

K⁺ 掺杂对锆酸铅基陶瓷介电与储能性能的影响*

杨天赐¹, 孟祥俊¹, 焦安德¹, 赵焯¹, 郭昱², 李雍¹

(1. 轻稀土资源全周期绿色高效开发利用教育部重点实验室, 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010; 2. 中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要:通过流延法制备一系列 K⁺ 掺杂的 (Pb_{0.88-0.5x}La_{0.07}Na_{0.03}K_x)(Zr_{0.88}Ti_{0.12})O₃ (简称 K_x, x = 0, 0.02, 0.04, 0.06 和 0.08) 反铁电陶瓷, 研究了 K⁺ 掺杂对其相结构、微观结构、介电性能及储能性能的影响规律。当 K⁺ 掺杂量为 0.04 mol 时, 陶瓷的介电常数为 1 050, 介电调谐率为 95%, 在室温及 130 kV · cm⁻¹ 条件下, 可释放储能密度和效率分别达到 2.94 J · cm⁻³ 和 81.93%。同时, 该材料在室温 ~ 125 °C 温度范围内储能密度变化率小于 15%。因此, K⁺ 掺杂可有效提升 PZ 基陶瓷的介电和储能特性, 为直流支撑电容介质材料的设计提供参考。

关键词: K⁺ 掺杂; 反铁电陶瓷; 介电性能; 储能性能

中图分类号: TM221

文献标识码: A

文章编号: 2095-2295(2026)01-0025-06

DOI: 10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.01.003

The effect on dielectric and energy storage performances of PbZrO₃-based ceramics via K⁺ doping

YANG Tianci¹, MENG Xiangjun¹, JIAO Ande¹, ZHAO Ye¹, GUO Yu², LI Yong¹

(1. Key Laboratory of Full-cycle Green Development & High-Efficiency Utilization of Light Rare-Earth Resources, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2. China Northern Rare Earth (Group) High-Tech Co., Ltd., Baotou 014010, China)

Abstract: A series of K⁺-doped (Pb_{0.88-0.5x}La_{0.07}Na_{0.03}K_x)(Zr_{0.88}Ti_{0.12})O₃ (abbreviated as K_x, x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, and 0.08) antiferroelectric ceramics were fabricated by the tape-casting method. The effects of K⁺ doping on the phase structure, microstructure, dielectric properties, and energy storage performance were systematically investigated. The K_{0.04} ceramic exhibited a high dielectric constant of 1 050 and a remarkable dielectric tunability of 95%. Under an electric field of 130 kV · cm⁻¹ at room temperature, it achieved a high recoverable energy density (W_{rec}) of 2.94 J · cm⁻³ and an efficiency (η) of 81.93%. Importantly, this composition demonstrated excellent thermal stability, with a variation in energy storage density of less than 15% over a temperature range from room temperature to 125 °C. These results demonstrate that K⁺ doping effectively enhances the dielectric and energy storage properties of PbZrO₃-based ceramics, offering valuable insights for designing dielectric materials for DC-link capacitor applications.

Key words: K⁺ doping; antiferroelectric ceramics; dielectric properties; energy-storage performances

随着高功率电子器件集成化、微型化的加速推进, 对电介质电容器及其核心功能单元陶瓷介质提

出了更高的要求。瓷介在电场诱导下的极化响应从根本上决定了电容器的能量存储效率与输出性

* 基金项目: 国家自然科学基金青年基金(52102136); 中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司(BFXT-2023-D-0044)。

作者简介: 杨天赐, 男, 本科生。

通信作者: 赵焯, 女, 副教授, E-mail: yzhao@imust.edu.cn

收稿日期: 2025-09-20

能^[1-2]。因此,开发具有优异储能特性的瓷介材料不仅对于提升电容器整体性能至关重要,也为高性能储能器件的设计与应用提供了关键支撑。反铁电体(AFEs)因其独特的场致相变特性,可在电场下实现大极化差值和介电可调性,并表现出近乎线性的退极化过程,从而兼具较高的可释放储能密度(W_{rec})、储能效率(η)和介电调谐率,被认为是最具应用前景的直流支撑电容介质材料之一^[1]。在众多 AFEs 中,锆酸铅(PbZrO_3 ;PZ)基瓷介材料因其优良的化学稳定性、丰富的相结构及相变、出色的介电可调性与极化响应,成为直流支撑电容介质材料的研究热点^[2-3]。

