

分类号: TB332

密 级: 公开

单位代码: 10363

学 号: 2210220122

**NaNbO₃-Bi(Zn_{0.5}Sn_{0.5})O₃ 基无铅储能介质陶瓷的制备和性能
研究**

Preparation and performances of
NaNbO₃-Bi(Zn_{0.5}Sn_{0.5})O₃ based lead-free energy-storage
dielectric ceramics

学 生 姓 名 : 许圆洁

校 内 导 师 : 左如忠 教授

蒋雪雯 讲师

校 外 导 师 : 周俊民

专 业 学 位 类 别 : 材料与化工

研究方向 (领域) : 储能介质陶瓷

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

二、安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

三、安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

指导教师签名：

日期： 年 月 日

NaNbO₃-Bi(Zn_{0.5}Sn_{0.5})O₃ 基无铅储能介质陶瓷的制备和性能研究

摘 要

铌酸钠陶瓷 (NaNbO₃, 简称 NN 陶瓷), 作为一种重要的无铅反铁电 (AFE) 陶瓷材料, 具有独特的温度诱导相变特性。它和其他无铅储能陶瓷体系相比具有很多优势 (如饱和极化强度值 ($P_{\max}$) 大, 居里温度相对较高, 制备流程简单, 工艺成熟), 所以其被认为是替代铅基储能陶瓷最有前景的体系之一。通过精心调控其组成以改变其相结构, 我们可以进一步优化其电学性能。目前, NN 材料的研究主要集中于相结构的演变及其应变特性方面, 而对于 NN 反铁电材料在储能领域的应用研究则相对较少。因此, 本文以 NN 为基体, 采用强化反铁电特性以及构建局部随机电场的方法, 设计制备了一系列陶瓷材料, 系统研究了陶瓷的物相结构、显微结构、介电、充放电性能以及储能特性。全文主要内容如下:

(1) 以 NaNbO₃ 为基体, 将同时具有低容忍因子和低 B 位离子极化率的复合钙钛矿 Bi(Zn_{0.5}Sn_{0.5})O₃ (BZS) 引入 NaNbO₃ 中, 形成 (1-x)NaNbO₃-xBi(Zn_{0.5}Sn_{0.5})O₃ ((1-x)NN-xBZS) 陶瓷。通过不同掺杂量对材料的相结构、显微组织结构、介电性能、充放电性能以及储能特性进行了系统的研究。通过增加 BZS 含量, B 位阳离子的偏心位移减少, 晶格畸变程度提高, 陶瓷都表现出单一的 AFE 正交 P 相结构。同时随着增加 BZS 含量, (1-x)NN-xBZS 陶瓷晶粒尺寸减小, 击

穿场强提高。并在 $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 中掺入烧结助剂 (MnO_2)，掺杂 MnO_2 可以优化烧结行为，介电损耗降低，储能性能进一步提高。其中，当 $x = 0.06$ 时，样品显示出良好的储能性能，在 50 kV/mm 的电场下同时获得了高有效储能密度 ($W_{\text{rec}} = 5.5 \text{ J/cm}^3$) 以及储能效率 ($\eta = 54\%$)。此外，还获得了 $P_{\text{D}} \sim 183 \text{ MW/cm}^3$ 、 $C_{\text{D}} \sim 1070 \text{ A/cm}^2$ 、 $W_{\text{D}} \sim 2.83 \text{ J/cm}^3$ 和 $t_{0.9} < 150 \text{ ns}$ 的优异充放电性能，在大功率储能电容器应用中显示出巨大的潜力。

(2) 以 $(0.94-x)\text{NaNbO}_3-0.06\text{BZS}$ 为基体，加入 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ，制备了 $(0.94-x)\text{NaNbO}_3-0.06\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($(0.94-x)\text{NN}-0.06\text{BZS}-x\text{NBT}$)。经过对不同掺杂量下的材料进行了全面的研究，我们详细探讨了其相结构、显微组织结构、介电性能、充放电性能以及储能特性。结果表明，所有样品均为钙钛矿结构并拥有致密的微观结构。此外，随着 NBT 掺杂量的增加，介电常数 (ϵ_r) 的峰值向低温移动，并且变宽。当 $x = 0.02$ 时，样品同时获得了储能密度 ($W_{\text{rec}} \sim 3.39 \text{ J/cm}^3$)、储能效率 ($\eta \sim 61\%$)。此外，该样品在 30 kV/mm 的电场下还获得了较高的 $I_{\text{max}} \sim 25.17 \text{ A}$ ， $C_{\text{D}} \sim 801 \text{ A/cm}^2$ ， $P_{\text{D}} \sim 120 \text{ MW/cm}^3$ 和 $t_{0.9} < 40 \text{ ns}$ 的快速放电速度。在宽的温度范围内 ($-100^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$)， $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$ ，表现出优异的电容温度稳定性，这些结果表明， $(0.94-x)\text{NN}-0.06\text{BZS}-x\text{NBT}$ 陶瓷符合 EIA X8R 型 MLCC 的要求。

(3) 以 $(0.96-x)\text{NaNbO}_3-0.04\text{BZS}$ 为基体，加入具有钙钛矿结构的 SrTiO_3 ， $(0.96-x)\text{NaNbO}_3-0.04\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3-x\text{SrTiO}_3$

((0.96- x)NN-0.04BZS- x ST)。研究发现, 0.91NN-0.04BZS-0.05ST 陶瓷具有良好的致密性和优异的储能性能。其在电场 40 kV/mm 下实现了的 $W_{\text{rec}} = 3.18 \text{ J/cm}^3$ 和 $\eta = 60\%$, 在 $-100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度范围内, $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$ 的变化范围在 $\pm 15\%$ 以内, 展现出优异的电容温度稳定性,

这些结果表明, (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷符合 E1A8R 型 MLCC 的要求。此外, 0.91NN-0.04BZS-0.05ST 陶瓷还具有良好的充放电性能 $I_{\text{max}} \sim 19.5 \text{ A}$, $C_D \sim 621.02 \text{ A/cm}^2$, $P_D \sim 93.15 \text{ MW/cm}^3$ 和 $t_{0.9} < 18 \text{ ns}$ 。研究结果表明 0.91NN-0.04BZS-0.05ST 作为脉冲电容器的候选者, 具有广阔的应用前景。

关键词: 电介质陶瓷, 储能特性, 反铁电, 铌酸钠, 相变

PREPARATION AND PERFORMANCES OF NaNbO₃-Bi(Zn_{0.5}Sn_{0.5})O₃ BASED LEAD-FREE ENERGY-STORAGE DIELECTRIC CERAMICS

ABSTRACT

Sodium niobate (NaNbO₃:NN), as a typical lead-free antiferroelectric (AFE) ceramic, has rich temperature induced phase transition processes. Compared with other lead-free energy storage ceramic systems, it has many advantages (such as high saturation polarization strength ($P_{\max}$), high Curie temperature, and simple preparation method, so it is considered as one of the most promising systems to replace lead based energy storage ceramics. By controlling its phase structure through composition design, excellent electrical performance can be achieved. Previous research on NN mainly focused on the evolution of phase structure and its strain characteristics, with less research on the energy storage application of NN antiferroelectricity. Therefore, this thesis uses NN as the matrix, adopts the strategy of enhancing antiferroelectricity and constructing a local random electric field, designs and prepares a series of ceramic materials, and systematically studies the phase structure, microstructure, dielectric, charge-discharge performance, and energy storage characteristics of

ceramics. The main content of the entire article is as follows:

(1) Using NaNbO_3 as the matrix, a composite perovskite $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ (BZS) with low tolerance factor and low B-site ion polarisability was introduced into NaNbO_3 to form $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ ($(1-x)\text{NN-}x\text{BZS}$) ceramics. A detailed study was conducted on the phase structure, microstructure, dielectric properties, charge-discharge performance, and energy storage characteristics of the material with different additive amounts. By increasing the content of BZS, the eccentric displacement of B-site cations is reduced, the degree of lattice distortion is increased, and the ceramics exhibit a single AFE orthorhombic P-phase structure. Meanwhile, as the BZS content increases, the grain size of $(1-x)\text{NN-}x\text{BZS}$ ceramics decreases and the breakdown field strength increases. And adding sintering additive (MnO_2) into $(1-x)\text{NN-}x\text{BZS}$ can optimize sintering behavior, reduce dielectric loss, and further improve energy storage performance. Among them, when $x = 0.06$, the sample exhibits good energy storage performance, achieving high effective energy storage density ($W_{\text{rec}}=5.5 \text{ J/cm}^3$) and energy storage efficiency simultaneously under an electric field of 50 kV/mm ($\eta = 54\%$). In addition, excellent charge and discharge performances of $P_{\text{D}} \sim 183 \text{ MW/cm}^3$, $C_{\text{D}} \sim 1070 \text{ A/cm}^2$, $W_{\text{D}} \sim 2.83 \text{ J/cm}^3$, and $t_{0.9} < 150 \text{ ns}$ have been achieved, demonstrating great potential in high-power energy storage capacitor applications.

(2) Using $(0.94-x)\text{NaNbO}_3\text{-}0.06\text{BZS}$ as the matrix and adding $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $(0.94-x)\text{NaNbO}_3\text{-}0.06\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3\text{-}x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($((0.94-x)\text{NN}\text{-}0.06\text{BZS}\text{-}x\text{NBT})$) was prepared. A detailed study was conducted on the phase structure, microstructure, dielectric properties, charge discharge performance, and energy storage characteristics of the material with different additive amounts. The results indicate that all samples have a perovskite structure and a dense microstructure. In addition, as the doping amount of NBT increases, the dielectric constant (ϵ_r) peak shifts towards lower temperatures and becomes widened. When $x=0.02$, the sample simultaneously obtained energy storage density ($W_{\text{rec}} \sim 3.39 \text{ J/cm}^3$) and energy storage efficiency ($\eta \sim 61\%$). In addition, the sample also achieved high $I_{\text{max}} \sim 25.17 \text{ A}$, $C_D \sim 801 \text{ A/cm}^2$, $P_D \sim 120 \text{ MW/cm}^3$, and fast discharge rates of $t_{0.9} < 40 \text{ ns}$ under an electric field of 30 kV/mm . Within a wide temperature range ($-100^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$), $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$, exhibiting excellent capacitance temperature stability. These results indicate that $(0.94-x)\text{NN}\text{-}0.06\text{BZS}\text{-}x\text{NBT}$ ceramics meet the requirements of EIA X8R type MLCC.

(3) Using $0.96\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{BZS}$ as the matrix, and adding SrTiO_3 with perovskite structure was added, $(0.96-x)\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$ ($((0.96-x)\text{NN}\text{-}0.04\text{BZS}\text{-}x\text{ST})$) was prepared. Research has found that $0.91\text{NN}\text{-}0.04\text{BZS}\text{-}0.05\text{ST}$ ceramics have good density and excellent dielectric properties. It

achieved $W_{\text{rec}} = 3.18 \text{ J/cm}^3$ and $\eta = 60\%$, over a wide temperature range ($-100^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$) and also, $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$, exhibiting excellent capacitance temperature stability.

These results indicate that the $(0.96-x)\text{NN}-0.04\text{BZS}-x\text{ST}$ ceramic meets the requirements of E1A8R type MLCC. In addition, the $0.91\text{NN}-0.04\text{BZS}-0.05\text{ST}$ ceramic also exhibits good charge discharge performance with $I_{\text{max}} \sim 19.5 \text{ A}$, $C_{\text{D}} \sim 621.02 \text{ A/cm}^2$, $P_{\text{D}} \sim 93.15 \text{ MW/cm}^3$, and $t_{0.9} < 18 \text{ ns}$. The experimental results demonstrate that $0.91\text{NN}-0.04\text{BZS}-0.05\text{ST}$ is a promising candidate material for pulse capacitors.

Xu Yuan Jie (Materials & Chemical)

Supervised by Zuo Ruzhong and Jiang Xuewen

KEY WORDS : dielectric ceramics, energy storage characteristics, antiferroelectricity, sodium niobate, phase transition

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
插图目录	XI
插表目录	XIV
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 电介质储能陶瓷研究背景	1
1.2.1 电介质储能陶瓷	1
1.2.2 电介质储能陶瓷储能方式	2
1.2.3 电介质储能陶瓷应用	4
1.2.4 电介质储能陶瓷的基本参数	6
1.3 电介质储能材料主要体系	9
1.3.1 电介质储能材料分类	9
1.3.2 反铁电体	11
1.4 NaNbO ₃ 基储能陶瓷的研究进展	12
1.4.1 NaNbO ₃ 基陶瓷的结构与特性	12
1.4.2 NaNbO ₃ 基陶瓷储能特性的相关研究	13
1.5 选题意义及研究内容	14
1.5.1 研究背景	14
1.5.2 研究内容	15
第 2 章 NN 基陶瓷的制备方法、结构、性能表征手段	16
2.1 NN 基陶瓷的制备	16
2.1.1 实验原料	16
2.1.2 样品制备及工艺流程	17
2.1.3 实验仪器信息	18
2.2 结构表征和性能测试	19
第 3 章 (1-x)NN-xBZS 陶瓷微观结构及电学性能的研究	22

3.1 引言	22
3.2 (1-x)NN-xBZS 陶瓷的制备过程	24
3.3 结果与讨论	24
3.3.1 (1-x)NN-xBZS 微观形貌分析	24
3.3.2 (1-x)NN-xBZS 结构分析与介电特性分析	25
3.3.3 (1-x)NN-xBZS 储能特性分析	29
3.2.4 (1-x)NN-xBZS 充放电特性分析	32
3.3 本章小结	34
第 4 章 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷微观结构及电学性能的研究	35
4.1 引言	35
4.2 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的制备过程	36
4.3 结果与讨论	36
4.3.1 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的相结构	36
4.3.2 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的微观结构	37
4.3.3 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的介电特性分析	38
4.3.4 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的储能特性分析	39
4.3.5 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的充放电特性分析	41
4.4 本章小结	42
第 5 章 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷微观结构及电学性能的研究	44
5.1 引言	44
5.2 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的制备过程	44
5.3 结果与讨论	45
5.3.1 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的相结构	45
5.3.2 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的微观形貌分析	45
5.3.3 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的介电特性分析	47
5.3.4 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 储能特性分析	48
5.3.5 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 充放电性能分析	50
5.4 本章小结	51
第 6 章 结论与展望	53

6.1 结论	53
6.2 展望	54
参考文献	55
攻读学位期间主要研究成果	67
致谢	68

插图目录

图 1-1 电介质陶瓷极化过程示意图	4
图 1-2 不同储能方式的储能密度与功率密度关系图	5
图 1-3 电介质电容器在商业、民用和军事领域的各种应用举例	6
图 1-4 极化强度与击穿场强关系	8
图 1-5 电介质陶瓷储能原理	9
图 1-6 (a) 反铁电体在电场低于矫顽场时的电滞回线和 (b) 电场高于矫顽场时的电滞回线	12
图 1-7 ABO ₃ 型钙钛矿空间结构示意图	12
图 1-8 NaNbO ₃ 陶瓷的 (a) 介电温谱, (b) 电滞回线	13
图 2-1 工艺流程图	17
图 3-1 NaNbO ₃ 和其他常见 ABO ₃ 的平均 B 位极化率 (ST: SrTiO ₃ ; NS: NaSbO ₃ ; BNT: (Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ ; BLT: (Bi _{0.5} La _{0.5})TiO ₃ ; CT: CaTiO ₃ ; CH: CaHfO ₃ ; BF: BiFeO ₃ ; BKZ: (Bi _{0.5} K _{0.5})ZrO ₃ ; BMTi: Bi(Mg _{0.5} Ti _{0.5})O ₃ ; BMTa: Bi(Mg _{0.5} Ta _{0.5})O ₃)	23
图 3-2 (a-d) (1-x)NN-xBZS 陶瓷的 SEM 显微照片和 (e-h) (1-x)NN-xBZS 陶瓷的相应晶粒尺寸分布	24
图 3-3 (a-c) (1-x)NN-xBZS 的 XRD 谱图 (d-g) (1-x)NN-xBZS 陶瓷 XRD 的 Rietveld 精修图	25
图 3-4 (1-x)NN-xBZS 陶瓷的晶格常数、B-O3 和 B-O4 键的长度以及 B-O4-B 角作为 x 的函数	27
图 3-5 (1-x)NN-xBZS 的拉曼光谱	27
图 3-6 (a) 0.94NN-0.06BZS 陶瓷的 TEM 明场图像 (b) 0.94NN-0.06BZS 陶瓷的 SAED 图	28
图 3-7 (a-d) (1-x)NN-xBZS 介电常数和介电损耗在不同频率下随温度的变化	29
图 3-8 (a) (1-x)NN-xBZS 陶瓷在不同组分下的介电常数和介电损耗 (b) (1-x)NN-xBZS 在陶瓷电容的室温变化率	29

图 3-9 (1- x)NN- x BZS 陶瓷的 (a) 韦伯分布和 (b) (1- x)NN- x BZS 陶瓷的 E_B 值	30
图 3-10 (a) (1- x)NN- x BZS 陶瓷 $x = 0$ 在不同温度下的复合交流阻抗和电导率图 (b) (1- x)NN- x BZS 陶瓷 $x = 0.06$ 在不同温度下的复合交流阻抗和电导率图	30
图 3-11 (a-d) (1- x)NN- x BZS 陶瓷在室温、变电场下测得的 P - E 曲线和 (e-h) 相应的 J - E 曲线	31
图 3-12 (a) (1- x)NN- x BZS 陶瓷不同组分的 $P_{\max}$ 、 P_r 和 $P_{\max}-P_r$ 值, (b) (1- x)NN- x BZS 陶瓷不同组分的 W_{rec} 和 η 值 (c) (1- x)NN- x BZS 陶瓷不同电场下测量的 $x = 0.06$ 陶瓷的 W_{rec} 和 η 值 (d) 最近报道的 NN 基 AFE 陶瓷之间的 W_{rec} 和 η 的比较	32
图 3-13 (a)(1- x)NN- x BZS 陶瓷 $x = 0.06$ 的欠阻尼放电波形 (b)(1- x)NN- x BZS 陶瓷 $x = 0.06$ 的 $I_{\max}$ 、 C_D 和 P_D 随电场变化的值。(c) (1- x)NN- x BZS 陶瓷 $x = 0.06$ 的过阻尼放电波形和计算的 W_D - $t_{0.9}$ 曲线。(d) (1- x)NN- x BZS 陶瓷 $x = 0.06$ 电场相关 $t_{0.9}$ 和 W_D 值	33
图 4-2 (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷的 SEM 图	37
图 4-3 (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 的粒径分布图	37
图 4-5 (a-d) (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷在不同频率下的介电常数和介电损耗与温度的函数关系	39
图 4-6 (a) 1kHz 下的(0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷的介电常数和介电损耗随组分的变化 (b) (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷电容的室温变化率	39
图 4-7 (1- x)(0.94NN-0.06BZS)- x NBT 陶瓷的 P - E 曲线	40
图 4-8 (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷的 W_{rec} 和 η 随着 x 的变化趋势	40
图 4-9 (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷的 (a) 韦伯分布图 (b) 击穿场强随组分的变化 (c) $x = 0.02$ 阻抗图 (d) $x = 0.04$ 阻抗图	41
图 4-10 (a) (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷 $x = 0.02$ 陶瓷的欠阻尼放电波形, 以及(b)作为电场函数的 $I_{\max}$ 、 C_D 和 P_D 值。(c)(0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷 $x = 0.02$ 陶瓷的过阻尼放电波形和 (d) 计算的 W_D - t 曲线电场相关 $t_{0.9}$	42

图 5-1 (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷的 XRD 谱图	45
图 5-2 (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷扫描电镜图	46
图 5-3 (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷晶粒尺寸分布图	46
图 5-4 (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷在室温下的拉曼光谱	47
图 5-5 (a-f) (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷的介电温谱图	48
图 5-6 (a) (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷的介电常数和介电损耗 (b) ...	48
(0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷电容的室温变化率	48
图 5-7 (a-f) (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷样品不同电场下的 P - E 曲线 ..	49
图 5-8 (0.96- x)NN-0.04BZS- x NBT 陶瓷的 W_{rec} 和 η 随着 x 的变化趋势	50
图 5-9 (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷的 (a) 韦伯分布图 (b) 击穿场强随组 分的变化 (c) (d) $x = 0.02$ 、 $x = 0.04$ 阻抗图	50
图 5-10 (a) (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷 $x=0.05$ 的欠阻尼放电波形 (b) (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷 $x = 0.05$ 的 I_{max} 、 C_D 和 P_D 值随电场变化的 函数 (c) (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷 $x = 0.05$ 陶瓷的过阻尼放电波形 和 (d) (0.96- x)NN-0.04BZS- x ST 陶瓷 $x = 0.05$ 陶瓷的 W_D - t 曲线电场相 关 $t_{0.9}$	51

插表目录

表 2-1 实验所使用的化学原料、纯度及生产厂家	16
表 2-2 实验仪器型号及生产商	19
表 3-1 室温下对(1-x)NN-xBZS 陶瓷的精修结构参数	26
表 3-2 0.94NN-0.06BZS 陶瓷与最近报道的一些氮基无铅陶瓷（BKZ： $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{ZrO}_3$ ；BMN： $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ；BMT： $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ；BNS： $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$) 的充放电性能比较	33

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着全球能源消耗的增加以及对环境保护的要求,太阳能、风能或地热等可再生能源的发展正在以很高的速度增长,从而导致了对于这些可再生能源发电的高效和可靠的能源存储解决方案的需求。世界各地对于绿色、成本效益高且可再生的能源解决方案的追求愈发迫切^[1-3]。目前,主要的电流式储能装置包括电池、电介质电容器、电化学电容器及燃料电池^[1,4-6]。具有高储能密度的介质电容器显著降低设备体积(提高体积效率),因此,在众多追求小型化、轻量化、低成本以及易于集成的应用场景中,如消费电子产品、脉冲电源应用以及商用除颤器等领域^[7-12]。研究人员已经研发出各种用于储能的介电材料,包括聚合物、玻璃、玻璃陶瓷、陶瓷和陶瓷聚合物复合材料^[13-15]。相较于其他储能材料,介电陶瓷具备着较为适中的的击穿场强度、低的介电损耗和较好的抗疲劳特性^[16]。因为其拥有良好的温度稳定性,电介质陶瓷被认为是高温应用的首选材料^[17-18]。

铅基陶瓷因其卓越的储能密度及高效的储能性能而占据了市场几十年^[19-22]。但是,由于铅对环境以及人体都有坏的影响,因此,近年来社会各界对开发无铅替代品的需求日益迫切^[23-25]。故近年来无铅储能陶瓷已经成为研究热点^[26]。

1.2 电介质储能陶瓷研究背景

1.2.1 电介质储能陶瓷

电介质储能陶瓷及其应用已经引起了学术界和工业界的关注。在过去的几十年里,人们对无铅高性能介质电容器的开发进行了广泛的努力。储能电介质陶瓷是一种由独特的无机材料制成的新型材料,它具有高储能密度、低损耗、高介电常数和较高的电击穿场强等优点^[26-27]。其原理在于利用这些材料储存电能并能够在需要时释放出来,从而实现电能的储存和传输^[27]。

储能电介质陶瓷的应用领域十分广泛。它可以广泛应用于可再生能源领域,例如储能太阳能,储能风能等,以及电磁一体化等领域。此外,储能电介质陶瓷还可以应用于电动汽车,无线充电等领域,为未来的清洁能源和新能源汽车做出

贡献。储能电介质陶瓷可以用于存储太阳和风能，使其在需要时能够释放出来，从而提高可再生能源的利用效率^[28]。特别是在光伏领域，储能电介质陶瓷能够减少太阳能系统与电网之间的电能损失。在风能领域，储能电介质陶瓷则可以解决因风能波动引起的能源不稳定性，保证电网的稳定运行。电动汽车作为可持续能源的重要组成部分，需要高效的电池技术来提供持续的动力。储能电介质陶瓷具有高储能密度和高压电常数的特点，可以为电动汽车提供更快、更持久的动力支持。无线充电技术正逐渐流行于智能手机、智能穿戴设备等领域。储能电介质陶瓷可以作为无线充电技术中的基本材料，能够提高充电效率和安全性。同时，它还可以为家庭和工业界的节能降耗做出巨大贡献^[28-29]。

电介质储能陶瓷作为一种新兴技术，具有极高的应用前景。它对于未来的清洁能源、新能源汽车等领域都有着十分重要的作用。相信随着科技的不断发展，储能电介质陶瓷的应用前景会更加光明^[30]。

1.2.2 电介质储能陶瓷储能方式

电介质储存能量的原理是外部电场导致电介质内部的极化，电介质内部产生一系列微观变化，诸如分子内部电荷重新分布，以至形成对垒的电荷分布，具体表现为电偶极子的产生与排列。这些电偶极子响应外加电场，在介质中形成宏观上的电偶极矩，便是所谓的电介质极化现象。此过程，实质是电能的转化与存储，以偶极子的形式沉积在介质之中。在这一转化过程中，电介质的极化强度及其介电常数成为衡量其存储电能能力的关键指标。细致探究极化机制，不仅涉及复杂的电磁理论，也关联了固体物理、材料科学等多个学科领域的深入研究。当电场作用于电介质时，内部结构排列的改变导致束缚电荷的动态分布，从而产生了一个退极化场，此场与外加电场相反，致使总体电场强度有所衰减。为了维持电介质表面电荷平衡，必须引入额外的自由电荷来中和退极化场的影响。这一屏蔽效应的显著性，即退极化场的强度，直接影响到在给定电介质两端电势差下，外电场需供给多少量的电荷。随之所增加的电荷，也正是外电路在电介质上完成工作的直接体现。与此同时，电介质的极化程度亦可通过极化强度 P 来量化表示。若视电介质为占据一定自由空间之存在，对单位电介质所施加功的计算公式表示为：

$$dW_{ch} = \varepsilon_0 E^2 + Edp = Ed(\varepsilon_0 E + p) = EdD \quad (1.1)$$

