

分类号：TB32

密 级：公开

单位代码：10363

学 号：2210220117

钛酸铋钠基块体陶瓷的多元掺杂及其储能性能的研究

PREPARATION OF MULTI-DOPED SODIUM BISMUTH TITANATE-BASED BULK CERAMICS AND RESEARCH ON THE ENERGY STORAGE PROPERTIES

学 生 姓 名：刘广奥

校 内 导 师：周聪 副教授

校 外 导 师：胡如国

专 业 学 位 类 别：材料与化工

研究方向（领域）：储能陶瓷

论文答辩日期：2024 年 5 月 29 日

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：刘广奥

日期：2024 年 6 月 7 日

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：刘旗

日期：2024年6月7日

指导教师签名：

日期：2024年6月7日

钛酸铋钠基块体陶瓷的多元掺杂及其储能性能的研究

摘 要

开发高效的电能存储材料是满足能源存储和脉冲功率设备需求的关键研究方向之一。研究人员一直致力于开发高性能无铅储能陶瓷材料，替代有毒的含铅陶瓷，以满足健康环保和可持续发展的需求。在无铅陶瓷体系中，具有 ABO_3 型钙钛矿结构的 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) 因其具有高居里温度（约 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）、高自发极化($P_s > 40\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$)等特点而受到广泛关注和深入研究。本论文通过合理的组分设计，在 BNT 中引入多种元素，通过传统的固相烧结法成功制备了具有良好储能性能的多元掺杂 BNT 基无铅弛豫型储能块体陶瓷，并对其组成、微观结构、性能和相关机理进行系统研究。以下是本论文的主要研究内容和结果：

(1) 选择具有较高击穿电场(E_b)和较高最大极化强度(P_{max})的 $0.65Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ - $0.35SrTiO_3$ (BS)二元陶瓷为基体，引入具有高击穿电场(E_b)和高电阻率(ρ)的 $0.85BaTiO_3$ - $0.15Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ (BB)组分。通过引入 BB 二元组分，降低 BS 陶瓷中 A/B 位离子的有序度，有效减小平均晶粒尺寸，提高 $(1-x)BS$ - xBB 陶瓷的击穿电场(E_b)，并优化陶瓷材料的弛豫行为。X 射线衍射(XRD)表征结果表明所得陶瓷为单相固溶体。在介电性能方面，添加 BB 成功降低陶瓷的相对介电常数，提高介电温度稳定性。其中，组成为 $0.64BS$ - $0.36BB$ 的陶瓷在 $310\text{ kV}/\text{cm}$ 外加电场下具有 90.60% 的高储能效率(η)，并且具有 $4.24\text{ J}/\text{cm}^3$ 的可恢复储能密度(W_{rec})，同时兼具良好的温度/频率稳定性以及充放电性能。

(2) 利用处于准同型相界 (MPB) 的 $0.75Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ -

0.25SrTiO₃(BNST)二元陶瓷具有高的最大极化强度(P_{max})的特征,通过引入具有宽带隙的线性电介质材料 CaTiO₃(CT), 以提高其击穿电场(E_b), 并增加钙钛矿结构中 A 位阳离子的无序性。XRD 表征显示, 所得(1-x)BNST-xCT 陶瓷为单相固溶体。扫描电子显微镜(SEM)照片显示 CT 的添加使得晶粒变小, 孔隙率降低, 使得陶瓷更加致密。在介电性能方面, CT 的添加拓宽陶瓷的介电峰, 提高介电温度稳定性(达到 EIA X6R 标准), 适合高温应用。在 100 kV/cm 外加电场下, $x = 0.3$ 和 $x = 0.4$ 组分陶瓷均表现出类线性特性的 P - E 曲线和高储能效率($\eta > 90\%$)。其中, 0.6BNST-0.4CT 陶瓷在 440 kV/cm 外加电场下具有 6.01 J/cm³的高可恢复储能密度(W_{rec}), 并表现出良好的温度稳定性和充放电性能。

(3)0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06BaTiO₃(BNBT)二元陶瓷也处于准同型相界(MPB), 不仅具有高最大极化强度(P_{max})的特征, 还兼具更高的 T_m (最大相对介电常数对应温度), 有利于介电性能的进一步调控。在 BNBT 中引入 Ca(Zr_{0.95}Mn_{0.05})O₃(CZM), 提升(1-x)BNBT-xCZM 陶瓷的击穿电场(E_b)并优化其弛豫行为。XRD 表征显示, CZM 完全溶入 BNBT 晶格中形成单相固溶体。SEM 照片显示 CZM 的适量添加有利于降低平均晶粒尺寸并减少晶粒之间的气孔, 从而使得陶瓷更加致密。在介电性能方面, CZM 的添加拓宽 BNBT 陶瓷的介电温度稳定性范围(达到 EIA X9F 标准)。铁电测试结果表明, 0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷在 100 kV/cm 外加电场下的储能效率(η)超过 90%, 并且在 300 kV/cm 外加电场下的可恢复储能密度(W_{rec})达到 4.23 J/cm³。充放电性能测试表明, 0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷在宽温度范围内具有良好的温度稳定性和充放电性能。

关键词: 钛酸铋钠, 无铅陶瓷, 多元掺杂, 介电储能, 温度稳定性

PREPARATION OF MULTI-DOPED SODIUM BISMUTH TITANATE-BASED BULK CERAMICS AND RESEARCH ON THE ENERGY STORAGE PROPERTIES

ABSTRACT

The development of efficient energy storage materials is one of the key research directions to meet the requirements of energy storage and pulse power equipment. Researchers have been committed to developing high-performance lead-free energy storage ceramic materials to replace toxic lead-containing ceramics, in order to meet the needs of health, environmental protection, and sustainable development. $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) lead-free ceramic with ABO_3 perovskite structure has been widely concerned and intensively studied due to its high Curie temperature (about 320 °C) and high spontaneous polarization ($P_s > 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). In this dissertation, a variety of elements was used to modify BNT ceramics based on the rational component design, and the multi-doped BNT based lead-free relaxor bulk ceramics with improved energy storage properties have been successfully prepared by the traditional solid-state sintering method. The composition, microstructure, properties, and mechanisms of multi-doped BNT based ceramics were also systematically studied. The main research contents and results of this dissertation are as follows:

(1) The $0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.35\text{SrTiO}_3$ (BS) binary ceramics with high breakdown electric field (E_b) and high maximum polarization (P_{max}) were

selected as the matrix, and then $0.85\text{BaTiO}_3\text{-}0.15\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3(\text{BB})$ ceramics were used as dopant because of the high breakdown electric field (E_b) and high resistivity (ρ). By introducing BB, the order degree of A/B site ions in BS ceramics is reduced, the average grain size is decreased, the breakdown electric field of $(1-x)\text{BS-xBB}$ ceramics is effectively improved, and the relaxation behavior of ceramic is also optimized. The X-ray diffraction (XRD) results show that the as-obtained ceramics are single-phase solid solution. The addition of BB reduce the relative dielectric constant of ceramics and improve their temperature stability. The ceramics with composition of $0.64\text{BS-}0.36\text{BB}$ exhibit a high energy storage efficiency ($\eta \sim 90.60\%$) and an enhanced recoverable storage density ($W_{rec} \sim 4.24 \text{ J/cm}^3$) at 310 kV/cm applied electric field, as well as good temperature/frequency stabilities and charge-discharge performance.

(2)The $0.75\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.25\text{SrTiO}_3(\text{BNST})$ binary ceramics with morphotropic phase boundary (MPB) has a characteristic of high maximum polarization (P_{max}), then a linear dielectric material $\text{CaTiO}_3(\text{CT})$ with a wide band gap has been introduced to improve the E_b and increases the disorder degree of the A-site cations of BNST. XRD characterization results show that all $(1-x)\text{BNST-xCT}$ ceramics are single-phase solid solutions. Scanning electron microscopy (SEM) images show that the addition of CT is conducive to reduce the grains size and porosity, and then the ceramics become more compact. In terms of dielectric properties, the introduction of CT broadens the dielectric peak of ceramics, improves their temperature stability (meet the standard of EIA X6R), and makes it suitable for high-temperature applications. It is found that the ceramics with components of $x = 0.3$ and $x = 0.4$ show quasi linear P - E curves and high energy storage efficiency ($\eta > 90\%$) at 100 kV/cm applied electric field. Especially, $0.6\text{BNST-}0.4\text{CT}$ ceramics can achieve $W_{rec} \sim 6.01 \text{ J/cm}^3$ at 440 kV/cm applied electric field, and show good temperature stability and

charge-discharge performance.

(3) The $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 (BNBT) binary ceramics with morphotropic phase boundary (MPB) not only have high maximum polarization (P_{max}), but also show a high T_m (the temperature corresponding to the maximum relative dielectric constant), which is conducive to the further regulation of dielectric properties of ceramics. $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ (CZM) ceramics have been introduced into BNBT to improve the E_b and optimize the relaxation behavior. XRD results show that CZM has been completely dissolved in the BNBT lattice and form a single-phase solid solution. SEM images show that the appropriate addition of CZM can reduce the average grain size and reduce the pores between grains, which makes the ceramics denser. The addition of CZM can broaden the dielectric temperature stability range of $(1-x)\text{BNBT}-x\text{CZM}$ ceramics, making them meet the EIA X9F standard. Ferroelectric test results show that the energy storage efficiency of $0.80\text{BNBT}-0.20\text{CZM}$ ceramics is over 90% at 100 kV/cm applied electric field, and the recoverable energy density (W_{rec}) reaches 4.23 J/cm^3 at 300 kV/cm. The charge-discharge test shows that $0.80\text{BNBT}-0.20\text{CZM}$ ceramics have good temperature stability and good charge-discharge performance in a wide temperature range.

Liu GuangAo (Materials & Chemicals)

Supervised by Zhou Cong

KEY WORDS: Bismuth sodium titanate, Lead-free ceramics, Multi-doped, Dielectric energy storage, Temperature stability

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
插图目录	VIII
插表目录	XV
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景与意义	1
1.2 电介质电容器的基本原理和相关参数	1
1.2.1 电介质电容器的工作原理	2
1.2.2 电介质电容器的相关参数	3
1.3 电介质材料类型	6
1.4 储能陶瓷的研究现状	8
1.5 BNT 基陶瓷	10
1.5.1 BNT 的基本性质	10
1.5.2 BNT 基无铅储能陶瓷研究现状	13
1.6 研究目标和研究内容	19
1.6.1 研究目标	19
1.6.2 研究内容	19
第 2 章 实验	21
2.1 实验试剂和仪器	21
2.2 制备流程	21
2.3 表征方法	23
2.3.1 结构表征	23
2.3.2 性能测试	23
第 3 章 $(1-x)(0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.35\text{SrTiO}_3)-x(0.85\text{BaTiO}_3-0.15\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)$ 陶瓷的制备与性能研究	25
3.1 引言	25
3.2 结果与讨论	27

3.2.1 微观结构.....	27
3.2.2 介电性能.....	30
3.2.3 铁电性能.....	32
3.2.4 充放电性能.....	34
3.3 本章小结.....	36
第 4 章 (1-x)(0.75Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.25SrTiO₃)-xCaTiO₃ 陶瓷的制备与性能研究	38
4.1 引言.....	38
4.2 结果与讨论.....	39
4.2.1 微观结构.....	39
4.2.2 介电性能.....	42
4.2.3 铁电性能.....	45
4.2.4 充放电性能.....	47
4.3 本章小结.....	49
第 5 章 (1-x)(0.94BNT-0.06BT)-xCa(Zr_{0.95}Mn_{0.05})O₃ 陶瓷的制备与性能研究	51
5.1 引言.....	51
5.2 结果与讨论.....	53
5.2.1 微观结构.....	53
5.2.2 介电性能.....	56
5.2.3 铁电性能.....	58
5.2.4 充放电性能.....	59
5.3 本章小结.....	61
第 6 章 总结与展望	63
6.1 总结.....	63
6.2 展望.....	65
参考文献	66
攻读硕士学位期间取得的科研成果	78
致谢	79

插图目录

图1-1 储能技术 Ragone 图	2
图1-2 电介质电容器的工作原理图	3
图1-3 非线性电介质材料的能量密度计算原理图	4
图1-4 (a)充放电测试原理图；(b)过阻尼曲线；(c)欠阻尼曲线.....	5
图1-5 不同类型介质陶瓷的极化行为及其畴结构示意图	7
图1-6 相关文献出版物数量统计	8
图1-7 低场和中场范围下一些代表性无铅陶瓷中 W_{rec} 的比较 ^[5]	10
图1-8 BNT 的晶胞结构	10
图1-9 基于 X 射线/中子衍射的 BNT 相变过程 ^[3]	11
图1-10 不同频率下，(a)未极化和(b)极化条件下 BNT 的介电温谱 ^[26]	11
图1-11 BNT 的(a) P - E 曲线和(b) I - E 曲线 ^[26]	12
图1-12 (a)BNT 的相区在介电温谱图中的划分；(b)R、(c)I 和(d)II 区域的 P - E 曲线 [28]	12
图1-13 构建两相共存结构的 0.8BNT-0.2Ba _{0.7} Sr _{0.3} Zr _{0.8} Sn _{0.2} O ₃ 陶瓷的策略示意图 ^[45]	14
图1-14 BNT-BT 相图 ^[59]	16
图1-15 BNT-BT- x La 系统的(a)相图、(b) P - E 电滞回线和应变曲线以及(c)畴形貌示 意图 ^[65]	16
图2-1 样品制备流程图	22
图3-1 BS 陶瓷储能性能调控策略示意图	26
图3-2 (1- x)BS- x BB 陶瓷样品的 XRD 图.....	27
图3-3 (1- x)BS- x BB 陶瓷样品的 Raman 光谱.....	28
图3-4 (1- x)BS- x BB 陶瓷样品的 SEM 照片.....	29
图3-5 (1- x)BS- x BB 陶瓷样品的晶粒分布图	29
图3-6 不同频率下，(1- x)BS- x BB 陶瓷样品的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与温度的关系.....	30
图3-7 在 1 kHz 频率下，(1- x)BS- x BB 陶瓷样品的(a) ϵ_r 、(b) $\tan\delta$ 和(c) $\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}$ 与 温度的关系以及(d)符合 $ \Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}} \leq 15\%$ 要求的温度区间.....	31

图3-8 在 150 kV/cm 的外加电场下, (1-x)BS-xBB 陶瓷样品的(a) P - E 曲线以及(b)其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值	32
图3-9 不同外加电场下, (1-x)BS-xBB 陶瓷样品的(a) P - E 曲线以及(b)其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值	33
图3-10 在 210 kV/cm 的外加电场下, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品的(a)和(c) P - E 曲线, 以及(b)和(d) W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 与测量频率和温度的关系	34
图3-11 不同外加电场下, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品的(a)过阻尼脉冲放电电流曲线; (b) W_{dis} 随时间的变化; (c)欠阻尼脉冲放电电流曲线; (d) C_D 和 P_D 随外加电场的变化.....	35
图3-12 不同温度下, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品的(a)过阻尼脉冲放电电流曲线; (b) W_{dis} 随时间的变化; (c)欠阻尼脉冲放电电流曲线; (d) C_D 和 P_D 随外加电场的变化.....	36
图4-1 BNST 陶瓷储能性能调控策略示意图	40
图4-2 (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的 XRD 图	40
图4-3 (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的 Raman 光谱	41
图4-4 (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的 SEM 照片	42
图4-5 (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的晶粒分布图	43
图4-6 不同频率下, (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与温度的关系	43
图4-7 在 1 kHz 频率下, (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的(a) ϵ_r 、(b) $\tan\delta$ 和(c) $\Delta\epsilon / \epsilon_{25^\circ\text{C}}$ 与温度的关系以及(d)符合 $ \Delta\epsilon / \epsilon_{25^\circ\text{C}} \leq 15\%$ 要求的温度区间	44
图4-8 在 100 kV/cm 的外加电场下, (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的(a) P - E 曲线以及(b)其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值	45
图4-9 不同外加电场下, (a)0.7BNST-0.3CT 陶瓷样品的 P - E 曲线以及(b)其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值, (c)0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的 P - E 曲线以及(d)其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值.....	46
图4-10 在 100 kV/cm 的外加电场下, 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的(a)和(c) P - E 曲线, 以及(b)和(d) W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值与测量频率和温度的关系	47
图4-11 不同外加电场下, 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的(a)过阻尼脉冲放电电流曲线; (b) W_{dis} 随时间的变化; (c)欠阻尼脉冲放电电流曲线; (d) C_D 和 P_D 随外	

加电场的变化.....	48
图4-12 不同温度下, 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的(a)过阻尼脉冲放电电流曲线; (b) W_{dis} 随时间的变化; (c)欠阻尼脉冲放电电流曲线; (d) C_D 和 P_D 随外加电 场的变化.....	49
图5-1 BNBT 陶瓷储能性能调控策略示意图.....	52
图5-2 (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的 XRD 图.....	53
图5-3 (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的 Raman 光谱	54
图5-4 (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的 SEM 照片	55
图5-5 (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的晶粒分布图	55
图5-6 不同频率下, (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与温度的关系	56
图5-7 在 1 kHz 频率下, (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的(a) ϵ_r 、(b) $\tan\delta$ 和(c) $\Delta\epsilon / \epsilon_{25^\circ\text{C}}$ 与温度的关系以及(d)符合 $ \Delta\epsilon / \epsilon_{25^\circ\text{C}} \leq 15\%$ 要求的温度区间	57
图5-8 在 100 kV/cm 的外加电场下, (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的(a) P - E 曲线以 及(b)其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值	58
图5-9 不同外加电场下, (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的(a) P - E 曲线以及(b)其对应 的 W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 随着 x 增加的变化	59
图5-10 不同外加电场下, 0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品的(a)过阻尼脉冲放电电 流曲线; (b) W_{dis} 随时间的变化; (c)欠阻尼脉冲放电电流曲线; (d) C_D 和 P_D 随外加电场的变化.....	60
图5-11 不同温度下, 0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品的(a)过阻尼脉冲放电电流曲 线; (b) W_{dis} 随时间的变化; (c)欠阻尼脉冲放电电流曲线; (d) C_D 和 P_D 随外 加电场的变化.....	61
图6-1 本论文相关陶瓷与其他 BNT 基陶瓷储能性能的对比	64

List of Figures

Fig. 1-1 Ragone pattern of different energy storage technologies	2
Fig. 1-2 Working principle diagram of dielectric capacitor	3
Fig. 1-3 Schematic diagram of energy density calculation for nonlinear dielectric materials	4
Fig. 1-4 (a) Charge-discharge test schematic; (b) overdamping curve; (c) underdamping curve	5
Fig. 1-5 Polarization behavior of different types of dielectric ceramics and schematic diagrams of their domain structures	7
Fig. 1-6 Statistics on the number of relevant literature publications	8
Fig. 1-7 Comparison of W_{rec} in some representative lead-free ceramics in the low-field and mid-field ranges ^[5]	10
Fig. 1-8 The cell structure of BNT	10
Fig. 1-9 BNT phase transition process based on X-ray/neutron diffraction ^[3]	11
Fig. 1-10 Dielectric temperature spectra of BNT at different frequencies for (a) unpolarized and (b) polarized conditions ^[26]	11
Fig. 1-11 (a) P - E curves and (b) I - E curves of BNT ^[26]	12
Fig. 1-12 (a) Delineation of the phase region of the BNT in the dielectric temperature spectrogram; P - E curves in the (b) R, (c) I and (d) II regions ^[28]	12
Fig. 1-13 Schematic strategy for the construction of 0.8BNT-0.2Ba _{0.7} Sr _{0.3} Zr _{0.8} Sn _{0.2} O ₃ ceramics with two-phase coexisting structures ^[45]	14
Fig. 1-14 Phase diagram of BNT-BT ^[59]	16
Fig. 1-15 Schematic of (a) phase diagram, (b) P - E lines and strain curves, and (c) domain morphologies of the BNT-BT- x La system ^[65]	16
Fig. 2-1 Sample preparation flow chart	22
Fig. 3-1 Schematic diagram of BS ceramic energy storage performance regulation strategy	26
Fig. 3-2 The XRD patterns of all (1- x)BS- x BB ceramic samples	27
Fig. 3-3 Raman spectra of all (1- x)BS- x BB ceramic samples	28
Fig. 3-4 SEM images of all (1- x)BS- x BB ceramic samples	29
Fig. 3-5 Grain distribution diagram of all (1- x)BS- x BB ceramic samples	29

Fig. 3-6 Temperature dependence of ε_r and $\tan\delta$ for (1-x)BS-xBB ceramic samples at different frequencies	30
Fig. 3-7 (a) ε_r , (b) $\tan\delta$, and (c) $\Delta\varepsilon / \varepsilon_{150^\circ\text{C}}$ versus temperature for (1-x)BS-xBB ceramic samples at a frequency of 1 kHz and (d) temperature intervals that meet the required of $ \Delta\varepsilon / \varepsilon_{150^\circ\text{C}} \leq 15\%$	31
Fig. 3-8 (a) P - E curves and (b) W_{rec} , W_{tot} , and η values of (1-x)BS-xBB ceramic samples under an applied electric field of 150 kV/cm.....	32
Fig. 3-9 (a) P - E curves and (b) W_{rec} , W_{tot} , and η values of (1-x)BS-xBB ceramic samples with different applied electric field.....	33
Fig. 3-10 (a) and (c) P - E curves, and (b) and (d) W_{rec} , W_{tot} , and η versus measured frequency and temperature for 0.64BS-0.36BB ceramic samples under an applied electric field of 210 kV/cm	34
Fig. 3-11 (a) overdamped pulse discharge current profiles; (b) W_{dis} versus time; (c) underdamped pulse discharge current profiles; and (d) C_D and P_D versus applied electric field for 0.64BS-0.36BB ceramic samples under different applied electric fields	35
Fig. 3-12 (a) overdamped pulse discharge current profiles; (b) W_{dis} versus time; (c) underdamped pulse discharge current profiles; and (d) C_D and P_D versus applied electric field for 0.64BS-0.36BB ceramic samples at different temperatures.....	36
Fig. 4-1 Schematic diagram of BNST ceramic energy storage performance regulation strategy.....	40
Fig. 4-2 The XRD patterns of all (1-x)BNST-xCT ceramic samples.....	40
Fig. 4-3 Raman spectra of all (1-x)BNST-xCT ceramic samples.....	41
Fig. 4-4 SEM images of all (1-x)BNST-xCT ceramic samples.....	42
Fig. 4-5 Grain distribution diagram of all (1-x)BNST-xCT ceramic samples.....	43
Fig. 4-6 Temperature dependence of ε_r and $\tan\delta$ for (1-x)BNST-xCT ceramic samples at different frequencies	43
Fig. 4-7 (a) ε_r , (b) $\tan\delta$, and (c) $\Delta\varepsilon / \varepsilon_{25^\circ\text{C}}$ versus temperature for (1-x)BNST-xCT ceramic samples at a frequency of 1 kHz and (d) temperature intervals that meet the required of $ \Delta\varepsilon / \varepsilon_{25^\circ\text{C}} \leq 15\%$	44
Fig. 4-8 (a) P - E curves and (b) W_{rec} , W_{tot} , and η values of (1-x)BNST-xCT ceramic samples under an applied electric field of 100 kV/cm.....	45

Fig. 4-9 (a) P - E curves and (b) W_{rec} , W_{tot} , and η values of 0.7BNST-0.3CT ceramic samples with different applied electric field; (c) P - E curves and (d) W_{rec} , W_{tot} , and η values of 0.6BNST-0.4CT ceramic samples with different applied electric field	46
Fig. 4-10 (a) and (c) P - E curves, and (b) and (d) W_{rec} , W_{tot} , and η versus measured frequency and temperature for 0.6BNST-0.4CT ceramic samples under an applied electric field of 100 kV/cm	47
Fig. 4-11 (a) overdamped pulse discharge current profiles; (b) W_{dis} versus time; (c) underdamped pulse discharge current profiles; and (d) C_D and P_D versus applied electric field for 0.6BNST-0.4CT ceramic samples under different applied electric fields	48
Fig. 4-12 (a) overdamped pulse discharge current profiles; (b) W_{dis} versus time; (c) underdamped pulse discharge current profiles; and (d) C_D and P_D versus applied electric field for 0.6BNST-0.4CT ceramic samples at different temperatures	49
Fig. 5-1 Schematic diagram of BNBT ceramic energy storage performance regulation strategy	52
Fig. 5-2 The XRD patterns of all (1- x)BNBT- x CZM ceramic samples	53
Fig. 5-3 Raman spectra of all (1- x)BNBT- x CZM ceramic samples	54
Fig. 5-4 SEM images of all (1- x)BNBT- x CZM ceramic samples	55
Fig. 5-5 Grain distribution diagram of all (1- x)BNBT- x CZM ceramic samples	55
Fig. 5-6 Temperature dependence of ε_r and $\tan\delta$ for (1- x)BNBT- x CZM ceramic samples at different frequencies	56
Fig. 5-7 (a) ε_r , (b) $\tan\delta$, and (c) $\Delta\varepsilon / \varepsilon_{25^\circ\text{C}}$ versus temperature for (1- x)BNBT- x CZM ceramic samples at a frequency of 1 kHz and (d) temperature intervals that meet the required of $ \Delta\varepsilon / \varepsilon_{25^\circ\text{C}} \leq 15\%$	57
Fig. 5-8 (a) P - E curves and (b) W_{rec} , W_{tot} , and η values of (1- x)BNBT- x CZM ceramic samples under an applied electric field of 100 kV/cm	58
Fig. 5-9 (a) P - E curves and (b) W_{rec} , W_{tot} , and η values of (1- x)BNBT- x CZM ceramic samples with different applied electric field	59
Fig. 5-10 (a) overdamped pulse discharge current profiles; (b) W_{dis} versus time; (c) underdamped pulse discharge current profiles; and (d) C_D and P_D versus applied electric field for 0.80BNBT-0.20CZM ceramic samples under different	

applied electric fields	60
Fig. 5-11 (a) overdamped pulse discharge current profiles; (b) W_{dis} versus time; (c)	
underdamped pulse discharge current profiles; and (d) C_D and P_D versus	
applied electric field for 0.80BNBT-0.20CZM ceramic samples at different	
temperatures.....	61
Fig. 6-1 Comparison of energy storage performance of ceramics related to this thesis	
with other BNT-based ceramics	64

插表目录

表1-1 (1-x)BNT-xABO ₃ 系列陶瓷的储能密度(W_{rec})和储能效率(η)	13
表1-2 BNT-BT 基陶瓷的储能密度(W_{rec})和储能效率(η)	17
表1-3 BNT-ST(包括 BNT-SBT)基陶瓷的储能密度(W_{rec})和储能效率(η).....	18
表2-1 实验试剂	21
表2-2 实验仪器	21
表3-1 美国电子工业协会(EIA)标准 (II 类陶瓷电容器)	31

List of Tables

Tab. 1-1 Energy storage density (W_{rec}) and energy storage efficiency (η) of (1-x)BNT-xABO ₃ series ceramics.....	13
Tab. 1-2 Energy storage density (W_{rec}) and energy storage efficiency (η) of BNT-BT-based ceramics	17
Tab. 1-3 Energy storage density (W_{rec}) and energy storage efficiency (η) of BNT-ST (including BNT-SBT)-based ceramics.....	18
Tab. 2-1 Experimental reagents	21
Tab. 2-2 Experimental instruments	21
Tab. 3-1 Electronic Industries Association of America (EIA) standards (Class II ceramic capacitors).....	31

第 1 章 绪论

1.1 研究背景与意义

近年来,随着社会的快速发展,对能源的使用需求骤增。尤其是对传统能源石油、煤炭等的过度开采和使用,造成了资源枯竭、环境污染等问题。根据《巴黎协定》^[1]:到 2030 年将实现全球碳中和目标,二氧化碳排放总量将减少 45%。为了促进能源的可持续利用、绿色高质量发展,目前已开发出许多新的发电方式(如太阳能、风能、潮汐能、地热能等)^[2-4]。与传统化石燃料相比,可再生资源发电可以有效应对资源枯竭,避免污染环境。然而,这些新能源的利用受到其间歇性、随机性、波动性的影响,存在转换效率低、储存不便等问题,导致其实用性与预期需求存在差异,严重制约其开发应用^[2,5]。

脉冲功率技术是一种将能量存储后可以在短时间内快速释放、实现高功率输出的技术,能够促进新能源的开发和应用^[6]。近年来,由于国防军工、医疗生物、科研、工业和民用等领域对脉冲储能器件的需求不断增长,同时为了满足电子元件的集成化、小型化和轻量化需求^[7-9],对具有快速放电和高功率密度的新型无铅储能陶瓷材料的开发和制造已成为研究热点。

无铅储能陶瓷的研究具有重要的意义,主要体现在以下两个方面:

(1)提高储能性能:储能密度的提高是实现电容器小型化和集成化的关键。同时,通过提高能源的储存效率,在能源存储和释放过程中,储能陶瓷可以实现高效的能量转换,提供可靠的能源供应。

(2)提高稳定性:由于电容器经常在极端的工作条件下服役,频率稳定性和温度稳定性被认为是评估陶瓷电容器实际应用的关键指标。优异的频率稳定性能很好地满足现代高脉冲电器和其它高频元件的使用需求。温度稳定性是电介质电容器的重要特性,决定了电介质电容器在不同使用温度条件下的使用寿命。为了推进陶瓷电容器的小型化和集成化,避免额外的冷却/加热系统,迫切需要探索具有宽温度稳定性的优质储能纳米陶瓷,以满足不同使用工作环境的应用。

1.2 电介质电容器的基本原理和相关参数

储能装置一般分为四大类:燃料电池(Fuel Cells)、电池(Batteries)、电化学电

容器(Electrochemical Capacitors)和电介质电容器(Dielectric Capacitors)^[10], 其特性如图 1-1 所示。

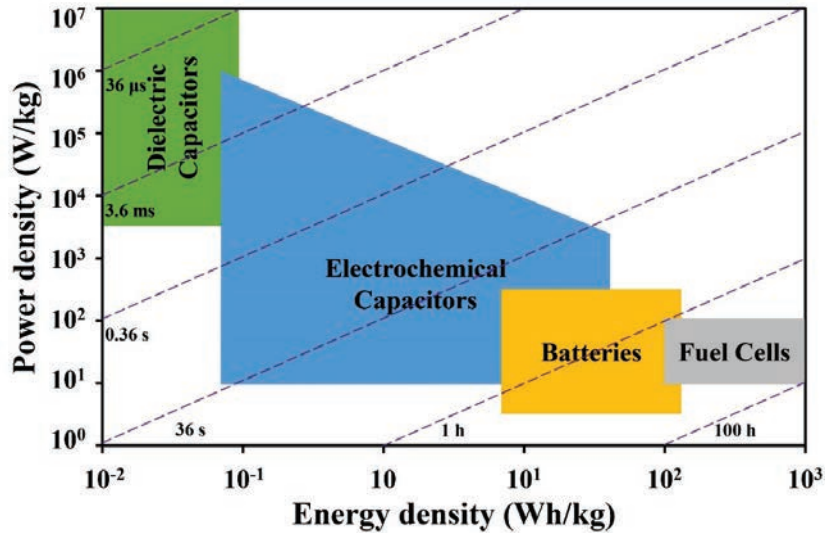


图1-1 储能技术 Ragone 图

Fig. 1-1 Ragone pattern of different energy storage technologies

这些不同类型的能量存储装置在不同的应用领域中具有各自的优势和适用性, 任何一种类型都不可能同时兼顾高的储能密度和大的功率密度。有必要考虑提高电介质材料的储能密度, 以满足其在许多集成化、小型化、轻量化、低成本的储能设备中的应用需求。

1.2.1 电介质电容器的工作原理

电介质电容器是由介质材料和上下两个金属电极组成^[3]。如图 1-2 所示, 当接通电源后, 电荷+Q 和-Q 将分别在上下电极上聚积, 并在电介质材料中形成电场。这是因为电介质材料具有极化特性, 即在外加电场作用下, 电介质中的正、负电荷发生分离, 并沿着电场方向形成电偶极子, 使电介质表面出现束缚电荷的现象。当需要释放电介质电容器储存的能量时, 可以断开电源并将电容器连接到一个电器或外部电路。内部电荷开始从一个电极通过外部电路流向另一个电极, 从而释放能量。在此过程中, 电介质材料的极化会逆转, 电场能量被释放出来。

通常采用电容量(C)衡量电容器的储存能力, 可以通过公式(1-1)进行计算。通过改变金属电极的面积(A)和厚度(d)可以调节 C 的大小。

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1-1)$$

式中, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, 它是真空介电常数, 又称为绝对介电常数。

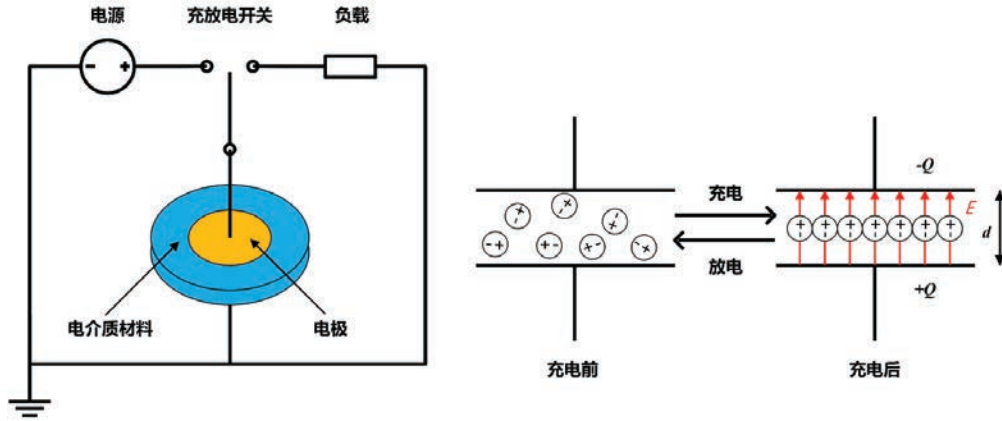


图1-2 电介质电容器的工作原理图

Fig. 1-2 Working principle diagram of dielectric capacitor

1.2.2 电介质电容器的相关参数

电介质电容器的相关参数具体介绍如下：

(1) 相对介电常数(ϵ_r)

相对介电常数(ϵ_r)是表征电介质材料的介电性质或极化性质的物理参数，可以通过公式(1-2)计算。材料的 ϵ_r 大小受温度影响，电容温度系数(Temperature coefficient of capacitance, TCC)通常用来评估其介电温度稳定性（见公式(1-3)）。

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0} = \epsilon_0 \frac{A}{C_0 d} \quad (1-2)$$

$$TCC = \frac{\Delta C}{C_{base}} = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_{base}} = \frac{\epsilon_T - \epsilon_{base}}{\epsilon_{base}} \times 100\% \quad (1-3)$$

式中， ϵ 是电介质材料的介电常数， C_0 是真空电容量； ϵ_T 是测量温度下的相对介电常数， ϵ_{base} 是参考温度下的相对介电常数。

(2) 介电损耗($\tan\delta$)

介电损耗可以用损耗角的正切值 $\tan\delta$ 来表示，用来表征介质材料在外加电场作用下因发热产生的能量损失。若 $\tan\delta$ 很高，不仅意味着损耗能量更高，而且导致介质材料的温度升高。相反， $\tan\delta$ 越小，介质材料的性能越好。

(3) 击穿电场强度(E_b)

击穿电场强度(E_b)是指电介质材料在外加电场时被击穿的某一临界值。影响 E_b 值大小的因素较多，一般通过降低 ϵ_r 、减小平均晶粒尺寸(AGS)、降低孔隙率、提高致密度、提高带隙宽度等策略来提高 E_b 。

(4) 储能性能(W 、 W_{tol} 、 W_{rec} 、 W_{loss} 、 η 、 ΔW_{rec} 、 $\Delta\eta$)

储能密度(W)定义为单位体积内储存的电能, 可以通过公式(1-4)计算。对于陶瓷介质材料, 总储能密度(W_{tol})和可恢复储能密度(W_{rec})可以通过图 1-3 所示的极化-电场(P - E)电滞回线进行计算(见公式(1-5)和(1-6))。图中黄色区域的面积为损耗储能密度($W_{loss} = W_{tol} - W_{rec}$); 青色区域的面积为可恢复储能密度(W_{rec})。从公式(1-6)可以看出, 陶瓷电介质必须具有高 E_b 、高 P_{max} 和低 P_r 才能获得大 W_{rec} 。普通铁电陶瓷通常具有较高的 P_{max} , 但同时也具有较高的 P_r 。为了提高储能性能, 有必要对陶瓷进行掺杂, 破坏长程铁电畴, 使 P - E 环路变细, 即从普通铁电体变为弛豫铁电体。储能效率(η)定义为可恢复储能密度(W_{rec})与总储能密度(W_{tol})的比值, 可以通过公式(1-7)计算, η 越高意味着能量损失越少。良好的储能温度/频率稳定性有利于储能陶瓷材料适应工作条件。储能密度变化率(ΔW_{rec})、储能效率变化率($\Delta\eta$)用来评估温度和频率的稳定性, 可以通过公式(1-8)和(1-9)计算。