据报道,通过阳离子掺杂策略,如稀土(Nd^{3+} 、 Sm^{3+})、过渡/主族金属(Cd^{2+} 、 Sn^{4+})、碱土金属(Ca^{2+})离子掺杂,可有效调控 PZ 基 AFE 陶瓷的相结构、改善介电与极化特性,从而优化储能性能^[3-8]。例如,本课题组报道了 Nd^{3+} 掺杂可改善 PZ 基 AFE 陶瓷的微观结构、提高相变电场并降低电滞应变,从而增强击穿电场并优化储能性能^[3]。其中, $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.04}(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.995}\text{O}_3$ 陶瓷的 $W_{\text{rec}} = 14.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$,但其介电常数只有 300,不能满足直流支撑电容对介电常数的性能需求^[3]。通过调控不同阳离子掺杂类型与含量,可有效优化 PZ 基 AFE 陶瓷的微观结构、极化行为和击穿强度,从而实现高能量密度与高储能效率,但是不能有效提高介电常数。然而,相较于稀土、过渡/主族及碱土金属离子掺杂,关于碱金属(尤其是 K^+)掺杂 PZ 基 AFE 陶瓷并研究其介电和储能性能的工作有限,对于 K^+ 对 PZ 基 AFE 陶瓷介电性能和储能性能的影响规律尚不明确。因此,系统研究 K^+ 掺杂对 PZ 基陶瓷介电与储能性能的影响,对于进一步完善反铁电陶瓷介电材料的性能体系与理论基础具有重要意义。

基于上述分析,拟开展 K^+ 掺杂 PZ 基 AFE 陶瓷的储能性能研究,选取 K^+ 作为掺杂离子,通过流延法制备一系列高介电性能的($\text{Pb}_{0.88-0.5x}\text{La}_{0.07}\text{Na}_{0.03}\text{K}_x$)($\text{Zr}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}$) O_3 (简称 K_x , $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ 和 0.08)反铁电陶瓷,旨在获得介电常数大于 1 000,可释放储能密度高于 $2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的陶瓷材料,推动 PbZrO_3 基反铁电陶瓷在逆变系统直流支撑电容器中的应用。

1 研究方法

1.1 样品准备

采用流延法制备 K_x ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ 和

0.08) AFE 陶瓷。首先,选取高纯 Pb_3O_4 (质量分数 > 95.00%, 上海国药试剂)、 La_2O_3 (质量分数 > 99.99%, 上海国药试剂)、 Na_2CO_3 (质量分数 > 99.80%, 上海国药试剂)、 K_2CO_3 (质量分数 > 99%, 上海国药试剂)、 ZrO_2 (质量分数 > 99%, 上海国药试剂)和 TiO_2 (质量分数 > 98%, 上海国药试剂)作为原料,按化学计量比称量后加入氧化锆球和无水乙醇进行一次球磨(24 h)。所得浆料经干燥在 $800 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间预烧 2 h,再经过破碎过筛后进行二次球磨,干燥、研磨并过筛后便可得到初步成相的 K_x 陶瓷粉。随后,将 K_x 陶瓷粉与溶剂、分散剂、粘结剂、均质剂和塑化剂混合球磨,得到稳定的流延浆料。流延浆料经过真空脱泡后在 PET 基带上流延成膜并干燥得到陶瓷生料带。将生料带按需裁剪、叠层、模压成型(20 MPa、20 min)、等静压成型(150 MPa、10 min),得到陶瓷生坯。最后,生坯经过排胶($500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、5 h)和烧结($1150 \sim 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ 、2 h)形成致密的陶瓷块体材料。

