



基于铌酸银微纳颗粒的 介电复合材料的储能性能

刘 媛¹, 高 许², 晏忠钠¹, 罗 行¹, 张 斗¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 四川大学 匹兹堡学院, 成都 610207)

摘 要: 分别采用固相法和溶胶-退火法合成了 AgNbO_3 颗粒(分别定义为 AgNO_3 -1 和 AgNO_3 -2), 使用多巴胺对该颗粒进行表面修饰后, 再以此为填充物, 与 P(VDF-HFP)聚合物基体复合, 制备不同 AgNbO_3 填料比的 $(\text{Dop}@\text{AgNbO}_3)$ -P(VDF-HFP)复合材料。采用 X 射线衍射分析仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱仪、阻抗分析仪和铁电工作站等表征了 AgNbO_3 颗粒及其复合物的物相、微观结构, 探究填料合成工艺及含量对复合材料介电及储能性能的影响规律。结果表明: 同一种填料合成工艺下制备的 $(\text{Dop}@\text{AgNbO}_3)$ -P(VDF-HFP)复合物, 随着填料比增加, 能量密度呈现先增加后减小的趋势, 在填料比 6%(体积分数)时获得最高储能密度。此外, 在相同的填料比下, 基于溶胶-退火法合成的 AgNbO_3 颗粒由于粒径较小, 粒度分布较窄, 比表面积较大, 使得 $(\text{Dop}@\text{AgNbO}_3$ -2)-P(VDF-HFP)复合物的整体介电和储能性能优于 $(\text{Dop}@\text{AgNbO}_3$ -1)-P(VDF-HFP)复合材料。例如, 6% $(\text{Dop}@\text{AgNbO}_3$ -2)-P(VDF-HFP)复合材料在 1 kHz 时的介电常数为 17.6, 介电损耗小于 0.05; 在电场 80 kV/mm 下的有效能量密度和效率分别为 0.46 J/cm³ 和 71.35%。

关键词: AgNbO_3 ; 介电复合材料; P(VDF-HFP); 介电常数; 能量密度

文章编号: 1004-0609(2021)-08-2039-12

中图分类号: TB324

文献标志码: A

引文格式: 刘 媛, 高 许, 晏忠钠, 等. 基于铌酸银微纳颗粒的介电复合材料的储能性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(8): 2039–2050. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41035

LIU Yuan, GAO Xu, YAN Zhong-na, et al. Energy storage properties of dielectric composites based on silver niobate micro-nano particles[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 2039–2050. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41035

随着科技的发展和进步, 消费者对电子电气材料综合性能的要求日益增加, 传统的储能材料越来越难以满足当前社会的强烈需求^[1]。电池作为生活中最常见的储能器件, 虽然具有高的能量密度, 但其功率密度低, 无法满足人们对产品小尺寸和便携性的需求。超级电容器具有中等的储能密度和功率密度, 但其仅限于直流电路的使用, 且容易引起电解质泄漏、漏电流大、价格相对较高、使用周期短。相比之下, 电介质电容器不仅具有最高的功率密度, 而且使用寿命长、可使用温度范围大、充放电

速度快, 通常用于产生脉冲电压或电流^[2–3], 广泛应用于混合动力电动汽车的逆变器、除颤器和手术激光器等医疗设备, 以及电力调节设备、电动枪、电动船等装备中^[4]。

目前, 介电电容器中的介电材料主要包括陶瓷(如 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 BaTiO_3 、 AgNbO_3 陶瓷等)和聚合物(如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯(PP)、聚醚酰亚胺(PEI)等)^[5–7], 其中聚合物材料由于击穿强度高、成本低、易于加工成型和批量生产等特点, 适合用于制作嵌入式器件, 但与陶瓷材料相比, 其介电常数

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2020YFA0711700); 国家自然科学基金资助项目(U19A2087, 52002404); 湖南创新型省份建设专项(2020GK2062)

收稿日期: 2021-01-29; **修订日期:** 2021-06-30

通信作者: 张 斗, 教授, 博士; 电话: 0731-88877196; E-mail: dzhang@csu.edu.cn

较低^[8-10]。铁电陶瓷通常具有较高的介电常数,但是其击穿电场值低、脆性大、难以加工。陶瓷/聚合物复合材料由于兼具了聚合物和陶瓷两相优点而被认为是一种有潜力的介电材料。因此,研究和开发具有高介电常数、低介电损耗、优异力学性能的聚合物基复合材料对发展新时代储能元件具有重大指导意义。

反铁电陶瓷(Antiferroelectric, AFE)具有较大的场诱导饱和极化值($P_{\max}$)和小的剩余极化值(P_r)^[11-12],非常适用于储能材料。在过去的几十年中,(Pb,La)(Zr,Ti)O₃(PLZT)等铅基材料一直是 AFE 材料的典型代表^[13-15],由于环境问题日益严重,开发无铅 AFE 储能陶瓷势在必行^[16]。1958 年 FRANCOMBE 和 LEWIS^[17]率先研究了铌酸银(AgNbO₃)的介电性质。2007 年 FU 等^[18]成功合成了高质量的 AgNbO₃ 陶瓷并观察到反铁电特征,以双电滞回线为特征的 AFE 陶瓷因其良好的储能性能而备受青睐^[19-20]。因此,具有较高饱和极化、较小剩余极化和较高击穿电场的 AgNbO₃ 被认为是含铅 AFE 陶瓷最有希望的无铅替代品之一。对于聚合物基体, P(VDF-HFP) 以其较高的击穿场强(600 kV/mm)被应用于介电复合材料的制备^[4, 21-24]。此外, P(VDF-HFP) 的介电常数在 6~12 之间^[22],在 240 kV/mm 时,其放电能量密度为 2.8 J/cm³^[21]。与其他聚合物相比, P(VDF-HFP) 表现出相对较高的介电常数和击穿强度,使其具有较高的能量密度。因此, P(VDF-HFP) 可作为高能量密度应用中比较好的选择。

基于以上,本研究选择反铁电 AgNbO₃ 作为陶瓷填料,通过传统固相法和溶胶-退火法两种工艺合成 AgNbO₃ 微纳颗粒,并用多巴胺对 AgNbO₃ 纳米颗粒进行表面改性,与 P(VDF-HFP) 聚合物基体复合,制备了 AgNbO₃-P(VDF-HFP) 介电复合物。探究了填料合成工艺、填料性质及含量对复合材料介电及储能性能的影响规律,为获得高储能密度的介电复合材料奠定基础。

1 实验

1.1 实验原料

五氧化二铌(99.99%, 国药集团)、氧化银(99.7% AR, 上海麦克林)、铌酸铵草酸盐水合物(99.99%

AR, 萨恩化学)、聚偏氟乙烯六氟丙烯(P(VDF-HFP), M_w 455000, 西格玛)为原料,无水柠檬酸(99%, 萨恩化学)作为络合剂,无水乙醇(AR, 天津富宇精细化工)、30%过氧化氢(AR, 国药集团)、硝酸(65.0%~68.0%, 国药集团)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.0%, 国药集团)作为溶剂,多巴胺(Dopamine, 99%, 阿法埃莎)作为修饰剂。

1.2 实验过程

1.2.1 AgNbO₃ 粉末的制备

1) 固相法:首先按化学式计量比称量的 Ag₂O 和 Nb₂O₅ 倒入球磨罐, ZrO₂ 球作为磨球,无水乙醇作为球磨介质,其中原料粉末、磨球、无水乙醇的质量比为 1:10:2, 250 r/min 球磨 24 h;接着 70 °C 干燥 12 h,使酒精完全挥发;然后 900 °C 保温 6 h,氧气流速为 0.5 L/min;最后将烧结后的粉末倒入球磨罐,加入磨球和无水乙醇, 300 r/min 球磨 24 h,过筛研磨后得到 AgNbO₃ 粉末。

