

BaTiO₃-ZnNb₂O₆ 陶瓷介电及储能性能研究

王通¹, 王渊浩¹, 杨海波¹, 高淑雅¹, 王芬¹, 鲁雅文²

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 西安 710021; 2. 咸阳陶瓷研究设计院有限公司, 咸阳 712000)

摘要: 采用固相法制备(1-x)BaTiO₃-xZnNb₂O₆ (x=0.5mol%, 1mol%, 1.5mol%, 2mol%, 3mol%, 4mol%) (简称 BTZN) 陶瓷, 研究了 BTZN 陶瓷的烧结温度、结构、介电性能和铁电性能。BTZN 陶瓷烧结温度随着 ZnNb₂O₆ 含量增加逐渐降低。XRD 结果表明当 ZnNb₂O₆ 含量达到 3mol% 时出现第二相 Ba₂Ti₅O₁₂。介电测试结果表明随 ZnNb₂O₆ 含量的增加, BTZN 陶瓷介电常数逐渐减小, 而介电常数的频率稳定性逐渐增强。介电温谱表明所有 BTZN 陶瓷均符合 X8R 电容器标准。BTZN 陶瓷的极化强度值随着 ZnNb₂O₆ 含量的增加逐渐降低。当 x=4mol% 时, BTZN 陶瓷获得 240 kV/cm 的击穿电场和 1.22 J/cm³ 的可释放能量密度。

关键词: 钛酸钡; 陶瓷; 介电性能; 储能性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Dielectric and Energy Storage Property of BaTiO₃-ZnNb₂O₆ Ceramics

WANG Tong¹, WANG Yuanhao¹, YANG Haibo¹, GAO Shuya¹, WANG Fen¹, LU Yawen²

1. Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xianyang Research and Design Institute of Ceramics Co. Ltd, Xianyang 712000, China)

Abstract: (1-x)BaTiO₃-xZnNb₂O₆ (x=0.5mol%, 1mol%, 1.5mol%, 2mol%, 3mol%, 4mol%) (BTZN) ceramics were synthesized by solid state method. The sintering temperature, structure, dielectric property and ferroelectric property of BTZN ceramics were systematically investigated. The sintering temperature of BTZN ceramics decreased with increasing ZnNb₂O₆ content. XRD results show that the second phase Ba₂Ti₅O₁₂ was observed when the content of ZnNb₂O₆ reached 3mol%. The dielectric measurements result showed that with increasing ZnNb₂O₆ content, the dielectric constant of BTZN ceramics decreased gradually, while the frequency stability of dielectric constant increased gradually. The temperature dependence of dielectric constant results showed that all BTZN ceramics met the characteristics of X8R capacitors. Polarization values of BTZN ceramics decreased with increasing ZnNb₂O₆ content. The dielectric breakdown strength of 240 kV/cm and a recoverable energy density of 1.22 J/cm³ were achieved in the sample of x=4mol%.

Key words: BaTiO₃; ceramics; dielectric property; energy storage property

收稿日期: 2019-04-22; 收到修改稿日期: 2019-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(51702196); 中国博士后科学基金(2017M620435); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2017JQ5088); 陕西省教育厅专项科研计划(17JK0105); 陕西科技大学博士科研启动基金(BJ16-07) National Natural Science Foundation of China (51702196); China Postdoctoral Science Foundation (2017M620435); Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2017JQ5088); Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department (17JK0105); Research Starting Foundation of Shaanxi University of Science and Technology (BJ16-07)

作者简介: 王通(1985-), 男, 讲师. E-mail: andyton85@163.com
WANG Tong(1985-), male, lecturer. E-mail: andyton85@163.com

通讯作者: 杨海波, 教授. E-mail: yanghaibo@sust.edu.cn
YANG Haibo, professor. E-mail: yanghaibo@sust.edu.cn

钛酸钡(BaTiO_3)是一种典型的 ABO_3 型钙钛矿结构的铁电体材料,因其优良的介电、压电以及铁电性能^[1]被广泛应用于多层陶瓷电容器^[2],铁电存储器^[3],传感器及非线性电光器件等^[4-5]。 BaTiO_3 (BT)陶瓷介电常数(ϵ_r)非常高,室温为 1500~2000 °C,在居里温度(T_C)附近高达 10000 °C 以上^[6], ϵ_r 与温度呈非线性关系,导致 ϵ_r 随温度变化率较大,此外 ϵ_r 对电场、频率和压力等条件变化也非常敏感。BT 陶瓷介电损耗($\tan\delta > 0.05$)相对较高。BT 陶瓷饱和极化强度值($P_s > 27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)高^[7],而剩余极化强度值($P_r > 14.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)也很高^[8]。BT 陶瓷击穿电场(BDS < 100 kV/cm)较低^[9]。

高 ϵ_r 和大 P_s 使 BT 陶瓷成为一种非常有潜力的无铅陶瓷储能电容器材料^[10-12],可应用于激光脉冲武器和混合电动车等领域^[13-19]。但高 P_r 和低 BDS 导致 BT 陶瓷储能性能并不良好^[20-22]。近年来许多研究人员尝试在 BT 的 A 位和 B 位引入离子合成 BT 基弛豫铁电体陶瓷从而降低 P_r : Huang 等^[23]用 Sol-Gel 法合成 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 陶瓷,在 240 kV/cm 电场强度下获得 $1.23 \text{ J}/\text{cm}^3$ 能量存储密度(W),和 94.52% 能量存储效率(η)。Puli 等^[24]用固相法制备 $0.85\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.15(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 陶瓷,在 170 kV/cm 下获得 $0.94 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的 W 和 94.52% 的 η 。Sun 等^[25]用固相法合成 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ 陶瓷,当 $x=0.003$ 获得 $1.15 \text{ J}/\text{cm}^3$ 可释放能量密度(W_{rec})和 92% 的 η 。此外,在 BT 中加入 Bi 基化合物合成 BT-Bi 基弛豫铁电体陶瓷成为近几年研究热点: Wang 等^[26]用固相法合成 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 陶瓷,当 $x=0.1$ 在 143.5 kV/cm 下获得 $1.13 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的 W_{rec} 和 92.4% 的 η 。Hu 等^[27]用固相法合成 $0.88\text{BaTiO}_3-0.12\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 陶瓷,在 224 kV/cm 下获得 $1.81 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的 W_{rec} 和 88% 的 η 。Yuan 等^[28]用固相法合成 $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷,在 264 kV/cm 下获得 $2.46 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的 W_{rec} 和 86.8% 的 η 。Li 等^[29]用固相法合成 $0.88\text{BaTiO}_3-0.12\text{Bi}(\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷,在 270 kV/cm 下获得 $2.03 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的 W_{rec} 和 88% 的 η 。上述 BT 基和 BT-Bi 基弛豫铁电体陶瓷 P_r 均随着离子化合物含量增加逐渐减小,储能性能得到明显改善,然而 P_s 急剧降低成为储能性能提高的瓶颈。

