

NaNbO₃–CaZrO₃–Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ 三元系陶瓷的相结构与储能性能

王子瑄, 李 卓, 张家勇, 张 静, 牛艳辉

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710064)

摘 要: 铌酸钠(NaNbO₃)无铅陶瓷由于其无毒和出色的储能性能, 在脉冲功率电容器领域吸引了越来越多的关注。然而, 由于较大的有效储能密度(W_{rec})和高的储能效率(η)不能同时实现, 限制了其商业化。通过构建局域随机场, 增加弛豫特性来提高储能性能的策略。采用传统固相法制备了 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)反铁电储能陶瓷, 研究了不同含量 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ 对 0.96NaNbO₃–0.04CaZrO₃ 陶瓷的相结构、微观形貌、介电性能和储能特性的影响。结果表明: 随着 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ 含量的增加, $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 固溶体由反铁电正交 P 相($x \leq 0.10$)转变为反铁电正交 R 相($x \geq 0.15$), 同时介电峰向低温方向移动并变矮宽化, 呈现出明显的弛豫特性。其中, 0.85(0.96NaNbO₃–0.04CaZrO₃)–0.15Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ 陶瓷在室温 260 kV/cm 的场强下展示出最好的储能性能(储能密度 $W_{\text{rec}}=1.614 \text{ J/cm}^3$, 储能效率 $\eta=83.97\%$), 且当温度在 25–150 °C 变化时, 表现出良好的温度的稳定性(W_{rec} 变化幅度 $<15\%$), 同时兼具良好的储能效率, 是一种非常具有前途的高温脉冲功率电容器材料。

关键词: 铌酸钠; 反铁电陶瓷; 储能性能; 温度稳定性

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1530-11

网络出版时间: 2023-05-18



Structure and Energy Storage Characteristics of NaNbO₃–CaZrO₃–Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ Ternary System Ceramics

WANG Zixuan, LI Zhuo, ZHANG Jiayong, ZHANG Jing, NIU Yanhui

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: Sodium niobate(NaNbO₃)-based lead-free ceramics have attracted much attention in the pulse power capacitors due to their non-toxicity and superior energy storage properties. However, the large recoverable energy-storage density (W_{rec}) and efficiency (η) cannot be achieved simultaneously, thus restricting their commercialization. This work proposed a strategy of increasing the relaxation characteristics to improve the energy storage performance via constructing a local random field. The $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, \text{ and } 0.20$) antiferroelectric energy storage ceramics were prepared by a conventional solid-state method. The effect of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ content on the phase structure, microstructure and dielectric, ferroelectric as well as energy storage properties of 0.96NaNbO₃–0.04CaZrO₃ ceramics was investigated. The results show that the microstructure of each ceramic is homogeneous and dense. The $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ solid solution transforms from antiferroelectric orthorhombic P phase ($x \leq 0.10$) to antiferroelectric orthorhombic R phase ($x \geq 0.15$), accompanied by broadening dielectric peak moving towards the lower temperatures as Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ content increases, thus having the representative relaxation characteristics. The 0.85(0.96NaNbO₃–0.04CaZrO₃)–0.15Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramic has a maximum energy storage density W_{rec} of 1.614 J/cm^3 and a high energy storage efficiency η of 83.97% under 260 kV/cm at room temperature. Besides, the ceramic exhibits a good temperature stability at 25–150 °C (the variation of W_{rec} less than 15%) and a high energy storage efficiency, which can be used as a promising material for high-temperature pulsed power capacitors.

Keywords: sodium niobate; antiferroelectric ceramics; energy storage performance; temperature stability

收稿日期: 2023-01-09。 修订日期: 2023-02-03。

基金项目: 国家自然科学基金(11604022; 52278427); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2021JM-172); 中央高校基本科研业务费专项基金(300102311404; 300102310301); 大学生创新创业训练计划(S202210710249; X202210710580)。

第一作者: 王子瑄(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 李 卓(1982—), 女, 博士, 副教授。

牛艳辉(1972—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-01-09. Revised date: 2023-02-03.

First author: WANG Zixuan (1998–), female, Master candidate.

E-mail: 1848736995@qq.com

Correspondent author: LI Zhuo (1982–), female, Ph.D., Associate Professor.
NIU Yanhui (1972–), female, Ph.D., Professor.

