

溶液燃烧合成法制备 Zr 掺杂的 BaTiO₃ 介电陶瓷及其储能性能研究

燕美伶¹, 左承阳^{1,2}, 李江艳¹, 曹知勤^{1,2}, 余子涵¹, 朱丹雨¹, 潘小莉¹

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 介电陶瓷电容器具有超高的功率密度和超快的充放电速度, 在能量回收系统、脉冲大功率领域等具有重要的应用前景。以硝酸钡、钛酸丁酯、硝酸氧锆、甘氨酸以及硝酸为原料, 柠檬酸为络合剂, 硝酸锰为助烧剂, 采用溶液燃烧法制备了 Zr 掺杂的 BaTi_(1-x)Zr_xO₃(BTZ_x) 介电陶瓷。分别采用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对 BTZ_x 介电陶瓷样品进行了物相和微观形态分析。利用精密阻抗分析仪和铁电分析仪研究了 BTZ_x 介电陶瓷样品的介电和储能性能。研究表明, Zr⁴⁺ 的引入细化了陶瓷晶粒, 提高了击穿强度, 增加了离子混乱度, 有效减小了剩余极化。当 $x=0.20$ 时, 获得优异的储能性能: 在 350 kV/cm 下, 可释放能量密度和储能效率分别达到 1.60 J/cm³ 和 88.5%。

关键词: 介电陶瓷; BaTiO₃; 溶液燃烧合成; 介电性能; 储能性能

中图分类号: TQ174.75, TB34

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)02-0055-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.02.008

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of Zr-doped BaTiO₃ dielectric ceramics by solution combustion synthesis and its energy storage performance

Yan Meiling¹, Zuo Chengyang^{1,2}, Li Jiangyan¹, Cao Zhiqin^{1,2}, Yu Zihan¹, Zhu Danyu¹, Pan Xiaoli¹

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Vanadium and Titanium Resource Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Dielectric ceramic capacitors have important application prospects in energy recovery systems and pulse power fields due to their ultrahigh power density and ultrafast charging-discharging speed. In this paper, Zr-doped BaTi_(1-x)Zr_xO₃ (BTZ_x) dielectric ceramics were prepared by solution combustion synthesis with barium nitrate, butyl titanate, zirconium nitrate, glycine and nitric acid as raw materials, citric acid as complexing agent and manganese nitrate as sintering aid. The crystalline structure and microscopic morphologies of BTZ_x dielectric ceramic samples were analyzed by X-ray diffractometer and scanning electron microscope, respectively. The dielectric and energy storage properties of the BTZ_x dielectric ceramic samples were investigated using a precision impedance analyzer and a ferroelectric analyzer. The results show that the introduction of Zr⁴⁺ refines the ceramic grains, improves the breakdown strength, increases the ionic disorder, and effectively reduces the remanent polarization. When $x=0.20$, excellent energy storage performance is obtained: at 350 kV/cm, the recoverable energy density and energy storage efficiency reach 1.60 J/cm³ and 88.5%, respectively.

收稿日期: 2022-08-08

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目 (202011360003)。

作者简介: 左承阳, 1985 年出生, 男, 四川成都人, 硕士研究生, 讲师, 通讯作者, 主要从事电介电陶瓷研究, E-mail: zuo.cheng.yang@163.com。

Key words: dielectric ceramic, BaTiO₃, solution combustion synthesis, dielectric properties, energy storage properties

0 引言

自 21 世纪以来,社会经济和科技高速发展,人类对能源的需求量越来越大,对能源的开发利用形式也越来越多,高效开发利用能源的课题一直备受各国科研工作者的关注。无论是传统化石能源还是新型能源,如太阳能、潮汐能、核能等能源一般都需要将其先转变为电能再供使用^[1]。当前典型的电能存储器件主要有燃料电池、电池、超级电容器和介电电容器,相比其他储能器件介电电容器虽然储能较少,储能密度较低,但其具有全固态、功率密度高,充放电速度快,循环寿命长,制备工艺简单及环保等优点,因而受到广泛应用,尤其是在脉冲电源系统和电力调节电子器件中有不可替代的重要作用,如航空航天、医疗及电子设备等当代热门领域^[2-5]。

