

DOI: 10.14044/j.1674-1757.pcrpc.2024.03.009

MgO 掺杂对 NBT-SBT 陶瓷电容材料介电及储能性能影响

李志忠^{1,2}, 赵梦洁², 潘弘², 夏卫民²

(1. 国网陕西省电力科学研究院, 西安 710100; 2. 西安理工大学, 西安 710048)

摘要: 为提升钛酸铋钠(NBT)基无铅陶瓷电容材料的储能性能,以A位掺杂方式向0.65[Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃]-0.35Sr_{0.7}Bi_{0.2}TiO₃中引入MgO,并采用固相烧结法制备了不同摩尔含量($x=0.01\sim 0.06$)的0.65[(Na_{1-x}, Mg_x)0.5Bi_{0.5}TiO₃]-0.35Sr_{0.7}Bi_{0.2}TiO₃(NBT-SBT)陶瓷样品。通过SEM观察和XRD表征,发现随着Mg²⁺含量的增加,NBT-SBT陶瓷的晶粒尺寸呈先减小后增大的变化,在Mg²⁺掺入量(x)为0.025时,陶瓷晶粒尺寸最小。介电温谱和电滞回线测试表明该陶瓷为典型的铁电弛豫体,具有较高的介电常数(ϵ_r)和电极化强度($P_{\max}$)。在100 kV/cm电场下,(Na_{0.94}, Mg_{0.06})BT-SBT的可释放能量密度Wrec高达1.65 J/cm³,储能效率 η 为75%,综合性能优于同类NBT基陶瓷样品。结果表明,MgO掺杂的(Na_{1-x}, Mg_x)BT-SBT陶瓷具有优异的储能密度和效率,可为电子电力设备等领域的高功率储能电容器件的研究提供参考。

关键词: NBT基电容陶瓷; MgO; A位掺杂; 储能

Effect of MgO Doping on Dielectric and Energy Storage Properties of NBT-SBT Ceramic Capacitor Materials

LI Zhizhong^{1,2}, ZHAO Mengjie², PAN Hong², XIA Weimin²

(1. State Grid Shaanxi Electric Power Research Institute, Xi'an 710100, China; 2. Institute of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: For improving the energy storage performance of lead-free ceramic capacitor materials based on Bismuth sodium titanate (NBT), MgO is introduced into 0.65[Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃]-0.35Sr_{0.7}Bi_{0.2}TiO₃ by A-site doping method. The samples of 0.65[(Na_{1-x}, Mg_x)0.5Bi_{0.5}TiO₃]-0.35Sr_{0.7}Bi_{0.2}TiO₃ (BT-SBT) ceramics with different molar ratios ($x=0.01\sim 0.06$) are prepared by solid sintering method. It is found through SEM observation and XRD characterization that the grain size of NBT-SBT ceramics decreases first and then increases with the increase of Mg²⁺ content. When the Mg²⁺ incorporation amount (x) is 0.025, the grain size of the ceramic is minimum. The dielectric temperature spectrum and the hysteresis loop tests show that the ceramic exhibits typical ferroelectric relaxation behavior with higher dielectric constant (ϵ_r) and electric polarization strength ($P_{\max}$). (Na_{0.94}, Mg_{0.06}) BT-SBT at 100 kV/cm electric field can release energy density Wrec up to 1.65 J/cm³, the energy storage efficiency η is 75% and the comprehensive performance is superior to the similar NBT based ceramic samples. The results show that MgO-doped (Na_{1-x}, Mg_x) BT-SBT ceramic is a kind of high-power energy storage material with excellent efficiency, which can provide a reference for the research of high power energy storage capacitors in the field of electronic and electrical equipment.

Keywords: NBT-based capacitor ceramics; MgO; A-site doping; energy storage

0 引言

电子电力设备和电力系统的迅速发展,对能量

存储与转换技术提出了较高要求^[1-2]。目前常采用锂电池^[3]、电化学电容器^[4]和电介质电容器等方式进行电能存储,但前两种器件充放电速度较低,不适

收稿日期:2023-12-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(92066204);陕西省教育厅协同创新中心基金资助项目(21JY031)。

于应用于大功率充放电场景。相比之下,电介质电容器具有较短的充放电时间($\sim ns$)、良好的循环可靠性($>10^6$ 次)和工作寿命长等优势,在储能行业得以广泛使用^[5]。

电容器件性能的决定性因素是电介质材料,电介质材料通常为陶瓷^[6-8]、聚合物^[9]和聚合物基复合材料^[10]。聚合物及其复合材料的击穿场强(BDS)高、储能密度大,但其损耗大,在循环充放电过程中易发热致使损耗更大,甚至被击穿失效,而且实际应用中易受到高温等条件的限制^[11];介电陶瓷不仅具有更宽的服役温度范围、出色的热稳定性和超高的功率密度($\sim GW/kg$),而且更适于低成本和大规模制造,更易满足小型化和集成化的要求^[12]。

根据电畴的尺寸和宏观电极化性能,介电陶瓷通常表现为铁电体和弛豫铁电体。在储能领域,相较于具有长程有序铁电畴和高 BDS 的铁电材料(FEs),弛豫铁电体材料(RFEs)常得到研究人员的广泛关注。这是由于其尺寸较小的极性纳米区域(PNRs)在外加电场作用下更易偏转,常呈现出较高的饱和极化(P_{max})和低矫顽电场(E_c),这些优势对于实现高储能密度至关重要^[13-14]。对于非线性电介质材料,储能密度可由公式(1)–(3)计算得出。

$$W = W_{rec} + W_{loss} = \int_0^{P_{max}} E dp \quad (1)$$

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

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

式中, W 、 W_{rec} 、 W_{loss} 、 η 和 P 分别代表总能量密度、可回收能量密度、能量损耗、储能效率和极化强度。在众多铁电陶瓷中,铅镁铌系和铅铋铌系铅基电介质陶瓷是研究最广泛的 RFEs 体系材料,该类材料介电常数高、电致伸缩效应大^[6]。但很多学者提出,该类材料中的铅成分对环境及人体健康造成较大威胁,因此无铅 RFEs 体系陶瓷受到了研究人员的青睐。

