

(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 掺杂对 [0.93NaNbO₃-0.07Bi(Mg_{0.5}Sn_{0.5})O₃] 陶瓷结构与电学性能的影响*

郭云凤 王俊贤 王泽星 李家茂† 陈立明

(安徽工业大学材料科学与工程学院, 先进陶瓷研究中心, 马鞍山 243032)

(2024 年 6 月 14 日收到; 2024 年 11 月 26 日收到修改稿)

铌酸钠基介电储能材料具有相对密度低、无铅及低成本等优点, 能够满足电子元器件向小型化、无害化、集成化和轻量化方向发展的重大需求. 本文通过在 NaNbO₃ 陶瓷中同时引入 Bi(Mg_{0.5}Sn_{0.5})O₃ 和 (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 组分, 采用传统固相烧结法制备 (1-x)[0.93NaNbO₃-0.07Bi(Mg_{0.5}Sn_{0.5})O₃]-x(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ (简称 (1-x)(NN-BMS)-xBNST, 0 ≤ x ≤ 0.30) 弛豫铁电陶瓷, 并利用 X-射线衍射、扫描电子显微镜、紫外光谱和拉曼光谱等技术对陶瓷进行表征, 研究 (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 掺杂对 NaNbO₃ 陶瓷的物相组成、微观形貌以及介电和储能等电学性能的影响. 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷具有优良的介电温度稳定性 (25—160 °C, Δε/ε_{25 °C} ≤ ±15%) 和介电频率稳定性, 满足 EIAZ8U 标准, 具备在特殊环境下 (高温/高频) 工作的潜力. 另外, 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷在较高的场强下 (390 kV/cm) 获得了良好的储能性能: 有效储能密度 $W_{\text{rec}} = 2.73 \text{ J/cm}^3$, 储能效率 $\eta = 82.6\%$, 且性能在 20—100 °C 的温度范围内具有高的温度稳定性. 研究表明 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷在无铅介电储能电容器中有着广阔的应用前景.

关键词: 铌酸钠, 弛豫铁电体, 无铅储能陶瓷, 储能性能**PACS:** 77.80.JK, 77.84.-s**DOI:** 10.7498/aps.74.20240833**CSTR:** 32037.14.aps.74.20240833

1 引言

随着电子通信、医疗保健、混合动力汽车、国防科技和能源电力等需求的不断增长, 脉冲电源系统受到了社会各界的广泛关注, 而储能器件作为脉冲电源系统中极其关键的部分, 也引起了学术界的持续关注^[1]. 电介质电容器因具有高的介电常数、低的损耗、卓越的抗疲劳特性、超高的功率密度、超快的充放电速率、优良的循环寿命和优异的温度稳定性等特性, 在诸多电子元器件中发挥着至关重要的作用^[2-5]. 因此, 对介质电容器中介电储能材料

的探索成为了近些年来研究及应用热点^[6]. 长期以来, Pb(Zr, Ti)O₃ 和 Pb(Zn/Mg, Nb)O₃-PbTiO₃ 等铅基介电材料因其具有卓越的电学和力学性能、优异的温度稳定性以及组分易调控等诸多优点占据了应用市场的主导地位^[7-9]. 但铅基介电材料中的铅元素含量一般都超过 60%, 且在后续的制备、加工和回收处理中无法消除, 对自然环境和人类健康产生极其严重的危害^[10]. 因此, 开发高性能无铅介电储能材料具有重要的社会效益和经济利益^[11]. 当前, 以 BaTiO₃ 基、NaNbO₃ 基、AgNbO₃ 基和 (Bi, Na)TiO₃ 基等钙钛矿型固溶体为主的无铅介电储能材料得到了科学界的广泛关注与研究^[12-14].

* 安徽省高校自然科学基金项目 (批准号: KJ2019A0054) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lijiamao@ahut.edu.cn

纯 NaNbO_3 材料在室温下为反铁电相, 是屈指可数的反铁电介电储能材料, 且其相对密度低、成本低, 更重要的是 NaNbO_3 基陶瓷的储能性能较为优良, 易于调控且不含重金属有毒铅元素^[15-17]. 但是未改性的 NaNbO_3 材料的电滞回线类方形、剩余极化强度 (P_r) 大, 且在制备过程中 Na 元素极易高温挥发, 导致陶瓷难以致密化, 这些都会严重影响有效能量密度 (W_{rec})、储能效率 (η) 和击穿场强 (E_b)^[6,18]. 因此, 采取有效措施开发出具有优良储能性能的 NaNbO_3 基陶瓷具有重要的理论价值和实际意义. 众多研究表明, 组分固溶可以显著提高 NaNbO_3 基陶瓷的储能性能^[19-21]. 例如, 我们前期通过在 NaNbO_3 中掺入 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 和 BiFeO_3 , 有效降低 P_r , 提高 E_b , 获得了优良的储能性能: $W_{\text{rec}} = 2.54 \text{ J/cm}^3$, $\eta = 89.24\%$, $E_b = 410 \text{ kV/cm}$ ^[22]. Pang 等^[23] 在 NaNbO_3 固溶 $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$, 最终获得了 4.93 J/cm^3 的有效储能密度.

基于以上分析, 本文将 BMS ($\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$) 和 BNST ($(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$) 作为固溶组分掺入到 NaNbO_3 基体中, 利用 Bi^{3+} , Sr^{2+} 和 Ti^{4+} , $(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})^{3+}$ 分别取代 NaNbO_3 基体中的 Na^+ 和 Nb^{5+} , 构成 A/B 位不等价取代, 形成局域随机场, 破坏铁电体长程有序, 增强介电弛豫特性, 获得高的最大极化强度 (P_{max})、低的 P_r 和高的 E_b , 最终达到提升陶瓷储能性能的目的, 并分析研究 BNST 掺杂量对 NaNbO_3 基陶瓷的烧结行为、相组成、显微结构、介电和储能性能的影响.

2 实验部分

2.1 实验方法

采用传统固相烧结法制备 $(1-x)[0.93\text{NaNbO}_3-0.07\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3]-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (简称 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$, $0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷, 具体的实物样品如图 1 所示. 将碳酸钠 (Na_2CO_3 , 99.8%)、碳酸锶 (SrCO_3 , 99%)、五氧化二铌 (Nb_2O_5 , 99.9%)、三氧化二铋 (Bi_2O_3 , 99.8%)、二氧化钛 (TiO_2 , 99%)、二氧化锡 (SnO_2 , 99.5%)、氧化镁 (MgO , 98%) 按化学计量比称重, 置于尼龙球磨罐中. 使用氧化锆球作为球磨介质, 在尼龙罐中用无水乙醇球磨 8 h. 然后将 NaNbO_3 - $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ 在 850°C 下煅烧 3 h, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 在 720°C 下煅烧 3 h, SrTiO_3 在 1160°C 下煅烧 3 h.

接下来, 将以上原料按照化学计量比混合再次球磨 8 h. 干燥后加入聚乙烯醇 (PVA) 过 80 目筛, 在 200 MPa 下压制成圆柱生坯, 并在 600°C 下排胶 2 h 后升温到 1200°C 下烧结 2 h. 最后, 将陶瓷样品打磨至约 0.1 mm 厚度并抛光, 清洁后在其上涂抹银电极以进行电学性能测试.

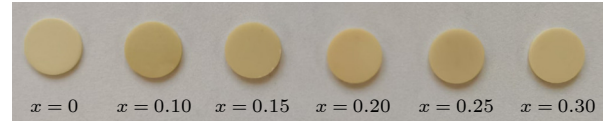


图 1 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷实物样品图

Fig. 1. Physical photo of $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) ceramics.