为了提高 BT 基陶瓷 BDS,许多研究人员在 BT 基或 BT-Bi 基陶瓷中添加玻璃来提高致密度,同时达到降低烧结温度的效果。Wang 等^[30]在 BT 陶瓷中添加 $\text{BaO-SrO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-BaF}_2$ 玻璃,当玻璃添加量为 7wt%, BDS 提高到 94.6 kV/cm,获得 $0.32 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的 W_{rec} 。Wang 等^[31]在 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 陶瓷中添加 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 玻璃, BDS 提

高到 280.5 kV/cm,获得 $0.72 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的 W_{rec} 。Yang 等^[32]在 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 陶瓷中添加 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃,当玻璃添加量为 9wt%, BDS 提高到 279 kV/cm,获得 $1.98 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的 W_{rec} 和 90.57% 的 η 。Yang 等^[33]在 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 陶瓷中添加 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃, BDS 提高到 250 kV/cm,当玻璃添加量为 5wt%,获得 $1.15 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的 W_{rec} 。Wu 等^[34]在 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ 陶瓷中添加 $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃, BDS 提高到 220 kV/cm,当玻璃添加量为 5wt%,获得 $0.45 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的 W_{rec} 和 88.2% 的 η 。Wang 等^[35]在 $0.85\text{BaTiO}_3-0.15\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 陶瓷中添加 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ 玻璃, BDS 提高到 240 kV/cm,当玻璃添加量为 3wt%,获得 $1.26 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的 W_{rec} 和 80.9% 的 η 。上述 BT 基和 BT-Bi 基玻璃陶瓷 BDS 均随着玻璃含量增加而增大,但同样存在玻璃含量高时 P_s 大幅降低现象。此外在 BT 陶瓷中添加低温晶相助烧剂也可改善 BT 基陶瓷 BDS。铌酸锌(ZnNb_2O_6)^[36]是一种典型低温烧结微波介质陶瓷。Wang 等^[37]用固相法合成 $\text{BaTiO}_3\text{-ZnNb}_2\text{O}_6$ (BT-ZN) 陶瓷,结果表明添加 ZN 显著降低 BT 陶瓷烧结温度。Yan 等^[38]和 Yang 等^[39]分别用固相法和微波烧结法制备 BT-ZN 陶瓷,结果表明添加 ZN 并未明显改变 BT 陶瓷 T_C 。上述研究发现添加 ZN 使 BT 陶瓷 BDS 和储能性能都得到改善,但均未系统性研究 ZnNb_2O_6 含量对 BT 陶瓷介电常数频率稳定性和温度稳定性,以及对极化强度值和储能性能的影响。

本工作用固相法制备了 $\text{BaTiO}_3\text{-ZnNb}_2\text{O}_6$ (BT-ZN) 陶瓷,系统地研究了 ZnNb_2O_6 含量对 BT-ZN 陶瓷烧结温度、相结构、显微结构、介电常数的频率稳定性和温度稳定性、击穿电场、极化强度值和储能性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

以分析纯 BaCO_3 、 TiO_2 、 ZnO 和 Nb_2O_5 为原料,固相法制备 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ ($x=0.5\text{mol}\%$, $1\text{mol}\%$, $1.5\text{mol}\%$, $2\text{mol}\%$, $3\text{mol}\%$, $4\text{mol}\%$) (BTZN1-6) 陶瓷。先分别称料 BaCO_3 、 TiO_2 、 ZnO 和 Nb_2O_5 , 球磨 6 h, 然后分别在 1150 和 900 °C 煅烧 2 h 合成 BT 和 ZN 预烧粉,并将预烧粉二次球磨。将 BT 和 ZN 预烧粉按配比称料球磨 6 h,干燥后加入 PVA (5wt%) 造粒,在 150 MPa 下压制成直径 12 mm,厚度 1~2 mm 圆片生坯。600 °C 排胶 4 h 后在 1100~1350 °C 下烧结 2 h 成瓷。用被银法在 850 °C 保温 20 min 制备厚度 1 mm 的介电性能测试样品。用喷金法制备厚

度 0.3 mm 的铁电性能测试样品, 电极直径为 6 mm。

1.2 性能测试

采用阿基米德排水法测试样品密度。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker, Germany)测试样品相结构。采用扫描电子显微镜(SEM, Verios 460, FEI, USA)观察抛光热腐蚀样品表面显微结构。采用阻抗分析仪(E4990A, Aglient, USA)测试样品介电性能频率稳定性, 频率范围为 100 Hz~10 MHz。采用 LCR 电桥(E4980A, Aglient, USA)测试样品介电性能温度稳定性, 温度范围为-100~500 °C, 升温速率 3 °C/min, 测试频率为 100 Hz、1 kHz、10 kHz、100 kHz 和 1 MHz。采用铁电测试仪(Premier II, Radiant, USA)测试样品室温下电滞回线, 测试频率为 10 Hz。

2 结果和讨论

2.1 BTZN 陶瓷的结构分析

图 1 是 BTZN 陶瓷不同烧结温度的密度, 插图为不同 ZN 含量 BTZN 陶瓷最佳烧结温度和密度, BTZN 陶瓷最佳烧结温度随 ZN 含量增加从 1275 °C (BTZN1)降低到 1200 °C(BTZN6)。纯 BT 陶瓷烧结温度高达 1375 °C^[3], 而 ZN 陶瓷烧结温度仅有 1150 °C^[36], 说明添加 ZN 有效降低了 BTZN 陶瓷烧结温度。而最佳烧结温度下 BTZN 陶瓷密度随 ZN 含量增加从 5.808 g/cm³(BTZN1)降低到 5.701 g/cm³ (BTZN6), 主要由于 ZN 陶瓷的理论密度(5.645 g/cm³)比 BT 陶瓷(6.018 g/cm³)低^[37]。

