

稀土离子 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡玻璃陶瓷储能性能

王 娇, 汪 庆, 王 远, 孙 兴, 郝好山, 刘少辉

(河南工程学院材料工程学院, 郑州 451191)

摘 要: 高功率密度、高能量密度玻璃陶瓷电介质材料在小型化、轻量化、集成化脉冲功率器件领域具有重要的应用价值。通过高温熔融结合温度控制结晶工艺制备出不同 La^{3+} 掺杂量铌酸锶钡基玻璃陶瓷。测试结果表明: 稀土离子 La^{3+} 掺杂可以提高玻璃陶瓷的结晶度与钨青铜结构 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 相含量, 从而提高了铌酸锶钡基玻璃陶瓷的相对介电常数, La^{3+} 掺杂铌酸锶钡玻璃陶瓷具有出色的温度稳定性和较低的损耗。稀土离子 La^{3+} 掺杂可以改善铌酸锶钡基玻璃陶瓷的微观结构同时降低玻璃陶瓷的界面激活能, 从而提升玻璃陶瓷的耐击穿场强。对于 La^{3+} 掺杂的摩尔分数为 1.0% 时, 玻璃陶瓷的耐击穿场强达到了 1 458 kV/cm, 其相应的介电常数为 96.3, 最高的储能密度达到 9.36 J/cm³, 是未掺杂铌酸锶钡玻璃陶瓷的能量密度 2.25 倍。该研究对开发高储能密度玻璃陶瓷提供了一种实验思路。

关键词: 铌酸锶钡; 玻璃陶瓷; 储能性能; 介电性能; 微观结构

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1310-10

网络出版时间: 2024-03-09



电介质电容器具有超快充放电速率、高功率密度、高工作电压和超低损耗等优点, 广泛应用于新能源汽车逆变器、5G 通讯基站电源和高压输电交直流转换的智能配电网络等重要的电力储能设备^[1-7]。但目前电介质电容器的储能密度比电化学储能器件(例如双层超级电容器和锂电池)的储能密度低至少 1 个数量级。例如目前商用聚合物电容器的材料为双向拉伸聚丙烯薄膜, 其储能密度仅为 1~2 J/cm³。电子设备器件小型化、高功率化的发展对新一代介电电容器提出了更高的要求, 迫切需求高储能密度、高功率密度的电介质储能材料。介电玻璃陶瓷是具有陶瓷相和玻璃相的复合材料^[8-12]。通过高温熔化和受控结晶, 陶瓷相可以均匀地散布在致密的玻璃基质上而没有缺陷。这种介电玻璃陶瓷在高温熔化后具有低孔隙率、一致的晶粒尺寸和优异的密度, 从而显著改善了玻璃陶瓷微观结构并提高了其耐击穿场强。此外, 可控结晶技术可以有效地控制晶体生长, 从而提高介电性能并降低介电损耗。

目前铌酸锶钡基玻璃陶瓷材料中经常析出低介

电常数相的硅酸盐晶相, 同时有晶粒团聚的现象发生等, 这些现象不利于玻璃陶瓷介质材料储能性能的提升。为了改善玻璃陶瓷介质材料中存在的问题, 采用添加剂是一种有效的改性策略, 经常采用的添加剂一般分为稀土氧化物、过渡金属氧化物、氟化物等。稀土氧化物添加到玻璃陶瓷介质材料中主要起到了提高介质材料击穿场强的作用, 同时稀土氧化物对晶胞参数和晶体结构均有影响。Yang 等^[13]利用稀土氧化物 Gd_2O_3 掺杂提升 $\text{BaO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 玻璃陶瓷介电性能。研究结果表明, 当 Gd_2O_3 掺杂比例为 1% (摩尔分数), 获得介电常数达 349 和耐击穿场强为 561.6 kV/cm 铌酸钡钠玻璃陶瓷。Tian 等^[14]研究了 Lu_2O_3 掺杂铌酸盐玻璃陶瓷, 研究表明当稀土氧化物 Lu_2O_3 掺杂量可以改善铌酸盐玻璃陶瓷的耐击穿性能, 当 Lu_2O_3 掺杂比例为 3% (摩尔分数) 时, 铌酸盐玻璃陶瓷的最大耐击穿场强达 472 kV/cm。以上研究结果证明利用稀土氧化物掺杂可以显著改善玻璃陶瓷介电性能、储能性能。而稀土元素 La^{3+} 具有独特的 4f 电子层结构, 离子半

收稿日期: 2023-08-31。 修订日期: 2023-12-18。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51902088); 河南省高校科技创新人才项目(21HASTIT014); 河南省优秀青年基金项目(212300410031); 河南省科技攻关计划项目(222102240004, 232102230022)。

第一作者: 王 娇(1985—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 刘少辉(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-08-31. Revised date: 2023-12-18.

First author: WANG Jiao (1985—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wangjiao_1203@163.com

Correspondent author: LIU Shaohui (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: qqliushaohui@163.com

径大, 配位数高等特点, 稀土 La^{3+} 元素掺杂对玻璃陶瓷的相结构、介电性能、储能性能等有重要的影响, 因而稀土元素 La^{3+} 掺杂有望提高玻璃陶瓷的储能性能。

近年来, 开发高储能性能玻璃陶瓷研究方面已取得了较大的进展^[8, 15-17]。但高储能性能玻璃陶瓷研发仍然面临诸多挑战。稀土元素 La^{3+} 掺杂影响铌酸盐玻璃陶瓷玻璃成分、晶粒结构和储能性能的微观机制尚不清楚, 稀土元素 La^{3+} 掺杂对铌酸盐玻璃陶瓷介电性能、耐击穿性能、储能性能的影响机理还有待进一步研究。本工作通过高温熔融结合温度控制结晶工艺制备出不同 La^{3+} 掺杂量铌酸锶钡基玻璃陶瓷, 研究不同 La^{3+} 掺杂量对铌酸锶钡玻璃陶瓷相结构、微观形貌、介电储能性能的影响。

1 实验

1.1 玻璃陶瓷材料的制备

以高纯 SrO [纯度>99.90% (质量分数, 下同)]、 BaO (纯度>99.90%)、 Nb_2O_5 (纯度>99.99%)、 SiO_2 (纯度>99.99%)、 Al_2O_3 (纯度>99.90%)、 B_2O_3 (纯度>99.9%) 和 La_2O_3 (纯度>99.99%) 为原料, 以上原料购自国药集团化学试剂有限公司。

不同摩尔分数的 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷制备工艺为: 在铌酸锶钡玻璃陶瓷(其组成为 $20\text{SrO}-20\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-33.5\text{SiO}_2-5\text{Al}_2\text{O}_3-1.5\text{B}_2\text{O}_3$) 的基础上按摩尔比掺杂不同摩尔分数的 La^{3+} 元素, 掺杂量分别为 0.5%、1.0%、1.5%, 按照化学计量比称取所有原料, 并利用球磨机进行均匀混合, 将充分混合的原料置于高温玻璃炉中, 玻璃熔融温度为 1550°C , 保温 2.5 h, 将均匀的熔体快速浇铸到预热的金属模具得到块状玻璃, 并在 650°C 的条件下保温 3 h, 以消除残余应力。随后将透明的大玻璃块切割成 $1.5\text{ mm}\times 6.0\text{ mm}\times 6.0\text{ mm}$ 玻璃薄片, 最后在 1100°C 保温 3 h, 冷却后可得到不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂的铌酸锶钡基玻璃陶瓷。

