

Bi_2O_3 对 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷介电储能性能的影响

耿喜乐, 冯先杰, 尚 飞, 陈国华

(桂林电子科技大学电子信息材料与器件教育部工程中心, 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 随着电力电子系统的不断发展, 高功率脉冲电容器的需求增多。电介质电容器因具有放电功率大、充放电速度快及性能稳定等优点, 在电力系统、电子器件、脉冲电源等方面发挥着重要作用, 广泛应用于民用领域及军事领域。通过熔融压延制备玻璃基体, 采用可控结晶工艺研究了不同含量的 Bi_2O_3 ($x=0.0\%$ 、 1.0% 、 2.0% 、 4.0% , 摩尔分数) 对 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷物相演化、微观结构、介电和储能性能的影响。在该玻璃陶瓷中, $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 为主要析出晶相, 当 Bi_2O_3 的加入量为 $x=2.0\%$ (摩尔分数) 时, 热处理温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 玻璃陶瓷样品的储能密度最大可达到 1.27 J/cm^3 , 室温下介电常数可达 342, 是热处理温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时样品介电常数的 1.9 倍。在脉冲 RLC 电路测试中, 当 Bi_2O_3 的加入量为 $x=2.0\%$ (摩尔分数) 且施加电场强度为 400 kV/cm 时, 实测储能密度随着热处理温度的升高从 1.02 J/cm^3 增加到 1.33 J/cm^3 。

关键词: 玻璃陶瓷; 相结构; 介电性能; 储能性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1229-11

网络出版时间: 2024-03-11



随着电子信息产业的快速发展, 对电子元器件的要求不断增加, 同时对材料性能提出了更苛刻的要求, 如高度集成化, 体积小, 稳定性好, 绿色环保等。其中电介质材料作为脉冲功率元器件的重要材料之一, 因具有高能量密度, 高功率密度以及快速充放电等优点使得其在脉冲功率元器件领域被广泛研究和应用。燃料电池是通过电化学反应把燃料化学能中的吉布斯自由能部分转换成电能, 而电介质电容器通过两个极板之间正负电荷的吸引储存能量, 因此具有更高的安全可靠性和对环境友好^[1-6]。

目前研究最为广泛的脉冲电介质材料主要分为陶瓷、玻璃陶瓷、薄膜等复合材料。玻璃陶瓷与其他材料相比具有储能优势^[7]。如学者在玻璃基质中证明其击穿场强高达 10 MV/cm ^[8-10], 这是其他材料所不能比拟的。在铌酸盐玻璃陶瓷的研究中, 目前大部分聚集在含有碱金属元素的配方中, 且通常研究其析晶工艺对玻璃陶瓷储能性能的影响^[11-14]。

玻璃陶瓷通过可控结晶工艺制备法获得的晶粒尺寸相比于陶瓷均较小, 介电常数较低, 所以目前该配方设计在储能应用方面具有一定的限制。如在 $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系中, 通过调节析晶温度改变了铁电相的含量从而获得最大介电常数 (117)^[15]。在 $\text{SrO}-\text{NaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 体系中同样具有较快的放电时间和较大的介电常数 94 ^[16]。在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{BaO}$ 体系中, 从高聚合度(DOP)的玻璃基质中析出 NaNbO_3 晶相, 随着 SiO_2 含量的改变, 电阻降低, 击穿强度(BDS)降低。由于高 DOP 的玻璃网络结构削弱了电荷局域化, 得到了较低的界面极化, 此外, 在 240 kV/cm 下获得放电功率密度 16 WM/cm^3 和能量密度 0.2 J/cm^3 ^[17], 这明显远低于玻璃基质的击穿强度。介电常数和击穿强度作为衡量能量密度高低的关键参数, 同幅度提高也有一定的困难, 因此希望通过掺杂 Bi_2O_3 来增强自发极化, 侧重提高介电常数来提高储能密度。此外,

收稿日期: 2023-09-25。 修订日期: 2023-10-07。

基金项目: 广西科技基地和人才专项(桂科 AD21220138); 国家自然科学基金地区科学基金项目(52162001)。

第一作者: 耿喜乐(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 尚 飞(1981—), 男, 博士, 副教授;

陈国华(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-09-25. Revised date: 2023-10-07.

First author: GENG Xile (1998—), female, Master candidate.

E-mail: 1169019359@qq.com

Correspondent author: SHANG Fei (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

CHEN Guohua (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shangfei1240122@guet.edu.cn; cgh1682002@163.com

对 $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{P}_2\text{O}_5-5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 玻璃的研究发现,随着氧化铋含量的增加,P—O—Bi 键的形成连接了磷酸盐网络并导致玻璃结构紧密,Bi 以 BiO_6 八面体的形式掺入玻璃基质中,使得玻璃的玻璃化转变温度和化学性能均有所提高,说明 Bi_2O_3 作为网络形成体进入玻璃基质形成更为紧密的结构^[18–19]。更进一步的,采用固相法合成的 $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ ($x=0$ 、0.06)粉末与 5% (质量分数) $3\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃混合(作为烧结助剂,促进厚膜的微观结构更为紧密),再和有机载体混合制成浆料,使得制备的厚膜的剩余极化降低,介电常数和储能性能提高^[20]。以上研究验证了氧化铋不仅可以影响玻璃网络结构还可以影响介电储能性能。

基于前期的研究工作^[21],在本项工作中,主要研究了可控析晶工艺及不同的 Bi_2O_3 含量对 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷物相结构、介电性能和储能性能的影响,分析了其物相结构演化,微结构及储能性能,研究发现添加 Bi_2O_3 有利于提高玻璃陶瓷介电常数,从而可在较低的充电场强下实现较高的储能密度。该研究表明玻璃陶瓷电介质材料在未来介电储能方面有良好的应用潜力。

1 实验

1.1 样品制备

以分析级试剂 K_2CO_3 (99%) (西陇科学)、 SiO_2 (99%) (西陇科学)、 SrCO_3 (99%) (西陇科学)、 Al_2O_3 (99%) (西陇科学)、 H_3BO_3 (99.5%) (西陇科学)、 Nb_2O_5 (99.99%) (赣州鑫臻新材料有限公司)、 Bi_2O_3 (99%) (西陇科学)为原料,采用传统熔融退火工艺生产了成分为 $13\text{K}_2\text{O}-21\text{SrO}-32\text{Nb}_2\text{O}_5-5\text{B}_2\text{O}_3-4\text{Al}_2\text{O}_3-25\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0.0\%$ 、 1.0% 、 2.0% 、 4.0% ,摩尔分数)的玻璃。首先称取 40 g 原料,按上述配方称量置于聚丙烯球磨罐中,然后加入无水乙醇球磨 12 h。将所得混合物在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,随之放在刚玉坩埚于 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 电阻炉中熔化 2 h。将熔融液体在预热的铜板上压制成片,然后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 6 h 以消除残余内应力。最后,成功制备铋酸盐玻璃。将玻璃切成 $1.2\text{ cm}\times 1.2\text{ cm}$ 的正方形小块,然后在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化处理 2 h,得到玻璃陶瓷(分别将 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理的 $x=0.0\%$ 、 1.0% 、 2.0% 、 4.0% 摩尔分数的玻璃陶瓷样品命名为 B0-8、B1-8、B2-8、B4-8、B0-9、B1-9、B2-9、B4-9)。将玻璃陶瓷样品磨至 0.1 mm 左右,随后做抛光处理,最后在样品两面分别镀大小电极在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 烧制 60 min 后进行电学性能测试。

