

(0.96NaNbO₃-0.04CaZrO₃)-xFe₂O₃ 反铁电陶瓷的介电及储能性能研究

叶芬^{1,2}, 江向平¹, 陈云婧¹, 黄泉坤¹, 曾仁芬¹, 陈超¹, 聂鑫¹, 成昊²

(1. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 景德镇 333001; 2. 铜仁学院 材料与化学工程学院, 铜仁 554300)

摘要: 0.96NaNbO₃-0.04CaZrO₃(简称 NNCZ)陶瓷在室温下展现出稳定的双电滞回线, 但是其储能密度、储能效率和击穿强度都比较低, 限制其成为储能材料。本工作通过掺杂 Fe₂O₃, 利用 Fe³⁺离子变价的特点, 实现 NNCZ 储能性能的优化。采用传统固相法制备了(0.96NaNbO₃-0.04CaZrO₃)-xFe₂O₃(简称 NNCZ-xFe)反铁电储能陶瓷, 并对样品的相结构、微观形貌、电学性能和储能性能进行了表征, 重点研究了 Fe₂O₃ 掺杂量对 NNCZ 陶瓷介电和储能性能的影响规律。结果表明, 样品均具有单一的钙钛矿结构, 掺杂 Fe₂O₃ 能明显降低 NNCZ 陶瓷的烧结温度, 晶粒平均尺寸随着掺杂量增大先减小后增大, 掺杂量 x=0.02 时, 晶粒平均尺寸最小(5.04 μm), 且具有较好的储能性能。室温下, NNCZ-0.02Fe 击穿强度为 230 kV/cm, 击穿前的有效储能密度和储能效率分别为 1.57 J/cm³ 和 55.74%。在 125 °C 和外加电场 180 kV/cm 下, NNCZ-0.02Fe 的储能密度为 4.53 J/cm³。掺杂 Fe₂O₃ 使 NNCZ 陶瓷的烧成温度降低, 氧空位的迁移速率下降, 抑制晶粒的长大, 同时降低了介电损耗, 使得击穿强度增加; 适量氧空位钉扎使得反铁电相向铁电相相翻转变得困难, 避免出现哑铃状双电滞回线, 从而提高储能效率。本研究结果表明 NNCZ-xFe 在电介质储能领域具有潜在应用价值。

关键词: NaNbO₃; 反铁电材料; 储能性能; 介电性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Dielectric and Energy Storage Property of (0.96NaNbO₃-0.04CaZrO₃)-xFe₂O₃ Antiferroelectric Ceramics

YE Fen^{1,2}, JIANG Xiangping¹, CHEN Yunjing¹, HUANG Xiaokun¹,
ZENG Renfen¹, CHEN Chao¹, NIE Xin¹, CHENG Hao²

(1. Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China; 2. College of Material and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China)

Abstract: 0.96NaNbO₃-0.04CaZrO₃ (NNCZ) ceramic shows stable double hysteresis loops at room temperature, but the property of energy density, energy storage efficiency and breakdown strength of NNCZ are terrible, which limit

收稿日期: 2021-06-28; 收到修改稿日期: 2021-07-20; 网络出版日期: 2021-10-21

基金项目: 国家自然科学基金(52062018, 51862016, 51762024); 江西省自然科学基金(20192BAB20600, 20192BAB212002); 江西省教育厅科技项目(GJJ190712, GJJ190699); 贵州省教育厅创新团队(KY[2018]030)
National Natural Science Foundation of China (52062018, 51862016, 51762024); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20192BAB20600, 20192BAB212002); Foundation of Jiangxi Provincial Education Department (GJJ190712, GJJ190699); Foundation of the Department of Education of Guizhou Province (KY[2018]030)

作者简介: 叶芬(1987-), 女, 博士研究生. E-mail: yefen1987@163.com

YE Fen (1987-), female, PhD candidate. E-mail: yefen1987@163.com

通信作者: 江向平, 教授. E-mail: jiangxp64@163.com; 成昊, 教授. E-mail: smallone.1@163.com

JIANG Xiangping, professor. E-mail: jiangxp64@163.com; CHENG Hao, professor. E-mail: smallone.1@163.com

NNCZ to be used as energy storage materials. In this work, Fe_2O_3 was chosen to modify the energy storage property of NNCZ. $(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ (NNCZ- $x\text{Fe}$) antiferroelectric ceramics were prepared by traditional solid reaction method. The phase, morphology, dielectric property and energy storage property of NNCZ- $x\text{Fe}$ were characterized. The results indicated that the crystal structures of NNCZ- $x\text{Fe}$ ceramics were pure perovskite structure. The sintering temperature of NNCZ ceramic was decreased with addition of Fe_2O_3 . With the increase of Fe_2O_3 content, the grain size of NNCZ- $x\text{Fe}$ was decreased firstly and then raised. The NNCZ-0.02Fe ceramic obtained the smallest grain size (5.04 μm) and the best energy storage property. The breakdown strength of NNCZ-0.02Fe was 230 kV/cm at room temperature (RT). The recoverable energy density and energy storage efficiency before breakdown were 1.57 J/cm³ and 55.74% respectively. At 125 °C and 180 kV/cm, the energy density of NNCZ-0.02Fe was 4.53 J/cm³. Fe_2O_3 doping decreased the sintering temperature of NNCZ ceramics, reduced the migration rate of oxygen vacancies and inhibited the growth of grains. At the same time, it reduced the dielectric loss and improved the breakdown strength. The oxygen vacancies pinning made antiferroelectric phase switch to ferroelectric phase harder, avoided appearance of dumbbell-shaped double hysteresis loops, so the energy storage efficiency was improved. This research shows that NNCZ- $x\text{Fe}$ has a good potential application in the field of dielectric energy storage.

