

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2023.02.012

Bi(Mg_{1/3}Zn_{1/3}Nb_{1/3})O₃ 增强(K_{1/2}Na_{1/2})NbO₃ 陶瓷的介电储能性能

杨添皓¹, 严 博¹, 栗承誉¹, 毛 荀¹, 候雨薇², 陈克丕¹

(1. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院, 北京 100026; 2. 华北电力大学 经济与管理学院, 北京 100026)

摘 要: 采用典型的陶瓷工艺制备了(1-x)(K_{1/2}Na_{1/2})NbO₃-xBi(Mg_{1/3}Zn_{1/3}Nb_{1/3})O₃(KNN-BMZN)无铅陶瓷, 系统研究了 BMZN 的掺杂量对 KNN 基陶瓷的相结构、相转变温度和电性能的影响。研究表明, 所有陶瓷试样均为单一钙钛矿相, 随着 BMZN 含量的增加, KNN 陶瓷逐步从正交相向立方相转变, 居里温度逐渐下降, 并逐步转变为弛豫铁电体; 当 BMZN 含量为 12.5 mol% 时, 陶瓷具有较好的介电储能性能, 可释放能量密度为 1.63 J·cm⁻³, 储能效率为 81.5%, 且温度稳定性好。因此, (K_{1/2}Na_{1/2})NbO₃-Bi(Mg_{1/3}Zn_{1/3}Nb_{1/3})O₃ 陶瓷可以作为低电场用介电储能陶瓷的候选材料。

关键词: 电介质储能; 无铅陶瓷; 铌酸钾钠; 弛豫铁电体

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2023)02-0312-08

Enhanced Dielectric Energy Storage Properties of (K_{1/2}Na_{1/2})NbO₃ Ceramics Doped with Bi(Mg_{1/3}Zn_{1/3}Nb_{1/3})O₃

YANG Tianhao¹, YAN Bo¹, LI Chengyu¹, MAO Xun¹, HOU Yuwei², CHEN Kepi¹

(1. School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 100026, China;

2. School of Economics and Management, North China Electric Power University, Beijing 100026, China)

Abstract: (1-x)(K_{1/2}Na_{1/2})NbO₃-xBi(Mg_{1/3}Zn_{1/3}Nb_{1/3})O₃ (KNN-BMZN) lead-free perovskite relaxor ferroelectric ceramics are synthesized through the conventional solid-state reaction. The effects of BMZN on phase composition, phase transition temperature and electrical properties of the KNN-based ceramics are studied systematically. All samples exhibit single perovskite phase. With increasing content of BMZN, the KNN ceramics gradually transformed from orthorhombic to pseudocubic phase. The addition of BMZN leads to a gradual decrease in Curie temperature of the KNN ceramics and an increase in the relaxation characteristics. Specifically, 0.875KNN-0.125BMZN exhibited a high recoverable energy-storage density (W_{rec}) of 1.63 J·cm⁻³, with an efficiency (η) of 81.5%. The energy-storage displayed an excellent temperature stability. Hence, our KNN-BMZN ceramics could be used as dielectric energy storage ceramics at low electric fields.

Key words: dielectric energy storage; lead-free ceramics; potassium sodium niobate; relaxor ferroelectrics

0 引 言

电介质电容器是利用电介质在电场中产生的极化及退极化过程来实现充放电功能的储能器件^[1]。相比于锂电池、燃料电池以及超级电容器等电化学储能方式, 电介质储能具有充放电速度快、功率密度高、工作时间长以及环境友好等特点, 有望在混合动力汽车、可穿戴电子、脉冲

武器系统等领域得到广泛应用^[2-5]。随着电子器件向小型化和高性能化方向发展, 迫切需要具有高储能密度的电介质材料。陶瓷材料具有制备工艺简单、成本低、击穿电压高和力学强度高等优势, 是储能电介质最重要的候选材料之一。

当前, 电容器使用的陶瓷电介质主要包括线性介质和铁电陶瓷、弛豫铁电陶瓷及反铁电陶瓷等非线性介质两大类^[2-5]。弛豫铁电陶瓷的电滞回

收稿日期: 2022-08-16。

修订日期: 2022-12-28。

基金项目: 华北电力大学大学生创新创业训练计划项目(202102036)。

通信联系人: 陈克丕(1975-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-16.

Revised date: 2022-12-28.