钛酸铋钠($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, NBT)陶瓷^[15]作为典型的无铅电介质材料具有典型的钙钛矿(ABO_3)结构,高电场下表现出超高 P_{max} ($\sim 40 \mu C/cm^2$) 和较大的居里值($T_c=320 \text{ }^\circ C$)^[15]。但在外电场下作用,NBT 的铁电畴重新排列所产生的内部损耗会导致较大 W_{loss} ^[17],而且 Bi_2O_3 ($\sim 825 \text{ }^\circ C$) 和 Na_2CO_3 ($\sim 1132 \text{ }^\circ C$) 较低的挥发温度在烧结过程中不可避免的形成结构空位,使得陶瓷致密性减弱,难以满足脉冲功率电子的要求^[18]。为解决上述问题,近年来研究者常优化制备工艺^[19]、缺陷工程^[20]、A/B 位点掺杂^[18]和化学改性^[22]等策略提

升 NBT 陶瓷的 W_{rec} 。Li 等^[23]结合 FEs 和 RFEs 的特点,研究了无铅 $(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-x(Sr_{0.85}Bi_{0.1})TiO_3$ 二元陶瓷体系,通过诱导产生遍历弛豫态进一步增强了电致应变值,产生了较大电极化强度,在 $x=0.35$ 时获得良好储能 $W_{rec}=1.5 \text{ J/cm}^3$ ($@85 \text{ kV/cm}$)。Zhu^[24]将冷等静压与固相烧结法相结合,向 NBT 基陶瓷体系中引入离子 Mg^{2+} 和 Hf^{4+} ,制备了 $0.88(0.65Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-0.35SrTiO_3)-0.12BiMg_{0.5}Hf_{0.5}O_3$ (NBST-BMH) 陶瓷,在 A、B 位同时替代的作用下形成较小的 PNRs,实现了 390 kV/cm 高电场下 $W_{rec}=5.59 \text{ J/cm}^3$, $\eta=85.3\%$ 的良好储能特性。Pu^[25]等设计并制备了 $0.55Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.45Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.85}Zr_{0.1}Sn_{0.05}O_3-xwt\%MgO$ 三相陶瓷,在 190 kV/cm 电场下, $x=5$ 的样品具有 $W_{rec}=1.62 \text{ J/cm}^3$ 、 $\eta=79.51\%$ 的高储能密度。通过对已有研究分析表明,适量的 MgO 可有效提升样品的介电击穿强度。因此,根据这一思路,研究者提出了利用 MgO 改善 NBT 系陶瓷的储能性能,并探索 Mg^{2+} 异价掺杂对晶格中原有 TiO_6 八面体的影响机理。

鉴于此,本文设计并合成了 $0.65[(Na_{1-x}, Mg_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3]-0.35Sr_{0.7}Bi_{0.2}TiO_3$ ($x=0.00\sim 0.06$) 二元陶瓷体系。选取铁电体 $Sr_{0.7}Bi_{0.2}TiO_3$ (SBT) 作为第二相与 NBT 形成固溶体,在较宽的温度范围内表现出扩散的介电极大值,实现弛豫行为,进一步降低 E_c 。同时,探究了 Mg^{2+} 异价掺杂对 NBT 系陶瓷晶格的影响以及对储能性能的影响机理。此外,本文研究了 MgO 作为基质中晶粒生长的抑制剂对 NBT 系陶瓷晶粒尺寸以及击穿场强 BDS 的影响机理。本研究不仅可加深学者对 NBT 基固溶体结构与性能关系的理解,还为其在功率储能器件领域的应用提供了可能。

1 实验

1.1 原料

采用传统固相烧结法制备了 $0.65[(Na_{1-x}, Mg_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3]-0.35Sr_{0.7}Bi_{0.2}TiO_3$ (Na_{1-x}, Mg_x) BT-SBT) 陶瓷样品, Mg 的掺入量分别为 $x=0, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$ 和 0.06 。实验原料 Bi_2O_3 ($>99.0\%$)、 Na_2CO_3 ($>99.8\%$)、 $SrCO_3$ (99.0%)、 TiO_2 ($>99.0\%$) 和 MgO ($>99.0\%$) 等分析纯均购自国药集团。

1.2 样品制备

按照 (Na_{1-x}, Mg_x) BT-SBT 的化学计量比称取原料置于尼龙罐中,依据原料:无水乙醇:氧化锆球磨子=1:2:2 的比例加入适量球磨介质后球磨 12 h;充分干燥后研磨过筛以确保粉末均匀性良好;放入坩埚在 $850 \text{ }^\circ C$ 下预烧 2 h 得到所需的陶瓷纯相;将预烧

得到的粉末再次球磨 6 h 使粒度均匀;加入 10 wt% 的聚乙烯醇(PVA)作为粘结剂进行造粒;最后在 10 MPa 的压力下制备得到陶瓷圆片($h \sim 1.5$ mm, $d \sim 13$ mm),将其置于马弗炉中经 650 °C 排胶后,再经过 1 110 °C 保温 2 h 完成烧结,随炉冷却即得到陶瓷样品。此外,为进行电学性能表征,对制得样品进行打磨抛光处理后于 650 °C 烧银 30 min 形成电极。

1.3 性能表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX 2400, Japan)分析了陶瓷的晶相,其中 $\text{CuK}\alpha$ 射线扫描步长为 $0.02^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 电流和电压分别为 100 mA 和 30 kV);在对样品进行抛光并热腐蚀(腐蚀温度为低于烧结温度 50 ~ 100 °C,保温 30 min,随炉自然冷却)处理后,用场发射扫描电子显微镜(SEM, quanta F250, germany)对样品微观形貌进行观察分析;陶瓷样品的介电频谱及介电温谱变化关系采用宽带介电光谱仪(novocontrol alpha-A, Germany)检测;利用铁电测试系统(premier II radiant, USA)测试了在室温下、10 Hz 硅油中陶瓷样品($h \sim 0.3$ mm、 $S \sim 0.07 \text{ mm}^2$)的单向 P-E 曲线以分析其储能特性。