E-mail: Lzhysgc@126.com

niuyh@chd.edu.cn

随着电子电路集成化和电子设备小型化的发展,兼具高能量密度和功率密度的新型电介质陶瓷材料近年来引起了广大科技工作者的广泛关注和研究^[1-3]。目前,铅基陶瓷作为储能电容器、脉冲发生器以及安全传感装置等在功能材料领域展示了其巨大的商业化应用前景^[4-6]。然而,铅元素的存在使得铅基陶瓷在其烧结、使用和回收过程中对人类健康和生态环境都造成了严重危害^[7-13]。因此,探索环境友好型的无铅储能陶瓷材料,以取代有害的铅基材料是该领域亟需解决的问题之一^[14-21]。

铌酸钠(NaNbO_3)由于其高极化、宽带隙等优点,被认为是可以替代铅基陶瓷的理想材料之一^[22]。但是, NaNbO_3 在室温下时铁电相(FE, $P21ma$)和反铁电相(AFE, $Pbma$)共存,且 2 相自由能之间的微小差异导致其在室温下呈现方形的 FE 相电滞回线,这对于储能材料极其不利。基于此,广大科技工作者在提升 NaNbO_3 基陶瓷的储能性能方面开展了大量的研究^[22-30]。Liu 等^[23]通过在 NaNbO_3 中引入第 2 组元 CaZrO_3 ,制备了 $0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3$ 陶瓷,降低了容忍因子,稳定了室温下的反铁电相并获得了 0.55 J/cm^3 的有效储能密度(W_{rec})。Zhou 等^[24]通过在 NaNbO_3 中同时引入 BaZrO_3 和 CaZrO_3 来稳定室温下的反铁电相,构建了 $(0.94-x)\text{NaNbO}_3\text{--}0.06\text{BaZrO}_3\text{--}x\text{CaZrO}_3$ 反铁电固溶体,在 $x=0.04$ 时获得了稳定且可重复的双电滞回线,其 W_{rec} 达到 1.59 J/cm^3 。Qu 等^[25]通过诱导极性纳米微区(PNRs),在 $0.93\text{NaNbO}_3\text{--}0.07\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷中实现了 2.31 J/cm^3 的高 W_{rec} 和 80.2% 的储能效率(η)。显然,通过降低容忍因子,稳定 NaNbO_3 在室温下的 AFE 特性,或者通过 A/B 位离子取代,打破长程有序铁电畴,增强其弛豫特性来改善 NaNbO_3 基陶瓷的储能性能都是切实有效的方法。

在钙钛矿结构中成分趋势的合理化和结构的相稳定性可以通过容忍因子 t ($0.77 \leq t \leq 1.1$) 进行评估:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

其中: R_A 、 R_B 、 R_O 分别为 A 位和 B 位阳离子以及氧阴离子的离子半径。对于 NaNbO_3 ,在维持材料钙钛矿结构稳定性的前提下, t 越小越有利于 AFE 相的形成,其对于剩余极化强度(P_r)的降低、AFE-FE 相变电场 E_{AF} 的提高、以及避免较低电场下相变引

起大电流造成的击穿非常有利。随着 t 的增大,体系更倾向于形成稳定的 FE 相,导致 P_r 提高,进而降低材料的储能性能。

本研究通过在 $\text{NaNbO}_3\text{--CaZrO}_3$ 体系中固溶第三组元 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$:一方面 A 位离子半径较小的 Ca^{2+} ($1.34\text{ \AA}$) 部分取代 Na^+ ($1.39\text{ \AA}$) 离子, B 位离子半径较大的 Zr^{4+} ($0.72\text{ \AA}$) 部分取代 Nb^{5+} ($0.64\text{ \AA}$) 可以有效降低 NaNbO_3 的容忍因子,稳定其室温下的 AFE 相;另一方面通过 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的加入形成 PNRs,打破长程有序铁电畴,增强体系的弛豫行为,形成弛豫反铁电体,使其兼具随机无规则场以及 AFE 特性 2 种短程作用,从而更有效的降低电滞和剩余极化,最终提高 W_{rec} 和 η 。

本研究将容忍因子调控与弛豫机制相结合,采用传统固相烧结法制备出了无铅陶瓷 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 研究了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量对该体系陶瓷相结构、微观形貌、介电性能性能和储能特性的影响,制备的陶瓷有望用于高温脉冲功率电容器领域。