Correspondent author: CHEN Kepi (1975-), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: ckp@ncepu.edu.cn

线细瘦且温度稳定性好,具有较高的极化强度和较小的剩余极化,是理想的储能电介质类型^[2-5]。通过在铁电陶瓷中进行化学改性,可以提高其弛豫程度,从而发展出多种储能用弛豫铁电陶瓷体系,如 $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ (KNN)基弛豫铁电陶瓷、 BaTiO_3 (BT)基弛豫铁电陶瓷、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT)基弛豫铁电陶瓷等^[3-8]。

$(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ 是 KNbO_3 - NaNbO_3 形成的固溶体,具有较高的居里温度($\sim 410\text{ }^\circ\text{C}$),因其优良的压电性能而成为最重要的无铅压电陶瓷体系之一^[6]。研究发现,通过在 KNN 中引入一些新的 ABO_3 型钙钛矿氧化物,可以将其调控成弛豫铁电体,从而具有优异的介电储能性能。这些 ABO_3 型氧化物包括 SrTiO_3 ^[9]、 SrZrO_3 ^[10-11]、 $\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ^[12]、 $\text{Sr}(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ^[13]、 $\text{Sr}(\text{Yb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ^[14]、 $\text{Sr}(\text{Yb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ ^[15]、 $\text{Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ^[16]、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ^[17]、 BiFeO_3 ^[18]、 $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ ^[19]、 $\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ ^[19]、 $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ^[20]、 $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ ^[21]、 $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ ^[22]、 $\text{Bi}[\text{Zn}_{2/3}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})_{1/3}]\text{O}_3$ ^[23]、 $\text{Bi}[\text{Zn}_{2/3}(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1/3}]\text{O}_3$ ^[24]、 ErBiO_3 ^[25]和 LaBiO_3 ^[26]等。这些改性钙钛矿氧化物中的 A 位和 B 位离子与 KNN 基体中的 K^+ 、 Na^+ 、 Nb^{5+} 在价态上的差异会打破 KNN 的铁电长程有序,形成极性纳米微区(PNRs),从而诱导出弛豫铁电特性,使得新的 KNN 基陶瓷具有大的饱和极化和小的剩余极化。此外,这些 ABO_3 型氧化物的引入,还有助于控制 KNN 基陶瓷的晶粒度,从而提高其击穿强度,最终获得具有优异储能性能的 KNN 基电介质陶瓷。

最近十几年来,构型熵在材料制备与性能调控方面的作用受到了重视,研发出了以高熵合金为代表的高熵材料^[27-33]。2015 年, Rost 等^[34]将高熵的理念引进到无机非金属材料领域,开启了高熵陶瓷的研究。在本文中,从提高 KNN 基陶瓷的构型熵的角度出发,同时考虑 Bi^{3+} 具有和 Pb^{2+} 相似的孤对电子 $6s^2$, 选择中熵氧化物 $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ (BMZN)作为掺杂改性剂。研究了 BMZN 掺杂量对该 KNN 基陶瓷相组成和介电储能性能的影响,发现 BMZN 掺杂导致 KNN 陶瓷的居里温度下降,并逐步转变为弛豫铁电体。当 BMZN 掺杂量为 12.5 mol% 时,陶瓷的储能性能最佳,其击穿场强可以达到 $220\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 左右,储能密度为 $2.00\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$,可释放的储能密度达 $1.63\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$,储能效率达到了 81.5%,是一种

有潜力的低场用电介质储能陶瓷材料。

1 实验

1.1 材料制备

以高纯 K_2CO_3 (99.99%)、 Na_2CO_3 (99.99%)、 Nb_2O_5 (99.99%)、 Bi_2O_3 (99.0%)、 MgO (99.9%)、 ZnO (99.0%)为原材料,采用固相反应法合成 $(1-x)(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ - $x\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ ($x=0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.125, 0.150$)陶瓷粉末。为了表述方便, $(1-x)(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ - $x\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 简记为 $(1-x)\text{KNN}$ - $x\text{BMZN}$ 。配料前,易吸潮的 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 原料粉末在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 24 h。

根据化学计量比称取原料,装入盛有 ZrO_2 磨球的尼龙罐中,以酒精为球磨介质球磨 24 h。之后,将料浆取出充分烘干。将干燥的混合物过筛后装入氧化铝坩埚,并在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧两次,每次 6 h。两次煅烧后制得的粉末经二次球磨 15 h、干燥 24 h 后,加入约 5 wt.% 的 PVB 作为黏结剂进行造粒。将团粒装入模具中,在约 80 MPa 压力下单向加压成型,制得直径为 10 mm、厚度约 1 mm 的陶瓷圆片。

将陶瓷坯体置于马弗炉内,在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 1 h 除去其中的有机物,采用两步法烧结制得陶瓷片。烧结时,先按照 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $1140\text{ }^\circ\text{C}$;然后,快速降温至 $1090\text{ }^\circ\text{C}$,保温 10 h。为了降低高温烧结的过程中 K、Na 和 Bi 等元素的挥发,将陶瓷圆片埋入成分相同的陶瓷粉末中,并倒扣氧化物坩埚形成相对密闭的保护环境。为了测量试样的介电性能,在陶瓷片两面丝网印刷银浆,并在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 烘焙 15 min 形成银电极。为了测量试样的介电储能性能,先将陶瓷片磨至约 0.2 mm 厚,抛光后在陶瓷试样的两面采用丝网印刷直径为 2 mm 的银浆;最后, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 烘焙 15 min 形成银电极。