2 结果与讨论

2.1 相结构分析

图 1 为室温下 $(\text{Na}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ 陶瓷样品在 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 范围内的 XRD 衍射谱图。可见,所有样品均呈现标准的钙钛矿结构,没有第二相析出,这表明掺杂的 Mg^{2+} 已完全进入 NBT-SBT 基体中,形成固溶体。同时,根据晶体化学原理和半径匹配原理^[27],较小的 Mg^{2+} ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.072 \text{ nm}$) 取代 Na^+ ($r_{\text{Na}^{2+}} = 0.139 \text{ nm}$) 占据了 A 位。此外,图中(110)和(200)衍射峰处未见明显的分峰,表明样品在室温下呈现典型的伪立方相^[28]。

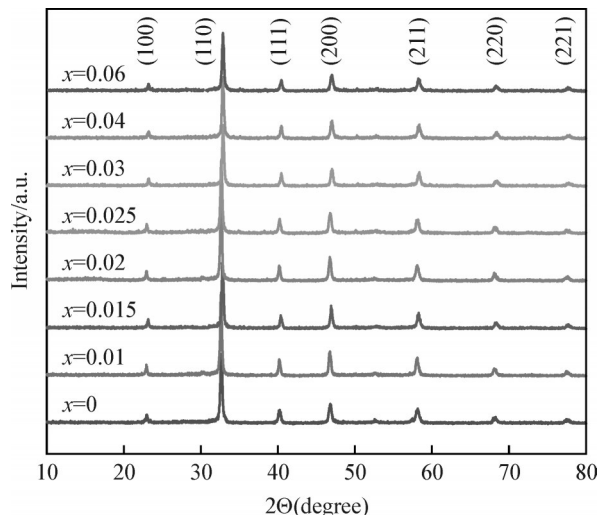


图 1 $(\text{Na}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ 陶瓷的 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD diffraction patterns of the $(\text{Na}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ ceramics

2.2 微观结构分析

$(\text{Na}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ 陶瓷的 SEM 照片如图 2 所示。可以看出,所有样品呈现致密均匀的微观组织,晶粒分布均匀,晶界清晰可见,这有利于减少氧空位和实现较高的 BDS。同时 Mg^{2+} 的引入对晶粒的大小有明显的影响,当 $x < 0.025$ 时,晶粒大小随着掺杂量的增加而减小,样品 $(\text{Na}_{0.975}, \text{Mg}_{0.025})\text{BT-SBT}$ 取得最小值,这是由于 Mg^{2+} 替代原有的 Na^+ 后使得烧结过程中扩散速率变小,抑制晶粒生长。陶瓷的平均晶粒尺寸可由 Debye-Scherrer 公式确定^[28-29],如式(4)所示。

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

式中: τ 为晶体尺寸; β 为实测样品衍射峰半高宽度; k 为常数; λ 为 X 射线波长。经计算, $(\text{Na}_{0.975}, \text{Mg}_{0.025})\text{BT-SBT}$ 陶瓷的平均晶粒直径约为 $0.43 \mu\text{m}$ 。图 3 为 $(\text{Na}_{0.975}, \text{Mg}_{0.025})\text{BT-SBT}$ 陶瓷样品的 EDS 图。可以看出所有元素分布均匀,已形成具有良好化学性质的稳定固溶体。

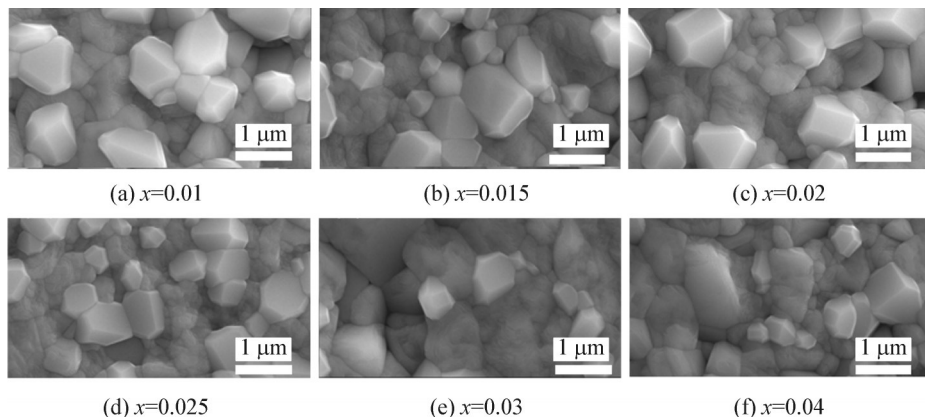


图 2 $(\text{Na}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ 陶瓷 SEM 图
Fig. 2 SEM images of the $(\text{Na}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ ceramics

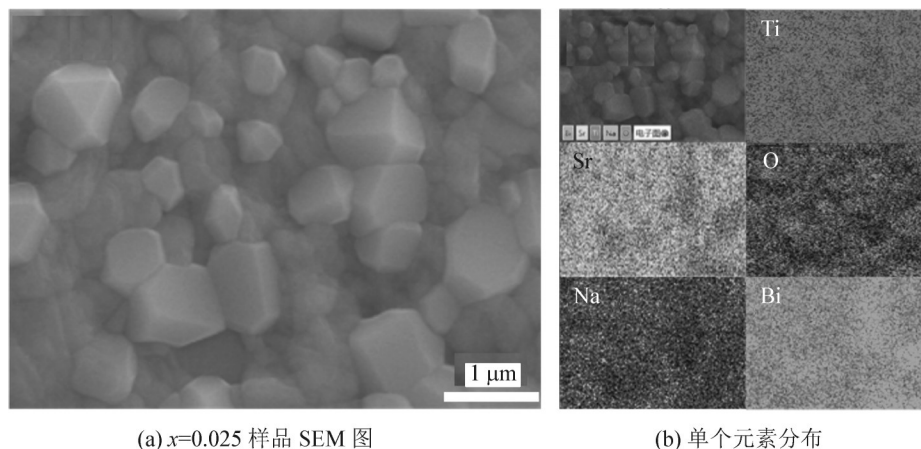


图3 $(\text{Na}_{0.975}, \text{Mg}_{0.025})\text{BT-SBT}$ 陶瓷的 EDS 图
Fig. 3 EDS pattern of $(\text{Na}_{0.975}, \text{Mg}_{0.025})\text{BT-SBT}$ ceramics