2) 溶胶-退火法:首先将 0.02 mol AgNO₃、0.02 mol 铌酸铵草酸盐水合物和 0.08 mol 无水柠檬酸混合物溶于 60 mL H₂O₂ 中,磁力搅拌完全溶解后加入 4 mL HNO₃;随后在 65 °C 加热 1.5 h,得到黄色溶液,陈化 24 h 后, 120 °C 加热 4.5 h 得到高黏度树脂状黄色凝胶;最后将凝胶在 300 °C 保温 2 h 后, 650 °C 保温 2 h,研磨后获得 AgNbO₃ 粉末。

1.2.2 AgNbO₃@Dop-P(VDF-HFP) 介电复合物的制备

将上述两种方法制备的 AgNbO₃ 粉末分别用 0.02 mol/L 的多巴胺盐酸盐进行表面修饰后制备复合物:以 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,分别配置 AgNbO₃ 粉末含量为 0%、3%、6%和 9%的混合溶液(体积分数)。超声 2 h 后,加入 8% P(VDF-HFP)(质量分数), 35 °C 磁力搅拌 24 h。将充分溶解的溶液在玻璃板上用 400 μm 的刮刀刮膜,随后放置在 80 °C 下干燥 24 h,得到厚度为 10~15 μm 的 AgNbO₃@Dop-P(VDF-HFP)复合物膜。将复合物膜采用磁控溅射镀膜机溅射金电极,电极孔面积为 2.54 mm²,用于后续介电和储能性能的测试。

1.3 表征与测试

采用全自动转靶 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学 D/max 2550)对所制备的 AgNbO₃ 粉末进行物相

分析,采用场发射扫描电子显微镜(SEM, FEI Electron Optics B.V 公司 NovaNano SEM 230)对 AgNbO_3 颗粒和复合物膜表面、断面进行微观形貌表征,采用智能型傅里叶红外光谱仪(Nicolet 6700)表征多巴胺盐酸盐修饰结果,采用阻抗分析仪(美国安捷伦 4294A)测试复合物膜介电性能,采用铁电分析仪(德国 aixACCT 公司 TF Analyzer 2000 FE)测试复合物膜的极化-电场曲线。

2 结果与讨论

2.1 AgNbO_3 粉体的表征

2.1.1 AgNbO_3 粉末物相分析

本文分别采用传统固相法和溶胶-退火法制备了 AgNbO_3 颗粒。图 1 所示为采用传统固相法和溶胶-退火法制备的 AgNbO_3 颗粒的 XRD 谱。从图 1 中可以看出, AgNbO_3 颗粒在 32.224° 、 39.543° 、 46.014° 、 57.498° 、 67.426° 和 76.413° 处均表现出了尖锐的衍射峰,分别对应 AgNbO_3 (PDF#70-4738) 的 (114)、(024)、(220)、(028)、(228)、(145) 晶面,表现出了典型的正交相,整个图谱没有出现明显的

杂峰,说明两种方法都得到了不含杂质相的正交 AgNbO_3 。数据均由同一台设备以 $5^\circ/\text{min}$ 的扫描速率采集,与传统固相法相比,溶胶-退火法合成的 AgNbO_3 粉末的衍射峰强度更高,表明溶胶-退火法合成的 AgNbO_3 粉末结晶性更好。

2.1.2 AgNbO_3 粉末的显微形貌

图 2(a)、(b)所示分别为固相法和溶胶-退火法制备的 AgNbO_3 颗粒的 SEM 像,从图 2(a)可以看出,

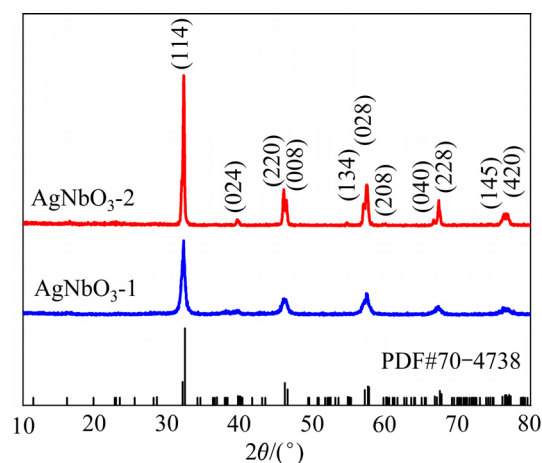


图 1 AgNbO_3 -1 和 AgNbO_3 -2 粉末 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of AgNbO_3 -1 and AgNbO_3 -2

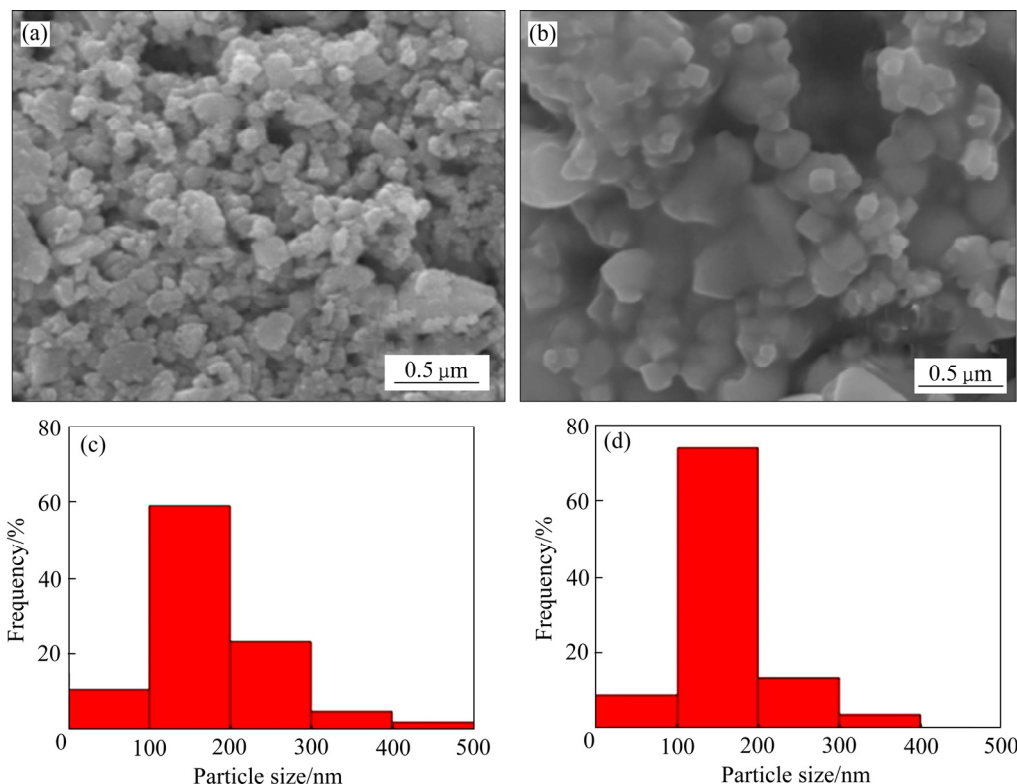


图 2 AgNbO_3 粉末显微形貌的 SEM 像和 AgNbO_3 粉末的粒度分布

Fig. 2 SEM images((a), (b)) and particle size distribution((c), (d)) of AgNbO_3 particles: (a), (c) AgNbO_3 -1; (b), (d) AgNbO_3 -2