Key words: NaNbO₃; antiferroelectric material; energy storage property; dielectric property

介质电容器因具有储能密度大、温度稳定性好、充放电效率高等优点而被应用于先进电器设备领域^[1-3]。作为介质电容器核心材料的反铁电 (Antiferroelectric, AFE) 材料因具备双电滞回线特性, 当外加电场升至铁电相畴翻转 (E_{AF}) 时, 介电常数增加^[4], 比线性电介质和铁电电介质储存和释放更多的电能^[5]。1949 年, NaNbO₃(NN) 晶体被 Matthias^[6] 发现, 并认为是铁电 (Ferroelectric, FE) 材料, 之后 Vousden^[7] 发现 NaNbO₃(NN) 在室温下表现出 AFE 特性。

目前, 有关 NN 陶瓷晶相组成调控的研究报道很多^[8-9], 如利用压力、温度、外置电场、晶粒尺寸和化学组成等方法调控, 普遍认为, NN 陶瓷在室温下的主晶相为 AFE(P 相), 亚稳相为 FE(Q 相)^[4], 尺寸效应和外加电场可以诱导 NN 陶瓷出现亚稳 FE 相^[8], 所以 NN 陶瓷很难在室温下观察到双电滞回线, 从而限制了 NN 陶瓷在储能领域的应用。美国宾夕法尼亚州立大学 CLIVE 课题组^[4,9-13] 通过掺杂 (BiScO₃(BS)、SrZrO₃(SZ)、CaZrO₃(CZ)、CaHfO₃(CH)) 使 NN 出现了双电滞回线, 但是没有对储能性能进行评价。Liu 等^[2] 研究了 CZ 掺杂对 NN 微观结构、相组成和电学性能的影响, 成功获得了双电滞回线, 当 CZ 掺杂量(摩尔分数)为 0.04% 时, NN-0.04CZ 陶瓷晶粒平均粒径最小, 击穿强度(Breakdown strength, BDS) 约 141 kV/cm, 有效储能密度 (W_{rec}) 只有 0.55 J/cm³, 储能效率 (η) 仅为 63%, 与其它 AFE 材料的储能性能相差较大, 且 BDS 较低。Qi 等^[14] 研究

了 $(0.94-x)\text{NaNbO}_3-0.06\text{BaZrO}_3-x\text{CaZrO}_3$ 陶瓷的储能性能, 当 $x=0.04$ 时, 在 0.1 Hz 下, 样品的 W_{rec} 为 1.59 J/cm³, 但 η 只有 30%。Wang 课题组^[15-16] 通过掺杂 CaSnO₃(CS), 在室温下成功获得了双电滞回线, 并研究了稀土 La、Sm 和 Lu 对 0.96NN-0.04CS 储能性能的影响。

储能密度 (W)、有效储能密度 (W_{rec}) 和储能效率 (η) 是储能材料的主要参数, 计算公式如下^[1]:

$$W = \int_0^{P_{\text{max}}} E dP \quad (1)$$

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

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

其中, P , P_{max} , P_r 和 E 分别代表极化强度、最大极化强度、剩余极化强度和外加电场强度。为了提高 W 和 W_{rec} , 需要同时增加 P_{max} , 减小 P_r 并提高 BDS。

变价离子价态丰富, 可以占据 A 位、B 位或者同时占据 A 位和 B 位, 能够很好地调控材料的性能。如 Mn 离子在煅烧过程中可能出现 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, 对应的离子半径为 0.083、0.064 和 0.053 nm, 可以取代 A 位的 Ag 或者 B 位的 Nb, 对 AgNbO₃ 的储能性能起到很好的调控作用^[17]。掺杂 Mn 减少了 NN 陶瓷的氧空位, 电学性能得到改善^[18]。本工作采用固相法制备了 NNCZ- $x\text{Fe}$ 陶瓷, 通过掺杂可变价的过渡金属元素 Fe 来调控 0.96NaNbO₃-0.04CaZrO₃(NNCZ) 陶瓷性能, 以降低

NNCZ 的烧结温度,减小样品的晶粒尺寸,抑制氧空位的迁移速率,提高其 BDS,从而最终提高 NNCZ 陶瓷的 W_{rec} 和 η 。

1 实验方法

采用固相法制备 (0.96NaNbO₃-0.04CaZrO₃)-xFe₂O₃ (x=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025) 陶瓷, 简写 NNCZ-xFe。Nb₂O₅(99.5%)、Na₂CO₃(99.8%)、CaCO₃(99%)、ZrO₂(99%)、Fe₂O₃(99%)称量前充分干燥,以无水乙醇为分散剂,氧化锆球为介质,球磨 24 h,料浆烘干后压成直径为 5 cm 的圆片,在 800 °C 下预烧 6 h。二次球磨后的泥浆干燥过筛得到预合成的粉体,加入 PVA(质量分数 5%)造粒,在 340 MPa 下压制直径为 13 mm,厚度~1 mm 圆片生坯。在 600 °C 排胶 2 h,采用埋烧的方式,NNCZ 和 NNCZ-xFe 分别在 1370 和 1230 °C 下煅烧 2 h 得到陶瓷。陶瓷样品两面经过抛光,使用丝网印刷,根据测试需要刷不同直径的银浆,在 550 °C 下保温 30 min 制备银电极,用于电学性能测试。

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8-Advance A25, Bruker)和扫描电子显微镜(SEM, SU8010, Hitachi)对样品相组成和微观形貌进行表征,采用介电温谱测试系统(HP4294A, Agilent)测试介电温谱,采用铁电综合测试系统(Trek model 609B, Radiant)获得陶瓷的电滞回线,采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, EscaLab250Xi, Thermo Fisher Scientific)对样品表面的化学元素价态及含量进行表征,采用绝缘电阻仪测得直流电阻(TH2684, Tonghui)。

2 结果与讨论

图 1 为 NNCZ-xFe 陶瓷的 XRD 图谱。由图 1(a) 可见, NNCZ-xFe 陶瓷呈现单一的钙钛矿相,没有出现明显的第二相,且结晶度较好,说明 Fe³⁺ 成功固溶进入 NNCZ 晶格。从局部放大的图 1(b, c) 可见,随着 Fe₂O₃ 掺杂量增大,衍射峰先向低角度再向高角度移动,表明 NNCZ-xFe 陶瓷晶胞体积随着 Fe₂O₃ 掺杂量的增加,先变大后减小。NNCZ 的烧结温度为 1370 °C,在较高温度下 Na⁺ 会挥发,从而导致化学计量偏离和晶粒异常长大及晶胞体积减小^[19]。掺杂 Fe₂O₃ 使 NNCZ 陶瓷的烧结温度降到 1230 °C,烧结温度降低使钠离子挥发量减少,与 NNCZ 相比,晶胞体积变大。所以少量离子半径较小的 Fe³⁺ (0.0645 nm) 置换离子半径较大的 Zr⁴⁺ (0.072 nm), NNCZ-0.005Fe