2.3 介电性能分析

图4为不同陶瓷样品在室温 $10^2 \sim 10^6$ Hz 频率范围内的介电频谱图。可以看出,当频率增加时,所有样品的介电常数 ε_r 呈现出下降的趋势,而介电损耗 $\tan\delta$ 增加。这是由于当频率增加时, Mg^{2+} 掺杂导致陶瓷体系原子位置无序和电荷波动增加;此外,离子位移极化随频率增加而发生的弛豫现象也会导致介电常数随频率增加而减小。在 100 Hz 处, $(\text{Na}_{0.98}, \text{Mg}_{0.02})\text{BT-SBT}$ 样品 ε_r 的最大值为 2 190, $\tan\delta$ 为 0.05。

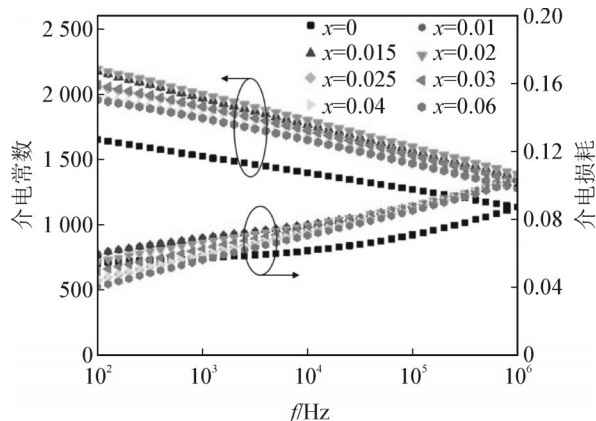


图4 $(\text{Na}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ 陶瓷介电频谱图
Fig. 4 Dielectric permittivity and loss spectrum for $(\text{Na}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ ceramics

此外,所有样品的介电损耗最大值均小于 0.1, 这表明制备的陶瓷样品缺陷较少,具有较低的能量损耗。相比于 $x=0$ 陶瓷样品,掺杂后的介电常数得以有效提升,一方面是因为 Mg^{2+} 的不等效的取代,减少了 O 空位,增强了晶格的无序性和畸变,导致介电响应增加;另一方面, Mg^{2+} 的引入使陶瓷的晶畴尺寸减小,在外电场作用下更易于翻转使介电常数增加。在 $10^2 \sim 10^6$ Hz 范围内,所有样品的 ε_r 变化相对较小,表明其具有较好的频率稳定性。

图5为 $(\text{Na}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ 陶瓷样品在 10^3 、 10^4 、 10^5 和 10^6 Hz 下从室温至 300 °C 范围内 ε_r 和 $\tan\delta$ 随温度变化的介电温谱图。所有的样品的 ε_r 曲线均存在两个明显的介电异常峰,分别为低温下的 T_s 和 ε_r 最大值所对应的温度 T_m [30]。其中, T_s 对应 R3c 和 P4bm 相 PNRs 混合热演化,又称为 PNRs 的热激活过程。从图中可知, T_s 有着较强的频率相关性,即随着频率的增加, ε_r 降低, T_s 移向更高的温度,这是 RFEs 材料的典型特征。这是因为掺杂 MgO 后,样品的铁电弛豫性能提升,由于在此铁电弛豫体中存在不同尺寸的电畴,尺寸小的电畴在低频下相变温度点低,导致 T_s 点低于高频下的相变温度点。此外, T_m 来自于 P4bm 相 PNRs 热演化,这与菱形相和四方相共存有关 [31]; $\tan\delta$ 曲线处介电异常峰标记为 T_d ,为材料从铁电态 FE 转化为弛豫铁电态 RFE。

此外,图5(i)对比了 1 kHz 下各掺杂量 ε_r 和 $\tan\delta$ 变化情况。本研究中,掺杂后的样品 T_m 变化并不明显,但相比于无 Mg^{2+} 掺杂样品,掺杂后样品 T_m 略向高温处转移,这是由于样品内部位点紊乱和电荷波动导致的。同时,在引入掺杂离子后, T_d 向低温处转移,使得材料在较低温度处即可表现出弛豫特性。随着掺杂量 x 值从 0.01 增长为 0.06, T_s 及 T_m 峰值呈现出逐渐减小且扩散的趋势,显示出典型的弛豫特征。因此,将微量 Mg^{2+} 掺杂到 NBT-SBT 中可以有效地改善陶瓷的介电和储能性能。

2.4 储能性能

图6中所示为陶瓷样品在室温 10 Hz 下的单向 P-E 曲线图。可以看出,掺杂后样品表现出典型的舒张行为,随着 x 值的增加, P-E 曲线逐渐变细,最大极化强度 $P_{\max}$ 值提升,这表明掺杂可有效降低 NBT 基陶瓷的能量损耗 W_{loss} 值。此外,图6(g)中所示的样品在 70 kV/cm 的电滞回线出现了异常,原因