由于球磨破碎的原因,固相法合成的 AgNbO_3 粉末颗粒形貌差异大,大多为不规则形状,表面粗糙,粒径大小不一。相比之下,图 2(b)中溶胶-退火法合成的 AgNbO_3 粉末颗粒形状较规则,表面较光滑。通过软件 Nano Measurer 1.2 分别读取 180 个 AgNbO_3 颗粒粒径的数据,对两种制备方法获得的 AgNbO_3 颗粒进行粒度分布分析,结果如图 2(c)、(d)所示。固相法合成的 AgNbO_3 粉末颗粒的粒径在 40~430 nm 之间,平均粒径 170 nm,其中,10.56% 属于标准纳米级,58.89% 在 100~200 nm 之间,23.33% 在 200~300 nm 之间,部分颗粒粒径大于 400 nm;而溶胶-退火法合成的 AgNbO_3 粉末颗粒的粒径在 50~350 nm 之间,平均粒径 150 nm,属于标准纳米级的颗粒略微少于固相法,只有 8.89%,但 100~200 nm 之间的占 73.89%,大部分为 110~120 nm,所有粒径均在 350 nm 以内,属亚微米级。

2.1.3 多巴胺盐酸盐修饰的 $\text{AgNbO}_3(\text{Dop}@\text{AgNbO}_3)$ 颗粒红外光谱分析

AgNbO_3 颗粒表面修饰多巴胺盐酸盐($\text{Dop}@\text{AgNbO}_3$)的过程如图 3(a)所示。 AgNbO_3 颗粒先用乙

醇和水的混合溶液处理,使其表面带有羟基,再用多巴胺进行修饰。由于多巴胺分子中含有胺基和羟基基团,既可以和 AgNbO_3 颗粒形成氢键,又可以和聚合物基体形成强的共价/非共价作用,因此,多巴胺会在 AgNbO_3 颗粒表面自聚形成包覆层,以完成修饰过程^[25]。经多巴胺修饰后的 AgNbO_3 颗粒可以紧紧的粘附在聚合物基体中,加强陶瓷颗粒与聚合物基体的界面结合性。

未修饰的 AgNbO_3 颗粒,多巴胺盐酸盐修饰的 AgNbO_3 颗粒和纯多巴胺盐酸盐的傅里叶红外光谱图如图 3(c)所示。相对未修饰的 AgNbO_3 颗粒,多巴胺盐酸盐修饰后的 AgNbO_3 颗粒在 1616 cm^{-1} 处峰有所增强,这是源自多巴胺中 N—H 基团的弯曲振动^[26]。另外, 1482 cm^{-1} 和 1274 cm^{-1} 处也存在明显的吸收峰,它们分别对应芳香胺的 C—C 伸缩振动^[27]和芳基氧的拉伸^[28],这在未修饰的 AgNbO_3 颗粒红外图上是没显示的,多巴胺修饰后的 AgNbO_3 颗粒和纯的多巴胺样品均出现上述特征峰,上述表明多巴胺盐酸盐成功修饰了 AgNbO_3 颗粒表面。

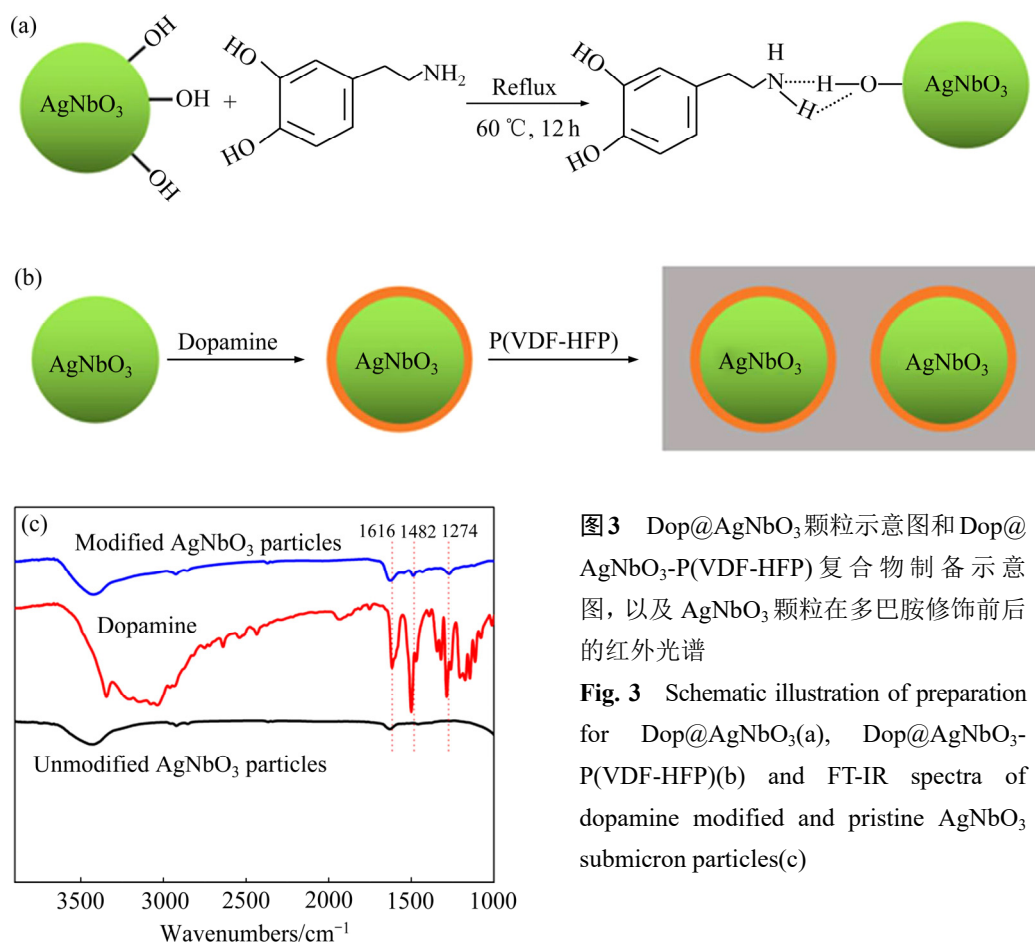


图3 $\text{Dop}@\text{AgNbO}_3$ 颗粒示意图和 $\text{Dop}@\text{AgNbO}_3$ -P(VDF-HFP)复合物制备示意图,以及 AgNbO_3 颗粒在多巴胺修饰前后的红外光谱

Fig. 3 Schematic illustration of preparation for $\text{Dop}@\text{AgNbO}_3$ (a), $\text{Dop}@\text{AgNbO}_3$ -P(VDF-HFP)(b) and FT-IR spectra of dopamine modified and pristine AgNbO_3 submicron particles(c)

2.2 (Dop@AgNbO₃-1)-P(VDF-HFP) 复合物微观形貌研究

2.2.1 (Dop@AgNbO₃-1)-P(VDF-HFP) 复合物显微结构分析

作为对照,图 4(a), (b)所示为 8% 纯 P(VDF-HFP) 聚合物(质量分数)的断面形貌及表面形貌。可以看出其断面齐平光滑且膜厚均匀, 约 10 μm 左右, 结构致密无孔洞裂纹。

图 4(c), (d), (e)所示为 AgNbO₃-1 颗粒填料分别为 3%、6%、9%(体积分数)的复合物膜的表面形貌。图 4(f), (g), (h)所示为对应的复合物膜的断面微观形貌, 其插图分别对应各含量进一步放大的断面图。可以看出, 修饰后的固相法 AgNbO₃ 颗粒均匀的镶嵌在 P(VDF-HFP)基体中, 没有分离现象,

而且即使颗粒含量增加到 9%, 也没有发现明显的缺陷。由此可见, 多巴胺盐酸盐修饰的固相法 AgNbO₃ 颗粒在复合物中有良好的分散性和相容性。但随着颗粒含量的增多, 膜表面粗糙度增加。

2.2.2 (Dop@AgNbO₃-1)-P(VDF-HFP) 复合物介电及储能性能研究

图 5 分别展示了不同填料体积分数下的(Dop@AgNbO₃-1)-P(VDF-HFP)复合物膜的介电常数、介电损耗、 $P-E$ 曲线、有效能量密度和能量效率。由图 5(a)可以看出, 复合物的介电常数随 AgNbO₃ 颗粒含量的增加而显著增加, 在 1 kHz 时, 相比于纯 P(VDF-HFP)的 8.75, 复合物中加入 3%、6%、9% AgNbO₃-1 的介电常数分别增加 30.97%、46.06%、49.49%。这主要归为以下原因, 首先 P(VDF-HFP)