陶瓷的晶胞体积仍然比 NNCZ 大, XRD 衍射峰向低角度偏移^[20]。

众所周知,离子半径差小于 15%,离子价态相等时容易形成置换固溶体。Fe³⁺ 与 Zr⁴⁺ (0.072 nm) 离子半径差为 11.63%, Fe³⁺ 与 Zr⁴⁺ 价态最接近,掺杂的 Fe³⁺ 优先与 Zr⁴⁺ 发生置换,再与 Nb⁵⁺ (0.064 nm) 发生置换。随着 Fe₂O₃ 掺杂量进一步增大,离子半径小的 Fe³⁺ 置换了更多离子半径大的 Zr⁴⁺,使得 NNCZ-xFe 陶瓷的 <B-O> 八面体体积进一步减小,导致晶胞体积减小^[21], XRD 衍射峰逐渐向高角度偏移,如图 1(b, c) 所示。此外,质量较小的 Fe³⁺ 离子取代较大的 Zr⁴⁺ 离子,会使拉曼模向高频方向移动,进一步证明 Fe³⁺ 已进入晶格。

图 2 是 NNCZ-xFe 陶瓷的表面形貌照片。从图 2(a) 可知, NNCZ 陶瓷晶粒尺寸大小不均匀且有异常长大的现象,与 Liu 等^[2] 研究结果一致。掺杂 Fe₂O₃ 后,样品的煅烧温度降低,晶粒尺寸明显减小,如图 2(b) 所示。采用 Nano Measurer 软件统计了 NNCZ-xFe 陶瓷晶粒的平均尺寸,如图 2(c) 所示,随着 Fe₂O₃ 掺杂量增大, NNCZ-xFe 陶瓷晶粒的平均尺寸先减小后增大,当 x=0.02 时,平均晶粒尺寸最小为 5.04 μm。

NNCZ 陶瓷的氧空位主要来源于高温煅烧时 Na⁺ 的挥发,为了平衡价态,产生了氧空位,大量的氧空位为离子迁移提供了通道,促进了晶粒的生长^[2]。NNCZ-xFe 的氧空位一部分来源于 Na⁺ 挥发,另外一部分来源于低价态的 Fe³⁺ 置换了高价态的 Zr⁴⁺ 和 Nb⁵⁺。掺杂 Fe₂O₃ 使煅烧温度明显降低,Na⁺ 的挥发量减少,与 NNCZ 相比,该部分氧空位数量下降。Fe₂O₃ 在高温情况下容易还原成 FeO,产生游离的氧[O],见式(4)^[20],产生的[O]会消耗一部分氧空

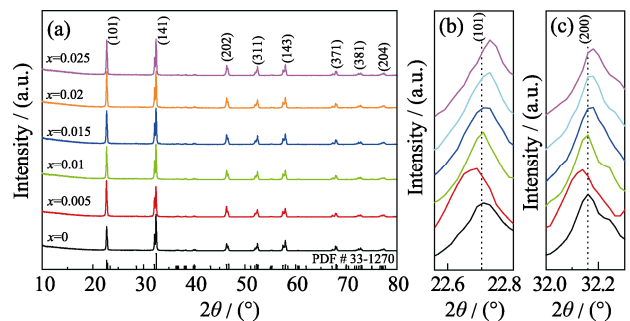


图 1 NNCZ-xFe 陶瓷的 XRD 图谱(a), 22.5°~22.8° 放大图谱(b)和 31.8°~33.0° 放大图谱(c)

Fig. 1 XRD patterns of NNCZ-xFe ceramics (a), enlarged XRD patterns from 22.5° to 22.8° (b), and from 31.8° to 33.0° (c) of NNCZ-xFe ceramics

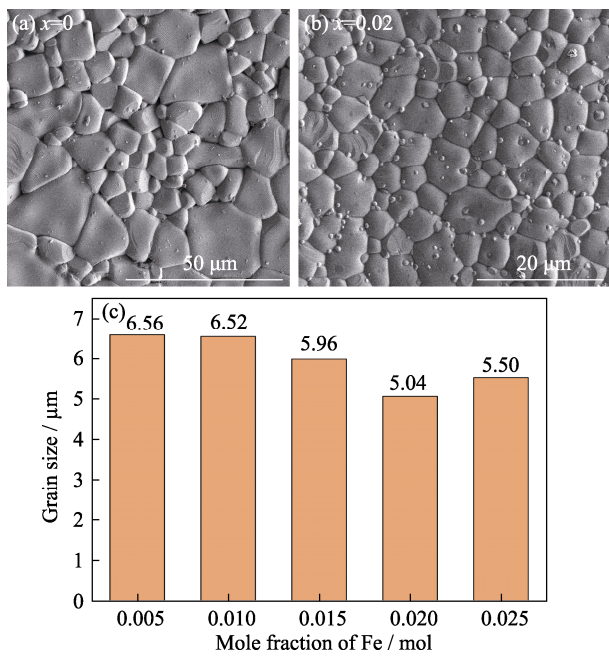


图 2 NNCZ- x Fe 陶瓷的表面形貌照片及其平均粒径
Fig. 2 Surface morphologies of NNCZ- x Fe ceramics and corresponding average grain size
(a) $x=0$; (b) $x=0.02$; (c) Average grain size

位, 所以适量掺杂 Fe_2O_3 不会引起 NNCZ 陶瓷氧空位数量发生较大变化。当掺入过量 Fe_2O_3 时, 氧空位数量进一步增加, 促进晶粒生长。所以当掺杂量增加到 0.025% 时, 晶粒平均尺寸有上升趋势, 见图 2(c)。



