

钛酸钡基铁电陶瓷储能性质研究

王佳琛，张笃鹏

2021.10.30

摘要: 钛酸钡基储能陶瓷具有充放电快，储能密度大等优点，被广泛应用于地质勘探，电磁脉冲，国防等多个领域。目前的储能铁电陶瓷大多含铅，有毒且会对环境造成危害。本文主要使用传统固相法制备了 $(1-x)BaTiO_3 - xBa(Zn_{(0.5)}Zr_{(0.5)})O_3$ 和 $(1-x)BaTiO_3 - xBa(Zn_{(0.5)}Nb_{(0.5)})O_3$ (简写: $(1-x)BT - xBZZ$ 和 $(1-x)BT - xBZN$) 无铅弛豫铁电体，主要对其击穿电场进行测量。并在后续测量中确定 $x = 0.12$ 具有较好的储能性质。为获得较高的击穿场强我们在原来的掺杂中加入适量的 Mn ，同样利用固相烧结法制备了 $0.88BT - 0.12BZZ - xMn$ 和 $0.88BT - 0.12BZN - xMn$ 两组组分，对其相结构，微观形貌，介电性能，储能性质进行表征或测量。通过控制变量对比不同掺杂比例下储能陶瓷的储能效率，获得最优 Mn 掺杂比例。该研究表明了弛豫铁电体在掺杂 Mn 的情形下，其结构与性质的变化，对该类无铅弛豫铁电陶瓷的稳定性与耐击穿提供了帮助。

关键词: 弛豫铁电体，储能密度，钛酸钡基陶瓷，弛豫行为

The Energy Storage of $BaTiO_3$ -based ferroelectric ceramics

Abstract: Barium titanate based energy storage ceramics are widely used in geological exploration, electromagnetic pulse, national defense and other fields due to their advantages of fast charge and discharge and high energy storage density. Most current ferroelectric ceramics contain lead, which is toxic and harmful to the environment. In this paper, we use the traditional solid phase method to make the lead-free relaxation ferroelectrics $(1-x)BaTiO_3 - xBa(Zn_{(0.5)}Zr_{(0.5)})O_3$ and $(1-x)BaTiO_3 - xBa(Zn_{(0.5)}Nb_{(0.5)})O_3$ (abbreviated: $(1-x)BT - xBZZ$ and $(1-x)BT - xBZN$) and we measured the breakdown electric field of the lead-free relaxation ferroelectrics. In the follow-up measurement, $x = 0.12$ was determined to have a good energy storage property. In order to obtain a higher breakdown field strength, we added an appropriate amount of Mn to the original doping, and also prepared two groups of $0.88BT - 0.12BZZ - xMn$ and $0.88BT - 0.12BZN - xMn$ by solid-phase sintering method. Meanwhile, we characterized the phase structure, microstructure, dielectric properties and energy storage properties of the two groups. We used the method of control variables to compare the energy storage efficiency of energy storage ceramics with different doping ratios to obtain the optimal doping ratio of Mn . The survey showed the change of the structure and properties of relaxor ferroelectrics doped with Mn . The results are helpful to study the stability and breakdown resistance of this kind of lead-free relaxor ferroelectric ceramics.

keywords: relaxor ferroelectrics, energy density, barium titanate based ceramics, relaxation behavior

1 引言

1.1 研究背景

近年来具有高功率密度的储能装置在多个领域得到广泛应用。相较于其他储能方式，例如化学燃料电池，锂电池等，陶瓷储能具有充放电速度快，功率密度高，储能效率高等优点。图 1(a) 展示的是不同储能方式的功率密度和能量密度，可以很明显

的看出陶瓷储能在功率密度上具有很大的优势。这使得其在地质勘探，高功率设备，可再生能源，国防军工里，电子器件小型化都发挥着极其重要的作用，如图 1(b)。但是目前有着良好储能性质的陶瓷多数掺杂了铅，而铅作为有毒物质会对环境造成伤害，并且在制备，使用和回收的过程中对人体也会造成较大的损伤。因此科学家近几年致力于无铅储能陶瓷的研究，并在逐步提高其储能密度。

