DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.11.002

(1-*x*)BNBT6-*x*La 无铅压电陶瓷能量存储特性的研究

王　举,李光照,侯延升
(陕西工业职业技术学院 材料工程学院,陕西 咸阳 712000)

摘　要:采用传统固相烧结法制备了(1-*x*)BNBT6-*x*La(*x*=0, 5, 10, 15, 20, at%)无铅压电陶瓷,并对其晶体结构、铁电特性和能量存储特性进行了研究。结果表明,引入的 La 元素不改变 BNBT6 原有的钙钛矿晶体结构,但是会提高材料的致密度,降低矫顽场,减少电畴翻转所需要的能量,从而改变电滞回线特征,提升材料的储能密度。当 *x*=15 时,材料的储能密度最高,在电场强度为 50 kV/cm 作用下能量密度为 0.6 J/cm^3,能量利用效率为 86%,表明该陶瓷有望应用于陶瓷储能电容器中。

关键词:无铅;压电陶瓷;储能

中图分类号:TG148　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)11-0933-04

Study on Energy Storage Properties of (1-*x*) BNBT6-*x*La Lead-free Piezoelectric Ceramics

WANG Ju, LI Guangzhao, HOU Yansheng
(School of Materials Engineering, Shaanxi Polytechnic Institute, Xianyang 712000, China)

Abstract: (1-*x*) BNBT6-*x*La (*x*=0, 5, 10, 15, 20, at%) lead-free piezoelectric ceramics were prepared by solid-phase sintering method, and their crystal structure, ferroelectric properties and energy storage properties were studied. The results show that the introduced element La does not change the original perovskite crystal structure of BNBT6, but can improve the density of the material, reduce the coercivity field, reduce the energy required for electric domain reversal, thus changing the characteristics of electric hysteresis loop, and improve the energy storage density of the material. When *x*=15, the energy storage density of the material is the highest, and the energy density is 0.6 J/cm^3 under the action of the electric field intensity of 50 kV/cm, and the energy utilization efficiency is up to 86%, and it indicate that the ceramic is expected to be used in ceramic energy storage capacitors.

Key words: lead free; ferroelectric ceramic; energy storage

在外力的作用下,压电陶瓷蕴含的电荷会发生变化,宏观表现为两个表面经导线接通后,会有电流移动,这称为压电特性。事实上压电陶瓷本身各个晶粒的极化取向不同,宏观不具备压电特性。但是经过强电场极化之后,各个晶粒的极化取向基本一致,保留一定的极化强度,从而具有压电特性,被广泛应用于陶瓷换能器、高压探测器、滤波器等[1]。

在对压电陶瓷的电滞回线测试过程中,发现陶瓷存储的电能在非常短的时间内会完全释放,这一优异的性能使得压电陶瓷能够被应用在脉冲式高频振动器制造系统中。目前在该领域采用的都是铅基压电陶瓷。铅基压电陶瓷经过半个世纪的持续研究,形成了以锆钛酸铅(PZT)、铌镁钛酸铅(PMNT)和铌锌钛酸铅(PZNT)为代表的 3 大体系,因其优异的性能和低廉的制造成本[2-3],垄断了压电陶瓷的大部分市场。

但是铅在压电陶瓷的制备过程中,容易进入人体的血液中,危害健康[4]。目前欧盟颁布各种环保法逐步限制铅在电子产品中的使用。因此近年来,科研工作者都加入到研究不含铅的压电陶瓷热潮中,开发出诸如钛酸铋钠基($(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$,简写为 BNT)[5]、钛酸钡基($BaTiO_3$,简写为 BT)[4]、铌酸钾钠基($(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$,简写为 KNN)等[6]无铅压电陶瓷。对BNT 陶瓷和 BT 陶瓷的大量研究表明,0.94 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-0.06$BaTiO_3$ (BNBT6) 因为在其 MPB(准同型相界)附近具有更加优异的压电响应,

