

Zr 掺杂改性 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.91}\text{Pr}_{0.02}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ 无铅铁电陶瓷的储能行为

李晓伟^{1,2,3}, 安胜利^{1,2}, 李 雍², 韩 沛^{2,3}

(1. 北京科技大学 生态与冶金学院, 北京 100083)

(2. 内蒙古科技大学 铁电新能源材料与器件重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

(3. 内蒙古科技大学 分析测试中心, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 通过固相烧结法微量掺杂 Zr 到 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.91}\text{Pr}_{0.02}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ 制得无铅铁电陶瓷, 对其相结构、微观形貌、储能及介电行为进行了研究。所有的样品都形成了单一的钙钛矿相, 晶粒细小均匀。Zr 的掺杂有效地提高了击穿场强, 掺杂量为 $x=0.03$ (摩尔比) 时陶瓷在场强 138 kV/cm 下最大有效储能密度达到 1.38 J/cm³, 储能效率达到 52.44%, 同时显示了稳定的高温铁电特性, 并获得了较大的介电常数 1150 且保持稳定。

关键词: 钛酸铋钠; 铁电陶瓷; 储能; 介电行为

中图分类号: TM282

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0511-05

钛酸铋钠基陶瓷是最有希望替代铅基铁电陶瓷。但是钛酸铋钠铁电陶瓷有着诸多的缺陷, 如高的介电损耗、高电导率和大的矫顽电场, 这些缺陷制约着其应用^[1,2]。为了改善纯钛酸铋钠的铁电性能, 将其与钛酸钡复合制备成 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT), 在 $0.06 \leq x \leq 0.08$ 范围内形成准同相界, 复合陶瓷在准同相界内铁电性能有极大的提升^[3-6]。处于准同相界的 BNT-BT, 三方相(R)和四方相(T)共存, 随着外加电场的增加, 四方相 P4bm 点群向 P4mm 点群转变^[7,8]。氧八面体的倾斜可能会使得 P4bm 点群结构更加致密。不过, 随着外电场的增加, 离子位移会引起 P4bm 点群体积增大, 从而向铁电性更强的 P4mm 点群转变^[9]。这一相变对于获得大的储能性能是有利的^[10]。另外, 对钙钛矿型钛酸铋钠进行 A 位、B 位或 A 位和 B 位共掺杂, 铁电性能和储能性能有着大的提升^[11-13]。

Zr 元素掺杂到处于准同相界内的 BNT-BT, 对其储能性能及介电性能有极大影响。将 0.02 mol Zr 和 0.98 mol La 共掺杂到 0.94BNT-0.06BT 陶瓷中获得了 1.58 J/cm³ 储能值^[14]。将 0.01 mol Zr 和 0.04 mol La 共掺杂到 0.93BNT-0.07BT 陶瓷中获得了 1.21 J/cm³ 储能值^[15]。Peng 等通过脉冲激光沉积法将 0.03 mol Zr 和 0.02 mol La 掺杂到 0.9118BNT-0.0582BT 薄膜中, 储能值高达 154 J/cm³, 同时击穿场强高达 3500

kV/cm^[16]。Zr 掺杂到处于准同相界内 BNT-BT 陶瓷中会引起晶格畸变, 从而导致长程有序的铁电态向弛豫顺立方相转变并引发大的应变^[17,18]。

以上研究是将 La 和 Zr 共掺杂到 BNT-7BT 中从而提升储能性能。在处于准同相界的组分 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ 中掺杂 Pr 离子, 通过 Pr 部分替代 A 位的 Bi 离子和 Na 离子, 已经获得了较大的储能密度 1.49 J/cm³。继而在这项工作中, 希望通过 Zr 部分置换 Ti 获得更大的储能密度及击穿场强。

1 实 验

无铅铁电陶瓷 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.91}\text{Pr}_{0.02}\text{Ba}_{0.07}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) (BNT2Pr7BT-xZr) 通过固相烧结法制备, 制备过程概述如下: 将分析纯级的 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , BaCO_3 , Pr_6O_{11} , ZrO_2 和 TiO_2 粉末按照摩尔比称量并混合均匀, 球磨 24 h 后在 900 °C 下焙烧 2 h。在焙烧后的粉末中添加质量分数 7% 的 PVA 并且将其压制成直径为 13 mm, 厚度为 1 mm 的圆片。在冷等静压机中给予 200 MPa 压强, 压制 10 min 以增强其致密度。将陶瓷片放入炉中在 550 °C 下焙烧 5 h, 将 PVA 排出, 然后于 1160 °C 下最终烧结 4 h。