目前研究较多的介电储能陶瓷主要有 PbZrO₃ (PZO)基, SrTiO₃ (ST)基, BaTiO₃ (BT)基等陶瓷类介电材料^[6]。PZO 基属于反铁电陶瓷介质,可回收能量密度(W_{rec})一般能到达 3 J/cm³ 以上,但此类材料含铅,对环境和人体危害较大。ST 基属于典型顺电陶瓷介质,具有较高击穿强度(> 200 kV/cm),剩余极化几乎为零,储能效率高,但其介电常数小,极化低,可释放储能密度较低^[7]。BT 基属于铁电类陶瓷介质,该类材料介电常数大,在较低电场条件下能获得较大极化,但剩余极化较大,击穿强度较小(< 200 kV/cm),储能效率较低,不利于实现高的可释放储能密度^[8-10]。固相法作为当前使用最广泛的介电储能陶瓷制备方法,存在能耗高、耗时长和对设备依赖高等问题,且制备的陶瓷粉末较粗,容易出现成分不均匀,进而影响陶瓷储能性能。为解决上述问题,笔者提出采用溶液燃烧合成法制备锆(Zr)掺杂量的 BaTiO₃ 介电储能陶瓷,通过 Zr 的引入实现剩余极化降低和击穿强度提升,获得良好储能性能,为低成本、短周期、低能耗的介电储能陶瓷制备提供了新思路。

1 试验

1.1 陶瓷粉末的制备

以硝酸钡、硝酸氧锆、钛酸四丁酯、甘氨酸以及硝酸为原料(成都科隆,分析纯),无水柠檬酸作为

络合剂、硝酸锰作为助烧剂。原料按照化学式 BaTi_(1-x)Zr_xO₃ (简称为 BTZ_x, 其中 $x=0.10, 0.14, 0.20, 0.24$) 的化学计量比溶于 100 mL 去离子水中,搅拌 20 min 形成前驱液。将前驱液用万用炉加热至起泡沫燃烧,得到含碳初级陶瓷粉末。将初级粉末放入 650 °C 的马弗炉中煅烧 1 h, 得到 Zr 掺杂的 BaTiO₃ 陶瓷粉末。

1.2 BTZ_x 介电陶瓷的制备及测试

将 BTZ_x 粉末与质量分数为 5% 的聚乙烯醇(PVA)溶液混合,在 200 MPa 的压力下压成直径 ~ 10 mm、厚度 ~ 1.3 mm 的陶瓷生坯。将生坯放入马弗炉,在 650 °C 保温 2 h 去除 PVA 后,在 1350 °C 下烧结 2 h 得到 BTZ_x 介电陶瓷。

采用 DX-2700 型号的 X 射线衍射仪和电子扫描显微镜分别对 BTZ_x 介电陶瓷物相和微观形态进行检测。利用精密阻抗分析仪(4294A)测试陶瓷的介电常数和介电损耗。将陶瓷减薄抛光至 ~ 0.1 mm, 两面刮涂直径 2 mm 的银电极,采用铁电分析仪(TF3000)测试陶瓷电滞回线(P-E)。