1.2 玻璃陶瓷的表征

利用德国 Broker 公司生产的 D8 Advanced 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷的相结构和含量, 采用荷兰飞利浦公司生产的 XL30-FEG 型扫描电子显微镜(SEM)观察铌酸锶钡基玻璃陶瓷的晶粒尺寸及微观形貌。利用 Archimedes 排水法测试铌酸锶钡基玻璃陶瓷的密度。为了清楚地观察玻璃陶瓷的晶粒分布, 首先对铌酸锶钡玻璃陶瓷进行抛光, 之后用 HF 溶液蚀刻,

以去除陶瓷晶粒之间的玻璃基体。通过美国 Keysight Technologies 公司生产的 E4980A 型 LCR 测量仪测试不同温度下铌酸锶钡基玻璃陶瓷的介电常数和介电损耗。采用南京恩泰电子仪器生产的 ET2671B 型耐击穿测试设备评价铌酸锶钡基玻璃陶瓷的耐击穿场强, 进行耐击穿测试的玻璃陶瓷通过打磨和抛光直到厚度达到 $70\text{ }\mu\text{m}$, 然后溅射直径为 1 mm 的金电极, 电压上升速率为 200 V/s 。采用美国 Radiant 公司生产的 Premier-II 型铁电测试仪测试铌酸锶钡基玻璃陶瓷的 $P-E$ 极化曲线。

2 结果与讨论

图 1a 为不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可见, 不同 La^{3+} 掺杂量铌酸锶钡基玻璃陶瓷中析出了钨青铜结构的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 主晶相和钡长石相的 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, 并没有发现 La 元素相关衍射峰。并且随着 La^{3+} 掺杂量由 0% 增加到 1.5%, 铌酸锶钡基玻璃陶瓷的衍射峰的峰型并没有发生变化, 表明较低 La^{3+} 掺杂量铌酸锶钡基玻璃陶瓷中没有生成其他的新相。图 1b 为铌酸锶钡基玻璃陶瓷衍射峰的局部放大图, 对比不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷峰位, 发现随着 La^{3+} 掺杂量的增加, 铌酸锶钡基玻璃陶瓷使结晶相的峰位向高衍射角发生了轻微地偏移。根据晶体衍射的 Bragg 公式 $2d \sin \theta = \lambda$ 可知, 衍射角 θ 变大, 晶面间距 d 变小。通过比较 La^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 半径, La^{3+} 的离子半径小于 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 的离子半径, 当 La^{3+} 进入铌酸锶钡钨青铜结构中并且占据 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 位置时, 会使铌酸锶钡钨青铜结构的晶胞参数变小^[18-20]。同时利用 Jade 软件计算了不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂的铌酸锶钡基玻璃陶瓷晶胞参数, 数据结果见图 1c。由图 1c 可见, 随着 La^{3+} 掺杂量的增加, 钨青铜结构的铌酸锶钡玻璃陶瓷晶胞参数体积从 0.602 nm^3 减小到 0.597 nm^3 , 晶胞参数的计算结果与上述分析结果吻合, 同样证明将较低 La^{3+} 掺杂量下, La^{3+} 进入到铌酸锶钡晶格之中。同时计算了不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂的铌酸锶钡基玻璃陶瓷相结晶度, 铌酸锶钡基玻璃陶瓷结晶度是指玻璃陶瓷中析出的陶瓷相所占的比例。采用 Jade 软件分别计算铌酸锶钡基玻璃陶瓷出玻璃非晶相和陶瓷晶相的衍射峰面积^[12], 玻璃陶瓷的结晶度=(陶瓷相衍射峰面积/总衍射峰面积) $\times 100\%$, 从而得到不同 La^{3+} 掺杂量铌酸锶钡基玻璃陶瓷结晶度。铌酸锶钡基玻璃陶瓷的结晶度随着 La^{3+} 掺杂量增加呈现先增加后减小趋势。

未掺杂的铌酸锶钡玻璃陶瓷的结晶度为 81.9%，而 La^{3+} 掺杂为 1.0% 时，铌酸锶钡基玻璃陶瓷的结晶度为 87.7%。陶瓷相和相含量对铌酸锶钡玻璃陶瓷介电性能有重要影响。用软件对不同 La^{3+} 掺杂量铌酸锶钡玻璃陶瓷 XRD 结果进行了精修计算，图 1d 为 La^{3+}

掺杂量为 1.0% 铌酸锶钡玻璃陶瓷的精修结果。铌酸锶钡玻璃陶瓷的精修结果见表 1。值得注意的是，随着 La^{3+} 掺杂量的增加，具有高介电常数的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 相的相对比例先增加，然后降低，而具有低介电系数的 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相的相对比率降低。

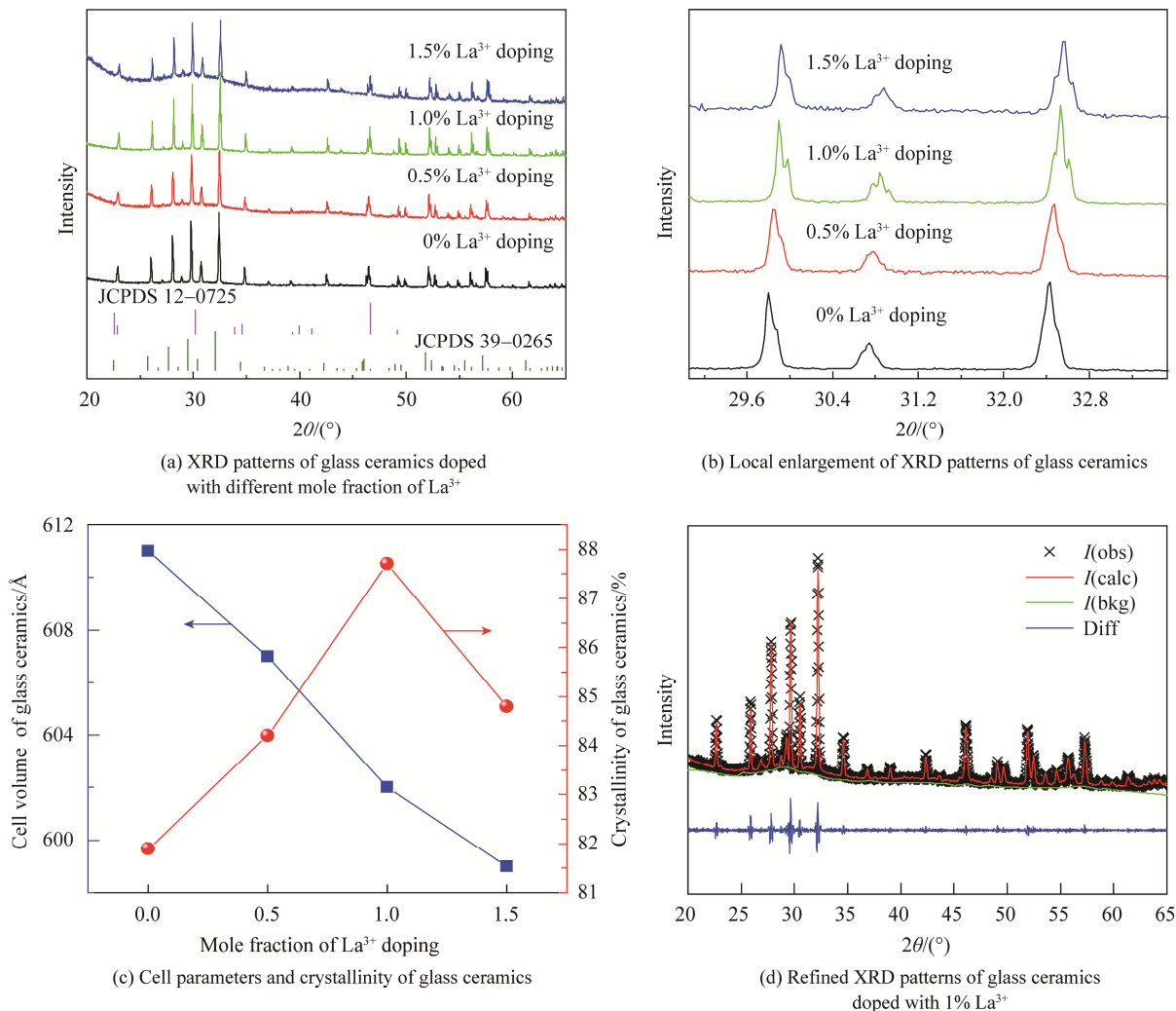


图 1 铌酸锶钡玻璃陶瓷的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of strontium barium niobate glass ceramics