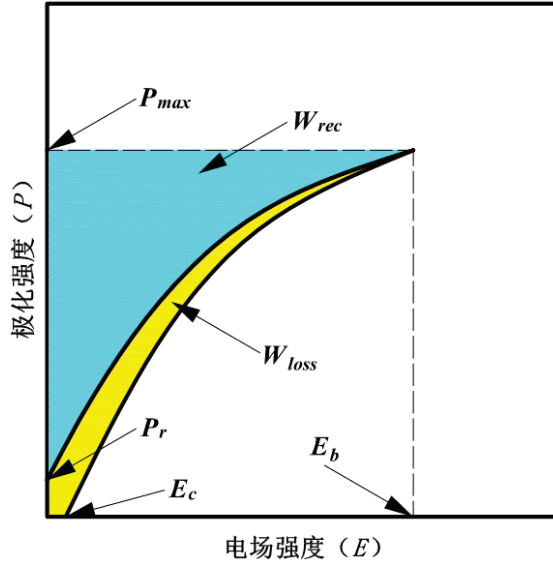


图1-3 非线性电介质材料的能量密度计算原理图

Fig. 1-3 Schematic diagram of energy density calculation for nonlinear dielectric materials

$$W = \int_0^{D_{max}} E dD = \int_0^{E_b} \epsilon_0 \epsilon_r E dE \quad (1-4)$$

$$W_{tol} = \int_0^{P_{max}} E dP \quad (1-5)$$

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP \quad (1-6)$$

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W_{tol}} \times 100\% \quad (1-7)$$

$$\Delta W_{rec} = \frac{|W_{low} - W_{high}|}{W_{low}} \times 100\% \quad (1-8)$$

$$\Delta\eta = \frac{|\eta_{low} - \eta_{high}|}{\eta_{low}} \times 100\% \quad (1-9)$$

式中, D_{max} 为电位移最大值, E 为外加电场, dD 为每单位电场的电位移增量, P_{max} 为最大极化, P_r 为剩余极化, dP 为每单位电场的极化增量, W_{low} 和 η_{low} 分别为在测试温度/频率范围内测试的最小可恢复储能密度和最小储能效率, W_{high} 和 η_{high} 分别为在测试温度/频率范围内测试的最大可恢复储能密度和最大储能效率。

(5) 充放电特性($t_{0.9}$ 、 W_{dis} 、 C_D 、 P_D)

在实际应用中, 脉冲电源系统的放电几乎是瞬间完成的 (10^{-9} s 级别), 而不是在 P - E 回路的测试时间内 (约 0.1 s) [11]。充放电测试是从应用层面评估储能性能的必要条件。如图 1-4 所示, 通过设计的电路测试电容器的实际充放电特性, 利用示波器或数据采集仪记录电容器放电电流的波形曲线, 其中 $t_{0.9}$ (陶瓷电容器释放 90% 能量需要的时间) 被广泛采用作为评估电容器性能的参数之一。此外, 放电能量密度(W_{dis})可以通过公式(1-10)计算, 电流密度(C_D)和功率密度(P_D)利用欠阻尼曲线第一个电流峰(I_{max})和电极面积(S)可以通过公式(1-11)和(1-12)来计算。

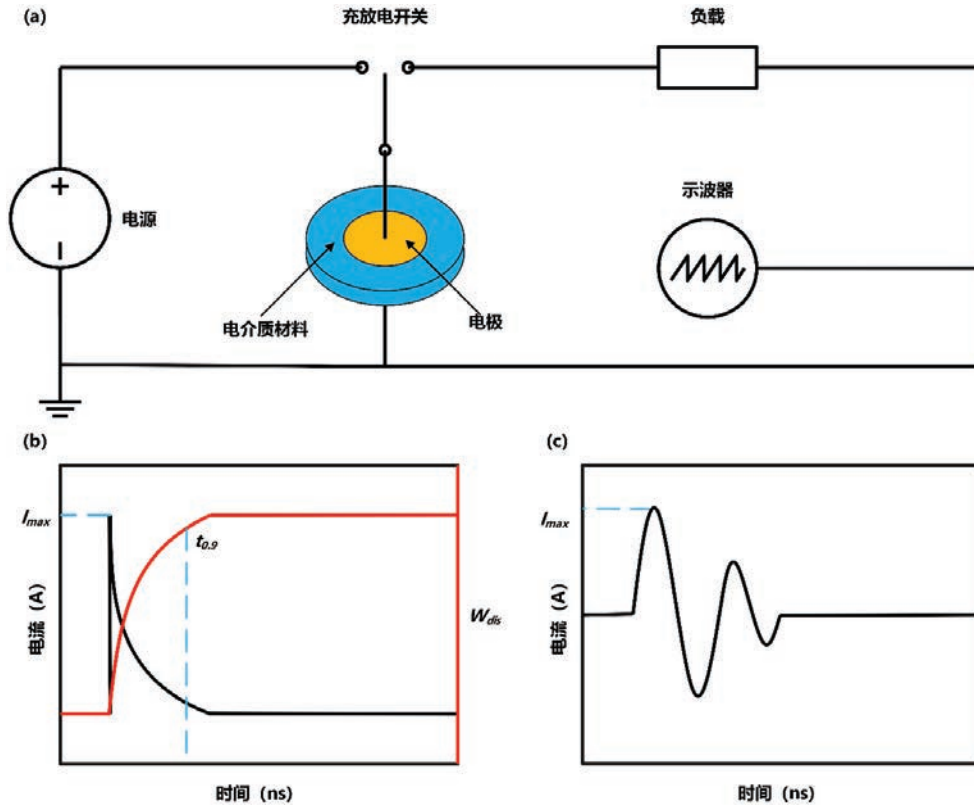


图1-4 (a)充放电测试原理图; (b)过阻尼曲线; (c)欠阻尼曲线

Fig. 1-4 (a) Charge-discharge test schematic; (b) overdamping curve; (c) underdamping curve

$$W_{dis} = \frac{R \int I^2(t) dt}{V} \quad (1-10)$$

$$C_D = \frac{I_{\max}}{S} \quad (1-11)$$

$$P_D = \frac{E \times I_{\max}}{2S} \quad (1-12)$$

式中, R 是负载电阻, $I(t)$ 是电流随时间变化的函数, dt 是每单位电流的放电时间增量, V 是样品的有效体积。

1.3 电介质材料类型

一、根据材质分类

根据材料可以将电介质储能材料分为: 聚合物电介质、陶瓷电介质、聚合物-陶瓷复合材料^[12]。

(1) 聚合物电介质

聚合物电介质是由具有高分子结构的聚合物组成。它们具有轻量化、柔性和可塑性等特点, 能够适应不同形状和曲率的器件。但高分子材料在高温下能量损失急剧增加且击穿强度降低, 导致能量密度低和温度稳定性差。

(2) 陶瓷电介质

陶瓷电介质具有高功率密度和长寿命的特点, 是脉冲电源储能的首选材料。较好的高温稳定性和耐化学腐蚀性使得它更适用于在不同的化学环境和高温环境下工作的电子器件。在电子器件中, 陶瓷电介质常用于制造电容器。陶瓷电介质作为电容器的关键组成部分, 可以提供高 ϵ_r 和低 $\tan\delta$, 以实现更高的电容量。

(3) 聚合物-陶瓷复合材料

聚合物-陶瓷复合材料是一种结合聚合物和陶瓷性质的复合材料。因此, 通过将聚合物和陶瓷进行复合, 理论上能够实现高 ϵ_r 和低 $\tan\delta$ 。相对于单一材料, 复合材料的制备工艺更复杂, 制备成本更高。

二、根据极化类型分类

电介质材料根据 P - E 环特性可分为: (a) 线性电介质材料(LDs)、(b) 铁电体材料(FEs)和(c) 反铁电体材料(AFEs)^[13]。它们表现出不同的 P - E 环特性, 其对应的畴结构示意图如图 1-5 所示。

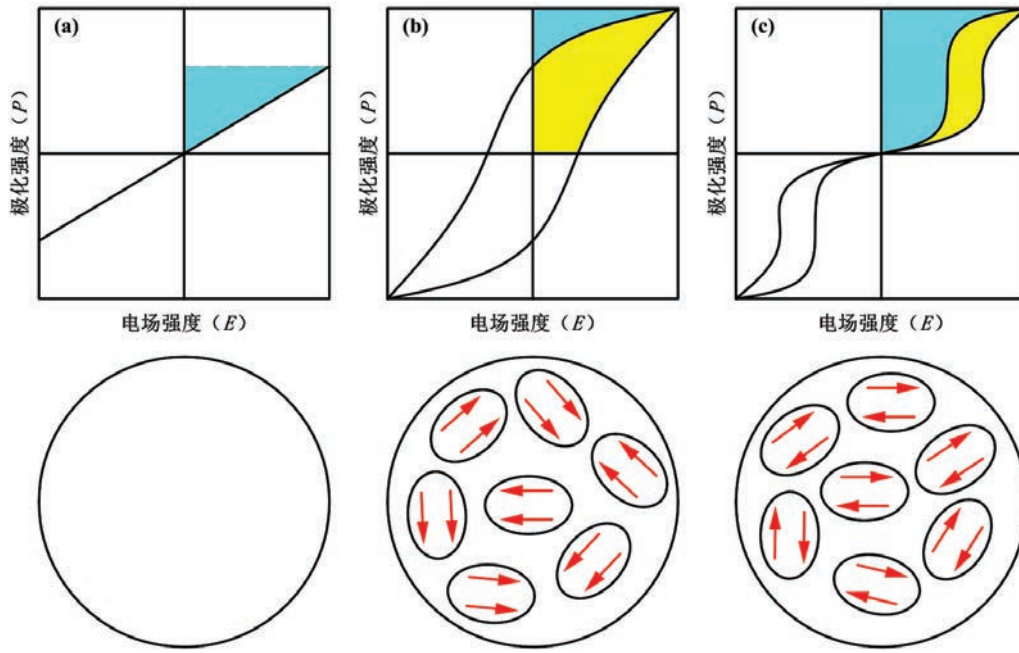


图1-5 不同类型介质陶瓷的极化行为及其畴结构示意图

Fig. 1-5 Polarization behavior of different types of dielectric ceramics and schematic diagrams of their domain structures

(1) 线性电介质材料

线性电介质材料通常具有低 ϵ_r 、低 P_{max} 、低 $\tan\delta$ 和高 E_b 。常见的线性电介质材料包括：陶瓷电介质（例如， TiO_2 、 Al_2O_3 、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 和 CaZrO_3 等）和聚合物电介质（例如，聚丙烯和聚苯硫醚等）。

(2) 铁电体材料

铁电体材料通常具有较高 ϵ_r 和 P_{max} 。常见的铁电体材料有 BaTiO_3 、 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 等。铁电体材料在没有外加电场的情况下能够自发地产生和保持一个电偏置，即自发极化。如图 1-5(b)所示，在铁电材料中，自发极化导致畴的形成。每个畴内的极化方向是相同的，但不同畴之间的极化方向可以不同。在没有外加电场的情况下，畴会随机分布并形成一个无序的状态。当外加电场施加在铁电材料上时，畴会重新排列并沿着电场方向对齐，形成一个有序的状态。这种畴的重排现象被称为畴极化。当外加电场撤回时，重新恢复无序状态。这种可逆的畴极化现象使得铁电体材料在电子器件和存储器件中具有重要的应用价值。一般来说，它们本身不适合作为储能材料来应用，需要通过工程制备弛豫铁电体调控储能性能，这将在下一节进行讨论。

(3) 反铁电体材料

反铁电体(AFEs)的概念是由 Kittle 在 1951 年提出的。常见的反铁电体材料

包括 $\text{PbZrO}_3(\text{PZ})$ 、 $\text{AgNbO}_3(\text{AN})$ 、 $\text{BiFeO}_3(\text{BF})$ 和 $\text{NaNbO}_3(\text{NN})$ 等。如图 1-5(c) 所示, AFEs 的 P - E 曲线表现出双电滞回线的特征。在 AFEs 中的电偶极子往往以相反方向成对排列, 因此其自发极化强度宏观上为零。AFEs 在外加电场条件下会发生 AFE-FE 相变并引起极化跳跃, 同时该过程存在电致应变现象, 导致裂纹和缺陷的产生, 影响电容器的可靠性和寿命。

1.4 储能陶瓷的研究现状

含铅陶瓷具有优异的储能性能, 是迄今为止实际应用最广泛的铁电陶瓷材料之一。例如, Liu 等人^[14]制备的 $(\text{Pb}_{0.875}\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.995}\text{Ti}_{0.005})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷, 在 545 kV/cm 的高电场下具有 14.5 J/cm^3 的超高 W_{rec} 。尽管铅基陶瓷的储能性能优于无铅陶瓷, 但铅有剧毒, 对环境和人类健康有不可逆的破坏性, 开发高性能无铅陶瓷已成为迫切的需求。图 1-6 统计了 2011 年至 2023 年期间来自 Web of Science 网站以“lead-free energy storage ceramics”为主题检索的出版物数量, 出版物数量逐年递增的趋势证明无铅储能陶瓷的研发是当前研究的热点。

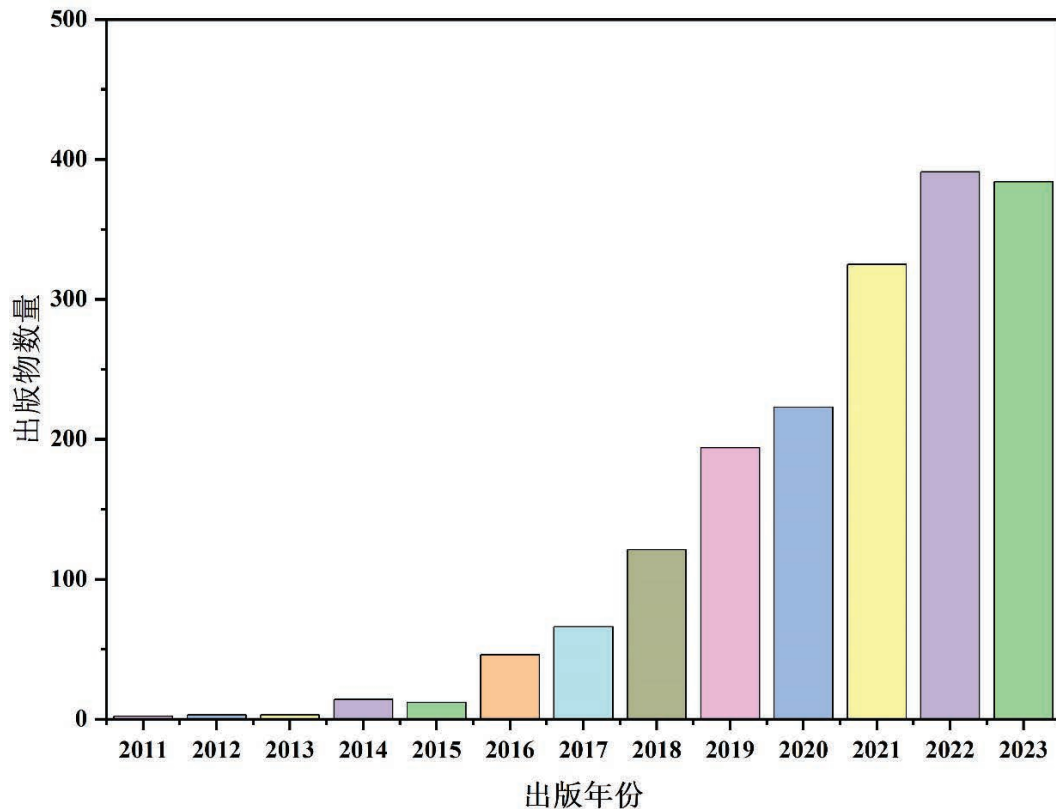


图1-6 相关文献出版物数量统计

Fig. 1-6 Statistics on the number of relevant literature publications

无铅储能陶瓷的储能性能在不断提升有望成为铅基陶瓷的替代产品。近年来, 无铅储能陶瓷的研究主要以 $\text{AgNbO}_3(\text{AN})$ 基、 $\text{BiFeO}_3(\text{BF})$ 基、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3(\text{BNT})$

基、 BaTiO_3 (BT)基、 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN)基、 NaNbO_3 (NN)基和 SrTiO_3 (ST)基陶瓷等为主。对于任一类型的储能陶瓷，如何去平衡它们的 W_{rec} 和 η ，仍然是目前亟需解决的问题，需要通过工程制备弛豫铁电体调控储能性能。

基于无铅铌酸盐钙钛矿的储能陶瓷材料表现出优异的储能性能。例如，Li 等人^[15]采用 Bi_2O_3 改性的 AN 基陶瓷材料，满足 X9R 电容器标准要求。然而，贵金属 Ag 的存在使得生产成本昂贵，为了防止 Ag 离子价态变化，烧结过程还需要在特定气氛下进行。对于 KNN 基陶瓷，近日有研究展示了超临界弛豫型纳米晶铁电材料在高性能介电电容器中的应用，其表现出了超高的能量密度（约为 13.1 J/cm^3 ）同时保持了高效率($\eta = 90\%$)^[16]。与基于 AN 基和 KNN 基陶瓷不同，基于 NN 的陶瓷具有宽带隙($E_g > 3.20 \text{ eV}$)、不含 K（易于制备）和低体积密度（利于小型化）等优点。例如，Qi 等人^[17]在具有纳米级畴的 $0.76\text{NN}-0.24\text{BNT}$ 弛豫反铁电体中实现了 12.20 J/cm^3 的超高 W_{rec} 。

除了铌酸盐钙钛矿材料外，无铅钛酸盐钙钛矿材料的储能特性也受到广泛关注。Liu 等人^[18]提出选择具有大结构畸变(δ)的铁电体和顺电材料来设计容忍因子 (t)值接近 1 的 BNT 基弛豫器，实现了 13.6 J/cm^3 的巨大 W_{rec} 以及 94% 的超高 η 。Guo 等人^[19]在 O_2 气氛中烧结的 $\text{Dy}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷在 510 kV/cm 下实现了 4.00 J/cm^3 的 W_{rec} 和 89.49% 的 η 。对于 BT 陶瓷，采用较低容差因子的 BiMO_3 （其中 M 表示一个正 3 价的阳离子或多个元素构成的平均价态为正 3 价的复合离子）^[20-23]或微量稀土元素^[24,25]作为添加剂拓宽高温稳定性范围并获得相对较高的 W_{rec} 和 η 值被证明是可行的。

如图 1-7 所示，Wang 等人^[5]比较了低、中等电场下几种常见类型的储能陶瓷的 W_{rec} ，发现 BNT 基、BF 基陶瓷在低电场下表现出优异的 W_{rec} 。这是由于它们结构中的 Bi 原子的 6p 轨道与 O 原子的 2p 轨道杂化，提高了陶瓷的自发极化能力。对于 BF 基陶瓷，由于 Fe 元素价态的特异性($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$)，在烧结过程中通常伴随着氧空位($\text{V}_\text{O}^\bullet$)的形成，促进了漏电流的增强，不可避免地限制了这种大极化的出现并影响陶瓷的 E_b ，导致其制备条件苛刻，影响因素较多。基于此，本论文选择易于制备和调控的 BNT 陶瓷为研究对象，通过组分设计来提高其储能性能。

综上所述，含铅陶瓷虽储能性能优异且应用广泛，但因铅的剧毒对环境和人类健康有害，开发高性能无铅陶瓷成为迫切需求。近年来，无铅储能陶瓷材料的

储能性能不断提升且有望取代含铅陶瓷, 但如何平衡储能性能中的可恢复储能密度(W_{rec})和储能效率(η)仍是待解决问题。

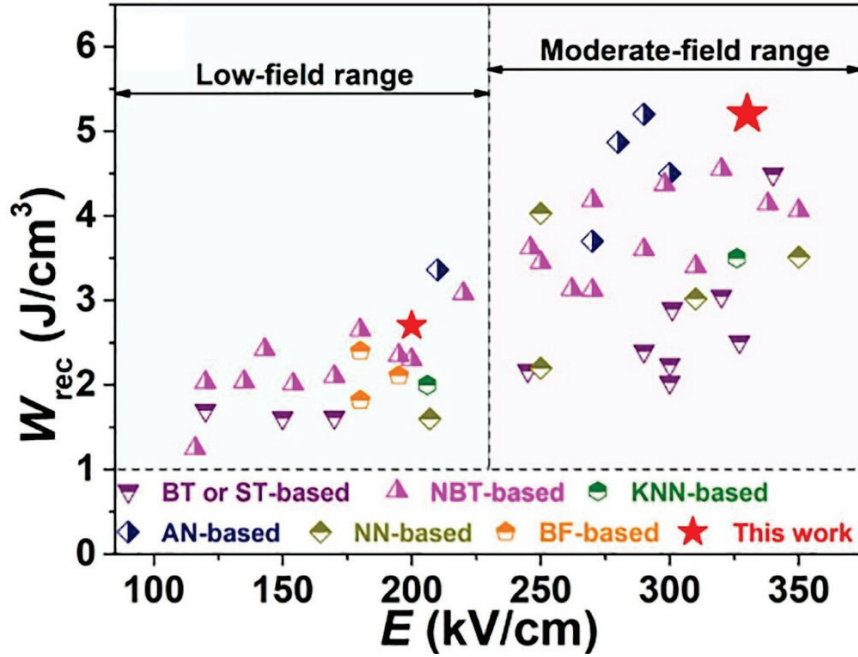


图1-7 低场和中场范围下一些代表性无铅陶瓷中 W_{rec} 的比较^[5]

Fig. 1-7 Comparison of W_{rec} in some representative lead-free ceramics in the low-field and mid-field ranges^[5]

1.5 BNT 基陶瓷

1.5.1 BNT 的基本性质

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)自 1960 年被 Smolensky 发现以来一直备受关注^[26], 其 ABO_3 钙钛矿结构如图 1-8 所示。当将 BNT 晶体中的 A/B 位离子被替换为其他离子时, 晶格结构畸变, 会破坏原先的高度对称性。这种畸变导致晶体产生自发极化, 使得材料表现出铁电性质。

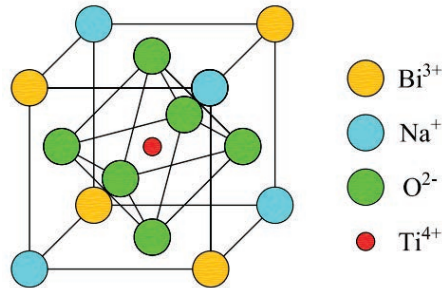


图1-8 BNT 的晶胞结构

Fig. 1-8 The cell structure of BNT

BNT 相变的一般过程如图 1-9 所示。BNT 在温度低于 200 °C 时属于菱面体相 (R 相, $R3c$ 空间点阵), 当温度高于 320 °C 时属于四方相 (T 相, $P4bm$ 空间

点阵)，当温度继续升至 520 °C 以上时，BNT 转变为立方相（C 相， $Pm3m$ 空间点阵）^[3]。其中，在 200 ~ 320 °C 范围内 R 相和 T 相共存。

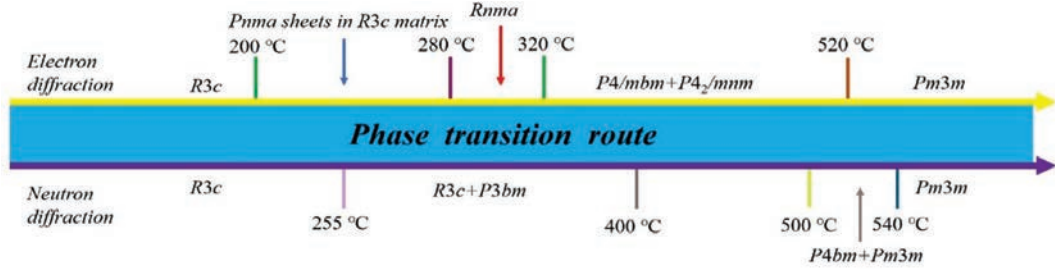


图1-9 基于 X 射线/中子衍射的 BNT 相变过程^[3]

Fig. 1-9 BNT phase transition process based on X-ray/neutron diffraction^[3]

BNT 陶瓷具有高居里温度($T_c \sim 320$ °C)和高 ϵ_r ，这使得其在电介质陶瓷电容器的应用领域有着广阔的前景。为了确定 BNT 从铁电到弛豫转变温度，Krishnarjun Banerjee 等人^[27]记录了 BNT 极化后的介电温谱，如图 1-10 所示。BNT 在介电温谱中存在双介电峰（ T_s 为相对介电常数肩峰处对应的温度， T_m 为最大相对介电常数处对应的温度）^[28]，这被认为是其温度稳定性优异的原因。随着温度升高，在 T_s 处 R 相转变为反铁电(AFE)四方相（T 相， $P4bm$ 空间群），在 T_m 处转变为顺电(PE)四方相（T 相， $P4bm$ 空间群）。在 T_s 和 T_m 温度之间，R 相和 T 相是共存的。

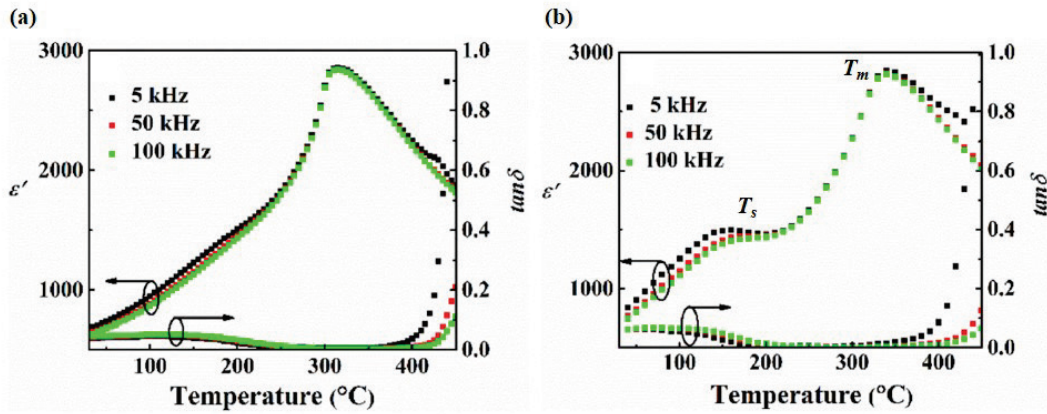


图1-10 不同频率下，(a)未极化和(b)极化条件下 BNT 的介电温谱^[27]

Fig. 1-10 Dielectric temperature spectra of BNT at different frequencies for (a) unpolarized and (b) polarized conditions^[27]

BNT 的极化-电场(P - E)曲线和电流-电场(I - E)曲线如图 1-11 所示。BNT 具有高自发极化($P_s > 40$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)、大剩余极化($P_r \approx 38$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)和高矫顽场($E_c \approx 70$ kV/cm)，这使得 BNT 的 W_{rec} 低， η 不理想。BNT 的 I - E 曲线中具有两个尖锐的电流峰值，这是铁电体的典型特征。

如图 1-12 所示, 利用介电温谱图可以将 BNT 相区划分为 R 区、I 区 (富 R 相区) 和 II 区 (富 T 相区)。从物理性质的角度来看, 在 R 区和 I 区总是可以获得纤细的 P - E 环。在 I 区, R 相主导的强弛豫型铁电(RFEs)特征和少量 T 相的弱反铁电(AFEs)效应有助于降低 P_r 并延迟极化饱和。为了利用区域 I 的优势, 研究人员普遍采用将 T_s 调控到接近或略低于室温的策略, 旨在构造基于 R 相的 RFEs。对于 II 区, 通过调节 R/T 相的比例并将 II 区调控到接近或略低于室温来构造弛豫型反铁电(RAFEs), 能够获得与 RFEs 类似的效果。

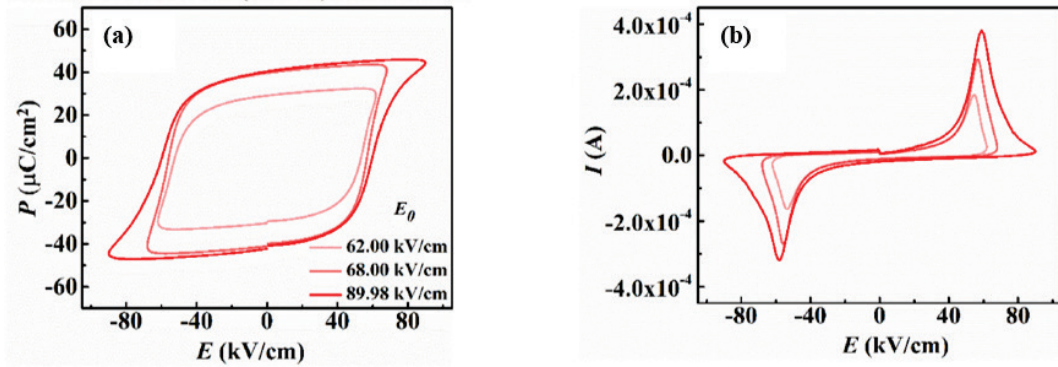


图1-11 BNT 的(a) P - E 曲线和(b) I - E 曲线^[27]

Fig. 1-11 (a) P - E curves and (b) I - E curves of BNT^[27]

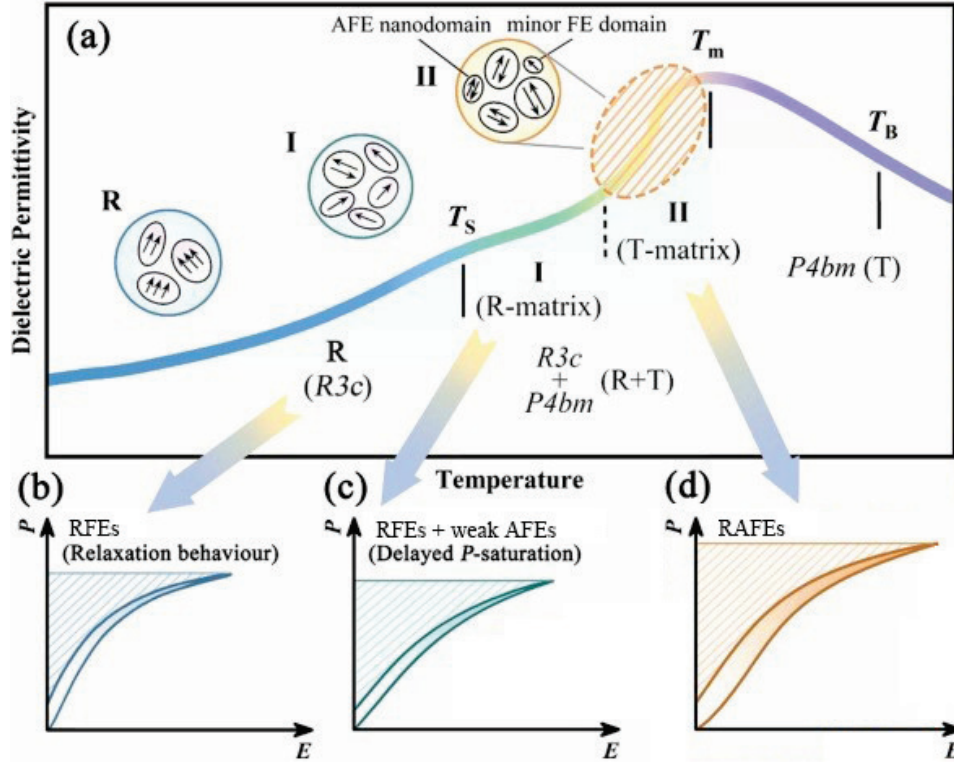


图1-12 (a)BNT 的相区在介电温谱图中的划分; (b)R、(c)I 和(d)II 区域的 P - E 曲线^[29]

Fig. 1-12 (a) Delineation of the phase region of the BNT in the dielectric temperature spectrogram; P - E curves in the (b) R, (c) I and (d) II regions^[29]

1.5.2 BNT 基无铅储能陶瓷研究现状

(1)BNT 基二元储能陶瓷的研究进展

鉴于纯 BNT 性能的局限性，研究人员通过引入钙钛矿材料（包括钛酸盐和铌酸盐等）与 BNT 形成二元固溶体，以提高储能应用方面的性能。近期相关研究的 $(1-x)\text{BNT}-x\text{ABO}_3$ 系列陶瓷的最佳 W_{rec} 和 η 以及最佳成分比例如表 1-1 所示。其中，复合离子取代策略是在低电场下实现 BNT 基陶瓷高储能性能的有效途径。例如，Fan 等人^[30]选用 Ca^{2+} 离子和复合离子 $(\text{Nb}_{0.5}\text{Al}_{0.5})^{4+}$ 分别取代 BNT 陶瓷的 A 位和 B 位元素，使得 $0.85\text{BNT}-0.15\text{Ca}(\text{Nb}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷在 210 kV/cm 的低电场下表现出 4.41 J/cm^3 的高 W_{rec} 和 88% 的 η 。需要注意的是，离子掺杂的具体效果与掺杂元素、掺杂比例、制备工艺等因素密切相关，近期不同研究人员报道的 BNT-CT^[31-34]陶瓷的性能结果证明了这一点。

高熵策略提升储能性能也引起了研究人员的广泛关注。Yang 等人^[35]采用改进的柠檬酸法成功制备了具有单相钙钛矿结构的高熵陶瓷 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ ，与通过相同方法制备的 BNT 陶瓷相比，表现出更致密的纳米结构，晶粒尺寸减小至 45 nm ，有助于陶瓷中击穿电场显著改善和漏电流减少。此外，在 BNT 铁电陶瓷中引入高熵钙钛矿氧化物^[9,36]的策略，可以提高介电温度稳定性，实现在低电场下的优异储能性能。这些研究都充分证明，通过增加组分的多样性，增加随机场，是提高储能性能的可行策略。

表1-1 $(1-x)\text{BNT}-x\text{ABO}_3$ 系列陶瓷的储能密度(W_{rec})和储能效率(η)

Tab. 1-1 Energy storage density (W_{rec}) and energy storage efficiency (η) of $(1-x)\text{BNT}-x\text{ABO}_3$ series ceramics

组分	$W_{\text{rec}}(\text{J/cm}^3)$	$\eta(\%)$	参考文献
$0.88\text{BNT}-0.12\text{BaMg}_{1/6}\text{Zn}_{1/6}\text{Nb}_{2/6}\text{Ta}_{2/6}\text{O}_3$	1.21	86	[9]
$0.85\text{BNT}-0.15\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$	6.6	72	[29]
$0.85\text{BNT}-0.15\text{Ca}(\text{Nb}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$	4.41	88	[30]
$0.75\text{BNT}-0.25\text{CaTiO}_3$	2.74	91	[31]
$0.8\text{BNT}-0.2\text{CaTiO}_3$	1.26	91.3	[32]
$0.82\text{BNT}-0.18\text{CaTiO}_3$	6.45	75	[33]
$0.7\text{BNT}-0.3\text{CaTiO}_3$	5.65	88.1	[34]
$0.8\text{BNT}-0.2\text{Sr}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$	3.52	/	[36]
$0.5\text{BNT}-0.5\text{NaNbO}_3$	5.14	79.65	[37]
$0.45\text{BNT}-0.55\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$	1.34	96	[38]
$0.5\text{BNT}-0.5\text{Sr}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{TiO}_3$	3.85	85.3	[39]
$0.5\text{BNT}-0.5\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.2}\text{TiO}_3$	3.81	84.7	[40]
$0.55\text{BNT}-0.45\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$	3.75	83.7	[41]
$0.55\text{BNT}-0.45\text{Sr}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{TiO}_3$	4.94	88.45	[41]
$0.55\text{BNT}-0.45\text{Sr}_{0.7}\text{Dy}_{0.2}\text{TiO}_3$	3.85	74.79	[41]
$0.55\text{BNT}-0.45\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.2}\text{TiO}_3$	4.42	71.21	[41]