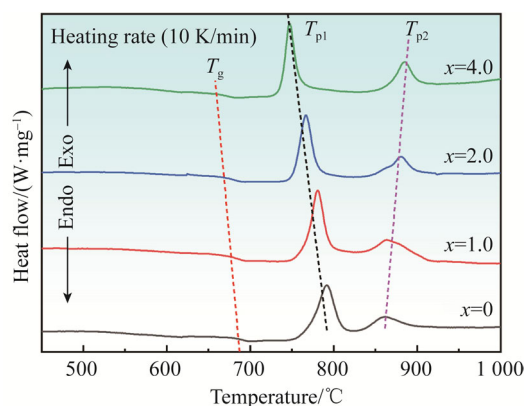
1.2 样品表征

通过 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射的 X 射线衍射(XRD)观察物理相位特征(Bruker D8-ADVANCE, 德国)。利用高分辨拉曼激光光谱仪在室温下从 50 cm^{-1} 到 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内获得拉曼光谱(HORIBA LabRAM HR Evolution, 法国, 532 nm 激发)。样品表面用 20% (质量分数) HF 腐蚀约 60 s,采用 FE-SEM (Quanta 450 FEG, FEI, 美国)来观察表面形貌。采用精密 LCR 仪器(TH 2838A, 通惠, 中国)测试介电性能的温度依赖性。采用 RLC 测试电路平台(果果仪器, CFD-003, 中国)测量不同外加电场下(负载电阻约为 $200\text{ }\Omega$)样品的充放电能力。使用铁电测试仪(TF ANALYZER 2000, AixACCT, 德国)在室温下频率为 10 Hz 时测试样品的 $P-E$ 曲线,样品小电极尺寸约为 1.52 mm 。直流介质击穿强度的测量采用商用静电计(GIV-010, 果果仪器, 上海, 中国),直流电压范围为 $0\sim 10\text{ kV}$,电压提升速率为 300 V/s 。DSC 曲线的表征采用德国 NETZSCH 公司 STA F3 449 型热分析仪测试玻璃析晶过程中的吸热-放热行为。升温区间为 $20\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$;升温速率为 10 K/min ;测试气氛为氩气。

2 结果与讨论

2.1 热分析

为了清晰地观察玻璃的结晶过程,采用差示扫描量热法表征。图 1 为不同 Bi_2O_3 含量在升温速率为 10 K/min 的差示扫描量热曲线。从图 1 可见,随着掺杂含量的升高,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的放热峰曲线斜率不断增加且向低温方向移动。样品的放热峰曲线逐渐变得尖锐的原因是升温速率过快导致玻璃结晶



T_g is the glass transition temperature; T_{p1} is the first exothermic peak temperature; T_{p2} is the second exothermic peak temperature.

图 1 不同掺杂含量 Bi_2O_3 的淬冷玻璃的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of quenched glasses with different doping content of Bi_2O_3

滞后, 过高的升温速率会增加瞬时结晶速率, 导致放热峰尖锐^[22-23]。这说明了加入 Bi_2O_3 有助于析晶过程的发生, 提高瞬时结晶含量。在 25~1 000 °C 范围内, 所有的 DSC 曲线显示出 2 个明显的放热峰, 分别在 780 °C 和 870 °C 附近, 这与 XRD 物相分析对应一致。

表 1 为不同组分玻璃基质 DSC 曲线的玻璃转变温度和放热峰温度。由表 1 可知, 玻璃转变温度(T_g)由 683.77 °C 降低为 660.77 °C, 第 1 个玻璃放热峰温度(T_p)由 791.77 °C 降低为 746.81 °C, 而第 2 个放热峰温度则有 860.77 °C 升高为 884.79 °C。玻璃转变温

表 1 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0.0\%$ 、 1.0% 、 2.0% 、 4.0% , 摩尔分数)玻璃组分 DSC 曲线的 T_g 、 T_p

Table 1 T_g , T_p of DSC curves for $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ glass fractions

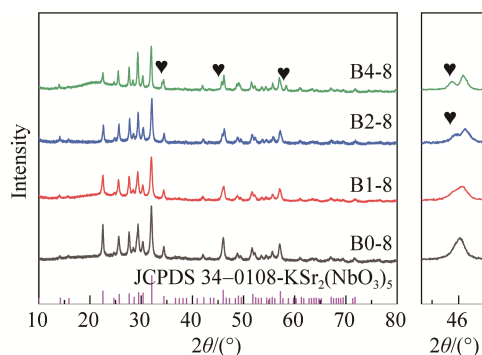
$x/\%$	Heating rate ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{p1}/^\circ\text{C}$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$
0.0	10	683.77	791.77	860.77
1.0	10	672.16	781.07	864.12
2.0	10	663.19	767.17	880.97
4.0	10	660.77	746.81	884.79

x is Bi_2O_3 doping amount. T_g is the glass transition temperature. T_{p1} is the first exothermic peak temperature. T_{p2} is the second exothermic peak temperature.

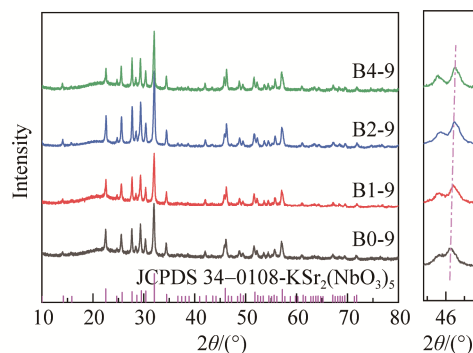
度和第一个放热峰温度的转变可能归因于玻璃网络结构的连通性降低, 第 2 个放热峰的变化则与 Nb_2O_5 有关^[24]。

2.2 物相分析

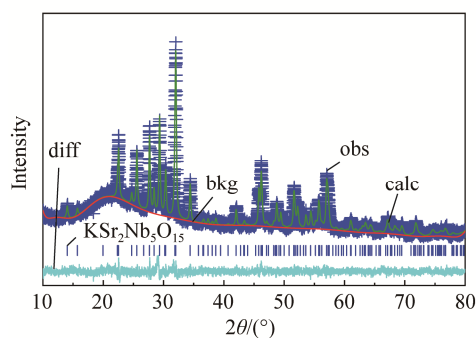
图 2 为 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0.0\%$ 、 1.0% 、 2.0% 、 4.0% , 摩尔分数)在晶化温度为 850 °C 和 950 °C 下的 XRD 谱。由图 2a 和图 2b 可见, 样品具有较好的结晶度, 所有组分主相均为钙青铜结构的 $\text{KSr}_2(\text{NbO}_3)_5$ 相(JCPDS 34-0108), 在热处理温度为 850 °C 时, 当氧化铋的加入量小于 1.0% (摩尔分数)时, 衍射峰无劈裂, 当氧化铋的加入量大于 1.0% (摩尔分数)时出现第 2 相 $\text{Bi}_{6.5}\text{B}_{0.1}\text{O}_{9.9}$ (JCPDS 42-0189)^[6, 25]。由图 2b 可见, 提高结晶温度到 950 °C, 掺杂含量的提高也造成了衍射峰的明显劈裂, 衍射峰逐渐向高角度移动, 说明了晶胞体积随掺杂含量的增加而减小, 分析认为是 A 位离子由半径较小的 Bi^{3+} (1.03 Å) 进入晶格代替了 Sr^{2+} (1.18 Å), 最终造成晶胞体积的减小。图 2c 是晶化温度为 950 °C 时 $x=2.0\%$ (摩尔分数) XRD 衍射图的精修结果, 精修结果显示 $R_p=4.06\%<10\%$, 一般则认为精修结果可信。从图 2d 可见, 不同组分样品的晶胞参数变化, 晶胞参数 a 呈小幅度的减小, 而 c 则明显降低,



