

钛酸铋钠基陶瓷的冷烧结制备及介电性能

蔡子明, 李澳宇, 李欣恒, 杨 航, 朱超琼, 李世恒, 冯培忠

(中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 冷烧结(CSP)工艺是近年来新兴的一种高效、节能的材料方法。本工作采用 CSP 工艺, 制备出致密度不低于 97% 的 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 电介质陶瓷。研究了 CSP 工艺和 NaNbO_3 含量对 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 复相陶瓷的密度、相结构、显微形貌和介电性能的影响。结果表明: CSP 工艺由于烧结温度低、保温时间短, 可以显著降低晶粒尺寸, 有效抑制 Bi、Na 等元素挥发, 从而提高介电常数, 降低介电损耗。随着 NaNbO_3 含量的增加, $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 复相陶瓷的剩余极化强度显著降低, 并且介电常数的温度稳定性显著提升。当 $x=0.3$ 时, $0.7\text{BNT}-0.3\text{NN}$ 陶瓷样品在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 宽温范围内介电常数的变化率小于 $\pm 6\%$, 介电损耗小于 5% , 这表明 CSP 技术制备的 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷有望应用于温度稳定性陶瓷电容器。

关键词: 冷烧结; 介电常数; 介电损耗; 钛酸铋钠; 高效节能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3067-10

网络出版时间: 2023-09-11



Cold Sintering Preparation and Dielectric Properties of Bismuth Sodium Titanate-Based Ceramics

CAI Ziming, LI Aoyu, LI Xinheng, YANG Hang, ZHU Chaoqiong, LI Shiheng, FENG Peizhong

(School of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: Cold sintering process (CSP) is an efficient and energy saving sintering method emerging in recent years. In this paper, the $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ dielectric ceramics with the density of more than 97% were prepared by CSP. The effect of CSP parameters and NaNbO_3 content on the density, phase structure, microstructure, and dielectric characteristics of $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ ceramics were investigated. The results show that the CSP can drastically reduce the grain size and prevent some components like Bi and Na from volatilizing due to low sintering temperature and short holding time, thereby increasing the dielectric constant and reducing the dielectric loss. The remnant polarization decreases, and the temperature stability of dielectric constant increases as the content of NaNbO_3 increases. When $x=0.3$, the variation in dielectric constant of the $0.7\text{BNT}-0.3\text{NN}$ ceramic is less than 6% at $25\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the dielectric loss is less than 5%. It is indicated that the $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ ceramics prepared by CSP are one of the promising candidates for the applications in temperature-stability ceramic capacitors.

Keywords: cold sintering; dielectric constant; dielectric loss; bismuth sodium titanate; efficient and energy saving

陶瓷电容器由于介电常数高、温度稳定性好、充放电速率快等优点, 在消费电子、5G 通讯、新能源汽车、航空航天等领域有广泛的应用^[1-4]。 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)作为一种 A 位离子复合取代的钙钛矿型铁电体, 由于饱和极化强度高、Curie 温度

高、宽温度范围内相变弛豫等特点, 是潜在的陶瓷电容器介质材料之一^[5-7]。然而 BNT 也具有剩余极化强度高、击穿场强低、介电常数温度稳定性差等缺点, 限制了其进一步的应用。目前, 对于 BNT 基陶瓷体系的改性主要通过元素掺杂、多元体系构

收稿日期: 2023-06-01。 修订日期: 2023-07-11。

基金项目: 国家自然科学基金(52202153); 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放课题(KFZD202002, KF202204)。

第一作者: 蔡子明(1992—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-06-01. Revised date: 2023-07-11.

First author: CAI Ziming (1992—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zmcai@cumt.edu.cn

建、烧结工艺优化等手段来实现,以获得优异的介电性能^[8–10]。

NaNbO₃(NN)由于禁带宽度大、耐压特性好,常被用于 BNT 陶瓷材料的掺杂改性。早在 2004 年, Li 等^[11]便发现 NaNbO₃(NN)的引入有利于加强 BNT 基陶瓷的弛豫特性;当 NN 含量达到 8% (摩尔分数)时,可以在 200~400 °C 的温度范围内得到稳定的介电常数。Wu 等^[12]进一步增加了 NN 的掺杂量,在 0.8BNT–0.2NN 陶瓷样品获得了最佳的介温稳定性,并且室温介电常数也有明显的提高。Xu 等^[13]利用精修 XRD 手段,研究了介温稳定性提升的机理。随着 NN 含量的增加, (1–x)BNT–xNN 陶瓷中的高极化的菱方(R)相含量逐渐减小,而弱极化的四方(T)相含量逐渐增加,导致陶瓷样品整体的铁电性减弱,介温峰也变得更加平坦。当 $x=0.25\sim0.35$ 时, (1–x)BNT–xNN 陶瓷样品的容温变化率在–60~400 °C 的温度范围内保持在 $\pm 11\%$ 以内,且室温介电常数较高(约 1 000),室温介电损耗较低(<0.02),非常适用于温度稳定型陶瓷电容器的应用。实际中,该 BNT–NN 二元固溶体陶瓷体系已于 2010 年由 Bridger 等^[14]申请获批了专利。

尽管通过掺杂改性,在(1–x)BNT–xNN 陶瓷体系中获得了良好的介电性能,然而,该陶瓷体系通常仍需高温烧结(通常为 1 100~1 200 °C),以获得致密的陶瓷块体。较高的烧结温度:一方面会导致样品中的易挥发性金属元素(如 Bi、Na)挥发,造成样品介电性能的下降^[15];另一方面,过高的烧结温度造成能耗的增加,不利于节能减排。

近年来,Guo 等^[16]提出了一种称为“冷烧结工艺”(CSP)的新型烧结技术,CSP 的关键是通过液相来加速陶瓷在较低温度下的致密化。在适当的压力和温度下,液体会润湿颗粒界面,溶解颗粒边缘,促进颗粒重排。基于“溶解–析出”机制,致密性比常规固相法在室温下压制的坯体明显提高;再经后续热处理,相对密度得到进一步提升。在显著降低的烧结温度下,实现陶瓷块体的快速致密化^[17–19],该方法在前驱粉体中加入一定量的特定液相,使粉体均匀湿润,之后在小于 300 °C 的温度环境,几百 MPa 级单轴压力下压制生坯,得到冷烧结试样。Guo 等^[20]已经成功合成了 50 多种理论密度为 80%~99% 的化合物。Huang 等^[21]通过冷烧结技术首次制备出 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ 陶瓷,其致密度高达 99%,室温下 10 kHz 的相对介电常数为 681,介电损耗为 8%,制备的陶瓷性能与传统烧结陶瓷相