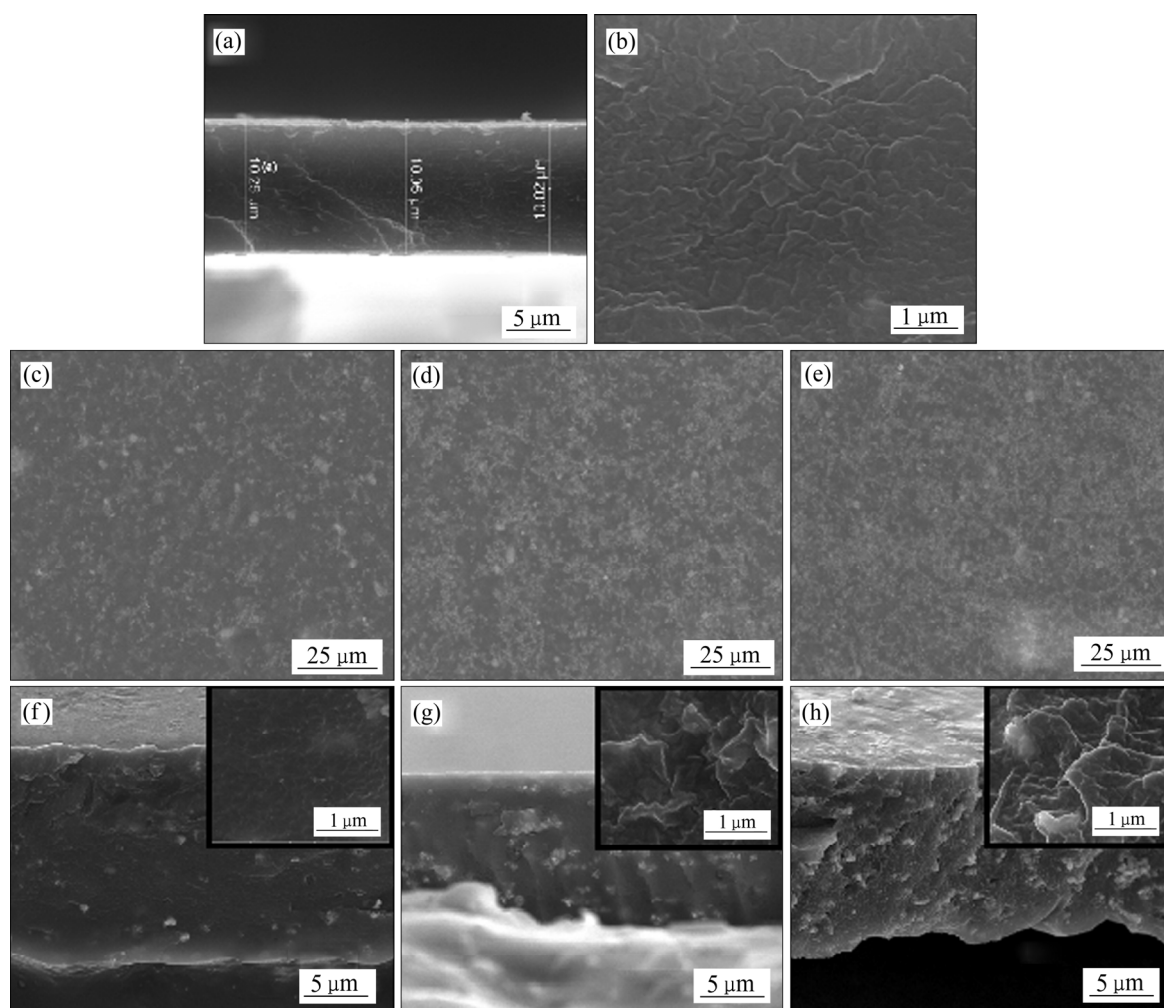


图 4 8% 的纯 P(VDF-HFP)和(Dop@AgNbO₃-1)-P(VDF-HFP)复合物 SEM 像

Fig. 4 SEM images of 8% pure P(VDF-HFP)((a), (b)) and (Dop@AgNbO₃-1)-P(VDF-HFP)((c)-(h)): (c) 3%, surface image; (d) 6%, surface image; (e) 9%, surface image; (f) 3%, cross-section image; (g) 6%, cross-section image; (h) 9%, cross-section image

基体中引入高介电常数的 AgNbO_3 颗粒, 复合物的介电常数自然随其含量的增加而增加; 其次是陶瓷/聚合物两相的界面极化。图4已经证明了多巴胺修饰后 AgNbO_3 颗粒在 P(VDF-HFP) 基体增加了 $\text{AgNbO}_3/\text{Dop}/\text{P(VDF-HFP)}$ 界面, 导致界面极化增强, 因而具有较高的介电常数。

图5(b)所示为 $(\text{Dop}@\text{AgNbO}_3\text{-1})\text{-P(VDF-HFP)}$ 复合物膜的介电损耗, 可以看出, 随着频率的增加, 介电损耗增加。复合材料的介电损耗主要源自三个方面: 空间电荷迁移(界面极化)、电导损耗和分子偶极运动。由于聚合物基体是绝缘的, 所以电导损耗对复合物的介电损耗贡献很小。复合物在低频下介电损耗主要是由于界面极化产生的空间电荷迁移而造成的, 由于复合物中基体绝缘层以及 AgNbO_3 颗粒表面的多巴胺包覆层, 大大削弱了界面极化同时抑制了电荷运动, 因此具有非常小的介电损耗; 当频率升高至高频时, 介电损耗主要源自高频下聚合物基体分子链振动产生的分子偶极运动, 高频下, 聚合物基体分子链剧烈振动, 从而其

介电损耗迅速增大。从图中还可以看出, 随着 AgNbO_3 颗粒含量的增加, 在 1 kHz 时, 介电损耗从 3% 的 0.027 增加到 9% 的 0.047; 在 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ Hz 范围内, AgNbO_3 颗粒含量为 3% 的介电损耗几乎与纯 P(VDF-HFP) 重合, 介电损耗没有显示随陶瓷加入量的增加而显著增加的现象, 当陶瓷含量进一步增加时, 介电损耗的增加才有较明显的变化。这是由于加入少量修饰后的陶瓷颗粒, 几乎不会引入缺陷, 并且其表面的修饰剂层对复合物中空间电荷的传输和积累起阻碍作用, 但随着陶瓷含量的增加, 将无法避免的引入团聚、孔洞等缺陷, 对降低介电损耗是极其不利的。当频率大于 1×10^5 Hz 时, 则呈现相反的规律, 介电损耗随 AgNbO_3 颗粒含量的增加而降低, 这是因为在高频下, 随着 AgNbO_3 颗粒含量的增加, 聚合物含量相对降低, 分子链剧烈振动减弱, 介电损耗下降。

图5(c)所示为不同 AgNbO_3 颗粒含量的复合物膜在 80 kV/mm 下的 $P-E$ 曲线。可知复合物的饱和极化值随着 AgNbO_3 颗粒含量的增加而增加, 如填