2.2 实验仪器

采用 X 射线衍射 (XRD, Ultima IV, Rigaku) 和拉曼光谱仪 (Raman, inVia Qontor, Renishaw) 分析陶瓷样品的相结构. 采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, MIRA3, TESCAN) 观察显微结构, 并利用 Nano Measurer 软件测量晶粒尺寸. 采用紫外吸收光谱分析 (UV, UV-2600i, Shimadzu) 得到材料的禁带宽度 E_g 值. 采用精密阻抗仪 (Impedance Analyzer E4990A, Keysight) 测量介电性能, 测量的温度范围为 RT-500 $^\circ\text{C}$. 采用铁电测试系统 (TF Analyzer 2000E, aixACCT) 测试电滞回线 (P - E), 并计算储能密度和效率.

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 2(a) 为 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷在最佳烧结温度下的 XRD 图谱. 由图可知, 所有组分陶瓷均呈现单一的钙钛矿结构, 并未观察到其他杂相. 这表明 BMS 和 BNST 的引入并未改变 NaNbO_3 基体的晶体结构, 而是形成了均匀的固溶体. 为了更好地分析 BNST 含量对基体陶瓷相结构的影响, 对 (100), (110) 和 (200) 主要衍射峰进行了峰位放大处理, 如图 2(b)–(d) 所示. 当 BNST 含量不断增大时, 衍射峰先向低角度偏移, 又向高角度偏移, 相应地晶胞体积先增大后减小. 离子半径大的 Sr^{2+} ($1.44 \text{ \AA}$, CN = 12) 取代了 A 位离子半径小的 Bi^{3+} ($1.36 \text{ \AA}$, CN = 12) 和 Na^+ ($1.39 \text{ \AA}$, CN = 12)^[24], 离子半径小的 Ti^{4+} ($0.605 \text{ \AA}$,

CN = 6) 取代了 B 位离子半径大的 Nb^{5+} (0.64 Å, CN = 6), Sn^{4+} (0.69 Å, CN = 6) 和 Mg^{2+} (0.72 Å, CN = 6). 以上结果表明, 在低含量掺杂时, A 位离子取代是影响陶瓷晶胞体积的主要因素; 而当 $x \geq 0.25$ 时, B 位离子取代是影响陶瓷晶胞体积的主要因素^[25]. 此外, $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ 陶瓷中的 (110) 和 (200) 衍射峰均存在不同程度的分裂现象, 符合正交晶格的特征, 但是 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ 陶瓷由 $Pnma$ 相和 $Pbma$ 相构成, 这可通过下文 Rietveld 结构精修得到证实.

使用 GSAS 软件对 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷进行 Rietveld 结构精修, 结果如图 3 所示. 精修结果表明所有样品均为两相结构: 正交 R 相 (空间群为 $Pnma$) 和正交 P 相 (空间群为 $Pbma$), 且随着 BNST 掺杂量的增大, $Pnma$ 相的含量呈先减小后增大的变化趋势. 表 1 列出了精修获得的晶体学数据, 可以发现可信度因子 R_p 和 R_{wp} 均分别小于 10%, 拟合优值 χ^2 均小于 8, 在拟合误差内, 说明其相组成及结构模型合理有效, 精修的结果真实可信.

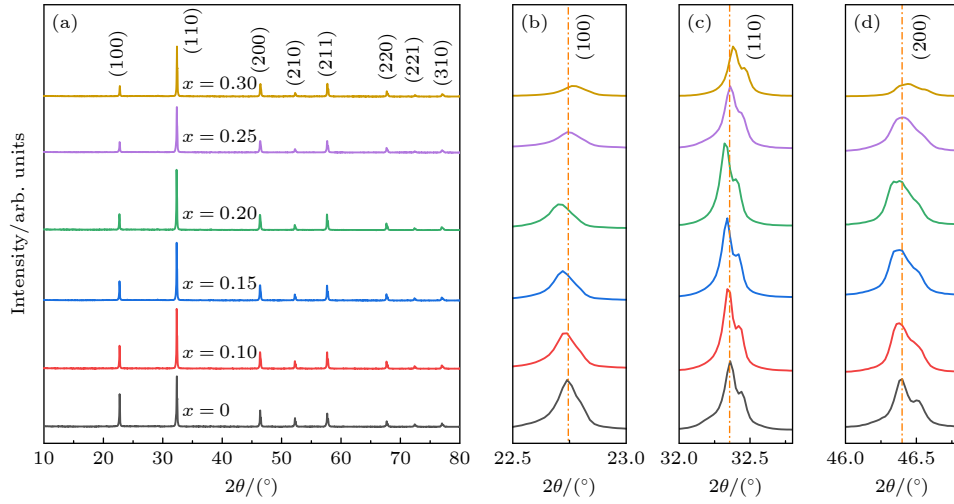


图 2 (a) $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷在最佳烧结温度下的 XRD 图; (b) (100) 衍射峰峰位放大图; (c) (110) 衍射峰峰位放大图; (d) (200) 衍射峰峰位放大图

Fig. 2. (a) XRD patterns of $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) ceramics at optimal sintering temperature; (b) enlarged image of (100) diffraction peak; (c) enlarged image of (110) diffraction peak; (d) enlarged image of (200) diffraction peak.

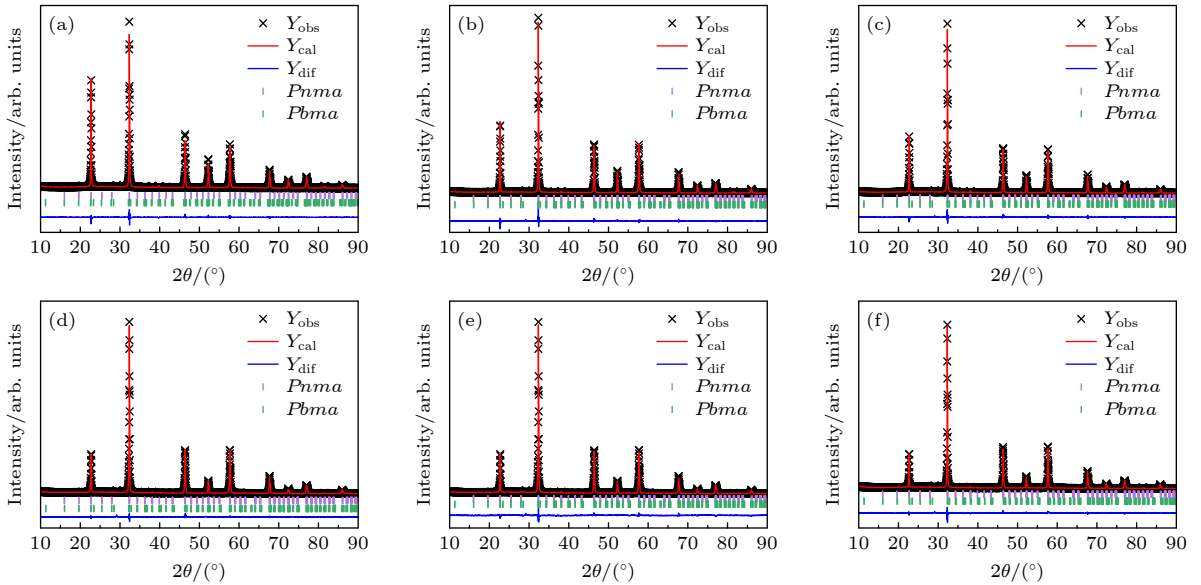


图 3 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷的 XRD 图谱的 Rietveld 精修结果 (a) $x = 0$; (b) $x = 0.10$; (c) $x = 0.15$; (d) $x = 0.20$; (e) $x = 0.25$; (f) $x = 0.30$

Fig. 3. Rietveld refinement results of XRD patterns of $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) ceramics: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.10$; (c) $x = 0.15$; (d) $x = 0.20$; (e) $x = 0.25$; (f) $x = 0.30$.