当。Tang 等^[22]通过冷烧结工艺制备出相对密度为 92.6% 的 NaNbO₃(NN)陶瓷,经 1 230 °C 热处理后,相对密度提高到 96.9%。

本工作采用 CSP 工艺制备(1–x)BNT–xNN 陶瓷。为提高 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ 的溶解度,采用前驱溶液 (Bi(NO₃)₃/NaOH/TiO₂) 代替常用的去离子水作为 CSP 的液体介质。利用 X 射线衍射(XRD),比较了 (1–x)BNT–xNN 陶瓷冷烧前后、热处理后与粉体相结构差异;研究了不同热处理温度、不同 NN 含量下(1–x)BNT–xNN 陶瓷的致密度、表面形貌和晶粒尺寸;测试分析了(1–x)BNT–xNN 陶瓷的介电性能和铁电性能。

1 实验

1.1 样品制备

原料为 Na₂CO₃[99.8% (质量分数)]、Nb₂O₅ (99.5%)、Bi₂O₃ (99%) 和 TiO₂ (98%)。采用固相反应法分别制备 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ 和 NaNbO₃。根据化学式,将摩尔组分 x 为 0.06、0.15、0.22、0.30 的 (1–x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃–xNaNbO₃ 粉体混合,并使用行星式球磨机在乙醇中球磨 4 h,烘干。

首先配制冷烧前驱液,在 30 mL 去离子水中加入 Bi(NO₃)₃、NaOH、TiO₂, Bi(NO₃)₃、NaOH 和 TiO₂ 的摩尔比为 0.5:0.5:1.0。在悬浮液搅拌时,加入 2 mL 浓度为 15 mol/L 的 NaOH 溶液作为矿化剂。在研钵中加入粉体和 20% (质量分数)的冷烧前驱液,充分混合均匀。将所得混合物放入加热模具(直径 10 mm)中,在 500 MPa 压力下保压 5 min,随后以 20 °C·min^{–1} 速率升温至 180 °C,保温保压 45 min。为了去除样品中残余的水分,将冷烧结样品放入烘箱中 120 °C 干燥 12 h。随后在 950~1 000 °C 温度范围内对样品进行热处理 3 h。通过丝网印刷将银浆涂覆在 0.20 毫米厚的陶瓷薄片上,并在 420 °C 烧制 30 min 以形成电极。

1.2 样品表征

依据 Archimedes 排水法测定(1–x)BNT–xNN 陶瓷样品的密度。使用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析样品的物相组成,测试条件:Cu 靶,管电压 35 kV,管电流 30 mA。通过 Hitachi SU8220 型场发射扫描电子显微镜观测陶瓷烧结表面微结构,测试电压 10 kV。使用岛津公司 EPMA-8050G 型扫描电子探针仪对试样微区的化学成分进行定性和定量分析。运用 Wayne Kerr 公司 WK6500B 型精密阻抗分析仪测试陶瓷样品的介电性能,频率

范围为 100 Hz~1 MHz, 温度范围为 34 °C 至 400 °C, 升温速率为 3 °C/min。利用 TF Analyzer 3000 铁电分析测试系统测试在室温下陶瓷样品的 P - E 曲线。

2 结果与讨论

图 1 为 0.94BNT-0.06NN、0.85BNT-0.15NN、0.78BNT-0.22NN、0.7BNT-0.3NN 的粉体、冷烧后、热处理后的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 粉体、冷烧结(180 °C, 45 min, 500 MPa)后的样品, 以及通

过不同温度热处理得到的陶瓷均为纯钙钛矿结构, 没有明显第 2 相出现, 粉体均为尖锐的峰, 表明粉体有较好的结晶度。冷烧结后样品峰强减弱, 背底信号较为明显, 表明冷烧结后样品结晶度降低, 含有一些低结晶度反应中间相。与粉体相结构相比, 冷烧结后并没有发生相变, 经过热处理后, 峰变得更加尖锐, 表明低结晶度的反应中间相经过热处理后, 重新结晶转变为晶相。随着 NaNbO_3 含量的增加, (200)峰逐渐分裂为 2 个峰, 其对应 R 相和 T 相相对含量的变化。

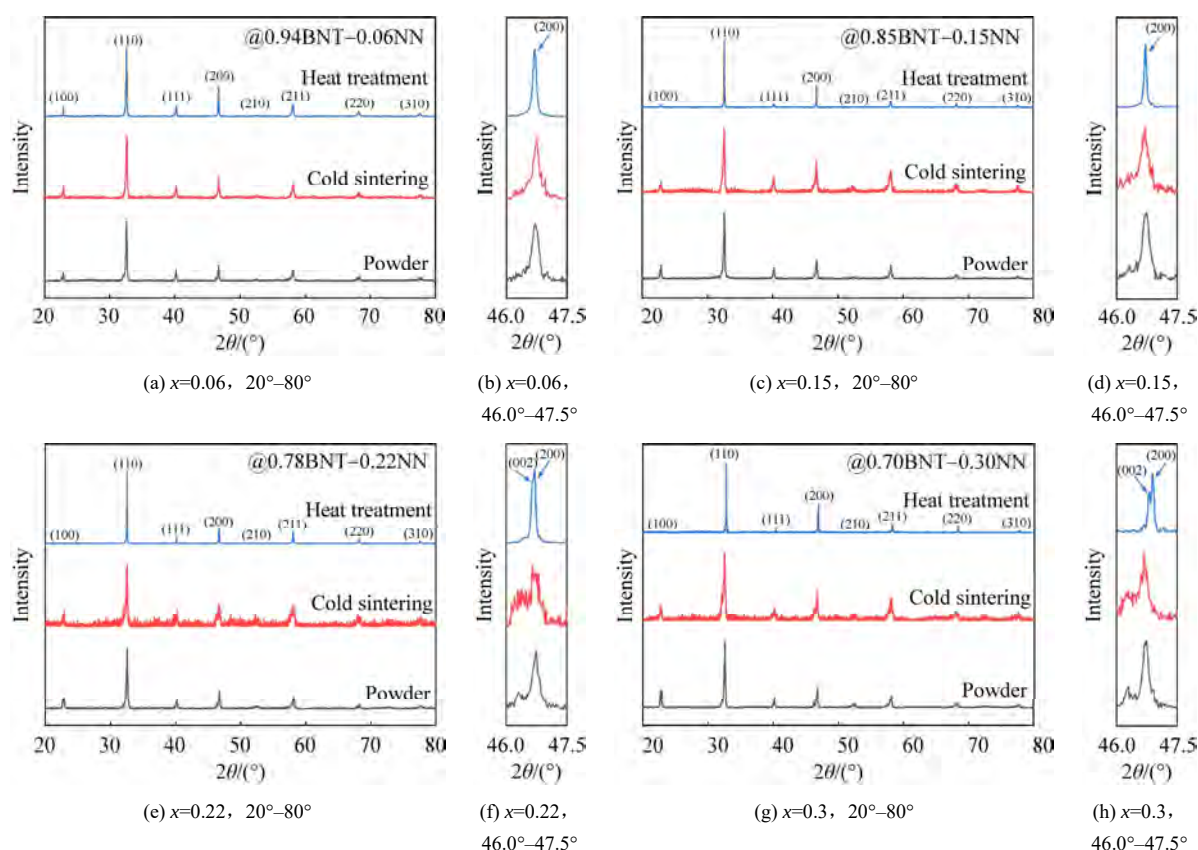


图 1 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 粉体、冷烧后陶瓷、975 °C 热处理后陶瓷的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ powder, ceramics after cold sintering, ceramics after heat treatment at 975 °C