组分	$W_{rec}(\text{J}/\text{cm}^3)$	$\eta(\%)$	参考文献
0.72BNT-0.28Ca _{0.85} Bi _{0.1} TiO ₃	7.13	83	[42]
0.8BNT-0.2SrTi _{0.5} Zr _{0.5} O ₃	1.85	65.92	[43]
0.67BNT-0.33Sr _{0.7} La _{0.2} Zr _{0.15} Ti _{0.85} O ₃	5.09	88	[44]
0.85BNT-0.15Ba ₅ LaTi ₃ Ta ₇ O ₃₀	3.67	97.3	[45]
0.8BNT-0.2Ba _{0.7} Sr _{0.3} Zr _{0.8} Sn _{0.2} O ₃	7.4	89	[46]
0.8BNT-0.2Sr(Ti _{0.5} Zr _{0.5})O ₃	4.20	75.1	[47]
0.7BNT-0.3(Sr _{0.7} Bi _{0.2})(Ti _{0.8} Zr _{0.2})O ₃	3.05	/	[48]
0.85BNT-0.15(Sr _{0.7} Bi _{0.2})(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	3.6	74	[49]
0.65BNT-0.35SrTi _{0.8} Ta _{0.16} O ₃	3.3	90.4	[50]
0.6BNT-0.4Sr _{0.7} Bi _{0.2} Ti _{0.8} Hf _{0.2} O ₃	5.5	/	[51]
0.9BNT-0.1Bi(Mg _{2/3} Nb _{1/3})O ₃	1.405	/	[52]
0.85BNT-0.15La(Ni _{2/3} Ta _{1/3})O ₃	3.6	80.6	[53]
0.7BNT-0.3Na _{0.91} Bi _{0.09} Nb _{0.94} Mg _{0.06} O ₃	5.54	87	[54]
0.92BNT-0.08LiNbO ₃	3.62	80	[55]
0.94BNT-0.06Sm ₂ Ti ₂ O ₇	6.387	/	[56]
0.6BNT-0.4Sr _{0.7} Bi _{0.2} TiO ₃	1.81	85	[57]

此外,还可以通过构建多相结构实现 BNT 基弛豫铁电陶瓷储能性能的提升。例如,在 BNT 中加入 Na_{0.91}Bi_{0.09}Nb_{0.94}Mg_{0.06}O₃ 诱导 $\text{FE}(R3c) \rightarrow \text{RFE}(P4bm/P2_1ma) \rightarrow \text{AFE}(Pnma2)$ 的室温相变,使得在 0.7BNT-0.3Na_{0.91}Bi_{0.09}Nb_{0.94}Mg_{0.06}O₃ 中共存有 46% $P4bm$ 相和 54% $P2_1ma$ 相,这被认为是具有高动态 PNRs 的典型遍历弛豫,表现出 5.54 J/cm³ 的大 W_{rec} 和 87% 的高 η ^[54]。又如图 1-13 所示,0.8BNT-0.2Ba_{0.7}Sr_{0.3}Zr_{0.8}Sn_{0.2}O₃ 陶瓷中获得了 7.4 J/cm³ 的高 W_{rec} ,这归因于菱形($R3c$)相和四方($P4bm$)相共存的多相结构,形成强耦合极性纳米微区和弱耦合极性纳米微区的共存,实现较高的 P_{max} 和较低的 P_r ^[46]。

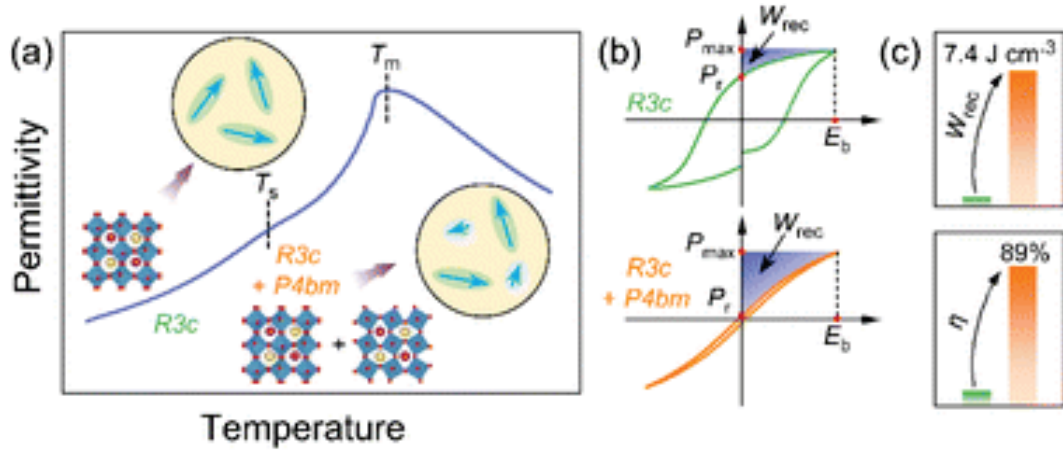


图1-13 构建两相共存结构的 0.8BNT-0.2Ba_{0.7}Sr_{0.3}Zr_{0.8}Sn_{0.2}O₃ 陶瓷的策略示意图^[46]

Fig. 1-13 Schematic strategy for the construction of 0.8BNT-0.2Ba_{0.7}Sr_{0.3}Zr_{0.8}Sn_{0.2}O₃ ceramics with two-phase coexisting structures^[46]

陶瓷样品制备工艺的优化是细化晶粒、提高 E_b 等的有效手段。Chen 等人^[33]将线性电介质材料 CT 引入到 BNT 陶瓷中,并进一步采用粘性聚合物工艺(VPP)

成功合成了一种新型弛豫铁电陶瓷 82BNT-18CT, 在 340 kV/cm 下达到 6.45 J/cm^3 的 W_{rec} 和 75% 的 η , 其 W_{rec} 是采用传统固相烧结工艺制备样品的 3 倍多。另外, 采取特殊的制备工艺还有利于消除空位缺陷等。例如, 采取在流动 O_2 气氛中烧结的方法来消除新型弛豫反铁电体 $(1-x)\text{BNT}-x\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ 的各种缺陷 (如金属银空位和氧空位), 能显著提高击穿强度并降低电滞损耗^[29]。

缺陷工程引起了研究人员对钙钛矿氧化物的极大兴趣, 因为它可用于优化固有氧空位($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$)的含量, 以提高其 W_{rec} 。设计具有 A 位缺陷的 $0.84\text{Bi}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5-x}\text{TiO}_3-0.16\text{KNbO}_3$ ($-0.02 \leq x \leq 0.08$) 弛豫铁电陶瓷, $x = 0.02$ 的成分在 240 kV/cm 时具有 3.35 J/cm^3 的高 W_{rec} 和 91% 的高 η , 其优异的综合性能归因于低含量的二聚体 $(\text{Ti}'_\text{Ti} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^x$ 团簇和高含量的三聚体 $(\text{Ti}'_\text{Ti} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} - \text{Ti}'_\text{Ti})^x$ 团簇的耦合作用^[58]。研究表明, 氧空位含量的适当控制有利于 BNT 基陶瓷的储能性能的提高。例如, 氧空位浓度降低的 $0.65\text{BNT}-0.35\text{SrTi}_{0.8}\text{Ta}_{0.16}\text{O}_3$ 陶瓷在 230 kV/cm 下表现出 3.3 J/cm^3 的大 W_{rec} 和 90.4% 的高 η ^[50]。相反地, Jiang 等人^[59]研究发现通过非化学计量 BNT 基陶瓷的设计, 适当引入氧空位来促进激活缺陷偶极子, 从而减少 P_r , 其最佳组分 $0.75\text{BNT}-0.25\text{Sr}(\text{Zr}_{1/3}\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_{3-\delta}$ 表现出 8.3 J/cm^3 的极高 W_{rec} 、85% 的高 η 以及优异的抗疲劳和热可靠性。

(2) 更复杂的 BNT 基储能陶瓷的研究进展

近期, 以 BNT 基二元固溶体 (如 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT)、 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ (BNT-ST)、 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x(\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3$ (BNT-SBT) 等) 为研究对象, 利用它们的大 P_{max} 的特性再进一步引入第三元来优化弛豫行为和储能性能被证明是有效的。

BNT-BT 体系首先由 Takenaka 等人^[60]于 1991 年研究并用于压电陶瓷, 同时研究了 BNT 与 BT 的相图 (见图 1-14)。他们指出, 当 $x = 0.06 \sim 0.07$ 时, 体系中存在菱面体相 (R 相) 和四方相 (T 相) 共存的准同型相界 (MPB), 表现出良好的压电和铁电性能。为了改善 BNT-BT 陶瓷的储能特性, 研究者们开展了大量的 A/B 位离子掺杂工作, 例如 A 位引入元素 Bi、Na、Ba、Sr、Ca、K、La、Nd、Ag 等, B 位引入元素 Ti、Mg、Ta、Nb、Zr、Zn 等, 相关代表工作列于表 1-2 中。其中, 在处于 MPB 范围的 BNT-BT 中添加复合离子^[26,61-65]可以有效地改善储能性能。此外, Chu 等人^[66]提出了一种通过 La^{3+} 离子掺杂 BNT-BT 实现相调整和畴

控制的策略。如图 1-15 所示, La^{3+} 离子掺杂改善了 BNT-BT 中晶体结构的对称性, 并诱导了强烈的介电弛豫行为, 破坏了长程铁电有序性, 有效促进了极性纳米微区(PNRs)的形成, 使得 $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{0.82}\text{La}_{0.12}\text{TiO}_3$ 在 440 kV/cm 的高电场下获得了 5.93 J/cm^3 的高 W_{rec} 。他们进一步采用两步烧结法进行微观结构优化, 得到更高的 W_{rec} (6.69 J/cm^3) 和 η (87.0%)。

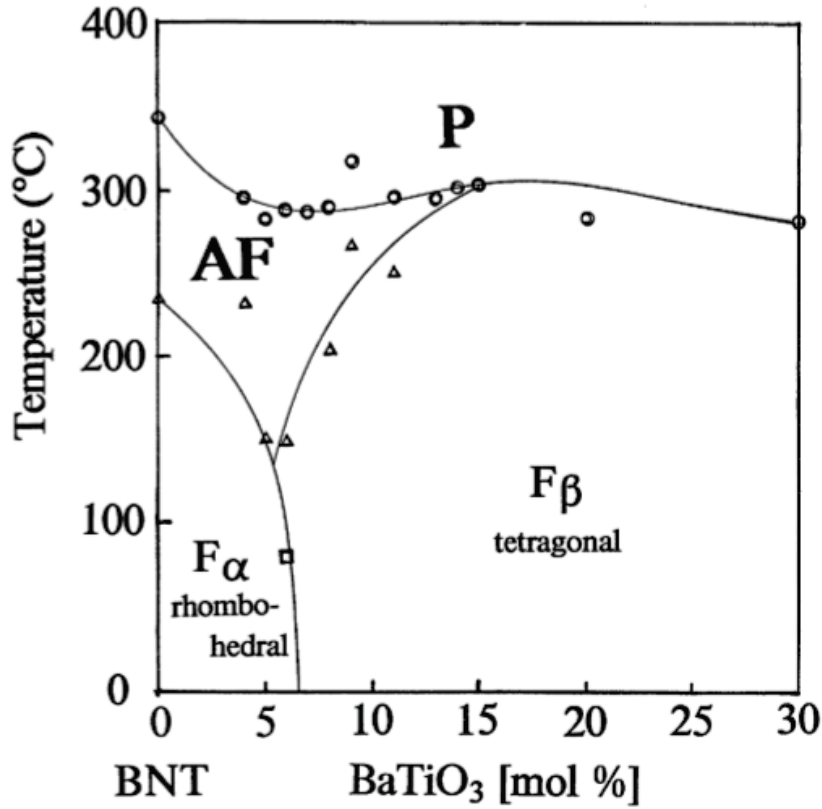


图1-14 BNT-BT 相图^[60]

Fig. 1-14 Phase diagram of BNT-BT^[60]

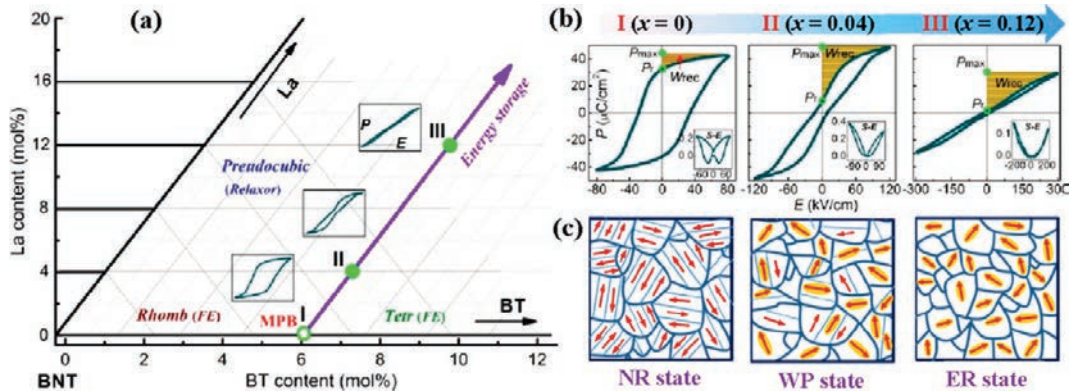


图1-15 BNT-BT-xLa 系统的(a)相图、(b) P - E 电滞回线和应变曲线以及(c)畴形貌示意图^[66]

Fig. 1-15 Schematic of (a) phase diagram, (b) P - E lines and strain curves, and (c) domain morphologies of the BNT-BT-xLa system^[66]

表1-2 BNT-BT 基陶瓷的储能密度(W_{rec})和储能效率(η)Tab. 1-2 Energy storage density (W_{rec}) and energy storage efficiency (η) of BNT-BT-based ceramics

组分	$W_{rec}(\text{J}/\text{cm}^3)$	$\eta(\%)$	参考文献
0.98(0.94Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.06BaTiO ₃)-0.02Nd _{0.33} NbO ₃	2.01	62.5	[1]
0.53(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.07BaTiO ₃ -0.4(Sr _{0.7} Bi _{0.2})TiO ₃	3.26	90.3	[67]
0.85[0.75(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.25BaTiO ₃]-0.15BaZrO ₃	13.6	94	[18]
0.86(Na _{0.47} Bi _{0.47} Ba _{0.06})TiO ₃ -0.14Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	5.9	82.3	[26]
0.8(0.94Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.06BaTiO ₃)-0.2Bi(Mg _{2/3} Nb _{1/3})O ₃	1.88	82.15	[62]
0.62(0.94Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.06BaTiO ₃)-0.38Ca _{0.7} La _{0.2} TiO ₃	15.1	82.4	[63]
0.96(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.94} Ba _{0.06}]TiO ₃ -0.04La[Zn _{2/3} (Nb _{0.5} Ta _{0.5}) _{1/3}]O ₃	1.66	73.97	[64]
[(Bi _{0.51} Na _{0.5}) _{0.93} Ba _{0.07}]Ti _{0.9925} (Sr _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.0075} O ₃	1.36	/	[65]
[(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.94} Ba _{0.06}] _{0.82} La _{0.12} TiO ₃	6.69	87	[66]
0.76(0.94Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.06BaTiO ₃)-0.24Sr _{0.7} Bi _{0.2} TiO ₃	4.4	91	[68]
0.88(0.75Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.25BaTiO ₃)-0.12NaNbO ₃	15.2	91	[69]
0.70(0.65Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.35BaTiO ₃)-0.30SrZr _{0.5} Ti _{0.5} O ₃	4.32	93.48	[70]
0.8Bi _{0.47} Na _{0.47} Ba _{0.06} TiO ₃ -0.2SrHfO ₃	5.83	83.67	[71]
0.925(0.94Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.06BaTiO ₃)-0.075LaMg _{0.5} Ti _{0.5} O ₃	3.74	82.3	[72]
0.7(0.94Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.06BaTiO ₃)-0.3KTaO ₃	4.89	84	[73]
0.7(0.94Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.06BaTiO ₃)-0.3KTaO ₃	3.50	90.1	[74]
0.63(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.12BaTiO ₃ -0.25NaNbO ₃	8.0	86	[75]
0.95[(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.94} Ba _{0.06} TiO ₃]-0.05AgNbO ₃	1.27	77.5	[76]
0.9(0.94Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.06BaTiO ₃)-0.1NaNbO ₃	1.42	71	[77]
0.76(0.94Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.06BaTiO ₃)-0.24CaTi _{0.75} Ta _{0.2} O ₃	9.55	88	[78]

与 BNT-BT 体系相似，在 BNT-ST 体系中同样发现了 MPB^[79,80]。为了利用它们大的 P_{max} 的特征来获得优异的储能性能，大量研究在 BNT-ST（包括 BNT-SBT）基础上进行掺杂改性，它们的储能性能如表 1-3 所示。A/B 位离子掺杂、复合离子改性、稀土元素添加等方法同样都有利于对处于 MPB 组成范围内的 BNT-ST 系列陶瓷储能性能的提高。对于 $P-E$ 曲线更纤细的 BNT-ST 基陶瓷，通过进一步掺杂改性，来调控相比比例、提高 E_b 和改善弛豫行为，最终获得优异的储能性能。研究表明 CuO、ZnO、MnO₂、MgO、Nb₂O₅ 等氧化物^[81-83]对 BNT-ST 的性能提高是有效的，它们既可以作为烧结助剂来降低样品的烧结温度，还可以增强随机场和 PNRs 的活性。在 BNT-ST 基体中添加 AlN 构建复合材料能够显著提高材料的 E_b 、 W_{rec} 和 η ^[84,85]。将不同价态和离子半径的复合离子如(Sc_{0.5}Ta_{0.5})⁴⁺、(Al_{0.5}Nb_{0.5})⁴⁺等^[86,87]掺入 0.7BNT-0.3ST 的 B 位可诱导生成更小尺寸的 PNRs，进一步破坏铁电有序，实现快速响应。选择 Bi(M₁M₂)O₃ 系列化合物^[28,88-93]作为 BNT-ST(包括 BNT-SBT)的弛豫剂，利用不同离子半径的 B 位元素构建随机局域场，增强局部结构无序性，实现低 P_r ；同时，在 A 位引入更多的 Bi 离子有助于保持较大的极化。此外，我们发现多种类元素的共掺杂^[5,88,94]或许更有利于储能

效率的提升($\eta > 90\%$)。

表1-3 BNT-ST(包括 BNT-SBT)基陶瓷的储能密度(W_{rec})和储能效率(η)

Tab. 1-3 Energy storage density (W_{rec}) and energy storage efficiency (η) of BNT-ST (including BNT-SBT)-based ceramics

组分	$W_{rec}(\text{J}/\text{cm}^3)$	$\eta(\%)$	参考文献
0.88[0.7Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.3Sr _{0.7} Bi _{0.2} TiO ₃]-0.12Sr(Zn _{1/3} (Nb _{0.85} Ta _{0.15}) _{2/3})O ₃	5.2	91	[5]
0.9(Na _{0.5} Bi _{0.5}) _{0.65} Sr _{0.35} TiO ₃ -0.1BiMg _{0.5} Sn _{0.5} O ₃	6.68	89.1	[28]
0.97(Na _{0.5} Bi _{0.5}) _{0.75} Sr _{0.25} TiO ₃ -0.03Nb ₂ O ₅	3.25	74.5	[81]
0.9(0.55Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.45Sr _{0.7} Bi _{0.2} □ _{0.1} TiO ₃)-0.1ZnO	5.84	93	[82]
0.995Bi _{0.395} Na _{0.325} Sr _{0.245} TiO ₃ -0.005MgO	4.8	/	[83]
0.45Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.55Sr _{0.7} Bi _{0.2} TiO ₃ /6wt.%AlN	5.53	90	[84]
0.6Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.4SrTiO ₃ :0.1wt.%AlN	2.07	/	[85]
(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.7} Sr _{0.3} Ti _{0.9} (Al _{0.5} Nb _{0.5}) _{0.1} O ₃	4.3	81	[86]
(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.7} Sr _{0.3} Ti _{0.8} (Sc _{0.5} Ta _{0.5}) _{0.2} O ₃	12.2	85.9	[87]
0.98(0.6Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.4SrTiO ₃)-0.02Bi[Zn _{2/3} (Nb _{0.5} Ta _{0.5}) _{1/3}]O ₃	1.55	92.7	[88]
0.92(0.5(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.5SrTiO ₃)-0.08Bi(Mg _{2/3} Nb _{1/3})O ₃	6.62	82	[89]
0.8(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ -0.2Bi(Mg _{2/3} Ta _{1/3})O ₃	>3.0	>85	[90]
0.85(0.7Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.3Sr _{0.7} Bi _{0.2} TiO ₃)-0.15Bi(Mg _{0.5} Zr _{0.5})O ₃	6.75	79.44	[91]
0.9(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.65} Sr _{0.35} TiO ₃ -0.1Bi(Mg _{0.5} Zr _{0.5})O ₃	8.46	85.9	[92]
0.88(0.65Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.35SrTiO ₃)-0.12Bi(Mg _{0.5} Hf _{0.5})O ₃	5.59	85.3	[93]
0.9(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ -0.1Sr _{1/2} La _{1/3} (Ti _{0.7} Zr _{0.3})O ₃	2.06	90.6	[94]
0.9(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ -0.1Ba(Mg _{1/3} Sb _{2/3})O ₃	4.42	93	[95]
0.96(0.6Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.4Sr _{0.7} Bi _{0.2} TiO ₃)-0.04Ag _{0.9} Ca _{0.05} NbO ₃	4.6	82	[96]
0.96(0.75Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.25SrTiO ₃)-0.04Sr ₂ NaNb ₅ O ₁₅	5.22	93.87	[97]
0.63(Na _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃ -0.35(Sr _{0.7} Bi _{0.2})TiO ₃ -0.02Ag _{0.97} Nd _{0.01} Ta _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	3.61	80.6	[98]
0.98(0.75Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.25SrTiO ₃)-0.02ErBiO ₃	1.834	71	[99]
0.8Bi _{0.395} Na _{0.325} Sr _{0.245} TiO ₃ -0.2Ca _{0.7} La _{0.2} TiO ₃	8.3	80	[100]
0.85(Na _{0.5} Bi _{0.5}) _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ -0.15NaNbO ₃	7.6	90	[101]
0.95[(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃]-0.05BiScO ₃	5.41	78.5	[102]
0.92(0.6Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.4Sr _{0.7} Bi _{0.2} TiO ₃)-0.08La(Mg _{0.5} Ti _{0.5})O ₃	7.3	93	[103]
0.85[0.74Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.26Sr _{0.7} Bi _{0.2} TiO ₃]-0.15NaNbO ₃	4.83	87.4	[104]
0.6(0.75Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.25SrTiO ₃)-0.4CaTi _{0.875} Nb _{0.1} O ₃	7.13	90.3	[105]
0.96(0.75(Na _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃ -0.25SrTiO ₃)-0.04NdGaO ₃	2.88	83	[106]
0.975(Na _{0.5} Bi _{0.5}) _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ -0.025La _{1/3} (Ta _{0.5} Nb _{0.5})O ₃	1.94	92.49	[107]
0.94(0.75Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ -0.25SrTiO ₃)-0.06La(Mg _{2/3} Ta _{1/3})O ₃	3.18	86	[108]
0.85(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ -0.15Bi(Mg _{0.5} Sn _{0.5})O ₃	3.76	78.80	[109]
0.84(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ -0.16Ba(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	5.50	90.10	[110]

基于上述讨论，目前 BNT 基储能陶瓷的研究主要集中在以下几个方面：

1.复合离子取代策略：引入钙钛矿材料（如钛酸盐和铌酸盐等）与 BNT 形成固溶体，以提升储能性能。

2.高熵策略：通过增加组分的多样性，增加随机场，提高储能性能。

3.构建多相结构：通过在 BNT 中加入其他物质，诱导室温相变，实现 BNT

基弛豫铁电陶瓷储能性能的提升。

4.优化制备工艺：优化陶瓷样品的制备过程以提高储能密度。

5.缺陷工程：通过缺陷工程设计，优化固有氧空位的含量，提升储能密度。

BNT 基储能陶瓷的研究存在的问题包括：

1.离子掺杂的具体效果与掺杂元素、掺杂比例、制备工艺等因素密切相关，需要进一步优化和控制。

2.高熵策略和多相结构的构建虽然可以提高储能性能，但具体的机制和优化方法还需要进一步深入研究。

3.缺陷工程对钙钛矿氧化物的储能性能有一定的影响，但如何精确控制氧空位的含量和分布还需要进一步探索。

4.目前大多数 BNT 基储能陶瓷在储能密度和储能效率上很难同时达到 $W_{rec} \geq 4.0 \text{ J/cm}^3$ 和 $\eta \geq 80.0\%$ 的标准，如何有效平衡其可恢复储能密度(W_{rec})和储能效率(η)仍然是研究难点。

5.当前研究主要侧重于材料的制备和性能测试，还需进一步评估其在实际应用中的可靠性和稳定性。

1.6 研究目标和研究内容

1.6.1 研究目标

本论文采用固相烧结方法制备钛酸铋钠(BNT)基储能陶瓷，以获得高储能密度($W_{rec} \geq 4.0 \text{ J/cm}^3$)、高储能效率($\eta \geq 80.0\%$)以及良好的介电温度稳定性（达到 EIA Z9R 标准）的介质储能陶瓷材料。

1.6.2 研究内容

本论文的具体研究内容如下：

(1)选择 $0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.35\text{SrTiO}_3$ (BS)二元陶瓷为基体，引入弛豫剂 $0.85\text{BaTiO}_3\text{-}0.15\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ (BB) 来改善其自发极化，制备 $(1-x)(0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.35\text{SrTiO}_3)\text{-}x(0.85\text{BaTiO}_3\text{-}0.15\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3)$ 陶瓷，通过提高其 E_b 和弛豫度，来提升其储能性能并改善频率/温度稳定性。最后，通过结构表征和电学性能测试探究了 $(1-x)(0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.35\text{SrTiO}_3)\text{-}x(0.85\text{BaTiO}_3\text{-}0.15\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3)$ 系列陶瓷结构与性能的关系。

(2)基于前章研究结果，低的 P_{max} 限制了陶瓷储能性能的进一步提高。 $0.75\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.25\text{SrTiO}_3$ (BNST)陶瓷处于 MPB，具有良好的压电性能，表现

出高的 P_{max} 。在 BNST 陶瓷中，引入线性电介质 $\text{CaTiO}_3(\text{CT})$ ，来提高其 E_b 。同时，CT 的引入会增加 A 位的成分紊乱程度，破坏铁电畴的长程有序，从而诱导 PNRs 的形成，显著降低 P_r 。最后，通过结构表征和电学性能测试探究了 $(1-x)0.75\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.25\text{SrTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ 系列陶瓷结构与性能的关系。

(3)在处于 MPB 的 BNST 陶瓷中引入线性电介质 CT 来提高其 E_b 能够有效提高 W_{rec} ，但 CT 的过量引入却牺牲了陶瓷的介电温度稳定性。 $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3(\text{BNBT})$ 二元陶瓷与 BNST 二元陶瓷一样属于 MPB 材料，且前者的 T_m （超过 300°C ）高于后者的 T_m （接近 200°C ），有利于介电温度稳定性的调控。在 BNBT 二元陶瓷中引入 Ca^{2+} 和 $(\text{Zr}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})^{4+}$ 复合离子增加其随机场，提高带隙宽度，同时抑制氧空位的产生，从而显著提高了 E_b ，并获得了优异的频率/温度稳定性。其中，添加少量的 Mn 还有助于降低烧结温度。最后，通过结构表征和电学性能测试探究 $(1-x)0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3-x\text{Ca}(\text{Zr}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{TiO}_3$ 系列陶瓷结构与性能的关系。

第 2 章 实验

2.1 实验试剂和仪器

本论文中实验所用试剂、仪器型号及其对应厂家分别见表 2-1 和表 2-2。所有试剂均保存在干燥阴凉处，使用前无进一步处理。

表2-1 实验试剂

Tab. 2-1 Experimental reagents

名称	纯度	生产厂家
氧化铋(Bi_2O_3)	AR	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钠(Na_2CO_3)	AR	国药集团化学试剂有限公司
二氧化钛(TiO_2)	AR	西陇科学股份有限公司
碳酸锶(SrCO_3)	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
碳酸钡(BaCO_3)	AR	国药集团化学试剂有限公司
氧化镁(MgO)	AR	国药集团化学试剂有限公司
氧化铌(Nb_2O_5)	AR	国药集团化学试剂有限公司
氧化钽(Ta_2O_5)	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
碳酸钙(CaCO_3)	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

表2-2 实验仪器

Tab. 2-2 Experimental instruments

名称	型号	生产厂家
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
高温马弗炉	KSL-1400X-A1	合肥科晶材料技术有限公司
粉末压片机	769YP-24B	天津市科器高新技术有限公司
X 射线衍射仪	Bruker D8 Advanced Diffractometer	德国 Bruker 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	Hitachi S-4800	日本日立公司
Raman 光谱仪	RENISHAW inVia	英国雷尼绍公司
高低温介电测试系统	HCT-1821	上海同果智能科技有限公司
铁电测试分析仪	Multi Ferroic II	美国 Radiant Technology 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

2.2 制备流程

本论文所有样品制备均采用固相烧结法，其工艺流程如图 2-1 所示。

(1)配料：按照样品设计组分的化学计量比，计算出列举在表 2-1 内所需的对应陶瓷原料的质量，使用电子天平（AUY-120，日本岛津株式会社，精确度为

0.0001 g) 进行称量, 称重精确到小数点后四位。

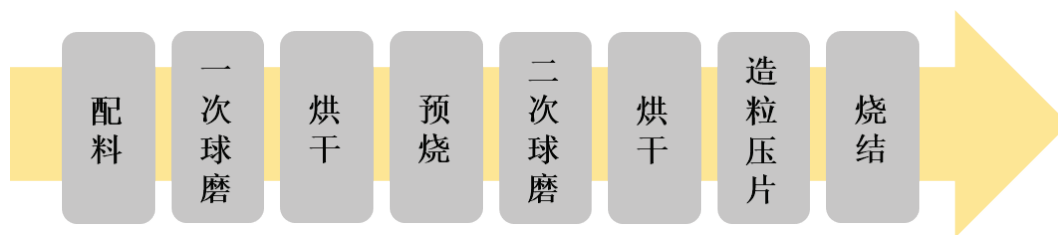


图2-1 样品制备流程图

Fig. 2-1 Sample preparation flow chart

(2)一次球磨: 将步骤(1)中称取的所有原料全部放入尼龙罐中, 研磨介质使用无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 并使用钨稳定氧化锆球进行球磨(按原料:无水乙醇:氧化锆球的比例为 1:1:3)。球磨频率设定为 23.0 Hz, 球磨时间设定为 6 h。

(3)烘干: 将完成球磨的浆料倒入干净的烧杯中, 用锡纸包裹烧杯口, 然后放入 DHG-9076A 型鼓风干燥箱中保温 24 h 进行烘干, 温度设定为 $90\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$, 以获得干燥的粉末。

(4)预烧: 预烧能够使原料发生反应, 生成所需的陶瓷相。具体步骤为: 将步骤(3)获取的粉体用研钵研磨均匀后放入坩埚中, 并盖好配套的坩埚盖, 放入高温马弗炉(KSL-1400X-A1, 合肥科晶)中, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至指定温度并保温一段时间, 再自然冷却至室温, 具体的预烧温度和保温时间根据组分而定。

(5)二次球磨: 步骤(4)使得发生反应的原料出现收缩团聚现象, 并伴有结块。为了获得细小且均匀的陶瓷粉体, 需将结块用研钵磨成粉, 然后再次进行球磨。球磨的条件与步骤(2)基本相同, 时间设定为 8 h, 这是由于步骤(4)使得发生反应的原料中具有尺寸较大的颗粒。

(6)烘干: 同步骤(3)。

(7)造粒压片: 造粒就是取步骤(6)获得的粉末放入研钵中, 加入 5 wt.% PVA (聚乙烯醇)水溶液进行充分地研磨混合, 以改善陶瓷粉体的流动性和增强粉末颗粒之间的粘合力, 这有利于压片成型。完成造粒后, 使用电子天平(AUY-120)称量 0.3 g 左右的粉末放入直径为 10 mm 的精密模具中, 使用合适的压力条件压制成厚度约为 1.0 mm 的圆片生坯。

(8)烧结: 烧结的目的是获得致密的陶瓷块体。具体步骤为: 将步骤(7)所得的圆片生坯堆叠在干净的 Al_2O_3 坩埚盖上, 并用相对应的陶瓷粉体进行包覆。然后将坩埚倒扣在坩埚盖上, 并放入高温马弗炉(KSL-1400X-A1, 合肥科晶)中。

以 2 °C/min 升温至 600 °C 并保温 2 小时以排除 PVA 后，继续以 5 °C/min 升温加热至烧结温度，具体的烧结温度和保温时间取决于成分。保温结束后，进行炉冷。

2.3 表征方法

2.3.1 结构表征

(1) X 射线衍射分析

采用 X 射线衍射仪 (Bruker D8 Advanced Diffractometer, 德国 Bruker 公司), 测试靶材选用 Cu 靶($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 在 40 mA 的电流和 40 kV 的电压条件下, 在 $5^\circ \sim 90^\circ$ 的角度范围内以 $6^\circ/\text{min}$ 进行扫描。

(2) Raman 光谱分析

在该项测试之前, 样品需要进行表面抛光处理。测试样品准备工作完成后, 采用 Raman 光谱仪 (RENISHAW inVia Raman Microscope, 英国), 室温下在抛光陶瓷片表面上收集 Raman 光谱, 激发光源波长为 532 nm, 测试波长为 $100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 。

(3) 场发射扫描电子显微镜分析

在该项测试之前, 样品需要进行表面处理 (抛光和热腐蚀)。由于陶瓷样品本身不导电, 还需要采用离子溅射仪 (SBC-12, 北京中科科仪股份有限公司) 对样品抛光表面进行喷金处理, 喷金时间为 2 min。测试样品准备工作完成后, 采用场发射扫描电子显微镜 (Hitachi S-4800, 日本日立公司), 电流和电压分别设置为 $10 \mu\text{A}$ 和 5 kV, 对样品微观形貌和晶粒形态进行观察和拍摄。最后, 通过 Nano Measurer 软件测量样品所有晶粒的尺寸大小。

2.3.2 性能测试

(1) 介电测试

测试之前, 需要将测试的样品上下两面用砂纸打磨光滑且两面平行, 然后均匀地涂满银浆, 放入高温马弗炉 (KSL-1400X-A1, 合肥科晶) 中以 600 °C 保温 30 min (升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$), 从而获得两面全电极的测试样品。利用电子游标卡尺记录测试样品的厚度和直径, 以便于测试时填写相关参数。测试样品准备工作完成后, 采用高低温介电测试系统 (HCT-1821, 上海同果智能科技有限公司) 在 $-100 \sim 350^\circ\text{C}$ 范围内测试试样的介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan\delta$)随着温度变化的数据。

(2) 铁电测试

测试之前，将测试样品用砂纸打磨至厚度为 0.1 mm 左右，然后用银浆均匀地涂满陶瓷圆片的一面，在陶瓷片的另一面做几个直径为 2 mm 的小银电极，烧银条件同 2.3.3 小节所述，从而获得测试样品。利用电子游标卡尺记录测试样品的厚度和银电极的面积，以便于测试时填写相关参数。测试样品准备工作完成后，采用铁电测试分析仪（Multi Ferroic II，美国 Radiant Technology 公司）在 10 Hz 频率和不同外加电场下测试陶瓷样品的极化强度随外加电场变化。

(3)充放电测试

测试之前，测试样品的预处理工作与铁电测试所描述的方法完全一致。测试样品准备工作完成后，采用电介质充放电测试系统（CDF-003，上海同果智能科技有限公司）测试室温、不同外加电场条件下以及在同一电压、不同温度条件下的过阻尼曲线和欠阻尼曲线。

第 3 章 $(1-x)(0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.35\text{SrTiO}_3)-x(0.85\text{BaTiO}_3-0.15\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)$ 陶瓷的制备与性能研究

3.1 引言

钛酸铋钠($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, BNT)具有高带隙宽度($E_g \approx 3.02 \text{ eV}$)、高居里温度($T_c \approx 320^\circ\text{C}$)和高自发极化($P_s > 42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)等优点, 但低击穿电场($E_b \approx 100 \text{ kV}/\text{cm}$)和较差的温度稳定性等缺陷限制了 BNT 的应用范围^[106,110,111]。线性电介质材料 SrTiO_3 (ST)具有低居里温度($T_c \approx -250^\circ\text{C}$)和大击穿电场($E_b > 200 \text{ kV}/\text{cm}$), ST 的加入可以将 BNT 的 T_m (对应于最大相对介电常数的温度)向室温方向调控并提高 BNT 的 E_b 。同时, 加入 ST 可以增加 BNT 中 A 位离子的成分紊乱程度, 破坏铁电畴的长程有序并形成极性纳米微区(PNRs), 并在一定掺杂比例范围内形成准同型相界(MPB)^[79,80]。在构成 MPB 组分比例范围内, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 (BNT-ST)在较低的外加电场下可以获得较高的最大极化($P_{\max}$), 这些因素有利于储能性能的进一步提升。但 BNT-ST 二元固溶体^[80,112,113]仍然存在剩余极化(P_r)大、矫顽场(E_c)大的问题, 这限制了它的储能性能的提升。