W_{ch} 代表外电场对电介质施加的作用力所做的功。在线性电介质中，其电位移与施加的电场强度之间存在正比关系。基于这一特性，我们可以通过对上式进行积分运算。

$$W_{ch} = \int_0^E E' dD = \int_0^E E' d(\epsilon_0 \epsilon_r E) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \quad (1.2)$$

在外电路对线性电介质施加功时，其所做的能量转换，大体上与线性电介质内部储存的能量密度 W_{rec} 相当。这一关系不仅为我们理解能量转化提供了一种透彻的视角，而且对于各类储能装置的设计理念具有指导意义。具体到储能的总量 H ，它是器件中有效电介质体积的函数。若以平板电容模型为例，我们可以据此来计算和优化整个储能装置的性能参数。

$$H = \int W(x) dV = W \cdot S \cdot d = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \cdot S \cdot d \quad (1.3)$$

公式 (1.3) 所揭示的是电容器的有效截面积 S 与其介质厚度 d 之关系。对于多层陶瓷电容器 (MLCC)，若介质层相对较厚，电介质总体积 V 则保持恒定。在此条件下，设定电压 U 为定值，可以见得介质能量密度的提升将直接增加整个电容器的能量储存能力。

$$H = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \cdot S \cdot d = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{U}{d}\right)^2 V \quad (1.4)$$

从上述公式可以看出， H 与厚度、体积密切相关，随着厚度逐渐减薄，器件的有效体积 V 也相应缩小，进而揭示了一个储能性能最优化的最小厚度范围值。与此对照，双电层电容器和电解质电容器等的介质厚度已达到极限，无以复加，且其额定电压一定，导致在固定厚度下储能密度保持不变，总储能量则由以下式子表征：

$$H = W \cdot d \cdot s \quad (1.5)$$

通过公式可知，提高储能密度需要增加面积 S 。在非线性电介质中，外电场所做功的表达式无法简化，不可以忽视能量损耗，外电场所作功并非等同于电介质可释放的能量，存在能量效率，即储能效率 $\eta^{[3]}$ 。目前，对于电介质储能密度的评估方式，是依据电介质在不同频率下的 P - E 曲线中电场部分进行估算。也就是说，对于非线性电介质材料来说，提升其极化强度和增加外部施加电场都可以提高储能密度，同时，较小的剩余极化有助于提升储能效率。根据 P - E 曲线计算储能密度通常既方便又简单，是研究人员最广泛接受的方法。然而，在对介电材

料的性能评估过程中，传统的极化-电场（ P - E ）曲线检测，通常采纳的是较低的测试频率，以接近准静态条件进行实验。考虑到实验所搭建的电路及环境条件与真实应用场景存在一定偏差，学界渐趋倾向于通过充放电实验来探究材料的能量密度释放特性。该方法的核心在于，首先利用外界电源为待评测的介质电容器样本注入电荷，其后借助空气开关或半导体开关技术，将充满电的样本转接至放电回路中以释放电能。在放电过程中涉及的负载元件，诸如电感和电阻，则起到了关键作用。并根据实验条件选择其值，与测试样品一起形成 RLC 电路。

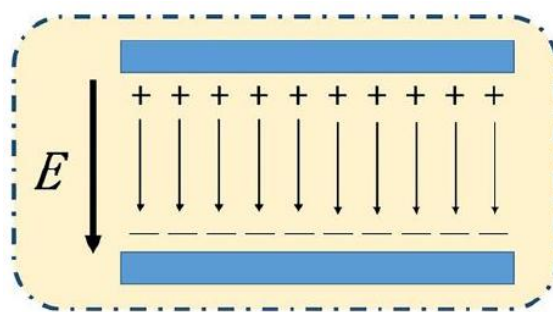
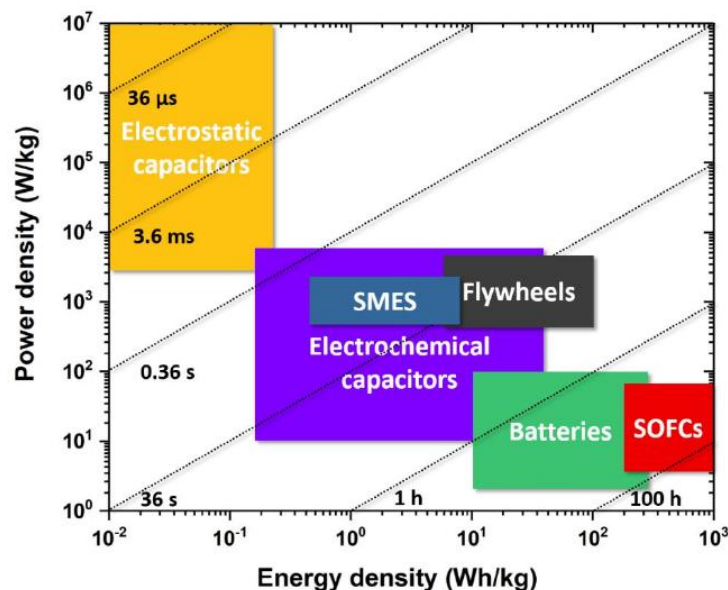


图 1-1 电介质陶瓷极化过程示意图

1.2.3 电介质储能陶瓷应用

目前市场上，用于高功率应用的固态电容器主要包括聚合物和介电陶瓷两种类型。然而，这两种电容器的能量密度普遍低于 2 J/cm^3 [31]。通常情况下，陶瓷材料展现出较高的介电常数，然而其耐电强度（BDS）相对较低。相对而言，聚合物材料则表现出较高的耐电强度（BDS），但介电常数较低[32]。随着储能技术与电力电子工业的蓬勃进步，对具备高能量密度的介电材料的需求日益增加[33]。具有介质介电常数、高击穿场强和低剩余极化强度的介电介质是最有前途的高功率储能应用的候选材料[32-33]。在目前的电介质中已经实现了较好的能量密度，但在实际应用中存在着挑战，需要了解其潜在机制，以进一步提高其特性，以满足未来的能源需求[34]。

图 1-2 不同储能方式的储能密度与功率密度关系图^[5]

近年来，军事科技、商业竞争与半导体工业飞速进步之际，学界与业界匠心独运，致力于电介质电容器、电化学电容器及电池等储能系统的创新发展。这些系统在提升其储能性能的道路上，不断突破现有技术壁垒。特别是电介质电容器，它已然成为现代电子器械中不可或缺的关键元件^[34-36]。电介质电容器，以其迅捷释能特性催生高脉冲电压或电流之能，广泛服务于脉冲功率与电子控制系统。如图 1-3 所示，该技术在医疗器械领域展现尤为显著，不仅仅是除颤器、起搏器乃至手术用激光器等，均离不开其关键支持。科研领域的核效应模拟、高性能加速器、高强度磁场测试等、商业应用领域的相机闪光灯、食品杀菌、地下石油、天然气勘探等，能源系统中的电网发电系统、电网电压减震器等、运输部门的混合动力汽车、电动火车、飞机等、航空航天领域的电子太空推进、火箭推进等和军事部门的装甲、高性能微波设备、弹道导弹等^[36-37]。



图 1-3 电介质电容器在商业、民用和军事领域的各种应用举例^[13]

1.2.4 电介质储能陶瓷的基本参数

1、介电常数和介电损耗

介电常数 ϵ_r ，它量化了物质极化效应的强度，是衡量材料内在极化能力的关键指标。同时，介质损耗 $\tan\delta$ 展现了材料内部畴结构在多变外界条件影响下的动态响应。介电常数可用公式（1.6）计算。

$$\epsilon_r = \frac{C \times d}{\epsilon_0 \times A} \quad (1.6)$$

公式（1.6）中， ϵ_r 为样品相对介电常数； C 代表样品电容量； d 代表样品厚度； A 代表样品有效面积； ϵ_0 代表真空电介质常数($\epsilon_0 = 8.854187817 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)。

2、击穿场强

击穿场强(E_b)作为介电材料的关键参数，它直接决定了介电材料所能承受的最大电场强度。对于储能电容器， E_b 尤为重要，因为一个电介质所能达到的最高能量密度与 E_b 成正比^[36-40]。影响 E_b 值的因素包括但不限于：温度、湿度、电压类型（交流、直流或脉冲）、测试时间、电极形状/大小、样品厚度等^[41]。击穿形式包括固有击穿、机电击穿、热击穿、部分放电击穿等^[40-41]。

离子的极化强度与击穿场强的大小有一定的关系，而极化强度主要是通过样品的相对介电常数来体现。通常，介电材料的饱和极化强度在 $1 \sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之间。在设计储能陶瓷材料时，必须权衡介电特性、极化能力及耐电击穿能力。要在保持适宜介电常数的同时，提升击穿场强，从而优化饱和极化程度，是提升

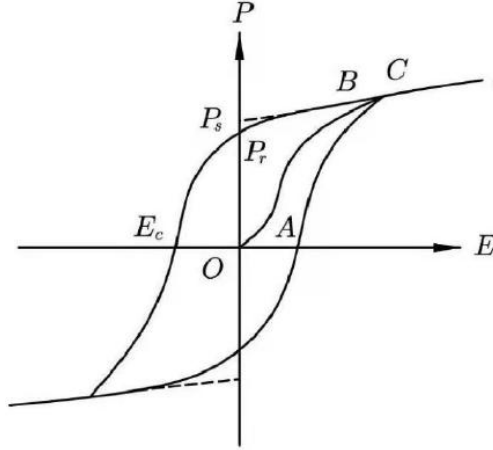
储能密度之关键^[37-39]。击穿场强受众多因素制约，包括陶瓷的相结构、微观结构以及缺陷。目前，要提升介电材料的电场耐受性，一共可用五种策略来实现^[37-41]：首先是通过提高材料致密性，有效减少缺陷如气孔对结构完整性的破坏；其次，可以考虑优化介电陶瓷电容器的设计，具体做法包括精减电极面积与降低材料厚度；第三种途径是接入绝缘性能卓越的有机聚合物；第四点则是细化晶粒，以微观结构调控加强材料的本征隔绝能力；最后，通过元素掺杂等手段调整材料的能带结构，拓宽禁带宽度，增强其抗电场侵袭的内在稳定性。这些方法相互补充，为提高介电材料的击穿场强开辟了多元化的途径。

3、极化强度

在未经外界电场作用的状态下，电介质中的极性分子所具备的电偶极矩因方向各异而相互抵销，致使其宏观矢量和 $\mathbf{P}$ 值维持于零点，展现出电学上的中性特征。随着该介质被置入一定电场之中，原本平衡的电偶极矩遭受电场力的驱使，产生了方向性的倾斜与排列，矢量和不再等于零，便形成了所谓的电介质极化现象。极化程度的量化，可由评估偶极矢量集合的变化幅度来得知^[41-42]。当电场强度逐步升高，电偶极子的取向逐渐趋于一致化，由此产生的宏观极化矢量 $\mathbf{P}$ 显著增长。这种极化程度的加剧导致材料内能量存储能力的提高，与之相关的储能密度亦随之提升。可以通过公式（1.7）得出。

$$P = \frac{\sum p}{\Delta v} \quad (1.7)$$

在公式（1.7）中， P 为是极化强度，单位为 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， $\sum P$ 为电偶极矩， Δv 为单位体积^[42]。当撤去电介质上的外部施加电场后，电介质内部的电偶极子大部分可以翻转回到初始状态，电场影响下，部分电偶极子未能复原至初始配向，残存的极化状态称作剩余极化强度，用 P_r 表示，单位为 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

图 1-4 极化强度与击穿场强关系^[11]

4、储能密度和储能效率

陶瓷作为能量存储介质，储能密度是评价其性能的核心指标^[43]。正如图 1-5 所示，电场作用下陶瓷材料呈现的极化-电场（ P - E ）关系曲线清晰显露了偶极子在外加电场下的取向变化——如图红色箭头上扬所示，反映了陶瓷材料在受电场影响时内部电荷重排的动态演化；移除电场后，偶极子恢复原状，即红箭头所标向下方向^[44]。陶瓷材质之中，在极限电场强度作用下得到饱和极化强度 $P_{\max}$ ；当外加电场消退至零，有些偶极子未能归位，遗留下部分向量和 P ，称作剩余极化强度 P_r 。有效储能密度（ W_{rec} ）的定义可通过极化-电场（ P - E ）图谱呈现，具体地， W_{rec} 与极化强度相依，并以 P - E 回线所包围的面积量化。如图 1-5 所示，此面积被着色标记为醒目的绿色区域。而损耗能量密度（ W_{loss} ）则表征能量损耗的部分，对应于图中被黄色标注的区域。至于精确的计算，则由公式（1.8-1.11）详细阐述：

$$W = \int_0^{P_{\max}} E dP \quad (1.8)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\max}} E dP \quad (1.9)$$

$$W_{\text{loss}} = \int P dE \quad (1.10)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W} \quad (1.11)$$

其中， $P_{\max}$ 是最大极化强度； E 是击穿场强； P_r 是剩余极化强度； W_{rec} 是有效储能密度； W_{loss} 是损失能量密度； η 是储能效率。由上述公式可知，提高 $P_{\max}$ 、降低 P_r 以及提高样品 E_b 都对提高电容器的储能密度及储能效率有明显的效果。

一般来说,要确保介质材料拥有高的击穿场强,关键在于实现低的介电损耗与高的电阻率两大特性的和谐统一^[45]。

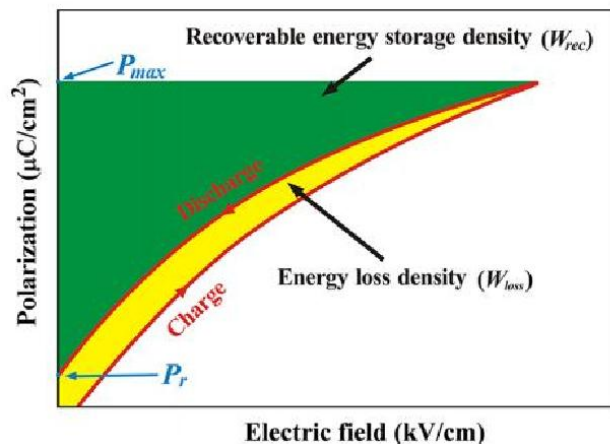


图 1-5 电介质陶瓷储能原理^[42]

1.3 电介质储能材料主要体系

1.3.1 电介质储能材料分类

储能陶瓷按材料内极化特性划分,可分为铁电、反铁电、弛豫铁电三种类型^[47]。对这三种陶瓷的详细介绍如下。

(1) 铁电陶瓷 (FE)

在一定的温度范围内,陶瓷材料展现出一种独特的自发极化现象。这意味着,即使在未施加外部电场的情况下,陶瓷晶体内部的正负电荷中心便会自行错位,形成电偶极矩,赋予材料天然的极性属性。这种自发的电偶极性可随外加电场的改变而重新定向,此能力称作铁电性。在没有外部电场作用时就存在的这种自发极化及其方向可通过反向电场进行调转。由于这一特性,铁电材料显示出较高的介电常数和电能损耗率,以及显著的剩余极化值。然而,需注意的,多数铁电材料面临的一个技术挑战是其相对较低的电击穿强度(小于 100 kV/cm)^[46,47]。当探讨铁电材料的物理特性时,我们不禁赞叹其压电与热释电效应的显著。然而,这些材料在储能领域的应用却受到限制。铁电陶瓷,其晶体结构之中遍布具有铁电性质的主要相,其特征就在于,在外加电场促使下,其内部电偶极矩可得以调整,唤起潜在的储能机制。它们内部有着一致的自发极化区,即所谓的电畴;畴与畴之间的分界,亦即畴壁。铁电陶瓷之所以引人瞩目,归功于其长距离有序排列的自发极化区域,赋予了其高介电常数这一特性。在高电场作用下,畴壁相互间的复杂交互作用展现了非线性的特征,大尺寸铁电畴的翻转被限制,陶瓷材料在受

电场作用下，介电特性展现出一种显著的非线性效应，其介电常数随之降低。在众多无铅铁电储能陶瓷中，例如以 BaTiO_3 (BT)、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) 及 BiFeO_3 (BF) 为代表的体系，均广受关注^[48]。这些铁电体陶瓷因其卓越的饱和极化特性，即出色的介电常数。

(2) 反铁电陶瓷 (AFE)

反铁电体材料内部的偶极子以互逆对称排列，使得整体不呈现显著的宏观极化现象。尽管如此，在低电场的作用下，其仍展现出微量的残留极化与细微的介电损耗特性，表明其微观电荷排布在外加电场影响下的轻微变化。这种材料在科学研究及应用技术领域显示出独有的价值^[49]。尽管最初的反平行偶极子具有特定的方向性，但在强大的外部电场作用下，它们可以发生转变，形成平行排列。自由能差异的存在使得场诱导铁电相成为可能，进而实现反铁电向铁电的转化。但当电场消失后，它们将恢复到原先的反铁电状态。此外，反铁电材料还具有低介电损耗的优点。这些特征铅锆酸盐 (PbZrO_3)、铅铪酸盐 (PbHfO_3)、银铌酸盐 (AgNbO_3) 以及钠铌酸盐 (NaNbO_3) 等材料凭借其显著的反铁电特性，为现代科研领域提供了丰厚的研究素材。尤其是 PbZrO_3 基反铁电材料，因其在高能储存介质应用上的潜力而受到了极大的关注。反铁电体可以视为一类特异的电介质材料，在特定温度区间内，组成材料的微观偶极子会通过反向排列抵销彼此的极化作用，导致材料在没有外加电场的状态下呈现出零自发极化的宏观表现。然而，在外加电场作用下或存在热应力的条件下，这种排列方式可能被破坏，届时反铁电材料将发生相变，转化为铁电相，并展现出铁电特有的非线性电滞回线现象。具体来说，在低于相变温度的环境中，反铁电体内部的晶胞沿着反向极化方向排列，使得在未施加电场的情况下系统无表观极化强度。但在外加高电场的作用下，内部反铁电相会演化为铁电相，随之出现双重电滞回线特性，从而为储能技术的开发提供了可能。在较低电场作用时，反铁电陶瓷体现出与电场线性相关的极化强度，与典型线性介质类似，并不表现储能功能。只有在外电场超过相变临界值时，材料才从反铁电相变为铁电相，进入储能阶段；随后当外电场减弱，材料则会自发地从铁电相转变为反铁电相，进入释能阶段。

在众多候选者中，以 AgNbO_3 (AN) 与 NaNbO_3 (NN) 为代表的基陶瓷透露着巨大的潜力。尽管这些材料展露低剩余极化强度 (P_r) 和较高的最大极化强

度 ($P_{\max}$)，但与此同时，其内在的相转变电场成为提升储能性能上的明显瓶颈。此外，反铁电材料由于在可逆相变过程中固有的滞后现象，普遍面临着能量效率低下和周期寿命受限的问题。这些问题包括热稳定性不足及疲劳特性欠佳，制约了其在能量存储器件中的广泛应用。然而，恰是其相变特性为其开辟了新的应用前景——作为机电转换装置，它们能在储能电容器中发挥显著作用，并在红外探测、参数扩增、高压产生等领域具备潜在价值。

(3) 弛豫铁电陶瓷 (RFE)

在某种特殊的铁电陶瓷中，可以观察到外部电场对偶极子取向的影响较微弱，不足以在极化过程中克服热运动导致的混乱分布影响。此类偶极子的分布与取向呈现出一种随机性，这与铁电体中偶极子具有明确方向性的特征形成鲜明对比。在外电场撤除后，偶极子在热运动的驱动下逐渐回到无序状态，这一随时间变化的重定向过程需经历特定的弛豫时期。此现象，亦即弛豫型极化，体现于这种特殊的铁电材料中，其称谓为弛豫铁电陶瓷^[50]。

与传统的铁电材料不同，弛豫铁电体是一种在微观尺度上具有极性纳米区域 (PNRs) 的材料，它们在宏观水平上以“副电相”的形式出现^[51]。移除外界电场后，弛豫铁电材料内部偶极子逐渐回归其原始排列，从而导致其磁滞曲线展现出显著拉伸现象。这类材料因其复杂的宏观和微观结构特性，加之独特的扩散型相变行为，能够在较广的温度区间内维持出色的介电属性。所以，弛豫铁电体在其铁电性临界点附近，展现出较大的最大极化、几乎可以忽略不计的剩余极化，以及拉伸显著的磁滞环和优越的温度稳定性，所有这些特性对储能电容器都尤为重要^[50-53]。经过众多研究的验证，弛豫铁电体能够通过化学修饰的方式，有效地破坏铁电畴，从而实现其特定的功能。在外加电场的作用下，PNRs 能够克服局部势垒，转变为类似铁电长程有序结构，因而呈现出较大的极化响应^[53]。在电场作用消失后，原先由电场诱导产生的长程有序铁电区域将重新转变回其原始的 PNRs 状态，从而使陶瓷具有较低的极化强度和更大的最大极化值。在储能领域拥有广阔的应用前景^[54-57]。

1.3.2 反铁电体

Kittel 在 1951 年提出了反铁电的理论概念，即在一定的温度范围内，相邻离子联线上的偶极子以相反方向排列，使得材料的整体极化强度为零^[58]。反平行偶

极子晶格的单胞与简单的立方结构存在显著差异。具体来说，反平行偶极子晶格的单胞在垂直于偶极子的方向上周期加倍，从而构建了独特的超晶格结构。这一超晶格结构由两个相互嵌套的子晶格构成，每个子晶格中的偶极子都呈现出平行排列，但两套子晶格是反向排列的^[59]。研究表明，反铁电材料中的相态稳定性，受外界条件调控显著。诸如外加电场力度、微观应力环境、晶格尺寸及周围温度等诸多因素，共同作用于反铁电相的稳定程度。具体而言，由于反铁电相和铁电相的摩尔体积存在显著差异，因此当从反铁电相转变为铁电相时，会出现明显的体积效应，这为制作换能器或者驱动器提供了可能性。如果这种相变是可逆的，那么在宏观上就会观察到双电滞回线的现象^[58-59]。

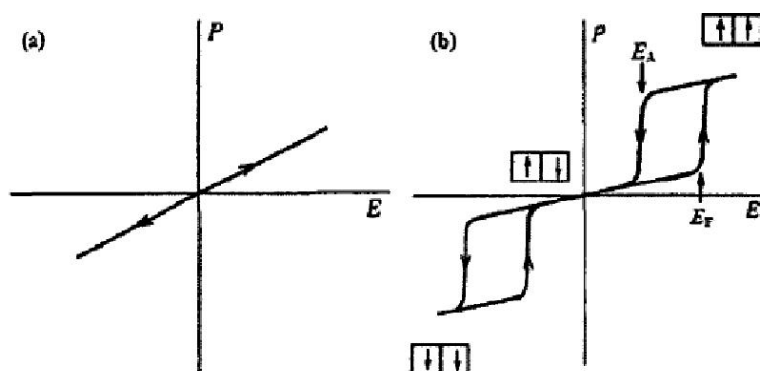


图 1-6 (a) 反铁电体在电场低于矫顽场时的电滞回线和 (b) 电场高于矫顽场时的电滞回线^[40]

1.4 NaNbO₃ 基储能陶瓷的研究进展

1.4.1 NaNbO₃ 基陶瓷的结构与特性

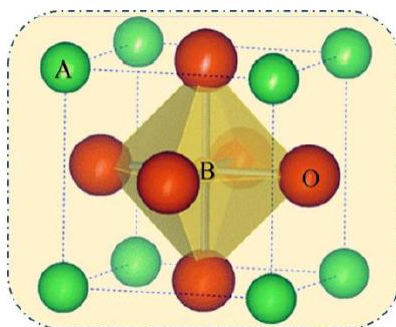


图 1-7 ABO₃ 型钙钛矿空间结构示意图^[46]

19 世纪中期，科学家 Matthias 成功发现了铌酸钠晶体，其化学式为 NaNbO₃。并推断该晶体在室温下表现为铁电材料。接着，Vousden 等人报道，NaNbO₃ 在室温条件下展现出非极性结构，证实了其具有反铁电性质^[49]。目前的研究者普遍认为，在室温下，NaNbO₃ 展现出典型的正交晶系钙钛矿结构特性，其居里温度

为 480 °C，表现出反铁电性，同时，它展现出复杂的相变行为以及在强电场下所特有的铁电性质^[53]。

NaNbO₃ 的晶体结构呈现出无色三斜晶体的特征^[59]。在室温条件下，其晶格常数精确值为： $a = 556.8 \text{ pm}$ ， $b = 550.5 \text{ pm}$ ， $c = 1551.8 \text{ pm}$ 。随着温度变化，NaNbO₃ 晶体会经历五次晶型转变：当环境温度达到 604 °C 时，原本的非极性 α 相将发生相变，转变为具有立方晶系特征的钙钛矿结构相^[60]。当温度下降至 562 °C 时，发生相变，由原本的立方晶系钙钛矿结构转变为非极性的伪四方晶系相。温度降至 354 °C 时，又发生了一次相变，非极性的伪四方晶系相演变成成为具有反铁电性质的菱形晶系相，其介电常数达到 1800；在 200 °C 的温度条件下，反铁电性的菱形晶系将发生相变，转变为铁电性的单斜晶系，其介电温谱和电滞回线呈现在图 1-8 中。随着温度的变化，NaNbO₃ 晶体的对称性会相应地发生增减。当温度升高时，其对称性将减小；反之，当温度降低时，其对称性则会增加，在大约 360 °C 的温度附近，会出现显著的介电峰，这被普遍认为是由 P-R 相变引起的。