1.2 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker)分析陶瓷样品的物相结构, $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$);采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, TESCAN-MIRA3, TESCAN)观察陶瓷样品的微观形态;采用搭配智能温控系统(HFS600E, Linkam)的精密 LCR 数字电桥(E4980A, Agilent)测试陶瓷样品在不同频率($1 \sim 1000 \text{ kHz}$)条件下的介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan\delta$);采用铁电分析仪(Precision Rremier II, Radiant)测试陶瓷样品的电滞回线($P-E$),并经过计算得到陶瓷材料的储能密度和储能效率等参数。

2 结果与讨论

2.1 相结构分析

图 1 为室温下 K_x AFE 陶瓷的 XRD 衍射图谱,测试的衍射角范围为 $20^\circ \sim 60^\circ$ 之间。由图可知,所有陶瓷样品均表现出典型的钙钛矿(ABO_3)结构特征,且无第二相生成^[9]。图中所示,约 43° 左右的(200)衍射峰分裂为(200)和(002)双衍射峰,表明 K_x 陶瓷为四方 AFE 相^[7]。随着 K^+ 掺杂量增加,各衍射峰向低角度轻微偏移,这是因为 K^+ (1.64 \AA ; CN = 12)替代 Pb^{2+} (1.49 \AA ; CN = 12)发生不等价取代后占据 A 位,由于 K^+ 的离子半径大,而 Pb^{2+} 的离子半径小,所以导致的陶瓷的晶胞膨胀^[10-11]。

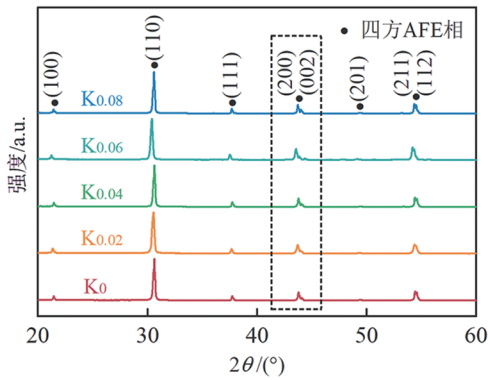


图1 K_x 陶瓷的室温 XRD 衍射图谱

Fig.1 Room temperature XRD pattern of K_x ceramics

2.2 微观形貌演变

图2(a)~(e)展示了K_x陶瓷的SEM图像及相应的晶粒尺寸分布统计。所有组分均表现出致密的微观形貌。采用Nano Measurer软件进行晶粒尺寸统计,结果表明其分布符合高斯模型,且平均尺寸随组分变化呈现先增大后减小的趋势,具体值分别为2.01、2.54、2.9、2.61和2.75 μm,由图2(f)可知。K⁺掺杂诱导了部分晶粒的异常长大这主要是因为K⁺取代Pb²⁺产生了更多氧空位和低熔点K⁺引入了液相烧结效应,二者均促进了烧结过程中的物质传输,且其协同作用进一步加剧了晶粒的异常生长。