1.2 表征与性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCEA25, BRUKER)分析烧结试样的相组成,采用扫描电子显微镜(SEM, Quanta FEG 650, FEI)观察陶瓷的表面形貌。采用精密 LCR 表(E4980AL, Keysight)和高温介电测试系统(DMS-1000, 武汉佰力博)测量陶瓷样品的相对介电常数和介电损耗与温度的关系,测量温度范围为 $25\text{ }^\circ\text{C}\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 。使用带有温度控制的铁电分析仪(TF Analyzer 1000, AIXACCT)测试陶瓷圆片的电滞回线。采用减薄试样测试单向电滞回

线, 相应的储能密度 W_{tot} 、可释放储能密度 W_{rec} 和储能效率 η 采用式(1)~(3)计算。

$$W_{\text{tot}} = \int_0^{P_{\text{max}}} E dP \quad (1)$$

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

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

式中: P 和 E 分别表示极化强度和电场强度, P_{max} 和 P_r 分别为最大极化强度和剩余极化强度。

2 结果与讨论

2.1 相组成与显微结构

图 1 是 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ 陶瓷的 XRD 图。从图 1(a) 可以看到, 所有样品都为单一钙钛矿相, 没有明显的第二相, 表明端元 BMZN 已完全固溶到 KNN 基体中。图 1(b) 是 (200) 衍射峰的局部放大图。随着 BMZN 含量的增加, 该衍射峰的位置逐渐移向低角度方向移动, 表明 BMZN 的固溶导致 KNN 基体的晶胞体积变大。由于 Bi^{3+} 的离子半径为 0.1385 nm (CN=12) [35], 小于 $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})^+$ 的加权平均离子半径 0.152 nm, 前者固溶到 KNN 基体中会减小晶格常数, 导致晶胞体积缩小。相反, $(\text{Mg}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})^{3+}$ 的加权平均离子半径为 0.07 nm, 大于基体中 Nb^{5+} 的离子半径 0.064 nm。因此, 导致晶胞体积增大。从图 1(b) 结果看来, B 位离子的取代对晶胞体积变大起了决定性作用。

此外, 从图 1(b) 还能看出, 衍射峰的峰形和半高宽也有明显的规律性变化。当 BMZN 的掺杂量为 2.5 mol% 时, 衍射峰明显不对称, 说明该组成仍以正交钙钛矿相为主, 和纯 KNN 的晶体结构相似[6]。随着 BMZN 量的增加, 衍射峰强度逐渐增大, 对称性也逐步提高, 半高宽逐步变小, 表明试样的相组成由正交钙钛矿逐步转变为立方钙钛矿。

通常, 钙钛矿结构容差因子 t 可以描述钙钛矿结构的稳定性和畸变程度, 其计算公式为:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4)$$

式中: r_A 和 r_B 分别为 A 位和 B 位离子半径, 一般来说 t 值在 1 附近能够形成稳定的钙钛矿结构。根据式(1), $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ 陶瓷的相应成分的容差因子依次为: 1.008、1.007、1.005、1.003、1.001、0.999。所有陶瓷的 t 值均在 1 附近, 表明

陶瓷的钙钛矿结构是稳定的。随着 BMZN 含量增大, t 值不断减小, 并逐渐趋近于 1。这表明 BMZN 固溶到 KNN 基体, 降低了基体的晶格畸变程度, 导致 KNN-BMZN 陶瓷的晶体结构逐渐向立方相转变, 这就解释了图 1(b) 的结果。