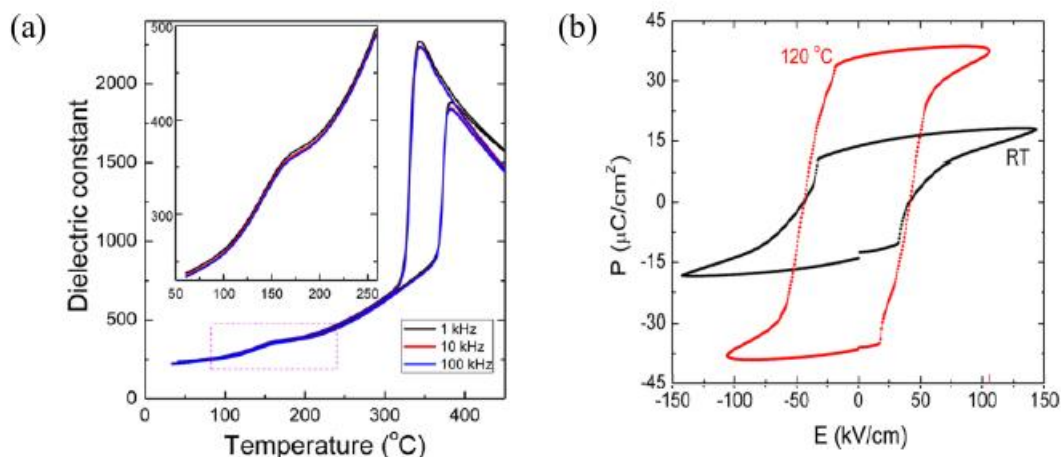


图 1-8 NaNbO₃ 陶瓷的 (a) 介电温谱，(b) 电滞回线^[32]

1.4.2 NaNbO₃ 基陶瓷储能特性的相关研究

NaNbO₃ (NN) 陶瓷具有高的 $P_{\max}$ ，并且理论密度较低 (4.575 g/cm^3)，生产成本也较为经济，在储能领域具有广阔的应用前景^[60]。然而，NN 陶瓷本质上展示出较宽的电滞回线，这一现象预示着其中的储能潜能尚未得到充分发掘。针对此问题，分析了众多介电储能领域文献总结，通过掺杂其他钙钛矿组分，对陶瓷中 A 位及 B 位离子进行离子取代，能够有效地打破原先陶瓷铁电的长程有序状态，进而形成 PNRs。这一结构上微妙的调整，能使 NN 陶瓷展现出细长的电

滞回线特性，由此带来的陶瓷体系宏观弛豫特征显著增强， P_r 大幅下降。最终实现了 NN 陶瓷在储能性能上的卓越提升。

Zhou 等科研人员通过在 NN 中掺入适量比例的 Bi_2O_3 ，成功地降低了 P_r ，并且显著增强了 E_b ，在 25 kV/mm 电场强度下， $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.1}\text{NbO}_3$ 展现出了极高的储能效率(85.4%)和储能密度(4.03 J/cm^3)^[50]。Yang 等研究人员观察到，在 35 kV/mm 电场条件下， $0.86\text{NN}-0.14(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{HfO}_3$ 具有较大的 W_{rec} (3.51 J/cm^3) 和高的效率 (80.1%)^[54]。Shi 等人通过将 $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ 引入 NN 体系中，得到的 $0.88\text{NN}-0.12\text{BZZ}$ 材料展现出了可观的储能特性，即储能密度达到 3.14 J/cm^3 ，同时具备高储能效率 84.5%^[52]。此外，Ye 等人基于 $0.9\text{NN}-0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 陶瓷，当电场强度为 30 kV/mm 时，实现了 82.0% 的储能效率和 2.8 J/cm^3 的储能密度^[53]。以上均成功通过掺杂方式改善了 NN 基陶瓷的储能特性。

1.5 选题意义及研究内容

1.5.1 研究背景

在储能材料领域，反铁电材料的研讨已屡见不鲜。特别是，其在外加电场作用下出现的相变现象——从反铁电至铁电的相变，当外部电场消除后铁电状态向反铁电状态的回归，往往伴随着极化滞后现象，并导致了大量热能的损耗，这在陶瓷材料的电滞回线中得到了明确的体现^[57]。这会导致陶瓷的储能效率降低，电击穿场强受限以及使用寿命短等挑战，这些问题不断制约其在实际工业和科研中的广泛应用。对此，本研究聚焦于无铅 NN 基储能陶瓷，探讨提升其性能的可能路径。由于纯 NN 展现出较高的剩余极化强度 P_r 和类方形电滞回线特性，加之其介电非线性属性，种种因素联袂作用，对于储能效能构成了负面影响。然而，学术界针对此类陶瓷的前沿研究表明，通过掺杂改性手段，能有效调节 P_r ，显著提升其击穿场强 E_b ，从而优化 NN 系列陶瓷的整体储能表现。这些改性策略的探索，为解决上述难题提供了新思路，有望推动储能陶瓷技术向更高效能、更长寿命的方向发展^[55]。然而，当前仍面临诸多亟待解决的问题，主要有：

(1) NN 材料虽有低温下存在铁电三方相，可惜该相态至今未能稳定存在于常温环境中。当前文献报道在外加电场作用下诱导而成的亚稳态铁电相来解释其铁电特性。需指出的是，此类材料的反铁电向铁电的转变所需电场强度，往往超过其固有的击穿场强，这一因素严重制约了对 NaNbO_3 铁电性本质探索的深入。

(2) NN 陶瓷室温下呈现反铁电相结构；欲挖掘其优越铁电特性，确保铁电态之稳定不可或缺。固溶作用为稳固铁电态之主流途径，挑选合适的铁电稳定化合剂成为研究的关键所在。虽然众多化合物已被发现对 NaNbO_3 的铁电性有所增益，但铁电性能之提升尚属有限，且面临重复性不高之问题。

(3) NN 陶瓷的制备过程面临一定挑战，由于烧结温度较高，Na 元素在高温环境下易产生挥发，这导致完成烧结后的陶瓷在室温下的漏电流增大，耐电强度降低。这种现象显著限制了对 NN 进行直流极化或施加高强度外电场的可能性，从而阻碍了其在热释电特性、能量储存与电致伸缩效应方面实现理想性能的发展。因此，探索合适的烧结工艺与改性策略，以优化其功能表现，成为当前材料研究的关键所在。

1.5.2 研究内容

本文以 NN 为主要研究对象，通过掺杂和改性 NN 陶瓷来改善其储能特性。本论文对基于 NN 的储能陶瓷的制备工艺、相结构以及电学性能进行了系统的实验研究。研究内容主要包括以下三个方面：

(1) 制备 $(1-x)\text{NN}-x\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷，通过引入低容忍因子和低 B 位离子极化率的 BZS，在陶瓷内形成局部随机电场，实现了陶瓷晶粒尺寸的精细控制，使其达到更低的水平。优化了陶瓷的 ΔP 和 E_b ，系统研究了 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} 离子的引入对材料的相结构、微观形貌、储能性能以及电学性能均产生了显著影响。

(2) 制备 $(0.94-x)\text{NN}-0.06\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷，通过不同的 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 掺杂量对材料的相结构、微观组织结构、介电性能、充放电性能、储能特性进行了详细研究。

(3) 制备 $(0.96-x)\text{NN}-0.04\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷，通过在基体内形成局部随机电场，同时改善 ΔP 和 E_b ，详细分析了 SrTiO_3 的引入对材料相结构、微观形貌、介电温谱特性、储能性能以及脉冲充放电性能的影响。

第 2 章 NN 基陶瓷的制备方法、结构的表征手段

2.1 NN 基陶瓷的制备

2.1.1 实验原料

陶瓷材料的致密性对其性能具有显著影响，除组成设计外，其制备工艺同样不容忽视^[30]。在本研究中，所有陶瓷粉体均通过固相合成法制备。固相合成作为一种烧结技术，虽然在实际操作中存在如效率不高、能源消耗较大、得到的粉体粒径分布宽泛、均匀度有待提升等诸多不足之处，该方法以其技术流程的简洁高效，成本控制、大规模生产能力、陶瓷颗粒具有杰出的分散性，以及均一的尺寸分布，使其在高性能复合材料领域展现出巨大的应用潜力。

实验制备时所使用的化学原料（纯度、生产厂家）见表 2-1。

表 2-1 实验所使用的化学原料、纯度及生产厂家

原料名称	化学式	纯度	生产企业
无水碳酸钠	Na_2CO_3	99%	国药集团
三氧化二铋	Bi_2O_3	99%	国药集团
二氧化钛	TiO_2	99%	西陇科学
五氧化二铌	Nb_2O_5	99.9%	麦克林试剂
碳酸锶	SrCO_3	99%	麦克林试剂
碳酸钡	BaCO_3	99%	国药集团
氧化镁	MgO	99%	国药集团
二氧化锡	SnO_2	99.5%	麦克林试剂
氧化锌	ZnO	99.9%	国药集团

2.1.2 样品制备及工艺流程

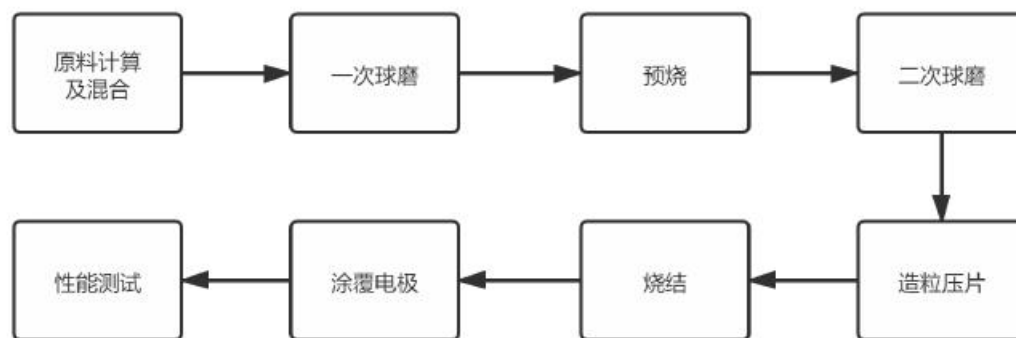


图 2-1 工艺流程图

(1) 配方计算及原料称量

在设计配方时，NN 作为基体，同时选择了 BiMeO_3 作为掺杂物（Me: Sn、Zn、Ti、Mg 等）。因为有的药品中具有易挥发性，故采取广口玻璃瓶盛装挥发性物质，将其安置妥当于恒温 100°C 的烘箱中 24 小时的干燥后，进行称量。一般而言，配方设计包含四种成分，每个成分质量通常设定在 20 克，电子分析天平精确至 0.0001 克用于准确测定所需原料的重量。

(2) 一次球磨

通过细化物料粒度以提升预烧过程中的反应效率，采用行星式球磨设备对原材料进行了深入研磨与充分混合处理，以期达到优化原料反应性能的目标。采用尼龙材质的研磨罐，置入氧化锆制成的球磨珠，经设定转速为 300 rpm/min 的条件下，持续球磨四小时。在球磨结束之后，将调配均匀的浆料注入洁净的烧杯，随后置于恒温为 100°C 的烘箱内干燥约 10 小时。

(3) 预烧主相及二次球磨

为确保原料中的化学组分能够有效转化为目标晶相，需要采取预烧工艺进行处理。将球磨细化后干燥的物料置入耐高温的坩埚内，并以氧化铝板盖住顶部既创造出适宜的反应环境，又有效抑制了可能发生的成分挥发。接着将坩埚放置于马弗炉中，通过 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度，逐步达到 700 至 900°C 的预烧温区，后保温 4 h 使反应彻底进行。随后，让系统自然冷却至室温。完成上述过程后，物料需再度经历球磨过程，以进一步细化粒度，之后进行干燥，以便于随后的实验步骤。

（4）造粒、压片及排胶

向预先干燥的原料中融入 5wt% 的聚乙烯醇水溶液作为粘合剂，采用玛瑙研磨器具仔细研磨进行造粒，确保粘结剂与物料充分融合。造粒完成之后每次称量 (0.25 ± 0.02) g 的物料在直径为 10 mm 的模具中将粉体压成圆胚体（压力为 2 MPa 左右，保压时间为 30 s）。将压好的圆胚体放入高温玻璃培养皿中，在迷你箱式炉中以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率进行升温到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温 2 h，后自然降温。

（5）烧结成瓷

生胚经排胶之后，须置于高温之炉中烧结以烧结成瓷。此过程中，精准操控烧结温度、升温速度及保持温度的时长，乃是取得致密陶瓷结构之关键所在。升温速率设置为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、在达到目标温度后保持恒温 2 h，对陶瓷坯体进行多次烧结以取得一个合适的温度。通过在不同温度下烧结产品微观形貌的对比分析、密度以及相结构，以确定样品的最佳烧结温度。

（6）被银电极

为确保电学性能测试的准确进行，须对陶瓷样品表面涂银处理，以赋予其电导能力。采选适用于中温范围的银浆，在涂覆完毕后，需进行热处理，以形成稳定的银电极界面。具体热处理流程如下：将涂银陶瓷样品置入马弗炉内，采用 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的均匀加热速率直至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，该温度下保温 30 min 后，自然冷却至室温以完成整个过程。

2.1.3 实验仪器信息

在本实验中使用的实验仪器主要分为陶瓷样品制备的仪器和陶瓷结构与性能测试仪器，相关使用仪器名称、型号和生产商已经全部总结到表 2-2 中，如表 2-2 所示。

除了这些设备外，我们还需要用到球磨罐、烧杯、坩埚、研钵、筛网等辅助型器具。

表 2-2 实验仪器型号及生产商

实验仪器	型号	生产商
电子天平	AUY-120	日本岛津株式会社
超声波清洗器	KQ-600E	昆山市超声仪器有限公司
行星式球磨机	QM-3SP2	南京南大仪器有限公司
鼓风干燥箱	DHG-9076A	上海精宏实验设备有限公司
箱式炉	KSL-1400X-A1	合肥科晶材料技术有限公司
迷你箱式炉	NBD-M1200	诺巴迪材料科技有限公司
粉末压片机	769YP-24B	天津科器高新技术有限公司
高低温介电测试系统	HCT 1821	上海同果智能科技有限公司
电介质充放电测试系统	CDF-003	上海同果智能科技有限公司
离子溅射仪	SBC-12	北京中科科仪股份有限公司
场发射扫描电子显微镜	S-4800	日本日立
X 射线衍射仪	D8	德国布鲁克
铁电测试分析仪	MultiFerroic II	美国 Radiant Technology 公司
阻抗分析仪	E4980	安捷伦科技（中国）有限公司

2.2 结构表征和性能测试

(1) X 射线衍射 (XRD)

采用 X 射线衍射技术 (XRD)，所有 X 射线衍射 (XRD) 测试样品均为陶瓷粉末，即在研钵中将陶瓷粉末进行砸碎，然后进行研磨，一直研磨到样品为细小粉末为止。通过分析材料的衍射谱图，可确切揭示其构成要素及分子结构的细致图像。仪器的相应参数：衍射波长 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)，扫描角度 ($20^\circ \sim 80^\circ$) 和扫描速度 ($1.2^\circ/\text{min}$)。

(2) 扫描电子显微镜 (SEM)

高能电子束的集中投射与样品表面接触后，诱发一系列微观信号，如二次电子、背散射电子等。这些信号是扫描电子显微镜探测物质表征的线索。在此过程

中，特征 X 射线的捕获可以进一步了解了材料成分。

（3）介电特性表征

介电性能的测试是在高低温的状态下进行，在进行测试之前，同样需要对样品进行打磨，然后进行清洗、烘干，烘干完之后使用游标卡尺将样品的直径和厚度进行测量，然后使用 100 目的筛网进行涂银，两面都要涂，涂完银后放入炉子进行烧银，以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温 20 min。烧完后将片子侧面多余的银打磨掉，防止导通。我们测试了 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的介电温谱，先通液氮使其降温到 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，然后以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。测试了不同组分及不同频率（1 kHz~1 MHz）的介电常数和介电损耗。在介电温谱中不仅能测试陶瓷样品的介电常数和损耗，还能计算其温度稳定性和研究样品的相变温度，这对于陶瓷配方的设计和改良有着重大作用。

（4）充放电性能测试

为了确保陶瓷材料在脉冲功率系统中展现出出色的充放电特性及高功率密度，我们不仅需对其进行严格的测试评估，以精准量化其实操中的脉冲放电能量密度，同时还须通过深入分析其物理机制，优化其内部微观结构，因而，需要对样品进行充放电测试，其中包含欠阻尼和过阻尼测试。本文利用 CFD-003 型介质充放电测试系统对样品进行充放电测试。具体而言，三个参数至关重要：最大电流峰值（ $I_{\max}$ ）、电流密度（ C_D ）及功率密度（ P_D ），以及通过阻尼测试所揭示的陶瓷样品的充放电速率 $t_{0.9}$ 与实际放电能量密度 W_D 。该实验流程旨在精确探寻陶瓷电容器在不同工作状态下的电学响应，陶瓷样品经过 1200 目与 2000 目砂纸的仔细打磨，厚度降至 0.1 mm，随后置于超声波清洗器中彻底除去表面杂质。待干净后，采用细密孔径的丝网技术施加均匀银层，以利于电流传导。将处理后的陶瓷片安装于充满硅油的专用测试装置内，并缓慢升高施加的电场力度直至达到材料的击穿场强 E_b 附近，以确保获取最优的电学性能表征数据。

（5）铁电性能测试

在特定温度范围内，它们展现自发极化的趋势，并且能随着外部电场强度的调整而灵活变化。这一现象利用铁电仪经电滞回线的精准描绘即可得以显现。为了量化样品的储能密度及效率，对其铁电行为进行细致研究是必不可少的一环。先将陶瓷样品用 1000 目的砂纸进行粗打磨，然后用 2000 目的细砂纸进行细打磨，

直到厚度约为 0.1 mm，利用离子溅射仪对样品进行喷金，一面全涂银，另一面使用金属掩模板，得到电极直径为 2 mm 的圆电极，然后进行储能特性测试。

第 3 章 (1-x)NN-xBZS 陶瓷微观结构及电学性能的研究

3.1 引言

由于人们已经认识到铅元素对环境和人类健康的有害影响,近年来对无铅储能陶瓷材料的研究越来越多^[58-65]。反铁电 (AFE) 材料通常表现出双电滞回线 ($P-E$), 由于电场诱导的可逆 AFE-FE 相变^[55-57], 其拥有较高的饱和极化强度 ($P_{\max}$), 这意味着在电场作用下, 该材料能够迅速达到并维持较高的极化状态。同时, 我们还注意到其剩余极化强度 (P_r) 接近于零, 这种独特的性质使得 AFE 材料具有实现高储能密度 (W_{rec}) 的巨大潜力^[58-61], 在大功率介电储能电容器应用中受到越来越多的关注。NN 是一种在室温条件下表现典型的无铅反铁电特性的材料。其在宽泛的温度区间内均能维持 AFE 相的存在, 且在达到 $T_{\text{P-R}}$ 温度时, 会发生 P-R 相变。这一相变过程中, AFE-P 相的空间群结构为 $Pbma$, AFE-R 相的空间群结构为 $Pnma$ 。

由于电场诱导的 AFE-FE 可逆相变, 所以控制相变电场对于改善 AFE 材料的储能特性至关重要, 除了提高电击穿场强 (E_B), 还会对储能基本参数有所提升^[58-62]。过元素掺杂或优化烧结温度来提高 AFE 相的稳定性是提高相变电场 (E_{AF}) 值的一种常用方法^[58-62]。由于离子极化率的降低主要与阳离子的反平行偏心位移和氧八面体倾斜有关^[56,65], 因此离子极化率的降低和低容忍因子成分的加入被认为有利于稳定 AFE 相。例如, 在 NN 中加入低容忍因子的 CaZrO_3 (CZ) 和 SrZrO_3 (SZ)^[69,70], 以及在 AgNbO_3 (AN) 的 B 位点取代低离子极化率的 Ta^{5+} ^[59], 均实现了 E_{AF} 的增加。除了稳定 AFE 相, 减少 AFE 畴的大小也会导致 E_{AF} 的增加, 因为局部结构无序度的增强会导致局部随机电场的增加^[63]。

NN 作为一种具有钙钛矿结构的 AFE 材料, 与同样具有 AFE 性质 AN^[60,62] 相比, 具有更宽的带隙和相对低的成本。此外, 它在不同温度下经历了复杂的相结构相变, 从而吸引了研究者的注意^[68,69]。NN 陶瓷的室温结构一般被认为是具有 $Pbma$ 空间群的 AFE 正交 P 相与 FE 正交 Q 相 ($P2_1ma$ 空间群) 具有相似的自由能^[66,69]。这导致了在室温外加电场作用下从 AFE-P 相向 FE-Q 相的不可逆转变。因此, 在 NN 基陶瓷中可以得到正方形的 $P-E$ 曲线, 而不是双向的 $P-E$ 曲线,

从而导致的储能性能较差^[66-69]。为了提高 NN 陶瓷的储能性能，有效地稳定 AFE 相是一个关键问题。通过一系列研究稳定了 AFE-P 相，如图 3-1 所示，通过添加其他具有较低容忍因子或 B 位点较小离子极化率的 ABO₃ 钙钛矿，如 CZ^[66]、SZ^[69]、BiScO₃ (BS)^[72]、CaSnO₃ (CS)^[73]、SrSnO₃ (SS)^[74] 等，实现了典型的双 P - E 曲线^[73-80]。然而，大多数报道的 AFE-P 相陶瓷表现出相对较低的储能密度 (W_{rec}) $\leq 2 \text{ J/cm}^3$ 和储能效率 (η) $\leq 50\%$ ^[62,65-81]，无法与 AN 基的 AFE 相比。低 W_{rec} 值与低 E_{AF} 值或高 E_{AF} 密切相关，而不是与低 E_{B} 相关。通过将高温 AFE-R 相调整到室温，可以实现 $W_{\text{rec}} > 5 \text{ J/cm}^3$ 和 $\eta \sim 50\%$ 的巨大转变。然而，NN 基的弛豫 AFE-R 相陶瓷表现出更类似于弛豫 FE 的 P - E 曲线^[69,75,78]。相比之下，在 AFE-P 相中可以实现明确的双向 P - E 电滞回线^[77,79,81]。此外，具有较大的反平行位移的 AFE-P 相应该更有可能显示出较高的 P_{max} ^[75,81]。因此，NN 的室温 AFE-P 相具有制备高性能 AFE 储能电容器的巨大潜力。

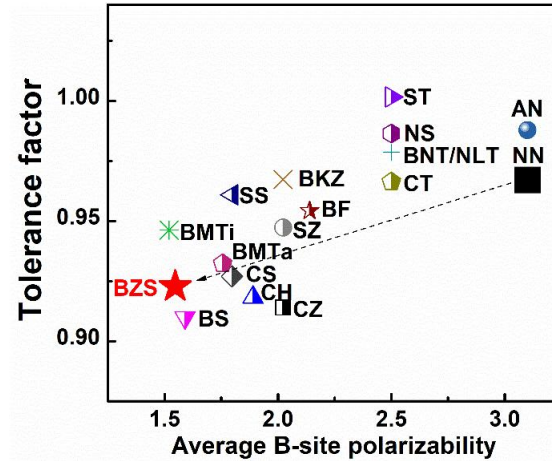


图 3-1 NaNbO₃ 和其他常见 ABO₃ 的平均 B 位极化率 (ST: SrTiO₃; NS: NaSbO₃; BNT:

(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃; BLT: (Bi_{0.5}La_{0.5})TiO₃; CT: CaTiO₃; CH: CaHfO₃; BF: BiFeO₃; BKZ:

(Bi_{0.5}K_{0.5})ZrO₃; BMTi: Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃; BMTa: Bi(Mg_{0.5}Ta_{0.5})O₃)

在此，我们制备了一种 $(1-x)\text{NN}-x\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ ($(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$) 的无铅 AFE 陶瓷。选择同时具有低容忍因子和低离子极化率的复合钙钛矿 BZS，有望显著提高 E_{AF} 值。在具有纯 AFE-P 相结构的 $x = 0.06$ 陶瓷中，具有高 $P_{\text{D}} \sim 183 \text{ MW/cm}^3$ 、高 $W_{\text{D}} \sim 2.38 \text{ J/cm}^3$ 和快速放电速率 $t_{0.9} \sim 150 \text{ ns}$ 。此外，通过各种电学性质和多尺度结构表征，研究了高的 E_{AF} 值和 W_{rec} 值的起源。

3.2 (1-x)NN-xBZS 陶瓷的制备过程

采用固相反应法制备了(1-x)NN-xBZS ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) 陶瓷。以高纯度碳酸钠 (Na_2CO_3 , 99.5%)、氧化铌 (Nb_2O_5 , 99.9%)、氧化锌 (ZnO , 99%)、氧化铋 (Bi_2O_3 , 99.975%)、和氧化锡 (SnO_2 , 99.9%)为原料, 按其化学计量比称重, 然后用氧化锆球在乙醇中球磨混合 6 h。干燥的浆料在 850-900 °C 下在有覆盖的氧化铝坩埚中煅烧 4 小时^[24], 因为二氧化锰的加入可以提高烧结性能。所以在 750 °C煅烧 5 h 后加入 0.4 wt%二氧化锰再次球磨 6 h。将压好的样品在 1200-1340 °C的温度下烧结 2 h。烧结的圆片被抛光, 并在上下表面覆盖银电极进行各种电学测试。对于电性能的测试, 样品的厚度为 0.1 mm, 电极直径为 2 mm。