收稿日期:2021-10-23
基金项目:咸阳市科技计划项目(2019K02-28)
作者简介:王　举(1991—),陕西西安人,硕士,助教.研究方向:无铅压电陶瓷储能特性研究.电话:02933152152,Email:179183162@qq.com

所以有关BNBT6压电特性的报道越来越多[7]。Feng Gao等[8]研究指出固溶KNN的0.94BNT-0.06BT具有良好的储能特性和电学特性。洪璐等人[9]也研究制备出了$0.91Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-0.03 $(K_{0.9}Na_{0.1})NbO_3$-0.06$BaTiO_3$储能陶瓷。目前该领域的研究主要集中于在BNBT6的基础上固溶KNN、$CaZrO_3$[10]等其他体系,从而提高材料的能量存储特性。本文作者拟采用掺杂稀土元素镧的方式,探索制备新型钛酸铋钠基陶瓷,简化陶瓷配方元素的种类,着重研究La对BNBT6陶瓷的晶体结构、能量存储特性的影响,并评价其作为陶瓷储能器件的可能性。

1 实验方法

1.1 实验材料

陶瓷原料主要为La_2O_3 (99.5%)、Bi_2O_3 (99%)、Na_2CO_3(99.8%)、$BaCO_3$(99%)和TiO_2(98%)。考虑到陶瓷烧结过程中的原子损失量极少,按照原子计量比和原料的纯度,以(1-x)BNBT6-xLa无铅压电陶瓷(原子分数at%,x=0,5,10,15,20)配方进行配料。利用固相烧结法制备(1-x)BNBT6-xLa无铅压电陶瓷。

首先,将计算称量好的配料、二氧化锆球和无水乙醇一同放入球磨罐中,在XQM-1L行星球磨机上球磨24 h后,将烘干之后的粉末装入氧化铝坩埚。将装有粉末的坩埚放入箱式电阻炉,以5 ℃/min的加热速度升温至820 ℃下,预烧保温4 h,然后随炉冷却。将预烧过的粉末、二氧化锆球和无水乙醇放入球磨罐中,再球磨8 h。将二次球磨的粉末烘干之后,利用300目(0.048 mm)的筛网过筛。过筛后的粉末经手动压片机被压成直径10 mm,厚度2 mm的片状试样。把试样摆放整齐装入真空密闭袋,再放入冷等静压机中,在225 MPa的压力下保压10 min。最后将真空密闭袋中的片状试样放入炉中,以5 ℃/min的升温速度加热至1 170 ℃,保温2 h后随炉冷却。将烧结好的圆形试样先用砂纸打磨、抛光后,正反两面涂抹银浆,再放入烘干箱烘干,最后放入炉子,在550 ℃下烧制成陶瓷电极样品。

1.2 性能测试

将陶瓷电极样品放入MS2677AN型的压电陶瓷极化直流源中,加入硅油,在35 kV/cm的直流电场和30 ℃的环境下,对压电陶瓷进行极化处理30 min,最后再静置24 h后测试电学性能。将未极化的样品研磨成粉末,放入X'pert型X射线衍射仪研究晶体结构。将未经极化处理的烧结样品放入JSM-5610型扫描电子显微镜观察陶瓷样品表面的微观结构;极化处理后的样品利用TF2000型铁电分析仪在频率为1 Hz和电场强度为50 kV/cm条件下测量样品室温下的电滞回线。