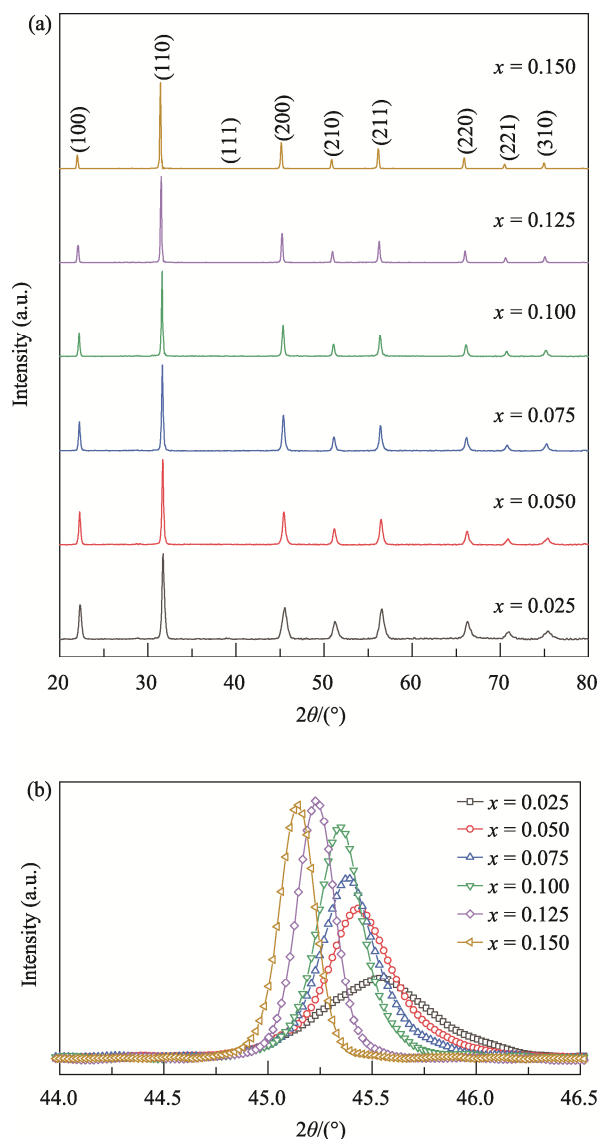
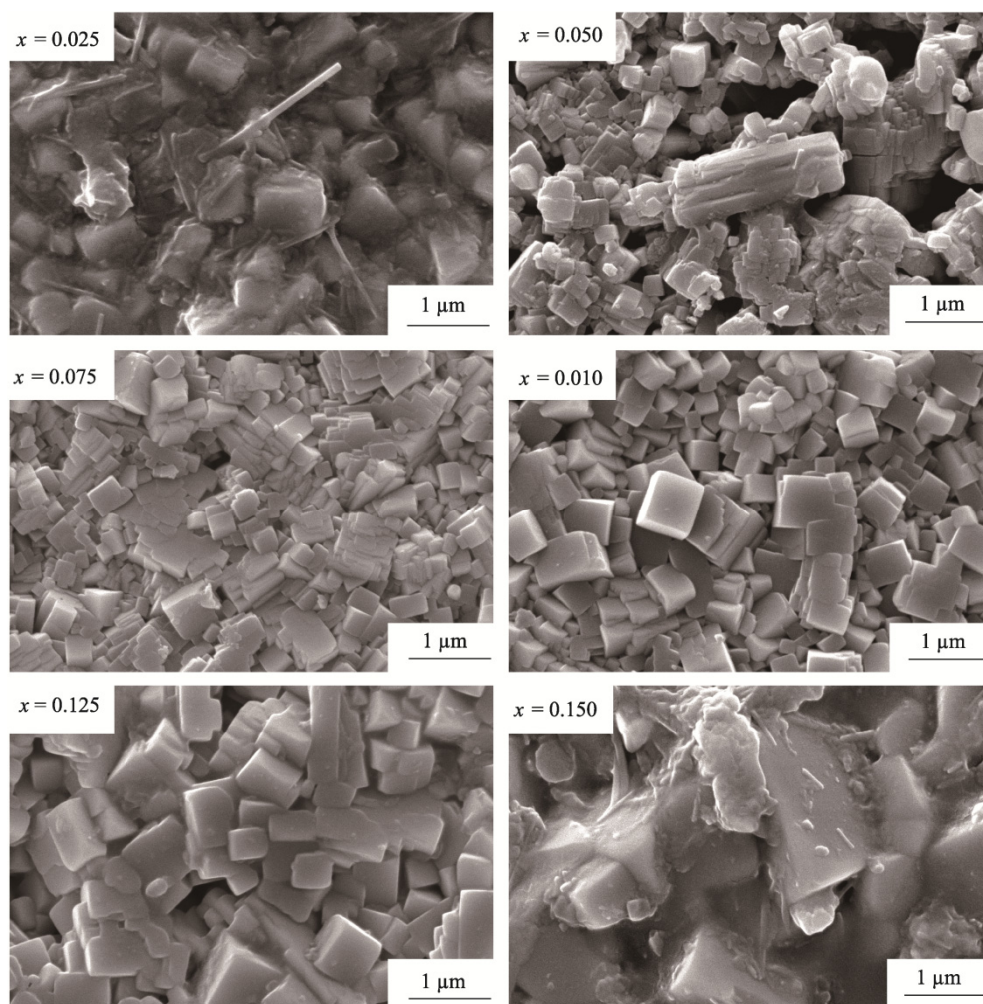


图 1 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ 陶瓷的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ ceramics

图 2 是 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ 陶瓷的扫描电子显微镜图像。总体来看, 烧结后的致密度不佳, 但添加 BMZN 后, 晶粒大致在亚微米级, 特别是当 BMZN 添加量为 7.5 mol%、10.0 mol% 和 12.5 mol% 时, 试样的烧结均匀性和致密度良好, 晶粒度小。从图 2 中可以看到, 陶瓷晶粒具有清晰的轮廓, 预期会有比较理想的介电和铁电性能。