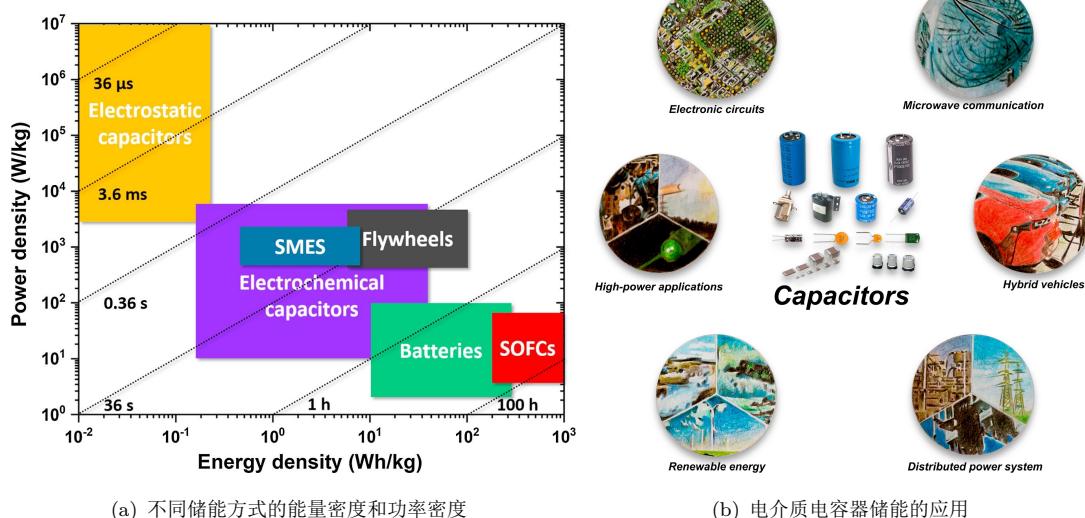


Figure 1: 摘自文献 1

1.2 基本原理

本项目主要研究 BaTiO₃ 基铁电陶瓷的储能性质，旨在提高 BaTiO₃ 基铁电陶瓷的储能密度。储能密度是电介质单位体积储存的能量，其公式表示如下：

$$W = \int_0^{D_{max}} EdD \quad (1)$$

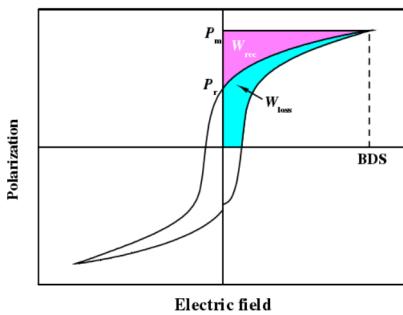
其中:D 为电位移,E 为电场强度, D_{max} 为介电储能材料在最大外加电场下的电位移. 极化强度 P 与 D 的关系如下:

$$P = D - \varepsilon_0 E \quad (2)$$

其中: ε_0 为真空介电常数 ($8.85 \times 10^{-12} Fm^{-1}$), 因此介电材料的储能密度的另一个表达式为:

$$W = \int_0^{P_{max}} EdD \quad (3)$$

其中: P_{max} 为击穿电压下的最大极化强度. 因此，基于介电材料的电滞回线 ((P-E 曲线)，可计算介电材料的储能密度。P-E 曲线图如图 2 所示。



其中 P_r 和 P_m 分别表示剩余极化和最大极化，如左图所示，紫色区域等于可释放能量密度，对应于放电过程中释放的能量密度。青色区域等于能量损失密度，是由于极化滞后，漏导电流等引起的。这两部分的总和等于充电过程中储存的能量密度 W 。对于储能电容器的另一个重要参数是能量效率 (η)，其值为可释放能量密度与能量密度之间的比：

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W} \times 100\% \quad (4)$$

$$W = \int_0^{P_{max}} EdP = \int_0^{E_{max}} \epsilon_0 \epsilon_r E dE \quad (5)$$