表 1 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷的 Rietveld 精修结构参数
Table 1. Rietveld refined structural parameters of $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) ceramics.

x	Phase	Volume fraction/%	Lattice parameters/ $\text{\AA}$			$V/\text{\AA}^3$	$R_{\text{wp}}/\%$	$R_p/\%$	χ^2
			a	b	c				
0	<i>Pnma</i>	99.84	7.82(8)	7.82(8)	7.82(8)	479.73(5)	7.64	5.65	7.42
	<i>Pbma</i>	0.16	5.56(8)	15.74(7)	5.54(7)	486.44(1)			
0.10	<i>Pnma</i>	67.2	7.82(3)	7.82(9)	7.83(4)	479.87(3)	5.47	4.18	3.71
	<i>Pbma</i>	32.8	5.54(5)	15.60(9)	5.52(1)	478.00(0)			
0.15	<i>Pnma</i>	63.3	7.82(3)	7.82(9)	7.83(5)	479.89(9)	5.59	4.43	3.85
	<i>Pbma</i>	36.7	5.55(0)	15.62(9)	5.52(9)	479.66(5)			
0.20	<i>Pnma</i>	53.1	7.82(0)	7.82(6)	7.83(5)	479.59(3)	5.04	3.82	2.89
	<i>Pbma</i>	46.9	5.54(5)	15.63(5)	5.53(9)	480.26(4)			
0.25	<i>Pnma</i>	57.1	7.82(1)	7.82(8)	7.83(5)	479.77(9)	5.39	4.21	3.27
	<i>Pbma</i>	42.9	5.42(1)	15.66(4)	5.53(2)	480.28(9)			
0.30	<i>Pnma</i>	65.65	7.82(1)	7.82(7)	7.83(5)	479.70(5)	5.04	3.92	2.41
	<i>Pbma</i>	34.35	5.53(8)	15.60(1)	5.52(4)	477.28(3)			

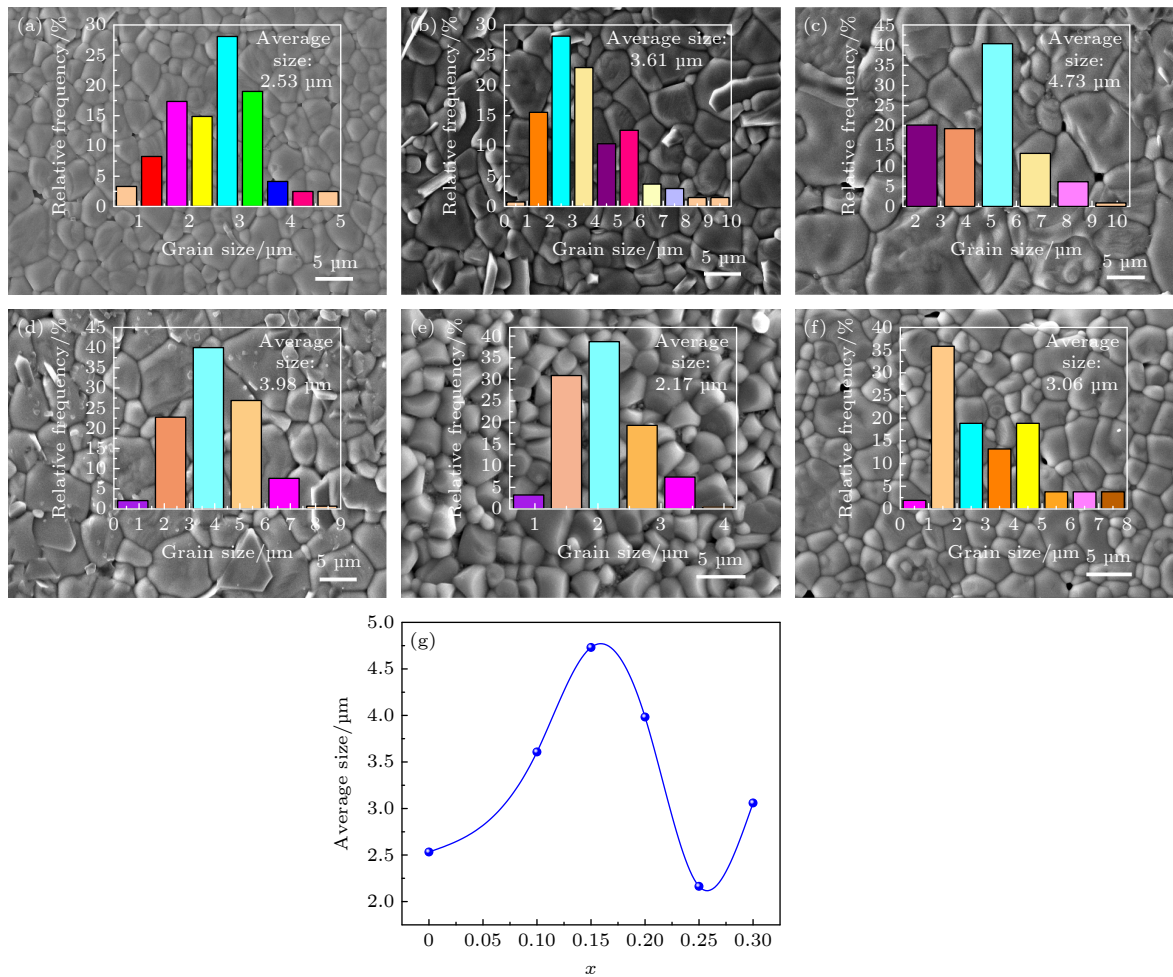


图 4 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷在最佳烧结温度下的 SEM 图 (a) $x = 0$; (b) $x = 0.10$; (c) $x = 0.15$; (d) $x = 0.20$; (e) $x = 0.25$; (f) $x = 0.30$. (g) $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷的平均晶粒尺寸

Fig. 4. SEM images of $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) ceramics at optimal sintering temperature: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.10$; (c) $x = 0.15$; (d) $x = 0.20$; (e) $x = 0.25$; (f) $x = 0.30$. (g) Average grain size of $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) ceramics.

3.2 显微形貌分析

图 4 为 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷在最佳烧结温度下的 SEM 图. 可以发现, 所有陶瓷试样中均存在极少量的气孔, 这是因为在热腐蚀条件下 (高温, 空气中裸烧) 钠元素和铋元素挥发造成的. 这种现象和已报道的 $0.95\text{NaNbO}_3-0.05\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ 和 $0.90\text{NaNbO}_3-0.10\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 中的现象一致^[26,27]. 总体来看, 所有陶瓷试样都表现出致密的显微结构, 并且晶界清晰可见. 利用 Nano Measurer 软件计算其对应的晶粒尺寸, 结果如图 4(a)–(f) 中的插图所示, 依次为 2.53, 3.61, 4.73, 3.98, 2.17 和 3.06 μm . 随 BNST 的增加, 其平均晶粒尺寸先增大后减小然后又增大. 晶粒增大归因于低熔点 (825°C) 的 Bi_2O_3 的加入^[28]; 晶粒减小是由于离子半径小的 Na^+ ($1.39 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 12$) 被离子半径大的 Sr^{2+} ($1.44 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 12$) 部分取代, 使得晶格应变能增大, 从而抑制了晶界的迁移率, 进而影响了质量传递并抑制了晶粒生长^[29]; $x = 0.30$ 时晶粒增大则归因于 Bi_2O_3 的过量添加. 根据晶界效应, 在电介质储能材料中, 随着电场强度的增大, 材料内部会形成一个较小的极化区域并不断积累自由电荷, 从而在晶界处形成了空间电荷区, 且自由电荷数量的增加使空间电荷区不断变大, 限制了载流子穿过晶界, 进而导致晶界电

阻率不断增大. 此外, 通过不断减小陶瓷的晶粒尺寸, 会持续增大其晶界密度, 使得其空间电荷区厚度不断增大, 表现为载流子穿过空间电荷区则需要更高的能量. 因此, 陶瓷晶粒尺寸越小, 其晶界电阻就越小, 漏电流也越小, 从而实现高的 E_b ^[30]. 当 $x = 0.25$ 时, 陶瓷样品的致密度最高 (相对密度可达 98.7%) 且晶粒尺寸最小. 由此可见, $0.75(\text{NN-BMS})-0.25\text{BNST}$ 陶瓷有望获得较高的 E_b , 从而获得更高的储能密度.