图 2 两步法烧结的 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ 陶瓷的 SEM 图片Fig. 2 SEM images of the $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ ceramics sintered by using the two-step method

2.2 介电与铁电性能

图 3(a)是 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ 陶瓷在 1 MHz 条件下、 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内测量的介电常数与温度的关系。可以看出,随着 BMZN 含量增大,介电峰逐渐向低温方向移动。总体看,介电峰较宽,表明该系列陶瓷试样具有较强的弛豫性。介电常数在一定温度范围内保持较大值,并且其对应温度在低温段,这有利于储能性能的提高以及实际应用。图 3(b)是特征温度 T_m (介电常数最大时对应的温度)与 BMZN 含量的关系。可看到 T_m 逐渐降低,但 T_m 与 BMZN 不是简单线性关系,特别是 BMZN 掺杂量大时。这说明虽然前面的 XRD 实验并没有检测到第二相的存在,但在较高的 BMZN 添加量下, BMZN 没有完全固溶到 KNN 基体中,这和 Shao 等^[17]在研究 $\text{KNN}-\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 的结果类似。

图 4 是 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ 陶瓷在 10 Hz 下测量的电滞回线。从图 4(a)可看出,当 $x=0.025$ 、 0.050 、 0.075 时,陶瓷试样的电滞回线形状异常,

最大电场对应的极化强度并不是最大,这是由样品中漏电流过大造成的。由图 4(b)可知, $x=0.100$ 、 0.125 和 0.150 三个成分的陶瓷具有细长的电滞回线,表明三个组成试样为弛豫铁电体,这和前面的 XRD 结果是一致的。同在 $100\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 驱动电场下, $0.875\text{KNN}-0.125\text{BMZN}$ 陶瓷具有适中的最大极化强度(P_m),较小的剩余极化强度(P_r),预期具有较好的综合储能性能。

2.3 储能特性及其温度稳定性

图 5(a)是 $0.9\text{KNN}-0.1\text{BMZN}$ 、 $0.875\text{KNN}-0.125\text{BMZN}$ 和 $0.85\text{KNN}-0.15\text{BMZN}$ 三种成分陶瓷在临界电场下的单极电滞回线。图 5(b)是根据三种陶瓷单极电滞回线计算得到恢复能量密度 W_{rec} 、总能量密度 W_{tot} 和储能效率 η 。结果表明, $0.9\text{KNN}-0.1\text{BMZN}$ 陶瓷的 W_{tot} 约为 $1.71\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, W_{rec} 约为 $1.01\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 但储能效率仅有 59.1%。这是因为在施加电场至去除电场的过程中,电畴的翻转消耗了部分能量。 $0.875\text{KNN}-0.125\text{BMZN}$ 陶瓷的 W_{tot} 约为 $2.00\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$,

W_{rec} 约为 $1.63 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$, 同时, 其储能效率达到了 81.5%。0.85KNN-0.15BMZN 陶瓷的 W_{tot} 达到了 $2.50 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$, W_{rec} 达到了 $1.72 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。但由于电畴翻转产生的能量损耗较大, 所以储能效率只有 68.87%。综合来看, 0.875KNN-0.125BMZN 陶瓷的储能性能最好。

图 6(a)给出了 0.875KNN-0.125BMZN 陶瓷在不同电场下的单极电滞回线。图 6(b)为相应电场下的 W_{tot} 、 W_{rec} 和 η 随电场的变化关系。可以看到, 随着电场强度增大, 陶瓷的 W_{tot} 和 W_{rec} 均增大。这是

因为在高电场下, 诱导出的极化更大。但是, 电场强度增加, 储能效率略有降低。这是因为在更高的电场下, 与漏电流相关的极化损耗的增加使能量效率降低^[25]。

对于电容器中的储能电介质来说, 其实际应用环境并不是恒温的, 所以储能性能的温度稳定性也非常重要。图 7(a)是 $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 范围内测量 0.875KNN-0.125BMZN 陶瓷得到的单极电滞回线。图 7(b)是 0.875KNN-0.125BMZN 陶瓷在相