图 2 为 0.78BNT-0.22NN 陶瓷经过 180 °C 冷烧结不同温度热处理后的 SEM 照片。由图 2 可见, 所有样品均形成较为致密的结构, 具有清晰的晶界。当热处理温度为 950 °C 时, 晶粒之间有少量的孔隙; 提升热处理温度到 975 °C 时, 样品表面晶粒之间出现少量的液相, 这可能跟冷烧结的“溶解-析出”过程相关。少量液相的存在会促进陶瓷的致密化; 当热处理温度达到 1 000 °C 时, 液相更加明显, 同时晶粒进一步生长, 晶粒尺寸变大。热处理温度为 1 000 °C 时, 陶瓷样品的介电性能有所降低。结合

XRD 测试结果, 粉体经过液相的润湿, 在加热加压的条件下, 通过“溶解-析出”机制形成非晶态沉淀, 填补颗粒间的孔隙。经过后续的热处理, 非晶态沉淀重新结晶, 形成致密的陶瓷。

图 3 为 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷样品经过 180 °C 冷烧结、975 °C 热处理后的 SEM 照片。由图 3 可见, 4 个组分的冷烧结样品经过 180 °C 冷烧及 975 °C 热处理后, 均形成晶界清晰的致密陶瓷。冷烧结通过降低温度, 使冷烧结后的晶粒尺寸相比于传统烧结 ($4\sim5\text{ }\mu\text{m}$) 显著降低, 晶粒尺寸分别为 0.31、0.83、

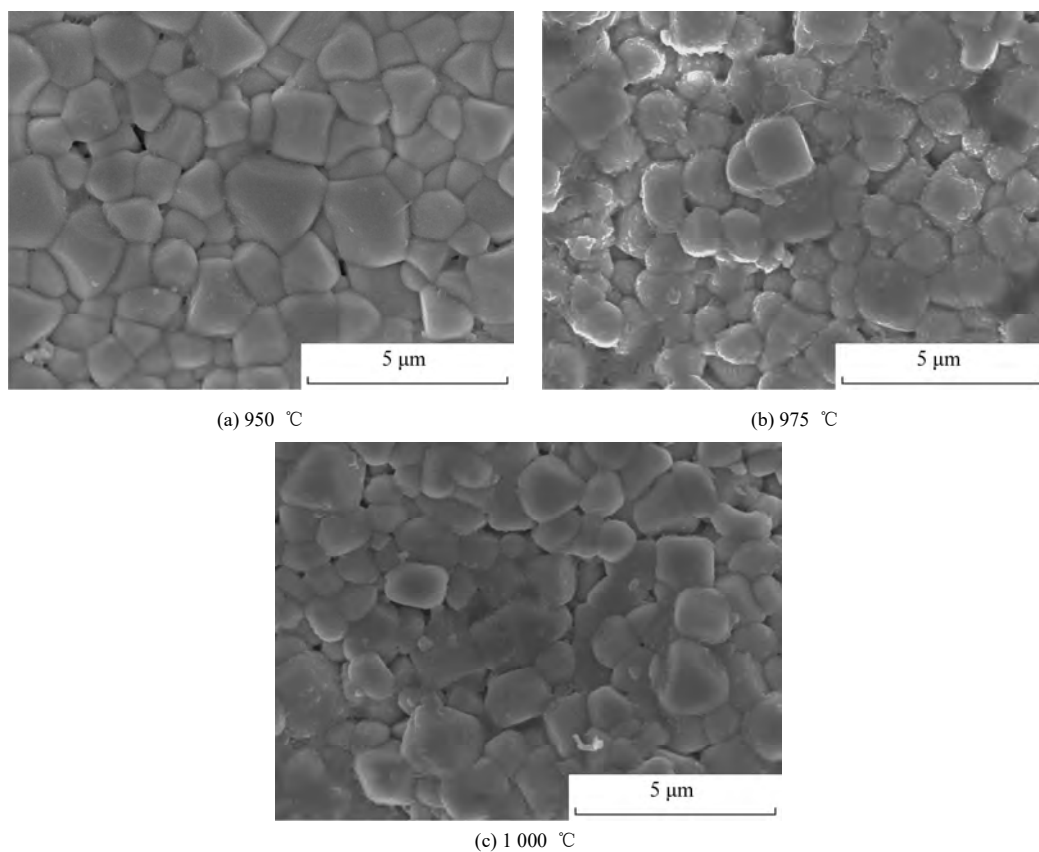


图2 0.78BNT-0.22NN 陶瓷经过 180 °C 冷烧结、不同温度热处理后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of 0.78BNT-0.22NN ceramics after cold sintering at 180 °C and heat treatment at different temperatures