表 1 不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡玻璃陶瓷的精修结果
Table 1 Refinement results of La^{3+} doped strontium barium niobate glass ceramics

Mole fraction of $\text{La}^{3+}/\%$	Mass fraction of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\%$	Mass fraction of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8/\%$	$R_p/\%$
0	55.7	44.3	12.43
0.5	67.8	32.2	12.14
1.0	82.2	17.8	11.37
1.5	76.4	23.6	11.23

R_p is residual factor.

玻璃陶瓷的微观形貌对其介电、耐击穿性能均具有较大的影响。图 2 为不同摩尔分数的 La^{3+}

掺杂的铌酸锶钡基玻璃陶瓷表面的 SEM 照片。由图 2 可见，未掺杂铌酸锶钡玻璃陶瓷可明显看到陶瓷颗粒团聚簇。而随着 La^{3+} 的摩尔分数增加从 0 增加到 1.0%，铌酸锶钡玻璃陶瓷的晶粒变得更加均匀，其为微观结构变得更加致密。而随着 La^{3+} 掺杂量的进一步提升(从 1.0% 到 1.5%)，铌酸锶钡玻璃陶瓷中出现了较多的颗粒团聚和疏松多孔的微观结构。以上结果表明少量(0.5%~1.0%)的 La^{3+} 掺杂可以改善铌酸锶钡玻璃陶瓷微观结构，然而过量的 La^{3+} 掺杂容易引起晶粒的团聚，破坏玻璃陶瓷均匀的微观结构。

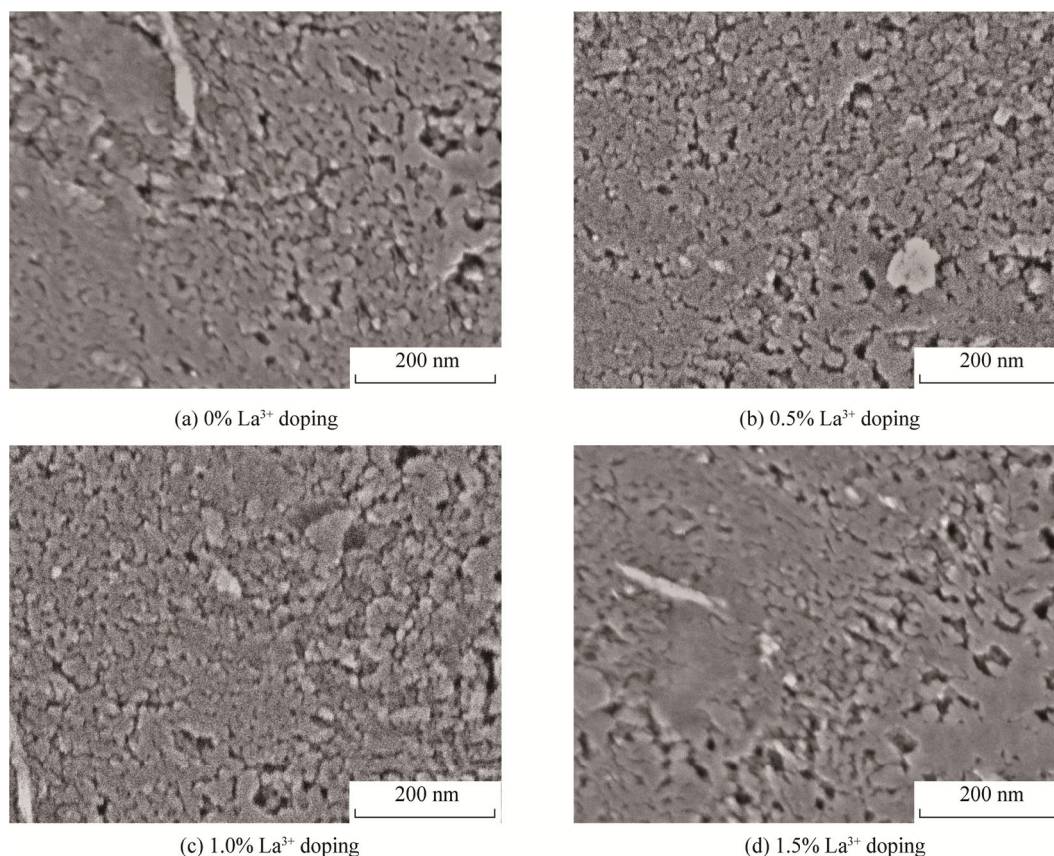
图 2 不同 La^{3+} 掺杂量铌酸锶钡基玻璃陶瓷的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of barium strontium niobate glass ceramics with different mole fraction of La^{3+} doping

图 3 为不同 La^{3+} 掺杂量的铌酸锶钡基玻璃陶瓷的密度。测试结果表明随着 La^{3+} 掺杂摩尔分数从 0% 逐渐增加到 1.5% 铌酸锶钡基玻璃陶瓷的密度从 4.02 g/cm^3 逐渐增加到 4.15 g/cm^3 , 随着 La^{3+} 掺杂的摩尔分数继续增加, 铌酸锶钡基玻璃陶瓷的密度逐渐降低。玻璃陶瓷密度增加可归因于适量的 La^{3+} 掺杂有利于消除微晶玻璃中的气泡, 玻璃陶瓷致密度增加, 从而提升了玻璃陶瓷的体积密度。

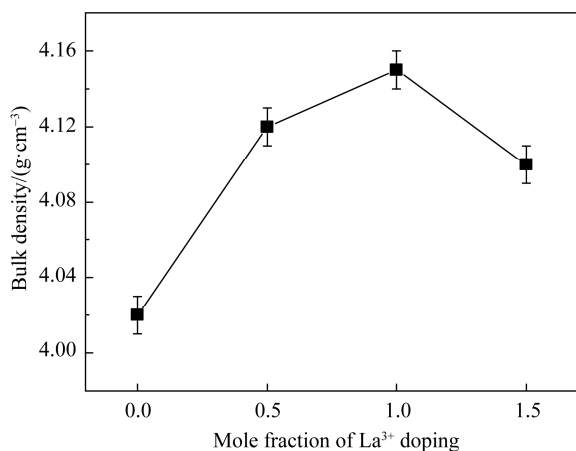


图 3 不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂的铌酸锶钡基玻璃陶瓷的密度
Fig. 3 Density of barium strontium niobate glass ceramics with different mole fraction of La^{3+} doping