陶瓷物相组成由 XRD (Bruker D8 Advanced Diffractometer, Germany) 检测, 微观形貌由场发射扫

收稿日期: 2021-09-30

基金项目: 内蒙古自治区重大专项基金 (2019ZD12)

作者简介: 李晓伟, 男, 1980 年生, 博士生, 北京科技大学生态与冶金学院, 北京 100083, E-mail: lxx901@imust.edu.cn

描电镜 (ZESIS Supra 55, Germany) 观察, 电滞回线由铁电测试仪 (Radiant Technologies, Inc, Albuquerque, NM, USA) 检测, 介电性能由 Agilent E4980A LCR 分析仪测试。

2 结果与讨论

图 1 为 BNT2Pr7BT- x Zr 陶瓷的 XRD 图谱。从图可看出所有的样品都形成了单一的钙钛矿相, 这表明 Zr 的加入并没有改变钛酸铋钠的基本相结构。图中存在劈裂峰: 一处是在 $2\theta=40^\circ$ 的(111)晶面劈裂为(003)和(021), 该晶面劈裂是三方晶系存在的特征标记^[19]。另一处在 $2\theta=46.5^\circ$ 的(200)晶面劈裂为(002)和(200), 这是四方相存在的特征标记^[20]。所以 BNT2Pr7BT- x Zr 处于三方相和四方相共存的准同相界。三方和四方共存的准同相界会导致晶体结构向立方相转变的趋势^[8]。Zr 掺杂的 BNT 存在着晶格畸变诱导的立方主晶相。随着 Zr 含量的增加, 衍射峰向 2θ 低角度偏移, 这是由于 ABO₃ 钙钛矿结构中 B 位的 Ti⁴⁺(0.061 nm) 被离子半径更大的 Zr⁴⁺(0.072 nm) 逐步置换导致了晶格参数变大造成的。相似的峰位偏移现象在 Zr⁴⁺ 部分替代 BaTiO₃^[21]、BNT-BT^[17] 及 BNT-BKT^[22] 中的 Ti⁴⁺ 时也曾被观察到过。

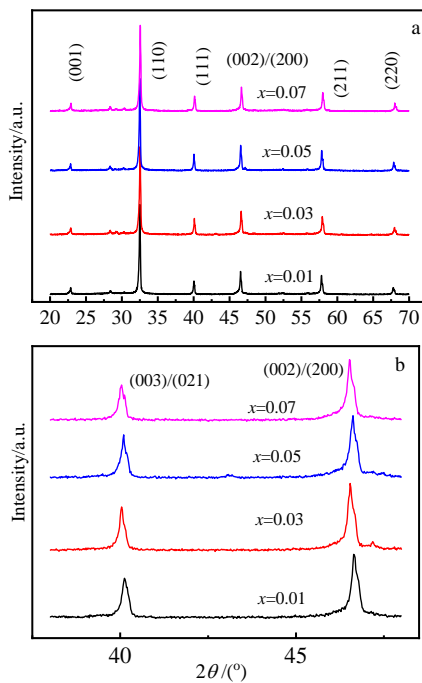


图 1 BNT2Pr7BT- x Zr 陶瓷的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the BNT2Pr7BT- x Zr ceramics (a) and magnified patterns of the (111) peak at 40° and the (200) peak at 46.5° (b)

图 2 为 BNT2Pr7BT-3Zr 陶瓷表面微观形貌。从图可看出 BNT2Pr7BT-3Zr 陶瓷晶粒呈现立方块状, 其晶粒尺寸分布均匀, 致密细小, 平均晶粒尺寸约为 $1\ \mu\text{m}$, 细小的晶粒有助于陶瓷获得较大的击穿场强。对其弥散分布的细小颗粒进行了能谱分析, 发现为金颗粒团聚物, 其存在原因是由于在测试前喷金较长时间并距离测试间隔了较长时间, 导致了金颗粒的团聚。