进一步研究 Fe_2O_3 掺杂对 NNCZ 陶瓷氧空位数量的影响, 对 NNCZ 和 NNCZ-0.02Fe 陶瓷样品的 O1s 进行了 XPS 分析, 如图 3 所示。NNCZ 可以拟合出 3 个 Gauss 峰, O_L 在 529 eV 附近, 对应的是钙钛矿结构的晶格氧。图中其它峰是与 OH 基相关的吸附氧, 一般通过检测陶瓷表面 OH 含量, 可以间接表征氧空位浓度^[22]。 O_V 在 531 eV 附近, 对应氧空位; O_W 在 533 eV 附近, 对应吸附水^[22-23]。掺杂 Fe_2O_3 使 NNCZ 陶瓷表面 O 的形态多样化, 拟合出了第四个峰(O_{Fe}), 这个峰与 Fe^{3+} 有关^[24]。一般通过氧空位与晶格氧之间的面积比(O_V/O_L)可以间接判断氧空位浓度的变化, 由图 3 可知, NNCZ 和 NNCZ-0.02Fe 的 O_V/O_L 分别为 0.41 和 0.45, 因此 NNCZ 和 NNCZ-0.02Fe 氧空位浓度比较接近。

就压电陶瓷而言, 中低温条件下最可能发生迁移的是氧空位, 氧空位浓度和迁移速率是影响其电学性能的重要因素。NNCZ 和 NNCZ-0.02Fe 陶瓷氧空位浓度接近, 故氧空位的迁移速率是影响其电学性能的主要因素, 可以间接通过氧空位激活能(E_a)

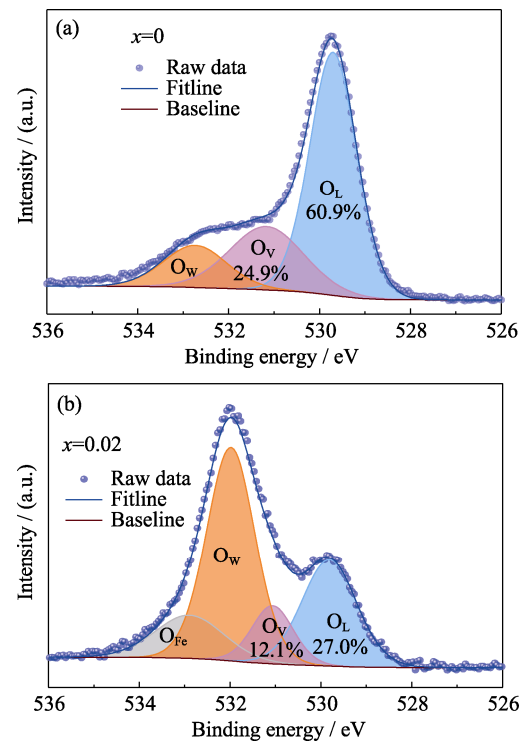


图 3 NNCZ- x Fe 陶瓷的 O1s XPS 图谱
Fig. 3 XPS spectra of O1s peak for NNCZ- x Fe
(a) $x=0$; (b) $x=0.02$

和电阻率(ρ)来表征。对 NNCZ 和 NNCZ-0.02Fe 陶瓷晶粒和晶界的 E_a 分别进行拟合计算^[25-26], E_a 在 0.74~1.14 eV 范围, 表明在 350~470 °C 范围内 NNCZ 和 NNCZ-0.02Fe 陶瓷均以氧空位电导为主^[27]。NNCZ 和 NNCZ-0.02Fe 晶粒的 E_a 接近但是低于晶界, 说明晶界是影响氧空位迁移速率的主要因素。NNCZ-0.02Fe 陶瓷的晶界 E_a 高于 NNCZ 陶瓷, 表明氧空位在 NNCZ-0.02Fe 陶瓷内的迁移速率低于 NNCZ 陶瓷。根据以上分析可知 NNCZ-0.02Fe 陶瓷的 ρ 应高于 NNCZ 陶瓷, NNCZ-0.02Fe 的实测 ρ 确实高于 NNCZ, 如图 4 所示。90~150 °C 范围内两者电阻率相差较大, 随着温度升高, 两者差距逐渐缩小。氧空位容易与缺陷形成缺陷偶极子对($\text{Fe}'_{\text{Zr}} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ 或 $\text{Fe}''_{\text{Nb}} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$)限制氧空位的迁移^[21], 使 ρ 升高, 另外, NNCZ-0.02Fe 陶瓷晶粒尺寸较小, 晶界密度大, 使氧空位迁移变得更困难。

图 5(a, b)为 NNCZ- x Fe 陶瓷在 100 kHz 频率下测得的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线图, 图 5(c)为 NNCZ- x Fe 的居里温度(T_C)及室温下的介电常数与 Fe_2O_3 掺杂量的关系曲线。在 300 °C 左右出现的介电异常峰, 对应于 AFE 的 P 相向 R 相 (Pnmm) 转变^[15], 如图 5(a)所示。随着 Fe_2O_3 掺杂量

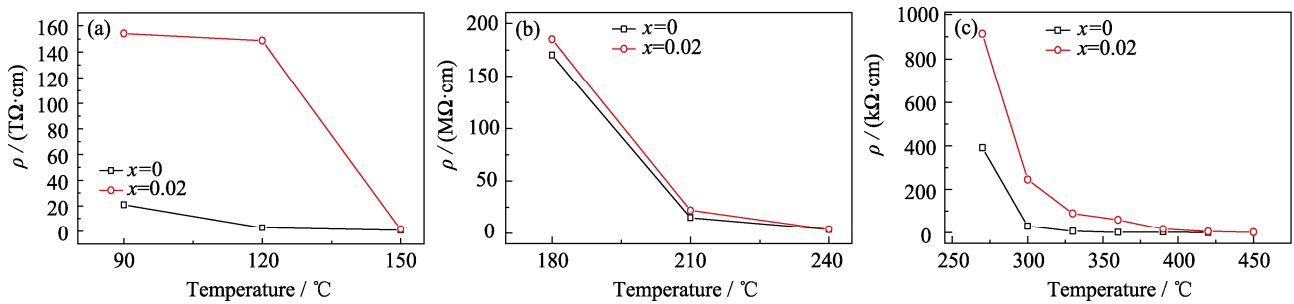


图 4 NNCZ-xFe 陶瓷的电阻率(ρ)随温度的变化曲线

Fig. 4 Temperature dependence of electrical resistivity (ρ) for NNCZ-xFe in the different temperature range