研究结果表明, 相比于处于 MPB 组分的 $0.75\text{BNT}-0.25\text{ST}$ 陶瓷, $0.65\text{BNT}-0.35\text{ST}$ 陶瓷具有更高的 E_b , 尽管它是以牺牲 $P_{\max}$ 为条件的。近年来, 为了弥补这种 $P_{\max}$ 的损失, 大量研究通过添加修饰剂 $\text{Bi}(\text{M}_1\text{M}_2)\text{O}_3$ ($\text{M}_1 = \text{Li}^+$ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等; $\text{M}_2 = \text{Zr}^{4+}$ 、 Hf^{4+} 、 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 等)掺杂改性 BNT-ST^[28,89-93,102,109,114-116]来进一步改善介电弛豫特性并提高 E_b , 同时由于 Bi^{3+} 的大离子极化率和 Bi-O 轨道杂化而保持高 $P_{\max}$ 。通过在铁电陶瓷中掺杂 $\text{Bi}(\text{M}_1\text{M}_2)\text{O}_3$ 来进一步提升其 E_b , 由于 Bi^{3+} 离子的孤对电子 $6s^2$ 构型可以极大地抑制其 P_r , 从而获得增强的储能性能。例如, 在 $0.90(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3-0.10\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷中, 通过提高 E_b 和延迟极化饱和的协同作用, 获得了 $8.46 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的高可恢复储能密度(W_{rec}), 并在 $522 \text{ kV}/\text{cm}$ 的外加电场下获得了 85.9% 的优异储能效率(η)^[92]。类似地, 在 $0.88(0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.35\text{SrTiO}_3)-0.12\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷中实现了 $5.59 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的高 W_{rec} 和 85.3% 的出色 η ^[93]。而 $0.9(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3-0.1\text{BiMg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_3$ 陶瓷可以在 $405 \text{ kV}/\text{cm}$ 的外加电场下获得 $6.68 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的 W_{rec} 和 89.1% 的 η ^[28]。以上

研究表明,通过加入 $\text{Bi}(\text{M}_1\text{M}_2)\text{O}_3$ 掺杂改性 0.65BNT-0.35ST 陶瓷来进一步改善其储能性能是一种有效的策略。

BNT 与 $\text{BT}(\text{BaTiO}_3)^{[117-122]}$ 、 $\text{ST}^{[79,80,123,124]}$ 均分别可以形成 MPB,从而获得高 $P_{\max}$ 。有趣的是,有研究表明 BNT-ST-BT 三元固溶体在处于非 MPB 时,在 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 范围内出现短程偶极弛豫,这将有利于弛豫行为的提高^[125]。根据报道,($1-x$) BaTiO_3 - $x\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 陶瓷在 $x = 0.2$ 时具有良好的介电温度稳定性(温度范围为 $-50 \sim 300^\circ\text{C}$),而它的 E_b 和 ρ (电阻率)在 $x = 0.15$ 时达到最大值,分别为 287.7 kV/cm 和 $1.533 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}^{[20]}$ 。为了弥补 0.65BNT-0.35ST(BS)陶瓷的 $P_{\max}$ 损失,同时进一步提高其 E_b 和介电温度稳定性。按照图 3-1 的调控策略,本研究在 BS 陶瓷中引入具有高 E_b 和高 ρ 的 0.85BaTiO_3 - $0.15\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ (BB)组分,采用固相反应法制备了一系列具有不同成分比例的 $(1-x)(0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $0.35\text{SrTiO}_3)$ - $x(0.85\text{BaTiO}_3$ - $0.15\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3)$ (($1-x$)BS- x BB)单相固溶体陶瓷,并系统地研究了产物的相组成、微观结构以及介电性能、铁电性能的变化规律,最后对陶瓷片的充放电性能进行了测试。

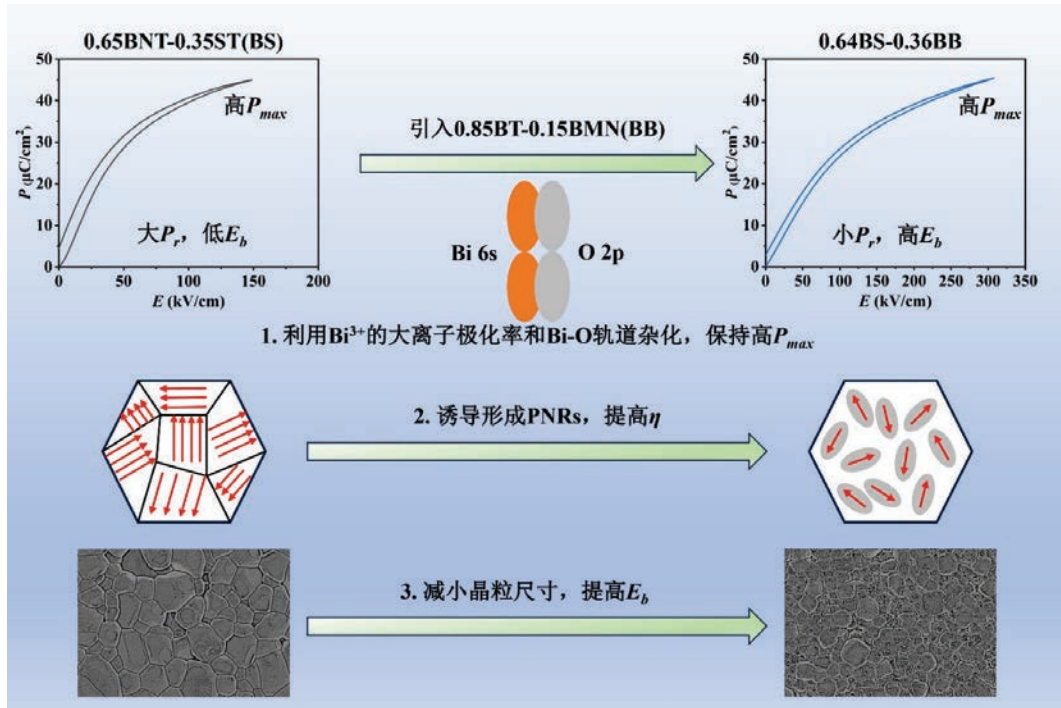


图3-1 BS 陶瓷储能性能调控策略示意图

Fig. 3-1 Schematic diagram of BS ceramic energy storage performance regulation strategy

3.2 结果与讨论

3.2.1 微观结构

图 3-2 为 $(1-x)\text{BS}-x\text{BB}$ ($x = 0.00, 0.30, 0.36, 0.42$) 陶瓷样品在 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 范围内的 X 射线衍射谱。根据 BNT 的典型衍射峰(PDF #89-3109)^[126], 所有不同组成比例的陶瓷样品均为单一的钙钛矿相结构, 没有检测到第二相, 表明 BB 全部进入 BS 陶瓷的晶格中。从图 3-2(b)中放大的(200)衍射峰可以看出, 随着 BB 含量的增加, (200)衍射峰向更低的角度移动。这种现象可利用布拉格方程(3-1)进行解释^[88,95]:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (3-1)$$

式中, n 为衍射级数 (一般取 1), d 为晶面间距, θ 为入射角, λ 为 X 射线波长。由布拉格方程可知, $\sin \theta$ 与 d 成反比。这里是由于在 A 位离子半径较小的 Bi^{3+} ($1.38\text{\AA}$, CN = 12)、 Na^{+} ($1.39\text{\AA}$, CN = 12)、 Sr^{2+} ($1.44\text{\AA}$, CN = 12)被离子半径较大的 Ba^{2+} ($1.61\text{\AA}$, CN = 12)取代以及在 B 位离子半径较小的 Ti^{4+} ($0.605\text{\AA}$, CN = 6)被离子半径较大的 Mg^{2+} ($0.72\text{\AA}$, CN = 6)、 Nb^{5+} ($0.64\text{\AA}$, CN = 6)取代, 使得 d 增大, 表现为晶胞体积膨胀, 导致衍射峰向更低的角度移动。

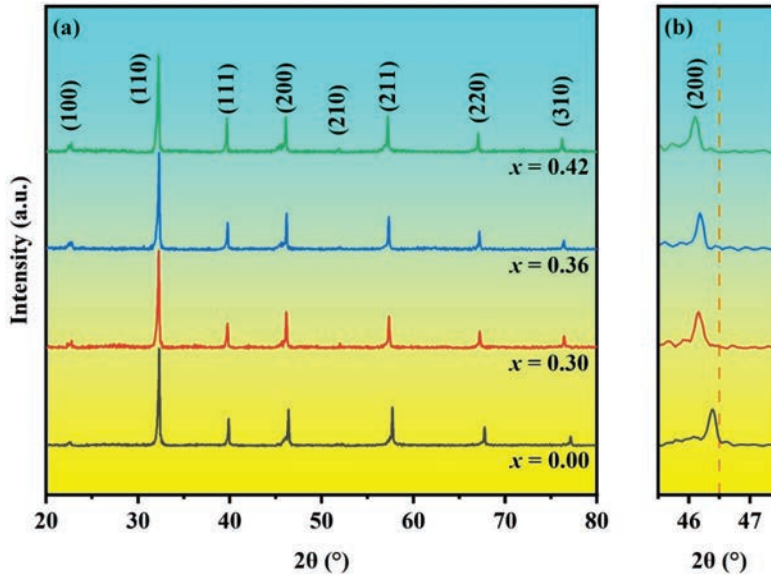


图3-2 $(1-x)\text{BS}-x\text{BB}$ 陶瓷样品的 XRD 图

Fig. 3-2 The XRD patterns of all $(1-x)\text{BS}-x\text{BB}$ ceramic samples

为了表征陶瓷样品的局域结构变化, 在室温下测试了 $(1-x)\text{BS}-x\text{BB}$ 陶瓷样品的 Raman 光谱, 如图 3-3 所示。在 $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 的低波数区域, 对应的 Raman 峰 (ν_1 和 ν_2) 与钙钛矿结构中 A 位阳离子的振动有关, 包括 Bi^{3+} 、 Na^{+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 阳离子。Raman 光谱表现出一个明显的变化, 即 200 cm^{-1} 以下与 A 位阳离子

振动相关的特征峰的相对强度随着 BB 添加量 x 的增加而增强, 表明 A 位无序程度增加^[66]。在波数 $200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 区域的两个 Raman 峰 (ν_3 和 ν_4) 源自 B-O 键振动, 包括 Ti^{3+} 、 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 阳离子, 这通常被认为对钙钛矿系统的介电性能有影响^[127]。 $400 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰 (ν_5 和 ν_6) 与钙钛矿结构材料中的氧八面体 BO_6 振动有关。随着 BB 添加量 x 的增加, 对应于 B-O 键振动和 BO_6 八面体振动的 Raman 峰变宽。这可归因于以下两点: (1) 多个阳离子占据 A 位和 B 位的价态不匹配引起的高度局部无序^[76]; (2) 局部随机场和晶格膨胀引起的 BO_6 八面体扭曲^[56,92]。这种现象表明阳离子在晶体中无序性增强^[103,128], 同时表明遍历弛豫状态是通过添加非极性相形成的^[92]。Raman 光谱的波数差异表明 BB 的添加增加了陶瓷 BO_6 八面体的局部结构各向异性^[28]。当 BB 含量增加时, TiO_6 八面体振动峰向较低波数移动, 这意味着晶胞的极性降低^[5,51,86,103], 有利于延迟极化饱和, 进而提高 W_{rec} ^[51]。从获得的 XRD 和 Raman 光谱可以得出结论, BB 的添加提高 BS 成分无序程度, 这是打破铁电畴的长程有序和产生 PNRs 的关键因素^[105], 有利于改善储能性能。

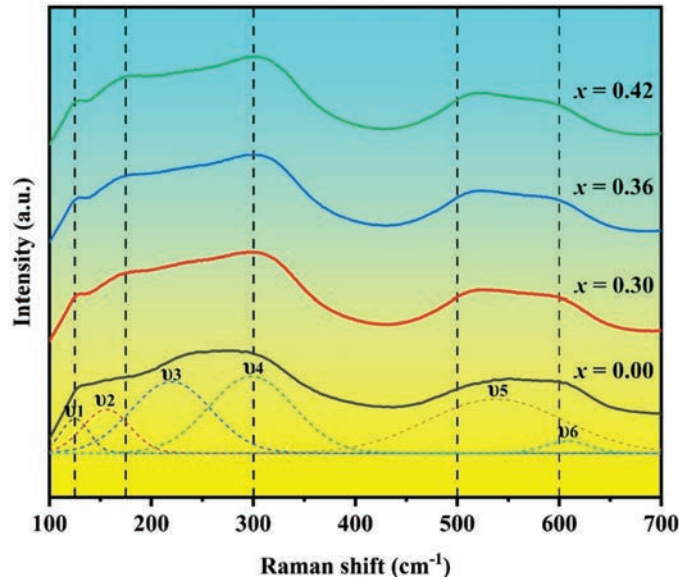


图3-3 (1-x)BS-xBB 陶瓷样品的 Raman 光谱

Fig. 3-3 Raman spectra of all (1-x)BS-xBB ceramic samples

通过扫描电镜观察到(1-x)BS-xBB 陶瓷样品的表面形貌如图 3-4 所示。我们可以清晰地看到, 所有不同组成比例的陶瓷样品的微观结构都具有清晰的晶界, 并且加入 BB 后, 陶瓷样品晶粒尺寸明显降低。图 3-5 为(1-x)BS-xBB 陶瓷样品的晶粒尺寸分布情况, 红色的拟合曲线表明陶瓷样品的晶粒尺寸分布服从正态分布。对于 $x = 0.00$ 、 0.30 、 0.36 、 0.42 组分陶瓷样品, 它们的平均晶粒尺寸(AGS)

分别为 $1.39\ \mu\text{m}$ 、 $0.77\ \mu\text{m}$ 、 $0.71\ \mu\text{m}$ 、 $0.72\ \mu\text{m}$ 。AGS 的降低说明引入 BB 到 BS 晶格中，可以细化晶粒。由于小晶粒尺寸代表更多的晶界，这可以提高电阻率并捕获更多的电荷载流子以形成局部势垒，从而增强陶瓷样品的 E_b 来提高 $W_{rec}^{[128]}$ 。此外， $x = 0.42$ 组分陶瓷样品的 AGS 略微增大，这可能与较高的烧结温度有关。

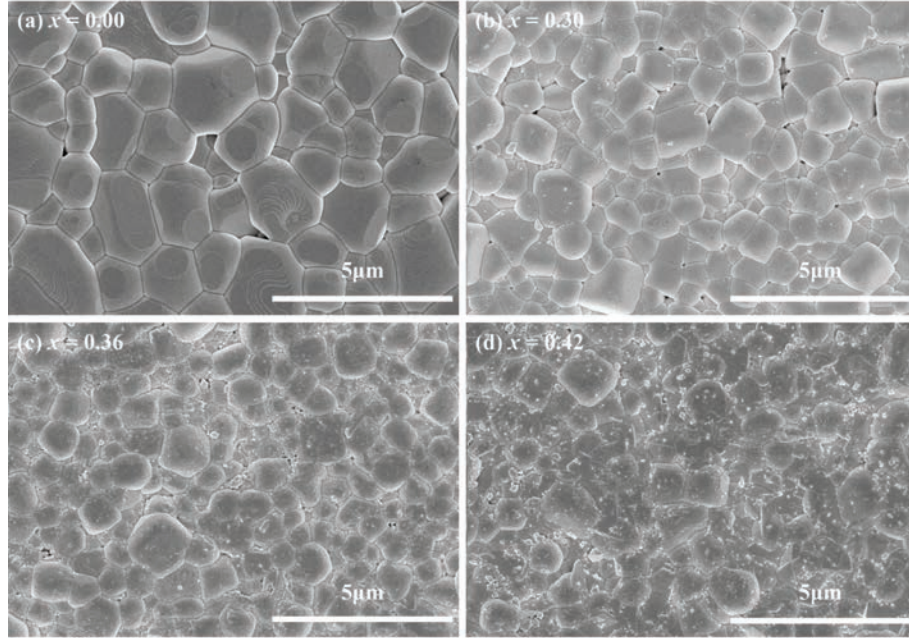


图3-4 (1-x)BS-xBB 陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 3-4 SEM images of all (1-x)BS-xBB ceramic samples

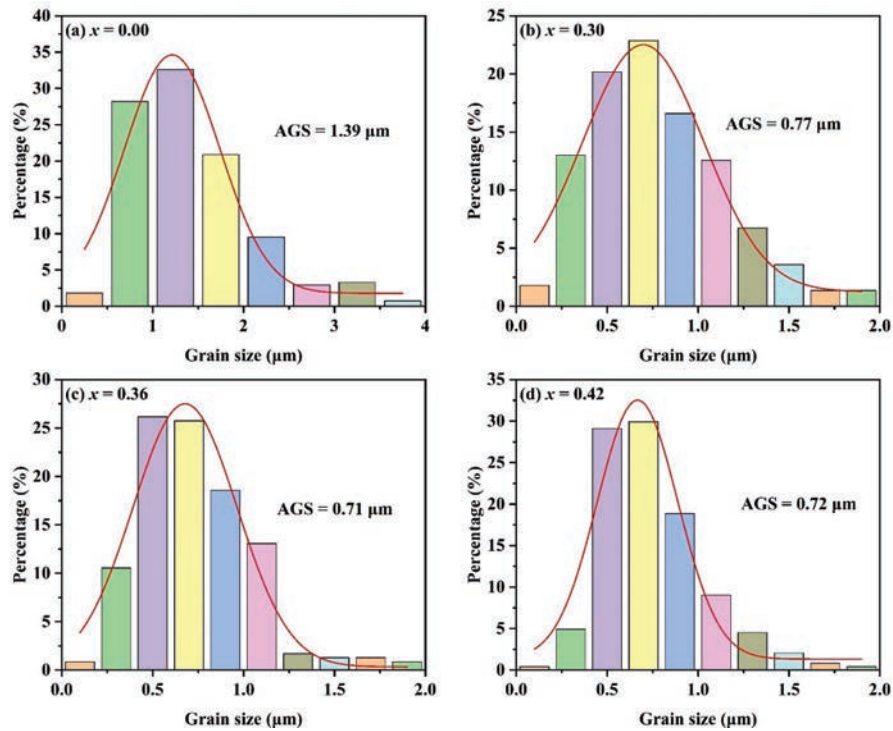


图3-5 (1-x)BS-xBB 陶瓷样品的晶粒分布图

Fig. 3-5 Grain distribution diagram of all (1-x)BS-xBB ceramic samples

3.2.2 介电性能

图 3-6 展示了(1-x)BS-xBB 陶瓷样品在 1 kHz、10 kHz、100 kHz 和 1 MHz 的频率下测得的相对介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan\delta$)值在-100 ~ 350 °C 温度范围内的变化情况。当 $x \geq 0.30$ 时,所有的(1-x)BS-xBB 陶瓷样品的介电温谱曲线都有一个较宽的峰肩,这表明 BB 的加入使得陶瓷样品具有更好的温度稳定性。在室温附近,所有不同组成比例的陶瓷样品中都观察到频率色散现象。即随着频率的增加, ϵ_m (ϵ_r 的最大值)逐渐减小, $\tan\delta$ 的最大值逐渐增加, T_m (ϵ_m 处对应的温度)向更高的温度方向移动,这种现象是弛豫铁电体的典型特征。所有不同组成比例的陶瓷样品的 $\tan\delta$ 在测试温度范围内均小于 0.2,尤其在高温范围下, $\tan\delta$ 远远小于 0.1。当 $\tan\delta$ 越低,表明以热量形式损失的能量越少,有利于降低陶瓷材料用于储能时发生热击穿的可能性^[41,90,129]。

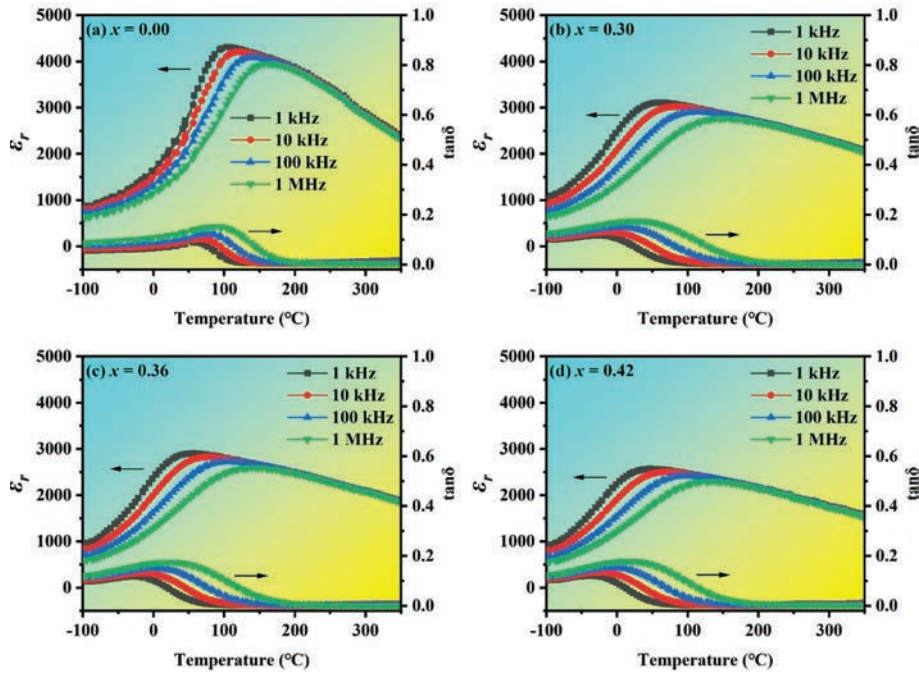


图3-6 不同频率下, (1-x)BS-xBB 陶瓷样品的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与温度的关系

Fig. 3-6 Temperature dependence of ϵ_r and $\tan\delta$ for (1-x)BS-xBB ceramic samples at different frequencies

对于(1-x)BS-xBB 陶瓷,取频率为 1 kHz 下的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与温度的关系进行比较,结果如图 3-7(a)和(b)所示。引入 BB 可以有效降低陶瓷样品的 ϵ_r 并将 T_m 迁移至室温范围。随着 BB 添加量 x 的增加,陶瓷样品的 ϵ_r 峰值降低, T_m 和对应的 $\tan\delta$ 峰逐渐向室温方向移动。较低的 ϵ_r 有利于提高 E_b , 拓宽的 T_m 峰有利于提高陶瓷材料的温度稳定性。如图 3-7(c)所示,为了分析 BB 含量对陶瓷样品的 ϵ_r 温

度稳定性的影响,本研究选择 150 °C作为参考温度,通过公式(1-3)计算出(1-x)BS-xBB 陶瓷样品的电容温度系数($TCC = \Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}$)。如图 3-7(d)所示,引入 BB 后,陶瓷样品符合 $|\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}| \leq 15\%$ 要求的温度区间显著变宽,达到 EIA Z9R 标准(当 $|\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}| \leq 15\%$ 时,温度区间为 10 ~ 200 °C,该标准详见表 3-1),表明(1-x)BS-xBB 系列陶瓷样品具有在较高温度下实际应用的潜力。

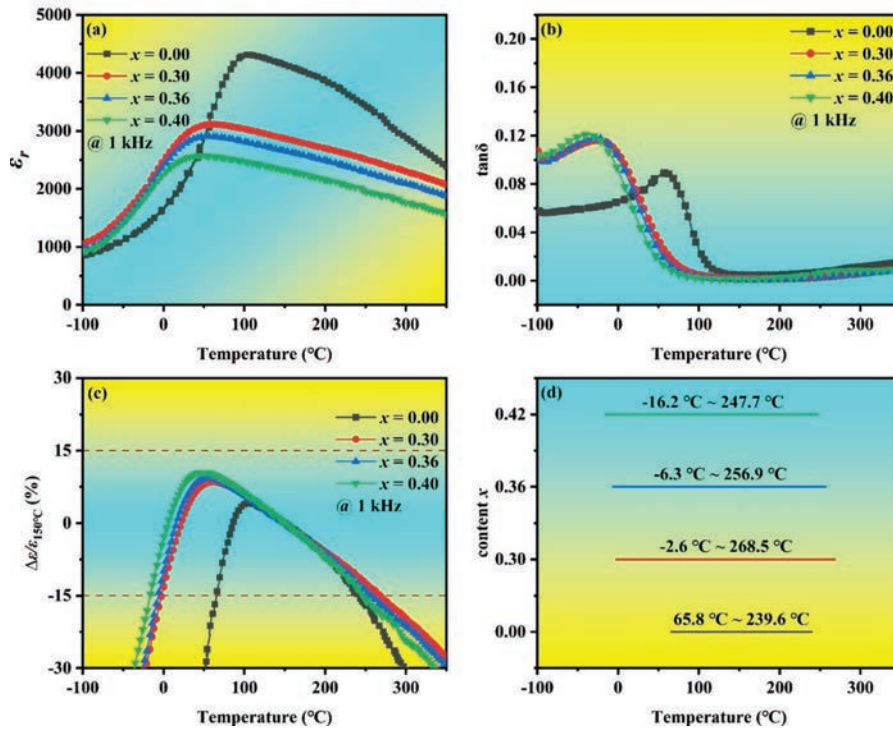


图3-7 在 1 kHz 频率下, (1-x)BS-xBB 陶瓷样品的(a) ϵ_r 、(b) $\tan\delta$ 和(c) $\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}$ 与温度的关系以及(d)符合 $|\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}| \leq 15\%$ 要求的温度区间

Fig. 3-7 (a) ϵ_r , (b) $\tan\delta$, and (c) $\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}$ versus temperature for (1-x)BS-xBB ceramic samples at a frequency of 1 kHz and (d) temperature intervals that meet the required of $|\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}| \leq 15\%$

表3-1 美国电子工业协会(EIA)标准 (II 类陶瓷电容器)

Tab. 3-1 Electronic Industries Association of America (EIA) standards (Class II ceramic capacitors)

下限温度(°C)	代码	上限温度(°C)	代码	变化率(%)	代码
+10	Z	+45	2	±1.0	A
-30	Y	+65	4	±1.5	B
-55	X	+85	5	±2.2	C
		+105	6	±3.3	D
		+125	7	±4.7	E
		+150	8	±7.5	F
		+200	9	±10	P
				±15	R
				±22	S

下限温度(°C)	代码	上限温度(°C)	代码	变化率(%)	代码
				-33 ~ +22	T
				-56 ~ +22	U
				-82 ~ +22	V

注释：美国电子工业协会(EIA)标准采用“字母+数字+字母”这种代码形式来表示 II 类陶瓷电容器的电容温度系数(TCC)。以 Z9R 为例：Z 代表电容工作温度下限为+10 °C；9 代表电容工作温度上限为+200 °C；R 代表电容值在温度范围内的变化率为±15%。

3.2.3 铁电性能

为了表征陶瓷样品的储能性能，选用(1-x)BS-xBB 陶瓷样品在 150 kV/cm 外加电场下的 P - E 曲线以及相对应的可恢复储能密度(W_{rec})、总储能密度(W_{tot})、储能效率(η)进行比较。如图 3-8(a)所示，可以清晰地观察到，随着 BB 添加量 x 的增加，(1-x)BS-xBB 陶瓷样品获得的 P - E 曲线变得更加纤细，这说明 $x \geq 0.30$ 组分陶瓷样品具有增强的弛豫行为和更高的 η ，这与图 3-8(b)中的结果相一致。(1-x)BS-xBB 陶瓷样品的铁电性随着 BB 添加量 x 的增加逐渐减弱，这归因于增强的局域结构无序性^[108]。由图 3-8(b)可知，在 150 kV/cm 的外加电场下，随着 BB 添加量 x 的增加，(1-x)BS-xBB 陶瓷样品的 W_{rec} 先增大后减小（在 $x = 0.36$ 时达到峰值 1.88 J/cm³），而相对应的 η 逐渐递增，并且 $x \geq 0.30$ 组分陶瓷样品的 η 均在 90% 以上，其中 $x = 0.42$ 组分陶瓷样品具有最佳的储能效率($\eta > 95\%$)。

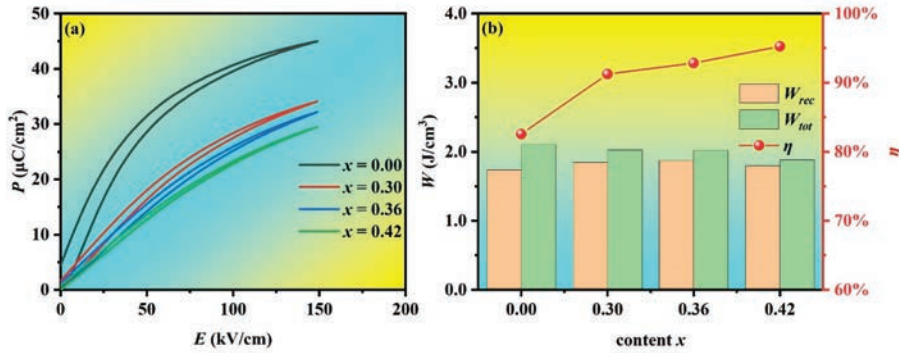


图3-8 在 150 kV/cm 的外加电场下，(1-x)BS-xBB 陶瓷样品的(a) P - E 曲线以及(b)其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值

Fig. 3-8 (a) P - E curves and (b) W_{rec} , W_{tot} , and η values of (1-x)BS-xBB ceramic samples under an applied electric field of 150 kV/cm

在更高的外加电场下，(1-x)BS-xBB 陶瓷样品的 P - E 曲线以及其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 和 η 随着 BB 添加量 x 增加的变化趋势如图 3-9 所示。其中， $x = 0.36$ 组分陶瓷样品的 E_b 最高（达到 310 kV/cm），这可能归因于其具有最小的 AGS^[34]。由于大的极化差值($\Delta P = P_{max} - P_r = 42.64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)和高击穿电场($E_b = 310 \text{ kV}/\text{cm}$)的共同作用，使得 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品获得纤细 P - E 环和良好的储能性能($W_{rec} =$

4.24 J/cm³, $W_{tot} = 4.68 \text{ J/cm}^3$, $\eta = 90.60\%$)。此外, 0.58BS-0.42BB 陶瓷样品由于低的剩余极化($P_r = 1.34 \mu\text{C/cm}^2$), 获得了更高的储能效率($\eta = 94.41\%$), 同时获得了较好的储能密度($W_{rec} = 4.05 \text{ J/cm}^3$, $W_{tot} = 4.29 \text{ J/cm}^3$)。

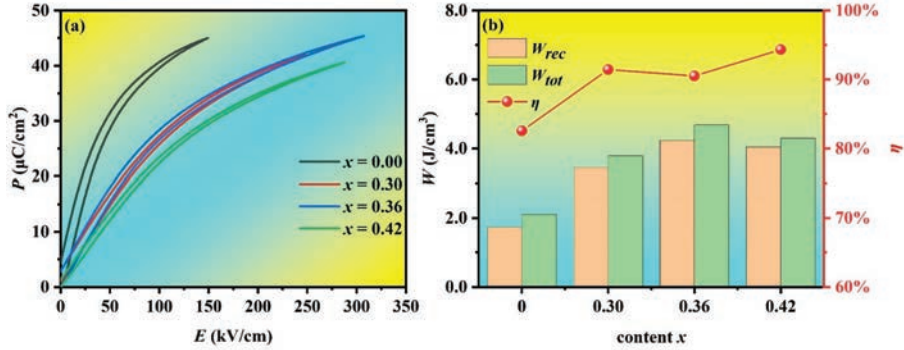


图3-9 不同外加电场下, (1-x)BS-xBB 陶瓷样品的(a) P - E 曲线以及(b)其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值

Fig. 3-9 (a) P - E curves and (b) W_{rec} , W_{tot} , and η values of (1-x)BS-xBB ceramic samples with different applied electric field

在实际应用中储能陶瓷材料需要满足不同使用环境下的长期使用要求, 这就要求介电陶瓷材料具有良好的温度稳定性和频率稳定性。因此, 在变温变频条件下测试(1-x)BS-xBB 陶瓷样品的 P - E 曲线。图 3-10 展现了 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品在 210 kV/cm 外加电场下不同温度(20 ~ 120 °C)和频率(1 ~ 100 Hz)范围内的 P - E 曲线以及相对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 和 η 。可以看出, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品在测试频率和温度范围内始终保持细长的 P - E 环路。随着频率从 1 Hz 增加到 100 Hz, 其 η 虽然略有下降, 但始终保持在 88.75%以上。值得注意的是, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品在 1 ~ 100 Hz 的频率范围内表现出出色的频率稳定性 ($\Delta W_{rec} < 6.5\%$, $\Delta \eta < 2.5\%$, 该结果根据变化率公式(1-8)和(1-9)计算所得)。随着温度从 20 °C 升高到 120 °C, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品的 W_{rec} 从 2.72 J/cm³ 略微降低到 2.70 J/cm³, 并且其 η 始终保持在 90.4%以上。通过变化率公式(1-8)和(1-9)计算, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品在 20 ~ 120 °C 的温度范围内的储能变化率为 $\Delta W_{rec} < 2.7\%$, $\Delta \eta < 0.9\%$ 。综上可以发现, 本项目制备的 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品在较宽的频率和温度范围内均表现出良好的稳定性。

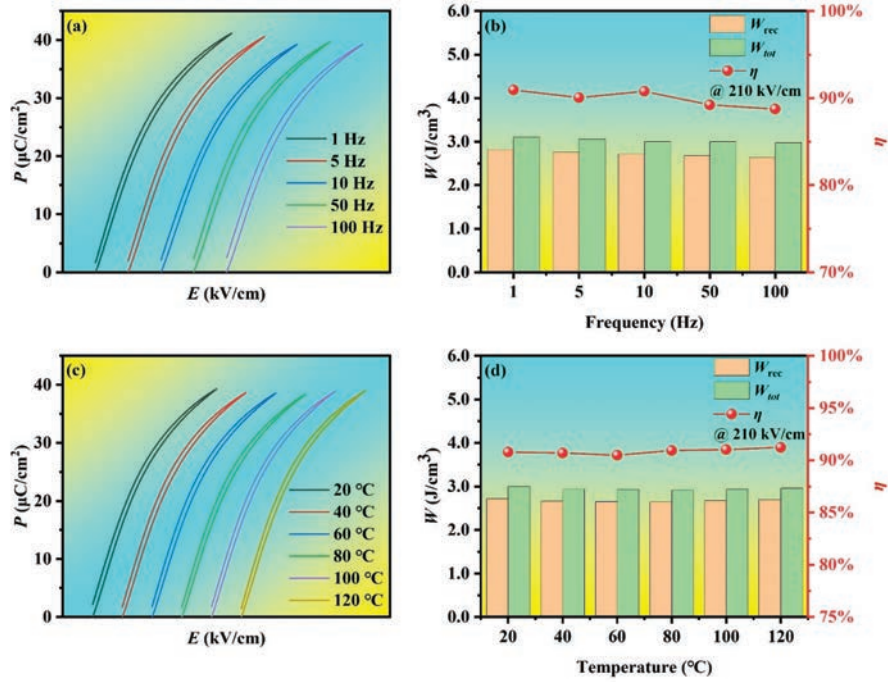


图3-10 在 210 kV/cm 的外加电场下, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品的(a)和(c) P - E 曲线, 以及(b)和(d) W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 与测量频率和温度的关系

Fig. 3-10 (a) and (c) P - E curves, and (b) and (d) W_{rec} , W_{tot} , and η versus measured frequency and temperature for 0.64BS-0.36BB ceramic samples under an applied electric field of 210 kV/cm