图 3 为 BNT2Pr7BT- x Zr 陶瓷在 100 Hz 室温下测试的电滞回线。由图 3 可看出, 随着 Zr 含量的增加, 电滞回线逐渐变得倾斜纤细, 剩余极化强度 P_r 也逐渐降低。极化强度的降低是由于电偶极子交互作用引起的^[23]。当 x 为 0.03 时饱和极化强度(P_s)为 $33.93\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 而剩余极化强度为 $7.62\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 但是其击穿场强(E_{max})最大, 达到 $138\ \text{kV}/\text{cm}$ 。较大的饱和极化强度和较小的剩余极化强度以及较大的击穿场强导致了较大的储能密度及能效(η)。当 Zr 含量继续增加, 饱和极化强度先增大后减小而剩余极化强度持续减小, 电滞回线变得更加倾斜, 导致可释放储能密度下降而能效升高 (表 1)。晶胞参数的改变会对陶瓷铁电和反铁电性能有影响^[24]。

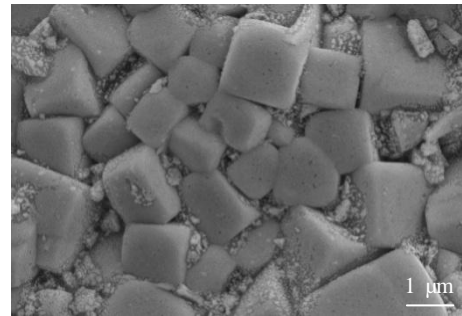


图 2 BNT2Pr7BT-3Zr 陶瓷表面微观形貌

Fig.2 Morphology of the BNT2Pr7BT-3Zr ceramic surface

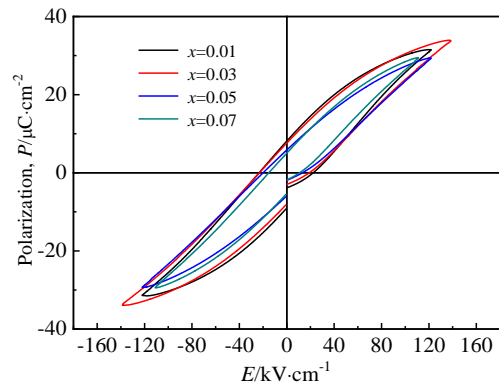


图 3 BNT2Pr7BT- x Zr 陶瓷在室温不同电场下的电滞回线

Fig.3 P - E hysteresis loops of BNT2Pr7BT- x Zr ceramics under different electric fields and room temperature

Zr 的加入,打破了晶粒内长程有序的铁电畴产生了极性纳米畴^[25],Sun 等将 Bi(Ni_{0.5}Zr_{0.5})O₃ 掺杂到 BNT 中促进了极性纳米区(PNRs)的形成,PNRs 的畴转换变得更加容易,从而提高了极化性能^[26]。在 B 位 Zr⁴⁺ 离子替换 Ti⁴⁺ 离子引起的局部无序导致了局部随机电场,它提供一种内在的恢复力,当外界电场移去后会使得极化恢复到原来的方向,从而使 P_r 值变小。其次较大离子在 B 位的取代使晶格常数变大,结果会使被 Zr⁴⁺ 置换的晶胞受到来自邻近晶胞的压应力,压应力使吉布斯自由能变得趋于平缓,这会导致铁电畴反转,势垒降低,从而使 P_s 增大。当 Zr 含量继续增加时外加电场已不足以克服稳步增强局部随机电场,导致 P_s 降低^[26]。

图 4 为 0.03 mol Zr 时,不同电场下电滞回线及储能示意图。从图中可看出,随着电场的增加,饱和极化强度增加,电滞回线变得更加纤细,弛豫铁电性更加明显,而剩余极化强度增幅较小。图中阴影部分即为可释放储能密度。根据公式(1)和(2)可以计算出可释放储能密度(W_{rec})和储能效率(η)。