由以上各式可知：高的介电常数，极化和击穿场强有利于提高电介质材料的能量密度。此外，电介质材料理应具备较低的介电损耗或迟滞损耗，低的剩余极化以获得更高的电容器能量效率。因为较高的能量效率意味着在实际应用中，电容器产生更少的废热，从而具有更高的可靠性和寿命。

1.3 研究目的与优势

目前，三种常见的储能陶瓷材料分别为：弛豫铁电体，反铁电体和线性电介质。我们所研究的是钛酸钡基储能陶瓷的研究，其目的是通过掺杂改性使得普通铁电体向弛豫铁电体发生转变。如图 3，弛豫铁电体材料相较于其他两种材料和普通铁电体，其电滞回线具有较低的剩余极化强度，并且线性度较好这代表着其在储能效率和储能密度都有着不错的优点。因此我们组采用 B 位掺杂钛酸钡这种普通铁电体转化成弛豫铁电体来提高其储能效率，并测试其储能性质。

2 实验部分

2.1 陶瓷材料的制备与测试

2.1.1 储能陶瓷制备流程

我们项目最后获得的系列陶瓷材料是采用传统的固相烧结法制备的。制备流程如下：1. 配料：按照配方收集所需材料（粉末）并按照相应比例混合。2. 一次球磨：将材料（粉末）置于球磨罐中，注入无水乙醇，使材料与乙醇充分混合，进行球磨 12h。3. 出料：将球磨后的材料（粘稠的液体）放入结晶皿，并将其烘干（100°C）。4. 预烧：将烘干后的材料倒入玛瑙研钵充分研磨。将研磨后的粉料放入坩埚中，预烧使其变为固态。5. 二次球磨：将材料（固态）研磨，并再次进行球磨。6. 造粒，压片：加入粘合剂，进行第二次研磨，之后压成大片，研磨成细粉后过筛，中间一层压成小片，最后一层作为底料放入试剂袋中，研钵剩余部分粉料放入坩埚中并放入薄片。7. 排塑：坩埚放入炉内保温排除粘合剂。8. 烧结：坩埚盖铺一层锆粉。压平，左到右，上到下排列，薄片上下均需要撒料，烧结温度根据不同材料而异，一般第一次将选取部分薄片试烧，根据试烧筛选出来的温度进行后面薄片的烧结工作。将烧好后的陶瓷片保存以留作后续测试用。

2.1.2 储能陶瓷的结构表征

(a) XRD 测试：将烧好后的陶瓷片充分研磨成粉料进行保存，用于测试 XRD。XRD(X-Ray Diffraction) 指的是通过对材料进行 X 射线衍射，分析衍射图谱，获得材料的成分，内部结构等信息。(b) SEM 测试：SEM(Scanning Electron Microscope) 是利用电子信号成像观察样品表面的微观形貌。

2.1.3 储能陶瓷的性能测试

(a) 介电温谱测试：将制备的陶瓷薄片继续磨薄进行被银烧银操作。得到样品后利用阻抗分析仪测试陶瓷片在特定频率下介电常数和介电损耗随温度的变化。温度控制在 -50°C-150°C。选取 50Hz-

1MHz 之间的几个频率进行测试。(b) 我们将材料磨成低于 0.25mm 的薄片进行储能性能的测试, 在 1HZ 变化电压下, 测试样品的电滞回线。

3 结果分析

3.1 介电性能

普通铁电体的温谱曲线会出现明显的尖峰, 即在居里温度下会出现极大值且曲线尖锐。并且普通铁电体的介电温谱并不会随着频率而发生改变。而弛豫铁电体由于掺杂的影响导致其介电温谱发生了明显的变化: 随着 B 类掺杂的增加,BiZnZr 的取代增加, 导致其内部结构发生变化。体现在介电温谱上为最大相对介电常数的位置向高温位置移动。且居里温度下的尖峰逐渐变宽并且发生了明显的频率色散现象。为了研究弛豫铁电体的弛豫弥散程度, 我们给出修正后的 Curie-Weiss 定律^[2] 取对数后:

$$\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m) = \gamma \ln(T - T_m) - \ln C \quad (6)$$