变化, NNCZ 的介电损耗也发生变化, 由图 5(b)可知, $x=0.02$ 样品的介电损耗最低, 这是由于 NNCZ-0.02Fe 氧空位的迁移速率较低, 晶界较多, 损耗相应减小。从图 5(c)可知, NNCZ-xFe 陶瓷的 T_C 比较接近。随着 Fe₂O₃ 掺杂量增大, 介电常数先增大后减小。这是由于较大离子极化率的 Fe³⁺($2.14 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$)置换了离子极化率较小的 Zr⁴⁺($2.023 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$), 所以介电常数上升; 当过量掺杂时, Fe³⁺置换了离子极化率较高的 Nb⁵⁺($3.1 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$), 介电常数又随之下降^[28]。

NNCZ-xFe 陶瓷在室温下测得的电滞回线如图 6 所示, 样品均表现出双电滞回线。 $x=0.005 \sim 0.02$ 样品均表现出夹紧状双电滞回线, 当掺杂量增加到 $x=0.025$ 时, 出现哑铃状的双电滞回线, 且 P_{\max} 明显增大。从 NNCZ-xFe 陶瓷的电流回线可以看到, 掺杂后的样品均出现了 4 个电流峰, 且 AFE \rightarrow FE 对应的电流峰明显, 表明 NNCZ-xFe 陶瓷均以 AFE 的微米畴为主^[16]。且随着掺杂量增大, AFE \rightarrow FE 对应的电流峰逐渐明显, 表明样品中 FE 相增多, 所以 P_{\max} 逐渐增大。 $x=0.005, 0.01, 0.015, 0.02$ 和 0.025 样品对应的 AFE \rightarrow FE 翻转电场强度(E_{AF})分别为: 202.2、200.1、198.9、198.4 和 185.2 kV/cm, 过量的 Fe₂O₃ 使 E_{AF} 减小。

氧空位对铁电畴能起到钉扎作用, 但是钉扎效

应与氧空位数量存在最优配比。掺杂过量 Fe₂O₃ 使 NNCZ 陶瓷氧空位进一步增加, 钉扎效应减弱, 使得 NNCZ-0.025Fe 陶瓷中大量的 AFE 向 FE 转变, 出现如图 6(f)所示的哑铃状双电滞回线, P_{\max} 明显增大。

NNCZ-xFe 陶瓷的击穿强度(BDS)及击穿前的 W_{rec} 和 η 如图 7(a, b)所示, 随着掺杂量增大, BDS 先增加后减小。影响 BDS 的因素很多, 如带隙、气孔、粒径、第二相和厚度等。介电陶瓷发生击穿的形式有本征击穿、电子击穿、热击穿和缺陷击穿^[29]。Fe₂O₃ 掺杂后, NNCZ-xFe 的晶粒尺寸减小, 小而多的晶界可以作为移动电荷的耗尽区, 氧空位的迁移速率小使介电损耗降低, 加电压时降低了热击穿概率, 所以 Fe₂O₃ 掺杂使 NNCZ 陶瓷的 BDS 升高, 当 $x=0.02$ 时 BDS 出现了最大值, 对应的 W_{rec} 和 η 分别为 1.57 J/cm^3 和 55.74%。

NNCZ-xFe 陶瓷的 W_{rec} 和 η 随着电场的变化曲线如图 7(c, d)所示, 随着电场强度增大, W_{rec} 逐渐增大, 掺杂 Fe₂O₃ 明显提高了 NNCZ 的 η 。在 200 kV/cm 电场强度下, $x=0.02$ 和 $x=0.025$ 样品的 W 和 W_{rec} 分别为 2.35、1.36 和 3.32、1.39 J/cm^3 , 但 $x=0.025$ 样品的 η 明显恶化, 作为储能陶瓷不仅需要较高的 W , 也需要较稳定的 η , 避免材料在使用过程中过早损坏^[30]。 $x=0.02$ 样品的 η 相对其它样品较稳定, 所以

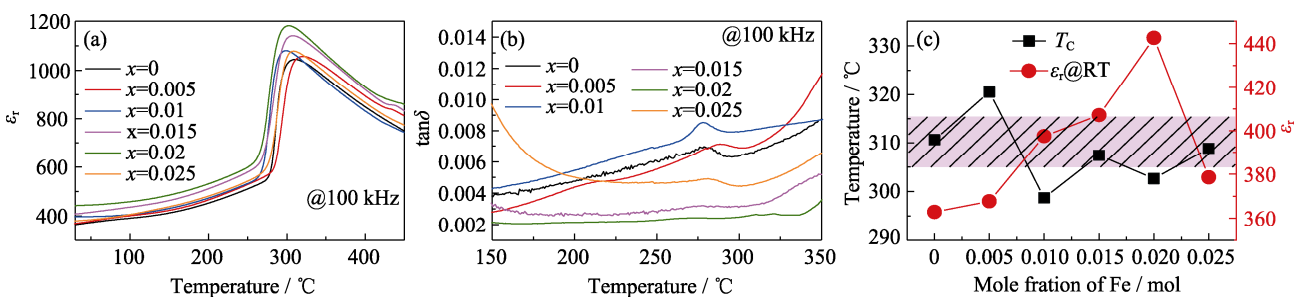


图 5 NNCZ-xFe 陶瓷的介电性能

Fig. 5 Dielectric property of NNCZ-xFe ceramics

(a) Temperature dependence of relative permittivity of NNCZ-xFe ceramics; (b) Loss tangent of NNCZ-xFe ceramics; (c) Change of Curie temperature (T_C) and dielectric constant at room temperature (RT) with the content of Fe³⁺ colorful figures are available on website