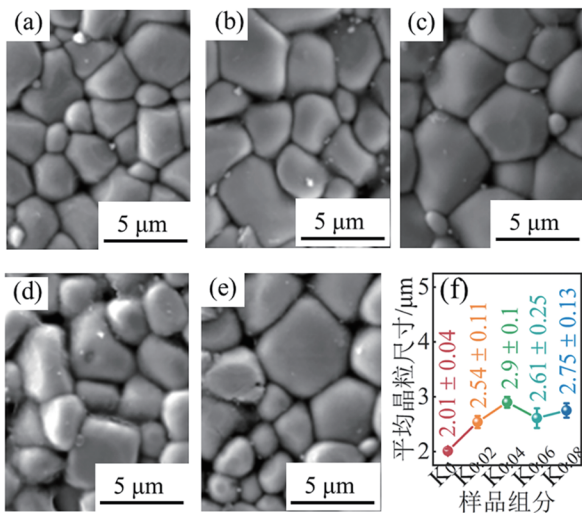


图2 K_x 陶瓷的 SEM 及晶粒尺寸统计图

Fig.2 SEM image and grain size distribution of K_x ceramics

(a) K₀; (b) K_{0.02}; (c) K_{0.04}; (d) K_{0.06}; (e) K_{0.08}; (f) 平均粒径

2.3 介电性能调控

图3为K_x陶瓷的介电频谱图,即ε_r和介电损耗(tanδ)随频率变化的关系曲线。可以观察到,随着测试频率升高,各陶瓷的ε_r呈现轻微下降,而tanδ则略有升高,这主要归因于部分极化响应在高频条件下滞后于频率变化^[12]。随着K⁺掺杂含量的增加,100 kHz下的介电常数分别为935、938、1 040、1 060和1 020。ε_r的增加一方面是因为晶粒尺寸增大有效减少陶瓷内部低的非铁电晶界比例;另一方面是因为AFE稳定性变弱所致,但过量掺杂可能重新增强其AFE稳定性^[13]。

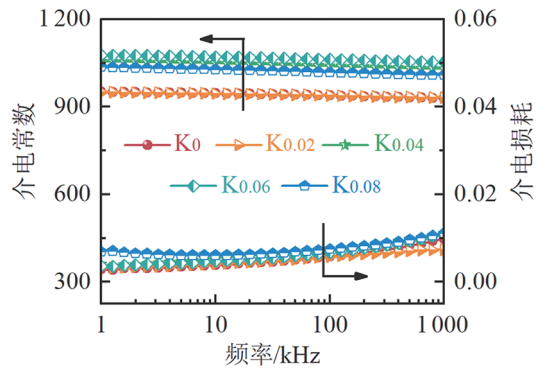


图3 K_x 陶瓷的介电频谱图

Fig.3 Dielectric frequency spectra of K_x ceramics

图4展示了K_x(x = 0,0.04)陶瓷的介电常数随偏置电场变化曲线(ε_r-E)及介电调谐率。由图可知,所有样品均表现出典型的“双蝴蝶”曲线^[1]。其中,介电峰值对应的电场即为外加电场驱动下z的相变电场,这是AFE陶瓷的特征性表现^[14]。为了评估K_x(x = 0,0.04)陶瓷的介电可调性,引入了调谐率(k)参数,公式如下^[15]:

$$k = \frac{\varepsilon_r(E) - \varepsilon_r(0)}{\varepsilon_r(0)} \times 100\% \quad (1)$$

式中:ε_r(E)为任意电场E的介电常数;ε_r(0)为零电场时的介电常数^[16]。陶瓷的正向电场k-E曲线如插图所示,K₀和K_{0.04}陶瓷的k值分别为92%和95%,表明陶瓷的非线性程度增强,能够实现较高的极化响应。由插图还可知,K₀和K_{0.04}陶瓷的反铁电-铁电相变电场分别为112和105 kV·cm⁻¹,呈现降低趋势。由上述分析可知,K⁺掺杂可同时调控K_x陶瓷的介电性能及AFE稳定性。

2.4 储能性能优化

图5展示了 K_x 陶瓷在临界电场下的 $P-E$ 回线,测试频率为10 Hz。所有陶瓷样品均呈现出 AFE 陶瓷的典型特征,即双 $P-E$ 回线和接近零的剩余极化强度($P_r < 2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$),表明极化响应过程具有良好

的可逆性。随着 K^+ 掺杂含量的增加,陶瓷的极化响应逐渐增强,最大极化强度(P_{\max})分别为33.6、39.1、45.1、45.6和43.5 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。已有研究表明^[4],极化差值($\Delta P = P_{\max} - P_r$)的增大有助于实现更高的储能密度。