其中 γ 代表着这个铁电体材料的弛豫程度, ε_m 为最大相对介电常数, T_m 为最大介电常数所处的温度。理想弛豫铁电体 $\gamma = 2$, 普通铁电体 $\gamma = 1$ ^[2]。通过线性拟合可以计算弛豫度 γ 。同时, 如果温度逐渐升高, 介电温谱逐渐符合未修正的 Curie-Weiss 定律:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{T - T_C}{C} \quad (7)$$

当温度 $T > T_B$ (T_B , Burns Temperature), 材料失去极性。 $\frac{1}{\varepsilon}$ 与温度 T 满足线性关系。通过作图可以找出 T_B . 而随温度降低, 当达到冻结温度 T_f (T_f , Freezing Temperature), 分子热运动逐渐减少。我们可以通过 Vogel-Fulcher 关系^[3] 来计算 T_f :

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B} \frac{1}{(T_m - T_f)}\right) \quad (8)$$

其中 E_a 为激活能, f_0 为弛豫频率, k_B 为玻尔兹曼常数。当 $T_f < T < T_B$, 材料具有良好的弛豫性。下面我们将根据我们的实验结果来展示 0.88BT-0.12BZZ-xMn 和 0.88BT-0.12BZN-xMn 的介电弛豫行为。

3.1.1 $BaTiO_3 - Bi(Zn_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ 的介电温谱

如图 4 所示我们给出了掺有 Mn 的 $BaTiO_3 - Bi(Zn_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ 的介电温谱, 从中我们可以得到 Mn 的掺杂比例为 $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 时, 最大相对介电常数 ε_m 分别为 1460, 1519, 1284, 1212. 我们可以得出当掺杂比例为 0.2 时, 材料的最大相对介电常数最高。当我们按照修正后的 Curie-Weiss 定律 (公式 6) 进行线性拟合计算不同掺杂比例下陶瓷材料的弛豫程度。如图 5 所示, 掺杂比例为 0.2 时, γ 为 1.759 大于其他掺杂比例, 弛豫性较好。故我们认为对于 $BaTiO_3 - Bi(Zn_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ 这种材料, 如果掺杂 Mn, 掺杂比例最优控制在 0.2 附近。并且我们发现在最大相对介电常数处介电损耗降低到 0.1% 以下。