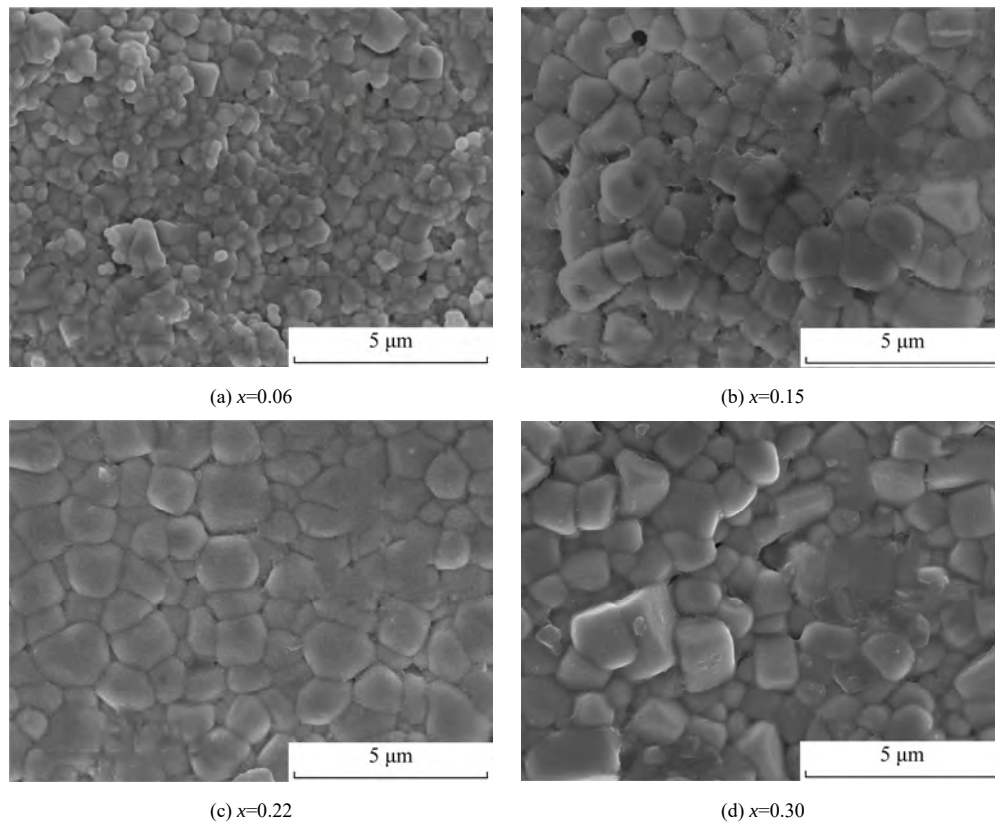


图3 (1-x)BNT-xNN 陶瓷经过 180 °C 冷烧结、975 °C 热处理后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of (1-x)BNT-xNN ceramics after cold sintering at 180 °C and heat treatment at 975 °C

1.05、0.81 μm 。随着 NN 含量的增加, 晶粒尺寸呈现先上升后下降趋势, 主要是由于 NN 具有更高的水溶性, 含量增加使“溶解-析出”反应进行地程度更大, 导致晶粒尺寸增大。而 NN 的引入, 又使 Nb^{5+} 取代原有的 Ti^{4+} , 使钙钛矿 A 位出现空位, 这些空位主要聚集在晶界附近, 抑制晶粒生长, 从而使晶粒尺寸有略微降低。采用 Archimedes 排水法对各陶瓷样品的密度进行测试, 0.94BNT-0.06NN、0.85BNT-0.15NN、0.78BNT-0.22NN、0.7BNT-0.3NN 陶瓷样品的相对密度分别为 97.12%、97.51%、97.64%、97.15%, 说明冷烧结制备的样品均具有很高的致密度, 这也为样品或者良好的介电性能奠定了基础。

图 4 为不同热处理温度制备的 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷在 $100\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下的电滞回线。由图 4 可见, 当 $x=0.06$ 时, 经过 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理, 因热处理温度较低, 0.94BNT-0.06NN 陶瓷晶粒之间仍有少量孔隙, 易于导致漏导较大, 最终呈现出的电滞回线较胖, 从图 4a 电流回线上也可以明显看出, 0.94BNT-0.06NN 陶瓷样品的具有明显的铁电贡献峰, 且电流曲线沿一、三象限的倾斜严重, 具有明显的漏导。当热处理温度提升到 $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 漏导降

低, 0.94BNT-0.06NN 陶瓷表现出典型铁电体的电滞回线; $x=0.15, 0.22$ 组分的 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷在 $950, 975, 1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理下, 性能差异不大, 具有相近的剩余极化、最大极化和矫顽场, 说明冷烧结后的 0.85BNT-0.15NN、0.78BNT-0.22NN 陶瓷具有较宽的热处理温度范围; 当 $x=0.30$ 时, 经过 $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后的陶瓷, 电滞回线最大极化最高, 剩余极化最低, 整体上更加细长。由于测试电场较低, 因而得到的电滞回线类似线性介质。但从不同频率下测试的介电常数温谱以及对弛豫因子的拟合可以得出, 冷烧结制备的 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷具有明细的弛豫特性。Qi 等^[23]采用传统烧结方法制备的 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷具有类似的特性, 在低电场下表现出类似线性介质的电滞回线。Joseph 等^[24]制备的 $x\text{BiScO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ 弛豫铁电陶瓷体系在高达 $390\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场下仍表现出近线性的电滞回线, 与本工作所展现出的电滞回线形状类似。随着 NN 含量的提升, $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷的剩余极化强度显著降低, 极化对电场的滞后性明显降低, 但同时, 最大极化强度也由一定程度的降低。

图 5 为不同热处理温度制备的 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷在 $100\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下的电流回线。由图 5 可见:

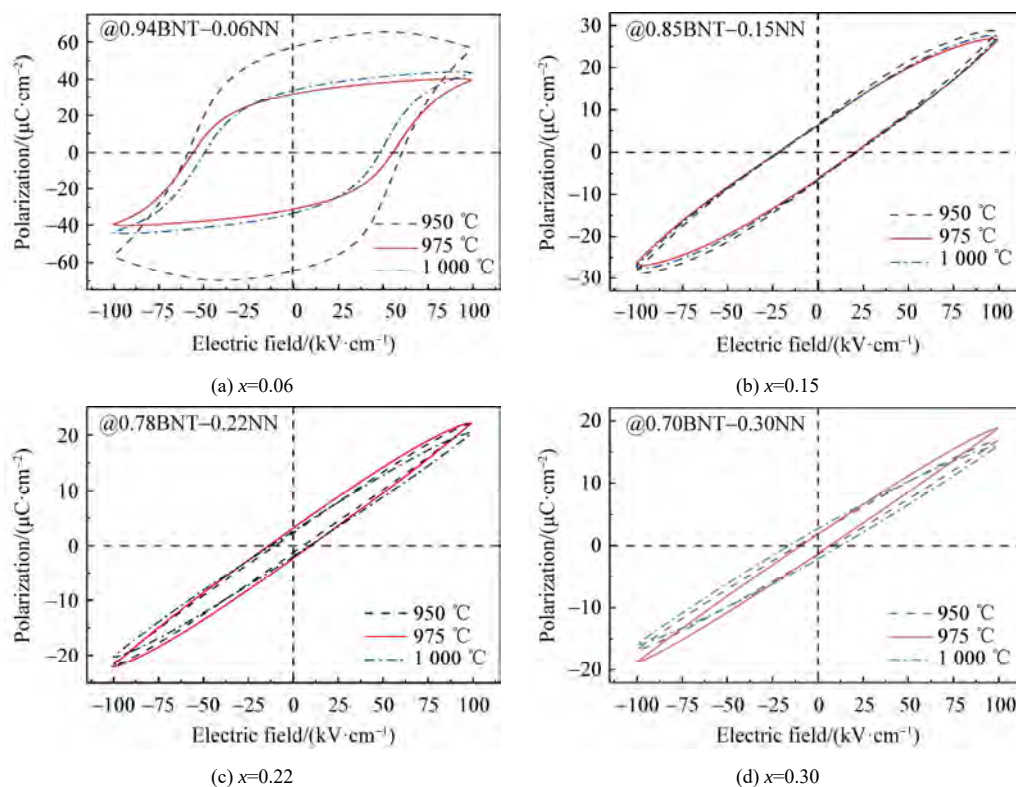


图 4 不同热处理温度制备的 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷在 $100\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下的电滞回线