为了准确地确定陶瓷样品的元素组成, 利用能谱仪对陶瓷样品进行了定性和定量分析, 如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 各元素之间的比例符合陶瓷样品的化学计量比. 为了验证 BNST 组分是否全部掺入到 NaNbO_3 的晶格内部, 采用元素面扫 (mapping) 的分析技术对样品的表面做了分析测试, 如图 5(b)–(i) 所示. 从图中可以看出, 陶瓷样品的各组成元素均匀分布, 并未发现元素的晶界富集情况, 证明了 BNST 组分的完全固溶, 这和 XRD 的结果是一致的. 此外, 均匀的元素分布也有助于增强陶瓷样品的耐电场特性^[26].

3.3 紫外光谱分析

为了得到 $0.75(\text{NN-BMS})-0.25\text{BNST}$ 陶瓷的光学带隙, 对其进行了紫外光谱测试, 图 6 为其紫

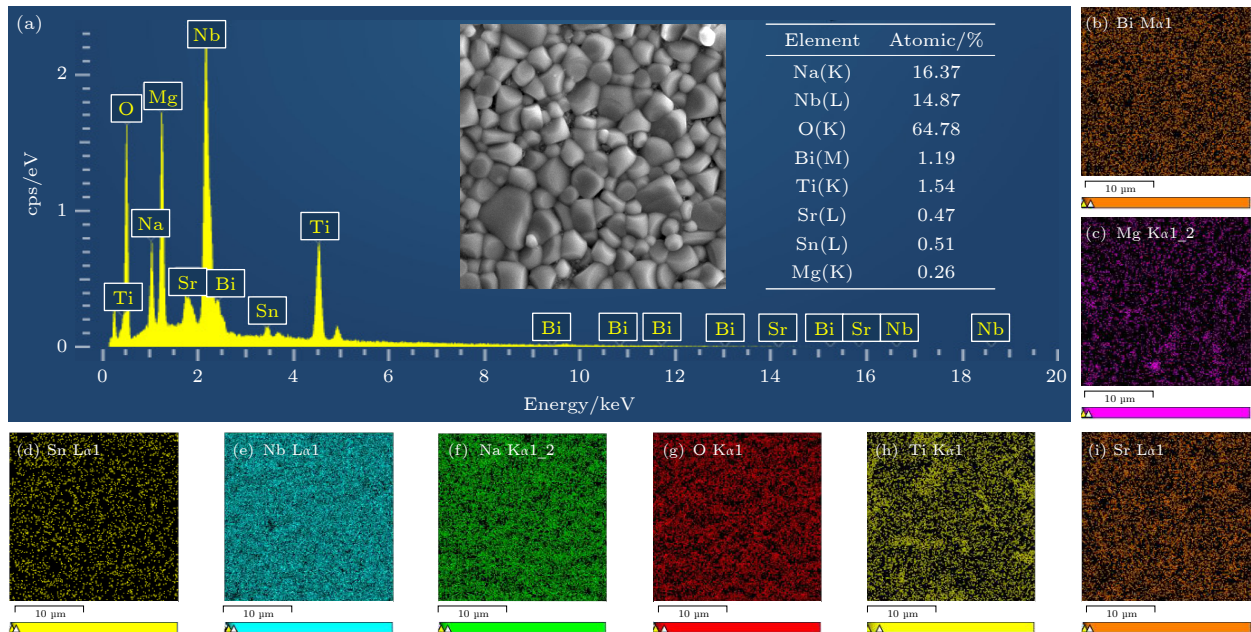


图 5 (a) $0.75(\text{NN-BMS})-0.25\text{BNST}$ 陶瓷的 EDS 能谱图, 插图为 SEM 图; (b)–(i) EDS 元素面扫描图

Fig. 5. (a) EDS spectrum of $0.75(\text{NN-BMS})-0.25\text{BNST}$ ceramic, the illustration shows SEM image; (b)–(i) EDS element surface scanning image.

外吸收光谱图以及 Tauc plot 曲线图. 通过 Tauc plot 法计算:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

其中 A , $h\nu$ 和 n 分别是常数、入射光子能量和电子跃迁类型^[31]. 如图 6(b) 所示, E_g 是线性吸收边反向延伸到 x 轴上的截距, 约为 2.8 eV. 因此, 0.75 (NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷需要更高的能量才能使电子从价带的顶部跃迁至导带的底部, 因而有利于获得高的 E_b ^[32].

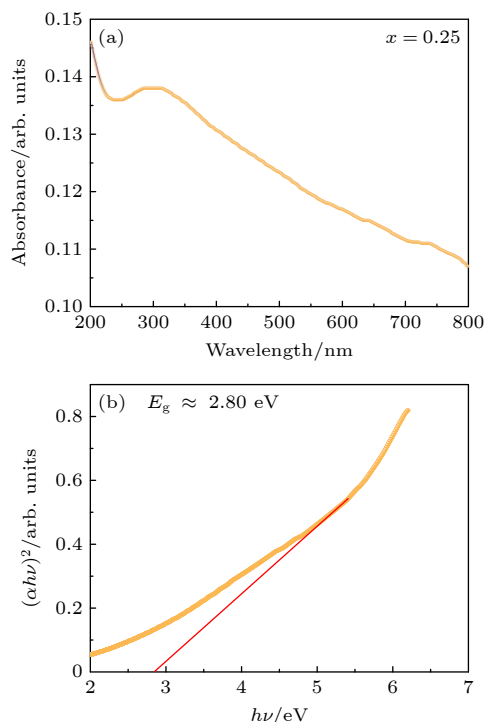


图 6 (a) 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷的紫外吸收光谱; (b) 相应的 Tauc plot 图

Fig. 6. (a) UV absorption spectra of 0.75(NN-BMS)-0.25BNST ceramic; (b) corresponding Tauc plot.

3.4 拉曼光谱分析

为了能更好地了解 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷的相结构和相变行为, 对其进行了拉曼光谱测试, 结果如图 7 所示. 在波长 0—1000 cm^{-1} 内, 拉曼光谱是一种有效分析钙钛矿陶瓷的结构单元有序无序及振动模式的方法. 纯 NaNbO_3 为反铁电正交相, 其空间群为 $Pbma$. 结合群论分析, 可知 $Pbma$ 结构共有 9 个拉曼振动模式, 如 (2) 式所示:

$$\Gamma_{pbma} = 3A_1 + 2B_1 + 4E, \quad (2)$$

式中, $3A_1$, $2B_1$ 和 $4E$ 模式分别为不同波段下的拉

曼振动峰. 为更好地观察 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷的晶格振动模式, 采用 Peakfit 软件拟合其拉曼光谱, 拟合结果如图 7 中的灰色实线所示. ν_1 , ν_2 和 ν_3 代表 BO_6 八面体的拉伸振动模式, ν_4 , ν_5 和 ν_6 代表 B—O 键的弯曲模式. 钙钛矿的拉曼光谱主要分为 4 个部分: 1) 54 cm^{-1} 附近的振动模式与 A 位离子的振动有关, 该处各组分没有出现明显的位移, 说明其相结构转变与 A 位离子的关系不大; 2) 200—400 cm^{-1} 范围内的模式与 B—O 键振动有关. 随着 BNST 的增加, 由于 P 相向 R 相的转变, B—O 键的振动硬化导致 ν_5 和 ν_6 振动模式蓝移, 表明 B 位阳离子与 O 离子之间的键合能力增强, 表现出响应化学键的稳定性; 3) 450—700 cm^{-1} 范围内的模式对应于 BO_6 八面体的振动. 随着 BNST 掺杂量的不断增大, ν_1 振动模式发生红移, 这表明在 BNST 掺杂之后 BO_6 八面体中离子间的相互作用减弱, 这与 Ti^{4+} 取代 Nb^{5+} 导致 BO_6 八面体受到延伸, B 位离子和 O 之间的相互作用力减弱有关; 4) 超过 700 cm^{-1} 的区域意味着 A_1 (纵向光学) 和 E (纵向光学) 重叠带重叠^[33]. ν_2 与 ν_3 波数差和 ν_4 和 ν_6 波数差在随着 BNST 的增加而增大, 表明随着 BNST 掺杂量的不断增大, 拉曼峰逐渐变宽, 说明了陶瓷组成成分的无序分布在增大, 即陶瓷的无序性不断增强, 这主要是由于 A/B 位不等价取代所导致的.