3.3 结果与讨论

3.3.1 (1-x)NN-xBZS 微观形貌分析

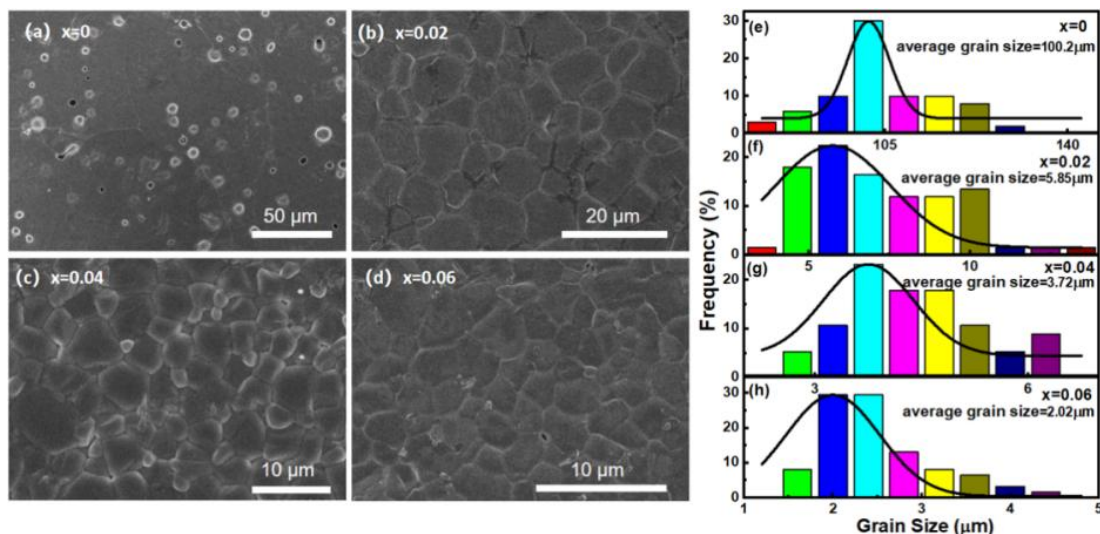


图 3-2 (a-d) (1-x)NN-xBZS 陶瓷的 SEM 显微照片和 (e-h) (1-x)NN-xBZS 陶瓷的相应晶粒尺寸分布

图 3-2 (a-h) 显示了(1-x)NN-xBZS 陶瓷的 SEM 图像和相应的晶粒尺寸分布。如图 3-2 (e), 纯 NN 陶瓷显示出具有明显孔隙的超大晶粒, 平均晶粒尺寸为 100.2 μm。用 BZS 代替 NN 可以有效地改善显微结构, 根据图 3-2 所示, 可以观察到, 随着 BZS 的含量增加, 陶瓷的气孔减少并变得致密, 晶粒尺寸也随之减小从 100.2 μm 减小到 2.02 μm。这是因为离子半径较小的 Nb^{5+} (0.64 Å) 离子被离子半径较大的 $(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})^{3+}$ (0.705 Å) 离子进行部分取代, 逐渐增加了晶格应变

能,从而抑制了晶界的迁移率^[41]。电介质陶瓷材料中,晶界处的空间电荷层相互作用导致局域电阻增加,这一现象通过限制电荷载子穿越晶界而显现。随晶粒细化,晶界频率升高,空间电荷效应愈发明显,进而对漏电流产生抑制效果。故而,细晶粒陶瓷比粗晶粒体系展现出更佳的漏导性能,有利于增强陶瓷的 E_b 。此外,也有可能在烧结过程中, MnO_2 的引入发挥了掺杂作用,进而形成氧空位。这些氧空位在晶界处的聚集,能够有效抑制晶粒的生长,从而实现了陶瓷晶粒尺寸的降低^[76]。

3.3.2 (1-x)NN-xBZS 结构分析与介电特性分析

图 3-3 (a) 展示了 (1-x)NN-xBZS 陶瓷粉末的 XRD 谱图。各组分的 XRD 谱图显示,其中并未出现其他杂质相,均呈现出纯的钙钛矿结构特征^[63]。这一结果有力地证明了 BZS 已成功掺杂至 NN 晶格之中,形成了均匀的固溶体。为了更深的探究 (1-x)NN-xBZS 陶瓷的物相结构特点,对 $30^\circ \sim 35^\circ$ 和 $45^\circ \sim 50^\circ$ 区间的特征峰进行了放大处理,具体结果如图 3-3 (b-c) 所示。经分析发现,在掺杂量 x 低于 0.04 的条件下,角度为 32.4° 和 46.4° 的位置存在明显的分裂峰。随着 BZS 含量的增加,0.96NN-0.04BZS 和 0.94NN-0.06BZS 的陶瓷分裂峰现在合并成了一个单一的峰,这一明显的转变标志着该体系的主要相结构已经演变成伪立方结构。与此同时,我们还观察到衍射峰出现了向低角度的偏移,这是由于离子取代后晶格体积发生了膨胀所导致的^[61]。

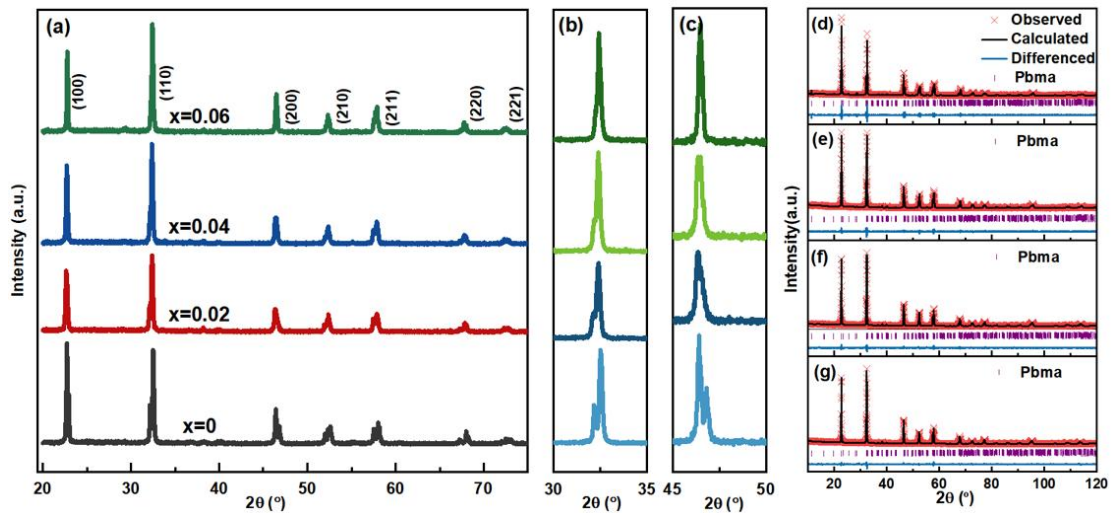


图 3-3 (a-c) (1-x)NN-xBZS 的 XRD 谱图 (d-g) (1-x)NN-xBZS 陶瓷 XRD 的 Rietveld 精修图

如图 3-3 (d-g) 所示,对 (1-x)NN-xBZS 陶瓷粉末的 XRD 进行 Rietveld 精修可进一步分析相结构演变。表 3-1 中的 R_{wp} (3.77%-5.71%)、 R_p (2.92%-4.01%)

和 χ^2 (2.00-3.98) 参数可以反应出精修结果的可靠性, 所有被研究的陶瓷都表现出具有 *Pbma* 空间群的纯 AFE P 相, 这与介电性质的结果一致。晶胞体积的增加是因为较小的 Na^+ (1.39Å; 配位数 (CN)=12) 和 Nb^{5+} (0.64Å; CN=6) 离子被较大的 Bi^{3+} (1.40Å; CN=12)、 Zn^{2+} (0.74Å) 和 Sn^{4+} (0.69Å) 取代。

表 3-1 室温下对(1-x)NN-xBZS 陶瓷的精修结构参数

x	Space group	Lattice parameters	V (Å ³)	R_{wp} (%)	R_p (%)	χ^2
0	<i>Pbma</i>	$a=5.5583(2) \text{ Å}, b=15.5077(5) \text{ Å}, c=5.4959(2) \text{ Å},$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	473.721(32)	5.71	4.01	3.98
0.02	<i>Pbma</i>	$a=5.5555(1) \text{ Å}, b=15.5515(4) \text{ Å}, c=5.4992(2) \text{ Å},$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	475.112(28)	4.12	3.20	2.60
0.04	<i>Pbma</i>	$a=5.5541(1) \text{ Å}, b=15.5813(3) \text{ Å}, c=5.5013(1) \text{ Å},$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	476.082(22)	3.94	3.13	2.27
0.06	<i>Pbma</i>	$a=5.5539(1) \text{ Å}, b=15.6091(3) \text{ Å}, c=5.5058(1) \text{ Å},$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	477.303(18)	3.77	2.92	2.00

图 3-4 显示了根据 Rietveld 精修结果, (1-x)NN-xBZS 陶瓷在 *ab* 平面内的正交晶格畸变 (晶格常数之比 b_p/a_p)、B-O3 和 B-O4 键的长度以及 B-O4-B 角的变化。与 *ab* 平面内原子位移相关的正交晶格畸变可以揭示 B 位阳离子偏离理想位置的程[68]。从图中可以发现, 正交晶格畸变随着 BZS 含量的增加而明显减小, 表明位移减小。这一结果与 Nb-O4 和 Nb-O3 键之间的差异减小有关[80]。这使得 AFE P 相在施加电场时不易于转换为 FE 相, 这有利于稳定的 AFE 相。除了 B 位离子的反平行位移外, AFE-P 结构的形成也与复杂的 BO₆ 八面体倾斜有关 ($a^+b^+a^-$ 和 $a^-b^-a^+$, 上标 “+” 和 “-” 分别表示沿轴连续八面体的同向倾斜和反向倾斜状态)。反相位 BO₆ 八面体倾斜程度可以通过 Nb-O4-Nb 的角度来揭示[77], 可以发现其随着 BZS 含量的增加而减小。增强的晶格畸变也将有利于增强的 AFE 相稳定性。

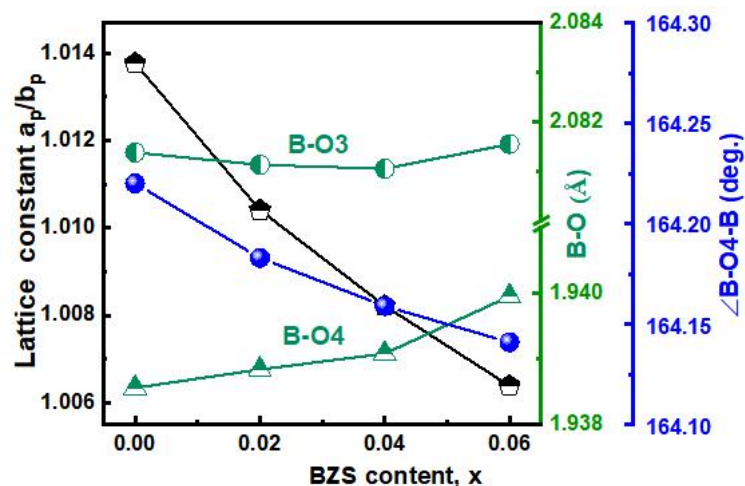


图 3-4 (1-x)NN-xBZS 陶瓷的晶格常数、B-O3 和 B-O4 键的长度以及 B-O4-B 角作为 x 的函数

通过图 3-5 所示的拉曼光谱,可以在局部结构变化上进一步证明平均晶体结构的变化。NN 的正交 $Pbma$ 结构由于其独特的八面体倾斜和 B-O 键长的差异,理论上共有 60 个拉曼模式^[69,71]。这导致在纯 NN 陶瓷上观察到了位于 100-300 cm^{-1} 区间内的拉曼光谱,其展现出显著的多峰特性^[69,71]。可以发现代表性的 ν_5 、 ν_4 和 ν_1 模式向较低波数移动,并随着 BZS 含量的增加而强度减弱和变宽,拉曼光谱的局部放大图像如插图 3-5 所示。这些分别表明 B 位阳离子和氧之间的键减弱、极性逐渐降低和结构无序性增强。晶胞极性的降低应该与 B 位离子位移的降低有关。由于成分不均匀性的增加,局部结构无序性的增加通常会导致局部随机场的增强,这可以减小畴的大小^[70]。此外, ν_4 带分裂导致了两个明显的峰 ν_4^1 和 ν_4^2 , 并且可以观察到,这是由 O-Nb-O 弯曲振动的三重变性引起的结果。随着 BZS 含量的增加,峰的强度比明显降低,这应归因于 BO_6 八面体倾斜构型的增加程度^[60]。

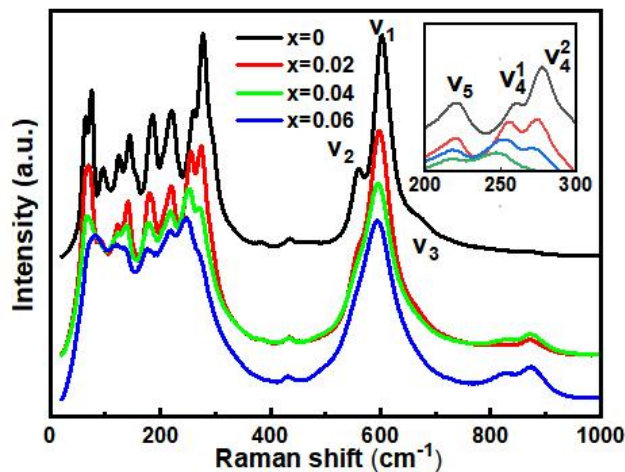


图 3-5 (1-x)NN-xBZS 的拉曼光谱

图 3-6 (a) 和 (b) 显示了 $x = 0.06$ 陶瓷的 TEM 明场图像和相应的 SEAD 图像。可以观察到条纹状 AFE 畴和典型的 (010) 型超晶格衍射斑点，由于这些条纹的随机取向和偏离 $\langle 001 \rangle$ 与 $\langle 110 \rangle$ 方向的特点，它们展现出莫尔条纹的典型特征。莫尔条纹的产生主要源于两个方向上不匹配的晶格图案之间的干涉，这进一步表明在陶瓷内部存在短程有序的偶极子排列^[71]。证实了 AFE-P 相结构，显示沿 b 轴有四倍钙钛矿单元细胞的超单体。此外，与纯 NN 陶瓷相比， $x = 0.06$ 的陶瓷表现出明显减小的 AFE 畴大小，表明 BZS 的引入可以破坏 NN 中的长程 AFE 有序性。这与拉曼光谱的结果一致。

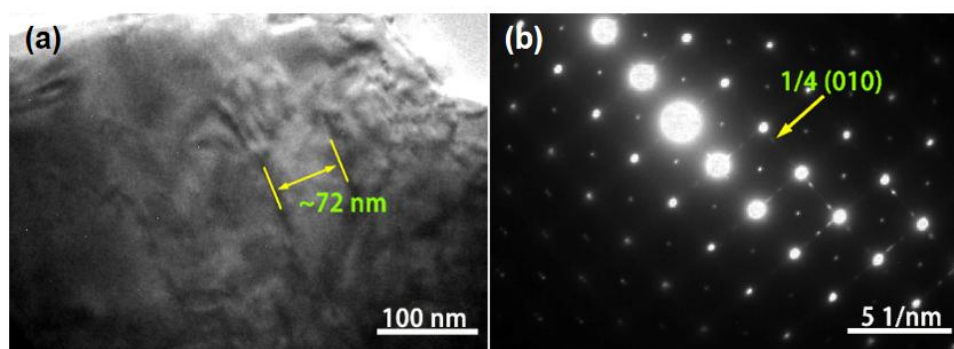


图 3-6 (a) 0.94NN-0.06BZS 陶瓷的 TEM 明场图像 (b) 0.94NN-0.06BZS 陶瓷的 SAED 图

图 3-7 (a-d) 显示了 $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷的介电常数 (ϵ_r) 和损耗 ($\tan\delta$) 在不同频率随温度变化的函数。在所有组分的介电温谱中，都可以观察到因温度引发的 AFE-P 向 AFE-R 相变的典型尖锐介电异常峰^[68-70]。实验结果表明，相变温度 T_{P-R} 随着 BZS 含量的增加而逐渐降低。在许多其他 NN-ABO_3 材料中也观察到了这种现象，这是因为随着取代含量的增加，AFE 相稳定性增强，这与晶格畸变程度的增强有关^[80]。这与 XRD 图谱显示的结果一致。

$(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷在不同组分时的介电常数和介电损耗在图 3-8 (a) 显示。可以看出， $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷的 ϵ_r 随着 BZS 的含量的增加也随之增高， $\tan\delta$ 随之减小，除纯 NN 陶瓷以外，其他组分的介电损耗都小于 0.004，这表明它们的介电性能对温度的不敏感。如图 3-8 (b) 所示该陶瓷具有稳定的介电特性， $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷展现出卓越的电容温度稳定性，尤其是 $x = 0.02-0.06$ ，在宽的温度区间内 ($-100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$)，该陶瓷展现出了较好的电容稳定性，其电容温度变化率 ($\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$) 维持在 $\pm 15\%$ 以内，这对于 $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷在室温下的应用非常有利，尤其是当 $x = 0.06$ 时在室温下的电容变化率非常稳定，基于以上展

现的优异介电性能，0.94NN-0.06BZS 陶瓷材料将成为 E1AX8R 型多层陶瓷电容器（MLCC）的理想候选材料。

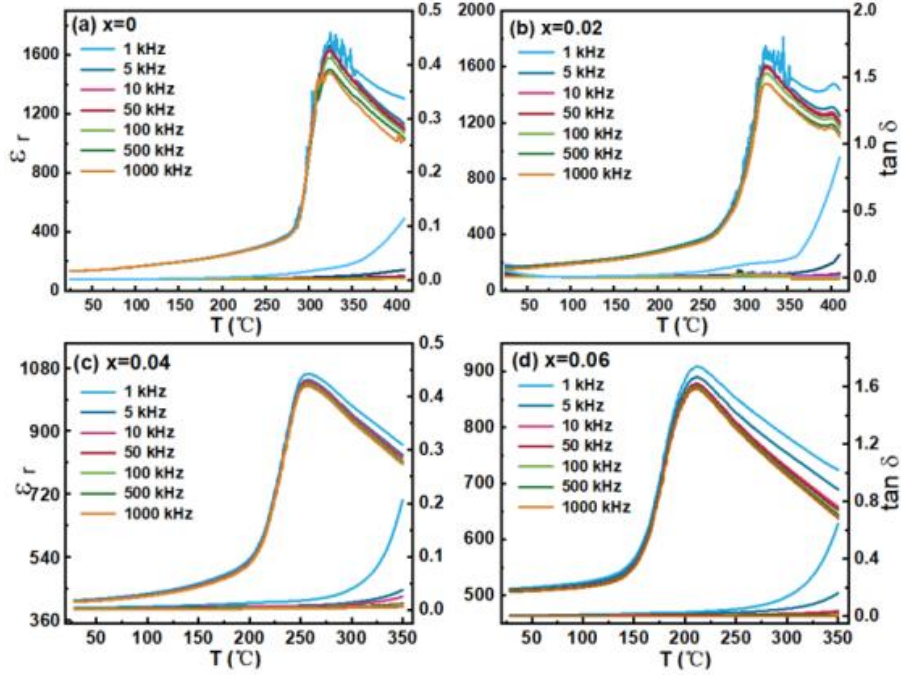


图 3-7 (a-d) (1-x)NN-xBZS 介电常数和介电损耗在不同频率下随温度的变化

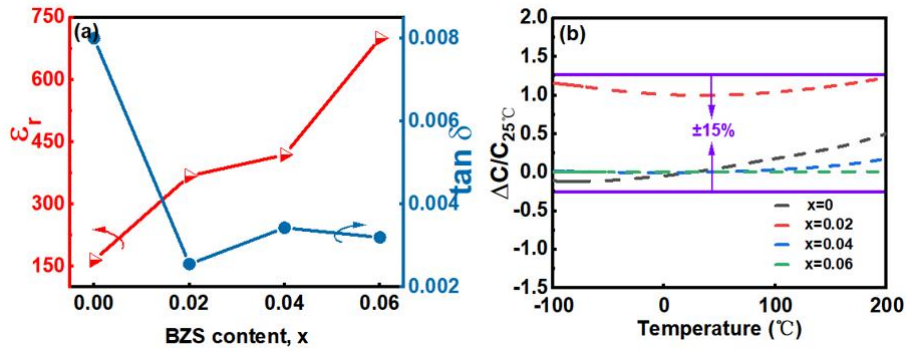


图 3-8 (a) (1-x)NN-xBZS 陶瓷在不同组分下的介电常数和介电损耗 (b) (1-x)NN-xBZS 在陶瓷电容的室温变化率

3.3.3 (1-x)NN-xBZS 储能特性分析

图 3-9 (a) 显示了韦伯分布，陶瓷的击穿场强主要通过韦伯分布进行确定。该分布可通过使用以下方程来评估 E_b 值^[82,83]：

$$X_i = \ln(E_i) \quad (3.1)$$

$$Y_i = \ln \left\{ \ln \left[1 / \left(1 - \frac{i}{n} + 1 \right) \right] \right\} \quad (3.2)$$

其中 E_i 为每个样品的击穿电场， i 为样品的序列号， n 为所有样品的和。通

过 X_i 和 Y_i 之间的线性拟合，由图 3-9 (b) 当用 BZS 掺杂 NN 时， E_b 值从 $x = 0$ 时的 16 kV/mm 增加到 $x = 0.06$ 时的 51 kV/mm。经过以上综合分析，陶瓷击穿场强的提升主要归因于陶瓷晶粒尺寸的减小、阻抗的增大以及介电损耗的降低。

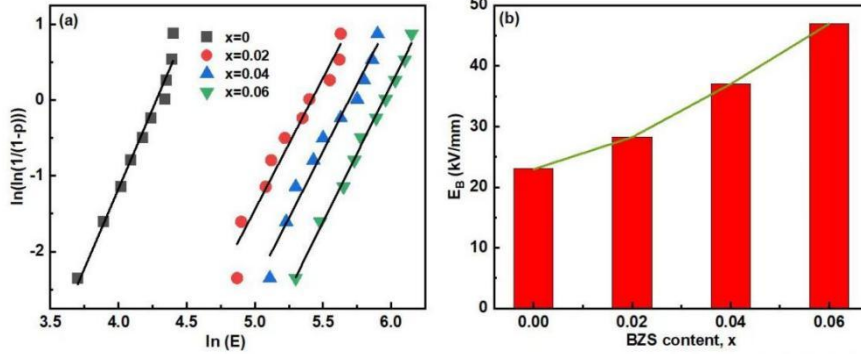


图 3-9 (1-x)NN-xBZS 陶瓷的 (a) 韦伯分布和 (b) (1-x)NN-xBZS 陶瓷的 E_b 值

如图 3-10 (a-b) 分别是 $x = 0$ 和 $x = 0.06$ 陶瓷在不同温度下的复合交流阻抗和电导率图。其中 Z' 和 Z'' 分别代表阻抗的实部和虚部，而 BZS 的引入会让陶瓷阻抗的增加，根据电路进行拟合，从图 3-10 中可以明显观察到所有组成的拟合结果均呈现出近似的德拜半圆弧形态^[80]。这一现象的产生，主要归因于陶瓷材料内部晶界电阻显著大于晶粒电阻的特性，此时陶瓷中的阻抗主要由晶界贡献^[80]。BZS 的加入减小了陶瓷的晶粒尺寸，并提升了晶界组分的含量。这些变化共同作用，导致陶瓷的阻抗值有所增加^[79]。由图 3-10 (a) (b) 中的插图可看出 $x = 0.06$ 陶瓷的电阻率大于 $x = 0$ 陶瓷。同时，可以发现传导活化能 (E_a) 的增强，这可能与氧空位浓度的降低有关^[78]。 E_a 值的增加会增强氧空位扩散的速度，也有利于改善 E_b 。

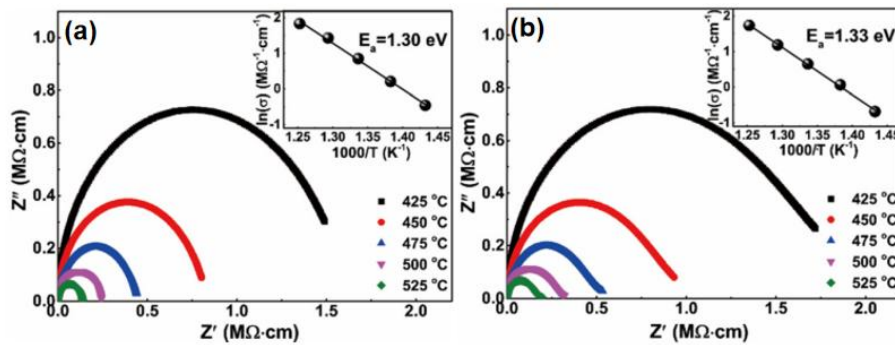


图 3-10 (a) (1-x)NN-xBZS 陶瓷 $x = 0$ 在不同温度下的复合交流阻抗和电导率图

(b) (1-x)NN-xBZS 陶瓷 $x = 0.06$ 在不同温度下的复合交流阻抗和电导率图

图 3-11 显示了在室温下不同电场下测量的(1-x)NN-xBZS 陶瓷的 P - E 曲线和

相应的极化电流-电场 (J - E) 曲线。如图 3-11 (a) 所示, $x = 0$ 陶瓷只显示出线性的 P - E 曲线。这应该与相对较低的可测试电场有关。在 15 kV/mm 的 J - E 曲线中可以发现微弱的尖锐电流密度峰值, 表明部分发生了 AFE-FE 相变。对于 $x = 0.02$ 、0.04 和 0.06 的陶瓷, 电流密度峰值分别出现在 30 kV/mm、35 kV/mm 和 45 kV/mm 处, 表明 E_{AF} 随着 BZS 含量的增加而增加。此外, $x = 0.06$ 的陶瓷表现出类似双向 P - E 曲线, 这应该与场诱导的 AFE-FE 相变的可逆性增加有关。显著提高的 E_{AF} 值和增加的场诱导相变可逆性表明, 通过引入 BZS, AFE-P 相稳定性增强。这与上述 XRD、TEM 和拉曼光谱的结果一致。特别是, $x = 0.06$ 陶瓷的 $E_{AF} \sim 45$ kV/mm 高于以前的 NN 基的 AFE-P 相陶瓷, 这应该与 BZS 同时具有低容忍因子和低 B 位离子极化率有关 (见图 3-1)。