图 4 为不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡玻璃陶瓷介电常数和损耗随温度变化关系曲线, 测试频率为 100 kHz , 温度测试范围为 $-60 \sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由图 4 可见, 不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷的介电常数在 $-60 \sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度测试范围内保持很好的稳定性, 这是因为其 Curie 温度均在 $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 因此不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡玻璃陶瓷在 $-60 \sim 110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内均表现顺电相行为, 介电性能具有良好的温度稳定性。当 La^{3+} 掺杂摩尔分数为 0.5%、1.0%、1.5% 时, 铌酸锶钡玻璃陶瓷室温介电常数分别为 76.3、96.3、88.1, 均大于未掺杂的铌酸锶钡玻璃陶瓷介电常数 65.7。随 La^{3+} 掺杂量的增加铌酸锶钡基玻璃陶瓷介电常数呈现出先增加后降低的趋势。玻璃陶瓷介电常数的改善的原因主要可能有以下 2 方面: 1) 少量 La^{3+} 进入铌酸锶钡基玻璃陶瓷的钨青铜结构晶相中取代 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 可以提升玻璃陶瓷的介电极化性^[18], 从而改善了玻璃陶瓷的介电常数; 2) 随着 La^{3+} 掺杂量的增加, 铌酸锶钡基玻璃陶瓷的结晶度从 81.9% 先增加到 87.7% 之后又降低到 84.8%, 这表明少量的 La^{3+} 掺杂可以促进铌酸锶钡基玻璃陶瓷结晶, 促进高介电常数陶瓷相 $\text{Ba}_{0.27}\text{Sr}_{0.73}\text{Nb}_2\text{O}_{5.78}$ 从铌酸锶钡基玻璃陶瓷中析出^[21]。

高介电常数的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 陶瓷相析出比例越高, 其介电常数就越高^[22]。不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷的介电损耗均低于 0.015, 同时室温条件下铌酸锶钡基玻璃陶瓷介电损耗随着 La^{3+} 掺杂量的逐渐增加而逐渐降低, 这归因于几乎无缺陷的玻璃基体和铌酸锶钡基玻璃陶瓷逐渐致密均匀的微观结构。

利用 Lichtenecker 经验公式对玻璃陶瓷的介电常数进行了拟合^[15]:

$$\ln \varepsilon = V_1 \ln \varepsilon_1 + V_2 \ln \varepsilon_2 + V_3 \ln \varepsilon_3 \quad (1)$$

式中: φ_1 、 φ_2 和 φ_3 分别为精修而得的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和玻璃基体的体积分; ε_1 、 ε_2 和 ε_3 分别为 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和玻璃基体的介电常数值。 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 介电常数取值为 400, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的介电常数取值为 8, 玻璃基体介电常数取值为 6。由图 5 拟合结果可见, 玻璃陶瓷介电常数的模拟结果与实验结果变化趋势具有有较好的一致性, 但两者仍有一部分差异, 此现象主要是因为玻璃陶瓷内陶瓷相与玻璃基体相互作用导致的。

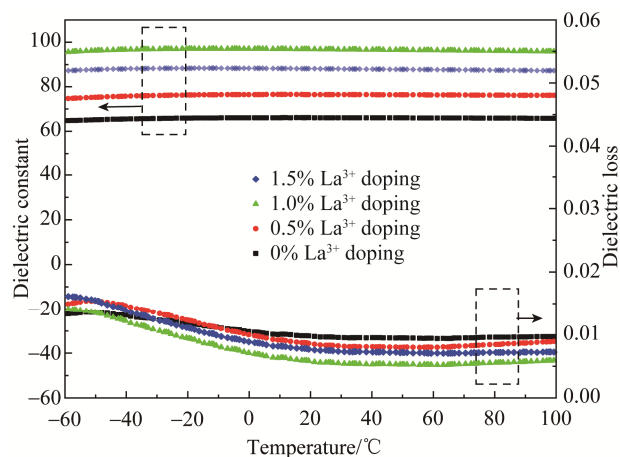


图 4 不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷介电常数和损耗随温度变化关系曲线

Fig. 4 Temperature dependence dielectric constant and loss of La^{3+} doped strontium barium niobate glass ceramics

同时测试了不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶 100 kHz 频率下 420~480 °C 温度范围内的介电性能, 测试结果见图 6。对比高温测试条件下与常温测试条件下 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷的介电常数与损耗测试结果, 高温条件下 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷的介电常数与介电损耗均高于常温下材料的介电性能。高温条件下 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷的介电常数与介电损耗均高于常温下材料的介电性能, 这种现象可以归因于玻璃陶瓷材料的高温介电弛豫。引起介电弛豫的机制主要有

Maxwell-Wagner 空间电荷、偶极子极化、畴壁弛豫等, 而 Maxwell-Wagner 空间电荷与载流子的传导密切相关。由于当离子半径较小的 La^{3+} 进入铌酸锶钡青铜结构中并且占据 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 位置时, 促使铌酸锶钡玻璃陶瓷引起晶格畸变与位错缺陷, 产生氧空位。而在高温测试过程中, 玻璃陶瓷内的氧空位热运动剧烈, 同时由氧空位引起的短程跳跃离子变得更加明显, 导致玻璃陶瓷高温测试过程中弛豫现象明显。

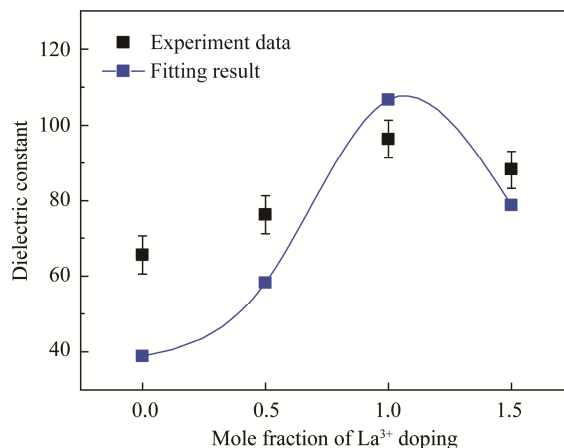


图 5 室温条件下不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷 100 kHz 介电常数的实验与模拟值

Fig. 5 Experimental and simulation dielectric constant of strontium barium niobate glass ceramics doped with different mole fraction of La^{3+} under room temperature conditions at 100 kHz

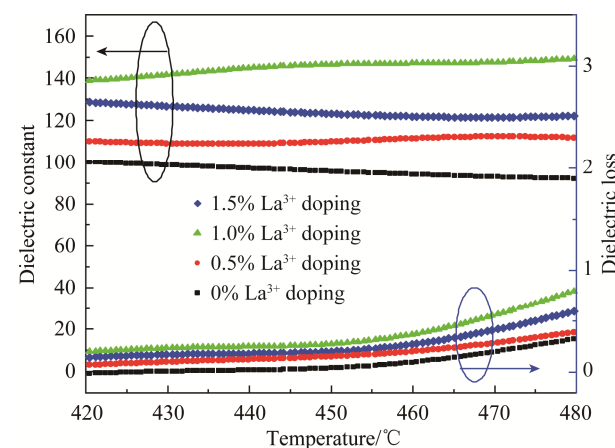


图 6 频率为 100 kHz, 铌酸锶钡基玻璃陶瓷在 420~480 °C 温度范围内介电常数和损耗关系曲线

Fig. 6 Dielectric constant and loss relationship of strontium barium niobate glass ceramics with a frequency of 100 kHz in the temperature range of 420~480 °C