图 2(a)是 BTZN 陶瓷 XRD 图谱, 结果表明所有样品主晶相衍射峰为 BaTiO₃(No. 050626)。当 ZN 含量达到 3mol%时出现 ZnNb₂O₆(No. 371371)和第二相 Ba₂Ti₅O₁₂(No. 170661)的衍射峰^[37]。

图 2(b)是 BTZN 陶瓷 31°到 32°放大图谱, 衍射峰随 ZN 含量增加向低角度方向移动, 说明晶面间距变大。通常容差因子 t 在 0.79~1.1 可形成稳定钙钛矿结构, 容差因子计算公式^[40]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

式(1)中: r_A ——A 位阳离子半径; r_B ——B 位阳离子半径; r_O ——氧离子半径。Zn²⁺取代 A 位和 B 位容差因子分别为 0.728 和 0.909, 而 Nb⁵⁺分别为 0.718 和 0.926。Zn²⁺(0.074 nm)和 Nb⁵⁺(0.070 nm)远小于 A 位 Ba²⁺(0.135 nm), 比 B 位 Ti⁴⁺(0.068 nm)略大。所以 Zn²⁺和 Nb⁵⁺有可能取代 B 位 Ti⁴⁺, 增大 B-O 八面

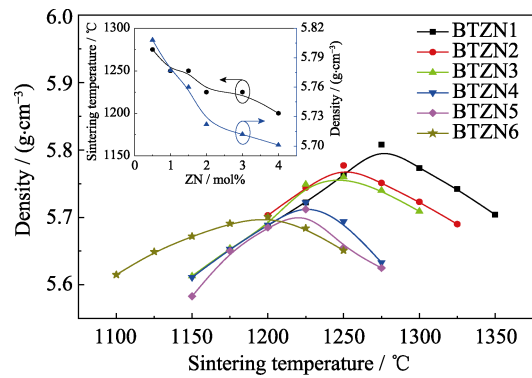


图 1 BTZN 陶瓷不同烧结温度的密度, 插图为不同 ZN 含量 BTZN 陶瓷最佳烧结温度和密度

Fig. 1 Density as a function of sintering temperature for BTZN ceramics with inset showing the optimum sintering temperature and density of BTZN ceramics with different ZN content

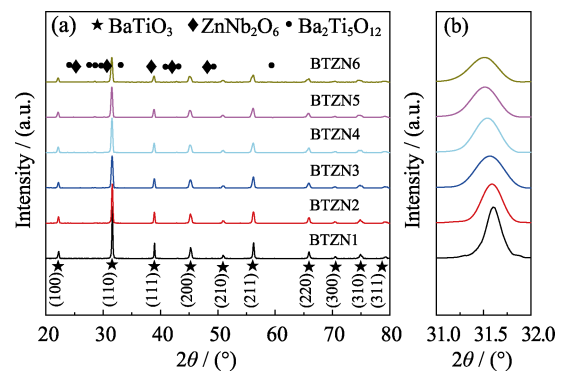


图 2 (a)BTZN 陶瓷 XRD 图谱和(b)31°~32°放大图谱

Fig. 2 (a) XRD patterns of BTZN ceramics and (b) enlarged XRD patterns from 31° to 32° of BTZN ceramics

体体积, 导致晶面间距增大。

图 3 是 BTZN 陶瓷的抛光热腐蚀 SEM 照片, 从图中可见所有样品均很致密, 晶粒尺寸随 ZN 含量增加显著减小, 说明 ZN 抑制 BTZN 陶瓷晶粒生长, 晶粒尺寸减小非常有利于提高陶瓷 BDS^[35]。

2.2 BTZN 陶瓷的介电性能

图 4(a, b)是 BTZN 陶瓷介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan\delta$)随频率变化的曲线, BTZN 陶瓷 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 都随 ZN 含量增加逐渐降低。100 Hz 下 ϵ_r 从 3923 (BTZN1)降低到 1604(BTZN6), $\tan\delta$ 从 0.013(BTZN1)减小到 0.006(BTZN6), 10 MHz 下所有样品 $\tan\delta < 0.05$, 这是由于 ZN 的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 都远远低于 BT^[36]。所有 BTZN 陶瓷 ϵ_r 随频率升高逐渐降低, 是由于不同极化机制响应频率不同造成的。低频下电子位移极化、离子位移极化和偶极子取向极化等各种机制都对 ϵ_r 有贡献, 高频时只有电子位移极化和离子位移极化机制^[35]。BTZN1 陶瓷 ϵ_r 随频率升高降低较为明显, 随 ZN 含量增加, BTZN 陶瓷 ϵ_r 表现出良好的频率稳定性, 说明 ZN 显著减弱了 BTZN 陶瓷介电极化。

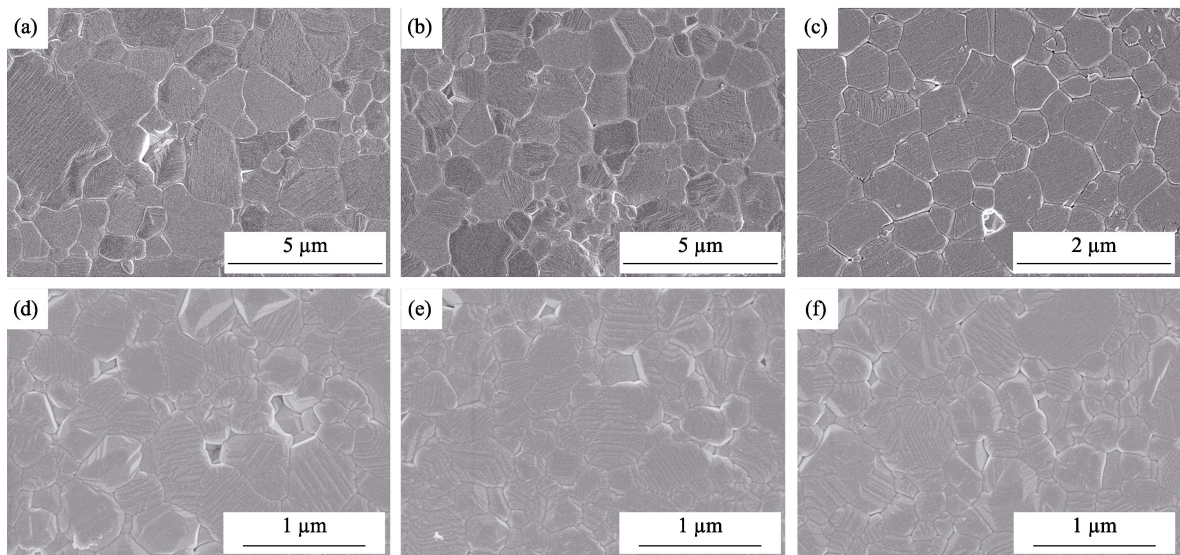


图 3 BTZN 陶瓷热腐蚀的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of polished and thermally etched BTZN ceramics
(a) BTZN1; (b) BTZN2; (c) BTZN3; (d) BTZN4; (e) BTZN5; (f) BTZN6