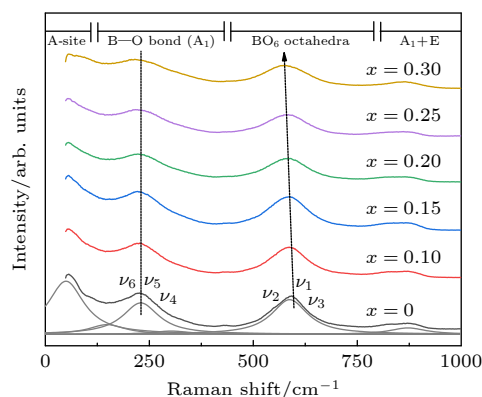


图 7 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷的拉曼光谱图

Fig. 7. Raman spectroscopy of $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) ceramics.

3.5 介电性能分析

图 8 为 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷在不同频率下的介电温谱图. 随着频率的不断

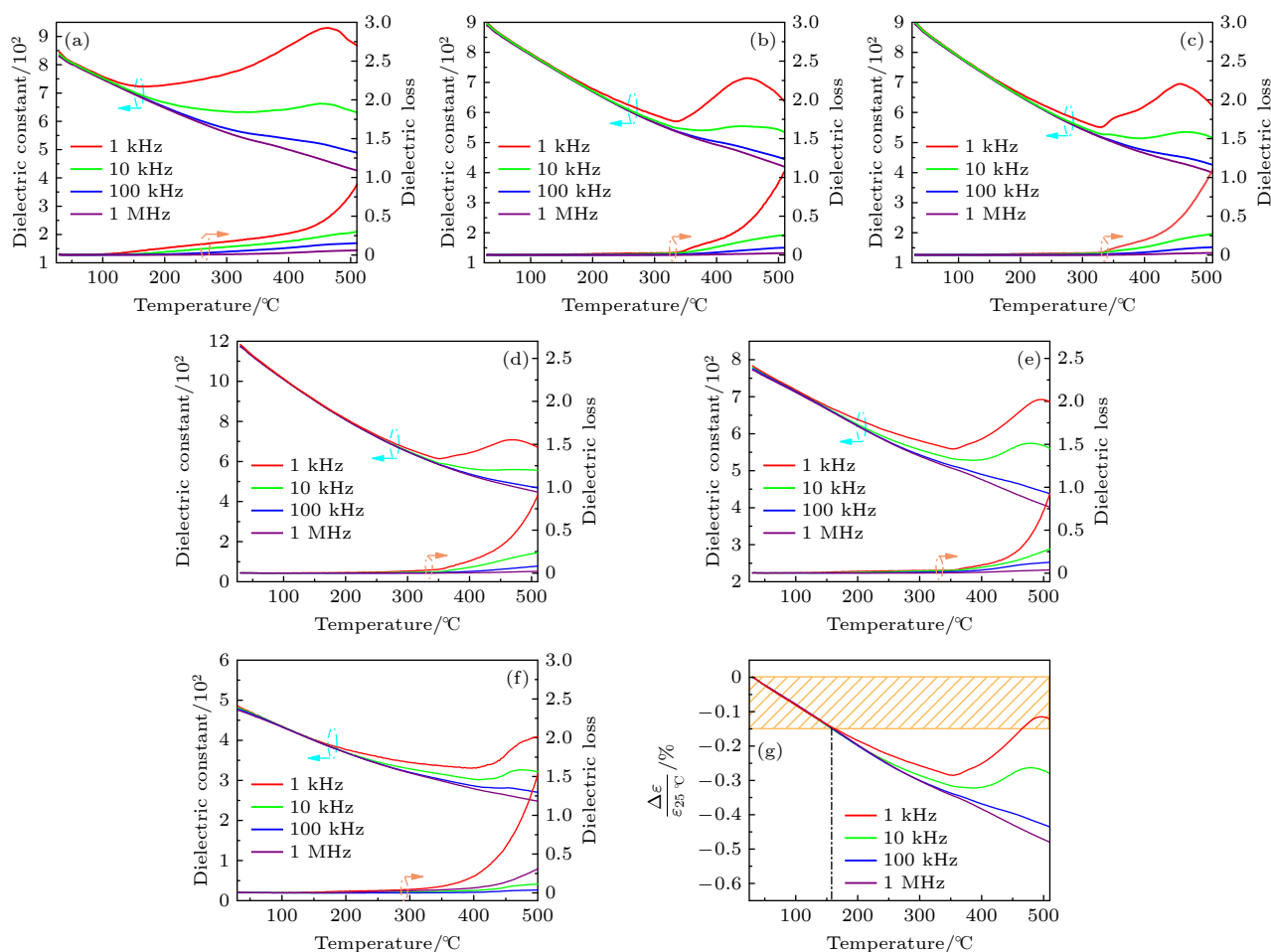


图 8 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷的介电温谱图 (a) $x = 0$; (b) $x = 0.10$; (c) $x = 0.15$; (d) $x = 0.20$; (e) $x = 0.25$; (f) $x = 0.30$. (g) $0.75(\text{NN-BMS})-0.25\text{BNST}$ 陶瓷在不同频率下与温度相关的介电常数变化率

Fig. 8. Dielectric temperature spectra of $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) ceramics: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.10$; (c) $x = 0.15$; (d) $x = 0.20$; (e) $x = 0.25$; (f) $x = 0.30$. (g) Temperature dependent dielectric constant change rate of $0.75(\text{NN-BMS})-0.25\text{BNST}$ ceramic at different frequencies.

增大, 高温介电峰逐渐变宽变平, 并且随着 BNST 掺杂量的增大, 介电峰向更高温度偏移, 存在着介电弛豫行为^[34]. 在 30—350 °C 的温度范围内, $(1-x)(\text{NNBMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷的介电损耗均小于 0.05, 有利于提高陶瓷的 η 值^[35]. 图 8(g) 表明, $0.75(\text{NN-BMS})-0.25\text{BNST}$ 陶瓷在较宽的温度范围内 (30—160 °C) 具有高的相对介电常数 ($\epsilon_r = 750$) 和稳定的介电常数变化率 ($\Delta\epsilon/\epsilon_{25\text{ °C}} \leq \pm 15\%$), 符合 EIAZ8U 的标准, 具有良好的介电温度稳定性.