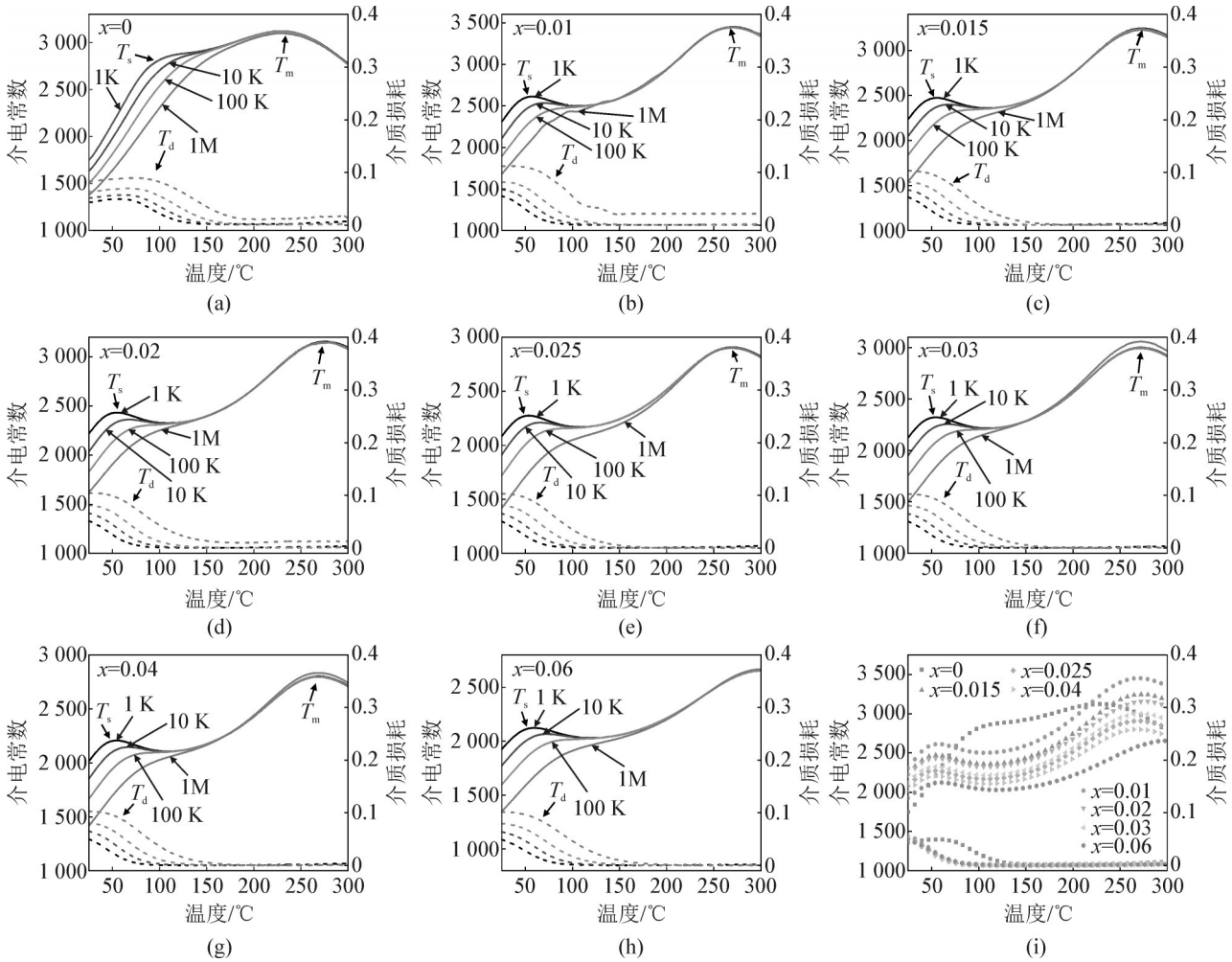


图5 $(\text{Na}_{1-x},\text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ 陶瓷介电温谱图
Fig. 5 Dielectric temperature spectrum diagram of $(\text{Na}_{1-x},\text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ ceramics

是样品漏电流过大所致。为详细说明图 6 中电滞回线所对应的极化值的变化,表 1 列出了 70 kV/cm 电场下各样品的 ΔP 值,当 x 值从 0.00 变为 0.01 时, ΔP 由 $16.67\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 上升为 $34.98\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$,可见在保持高 P_{max} 的同时有效降低了 P_r ,与 P-E 曲线的变化趋势一致。如上所述, Mg^{2+} 的掺杂使晶格中原有 TiO_6 八面体发生畸变,破坏了 BNT 中长程有序的铁电相的主导地位,缓解早期极化饱和,形成较小的 PNRs,有利于实现低 P_r 和较小 E_c ,从而获得优异的储能性能^[32-33]。在 BNT-SBT-ST-SZ 体系中也有类似的结果,其中 Zr^{4+} 打破了 BNT-BT 的长程铁电有序^[38]。

为进一步分析各样品的储能特性,图 7 给出了不同陶瓷样品在外加电场下的 W_{rec} 及 η 值。可见 BDS 的增加能够有效改善陶瓷的 W_{rec} ,其中,在 100 kV/cm 时, $(\text{Na}_{0.94},\text{Mg}_{0.06})\text{BT-SBT}$ 的 P-E 曲线极细,外加电场最大,此时样品的储能密度 W_{rec} 达到了 $1.65\text{ J}/\text{cm}^3$,储能效率 η 为 75.04%。此外,在 70 kV/cm 下,

$(\text{Na}_{0.975},\text{Mg}_{0.025})\text{BT-SBT}$ 的 W_{rec} 为 $0.84\text{ J}/\text{cm}^3$, η 为 82%,具有较高的储能性能。为了直观的对比陶瓷的储能特性,表 2 给出了此 $(\text{Na}_{1-x},\text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ 陶瓷与其他已报道的 NBT 基无铅陶瓷的储能密度,发现本文制备的陶瓷样品表现出较好的综合性能,说明 MgO 掺杂是优化无铅陶瓷储能性能的有效手段。

表1 不同掺杂量 $(\text{Na}_{1-x},\text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ 陶瓷在 70 kV/cm 下 P_r 、 P_{max} 和 ΔP
Table 1 The P_r 、 P_{max} 和 ΔP of $(\text{Na}_{1-x},\text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ ceramics at electric field of 70 kV/cm

x 值	$P_{\text{max}}/(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$P_r/(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$P_{\text{max}}-P_r/(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$
0	21.21	4.54	16.67
0.010	37.85	2.87	34.98
0.015	26.70	3.68	23.02
0.020	31.61	1.57	30.04
0.025	27.85	0.93	26.92
0.030	27.41	1.57	25.84
0.040	26.40	2.34	24.06
0.060	33.32	1.68	31.64