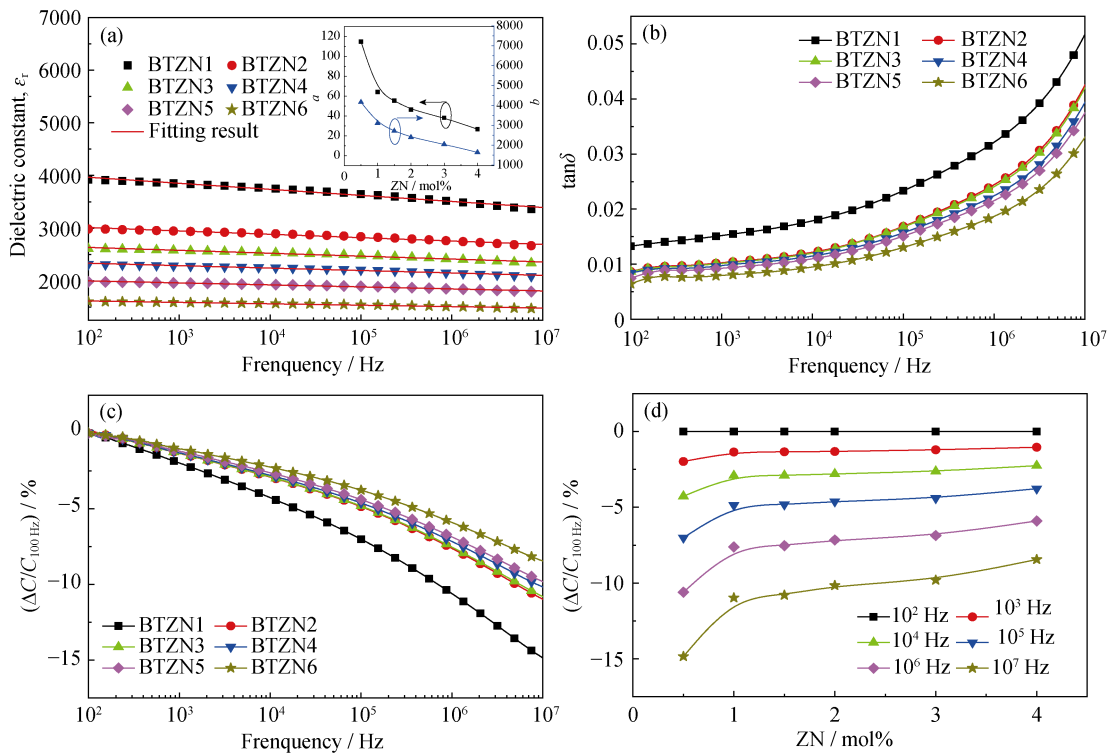


图 4 BTZN 陶瓷的介电性能频率稳定性

Fig. 4 Frequency stability of dielectric properties for BTZN ceramic

(a) Frequency dependence of dielectric constant (lines are linear fitting results) with inset showing the fitting values of a and b with different ZN content, and (b) frequency dependence of dielectric loss, (c) FCC, and (d) FCC as a function of ZN content

为了进一步研究 ZN 含量对 BTZN 陶瓷 ϵ_r 随频率变化的影响, 我们定义了一个公式:

$$\epsilon_r(f) = -a \lg f + b \quad (2)$$

式(2)中: $\epsilon_r(f)$ ——频率为 f 时的 ϵ_r ; f ——测试频率。图 4(a) 中插图是线性拟合斜率 a 和截距 b 的拟合值与 ZN 含量关系。随 ZN 含量增加, 斜率 a 从 114.7(BTZN1)

减小到 26.6(BTZN6), 说明 ϵ_r 随频率变化率越来越小。截距 b 和 ϵ_r 减小规律一致, 从 4195(BTZN1)减小到 1670(BTZN6)。

我们通过定义频率电容系数(Frequency coefficient of capacitance, FCC)来描述 BTZN 陶瓷 ϵ_r 频率稳定性:

$$FCC = \frac{\Delta C}{C_{100\text{Hz}}} = \frac{C_f - C_{100\text{Hz}}}{C_{100\text{Hz}}} \quad (3)$$

式(3)中: $C_{100\text{Hz}}$ ——频率为 100 Hz 时 C ; C_f ——频率为 f 时 C 。图 4(c)是 FCC 随频率变化, 所有 BTZN 陶瓷 FCC 均随频率升高逐渐减小, 是由于 ϵ_r 随频率升高逐渐减小。为了进一步描述 ZN 含量对 FCC 影响, 图 4(d)是 FCC 随 ZN 含量变化曲线, 在相同测试频率下 FCC 均随 ZN 含量增加逐渐增大, 10 MHz 下 FCC 从 -14.85%(BTZN1)提高到 -8.45%(BTZN6), 说明 ZN 添加有利于提高 BTZN 陶瓷 ϵ_r 频率稳定性。

图 5 是 BTZN 陶瓷在 -100~500 °C 范围内的介电常数和介电损耗与温度的关系。随着 ZN 含量增加, BTZN 陶瓷居里温度(T_C)并没有明显变化, 而介电常数居里峰展宽较为明显。Yang 等^[39]采用 TEM 在 BTZN 陶瓷晶粒和晶界处都发现了 Zn 和 Nb 元素, 说明 ZnNb₂O₆ 和 BaTiO₃ 形成了固溶体。但晶界处 Zn 和 Nb 元素含量明显高于晶粒内部, 且观察到 BTZN 陶瓷存在壳核结构。由于壳核结构的形成和 Zn²⁺和 Nb⁵⁺取代 B 位 Ti⁴⁺造成 BTZN 陶瓷的化学成分不均匀, 引起弥散相变导致居里峰展宽^[38]。 T_C 处最大介电常数(ϵ_m)随 ZN 含量增加逐渐减小, 1 MHz 下 ϵ_m 从 3956(BTZN1)降低到 1694(BTZN6), 主要是