图 9 为 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷在 $100-10^6$ Hz 的测试范围内介电性能随频率的变化. 随着频率不断增大, 所有含量的陶瓷介电常数基本保持不变, 介电损耗值也极小, 表明掺杂 BNST 的陶瓷具有良好的介电频率稳定性, 是储能的理想材料. 陶瓷的介电常数在 $x = 0.20$

时达到峰值 1160, 而 BNST 的持续增加导致 ϵ_r 的降低. 同时, 陶瓷的介电损耗急剧下降, 当 $x = 0.25$

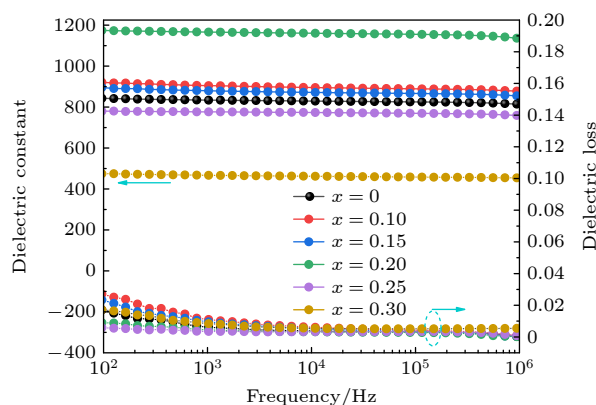


图 9 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷的介电频谱图

Fig. 9. Dielectric frequency spectra of $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) ceramics.

时达到最小值, 添加 BNST 后陶瓷的介电损耗保持在 0.04 以下. 适当的介电常数和极低的介电损耗有利于实现较大的击穿强度. 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷的 ε_r 稳定在 750 附近处, 介电损耗值则小于 0.01, 表现出该陶瓷的介电性能对频率的不敏感性, 同时也说明 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷可以应用在超宽的频率范围内, 适应于不同的频率工况.

3.6 储能性能分析

在室温和 1 Hz 的实验条件下对 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷进行铁电性能测试. 图 10 为 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ 陶瓷在不同组分下的单极 P - E 环和 $P_{\max}$, P_r 以及 ΔP 的变化图. 从图 10(b) 可知, 随着 BNST 的增加, $P_{\max}$ 呈现出不断增大又减小的趋势, P_r 的变化趋势很小, 维持在 $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 附近, ΔP 则是先增大到最大值 ($15.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) 然后下降, 这是因为当 $x \geq 0.25$ 时, 其介电常数数值降低, 进而导致 ΔP 降低. 图 10(c) 为不同组分下的电场强度值, 随着掺杂量 BNST

的不断增大, 陶瓷的击穿场强呈现出先减小后增大又减小的趋势, 这和其晶粒尺寸变化趋势相反, 与前文 SEM 结果一致. 图 10(d) 展现了 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷的 W_{st} , W_{rec} 和 η 随 x 变化的关系. W_{st} , W_{rec} 和 η 的计算公式^[36] 如 (3) 式—(5) 式所示:

$$W_{\text{st}} = \int_0^{P_{\max}} E dP, \quad (3)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\max}} E dP, \quad (4)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{st}}} \times 100\%. \quad (5)$$

随着 BNST 掺杂量的不断增大, W_{st} 和 W_{rec} 先减小后增大又减小, 在 $x = 0.25$ 时, 储能性能达到最优, W_{rec} 为 $2.74 \text{ J}/\text{cm}^3$, 此时 η 达到 82.6%.

为进一步了解 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷的储能性能, 测试了该陶瓷在不同电场下的铁电性能, 如图 11 所示. 从图 11(a) 可知, 电滞回线细长而狭小, 呈现出弛豫铁电的特征. 随电场强度的不断增大, 极化强度不断增加, 在 $390 \text{ kV}/\text{cm}$ 的

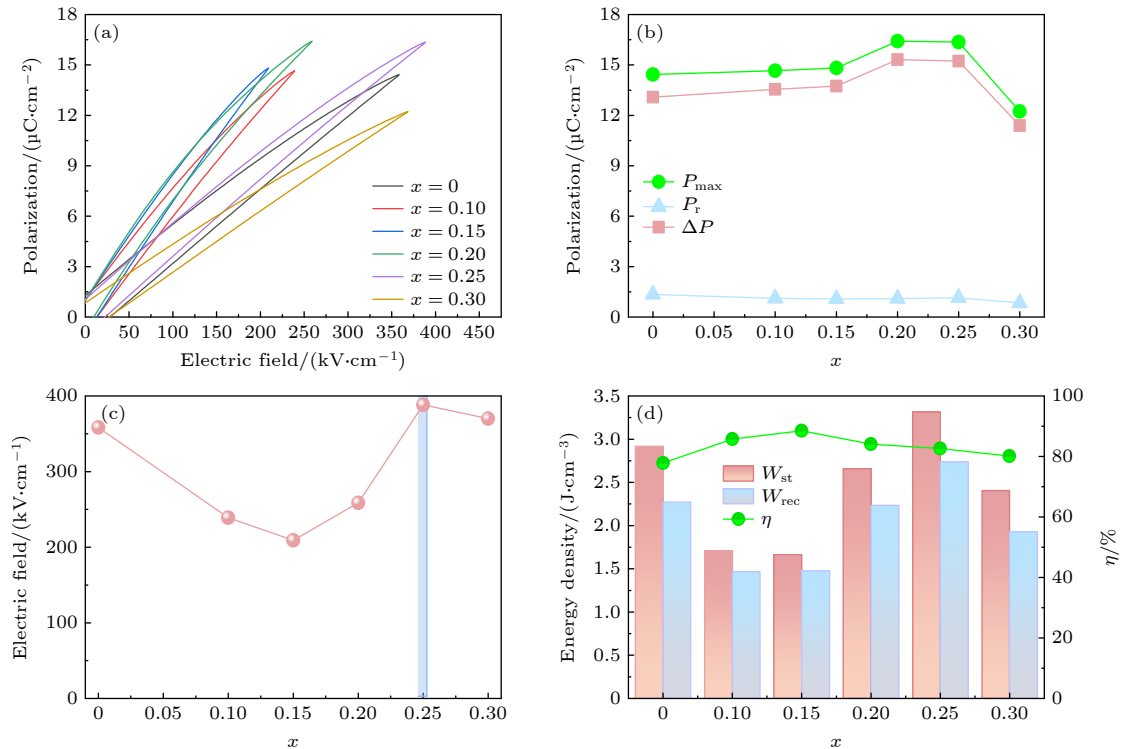


图 10 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 陶瓷 (a) 不同组分下的单极 P - E 环; (b) 不同组分下的 $P_{\max}$, P_r 及 ΔP ; (c) 不同组分下的电场强度; (d) 不同组分下的储能性能

Fig. 10. $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) ceramics: (a) Unipolar P - E circuits under different components; (b) $P_{\max}$, P_r and ΔP under different components; (c) electric field strength under different components; (d) energy storage properties under different components.

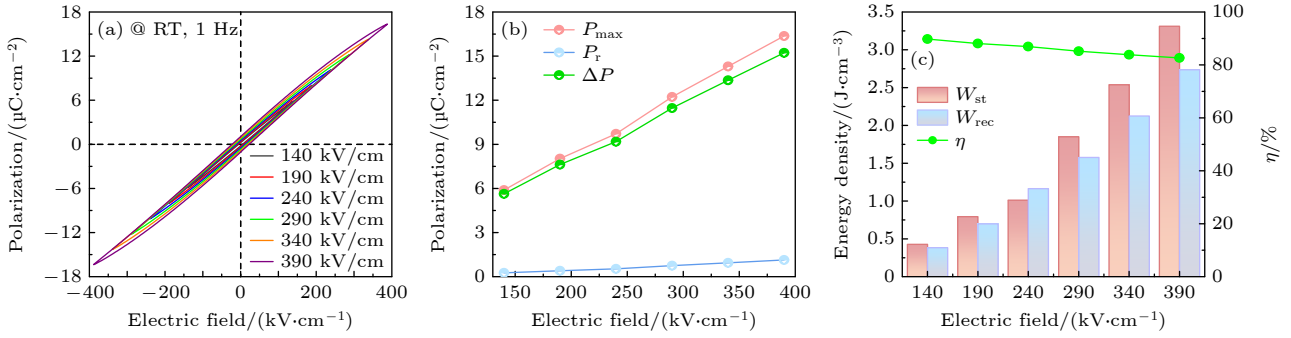


图 11 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷 (a) 不同场强下的 P - E 环; (b) 不同场强下的 $P_{\max}$, P_r 及 ΔP ; (c) 电场和储能性能的关系
Fig. 11. 0.75(NN-BMS)-0.25BNST ceramic: (a) P - E circuits under different field strengths; (b) $P_{\max}$, P_r and ΔP under different field strengths; (c) relationship between electric field and energy storage performance.