耐击穿性能也是影响玻璃陶瓷电介质材料实际应用的一个重要因素。采用 Weibull 分布来分析玻璃陶瓷电介质材料的耐击穿场强, 图 7 为不同 La^{3+}

掺杂量铌酸锶钡基玻璃陶瓷的击穿场强的 Weibull 分布图, 对于 La^{3+} 掺杂摩尔分数分别为 0%、0.5%、1.0%、1.5% 时, 铌酸锶钡玻璃陶瓷的 Weibull 分布的形状参数(β)分别为 15.0、39.0、15.5、54.1, 均大于 8, 结果表明得到的玻璃陶瓷耐击穿场强具有良好的可靠性。铌酸锶钡基玻璃陶瓷的耐击穿场强随着 La^{3+} 掺杂量增加呈现出先增加后降低的趋势。未掺杂铌酸锶钡玻璃陶瓷耐击穿场强为 1 125 kV/cm, La^{3+} 掺杂摩尔分数为 0.5%、1.0%、1.5% 的铌酸锶钡玻璃陶瓷的耐击穿场强分别为 1 205、1 458、1 337 kV/cm。

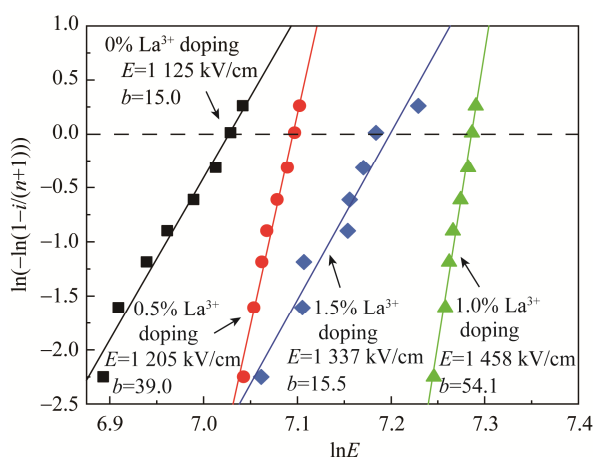


图 7 不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷耐击穿场强的 Weibull 分布图

Fig. 7 Weibull distribution of breakdown strength of La^{3+} doped strontium barium niobate glass ceramics

为了解释不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂对铌酸锶钡玻璃陶瓷耐击穿性能的影响, 对玻璃陶瓷进行阻抗测试。铌酸锶钡玻璃陶瓷中玻璃基体与铌酸锶钡陶瓷相两者介电常数、电导率存在较大的差异, 当施加一定的工作电场时, 玻璃基体和铌酸锶钡陶瓷相两者界面会积聚一定量的空间电荷, 界面空间电荷对其耐击穿场强将产生重要影响。为了研究激活能与耐击穿场强的关系, 通过对玻璃陶瓷进行阻抗谱测试, 计算出激活能 E_a 的值。阻抗谱测试温度设为 420~480 $^{\circ}\text{C}$, 每间隔 20 $^{\circ}\text{C}$ 测试 1 次, 从而得到不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂对铌酸锶钡玻璃陶瓷 Cole-Cole 图。图 8a 为不同测试温度下 La^{3+} 掺杂量为 1% 铌酸锶钡玻璃陶瓷的阻抗虚部随频率的变化。随着测试温度的增加, 阻抗虚部峰值对应的频率向高频移动。 τ 与阻抗谱测试频率有关, 可以使用式(2)计算:

$$\tau = 1/\omega_{\max} = 1/2\pi f_{\max} \quad (2)$$

其中: $f_{\max}$ 代表阻抗虚部峰值对应的频率。图 8b 为 La^{3+} 掺杂摩尔分数为 1% 铌酸锶钡玻璃陶瓷的

Cole-Cole 图, 当测试温度低于 420 $^{\circ}\text{C}$ 时, 铌酸锶钡玻璃陶瓷由于其自身电阻较大不能形成半圆, 随着测试温度不断升高, 铌酸锶钡玻璃陶瓷的电阻逐渐减小, 其 Cole-Cole 图半径也逐渐减小。这主要是因为一方面随着测试温度的不断升高, 玻璃陶瓷内空间电荷被大量释放, 同时更多的氧空位被逐步激活, 玻璃陶瓷中氧空位浓度、迁移速率都将提高, 因而铌酸锶钡基玻璃陶瓷阻抗随测试温度的升高而逐渐降低。另一方面因为铌酸锶钡玻璃陶瓷中玻璃基体与铌酸锶钡陶瓷相的大量界面存在, 在界面处产生明显的 Maxwell-Wagner 界面弛豫效应。玻璃陶瓷材料内界面弛豫主要与氧空位传导机制密切相关, 玻璃陶瓷材料内氧空位将沿着晶界和穿过晶粒迁移运动, 将在晶粒和晶界处产生等效电阻和等效电容。低频弛豫主要归因于铌酸锶钡基玻璃陶瓷中晶界的贡献, 而高频弛豫主要归因于铌酸锶钡基玻璃陶瓷中晶粒^[23]。为了进一步研究玻璃陶瓷内的界面弛豫现象, 利用 Z-view 软件对不同摩尔分数 La^{3+} 的铌酸锶钡基玻璃陶瓷复阻抗数据进行了拟合, 通过采用等效并联电路模型拟合出铌酸锶钡基玻璃陶瓷内晶粒和晶界的电阻、常相位角值(表 2)。通常情况下, 具有理想半圆的陶瓷的阻抗由晶粒电阻和晶界电阻组成。 R_1 、 C_1 和 R_2 、 C_2 分别对应于高频中的晶粒电阻和电容以及低频中的晶界电阻和电容。 n_1 和 n_2 表示与观察到的理想条件(电阻和电容)的偏差量。 n 的值通常在 0 到 1 的范围内, 其中 $n=1$ 表示理想电容, $n=0$ 表示理想电阻。拟合结果表明: 测试温度为 480 $^{\circ}\text{C}$ 时, 铌酸锶钡基玻璃陶瓷晶界电阻大于其晶粒电阻, 较高测试温度下玻璃陶瓷内晶粒电阻、晶界均对氧空位迁移有一定的阻碍^[24]。根据玻璃陶瓷的阻抗谱, 通过 Arrhenius 公式可以计算不同 La^{3+} 掺杂量铌酸锶钡玻璃陶瓷界面激活能 E_a 的值:

$$\ln \tau = E_a / (k_B T) + \ln \tau_0 \quad (3)$$

其中: T 为绝对温度; k_B 为 Boltzmann 常数; E_a 为弛豫过程中玻璃陶瓷的界面激活能; τ 为弛豫时间。由图 8c 可见, 弛豫时间的自然对数和测量温度的倒数之间呈线性关系, 利用斜率计算出玻璃陶瓷的 E_a 值。

空间界面极化是影响玻璃陶瓷耐击穿性能变化的一个重要原因。图 8d 为耐击穿场强、激活能 E_a 和 La^{3+} 掺杂量之间的关系曲线。随着 La^{3+} 掺杂量的增加, 铌酸锶钡玻璃陶瓷的界面激活能 E_a 先降低后升高。 La^{3+} 掺杂摩尔分数为 1.0% 时, 铌酸锶钡玻璃陶瓷的界面激活能 E_a 最小, 而未掺杂铌酸锶钡玻璃

陶瓷的界面激活能 E_a 最大。通常, 界面激活能 E_a 越低, 空间电荷的传播能力越好, 玻璃陶瓷的耐击穿场强越高, 反之亦然。由于玻璃陶瓷的界面激活能 E_a 与玻璃基体和陶瓷相间两相界面空间电荷的分布有关, 玻璃陶瓷两相界面处累积的空间电荷越多, 就越影响空间电荷的移动, 导致玻璃陶瓷的界面激活能 E_a 越高, 对应的铌酸锶钡玻璃陶瓷的耐

