

钛酸铋钠基无铅陶瓷储能的制备及性能研究

李骏扬 赵鑫宇 姜晓曼 李城钢 李一涵 张杨*
巢湖学院化学与材料工程学院, 安徽 合肥 238000

[摘要] 钛酸铋钠 (简称 BNT) 陶瓷作为无铅陶瓷的一种, 具有优良的电致应变、剩余极化以及高的居里温度等性能, 可以应用在储能、制动器、电容器和脉冲等领域。采用在钛酸铋钠陶瓷中掺入 Sr 元素, 并于 1170°C 下高温固相烧结, 制备陶瓷样品。利用 XRD、SEM、介电测试仪、铁电分析仪等仪器, 测试分析 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的晶体结构、微观形貌、介电性能以及储能密度。材料在 $x=0.02$ 时晶粒尺寸最为均匀; XRD 表明了材料具有典型的钙钛矿结构、无第二相生成; 在 1kV、1Hz 的条件下, $x=0.02$ 的储能密度最高为 $1.32\text{J}/\text{cm}^3$ 。

[关键词] 钛酸铋钠 (BNT); 储能; 掺杂改性

DOI: 10.33142/nsr.v1i1.12915

中图分类号: TQ174.652.2

文献标识码: A

Preparation and Performance Study on Sodium Bismuth Titanate Based Lead-free Ceramic Energy Storage

LI Junyang, ZHAO Xinyu, JIANG Xiaoman, LI Chenggang, LI Yihan, ZHANG Yang*
Chaohu University Chemistry and Materials Engineering School, Hefei, Anhui, 238000, China

Abstract: Sodium bismuth titanate (BNT) ceramics, as a type of lead-free ceramics, have excellent properties such as electrostrain, residual polarization, and high Curie temperature. They can be applied in energy storage, brakes, capacitors, and pulse fields. Ceramic samples were prepared by doping Sr elements into bismuth sodium titanate ceramics and solid-phase sintering at high temperature of 1170 °C. Using instruments such as XRD, SEM, dielectric tester, ferroelectric analyzer, etc., the crystal structure, microstructure, dielectric properties, and energy storage density of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ceramics were tested and analyzed. The grain size of the material is most uniform at $x=0.02$; XRD indicates that the material has a typical perovskite structure and no second phase formation; Under the conditions of 1kV and 1Hz, the highest energy storage density of $x=0.02$ is $1.32\text{J}/\text{cm}^3$.

Keywords: sodium bismuth titanate (BNT); energy storage; doping modification

目前, 电池、电介质电容器以及电化学电容器是市面上应用最多且最为广泛的三类储能器件^[1-2]。电池包括锂离子电池、钠离子电池和固态电解质电池等, 锂离子电池具有体积小、质量轻、能量密度高、循环寿命长等特点, 被广泛应用在便携式电子设备、新能源汽车、军用通讯设备等^[3-4]方面。电介质电容器的功率密度较高, 但其储能密度较低, 而电池表现出与之相反的特性。电化学电容器的功率密度和储能密度介于二者之间, 表现出较大的漏电流, 并且工作电压较低^[5-6], 所以其实际应用受到一定的限制。相比之下, 电介质电容器具有更为广泛的应用前景。

根据电介质材料的不同, 将电介质电容器分为陶瓷电容器和聚合物电容器两类。虽然聚合物电容器的储能密度较高, 但由于其具有较高的温度敏感性, 难以在高温下保持稳定性能, 所以限制了聚合物电容器在实际中的应用。对于电介质陶瓷, 按照电滞回线的特点, 可以将其分为线性电介质 (LD)、铁电体 (FE)、弛豫铁电体 (RFE) 以及反铁电体 (AFE) 四类^[7]。电介质陶瓷具有优良的热稳定性, 能够更好地适应高温工作环境。铁电陶瓷材料是目前世界上应用最多且最为广泛的电介质陶瓷, 占据市场份额的三分之一以上。虽然铁电体的 P_{max} 较高, 但同时高的