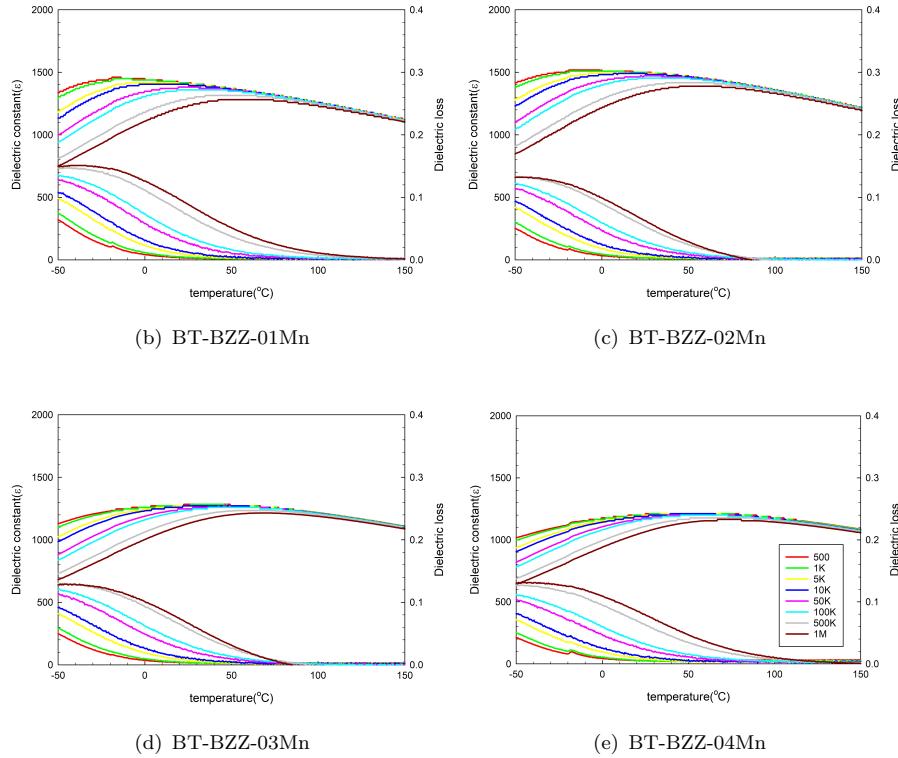
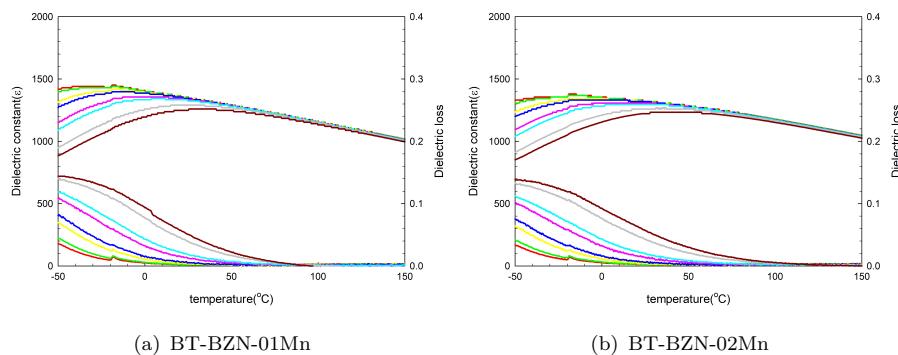


Figure 2: 0.88BT-0.12BZZ 系列介电温谱

3.1.2 $BaTiO_3 - Bi(Zn_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 的介电温谱

如图 5 所示我们给出了掺有 Mn 的 $BaTiO_3 - Bi(Zn_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 的介电温谱，从中我们可以得到 Mn 的掺杂比例为 $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 时，最大相对介电常数 ε_m 分别为 1441, 1380, 1173, 1118。我们可以得出当掺杂比例为 0.2 时，材料的最大相对介电

常数最高。当我们按照修正后的 Curie-Weiss 定律（公式 6）进行线性拟合计算不同掺杂比例下陶瓷材料的弛豫程度。如图 5 所示，掺杂比例为 0.3 时， γ 为 1.759 大于其他掺杂比例，弛豫性较好。故我们认为对于 $BaTiO_3 - Bi(Zn_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 这种材料，如果掺杂 Mn，掺杂比例最优控制在 0.3 附近。