Fig. 4 Hysteresis loops of $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ ceramics prepared at different heat treatment temperatures under an electric field of $100\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$

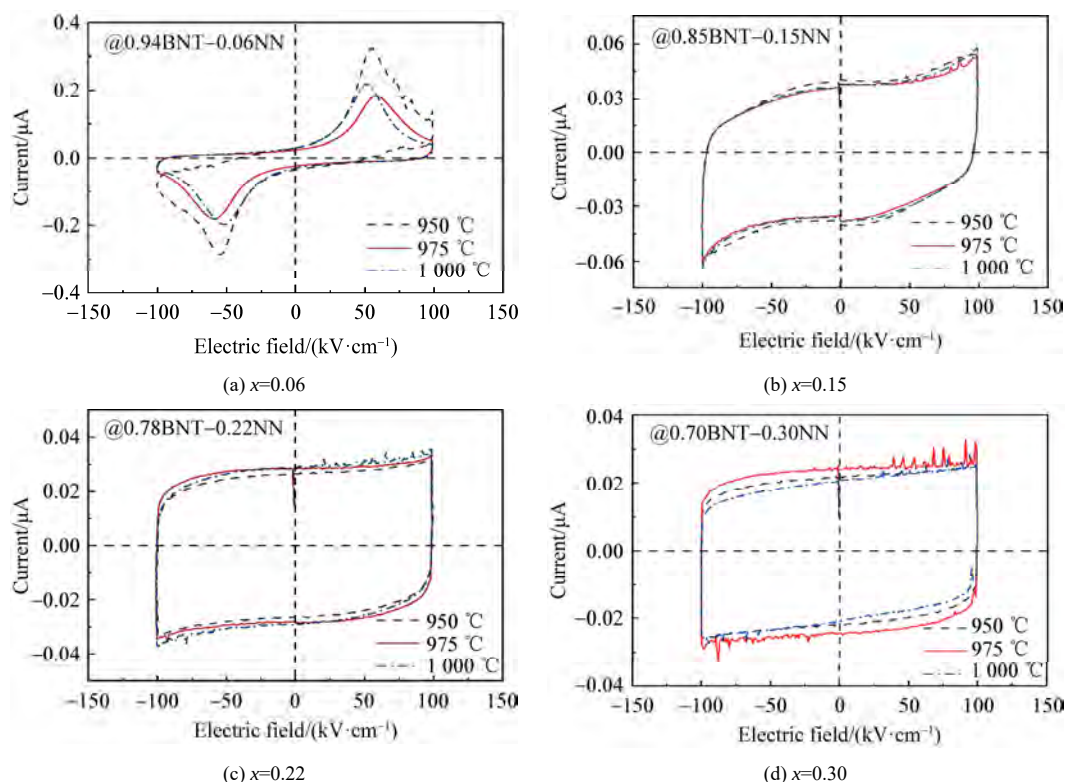


图5 不同热处理温度制备的 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷在 $100\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下的电流回线

Fig. 5 Current curves of $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ ceramics prepared at different heat treatment temperatures under an electric field of $100\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$

当 $x=0.06$ 时, 电流回线在极化强度突变处, 即矫顽场处, 有 2 个电流峰, 为典型的铁电相变特征, 具有更强的铁电性, 从而具有更高的电流密度。经过 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理的 $0.94\text{BNT}-0.06\text{NN}$ 陶瓷因为热处理温度较低, 从而具有更大的漏导电流; 当 $x=0.15$ 、 0.22 时, 不同的热处理温度, 具有相似的电流曲线; 当 $x=0.30$ 时, $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后的陶瓷, 具有更高的极化电流。随着 NN 掺杂量的增加, 逐渐变为方形的电流回线, 这是由于掺杂离子进入晶格, 增强了弛豫特性。

图 6 为 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷样品经过 950 、 975 、 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理和在 1 kHz 下的介电常数以及介电损耗温谱。由图 6 可以看出, 每个组分的 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷在不同热处理温度下, 表现出相似的介电特性。结合扫描电镜的结果, 当热处理温度较低时, 晶粒之间存在一些孔隙, 导致介电常数较低; 而当热处理温度过高时, 样品表面出现一定量的液相, 导致介电常数降低。随着 NN 含量的增加, $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷室温介电常数先从 $x=0.06$ 时的 1000 左右, 增长到 $x=0.22$ 时的 1600 左右。这是由于 NN 的掺入使得 R、T 相变的温度逐渐往低温方向移动, 从而提升了室温端的介电常数。当 NN 的

含量继续增加至 $x=0.3$ 时, 由于极化强度的下降使得陶瓷的室温介电常数有所降低。总之, 随着 NN 含量的增加, $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷的弛豫性不断增强, R 相、T 相变更加弥散, 介电曲线也变得更加平坦, 对应于更加稳定的介电常数。根据介电温谱室温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度段下的结果, 4 个组分的样品均在 $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后达到最高的介电常数和最低的介电损耗。综合 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷样品的铁电性能和电流曲线, 确定 4 个组分 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷的最佳热处理温度为 $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

图 7 为 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷样品在 $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后不同测试频率下的介电常数以及介电损耗温谱。由图 7 可见, 4 个样品的介电常数均表现出明显的频率色散, 说明每个组分的样品都具有明显的弛豫特性。对于 $0.94\text{BNT}-0.06\text{NN}$ 和 $0.85\text{BNT}-0.15\text{NN}$ 组分的陶瓷样品, R 相和 T 相变较为显著, 相变前后介电常数差异较大, 体现为较为明显的介电峰。而当 NN 含量持续增加时, R 相和 T 相变更加弛豫, 相变前后介电常数差异较小, 体现为较为平坦的介电峰, 这也为介电常数温度稳定性的调控奠定了良好的基础。

图 8 为 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷经过 $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理