Pr 导致其有效储能密度 W_{rec} 较低, 且能量损耗也较高^[8], 故其不适合用作高性能储能材料。弛豫是指一个系统由于外界条件的变化而转变为热力学非平衡状态, 然后经过一定时间再次转化为热力学平衡状态的过程。弛豫铁电体具有弥散相变、频率色散、偏离居里-外斯定律和电滞回线四个特性^[9]。弛豫铁电体的电滞回线、介电常数表现出较强的可调控性, 所以相对于传统的铁电材料具有优良的储能特性, 能够吸收和释放更多的能量, 故在能源存储方面有着巨大的应用潜力^[10]。目前传统的铅基陶瓷材料, 如 PZT 铅基陶瓷储能特性研究已经比较成熟, 但由于铅基材料在烧结过程中铅易挥发以及后续的三废处理会造成环境污染, 因此各个国家正在一定程度上限制它的使用, 而陶瓷电介质具有较长的使用寿命并且可以循环使用的特点, 所以无铅陶瓷电介质材料及其储能特性的研究正在被各国密切关注。

目前传统的铅基陶瓷材料, 如 PZT 铅基陶瓷储能特性研究已经比较成熟, 但由于铅基材料在烧结过程中铅易挥发以及后续的三废处理会造成环境污染, 因此各个国家正在一定程度上限制它的使用, 而陶瓷电介质具有较长的使用寿命并且可以循环使用的特点, 所以无铅陶瓷电介质材料及其储能特性的研究正在被各国密切关注。钛酸铋钠陶

瓷(即 BNT 陶瓷)具有优良的铁电性和声学性能、高的居里温度以及烧结温度适中的特点。但缺点也非常明显,如由于矫顽场较大($E_c=73\text{kV/cm}$)导致其极化困难以及致密性较差等,使其具体的应用受到了一定的限制。随着近年来 Zhang 等^[1]对 BNT 陶瓷的研究,并且发现其具有大的电致应变后,对 BNT 陶瓷性能的相关研究也随之广泛地展开。

目前,BNT 陶瓷主要采用传统固相高温烧结法制备陶瓷,该方法成本较低,实验过程简单。

1 电介质陶瓷的储能机理

储能密度 W 可以定义为单位体积电介质中所储存的能量,也即为能量密度,用以表征电介质材料的储能特性,可由公式表示:

$$W = \int_0^{P_{\max}} E dP = \int_0^{E_{\max}} \epsilon_0 \epsilon_r E dE = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \quad (1.1)$$

由于非线性电介质材料的介电常数会随着电场的变化而变化,所以公式 1.1 不适用于非线性电介质材料。对于介电常数较大的电介质材料,其电位移和极化强度非常接近,因此可以用公式 1.2 来计算材料的储能密度,即:

$$W = \int_0^{P_{\max}} E dP \quad (1.2)$$

式中 P 和 P_{\max} 表示介电材料的极化强度和最大极化强度。由式 1.2 可知,电介质材料的总储能密度为放电过程中可释放的能量密度(即有效储能密度 W_{rec})和电介质的能量损耗(即损耗能量密度 W_{loss})之和。

2 实验

2.1 实验原料、设备

为了确保实验的准确性和可靠性,在制备同一组分的样品时应选择纯度较高且同一厂家的药品,实验原料如表 1 所示,实验设备如表 2 所示。

表 1 实验原料

名称	化学式	规格	纯度	生产厂家
碳酸钠	Na_2CO_3	GR	$\geq 99.8\%$	上海阿拉丁生化科技有限公司
氧化铋	Bi_2O_3	AR	$\geq 99\%$	上海阿拉丁生化科技有限公司
二氧化钛	TiO_2	AR	$\geq 99\%$	福晨化学试剂有限公司
碳酸锶	SrCO_3	AR	$\geq 99\%$	上海新宝精细化工厂
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	AR	$\geq 99.7\%$	无锡市展望化工试剂有限公司

表 2 实验设备

仪器设备名称	型号	生产厂家
电子分析天平	AF224	上海恒平天平科学仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9101.2A	上海三发科学仪器有限公司
集热式磁力搅拌器	DF-101S	常州国宇仪器制造有限公司
超声波清洗器	KQ-500	昆山市超声仪器有限公司
全自动压片机	PP-30S	天津市精拓仪器科技有限公司
行星式球磨机	YXQM-2L	长沙米淇仪器设备有限公司

2.2 实验步骤

该实验采用传统固相高温烧结法制备陶瓷样品,传统

固相高温烧结包括下列步骤:

(1) 计算称量:根据物料所标注的纯度及对应的相对分子量,并按照各组元的化学式($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x$) TiO_3 计算出每个物料所需质量。将称好的原料放入鼓风干燥箱中于 100°C 干燥 10h,然后准确称取每一组分的原料质量,并尽量减小误差。