3.2.4 充放电性能

介电陶瓷材料的充放电特性对于评估其储能能力至关重要, 并且脉冲充放电行为在实际应用中起着重要作用。脉冲功率器件的最大优势在于其超高的功率密度, 根据实际应用需求, 使用阻容电路对 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品分别进行了室温和变温条件下的充放电性能测试, 结果分别如图 3-11 和 3-12 所示。在两种不同的负载下, 随着外加电场增加, 电流峰值(I_{max})逐渐增加。如图 3-11(a)所示, 随着外加电场从 100 kV/cm 增加到 200 kV/cm, I_{max} 从 4.5 A 增加到 8.17 A。图 3-11(b)显示了在 100 ~ 200 kV/cm 外加电场下记录的放电能量密度(W_{dis})随外加电场的变化。在 200 kV/cm 的外加电场下, W_{dis} 达到 $2.4 \text{ J}/\text{cm}^3$ 。需要指出的是, 在相同外加电场下, 根据充放电曲线计算的 W_{dis} 低于根据 P - E 回路计算的 W_{rec} 。这可能归因于以下几点原因: (1)动态充放电测量机制不同于静态 P - E 测量机制, 充放电测试的等效串联电阻(ESR)在充放电过程中产生焦耳热^[41,130]; (2)充放电方法中的高频和电场导致畴钉位, 畴不能快速切换以响应外加电场, 从而产生比 P - E 测试方法更大的损耗^[90,110]; (3)在高频下, 粘性力会捕获畴壁, 从而阻止它们对较高频率下的能量密度做出贡献^[41]。电流在峰值后随时间迅速衰减, 放电速率

由 $t_{0.9}$ (图 3-11(b)中的虚线) 表征, 它表示样品释放 90% 的存储能量所需的时间, 可用于评估陶瓷样品的能量释放速率。结果表明, 在 200 kV/cm 的外加电场下, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品单次放电过程可在 156.8 ns 内完成。这表明脉冲电流方式可以在短时间内释放能量, 这种快速放电归因于弛豫特性和低滞后极化响应^[131]。在欠阻尼模式下, 放电电流波形随时间振荡。经过几个振荡周期后释放的电流不断衰减到零, 这意味着样品在不同外加电场下呈现出非常标准的欠阻尼振荡波形曲线。此外, I_{max} 与所施加的电场强度成正比。如图 3-11(c)所示, 随着外加电场从 100 kV/cm 增加到 200 kV/cm, I_{max} 从 14.17 A 增加到 23.83 A。图 3-11(d) 显示了 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品在 100 ~ 200 kV/cm 外加电场下记录的电流密度 (C_D) 和功率密度 (P_D) 随着外加电场的变化。在 200 kV/cm 的外加电场下, C_D 和 P_D 分别达到 1348.8 A/cm² 和 134.88 MW/cm³。以上结果证明了这项工作中的 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品表现良好的充放电性能。

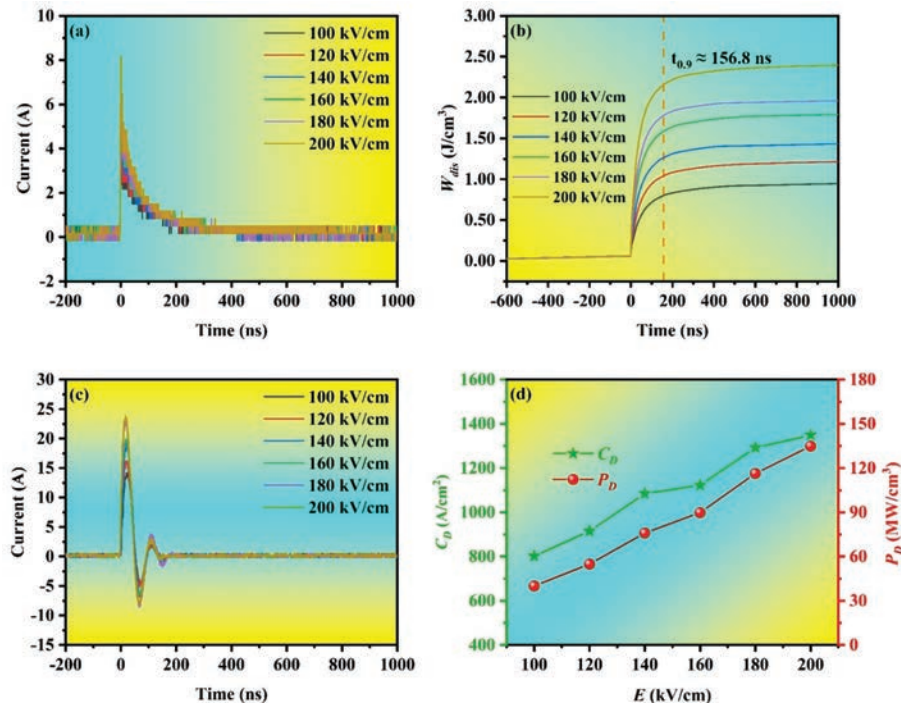


图3-11 不同外加电场下, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品的(a)过阻尼脉冲放电电流曲线; (b) W_{dis} 随时间的变化; (c)欠阻尼脉冲放电电流曲线; (d) C_D 和 P_D 随外加电场的变化

Fig. 3-11 (a) overdamped pulse discharge current profiles; (b) W_{dis} versus time; (c) underdamped pulse discharge current profiles; and (d) C_D and P_D versus applied electric field for 0.64BS-0.36BB ceramic samples under different applied electric fields

实际使用过程中, 脉冲功率电子设备常常需要在高温下运行。因此, 有必要进一步研究在不同温度下的脉冲性能。选择在 20 ~ 120 °C 的温度范围内研究

0.64BS-0.36BB 陶瓷样品在过阻尼和欠阻尼模式下的脉冲充放电行为, 图 3-12 展示了 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品在 160 kV/cm 的外加电场下的放电电流波形、 I_{max} 、 W_{dis} 、 $t_{0.9}$ 、 C_D 和 P_D 的结果。随着温度的升高, I_{max} 基本保持稳定。并且温度升高对放电过程的速率影响不大, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品在 160 kV/cm 的外加电场下均可以在 141.8 ns 内完成。图 3-12(b)展示了 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品在 160 kV/cm 的外加电场下的 W_{dis} 随温度变化趋势, 在 20~120 °C 的温度范围内 W_{dis} 保持在 $1.90 \pm 0.10 \text{ J/cm}^3$ 。值得一提的是, 随着温度的升高, W_{dis} 值有所增加, 说明该系列陶瓷电容器更适合 100 °C 左右高温环境下的储能应用。对于储能器件来说, 稳定的 C_D 和 P_D 有利于在相对较宽的温度范围内工作。如图 3-12(c)和(d)所示, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品的 C_D 和 P_D 在 20~120 °C 的温度范围和 160 kV/cm 的外加电场下分别保持在 $1263.91 \pm 141.48 \text{ A/cm}^2$ 和 $101.113 \pm 11.319 \text{ MW/cm}^3$ 。从获得的测试结果可以得出结论, 陶瓷样品表现出良好的充放电性能。

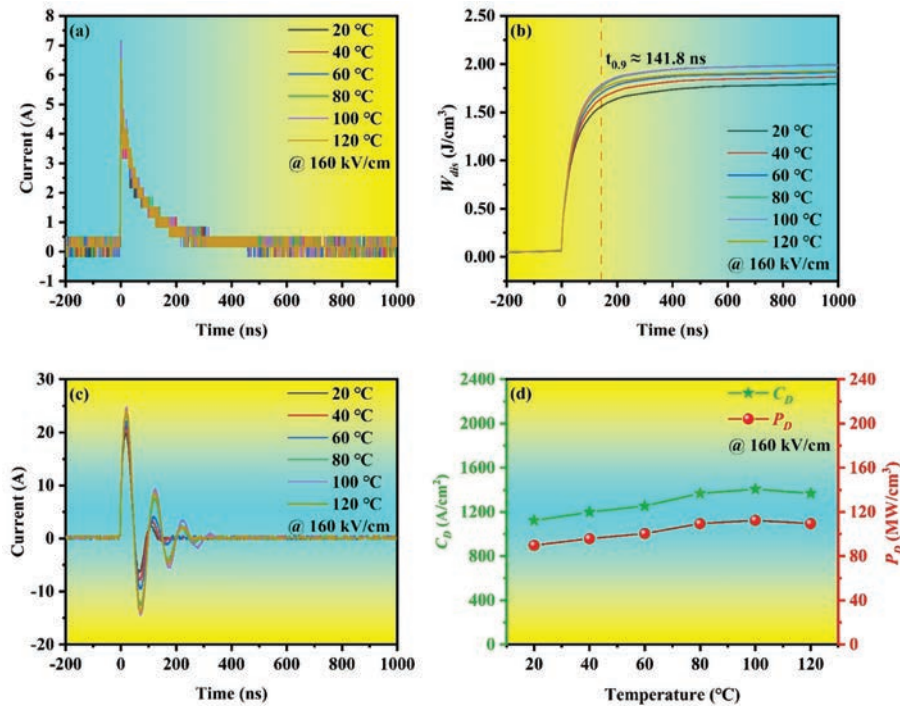


图3-12 不同温度下, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品的(a)过阻尼脉冲放电电流曲线; (b) W_{dis} 随时间的变化; (c)欠阻尼脉冲放电电流曲线; (d) C_D 和 P_D 随外加电场的变化

Fig. 3-12 (a) overdamped pulse discharge current profiles; (b) W_{dis} versus time; (c) underdamped pulse discharge current profiles; and (d) C_D and P_D versus applied electric field for 0.64BS-0.36BB ceramic samples at different temperatures

3.3 本章小结

本章采用固相烧结法制备了 $(1-x)(0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.35\text{SrTiO}_3)$ -

$x(0.85\text{BaTiO}_3-0.15\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)((1-x)\text{BS}-x\text{BB})$, $x = 0.00, 0.30, 0.36, 0.42$)陶瓷样品, 并对该陶瓷样品的微观结构、介电性能、铁电性能和充放电性能进行了系统探究。

(1)根据 XRD 分析结果, 所有 $(1-x)\text{BS}-x\text{BB}$ 陶瓷样品均具有单一的钙钛矿相结构, 表明 Ba、Mg、Nb 元素成功溶入 BS 陶瓷晶格。Raman 光谱显示特征峰相对强度的变化, 表明 A、B 位成分的无序度增加。SEM 图像显示, $(1-x)\text{BS}-x\text{BB}$ 陶瓷样品具有清晰的晶界, 并且 BB 的添加使得平均晶粒尺寸减小。

(2)引入 BB 降低了陶瓷样品的 ε_r 并提高了介电温度稳定性。 $x \geq 0.30$ 组分陶瓷样品表现出宽的 T_m 峰, 且均达到 EIA Z9R 标准, 表明 $(1-x)\text{BS}-x\text{BB}$ 陶瓷样品具有良好的介电温度稳定性。

(3) $P-E$ 曲线表明, $x \geq 0.30$ 组分陶瓷样品具有增强的弛豫行为和更高的 η 。 $x = 0.36$ 和 $x = 0.42$ 两种组分陶瓷样品分别表现出最高的 W_{rec} 和最高的 η 。其中, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品在 310 kV/cm 的外加电场下获得 4.24 J/cm³ 的 W_{rec} 和 90.60% 的 η , 并在 100 kV/cm 的外加电场下展现出出色的温度稳定性(20~120 °C, $\Delta W_{rec} < 2.7\%$, $\Delta \eta < 0.9\%$)和良好的频率稳定性(1~100 Hz, $\Delta W_{rec} < 6.5\%$, $\Delta \eta < 2.5\%$)。

(4)0.64BS-0.36BB 陶瓷样品在室温和 200 kV/cm 的外加电场下表现出良好的脉冲充放电性能, C_D 和 P_D 分别可以达到 1348.8 A/cm² 和 134.88 MW/cm³, 并且单次放电过程可在 156.8 ns 内完成。在 20~120 °C 温度范围和 160 kV/cm 外加电场下, 0.64BS-0.36BB 陶瓷样品的 W_{dis} 保持在 1.90 ± 0.10 J/cm³, C_D 和 P_D 分别保持在 1263.91 ± 141.48 A/cm² 和 101.113 ± 11.319 MW/cm³。

第 4 章 $(1-x)(0.75\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.25\text{SrTiO}_3)-x\text{CaTiO}_3$ 陶瓷的制备与性能研究

4.1 引言

据报道,含铅系列陶瓷材料的介电性能和压电性能在其成分接近准同型相界(MPB)时最好,此时能垒变小,低电场下很容易产生极化,因而具有相对较高的最大极化($P_{\max}$)^[132-134]。然而铅基陶瓷材料烧结过程中会挥发有毒气体,对环境和人类健康造成的不可逆转的破坏,开发高性能的无铅系列陶瓷已成为迫切的需求。与含铅系列陶瓷材料类似, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)基铁电陶瓷的介电性能和压电性能在接近 MPB 组分时达到最佳^[132-134]。大量研究结果表明, BaTiO_3 (BT)^[117-122]、 SrTiO_3 (ST)^[79,80,123,124]、 CaTiO_3 (CT)^[135]和 $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT)^[136-142]等均可以固溶到 BNT 中形成 MPB。

在所有的无铅储能陶瓷体系中,具 ABO_3 型钙钛矿结构的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)因其居里温度高(约 320 °C)、最大极化高($P_{\max} > 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)而受到广泛的研究^[40,41,110]。然而,由于 BNT 具有漏电流大、矫顽场高($E_c \sim 73 \text{ kV}/\text{cm}$)和剩余极化高($P_r \sim 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)等缺陷,直接利用 BNT 是困难的^[41,76,81]。BNT 的自发极化主要来自 A 位 Bi^{3+} 离子和 O^{2-} 的杂化,因为 Bi^{3+} 离子表现出与 Pb^{2+} 相似的电子对结构和孤对电子 $6s^2$ 构型^[51,143,144],由于 Bi^{3+} 的 2s 轨道和 O^{2-} 的 2p 轨道的强烈杂化,很容易产生较大的 $P_{\max}$ 。同时, Bi^{3+} 的 2s 轨道和 O^{2-} 的 2p 轨道的强烈杂化也会增加 P_r ,导致储能效率变低($\eta \leq 80\%$)^[115]。而且,铋和钠元素的挥发性往往导致 BNT 烧结行为较差。此外, Bi^{3+} 和 Na^+ 在烧结过程中挥发生成氧空位($\text{V}_\text{O}^\bullet$),会增加漏电流,降低电阻率(ρ),降低击穿强度(E_b),导致 B 位 Ti^{4+} 还原等一系列问题,从而降低 BNT 基陶瓷的储能性能^[76,145,146]。研究表明 SrTiO_3 (ST)改性的 BNT 陶瓷会同时引入 Sr^{2+} 和 Sr^{2+} 空位,有利于抑制 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 的存在,抑制晶粒长大,促进动态极性纳米微区(PNRs)的生成并提高弛豫行为^[57]。因此,线性电介质 ST 可以与 BNT 结合以改善其烧结行为。

BNT-ST 二元固溶体^[80,112,113]处于 MPB 组分时,由于 $R3c$ 相和 $P4bm$ 相共存,在较低的外加电场下可以获得较高的 $P_{\max}$ 。并且,由于加入具有低居里温度($T_c \approx$

-250 °C)和高 E_b 的线性电介质材料 ST 可以增加 BNT 陶瓷中 A 位离子的成分紊乱程度,破坏铁电畴的长程有序,导致 PNRs 的形成,这将有利于 BNT 的 E_b 提高。但 BNT-ST 二元陶瓷仍然存在 P_r 大、矫顽场(E_c)大的问题,这限制了它的储能性能的提升。对具有接近 MPB 组分的 BNT-ST 陶瓷进行掺杂改性,来克服 BNT 中固有的高 P_r 和大 E_c ,有望实现优异的储能性能。例如, Li 等人^[147]采用 $\text{AgNb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_3$ 对 $0.75\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.25SrTiO_3 陶瓷进行改性,以提高 E_b ,实现了较大的可恢复储能密度($W_{\text{rec}} = 3.6 \text{ J/cm}^3$)和储能效率($\eta = 80\%$)以及出色的温度和频率稳定性。

CaTiO_3 (CT)作为一种典型的线性电介质材料,具有低相对介电常数(ϵ_r)、低的介电损耗($\tan\delta$)、高电阻(ρ)、高击穿电场($E_b \approx 42 \text{ MV/cm}$)和线性 P - E 曲线等特征^[34,78,148]。CT 由于其几乎为零的 P_r 和低能量损失(W_{loss})而表现出高 η ^[32],但其独特的低 P_{max} 特性限制了使其在电子器件和电容器等领域的应用。据报道,CT 还具有 3.8 eV 的高禁带宽度^[34]。宽带隙材料中的电子很难从价带跃迁到导带,能够提高介质材料绝缘性能,降低了本征击穿的可能性,从而获得相对较高的 E_b 。例如, Jiang 等人^[31]在 BNT 中引入 CT,将材料的 E_b 提高至 455 kV/cm,并实现了 2.74 J/cm^3 的 W_{rec} 和 91% 的高 η 。同时,CT 的引入有效地降低 BNT 陶瓷的 T_m (最大相对介电常数处对应的温度),使得陶瓷在较宽温度范围(-100 ~ 136 °C)内表现出优异的温度稳定性。另外,根据 CaTiO_3 - SrTiO_3 二元体系的相图, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 体系中的物相为 Pnma($0 \leq x \leq 0.4$)、Bmmb($0.45 \leq x \leq 0.6$)、I4/mcm($0.65 \leq x \leq 0.9$)和 Pm3m($x > 0.95$),这复杂的物相结构使得该体系可以获得不同组成下的多种铁电态 (LDs、AFEs、RFEs 等)^[149,150]。例如, Zhao 等人^[151]制备的 $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 可以有效地消除氧空位,降低电导率和漏电流,从而导致 E_b 增强,获得了 97.6% 的超高 η 。

通过图 4-1 所示的调控策略示意图,本研究选用 0.75BNT-0.25ST(BNST)陶瓷作为基体,利用成分处于 MPB 组分时具有的高 P_{max} 特性,再通过添加线性材料 CT 进一步提高 E_b 至 440 kV/cm,优化了弛豫行为,拓宽了介电温度稳定性,在 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品中获得 6.01 J/cm^3 的 W_{rec} 和 82.5% 的 η 。

4.2 结果与讨论

4.2.1 微观结构

图 4-2(a)为 $(1-x)\text{BNST}-x\text{CT}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4$)陶瓷样品在 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$

范围内的 X 射线衍射谱。根据 BNT 的典型衍射峰(PDF #89-3109)^[126], 所有不同组成比例的陶瓷样品均为单一的钙钛矿相结构, 没有检测到杂相, 表明 CT 全部进入 BNST 陶瓷样品的晶格中。从图 4-2(b)中放大的(200)衍射峰可以看出, 随着 CT 浓度的增加, 该衍射峰向更高的角度方向移动。这种现象可利用布拉格方程(3-1)进行解释^[88,95]。由布拉格方程可知, $\sin \theta$ 与 d 成反比。这里可以解释为, 在 A 位离子半径较大的 Bi^{3+} (1.38 Å, CN = 12)、 Na^{+} (1.39 Å, CN = 12)、 Sr^{2+} (1.44 Å, CN = 12)被离子半径较小的 Ca^{2+} (1.34 Å, CN = 12)取代, 使得 d 减小, 表现为晶格收缩, 导致衍射峰向更高的角度移动。

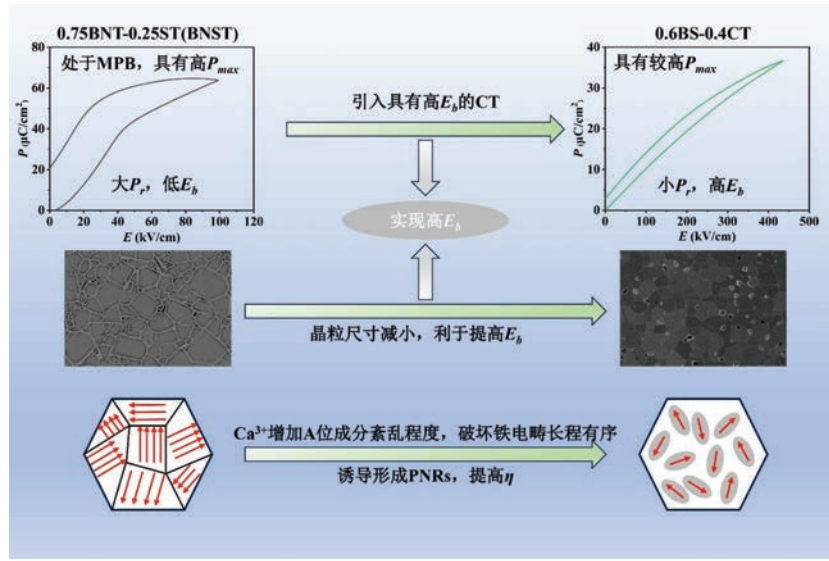


图4-1 BNST 陶瓷储能性能调控策略示意图

Fig. 4-1 Schematic diagram of BNST ceramic energy storage performance regulation strategy

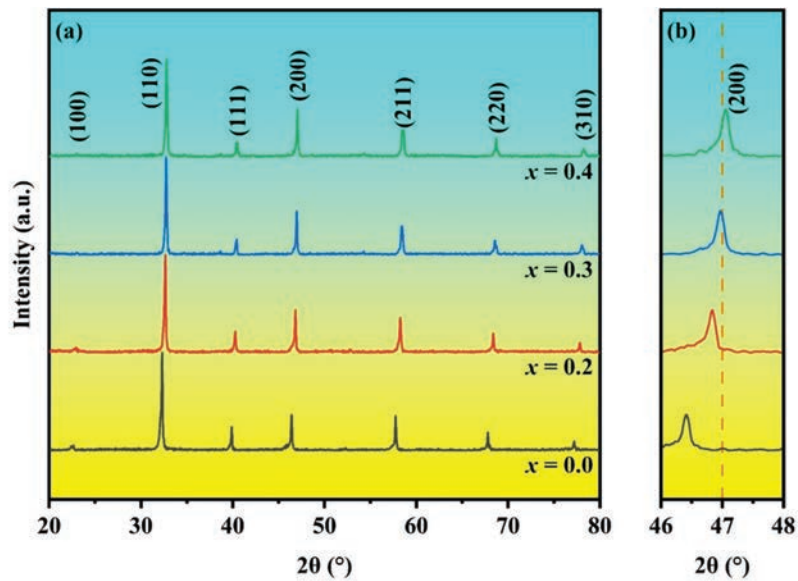


图4-2 (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的 XRD 图

Fig. 4-2 The XRD patterns of all (1-x)BNST-xCT ceramic samples

(1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的局域结构变化采用室温 Raman 光谱进一步表征, 如图 4-3 所示。在波数 $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的 Raman 峰 (ν_1 和 ν_2) 与钙钛矿结构中 A 位阳离子的振动有关, 包括 Bi^{3+} 、 Na^{+} 、 Sr^{2+} 和 Ca^{+} 阳离子。随着 CT 添加量 x 的增加, $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内 Raman 峰的相对强度增强, 表明 CT 的掺入导致钙钛矿结构的 A 位无序性增加^[66]。在波数 $200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的 Raman 峰 (ν_3 和 ν_4) 源自 B-O 键振动。在波数 $400 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的 Raman 峰 (ν_5 和 ν_6) 与钙钛矿结构材料中的氧八面体 BO_6 振动有关。对比发现, 掺杂 CT 后的陶瓷样品在大约 610 cm^{-1} 处 Raman 峰 ν_6 几乎消失, 这说明陶瓷样品的结构对称性通过 Ca^{2+} 掺杂得到增强^[67]。Raman 光谱波数差异表明 CT 的添加增加了陶瓷 BO_6 八面体的局部结构各向异性^[28]。随着 CT 含量的增加, $200 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内 Raman 峰 (ν_3 、 ν_4 、 ν_5 和 ν_6) 的位置向更低的波数偏移, 这一现象与结构紊乱程度因素和非极性相晶胞尺寸随掺杂含量的增加而增加有关^[105]。换句话说, CT 含量的增加可以将 Raman 峰移至较低波数, 这与结构紊乱程度的加剧和晶胞极性的下降有关^[152], 这是由动态 PNRs 导致的 B-O 杂化轨道减弱引起的^[92], 有利于延迟极化饱和^[51]。从获得的 XRD 和 Raman 光谱可以得出结论, CT 的加入增加了 A 位离子无序度, 这是打破铁电畴的长程有序和产生 PNRs 的关键因素^[105], 有利于改善储能性能。

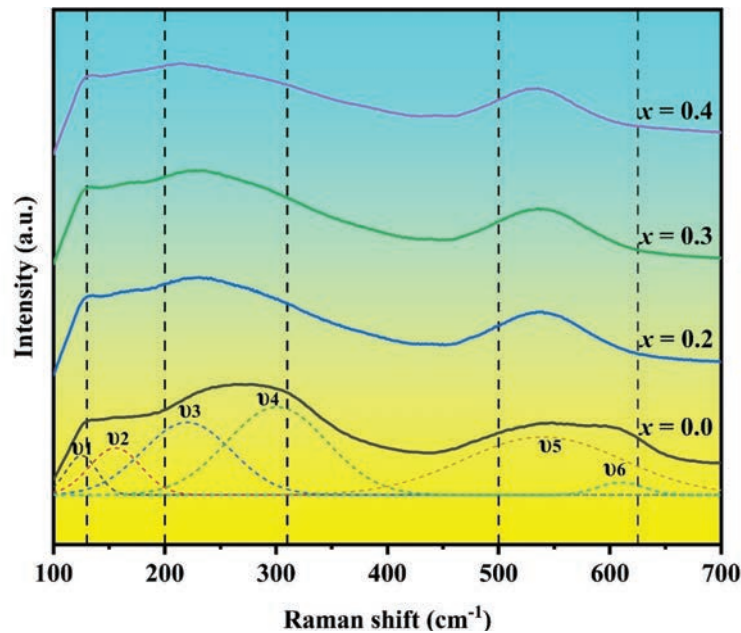


图4-3 (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的 Raman 光谱

Fig. 4-3 Raman spectra of all (1-x)BNST-xCT ceramic samples

通过扫描电镜观察到(1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的表面形貌如图 4-4 所示。加

入 CT 后, 陶瓷样品的气孔明显减少, 且获得了更加致密、更小尺寸的晶粒。图 4-5 为 $(1-x)\text{BNST}-x\text{CT}$ 陶瓷样品的晶粒尺寸分布情况, 红色的拟合曲线表明陶瓷样品的晶粒尺寸分布服从正态分布。由图 4-4 和 4-5 可知, $x \geq 0.2$ 组分陶瓷样品的晶粒更加致密, 这得益于孔隙率的降低, 更有利于 E_b 的提高。随着 CT 添加量 x 的增加, $(1-x)\text{BNST}-x\text{CT}$ 陶瓷样品的平均晶粒尺寸(AGS)先减小后增大。所有不同组成比例的陶瓷样品对应的 AGS 分别为 $3.15 \mu\text{m}$, $1.98 \mu\text{m}$, $1.70 \mu\text{m}$ 和 $2.65 \mu\text{m}$ 。其中, $x = 0.4$ 组分陶瓷样品的 AGS 异常增大, 这可能归因于以下三点: (1) 较高的烧结温度; (2) 大量 Ca^{2+} 的引入导致的晶格应变能快速降低^[104]; (3) Ca^{2+} 取代 A 位离子, 晶格收缩会引起应力, 加速粒子间的传质速率, 削弱与相邻粒子之间的竞争, 在烧结过程中, 加速陶瓷的晶粒长大, 并促进陶瓷致密化^[130]。

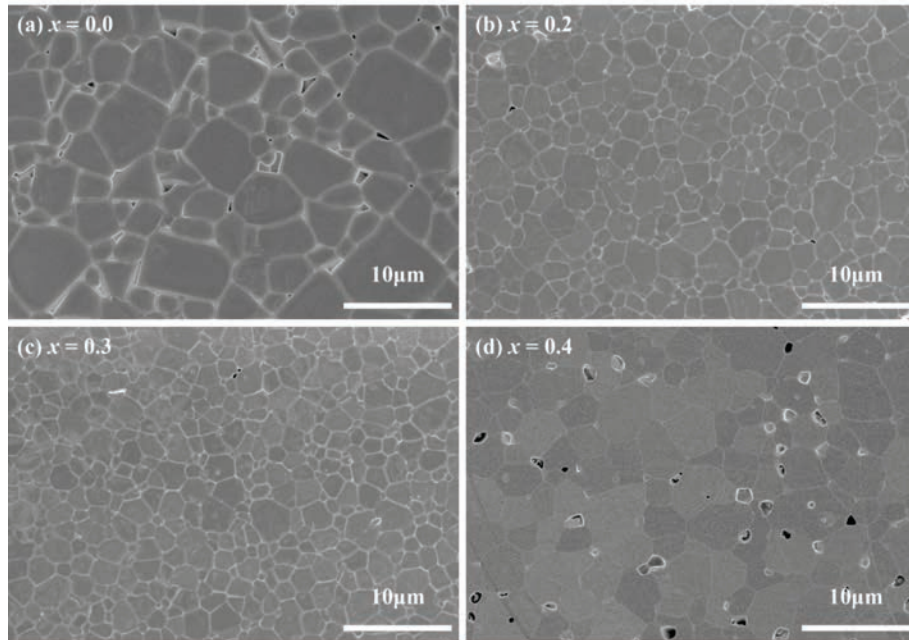


图4-4 $(1-x)\text{BNST}-x\text{CT}$ 陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 4-4 SEM images of all $(1-x)\text{BNST}-x\text{CT}$ ceramic samples

4.2.2 介电性能

图 4-6 描述了 $(1-x)\text{BNST}-x\text{CT}$ 陶瓷样品在 1 kHz、10 kHz、100 kHz 和 1 MHz 的频率下测得的相对介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan\delta$)在 $-100^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 温度范围内的变化情况。在较低温度处, 随着频率的增加, ϵ_m (ϵ_r 的最大值) 逐渐减小逐渐减小, $\tan\delta$ 的最大值逐渐增加, T_m (ϵ_m 处对应的温度) 向更高的温度范围移动, 这种现象是弛豫铁电体的典型特征。通过对比发现, $x \geq 0.2$ 组分陶瓷样品的 $\tan\delta$ 在较宽温度范围内远远小于 0.1。 T_m 峰的拓宽和较低 $\tan\delta$ 值的拓宽表明 Ca^{2+} 的引

入能够增加 BNST 陶瓷的温度稳定性, 且有利于 η 的提升。由于降低的 $\tan\delta$ 减少了热量形式的能量损失, 有利于降低该陶瓷材料用于介电储能时发生热击穿的可能性, 从而提高 E_b 来实现高 W_{rec} ^[41,90,129]。

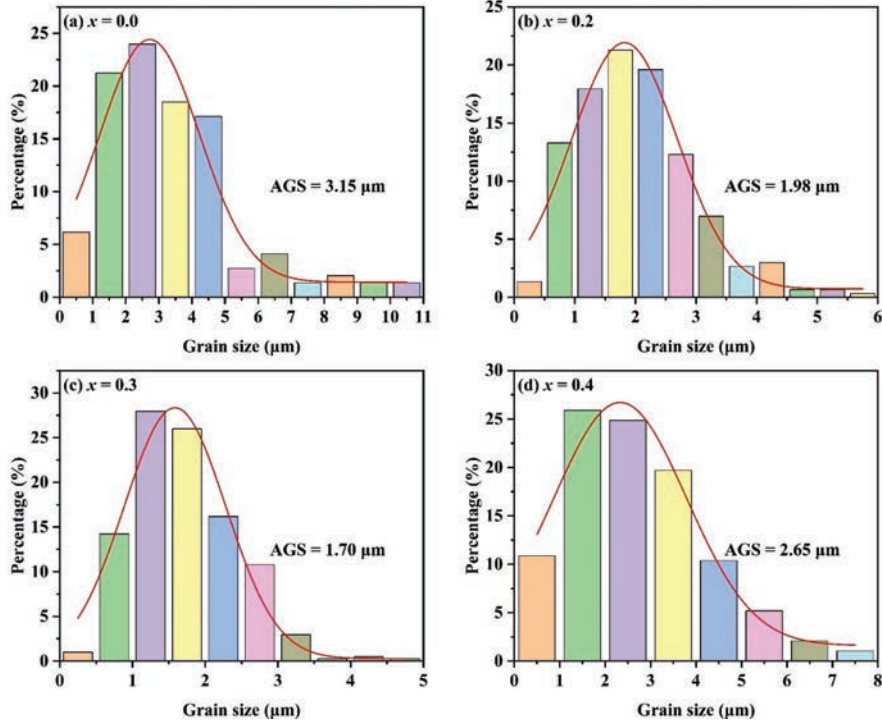


图4-5 (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的晶粒分布图

Fig. 4-5 Grain distribution diagram of all (1-x)BNST-xCT ceramic samples

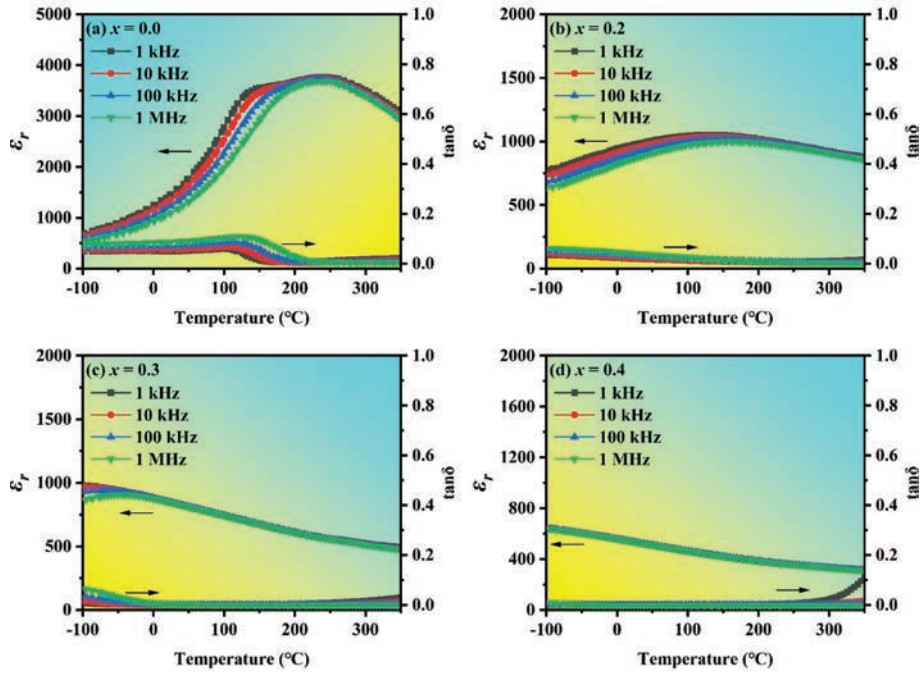


图4-6 不同频率下, (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与温度的关系

Fig. 4-6 Temperature dependence of ϵ_r and $\tan\delta$ for (1-x)BNST-xCT ceramic samples at different frequencies

对于(1-x)BNST-xCT 陶瓷样品,取频率为 1 kHz 下的 ε_r 和 $\tan\delta$ 与温度的关系进行比较,结果如图 4-7(a)和(b)所示。随着 CT 添加量 x 的增加, (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的 ε_m 降低, T_m 峰被拓宽并向低温方向移动。值得注意的是, CT 的引入导致 ε_r 和 $\tan\delta$ 下降。如图 4-7(b)所示, $x=0.3$ 和 $x=0.4$ 两个组分陶瓷样品的 $\tan\delta$ 在 $-100 \sim 200$ °C 温度范围内均小于 0.02, 这有利于减少陶瓷样品的储能损耗, 从而提高储能效率(η)。特别是 0.8BNST-0.2CT 陶瓷在测试的温度范围内表现出稳定的 ε_r 和低 $\tan\delta$, 这有利于提高陶瓷材料的高温稳定性。此外, $x=0.4$ 组分陶瓷样品的 $\tan\delta$ 在高温下快速上升, 这是陶瓷材料中的常见现象, 归因于缺陷和空位被热活化^[114]。 $x \geq 0.2$ 组分陶瓷样品的最大 ε_r 都在 1000 附近, 与具有较高 ε_r 的介质材料相比, 具有较低 ε_r 的介质材料具有超高储能性能的潜力。另外, T_m 峰拓宽说明 $x \geq 0.2$ 组分陶瓷样品具有较好的温度稳定性, 图 4-7(c)的电容温度系数(TCC)也证明了这一点。

