W_{tot} 与 W_{rec} 都随着电场的增加快速增大, 两者在 590 kV/cm 的电场下分别达到 $7.95 \text{ J}/\text{cm}^3$ 和 $6.1 \text{ J}/\text{cm}^3$ 。但是, 由于反铁电-铁电相变的存在, 储能效率 η 具有一定程度的降低, 从约 93% 降低到 77%。由此可见, 利用多相共存可以有效提高储能密度, 且储能效率仍然保持在较高的水平。

储能性能的频率和温度稳定性也是衡量电容器储能性能的重要指标。为了进一步评估样品 NN-CT16 的储能性能稳定性, 在 350 kV/cm 对其变频和变温单极 $P-E$ 曲线进行了测试, 如图 7a 和图 7c 所示。由图 7a 可见, 该组分陶瓷的 $P-E$ 曲线在 1~300 Hz 内无明显变化, 均为细长型。此时, W_{rec} 和 η 的变化率分别 $< 10\%$ 和 $< 8\%$ (图 7b), 表现出优异的频率稳

图 6 样品 NN-CT16 的变电场单极 P - E 、 I - E 曲线及其储能性能Fig. 6 Unipolar P - E loops and unipolar I - E curves of the NN-CT16 ceramic at different electric fields and the corresponding energy storage properties图 7 样品 NN-CT16 在不同频率下的单极 P - E 曲线及储能性能和在不同温度下的单极 P - E 曲线及储能性能Fig. 7 Unipolar P - E loops of the NN-CT16 ceramic at different frequencies and the corresponding energy storage properties; Unipolar P - E loops of the NN-CT16 ceramic at different temperatures and the corresponding energy storage properties

定性。在不同的温度下, 陶瓷的 P - E 曲线的形状变化不大, 最大极化强度 P_m 随温度的升高略有下降, 同时极化饱和向高电场方向移动, 如图 7c 所示。图 7d 为该组分陶瓷在 25~160 °C 的储能密度和效率变化。 W_{rec} 从 3.6 J/cm³ 平缓上升至 3.9 J/cm³, 变化率 < 10%, η 保持在 80% 以上, 变化率 < 5%, 表明该材料具有良好的温度稳定性。

充放电性能是衡量电容器在实际应用时性能的重要指标。为了评估样品 NN-CT16 的充放电性能, 分别测试了其在不同电场和温度条件下的放电电流和放电时间, 如图 8 所示。放电能量密度 W_{dis} 可由式(4)计算:

$$W_{dis} = R \int i(t)^2 dt / V \quad (4)$$

其中: R 为总加载电阻; i 为放电电流; V 为样品体积^[46]。由图 8a 可见, 在不同的电场下, 陶瓷的放电电流随着放电时间的增大在放电初期快速增大, 最

终在各电场下分别达到放电平台。图 8b 为放电电流达到平台后计算出的放电性能随电场的变化图。随着电场的增大, W_{dis} 由 0.6 J/cm³ 稳步上升至 5.5 J/cm³, 最大 W_{dis} 值 5.5 J/cm³ 达到了相同电场下的 W_{rec} 的 98%, 且 W_{dis} 与 W_{rec} 的整体比值在 90% 以上, 呈现出很好的一致性, 说明该陶瓷在不同电场下具有稳定的真实储能密度。此外, 释放 90% 储能密度所需的时间 $t_{0.9}$ 均低于 8 μ s, 说明其具有高的放电速率。与此同时, $t_{0.9}$ 随电场的增大呈现降低的趋势, 可能是高电场易于使电畴快速响应, 从而加快了放电速率。图 8c 为 350 kV/cm 的固定电场下, 样品 NN-CT16 在不同温度的放电电流随时间的变化。由图 8c 可见, 陶瓷的放电电流随着放电时间的增大在放电初期快速增大, 最终达到放电平台, 但平台电流随温度的升高略有降低。由图 8d 可见, W_{dis} 由 25 °C 时的 3.6 J/cm³ 略微上升至 160 °C 时的 3.9 J/cm³, 但变化率 < 10%, 与 P - E 曲线的测试结果基本一致, 说明其具有较好