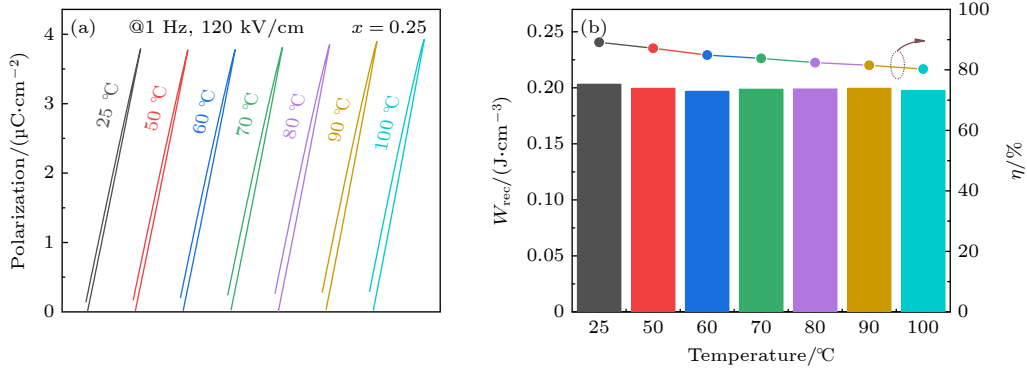


图 12 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷 (a) 不同温度下的 P - E 环; (b) 不同温度下的 W_{rec} 和 η
Fig. 12. 0.75(NN-BMS)-0.25BNST ceramic: (a) P - E circuits at different temperatures; (b) W_{rec} and η at different temperatures.

高电场下, 获得了较高的极化强度 $16.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 图 11(b) 为不同场强下的 P_r , $P_{\max}$ 和 ΔP 值, 且明显看出 $P_{\max}$ 的增长速度比 P_r 快得多, 这意味着 ΔP 随电场的增大而变得更大. 由 (3) 式可知, 高 ΔP 和 E_b 有利于获得良好的储能密度. 但 η 却随着电场的增大而下降, 这是由于反铁电相 (AFE)-铁电相 (FE) 相变诱导的滞后效应, P_r 在高于 AFE-FE 相转变电场 (E_{AF}) 的电场下缓慢生长, 导致 η 下降^[37], 最终在 390 kV/cm 的电场下, 获得 82.6% 的效率, 如图 11(c) 所示.

实际设计电介质电容器时, 需考虑其温度稳定性. 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷在不同温度下的储能性能如图 12 所示. 图 12(a) 为在 1 Hz 和 120 kV/cm 下不同温度范围内 (20—100 °C) 的单极 P - E 环, 均呈现出十分纤细的单极 P - E 环, 说明 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷在较宽的温度范围内表现出典型的弛豫铁电性能. 图 12(b) 为 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷在不同温度下的 W_{rec} 和 η 的变化情况. 当温度从 20 °C 升高到 100 °C 时, W_{rec} 和 η 在 0.19—0.20 J/cm³ 和 80%—88%

之间变化, 变化值较低, 以上表明 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷具有良好的温度稳定性, 使其成为储能应用的良好候选者.

4 结 论

采用传统固相烧结法, 以 $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ 和 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 组分固溶到 NaNbO_3 基体中, 制备出了一系列 $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 弛豫铁电陶瓷, 探究了 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 掺杂对 NN-BMS 陶瓷的相组成、显微结构、以及介电和储能等电学性能的影响. 在 NaNbO_3 陶瓷中引入 BMS 和 BNST 组分, 通过 A/B 位不等价取代, 形成局域随机场, 破坏铁电体长程有序, 增强介电弛豫特性. $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ 陶瓷的晶粒尺寸先增大后减小又增大, 且晶界清晰分明, 元素分布均匀. 当 $x = 0.25$, $(1-x)(\text{NN-BMS})-x\text{BNST}$ 弛豫铁电陶瓷可获得最优的储能性能: $W_{\text{rec}} = 2.73 \text{ J}/\text{cm}^3$, $\eta = 82.6\%$, $E_b = 390 \text{ kV}/\text{cm}$. 同时, 该陶瓷具有优良的温度稳定性 (25—160 °C,

$\Delta\epsilon/\epsilon_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} \leq \pm 15\%$) 和频率稳定性 (100—10⁶ Hz), 满足 EIAZSU 标准, 具备在特殊环境下 (高温/高频) 工作的潜力. 因此, 0.75(NN-BMS)-0.25BNST 陶瓷在无铅介电储能电容器中有着广阔的应用前景.