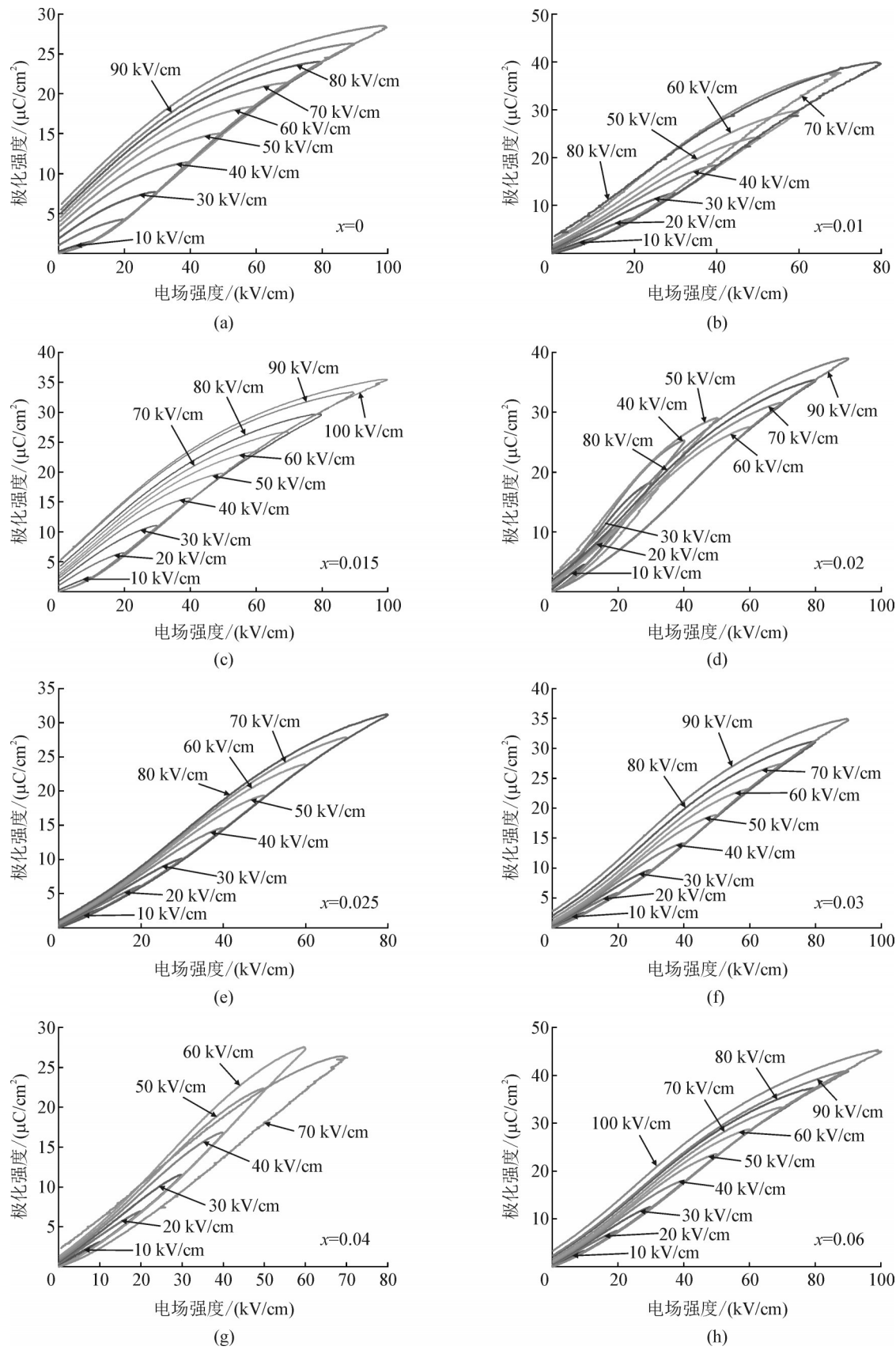


图6 $(\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ 陶瓷单向P-E曲线图
Fig. 6 Unipolar P-E hysteresis loops of $(\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ ceramics

表2 其他研究中NBT基无铅介电陶瓷和本文的 W_{rec} 和 η 对比
Table 2 Comparison of the W_{rec} and η of this work and related NBT-based lead-free dielectric ceramics reported in previous literature

陶瓷	$W_{\text{rec}}/(\text{J}/\text{cm}^3)$	$\eta/\%$	参考文献
0.65(Na _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃ -0.35(Sr _{0.85} Bi _{0.1})TiO ₃ (NBT-SBT)	1.50	—	[23]
SrTiO ₃ -Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -BaAl _{0.5} Nb _{0.5} O ₃ (ST-BNT-BAN)	1.70	0.770	[34]
0.9(0.92Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.08BaTiO ₃)-0.1NaTaO ₃ (BNT-BT-NT)	1.20	0.748	[35]
0.9Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃ -0.1NaNbO ₃ (BNT-BT-NN)	1.20	0.748	[36]
0.55Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.45Ba _{0.85} Ca _{0.15} Ti _{0.85} Zr _{0.1} Sn _{0.05} O ₃ -5wt%MgO(BNT-BCTZS-MgO)	1.62	0.795	[25]
[(Bi _{1/2} Na _{1/2}) _{0.94} Ba _{0.06}][La _{0.98} Zr _{0.02} TiO ₃](BNT-BLZT)	1.58	—	[37]
0.7[0.9Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.1Sr _{0.8} Bi _{0.1} TiO ₃]-0.24SrTiO ₃ -0.06SrZrO ₃ (BNT-SBT-ST-SZ)	1.25	0.790	[38]
(Na _{0.94} Mg _{0.06})BT-SBT	1.65	0.750	本文工作