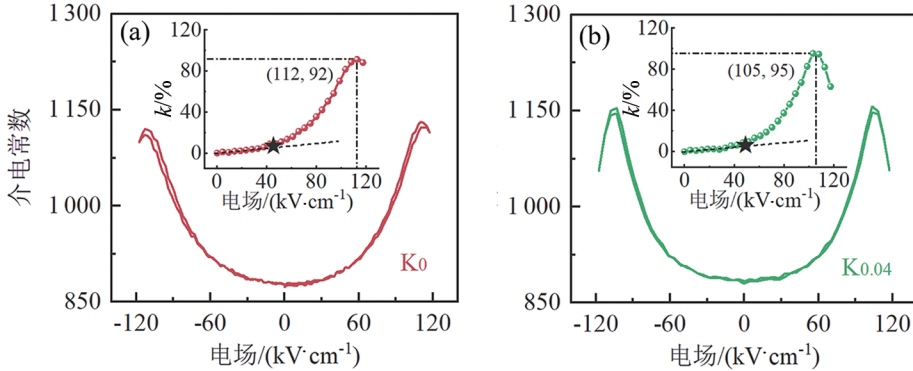


图4 K_x 陶瓷的介电常数随偏置电场变化曲线及介电调谐率

Fig. 4 Variation in dielectric constant with bias electric field and dielectric tunability of K_x ceramics

(a) K_0 ; (b) $K_{0.04}$

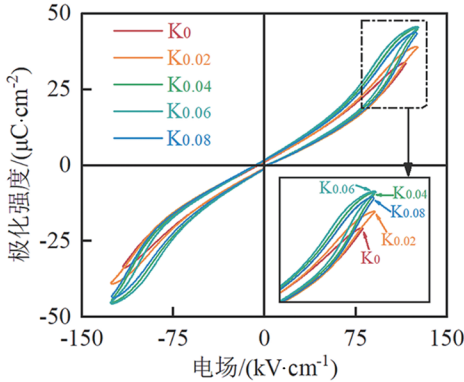


图5 K_x 陶瓷室温下的 $P-E$ 曲线

Fig. 5 Room temperature $P-E$ loops of K_x ceramics

为定量评估储能性能,基于 $P-E$ 回线,利用式(2)~(4)计算了各陶瓷的核心储能参数,公式如下^[1]:

$$W_{\text{tot}} = \int_0^{P_{\max}} E dP, \quad (2)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\max}} E dP, \quad (3)$$

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

式中: W_{tot} 为总储能密度, $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。结果如图6所示,随着 K^+ 掺杂量增加, W_{rec} 依次为2、2.55、2.94、2.92和

$2.87 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$,呈先升后降的趋势;而 η 则保持在80%~85%之间。经对比可知, $K_{0.04}$ 陶瓷表现出最佳的储能性能,单位电场可释放储能密度高达 $0.023 \text{ J} \cdot (\text{kV} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$ 。

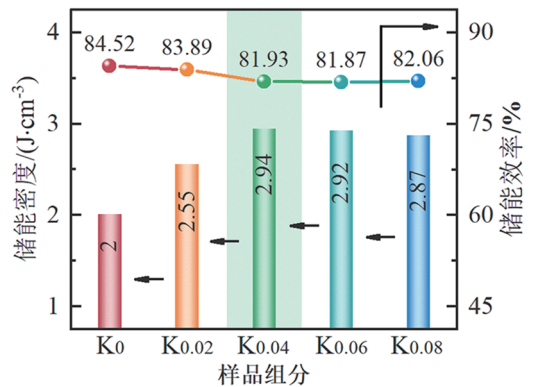


图6 K_x 陶瓷的储能性能

Fig. 6 Energy storage performance of K_x ceramics

2.4 储能性能优化

图7(a)和(b)分别展示了 $K_{0.04}$ 陶瓷在不同温度下的 $P-E$ 曲线和储能性能,测试温度范围为室温~125 $^{\circ}\text{C}$,测试频率为10 kHz。由图可知,不同温度下陶瓷的 $P-E$ 曲线的电滞损耗逐渐减小,同时 P_{\max}