2 结果与讨论

2.1 BTZ_x 介电陶瓷的物相分析与微观形态

图 1 (a) 是 Zr 掺杂的 BTZ_x 介电陶瓷样品在衍射角 (2θ) 为 20° ~ 80° 时的 XRD 衍射图谱。

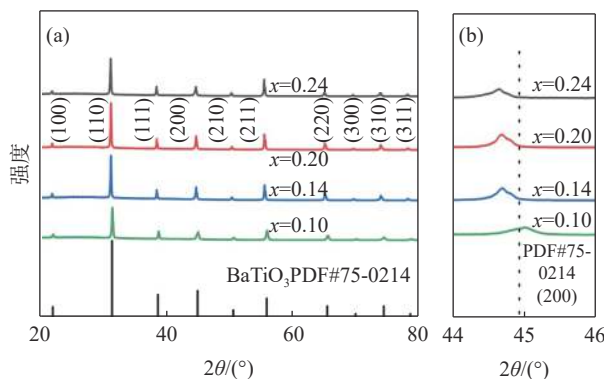


图 1 (a) BTZ_x 介电陶瓷样品的 XRD 衍射图谱; (b) BTZ_x 介电陶瓷样品在衍射角 (2θ) 为 44°~46° 的衍射图谱

Fig. 1 (a) XRD patterns of the BTZ_x samples; (b) The diffraction patterns of BTZ_x samples at the diffraction angles (2θ) of 44°~46°

从图 1 可看出, BTZ_x 介电陶瓷样品呈现的都是典型钙钛矿结构, 尖锐的衍射峰表现出了四组

BTZ_x 介电陶瓷样品良好的结晶性。没有出现任何杂峰,表明四组 BTZ_x 介电陶瓷样品没有第二相产生,掺杂的 Zr 完全进入 BaTiO₃ 晶格中。图 1 (b) 为 BTZ_x 介电陶瓷样品在衍射角 (2θ) 为 44°~46° 时局部放大的衍射图谱。从图 1(b) 可看出, (200) 衍射峰没有开裂,说明 BTZ_x 介电陶瓷样品是立方结构,随着掺杂量 x 的增大,衍射峰存在着一个明显左移的趋势,说明随着 Zr 掺杂到晶格中会导致晶格常数的增加,晶格发生膨胀,这是因为 Zr⁴⁺ 的半径 (72 pm, 配位数 6) 大于 Ti⁴⁺ 的半径 (60.5 pm, 配位数 6), 当 Zr⁴⁺ 部分取代 Ti⁴⁺ 后,会引起钛酸钡的晶格

常数变大,改变了其衍射峰的位置。

图 2 为 BTZ_x 介电陶瓷的扫描电镜 (SEM) 形貌,从图 2 可以看出所有陶瓷均表现出致密的微观结构。随着 x 的增大,晶粒平均尺寸从 $x=0.10$ 时的 ~7.29 μm 减小到 $x=0.24$ 时的 ~2.13 μm,这是因为 Zr⁴⁺ 的引入聚集在晶界附近,抑制了晶粒的生长,从而实现了晶粒尺寸细化。一般来说,陶瓷的击穿强度 (BDS) 与陶瓷晶粒尺寸呈指数衰减关系。BTZ_x 陶瓷结构致密以及晶粒细小,增加了陶瓷内部晶界的浓度,而晶界电阻率远大于晶粒。因此, Zr⁴⁺ 的引入有利于陶瓷样品获得更高的击穿强度。