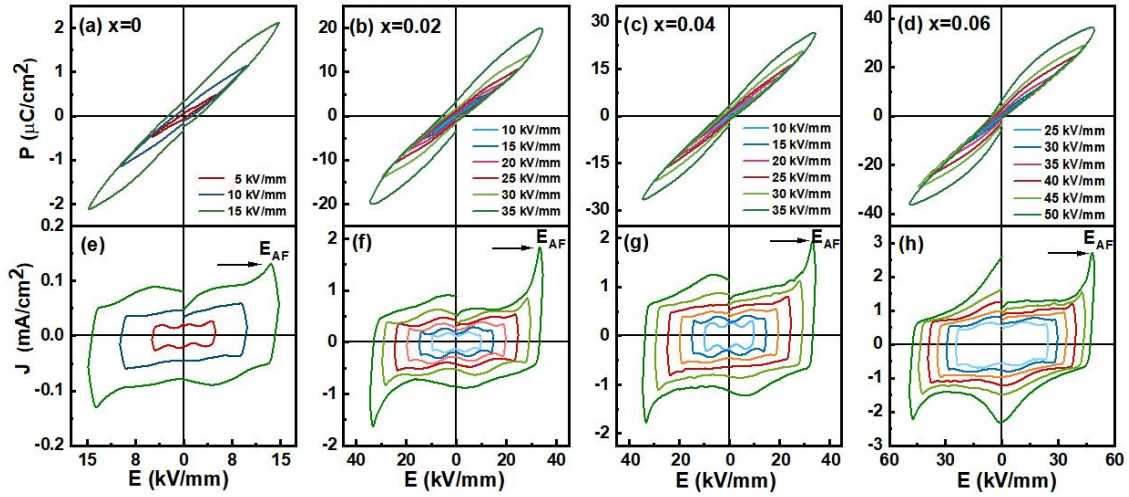


图 3-11 (a-d) $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷在室温、变电场下测得的 P - E 曲线和 (e-h) 相应的 J - E 曲线

为了实现高 W_{rec} 值, 需要高的最大极化 (P_{max}) 和低的残余极化 (P_r) [65]。 $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷的 P_{max} 、 P_r 和 $P_{\text{max}}-P_r$ 值如图所示。很明显, P_{max} 值随着 BZS 含量的增加而增加, 而 P_r 则略有增加, 导致 $P_{\text{max}}-P_r$ 值显著增加。 P_{max} 的显著增强应该与 E_B 的增长速度快于 E_{AF} 有关, 随着 BZS 含量的增加, W_{rec} 值显著提高, 如图所示 3-12 (b)。 η 值从 $x = 0$ 时的 20% 增加到 $x = 0.04$ 时的 63%, 然后在 $x = 0.06$ 时降低到 58%, 这与测试电场和 E_{AF} 之间的细微比较变化有关 [65]。图 3-12 (c) 显示了 $x = 0.06$ 陶瓷的 W_{rec} 和 η 值作为电场的函数。 W_{rec} 值随着电场的增加而增加。在低于 25 kV/mm 的电场下, 由于场诱导的 AFE-FE 相变之前的线性极化场响应, 如图所示第 3-11 (a) 和 (b) 陶瓷表现出具有极低极化滞后的类线性

P - E 曲线，这可以通过观察到的接近零的 P_r 值来证实，结果表明，在这个电场范围内，可以观察到 W_{rec} 显著增加， η 略有减少，如图 3-12 (c)。所示特别是在 $x = 0.06$ 下获得的 $W_{rec} = 5.5 \text{ J/cm}^3$ ，高 W_{rec} 显示了 NN 基 AFE P 相陶瓷的显著突破进展[69,72,76-78,81,84-89]，如图 3-12 (d) 所示。

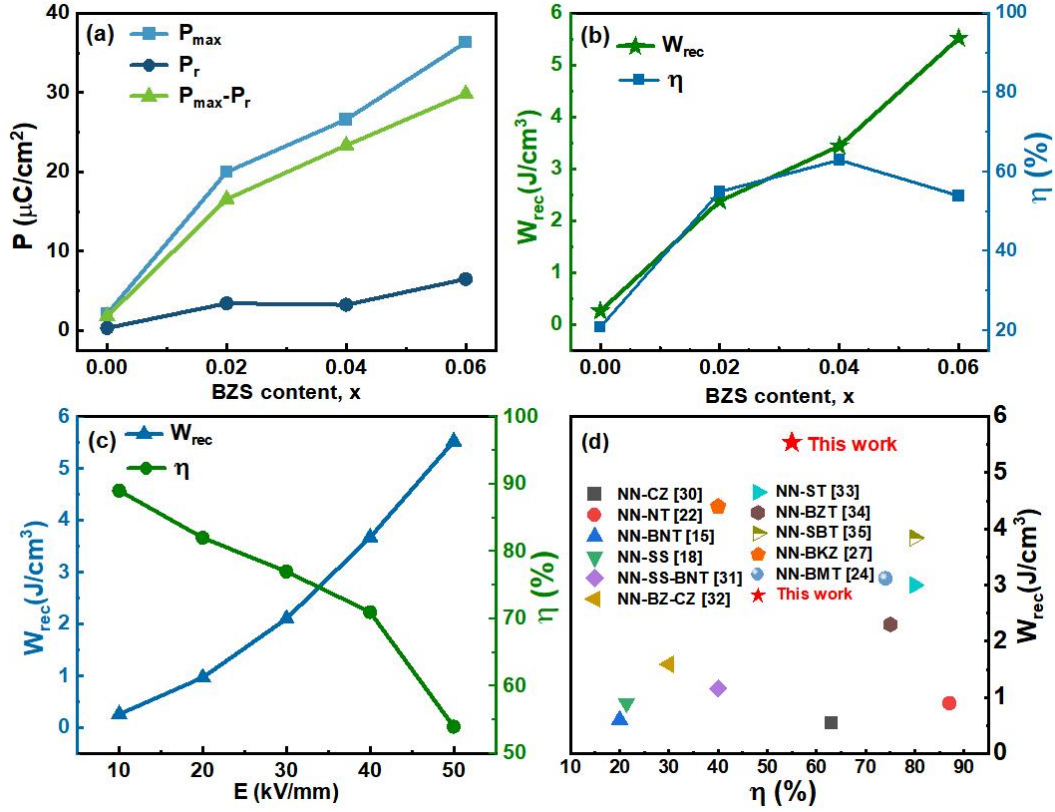


图 3-12 (a) $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷不同组分的 P_{max} 、 P_r 和 $P_{max}-P_r$ 值，(b) $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷不同组分的 W_{rec} 和 η 值 (c) $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷不同电场下测量的 $x = 0.06$ 陶瓷的 W_{rec} 和 η 值 (d) 最近报道的 NN 基 AFE 陶瓷之间的 W_{rec} 和 η 的比较

3.2.4 $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 充放电特性分析

如图 3-13 所示，测量充放电性能以评估 $x = 0.06$ 陶瓷的实用性。 $x = 0.06$ 陶瓷的欠阻尼放电波形如图 3-13 (a) 所示。如图所示 3-13 (b)，从欠阻尼电流波形中获得的各种性能参数，包括 I_{max} 、 C_D 和 P_D 。这些参数随着电场的增加而增加，并在 35 kV/mm 时达到最大值，分别为 $I_{max} \sim 32.5 \text{ A}$ 、 $C_D \sim 1070 \text{ A/cm}^2$ 和 $P_D \sim 183 \text{ MW/cm}^3$ 。图 3-13 (c) 显示了过阻尼 ($R = 200 \Omega$) 放电波形，以及相应的放电能量密度 (W_D) 与时间的关系曲线。图 3-13 (d) 所示在不同电场下计算的 W_D 和 $t_{0.9}$ (释放 90% 储存能量所需的时间) 值。在 35 kV/mm 时，可以获得约 $W_D \sim 2.8 \text{ J/cm}^3$ 的值。即使 $t_{0.9}$ 值由于极化滞后增加而增加，也可以检测到 $t_{0.9} < 150$

ns 的快速放电速率，这表明当 $x = 0.06$ 时，该陶瓷表现出超快放电速度。这些结果表明，0.94NN-0.06BZS 陶瓷在脉冲功率应用中具有很大的潜力。

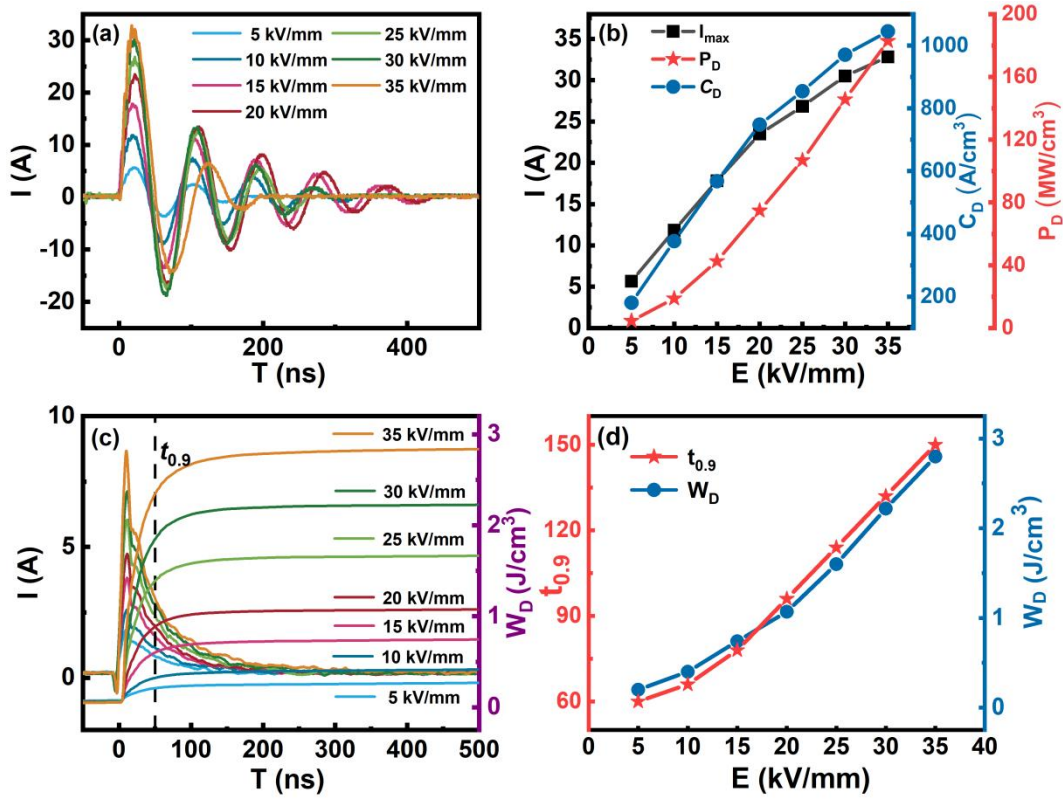


图 3-13 (a) $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷 $x = 0.06$ 的欠阻尼放电波形 (b) $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷 $x = 0.06$ 的 $I_{\max}$ 、 C_D 和 P_D 随电场变化的值。 (c) $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷 $x = 0.06$ 的过阻尼放电波形和计算的 W_D - $t_{0.9}$ 曲线。 (d) $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷 $x = 0.06$ 电场相关 $t_{0.9}$ 和 W_D 值

表 3-2 0.94NN-0.06BZS 陶瓷与最近报道的一些 NN 基无铅陶瓷 (BKZ: $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{ZrO}_3$; BMN: $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; BMT: $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$; BNS: $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$) 的充放电性能比较

Composition	$E(\text{kV/mm})$	$P_D(\text{MW/cm}^3)$	$W_D(\text{J/cm}^3)$	$T_{0.9}(\text{ns})$	Ref.
0.84NN-0.066BF-0.1ST	27	83.6	1.8	350	[92]
0.84NN-0.16ST	12	55	0.52	500	[89]
0.89NN-0.11BKZ	25	104	1.8	45	[83]
0.78NN-0.22BMN	14	47.6	0.467	45	[93]
0.9NN-0.1BNS	20	100.5	1.11	83.6	[94]
0.92NN-0.08BMT	20	63.7	1.17	85	[80]
This work	35	183	2.8	148	

3.3 本章小结

在考虑容忍因子和 B 位极化率的基础上，采用固相烧结法成功制备了 $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ ($x = 0-0.06$) 无铅 AFE 陶瓷。

(1) 介电性能、XRD 的 Rietveld 精修、拉曼光谱和 TEM 观察结果表明，所研究的陶瓷都表现出单一的 AFE 正交 P 相结构，由于 B 位阳离子的偏心位移减少和晶格畸变程度提高，通过增加 BZS 含量可以有效地稳定该结构。同时，BZS 的加入也会破坏 NN 的长程 AFE 有序，导致 AFE 畴减小。

(2) 提高 AFE 相稳定性和降低 AFE 畴大小的协同作用有助于显著扩大 E_{AF} 值。此外，由于晶粒尺寸的减小和介电损耗的下降， E_{B} 值得到了提高。结果表明， $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 陶瓷储能性能明显提高。特别地， $x = 0.06$ 陶瓷表现出 $W_{\text{rec}} \sim 5.5 \text{ J/cm}^3$ ， $\eta \sim 54\%$ 。

(3) $x = 0.06$ 陶瓷具有 $P_{\text{D}} \sim 183 \text{ MW/cm}^3$ 、 $C_{\text{D}} \sim 1070 \text{ A/cm}^2$ 、 $W_{\text{D}} \sim 2.83 \text{ J/cm}^3$ 和 $t_{0.9} < 150 \text{ ns}$ 的优异充放电性能，在大功率储能电容器应用中显示出巨大的潜力。这项工作提出了一种开发具有高储能性能的无铅 AFE 材料的新策略。

第 4 章 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷微观结构及电学性能的研究

4.1 引言

电能的高效存储是能源领域中一个日益重要的问题。与机械和电化学储能方法不同,介质材料由于其高工作电压、大功率密度和高充放电率,在脉冲功率电焊方面具有巨大的优势。特别是具有热稳定性和化学稳定性的陶瓷基电介质材料,在大功率储能应用方面显示出巨大的潜力^[95-96]。

NN 宽带隙显示一个在室温下 AFE 正交 P 相 (*Pbma*) 相和在 360 °C 转换成一个 AFE 正交 R 相 (*Pnma*)^[97]。然而,纯 NN 陶瓷往往伴随低的储能密度,需通过添加一些 ABO_3 钙钛矿,增加 AFE-P 相的稳定性,产生类方形双 *P-E* 曲线从而提高了储能密度^[98-99]。与 AFE-P 相相比,AFE-R 相可以通过进一步提高 AFE 相的稳定性而在室温下保持稳定^[100],一般表现出的不仅是完全可逆的 AFE-FE 相变^[10],而且具有明显的介电弛豫特性,这两者通常会导致纤细和双向的 *P-E* 曲线。因此,AFE 到 FE 相变电场 (E_{AF}) 增强,以及反极性纳米微区的快速极化响应导致的明显减少的滞后^[100],将是储能电容器优越潜力的原因。在实践中,陶瓷基电容器的电学性能很大程度上取决于烧结样品的质量和微观结构。除了烧结过程的改进,一些过渡金属氧化物如二氧化锰也可以减少陶瓷的介电损耗,有利于增强介电击穿场强和储能密度以及储能效率。

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT)是室温下典型的 FE,在高温下,由于结构从菱方相(*R3c*)向四方相(*P4bm*)转变,在高温下表现出类似 AFE 的特征^[101]。反平行的 Bi^{3+} 和氧八面体的反相倾斜,有助于稳定 NN 陶瓷的 AFE 相结构^[102]。本研究采用固态反应方法合成了(0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 固溶陶瓷,以探讨 AFE 相结构演化与储能性能之间的关系。通过掺杂一些过渡金属氧化物优化介电击穿性能,故用 0.2 mol% 二氧化锰掺杂 0.92NN-0.06BZS-0.02NBT 陶瓷中获得了 $W_{\text{rec}} = 3.4 \text{ J/cm}^3$ 和理想的 $\eta = 61\%$ 。

4.2 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的制备过程

本章设计(0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) 的陶瓷体系配方, 通过电子天平对实验室中的化学原料: 碳酸钠 (Na_2CO_3 , 99.5%)、氧化铌 (Nb_2O_5 , 99.9%)、氧化锌 (ZnO , 99%)、二氧化钛 (TiO_2 , 99.8%)、氧化铋 (Bi_2O_3 , 99.975%) 和氧化锡 (SnO_2 , 99.9%), 根据化学计量比对它们称重, 并将二氧化锆球放在球磨罐中, 以酒精作为介质, 以 400 rpm/min 的速度球磨 6 h。然后, 将混合物在 950 °C 下煅烧 4 h, 在混合物中加入 0.2 mol% 二氧化锰一起二次球磨 6 小时。后烘干进行造粒, 将造粒完成后的粉末称量 0.25 g, 倒入模具中, 然后, 在 200 MPa 下等静压 30 s, 将粉体压缩成直径为 10 mm, 厚度 1 mm 的圆片。最后, 将这些压好的样品放入氧化铝坩埚中, 以减少 Na 和 Bi 元素的挥发, 并在 1260 °C 下烧结 2 小时。

4.3 结果与讨论

4.3.1 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的相结构

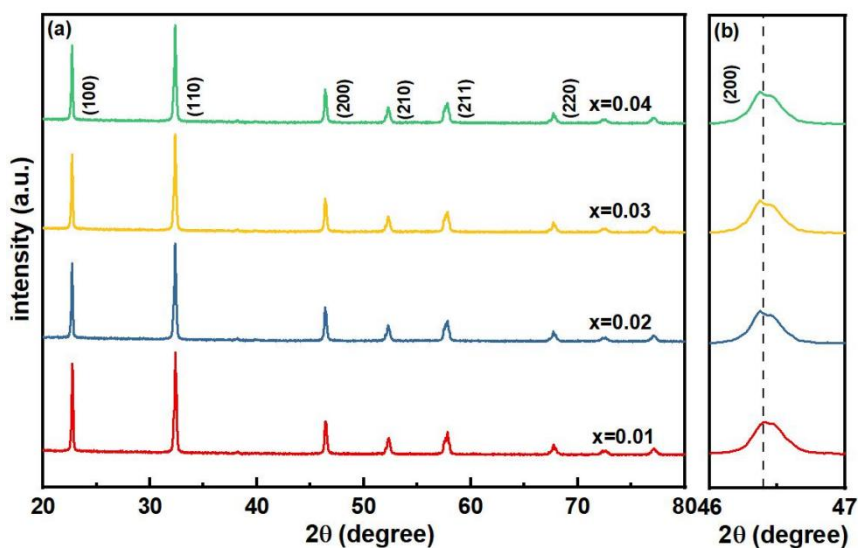


图 4-1 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的 XRD 谱图

如图 4-1 (a) 所示, 所有(0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷样品都为纯钙钛矿结构, 没有发现第二相^[68]。以上结果表明, NBT 中的离子已经进入到 NN-BZS 晶格中。此外, 如图 4-1 (b) 所示, 将 XRD 图谱中 46°~47°处进行放大, 可以看出, 随着 NBT 掺杂含量的增加, (200) 衍射峰 (2θ) 向较低的角度移动。这可以归因于占据 A 位的 Na^+ (1.39 Å) 被 Bi^{3+} (1.34 Å) 部分取代, 占据 B 位的

Nb^{5+} ($0.64 \text{ \AA}$) 被 Sn^{4+} ($0.69 \text{ \AA}$) 和 Zn^{2+} ($0.74 \text{ \AA}$) 部分替代, 由于 A、B 位离子之间的半径差从而引起 NN 晶格畸变^[69]。

4.3.2 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的微观结构

图 4-2 显示了(0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 不同组分在最佳温度下烧结后的抛光和热腐蚀表面的扫描电镜照片。由图可知, 所有样品都表现出致密和均匀的微观结构。致密和均匀的微观结构对提高陶瓷样品的 E_b 至关重要。如图 4-3 所示, 利用 NanoMeasurer 软件对样品晶粒尺寸进行统计可知, 随着 NBT 掺杂含量的不断增加, 陶瓷样品的平均晶粒尺寸先增大后减小; 当 NBT 掺杂量为 0.02 时, 该样品的晶粒尺寸异常增大, 在烧结过程中, 可能产生了液相^[80]。这种液相的生成对陶瓷的传质性能起到了积极的提升作用, 同时降低了新晶核形成的概率, 从而促进了晶粒的生长发育。随着 NBT 含量的持续增加, NN 陶瓷中的晶格应变能相应上升, 对晶粒生长起到了抑制作用。高致密度与小晶粒尺寸的特性对陶瓷的 E_b 值产生了显著影响, 会让其数值有所增加。

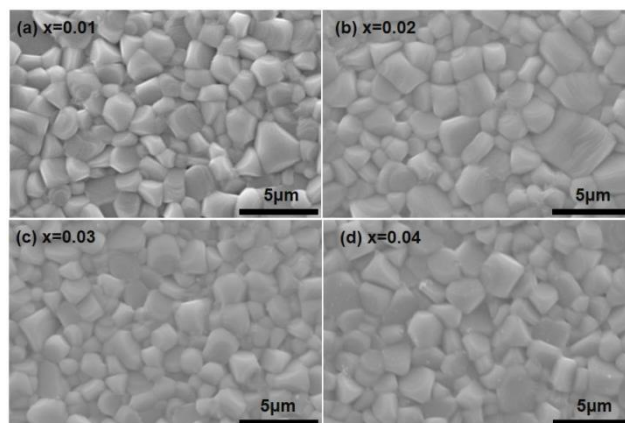


图 4-2 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的 SEM 图

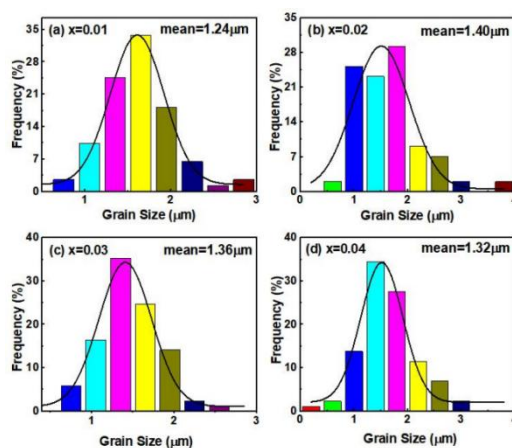


图 4-3 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 的粒径分布图

如图 4-4 所示为(0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷的拉曼图谱，可以从局部结构的变化上进一步证明晶体结构的变化 NN 的正交型 *Pbma* 结构由于其复杂的八面体倾斜和 B-O 键长差异较大，随着 NBT 含量的增加强度变宽， ν_4^1 、 ν_4^2 峰强度逐渐增加，均向更高的波数转移，表明随着纳米畴的逐渐生长，单位细胞的极性增加^[80]。在高电场作用下，除峰强度和高电场形状外，拉曼峰数变化不大，表明随电场变化，局部正交对称性不变^[71]。此外，随着 NBT 含量的增加， ν_4^2 和 ν_4^1 之间的强度明显降低，这可能与 BO_6 八面体倾斜程度的增加有关。

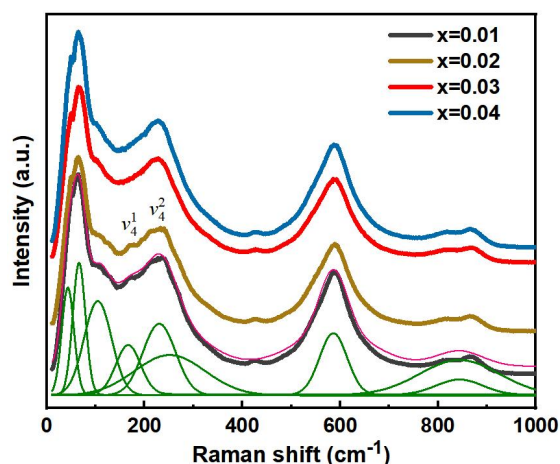


图 4-4 (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷的拉曼图谱

4.3.3 (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷的介电特性分析

图 4-5 (a-d) 显示了所有样品在不同频率 (1 kHz-1000 kHz) 下的温度相关性介电常数 (ϵ_r) 和损耗 ($\tan\delta$)。可以观察到每个样品都有介电峰，其中 $x = 0.01$, 0.02 时有两个介电峰，在 -100 °C 的峰是与最大介电常数 (ϵ_m) 相关的峰。在 300 °C 左右的峰可能与 P-R 相变有关。可以看出引入 NBT 可以稳定 0.94NN-0.06BZS 陶瓷的 AFE-P 相，(0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 的介电损耗始终小于 0.004 的，(0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷产生的热量损耗非常低。在 -100 °C~200 °C 温度范围内，(0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷的介电常数适中、介电损耗极低，这对于陶瓷样品的储能性能有着极大的提高^[103]。