和 P_r 略有下降。为了知悉其储能性能的稳定性,通过式(2)~(4)计算了该陶瓷的储能密度与储能效率,其储能密度维持在 $2.19 \sim 2.47 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间,储

能效率维持在 $81.02\% \sim 84.07\%$ 。储能密度和储能效率随温度变化的波动小于 15% ,表明该材料具有良好的温度稳定性。

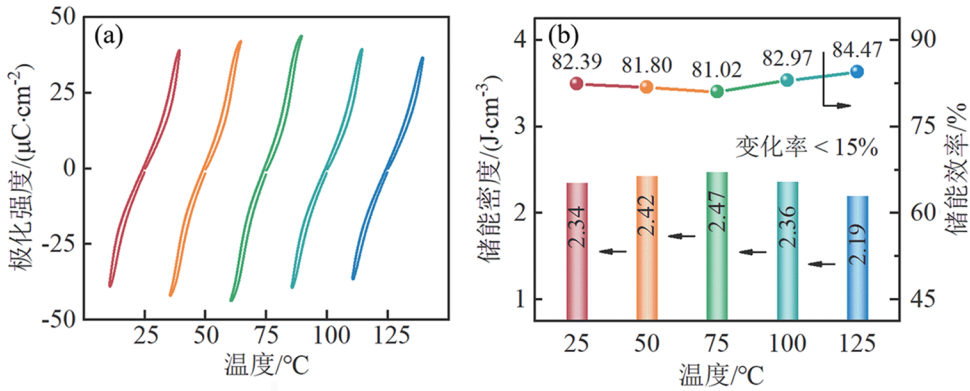


图7 $K_{0.04}$ 陶瓷在不同温度下的 P - E 曲线和储能性能

Fig. 7 $K_{0.04}$ ceramic's P - E loops and energy storage performance at different temperature

3 结论

1) K^+ 掺杂并未改变陶瓷的本征四方 AFE 相结构,但大离子半径掺杂导致晶格参数略有增大,且 $K_{0.04}$ 陶瓷表现出最大的平均晶粒尺寸和最高的致密度。

2) $K_{0.04}$ 陶瓷的 ϵ_r 为 1 040,介电调谐率为 95% , ϵ_r - E 特征曲线表明场致反铁电-铁电相转变电场随着 K^+ 含量增加而降低,揭示了 AFE 稳定性的弱化。

3) 所有陶瓷均呈现典型双 P - E 回线,极化响应随 K^+ 掺杂量的增加而增强,其中 $K_{0.04}$ 陶瓷凭借较大的极化差值($43.5 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$)和相变电场($100 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$),实现了最佳储能性能 ($W_{\text{rec}} = 2.94 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\eta = 81.93\%$),且在室温 $\sim 125 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内,储能密度变化率低于 15% 。

参考文献:

[1] HAO X, ZHAI J, KONG L B, et al. A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials [J]. Progress in Materials Science, 2014, 63(8):1.

[2] 王超,李雍,郝喜红. 柔性弛豫铁电薄膜储能稳定性研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2019, 38(2):103.

[3] 焦安德,赵焯,韩沛,等. Nd^{3+} 掺杂对 PLZS 反铁电体介电性能和储能性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(4):1192.

[4] ZHOU J, XU Z, YANG H, et al. Excellent energy stor-

age performance of lead-based antiferroelectric ceramics via enhancing dielectric breakdown mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 487:11.