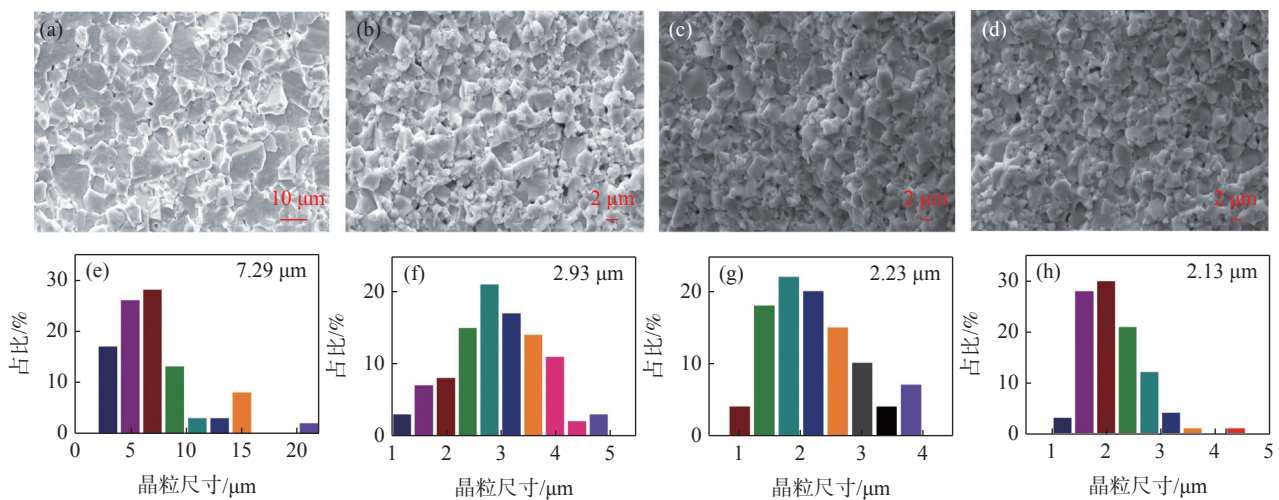


图 2 (a)~(d) 分别为 $x=0.10, 0.14, 0.20, 0.24$ 的陶瓷 SEM 形貌, (e)~(h) 为相应的晶粒尺寸分布

Fig. 2 (a)~(d) SEM images of ceramics with $x=0.10, 0.14, 0.20, 0.24$, respectively, (e)~(h) is the corresponding average grain size distribution

2.2 BTZ_x 介电陶瓷的介电与储能性能

图 3 是 BTZ_x 介电陶瓷样品的介电常数与介电损耗随频率的变化趋势。从图 3 可看出,随着频率的增加,所有样品的介电常数仅有轻微衰减,表现出良好的介电频率稳定性。随着 x 的增加, BTZ_x 的介电常数呈减小趋势,这主要是由于掺杂量增加,陶瓷晶粒尺寸低介电常数的晶界含量增大。在 $x=0.20$ 时出现介电常数极大值,这与文献 [11] 报道的一致,在 Zr⁴⁺ 量为 0.20 左右时, BZT_x 居里温度 (最大介电常数对应的温度) 移动到室温附近,导致出现极大值。此外,从图 3 可看出所有样品介电损耗均较低,并且随着掺杂量增加,介电损耗逐渐降低,归因于陶瓷晶粒尺寸的减小以及致密的结构,这与图 2 一致。陶瓷样品具有较低介电损耗,在实际应用中热损耗降低,有利于获得更高的击穿强度和储能效率。

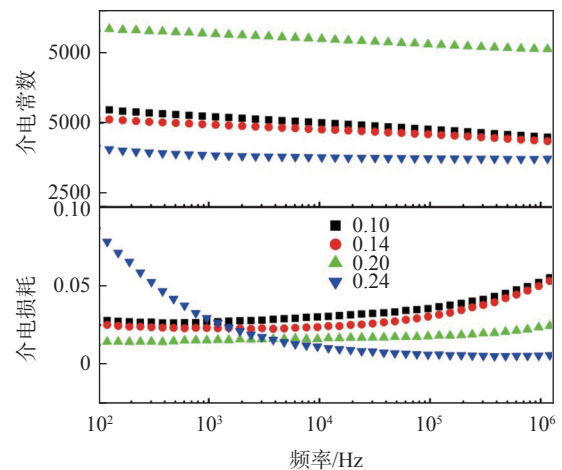


图 3 室温下 BTZ_x 介电陶瓷的介电常数和介电损耗随频率的变化

Fig. 3 The spectrum of dielectric constant and dielectric loss of BTZ_x as a function of frequency at room temperature

图 4(a) 是在频率为 10 Hz、外加电场为 150 kV/cm 测得的 BTZ_x 介电陶瓷样品的双极电滞

回线,图 4(b) 是对应的最大极化 ($P_{\max}$)、剩余极化 (P_r) 以及极化差值 ($P_{\max}-P_r$) 随掺杂量变化的演变。从图 4 可看出,随着掺杂量 x 的增加, $P_{\max}$ 和 P_r 逐渐减小,这是由于 Zr^{4+} 引入部分替代 Ti^{4+} , 导致晶格畸变,混乱度增加,打破了长程铁电序,导致铁电畴尺寸减小,弛豫性增强。介电电容器储能密度和储能效率可以根据电滞回线用以下公式进行计算:

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

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

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

式中, W_t 和 W_{rec} 分别代表总储能密度和可回收能量密度, η 为储能效率。由此可以看出,相同电场下, $P_{\max}-P_r$ 值越大越有利于获得更高的 W_{rec} 和 η 。从图 4(b) 可以看出 $BZT_{0.20}$ 具有更高的 $P_{\max}-P_r$ 值,在同电场条件下能获得更高的 W_{rec} 和 η 。

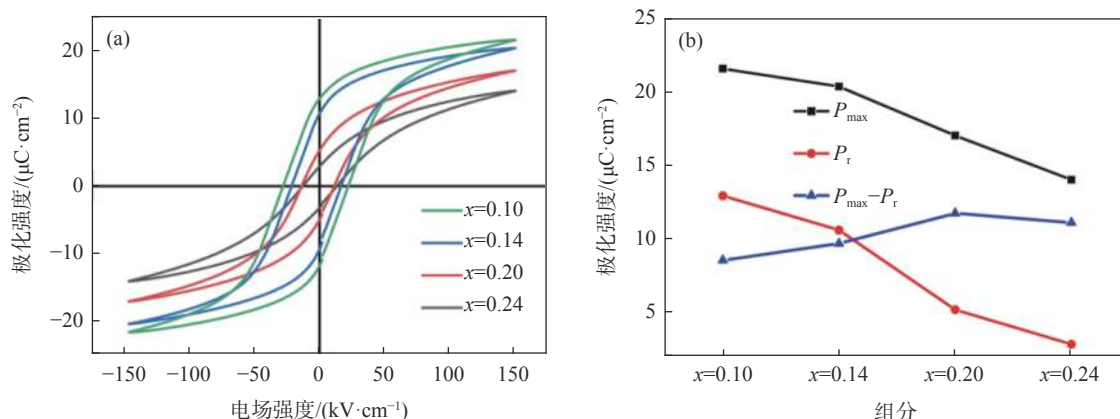


图 4 (a) BTZ_x 介电陶瓷在 10 Hz、150 kV/cm 下的双极电滞回线; (b) 150 kV/cm 电场下对应的 $P_{\max}$ 、 P_r 和 $P_{\max}-P_r$ 变化
Fig. 4 (a) The bipolar P - E loops of BTZ_x at 10 Hz under 150 kV/cm; (b) Corresponding changes of $P_{\max}$, P_r and $P_{\max}-P_r$ under 150 kV/cm

图 5(a) 是 BTZ_x 介电陶瓷样品在击穿电场下的单极电滞回线,图 5(b) 是对应的 W_t 、 W_{rec} 以及 η 随 x 的演变。从图 5 可以看出,在 BTZ_x 介电陶瓷样品中,随着掺杂量的增加,击穿强度从 $x=0.10$ 的 300 kV/cm 增加到 $x=0.20$ 的 350 kV/cm,主要归因于 Zr^{4+} 的引入阻碍了晶界扩散,抑制晶粒长大,使电阻率大的晶界浓度升高,提升了陶瓷承受外电场的能力。此外, Zr^{4+} 的部分替代 Ti^{4+} 进入晶格,能有效抑制 Ti^{4+} 到 Ti^{3+} 的转变,降低载流子的产生,避免陶瓷在较低的电场下被击穿。当掺杂量达到 0.24 时,击穿电场减低到了 170 kV/cm,这与 $BZT_{0.24}$ 在低频下的高介电损耗有关,从图 3 可以看到, $BZT_{0.24}$ 在低频下介电损耗较其他样品高,热损耗大,导致在较低电场下出现热击穿。据文献报道,传统固相法制备的纯钛酸钡的击穿电场大概为 100 kV/cm^[8], Zr 掺杂的 BTZ_x 的击穿强度有明显的提高,这主要得益于 Zr 的引入以及溶液燃烧法制备陶瓷粉的先进性。根据式 (1)~(3) 计算得出 BTZ_x 在击穿电场下获得的 W_t 、 W_{rec} 以及 η ,如图 5(b) 所示。可以看出,