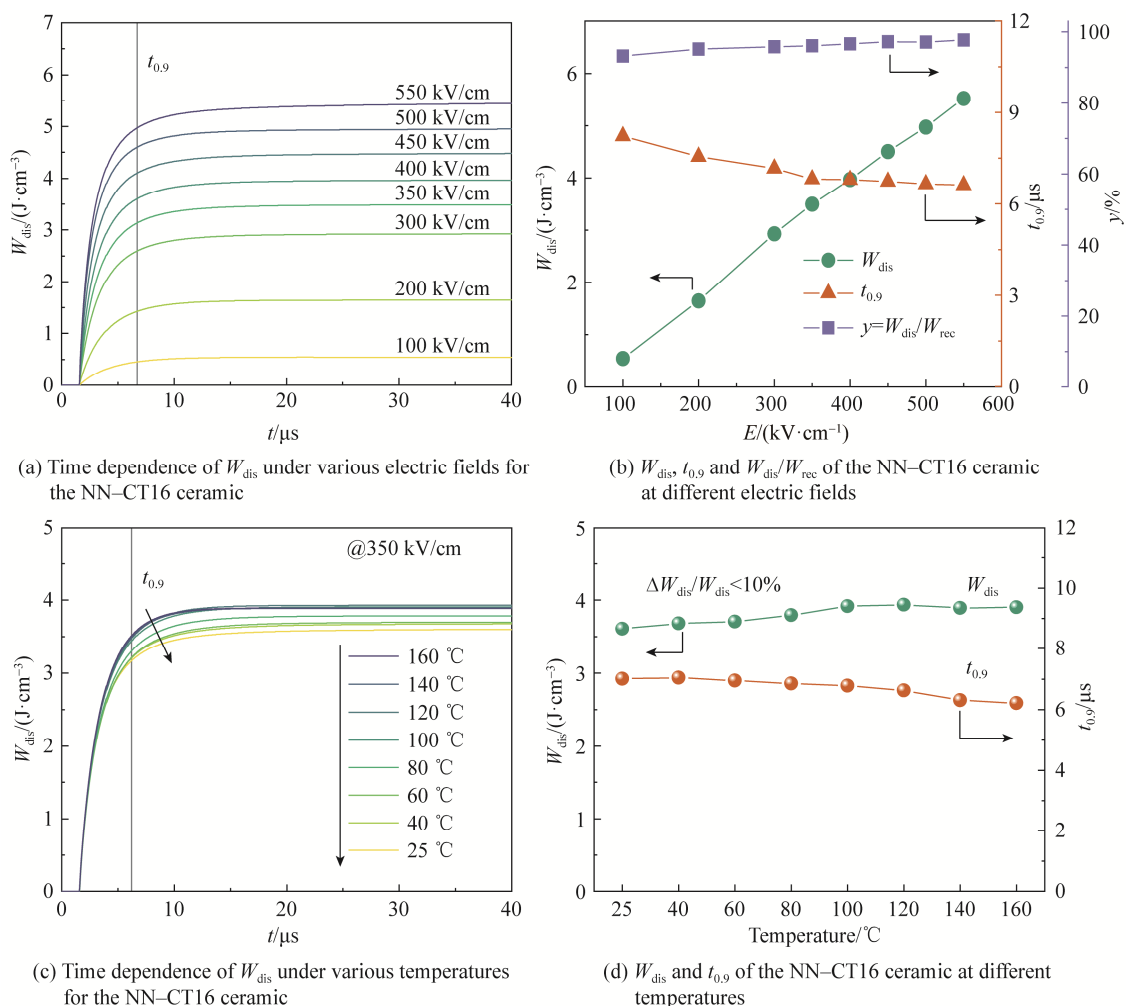


图 8 样品 NN-CT16 的变电场、变温充放电性能

Fig. 8 Charge-discharge properties of the NN-CT16 ceramic at different electric fields, temperatures