2 实验结果及分析

2.1 陶瓷的晶体结构及形态

本次实验中所有样品的XRD衍射图谱如图1所示。从各个样品的XRD衍射波峰对应关系中可以看出,所有样品的晶体结构均保持一致。此外,很显然所有的样品呈现的都是典型的立方晶体ABO_3钙钛矿型特征,这一点和之前的报道一致[7]。这足以表明在BNBT6陶瓷中引入少量的La元素,不会引起陶瓷的晶体结构发生任何改变,也不会有第二相等其他杂相的产生。根据配方的设计和原子的大小,结合之前有关BNBT6陶瓷掺杂机理的报道[10],这表明BNBT6陶瓷中引入的La元素溶解到ABO_3钙钛矿结构中的A位。虽然La的引入并没有改变BNBT6陶瓷的晶体结构,但却使晶体结构产生了偏移。这一点可以从XRD衍射图谱中观察到。所有样品的波峰,例如(100)、(110)等,随着La的引入,逐步向右发生偏移。这表明掺杂La之后的晶粒形态会发生微量的变化。

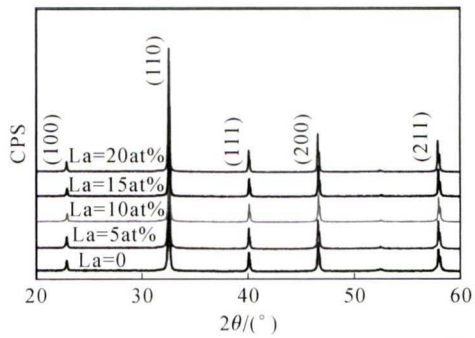

图1 (1-x)BNBT6-xLa无铅压电陶瓷的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of (1-x)BNBT6-xLa

图2为陶瓷样品的扫描电镜表面形貌。可以看出,陶瓷微观表面干净整洁,未观察到其他第二相。陶瓷样品没有明显的空洞,这表明陶瓷样品的致密度较高。对于压电陶瓷来说,致密度越高,可以承受的电场强度更大。理论上,电场强度越大,陶瓷样品的极化强度越大,可以更加充分的发挥陶瓷材料的电学特征。从图2中看出,随着La元素在BNBT6陶瓷中引入量的增加,陶瓷晶粒的形状逐步发生改变。晶粒的变化主要呈现两个特征。一是La促进了晶粒长大,但是随着La掺杂量的不断增加,晶粒反而不再增大;二是晶粒的边缘从棱角鲜明逐步变得十分圆滑。原因是La元素的引入使得压电陶瓷在烧结过程中部分区域容易产生液相,促进了陶瓷的致