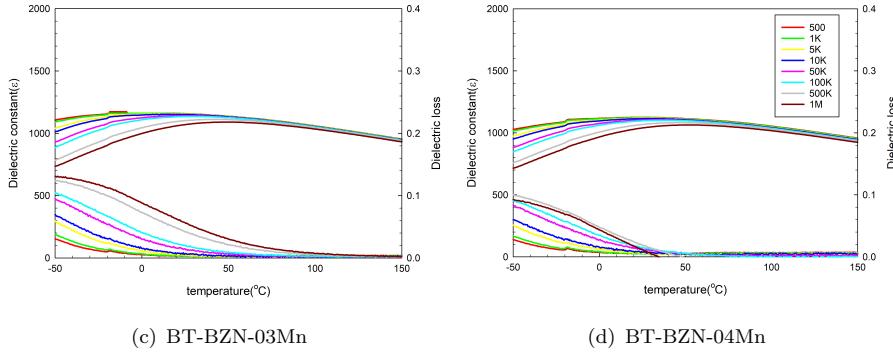


Figure 3: 0.88BT-0.12BZZ 系列介电温谱

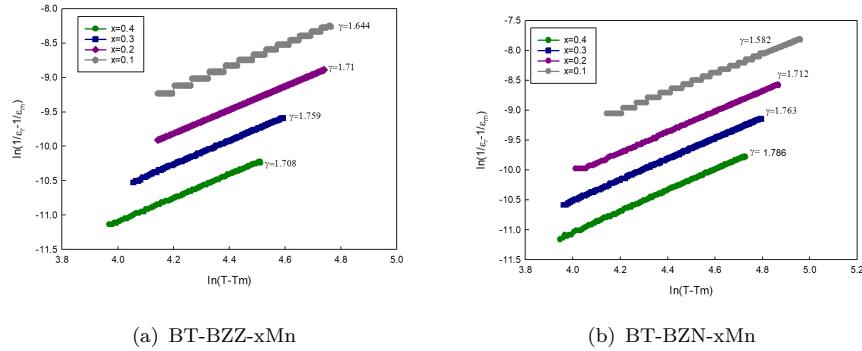
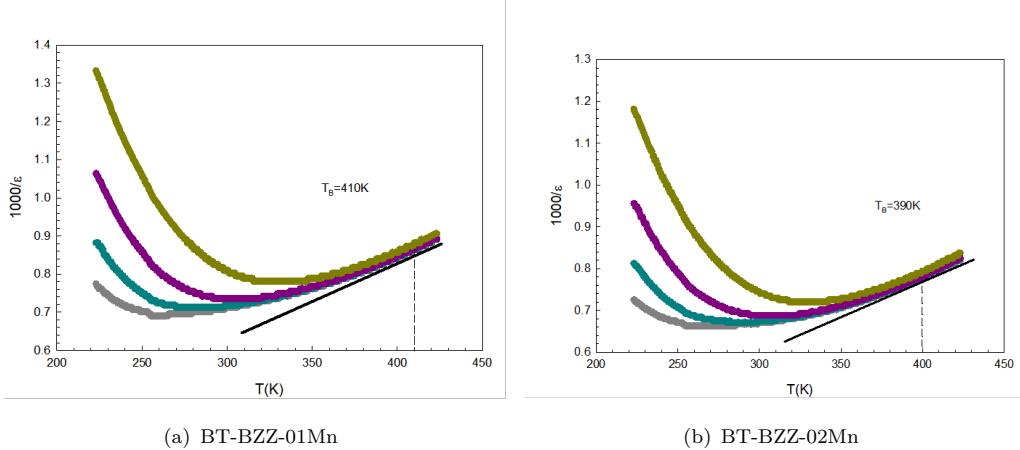


Figure 4: 弛豫度分析

3.1.3 材料遍历弛豫态的温度范围

由前文可知我们材料的遍历弛豫态处 T_f 和 T_B 之间，下面我们将利用所给公式和温谱拟合计

算获得材料弛豫态的范围。如图 6 所示，我们做出 $\frac{1000}{\varepsilon} - T$ 曲线，可以计算得到这两系列的 T_B 。同时我们利用 Vogel-Fulcher 关系，做出 $\ln(f) - TT$ 曲线，进行双曲拟合计算得到 T_f 。