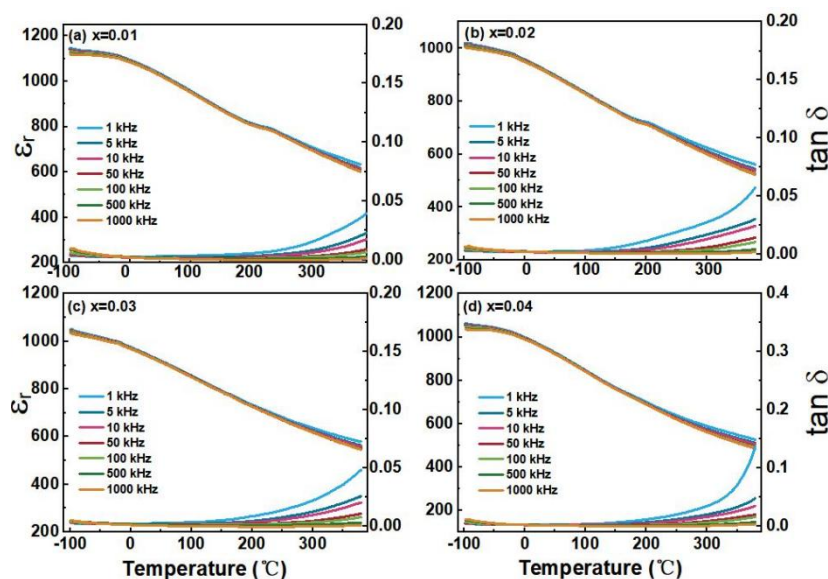


图 4-5 (a-d) (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷在不同频率下的介电常数和介电损耗与温度的函数关系

此外, 图 4-6 (a) 所示为介电常数和介电损耗在 1 kHz 下随组分的变化, 由图中可以看出, (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 具有较高的介电常数值和极低的介电损耗值。多层陶瓷电容器在实际应用中, 对电介质材料的温度稳定性提出了高要求, 必须确保其在各种温度下均能保持稳定的性能^[82]。如图 4-6 (b) 所示, (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷电容作为温度函数的变化率, 在 -100 °C~100 °C 温度范围内, $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$, 表现出优异的电容温度稳定性, 这些结果表明, (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷符合 EIA X8R 型多层陶瓷电容器的要求。

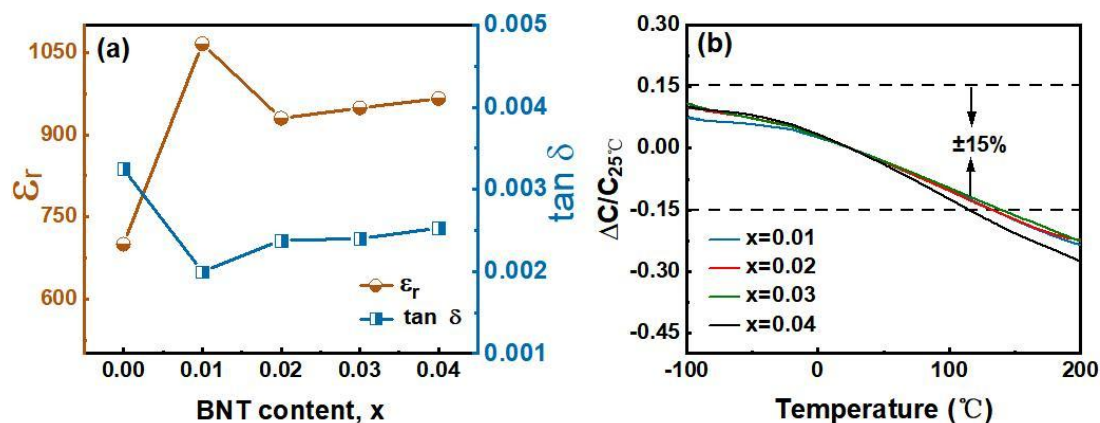


图 4-6(a)1kHz 下的(0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的介电常数和介电损耗随组分的变化(b) (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷电容的室温变化率

4.3.4 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的储能特性分析

图 4-7 为(0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的电滞回线。从图 (a) 中可以看出

(0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 具有典型的 AFE 特征, 由图可知, 由于该样品的击穿场强未达到最大, 测试电场不足以使电滞回线完全饱和。但是随着 NBT 掺杂含量的增加, AFE-R 相的出现与陶瓷样品中弛豫特性的增强存在紧密关联, 样品的电滞回线逐渐变得细长, 剩余极化强度不断降低, 最终, 当 $x = 0.02$ 时, 该陶瓷样品获得了较高的 $W_{\text{rec}} \sim 3.4 \text{ J/cm}^3$ 以及较高的 $\eta \sim 61\%$ 。为了进一步提高陶瓷样品的储能特性, 我们向(0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷中加入 MnO_2 以此来进一步进行烧结优化^[120]。

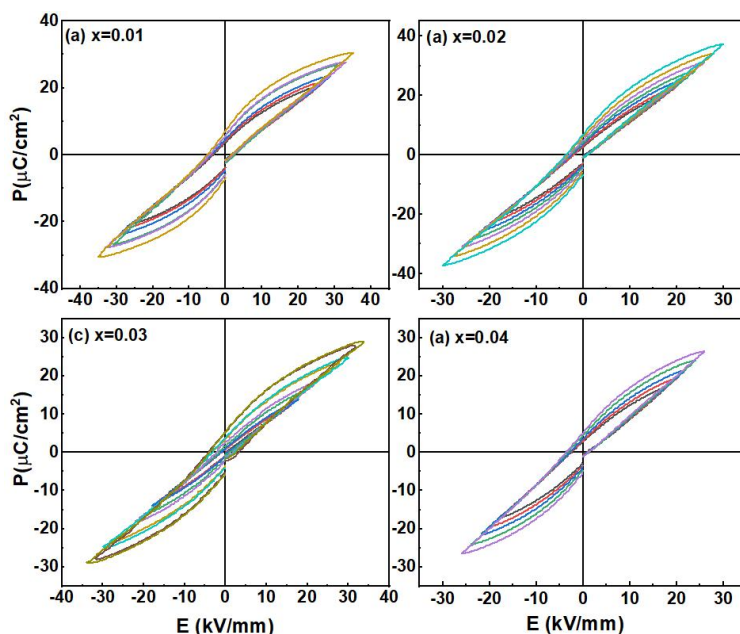


图 4-7 (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷的 P - E 曲线

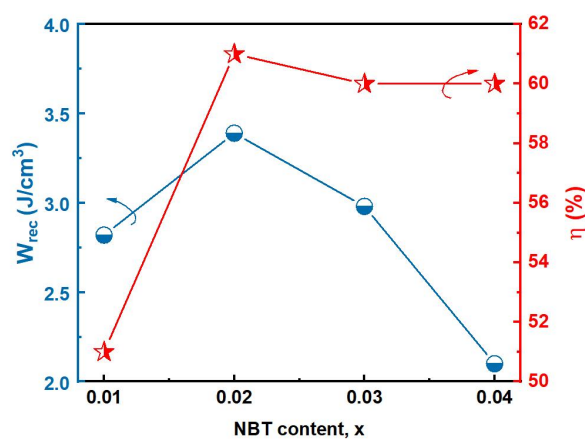


图 4-8 (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷的 W_{rec} 和 η 随着 x 的变化趋势

为了系统地说明 NBT 的添加对 NN 陶瓷储能性能的影响。采用 Weibull 分布来说明所有(0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷的 E_b 值, 如图 4-9 (a) 所示。从图

4-9 (b) 可以看出加入 NBT 后陶瓷的 E_b 值先减小后增大, 这也与其晶粒尺寸先增大后减小也有关^[40]。图 4-9 (c) 和 (d) 所示为在最佳烧结温度下的 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷样品在高温下的阻抗图谱, 随着温度的升高, 电阻率逐渐降低, 这可以从由俯仰弧转换为半圆就可以证明。说明晶界在整个传导过程中起着主导作用。这应该与晶界的高电阻率有关。较大的 Z' 值通常与较高的电压承受能力有关, 这表明掺杂改性对该陶瓷的绝缘性能的改善, 特别是对于掺杂二氧化锰的样品。

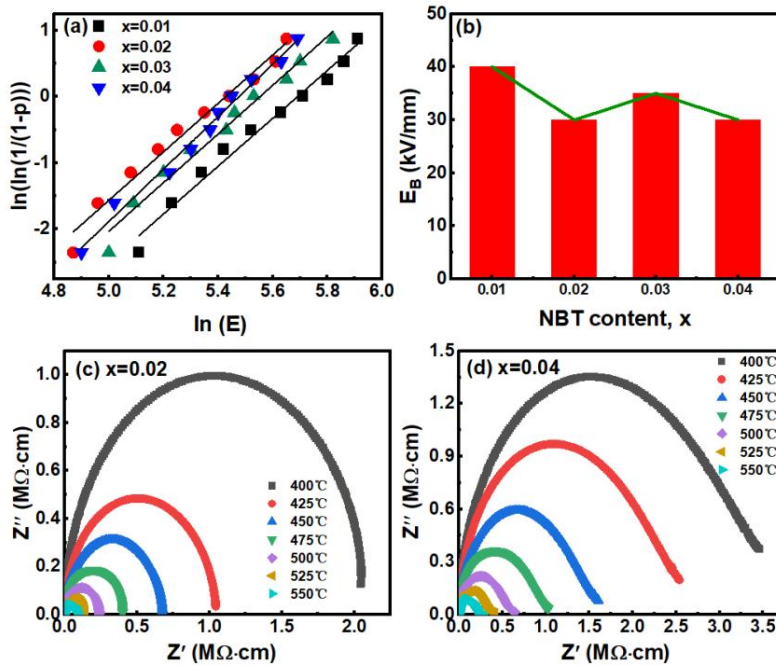


图 4-9 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的 (a) 韦伯分布图 (b) 击穿场强随组分的变化 (c) $x=0.02$ 阻抗图 (d) $x=0.04$ 阻抗图

4.3.5 (0.94-x)NN-0.06BZS-xNBT 陶瓷的充放电特性分析

测量充放电性能以评估 $x = 0.02$ 陶瓷的实用性, 如图 4-10 (a) 所示, $x = 0.02$ 陶瓷的欠阻尼放电波形, 从欠阻尼电流波形中获得的性能参数, 如图 4-10 (b) 所示包括 $I_{\max}$ 、 C_D 和 P_D , 这些参数随着电场的增加而增加, 并在 30 kV/mm 时达到最大值, 分别为 ~ 25.17 A、 ~ 801 A/cm² 和 ~ 120 W/cm³。图 4-10 (c) 显示了过阻尼 ($R = 200 \Omega$) 放电波形, 以及相应的放电能量密度 W_D 与 $t_{0.9}$ 的关系曲线。在不同电场下计算的 W_D 和 $t_{0.9}$ (释放 90% 储存能量所需的时间) 值如图 4-10 (d) 所示, 在 30 kV/mm 时, 可以获得约 1.1 J/cm³ 的 W_D 值。即使 $t_{0.9}$ 值由于极化滞后增加而增加, 也可以检测到 $t_{0.9} < 40$ ns 的快速放电速率, 这表明 $x = 0.02$ 陶瓷的超快放电速度。这些结果表明, 0.92NN-0.06BZS-0.02NBT 陶瓷在脉

冲功率应用中具有很大的潜力。

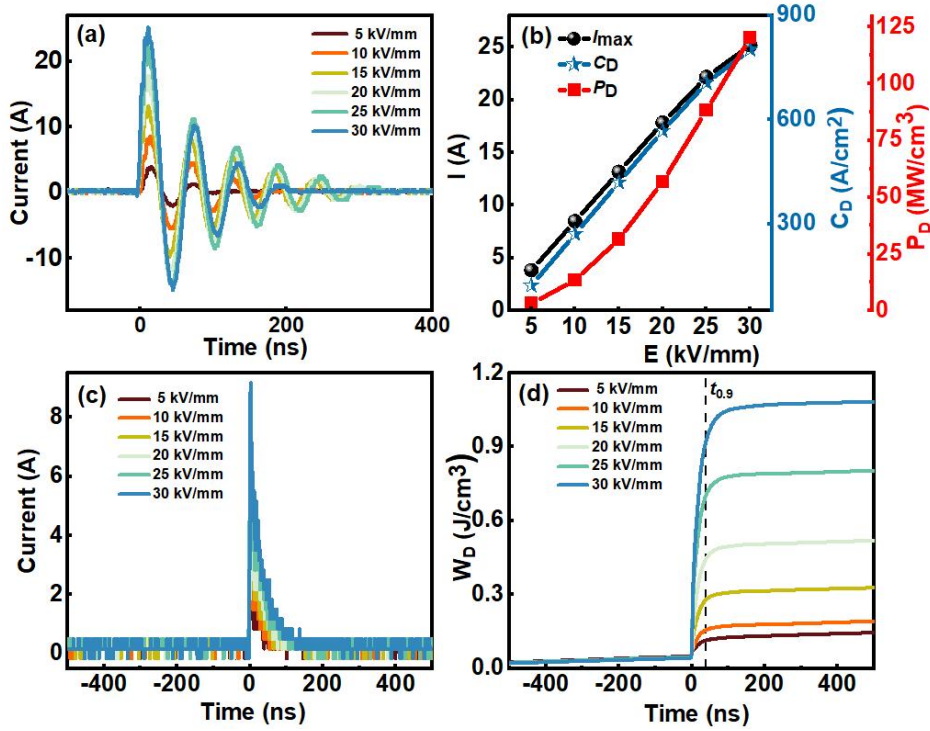


图 4-10 (a) (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷 $x = 0.02$ 陶瓷的欠阻尼放电波形, 以及 (b) 作为电场函数的 $I_{\max}$ 、 C_D 和 P_D 值。(c) (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷 $x = 0.02$ 陶瓷的过阻尼放电波形和 (d) 计算的 W_D - t 曲线电场相关 $t_{0.9}$

4.4 本章小结

本章重点阐述了 NBT 掺杂对 0.94NN-0.06BZS 的微观结构和电学性能等方面的影响, 并通过添加 MnO_2 进行优化烧结以提高陶瓷的储能性能。

(1) NBT 的引入有效降低了 B 位离子的极化率, 从而稳定了 0.94NN-0.06BZS 陶瓷中的 AFE 相。这一改进不仅降低了陶瓷的极化滞后, 更成功将 AFE-R 相调节至室温, 使得 (0.94- x)NN-0.06BZS- x NBT 陶瓷样品表现出优异的储能性能。为了进一步提高其性能, 我们采取掺入 MnO_2 的方式进行烧结优化, 以期达到更高的储能效果。

(2) 经过精确掺入 MnO_2 , 陶瓷的烧结性能得到显著提升, 晶粒尺寸得以细化, 阻抗及激活能相应增强, 显著提高了陶瓷的击穿场强 E_b 值。在 30 kV/mm 的电场条件下, (0.94- x)NN-0.06BZS-0.02NBT + MnO_2 陶瓷具有卓越的储能性能, 其 $W_{\text{rec}} \sim 3.4 \text{ J/cm}^3$, $\eta \sim 61\%$ 。这一结果不仅验证了掺杂策略的有效性, 也为陶瓷材料在储能领域的应用提供了新的可能性。

(3) 为了评估 0.92NN-0.06BZS-0.02NBT + MnO₂ 陶瓷的实用性, 通过对该陶瓷进行充放电测试得出 $I_{\max}$ 、 C_D 和 P_D , 这些参数随着电场的增加而增加, 并在 30 kV/mm 时达到最大值, 分别为~25.17 A、~801 A/cm² 和 ~120 WM/cm³。可以获得约 1.1 J/cm³ 的 W_D 值。检测到 $t_{0.9} < 40$ ns 的快速放电速率, 这表明 0.92NN-0.06BZS-0.02NBT 陶瓷的超快放电速度。

第5章 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷微观结构及电学性能的研究

5.1 引言

介电储能电容器因其具有较高的 P_D 和 $t_{0.9}$ ，有望在储能过程中发挥重要作用^[98]。与燃料电池和电池等其他储能装置相比，介电材料中的低能量密度需要尽快提高。反铁电（AFE）材料具有一定的储能潜力，因为它们对电滞回线（ $P-E$ ）具有独特的双极化，据报道，NN-ST 陶瓷具有良好的储能性能^[99-102]。

AN 和 NN 随着温度的升高而表现出一系列的相变，已成为无铅 AFE 储能材料的典型代表^[65]。对于基于 AN 的系统，原料的成本很昂贵，而且通常是在氧气气氛中制备的，因为氧化银在高温下容易在空气中分解为 Ag 和 O₂。NN 陶瓷在室温下显示出 AFE 正交 P 相^[103]。当温度升高到 360 °C 时，由 AFE 正交 P 相向 AFE 正交 R 相转变。纯 NN 陶瓷由于不可逆的 AFE-FE 相变而表现出较差的储能性能。一般来说，NN 陶瓷中的 AFE 相可以通过 ST 和 NBT 来稳定^[104]，Zuo 等人进行了许多关于 NN 陶瓷的研究。例如，制备了二氧化锰掺杂 0.92NN-0.08Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ 样品的 W_D 为 5.57 J/cm³ 和 η 为 71%^[80]。0.76NN-0.24BNT 弛豫 AFE 陶瓷，能量密度为 12.2 J/cm³，在目前的工作中，我们用 Sn⁴⁺取代 Nb⁵⁺，以便在 A-B 位点形成离子无序。然后，将 ST 引入到 0.96NN-0.04BZS 陶瓷中，以获得良好的储能性能。实验结果表明，ST 的加入稳定了 AFE 正交 P 相，减小了晶粒的尺寸和畴的尺寸，提高了陶瓷的储能性能。结果表明，0.05ST 掺杂陶瓷的 W_{rec} 值为 3.18 J/cm³， η 为 60%。

5.2 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的制备过程

本章设计(0.96-x)NN-0.04BZS-xST ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$)，本次实验所需要的化学药品：碳酸钠（Na₂CO₃，99.5%）、氧化铌（Nb₂O₅，99.9%）、碳酸锶（SrCO₃，99%）、二氧化钛（TiO₂，99.8%）、氧化铋（Bi₂O₃，99.975%）、氧化锌（ZnO，99.9%）和氧化锡（SnO₂，99.9%），根据化学计量比对它们称重，并将二氧化锆球放在球磨罐中，以酒精作为介质，以 400 rpm/min 的速度研磨 6 h。然后，将混合物在 950 °C 下煅烧 4 h，然后在混合物中加入 0.2

mol%二氧化锰一起二次球磨 6 h。然后，在 200 MPa 下冷等静压 60 s，将干燥的粉末压缩成直径为 10 mm 的圆形片子。最后，将这些样品放入氧化铝坩埚中，以减少 Na 和 Bi 元素的挥发，并在 1220 °C 下烧结 2 h。

5.3 结果与讨论

5.3.1 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的相结构

图 5-1 (a) 所示为室温下(0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷样品的 XRD 图谱。通过观察可以发现，所有陶瓷样品均为纯的钙钛矿结构，无任何第二相存在，这充分表明 Bi、Sr 和 Ti 元素已完全融入 NN 晶格之中，形成了均匀的固溶体。为进一步展现衍射峰 (200) 和 (211) 的细微变化，图 5-1 (b) 和 (c) 分别提供了 45°~48°以及 55°~60°角度范围内的 XRD 图谱放大图。由图可知，当组分 x 从 0.01 增加到 0.06 时，(200) 衍射峰不断向低角度移动，晶格体积逐渐增大，这是由于在(0.96-x)NN-0.04BZS-xST 固溶体中， Sr^{2+} 占据 A 位， Nb^{5+} 占据 B 位，通过引入 ST， Na^+ (0.139 Å) 被 Bi^{3+} (1.31 Å) 和 Sr^{2+} (2.4 Å) 取代，同时 Nb^{5+} (0.064 Å) 被 $(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})^{3+}$ (0.705 Å) 取代所导致的^[105]。

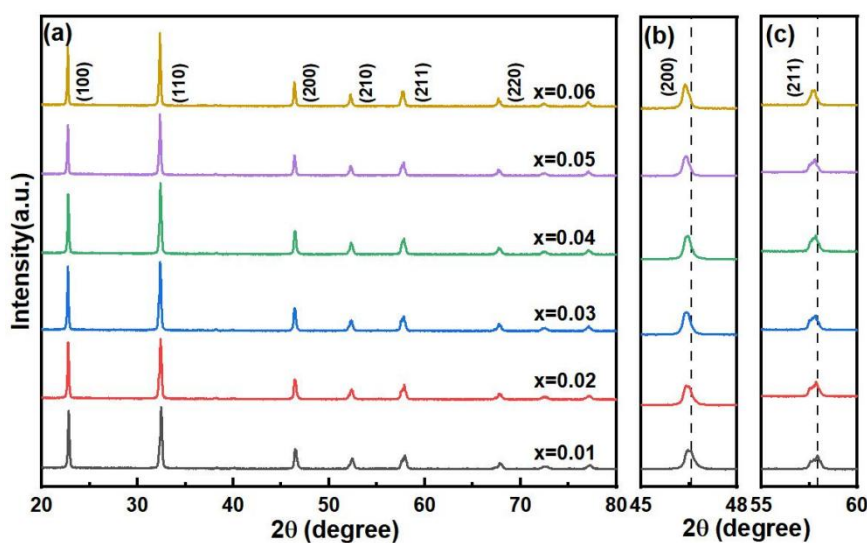


图 5-1 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的 XRD 谱图

5.3.2 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的微观形貌分析

所有(0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷样品的扫描电镜图像如图 5-2 所示。经过仔细观察与深入分析，我们可以得出结论：所有陶瓷样品均表现出了高致密性与晶粒均匀性。由图可以观察到，我们可以清晰地识别出晶粒的尺寸大小。值得注意的是，通过添加 ST，陶瓷的晶粒尺寸得到了有效降低。随着 ST 的进一步掺杂，

陶瓷样品的平均粒径显著降低, 说明 ST 的引入有助于抑制 NN 晶粒的生长。同时也有掺杂 MnO_2 的作用, 在烧结过程中, 掺杂的 MnO_2 会诱发氧空位的形成。这些氧空位在晶界处的累积, 会对晶粒的生长产生阻碍作用。同时, 由于缺陷的形成, 晶格将被活化。一般来说, 晶粒尺寸会影响 E_b , 一般来说晶粒尺寸越大, E_b 越小, 晶粒尺寸越小, E_b 越大。因此, 致密的微观结构、细小且均匀的晶粒促进了 $(0.96-x)\text{NN}-0.04\text{BZS}-x\text{ST}$ 陶瓷 E_b 的增强。如图 5-3 所示, 其中, $(0.96-x)\text{NN}-0.04\text{BZS}-x\text{ST}$ 陶瓷的平均晶粒尺寸具体数值分别为 $1.71\ \mu\text{m}$ 、 $1.40\ \mu\text{m}$ 、 $1.39\ \mu\text{m}$ 、 $1.23\ \mu\text{m}$ 、 $1.32\ \mu\text{m}$ 、 $1.15\ \mu\text{m}$, 我们发现晶粒的大小分布均呈现出高斯分布的特征。进一步观察发现, 在掺杂量 $x < 0.05$ 的情况下, 随着掺杂组分的逐步增加, 陶瓷的平均晶粒尺寸呈现出逐渐减小的趋势。然而, 当掺杂量达到 $x = 0.05$ 时, 陶瓷的晶粒尺寸却出现了异常的增大。这一变化表明, 过量的 ST 在高温烧结过程中, 由于产生了大量的液相, 这会引发晶粒尺寸的异常增大^[106,107]。