参考文献

- [1] Yang M Z, Jiang J Y, Shen Y 2021 *J. Chin. Ceram. Soc.* **49** 1249 (in Chinese) [杨敏铮, 江建勇, 沈洋 2021 *硅酸盐学报* **49** 1249]
- [2] Yang F, Pan Z B, Ling Z Q, Hu D, Ding J, Li P, Liu J J, Zhai J W 2021 *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 2548
- [3] Li S, Nie H C, Wang G S, Xu C H, Liu N T, Zhou M X, Cao F, Dong X L 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 1551
- [4] Zou K L, Dan Y, Xu H J, Zhang Q F, Lu Y M, Huang H T, He Y B 2019 *Mater. Res. Bull.* **113** 190
- [5] Shen Z H, Jiang Y D, Li B W, Zhang X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217706 (in Chinese) [沈忠慧, 江彦达, 李宝文, 张鑫 2020 *物理学报* **69** 217706]
- [6] Zhou M X, Liang R H, Zhou Z Y, Yan S G, Dong X L 2018 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6** 12755
- [7] Zhang S, Xia R, Shrout T R 2007 *J. Electroceram.* **19** 251
- [8] Shrout T R, Zhang S J 2007 *J. Electroceram.* **19** 113
- [9] Zhang T F, Si Y Y, Li Y J, Chen Z H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 097704 (in Chinese) [张天富, 司洋洋, 黎意杰, 陈祖煌 2023 *物理学报* **72** 097704]
- [10] Yu Z L, Liu Y F, Shen M Y, Qian H, Li F F, Lü Y N 2017 *Ceram. Int.* **43** 7653
- [11] Yao F Z, Yuan Q, Wang Q, Wang H 2020 *Nanoscale* **12** 17165
- [12] Li D X, Zeng X J, Li Z P, Shen Z Y, Hao H, Luo W Q, Wang X C, Song F S, Wang Z M, Li Y M 2021 *J. Adv. Ceram.* **10** 675
- [13] Yang Z T, Du H L, Jin L, Poelman D 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 18026.
- [14] Zheng M, Yang J, Zhang Y X, Guan P F, Cheng A, Fan H L 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 177801 (in Chinese) [郑明, 杨健, 张怡笑, 关朋飞, 程奥, 范贺良 2023 *物理学报* **72** 177801]
- [15] Liang C, Wang C Y, Zhao H Y, Cao W J, Li F, Wang C C 2023 *J. Alloys Compd.* **961** 170962
- [16] Ye J M, Wang G S, Chen X F, Dong X L 2021 *J. Materiomics* **7** 339
- [17] Chen J, Qi H, Zuo R Z 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 32871
- [18] Wada T, Tsuji K, Saito T, Matsuo Y 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 6110
- [19] Qi H, Zuo R Z 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 3971
- [20] Pang F H, Chen X L, Sun C C, Shi J P, Li X, Chen H Y, Dong X Y, Zhou H F 2020 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8** 14985
- [21] Xu Z Q, Liu Z, Dai K, Lu T, Li Z Q, Hu Z G, Liu Y, Wang G S 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 13907
- [22] Guo Y F, Wang J X, Wang Z X, Li J M, Liu C 2024 *Acta Chim. Sinica* **82** 511 (in Chinese) [郭云凤, 王俊贤, 王泽星, 李家茂, 刘畅 2024 *化学学报* **82** 511]
- [23] Pang F H, Chen X L, Shi J P, Sun C C, Chen H Y, Dong X Y, Zhou H F 2021 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **9** 4863
- [24] Shannon R D 1979 *Acta Cryst. A* **32** 751
- [25] Zhang S Y, Li W H, Zhang Y S, Tang X G, Jiang Y P, Guo X B 2023 *Results Phys.* **44** 106194
- [26] Chen H Y, Wang X, Dong X Y, Pan Y, Wang J M, Deng L, Dong Q P, Zhang H L, Zhou H F, Chen X L 2022 *ACS Appl. Mater. Inter.* **14** 25609
- [27] Dong X Y, Li X, Chen X L, Tan Z, Wu J G, Zhu J G, Zhou H F 2022 *Nano Energy* **101** 107577
- [28] Chen X L, Li X, Sun J, Sun C C, Shi J P, Pang F H, Zhou H F 2020 *Ceram. Int.* **46** 2764
- [29] Han K, Luo N N, Chen Z P, Ma L, Chen X L, Feng Q, Hu C Z, Zhou H F, Wei Y Z, Toyohisa F 2020 *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 3562
- [30] Yan F, Bai H R, Shi Y J, Ge G L, Zhou X F, Lin J F, Shen B, Zhai J W 2021 *Chem. Eng. J.* **425** 130669
- [31] Shi J P, Chen X L, Li X, Sun J, Sun C C, Pang F H, Zhou H F 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 3784
- [32] Cao W J, Lin R J, Chen P F, Li F, Ge B H, Song D S, Zhang J, Cheng Z X, Wang C C 2022 *ACS Appl. Mater. Inter.* **14** 54051
- [33] Sun N N, Li Y, Zhang Q W, Hao X H 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 10693
- [34] Shen Y H, Wu L K, Zhao J H, Liu J J, Tang L M, Chen X Q, Li H H, Su Z, Zhang Y, Zhai J W, Pan Z B 2022 *Chem. Eng. J.* **439** 135762
- [35] Nie X R, He Y, Shi Q Q, Liang Y Q, Wei L L, Liang P F, Chao X L, Hu G X, Yang Z P 2023 *J. Adv. Dielect.* **13** 2242005
- [36] Du J H, Li Y, Sun N N, Zhao Y, Hao X H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127703 (in Chinese) [杜金花, 李雍, 孙宁宁, 赵烨, 郝喜红 2020 *物理学报* **69** 127703]
- [37] Wei K, Duan J H, Zhou X F, Li G S, Zhang D, Li H 2023 *ACS Appl. Mater. Inter.* **15** 48354

Influence of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ doping on structure and electrical properties of $[\text{0.93NaNbO}_3\text{-0.07Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3]$ ceramics*

GUO Yunfeng WANG Junxian WANG Zexing

LI Jiamao[†] CHEN Liming

(Advanced Ceramics Research Center, School of Materials Science and Engineering,

Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

(Received 14 June 2024; revised manuscript received 26 November 2024)

Abstract

Sodium niobate-based dielectric energy storage materials, as key components in capacitors, have the advantages such as low relative density, lead-free, low cost, and excellent energy storage density, and can meet the important requirements of electronic components for miniaturization, harmlessness, integration and light weight. Therefore, they have received extensive attention from the scientific community in recent years. In this work, by introducing both $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ and $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ components into NaNbO_3 ceramics, a conventional solid-phase sintering method is used to prepare $(1-x)[\text{0.93NaNbO}_3\text{-0.07Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3]\text{-}x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (Abbreviated as $(1-x)(\text{NN-BMS})\text{-}x\text{BNST}$, $0 \leq x \leq 0.3$) relaxation ferroelectric ceramics, and the ceramics are characterized by using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV spectroscopy and Raman spectroscopy so as to study the effects of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ doping on the physical phase composition, microstructure, and electrical properties of NaNbO_3 ceramics, such as dielectric and energy storage. The $(1-x)(\text{NN-BMS})\text{-}x\text{BNST}$ ceramics exhibit a single perovskite structure, with cell volume a first increasing and then decreasing. The coexistence of *Pbma* and *Pnma* phases $(1-x)(\text{NN-BMS})\text{-}x\text{BNST}$ ceramics exhibits a dense microstructure and clear grain boundaries at an optimal sintering temperature. The average grain size first increases to 4.73 μm , then decreases to 2.17 μm , and finally increases to 3.06 μm . A smaller grain size and a larger bandgap width are beneficial for improving the breakdown strength. The 0.75(NN-BMS)-0.25BNST ceramic shows the excellent dielectric temperature stability (25–160 $^{\circ}\text{C}$, $\Delta\varepsilon/\varepsilon_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} \leq \pm 15\%$) and dielectric frequency stability, which can meet the EIAZ8U standard and hence work in a special environment (high temperature and high frequency). Meanwhile, 0.75(NN-BMS)-0.25BNST ceramic exhibits excellent energy storage performance at high field strength (390 kV/cm): recoverable energy density $W_{\text{rec}} = 2.73 \text{ J/cm}^3$, energy storage efficiency $\eta = 82.6\%$, and high temperature stability in a temperature range of 20–100 $^{\circ}\text{C}$. The research results indicate that 0.75(NN-BMS)-0.25BNST ceramics have broad prospects of applications in lead-free dielectric energy storage capacitors.

Keywords: sodium niobate, relaxor ferroelectric, lead-free energy storage ceramics, energy storage properties

PACS: 77.80.JK, 77.84.-s

DOI: [10.7498/aps.74.20240833](https://doi.org/10.7498/aps.74.20240833)

CSTR: [32037.14.aps.74.20240833](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20240833)

* Project supported by the Natural Science Foundation of the Anhui Higher Education Institutions of China (Grant No. KJ2019A0054).

[†] Corresponding author. E-mail: lijiamao@ahut.edu.cn

$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 掺杂对 $[0.93\text{NaNbO}_3-0.07\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3]$ 陶瓷结构与电学性能的影响

郭云凤 王俊贤 王泽星 李家茂 陈立明

Influence of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ doping on structure and electrical properties of $[0.93\text{NaNbO}_3-0.07\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3]$ ceramics

GUO Yunfeng WANG Junxian WANG Zexing LI Jiamao CHEN Liming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 017702 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20240833

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20240833>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 无铅弛豫铁电陶瓷的介电、铁电和高储能行为

Dielectric, ferroelectric and high energy storage behavior of $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ lead free relaxor ferroelectric ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200213>

Sm^{3+} 掺杂 $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ 无机多功能陶瓷的储能行为和光致发光性质

Energy storage and photoluminescence properties of Sm^{3+} -doped $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ multifunctional ceramics

物理学报. 2023, 72(17): 177801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230685>

Mn 掺杂对 KNbO_3 和 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 无铅钙钛矿陶瓷铁电电压电性能的影响

Effect of manganese doping on ferroelectric and piezoelectric properties of KNbO_3 and $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200277>

高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate-based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(21): 217705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540>

钛酸锶纳米纤维表面羟基化处理对聚偏氟乙烯复合材料介电性能和储能性能的影响

Effects of surface hydroxylated strontium titanate nanofibers on dielectric and energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites

物理学报. 2020, 69(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200592>

铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的高压电活性研究进展

Research progress of high piezoelectric activity of potassium sodium niobate based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127707 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200288>