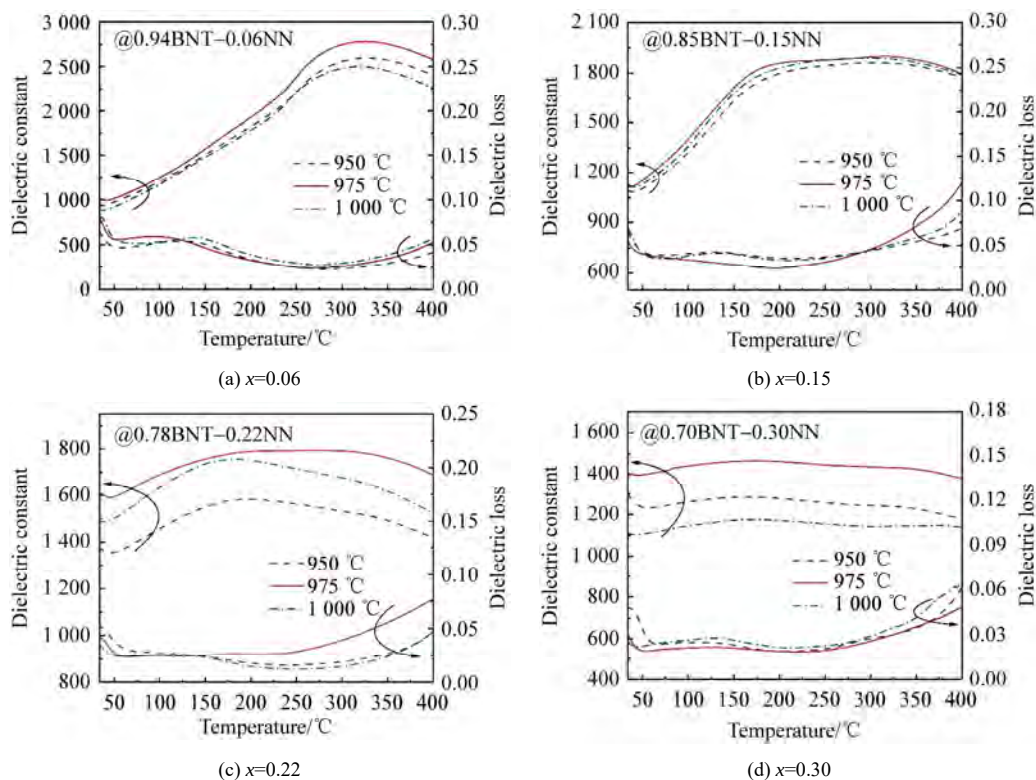


图 6 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷样品经过不同温度热处理和 1 kHz 条件下的介电常数以及介电损耗温谱

Fig. 6 Dielectric constant and dielectric loss temperature spectrum of $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ ceramic sample after heat treatment at different temperatures and 1 kHz

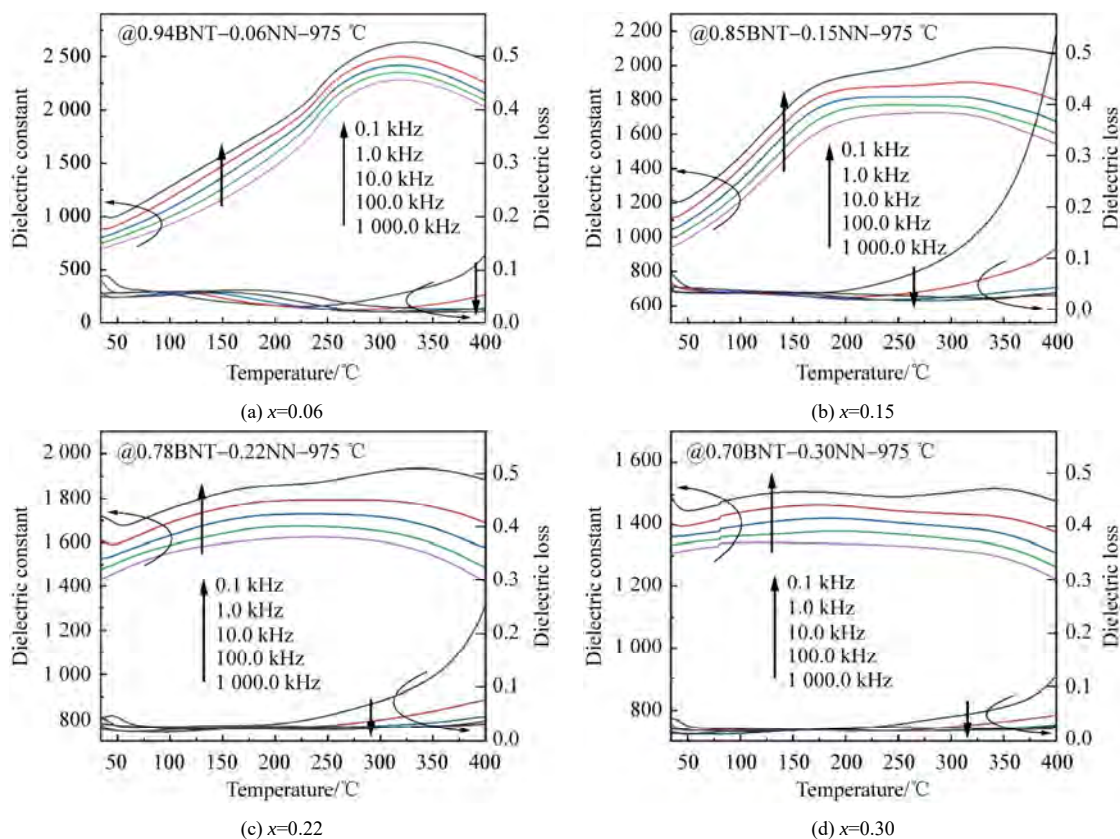


图 7 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷样品在 975 °C 热处理后不同测试频率下的介电常数以及介电损耗温谱

Fig. 7 Dielectric constant and dielectric loss temperature spectrum of $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ ceramic sample after heat treatment at 975 °C at different test frequencies

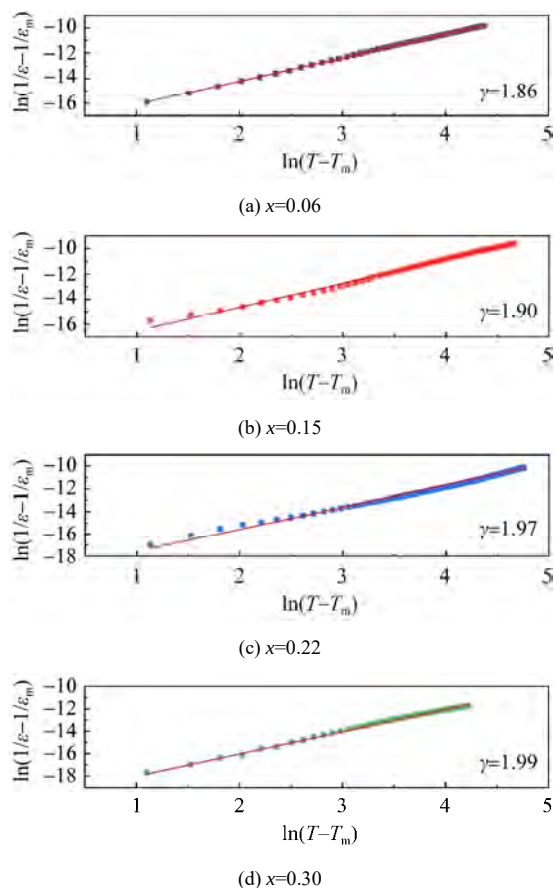


图 8 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷经过 $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后样品的 $\ln(T-T_m)-\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_m)$ 拟合曲线