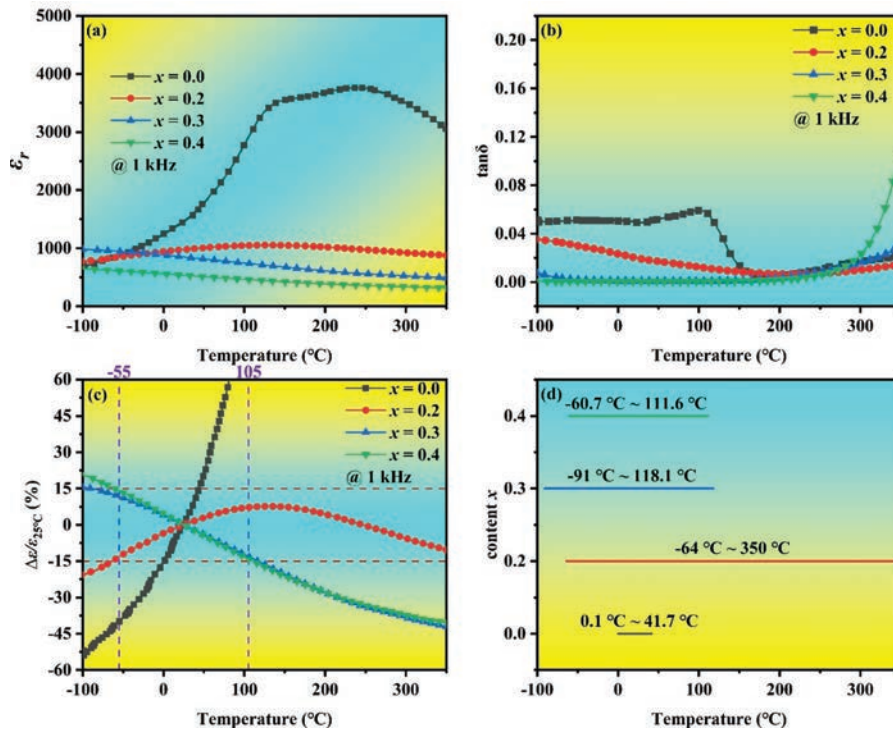


图4-7 在 1 kHz 频率下, (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的(a) ε_r 、(b) $\tan\delta$ 和(c) $\Delta\varepsilon/\varepsilon_{25^\circ\text{C}}$ 与温度的

关系以及(d)符合 $|\Delta\varepsilon/\varepsilon_{25^\circ\text{C}}| \leq 15\%$ 要求的温度区间

Fig. 4-7 (a) ε_r , (b) $\tan\delta$, and (c) $\Delta\varepsilon/\varepsilon_{25^\circ\text{C}}$ versus temperature for (1-x)BNST-xCT ceramic samples at a frequency of 1 kHz and (d) temperature intervals that meet the required of

$$|\Delta\varepsilon/\varepsilon_{25^\circ\text{C}}| \leq 15\%$$

为了分析 CT 含量对 BNST 陶瓷样品的介电温度稳定性的影响, 本研究选择

25 °C作为参考温度,通过公式(1-3)计算出(1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的电容温度系数($TCC = \Delta\epsilon / \epsilon_{25^\circ\text{C}}$)^[7]。引入 CT 后,陶瓷样品符合 $|\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}| \leq 15\%$ 要求的温度区间显著变宽,并达到 EIA X6R 标准 (当 $|\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}| \leq 15\%$ 时,温度区间为-55 ~ 105 °C,该标准详见表 3-1),表明陶瓷样品具有在较高温度下实际应用的潜力。令人兴奋的是, $x = 0.2$ 组分陶瓷样品具有优异的温度稳定性 (符合 $|\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}| \leq 15\%$ 要求的温度区间为-55 ~ 350 °C),远远超过 EIA X9R 标准 (当 $|\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}| \leq 15\%$ 时,温度区间为-55 ~ 200 °C,该标准详见表 3-1),这对设计具有优异温度稳定的储能电容器具有重要参考意义。

4.2.3 铁电性能

如图 4-8 所示,对比了所有(1-x)BNST-xCT 陶瓷样品在 100 kV/cm 的外加电场下的 P - E 曲线以及其对应的可恢复储能密度(W_{rec})、总储能密度(W_{tot})、储能效率(η)随着 CT 添加量 x 增加的变化。当 $x = 0.0$ 时,陶瓷样品的电滞回线呈现大 P_r ,导致低 W_{rec} 和低 η 。在 100 kV/cm 的外加电场下,随着 CT 添加量 x 的增加,陶瓷样品的 P_{max} 和 P_r 递减,使得 P - E 曲线逐渐变得纤细。当 $x = 0.3$ 和 0.4 时,陶瓷样品的电滞回线呈现出类似线性电介质的特点,具有较高的储能效率($\eta > 90\%$)。由于过量 Ca^{2+} 添加, P_{max} 值迅速降低导致在较低外加电场下表现出较低的 W_{rec} 。在 100 kV/cm 的外加电场下,所有(1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的 W_{rec} 分别为 0.86 J/cm³、1.88 J/cm³、0.57 J/cm³ 和 0.35 J/cm³,而它们对应的 η 从 $x = 0.0$ 的 32.24%逐渐增加到 $x = 0.4$ 的 93.84%。

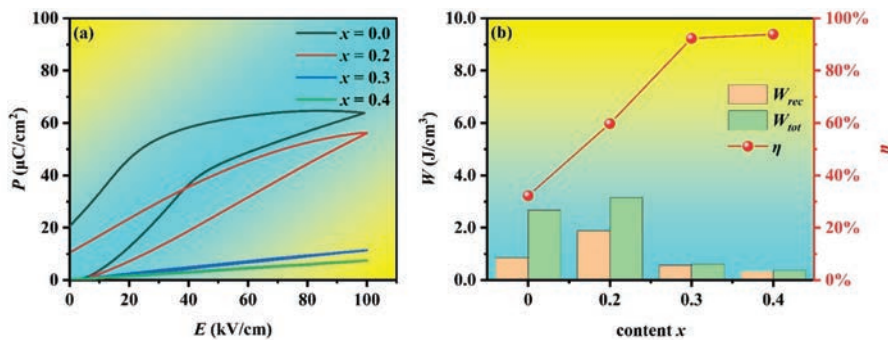


图4-8 在 100 kV/cm 的外加电场下, (1-x)BNST-xCT 陶瓷样品的(a) P - E 曲线以及(b)其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值

Fig. 4-8 (a) P - E curves and (b) W_{rec} , W_{tot} , and η values of (1-x)BNST-xCT ceramic samples under an applied electric field of 100 kV/cm

优异储能性能的评定不仅要求材料具有高 η , 还要求高 W_{rec} 。为此, 我们探

究了 $x = 0.3$ 和 $x = 0.4$ 两种组分陶瓷样品在不同外加电场($E > 100$ kV/cm)下的 P - E 曲线以及相对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 和 η 的变化, 结果如图 4-9 所示。很明显, Ca^{2+} 的引入能有效提高材料的 E_b , $x = 0.3$ 和 $x = 0.4$ 两种组分陶瓷样品的 E_b 分别为 280 kV/cm 和 440 kV/cm。 E_b 的显著提高是获得更高储能密度的重要条件之一。如图 4-9(b)和(d)所示, 0.7BNST-0.3CT 陶瓷样品在 280 kV/cm 的中等外加电场下获得 $W_{rec} = 4.13$ J/cm³ 和 $\eta = 86.67\%$ 的良好储能性能, 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品在 440 kV/cm 的较高外加电场下获得 $W_{rec} = 6.01$ J/cm³ 和 $\eta = 82.5\%$ 的储能性能。

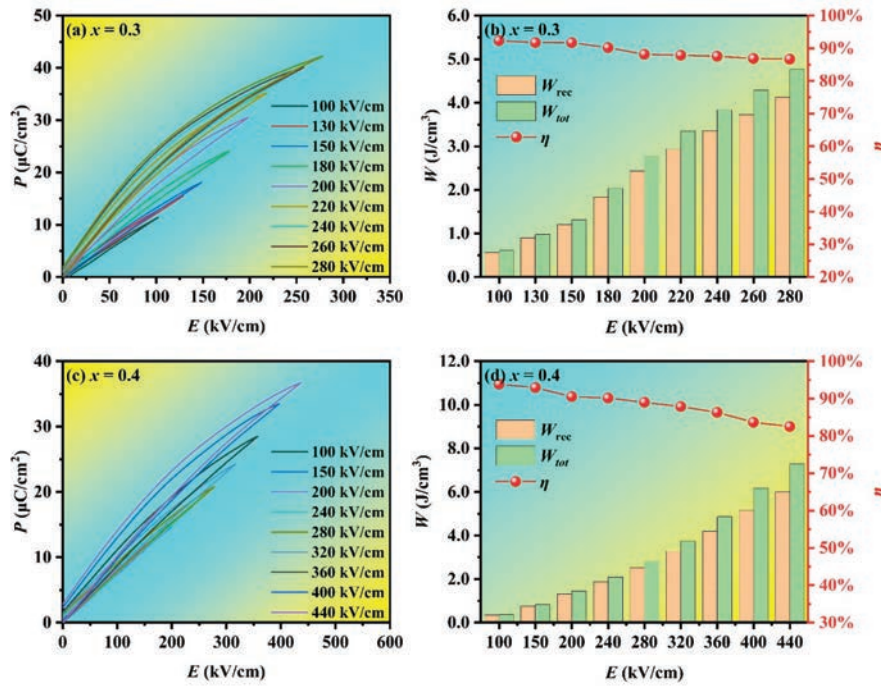


图4-9 不同外加电场下, (a)0.7BNST-0.3CT 陶瓷样品的 P - E 曲线以及(b)其对应的 W_{rec} 、

W_{tot} 、 η 值, (c)0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的 P - E 曲线以及(d)其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值

Fig. 4-9 (a) P - E curves and (b) W_{rec} , W_{tot} , and η values of 0.7BNST-0.3CT ceramic samples with different applied electric field; (c) P - E curves and (d) W_{rec} , W_{tot} , and η values of 0.6BNST-0.4CT ceramic samples with different applied electric field

在实际应用中储能陶瓷材料需要满足不同使用环境下的长期使用要求, 这就要求储能陶瓷材料具有良好的温度稳定性和频率稳定性。因此, 在变温变频条件下测试 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的 P - E 曲线。如图 4-10 所示, 在 100 kV/cm 外加电场下的不同频率(1 ~ 100 kHz)和温度(20 ~ 100 °C)范围内对 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品进行 P - E 测试, 并计算出对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 和 η 。随着频率从 1 Hz 增加到 100 Hz, 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品在室温和 100 kV/cm 外加电场下的 W_{rec} 值从 0.38 J/cm³ 逐渐降低到 0.34 J/cm³。这主要是由于在高频条件下畴响应时间不

足造成的^[153]。值得注意的是，0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的 η 从 81.37% 提高到 94.04%。电滞回线变得更薄，这是由于缺陷和畴随频率的切换响应缓慢而导致的^[33]。随着温度从 20 °C 升高到 100 °C，0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的 W_{rec} 始终保持在 0.34 J/cm³ 以上。0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品在 20 ~ 100 °C 的温度范围内的储能性能变化率为 $\Delta W_{rec} < 2.5\%$ ， $\Delta \eta < 7\%$ ，这说明具有较好的温度稳定性。0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的良好温度稳定性与宽的 T_m 峰有关，与前节所述介电温度稳定性共同证明了陶瓷材料的温度稳定性。综上可以发现，本项目制备的 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品在较宽的温度和频率范围内均表现出良好的储能性能。

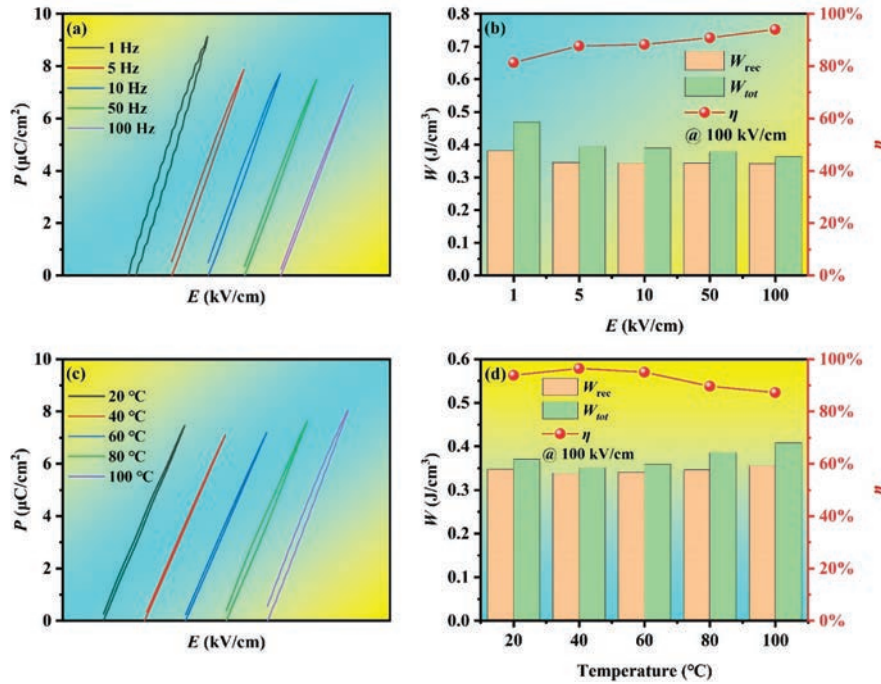


图4-10 在 100 kV/cm 的外加电场下，0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的(a)和(c) P - E 曲线，以及(b)和(d) W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值与测量频率和温度的关系

Fig. 4-10 (a) and (c) P - E curves, and (b) and (d) W_{rec} , W_{tot} , and η versus measured frequency and temperature for 0.6BNST-0.4CT ceramic samples under an applied electric field of 100 kV/cm

4.2.4 充放电性能

介电陶瓷材料的充放电特性对于评估其储能能力至关重要，并且脉冲充放电行为在实际应用中起着重要作用。脉冲功率器件的最大优势在于其超高的功率密度，根据实际应用需求，使用阻容电路对 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品进行了室温和变温条件下的充放电特性测试，结果分别如图 4-11 和 4-12 所示。在两种不同的负载下，随着外加电场增加，电流峰值(I_{max})逐渐增加。如图 4-11(a)所示，随着外加电场从 100 kV/cm 增加到 260 kV/cm， I_{max} 从 3.13 A 增加到 7.54 A。图 4-11(b)

显示了在 100 ~ 260 kV/cm 外加电场下记录的放电密度(W_{dis})随着外加电场的变化。在 260 kV/cm 的外加电场下, W_{dis} 达到 1.56 J/cm³。在 260 kV/cm 的外加电场下, 单次放电过程可在 35.8 ns 内完成。这表明脉冲电流方式可以在短时间内释放能量, 这种快速放电速度归因于弛豫特性和低滞后极化响应^[131]。在欠阻尼模式下, 放电电流波形随时间振荡。经过几个振荡周期后释放的电流不断衰减到零, 这意味着样品在不同外加电场下呈现出非常标准的欠阻尼振荡波形曲线。此外, I_{max} 与所施加的电场强度成正比。如图 4-11(c)所示, 随着外加电场从 100 kV/cm 增加到 260 kV/cm, I_{max} 从 8.38 A 增加到 21.56 A。图 4-11(d)显示了在 100 ~ 260 kV/cm 外加电场下记录的电流密度(C_D)和功率密度(P_D)随着外加电场的变化。在 260 kV/cm 的外加电场下, C_D 和 P_D 分别达到 1220.05 A/cm² 和 158.61 MW/cm³。以上结果证明了这项工作中的 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品表现出良好的充放电性能。

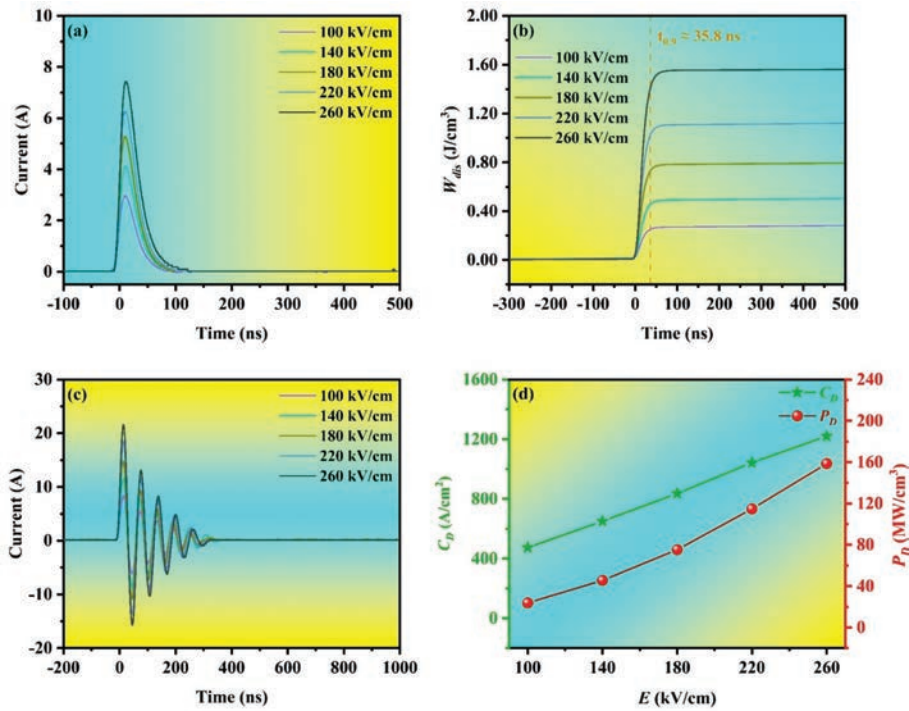


图4-11 不同外加电场下, 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的(a)过阻尼脉冲放电电流曲线; (b) W_{dis} 随时间的变化; (c)欠阻尼脉冲放电电流曲线; (d) C_D 和 P_D 随外加电场的变化

Fig. 4-11 (a) overdamped pulse discharge current profiles; (b) W_{dis} versus time; (c) underdamped pulse discharge current profiles; and (d) C_D and P_D versus applied electric field for 0.6BNST-0.4CT ceramic samples under different applied electric fields

实际使用过程中, 脉冲功率电子设备常常需要在高温下运行。因此, 有必要进一步研究在不同温度下的脉冲性能。选择在 40 ~ 140 °C 的温度范围内研究了

0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品在过阻尼和欠阻尼模式下的脉冲充放电行为,图 4-12 展示了 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品在 100 kV/cm 外加电场下的放电电流波形、 I_{max} 、 W_{dis} 、 $t_{0.9}$ 、 C_D 和 P_D 的结果。随着温度的升高, I_{max} 基本保持稳定。温度升高对放电过程的速率影响不大,高温下可以在 30.2 ns 内完成。图 4-12(b)展示了 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的 W_{dis} 随温度变化趋势。在 100 ~ 140 °C 的高温范围内, W_{dis} 值变化较小,这说明高温稳定性良好。对于储能器件来说,稳定的 C_D 和 P_D 有利于在相对较宽的温度范围内工作。如图 4-12(c)和(d)所示,在欠阻尼模式下随着温度升高,欠阻尼电流曲线的形状基本没有变化,说明温度对放电电流幅值影响不大。注意到 P_D 随着温度升高显著增加,这是由于高温下 PNRs 的尺寸更小和动力学更好。从获得的测试结果可以得出结论,0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品表现出良好的充放电性能。

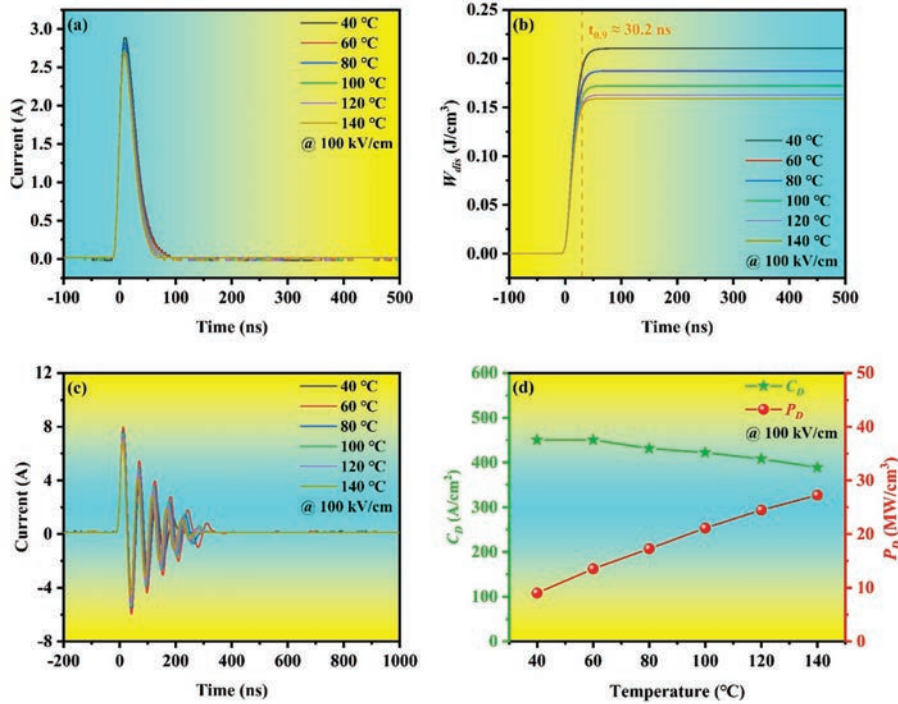


图4-12 不同温度下, 0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品的(a)过阻尼脉冲放电电流曲线; (b) W_{dis} 随时间的变化; (c)欠阻尼脉冲放电电流曲线; (d) C_D 和 P_D 随外加电场的变化

Fig. 4-12 (a) overdamped pulse discharge current profiles; (b) W_{dis} versus time; (c) underdamped pulse discharge current profiles; and (d) C_D and P_D versus applied electric field for 0.6BNST-0.4CT ceramic samples at different temperatures

4.3 本章小结

本章采用固相烧结法制备了 $(1-x)(0.75\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.25\text{SrTiO}_3)-x \text{CaTiO}_3((1-x)\text{BNST}-x\text{CT}, x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4)$ 陶瓷样品, 并对该陶瓷样品的微观结构、介

电性能、铁电性能和充放电性能进行了系统探究。

(1)XRD 分析结果表明,所有(1- x)BNST- x CT 陶瓷样品均具有单一的钙钛矿相结构,这表明 CT 完全溶入 BNST 晶格中,形成了固溶体。Raman 光谱结果显示,CT 的添加增加了钙钛矿结构中 A 位阳离子的无序性,并增强了 BO_6 八面体的局部结构各向异性。SEM 图像显示,CT 的添加降低了陶瓷样品的孔隙率,使得晶粒更小且更加致密,有利于提高 E_b 。

(2)通过研究(1- x)BNST- x CT 陶瓷样品的介电性能,我们发现 CT 的添加拓宽了(1- x)BNST- x CT 陶瓷样品的 T_m 峰,提高了陶瓷样品的介电温度稳定性,使其达到 EIA X6R 标准。对于 $x \geq 0.2$ 组分陶瓷样品,在较宽的温度范围内表现出较低的 $\tan\delta$ 。

(3)通过对比(1- x)BNST- x CT 陶瓷样品在 100 kV/cm 外加电场下的 P - E 曲线,并发现 $x = 0.3$ 和 $x = 0.4$ 两个组分陶瓷样品表现出类线性特性和较高的 η 。在较高外加电场下, $x = 0.3$ 和 $x = 0.4$ 两个组分陶瓷样品表现出优异的储能性能,它们的 W_{rec} 分别为 4.13 和 6.01 J/cm³, η 分别为 86.67%和 82.5%。其中,0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品在 100 kV/cm 的外加电场下表现出良好的温度稳定性(20~100 °C, $\Delta W_{rec} < 2.5\%$, $\Delta\eta < 7\%$),且 η 始终保持在 80%以上。

(4)0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品在室温和 260 kV/cm 的外加电场下表现出良好的脉冲充放电性能, C_D 和 P_D 分别可以达到 1220.05 A/cm² 和 158.61 MW/cm³,且单次放电过程可在 35.8 ns 内完成。此外,0.6BNST-0.4CT 陶瓷样品随着温度升高, P_D 逐渐增加,且在 100 °C以上表现出较好的 W_{dis} 温度稳定性。

第 5 章 $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{Ca}(\text{Zr}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ 陶瓷的制备与性能研究

5.1 引言

钛酸铋钠($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, BNT)陶瓷具有较大的矫顽场(E_c), 高的剩余极化(P_r)和低的击穿电场强度(E_b), 烧结温度范围狭窄, 陶瓷致密性较差, 这些因素限制了 BNT 基陶瓷储能性能的可靠性。然而, 引入具有钙钛矿结构的附加组分(如 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 BaTiO_3 、 NaNbO_3 、 BiFeO_3 、 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 等)到 BNT 中, 可以有效增强储能性能。研究表明, 钙钛矿体系在准同型相界(MPB)附近表现出良好的压电和铁电性能, 具有高的 $P_{\max}$ (最大极化)和 P_r , 这有助于实现更高的储能效率(η)和可恢复储能密度(W_{rec}), 因此被认为是研究储能性能的理想基体。因此, 通常基于 MPB 周围的基体材料来实现高性能的 BNT 基储能陶瓷。通过在 BNT 基陶瓷的 MPB 成分中掺杂第三种成分并改善其弛豫行为, 可以有效提高材料的储能性能^[67]。

BaTiO_3 (BT)可以引入 BNT 体系中以形成固溶体和相关 MPB, 该体系的 MPB 组分对应于 $x = 0.06 \sim 0.07$, 其中两相的自由能差异最小^[2]。处于 MPB 组分的 0.94BNT-0.06BT 陶瓷在较宽的温度范围内具有菱面体相(R 相)和四方相(T 相)的共存, 这导致了更大的极化和增强的畴壁切换能力^[68]。1991 年, Takenaka 等研究人员最早研究了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 (BNT-BT), 并发现该体系在 MPB 附近表现出良好的压电和铁电性能^[60]。BNT-BT 陶瓷表现出易于烧结的耐烧结性^[154]、相对较低的矫顽场($E_c = 28 \text{ kV/cm}$)和较高的 $P_{\max}$ ^[62], 因此被视为能量存储的理想基体。然而, 由于具有大的 P_r (约 $35 \mu\text{C/cm}^2$)和低的 E_b (约 40 kV/cm), BNT-BT 基陶瓷通常具有较低的储能密度。

在上一章节中, 利用处于 MPB 组分的 0.75BNT-0.25ST 陶瓷具有高 $P_{\max}$ 的特性, 通过添加具有高 E_b 的 CaTiO_3 有效提高了陶瓷的储能性能。但由于 CaTiO_3 的添加量过高, 导致陶瓷样品的 T_m 低于 -100°C , 使得其温度稳定性降低。同时, 第 4 章的实验结果也表明, 添加适量的 CaTiO_3 将陶瓷样品的 T_m 调控至 100°C 附近, 能够提高材料的温度稳定性。0.94BNT-0.06BT 陶瓷和第 4 章提到的 0.75BNT-

0.25ST 陶瓷均属于 MPB 材料，但前者的 T_m （超过 300 °C）高于后者的 T_m （接近 200 °C）[26,72,105,106]。基于此，本章选择处于 MPB 组分的 0.94BNT-0.06BT 二元陶瓷作为基体。显然，0.94BNT-0.06BT 陶瓷的强铁电性、大的 P_r 和不足的 E_b 需要通过破坏铁电畴的长程有序、增强极性纳米微区(PNRs)和提升 E_b 来进行改善。例如，可以引入线性电介质（例如 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 CaZrO_3 等）或复合钙钛矿氧化物 BiMO_3 （其中 M 表示一个正 3 价的阳离子或多个元素构成的平均价态为正 3 价的复合离子），以构建具有纳米级极性结构的弛豫固溶体，以延迟极化饱和并提高 E_b [155]。相对于其他元素， Zr^{4+} 和 Ca^{2+} 的掺杂不仅可以提高介电温度稳定性，而且能以相对较小的掺杂量更有效地诱导 BNT 基陶瓷中的遍历弛豫态出现[156]。然而， ZrO_2 和 CaCO_3 的添加会不可避免地损害烧结性能并产生孔隙[156]。根据报道，添加烧结助剂 MnO_2 可以降低 BNT 基陶瓷的晶粒尺寸，抑制 Ti^{4+} 的还原($\text{MnO}_2 \xrightarrow{535^\circ\text{C}} \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{Ti}^{4+}} 2\text{Mn}'_{\text{Ti}} + \text{V}_\text{O}'' + 3\text{O}_\text{O}$)，并降低漏电流[83,145]。因此，本研究计划在 0.94BNT-0.06BT 基质中添加 CaZrO_3 并引入少量的 MnO_2 ，以尝试在提高储能性能的同时减少块体材料中的缺陷。最后，本章节按照图 5-1 所示的调控策略，在 0.94BNT-0.06BT(BNBT)陶瓷中引入成分 $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3(\text{CZM})$ ，提高了陶瓷介电温度稳定性，并达到 EIA X9F 标准。

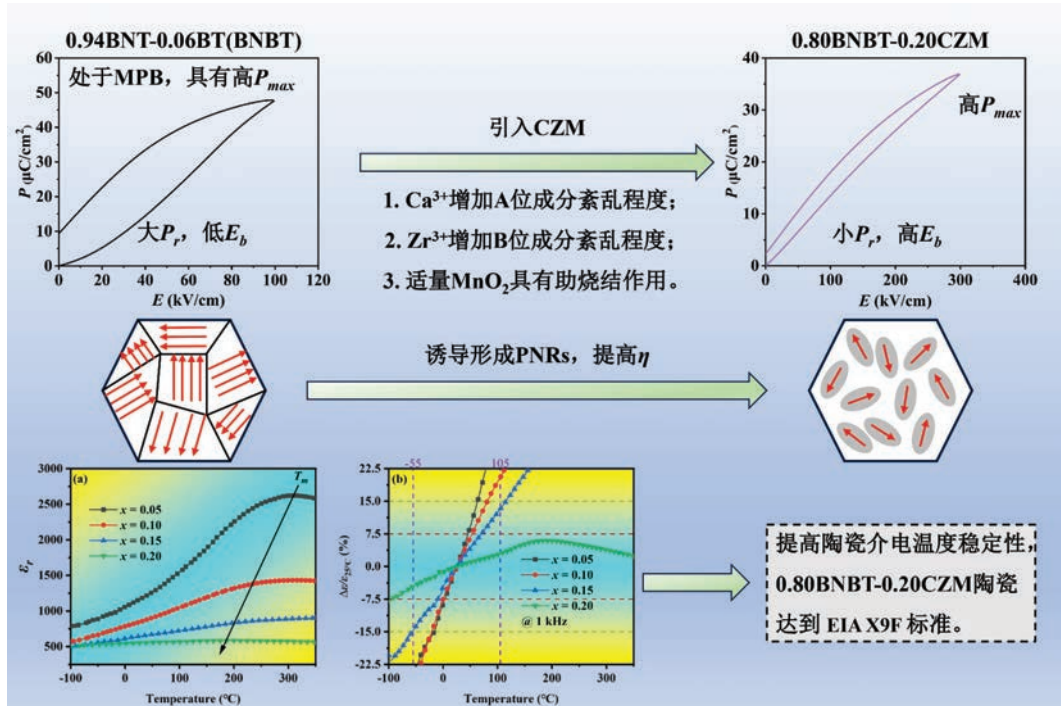


图5-1 BNBT 陶瓷储能性能调控策略示意图

Fig. 5-1 Schematic diagram of BNBT ceramic energy storage performance regulation strategy

5.2 结果与讨论

5.2.1 微观结构

图 5-2 为 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{CZM}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷样品在 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 范围内的 X 射线衍射图谱。根据 BNT 的典型衍射峰(PDF #89-3109)^[126], 所有不同成分比例的陶瓷样品均呈现单一的钙钛矿相结构, 没有检测到第二相, 这表明 CZM 全部进入 BNBT 的晶格中。从图 5-2(b)中放大的(200)衍射峰可以看出, 随着 CZM 添加量 x 的增加, (200)衍射峰向更低的角度移动。这种现象可利用布拉格方程(3-1)进行解释^[95]。由布拉格方程可知, $\sin \theta$ 与 d 成反比。当加入少量 CZM 时, 由于在 B 位的离子 Ti^{4+} ($0.605 \text{ \AA}$, CN = 6)被平均离子半径较大的复合离子 $(\text{Zr}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})^{4+}$ (根据 Zr^{4+} ($0.72 \text{ \AA}$, CN = 6), Mn^{4+} ($0.53 \text{ \AA}$, CN = 6)计算出 $(\text{Zr}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})^{4+}$ 的离子半径为 $0.7105 \text{ \AA}$) 取代起主导作用, 使得 d 增大, 表现为晶格膨胀, 导致衍射峰向更低的角度移动。当 $x = 0.20$ 时, (200)衍射峰略微增大, 这归因于此时在 A 位离子半径较大的 Bi^{3+} ($1.38 \text{ \AA}$, CN = 12)、 Na^+ ($1.39 \text{ \AA}$, CN = 12)、 Ba^{2+} ($1.61 \text{ \AA}$, CN = 12)被离子半径较小的 Ca^{2+} ($1.34 \text{ \AA}$, CN = 12)取代起到主导作用, 使得 d 减小, 表现为晶格收缩, 导致衍射峰向更高的角度移动。

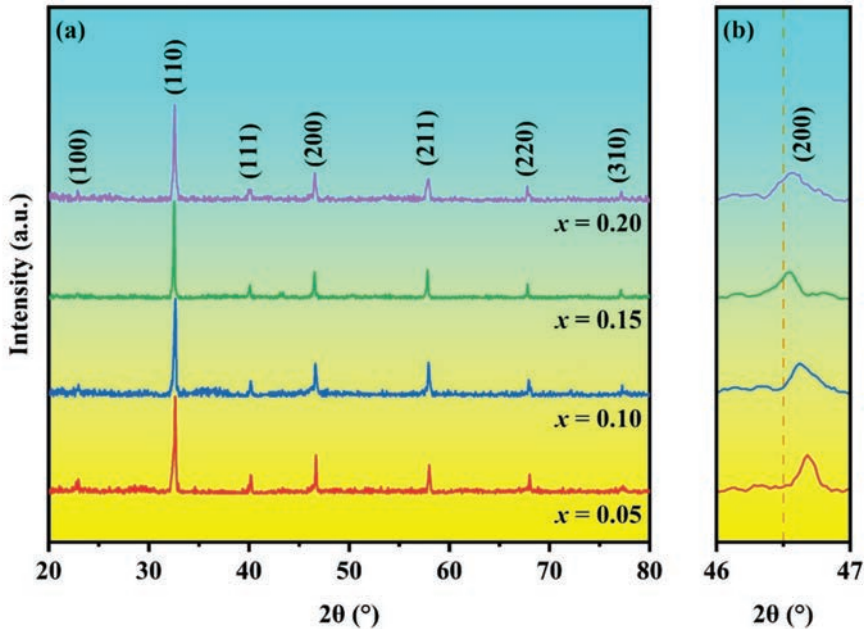


图5-2 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{CZM}$ 陶瓷样品的 XRD 图

Fig. 5-2 The XRD patterns of all $(1-x)\text{BNBT}-x\text{CZM}$ ceramic samples

图 5-3 为 $(1-x)\text{BNBT}-x\text{CZM}$ 陶瓷样品在室温下的 Raman 光谱, 收集该光谱是为了研究陶瓷样品的局域结构变化。在波数 $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的 Raman 峰 (ν_1 和 ν_2) 与钙钛矿结构中 A 位阳离子的振动有关, 包括 Bi^{3+} 、 Na^+ 和 Ba^{2+} 阳离

子。掺杂 CZM 后，陶瓷样品在波数 $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内对应的 Raman 峰的相对强度增强，表明 CZM 的掺入导致钙钛矿结构的 A 位无序程度增加^[66]。在 $200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的波数区域对应的 Raman 峰(ν_3 和 ν_4)源自 B-O 键振动。在 $400 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的 Raman 峰 (ν_5 和 ν_6) 与钙钛矿结构材料中的氧八面体 BO_6 振动有关。随着 CZM 含量的增加， $200 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内 Raman 峰 (ν_3 、 ν_4 、 ν_5 和 ν_6) 的位置向更低的波数偏移，这一现象与结构紊乱程度因素和非极性相晶胞尺寸随掺杂含量的增加而增加有关^[105]。换句话说，CZM 含量的增加可以将 Raman 峰移至较低波数，这与结构紊乱程度的加剧和晶胞极性的下降有关^[152]，这是由动态 PNRs 导致的 B-O 键杂化轨道减弱引起的^[92]，有利于延迟极化饱和^[51]，从而改善陶瓷样品的储能性能。从获得的 XRD 和 Raman 光谱可以得出结论，CZM 的加入增加了 A/B 位离子无序程度，这是打破铁电畴的长程有序和产生 PNRs 的关键因素^[105]，有利于改善陶瓷的储能性能。