击穿场强越低; 反之, 两相界面处的空间电荷分布越均匀, 电荷的移动行为就越好, 则玻璃陶瓷的界面激活能 E_a 越低, 铌酸锶钡玻璃陶瓷耐击穿场强越高^[25–27]。根据以上分析的结果可知, 更少空间电荷的积累和更加均匀致密的微观结构的影响占了主要因素, 导致了 La^{3+} 掺杂摩尔分数为 1.0% 玻璃陶瓷耐击穿场强达到最高值。

表 2 为 Cole–Cole 图等效电路模型的 R 和 CPE 参数(C, n)拟合结果

Table 2 R and CPE parameter (C, n) values of the equivalent circuit model for Cole–Cole plots

Mole fraction of $\text{La}^{3+}/\%$	R_1/Ω	C_1/F	n_1	R_2/Ω	C_2/F	n_2
0	53 646	5.134×10^{-8}	0.891	85 326	5.124×10^{-7}	0.754
0.5	49 434	4.251×10^{-8}	0.802	74 134	4.421×10^{-7}	0.631
1.0	42 618	2.319×10^{-8}	0.749	58 082	1.269×10^{-7}	0.562
1.5	34 129	5.713×10^{-8}	0.704	85 125	3.123×10^{-7}	0.518

Grain resistance and capacitance in high frequency are represented by R_1 and C_1 , respectively. Grain boundary resistance and capacitance in low frequency are represented by R_2 and C_2 . The variables n_1 and n_2 indicate the deviation from the ideal observed conditions of resistance and capacitance.

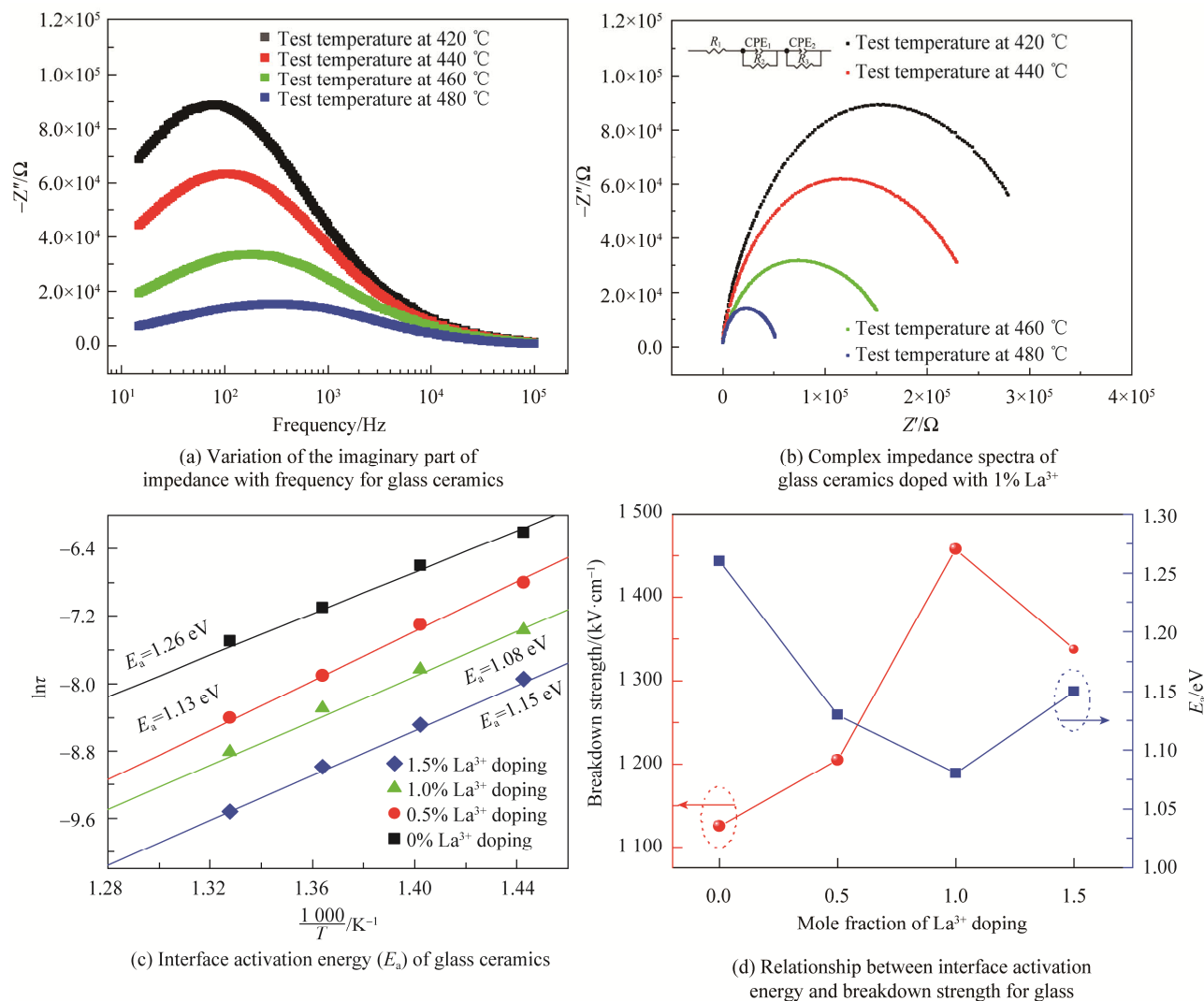


图 8 铌酸锶钡基玻璃陶瓷复阻抗谱测试结果

Fig. 8 Complex impedance spectra of strontium barium niobate glass ceramics

图 9 为不同 La^{3+} 掺杂量铌酸锶钡玻璃陶瓷的 $P-E$ 曲线。测试结果表明: La^{3+} 掺杂铌酸锶钡玻璃陶瓷体系的电滞回线的闭合部分面积较少, 铌酸锶钡基玻璃陶瓷的剩余极化较低, 这表明不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷材料在室温下为顺电相材料, 这与铌酸锶钡玻璃陶瓷介电常数与温度测试结果一致。利用储能计算公式计算了不同 La^{3+} 掺杂量铌酸锶钡基玻璃陶瓷材料的储能密度(U)。

$$U = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E^2 \quad (4)$$

其中: ε_0 为真空介电常数; ε_r 为相对介电常数; E 为电场强度。 La^{3+} 掺杂的摩尔分数为 0.5%、1.0%、1.5% 的铌酸锶钡玻璃陶瓷的储能密度分别为 5.54、9.36、8.61 J/cm^3 , 铌酸锶钡基玻璃陶瓷的耐击穿场强随着 La^{3+} 掺杂量增加呈现出先增加后降低的趋势。而未掺杂的铌酸锶钡基玻璃陶瓷材料的储能密度为 4.16 J/cm^3 。 La^{3+} 掺杂量为 1.0% 时, 铌酸锶钡玻璃陶瓷的储能密度的最大值为 9.36 J/cm^3 , 是未掺杂铌酸锶钡玻璃陶瓷的能量密度 2.25 倍。铌酸锶钡玻璃陶瓷储能密度的提高可以归因于适量的 La^{3+} 掺杂量(0.5%~1.0%)提高了玻璃陶瓷的结晶度同时降低了玻璃陶瓷的界面激活能, 从而提高了玻璃陶瓷的介电性能、耐击穿场强。