当 $x=0.20$ 时获得最优的储能性能,分别为 1.81, 1.60 J/cm³ 以及 88.5%。

为进一步研究 $BZT_{0.20}$ 的储能特性,在不同电场条件下测试了其单极极化曲线,如图 6 (a) 所示,图 6(b)、(c) 分别展示了对应的 $P_{\max}$ 、 P_r 、 $P_{\max}-P_r$ 、 W_t 、 W_{rec} 以及 η 随电场变化的演变。从图 6 可以看出,当电场从 100 kV/cm 增加到 350 kV/cm 时,单极电滞回线仍然保持纤细的形态,即使电场增加到 350 kV/cm, P_r 几乎没有增加,这主要得益于 Zr^{4+} 引入打破长程铁电序,诱发了良好的弛豫特性。随着电场的增加,高电场诱发铁电畴或纳米极化区发生强的相互作用,使得 $P_{\max}$ 逐渐增大。因此,随着电场逐渐增大, $P_{\max}$ 显著增大,而 P_r 几乎没有发生变化, $P_{\max}-P_r$ 随电场增加而显著增加,为获得高储能密度和效率提供有利条件。如图 6 (c) 所示,随着电场增加, W_t 和 W_{rec} 显著增加,且 η 在高电场下无明显衰减,归因于 Zr^{4+} 的引入减小了极化区尺寸,甚至诱发纳米极化区,即使在高电场下也无明显滞后,最终实现了 W_{rec} 增加的同时,保持较高的 η 。

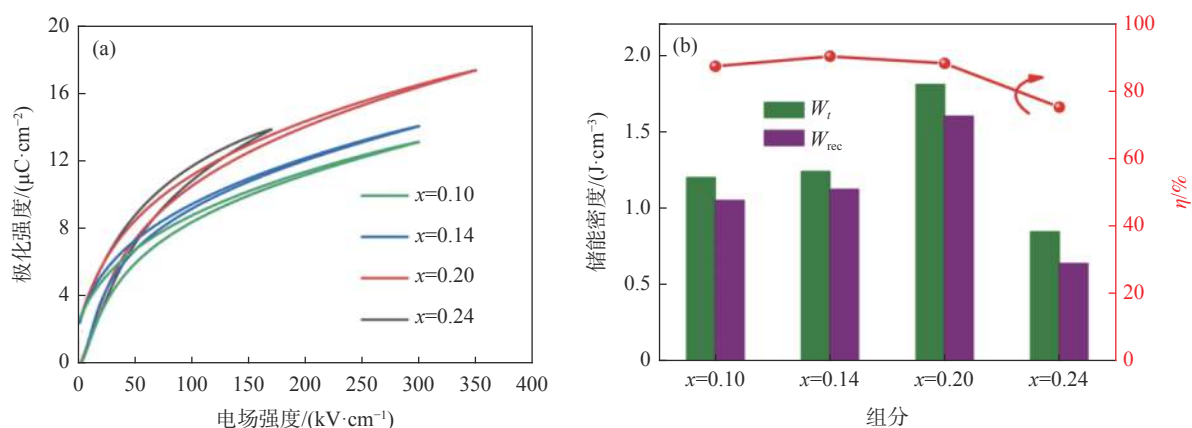


图5 (a)BTZ_x 介电陶瓷在 10 Hz 不同击穿电场下的单极电滞回线; (b) 击穿电场下储能性能随 x 的演变

Fig. 5 (a) The unipolar P-E loops of BTZ_x at different breakdown electric fields at 10 Hz; (b) The evolution of energy storage performance with x under breakdown electric fields