Fig. 8 $\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_m)$ as a function of $\ln(T-T_m)$ for $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ ceramics heat treated under $975\text{ }^{\circ}\text{C}$

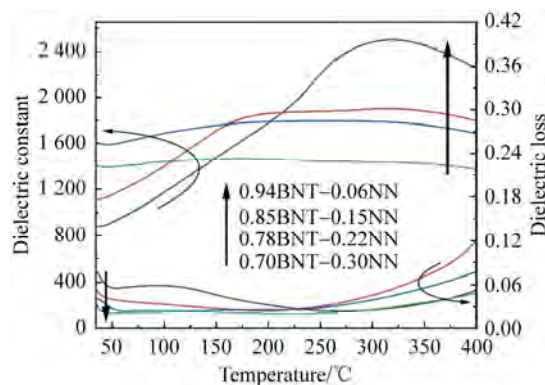
后样品的 $\ln(T-T_m)-\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_m)$ 拟合曲线。对不同组分 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷样品进行修正的 Curie—Weiss 拟合, 得到弛豫因子。由图 8 可见, 随着 NN 含量的增加, 弛豫因子逐渐增大, 弛豫特性不断增强, 与介电温谱、电滞回线等结果相吻合。

图 9 为 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷经过 $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后随温度变化的介温曲线和容温变化率曲线。由图 9 可见, 冷烧后的介电温谱与传统烧结类似^[23], 结合上述铁电性能的结果, 表明通过冷烧结可以成功制备出 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷。对于 $0.94\text{BNT}-0.06\text{NN}$ 陶瓷, 随着温度的升高, 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处介电常数幅度变化较大, 出现明显的介电异常, 对应于铁电 R 相到反铁电 T 相的相变温度 (T_{RT})。随着 NN 掺杂量的增加, T_{RT} 下降, 逐渐降至室温以下。得益于 T_{RT} 温度的下降以及 NN 引入带来的弛豫性增强, 当 $x>0.15$ 后, $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷样品的介电常数表现出良好的温度稳定性。以 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为参考温度, 计算了 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷的电容温度系数 [TCC, 式 (1)] 来表征该陶瓷样品的介电常数温度稳定性, 结果

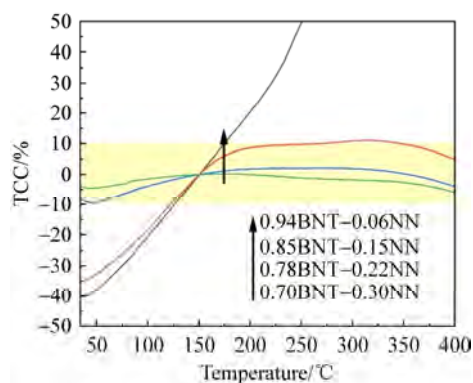
见图 9b。

$$\text{TCC} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{150\text{ }^{\circ}\text{C}}}{\varepsilon_{150\text{ }^{\circ}\text{C}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ε 为陶瓷在测试温度下的介电常数; $\varepsilon_{150\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 为陶瓷在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下的介电常数。由图 9b 可见, 随着 NN 含量的增加, $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷介电常数的温度稳定性逐渐提升, $x=0.22$ 的陶瓷样品满足在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超宽温度范围内介电常数的变化率小于 $\pm 10\%$, 并且 $x=0.22$ 的样品室温介电常数高达 $1\,600$ 。 $x=0.3$ 的样品更是在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超宽温度范围内介电常数的变化率小于 $\pm 6\%$, 同时在整个温度范围内介电损耗均小于 5% , 非常有利于用于温度稳定性要求较高的陶瓷电容器中, 这说明, 通过冷烧结制备的 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷, 可以有效抑制 Bi、Na 等元素的挥发, 从而控制陶瓷在高温端的损耗, 更加有利于实际应用。



(a) The temperature-dependent dielectric constant and loss



(b) The temperature coefficient of capacitance (TCC)

图 9 $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ 陶瓷经过 $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后随温度变化的介温曲线和容温变化率曲线

Fig. 9 Temperature-dependent dielectric constant and loss and corresponding TCC curves of $(1-x)\text{BNT}-x\text{NN}$ ceramics after heat treatment at $975\text{ }^{\circ}\text{C}$

图 10 为 $0.7\text{BNT}-0.3\text{NN}$ 陶瓷经过 $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后的 EPMA 分析结果。由图 10a 可见, 背散射图样

中衬度较为均一, 结合图 10b 和图 10c 的 Bi、Na 等元素的分布可以看出, 0.7BNT-0.3NN 陶瓷样品的元素分布基本均匀, 没有成分的聚集。说明冷烧后样品元素扩散相对均匀, 没有成分的偏析, 不会造成 Bi、Na 等元素的大量挥发, 有利于铁电和介电性能的提升。而传统烧结温度高达 1 200 °C, 容易造成 Bi、Na 等元素的挥发, 这说明冷烧结不仅可以作为功能陶瓷低能耗烧结的方法, 而且更加适用于有挥发性元素陶瓷体系的烧结。

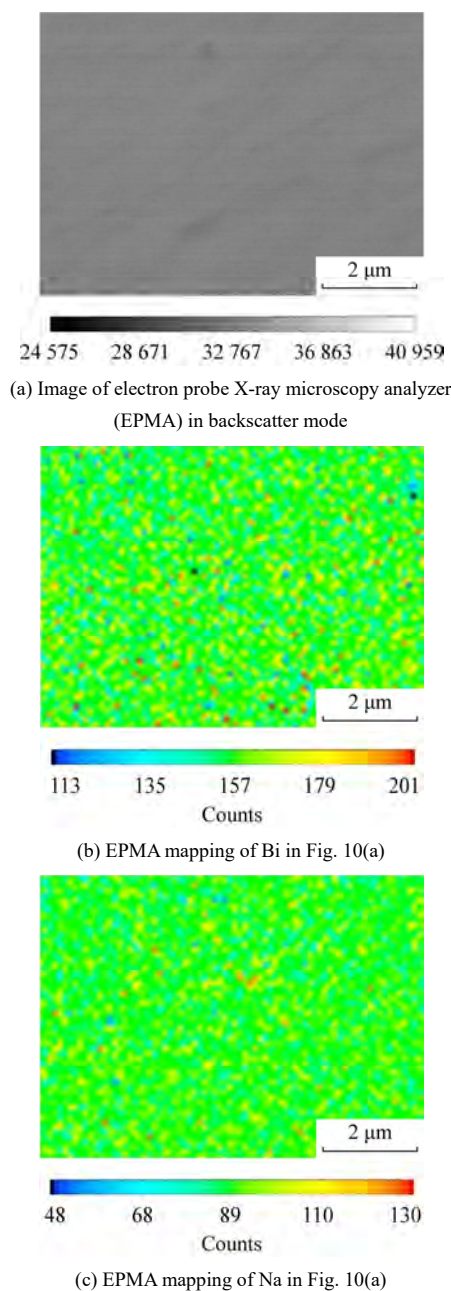


图 10 0.7BNT-0.3NN 陶瓷经过 975 °C 热处理后的 EPMA 分析结果

Fig. 10 EPMA analysis of 0.7BNT-0.3NN ceramics heat treated at 975 °C

3 结论

1) 通过冷烧结配合合适的热处理工艺可以得到纯钙钛矿相的致密 $(1-x)$ BNT- x NN 陶瓷。XRD 结果表明, 冷烧结后出现低结晶度的反应中间相。经过热处理后, 非晶相转变为晶相, 结晶度提高, 得到单一钙钛矿相的致密陶瓷。EPMA 分析说明冷烧结经热处理后的样品元素扩散均匀, 没有成分的偏析。