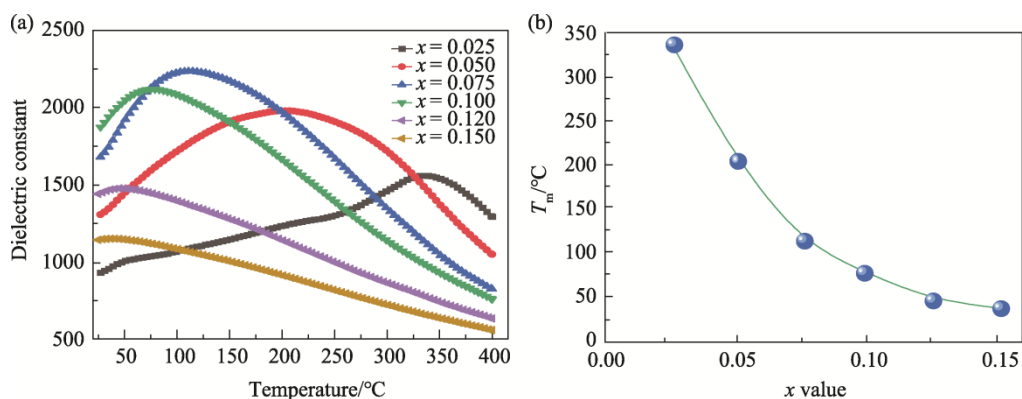


图 3 1 MHz 频率下测试的 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ 陶瓷的 (a) 介温谱和 (b) 最大介电常数对应温度 T_m 与 x 的关系
Fig. 3 (a) Temperature dependent dielectric constant and (b) T_m as function of x at 1 MHz of the $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ ceramics

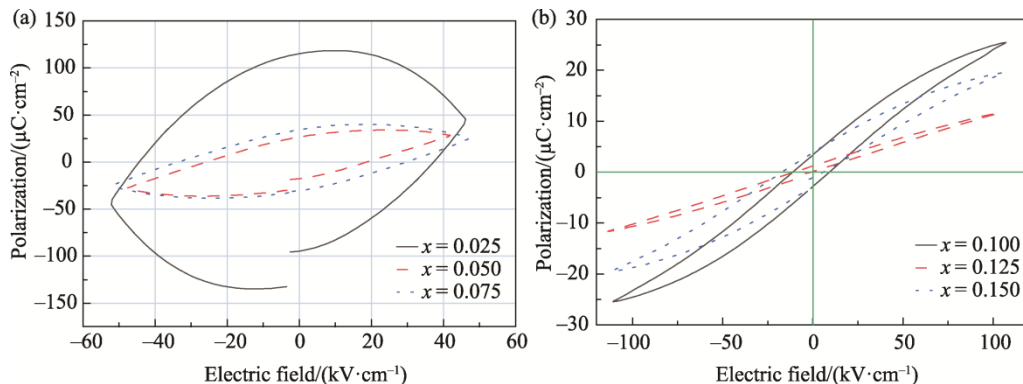


图 4 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ 陶瓷的电滞回线
Fig. 4 P - E loops of the $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ ceramics

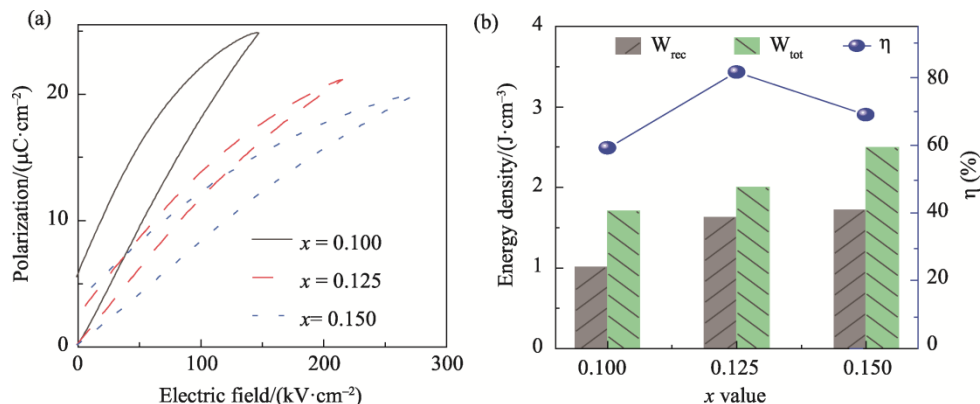


图 5 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ 陶瓷的 (a) 单向 P - E 曲线和 (b) 介电储能性能
Fig. 5 (a) Unipolar P - E loops and (b) dielectric energy storage properties of the $(1-x)\text{KNN}-x\text{BMZN}$ ceramics

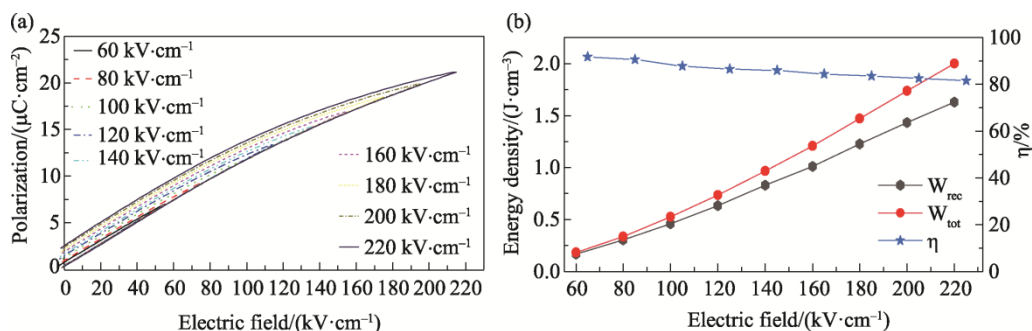
图 6 不同电场强度下 0.875KNN-0.125BMZN 陶瓷的 P - E 曲线(a)和储能性能(b)