由于 ZN 的 ϵ_r 低于 BT^[36]。 T_C 和 ϵ_m 的变化和其他在 BT 中添加 ZN 的文献报道结果一致^[38-39]。用电容温度系数(Temperature Coefficient of Capacitance, TCC)来进一步研究 BTZN 陶瓷 ϵ_r 的温度稳定性^[35, 41-42]:

$$TCC = \frac{\Delta C}{C_{25^\circ\text{C}}} = \frac{C_T - C_{25^\circ\text{C}}}{C_{25^\circ\text{C}}} \quad (4)$$

式(4)中: $C_{25^\circ\text{C}}$ ——25 °C 时的电容; C_T ——温度 T 时的电容。

图 6 是 BTZN 陶瓷基于 25 °C 在 1 MHz 下的 TCC , 虚线表示 TCC 范围是 $\pm 15\%$, 25 °C 的 TCC 为 0, 位于两条虚线中间。从图中可以看出, 所有 BTZN 陶瓷均满足 X8R(-55~150 °C, $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$)^[43] 电容器标准。

2.3 BTZN 陶瓷的储能性能

图 7 是 BTZN 陶瓷击穿电场下的室温电滞回线(10 Hz)。所有样品表现出瘦电滞回线, 高 BDS , 大 P_s 和低 P_r , 适合应用于能量存储领域^[26]。插图是不同 ZN 含量的 BTZN 陶瓷的 BDS , BDS 随 ZN 含量增加而增大。从 80 kV/cm(BTZN1)增大到 240 kV/cm(BTZN6), BDS 的提高主要是由于晶粒尺寸减小(图 3)。

图 8(a)是不同 ZN 含量 BTZN 陶瓷在 100 kV/cm 下(最大极化强度值)的 P_{max} 、 P_r 和 $P_{\text{max}}-P_r$ (BTZN1 陶

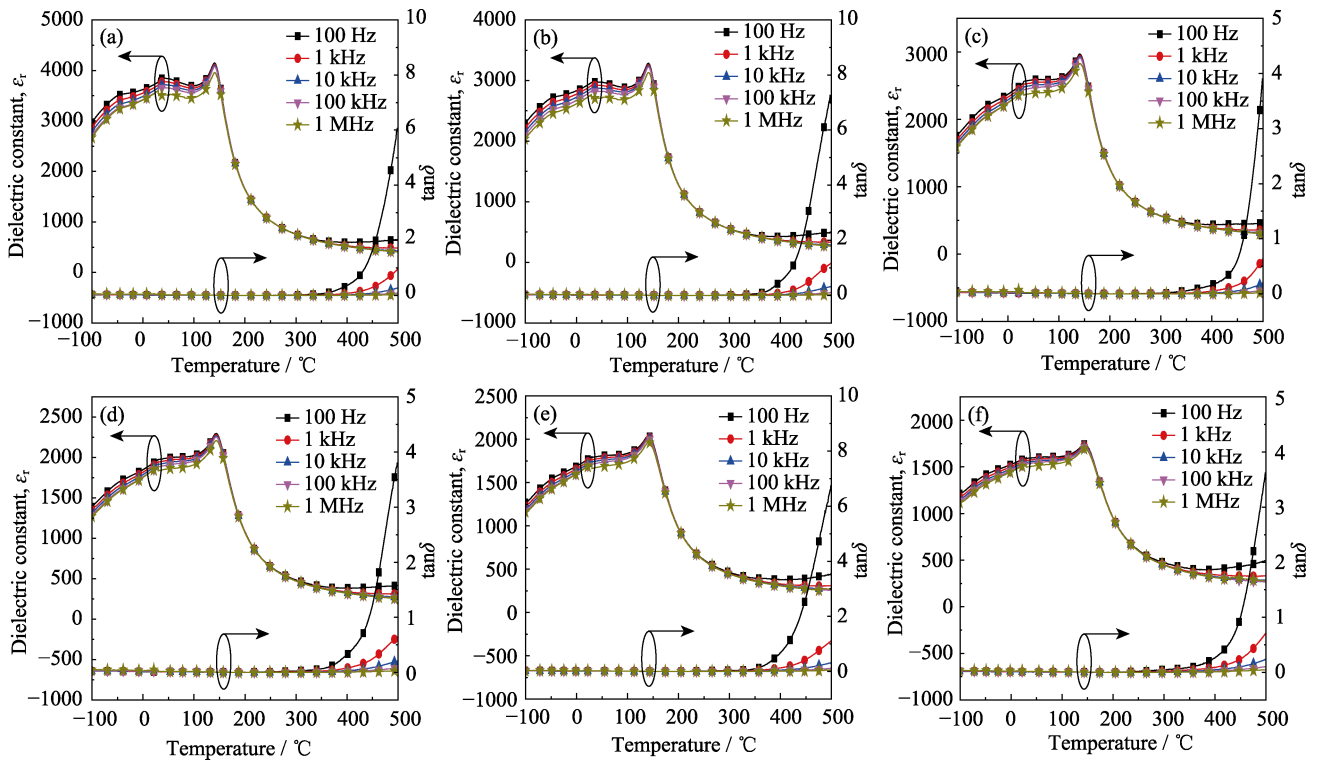


图 5 BTZN 陶瓷 -100~500 °C 的介电常数和介电损耗

Fig. 5 Temperature dependence of dielectric constant and loss of BTZN ceramics from -100 °C to 500 °C