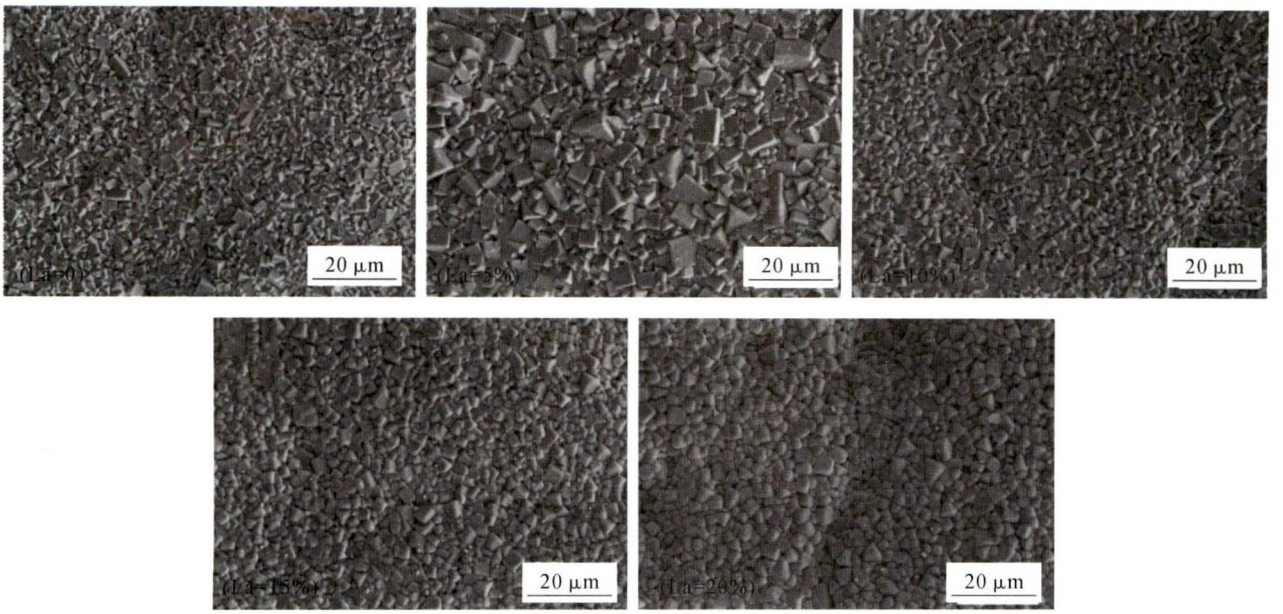

图 2 (1-x)BNBT6-xLa 无铅压电陶瓷的表面形貌

Fig.2 The SEM micrographs of unpoled (1-x)BNBT6-xLa lead-free ferroelectric ceramic

密化；另一方面 La 元素的引入尽管没有改变陶瓷的立方钙钛型结构，但造成了晶体结构的产生了微弱的偏差，也使得晶粒形态发生了变化。

2.2 陶瓷的储能特性

根据有关陶瓷能量存储特性的研究报道[5-9]，压电陶瓷材料的储能密度主要利用下式进行计算：

$$W_1=\int_{P_r}^{P_{max}} EdP \tag{1}$$

$$W_2=\int_{0}^{P_{max}} EdP \tag{2}$$

式中，W_1 代表的是压电陶瓷储存的能量密度，简称储能密度，单位为 J/cm^3；W_2 代表的是压电陶瓷在充电过程中陶瓷吸收的能量密度，简称吸能密度，单位为 J/cm^3；P_{max} 为最大极化强度，μC/cm^2；P_r 为剩余极化强度，μC/cm^2；E 为电场强度，kV/cm。

一般情况下，还可以采用储能密度与吸能密度的比值 η 来描述压电陶瓷能量存储过程中对能量利用的效率，即效率 η 为：

$$\eta=W_1/W_2 \tag{3}$$

效率 η 越高，证明材料在储存能量的过程中，损耗的能量越少。因为材料的能量存储密度的大小同样也取决于所能承受的最大电场。通常不同制备工艺条件下陶瓷材料所能承受的最大电场是不同的，这就导致不同压电陶瓷之间由于制备工艺和施加电场的不同，无法进行对比，不能充分比较不同成分陶瓷能量储存的潜力。为此引入参数 ξ 用来描述能量存储的潜力。

$$\xi=W/E \tag{4}$$

为了计算 W_1 和 W_2，首先需要确定剩余极化强度 P_r 和最大极化强度 P_{max}，这可以通过测量压电陶瓷的电滞回线 P-E 曲线获得[11-12]，最大极化强度 P_{max} 可以在电滞回线纵坐标的最高点获得，而剩余极化强度可以从电滞回线和纵坐标的交点来确定。矫顽场代表压电陶瓷剩余极化强度恢复到初始状态所需要的电场强度，为电滞回线和横坐标电场强度的交点。

图 3 所示为各个样品的电滞回线。从图 3 中可以看出，随着 La 元素含量的升高，陶瓷样品的电滞回线的线条特征明显不同。在没有引入 La 元素的时候，BNBT6 陶瓷的电滞回线符合铁电特征，最大极化强度 P_{max}=29 miu C/cm^2。通常情况下，最大极化强度越大，材料的压电效应越强。但是对于没有引入 La 的 BNBT6 陶瓷来说，它不仅最大极化强度值大，其剩余极化强度 P_r 也比较大。BNBT6 陶瓷的矫顽场约为 23 kV/cm。一般情况下，矫顽场越大，陶瓷材料内部电畴重新排列所需要的能量越大[6]。对于压电陶瓷的储能过程而言，其实质就是让电畴来回发