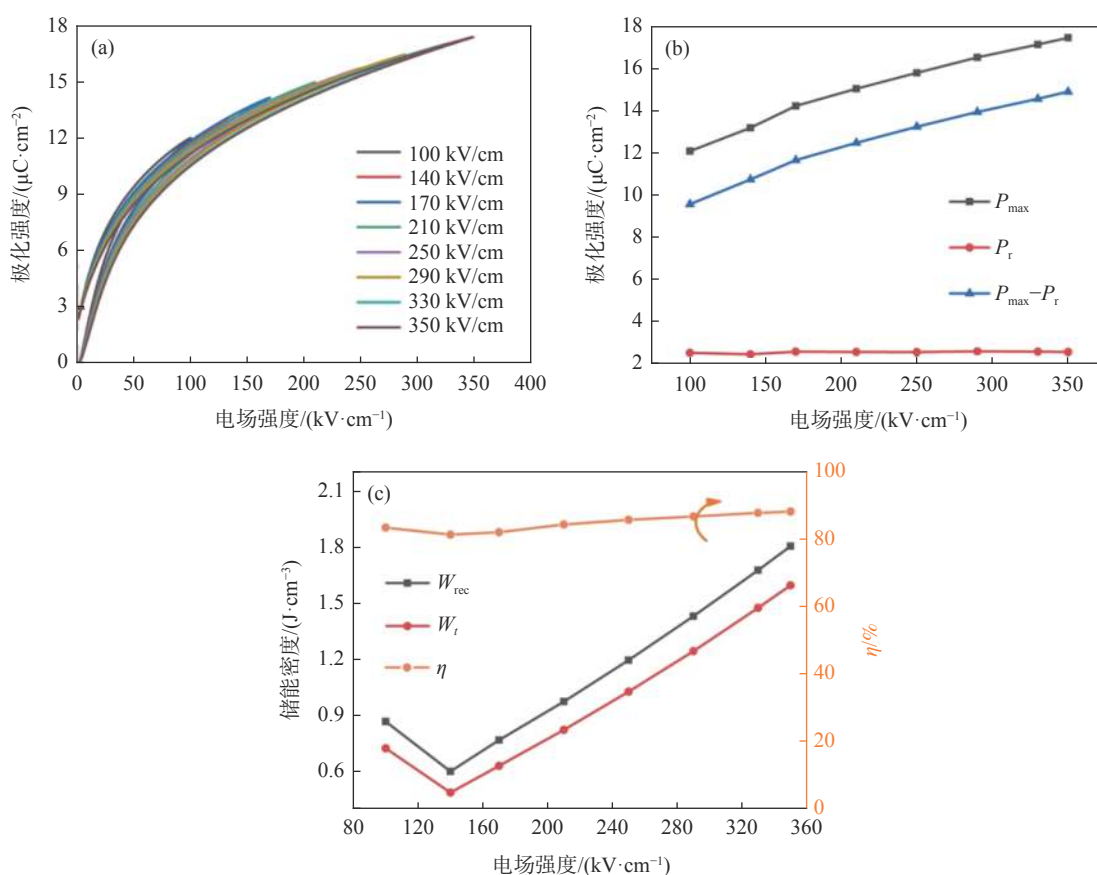


图6 (a) BTZ_{0.20} 在不同电场条件下的单极电滞回线; (b) 不同电场条件下的极化特性; (c) 不同电场下 BTZ_{0.20} 的储能特性

Fig. 6 (a) Variations of the unipolar P-E loops of BTZ_{0.20} with different electric fields; (b) The polarization characteristics of BTZ_{0.20} under different electric fields; (c) Energy storage properties of BTZ_{0.20} under different electric fields

3 结论

采用溶液燃烧法替代传统固相法成功制备了 BTZ_x 介电储能陶瓷, 研究 Zr⁴⁺ 的掺杂对 BTZ_x 介电陶瓷的晶体结构、微观形态、介电及储能性能的影响。

响。获得的主要研究结果如下:

1) 采用溶液燃烧法成功制备出掺杂量 x 为 0.10、0.14、0.20、0.24 的 BTZ_x 介电陶瓷, 所制备的 BTZ_x 介电陶瓷均呈现出典型钙钛矿结构, 掺杂的 Zr 完全进入于 BaTiO₃ 晶格中。