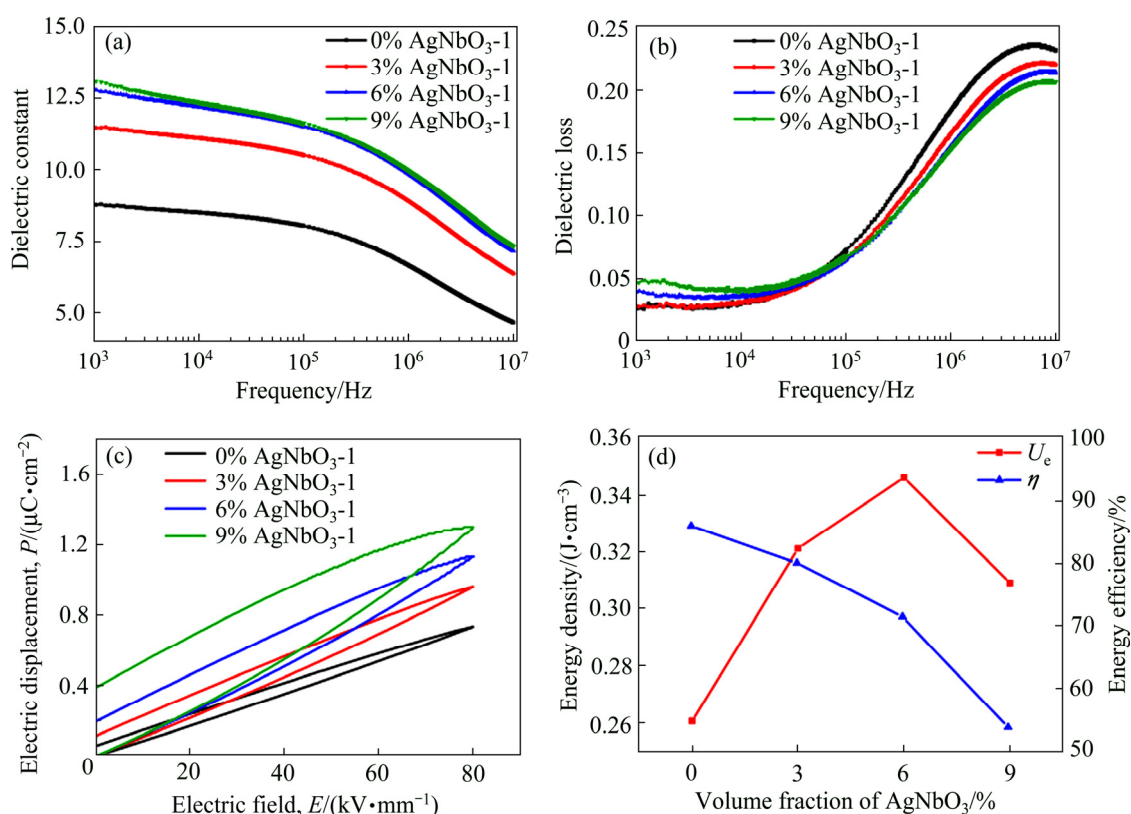


图5 不同填料体积分数复合物的介电常数、介电损耗、 $P-E$ 曲线及有效能量密度和能量效率

Fig.5 Dielectric constant(a), dielectric loss(b), $P-E$ curve(c) and effective energy density(U_e) and energy efficiency(η) of composites with different filler volume fraction(d)

料比 0%、3%、6%、9% 的复合物在 80 kV/mm 的电场下的极化值分别为 $0.056 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $0.113 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $0.194 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $0.388 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 这与图 5(a)介电常数的规律性相一致。

不同 AgNbO_3 颗粒含量的复合物膜在 80 kV/mm 下的有效能量密度和能量效率如图 5(d)所示, 随着填料比增加, 有效能量密度呈现先增加后减小的趋势。如纯 $\text{P}(\text{VDF-HFP})$ 在该电场下的有效能量密度为 $0.26 \text{ J}/\text{cm}^3$, 当 AgNbO_3 颗粒含量为 6% 时, 有效能量密度达到最大 $0.35 \text{ J}/\text{cm}^3$, 相比纯聚合物基体提高了 34.62%。三个组分在 80 kV/mm 下的能量效率均低于纯聚合物的 86.01%, 但均高于 50%, 三个组分中 AgNbO_3 颗粒含量为 3% 时有效能量效率最高, 达 80.03%。

2.3 (Dop@ AgNbO_3 -2)- $\text{P}(\text{VDF-HFP})$ 复合物微观形貌研究

除传统固相法制备的 AgNbO_3 颗粒, 本实验还用溶胶-退火法制备了 AgNbO_3 颗粒, 经过同样的工艺制备复合物膜。

2.3.1 (Dop@ AgNbO_3 -2)- $\text{P}(\text{VDF-HFP})$ 复合物显微结构分析

图 6 所示为(Dop@ AgNbO_3 -2)- $\text{P}(\text{VDF-HFP})$ 复合物膜的表面和断面微观形貌, 其中, 图 6(a)、(b)、(c)所示为复合物膜的表面形貌图, 其 AgNbO_3 -2 颗粒含量分别为 3%、6%、9%。图 6(d), (e), (f)所示为复合物膜的断面微观形貌, 图 6(g), (h), (i)所示为其断面放大图, 其填充颗粒含量均与图 6(a), (b), (c)一一对应。从膜表面图 6(a)、(b)、(c)可以清晰的

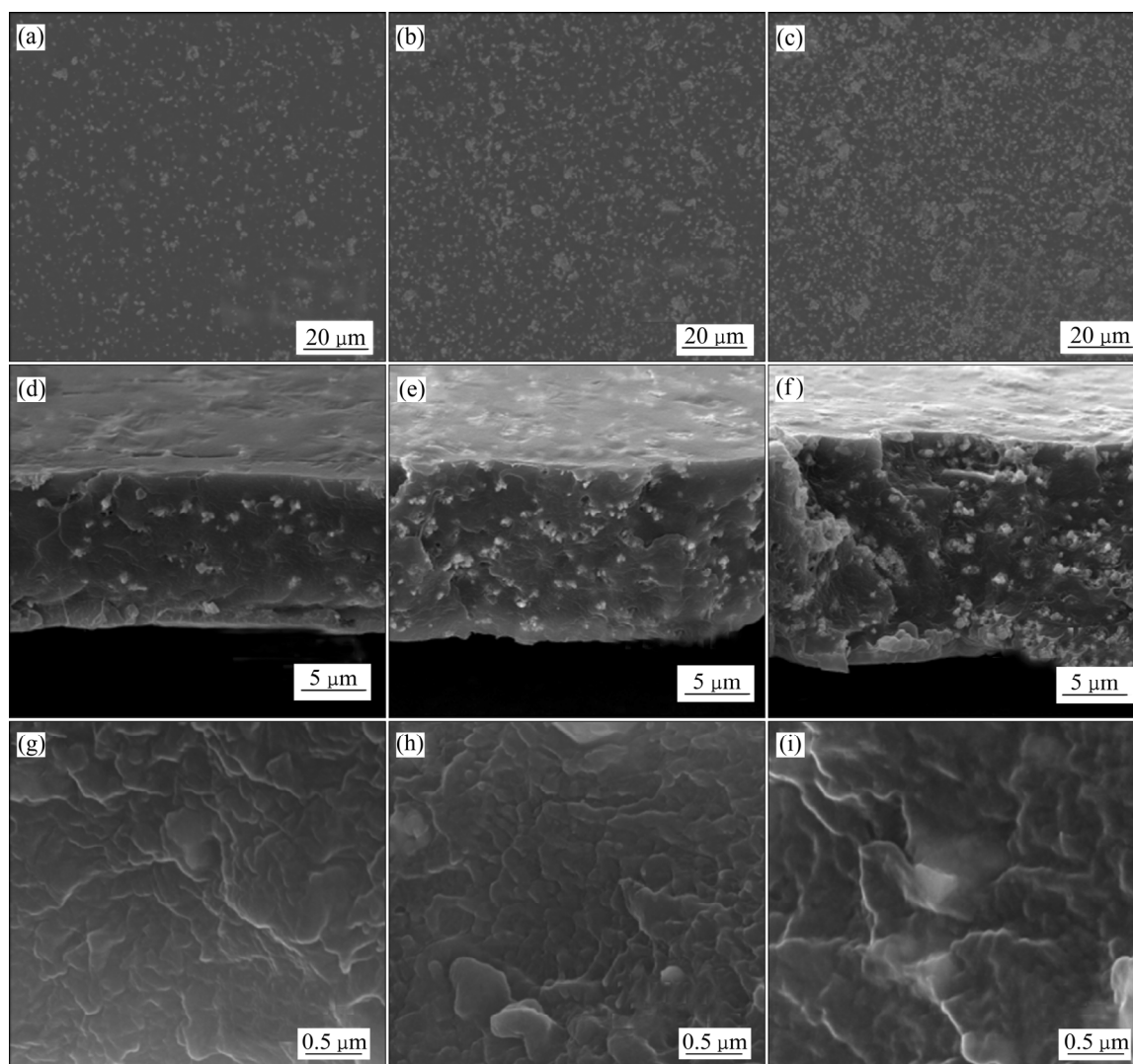


图 6 (Dop@ AgNbO_3 -2)- $\text{P}(\text{VDF-HFP})$ 复合物 SEM 像

Fig. 6 SEM images of surface micromorphologies((a)–(c)), cross-section micromorphologies((d)–(f)) and enlarged drawings((g)–(i)): (a), (d), (g) 3%; (b), (e), (h) 6%; (c), (f), (i) 9%