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_s} E dp \quad 0 \leq E \leq E_{max} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W_{rec} + W_{loss}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, E 为外加电场, P 为极化强度, P_r 为剩余极化强度, P_s 为饱和极化强度, W_{rec} 为可循环储能密度, W_{loss} 为在第 1 象限数值积分计算的封闭电滞环量, η 为储能效率。BNT2Pr7BT-3Zr 陶瓷在场强 138 kV/cm 下最大有效储能密度(W_{max})为 1.38 J/cm³, 储能效率达到 52.44%。从表 1 中可以看到其余组分的可释放储能密度和储能效率。Zr 的添加使得 BNT2Pr7BT 可释放储能密度(1.49 J/cm³)和储能效率(63.19%)均有所下降,这是因为饱和极化强度下降造成的,但是击穿场强的增大使得下降幅度较小。

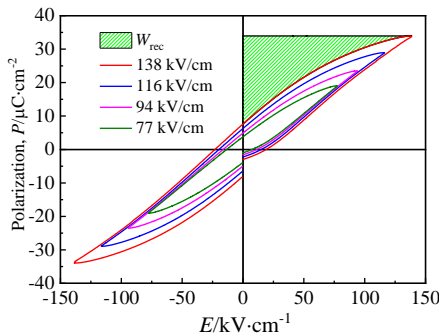


图 4 BNT2Pr7BT-3Zr 陶瓷在室温不同电场下的电滞回线
Fig.4 P-E hysteresis loops of BNT2Pr7BT-3Zr ceramics under different electric fields at room temperature

表 1 室温下 BNT2Pr7BT-xZr 电滞回线测试的电场参数
Table 1 Electrical parameters of P-E loop measurements at room temperature

x	P _s /μC·cm ⁻²	P _r /μC·cm ⁻²	E _{max} (BDS)/kV·cm ⁻¹	W _{max} /J·cm ⁻³	η/%
0.01	31.52	8.14	122	1.05	47.43
0.03	33.93	7.62	138	1.38	52.44
0.05	29.39	5.92	122	1.17	57.79
0.07	29.47	5.03	111	1.10	61.78

BDS(Breakdown strength)在表征材料的能量存储或高功率时,表现其为重要参数。在实验和理论中 BDS 分析通常使用威布尔分布来描述^[27]。2 个表征参数的威布尔分布可用以下方程(3)和(4)描述:

$$X_i = \ln(E_i) \quad (3)$$

$$Y_i = \ln[-\ln(1 - \frac{i}{n+1})] \quad (4)$$

其中, X_i 和 Y_i 是威布尔分布的 2 个参数, E_i 为实验中每一个样品的具体击穿场强, n 是每一组分的样品总数, i 是样品序号。图 5 是 BNT2Pr7BT-xZr 陶瓷击穿场强的威布尔分布。从图中可以看出所有的样品都遵从威布尔分布, X_i 与 Y_i 成线性关系。斜率为威布尔模量 m, 其与击穿场强的范围有关。当 m > 1.0 时, 表明威布尔分布模型适用于分析击穿场强结果^[28]。所有 m 值都大于 9, 表明这些无铅铁电陶瓷击穿场强是可靠的。

图 6 为 BNT2Pr7BT-3Zr 陶瓷在 100 Hz 的高温电滞回线。从图中可以看出,随着温度的升高,饱和极化强度几乎没有下降,其电滞回线形状也没有明显改变,说明其高温稳定性较好。

图 7 显示了 BNT2Pr7BT-xZr 陶瓷在室温下介电常数和介电损耗随着频率变化的关系。随着频率的增加,介电常数开始急剧下降,介电损耗急剧增加,这是由

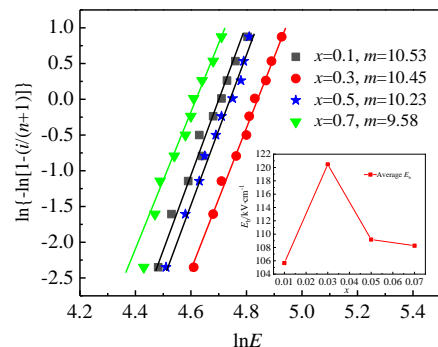


图 5 BNT2Pr7BT-xZr 陶瓷 BDS 威布尔分布 (插图为 BNT2Pr7BT-xZr 陶瓷 BDS 的平均值)