(2) 混料、一次球磨:将称取的各组物料放入球磨罐中,以乙醇为球磨介质,并加入锆球,然后将球磨罐放置在行星式球磨机上,设定好球磨参数。球磨时间为 10h,转速为 250r/min 。在混料时,可以先称取质量较多的原料,再称取质量较少的原料,以防止较少的原料粘在球磨罐内壁而造成误差。

(3) 干燥、预烧:将完成球磨的物料取出干燥,研磨过筛后,放入坩埚中置于马弗炉中 800°C 下保温 2h 进行预烧。为了保证样品的致密度,应选择合适的预烧温度,一般选择在 800°C 左右。如果预烧温度过低,可能原料中的杂质不能充分消除,对后续烧结处理可能会有不利影响。

(4) 二次球磨:预烧后的物料放入球磨罐中,重复一次球磨步骤与相应的参数设置,使物料进一步混合均匀。

(5) 造粒:将二次球磨后的物料干燥后,加入 8% 的 PVA 黏结剂后将物料进行充分研磨,过筛(80 目分子筛)后得到所需原料。PVA 主要是能够增加粉料的可塑性,有利于后续的压制成型。

(6) 压片:每次称取 0.3g 原料,放入模具中利用全自动压片机压制陶瓷圆片。

(7) 排胶:将压制成型后的陶瓷片放入坩埚中于 500°C 保温 2h 进行排胶处理,升温速度为 3°C/min 。目的是将造粒时加入的 PVA 黏结剂于高温下排出。

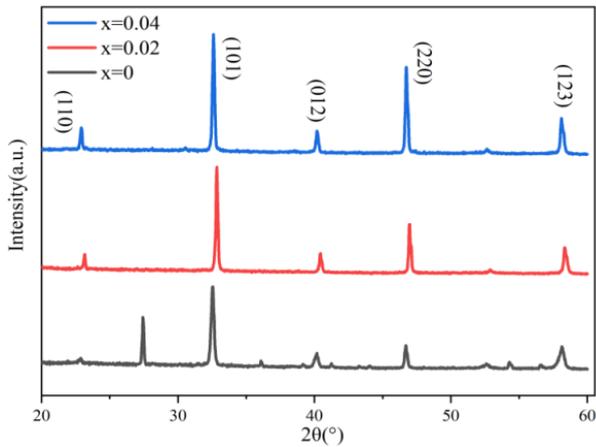
(8) 烧结:在制备钛酸铋钠陶瓷(即 BNT 陶瓷)的过程中,为了抑制 Na^+ 、 Bi^{3+} 的高温挥发导致的误差,在称量过程中可以按比例适当的多称取一些碳酸钠和氧化铋,或者是采用埋粉烧结的方式。并且氧化锆粉末也要在 1500°C 下保温 10h 使其失去活性,避免与样品发生物理化学反应等。即使为同一烧结温度,也会因组分的不同产生不同的性能差异。

(9) 刷银、极化:在对烧结成瓷的样品抛光处理后进行手工刷银,然后在 650°C 下保温 30min,使氧化银转变为银,使其与样品紧密结合形成具有优异导电性能的银层,以便后续的极化处理。