看出,随着颗粒含量的增多,团聚肉眼可见,相比 AgNbO_3 -1 制成的复合物膜, AgNbO_3 -2 制成的复合物膜团聚更为严重。这是因为溶胶-退火法合成的颗粒小一些,粒度分布更窄,比表面积大导致高的过剩能量密度和高的表面电矩,使表面活性远大于固相法合成 AgNbO_3 颗粒的表面活性。图 6(d), (e), (f) 断面图显示,随 AgNbO_3 颗粒含量增加,可见的孔洞缺陷也有所增多,这在一定程度上造成了复合物膜介电损耗的增加;图 6(g), (h), (i) 显示修饰后的 AgNbO_3 -2 颗粒很好地嵌入 P(VDF-HFP) 基体中。

2.3.2 (Dop@ AgNbO_3 -2)-P(VDF-HFP) 复合物介电性能及储能性能研究

图 7 所示为不同填料比下 (Dop@ AgNbO_3 -2)-P(VDF-HFP) 复合物的介电常数和介电损耗随频率的变化。从图 7(a) 中显示的信息可知,随 AgNbO_3 -2 颗粒含量的增加,介电常数大幅提高。例如,在 1 kHz 时,3%、6%、9% AgNbO_3 -2 颗粒的复合物膜的介电常数分别为 13.95、14.67、17.60,相比于纯聚合物基体的介电常数 8.75,分别增加了 59.43%、67.66%、101.14%。

(Dop@ AgNbO_3 -2)-P(VDF-HFP) 复合物的介电损耗如图 7(b) 所示,在 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ Hz 范围内,介电损耗随颗粒含量的增加而增加,高于 1×10^5 Hz 时,则显示相反的规律,其原因见 2.2.2 节。

图 7(c) 所示为不同填料比下的 (Dop@ AgNbO_3 -2)-P(VDF-HFP) 复合物在相同电场 (80 kV/mm) 下的 P - E 曲线,复合物在同一电场下的电位移随着 AgNbO_3 颗粒含量的增加而增加,且 P - E 曲线呈现由纤细至宽胖趋势,相应地,复合物的有效能量密度和能量效率如图 7(d) 所示,当填料比为 6% 时有有效能量密度最高,为 0.46 J/cm^3 ,是纯聚合物基体的 1.77 倍,同时该复合物获得的有效能量效率最高,为 71.35%。

2.4 (Dop@ AgNbO_3 -1)-P(VDF-HFP) 复合物和 (Dop@ AgNbO_3 -2)-P(VDF-HFP) 复合物的对比

采用固相法和溶胶-退火法制备的 AgNbO_3 颗粒及不同填料比下的复合物在 1 kHz 下的介电常数和介电损耗,80 kV/mm 电场下的有效能量密度和能量效率的对比及总结如表 1 所列。

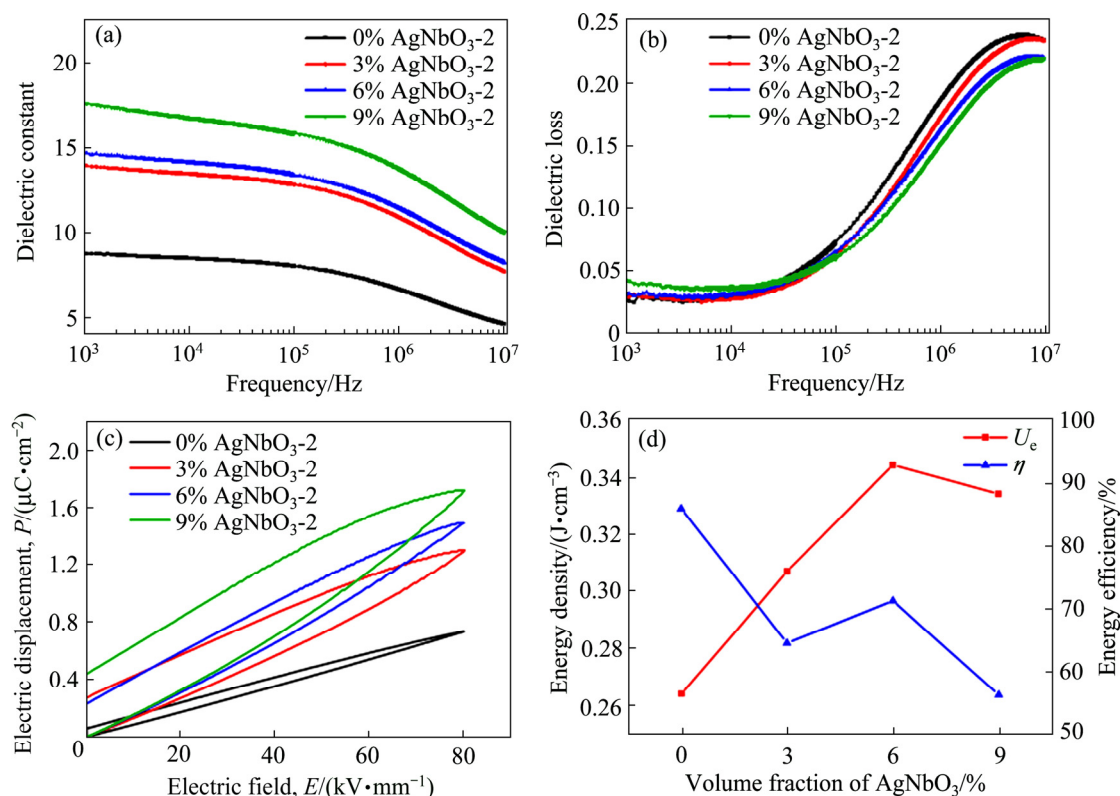


图 7 不同填料体积分数 (Dop@ AgNbO_3 -2)-P(VDF-HFP) 复合物的介电常数、介电损耗、 P - E 曲线及有效能量密度和能量效率

Fig. 7 Dielectric and energy storage properties of (Dop@ AgNbO_3 -2)-P(VDF-HFP) with different filler volume fractions: (a) Dielectric constant; (b) Dielectric loss; (c) P - E curve; (d) Effective energy density and energy efficiency

图 8(a), (b)所示为固相法、溶胶-退火法两种不同填料合成方法下制备的 Dop@AgNbO_3 -P(VDF-HFP)复合物的介电常数和介电损耗。在相同填料比下, $(\text{Dop@AgNbO}_3\text{-2})\text{-P(VDF-HFP)}$ 复合物膜的介电常数均高于 $(\text{Dop@AgNbO}_3\text{-1})\text{-P(VDF-HFP)}$ 复合物膜。这是因为 $\text{AgNbO}_3\text{-2}$ 颗粒粒径较小, 粒度分布较窄, 比表面积较大, 导致陶瓷/聚合物两相的界面极化较高, 介电常数较大。此外, 在 6%和