2) 随着 Zr^{4+} 的掺杂量增加, 阻碍晶界扩散, BTZ_x 陶瓷晶粒得到细化; 当 $x=0.20$ 时获得了最大的介电常数和最低的介电损耗, 且具有良好的频率稳定性。

3) Zr^{4+} 的引入增加了离子混乱度, 打破了长程极

化序, 减小了铁电畴尺寸, 有效降低了剩余极化 P_r , 获得了较大的 $P_{\max}-P_r$; 当 $x=0.20$ 时, 陶瓷获得了最大的击穿强度 370 kV/cm, 同时获得较高的总储能密度(1.81 J/cm³)、可释放能量密度(1.60 J/cm³)和储能效率(88.5%)。

参考文献

- [1] Wang Ge, Lu Zhilun, Li Yong, *et al.* Electroceramics for high-energy density capacitors: Current status and future perspectives[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(10): 6124–6172.
- [2] Letao Yanga, Xi Konga, Fei Li, *et al.* Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 102: 72–108.
- [3] Sun Zixiong, Wang Zhuo, Tian Ye, *et al.* Progress, outlook, and challenges in lead-free energy-storage ferroelectrics [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019: 1900698.
- [4] Yao Zhonghua, Song Zhe, Hao Hua, *et al.* Homogeneous/Inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601727.
- [5] Haribabu Palneedi, Mahesh Peddigari, Geon-Tae Hwang, *et al.* High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: Progress and outlook[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: 1803665.
- [6] Yuan Qibin, Chen Mi, Zhan Shili, *et al.* Ceramic-based dielectrics for electrostatic energy storage applications: Fundamental aspects, recent progress, and remaining challenges[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136315.
- [7] Zeng Fanzhou, Cao Minghe, Zhang Lin, *et al.* Microstructure and dielectric properties of SrTiO₃ ceramics by controlled growth of silica shells on SrTiO₃ nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 7710–7716.
- [8] Wang Fenglin, Zhang Weijun, Mao Haijun, *et al.* Research progress on temperature-stable BaTiO₃-based complex perovskite MLCC dielectrics[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(1): 57–63.
(汪丰麟, 张为军, 毛海军, 等. 温度稳定型BaTiO₃基复合钙钛矿型介质材料研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(1): 57–63.)
- [9] Yan Guiwei, Ma Minggang, Li Chengbo, *et al.* Enhanced energy storage property and dielectric breakdown strength in Li⁺ doped BaTiO₃ ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 857: 158021.
- [10] Si Xie, Yang Bai, Fei Han, *et al.* Distinct effects of Ce doping in A or B sites on the electrocaloric effect of BaTiO₃ ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 724: 163–168.
- [11] Xu Yuan. Preparation and modification of zirconium titanate ceramics[D]. Hanzhong: Shaanxi University of Technology, 2019.
(徐源. 锆钛酸钡陶瓷的制备及改性研究[D]. 汉中: 陕西理工大学, 2019.)

编辑 杨冬梅

承德钒钛公司制定的国内首个《钒酸钠系列分析方法》团体标准 获得通过及发布实施

(4月12日消息)日前, 由承德钒钛牵头组织制定的国内首个《钒酸钠系列分析方法》团体标准, 顺利通过中国材料与试验团体标准委员会(简称CSTM标准委员会)钒钛综合利用领域委员会专家的审定并正式发布。该项标准填补了国内空白, 为钒酸钠元素含量检测分析提供了规范化技术支撑。为提升高端钒产品质量, 延伸产业链条, 加速推进钒钛新材料产业高质量发展奠定了坚实的基础。

《钒酸钠系列分析方法》团体标准共分为钒含量的测定、钠含量的测定、硅铝等12种杂质元素含量测定三部分, 精准规范了不同元素的适用范围和测定方法, 保障了钒酸钠检测标准的准确性和适用性。

摘自 https://hebei.hebnews.cn/2023-04/12/content_8981239.htm