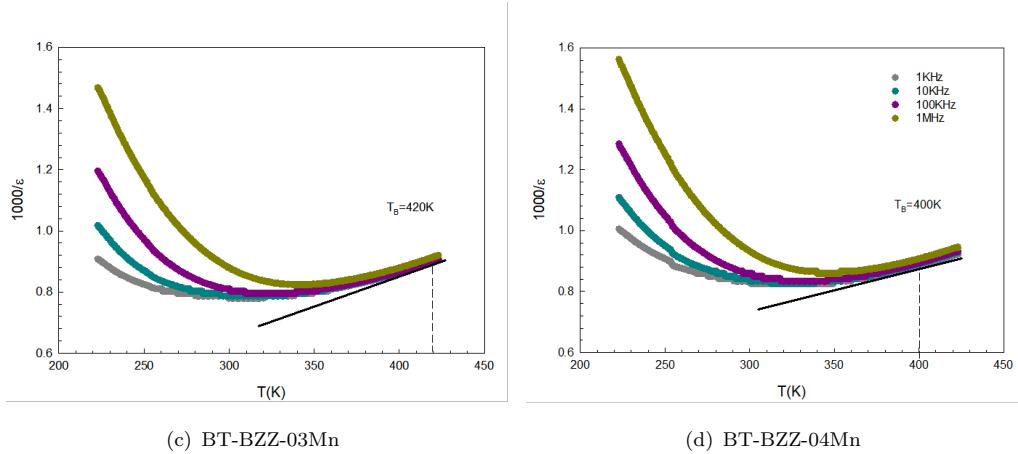


Figure 5: BT-BZZ 系列计算 TB

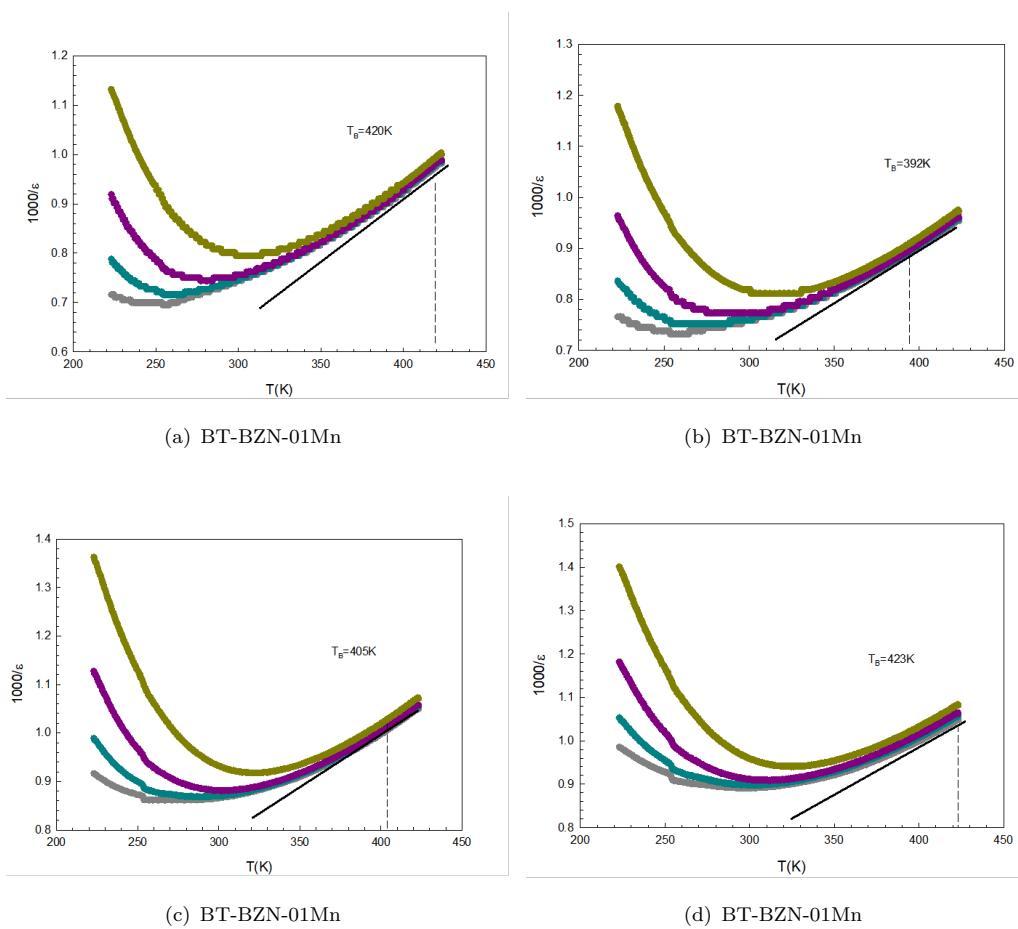
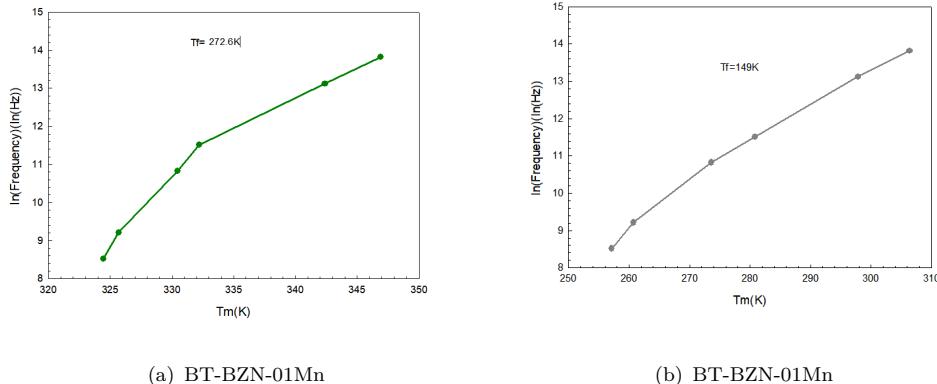