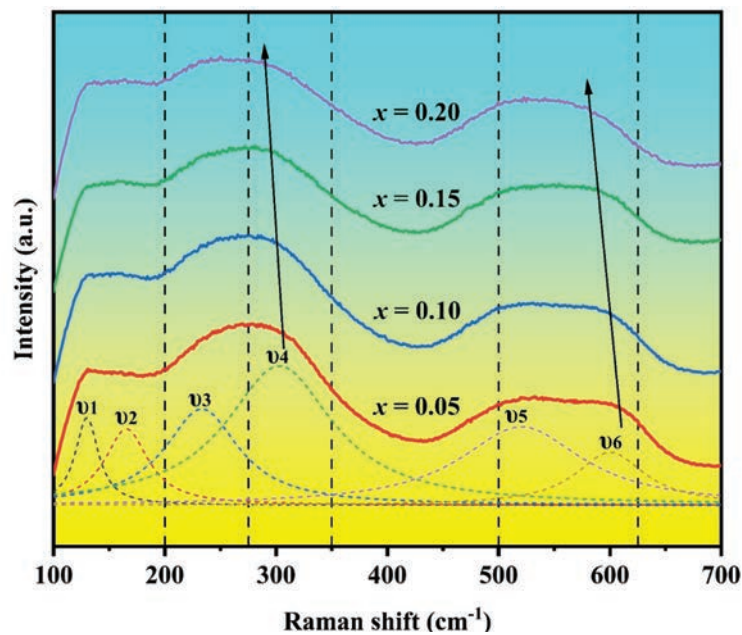


图5-3 (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的 Raman 光谱

Fig. 5-3 Raman spectra of all (1-x)BNBT-xCZM ceramic samples

通过扫描电子显微镜观察到(1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的表面形貌如图 5-4 所示。可以清晰地看到，所有不同组成比例的陶瓷样品的微观结构都具有清晰的晶界。随着 CZM 的添加，陶瓷样品的开孔气孔率逐渐降低。图 5-5 为(1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的晶粒尺寸分布情况，红色的拟合曲线表明陶瓷样品的晶粒尺寸分布服从正态分布。对于 $x = 0.05$ 、 0.10 、 0.15 、 0.20 组分陶瓷样品，它们的平均晶粒尺寸(AGS)分别为 $1.70 \mu\text{m}$ 、 $1.45 \mu\text{m}$ 、 $1.41 \mu\text{m}$ 、 $1.85 \mu\text{m}$ 。AGS 的降低说明

BNBT 中掺杂 CZM 可以起到细化晶粒的作用，而较小的晶粒尺寸代表更多的晶界，这可以提高电阻率并捕获更多的电荷载流子以形成局部势垒，从而增强陶瓷样品的 E_b ^[128]。此外， $x = 0.20$ 组分陶瓷样品的 AGS 异常增大，这可能与添加的 MnO_2 具有助烧结作用以及过高的烧结温度有关。

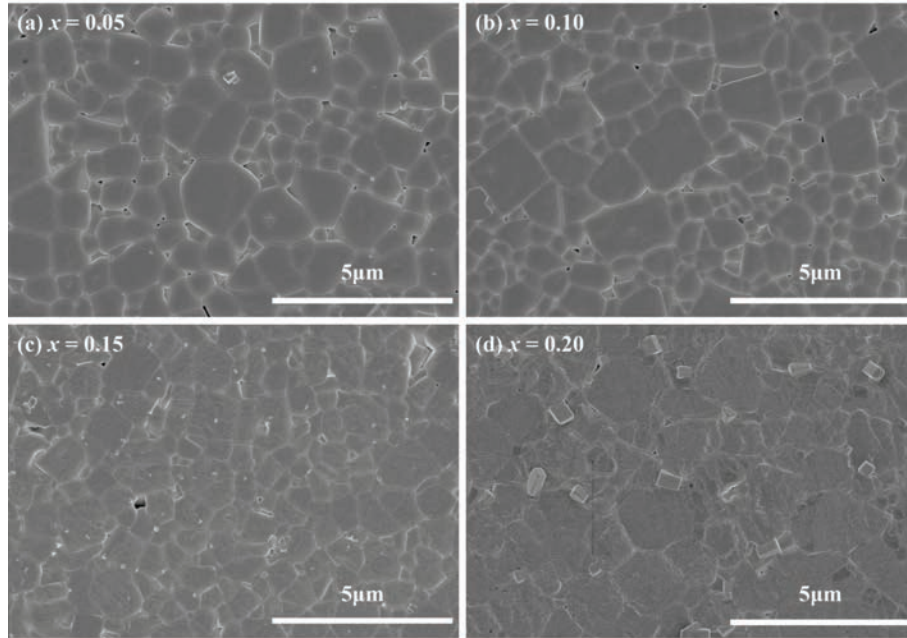


图5-4 (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 5-4 SEM images of all (1-x)BNBT-xCZM ceramic samples

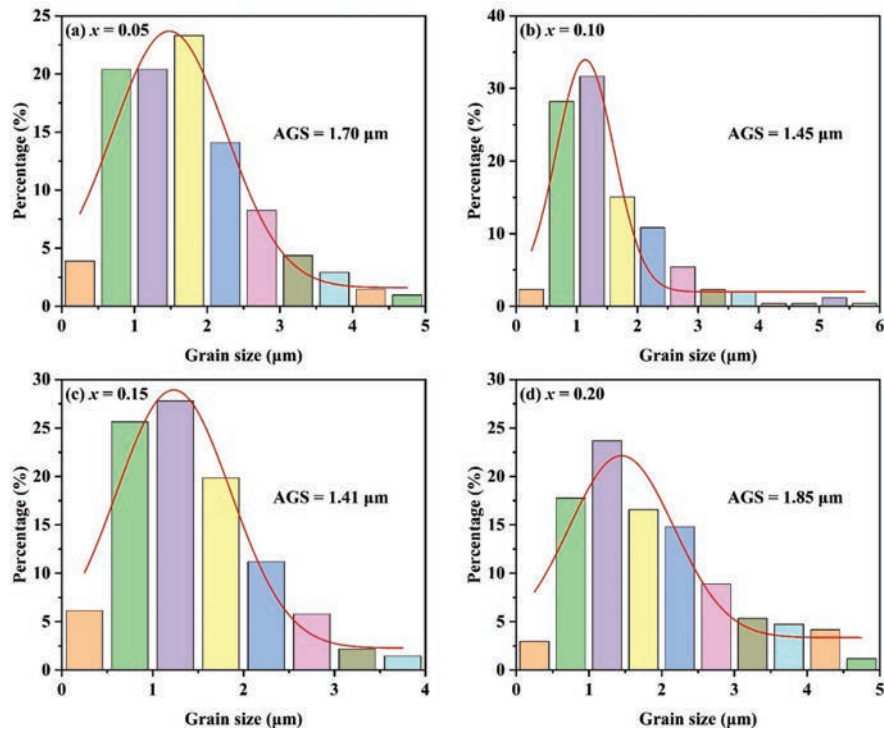


图5-5 (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的晶粒分布图

Fig. 5-5 Grain distribution diagram of all (1-x)BNBT-xCZM ceramic samples

5.2.2 介电性能

图 5-6 为(1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品在 1 kHz、10 kHz、100 kHz 和 1 MHz 的频率下测得的相对介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan\delta$)在-100 ~ 350 °C温度范围内的变化情况。所有的(1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的介电温谱曲线都显示一个宽峰，其对应的介电常数和温度分别表示为 ϵ_m (ϵ_r 的最大值)、 T_m (ϵ_m 处对应的温度)。在室温附近，所有的样品中都观察到频率色散现象。即随着频率的增加， ϵ_m 逐渐减小， $\tan\delta$ 的最大值逐渐增加， T_m 向更高的温度方向移动，这种现象是弛豫铁电体的典型特征。此外，所有不同组成比例的陶瓷样品的 $\tan\delta$ 在测试温度区间内均小于 0.1，这有利于减少陶瓷样品的储能损耗，从而提高储能效率(η)。

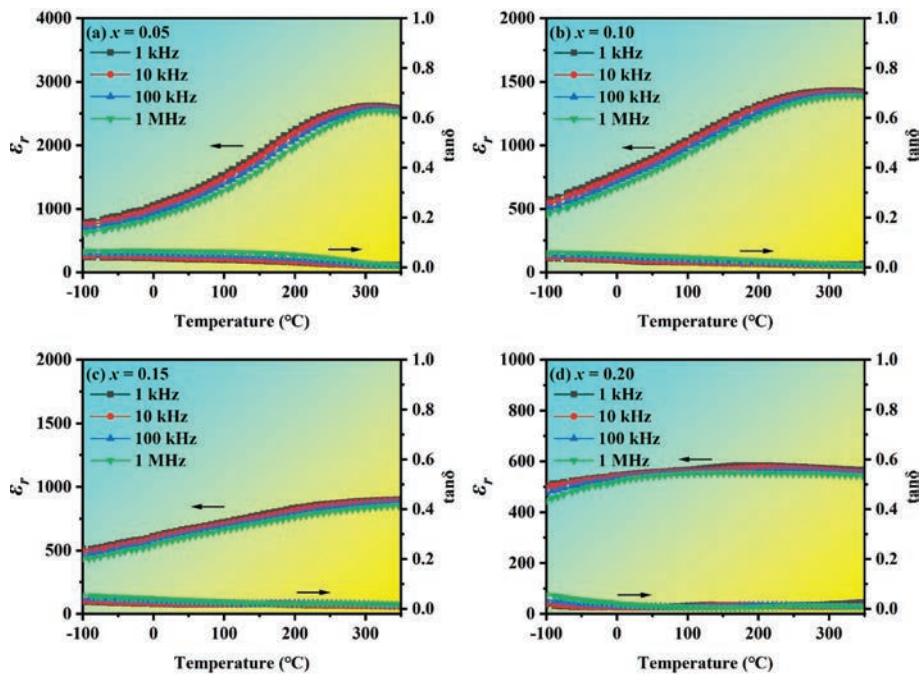


图5-6 不同频率下，(1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与温度的关系

Fig. 5-6 Temperature dependence of ϵ_r and $\tan\delta$ for (1-x)BNBT-xCZM ceramic samples at different frequencies

将 1 kHz 频率下(1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与温度的关系进行比较，结果如图 5-7(a)和(b)所示。随着 CZM 添加量 x 的增加，陶瓷样品的 ϵ_m 逐渐减小， T_m 峰向室温方向移动，并且拓宽了 T_m 峰肩。 ϵ_m 从 $x=0.05$ 时的 2621.85 降低到 $x=0.20$ 时的 584.77， T_m 从 $x=0.00$ 的 307.2 °C 降低到 $x=0.20$ 的 189.5 °C。这一变化结果表明，引入 CZM 能有效降低 BNBT 陶瓷样品的 ϵ_r ，并能够将 T_m 向室温方向调控。如图 5-7(b)所示，(1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的 $\tan\delta$ 在测试频率和温度范围内均小于 0.05。随着 CZM 含量的增加， $\tan\delta$ 值呈下降趋势。当 $\tan\delta$

越低,以热量形式损失的能量越少,这有利于降低陶瓷材料用于储能时发生热击穿的可能性^[129]。

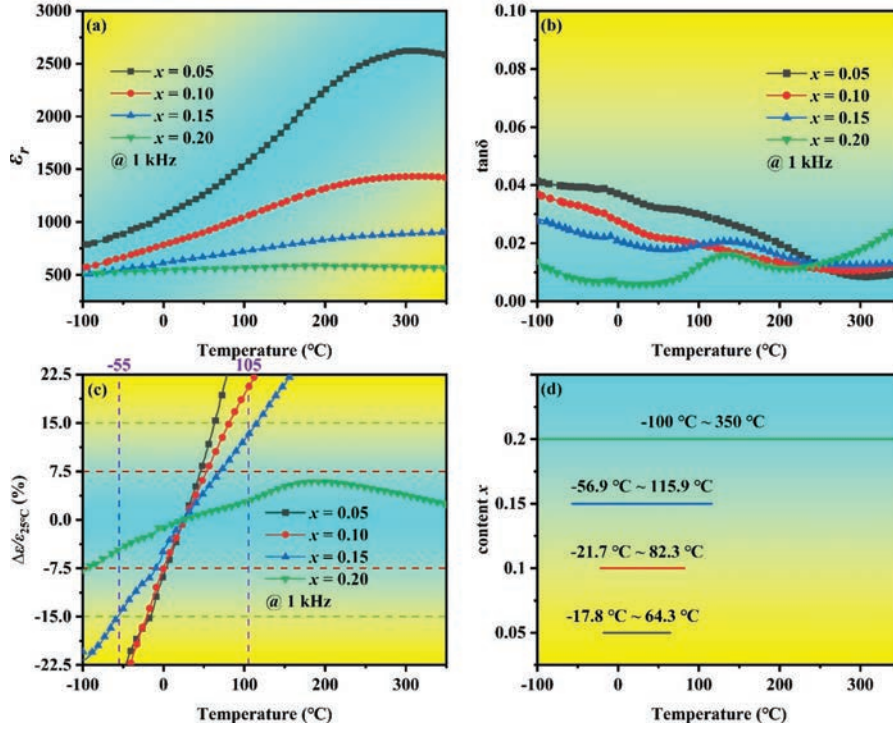


图5-7 在 1 kHz 频率下, (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的(a) ϵ_r 、(b) $\tan\delta$ 和(c) $\Delta\epsilon / \epsilon_{25^\circ\text{C}}$ 与温度的关系以及(d)符合 $|\Delta\epsilon / \epsilon_{25^\circ\text{C}}| \leq 15\%$ 要求的温度区间

Fig. 5-7 (a) ϵ_r , (b) $\tan\delta$, and (c) $\Delta\epsilon / \epsilon_{25^\circ\text{C}}$ versus temperature for (1-x)BNBT-xCZM ceramic samples at a frequency of 1 kHz and (d) temperature intervals that meet the required of

$$|\Delta\epsilon / \epsilon_{25^\circ\text{C}}| \leq 15\%$$

较低的 ϵ_r 有利于提高 E_b , 拓宽的 T_m 峰肩有利于提高材料的温度稳定性。如图 5-7(c)所示, 为了分析 CZM 含量对 BNBT 基陶瓷样品介电温度稳定性的影响, 本研究选择 25 °C 作为参考温度, 通过公式(1-3)计算出(1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的电容温度系数($TCC = \Delta\epsilon / \epsilon_{25^\circ\text{C}}$)^[7]。如图 5-7(d)所示, 随着 CZM 含量递增, 陶瓷样品符合 $|\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}| \leq 15\%$ 的温度区间逐渐变宽。其中, $x = 0.15$ 和 $x = 0.20$ 两种组分陶瓷样品均达到 EIA X6R 标准 (当 $|\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}| \leq 15\%$ 时, 温度区间为-55 ~ 105 °C, 该标准详见表 3-1)。值得一提的是, $x = 0.20$ 组分陶瓷样品具有最宽的温度区间 (符合 $|\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}| \leq 15\%$ 要求的温度区间超过仪器的测试温度区间-100 ~ 350 °C, 即 $\Delta T > 450^\circ\text{C}$), 并且达到 EIA X9F 标准 (当 $|\Delta\epsilon / \epsilon_{150^\circ\text{C}}| \leq 7.5\%$ 时, 温度区间为-55 ~ 200 °C, 该标准详见表 3-1), 表现出优异的温度稳定性。综合上述测

试分析结果可以看出, (1- x)BNBT- x CZM 陶瓷样品具有在较高温度下实际应用的潜力, 为其制备陶瓷电容器并用于快速充放电等领域奠定了基础。

5.2.3 铁电性能

如图 5-8 所示, 对比了所有(1- x)BNBT- x CZM 陶瓷样品在 100 kV/cm 的外加电场下的 P - E 曲线以及其对应的可恢复储能密度(W_{rec})、总储能密度(W_{tot})、储能效率(η)随着 CZM 添加量 x 增加的变化。当 $x = 0.05$ 时, 样品的电滞回线呈现大 P_r , 导致低 W_{rec} 和 η 。在 100 kV/cm 的外加电场下, 随着 CZM 添加量 x 的增加, P_{max} 和 P_r 递减, 使得 P - E 曲线逐渐变得纤细。当 $x = 0.20$ 时, 样品的电滞回线呈现出类似线性电介质的特点, 具有较高的储能效率($\eta > 90\%$), 但由于 P_{max} 值迅速降低导致在较低外加电场下表现出较低的 W_{rec} 。在 100 kV/cm 的外加电场下, 所有(1- x)BNBT- x CZM 陶瓷样品的 W_{rec} 分别为 1.32 J/cm³、0.99 J/cm³、0.76 J/cm³ 和 0.50 J/cm³, 而它们对应的 η 从 $x = 0.05$ 的 50.39% 逐渐提高到 $x = 0.20$ 的 90.49%。

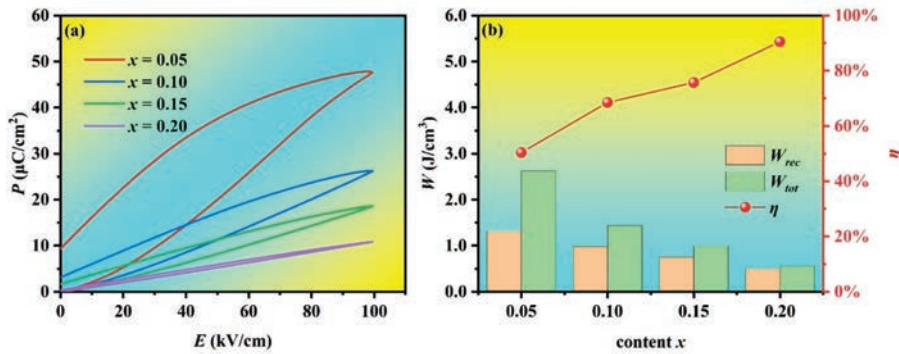


图5-8 在 100 kV/cm 的外加电场下, (1- x)BNBT- x CZM 陶瓷样品的(a) P - E 曲线以及(b)其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 、 η 值

Fig. 5-8 (a) P - E curves and (b) W_{rec} , W_{tot} , and η values of (1- x)BNBT- x CZM ceramic samples under an applied electric field of 100 kV/cm

最后, 我们测试了(1- x)BNBT- x CZM 陶瓷样品在更高外加电场下的 P - E 曲线。在不同外加电场下, (1- x)BNBT- x CZM 陶瓷样品的 P - E 曲线以及其对应的 W_{rec} 、 W_{tot} 和 η 随着 x 增加的变化趋势如图 5-9 所示。随着 CZM 添加量 x 的增加, (1- x)BNBT- x CZM 陶瓷样品的 E_b 和 η 均逐渐提高。结果表明, 0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品在 300 kV/cm 的外加电场下获得了最高的储能效率($\eta = 80.57\%$), 同时获得了较好的储能密度($W_{rec} = 4.23 \text{ J/cm}^3$, $W_{tot} = 5.25 \text{ J/cm}^3$)。此外, 0.85BNBT-0.15CZM 陶瓷样品在 250 kV/cm 的外加电场下也具有较好的储能密度($W_{rec} = 4.23 \text{ J/cm}^3$, $W_{tot} = 6.12 \text{ J/cm}^3$)。

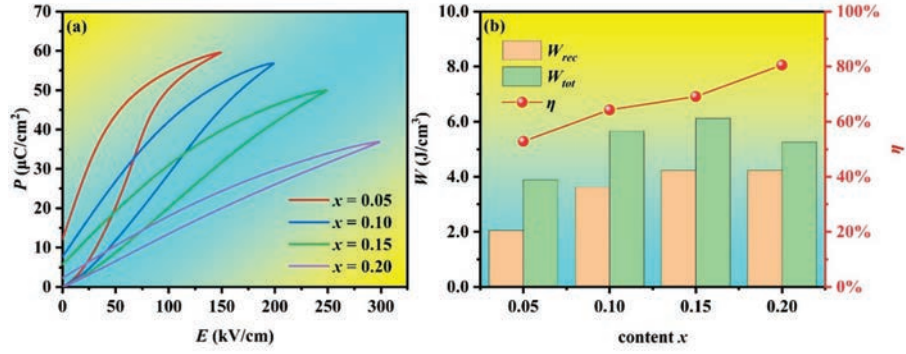


图5-9 不同外加电场下, (1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的(a) P - E 曲线以及(b)其对应的 W_{rec} 、

W_{tot} 、 η 随着 x 增加的变化

Fig. 5-9 (a) P - E curves and (b) W_{rec} , W_{tot} , and η values of (1-x)BNBT-xCZM ceramic samples with different applied electric field

5.2.4 充放电性能

介电陶瓷材料的充放电特性对于评估其储能能力至关重要, 并且脉冲充放电行为在实际应用中起着重要作用^[11]。脉冲功率器件的最大优势在于其超高的功率密度。根据实际应用需求, 使用阻容电路对 0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品进行了室温和不同外加电场条件下的充放电性能测试, 结果分别如图 5-10 和 5-11 所示。在两种不同的负载下, 随着外加电场增加, 电流峰值(I_{max})均逐渐增加。如图 5-10(a)所示, 随着外加电场从 50 kV/cm 增加到 250 kV/cm , I_{max} 从 2.1 A 增加到 11.83 A。图 5-10(b)显示了在 50 ~ 250 kV/cm 外加电场下记录的放电密度(W_{dis})随着外加电场的变化。0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品在 250 kV/cm 的外加电场下的 W_{dis} 达到 2.35 J/cm^3 。在 250 kV/cm 的外加电场下, 0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品单次放电过程可在 28.8 ns 内完成。这表明脉冲电流方式可以在短时间内释放能量, 这种快速放电速度归因于弛豫特性和低滞后极化响应^[131]。因此, 0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品凭借 2.35 J/cm^3 的高 W_{dis} 和 28.8 ns 的短 $t_{0.9}$ 取得了最佳充放电性能。如图 5-10(c)所示, 在欠阻尼模式下, 放电电流波形随时间振荡。经过几个振荡周期后释放的电流不断衰减到零, 样品在不同外加电场下呈现出非常标准的欠阻尼振荡波形曲线。此外, I_{max} 与所施加的电场强度成正比, 随着外加电场从 50 kV/cm 增加到 250 kV/cm , I_{max} 从 5.2 A 增加到 26.67 A。根据图 5-10(c)中的数据, 通过公式(1-11)和(1-12)计算了 0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品在室温和不同电场下的电流密度(C_D)和功率密度(P_D)随着外加电场的变化^[157]。图 5-10(d)显示了 0.80BNBT-0.20CZM 在 50 ~ 250 kV/cm 下记录的 C_D 和 P_D 随着外加电场的变化。

在 250 kV/cm 的外加电场下，0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品的 C_D 和 P_D 分别达到 1509.15 A/cm² 和 188.64 MW/cm³，表现出良好的脉冲充放电性能。

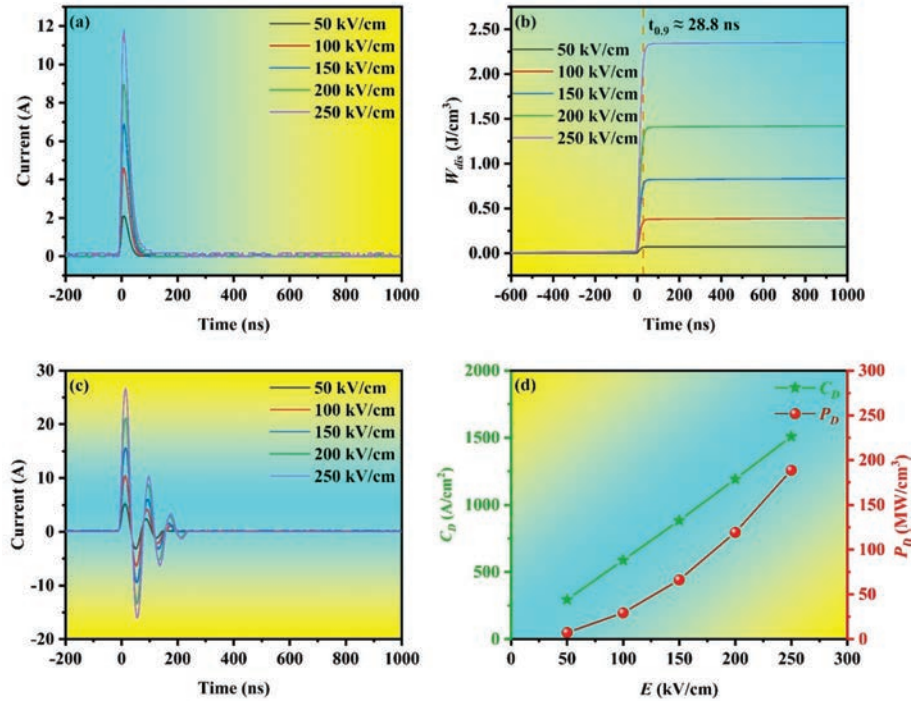


图5-10 不同外加电场下，0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品的(a)过阻尼脉冲放电电流曲线；

(b) W_{dis} 随时间的变化；(c)欠阻尼脉冲放电电流曲线；(d) C_D 和 P_D 随外加电场的变化

Fig. 5-10 (a) overdamped pulse discharge current profiles; (b) W_{dis} versus time; (c) underdamped pulse discharge current profiles; and (d) C_D and P_D versus applied electric field for 0.80BNBT-0.20CZM ceramic samples under different applied electric fields

实际使用过程中，脉冲功率电子设备常常需要在高温下运行。因此，有必要进一步研究在不同温度下的脉冲性能。在 40 ~ 140 °C 的温度范围内研究了 0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品在过阻尼和欠阻尼模式下的脉冲充放电行为，图 5-11 展示了 0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品在 200 kV/cm 外加电场下的放电电流波形、 I_{max} 、 W_{dis} 、 $t_{0.9}$ 、 C_D 和 P_D 的结果。随着温度的升高， I_{max} 基本保持稳定。温度升高对放电过程的速率影响不大，高温下可以在 28.6 ns 内完成。图 5-11(b) 展示了 0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品的 W_{dis} 随温度变化趋势。在 40 ~ 140 °C 的温度范围内， W_{dis} 值变化较小，这说明高温稳定性良好。对于储能器件来说，稳定的 C_D 和 P_D 有利于在相对较宽的温度范围内工作。如图 5-11(c) 和 (d) 所示，在欠阻尼模式下随着温度升高，欠阻尼电流曲线的形状基本没有变化，说明温度对放电电流幅值影响不大。同时，注意到 C_D 和 P_D 随着温度升高的变化趋势曲线呈一条水平直线，这与前节所述介电温度稳定性相对应。从获得的测试结果可以得出

结论，0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品表现出良好的温度稳定性和充放电性能。

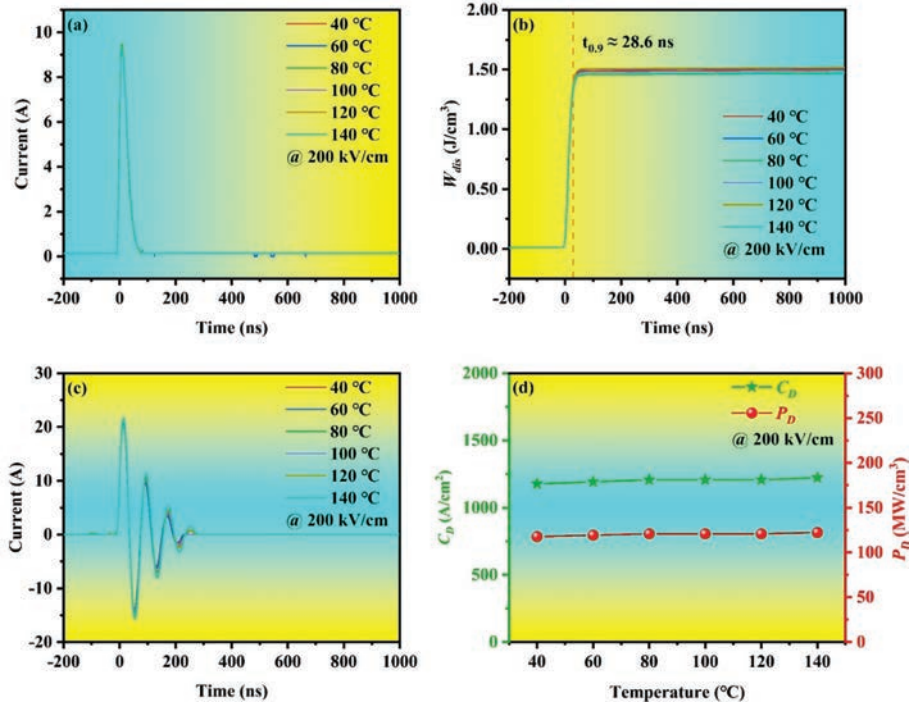


图5-11 不同温度下，0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品的(a)过阻尼脉冲放电电流曲线；(b) W_{dis} 随时间的变化；(c)欠阻尼脉冲放电电流曲线；(d) C_D 和 P_D 随外加电场的变化

Fig. 5-11 (a) overdamped pulse discharge current profiles; (b) W_{dis} versus time; (c) underdamped pulse discharge current profiles; and (d) C_D and P_D versus applied electric field for 0.80BNBT-0.20CZM ceramic samples at different temperatures

5.3 本章小结

本章采用固相烧结法制备了 $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{Ca}(\text{Zr}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ ((1-x)BNBT-xCZM, $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷样品，并对该陶瓷样品的微观结构、介电性能、铁电性能和充放电性能进行了系统探究。

(1)XRD 分析结果表明，所有(1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品均具有单一的钙钛矿相结构，这表明 CZM 完全溶入 BNBT 晶格中，形成了固溶体。Raman 光谱结果显示，CZM 的添加增加了钙钛矿结构中 A/B 位阳离子的无序性，并增强了 BO_6 八面体的局部结构各向异性。SEM 图像显示，CZM 的添加降低了陶瓷样品的孔隙率，使得晶粒更加致密，这有利于提高 E_b 。

(2)通过研究(1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品的介电性能，我们发现 CZM 的添加拓宽了 BNBT 陶瓷样品的 T_m 峰，提高了陶瓷样品的介电温度稳定性，使其达到 EIA X9F 标准。

(3)通过对比(1-x)BNBT-xCZM 陶瓷样品在 100 kV/cm 外加电场下的 $P-E$ 曲

线，并发现 $x = 0.20$ 组分陶瓷样品表现出纤细的 P - E 曲线和较高的 η 。在 300 kV/cm 外加电场下， $x = 0.20$ 组分陶瓷样品表现出良好的储能性能($W_{rec} = 4.23$ J/cm³, $\eta > 80\%$)。

(4)0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品在室温和 250 kV/cm 的外加电场下表现出良好的脉冲充放电性能，具有高的放电能量密度($W_{dis} = 2.35$ J/cm³)和短的能量放电时间($t_{0.9} = 28.8$ ns)。此外，0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品的充放电性能在 40 ~ 140 °C 的温度范围内表现出优异的温度稳定性，表明适合在相对较宽的温度范围内工作。

第 6 章 总结与展望

6.1 总结

本论文以 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)基二元陶瓷为研究对象,通过组分设计并采用固相烧结方法制备了一系列具有良好储能性能的 BNT 基无铅弛豫型储能陶瓷。利用多种表征手段,系统地研究了陶瓷样品的结构特征与储能性能之间的联系。本论文的主要研究内容与结果如下:

(1)第 3 章以 $0.65\text{BNT}-0.35\text{ST}(\text{BS})$ 作为基体,引入弛豫剂 $0.85\text{BaTiO}_3-0.15\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3(\text{BB})$,有效提高了 $(1-x)\text{BS}-x\text{BB}$ 陶瓷的 E_b ,并优化了陶瓷材料的弛豫行为。XRD 表明 BS 与 BB 形成了单一固溶体,Raman 光谱表明 BB 的引入增加了陶瓷的 A、B 位成分的无序度。SEM 图像揭示了添加 BB 后,陶瓷的平均晶粒尺寸减小,同时晶粒间的孔隙也减少了。对于 $x \geq 0.30$ 组分陶瓷样品表现出好的介电温度稳定性,均达到 EIA Z9R 标准。其中, $0.64\text{BS}-0.36\text{BB}$ 陶瓷样品可以获得 4.24 J/cm^3 的 W_{rec} 和 90.60% 的 η ,并表现出出色的频率/温度稳定性。 $0.64\text{BS}-0.36\text{BB}$ 陶瓷样品具有良好的充放电性能, C_D 和 P_D 分别可以达到 1348.8 A/cm^2 和 134.88 MW/cm^3 ,并且单次放电过程可在 156.8 ns 内完成。

(2)第 4 章选择了处于 MPB 组分的 $0.75\text{BNT}-0.25\text{ST}(\text{BNST})$ 作为基体材料,通过引入宽带隙的 CT,有效提高陶瓷材料的 E_b ,同时优化陶瓷材料的弛豫行为。XRD 表明 CT 与 BNST 形成了单一固溶体,Raman 光谱表明 CT 的引入增加了陶瓷的 A 位阳离子的无序性,SEM 图像显示 CT 的添加使得陶瓷的晶粒更小且更加致密。此外,CT 的添加拓宽了陶瓷的介电温度稳定性的温度范围,使其达到 EIA X6R 标准。其中, $x = 0.3$ 和 $x = 0.4$ 两个组分陶瓷样品均表现出优异的储能性能,它们的 W_{rec} 分别可达到 4.13 和 6.01 J/cm^3 , η 均超过 80%。此外, $0.6\text{BNST}-0.4\text{CT}$ 陶瓷样品在 35.8 ns 内可完成单次放电过程,且 C_D 和 P_D 分别可以达到 1220.05 A/cm^2 和 158.61 MW/cm^3 ,表现出良好的充放电性能。

(3)与第 4 章类似,第 5 章选择的陶瓷基体 $0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}(\text{BNBT})$ 也是处于 MPB 的组分,通过成分设计引入 $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3(\text{CZM})$,有效提高陶瓷材料的 E_b ,同时优化陶瓷材料的弛豫行为。XRD 表明 CZM 与 BNBT 形成了单一固溶

体。Raman 光谱表明 CZM 的引入增加了陶瓷的 A、B 位成分的无序度。SEM 图像显示 CZM 的添加使得陶瓷的平均晶粒尺寸降低，同时晶粒之间的孔隙也减少了。值得一提的是，CZM 的添加使得陶瓷具有优异的介电温度稳定性，均达到 EIA X9F 标准。在 300 kV/cm 外加电场下， $x = 0.20$ 组分陶瓷样品表现出良好的储能性能 ($W_{rec} = 4.23 \text{ J/cm}^3$, $\eta > 80\%$)。并且，0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品在室温和 250 kV/cm 的外加电场下表现出良好的脉冲充放电性能，具有高的放电能量密度($W_{dis} = 2.35 \text{ J/cm}^3$)和短的能量放电时间($t_{0.9} = 28.8 \text{ ns}$)。此外，0.80BNBT-0.20CZM 陶瓷样品的充放电性能在 40 ~ 140 °C 的温度范围内表现出优异的温度稳定性，表明适合在相对较宽的温度范围内工作。

最后，我们对上述三种体系陶瓷材料（0.64BS-0.36BB、0.6BNST-0.4CT 和 0.80BNBT-0.20CZM）与近期报道的基于 BNT 的陶瓷材料 [1,7,43,47,49,50,57,62,64,76,77,81,94,99,106,109,129] 的储能性能进行了比较，结果如图 6-1 所示。BNT 基陶瓷的储能性能一般很难同时超过 $W_{rec} > 4 \text{ J/cm}^3$ 和 $\eta > 80\%$ 的性能边界，我们所报道的三种体系陶瓷材料（0.64BS-0.36BB、0.6BNST-0.4CT 和 0.80BNBT-0.20CZM）尽可能地平衡了 W_{rec} 和 η 的大小，使得它们表现出较好的综合储能性能 ($W_{rec} > 4 \text{ J/cm}^3$ 和 $\eta > 80\%$)。它们的 W_{rec} 大于近期报道的大多数 BNT 基陶瓷材料，同时保持了较高的储能效率($\eta > 80\%$)。