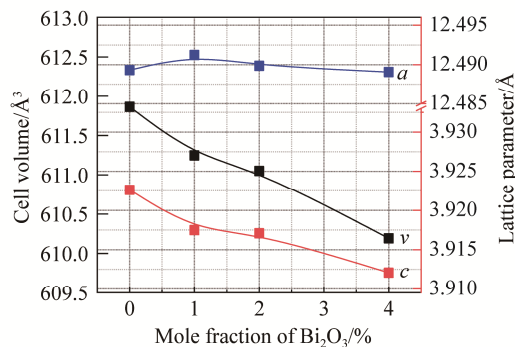
(a) XRD patterns of Bx-8 sample



(b) XRD patterns of Bx-9 sample



(c) Refined XRD pattern of sample B2-9



(d) Refined unit cell parameter change curve

Bx-9 is a sample with a Bi-doped amount of x (molar fraction) at a crystallization temperature of 950 °C.

图 2 不同样品的 XRD 图和精修结果图

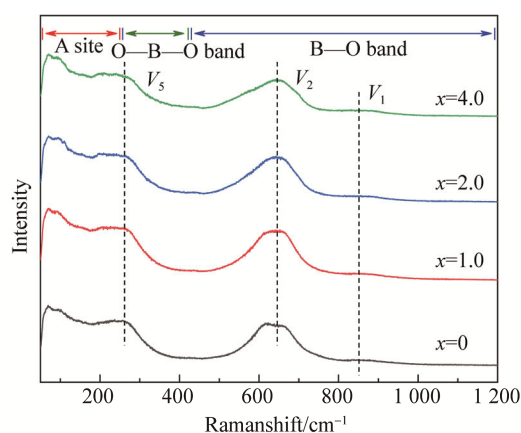
Fig. 2 XRD patterns and refinement results of different samples

整体的晶胞体积也大幅减小, 体积从 $x=0.0\%$ (摩尔分数) 到 $x=4.0\%$ (摩尔分数) 逐渐由 $611.83 \text{ \AA}^3$ 降低至 $610.19 \text{ \AA}^3$ 。

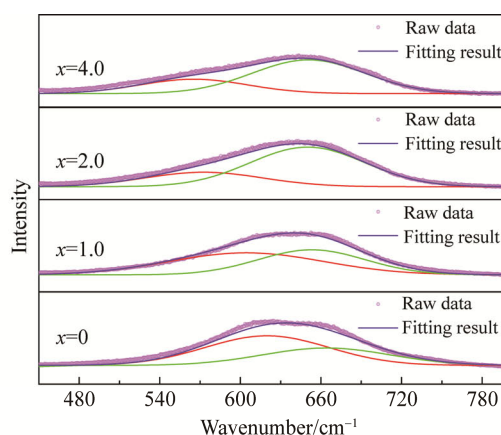
2.3 拉曼光谱分析

拉曼光谱对探测原子的局部结构和材料结构的对称性具有很高的灵敏度, 可以探测到 Bi^{3+} 在 A 位取代 Sr^{2+} 对材料局部结构的影响。图 3 是所有玻璃陶瓷样品在室温波长为 $50\sim 1\,200 \text{ cm}^{-1}$ 时测得的拉曼光谱。在图 3a 中观测到 2 个区域: 1) 小于 200 cm^{-1} , 该区域的拉曼峰与 NbO_6 八面体的外部震动有关, 与 A 位模式和 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的旋转有关^[26-27]; 2) $200\sim 1\,000 \text{ cm}^{-1}$, 此区域拉曼峰与 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的内部震动相关, 主要归因于 Nb—O 键的拉伸震动(约 620 cm^{-1} 处, 称为 ν_2 模式, 约 860 cm^{-1} 处, 称为 ν_1

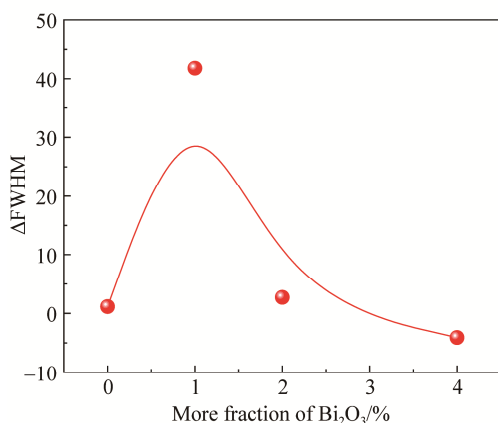
模式)和 O—Nb—O 键的弯曲震动(约 240 cm^{-1} 处, 称为 ν_5 模式)^[28-29]。由图 3a 可见, 在峰位小于 200 cm^{-1} 波数区域, 所有的峰形状相似, 表明其在 A 位的分布是相同的。随着掺杂含量的增多, 拉曼峰强度先增加后下降。很明显, 在 620 cm^{-1} 处的分裂峰是由氧原子的无序化引起的, 这改变了 A 位的占有率, 使得 $[\text{NbO}_6]$ 八面体畸变, 影响了铁电极化。随着掺杂含量的提高, 采用洛伦兹函数拟合 640 cm^{-1} 处的拉曼峰, 峰位逐渐向高波数移动, 氧八面体中心离子的稳定性下降, $[\text{BO}_6]$ 八面体单元的极性增大, 导致介电常数的增大。值得注意的是当掺杂量为 1.0% (摩尔分数) 时, 半峰宽明显增大, 当掺杂量大于 2.0% (摩尔分数) 时, 半峰宽逐渐减小, 表明过量的氧化铋对晶体结构的影响减小。



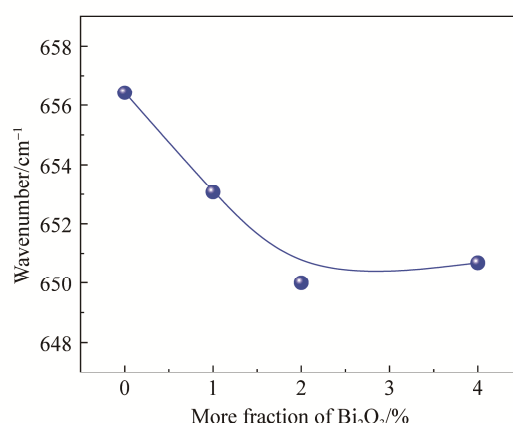
(a) Raman spectra of a Bx-9 sample



(b) Raman fitting curve



(c) Trends of ΔFWHM



(d) Trends of wavenumber

图 3 Bx-9 样品的拉曼光谱和 B2-9 样品拉曼峰 640 cm^{-1} 波段洛伦兹拟合曲线

Fig. 3 Raman spectra of Bx-9 samples and Lorentz fitting curves of Raman peaks of B2-9 samples in the 640 cm^{-1} band