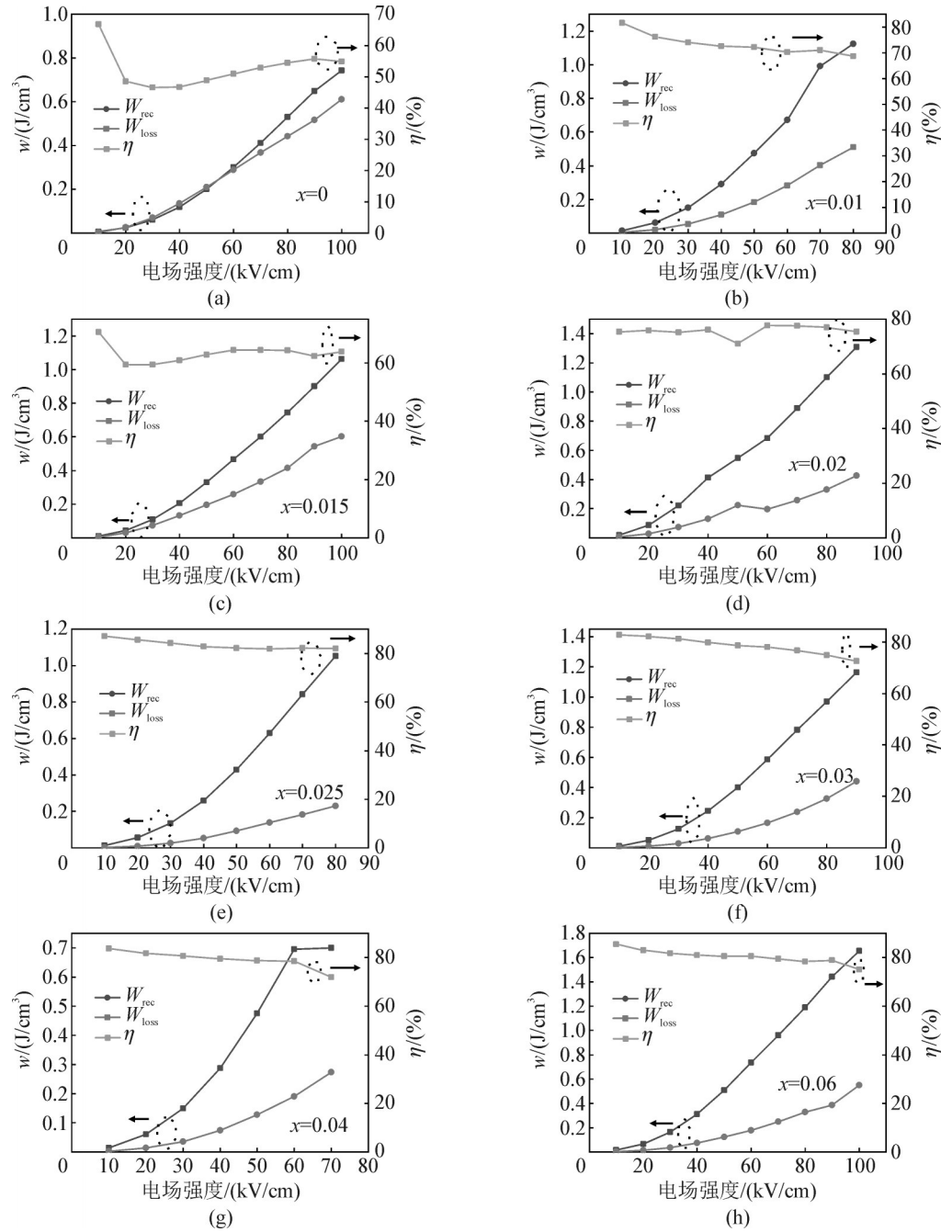


图7 $(\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ 陶瓷样品 W_{rec} 、 W_{loss} 、 η 值
Fig. 7 The W_{rec} , W_{loss} and η values of $(\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ ceramic samples

3 结语

本文设计并制备了 $0.65[(\text{Na}_{1-x}, \text{Mg}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3]-0.35\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ 二元陶瓷,系统研究了其相组成、介电性能和储能性能。XRD 图谱表明,所有样品呈现单一的钙钛矿结构,在 SEM 图中可观察到致密晶粒和清晰晶界,随着 Mg^{2+} 含量的增加,晶粒尺寸呈现先减小后增大的微小变化,在 $x=0.025$ 处出现 $0.43\text{ }\mu\text{m}$ 的最小晶粒尺寸;介电温谱图中不同频率下 ε_r 和 $\tan\delta$ 表现出典型的弛豫行为, T_r 及 T_m 峰值呈现出逐渐减小且扩散的趋势,显示出典型的弛豫特征;同时,掺杂后 P-E 曲线逐渐细化, $P_{\max}$ 得以有效提升,在 $(\text{Na}_{0.94}, \text{Mg}_{0.06})\text{BT-SBT}$ 样品中获得 $W_{\text{rec}}=1.65\text{ J/cm}^3$, $\eta=75\%$ ($@100\text{ kV/cm}$) 的高储能特性,其综合性能优于相关 NBT 基陶瓷。以上结果表明, $(\text{Na}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{BT-SBT}$ 陶瓷可以被认为是一种具有优异效率的高功率储能材料,有望应用于电子电力等领域。

参考文献

- [1] BAE J, SONG M K, PARK Y J, et al. Fiber supercapacitors made of nanowire-fiber hybrid structures for wearable/flexible energy storage[J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2011, 50(7): 1683-1687.
- [2] BAE J, PARK Y J, LEE M, et al. Single-fiber-based hybridization of energy converters and storage units using graphene as electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(30): 3446-3449.
- [3] PIKUL J H, GANG ZHANG Hui, CHO J, et al. High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1732.
- [4] WU Zhongshuai, PARVEZ K, FENG Xinliang, et al. Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 2487.
- [5] 丁逸, 范佳荫, 郭靖, 等. $\text{Pt}/\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 电容器的结构和铁电疲劳特性[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(10): 2189-2194.
DING Yi, FAN Jiayin, GUO Jing, et al. Structural and fatigue properties of $\text{Pt}/\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ capacitor[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(10): 2189-2194.
- [6] 杨慧平, 周学凡, 方豪杰, 等. 钛酸铋钠基无铅铁电陶瓷场致应变性能研究[J]. *无机材料学报*, 2022, 37(6): 603-610.
YANG Huiping, ZHOU Xuefan, FANG Haojie, et al. Field-induced strain property of lead-free ferroelectric ceramics based on Sodium Bismuth Titanate[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, 37(6): 603-610.
- [7] WANG Hongsheng, LIU Yucheng, YANG Tongqing, et al. Ultrahigh energy-storage density in antiferroelectric ceramics with field-induced multiphase transitions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(7): 1807321.
- [8] QI H, ZUO R Z, XIE A W, et al. Ultrahigh energy-storage density in NaNbO_3 -based lead-free relaxor antiferroelectric ceramics with nanoscale domains[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(35): 1903877.
- [9] SHEN Zhonghui, WANG Jianjun, JIANG Jianyong, et al. Phase-field modeling and machine learning of electric-thermal-mechanical breakdown of polymer-based dielectrics[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1843-1865.
- [10] PAN Zhongbin, WANG Mingkun, CHEN Jianwen, et al. Largely enhanced energy storage capability of a polymer nanocomposite utilizing a core-satellite strategy[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(35): 16621-16629.
- [11] WEI X Y, YAN H X, WANG T, et al. Reverse boundary layer capacitor model in glass/ceramic composites for energy storage applications[J]. *J Appl Phys*, 2013, 113(2): 024103.
- [12] TIAN Y, JIN L, ZHANG HF, et al. High energy density in silver niobate ceramics[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(44): 17279-17287.
- [13] PAN Hao, LI Fei, LIU Yao, et al. Ultrahigh-energy density lead-free dielectric films via polymorphic nanodomain design[J]. *Science*, 2019, 365(6453): 578-582.
- [14] CHENG Hongbo, OUYANG Jun, ZHANG Yunxiang, et al. Demonstration of ultra-high recyclable energy densities in domain-engineered ferroelectric films[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1999.
- [15] SMOLENSKII GA, ISUPOV VA, AGRANOVSKAYA AI, et al. New ferroelectrics of complex composition IV[J]. *Soviet Physics-Solid State*, 1961(2): 2651-2654.
- [16] WU Jiyue, MAHAJAN A, RIEKEHR L, et al. Perovskite $\text{Sr}_x(\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_{0.97-x}\text{Li}_{0.03})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics with polar nano regions for high power energy storage[J]. *Nano Energy*, 2018(50): 723-732.
- [17] YAO Z H, SONG Z, HAO H, et al. Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances[J]. *Physics, Materials Science*, 2017, 29(20): 156-168.
- [18] YAN Fei, HUANG Kaiwei, JIANG Tao, et al. Significantly enhanced energy storage density and efficiency of BNT-based perovskite ceramics via a-site defect engineering[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 30(9): 392-400.
- [19] ZHU Chaoqiong, CAI Ziming, LUO Bingcheng, et al. Multiphase engineered BNT-based ceramics with simultaneous high polarization and superior breakdown strength for energy storage applications[J]. *ACS Applied Materials & Inter-*