的温度稳定性。同时,陶瓷的放电时间 $t_{0.9}$ 随温度上升略有降低,说明其随温度升高放电速率更快,这可能与电畴在高温下更容易翻转有关。

3 结论

1) 采用传统固相法制备了纯相的 NN-CT100 x 陶瓷。当 $0.09 \leq x \leq 0.16$, 该体系存在因多相共存引起的多晶型相界区域,其室温下的多晶型相变序列为“反铁电正交 P 相(*Pbma*)–铁电非公度调制相(INC 相)–顺电正交 CT 相(*Pbnm*)”。

2) 采用相界调控的方法,有效提高了 NaNbO₃ 陶瓷的储能性能,其中样品 NN-CT16 在设计组分中的综合储能性能最优, E_b 高达 590 kV/cm, P_m 为 42.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, W_{rec} 为 6.1 J/cm³, η 为 77%,

3) 当频率在 1~300 Hz 变化和温度在 25~160 °C 变化时,样品 NN-CT16 表现出良好的频率稳定性(W_{rec} 变化率<10%, η 变化率<8%)和温度稳定性(W_{rec} 变化率<10%, η 变化率<5%),且其放电时间 $t_{0.9}$ <8 μs , 表明其是一种具有应用前景的电介质储能材料。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] ZHANG L, PU Y P, CHEN M, et al. Design strategies of perovskite energy-storage dielectrics for next-generation capacitors[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(14): 5713–5747.
- [3] 杨敏铮, 江建勇, 沈洋. 高能量密度介电储能材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1249–1262.
YANG Minzheng, JIANG Jianyong, SHEN Yang. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1249–1262.
- [4] 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.
- [5] HE Q F, SUN K, SHI Z C, et al. Polymer dielectrics for capacitive energy storage: From theories, materials to industrial capacitors[J]. Mater Today, 2023, 68: 298–333.
- [6] CHE Z Y, MA L, LUO G G, et al. Phase structure and defect engineering in (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based relaxor antiferroelectrics toward excellent energy storage performance[J]. Nano Energy, 2022, 100: 107484.
- [7] 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.
- [8] YANG D, GAO J, SHU L, et al. Lead-free antiferroelectric niobates AgNbO₃ and NaNbO₃ for energy storage applications[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(45): 23724–23737.
- [9] 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(6): 1530–1540.
WANG Zixuan, LI Zhuo, ZHANG Jiayong, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(6): 1530–1540.
- [10] CHEN J, FENG D. TEM study of phases and domains in NaNbO₃ at room temperature[J]. Phys Status Solidi A, 1988, 109(1): 171–185.
- [11] XU Y H, HONG W, FENG Y J, et al. Antiferroelectricity induced by electric field in NaNbO₃-based lead-free ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(5): 052903.
- [12] ZHANG M H, ZHAO C H, FULANOVIĆ L, et al. Revealing the mechanism of electric-field-induced phase transition in antiferroelectric NaNbO₃ by *in situ* high-energy X-ray diffraction[J]. Appl Phys Lett, 2021, 118(13): 132903.
- [13] QI H, ZUO R Z. Evolving antiferroelectric stability and phase transition behavior in NaNbO₃-BaZrO₃-CaZrO₃ lead-free ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(7): 2318–2324.
- [14] SHIMIZU H, GUO H Z, REYES-LILLO S E, et al. Lead-free antiferroelectric: $x\text{CaZrO}_3-(1-x)\text{NaNbO}_3$ system ($0 \leq x \leq 0.10$)[J]. Dalton Trans, 2015, 44(23): 10763–10772.
- [15] LIU Z Y, LU J S, MAO Y Q, et al. Energy storage properties of NaNbO₃-CaZrO₃ ceramics with coexistence of ferroelectric and antiferroelectric phases[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(15): 4939–4945.
- [16] CHEN Z G, MAO S F, MA L, et al. Phase engineering in NaNbO₃ antiferroelectrics for high energy storage density[J]. J Materiomics, 2022, 8(4): 753–762.
- [17] 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.
- [18] 周明星. 铌酸钠基无铅铁电陶瓷的制备、结构及性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.
ZHOU Mingxing. Study on preparation, structure and properties of sodium niobate-based lead-free ferroelectric ceramics[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [19] 祁核. 铌酸钠基无铅压电陶瓷的介电弛豫调控、机电性能及其结构机理研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
QI He. Study on dielectric relaxation regulation, electromechanical properties and structural mechanism of sodium niobate-based lead-free piezoelectric ceramics[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.
- [20] FU J, ZUO R Z, WANG X H, et al. Phase transition characteristics and piezoelectric properties of compositionally optimized alkaline niobate based ceramics[J]. J Alloys Compd, 2009, 486(1/2): 790–794.
- [21] GUO H Z, SHIMIZU H, MIZUNO Y, et al. Strategy for stabilization of the antiferroelectric phase (*Pbma*) over the metastable ferroelectric phase (*P21ma*) to establish double loop hysteresis in lead-free (1- x)NaNbO₃- x SrZrO₃ solid solution[J]. J Appl Phys, 2015, 117(21): 214103.
- [22] GAO L S, GUO H Z, ZHANG S J, et al. A perovskite lead-free antiferroelectric $x\text{CaHfO}_3-(1-x)\text{NaNbO}_3$ with induced double hysteresis loops at room temperature[J]. J Appl Phys, 2016, 120(20): 204102.
- [23] GAO L S, GUO H Z, ZHANG S J, et al. Stabilized antiferroelectricity in $x\text{BiScO}_3-(1-x)\text{NaNbO}_3$ lead-free ceramics with established double hysteresis loops[J]. Appl Phys Lett, 2018, 112(9): 092905.
- [24] YE J M, WANG G S, CHEN X F, et al. Effect of rare-earth doping on the dielectric property and polarization behavior of antiferroelectric sodium niobate-based ceramics[J]. J Materiomics, 2021, 7(2): 339–346.
- [25] ZHOU H Y, LIU X Q, ZHU X L, et al. CaTiO₃ linear dielectric ceramics with greatly enhanced dielectric strength and energy storage density[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(5): 1999–2008.
- [26] NIKOLIĆ J, PAVIĆ L, ŠANTIĆ A, et al. Novel insights into electrical