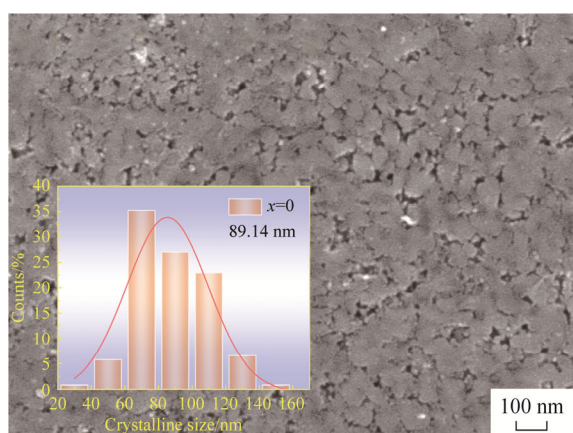
2.4 显微形貌分析

晶粒尺寸、晶粒分布和孔隙率等微观形貌是影响击穿性能的内在因素^[30-32]。不同结晶温度和不同组分的玻璃陶瓷样品的扫描电子图像如图 4。结晶

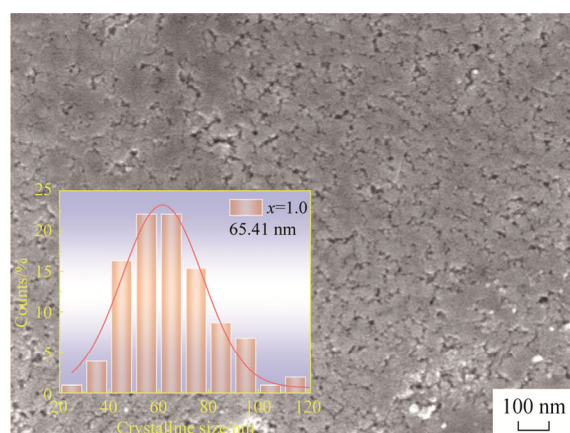
相均匀的分布在玻璃基质中并形成致密的显微结构, 在 $T=850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $x=2.0\%$ (摩尔分数) 时晶粒细小且分布致密, 平均晶粒尺寸为 32.69 nm 。随着结晶温度升高为 $T=950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 晶粒伴随一定程度的长大,

由 32.69 nm 增长为 57.72 nm。但在 950 °C 时不同组分的玻璃陶瓷样品的晶粒尺寸先减小后增大, 由最初的 98.99 nm 减小至 57.72 nm 后又增大至 75.52 nm。

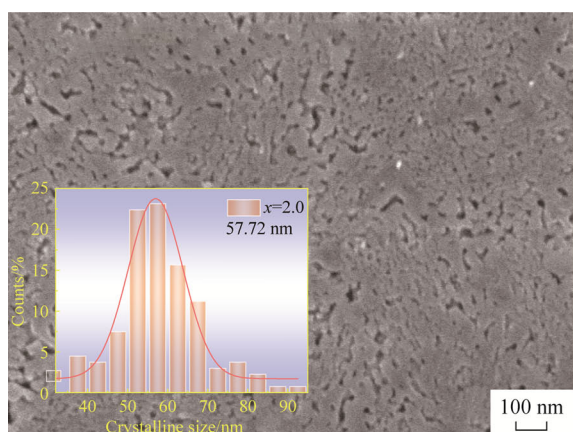
由于 B4-9 样品在可控结晶过程的快速升温速率致使 B4-9 玻璃陶瓷样品晶粒尺寸的增加, 从 DSC 曲线尖锐的放热峰也可以判断。



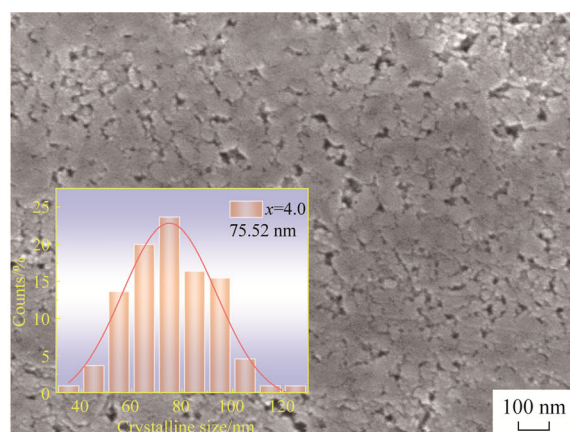
(a) $x=0$, $T=950\text{ }^{\circ}\text{C}$, B0-9



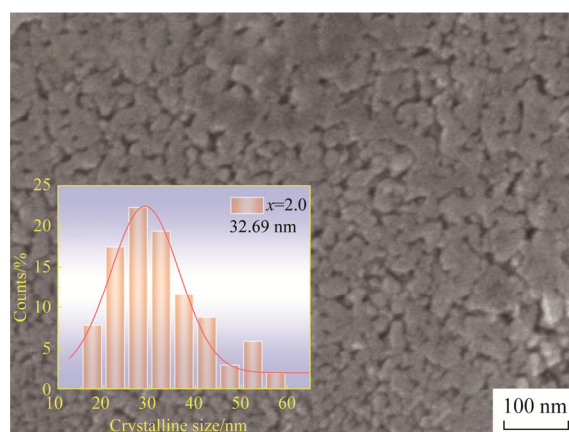
(b) $x=1.0$, $T=950\text{ }^{\circ}\text{C}$, B1-9



(c) $x=2.0$, $T=950\text{ }^{\circ}\text{C}$, B2-9



(d) $x=4.0$, $T=950\text{ }^{\circ}\text{C}$, B4-9



(e) $x=2.0$, $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, B2-8

图 4 不同组分的样品在 20% (质量分数) HF 溶液中腐蚀 1min 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of samples of different components corroded in 20% HF (in mass) solution for 1 min

2.5 介电性能分析

结晶温度的提高将有助于提高玻璃陶瓷的介电

常数^[33]。由图 5a 可见, B2-9 玻璃陶瓷样品在室温下测得的介电常数可达 342, 是 B2-8 玻璃陶瓷样品

的 1.86 倍。图 5b~图 5e 是在测试温度 30~180 °C 范围内 B0-9, B1-9, B2-9, B4-9 玻璃陶瓷样品在 0.5, 1.0, 10.0, 100.0, 1 000.0 kHz 频率下的介电常数和介电损耗。由图 5 可见, 在室温下相对介电常数和介电损耗谱中都呈现很宽的介电峰并伴随频率色散。相对介电常数随频率的增加而减小, 最大介电常数对应的温度随频率的增加而升高。这属于弛豫铁电体的典型特征, 并且已经被解释为在非极性基

位情况不同导致了不同组分的玻璃陶瓷居里温度的变化^[22, 34–36]。考虑到 Bi 孤对的立体化学活性, 可以通过 A 位离子取代(阳离子的尺寸和电荷差异)造成阳离子的无序化, 驱动偏离中心的 A 位点的大位移, 导致极性团簇的形成, 从而诱导极性区域局部畸变, 向弛豫行为转变。随着掺杂含量的增多, 介电常数呈现先增大后减小的趋势, 在 $x=2.0\%$ (摩尔分数) 时介电常数最大(~342), 介电损耗最小(~0.008 7), 这是钨青铜结构中 A 位的改变($\text{Bi}^{3+}:r=1.05 \text{ \AA}$ 取代