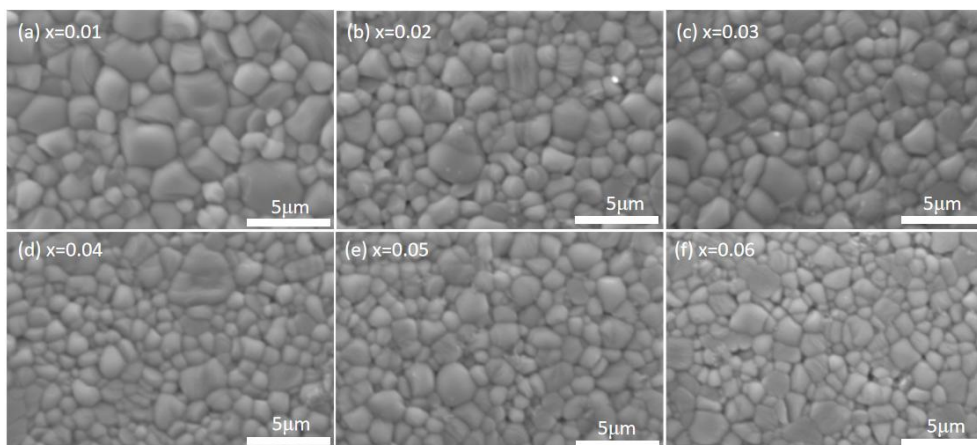


图 5-2 $(0.96-x)\text{NN}-0.04\text{BZS}-x\text{ST}$ 陶瓷扫描电镜图

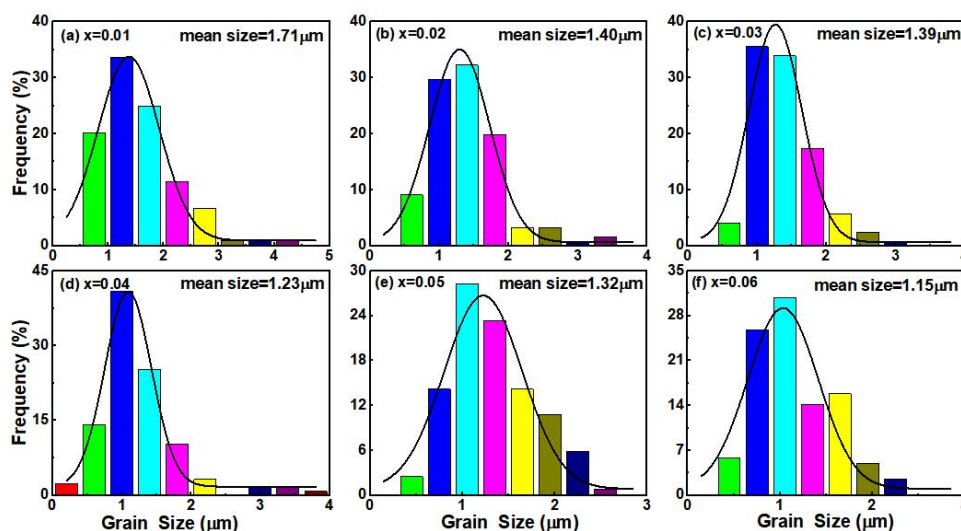


图 5-3 $(0.96-x)\text{NN}-0.04\text{BZS}-x\text{ST}$ 陶瓷晶粒尺寸分布图

从图 5-4 可以看出, 鉴于八面体倾斜体系的复杂性, 以及 AFE-P 相结构中 B-O 键长存在的显著差异, 这使得其成为具有多峰特征的 NN 基陶瓷。通过拉曼光谱分析, 可观察到在 $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ 的频率范围内, 这些陶瓷展现出特定的光谱特征^[38,39]。进一步的研究还发现, 随着 ST 含量的逐步增加, ν_1 模式的波数呈现明显降低的趋势, 且其峰值强度也相应减弱。图 5-4 的拉曼光谱显示, ν_4 和 ν_5 模式也表现出相同的特征, 表明碱性钙钛矿单元的极性降低, 有利于增强 AFE-P 相稳定性^[108-110]。随着 x 的增加, 这些拉曼峰的宽度逐渐增加, 表明局部结构无序增加^[110-112]。特别是, $x = 0.06$ 陶瓷表现出近乎光滑的拉曼光谱, 这应该与宏观弛豫行为的外观相一致。

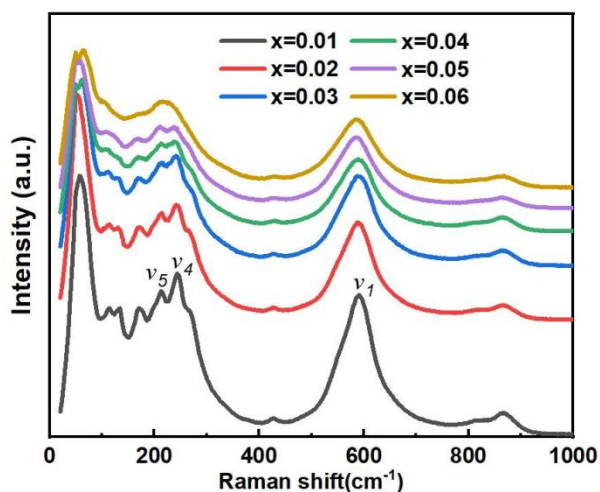


图 5-4 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷在室温下的拉曼光谱

5.3.3 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的介电特性分析

为了更好地了解 ST 掺杂对 NN 结构的影响并评估介电性能, 如图 5-5 (a-f) 所示, 在不同频率下测试了 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的介电常数和介电损耗 (ϵ_r , $\tan\delta$) 与温度的变化关系。同未掺杂的 NN 陶瓷相似, 在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 在 $x = 0.01\text{-}0.05$ 时陶瓷中分别呈现了一个明显的相变峰^[113]。随着 ST 含量的增加相变峰逐渐变宽, 相应的 T_m 也向低温移动。可以看出, 在 0.96NN-0.04BZS 中掺杂 ST 可使 T_m 从 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($x = 0.01$) 显著降低到 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($x = 0.04$)。当 $x = 0.04$ 、 0.05 、 0.06 时, (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的最大介电常数 (ϵ_m) 分别为 1199、1205、1377。并且在测试的温度区间中, 所有的介电损耗都小于 0.06, 尤其是 $x = 0.06$ 的组分。高的介电常数和低的介电损耗有利于陶瓷样品获得较好的储能特性。

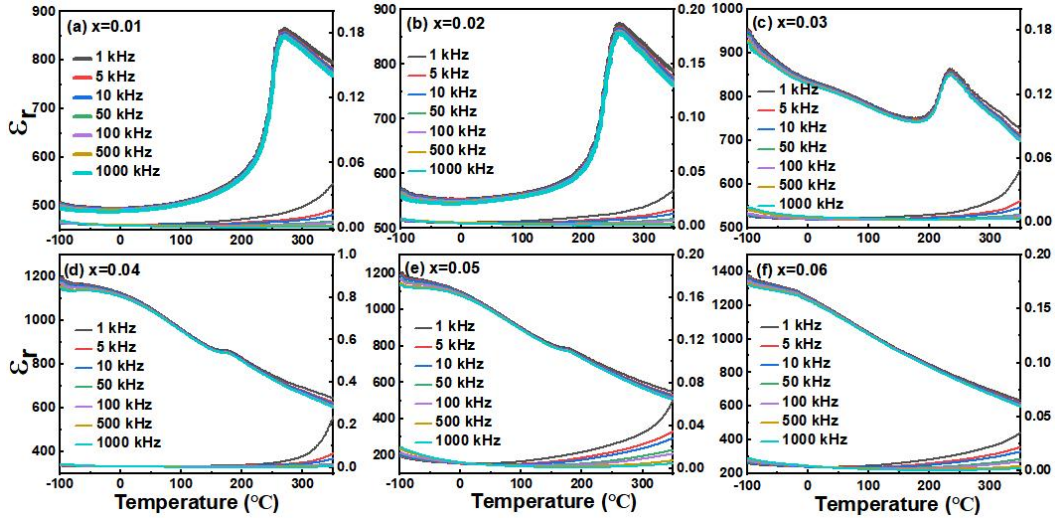


图 5-5 (a-f) (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的介电温谱图

图 5-6 (a) 所示为 25 °C 下的(0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的介电常数和介电损耗，其具有较高的介电常数和低的介电损耗。图 5-6 (b) 显示了 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的电容作为温度函数的变化率 ($\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$)。X8R (-55 °C ~ 150 °C 温度范围内电容变化率 $|\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}| \leq \pm 15\%$)，可以看出，(0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷在 -100 °C ~ 150 °C 宽温度范围内，其电容变化幅度小于 $\pm 15\%$ ，表现出优异的温度稳定性。这些结果表明，(0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷符合 EIA X8R 型多层陶瓷电容器的要求。

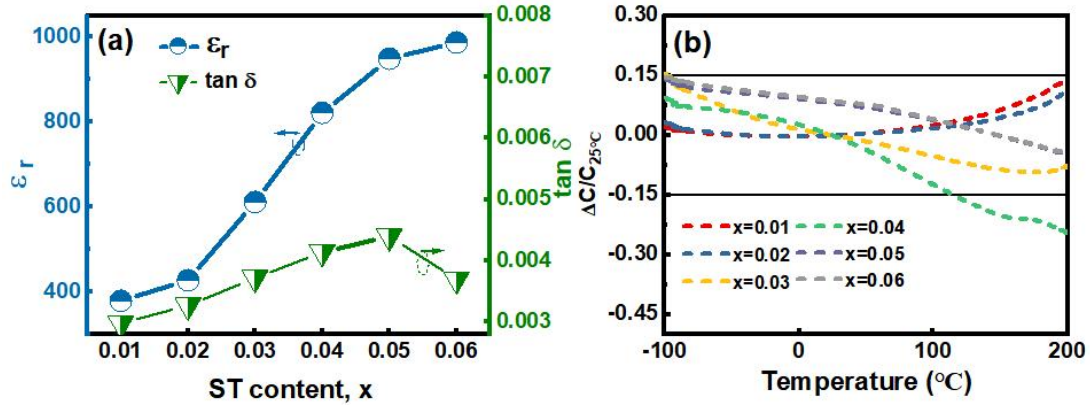


图 5-6 (a) (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的介电常数和介电损耗 (b)

(0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷电容的室温变化率

5.3.4 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 储能特性分析

图 5-7 展示了(0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷样品的变电场的 P - E 曲线，由图可知，我们可以观察到在电场逐渐增强的过程中，陶瓷的 P_{max} 值呈现出持续增大的趋势，而 P_r 值则基本保持稳定。然而，值得注意的是，在高电场条件下，

陶瓷样品中发生的 AFE-FE 相变以及可逆的畴翻转现象，对样品的极化性能产生了显著影响。具体而言，这些现象导致极化滞后随着电场强度的增加而逐渐上升。这一现象表明，在高电场环境下，陶瓷样品的极化性能可能会受到一定的限制和影响。在低于 20 kV/mm 的电场下，由于场诱导的 AFE-FE 相变之前的线性极化，陶瓷表现出具有极低极化滞后的类线性 P - E 曲线。

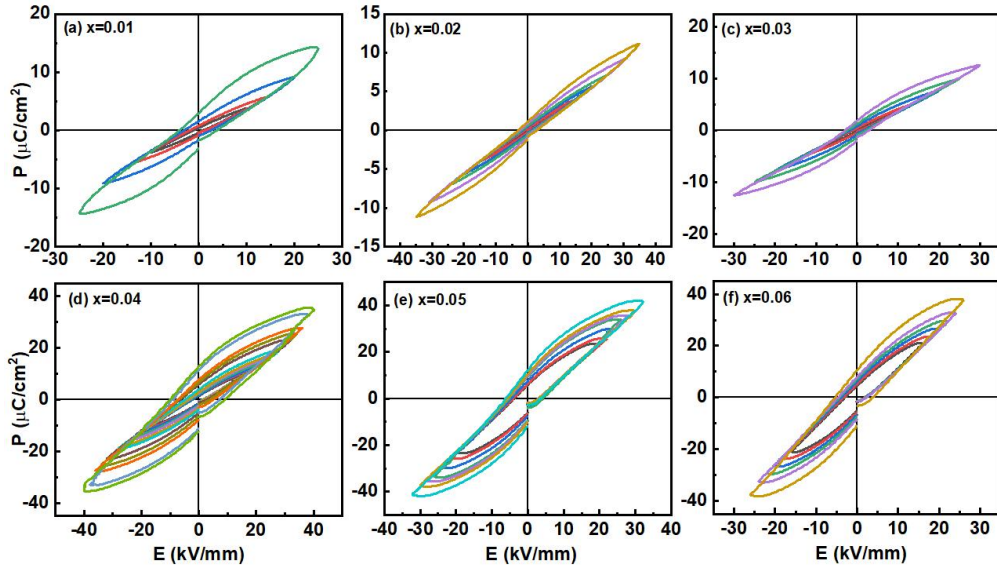


图 5-7 (a-f) (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷样品不同电场下的 P - E 曲线

为了系统地说明 ST 的添加对 NN 陶瓷储能性能的影响。采用 Weibull 分布来说明所有(0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的 E_b 值，如图 5-9 (b) 所示。经过对实验数据的分析，我们发现平均 E_b 值是通过拟合直线与 x 轴截距计算得出的。从结果中可以看出，在加入 ST 后，陶瓷样品的 E_b 经历了一个明显的增加，随后减小，最后再次增大的过程。这一趋势为我们提供了关于陶瓷材料性能变化的重要信息。这与该陶瓷的晶粒尺寸也有关系，晶粒尺寸增大，击穿场强减小，晶粒尺寸减小，击穿场强增大。图 5-9 (c) 和 (d) 展示了在最佳烧结温度下的 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷在高温下的复阻抗图谱。我们观察到所有组成在所测频率范围内呈现出一个半圆弧的形态。这一现象的根源在于陶瓷材料内部晶界电阻与晶粒电阻之间存在显著的差异，其中晶界的电阻值显著大于晶粒。进一步而言，陶瓷的整体电阻主要由晶界所贡献^[80]。值得注意的是，随着阻抗值的增大，陶瓷内部的漏电流呈现降低趋势，这一变化有利于提升陶瓷承受电场的能力，进而对其击穿场强产生积极的影响^[79]。这一结论与文献中的观点相吻合^[114-118]。

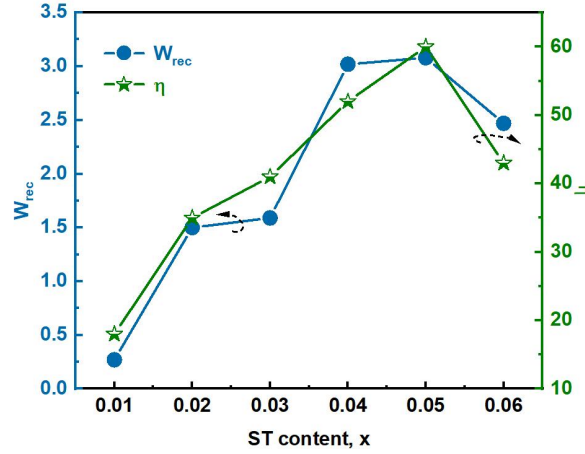
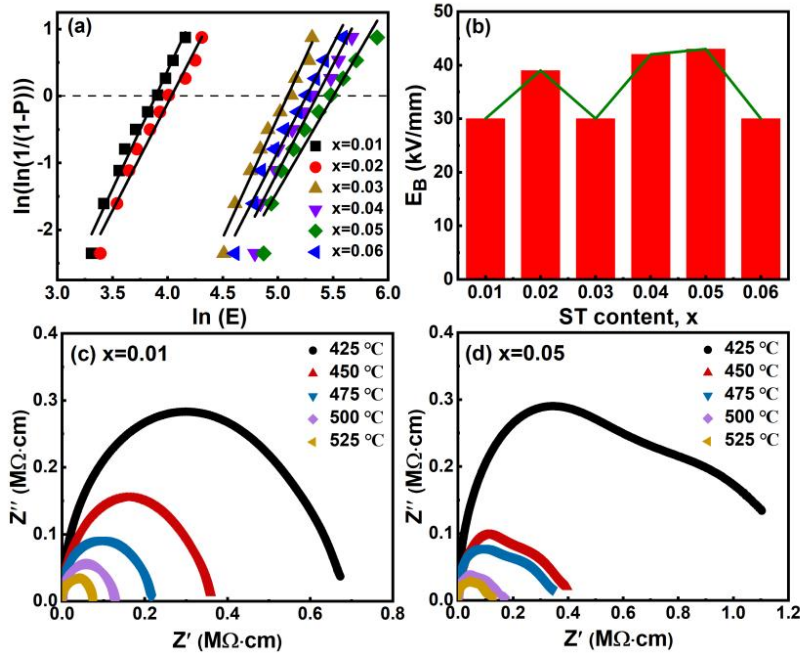

 图 5-8 (0.96-x)NN-0.04BZS-xNBT 陶瓷的 W_{rec} 和 η 随着 x 的变化趋势


图 5-9 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷的 (a) 韦伯分布图 (b) 击穿场强随组分的变化 (c) (d)

$x = 0.02$ 、 $x = 0.04$ 阻抗图

5.3.5 (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 充放电性能分析

在评估脉冲电容器的实际应用能力时，充放电测试是一种常用的方法^[119]。图 5-10 (a) 展示了在室温环境下，陶瓷在欠阻尼状态下的变电场电流-时间 ($I-t$) 波形曲线。通过对 $I-t$ 曲线的分析，我们可以得出欠阻尼状态下的 I_{max} 、 C_D 以及 P_D 。从 5-10 (b) 可以看出 I_{max} 、 C_D 和 P_D 随着电场的增加而增大，在 30 kV/mm 电场下 $I_{max} \sim 19.5$ A, $C_D \sim 621.02$ A/cm², 和 $P_D \sim 93.15$ MW/cm³。相对于既有文献所报道的陶瓷材料^[106-111]，本研究中的陶瓷展现出了卓越的性能，具有超快的放电速度以及较高的 C_D 和 P_D 值。这些特点预示着该陶瓷在介电储能及大功率系统中

具有巨大的应用潜力。图 5-10 (c) 具体描绘了陶瓷在室温环境过阻尼状态下的 $I-t$ 波形曲线。从图中可见，当施加外部电场后，陶瓷样品的电流迅速攀升至峰值，并在此后的极短时间（20 ns）内保持稳定。值得注意的是，峰值电流随着电场的增强而增加，当电场强度达到 30 kV/mm 时，电流峰值高达 19.5 A。与此同时，放电能量密度 W_D 也随着电场的增加而稳步上升，在 30 kV/mm 的电场下达到了 0.36 J/cm³。为了更准确地评估陶瓷样品的放电速度，我们引入了 $t_{0.9}$ 这一概念，它代表了释放 90% 储能能量所需的时间。如图 5-10 (d) 所示，在测试的电场范围内， $t_{0.9}$ 约为 18 ns，这一数值表明了该陶瓷具有极快的放电速度。

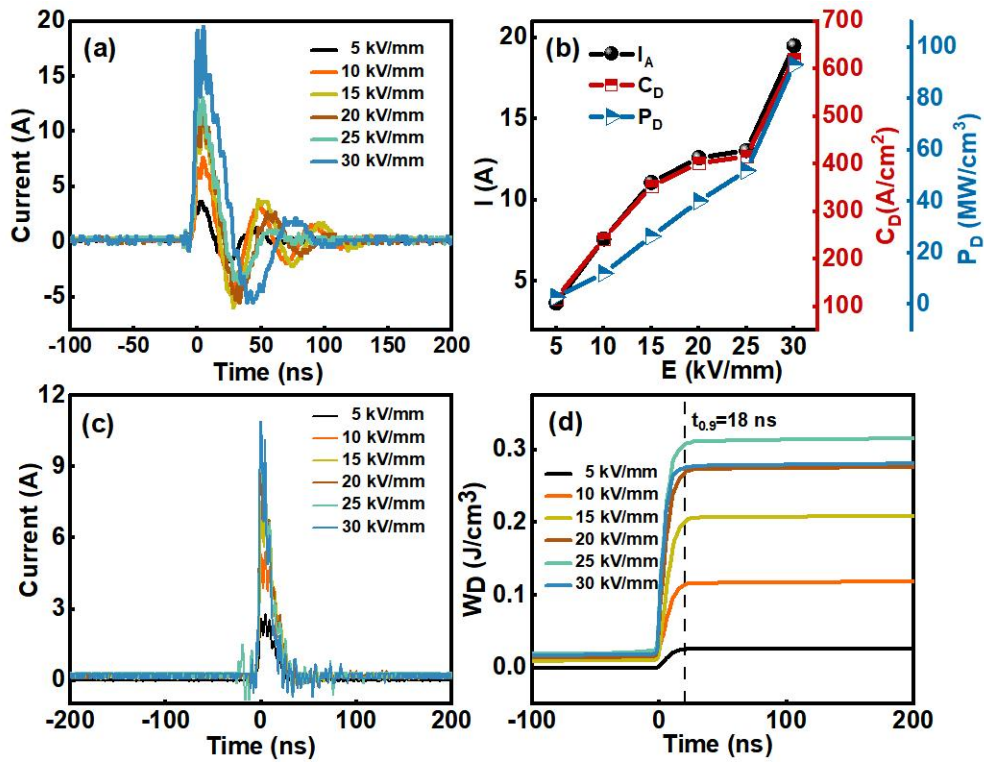


图 5-10 (a) (0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷 $x = 0.05$ 的欠阻尼放电波形 (b)

(0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷 $x = 0.05$ 的 $I_{\max}$ 、 C_D 和 P_D 值随电场变化的函数 (c)

(0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷 $x = 0.05$ 陶瓷的过阻尼放电波形和 (d)

(0.96-x)NN-0.04BZS-xST 陶瓷 $x = 0.05$ 陶瓷的 W_D-t 曲线电场相关 $t_{0.9}$

5.4 本章小结

本章深入探讨了 ST 掺杂对 NN 陶瓷的相结构、介电性能、铁电性能以及充放电性能的全面影响及其内在机制。同时，通过实施掺杂和优化烧结工艺，有效提升了陶瓷的储能表现。通过在具有反铁电 P 相的 0.96NN-0.04BZS 组成中引入

ST 改善陶瓷介电特性进而优化其储能性能。

(1) 研究发现, ST 的引入能够有效降低陶瓷的晶粒尺寸, 从而提高击穿场强。随着 ST 含量的增加, 陶瓷的晶粒尺寸也随之增强后减小, 使得极化强度增大后减小。在 $x = 0.05$ 时, 陶瓷获得了最佳的储能性能: $W_{\text{rec}} \sim 3.18 \text{ J/cm}^3$, $\eta \sim 60\%$ 。

(2) 从陶瓷的物相及微观分析可以说明, 随着 ST 的加入, NN 中的 AFE 相结构逐渐稳定。随着 ST 的加入稳定了陶瓷的 R 相。并且通过 ST 掺杂, 增大了陶瓷内部的随机电场。

(3) 从充放电测试的结果可以看出, 0.91NN-0.04BZS-0.05ST 陶瓷具有较高的 $I_{\text{max}} \sim 19.5 \text{ A}$, $C_D \sim 621.02 \text{ A/cm}^2$, 和 $P_D \sim 93.15 \text{ MW/cm}^3$ 和超快放电时间($t_{0.9} < 18 \text{ ns}$), 结果表明 0.91NN-0.04BZS-0.05ST 是一种很有潜力的脉冲电容器候选材料。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本论文是以 NN 基无铅储能陶瓷为研究目标，通过掺杂改性的方式来对 NN 基无铅储能陶瓷的性能来进行改善。从而制备出了具备卓越性能的储能陶瓷材料。

(1) 以纯 NN 为基体，加入 BZS，通过各种微观和电学测试手段研究了 $(1-x)\text{NN}-x\text{BZS}$ 固溶体陶瓷的性能变化。BZS 的引入有效稳定了 NN 陶瓷中的反铁电相。通过 BZS 的离子掺杂方式，稳定了 NN 中 AFE 相与提升其储能特性的优势相结合，实现了显著的效能提升，制备出具有较好储能性能的反铁电陶瓷。此外，通过加入烧结助剂优化烧结行为，降低介电损耗，进一步提升了陶瓷的储能性能。在 $0.94\text{NN}-0.06\text{BZS}$ 中获得了 $W_{\text{rec}} \sim 5.5 \text{ J/cm}^3$ 和 $\eta \sim 54\%$ 。获得了 $P_{\text{D}} \sim 183 \text{ MW/cm}^3$ 、 $C_{\text{D}} \sim 1070 \text{ A/cm}^2$ 、 $W_{\text{D}} \sim 2.83 \text{ J/cm}^3$ 和 $t_{0.9} < 150 \text{ ns}$ 的优异充放电性能。

(2) 以 $0.94\text{NN}-0.06\text{BZS}$ 为基体，加入 NBT，NBT 是室温下典型的 FE，在高温下，由于结构从菱形 ($R3c$) 向四方 ($P4bm$) 转变，在高温下表现出类似 AFE 的特征。经过对 XRD、拉曼光谱及介温数据的深入分析，我们发现随着 NBT 的加入，陶瓷中的 B 位离子极化率有所降低，从而稳定了 AFE-P 相。此外，从电滞回线中可以看出，NBT 的引入可以降低陶瓷的极化滞后现象，从而提升了其储能效率。为了进一步优化陶瓷的烧结行为并增强其击穿场强，我们引入了烧结助剂。经过这些改进措施，最终实现了 $W_{\text{rec}} \sim 3.39 \text{ J/cm}^3$ 和 $\eta \sim 61\%$ 的良好储能性能。此外，该样品在 30 kV/mm 的电场下还获得了较高的 $I_{\text{max}} \sim 25.17 \text{ A}$ ， $C_{\text{D}} \sim 801 \text{ A/cm}^2$ ， $P_{\text{D}} \sim 120 \text{ MW/cm}^3$ 和 $t_{0.9} < 40 \text{ ns}$ 的快速放电速度。在 $-100^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 宽温度范围内， $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$ ，表现出优异的温度稳定性，这些结果表明， $0.92\text{NN}-0.06\text{BZS}-0.02\text{NBT}$ 陶瓷符合 EIA X8R 型多层陶瓷电容器的要求。

(3) 以 $0.96\text{NN}-0.04\text{BZS}$ 为基体，加入 ST 来稳定 NN 中的铁电相，制备了 $(0.96-x)\text{NN}-0.04\text{BZS}-x\text{ST}$ 固溶体陶瓷，经过详细的实验分析与评估，我们确定了当 $x = 0.05$ 时，能够获得较好的储能性能。从所得到的陶瓷的 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱以及介电温谱等数据中，可以明确观察到 ST 的引入有效地稳定了 NN 中的 AFE-R 相结构。此外，在 $-100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 宽温度范围内，该陶瓷材料展