- [5] 俎达,张宇轩,刘宇飞,等. SPS 中压力对 PZT 陶瓷准同型相界 (MPB) 的影响[J]. 内蒙古科技大学学报, 2023, 42(1):22.
- [6] LI W, WANG S, LIN C, et al. Enhanced energy-storage density in $(\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.45-x}\text{Sn}_{0.55}\text{Hf}_x)_{0.995}\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics [J]. Scripta Materialia, 2024, 242(15):115959.
- [7] JIANG S, ZHANG J, WANG J, et al. Delayed phase switching field and improved capacitive energy storage in Ca^{2+} -modified $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics [J]. Scripta Materialia, 2023, 235(9):115602.
- [8] LU J, YAO Z, HAO H, et al. Antiferroelectric ceramic capacitors with high energy-storage densities and reduced sintering temperature [J]. Ceramics International, 2024, 50(1):1941.
- [9] MENG X, ZHAO Y, LI Y, et al. Systematical investigation on energy-storage behavior of PLZST antiferroelectric ceramics by composition optimizing [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(5):2170.
- [10] DUAN Y, WANG J, SHEN Z, et al. Understanding the effect of rare-earth doping in ABO_3 ferroelectrics on capacitive energy storage [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2025, 45(14):117539.
- [11] ZHAO Y, HAO X, ZHANG Q. Energy-storage properties and electrocaloric effect of $\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x\text{Zr}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_3$ an-

- tiferroelectric thick films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(14):11633.
- [12] XU W, HUANG X, LI H, et al. Calcination temperature-associated discontinuous grain size effect on electrocaloric properties in fine-/large-grain BaTiO₃-based ferroelectric ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(12):7071.
- [13] HAO X, WANG Y, ZHANG L, et al. Composition-dependent dielectric and energy-storage properties of (Pb, La)(Zr, Sn, Ti)O₃ antiferroelectric thick films[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(16):163903.
- [14] XU R, XU Z, FENG Y, et al. Nonlinear dielectric and discharge properties of Pb_{0.94}La_{0.04}[(Zr_{0.56}Sn_{0.44})_{0.84}Ti_{0.16}]O₃ antiferroelectric ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 120(14):144102.
- [15] SEONGTAE K, WESLEY H, EDWARD A, et al. Nonlinear dielectric ceramics and their applications to capacitors and tunable dielectrics[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2011, 27(2):43.
- [16] 孙宁宁. 钛酸铋钠基无铅铁电薄膜的储能特性研究[D]. 包头:内蒙古科技大学, 2021.
- (责任编辑:师宝萍)
-
- (上接第14页)
- [65] YANG L, LI Y, CAI X, et al. The effect of lattice incorporation of Cu²⁺ in BaCe_{0.6}Zr_{0.2-x}Y_{0.15}Gd_{0.05}Cu_xO_{3-δ} proton conductor on its transport properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1006:176333.
- [66] RUAN F, WU R, LI Y, et al. Electrochemical and microstructure properties of Er-doped CaZrO₃[J]. Ionics, 2021, 27:3511.
- [67] LI Z, LIN Y, GARAGA M N, et al. Quantitative and mechanistic insights into proton dynamics for fast energy storage[J]. Nature Materials, 2025, 24(12):1.
- [68] KINDELMANN M, POVSTUGAR I, KUFFER S, et al. Controlling grain boundary segregation to tune the conductivity of ceramic proton conductors[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(9):2404410.
- [69] QIN G, BAO J, GAO J, et al. Enhanced grain boundary conductivity of Gd and Sc co-doping BaZrO₃ proton conductor for proton ceramic fuel cell[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466:143114.
- [70] SHIRAIWA T, YAMASAKI T, KUSHIMOTO K, et al. Enhanced proton transport in Nb-Doped rutile TiO₂: a highly useful class of proton-conducting mixed ionic electronic conductors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(34):30757.
- [71] LIU F, XIN G, JU T, et al. Fully conformal wrapping of N, S co-doped carbon nano-wrinkles on graphene matrix for flexible and wearable supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 522:167833.
- [72] 李琦, 李成美, 刘验娇, 等. La-NiCo LDH 复合材料的制备及电化学性能[J]. 内蒙古科技大学学报, 2024, 43(3):246.
- [73] 刘金鑫, 孙伟, 辛国祥, 等. 水热法制备还原氧化石墨烯/NiO 复合材料及电化学性能研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2024, 43(4):353.
- [74] WANG H, PAN G, JI Z, et al. Ionic liquid-modified TiO₂ to enhance polybenzimidazole for high-temperature proton exchange membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 515:163442.
- (责任编辑:师宝萍)