- transport mechanism in ionic-polaronic glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(3): 1221–1235.
- [27] KIM C, PILANIA G, RAMPRASAD R. From organized high-throughput data to phenomenological theory using machine learning: the example of dielectric breakdown[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(5): 1304–1311.
- [28] TRIPATHI S, PANDEY D, MISHRA S K, et al. Morphotropic phase-boundary-like characteristic in a lead-free and non-ferroelectric $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{CaTiO}_3$ system[J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(5): 052104.
- [29] SHI R K, PU Y P, WANG W, et al. A novel lead-free $\text{NaNbO}_3-\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics system for energy storage application with excellent stability[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 815: 152356.
- [30] HUSSAIN A, NAWAZ S, JABEEN N, et al. Enhanced ferroelectric and piezoelectric response by MnO_2 added $\text{Bi}_{0.5}(\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.8})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. *J Solid State Chem*, 2022, 306: 122716.
- [31] 李明阳, 曹嘉宁, 王梦凯, 等. Bi_2O_3 掺杂对 NaNbO_3 无铅陶瓷储能性能的研究[J]. 黄河科技学院学报, 2022, 24(11): 26–29.
LI Mingyang, CAO Jianing, WANG Mengkai, et al. *J Huanghe S&T Coll*, 2022, 24(11): 26–29.
- [32] LUO G G, ZHUANG D Y, YANG K H, et al. Enhanced comprehensive energy storage properties in NaNbO_3 -based relaxor antiferroelectric via MnO_2 modification[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2023, 34(18): 1444.
- [33] LI X H, JIANG M, LIU J, et al. Phase transitions and electrical properties of $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiScO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics with a CuO sintering aid[J]. *Phys Status Solidi A*, 2009, 206(11): 2622–2626.
- [34] JAIN A, WANG Y G, WANG N, et al. Critical role of CuO doping on energy storage performance and electromechanical properties of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(11): 18800–18812.
- [35] DOU M X, FU J, ZUO R Z. Electric field induced phase transition and accompanying giant poling strain in lead-free $\text{NaNbO}_3-\text{BaZrO}_3$ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(9): 3104–3110.
- [36] QI H, XIE A W, FU J, et al. Emerging antiferroelectric phases with fascinating dielectric, polarization and strain response in $\text{NaNbO}_3-(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free binary system[J]. *Acta Mater*, 2021, 208: 116710.
- [37] XIE A W, FU J, ZUO R Z, et al. $\text{NaNbO}_3-\text{CaTiO}_3$ lead-free relaxor antiferroelectric ceramics featuring giant energy density, high energy efficiency and power density[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132534.
- [38] TRIPATHI S, MISHRA S K, KRISHNA P S R, et al. Morphotropic phase transition in a lead-free system $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{CaTiO}_3$ [J]. *Acta Cryst Sect A*, 2011, 67(a1): C672.
- [39] SHAKHOVOY R A, RAEVSKAYA S I, SHAKHOVAYA L A, et al. Ferroelectric Q and antiferroelectric P phases' coexistence and local phase transitions in oxygen-deficient NaNbO_3 single crystal: Micro-Raman, dielectric and dilatometric studies[J]. *J Raman Spectrosc*, 2012, 43(8): 1141–1145.
- [40] GE G L, SHI C, CHEN C K, et al. Tunable domain switching features of incommensurate antiferroelectric ceramics realizing excellent energy storage properties[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(24): 2201333.
- [41] WANG X J, WANG X Z, HUAN Y, et al. A combined optimization strategy for improvement of comprehensive energy storage performance in sodium niobate-based antiferroelectric ceramics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(7): 9330–9339.
- [42] WEI K, DUAN J H, ZHOU X F, et al. Achieving ultrahigh energy storage performance for NaNbO_3 -based lead-free antiferroelectric ceramics via the coupling of the stable antiferroelectric R phase and nanodomain engineering[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(41): 48354–48364.
- [43] 黄佳佳, 张勇, 陈继春. 高储能密度介电材料研究的进展[J]. 材料导报, 2009, 23(增刊 1): 307–312.
HUANG Jiajia, ZHANG Yong, CHEN Jichun. *Mater Rep*, 2009, 23(Suppl 1): 307–312.
- [44] LIU W F, REN X B. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(25): 257602.
- [45] LIU W B, ZHENG T, RUAN X Z, et al. Synergy of lead vacancies and morphotropic phase boundary to promote high piezoelectricity and temperature stability of PBZTN ceramics[J]. *J Mater Sci Technol*, 2023, 137: 1–7.
- [46] XU R, XU Z, FENG Y J, et al. Evaluation of discharge energy density of antiferroelectric ceramics for pulse capacitors[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 109(3): 032903.