- faces, 2021, 13(24): 28484-28492.
- [20] 卫芳彬, 张雷阳, 王颖, 等. 二氧化铈掺杂钛酸铋钠基陶瓷的高储能密度及温度稳定性[J]. 材料导报, 2019, 33(16): 2648-2653.
- WEI Fangbin, ZHANG Leiyang, WANG Ying, et al. High energy storage density and temperature stability of CeO_2 doped Bismuth Sodium Titanate-based ceramics[J]. Materials Review, 2019, 33(16): 2648-2653.
- [21] 刘霄, 徐小敏, 杜慧玲. A/B位双取代钛酸铋钠基压电陶瓷性能研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(6): 683-687.
- LIU Xiao, XU Xiaomin, DU Huiling. Property of A/B sites substituted Bismuth Sodium Titanate based piezoelectrics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(6): 683-687.
- [22] SHI Peng, ZHU Xiaopei, LOU Xiaojie, et al. $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free ceramics with superior energy storage properties at high temperatures[J]. Composites Part B Engineering, 2021, 215(15): 108815.
- [23] LI Qingning, ZHOU Chongrong, XU Jiwen, et al. Ergodic relaxor state with high energy storage performance induced by doping $\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45(10): 5146-5151.
- [24] ZHU X P, SHI P, GAO Y F, et al. Enhanced energy storage performance of $0.88(0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.35\text{SrTiO}_3)-0.12\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{O}_3$ lead-free relaxor ceramic by composition design strategy[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437(6): 135462.
- [25] PU Z, YAO M T, ZHANG L, et al. Enhanced energy storage density of $0.55\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.45\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.1}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_3$ with MgO addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 702(3): 171-177.
- [26] HU D, PAN Zb, ZHANG X, et al. Greatly enhanced discharge energy density and efficiency of novel relaxation ferroelectric BNT-BKT-based ceramics[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(2): 591-601.
- [27] RAHMAN J U, HUSSAIN A, MAQBOOL A, et al. Dielectric, ferroelectric and field-induced strain response of lead-free BaZrO_3 -modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. Current Applied Physics, 2014, 14(3): 331-336.
- [28] LI Feng, HOU Xu, WANG Jie, et al. Structure - design strategy of 0-3 type $(\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.42}\text{Na}_{0.20})\text{TiO}_3/\text{MgO}$ composite to boost energy storage density, efficiency and charge-discharge performance[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(9): 2889-2898.
- [29] ZINATLOO-AJABSHIR S, SALAVATI-NIASARI M. Preparation and characterization of nanocrystalline praseodymium oxide via a simple precipitation approach[J]. Journal of Materials Science-materials in Electronics, 2015, 26(8): 5812-5821.
- [30] PU YP, ZHANG L, CUI YF, et al. High energy storage density and optical transparency of microwave sintered homogeneous $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(1-x)\text{Ba}_x\text{Ti}(1-y)\text{Sn}_y\text{O}_3$ ceramics[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6(5): 6102-6109.
- [31] LIU G, DONG J, ZHANG Ly, et al. Phase evolution in $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ solid solutions: A study focusing on dielectric and ferroelectric characteristics[J]. Journal of Materiomics, 2020, 6(4): 677-691.
- [32] QIAO Xiaoshuang, ZHANG Fudong, WU Di, et al. Superior comprehensive energy storage properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectric ceramics[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388(5): 124158.
- [33] QIAO H, ZUO RZ. Linear-like lead-free relaxor antiferroelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{NaNbO}_3$ with giant energy-storage density/efficiency and super stability against temperature and frequency[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(8): 3971-3978.
- [34] WANG C, YAN F, YANG H B, et al. Dielectric and ferroelectric properties of $\text{SrTiO}_3-\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{BaAl}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ lead-free ceramics for high energy storage applications[J]. J Alloys Compd, 2018, 749: 605-611.
- [35] XU Q, LIU HX, ZHANG L, et al. Structure and electrical properties of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramics for energy-storage applications[J]. RSC Advances, 2016, 6(64): 59280-59291.
- [36] XU Qi, LI Tianming, HAO Hua, et al. Enhanced energy storage properties of NaNbO_3 modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ based ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(2): 545-553.
- [37] WANG Yongfeng, LV Zhenlin, XIE Hui, et al. High energy-storage properties of $[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]\text{La}(1-x)\text{Zr}_x\text{TiO}_3$ lead-free anti-ferroelectric ceramics[J]. Ceramics International, 2014, 40(3): 4323-4326.
- [38] REN Pengrong, LIU Zicheng, WANG Xin, et al. Dielectric and energy storage properties of SrTiO_3 and SrZrO_3 modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}-0.1\text{TiO}_3$ based ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 742: 683-689.

作者简介:

李志忠(1975—),男,高级工程师,主要研究方向为电力电子材料与器件。

夏卫民(1978—),男,教授,主要研究方向为电介质材料与器件。