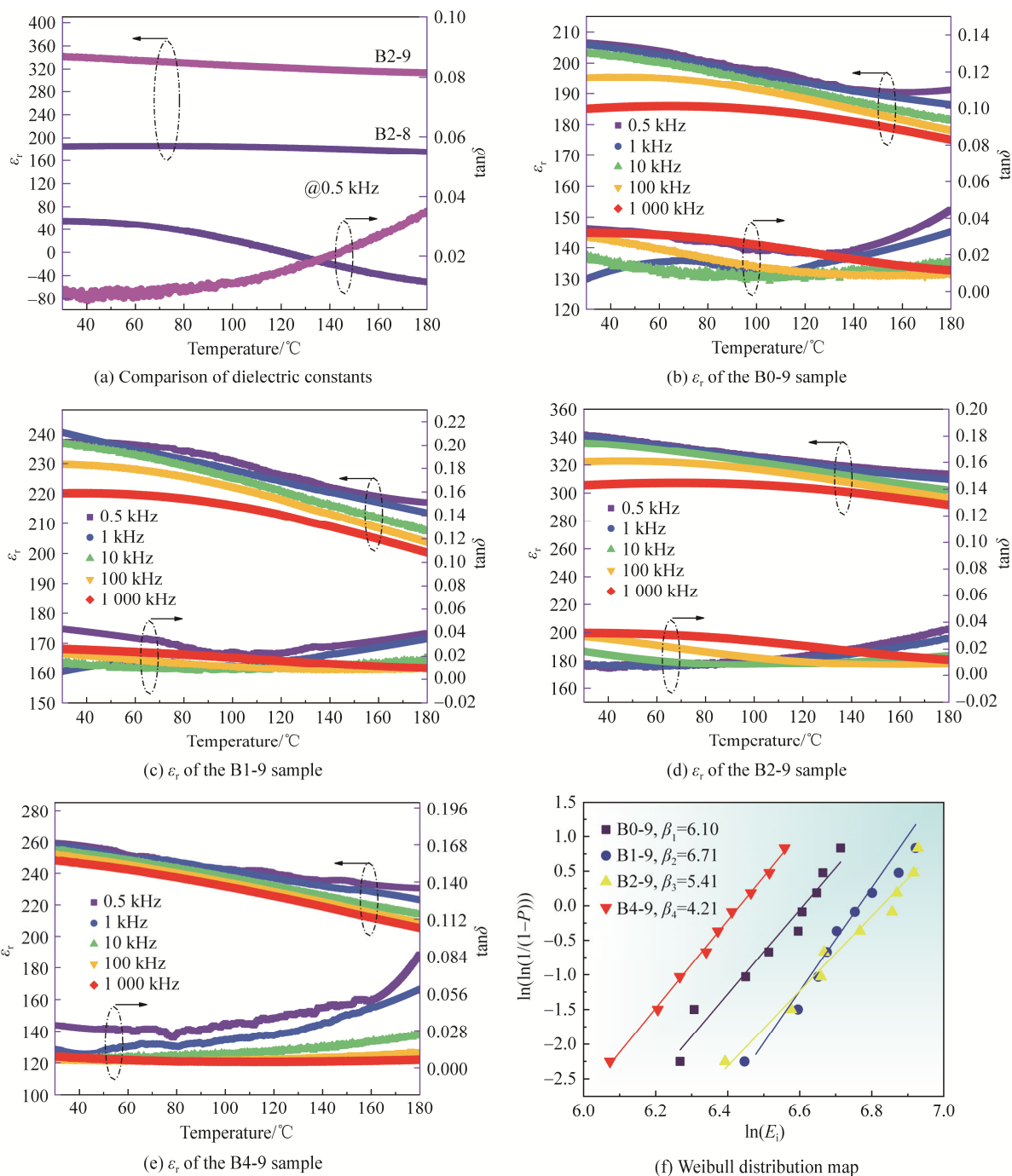


图 5 不同样品的介电常数和韦布分布图

Fig. 5 Dielectric constant and Weibull distribution plots for different samples

$\text{Sr}^{2+}:r=1.18 \text{ \AA})$ 造成的, 在早期的研究中也发现了类似的现象^[37-38]。图 5f 为双参数韦布分布函数, 对介质击穿行为进行统计分析, 主要依据以下公式:

$$X_i = \ln(E_i) \quad (1)$$

$$Y_i = \ln\{\ln[1/(1-P_i)]\} \quad (2)$$

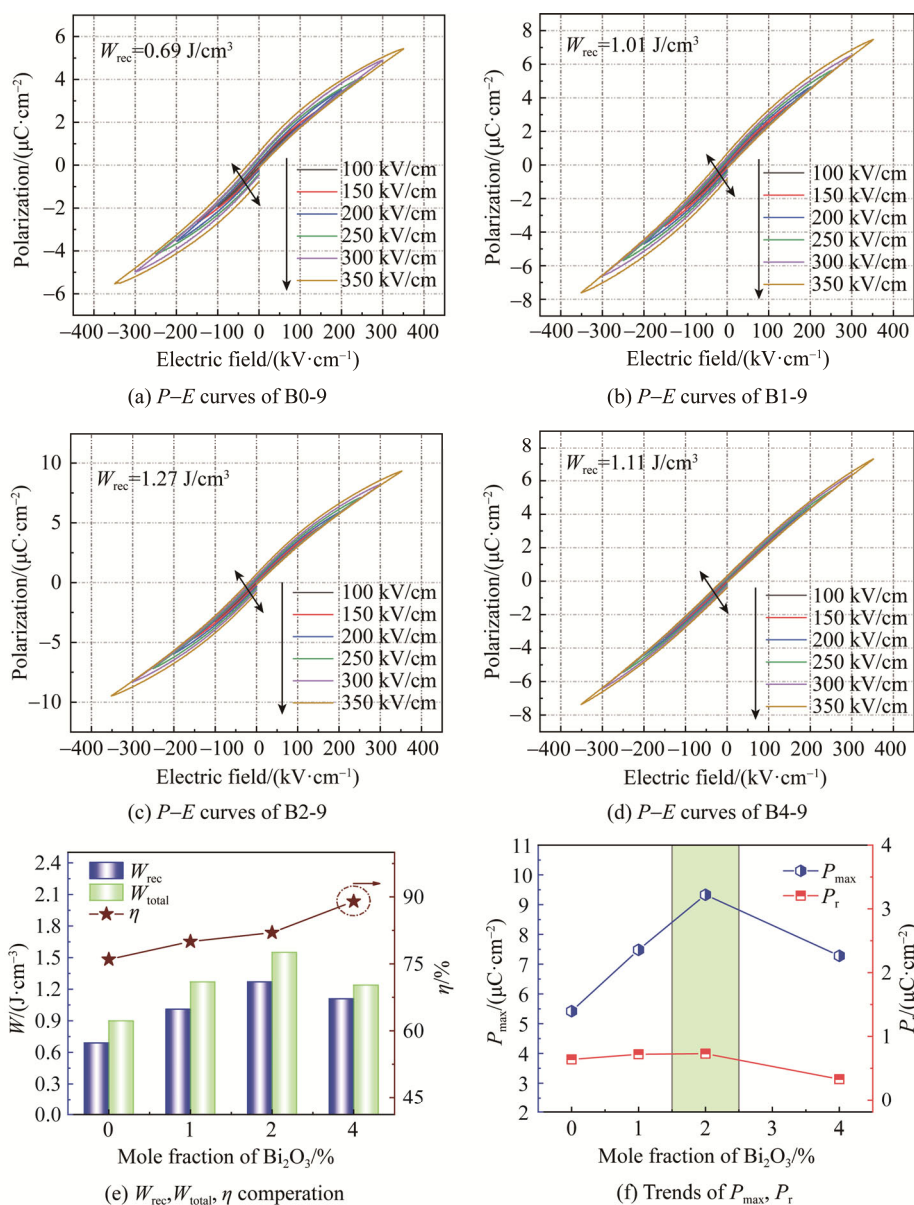
$$P_i = \frac{i}{n+1} \quad (3)$$

其中: E_i 是所有样品的测试击穿强度 ($E_1 \leq E_2 \leq E_3 \dots \leq E_n$); i 是每个样品的数量 ($i=1, 2, 3, \dots, n$); P_i 是介电击穿的累积概率; n 是测试的样本总数 ($n=9$)。通过 X_i 与 Y_i 两组离散数据进行线性拟合,