Fig.5 Weibull distribution of BDS for BNT2Pr7BT-xZr ceramics (the inset is the average values of the BDS of BNT2Pr7BT-xZr ceramics)

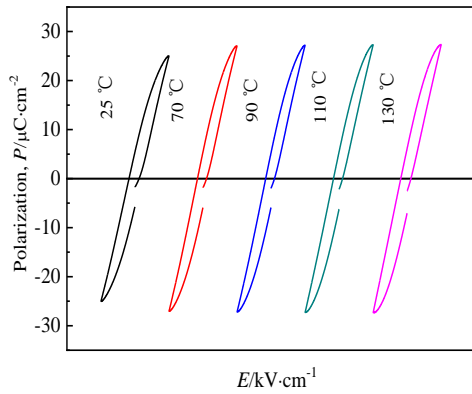


图 6 BNT2Pr7BT-3Zr 陶瓷在 100 Hz 频率的高温电滞回线
Fig.6 P-E hysteresis loops of BNT2Pr7BT-3Zr ceramics under 100 Hz frequency and high temperature

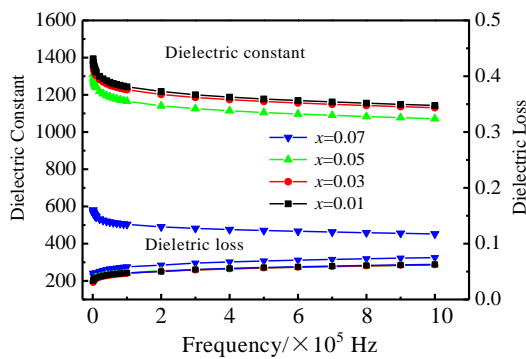


图 7 BNT2Pr7BT-xZr 室温介电常数和介电损耗对频率的函数
Fig.7 Frequencies dependence of dielectric permittivity and dielectric loss of BNT2Pr7BT-xZr ceramics at room temperature

于电导和漏电流的增加所致^[29]。在 200 kHz 之后下降和增加幅度都逐渐减弱，趋于稳定平缓。而随着 Zr 含量的增加，介电常数在逐渐减小而介电损耗逐渐增加。介电常数在 $0.01 \leq x \leq 0.03$ 区间变化不大，保持稳定，约为 1150。当 Zr 含量为 0.05 时介电常数小幅度减小，当 $x=0.07$ 时介电常数出现大幅度下降。介电损耗在 $0.01 \leq x \leq 0.05$ 区间变化皆不大， $x=0.07$ 时有了较大幅度增加，其最大值小于 0.1。

3 结 论

1) 无铅 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.91}\text{Pr}_{0.02}\text{Ba}_{0.07}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 铁电陶瓷具备单一的钙钛矿相，细小的晶粒，致密的结构提供了较高的击穿场强。