现出了优异的温度稳定性，其 $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$ 值始终保持在 $\pm 15\%$ 以内。这些卓越的性能数据充分证明了(0.96- x)NN-0.04BZS- x ST陶瓷符合EIA X8R型多层陶瓷电容器（MLCC）的要求。由(0.96- x)NN-0.04BZS- x ST陶瓷样品的晶体结构和微观结构可以知道，该陶瓷样品具有良好的致密度、晶粒细小且分布均匀，这也是其能够拥有高储能密度的基础。0.91NN-0.04BZS-0.05ST陶瓷具有良好的充放电性能 $I_{\text{max}} \sim 19.5 \text{ A}$, $C_D \sim 621.02 \text{ A/cm}^2$, 和 $P_D \sim 93.15 \text{ MW/cm}^3$ 和超快放电时间（ $t_{0.9} \sim 18 \text{ ns}$ ），说明0.91NN-0.04BZS-0.05ST是一种很有潜力的脉冲电容器候选材料。

6.2 展望

本文主要对NN基陶瓷中相结构、微观结构以及电学性能的进行了研究。结合先前的研究成果，对NN基陶瓷的未来发展，我提出以下几点深入的思考和建议。

（1）可以探索新型的合成方法，如溶胶-凝胶法、水热法等，以提高NN陶瓷的纯度、结晶度和微观结构。通过精细化控制制备过程，有望进一步提高NN陶瓷的性能指标，如抗拉强度、热稳定性等。

（2）在(0.94- x)NN-0.06BZS- x BNT、(0.96- x)NN-0.04BZS- x ST中获得了较好的储能性能，为深入理解陶瓷获得优良储能性能的机理，需进一步运用透射电子显微镜（TEM）测试手段，对其内部畴结构形貌及其在电场作用下的演变过程进行细致研究。

（3）对高性能无铅电介质储能材料体系的研发工作，可尝试运用机器学习等先进技术进行理论预测，以期对后续实验设计提供科学指导，从而提升研发效率与材料性能。

参考文献

- [1] Guney M S, Tepe Y. Classification and assessment of energy storage systems[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2017, 75:1187-1197.
- [2] 曲远方. 功能陶瓷及应用[M]. 化学工业出版社, 2014:10-15.
- [3] Panwar N L, Kaushik S C, Kothari S. Solar greenhouse an option for renewable and sustainable farming[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15:3934-3945.
- [4] 李龙土. 功能陶瓷材料及其应用研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(005):107-110.
- [5] 徐廷献. 电子陶瓷材料 [M]. 天津大学出版社, 1993:45-50.
- [6] Kousksou T, Bruel P, Jamil A, etc. Energy storage: applications and challenges[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 120:59-80.
- [7] Shout T R, Fielding J. Relaxor ferroelectric materials [C]. Ultrasonics Symposium, 1990, 2:711-720. .
- [8] Haertling G H. Ferroelectric ceramics: history and technology [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(4):797-818.
- [9] Mahlia T M I, Saktisandan T J, Jannifar A, etc. A review of available methods and development on energy storage; technology update[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 33:532-545.
- [10] Palneedi H, Peddigari M, Hwang G T, etc. High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28:1803665.
- [11] 沈继耀. 电子陶瓷[M]. 国防工业出版社, 1979:30-35.
- [12] Han K, Li Q, Chen Z, etc. Suppression of energy dissipation and enhancement of breakdown strength in ferroelectric polymer-graphene percolative composites[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(42):7034-7042.
- [13] Yao Z, Zhe S, Hua H, etc. Homogeneous/Inhomogeneous-Structured dielectrics and their Energy-Storage Performances[J]. Advanced Materials, 2017,

- 29(20):1601727.
- [14] Wang D, Fan Z, Zhou D, etc. Bismuth ferrite-based lead-free ceramics and multilayers with high recoverable energy density[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(9):4133-4144.
- [15] Fan P, Zhang S T, Xu J, etc. Relaxor/antiferroelectric composites: a solution to achieve high energy storage performance in lead-free dielectric ceramics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(17):5681-5691.
- [16] Sherrill S A, Banerjee P, Rubloff G W, etc. High to ultra-high power electrical energy storage[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(46):20714-20723.
- [17] Hao X A. Review on the dielectric materials for high energy-storage application[J]. Journal of Advanced Dielectrics, 2013, 3:1330001-1330015.
- [18] Xie L, Huang X, Li B W, etc. Core-satellite Ag@BaTiO₃ nanoassemblies for fabrication of polymer nanocomposites with high discharged energy density, high breakdown strength and low dielectric loss[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(40):17560-17569.
- [19] Mankowski J, Kristiansen M. A review of short pulse generator technology[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2002, 28(1):102-108.
- [20] Aric S A, Bruce P, Scrosati B, etc. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. Nature Materials, 2005, 4(5):366-377.
- [21] Laghari J R, Sarjeant W J. Energy-storage pulsed-power capacitor technology[J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 1992, 7(1):251-257.
- [22] Xie J, Hao H, Liu H X, etc. Dielectric relaxation behavior and energy storage properties of Sn modified SrTiO₃ based ceramics[J]. Ceramics International, 2016, 42(11):12796-12801.
- [23] Hu Q G, Shen Z Y, Li Y M, etc. Enhanced energy storage properties of dysprosium doped strontium titanate ceramics[J]. Ceramics International, 2014, 40(1):2529-2534.
- [24] Wang T, Jin L, Li C C, etc. Relaxor ferroelectric BaTiO₃-Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ ceramics for energy storage application[J]. Journal of the American Ceramic

- Society, 2015, 98(2):559-566.
- [25] Li W B, Zhou D, Pang L X. Novel barium titanate based capacitors with high energy density and fast discharge performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(37):19607-19612.
- [26] Qu B, Du H, Yang Z. Lead-free relaxor ferroelectric ceramics with high optical transparency and energy storage ability[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4 (9):1795-1803.
- [27] Shao T Q, Du H L, Ma H, etc. Potassium-sodium niobite based lead-free ceramics: novel electrical energy storage materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(2):554-563.
- [28] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, etc. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage [J]. Advanced Materials, 25 (2013) 6334-6365.
- [29] Chauhan A, Patel S, Vaish R, etc. Anti-ferroelectric ceramics for high energy density capacitors [J]. Materials 2015, 8, 8009-8031.
- [30] Lee H, Kim J R, Lanagan M J, etc. High-energy density dielectrics and capacitors for elevated temperatures: $\text{Ca}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(4):1209-1213.
- [31] Karden E, Ploumen S, Fricke B, etc. Energy storage devices for future hybrid electric vehicles [J]. Journal of Power Sources, 2007, 168(1):2-11.
- [32] Diaham S, Zelmat S, Locatelli M, etc. Dielectric breakdown of polyimide films: area, thickness and temperature dependence[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 2010, 17(1):18-27.
- [33] Rytöluoto I, Lahti K. Effect of film thickness and electrode area on the dielectric breakdown characteristics of metallized capacitor films[J]. Nordic Insulation Symposium, 2011, 13:33-38.
- [34] Song J, Choi E, Oh S, etc. Improved reliability of breakdown voltage measurement of yttrium oxide coatings by plasma spray[J]. Ceramics International, 2019, 45(17):22169-22174.
- [35] Han D, Zhang Q, Tang Q, etc. Testing media influences on the dielectric

- properties of lead sodium niobate glass-ceramics[J]. *Ceramics International*, 2010, 36(7):2011-2016.
- [36] Peng B, Tang S, Lu L, etc. Low-temperature-poling awakened high dielectric breakdown strength and outstanding improvement of discharge energy density of (Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O₃ relaxor thin film[J]. *Nano Energy*, 2020, 77:1-8.
- [37] 樊慧庆,张立同. 弛豫型铁电体的研究进展[J]. *材料导报*,1999,13(4):62-64
- [38] Chen J C, Zhang Y, Deng C S, etc. Improvement in the microstructure and dielectric properties of barium strontium glass ceramics by AlF₃/MnO₂ addition. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(8):1863-1866.
- [39] Yuan A Q, Li G, Yao F Z, etc. 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[J]. *Nano Energy*, 2018, 52, 203-210.
- [40] Divya P V, Kumar V. Crystallization studies and properties of (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ in borosilicate glass[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(2):472-476.
- [41] Zheng D G, Zuo R Z, Zhang D S, etc. Novel BiFeO₃-BaTiO₃-Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ lead-Free relaxor ferroelectric ceramics for energy-storage capacitors[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(9):2692-2695.
- [42] Zhao W L, Zuo R Z, Fu J, etc. Enhanced rhombohedral domain switching and low field driven high electromechanical strain response in BiFeO₃-based relaxor ferroelectric ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(10):2453-2460.
- [43] Zhao W L, Zuo R Z, Zheng D G, etc. Dielectric relaxor evolution and frequency-insensitive giant strains in (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-modified Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃-PbTiO₃ ferroelectric ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 27(6):1855-1860.
- [44] Zhao W L, Zuo R Z, Fu J, etc. Temperature-insensitive large electrostrains and electric field induced intermediate phases in (0.7-x)Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃-xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*,

- 2014, 34(16):4235-4245.
- [45] 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, *Applied Physics Letters*, 2015, 107(11):112904.
- [46] 韩代朝, 蔡玉平, 马素敏. 反铁电晶体结构相变的新研究[J]. *功能材料*, 2004, 35:3366-3368.
- [47] Berlincourt D, AKrueger H H. Jaffe B. Stability of phases in modified lead zirconate with variation in pressure, electric field, temperature and composition [J]. *Journal of Physics Chemical Solids*, 1964, 25:659-674.
- [48] Tan X L, Jo W, Granzow T, etc. Auxetic behavior under electrical loads in an induced ferroelectric phase [J]. *Applied Physical Letters*, 2009, 94:042909.
- [49] Frohlich H. On the theory of dielectric breakdown in Solids [J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1947, 188(1015):521-532.
- [50] Zhou M, Liang R, Zhou Z, etc. Superior energy storage properties and excellent stability of novel NaNbO_3 -based lead-free ceramics with A-site vacancy obtained: Via a Bi_2O_3 substitution strategy[J]. *Bismuth compounds*, 2018, 6(37):17896-17904.
- [51] Yang Z, Du H, Jin L, etc. Realizing high comprehensive energy storage performance in lead free bulk ceramics via designing an unmatched temperature range[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7 (48):27256-27266.
- [52] Shi J P, Chen X L, Sun C C, etc. Superior thermal and frequency stability and decent fatigue endurance of high energy storage properties in NaNbO_3 -based lead-free ceramics[J]. *Ceramics International*, 2020,46(16):25731-25737.
- [53] Ye J M, Wang G S, Zhou M X, etc. Excellent comprehensive energy storage properties of novel lead-free NaNbO_3 -based ceramics for dielectric capacitor applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(19):5639-5645.
- [54] Yang L T, Kong X, Li F, etc. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 102, 72-108.
- [55] Jiang X N, Kim J, Kim K. Relaxor-PT single crystal piezoelectric sensors[J]. *Crystals*, 2014, 4(3):351-376.

- [56] Li F, Zhang S, Xu Z, etc. The Contributions of polar nanoregions to the dielectric and piezoelectric responses in domain-engineered relaxor-PbTiO₃ crystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(18):1700310-1700318.
- [57] Pirc R, Blinc R, Vikhnin V S. Effect of polar nanoregions on giant electrostriction and piezoelectricity in relaxor ferroelectrics[J]. *Physical Review B*, 2004, 69(21):1681-1685.
- [58] Kittel C. Theory of Antiferroelectric Crystals[J]. *Physical Review*, 1951, 82(5):729-732.
- [59] Zhuo F P, Qiao H M, Zhu J M, etc. Perspective on antiferroelectrics for energy storage and conversion applications[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(7):2097-2107.
- [60] Randall C A, Fan Z M, Reaney I, Chen L Q, etc. Antiferroelectrics: History, fundamentals, crystal chemistry, crystal structures, size effects, and applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(8):3775-3810.
- [61] Liu Z, Lu T, Ye J M, Wang G S, etc. Antiferroelectrics for energy storage applications: a review[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(9):1800111
- [62] Zhao L, Liu Q, Gao J, etc. Lead-free antiferroelectric silver niobate tantalate with high energy storage performance[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(31):1701824.
- [63] Qi H, Zuo R Z, Xie A W, etc. Ultrahigh energy storage density in NaNbO₃-based lead-free relaxor antiferroelectric ceramics with nanoscale domains[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(35):1903877.
- [64] Wang H.S., Liu Y C, Yang T Q, etc. Ultrahigh energy-storage density in antiferroelectric ceramics with field-induced multiphase transitions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 29(7):1807321.
- [65] Yang D, Gao J, Shu L, etc. Lead-free antiferroelectric niobates AgNbO₃ and NaNbO₃ for energy storage applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(45):23724-23737.

- [66] Yang Z T, Du H L, Jin L, etc. High-performance lead-free bulk ceramics for electrical energy storage applications: design strategies and challenges[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(34):18026-18025.
- [67] Li D X, Zeng X J, Li Z P, etc. Progress and perspectives in dielectric energy storage ceramics[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2021, 10(4):675–703.
- [68] Zhang M H, Fulanović L, Zhao C H, etc. Review on field-induced phase transitions in lead-free NaNbO_3 -based antiferroelectric perovskite oxides for energy storage[J]. Journal of Materiomics, 2023, 9(1):1-18.
- [69] Guo H Z, Shimizu H, Mizuno Y, etc. Strategy for stabilization of the antiferroelectric phase (P_{bma}) over the metastable ferroelectric phase (P_{21ma}) to establish double loop hysteresis in lead-free $(1-x)\text{NaNbO}_3$ - $x\text{SrZrO}_3$ solid solution[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(21):214103.
- [70] Mishra S K, Mittal R, Pomjakushin V Y, etc. Phase stability and structural temperature dependence in sodium niobate: A high-resolution powder neutron diffraction study[J]. Physical Review, 2011, 83(13):134105.
- [71] Qi H., Xie A W, Fu J, etc. Emerging antiferroelectric phases with fascinating dielectric, polarization and strain response in NaNbO_3 - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free binary system[J]. Acta Materialia, 2021, 208:116710.
- [72] Gao L S, Guo H Z, Zhang S J, etc. Stabilized antiferroelectricity in $x\text{BiScO}_3$ - $(1-x)\text{NaNbO}_3$ lead-free ceramics with established double hysteresis loops[J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(9):092905.
- [73] Ye J M, Wang G S, Chen X F, etc. Enhanced antiferroelectricity and double hysteresis loop observed in lead-free $(1-x)\text{NaNbO}_3$ - $x\text{CaSnO}_3$ ceramics[J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(12):122901.
- [74] Zhang M H, Hadaeghi N, Egert S, etc. Design of lead-free antiferroelectric $(1-x)\text{NaNbO}_3$ - $x\text{SrSnO}_3$ compositions guided by first-principles calculations[J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(1):266-274.
- [75] Chen M, Pu Y P, Zhang L, etc. Realizing room temperature double hysteresis loops in antiferroelectric NaNbO_3 based ceramics[J]. Ceramics International, 2021, 47(15):21303-21309.

- [76] Qi H, Zuo R Z, Evolving antiferroelectric stability and phase transition behavior in $\text{NaNbO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaZrO}_3$ lead-free ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(7):2318-2324.
- [77] Xie A W, Qi H, Zuo R Z, etc, An environmentally-benign NaNbO_3 -based perovskite antiferroelectric alternative to traditional Pb-based counterparts[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(48):15153-15161.
- [78] Bian J J, Otonicar M, Spreitzer M. Structural evolution, dielectric and energy storage properties of $\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(7):2339-2347.
- [79] Qiao Z L, Li T Y., Qi H. Excellent energy storage properties in NaNbO_3 -based lead-free ceramics by modulating antiferrodistortive of P phase[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 898, 162934.
- [80] Tian A, Zuo R Z, Qi H, etc, Large energy-storage density in transition-metal oxide modified $\text{NaNbO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ lead-free ceramics through regulating antiferroelectric phase structure[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(17):8352-8359.
- [81] Luo N N., Ma L, Luo G G. Well-defined double hysteresis loop in NaNbO_3 antiferroelectrics[J]. Nature Communications, 2023, 14(1), 1776.
- [82] Jiang J, Meng X J, Li L, etc. Ultrahigh energy storage density in lead-free relaxor antiferroelectric ceramics via domain engineering[J]. Energy Storage Materials. 2021, 43:383-390.
- [83] Xie A W, Fu J, Zuo R Z. Achieving stable relaxor antiferroelectric P phase in NaNbO_3 -based lead-free ceramics for energy-storage applications[J]. Journal of Materiomics, 2022, 8(3):618-626.
- [84] Uchino K, Nomura S, Cross L E, etc. Electrostrictive effect in lead magnesium niobate single crystals [J]. Journal of Applied Physics, 1980, 51(2):1142-1145.
- [85] Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability[J]. Journal of Applied Mechanics, 1951, 18:293-297.

- [86] Liu Z Y, Lu J S, Mao Y Q, etc. Energy storage properties of $\text{NaNbO}_3\text{-CaZrO}_3$ ceramics with coexistence of ferroelectric and antiferroelectric phases[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(15):4939-4945.
- [87] Fulanović L, Zhang M H, Fu Y P, etc. NaNbO_3 -based antiferroelectric multilayer ceramic capacitors for energy storage applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(11):5519-5525.
- [88] Qi H, Zuo R Z, Xie A W, etc. Excellent energy-storage properties of NaNbO_3 -based lead-free antiferroelectric orthorhombic P-phase (Pbma) ceramics with repeatable double polarization-field loops[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(13):3703-3709.
- [89] Xie A W, Qi H, Zuo R Z. Achieving remarkable amplification of energy-storage density in two-step sintered $\text{NaNbO}_3\text{-SrTiO}_3$ antiferroelectric capacitors through dual adjustment of local heterogeneity and grain scale[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(17):19467-19475.
- [90] Shi R K, Pu Y P, Wang W, etc. 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]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 815:152356.
- [91] Wang J B, Fan H Q, Wang M Q, etc. Significantly enhanced energy storage performance in Sm-doped $0.88\text{NaNbO}_3\text{-}0.12\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(13):17964-17970,
- [92] Wang X J, Wang X Z, Huan Y, etc. A combined optimization strategy for improvement of comprehensive energy storage performance in Sodium Niobate-based antiferroelectric ceramics[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(7):9330-9339.
- [93] Sun C C, Chen X L, Shi J P, etc. Simultaneously with large energy density and high efficiency achieved in NaNbO_3 -based relaxor ferroelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*[J]. 2020, 41(3):1891-1903.
- [94] Dong X Y, Li X, Chen X L, etc. High energy storage density and power density achieved simultaneously in NaNbO_3 -based lead-free ceramics via antiferroelectricity enhancement[J]. *Journal of Materiomics*, 2021, 7(3):629-639.

- [95] Lefkowitz I, Łukaszewicz K, Megaw H D. The high-temperature phases of sodium niobate and the nature of transitions in pseudosymmetric structures [J]. *Acta Crystallographica*, 2010, 20(5):670-683.
- [96] Seitz F. On the theory of electron multiplication in crystals [J]. *Physical Review*, 1949, 76(9):1376- 1393.
- [97] Yang Z, Du H, Qu S, etc. Significantly enhanced recoverable energy storage density in potassium-sodium niobate-based lead free ceramics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016,4 (36):13778-13785
- [98] Pan W, Zhang Q, Bhalla A, etc. Field-forced antiferroelectric-to-ferroelectric switching in modified lead zirconate titanate stannate ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72:571-578.
- [99] Shimizu H, Guo H Z, Reyes-Lillo S E. 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.
- [100] Zhang S T, Kouna A B, Jo W, etc. High-strain lead-free antiferroelectric electrostrictors[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21, 4716-4720.
- [101] Huang Y, Guo Q, Hao H, etc. Tailoring properties of $(\text{Bi}_{0.51}\text{Na}_{0.47})\text{TiO}_3$ based dielectrics for energy storage applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39:4752-4760.
- [102] Lu X, Hou L, Jin L, etc. Origin of composition-insensitive electrostrictive coefficient and continuous decrease of domain wall density in $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{BaTiO}_3$ lead-free ferroelectrics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(9):3127-3135
- [103] 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]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(9):3104-3110.
- [104] Kosec M, Bobnar V, Hrovat M, etc. New lead-free relaxors based on the $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-SrTiO}_3$ solid solution[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(6):1849-1854
- [105] Li F, Zhai J W, Shen B, etc. Influence of structural evolution on energy storage

- properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*. 2017, 121(5):054103
- [106] Jing R, Jin L, Tian Y, etc. $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ -doped NaNbO_3 ferroelectric ceramics: Linear regulation of Curie temperature and ultra-high thermally stable dielectric response[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17):21175-21182
- [107] Panwar N L, Kaushik S C, Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(3):1513-1524.
- [108] Yang H, Yan F, Lin Y, etc. Novel Strontium titanate-based lead-free ceramics for high energy storage applications[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11), 10215-10222.
- [109] Ellabban O, Abu-Rub H, Blaabjerg F. Renewable energy resources: current status, future prospects and their enabling technology[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 39:748-764.
- [110] Ibrahim H, Ilinca A, Perron J. Energy storage systems-characteristics and comparisons[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12:1221-1250.
- [111] Liu C, Li F, Ma L P, etc. Advanced materials for energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(8):E28- E62.
- [112] Zuo R Z, Qi H, Fu J, etc. Giant electrostrictive effects of $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free relaxor ferroelectrics [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(23):112904.
- [113] 马山刚,于歆杰,李臻. 用于电磁发射的电感储能型脉冲电源的研究现状综述[J]. *电工技术学报*, 2015, 30(24):222-228
- [114] MacDougall F W, Ennis J B, Cooper R A, etc. High energy density pulsed power capacitors[C]. 14th IEEE International Pulsed Power Conference, 2003, 1:513-517.
- [115] Chen Q, Shen Y, Zhang S, etc. Polymer-based dielectrics with high energy storage density[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2015, 45(1):433-458.
- [116] 南策文, 王晓慧, 陈湘明. 信息功能陶瓷研究的新进展与挑战[J]. *中国材*

料进展, 2010, 29(08):30-36.

- [117] Randall C A, Ogihara H, Kim J, etc. High temperature and high energy density dielectric materials[C]. 2009 IEEE Pulsed Power Conference. IEEE, 2009:346-351.
- [118] Prateek, Thakur V K, Gupta R K. Recent progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: synthesis, dielectric properties, and future aspects[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(7):4260-4317.
- [119] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices [J]. Science, 2011, 334(6058):928-935.

攻读学位期间主要研究成果

- [1] **Yuanjie Xu**, Aiwen Xie,* Xuewen Jiang,* Jun Wang, Ruijian Shi, Tianyu Li, Xinchun Xie and Ruzhong Zuo.* Ultrahigh phase-transition electric field and giant energy density in $\text{NaNbO}_3\text{--Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ lead-free antiferroelectric ceramics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11(47):16482-16490.
- [2] Jun Wang, Tianyu Li,* Xuewen Jiang, Cong Zhou, **Yuanjie Xu**, Ruijian Shi, Liqiang Liu, Baojin Chu, Zhe Zhao, Ruzhong Zuo.* An alternative way to design excellent energy-storage properties in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free system by constructing relaxor dielectric composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(14):6512-6517.
- [3] Lei He, Xuewen Jiang, **Yuanjie Xu**, Ruzhong Zuo.* Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of a new Ba/Ti-based diphas composite ceramic[J]. Journal of Materials Science, 2021, 57(26):12356-12363

致谢

行文至此，落笔而终。终于也到我执笔于此处，也即将和我最后的学生时代进行告别。

桃李不言，下自成蹊。衷心感谢我的导师左如忠教授，蒋雪雯老师，谢爱文老师，从论文的选题，开题，中期以及最后的答辩，每个环节都给予了我悉心的指导和宝贵的意见。愚钝有时，老师从不曾责备总是回以关心。严谨治学的态度，令我动容，人生之幸，得遇良师。

父母之爱子则为之计深远，求学多年，最值得感谢的就是我的父母，和我优秀的弟弟，我时常庆幸我有一个幸福的原生家庭，平凡有爱的家庭是我一生的财富，让我无论是在精神还是物质上都获得了满足。感谢父母二十多年不求回报的付出与给予，我站在他们的肩膀上看到了更广阔的世界!惟愿家人身体健康，事事顺遂!

恰同学少年，风华正茂。首先感谢我的同门王军，对我做任何事都无条件的大力支持，愿意在我困难的时候拉我一把，感谢 21 级材料学院研究生石睿健、刘广奥在我实验上的帮助，感谢所有师弟师妹们在我实验以及测试上的帮助，感谢我的室友陶思琦在论文写作上提供的宝贵意见。最后感谢求学路上遇见的所有朋友和同窗，每个人的出现都有意义。幸遇良友，三生有幸。

此外，我还要感谢课题组的李天宇老师、周聪老师、马海强老师、方厦老师、尹双老师、谢新春老师、刘立强老师和张炜师兄在我的学习和科研道路上给予的帮助。同时也是各位老师的努力，使得课题组的科研条件和科研环境越来越好。为我的科研铺平了道路，让我做出来了很多优秀的数据。

最后感谢求学路上每个阶段的自己，尤其感谢研究生期间的自己，无数次自我否定又肯定自己。我时常后悔自己做的很多个决定,不管是自己所学的专业所报考的学校，亦或是以后的人生规划，脑子里总是会盘旋一句话:如果当初不这样就好了，但回头看会发现，我也没办法用现在的高度去批判当时的自己，如果再来一次，以当时的眼界和阅历，我还是会做出同样的选择。永远都有更好，眼下便是最好。以后的路即使坎坷不平，我也万分期待!

所念诸多，言有不尽，然生而有憾，何能无缺。