得到拟合线的斜率 β 。当 $\beta \leq 1.0$ 时, 模型失效不适合进行分析, 击穿强度分布不服从韦布函数; 当 $\beta > 1.0$ 时, 可以用韦布模型分析误差。 β 越大意味着模型越可靠。图中所有的 β 值都大于 1.0, 并且所有的图都表现出良好的线性, 这意味着所有样本的击穿强度数据都服从双参数韦布分布。B0-9、B1-9、B2-9、B4-9 的击穿强度呈现先增加后减小的趋势, 分别为 742、886、923、622 kV/cm。

2.6 储能性能分析

图 6 为玻璃陶瓷样品的极化与电场的关系。样本表现出纤细的 $P-E$ 环, 高 $P_{\max}$ 和低 P_r , 这种滞后



W_{rec} is the energy density of recoverable. W_{total} is total energy density. η is efficiency. $P_{\max}$ is maximum polarization value. P_r is the minimum remaining polarization value.

图 6 不同组分玻璃陶瓷样品的极化与电场, W_{rec} 、 W_{total} 、 η 、 $P_{\max}$ 、 P_r 的关系

Fig. 6 Relationship between polarization and electric field, W_{rec} , W_{total} , η , $P_{\max}$, P_r of glass-ceramic samples with different compositions

现象可以用畴壁的运动来解释。由图 6a~图 6d 可知, 在 @350 kV/cm 时极化值随着 Bi_2O_3 的掺杂含量的增加而提高, 极化值的增大归因于介电常数的提高, 与图 5 温度与介电常数关系图变化趋势一致。由于特征尺寸差异较大, 微畴在外部电场作用下的响应要比宏观畴快得多, 导致电滞回线变细。一般来说, 根据内部极化和电场的关系曲线可以计算玻璃陶瓷电容器的总能量密度 W_{total} , 可恢复利用的储能密度 W_{rec} 和效率 η 。计算公示如下^[39–41]:

$$W_{\text{total}} = \int_0^{P_{\text{max}}} E dP \quad (4)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dP \quad (5)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{total}}} \times 100\% \quad (6)$$

计算得出 W_{rec} 先从 0.69 J/cm³ 增长到 1.27 J/cm³ 后降低至 1.11 J/cm³, 在 $x=2.0\%$ (摩尔分数) 时最大。图 6e 为掺杂量 x 与 W_{rec} 、 W_{total} 、 η 的关系图, 在 $x=2.0\%$ (摩尔分数) 时最大, 三者数值分别为 1.27 J/cm³, 1.55 J/cm³, 82%。图 6f 为不同掺杂量 x 对应的 P_{max} 、 P_r , 在 $x=2.0\%$ (摩尔分数) 时 $P_{\text{max}}=9.33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,

$$P_r=0.73 \mu\text{C}/\text{cm}^2。$$

能量储存密度不仅可以依靠 $P-E$ 曲线计算, 还可以利用充放电曲线计算, 这对于实际应用具有重要的指导作用。对于充放电能量密度, 放电功率密度的计算通常采用以下公式^[42–43]:

$$W_d = R \int i(t)^2 dt / V \quad (7)$$

$$P_d = i(t)^2 R / V \quad (8)$$

图 7a~图 7d 为过阻尼条件下不同组分玻璃陶瓷样品的放电能量密度曲线, 不同组分的玻璃陶瓷样品在 400 kV/cm 时能量密度分别为 1.02、1.14、1.33、1.15 J/cm³。由图 7c 可见, 释放 90% 的能量需要的时间 ($t_{0.9}$) 为 22 ns。图 7e 是不同组分的玻璃陶瓷样品在不同的电场条件下储能密度的变化趋势, 可以清晰的看出, 随着掺杂含量的提高, 储能密度先增大后减小, 在 $x=2.0\%$ (摩尔分数) 时呈现最大值。在电场强度逐渐增大时, 能量密度也在线性增加。图 7f 为 $x=2.0\%$ (摩尔分数) 时在 400 kV/cm 下最大放电功率密度为 124.13 MW/cm³。综上所述, 提高介电常数有助于提高能量密度, 使玻璃陶瓷电介质材料发挥更大的能量储存潜能。

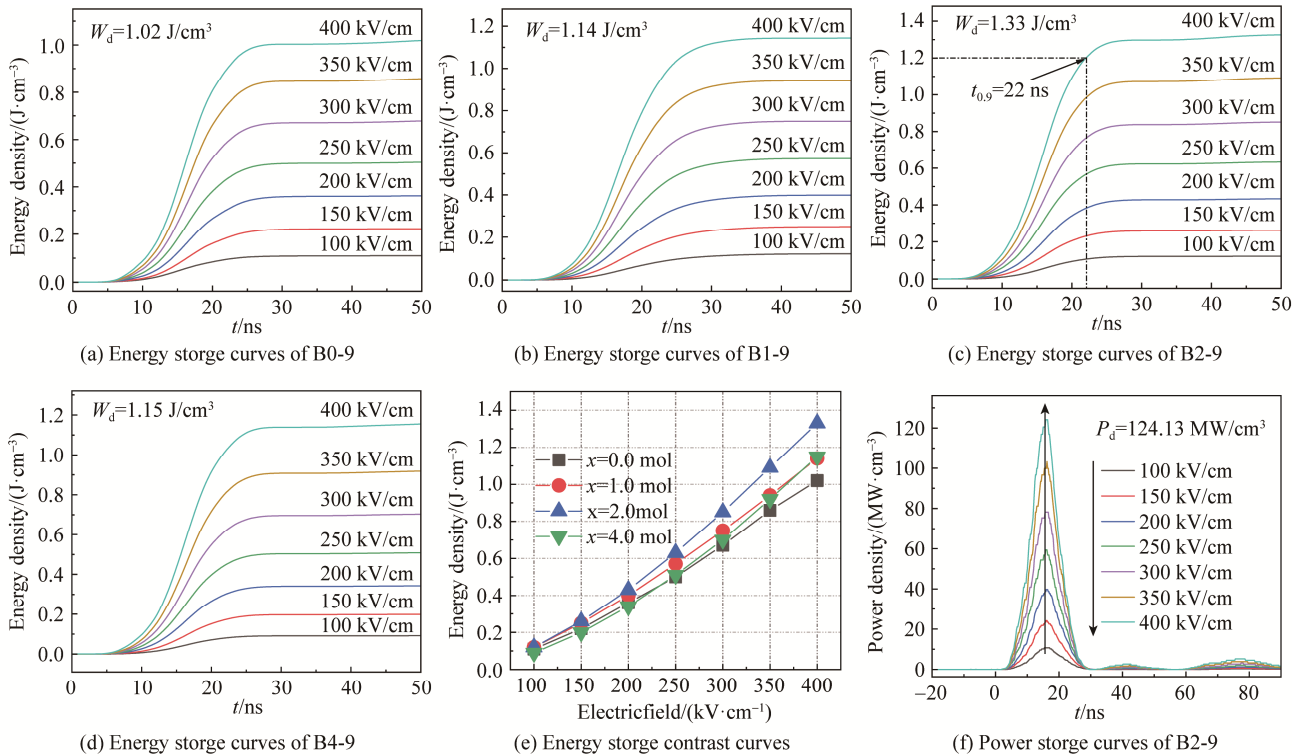


图 7 充放电测试曲线

Fig. 7 Charge-discharge test curves

3 结论

铌酸锶钾玻璃陶瓷通过传统熔融法和可控结晶

技术成功制备。在析晶温度为 950 °C 时, 随着 Bi_2O_3 掺杂含量的增加, 晶相的晶胞体积减小, 微观结构晶粒尺寸先减小后增大, 介电和储能性能先增大后减