(a) BTZN1; (b) BTZN2; (c) BTZN3; (d) BTZN4; (e) BTZN5; (f) BTZN6

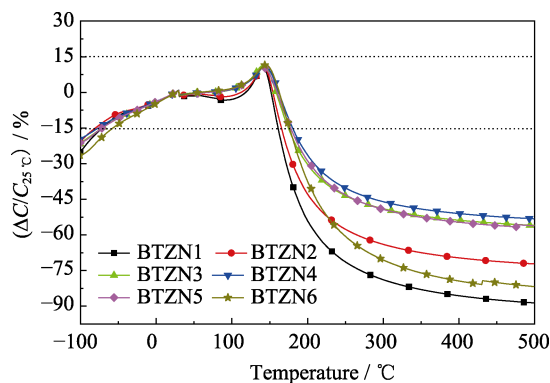


图 6 BTZN 陶瓷 1 MHz 下基于 25 °C 的 TCC
Fig. 6 TCC of the BTZN ceramics at the frequency of 1 MHz and a base temperature of 25 °C

瓷的 BDS 为 80 kV/cm, 所以并未出现)。 P_{\max} 、 P_r 和 $P_{\max}-P_r$ 均随着 ZN 含量增加逐渐减小。 P_{\max} 和 P_r 分别从 20.26 和 4.48 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (BTZN2) 减小到 11.67 和 1.37 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (BTZN6), 这是由于添加 ZN 稀释了 BTZN 陶瓷的铁电性, 和其他 BT-ZN 陶瓷的结果一致^[37-39]。用 $P-E$ 曲线研究 BTZN 陶瓷储能性能, 曲线由于存在滞回, 充电曲线和放电曲线并不重合。能量存储密度(W)是充电电流曲线和极化强度轴包

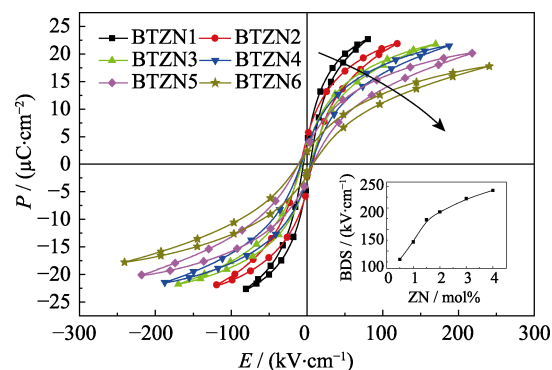


图 7 BTZN 陶瓷击穿电场下室温电滞回线(10 Hz), 箭头方向为 ZN 含量增大方向, 插图为不同 ZN 含量 BTZN 陶瓷 BDS
Fig. 7 $P-E$ loops of BTZN ceramics at critical electric field, room temperature and 10 Hz with direction of the arrow indicating the direction in which the ZN content increases with inset showing the BDS of BTZN ceramics with different ZN contents

围的面积积分, 可释放能量密度(W_{rec})是放电电流曲线和极化强度轴包围的面积积分, 损失掉能量密度(W_{loss})是充放电电流曲线包围的面积积分, 能量存储效率(η)是 W_{rec}/W 。因此 W 、 W_{rec} 、 W_{loss} 和 η 都是衡量能量存储性能的重要指标^[35]。

$$W = \int_0^{P_{\max}} E dP \quad (5)$$

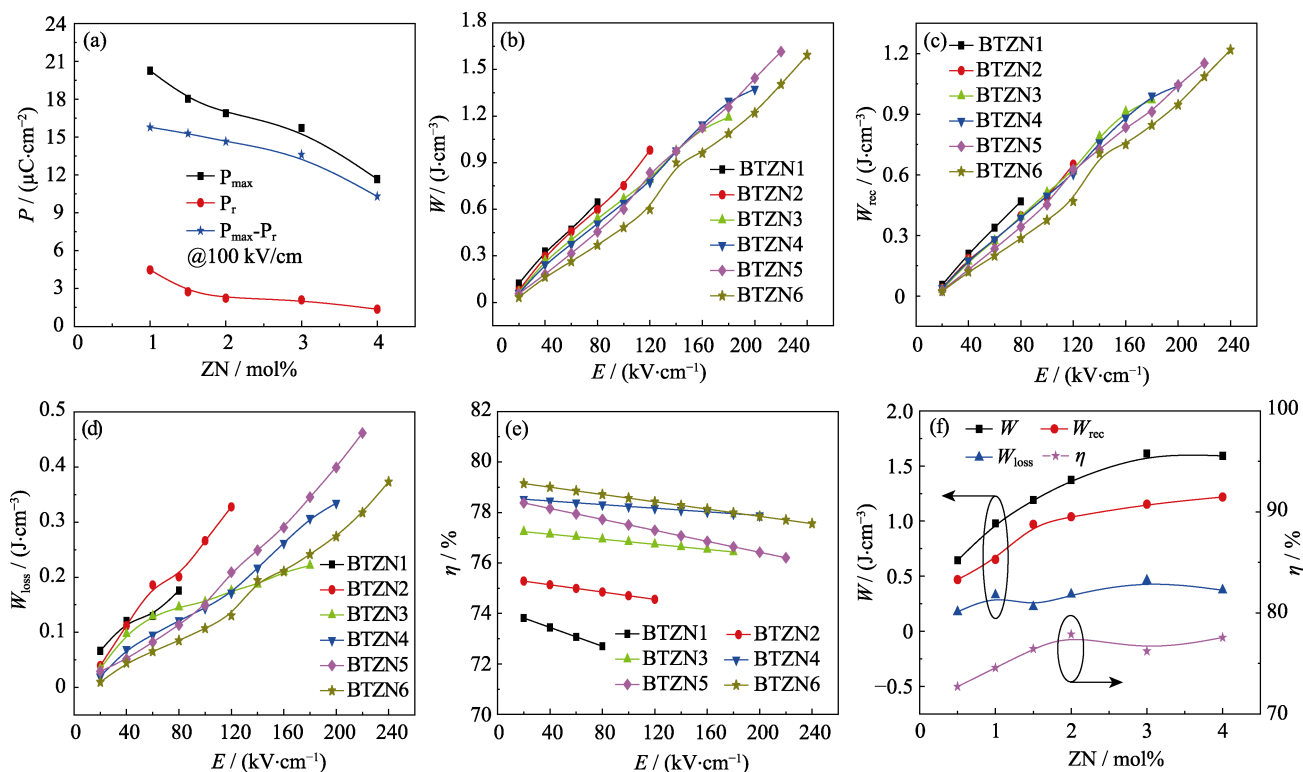


图 8 BTZN 陶瓷储能性能

Fig. 8 Energy storage properties of BTZN ceramics

P_{\max} , P_r and $P_{\max}-P_r$ of BTZN ceramics at 100 kV/cm; (b) Energy storage density (W); (c) Recoverable energy storage density (W_{rec}); (d) Energy loss density (W_{loss}); (e) Energy storage efficiency (η) as a function of electric field; (f) Variations of W , W_{rec} , W_{loss} and η at critical electric field with different ZN contents