2) 随着 NN 含量的增加, $(1-x)$ BNT- x NN 陶瓷的 R、T 相变温度逐渐降低, 弛豫特性不断增强。当 NN 含量增加时, $(1-x)$ BNT- x NN 陶瓷的剩余极化和极化电场滞后性的大幅下降, 弛豫因子逐渐增加, R、T 相变对应的介温峰变得平坦。

3) 通过冷烧结工艺有效控制 Bi、Na 等元素的挥发, 使得 $(1-x)$ BNT- x NN 陶瓷获得良好的介电性能。0.78BNT-0.22NN 陶瓷样品介电常数在 25 °C 至 400 °C 超宽温度范围内的变化率小于 $\pm 10\%$, 并且室温介电常数高达 1 600。0.7BNT-0.3NN 陶瓷样品更是在 25 °C 至 400 °C 超宽温度范围内介电常数的变化率小于 $\pm 6\%$, 同时介电损耗小于 5%, 非常适合用于温度稳定性要求较高的陶瓷电容器中。

这表明, 冷烧结不仅可以大幅降低陶瓷烧结温度, 达到高效、节能的目的, 同时还可以有效抑制元素的挥发, 更加适用于含有挥发性元素陶瓷体系的烧结, 提升陶瓷的性能。

参考文献:

- [1] ZHU C Q, CAI Z M, CAO X H, et al. High-dielectric-constant nanograin BaTiO₃-based ceramics for ultra-thin layer multilayer ceramic capacitors via grain grading engineering[J]. Adv Powder Mater, 2022, 1(3): 100029.
- [2] QI H, XIE A W, ZUO R Z. Local structure engineered lead-free ferroic dielectrics for superior energy-storage capacitors: a review[J]. Energy Storage Mater, 2022, 45: 541-567.
- [3] ZHAO P Y, CAI Z M, WU L W, et al. Perspectives and challenges for lead-free energy-storage multilayer ceramic capacitors[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(6): 1153-1193.
- [4] 杜金花, 李雍, 孙宁宁, 等. 无机电介质材料储能行为研究现状[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(3): 608-624.
- [5] DU Jinhua, LI Yong, SUN Ningning, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(3): 608-624.
- [6] ZHANG X T, ZHAO L L, LIU L W, et al. Interface and defect modulation via a core-shell design in (Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃@La₂O₃)-(SrSn_{0.2}Ti_{0.8}O₃@La₂O₃)-Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ composite ceramics for wide-temperature energy storage capacitors[J]. Chem Eng J, 2022, 435: 135061.
- [7] WANG W, ZHANG L Y, YANG Y L, et al. Enhancing energy storage performance in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-based lead-free relaxor ferroelectric

- ceramics along a stepwise optimization route[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(6): 2641–2651.
- [7] 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. *J Inorg Mater* (in Chinese), 2022, 37(6): 603–610.
- [8] YAO F Z, YUAN Q B, WANG Q, et al. Multiscale structural engineering of dielectric ceramics for energy storage applications: from bulk to thin films[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(33): 17165–17184.
- [9] LI D X, ZENG X J, LI Z P, et al. Progress and perspectives in dielectric energy storage ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(4): 675–703.
- [10] YANG Z T, DU H L, JIN L, et al. High-performance lead-free bulk ceramics for electrical energy storage applications: design strategies and challenges[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(34): 18026–18085.
- [11] LI Y M, CHEN W, ZHOU J, et al. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 ceramics[J]. *Mater Sci Eng B*, 2004, 112(1): 5–9.
- [12] WU C C, YANG C F. Effects of NaNbO_3 concentration on the relaxor and dielectric properties of the lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(44): 9097–9103.
- [13] XU Q, SONG Z, TANG W L, et al. Ultra-wide temperature stable dielectrics based on $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 system[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(10): 3119–3126.
- [14] BRIDGER K, COOKE A V, SCHULZE W A. High-temperature dielectric materials and capacitors made therefrom: US7697263[P]. 2010–04–13.
- [15] YANG H, CAI Z M, ZHU C Q, et al. Ultra-high energy storage performance in BNT-based ferroelectric ceramics with simultaneously enhanced polarization and breakdown strength[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, 10(28): 9176–9183.
- [16] GUO H Z, BAKER A, GUO J, et al. Cold sintering process: A novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(11): 3489–3507.
- [17] GALOTTA A, SGLAVO V M. The cold sintering process: a review on processing features, densification mechanisms and perspectives[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(16): 1–17.
- [18] GUO H Z, GUO J, BAKER A, et al. Hydrothermal-assisted cold sintering process: a new guidance for low-temperature ceramic sintering[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(32): 20909–20915.
- [19] GUO J, FLOYD R, LOWUM S, et al. Cold sintering: progress, challenges, and future opportunities[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2019, 49: 275–295.
- [20] GUO J, GUO H Z, BAKER A L, et al. Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(38): 11457–11461.
- [21] HUANG H Q, TANG J, LIU J. Preparation of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics by hydrothermal-assisted cold sintering[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(6): 6753–6758.
- [22] TANG X Y, LUO N N, FENG Q, et al. Microstructure and electrical property of NaNbO_3 ceramics prepared by cold sintering process assisted post-heat-treatment[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 877: 160284.
- [23] QI H, ZUO R Z. Linear-like lead-free relaxor antiferroelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 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.
- [24] JOSEPH J, DU Y M, CHENG Z X, et al. Low temperature sintering lead-free dielectric $x\text{BiScO}_3$ -(1-x) BaTiO_3 for energy storage applications[J]. *EcoMat*, 2023, 5(5): 12331.

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※



蔡子明, 2020 年 6 月毕业于清华大学材料科学与工程专业, 获工学博士学位。现任中国矿业大学材料与物理学院副教授、硕士生导师。主持国家自然科学基金项目、清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放课题等项目, 入选江苏省双创博士、江苏省科技副总项目。参与撰写论著 2 部、在国内外期刊上发表文章 50 余篇、申请专利 10 余项。主要研究方向为储能电介质陶瓷材料与器件, 电介质材料多尺度仿真、复合电介质材料等。