3 性能测试与分析

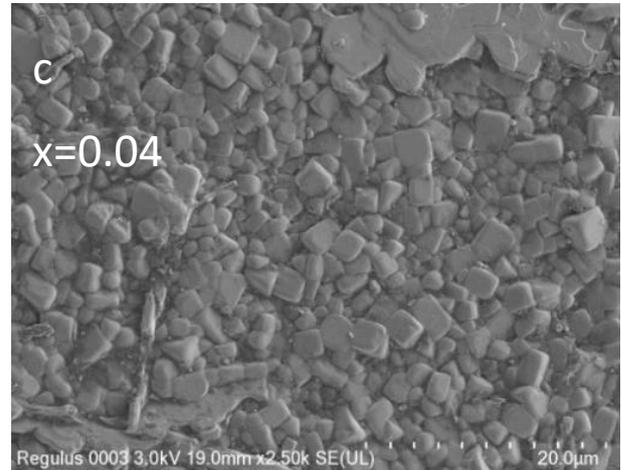
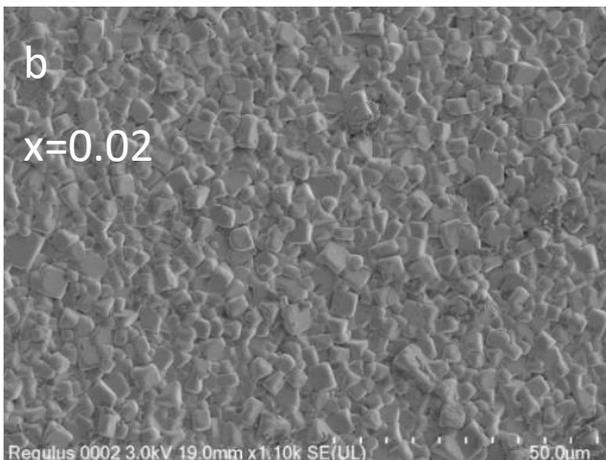
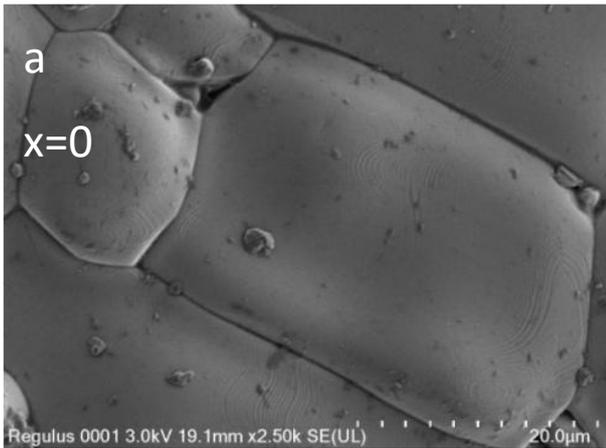
3.1 陶瓷材料的相结构

图 1 为($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x$) TiO_3 陶瓷的 XRD 图谱。由图 1 可知,加入了 Sr 元素的 BNT 陶瓷具有钙钛矿结构;而且在相同烧结温度(1170°C)下,未掺杂 Sr 的组分($x=0$)出现一些杂峰。随着 Sr 含量的增加,BNT 陶瓷(110)、(101)和(220)衍射峰整体强度均有明显的增加,说明 Sr 元素有利于改善陶瓷材料的结晶度。


 图 1 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的 XRD 图谱

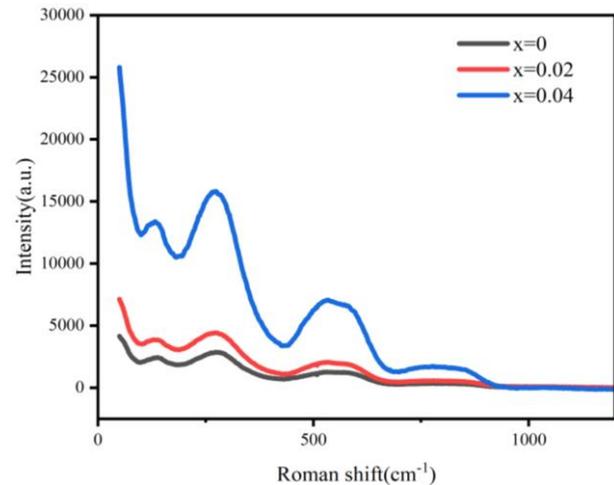
3.2 陶瓷材料的显微结构

图 2 中的 a 和 b、c 分别表示不同 Sr 含量（即 $x=0$ 、 $x=0.02$ 、 $x=0.04$ ）下 BNT 陶瓷的 SEM 图。由图 2 可见，在同一烧结温度下（ 1170°C ），掺杂 Sr 元素陶瓷的晶粒度要明显优于纯 BNT 陶瓷，图 2（b-c）中的晶粒大小较为均匀。图 2（a）中表面存在的波纹状可能是材料内部存在的电畴所致；a 和 c 相比较，可以看出 Sr 元素含量的增加可以提高材料的晶粒度，均匀材料的晶粒尺寸。


 图 2 不同 Sr 含量 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的 SEM 图

3.3 拉曼光谱

图 3 为 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的拉曼光谱。由图 3 可以看出，Sr 含量为 0 和 0.02 组分的拉曼光谱形状基本一致，而 Sr 含量为 0.04 的拉曼光谱形状变化较大，强度也较前两者有所增加。从光谱中可以检测到四个主要区域，与相关报道中的 BNT 陶瓷数据几乎相同。 130cm^{-1} 处反映了钙钛矿结构中 A 位中的 Na-O 键的特性； 521cm^{-1} 处主要与氧位移振动有关。