小。B2-9 玻璃陶瓷样品获得最佳晶粒尺寸 57.72 nm, 最高介电常数 342, 最大储能密度 1.27 J/cm^3 , 最快放电时间 22 ns 和最大放电能量密度 124.13 MW/cm^3 。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] SHYU J J, PENG H W. Crystallization and dielectric properties of $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{GeO}_2$ tungsten-bronze glass-ceramics[J]. *J Mater Res*, 2001, 16(7): 2057–2063.
- [3] LI Y, CHEN J X, CAI P W, et al. An electrochemically neutralized energy-assisted low-cost acid-alkaline electrolyzer for energy-saving electrolysis hydrogen generation[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(12): 4948–4954.
- [4] RANGARAJAN B, JONES B, SHROUT T, et al. Barium/lead-rich high permittivity glass-ceramics for capacitor applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(3): 784–788.
- [5] 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.
DU Jinhua, LI Yong, SUN Ningning, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(3): 608–624.
- [6] 王子瑄, 李卓, 张家勇, 等. $\text{NaNbO}_3-\text{CaZrO}_3-\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 三元系陶瓷的相结构与储能性能[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(6): 1530–1540.
WANG Zixuan, LI Zhuo, ZHANG Jiayong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(6): 1530–1540.
- [7] 杨敏铮, 江建勇, 沈洋. 高能量密度介电储能材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1249–1262.
YANG Minzheng, JIANG Jianyong, SHEN Yang. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1249–1262.
- [8] SMITH N J, RANGARAJAN B, LANAGAN M T, et al. Alkali-free glass as a high energy density dielectric material[J]. *Mater Lett*, 2009, 63(15): 1245–1248.
- [9] MANOHARAN M P, ZOU C, FURMAN E, et al. Flexible glass for high temperature energy storage capacitors[J]. *Energy Tech*, 2013, 1(5–6): 313–318.
- [10] GAO J, KWON D K, PERINI S, et al. Glass dielectrics in extreme high-temperature environment[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(12): 4045–4049.
- [11] PENG F, SPEYER R F, HACKENBERGER W. Devitrification and dielectric properties of $(\text{Na}_2\text{O}, \text{BaO})-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ and $(\text{K}_2\text{O}, \text{SrO})-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ glass-ceramics[J]. *J Mater Res*, 2007, 22(7): 1996–2003.
- [12] LI B, WANG D Z, CHEN G H, et al. Effect of K: Ba ratio on energy storage properties of strontium Barium potassium niobate-glass ceramics[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2019, 30(21): 19262–19269.
- [13] CAO L, YUAN Y, MENG X J, et al. Ferroelectric-relaxor crossover and energy storage properties in $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ -based tungsten bronze ceramics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(7): 9318–9329.
- [14] LUO J, DU J, TANG Q, et al. Lead sodium niobate glass-ceramic dielectrics and internal electrode structure for high energy storage density capacitors[J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 2008, 55(12): 3549–3554.
- [15] YANG Y, SONG J, CHEN G H, et al. Effect of crystallization temperature on the dielectric property and energy density of $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ glass-ceramics[J]. *J Non Cryst Solids*, 2015, 410: 96–99.
- [16] XIE S F, LIU C S, BAI H R, et al. Simultaneously ultra-low dielectric loss and rapid discharge time in Ta_2O_5 doped niobate-based glass-ceramics[J]. *J Mater Sci*, 2021, 56(29): 16278–16289.
- [17] PENG X, PU Y P, DU X Y, et al. The effect of glass network structure on interfacial polarization in $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{BaO}$ glass-ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 845: 155645.
- [18] LAOURAYED M, EL MOUDANE M, KHACHANI M, et al. Effect of the Bi_2O_3 on the thermal, structural and chemical durability of some bismuth niobium phosphate glasses[J]. *Mater Today Proc*, 2019, 13: 974–981.
- [19] BAŞARAN C, TOPLAN N, TOPLAN H Ö. The crystallization kinetics of the Bi_2O_3 -added $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ glass ceramics system produced from industrial waste[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2018, 134(1): 313–321.
- [20] ZHANG L, HAO X H, ZHANG L W. Enhanced energy-storage performances of $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ added $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}) \text{TiO}_{3-x}\text{BaTiO}_3$ thick films[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(6): 8847–8851.
- [21] 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): 1–10.
- [22] JIANG D H, SHANG F, CHEN G H. Crystallization behavior, ultrahigh power density and high actual discharge energy density of lead-free borate glass-ceramics containing TiO_2 [J]. *Ceram Int*, 2021, 47(19): 27142–27150.
- [23] JIANG D H, CHEN J J, LU B B, et al. Preparation, crystallization kinetics and microwave dielectric properties of $\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ glass-ceramics[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(7): 8233–8237.
- [24] SADDEEK Y B, GAAFFAR M S. Physical and structural properties of some bismuth borate glasses[J]. *Mater Chem Phys*, 2009, 115(1): 280–286.
- [25] 贺薪瑜, 管泽浩, 王晓智, 等. $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_{3-x}\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 电介质陶瓷的结构与储能性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(2): 288–292.
HE Xinyu, GUAN Zehao, WANG Xiaozhi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(2): 288–292.
- [26] YANG B A, HAO S L, YANG P, et al. Relaxor behavior and energy storage density induced by B-sites substitutions in $(\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72})_{2.1}\text{Na}_{0.8}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Tungsten bronze ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(8): 8832–8841.
- [27] YAO Y B, MAK C L, PLOSS B. Phase transitions and electrical characterizations of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_2(\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_5-\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (KNSBN) ceramics with ‘unfilled’ and ‘filled’ tetragonal tungsten-bronze (TTB) crystal structure[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(16): 4353–4361.
- [28] XU S D, DENG Z, SHEN S J, et al. Structural and electrical effects of Ag substitution in tungsten bronze $\text{Sr}_2\text{Ag Na}_1-\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(9): 13997–14004.
- [29] KUSCER D, KOCJAN A, MAJCEN M, et al. Evolution of phase composition and microstructure of sodium potassium niobate-based ceramic during pressure-less spark plasma sintering and post-annealing[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(8): 10429–10437.
- [30] JEON H P, LEE S K, KIM S W, et al. Effects of $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass additive on densification and dielectric properties of BaTiO_3 ceramics[J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 94(2–3): 185–189.
- [31] LEE H Y, CHO K H, NAM H D. Grain size and temperature