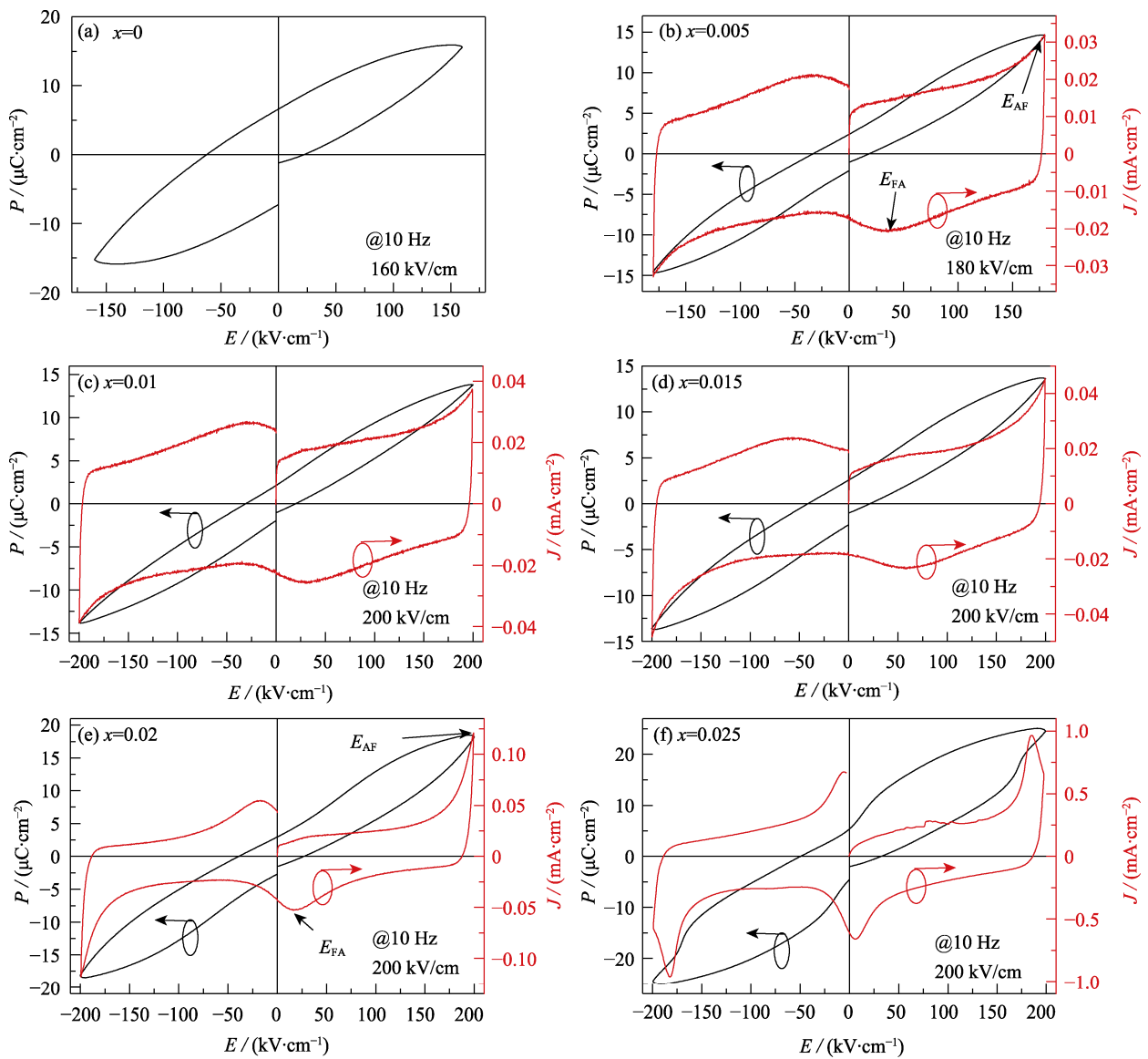


图 6 NNCZ-xFe 陶瓷室温下测得的电滞回线

Fig. 6 P - E loops of NNCZ-xFe ceramics at room temperature
(a) $x=0$; (b) $x=0.005$; (c) $x=0.01$; (d) $x=0.015$; (e) $x=0.02$; (f) $x=0.025$

对 $x=0.02$ 样品的温度稳定性和频率稳定性作进一步研究。

图 8 是 NNCZ-0.02Fe 陶瓷在不同温度和不同频率的电滞回线和储能性能。由图 8(a, b) 可见, 随着温度升高, NNCZ-0.02Fe 样品的电滞回线逐渐展开, 对应的 W 和 W_{rec} 逐渐升高, 室温至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 表现较好的温度稳定性, η 变化率为 7.3%。在 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 W 和 W_{rec} 分别为 4.53 和 1.53 J/cm^3 , 但是 η 下降到 33.8%。从图 8(a) 可知, 其双电滞回线突变成哑铃状, 表明在 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 180 kV/cm 电场强度下, 大量的 AFE 向 FE 发生了转变导致 P_{max} 和 W 急剧增大。

NNCZ-0.02Fe 陶瓷的储能性能在 $10\sim 100\text{ Hz}$ 范围内表现出良好的稳定性, 随着频率增加, η 由

63.5% 增大到 66.5% , η 变化率为 4.7%, 这是由于 NNCZ-0.02Fe 陶瓷内的畴翻转跟不上外部电场, 所以 W 稍微减小, W_{rec} 基本保持不变, η 有上升趋势^[31]。

3 结论

通过传统固相法制备的 $(0.96\text{ NaNbO}_3 - 0.04\text{ CaZrO}_3) - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ (NNCZ-xFe) 陶瓷, 呈现单一钙钛矿结构, 无明显的第二相。掺杂 Fe_2O_3 能明显降低 NNCZ 陶瓷的烧结温度, 且随着掺杂量增大, 晶粒的平均尺寸和介电常数先减小后增大, $x=0.02$ 时, 样品的平均晶粒尺寸最小 ($5.04\text{ }\mu\text{m}$), 击穿强度最大 (230 kV/cm), 介电常数最高。室温下, NNCZ-0.02Fe