Fig. 6 Electric field dependency of unipolar P - E loops (a) and dielectric energy storage properties (b) for 0.875KNN-0.125BMZN ceramics

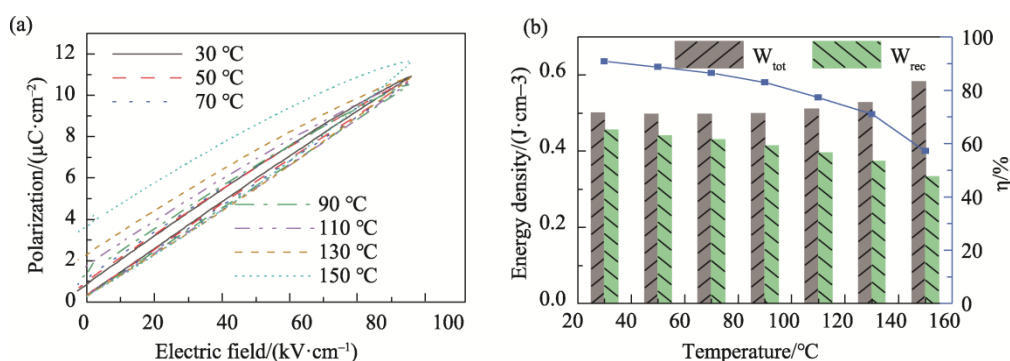
图 7 不同温度下 0.875KNN-0.125BMZN 陶瓷的 P - E 曲线(a)和储能性能(b)

Fig. 7 Temperature dependent unipolar P - E loops (a) and dielectric energy storage properties (b) of the 0.875KNN-0.125BMZN ceramics

应温度下的储能密度以及储能效率。随着温度的升高,陶瓷的 P_m 维持在较高的数值。此外,在更高的温度下, P_m 略有增加,所以相应的 W_{tot} 有所增加。这可能是因为陶瓷受到热激活作用,极性纳米微区更容易取向,促进了极化性能增加。但是,温度升高,漏电流和极化损耗也会增加,这可能导致更大的能量损耗,相应地, W_{rec} 和 η 也会随着温度升高而下降,这在其他 KNN 基介电储能陶瓷中也是常见现象^[20-26]。

3 结 论

采用两步烧结工艺制备了 $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ - $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 无铅陶瓷,研究了 $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 掺杂量对该陶瓷相组成和介电储能性能的影响,可以得出以下结论:

(1) $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 掺杂导致 $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ 陶瓷的相结构从正交钙钛矿逐步转变为赝立方钙钛矿;

(2) $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 掺杂导致 $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ 陶瓷的居里温度下降,并逐步转变为弛豫铁

电体;

(3) 当 $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 掺杂量为 12.5 mol% 时,陶瓷的储能性能最佳,其击穿场强可以达到 $220 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$,储能密度为 $2.00 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$,可恢复储能密度达 $1.63 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$,储能效率达到了 81.5%,且温度稳定性好,是一种有潜力的低场用电介质储能陶瓷材料。

参考文献:

- [1] 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 M Z, JIANG J Y, SHEN Y. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(7): 1249-1262.
- [2] LI D X, ZENG X J, LI Z P, et al. Progress and perspectives in dielectric energy storage ceramics [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2021, 10(4): 675-703.
- [3] WANG G, LU Z, LI Y, et al. Electroceramics for high-energy density capacitors: Current status and future perspectives [J]. Chemical Reviews, 2021, 121(10): 6124-6172.
- [4] 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]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(34): 18026–18085.
- [5] 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 Materials*, 2022, 45: 541–567.
 - [6] LI J F, WANG K, ZHU F Y, et al. (K, Na) NbO₃-based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining Challenges [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(12): 3677–3696.
 - [7] 王俊, 江向平, 陈超, 等. Cu²⁺调控 MPB 对 NBT 基陶瓷压电性能的影响[J]. *陶瓷学报*, 2021, 42(1): 69–76.
WANG J, JIANG X P, CHEN C, et al. *Journal of Ceramics*, 2021, 42(1): 69–76.
 - [8] 李志鹏, 李东旭, 沈宗洋, 等. (Zn_{1/3}/Nb_{2/3})⁴⁺复合离子改性对 BNBST 陶瓷电储能特性影响研究[J]. *陶瓷学报*, 2021, 42(3): 414–422.
LI Z P, LI D X, SHEN Z Y, et al. *Journal of Ceramics*, 2021, 42(3): 414–422.
 - [9] YANG Z, DU H, QU S, et al. Significantly enhanced recoverable energy storage density in potassium-sodium niobate-based lead free ceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(36): 13778–13785.
 - [10] KUMAR R, SINGH S. Enhanced electrocaloric response and high energy-storage properties in lead-free (1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-xSrZrO₃ nanocrystalline ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 764: 289–294.
 - [11] REN X, JIN L, PENG Z, et al. Regulation of energy density and efficiency in transparent ceramics by grain refinement [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124566.
 - [12] CHAI Q, YANG D, ZHAO X, et al. Lead-free (K,Na)NbO₃-based ceramics with high optical transparency and large energy storage ability [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(6): 2321–2329.
 - [13] XIE H, LIU G, YANG L, et al. Excellent optical, dielectric, and ferroelectric properties of Sr(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ modified K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free transparent ceramics [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(22): 19123–19129.
 - [14] HU G, LIU H, WANG J, et al. Regulating the structural, transmittance, ferroelectric, and energy storage properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics using Sr(Yb_{0.5}-Nb_{0.5})O₃ [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2021, 50(3): 968–977.
 - [15] HU G, WANG J, LIU X, et al. Structural, transmittance, ferroelectric, energy storage, and electrical properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics regulated by Sr(Yb_{0.5}Ta_{0.5})O₃ [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(17): 22300–22308.
 - [16] DAI Z, LI D, ZHOU Z, et al. A strategy for high performance of energy storage and transparency in KNN-based ferroelectric ceramics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131959.
 - [17] CHEN B, TIAN Y, LU J, et al. Ultrahigh storage density achieved with (1-x)KNN-xBZN ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(8): 2936–2944.
 - [18] YANG Z, GAO F, DU H, et al. Grain size engineered lead-free ceramics with both large energy storage density and ultrahigh mechanical properties [J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 768–777.
 - [19] SHAO T, DU H, MA H, et al. Potassium-sodium niobate based lead-free ceramics: Novel electrical energy storage materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(2): 554–563.
 - [20] 杜金花, 李雍, 孙宁宁, 等. (1-x)K_{0.5}Na_{0.5}-NbO₃-xBi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ 无铅弛豫铁电陶瓷的介电、铁电和高储能行为[J]. *物理学报*, 2020, 69(12): 127703.
DU J H, LI Y, SUN N N, et al. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(12): 127703.
 - [21] ZHANG M, YANG H, LI D, et al. Giant energy storage efficiency and high recoverable energy storage density achieved in K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-Bi(Zn_{0.5}Zr_{0.5})O₃ ceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(26): 8777–8785.
 - [22] ZHANG M, YANG H, LIN Y, et al. Significant increase in comprehensive energy storage performance of potassium sodium niobate-based ceramics via synergistic optimization strategy [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 861–868.
 - [23] ZHANG M, YANG H, YU Y, et al. Energy storage performance of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-based ceramics modified by Bi(Zn_{2/3}(Nb_{0.85}Ta_{0.15})_{1/3})O₃ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131465.
 - [24] WANG X, HUAN Y, ZHAO P, et al. Optimizing the grain size and grain boundary morphology of (K,Na)NbO₃-based ceramics: Paving the way for ultrahigh energy storage capacitors [J]. *Journal of Materiomics*, 2021, 7(4): 780–789.
 - [25] XING J, HUANG Y, WU B, et al. Energy storage behavior in ErBiO₃-doped (K,Na)NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics [J]. *ACS Applied Electronic*

- Materials, 2020, 2(11): 3717–3727.
- [26] XING J, HUANG Y, XU Q, et al. Realizing high comprehensive energy storage and ultrahigh hardness in lead-free ceramics [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(24): 28472–28483.
- [27] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299–303.
- [28] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448–511.
- [29] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys [J]. Nature Review Materials, 2019, 4(8): 515–534.
- [30] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off [J]. Nature, 2016, 534(7606): 227–230.
- [31] LEI Z, LIU X, WU Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes [J]. Nature, 2018, 563(7732): 546–550.
- [32] 陈克丕, 李泽民, 马金旭, 等. 高熵陶瓷材料研究进展与展望[J]. 陶瓷学报, 2020, 41(2): 157–163.
CHEN K P, LI Z M, MA J X, et al. Journal of Ceramics, 2020, 41(2): 157–163.
- [33] 赵熠朋, 李洪伟, 陈国清, 等. 注射成型 $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ 高熵陶瓷的微观组织与性能[J]. 陶瓷学报, 2022, 43(2): 263–271.
ZHAO Y P, LI H W, CHEN G Q, et al. Journal of Ceramics, 2022, 43(2): 263–271.
- [34] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 8485.
- [35] BALOCH A A B, ALQAHTANI S M, MUMTAZ F, et al. Extending Shannon's ionic radii database using machine learning [J]. Physical Review Materials, 2021, 5(4): 043804.

(编辑 王三海)