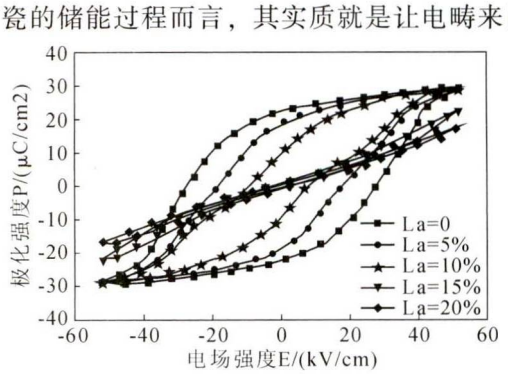

图 3 (1-x)BNBT6-xLa 无铅压电陶瓷在电场强度 50 kV/cm 下的电滞回线

Fig.3 The P-E loops of the(1-x)BNBT6-xLa lead free ceramic under 50 kV/cm

生重新排列。如果电畴排列所需要的能量太大，势必影响材料能量储存的特性。因此，在未引入 La 元素之前，BNBT6 陶瓷的铁电特性决定其并不能直接被用在储能器件上。当引入 La 元素之后，(1-x)BNBT6-xLa 无铅压电陶瓷电滞回线的特征发生变化，矫顽场下降。其中当 x>5 以后，电滞回线的变化非常明显，和未引入 La 元素的样品相比较，电滞回线变得十分纤细，符合反铁电材料电滞回线的特征。

经过计算，所有样品的储能密度 W_1 和吸能密度 W_2 及效率 η 如图 4 所示。可以看出，储能密度 W_1 随着引入 La 元素含量的增加先增大后减小。当 x=15 时，W_1=0.6 J/cm^3 最大，对应的效率 η=85%。这得益于 La 元素的引入降低了电畴重新排列所需要消耗的能量。这一点同样可以从其对应的效率中可以看出。但是 La 的引入也造成了饱和极化强度的持续减小，这使得材料吸收能量密度持续下降。由于陶瓷吸收的能量密度逐步减少，势必最终也会导致陶瓷储存的能量的降低。这也是 La 元素引入过多，储能密度反而减小的原因。

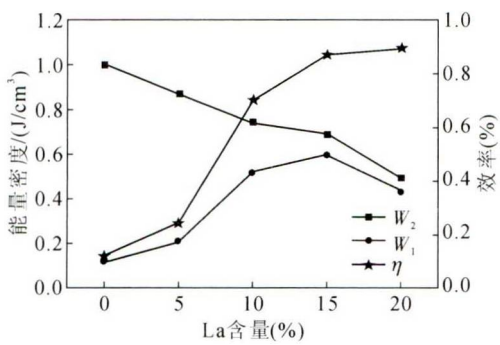

图 4 不同 La 含量的(1-x)BNBT6-xLa 无铅压电陶瓷在电场强度 50 kV/cm 作用下的储能密度 W_1、吸能密度 W_2 和效率 η

Fig.4 Energy-storage density W_1, energy-absorb W_2 and efficiency η of the (1-x)BNBT6-xLa lead free ceramics under 50 kV/cm

将本研究结果和其他报道结果相比较[2,4-5,13]，如表 1 所示。本次制备的 0.85BNBT6-0.15La 和其他陶瓷材料相比较，尽管储能密度并不是最优的，但是能量存储的潜力较大。

表 1 0.85BNBT6–0.15La 和其他陶瓷的能量存储基本参数[2,4-5,13]

Tab.1 The comparison in the basic energy–storage property of 0.85BNBT6–0.15La and the other ceramics

组成	储能密度 W_1/J·cm^{-3}	电场强度 E/kV·cm^{-1}	能量存储的潜力 ξ/J·(mm^{-2}·kV)
0.85BNBT6-0.15La	0.60	50	1.2
0.94Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-0.06$PbTiO_3$	0.94	150	0. 6
$Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$	1.43	300	0.4
0.76$Ba_{0.04}Bi_{0.48}Na_{0.48}TiO_3-0.34SrTiO_3$	0.98	110	0.9
($Ba_{0.4}Sr_{0.6}$Mg)TiO_3	1.28	243	0.5