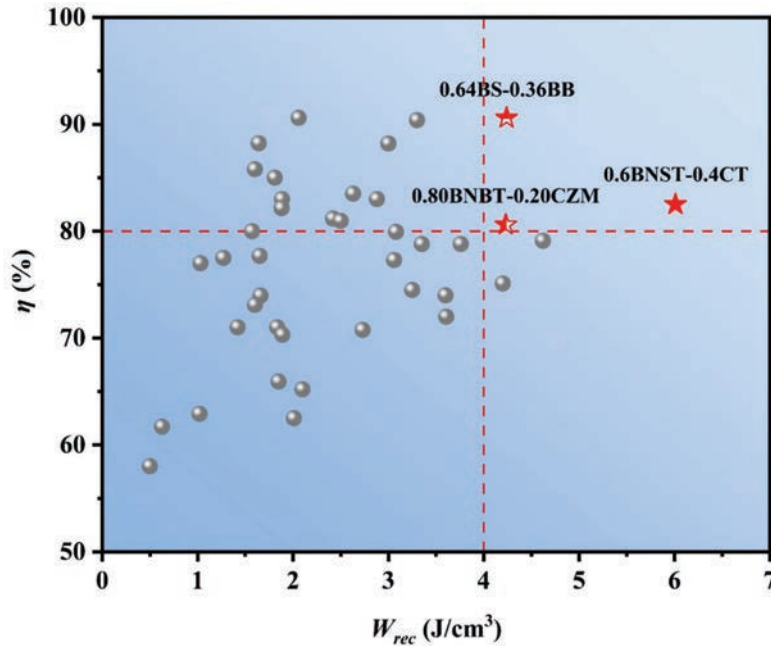


图6-1 本论文相关陶瓷与其他 BNT 基陶瓷储能性能的对比

Fig. 6-1 Comparison of energy storage performance of ceramics related to this thesis with other BNT-based ceramics

6.2 展望

本论文以传统的固相烧结法为实验制备手段，深入研究了三种不同组分的 BNT 基无铅储能陶瓷材料。尽管取得了一定的成果，但受限于作者水平、时间、实验条件等局限性，以及在工业应用中所面临的挑战，仍有许多科学问题有待进一步研究：

(1)探索采用化学合成等方法，制备纳米级颗粒粉末。同时结合固相烧结法以及其他先进烧结技术（如等离子烧结、微波烧结等）以提升烧结效率、精确控制晶体生长，来制备块体陶瓷样品。

(2)运用 PFM、TEM 等手段，深入研究样品的畴结构变化，进一步研究和验证本论文的实验结果；

(3)探索运用上述三种成分体系制备的电容器在实际应用中的潜力。

参考文献

- [1] Khan A, Gul N S, Luo M, et al. Fabrication of a lead-free ternary ceramic system for high energy storage applications in dielectric capacitors[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 1025030.
- [2] Tang X, Hu Z, Koval V, et al. Energy storage properties of samarium-doped bismuth sodium titanate-based lead-free ceramics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145363.
- [3] Zhu W, Shen Z Y, Deng W, et al. A review: (Bi,Na)TiO₃ (BNT)-based energy storage ceramics[J]. *Journal of Materiomics*, 2024, 10(1): 86-123.
- [4] Wang H, Li E, Wei K, et al. Significantly Enhanced Energy Storage Performance in High Hardness BKT-Based Ceramic via Defect Engineering and Relaxor Tuning[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(48): 54021-54033.
- [5] Wang Z, Zhang L, Kang R, et al. (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based relaxor ferroelectrics with enhanced energy-storage density and efficiency under low/moderate - fields via average ionic polarizability design[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133716.
- [6] 蒋泽华. 钛酸铋钠基弛豫铁电陶瓷材料的储能机理及性能研究[D]. 电子科技大学, 2022.
- [7] Liu T, Liu Z, Lin J, et al. Improving energy storage performance and high-temperature stability in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based lead-free dielectric ceramics by ZrO₂ doping[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(23, Part A): 37349-37355.
- [8] Li H, Yang F, Chen X, et al. Temperature stability and energy storage performances of Bi(Li_{1/3}Hf_{2/3})O₃-added BNT-based ceramics[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(23, Part B): 39559-39567.
- [9] Chen M, Pu Y, Zhang L, et al. Reducing applied field in NBT-based high energy-storage ceramics via B-site entropy regulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145386.
- [10] Li D, Zeng X, Li Z, et al. Progress and perspectives in dielectric energy storage ceramics[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10(4): 675-703.
- [11] Zhou S, Pu Y, Zhang X, et al. High energy density, temperature stable lead-free ceramics by introducing high entropy perovskite oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131684.
- [12] 李晓伟. 钛酸铋钠基弛豫铁电陶瓷的结构、介电及储能性能研究[D]. 北京科技大学, 2022.
- [13] Qi H, Xie A, Zuo R. Local structure engineered lead-free ferroic dielectrics for superior energy-storage capacitors: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 541-567.
- [14] Liu X, Yang T, Gong W. Achieving ultrahigh energy-storage capability in PbZrO₃-based antiferroelectric capacitors based on optimization of property parameters[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(8): 4137-4145.
- [15] Li T, Qiao Z, Zuo R. X9R-type Ag_{1-3x}Bi_xNbO₃ based lead-free dielectric ceramic

- capacitors with excellent energy-storage properties[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(2): 2533-2537.
- [16] Xie A, Fu J, Zuo R, et al. Supercritical Relaxor Nanograined Ferroelectrics for Ultrahigh-Energy-Storage Capacitors[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(34): 2204356.
- [17] Qi H, Zuo R, Xie A, et al. Ultrahigh Energy-Storage Density in NaNbO_3 -Based Lead-Free Relaxor Antiferroelectric Ceramics with Nanoscale Domains[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(35): 1903877.
- [18] Liu H, Sun Z, Zhang J, et al. Chemical Design of Pb-Free Relaxors for Giant Capacitive Energy Storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(21): 11764-11772.
- [19] Guo X, Pu Y, Wang W, et al. Ultrahigh energy storage performance and fast charge-discharge capability in Dy- modified SrTiO_3 linear ceramics with high optical transmissivity by defect and interface engineering[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(13): 21719-21727.
- [20] Wang T, Jin L, Li C, et al. Relaxor Ferroelectric $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ Ceramics for Energy Storage Application[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(2): 559-566.
- [21] Ma C, Du H, Liu J, et al. High-temperature stability of dielectric and energy-storage properties of weakly-coupled relaxor $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-xBi}(\text{Y}_{1/3}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(17): 25029-25036.
- [22] Liang X, Zhao Z, Zhu Q, et al. Lead-free BaTiO_3 -based ceramics modified by $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ with enhanced energy-storage performance and charge-discharge properties[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(3): 3377-3390.
- [23] Wang L M, Liu Q X, Zhou D. Dielectric and energy storage properties of the $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-xBi}(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{2/3})\text{O}_3$ ($0.08 \leq x \leq 0.14$) ceramics[J]. *Materials Letters*, 2021, 283: 128823.
- [24] Liu Z G, Tang Z H, Hu S C, et al. Excellent energy storage density and efficiency in lead-free Sm-doped $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(38): 13405-13414.
- [25] Huang Q, Si F, Tang B. The effect of rare-earth oxides on the energy storage performances in BaTiO_3 based ceramics[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(12): 17359-17368.
- [26] Li T, Wang J, Xie A, et al. Markedly improved energy-storage performance of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ferroelectric ceramics through introducing $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ non-polar phase[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(22, Part A): 35644-35650.
- [27] Banerjee K, Asthana S. Scaling behavior of different shapes of hysteresis loops and recoverable energy storage density in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, and $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectrics[J]. *Journal of Materiomics*, 2022, 8(4): 918-927.
- [28] Gao Y, Zhu X, Yang B, et al. Grain size modulated $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ -based ceramics with enhanced energy storage properties[J]. *Chemical Engineering*

- Journal, 2022, 433: 133584.
- [29] Che Z, Ma L, Luo G, et al. Phase structure and defect engineering in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based relaxor antiferroelectrics toward excellent energy storage performance[J]. Nano Energy, 2022, 100: 107484.
 - [30] Fan J, He G, Cao Z, et al. Ultrahigh energy-storage density of a lead-free $0.85\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}0.15\text{Ca}(\text{Nb}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic under low electric fields[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2023, 10(5): 1561-1573.
 - [31] Jiang Z, Yuan Y, Yang H, et al. Excellent thermal stability and energy storage properties of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramic[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(6): 4027-4038.
 - [32] Wang J, Zhang F, Peng Z, et al. Sodium bismuth titanate-based perovskite ceramics with high energy storage efficiency and discharge performance[J]. Journal of Materiomics, 2022, 8(5): 1077-1085.
 - [33] Chen F, Zhao K, Jiang X, et al. Improved dielectric energy storage performance of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free relaxation ferroelectric ceramics achieved by domain structural regulation and enhanced densification[J]. Ceramics International, 2023, 49(19): 31152-31162.
 - [34] Lin L, Li C, Liu J, et al. Boosting capacitive performance of lead-free relaxor ferroelectrics by introducing a linear dielectric[J]. Ceramics International, 2024, 50(1, Part A): 829-837.
 - [35] Yang W, Zheng G. High energy storage density and efficiency in nanostructured $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ high-entropy ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(2): 1083-1094.
 - [36] Zhou S, Pu Y, Zhao X, et al. Dielectric temperature stability and energy storage performance of NBT-based ceramics by introducing high-entropy oxide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(7): 4796-4804.
 - [37] Luo W, Wu M, Han Y, et al. Enhanced optical transmittance and energy-storage performance in NaNbO_3 -modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(8): 4723-4731.
 - [38] Zhou X, Liu K, Yan Z, et al. High energy storage efficiency of NBT-SBT lead-free ferroelectric ceramics[J]. Ceramics International, 2022, 48(16): 23266-23272.
 - [39] Ma Z, Su Q, Zhu J, et al. Optimization of energy-storage properties for lead-free relaxor-ferroelectric $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}x\text{Sr}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(1): 217-228.
 - [40] Su Q, Zhu J, Ma Z, et al. Enhanced energy-storage properties and charge-discharge performances in Sm^{3+} modified $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--}\text{SrTiO}_3$ lead-free relaxor ferroelectric ceramics[J]. Materials Research Bulletin, 2022, 148: 111675.
 - [41] Jiao Y, Song S, Chen F, et al. Energy storage performance of $0.55\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}0.45\text{SrTiO}_3$ ceramics doped with lanthanide elements ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Sm}$) using a viscous polymer processing route[J]. Ceramics International, 2022, 48(8): 10885-10894.
 - [42] Chen P, Cao W, Li T, et al. Outstanding energy-storage and charge-discharge performances in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics via linear additive of

- $\text{Ca}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 135065.
- [43] Zhang F, Dai Z, Pan Y, et al. Enhanced energy storage properties of $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ modified $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(8): 11492-11500.
- [44] Kang R, Wang Z, Yang W, et al. Enhanced energy storage performance in $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ -modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics via constructing local phase coexistence[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 137105.
- [45] Wang J, Li T, Jiang X, et al. 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.
- [46] Huang Y N, Zhang J, Wang J, et al. Ultrahigh energy storage density, high efficiency and superior thermal stability in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectric ceramics via constructing multiphase structures[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(15): 7987-7994.
- [47] Yuan Q, Zhan S, Li Y, et al. Toward high-end lead-free ceramics for energy storage: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectrics with simultaneously enhanced energy density and efficiency[J]. Materials Today Energy, 2023, 31: 101202.
- [48] Chen M, Zhan S, Yuan Q, et al. Enhanced energy storage performance of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics under low electric field[J]. Materials Today Energy, 2023, 31: 101193.
- [49] Wang Q, Xie B, Zheng Q, et al. $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based relaxor-ferroelectric ceramics for low-electric-field dielectric energy storage via bidirectional optimization strategy[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139422.
- [50] Qiao X, Liao A, Chen B, et al. Enhanced energy storage properties of BNT-based ceramics via composition and multiscale structural engineering[J]. Solid State Sciences, 2023, 136: 107090.
- [51] Kang R, Wang Z, Yang W, et al. Enhanced energy storage performance of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramics via grain tuning and relaxor construction[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140924.
- [52] Li Z, Wang Z, Yang Q, et al. Phase transition and energy storage properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ lead-free ceramics[J]. Ceramics International, 2023, 49(6): 9615-9621.
- [53] Weng N, Zhang J, Wang J, et al. Electrostatic energy storage performances of $\text{La}(\text{Ni}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ -modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(5): 2963-2971.
- [54] Wang H, Li Z, Zhang J, et al. Tailoring relaxor $P4bm+P2_1ma$ phases in BNT-based ceramics for enhancing comprehensive energy storage properties[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2023, 177: 111266.
- [55] Singh A, Kharangarh P, Gupta V. Enhanced energy storage efficiency with superior thermal stability under low electric field and large electric field driven strain in environment-friendly $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ based ferroelectric modified with LiNbO_3 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 945: 169181.

- [56] Deng T, Liu Z, Hu T, et al. Excellent energy-storage performance in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free composite ceramics via introducing pyrochlore phase $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142992.
- [57] Cao W, Tu J, Lin Q, et al. $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramics with large energy density and high efficiency under low electric field[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(10): 928.
- [58] Wu L, Zhang J, Du H, et al. Chemical nature of the enhanced energy storage in A-site defect engineered $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectrics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 905: 164183.
- [59] Jiang S, Zhang J, Wang J, et al. Excellent energy storage properties in non-stoichiometric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectric ceramics[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023: 108955.
- [60] Takenaka T, Kei-ichi Maruyama K ichi M, Koichiro Sakata K S. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1991, 30(9S): 2236.
- [61] Li M, Zhu M, Zheng M, et al. Excellent energy storage and discharge performances in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based ergodic relaxors by enlarging the $[\text{AO}_{12}]$ cages[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(22): 8845-8853.
- [62] Li Z, Zhang J, Wang C, et al. Phase structure, dielectric and energy storage properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics with $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ modification[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(23, Part B): 38735-38742.
- [63] Cao W, Lin R, Hou X, et al. Interfacial Polarization Restriction for Ultrahigh Energy-Storage Density in Lead-Free Ceramics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(29): 2301027.
- [64] Chen Y, Wang Y, Zhao D, et al. Enhanced energy storage properties and dielectric stabilities in BNT-based ceramics via multiphase and dielectric peak broadening engineering[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 290: 126542.
- [65] Yang Y, Jing R, Wang J, et al. Large electrostrain and high energy-storage properties of $(\text{Sr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ -substituted $(\text{Bi}_{0.51}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.07BaTiO_3 lead-free ceramics[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(16): 23975-23982.
- [66] Chu B, Hao J, Li P, et al. High-Energy Storage Properties over a Broad Temperature Range in La-Modified BNT-Based Lead-Free Ceramics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(17): 19683-19696.
- [67] Wang D, Chu B, Li P, et al. Improving the energy storage performance of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 based ceramics via $(\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3$ modification[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(23, Part A): 37486-37493.
- [68] Bin C, Hou X, Liao L, et al. Improved energy storage performance in rare-earth modified lead-free BNT-based relaxor ferroelectric ceramics[J]. *Applied Physics Letters*, 2023, 123(1): 012901.
- [69] Liu H, Sun Z, Zhang J, et al. Local Chemical Clustering Enabled Ultrahigh Capacitive Energy Storage in Pb-Free Relaxors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(35): 19396-19404.
- [70] Wang M, Lin Y, Chen M, et al. High energy storage efficiency and excellent recoverable energy storage density realized in $0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.35BaTiO_3 -

- SrZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ ceramics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(19): 6407-6416.
- [71] Wu J, Feng Q, Luo C, et al. Effect of introducing Sr²⁺/Hf⁴⁺ on phase structures, bandgaps, and energy storage performance in Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06}TiO₃-based ferroelectric ceramic[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(11): 18210-18218.
- [72] Lin Q, Li L, Dou W, et al. Achieving high energy storage performance by LaMg_{0.5}Ti_{0.5}O₃ modification of multiphase engineered Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based ceramics[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(10): 16225-16234.
- [73] Zhao H, Cao W, Liang C, et al. High energy-storage performance in X9R-type Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-based lead-free ceramics[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(10): 15939-15946.
- [74] Su Y, Zhou X, Xue G, et al. Temperature-stable Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-based ceramics with favorable low-temperature dielectric and energy storage property[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(6): 3525-3536.
- [75] Zhang Y, Xie A, Fu J, et al. Superior Energy-Storage Properties in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-Based Lead-Free Ceramics via Simultaneously Manipulating Multiscale Structure and Field-Induced Structure Transition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(35): 40043-40051.
- [76] Zheng S, Li Q, Chen Y, et al. Enhanced energy storage density with excellent temperature-stable dielectric properties of (1-x)[(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃]-xAgNbO₃ lead-free ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 911: 165019.
- [77] Wu J, Ma Z, Yao Y, et al. Enhanced Energy-Storage Performances in Sodium Bismuth Titanate-Based Relaxation Ferroelectric Ceramics with Optimized Polarization by Tuning Sintering Temperature[J]. *Materials*, 2022, 15(14): 4981.
- [78] Li T, Jiang X, Li J, et al. Ultrahigh Energy-Storage Performances in Lead-free Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-Based Relaxor Antiferroelectric Ceramics through a Synergistic Design Strategy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(19): 22263-22269.
- [79] Rout D, Moon K S, Kang S J L, et al. Dielectric and Raman scattering studies of phase transitions in the (100-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-xSrTiO₃ system[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(8): 084102.
- [80] Sayyed S, Acharya S A, Kautkar P, et al. Structural and dielectric anomalies near the MPB region of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-SrTiO₃ solid solution[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(63): 50644-50654.
- [81] Zhang Y S, Li W H, Tang X G, et al. Energy storage and charge-discharge performance of B-site doped NBT-based lead-free ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 911: 165074.
- [82] Zhou X, Xue G, Su Y, et al. Optimized dielectric energy storage performance in ZnO-modified Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-Sr_{0.7}Bi_{0.2}□_{0.1}TiO₃ ceramics with composite structure and element segregation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458: 141449.
- [83] Tang L, Pan Z, Zhao J, et al. Significantly enhanced energy storage capability of BNT-based ceramics via optimized sintering aids[J]. *Journal of Alloys and*

- Compounds, 2023, 935: 168124.
- [84] You D, Tan H, Yan Z, et al. Enhanced Dielectric Energy Storage Performance of 0.45Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-0.55Sr_{0.7}Bi_{0.2}TiO₃/AlN 0–3 Type Lead-Free Composite Ceramics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(15): 17652-17661.
- [85] Chen X, Zhang D, Liu H, et al. Enhanced energy storage performance of BNT-ST based ceramics under low electric field via domain engineering[J]. Ceramics International, 2022, 48(21): 31381-31388.
- [86] Xie H, Du H, Liu L, et al. Enhanced energy storage properties under low electric fields in (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based relaxor ferroelectrics via a synergistic optimization strategy[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138432.
- [87] He B, Ochirkhuyag T, Feng W, et al. Excellent energy storage performance of (Sc_{0.5}Ta_{0.5})⁴⁺ modified (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ -based ceramics modulated by the evolution of polar phases[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(26): 14169-14179.
- [88] Chen Y, Yang L, Zhao D, et al. Enhanced energy storage properties of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based ceramics via regulating the doping content and sintering temperature[J]. Ceramics International, 2023, 49(20): 32510-32520.
- [89] Zuo J, Yang H, Chen J, et al. Highly-reliable dielectric capacitors with excellent comprehensive energy-storage properties using Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based relaxor ferroelectric ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(6): 2452-2459.
- [90] Wang F, Li X, Chen N, et al. Realizing enhanced energy storage performances in (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃-based relaxor ferroelectrics via components regulation[J]. Ceramics International, 2022, 48(19): 28704-28711.
- [91] Jiang Y, Niu X, Liang W, et al. Enhanced Energy Storage Performance in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-Based Relaxor Ferroelectric Ceramics via Compositional Tailoring[J]. Materials, 2022, 15(17): 5881.
- [92] Zhu X, Gao Y, Shi P, et al. Ultrahigh energy storage density in (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃-based lead-free relaxor ceramics with excellent temperature stability[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107276.
- [93] Zhu X, Shi P, Gao Y, et al. Enhanced energy storage performance of 0.88(0.65Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.35SrTiO₃)-0.12Bi(Mg_{0.5}Hf_{0.5})O₃ lead-free relaxor ceramic by composition design strategy[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437: 135462.
- [94] He X, Wang Y, Wang H, et al. Synchronously enhancing energy storage density, efficiency and power density under low electric field in lead-free ferroelectric (1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃-xSr_{1/2}La_{1/3}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃ ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 922: 166049.
- [95] Huang Y, Dong Q, Pan Y, et al. Achieving large energy density and high efficiency in (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃-Ba(Mg_{1/3}Sb_{2/3})O₃ ceramic[J]. Ceramics International, 2023, 49(24, Part A): 40738-40745.
- [96] Cao W, Li L, Zhao H, et al. Outstanding Energy Storage Performance of NBT-Based Ceramics under Moderate Electric Field Achieved via Antiferroelectric Engineering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(32): 38633-38643.

- [97] Lin Y, Wan R, Zheng P, et al. Achieving Remarkable Energy Storage Performances under Low Electric Field in $\text{Bi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 -Based Relaxor Ferroelectric Ceramics via a Heterostructure Doping Strategy[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2023, 5(8): 4576-4586.
- [98] Mao P, Guo Y, Lu G, et al. Synergistic effect of multi-phase and multi-domain structures induced high energy storage performances under low electric fields in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free ceramics[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 472: 144973.
- [99] Wu C, Qiu X, Chen L, et al. Enhanced energy storage and photoluminescence properties in ErBiO_3 -doped $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(1): 229-240.
- [100] Tang L, Yu Z, Pan Z, et al. Giant Energy Storage Density with Antiferroelectric-Like Properties in BNT-Based Ceramics via Phase Structure Engineering[J]. Small, 2023, 19(40): 2302346.
- [101] Wang W, Zhang L, Shi W, et al. Enhanced Energy Storage Properties in Lead-Free $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ -Based Relaxor Ferroelectric Ceramics through a Cooperative Optimization Strategy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(5): 6990-7001.
- [102] Wang M, Bai T, He A, et al. Excellent thermal stability and high energy storage performances of BNT-based ceramics via phase-structure engineering[J]. Journal of Materiomics, 2023, 9(6): 1015-1023.
- [103] Kang R, Wang Z, Wu M, et al. Superior energy storage capacity of a $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based dielectric capacitor under moderate electric field by constructing multiscale polymorphic domains[J]. Nano Energy, 2023, 112: 108477.
- [104] Shi L N, Ren Z H, Jain A, et al. Enhanced energy storage performance achieved in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ ceramics via domain structure and bandgap width tuning[J]. Ceramics International, 2023, 49(8): 12822-12831.
- [105] Cao W, Lin R, Chen P, et al. Phase and Band Structure Engineering via Linear Additive in NBT-ST for Excellent Energy Storage Performance with Superior Thermal Stability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(48): 54051-54062.
- [106] Wu C, Qiu X, Ge W, et al. Enhanced energy storage performance and temperature stability achieved by a synergic effect in $\text{Nd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ co-doped $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based ceramics[J]. Ceramics International, 2022, 48(21): 31931-31940.
- [107] Wang Y, Chen Y, Zhao D, et al. Simultaneously enhanced energy density and discharge efficiency of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ - $\text{La}_{1/3}(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ lead-free energy storage ceramics via grain inhibition and dielectric peak flattening engineering[J]. Dalton Transactions, 2022, 51(36): 13867-13877.
- [108] Wu C, Qiu X, Chen L, et al. A strategy to achieve high energy storage performance under a relatively low electric field in NBT-based ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 910: 164851.
- [109] Li X, Dong X, Wang F, et al. Realizing excellent energy storage properties in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free relaxor ferroelectrics[J]. Journal of the European

- Ceramic Society, 2022, 42(5): 2221-2229.
- [110] Li X, Cheng Y, Wang F, et al. Enhancement of energy storage and hardness of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectrics via introducing $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133441.
- [111] Wang Z, Kang R, Liu W, et al. $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectrics with medium permittivity featuring enhanced energy-storage density and excellent thermal stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131989.
- [112] He H, Lu X, Li M, et al. Thermal and compositional driven relaxor ferroelectric behaviours of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 ceramics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(7): 2411-2418.
- [113] Cao W P, Li W L, Dai X F, et al. Large electrocaloric response and high energy-storage properties over a broad temperature range in lead-free NBT-ST ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(3): 593-600.
- [114] Shi W J, Zhang L Y, Yang Y L, et al. Improved energy storage performance of bismuth sodium titanate-based lead-free relaxor ferroelectric ceramics via Bi-containing complex ions doping[J]. Rare Metals, 2023, 42(5): 1472-1482.
- [115] Shi W, Zhang L, Jing R, et al. Relaxor antiferroelectric-like characteristic boosting enhanced energy storage performance in eco-friendly $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(11): 4528-4538.
- [116] Shang K, Shi W, Yang Y, et al. Medium electric field-induced ultrahigh polarization response and boosted energy-storage characteristics in BNT-based relaxor ferroelectric polycrystalline ceramics[J]. Ceramics International, 2022, 48(24): 37223-37231.
- [117] Hussain A, Jabeen N, Hassan N U, et al. Structural, piezoelectric and ferroelectric analysis of $0.96\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 :xwt%MnO₂ ceramics for high-tech applications[J]. Ceramics International, 2023, 49(17, Part A): 27848-27854.
- [118] Prasertpalichat S, Siritanon T, Nuntawong N, et al. Structural characterization of A-site nonstoichiometric $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(2): 1162-1170.
- [119] Yang F, Bao S, Zhai Y, et al. Enhanced energy-storage performance and thermal stability in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramics through defect engineering and composition design[J]. Materials Today Chemistry, 2021, 22: 100583.
- [120] Alves da Silva G R, Fernandez Perdomo C P, Klein-Gunnewiek R F, et al. Crystallization kinetic and structural characterization of lead-free piezoelectric $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 by polymeric precursor method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 277: 125494.
- [121] Luo H, Tang S, Liu H, et al. Revealing structure behavior behind the piezoelectric performance of prototype lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 under in-situ electric field[J]. Journal of Materiomics, 2022, 8(6): 1104-1112.
- [122] Ni F, Xu L, Zhu K, et al. Improved piezoelectric performance via orientation regulation in novel BNT-BT-SBT thin film[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 934: 167936.
- [123] Ma W, Zhu Y, Marwat M A, et al. Enhanced energy-storage performance with

- p>excellent stability under low electric fields in BNT–ST relaxor ferroelectric ceramics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(2): 281-288.
- [124] Huang W, He S, Hao A, et al. Structural phase transition, electrical and photoluminescent properties of Pr^{3+} -doped $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ lead-free ferroelectric thin films[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(5): 2328-2334.
- [125] Praharaj S, Singha A, Rout D. Electrical properties of $0.7\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.2SrTiO_3 - 0.1BaTiO_3 lead free ceramic: An Off-Morphotropic phase boundary composition[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 49: 333-338.
- [126] Lian H li, Liang X juan, Shi M, et al. Improved dielectric temperature stability and energy storage properties of BNT-BKT-based lead-free ceramics[J]. Ceramics International, 2024, 50(3, Part A): 5021-5031.
- [127] Luo C, Wei Y, Feng Q, et al. Significantly enhanced energy-storage properties of $\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ - CaHfO_3 ceramics by introducing $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ for pulse capacitor application[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132165.
- [128] Jiang Z, Yuan Y, Yang H, et al. Superior thermal stability and energy storage properties of $(1-x)\text{Na}_{0.3}\text{Bi}_{0.3}\text{Ba}_{0.04}\text{Sr}_{0.36}\text{TiO}_3$ - $x\text{ZnTa}_2\text{O}_6$ lead-free ceramic[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 906: 164345.
- [129] Shen Y, Wu L, Zhao J, et al. Constructing novel binary $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based composite ceramics for excellent energy storage performances via defect engineering[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135762.
- [130] Li Z, Li D X, Shen Z Y, et al. Remarkably enhanced dielectric stability and energy storage properties in BNT-BST relaxor ceramics by A-site defect engineering for pulsed power applications[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2022, 11(2): 283-294.
- [131] Zhu C, Cai Z, Guo L, et al. Simultaneously Achieved Ultrastable Dielectric and Energy Storage Properties in Lead-Free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Based Ceramics[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(2): 1560-1570.
- [132] Lin D, Li C, Ge S, et al. High rhombohedral to tetragonal phase transition temperature and electromechanical response in $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric system near the morphotropic phase boundary[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(6): 2082-2090.
- [133] Zhou C, Zhang X, Wang J, et al. Design of low-Pb high-piezoelectric materials via morphotropic phase boundary approach[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(15): 24528-24536.
- [134] Yan K, Ren S, Fang M, et al. Crucial role of octahedral untilting $R3m/P4mm$ morphotropic phase boundary in highly piezoelectric perovskite oxide[J]. Acta Materialia, 2017, 134: 195-202.
- [135] Su X, Li J, Hou Y, et al. Large electrocaloric effect over a wide temperature span in lead-free bismuth sodium titanate-based relaxor ferroelectrics[J]. Journal of Materiomics, 2023, 9(2): 289-298.
- [136] Yang Q, Wang D, Zhang M, et al. Lead-free $(\text{Na}_{0.83}\text{K}_{0.17})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanofibers for wearable piezoelectric nanogenerators[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 1066-1071.

- [137] Hu D, Pan Z, Zhang X, et al. Greatly enhanced discharge energy density and efficiency of novel relaxation ferroelectric BNT–BKT-based ceramics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(2): 591-601.
- [138] Afifi M, Turkey A O, Rasly M, et al. Field-induced polarization response and energy storage behavior of lead-free BNT-BKT-SZ films[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(16): 26061-26068.
- [139] Maria Joseph Raj N P, Khandelwal G, Kim S J. 0.8BNT–0.2BKT ferroelectric-based multimode energy harvester for self-powered body motion sensors[J]. *Nano Energy*, 2021, 83: 105848.
- [140] Yang D, Han J, Yin J, et al. Tailoring depolarization temperature by phase transition causing properties evolution in $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 114: 111-119.
- [141] Sharma A, Yadav P, Bhatt R, et al. Refractive index and domain structure of undoped and Nb doped $(\text{Na}_{0.41}\text{K}_{0.09}\text{Bi}_{0.50})\text{TiO}_3$ (NBT-KBT) single crystal grown at MPB composition[J]. *Optical Materials*, 2022, 133: 113021.
- [142] Ren Z H, Jin R H, Shi L N, et al. Optimization of photostriction of BNT-based ceramics by forming phase boundary and tuning grain size[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 961: 170997.
- [143] Shi L N, Jin R H, Guo Y Q, et al. Structure, dielectric and energy storage properties of $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 950: 169855.
- [144] Yang Y, Wang J, Jing R, et al. paper Achieving high dielectric energy-storage properties through a phase coexistence design and viscous polymer process in BNT-based ceramics[J]. *Journal of Materiomics*, 2023, 9(6): 1004-1014.
- [145] Yang H, Cai Z, Zhu C, et al. Ultra-High Energy Storage Performance in BNT-based Ferroelectric Ceramics with Simultaneously Enhanced Polarization and Breakdown Strength[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(28): 9176-9183.
- [146] He J, Liu X, Zhao Y, et al. Dielectric Stability and Energy-Storage Performance of BNT-Based Relaxor Ferroelectrics through Nb^{5+} and Its Excess Modification[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(2): 735-743.
- [147] Li T, Chen P, Li F, et al. Energy storage performance of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 lead-free relaxors modified by $\text{AgNb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_3$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127151.
- [148] Nie H, Ruan L, Hu L, et al. Enhanced dielectric energy storage performance of A-site Ca^{2+} -doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - BiFeO_3 Pb-free ceramics[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(15): 21061-21070.
- [149] Palani P, Fasquelle D, Tachafine A. A review on $(\text{Sr,Ca})\text{TiO}_3$ -based dielectric materials: crystallography, recent progress and outlook in energy-storage aspects[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(26): 12279-12317.
- [150] Ball C J, Begg B D, Cookson D J, et al. Structures in the System $\text{CaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 139(2): 238-247.
- [151] Zhao P, Tang B, Si F, et al. Novel Ca doped $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ lead-free relaxor ferroelectrics with high energy density and efficiency[J]. *Journal of the European*

- Ceramic Society, 2020, 40(5): 1938-1946.
- [152] Li C, Liu J, Bai W, et al. Superior energy storage performance in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based lead-free relaxor ferroelectrics for dielectric capacitor application via multiscale optimization design[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(17): 9535-9546.
- [153] Lv J, Song S, Jiao Y, et al. Enhancing the dielectric and energy storage properties of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics by adding $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ferroelectric[J]. Ceramics International, 2022, 48(1): 22-31.
- [154] Hou Y, Li J, Zheng Z, et al. Rational Co-Doping of SrZrO_3 and BaTiO_3 in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ for Extraordinary Energy Storage and Electrocaloric Performances[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(3): 3477-3488.
- [155] Wang H, Wu S, Fu B, et al. Hierarchically polar structures induced superb energy storage properties for relaxor $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramics[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144446.
- [156] Zhang L, Sun H, Lan Y, et al. Enhanced energy-storage properties in lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based dielectric ceramics via glass additive and viscous polymer rolling process[J]. Ceramics International, 2022, 48(11): 15711-15720.
- [157] Xie A, Chen J, Zuo J, et al. Excellent Energy-Storage Performance of $(0.85-x)\text{NaNbO}_3$ - $x\text{NaSbO}_3$ - $0.15(\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{TiO}_3$ Antiferroelectric Ceramics through B-Site Sb^{5+} Driven Phase Transition[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(18): 22301-22309.

攻读硕士学位期间取得的科研成果

一、论文

- [1] 刘广奥, 周聪*, 冯海鹏, 李天宇, 谢爱文, 云飞虎, 左如忠*. 钛酸铋钠基陶瓷的多元掺杂及介电性能调控[J]. (安徽工程大学学报, 录用)
- [2] Zhou C*, **Liu GA**, Li TY, Feng HP, Yun FH, Liu TX, Zuo RZ**. La/Mn co-doped BaTiO₃-based lead-free relaxor ferroelectric ceramics with enhanced energy-storage properties[J]. (JMS, 在投)
- [3] 冯海鹏, 刘琪*, 刘广奥, 周聪. BaTiO₃-Bi(Zn_{3/4}W_{1/4})O₃ 无铅弛豫铁电陶瓷的制备及其储能性能的研究[J]. (安徽工程大学学报, 录用)
- [4] Liu Q, Feng HP, Li TY, **Liu GA**, Feng Y, Zhou C*. BaTiO₃-Bi(Mg_{3/4}W_{1/4})O₃ lead-free relaxor ferroelectric ceramics with improved energy storage properties[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2023, 34(21): 1569.

二、专利

- [1] 刘广奥, 周聪, 冯海鹏, 云飞虎. 一种钛酸铋钠基高储能密度无铅介电陶瓷及其制备方法. 申请号: CN202211130638.8 (实审)
- [2] 周聪, 刘广奥, 冯海鹏, 云飞虎, 左如忠. 一种低损耗 X9R 型无铅陶瓷电容器材料制备方法. 申请号: CN202311003767.5 (实审)

致谢

岁月流转，山河依旧，二十载书香满腹！这段路上，欢乐与悲伤交织，明朗与迷茫交错，成就与挫折并存，许多人和事塑造了我，激励了我，感激一路上各位的支持与鼓励！

授人以鱼不如授人以渔！首先，我要衷心地感谢我的导师周聪副教授在我攻读硕士学位期间的悉心教诲和慷慨帮助。正是您引导我掌握了科学研究的方法和态度，以及做人做事的基本原则。未来，我将倍加珍视您的教诲，绝不辜负您的期望。其次，我要深深感谢左如忠院长课题组的所有老师们。感谢李天宇、蒋雪雯、谢爱文、张祎等老师在实验制备、测试和数据分析等方面给予的无私帮助！

同窗共读整三载，挚友伴行万里途！在此，我要感谢冯海鹏师兄、云飞虎师弟以及在先进陶瓷研究中心课题组的王军、许圆洁、石睿健等同学在生活和学习方面的帮助，他们在实验室的日常管理和实验操作上给予了我很多帮助。他们的学习态度和专业精神，让我在实验中感受到了科研的严谨性和规范性。在求学的道路上，有你们的陪伴，我倍感喜悦与快乐。与你们共同经历，我领悟到了合作与分享的精神，你们的智慧和努力是我学习的动力。感谢你们的友谊与支持，我期待我们继续相互激励、共同成长！

血脉相连，亲情至高！感谢父母辛苦养育与无限的期望，我将倍加珍惜家庭的纽带，让您们引领我迎接人生的新考验！

最后，特别感谢安徽工程大学，以及其下属的材料科学与工程学院和先进陶瓷研究中心等单位部门提供的实验科研平台和相关资源，我深感荣幸与感激！

感谢上述各单位部门和个人的帮助和鼓励，我将珍惜这份情谊，并不断努力迈向更高的目标！

刘广奥

二〇二四年六月