 图 3 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的拉曼光谱

3.4 介电性能

图 4 为不同 Sr 含量下 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的介电常数图谱。由图 4 可知，当频率为 1Hz 时，含 Sr 元素陶瓷的介电常数明显低于纯 BNT 陶瓷；其中，对于含 Sr 的陶瓷，介电常数随 Sr 含量的增加而有所升高。说明，Sr 元素能够改善材料的介电性能。

图 5 为不同频率下 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的介电常数图谱。当 Sr 含量相同时，材料的介电常数随频率的升高而降低。其中，纯 BNT 陶瓷介电常数的变化最为明显；对于含 Sr 元素的陶瓷，温度低于 225°C 时，材料的介电

常数随频率的升高表现出明显的下降现象，温度高于 225℃ 时，材料的介电常数随频率变化不大。说明 Sr 能够改善 BNT 陶瓷介电常数的频率稳定性。从图 5 可得，材料在 325℃ 左右具有最高的介电常数。

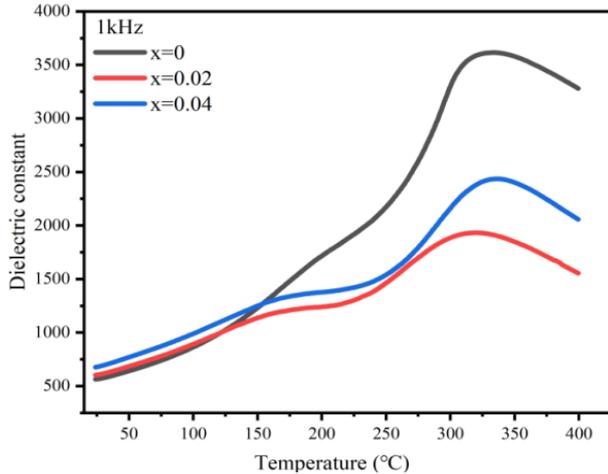


图 4 不同 Sr 含量下 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的介电常数随温度变化图谱

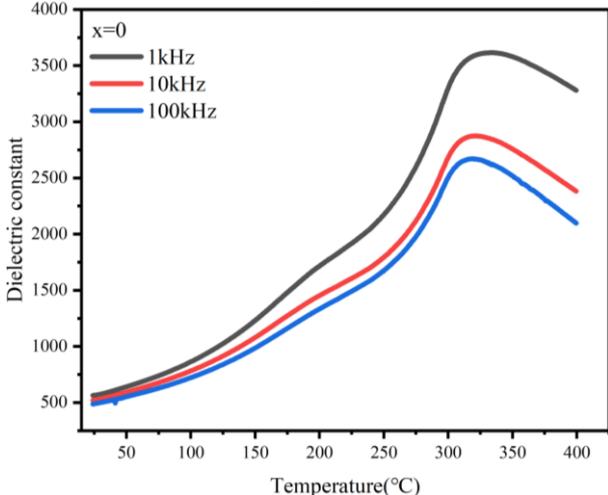
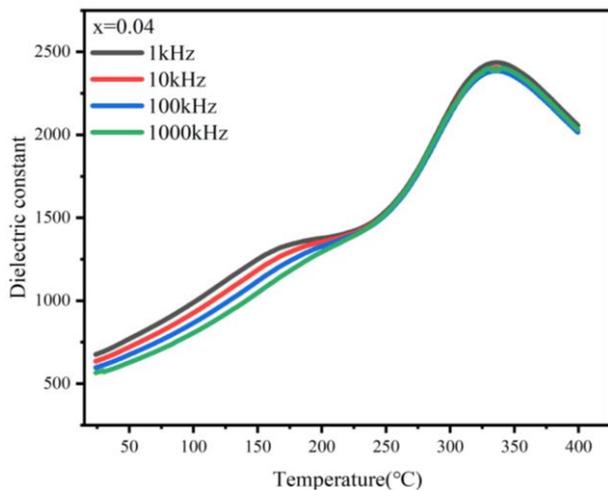


图 5 不同频率下 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的介电常数随温度变化图谱

3.5 铁电性能

图 6 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的电滞回线 (P-E) 示意图。由图 6 可知，相对于纯 BNT 陶瓷，Sr 元素的加入能够显著提高材料的最大极化强度 P_{max} ，并降低其剩余极化强度 P_r ，使得电滞回线更加“瘦长”。由此可见，改性后的材料具有较高的最大极化强度和较低的剩余极化强度，即具有良好的储能特性。此外，材料的矫顽场 E_c 也随着 Sr 含量的增加而降低。