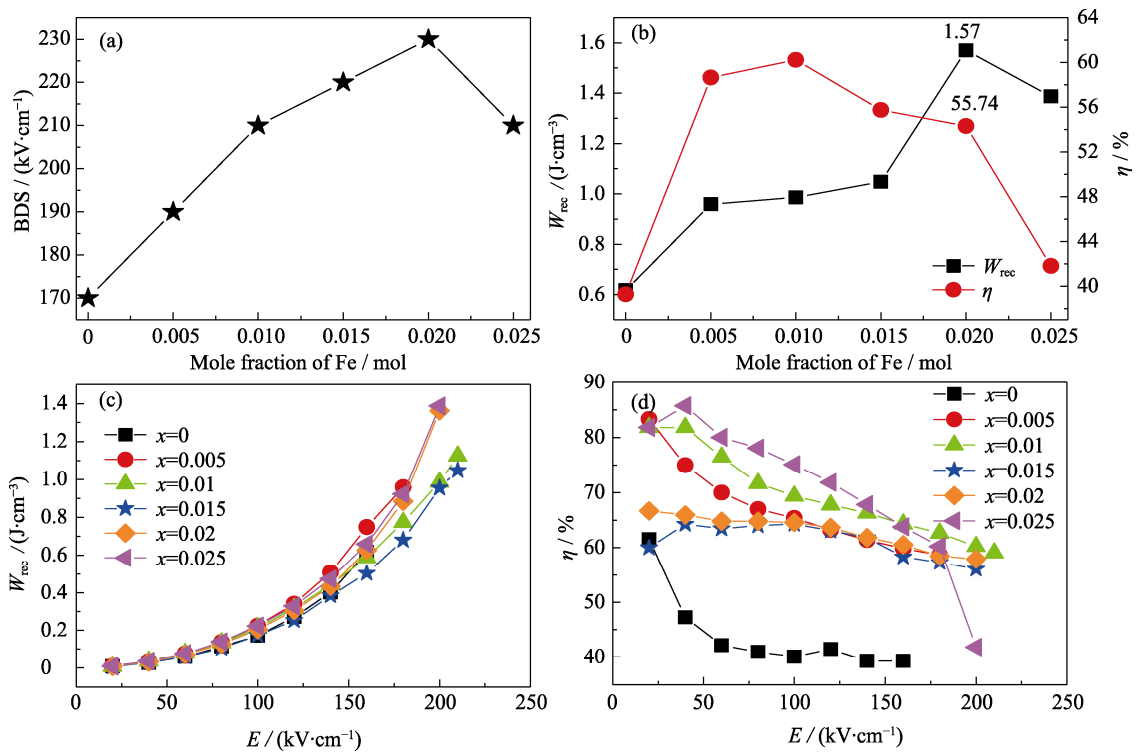


图 7 NNCZ-xFe 陶瓷的击穿强度和储能性能

Fig. 7 Breakdown strength and energy storage property of NNCZ-xFe ceramics

(a) Breakdown strength; (b) Energy storage property before breakdown; (c, d) Energy storage property at different electric fields

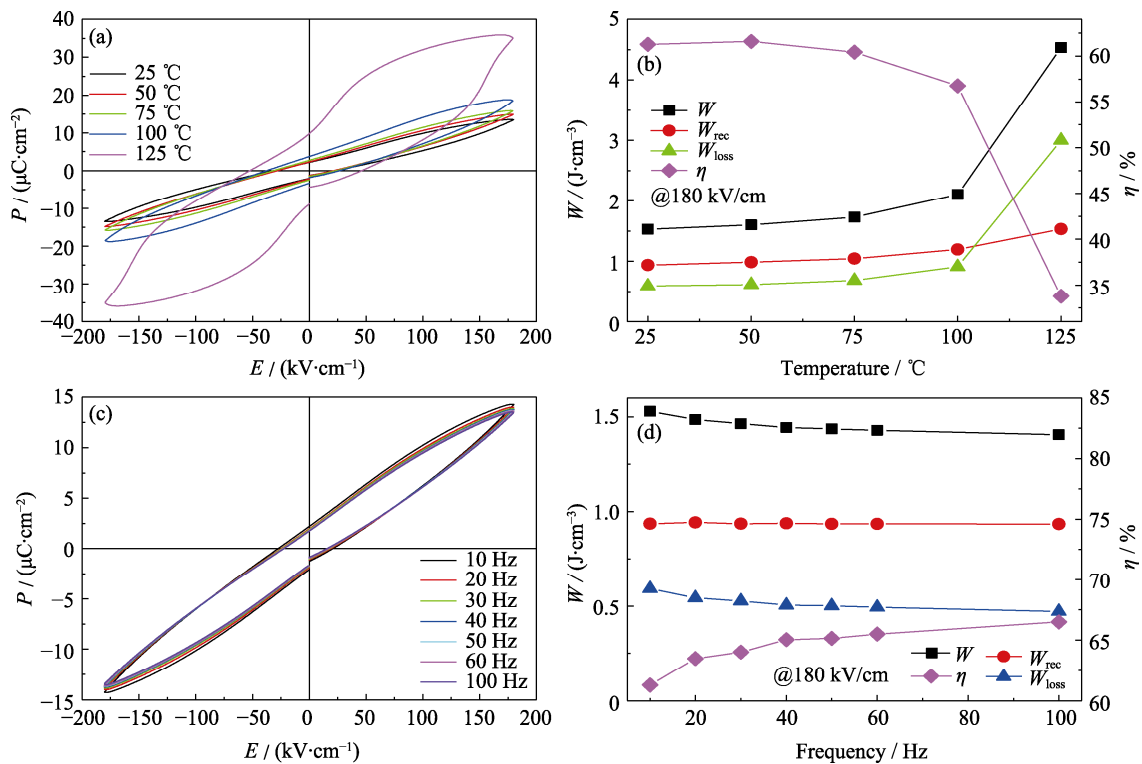


图 8 NNCZ-0.02Fe 陶瓷在不同温度和频率下的电滞回线储能性能

Fig. 8 P - E loops and energy storage properties of NNCZ-0.02Fe ceramics at different temperatures and different frequencies

(a) P - E loops of different temperatures; (b) Energy storage properties of different temperatures; (c) P - E loops of different frequencies;