Figure 6: BT-BZN 系列计算 TB

Figure 7: 计算 T_f

3.2 储能性质

我们选取介电性能好的两组材料 (掺杂比例 $x=0.2$) 测量了其电滞回线。如图 8 所示, 纵坐标为

极化强度 P , 横坐标为我们所加电场。通过测量我们看出该掺杂比例下, 电滞回线变得瘦长, 剩余计
划强度很低, 这就导致该材料作为电介质电容器进
行储能时充放电效率较高。

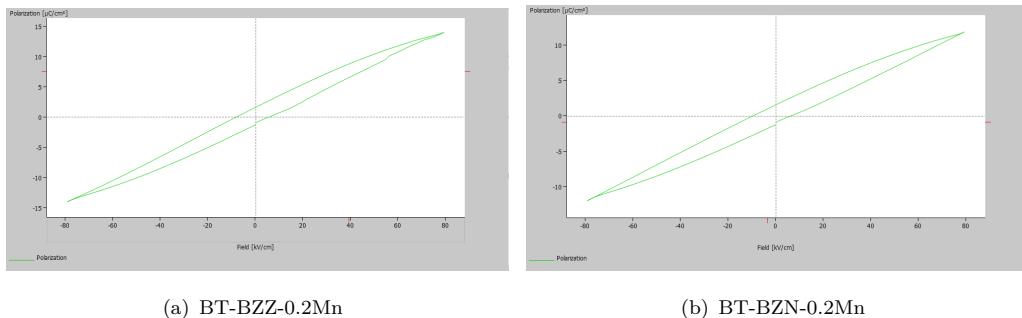


Figure 8: 电滞回线

4 总结与展望

后续我们要进行的工作为尝试通过 XRD 和 SEM 探讨在掺杂 Mn 之后材料内部结构发生的改

变。并尝试通过掺杂提高该陶瓷的击穿场强。由于在制备过程中经验不足导致部分样品有缺陷, 导致在其在测试电滞回线时其击穿场强较低。后续我们将改善制备方法来减少样品上的缺陷。

References

- [1] Yang, L., Kong, X., Li, F., Hao, H., Cheng, Z., Liu, H., ...Zhang, S. (2019). Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications. *Progress in Materials Science*, 102, 72 – 108. doi:10.1016/j.pmatsci.2018.12.005
- [2] Uchino, K., & Nomura, S. (1982). Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics*, 44(1), 55–61. doi:10.1080/00150198208260644

- [3] Boukhari, M., Abdelkafi, Z., Abdelmoula, N., & Khemakhem, H. (2021). Effect of antimony content on structural and dielectric properties of BaTi_{0.925}[Yb_{0.5}Nb_{0.5}]_{0.075}O₃. *Applied Physics A*, 127(9). doi:10.1007/s00339-021-04821-1
- [4] 王茜. 钛酸钡基铁电陶瓷的介电储能特性研究 [D]. 山东大学, 2020.