9%含量下, $(\text{Dop@AgNbO}_3\text{-2})\text{-P(VDF-HFP)}$ 复合物膜的介电损耗均低于 $(\text{Dop@AgNbO}_3\text{-1})\text{-P(VDF-HFP)}$ 复合物膜。这是因为复合物在该频率下介电损耗主要是由于界面极化产生的空间电荷迁移而造成的, $\text{AgNbO}_3\text{-2}$ 颗粒较小, 同含量下, 颗粒粒径小, 与基体结合较好, 以及复合物中基体绝缘层都极大的削弱了界面极化, 抑制了电荷运动, 因此具有较小的介电损耗。

表 1 $\text{Dop@AgNbO}_3\text{-P(VDF-HFP)}$ 复合物电性能对比表
Table 1 Comparison of electrical properties of $\text{Dop@AgNbO}_3\text{-P(VDF-HFP)}$ nanocomposites

Sample	Volume fraction/%	Dielectric constant (1 kHz)	Dielectric loss (1 kHz)	Effective energy density/(J·cm ⁻³)	Energy efficiency/%
AgNbO ₃ -1	3	11.46	0.027	0.32	80.03
	6	12.78	0.040	0.35	71.46
	9	13.08	0.047	0.31	53.77
AgNbO ₃ -2	3	13.95	0.029	0.37	64.69
	6	14.67	0.032	0.46	71.35
	9	17.60	0.042	0.44	56.41
P(VDF-HFP)	8 (mass fraction)	8.75	0.026	0.26	86.01

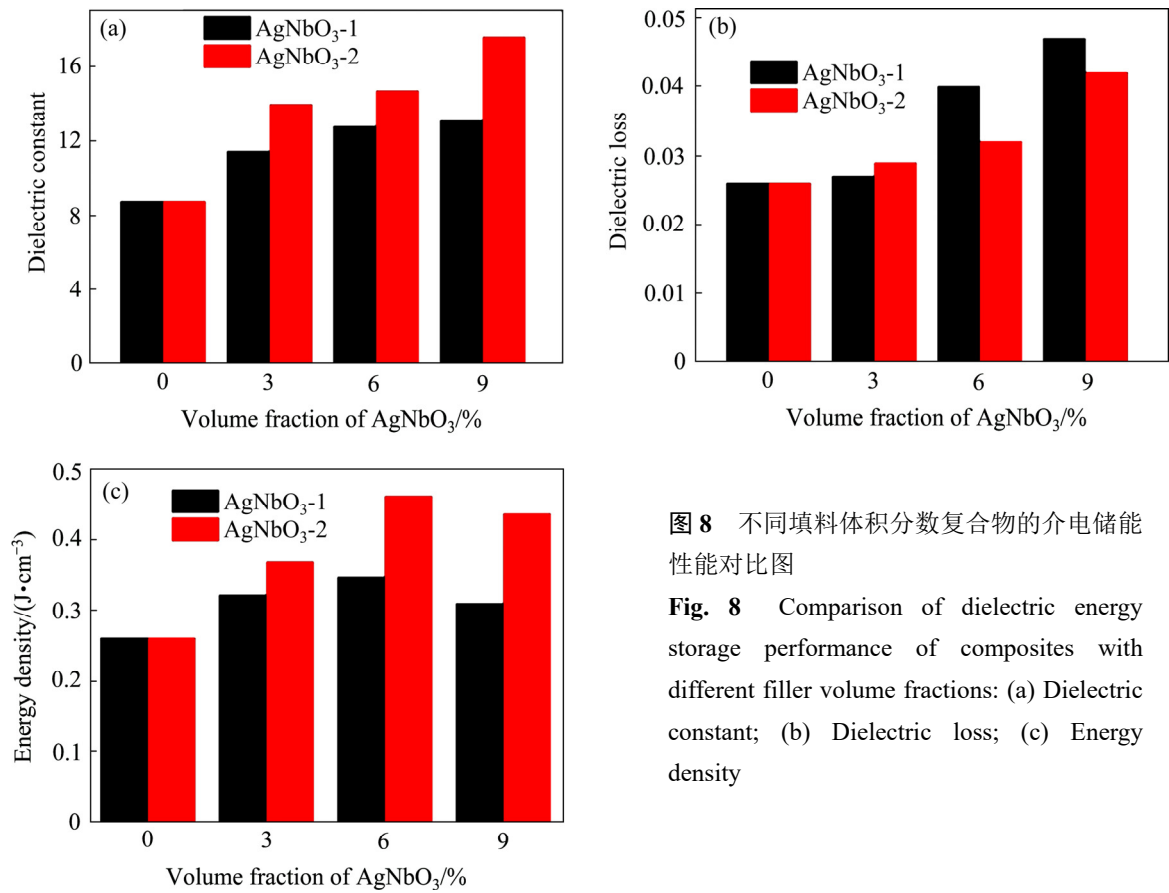


图 8 不同填料体积分数复合物的介电储能性能对比图
Fig. 8 Comparison of dielectric energy storage performance of composites with different filler volume fractions: (a) Dielectric constant; (b) Dielectric loss; (c) Energy density

图 8(c)所示为两种方法制备的不同填料比下的 (Dop@AgNbO₃)-P(VDF-HFP)复合物的有效能量密度。两种填料合成工艺下的复合物膜在 6%含量时的能量密度均高于其余两个组分。相比于 (Dop@AgNbO₃-1)-P(VDF-HFP) 复合物膜, (Dop@AgNbO₃-2)-P(VDF-HFP)复合物膜具有更大的优势,它在三个组分中有效能量密度均高于同组分 AgNbO₃-2 复合物膜。

3 结论

1) 于同一种填料合成工艺下制备的复合物膜,由于引入高介电常数 AgNbO₃ 颗粒及增强的界面极化,其介电常数和介电损耗均随 AgNbO₃ 颗粒含量的增加而增加;在相同填料比下,填料粒径较小的 (Dop@AgNbO₃-2)-P(VDF-HFP)复合物膜的介电常数均高于 (Dop@AgNbO₃-1)-P(VDF-HFP)复合物膜,介电损耗均低于 (Dop@AgNbO₃-1)-P(VDF-HFP)复合物膜。

2) 80 kV/mm 电场下,同种复合物膜,3%、6%、9%三个含量下的能量效率均低于纯聚合物基体,6%含量时均表现较高的能量密度;两种不同的复合物膜,在相同填料比下,填料粒度分布较窄的 (Dop@AgNbO₃-2)-P(VDF-HFP)复合物膜的有效能量密度均高于 (Dop@AgNbO₃-1)-P(VDF-HFP)复合物膜。