(d) Energy storage properties of different frequencies

Colorful figures are available on website

陶瓷击穿前的有效储能密度(W_{rec})和储能效率(η)分别为 1.57 J/cm^3 和 55.74%。在电场强度 180 kV/cm 下, 室温至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, NNCZ-0.02Fe 表现出良好的温度稳定性, η 变化率为 7.3%, 在 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 储能密度为 4.53 J/cm^3 ; 在测试频率为 $10\sim 100 \text{ Hz}$ 时, 表现较高且稳定的储能效率, 储能效率维持 63.5% 以上, η 变化率为 4.7%。本研究表明: NNCZ-0.02Fe 在电介质储能领域具有较好的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] QI H, ZUO R Z. Linear-like lead-free relaxor antiferroelectric ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) TiO_3 - NaNbO_3 with giant energy-storage density/efficiency and super stability against temperature and frequency. *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**(8): 3971–3978.
- [2] LIU Z Y, LU J S, MAO Y Q, *et al.* Energy storage properties of NaNbO_3 - CaZrO_3 ceramics with coexistence of ferroelectric and antiferroelectric phases. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**(15): 4939–4945.
- [3] ZHU L F, YAN Y K, LENG H Y, *et al.* Energy-storage performance of NaNbO_3 based multilayered capacitors. *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**(25): 7950–7957.
- [4] SHIMIZU H, GUO H Z, REYES-LILLO S E, *et al.* Lead-free antiferroelectric: $x\text{CaZrO}_3$ - $(1-x)\text{NaNbO}_3$ system ($0 \leq x \leq 0.10$). *Dalton. T.*, 2015, **44**(23): 10763–10772.
- [5] LIU X, ZHAO Y Y. Research progress of antiferroelectric energy storage ceramics. *Electronic Components and Materials*, 2020, **39**(11): 55–66.
- [6] MATTHIAS B T. New ferroelectric crystals. *Physical Review*, 1949, **75**(11): 1771.
- [7] VOUSDEN P. The non-polarity of sodium niobate. *Acta. Cryst.*, 1952, **5**(5): 690.
- [8] ZHANG H F, YANG B, YAN H X, *et al.* Isolation of a ferroelectric intermediate phase in antiferroelectric dense sodium niobate ceramics. *Acta Mater.*, 2019, **179**: 255–261.
- [9] GUO H Z, SHIMIZU H, RANDALL C A. Microstructural evolution in NaNbO_3 -based antiferroelectrics. *J. Appl. Phys.*, 2015, **118**(17): 174107.
- [10] GUO H Z, SHIMIZU H, RANDALL C A. Direct evidence of an incommensurate phase in NaNbO_3 and its implication in NaNbO_3 -based lead-free antiferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **107**(11): 112904.
- [11] 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. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, **112**(9): 092905.
- [12] GUO H Z, SHIMIZU H, MIZUNO Y, *et al.* Strategy for stabilization of the antiferroelectric phase (Pbma) over the metastable ferroelectric phase ($\text{P}2_1\text{ma}$) to establish double loop hysteresis in lead-free $(1-x)\text{NaNbO}_3$ - $x\text{SrZrO}_3$ solid solution. *J. Appl. Phys.*, 2015, **117**(21): 214103.
- [13] 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. Appl. Phys.*, 2016, **120**(20): 204102.
- [14] QI H, ZUO R Z, XIE A W, *et al.* Excellent energy-storage properties of NaNbO_3 -based lead-free antiferroelectric orthorhombic P-phase (Pbma) ceramics with repeatable double polarization-field loops. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, **39**(13): 3703–3709.
- [15] YE J M, WANG G S, CHEN X F, *et al.* Enhanced antiferroelectricity and double hysteresis loop observed in lead-free $(1-x)\text{NaNbO}_3$ - $x\text{CaSnO}_3$ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2019, **114**(12): 122901.
- [16] 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. Mater. Chem. C*, 2021, **7**(2): 339–346.
- [17] ZHAO L, LIU Q, ZHANG S J, *et al.* Lead-free AgNbO_3 antiferroelectric ceramics with an enhanced energy storage performance using MnO_2 modification. *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**(36): 8380–8384.
- [18] WOLSKA A, MOLAK A, LAWNICZAK-JABLONSKA K, *et al.* XANES Mn K edge in NaNbO_3 based ceramics doped with Mn and Bi ions. *Phys. Scripta*, 2005, **2005**(T115): 989–991.
- [19] CHAO L M, HOU Y D, ZHENG M P, *et al.* NaNbO_3 nanoparticles: rapid mechanochemical synthesis and high densification behavior. *J. Alloy. Compd.*, 2017, **695**: 3331–3338.
- [20] DONG L, DONG G X, ZHANG Q. Dielectric properties of Fe_2O_3 -doped MgTiO_3 - CaTiO_3 microwave ceramics. *Materials Review*, 2016, **30**(5): 47–50.
- [21] WANG X, REN P R, REN D, *et al.* B-site acceptor doped AgNbO_3 lead-free antiferroelectric ceramics: the role of dopant on microstructure and breakdown strength. *Ceram. Int.*, 2020, **47**(3): 3699–3705.
- [22] KANG H B, CHANG J Y, KOH K, *et al.* High quality Mn-doped (Na,K) NbO_3 nanofibers for flexible piezoelectric nanogenerators. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, **6**(13): 10576–10582.
- [23] YANG B, BIAN J, WANG L, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of perovskite NaNbO_3 by oxygen vacancy engineering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**(22): 11697–11704.
- [24] ALLEN G C, BUTLER I S, KIRBY C. Characterization of ferrocene and (η^6 -benzene) tricarbonylchromium complexes by X-ray photoelectron spectroscopy. *Inorg. Chim. Acta*, 1987, **134**: 289–292.
- [25] YAN X D, ZHENG M P, ZHU M K, *et al.* Enhanced electrical resistivity and mechanical properties in BCTZ-based composite ceramic. *J. Adv. Dielect.*, 2019, **9**: 1950036.
- [26] JIANG C B, MA C, LUO K H, *et al.* Piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ - BaTiO_3 composite ceramics with Mg doping. *J. Adv. Dielect.*, 2019, **9**: 1950005.
- [27] HU H, JIANG X P, CHEN C, *et al.* Influence of Ce^{3+} substitution on the structure and electrical characteristics of bismuth-layer $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ceramics. *J. Inorg. Mater.*, 2019, **34**(9): 997–1003.
- [28] SHANNON R D, FISCHER R X. Empirical electronic polarizabilities in oxides, hydroxides, oxyfluorides, and oxychlorides. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**: 235111.
- [29] YANG L T, KONG X, LI F, *et al.* Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications. *Prog. Mater. Sci.*, 2019, **102**: 72–108.
- [30] WANG T, WANG Y H, YANG H B, *et al.* Dielectric and energy storage property of BaTiO_3 - ZnNb_2O_6 ceramics. *J. Inorg. Mater.*, 2019, **35**(4): 431–438.
- [31] DU J H, LI Y, SUN N N, *et al.* Dielectric, ferroelectric and high energy storage behavior of $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ - $x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ lead free relaxor ferroelectric ceramics. *Acta Phys. Sin.*, 2020, **69**(12): 127703.