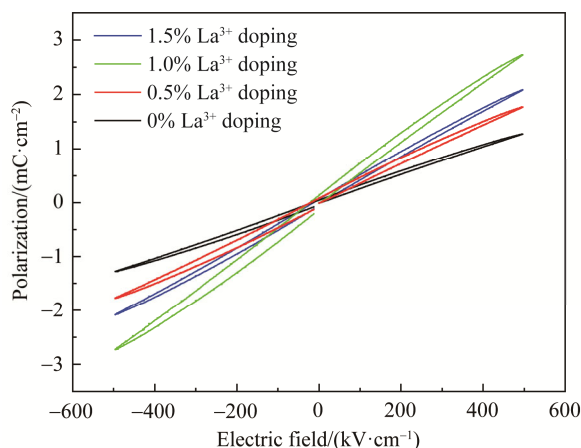


图 9 不同摩尔分数 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷的 $P-E$ 曲线
Fig. 9 $P-E$ loop of strontium barium niobate based glass ceramics with different mole fraction of La^{3+} doping

对文献已报道的玻璃陶瓷储能密度与本工作结果进行了比较(表 3)。由表 3 可知, La^{3+} 掺杂可以大幅提升铌酸锶钡基玻璃陶瓷的储能密度, 与其他文献报道的玻璃陶瓷的储能密度相比, 具有一定的优势。

表 3 文献报道玻璃陶瓷的储能密度(U)和本工作结果比较
Table 3 Comparison of energy storage density (U) of glass-ceramics composites

Glass ceramic component	$U/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$	Reference
Barium strontium titanate	1.13	[28]
$(\text{BaO}, \text{Na}_2\text{O})-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$	5.12	[29]
$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3-(\text{Ba}-\text{B}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O})$	4.89	[30]
$\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	7.73	[31]
$\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	9.36	This work

3 结论

通过高温熔融结合温度控制结晶工艺制备出不同摩尔分数的 La^{3+} 掺杂铌酸锶钡基玻璃陶瓷。系统研究了 La^{3+} 掺杂对铌酸锶钡基微晶玻璃的微观结构、介电储能性能的影响。结果表明: 当 La^{3+} 掺杂量低于 1.5% 时, La^{3+} 很好地进入了铌酸锶钡基玻璃陶瓷的晶格, 没有形成新的杂相, La^{3+} 掺杂可以提高玻璃陶瓷中钨青铜结构 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 相含量, 同时可以改善铌酸锶钡玻璃陶瓷微观结构; 铌酸锶钡基玻璃陶瓷的介电性能、耐击穿强度随着 La^{3+} 掺杂量增加呈现出先增加后降低的趋势。对于 La^{3+} 掺杂量为 1.0% 时, 铌酸锶钡玻璃陶瓷的储能密度的最大值为 9.36 J/cm^3 , 是未掺杂铌酸锶钡玻璃陶瓷的能量密度 2.25 倍。铌酸锶钡玻璃陶瓷储能密度的提高可以归因于少量 La^{3+} 掺杂(0.5%~1.0%)有利于提高玻璃陶瓷的结晶度同时降低了玻璃陶瓷的界面激活能。

参考文献:

- [1] ZHENG S, XIE J H, ZHAO X C, et al. Methyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate-based dielectric films with high breakdown strength and discharge energy density tailored by PVDF[J]. *Langmuir*, 2023, 39(10): 3710-3719.
- [2] GENG X L, WANG Y, SHANG F, et al. Crystallization temperature dependence of phase evolution and energy storage feature of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ based glass ceramics[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2023, 34(16): 1264.
- [3] FU T T, QIAN J, XIE S F, et al. Greatly enhanced energy storage density of alkali-free glass-ceramics after dual optimizations by thickness and crystallization temperature[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(13): 21443-21448.
- [4] ZHAO M J, XIA W M, LIANG Y N, et al. $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ doping to enhance the dielectric and energy discharging performances of a $0.65\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.35\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ lead-free ceramic[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2022, 33(27): 21702-21712.
- [5] ZHANG B, CHEN X M, WU W W, et al. Outstanding discharge energy density and efficiency of the bilayer nanocomposite films with BaTiO_3 -dispersed PVDF polymer and polyetherimide layer[J]. *Chem Eng J*, 2022, 446: 136926.
- [6] ZENG M S, LIU J S, LI H Q, et al. Lead-free $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

- ceramics with temperature stable energy storage density and discharge efficiency for pulsed power technology[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 907: 164336.
- [7] XIE S F, LIU C S, BAI H R, et al. Crystallization-temperature controlled alkali-free niobate glass-ceramics with high energy storage density and actual discharge energy density[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 910: 164923.
- [8] SUN L, SHI Z C, LIANG L, et al. Concurrently achieving high discharged energy density and efficiency in composites by introducing ultralow loadings of core-shell structured graphene@TiO₂ nanoboxes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(25): 29292–29301.
- [9] QIN Y Y, SHANG F, CHEN G H, et al. Achieving ultrahigh discharge energy and power density in niobate-based glass ceramics via A-site substitution modulation during crystallization[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(21): 11535–11541.
- [10] QIN Y Y, LUO F, GENG X L, et al. Influences of crystallization temperature on the structure, dielectric, and energy storage characteristics of KBaSrNb₅O₁₅-based glass-ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(10): 6311–6319.
- [11] QIN L, HUO W J, LI Z L, et al. Study on energy distribution of discharge plasma and its effect on crater formation in EDM[J]. *Int J Adv Manuf Technol*, 2022, 121(7): 5563–5585.
- [12] MA J C, ZHANG Y B, ZHANG Y, et al. Constructing nanocomposites with robust covalent connection between nanoparticles and polymer for high discharged energy density and excellent tensile properties[J]. *J Energy Chem*, 2022, 68: 195–205.
- [13] YANG K, LIU J R, SHEN B, et al. Large improvement on energy storage and charge-discharge properties of Gd₂O₃-doped BaO–K₂O–Nb₂O₅–SiO₂ glass-ceramic dielectrics[J]. *Mater Sci Eng B*, 2017, 223: 178–184.
- [14] TIAN Y M, ZHOU Y, DU J. Preparation and dielectric characterization of lead-free niobate glass-ceramic composites added with Lu₂O₃[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(8): 2353–2356.
- [15] JIANG Y, LUO Z M, HUANG Y, et al. Simultaneously increased discharged energy density and efficiency in bilayer-structured nanocomposites with AgNbO₃ lead-free antiferroelectric nanofillers[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(36): 18950–18961.
- [16] PRATEEK, BHUNIA R, SARKAR A, et al. Unveiling the role of graphene oxide as an interface interlocking ingredient in polyvinylidene fluoride-based multilayered thin-film capacitors for high energy density and ultrafast discharge applications[J]. *Energy Tech*, 2021, 9(4): 2000905.
- [17] DONG G H, MAO Y Q, YANG G M, et al. High-strength poly(ethylene oxide) composite electrolyte reinforced with glass fiber and ceramic electrolyte simultaneously for structural energy storage[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(4): 4038–4049.
- [18] ZHENG J, CHEN G H, YUAN C L, et al. Dielectric characterization and energy-storage performance of lead-free niobate glass-ceramics added with La₂O₃[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(1): 1827–1832.
- [19] CHEN J C. La doping effect on the dielectric property of Barium strontium titanate glass-ceramics[J]. *J Mater Sci Technol*, 2014, 30(3): 295–298.
- [20] ZHOU Y, ZHANG Q M, LUO J, et al. Crystallization and dielectric properties of lead-free glass-ceramic composites with Gd₂O₃ addition[J]. *Rare Met*, 2012, 31(3): 281–284.
- [21] DESHPANDE S B, POTDAR H S, GODBOLE P D, et al. Preparation and ferroelectric properties of SBN: 50 ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1992, 75(9): 2581–2585.
- [22] YANG K, LIU J R, SHEN B, et al. Effects of TiO₂ addition on dielectric and energy storage properties of BaO–K₂O–Nb₂O₅–SiO₂ glass ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(6): 6181–6185.
- [23] OUYANG Y X, DENG Y M, LI D D, et al. Electrical and thermal properties of surface passivated carbon nanotube/polyvinylidene fluoride composites[J]. *IET Nanodielectr*, 2018, 1(3): 122–126.
- [24] LIANG W, NIU X, JIAN X D, et al. The impact of oxygen partial pressure during sintering on the electrocaloric effect of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2022, 10(44): 16847–16856.
- [25] SU Z, YAO M W, CHEN J W, et al. Effects of annealing temperature, ambient humidity and temperature on dielectric properties of sol-gel-derived amorphous alumina thin film[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2017, 28(16): 12356–12362.
- [26] 穆文芳, 杜慧玲, 史翔, 等. BNT–BT–ST 系无铅压电陶瓷的介电与铁电特性[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(12): 1941–1946.
- MU Wenfang, DU Huiling, SHI Xiang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(12): 1941–1946.
- [27] 朱满康, 段成辉, 雷娜, 等. Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ 基无铅压电体系退极化行为的研究进展, *硅酸盐学报*, 2012, 40(10): 1403–1408.
- ZHU Mankang, DUAN Chenghui, LEI Na, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(10): 1403–1408.
- [28] KIM P, DOSS N M, TILLOTSON J P, et al. High energy density nanocomposites based on surface-modified BaTiO₃ and a ferroelectric polymer[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(9): 2581–2592.
- [29] YU K, WANG H, ZHOU Y C, et al. Enhanced dielectric properties of BaTiO₃/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites for energy storage applications[J]. *J Appl Phys*, 2013, 113(3): 34105–34105–6.
- [30] 王璐, 孔文杰, 罗行, 等. BaTiO₃ 纳米线的制备及其复合物介电和储能性能研究[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(10): 1059–1064.
- WANG Lu, KONG Wenjie, LUO Hang, et al. *J Inorg Mater*, 2018, 33(10): 1059–1064.
- [31] LIU J H, WANG H T, SHEN B, et al. Significantly enhanced energy-storage density in the strontium barium niobate-based/titanate-based glass-ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(2): 506–510.