- dependence of electrical breakdown in BaTiO₃ ceramic[J]. *Ferroelectrics*, 2006, 334(1): 165–169.
- [32] AL-SYADI A M, AL-ASSIRI M S, HASSAN H M A, et al. Grain size effects on dynamics of Li-ions in Li₃V₂(PO₄)₃ glass-ceramic nanocomposites[J]. *Ionics*, 2016, 22(12): 2281–2290.
- [33] LUO F, QIN Y Y, SHANG F, et al. Crystallization temperature dependence of structure, electrical and energy storage properties in BaO–Na₂O–Nb₂O₅–Al₂O₃–B₂O₃ glass ceramics[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(20): 30661–30669.
- [34] NGAI K L, REINECKE T L. Model of the ferroelectric phase transition in the tetragonal tungsten-bronze-structure ferroelectrics[J]. *Phys Rev Lett*, 1977, 38(6): 299.
- [35] WANG H T, LIU J H, ZHAI J W, et al. Effects of Sr substitution for Ba on dielectric and energy-storage properties of SrO–BaO–K₂O–Nb₂O₅–SiO₂ glass-ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(13): 3917–3925.
- [36] SHANG F, WEI J W, DENG Y F, et al. A novel route to produce BaTiO₃ glass-ceramics with nanosized cubic BaTiO₃ phase precipitating for high energy-storage applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(8): 3307–3317.
- [37] HAN D F, ZHANG Q M, LUO J, et al. Glass-ceramic nanocomposites in the [(1–x)PbO–xBaO]–Na₂O–Nb₂O₅–SiO₂ system: Crystallization and dielectric performance[J]. *Solid State Sci*, 2012, 14(6): 661–667.
- [38] GUO R, BHALLA A S, RANDALL C A, et al. Polarization mechanisms of morphotropic phase boundary lead Barium niobate (PBN) compositions[J]. *J Appl Phys*, 1990, 67(3): 1453–1460.
- [39] ZHOU M X, LIANG R H, ZHOU Z Y, et al. Superior energy storage properties and excellent stability of novel NaNbO₃-based lead-free ceramics with A-site vacancy obtained via a Bi₂O₃ substitution strategy[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(37): 17896–17904.
- [40] 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.
- [41] WANG G, LU Z L, LI Y, et al. Electroceramics for high-energy density capacitors: Current status and future perspectives[J]. *Chem Rev*, 2021, 121(10): 6124–6172.
- [42] DU X Y, PU Y P, PENG X, et al. Optimizing the energy storage and charge-discharge performance of borate glass-ceramics by adjusting the glass structure[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(4): 5404–5412.
- [43] ZHOU S Y, PU Y P, ZHANG X Q, et al. High energy density, temperature stable lead-free ceramics by introducing high entropy perovskite oxide[J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131684.

Effect of Bi₂O₃ on Dielectric Energy Storage Performance of K₂O–B₂O₃–SrO–Al₂O₃–Nb₂O₅–SiO₂ Glass-Ceramics

GENG Xile, FENG Xianjie, SHANG Fei, CHEN Guohua

(School of Materials Science and Engineering, Engineering Center of Electronic Information Materials and Devices, Ministry of Education, Guilin University of Electronic Technology, Guilin, 541004, Guangxi, China)

Extended Abstract

Introduction With the development of power electronic systems, energy storage capacitors have the advantages of large discharge power, fast charging and discharging speed and stable performance, and play an important role in power systems, electronic devices, pulse power supplies, etc.. They are widely used in civilian and military fields. Compared with fuel cells, the energy storage capacitors do not need to convert the Gibbs free energy of the chemical energy of the fuel into electrical energy through electrochemical reactions, but store the charge by pressurizing between the two plates of the capacitor with higher safety and reliability as well as environmentally friendness. The existing pulsed dielectric materials are mainly divided into ceramics, glass ceramics, thin films and other composite materials. Glass ceramics have energy storage advantages, compared with other materials. Increasing the dielectric constant of dielectric materials plays a crucial role in increasing the energy density.

Methods A glass with the composition of 13K₂O–21SrO–32Nb₂O₅–5B₂O₃–4Al₂O₃–25SiO₂–xBi₂O₃ (x=0.0%, 1.0%, 2.0%, and 4.0%, in mole) was produced by a conventional melt annealing process. First, 40 g of raw materials were weighed and ground in a polypropylene ball mill in ethanol for 12 h. The resulting mixture was dried at 100 °C and subsequently melted in a corundum crucible in a resistance furnace at 1 500 °C for 2 h. The molten liquid was pressed into a sheet on a preheated copper plate and then annealed at 500 °C for 6 h to eliminate residual internal stresses. Finally, a niobate glass was obtained. The glass slices were crystallized at 850 °C and 950 °C for 2 h to obtain glass ceramics. The glass ceramic samples were ground, polished, and plated with electrodes for the structural and performance tests.

Results and discussion The effect of Bi₂O₃ concentrations (x=0.0%, 1.0%, 2.0%, and 4.0% in mole) on the phase evolution, microstructure, dielectric and energy storage properties of K₂O–SrO–Nb₂O₅–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ glass ceramics was investigated by a controlled crystallization process. Based on the XRD analysis, KSr₂Nb₅O₁₅ is a main precipitated crystalline phase, and the crystallization promotes due to the addition of bismuth oxide. The A-site ions are adjusted by Bi³⁺ with a smaller radius (i.e., 1.03 Å) into the crystal lattice instead of Sr²⁺ with a larger radius (i.e., 1.18 Å), thus reducing the unit cell volume and increasing the lattice distortion. From the Raman spectra, the change of A-site occupancy leads to the distortion of the structure and enhances the spontaneous polarization. The microstructure shows that the grains are dense and evenly distributed, and the grain size is fine. The dielectric temperature spectroscopy indicates that the relaxation characteristics correspond to the polar nanoregion of the

microstructure, and the DC breakdown strength firstly increases and then decreases, which is consistent with the change of the dielectric constant. The polarized electric field curve is slender with a large spontaneous polarization and a small residual polarization, improving the energy storage efficiency. The charge-discharge curve shows that the energy density firstly increases and then decreases with the addition of bismuth oxide, and the glass-ceramic sample B2-9 obtains the maximum energy density, discharge power density and fast discharge time, having a great application prospect in the field of dielectric energy storage.

Conclusions Strontium niobate potassium glass ceramics were prepared by a conventional melting method and a controlled crystallization technology. At a crystallization temperature of $950\text{ }^\circ\text{C}$, the unit cell volume of the crystalline phase decreased from $611.83\text{ }\text{\AA}^3$ to $610.19\text{ }\text{\AA}^3$ with the increase of Bi_2O_3 doping content. The grain size of the microstructure firstly decreased and then increased, and the optimal grain size of glass ceramic sample B2-9 was 57.72 nm . The dielectric and energy storage properties also firstly increased and then decreased, and the maximum dielectric constant of glass-ceramic sample B2-9 was 342 times greater than that of glass-ceramic sample B2-8, which was 1.9 times greater than that of glass-ceramic sample B2-8. According to the $P-E$ curve, the glass ceramic sample B2-9 had the optimum performance (*i.e.*, $P_{\text{max}}=9.33\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_{\text{r}}=0.73\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $W_{\text{rec}}=1.27\text{ J}/\text{cm}^3$, $W_{\text{total}}=1.55\text{ J}/\text{cm}^3$, $\eta=82\%$ at $350\text{ kV}/\text{cm}$). The energy density of the glass ceramic sample B2-9 was $1.33\text{ J}/\text{cm}^3$ at $400\text{ kV}/\text{cm}$, the maximum discharge power density was $124.13\text{ MW}/\text{cm}^3$, and the fastest discharge time was 22 ns . The breakdown strength firstly increased and then decreased, which were 742 , 886 , $923\text{ kV}/\text{cm}$ and $622\text{ kV}/\text{cm}$, respectively. Glass-ceramic materials could have great application prospects in the field of dielectric energy storage.

Keywords glass-ceramics; phase structure; dielectric properties; energy storage performance