3 结论

(1)采用固相法制备的(1-x)BNBT6-xLa 无铅储能陶瓷致密度较高，具有典型的钙钛矿结构。La 的引入没有导致陶瓷产生其他杂相。

(2)La 可以降低(1-x)BNBT6-xLa 陶瓷自身电畴翻转所需的能量。这有利于 BNBT6 被应用在储能器件上。

(3)La 掺杂量为 15%时，在电场为 50 kV/cm 的作用下储能密度达到 0.6 J/cm^3，效率为 86%，能量存储的潜力为 1.2，表明该成分的陶瓷具有很大的能量储存的潜力。

参考文献：

[1] BOWEN C R, KIM H A, WEAVER P M, et al. Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7 (1): 25-44.

[2] 黄明峰，姚英邦，陶涛，等. 高电场下 Pb($Mg_{(1/3)}Nb_{(2/3)}$)O_3-$PbTiO_3$ 厚膜陶瓷的介电与储能特性研究 [J]. 电子元件与材料，2020, 39 (7): 78-84.

[3] 郑木鹏，侯育冬，朱满康，等. 能量收集用压电陶瓷材料研究进展[J]. 硅酸盐学报，2016, 44 (3): 359-366.

[4] 代广周，路标，李丹丹，等. 钛酸锶钡($Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$)厚膜陶瓷的大电卡效应和储能密度[J]. 硅酸盐学报，2018, 46 (6): 801-806.

[5] 郑奎，袁昌来，周星星，等. $Ba_{0.04}Bi_{0.48}Na_{0.48}TiO_3$-$SrTiO_3$ 陶瓷微结构和储能性能[J]. 材料导报，2018, 32 (2): 171-175.

[6] 徐鑫，李晨薇，吕振林. 烧结工艺对 0.95($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO_3-0.05Ba($Zr_{0.05}Ti_{0.95}$)O_3 无铅陶瓷组织和电性能的影响[J]. 铸造技术，2019, 40(4): 331-335.

[7] 霍子伟，杨玲，许积文，等. 复合离子 $W_{0.5}Mg_{0.5}^{4+}$ 掺杂 BNBT 陶瓷的微结构及低场 / 高场压电性能[J]. 硅酸盐学报，2019, 47 (12): 1704-1710.

[8] ULLAH A, YAO Z, LIU H, et al. Improved energy storage properties of $La_{0.33}NbO_3$ modified 0.94$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-0.06$BaTiO_3$ ceramic system[J]. Applied Physics A, 2021, 127 (2): 150-153.

[9] 洪璐，沈宗洋，李月明，等. (0.94-x)$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-x($K_{0.9}Na_{0.1}$)NbO_3-0.06$BaTiO_3$ 无铅陶瓷的结构与电储能特性研究 [J]. 中国陶瓷，2016, 52 (1): 8-12.

[10] 刘霄，赵云侠，杜慧玲. 钛酸铋钠基陶瓷及其复合薄膜的制备与介电性能[J]. 西安科技大学学报，2019, 39 (5): 842-848.

[11] 汤渊源. 分子铁电材料的极化特性与畴工程研究[D]. 南京：东南大学，2019.

[12] 李波，王一平，杨颖，等. $BiFeO_3$ 掺杂 0.94$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-0.06Ba-TiO_3 压电陶瓷的相结构及电学性能[J]. 机械工程材料，2017, 41 (4): 1-5.

[13] SONG Z, LIU H, ZHANG S, et al. The effect of grain boundary on the energy storage properties of ($Ba_{0.4}Sr_{0.6}$Mg)TiO_3 paraelectric ceramics by varying grain sizes [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, 2015, 62 (4): 609-616.