Phase Boundary Modulation and Energy Storage Properties of NaNbO_3 -Based Ceramics

CHANG Fan, LUO Gengguang, LUO Nengneng

(State Key Laboratory of Featured Metal Materials and Life-Cycle Safety for Composite Structures, School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Extended Abstract

Introduction Lead-free sodium niobate (NaNbO_3) based ceramics with a superior energy storage density have attracted recent attention in high power dielectric energy storage applications. However, a pure NaNbO_3 (NN) ceramic exhibits a square-like square hysteresis loop associating with a large hysteresis and a high remnant polarization at room temperature, leading to a high energy dissipation. In general, stabilizing the antiferroelectricity in NN ceramic is one of the effective measures to solve the problems above. However, despite efforts are made on this measure, the large hysteresis is still kept due to the existence of antiferroelectric-ferroelectric phase transition. The compositions in the phase boundary region usually exhibit abnormally enhanced electrical properties and relaxation characteristics, thus constructing a phase boundary region in NN through composition modulation is another promising method. Moreover, sodium element volatilizes inevitably during the high-temperature and long-time sintering process, giving rise to a poor sintering quality in NN system, which is not beneficial to achieving superior energy storage performance. In this

paper, $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{CaTiO}_3$ (NN-CT100x, $0.08 \leq x \leq 0.18$) ceramics were prepared by a conventional solid-state method with CuO as a sintering aid. The phase structure and polymorphic phase boundary in NN-CT100x system were investigated, and the energy storage performance of compositions in the phase boundary region was analyzed.