Energy Storage Performance of La³⁺ Doped Strontium Barium Niobate Glass Ceramics

WANG Jiao, WANG Qing, WANG Yuan, SUN Xing, HAO Haoshan, LIU Shaohui
(School of Materials Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

Extended Abstract

Introduction As a core energy storage device of high energy pulse power supply, dielectric energy storage materials have the

characteristics of high-power density, fast charging and discharging rate, good temperature stability, and intense aging resistance. They are widely used in power and electronic systems such as hybrid electric vehicles, oil exploration, directional weapons, etc., especially in high energy pulse power technology, having irreplaceable application prospects. With the rapid development of pulse power electronic systems, higher requirements are placed on the energy storage density, discharge current and time of dielectric capacitors in pulse power systems. These advanced devices are used in scenarios such as 100 kA current or 100 kV high voltage. This becomes some challenges for the energy storage density of dielectric capacitors. In addition, a problem of low energy storage density of dielectric capacitors also makes the pulse power system too large and cumbersome to meet the requirements of practical equipment platforms for small and lightweight high-tech weapons. Dielectric energy storage materials are key materials for pulse power devices, but their low energy storage density severely limits the miniaturization of dielectric capacitors. Further improving the breakdown field strength and increasing the dielectric constant to obtain high energy storage density dielectric materials remain a major challenge. It is necessary to develop new technologies that can improve the energy density of dielectric capacitors or explore new material systems with a high energy storage density. Doping rare-earth oxides into glass ceramics can enhance their dielectric and energy storage properties. The rare-earth element La^{3+} has a unique 4f electron layer structure, large ion radius and a high coordination number. Incorporating La^{3+} into the glass ceramics has an impact on their phase structure, dielectric properties, and energy storage performance. It is thus expected that the energy storage performance of glass ceramics can be improved via doping the rare-earth element La^{3+} .

Methods Strontium barium niobate glass ceramics doped with different mole fractions of La^{3+} were prepared via high-temperature melting and subsequent temperature-controlled crystallization. The strontium barium niobate glass ceramic had a composition of $20\text{SrO}-20\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-33.5\text{SiO}_2-5\text{Al}_2\text{O}_3-1.5\text{B}_2\text{O}_3$. Different mole fractions (i.e., 0.5%, 1.0% and 1.5%, in mole) of La^{3+} elements were doped into the glass ceramics. The raw materials were weighed according to the stoichiometric ratio and evenly mixed/ground in a ball mill. The mixed raw materials were sintered in a high-temperature glass furnace at $1\,550\text{ }^\circ\text{C}$ for 2.5 h. The molten material was quickly poured into a preheated metal mold to create a bulk glass. The glass was then held at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h to remove any remaining stresses. The transparent glass was cut into flakes with the sizes of $1.5\text{ mm}\times 6.0\text{ mm}\times 6.0\text{ mm}$ and heated to $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h. Finally, strontium barium niobate glass ceramics with varying mole fractions of La^{3+} doping were prepared.

The phase structure and content of La^{3+} doped strontium barium niobate-based glass ceramics were analyzed by a model D8 Advanced X-ray diffractometer. The crystal size and microstructure of glass ceramics were determined by a model XL30-FEG scanning electron microscope. The dielectric constant and dielectric loss of glass ceramics at different temperatures were measured by a model E4980A LCR meter. The breakdown strength of glass ceramics was evaluated by a model ET2671B breakdown resistance tester. The $P-E$ polarization curve of glass ceramics was tested by a model Premier-II ferroelectric tester.

Results and discussion The impact of doping mole fractions of La^{3+} on the phase structure, microstructure, and dielectric constant, loss, breakdown field strength, and energy storage performance of strontium barium niobate glass ceramics was investigated via experiments and theoretical simulation to reveal the mechanism of enhancing the energy storage performance of strontium barium niobate glass ceramics. The results show that La^{3+} doping can improve the crystallinity and the content of tungsten bronze structure $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ of the glass ceramics, thereby increasing the dielectric constant of strontium barium niobate glass-ceramics. At doping mole fractions of 0.5%, 1.0%, and 1.5% for La^{3+} , the room-temperature dielectric constants of strontium barium niobate glass ceramics are 76.3, 96.3, and 88.1, respectively. These values are all greater than the dielectric constant of undoped strontium barium niobate glass ceramics (i.e., 65.7). La^{3+} doped strontium barium niobate glass ceramics have a superior temperature stability and a low loss. The optimum La^{3+} doping mole fraction can improve the microstructure and reduce the interface activation energy of glass ceramics, thus enhancing the breakdown strength of glass ceramics. When the doping mole fraction of La^{3+} is 1.0%, the breakdown strength of the glass ceramics reaches $1\,458\text{ kV/cm}$, and the dielectric constant is 96.3. The maximum energy storage density reaches 9.36 J/cm^3 , which is 2.25 times greater than that of undoped strontium barium niobate glass ceramics.

Conclusions In the controlled doping amount of La^{3+} of glass ceramics, the phases and microstructure of glass ceramics could be effectively controlled. This improved the dielectric properties and breakdown strength of the glass ceramics. The increase in energy storage density of strontium barium niobate glass ceramic with an appropriate doping amount of La^{3+} was attributed to the increase in crystallinity and decrease in interfacial activation energy of the glass ceramics. This study could provide a reference for the development of high energy storage density glass-ceramics.

Keywords strontium barium niobate; glass-ceramic; energy storage property; dielectric performance; microstructure