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} EdP \quad (6)$$

$$W_{\text{loss}} = W - W_{\text{rec}} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W} \times 100\% \quad (8)$$

式(5~8)中: E ——电场强度; P ——极化强度值。

图 8(b)~(e)是 BTZN 陶瓷不同电场强度下 W , W_{rec} , W_{loss} 和 η 随 ZN 含量增加 W , W_{rec} 和 W_{loss} 都逐渐增加, 而 η 逐渐减小, 主要由于 W_{loss} 随电场强度增加显著增大^[26, 35]。实际应用不仅需要高 W_{rec} , 同时高 η 也是必须的, 低 η 材料在充放电过程中会将大量电能转换成热能, 导致材料性能恶化^[35]。当 ZN 的含量为 4mol% 时, 不同电场下 η 均高于 77.6%。图 8(f)是不同 ZN 含量 BTZN 陶瓷在各自 BDS 下的 W , W_{rec} , W_{loss} 和 η , 随 ZN 含量增加 W , W_{rec} , W_{loss} 和 η 大体呈增大趋势, 当 ZN 含量 4mol%, BTZN6 陶瓷在 240 kV/cm 电场下获得 1.22 J/cm³ 的 W_{rec} 和 77.6% 的 η 。

3 结论

本研究采用固相法制备 (1- x)BaTiO₃- x ZnNb₂O₆ ($x=0.5\text{mol}\%$, 1mol%, 1.5mol%, 2mol%, 3mol%, 4mol%) 陶瓷。添加 ZN 有效降低了 BTZN 陶瓷的最佳烧结温度。XRD 结果表明所有样品主晶相为 BaTiO₃, 当 ZN 含量达到 3mol% 时出现 ZnNb₂O₆ 和第二相 Ba₂Ti₅O₁₂。BTZN 陶瓷晶粒尺寸随 ZN 含量增加显著减小。 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 随 ZN 含量增加逐渐降低, 100 Hz 下 ϵ_r 从 3923 降低到 1604, $\tan\delta$ 从 0.013 减小到 0.006, 10 MHz 下所有样品 $\tan\delta < 0.05$ 。 ϵ_r 频率稳定性随 ZN 含量增加逐渐增强, 10 MHz 下 FCC 从 -14.85% 提高到 -8.45%。介电温谱结果表明所有 BTZN 陶瓷均符合 X8R 电容器标准。BDS 随 ZN 含量增加而增大, 从 80 kV/cm 增大到 240 kV/cm。极化强度值随着 ZN 含量的增加逐渐降低, 100 kV/cm 下 P_{max} 和 P_r 分别从 20.26 和 4.48 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 减小到 11.67 和 1.37 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。随 ZN 含量增加 W , W_{rec} , W_{loss} 和 η 大体上呈增大趋势, 当 ZN 含量为 4mol% 时, BTZN6 陶瓷在 240 kV/cm 电场下获得 1.22 J/cm³ 的 W_{rec} 和 77.6% 的 η 。结果表明 BTZN 陶瓷有望应用于高温电容器和储能领域。

参考文献:

[1] ACOSTA M, NOVAK N, ROJAS V, *et al.* BaTiO₃-based piezoelectrics: fundamentals, current status, and perspectives. *Appl. Phys. Rev.*, 2017, **4(4)**: 041305.
[2] HENNINGS D, ROSENSTEIN G. Temperature-stable dielectrics based on chemically inhomogeneous BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.*,

1984, **67(4)**: 249–254.
[3] JIANG X W, HAO H, ZHANG S J, *et al.* Enhanced energy storage and fast discharge properties of BaTiO₃ based ceramics modified by Bi(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O₃. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, **39(4)**: 1103–1109.
[4] HUANG Y A, LU B, YI X Z, *et al.* Grain size effect on dielectric, piezoelectric and ferroelectric property of BaTiO₃ ceramics with fine grains. *J. Inorg. Mater.*, 2018, **33(7)**: 767–772.
[5] GHAYOUR H, ABDELLAHI M. A brief review of the effect of grain size variation on the electrical properties of BaTiO₃-based ceramics. *Powder Technol.*, 2016, **292**: 84–93.
[6] ZEB A, MILNE S J. Temperature-stable dielectric properties from -20 °C to 430 °C in the system BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.5})O₃. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34(13)**: 3159–3166.
[7] DAMJANOVIC D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Rep. Prog. Phys.*, 1998, **61(9)**: 1267–1324.
[8] GUO F Q, ZHANG B H, FAN Z X, *et al.* Grain size effects on piezoelectric properties of BaTiO₃ ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2016, **27(6)**: 5967–5971.
[9] YUAN Q B, LI G, YAO F Z, *et al.* Simultaneously achieved temperature-insensitive high energy density and efficiency in domain engineered BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.5})O₃ lead-free relaxor ferroelectrics. *Nano Energy*, 2018, **52**: 203–210.
[10] HAO X H. A review on the dielectric materials for high energy-storage application. *J. Adv. Dielect.*, 2013, **03(1)**: 1330001.
[11] DU H L, YANG Z T, GAO F, *et al.* Lead-free nonlinear dielectric ceramics for energy storage applications: current status and challenges. *J. Inorg. Mater.*, 2018, **33(10)**: 1046–1058.
[12] YANG L T, KONG X, LI F, *et al.* Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications. *Prog. Mater. Sci.*, 2019, **102**: 72–108.
[13] YAN F, YANG H B, LIN Y, *et al.* Dielectric and ferroelectric properties of SrTiO₃-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaAl_{0.5}Nb_{0.5}O₃ lead-free ceramics for high-energy-storage applications. *Inorg. Chem.*, 2017, **56(21)**: 13510–13516.
[14] YANG H B, YAN F, LIN Y, *et al.* Novel strontium titanate-based lead-free ceramics for high-energy storage applications. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5(11)**: 10215–10222.
[15] YANG H B, YAN F, LIN Y, *et al.* Lead-free BaTiO₃-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-Na_{0.73}Bi_{0.09}NbO₃ relaxor ferroelectric ceramics for high energy storage. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37(10)**: 3303–3311.
[16] YAN F, YANG H B, YING L, *et al.* Enhanced energy storage properties of a novel lead-free ceramic with a multilayer structure. *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6(29)**: 7905–7912.
[17] LIU X Y, YANG H B, YAN F, *et al.* Enhanced energy storage properties of BaTiO₃-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ lead-free ceramics modified by SrY_{0.5}Nb_{0.5}O₃. *J. Alloys Compd.*, 2019, **778**: 97–104.
[18] YANG H B, LIU P F, YAN F, *et al.* A novel lead-free ceramic with layered structure for high energy storage applications. *J. Alloys Compd.*, 2019, **773**: 244–249.
[19] YANG Z T, GAO F, DU H L, *et al.* Grain size engineered lead-free ceramics with both large energy storage density and ultrahigh mechanical properties. *Nano Energy*, 2019, **58**: 768–777.
[20] WANG T, JIN L, TIAN Y, *et al.* Microstructure and ferroelectric properties of Nb₂O₅-modified BiFeO₃-BaTiO₃ lead-free ceramics for energy storage. *Mater. Lett.*, 2014, **137**: 79–81.
[21] JIN L, LI F, ZHANG S J. Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: comprehension of the material properties and structures. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97(1)**: 1–27.
[22] WANG T, HU J C, YANG H B, *et al.* Dielectric relaxation and