Materials and method For the synthesis of NN-CT100x powder, Na_2CO_3 ($\geq 99.8\%$, in mass fraction, the same below), Nb_2O_5 ($\geq 99.9\%$), CaCO_3 ($\geq 99.0\%$), TiO_2 ($\geq 98.0\%$) and CuO ($\geq 99.0\%$) were used as raw materials (Shanghai Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China). The raw materials were weighed/mixed according to the stoichiometric ratio and ground with anhydrous ethanol in a ball mill with zirconia balls for 12 h. After dried and sieved, the powder was calcined at 900°C for 6 h. The calcined powders were mixed with 1.5% (in mole fraction) of CuO as a sintering aid and further ground for 12 h. The ground powder was hand-pressed into discs with the diameter of 7 mm and the thickness of 1.2 mm and then further densified by cold isostatic pressing at 300 MPa for 30 min. The NN-CT100x discs were sintered at $1\,050\text{--}1\,250^\circ\text{C}$ for 2 h.

Results and discussion Based on the results by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and dielectric behavior, an ‘antiferroelectric P phase (orthorhombic, *Pbma*)–ferroelectric INC phase–paraelectric CT phase (orthorhombic, *Pbnm*)’ polymorphic phase boundary (PPB) region exists as $0.09 \leq x \leq 0.16$ when CaTiO_3 content increases. The polarization exhibits an enhancement in compositions within this PPB region. The optimum comprehensive energy storage performance is obtained as $x=0.16$, having the energy storage density (W_{rec}) of 3.04 J/cm^3 and efficiency (η) of 84.4% at 300 kV/cm, respectively. The difference between the maximum polarization (P_{m}) and the remnant polarization (P_{r}) of the NN-CT16 ceramic increases as the electric field increases, thus obtaining an admirable energy storage performance. This composition is in the PPB region and contains a few antiferroelectric phases. These antiferroelectric phases are easily transformed into ferroelectric phases at high electric fields, which η reduces from 92.4% to 77.0%. The NN-CT16 composition has a high P_{m} of $42.2\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, a high W_{rec} of 6.1 J/cm^3 and η of 77% at 590 kV/cm. For the NN-CT16 ceramic, W_{rec} and η both exhibit a frequency stability at 1–300 Hz, with minimal variations of $<10\%$ and $<8\%$, respectively. Furthermore, the W_{rec} and η also demonstrate temperature-insensitive characteristics at $25\text{--}160^\circ\text{C}$, with small variations of $<10\%$ and $<5\%$, respectively. The discharge energy density (W_{dis}) of the NN-CT16 ceramic increases and reaches a plateau in a short time. The $t_{0.9}$ (time at which 90% of the stored energy is released) is less than 8 μs . Moreover, the $t_{0.9}$ decreases with the increasing electric field or temperature, indicating the discharge rate accelerates, which is probably ascribed to domains respond quickly and switch more easily at high electric fields or high temperatures.

Conclusions Based on the phase boundary modulation strategy, the NN-CT100x ($0.08 \leq x \leq 0.18$) ceramics were designed and prepared via introducing CaTiO_3 into NN with CuO as a sintering aid. The polarization of the compositions in the phase boundary region was enhanced. The NN-CT16 ceramic exhibited a high maximum polarization of $42.2\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, a high energy storage density of 6.1 J/cm^3 and an energy efficiency of 77% at 590 kV/cm. It also exhibited a good frequency/ temperature stability and an excellent discharge performance. This ceramic could be used as a promising dielectric energy storage material.

Keywords sodium niobate; polymorphic phase boundary; relaxation characteristics; energy storage performance