由公式 (1.2) 知，材料的储能密度：

$$W = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dp = \int_{4.3}^{22.4} 0.73 dp = 1.32 \text{ J/cm}^3$$

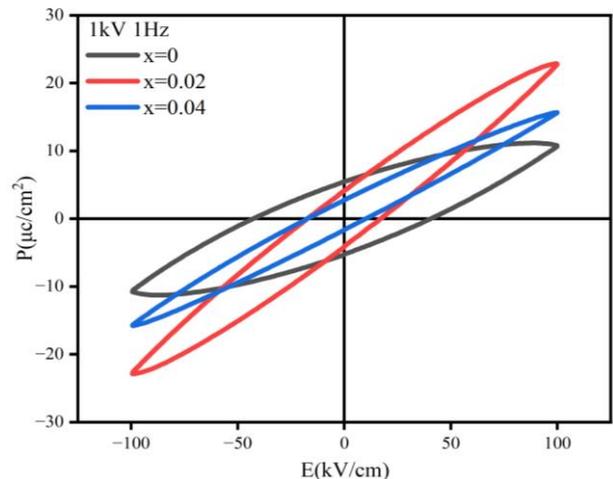


图 6 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷的电滞回线 (P-E) 示意图

4 结论

本文采用传统固相法制备 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Na}_{0.5-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 陶瓷，并对其性能进行研究分析。成功地研制出了碳酸铋钠基无铅陶瓷储能陶瓷。Sr 元素有利于改善陶瓷的结晶度，均匀材料的晶粒尺寸，改善材料的介电性能。在 $x=0.04$ 时，陶瓷的结晶度、晶粒尺寸以及结构对称性较为良好； $x=0.02$ 时，材料具有最高的饱和极化强度 P_{max} 和较低的剩余极化强度 P_r ，故材料在该条件下具有最高的储能密度为 1.32 J/cm^3 。由于实验过程中不可避免存在杂质，以及实验仪器和操作过程中存在的误差，在后续的实验更应该更加严谨地避免这些可能的影响，从而能够提高材料性能的准确度。

基金项目：省级大学生创新创业训练项目(项目编号：S202310380033)。

[参考文献]

- [1]Hao X.A review on the dielectric materials for high energy-storage application[J]. Journal of Advanced Dielectrics,2013,3(1):1330001.
- [2]Sherrill, Stefanie A. Banerjee, et al.High to ultra-high power electrical energy storage[J]. Physical Chemistry Chemical

Physics, 2011, 13(46):20714-20723.

[3] 韩啸, 张成银, 吴华龙. 锂离子电池的工作原理与关键材料[J]. 金属功能材料, 2021, 28(2): 37-58.

[4] 饶秋实. 新型二维材料 MXene 合成及其在锂离子电池应用[C]. 广东: 广东工业大学, 2020.

[5] 司峰. BaTiO₃-BiMeO₃ 基储能陶瓷的制备与性能研究[D]. 四川: 电子科技大学, 2020.

[6] Chen H, Cong T, Yang W, et al. Progress in electrical energy storage system: a critical review [J]. Progress in Natural Science, 2009(19): 291-312.

[7] 孙无忧. Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ 基无铅储能陶瓷的制备和性能研究[C]. 辽宁: 沈阳工业大学, 2022.

[8] 张凡博. 钛酸铋钠基无铅陶瓷的制备及其储能特性研

究[D]. 陕西: 西安工业大学, 2022.

[9] 时婧. 钛酸铋钠基材料的电致应变与弛豫特性研究[D]. 陕西: 西北工业大学, 2015.

[10] 胡笛. 脉冲电容器用 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ 基介电陶瓷的制备、储能性能及温度稳定性研究[D]. 浙江: 宁波大学, 2021.

[11] Zhang L, Pu Y, Chen M, et al. Novel Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ based, lead-free energy storage ceramics with high power and energy density and excellent high-temperature stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2020(383): 123154.

作者简介: 李骏扬 (2003—), 男, 巢湖学院大二学生, 无机非金属材料工程专业; *通讯作者: 张杨 (1982—), 男, 副教授, 博士, 主要从事功能陶瓷的制备及器件研究。