2) BNT2Pr7BT-3Zr 陶瓷在场强 138 kV/cm 下最大有效储能密度达到 1.38 J/cm^3 ，储能效率达到 52.44%，

较未掺杂前储能密度和能效略有下降，击穿场强有较大提高。

3) BNT2Pr7BT-3Zr 陶瓷显示了稳定的高温铁电特性，获得了较大的介电常数 1150 且保持稳定。

参考文献 References

- [1] Rao Badari Narayana, Ranjan Rajeev. *Physical Review B Condensed Matter & Materials Physics*[J], 2012, 86(13): 134103
- [2] Rao Badari Narayana, Fitch Andy N, Ranjan Rajeev *et al. Physical Review B*[J], 2013, 87(6): 060 102
- [3] Ramesh Garg, Rao Badari Narayana, Anatoliy Senyshyn *et al. Physical Review B Condensed Matter & Materials Physics*[J], 2013, 88(1): 014 103
- [4] Zhang Yiming, Cao Minghe, Yao Zhonghua *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2015, 67: 70
- [5] Woo Seok Kang, Jung Hyuk Koh. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(7): 2057
- [6] Jeong Ho Cho, Young Hun Jeong, Joong Hee Nam *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(6): 8419
- [7] Ma Cheng, Guo Hanzheng, Beckman Scott P *et al. Physical Review Letters*[J], 2012, 109(10): 107 602
- [8] Daniels John E, Wook Jo, Rodel Jurgen *et al. Applied Physics Letters*[J], 2009, 95(3): 032 904
- [9] Guo Biao, Yan Yan, Tang Mingyang *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 420(3): 130 475
- [10] Pan Zhongbin, Wang Peng, Hou Xu *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2020, 10(31): 2 001 536
- [11] Zhou Lin, Zou Xiao, Tian Mijie *et al. Journal of Materials Science-Materials in Electronics*[J], 2015, 26(9): 6979
- [12] Fu Peng, Xu Zhijun, Chu Ruiqing *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 508(2): 546
- [13] Lau Chiman, Xu Xiaowu, Kwok K W. *Applied Surface Science*[J], 2015, 336: 314
- [14] Wang Yongfeng, Lv Zhenlin, Xie Hui *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(3): 4323
- [15] Lu Xiaopeng, Xu Jiwen, Yang Ling *et al. Journal of Materiomics*[J], 2016, 2(1): 87
- [16] Peng Bialin, Zhang Qi, Li Xing *et al. Advanced Electronic Materials*[J], 2015, 1(5): 1 500 052
- [17] Jin C, Wang F F, Yao Q R *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(4): 6143
- [18] Chen Pinyi, Chen Chengsao, Tu Chishun *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(16): 4223
- [19] Dibyanjan Rout, Kyoung Seok Moon, Rao Shankar V *et al.*

- Journal-Ceramics Society Japan*[J], 2009, 117(1367): 797
- [20] Chu Baojin, Chen Daren, Li Guorong *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2002, 22(13): 2115
- [21] Kuang S J, Tang X G, Li L Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2009, 61(1): 68
- [22] Hussain Ali, Ahn Chang Won, Lee Jae Shin *et al. Sensors and Actuators A: Physical*[J], 2010, 158(1): 84
- [23] Swathi Anem, Rao Sambasiva K, Rao K H. *Ceramics International*[J], 2016, 42(14): 15 319
- [24] Tan Xiaoli, Ma Cheng, Joshua Frederick *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2011, 94(12): 4091
- [25] Fazli Akram, Muhammad Sheeraz, Ali Hussain *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(16): 23 488
- [26] Sun Ningning, Li Yong, Hao Xihong *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2018, 6(40): 10 693
- [27] Zhang Lei, Pu Yongping, Chen Min *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(16): 5388
- [28] Hu Qingyuan, Wei Xiaoyong, Jin Chunchun *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 640: 416
- [29] Shen Z J, Chen W P, Qi J Q *et al. Physica B Condensed Matter*[J], 2009, 404(16): 2374

Energy Storage Properties of Zr Doping Modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.91}\text{Pr}_{0.02}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ Lead-Free Ferroelectric Ceramics

Li Xiaowei^{1,2,3}, An Shengli^{1,2}, Li Yong², Han Pei^{2,3}

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Key Laboratory of Ferroelectric-related New Energy Materials and Devices, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(3. Analytical and Testing Center, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: ZrO_2 -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.91}\text{Pr}_{0.02}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics were synthesized by solid-phase sintering method. The influence of Zr substitution on the phase structure, microstructure, energy storage behavior and dielectric behavior of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.91}\text{Pr}_{0.02}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ were investigated. All samples form a single perovskite phase with fine and uniform crystal grains. The doping of Zr effectively increases the breakdown field strength. When the doping amount is $x=0.03$, the maximum effective energy storage density of the ceramic reaches 1.38 J/cm^3 at field strength of 138 kV/cm , and the energy storage efficiency reaches 52.44%. At the same time, it exhibits stable high-temperature ferroelectric characteristics. A large dielectric constant of 1150 is obtained and remains stable.

Key words: $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$; ferroelectric ceramics; energy storage; dielectric properties

Corresponding author: An Shengli, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Ferroelectric-related New Energy Materials and Devices, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-5951530, E-mail: san@imust.edu.cn