3) (Dop@AgNbO₃-2)-P(VDF-HFP)复合物膜在能量存储方面的性能优于 (Dop@AgNbO₃-1)-P(VDF-HFP)复合物膜。

REFERENCES

- [1] 党智敏,王海燕,彭勃,等.高介电常数的聚合物基纳米复合电介质材料[J].中国电机工程学报,2006(15): 100-104.
DAND Zhi-min, WANG Hai-yan, PENG Bo, et al. Polymer-based nanocomposite dielectric materials with high dielectric constant[J]. Proceedings of the CSEE, 2006(15): 100-104.
- [2] HAO Xi-hong. A review on the dielectric materials for high energy-storage application[J]. Journal of Advanced Dielectrics, 2013, 3(1): 1330001.
- [3] 顾逸韬,刘宏波,马海华,等.电介质储能材料研究进展[J].绝缘材料,2015,48(11): 1-7.
GU Yi-tao, LIU Hong-bo, MA Hai-hua, et al. Research progress of dielectric materials for energy storage[J]. Insulating Materials, 2015, 48(11): 1-7.
- [4] PRATEEK, THAKUR V K, GUPTA R K. Recent progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: synthesis, dielectric properties, and future aspects[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(7): 4260-4317.
- [5] 沈忠慧,江彦达,李宝文,等.高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展[J].物理学报,2020,69(21): 105-117.
SHEN Zhong-hui, JIANG Yan-da, LI Bao-wen, et al. Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(21): 105-117.
- [6] 查俊伟,郑明胜,党智敏.铁电聚合物基纳米复合电介质储能材料研究进展[J].高电压技术,2017,43(7): 2194-2203.
ZHA Jun-wei, ZHENG Ming-sheng, DANG Zhi-min. Research progress of ferroelectric polymer-based composites with high energy density[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(7): 2194-2203.
- [7] 钟少龙,党智敏.高储能密度低损耗介电高分子功能复合材料的进展[J].绝缘材料,2016,49(12): 13-18, 27.
ZHONG Shao-long, DANG Zhi-min. Progress of dielectric polymer materials with high energy density and low dielectric loss[J]. Insulating Materials, 2016, 49(12): 13-18, 27.
- [8] 徐建华,杨文耀.储能聚合物电介质基础[M].北京:科学出版社,2014: 50-51.
XU Jian-hua, YANG Wen-yao. Polymer dielectrics for energy storage[M]. Beijing: Science Press, 2014: 50-51.
- [9] SONG Yu, SHEN Yang, LIU Hai-yang. Enhanced dielectric and ferroelectric properties induced by dopamine-modified BaTiO₃ nanofibers in flexible poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(16): 8063-8068.
- [10] FENG Yu, LI Wei-li, HOU You-fu, et al. Enhanced dielectric properties of PVDF-HFP/BaTiO₃-nanowire composites induced by interfacial polarization and wire-shape[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(6): 1250-1260.
- [11] ZHANG Hong-ling, CHEN Xue-feng, CAO Fei, et al.

- Charge-discharge properties of an antiferroelectric ceramics capacitor under different electric fields[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(12): 4015–4017.
- [12] HAO Xi-hong, ZHAI Ji-wei, YAO Xi. Improved energy storage performance and fatigue endurance of Sr-doped PbZrO_3 antiferroelectric thin films[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(5): 1133–1135.
- [13] 袁晰, 王晓宇, 王浩威, 等. 电压特性对压电纤维复合物驱动性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(2): 343–349.
- YUAN Xi, WANG Xiao-yu, WANG Hao-wei, et al. Effect of voltage characteristic to driving property of piezoelectric fiber composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(2): 343–349.
- [14] ZHANG Ling, JIANG Sheng-lin, FAN Bao-yan, et al. High energy storage performance in $(\text{Pb}_{0.858}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.008})-(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3-(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ antiferroelectric composite ceramics[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(1): 1139–1144.
- [15] 张少峰, 袁晰, 闫明洋, 等. 锆钛酸铅压电陶瓷的流延法制备及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(2): 326–332.
- ZHANG Shao-feng, YUAN Xi, YAN Ming-yang, et al. Preparation and properties of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics via tape casting[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(2): 326–332.
- [16] HONG C H, KIM H P, CHOI B Y, et al. Lead-free piezoceramics — Where to move on?[J]. *Journal of Materials*, 2016, 2(1): 1–24.
- [17] LIU Zhen, LU Teng, YE Jia-ming, et al. Antiferroelectrics for energy storage applications: A review[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(9): 1800111.
- [18] FU De-sheng, ENDO M, TANIGUCHI H, et al. AgNbO_3 : A lead-free material with large polarization and electromechanical response[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(25): 252907.
- [19] TIAN Ye, JIN Li, ZHANG Hang-feng, et al. High energy density in silver niobate ceramics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(44): 17279–17287.
- [20] YAN Zhong-na, ZHANG Dou, ZHOU Xue-fan, et al. Silver niobate based lead-free ceramics with high energy storage density[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7, 10702–10711.
- [21] GAO Lei, HE Jin-liang, HU Jun, et al. Large enhancement in polarization response and energy storage properties of poly(vinylidene fluoride) by improving the interface effect in nanocomposites[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(2): 831–838.
- [22] WANG Yong, ZHOU Xin, CHEN Qin, et al. Recent development of high energy density polymers for dielectric capacitors[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2010, 17(4): 1036–1042.
- [23] LUO Hang, ZHOU Xue-fan, ELLINGFORD C, et al. Interface design for high energy density polymer nanocomposites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(16): 4424–4465.
- [24] ZHANG Dou, ZHOU Xue-fan, ROSCOW J, et al. Significantly enhanced energy storage density by modulating the aspect ratio of BaTiO_3 nanofibers[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 26198–26279.
- [25] AHN Y, SEO J, SON J Y. Ferroelectric domain switching kinetics of a lead-free AgNbO_3 thin film on glass substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 429–432.
- [26] LUO Hang, CHEN Chao, ZHOU Ke-chao, et al. Enhancement of dielectric properties and energy storage density in poly(vinylidene fluoride-cohexafluoropropylene) by relaxor ferroelectric ceramics[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(84): 68515–68522.
- [27] LIN Meng-fang, THAKUR V K, TAN E J, et al. Surface functionalization of BaTiO_3 nanoparticles and improved electrical properties of BaTiO_3 /polyvinylidene fluoride composite[J]. *RSC Advances*, 2011, 1(4): 576–578.
- [28] WANG Zhuo, WANG Tian, WANG Chun, et al. Poly(vinylidene fluoride) flexible nanocomposite films with dopamine-coated giant dielectric ceramic nanopowders, $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, for high energy-storage density at low electric field[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(34): 29130–29139.

Energy storage properties of dielectric composites based on silver niobate micro-nano particles

LIU Yuan¹, GAO Xu², YAN Zhong-na¹, LUO Hang¹, ZHANG Dou¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Pittsburgh Institute, Sichuan University, Chengdu 610207, China)

Abstract: The AgNbO₃ micro-nano particles synthesized by traditional solid-state method (AgNbO₃-1) and sol-gel method (AgNbO₃-2) were modified with dopamine and then filled with P(VDF-HFP) matrix to prepare Dop@AgNbO₃-P(VDF-HFP) nanocomposites. X-ray diffraction analyzer (XRD), scanning electron microscope (SEM), infrared spectrometer, impedance and ferroelectric analyzer were used to characterize the phase and microstructure of AgNbO₃ particles and their composites. The influences of synthesis process and loading of AgNbO₃ fillers on the dielectric and energy storage performance of composites were explored. The results show that when the Dop@AgNbO₃-P(VDF-HFP) composite is prepared under the same AgNbO₃ particles synthesis process, the energy density first increases and then decreases with increasing the filler loading, and the highest energy density is obtained at 6% AgNbO₃ filler loading. In addition, at the same fillers loading, (Dop@AgNbO₃-2)-P(VDF-HFP) composites show superior dielectric and energy storage performance compared with (Dop@AgNbO₃-1)-P(VDF-HFP) composites due to a smaller particle size, narrower particle size distribution and larger specific surface area of AgNbO₃-2 particles. For instance, at 1k Hz, the dielectric constant and loss of 6% (Dop@AgNbO₃-2)-P(VDF-HFP) composite are 17.6 and 0.05, respectively. At the electric field of 80 kV/mm, the discharged energy density and efficiency are 0.46 J/cm³ and 71.35%, respectively.

Key words: AgNbO₃; dielectric composites; P(VDF-HFP); dielectric constant; energy density

Foundation item: Project(2020YFA0711700) supported by the National Key Research Development Program of China; Projects(U19A2087, 52002404) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2020GK2062) supported by the Special Funding Support for the Construction of Innovative Provinces in Hunan Province of China

Received date: 2021-01-29; **Accepted date:** 2021-06-30

Corresponding author: ZHANG Dou; Tel: +86-731-88877196; E-mail: dzhang@csu.edu.cn

(编辑 王 超)