- Maxwell-Wagner interface polarization in Nb_2O_5 doped 0.65BiFeO_3 - 0.35BaTiO_3 ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2017, **121**(8): 084103.
- [23] HUANG Y H, WU Y J, LI J, *et al.* Enhanced energy storage properties of barium strontium titanate ceramics prepared by Sol-Gel method and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.*, 2017, **701**: 439–446.
- [24] PULI V S, PRADHAN D K, CHRISEY D B, *et al.* Structure, dielectric, ferroelectric, and energy density properties of $(1-x)\text{BZT}$ - $x\text{BCT}$ ceramic capacitors for energy storage applications. *J. Mater. Sci.*, 2012, **48**(5): 2151–2157.
- [25] SUN Z, LI L X, YU S H, *et al.* Energy storage properties and relaxor behavior of lead-free $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ceramics. *Dalton Trans.*, 2017, **46**(41): 14341–14347.
- [26] WANG T, JIN L, LI C C, *et al.* Relaxor ferroelectric BaTiO_3 - $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ ceramics for energy storage application. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **98**(2): 559–566.
- [27] HU Q Y, JIN L, WANG T, *et al.* Dielectric and temperature stable energy storage properties of 0.88BaTiO_3 - $0.12\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ bulk ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2015, **640**: 416–420.
- [28] YUAN Q B, YAO F Z, WANG Y F, *et al.* Relaxor ferroelectric 0.9BaTiO_3 - $0.1\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic capacitors with high energy density and temperature stable energy storage properties. *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**(37): 9552–9558.
- [29] LI W B, ZHOU D, PANG L X, *et al.* Novel barium titanate based capacitors with high energy density and fast discharge performance. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**(37): 19607–19612.
- [30] WANG X R, ZHANG Y, SONG X Z, *et al.* Glass additive in barium titanate ceramics and its influence on electrical breakdown strength in relation with energy storage properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**(3): 559–567.
- [31] WANG T, JIN L, SHU L L, *et al.* Energy storage properties in $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ ceramics with addition of semi-conductive BaO - B_2O_3 - SiO_2 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 glass. *J. Alloys Compd.*, 2014, **617**: 399–403.
- [32] YANG H B, YAN F, LIN Y, *et al.* Enhanced energy storage properties of $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics with Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 glass addition. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**(4): 1367–1373.
- [33] YANG H B, YAN F, ZHANG G, *et al.* Dielectric behavior and impedance spectroscopy of lead-free $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics with B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 glass-ceramics addition for enhanced energy storage. *J. Alloys Compd.*, 2017, **720**: 116–125.
- [34] WU T, PU Y P, CHEN K. Dielectric relaxation behavior and energy storage properties in $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ ceramics with glass additives. *Ceram. Int.*, 2013, **39**(6): 6787–6793.
- [35] WANG T, WANG Y H, YANG H B, *et al.* Structure, dielectric properties of low-temperature-sintering BaTiO_3 -based glass-ceramics for energy storage. *J. Adv. Dielect.*, 2018, **8**(6): 1850041.
- [36] GAO F, LIU J J, HONG R Z, *et al.* Microstructure and dielectric properties of low temperature sintered ZnNb_2O_6 microwave ceramics. *Ceram. Int.*, 2009, **35**(7): 2687–2692.
- [37] WANG T, WEI X Y, HU Q Y, *et al.* Effects of ZnNb_2O_6 addition on BaTiO_3 ceramics for energy storage. *Mater. Sci. Eng. B*, 2013, **178**(16): 1081–1086.
- [38] YAN Y, NING C, JIN Z Z, *et al.* The dielectric properties and microstructure of BaTiO_3 ceramics with ZnO - Nb_2O_5 composite addition. *J. Alloys Compd.*, 2015, **646**: 748–752.
- [39] YANG Y, LIU K H, LIU X K, *et al.* Electrical properties and microstructures of (Zn and Nb) co-doped BaTiO_3 ceramics prepared by microwave sintering. *Ceram. Int.*, 2016, **42**(6): 7877–7882.
- [40] SPAGNOL P D, VARELA J A, ZAGHETE M A, *et al.* Evidence of hetero-epitaxial growth of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ on the BaTiO_3 seed particles of a citrate solution. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **77**(3): 918–923.
- [41] YANG H B, YAN F, LIN Y, *et al.* Enhanced energy-storage properties of lanthanum-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free ceramics. *Energy Technol.*, 2018, **6**(2): 357–365.
- [42] JIA W X, HOU Y D, ZHENG M P, *et al.* Superior temperature-stable dielectrics for MLCCs based on $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 system modified by CaZrO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, **101**(8): 3468–3479.
- [43] SUN Y, LIU H, HAO H, *et al.* Structure property relationship in BaTiO_3 - $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - Nb_2O_5 - NiO X8R system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **98**(5): 1574–1579.