1 实验

1.1 样品制备

通过传统固相烧结法制备 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.05$ 、 0.10 、 0.15 和 0.20) 陶瓷。将所需实验原料 Nb_2O_5 (分析纯,质量分数 $\geq 99.5\%$)、 Na_2CO_3 (分析纯,质量分数 $\geq 99.8\%$)、 Bi_2O_3 (分析纯,质量分数 $\geq 99\%$)、 CaCO_3 (分析纯,质量分数 $\geq 99\%$)、 ZrO_2 (分析纯,质量分数 $\geq 99\%$) 和 TiO_2 (分析纯,质量分数 $\geq 98\%$) 烘干并按照化学计量比称量质量。将称取的所有原料混合均匀后装入尼龙罐中,以玛瑙球为磨球、无水乙醇为介质,采用行星式球磨 8 h。球磨后的浆料经干燥和过 120 目筛(筛孔尺寸为 $125\text{ }\mu\text{m}$)后,在马弗炉中 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 2 h。预烧后的粉料经 2 次球磨 6 h 并干燥后过 120 目筛。将过筛后的粉体加入 6% 的聚乙烯醇(PVA)造粒并过 40 目筛(筛孔尺寸为 $450\text{ }\mu\text{m}$)后,在 200 MPa 的压力下压制成直径为 13 mm 的圆片。最后,将圆片状样品放于马弗炉中以 $3\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h 以去除 PVA,然后以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至 $1200\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h,之后随炉冷却至室温。

1.2 样品表征

采用 Archimedes 法在室温下测试样品的体积

密度。采用布鲁克 D8 Advanced 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD) 分析陶瓷样品的晶体结构, 衍射角 2θ 为 $15^\circ\sim 80^\circ$, 经 Rietveld 全谱拟合获得材料精确的晶体结构。用 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察陶瓷样品的断面结构。将样品打磨并抛光至厚度为 0.2 mm, 在其上下表面均匀涂覆银浆后在 850°C 烧制 10 min 形成电极, 使用 Agilent 公司 E4294 型精密阻抗仪在 $-100\sim 350^\circ\text{C}$ 的温度范围内测试陶瓷样品的介电性能, 频率范围为 100 Hz~1 MHz。使用 TF Analyzer 3000 铁电分析测试系统测试不同温度下陶瓷样品的 $P-E$ 曲线。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$ 和 0.20) 陶瓷在最佳烧结温度下的 XRD 谱。由图 1 可见, 所有组分陶瓷呈现均一的钙钛矿结构, 没有出现明显的第二相, 且结晶度较好, 表明 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 已经完全固溶进 $0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3$ 晶格, 形成均一的固溶体。由图 1a 和图 1b 可见, 随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 掺杂含量的增加, 衍射峰逐渐向小角度方向移动, 且呈单调变化趋势, 表明晶胞体积随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 掺杂量的增加而逐渐增大, 经分析认为是 B 位离子半径较小的 Nb^{5+} (0.64 Å) 和 Zr^{4+} (0.72 Å) 被离子半径较大 Ti^{3+} (0.74 Å) 置换, 进而造成了晶胞体积的膨胀^[31]。由于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 掺杂含量的增加, 使得晶格结构发生畸变, 同时空间点群由 $Pbma$ 逐渐演变为 $Pnma$, 造成晶粒内部结构因子发生复杂变化, 所以各衍射峰强度并没有呈现出单一的变化趋势。此外, 32.5° 附近存在的衍射双峰 (202) 和 (141) 以及 46.6° 附近的衍射双峰 (202) 和 (020) 都是 AFE P 相存在的典型特征。结合 AFE P 相及 AFE R 相结构分析, 认为主要是由于 NaNbO_3 中的 AFE P 相具备复杂的氧八面体倾斜且其 Nb—O 键的键长不同所致。随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 掺杂含量的不断增加 ($x\geq 0.1$), 氧八面体倾斜体系逐渐由 $a^-b^+a^-(b^+=AACC)$ 变为 $a^-b^+c^*(c^+=A0CA0C)$, 同时相结构由 AFE P 相逐渐转化为 AFE R 相。由于 NaNbO_3 中的 AFE R 相 Nb—O 键键长的差异性较小, 所以当体系结构为 AFE R 相时, 宏观上表现为 (202) 和 (141) 的衍射双峰消失, 出现单一的 (110) 峰^[25,32], 同时衍射双峰 (202) 和 (020), 逐渐合并

为单一的 (002) 峰。

为了进一步分析不同 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 掺杂含量对 $0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3$ 陶瓷相结构的影响, 采用 $Pbma$ 空间点群 (AFE P 相) 和 $Pnma$ 空间点群 (AFE R 相) 对 XRD 谱进行 Rietveld 全谱拟合^[33]。其中, AFE P 相交替发生 $a^-b^+a^-$ 和 $a^-b^-a^-$ 的 2 种倾斜扭转模式 (即 $a^-b^+a^-(b^+=AACC)$), 导致其晶胞加倍, 整体上呈现出 $\sqrt{2}\times 4\times \sqrt{2}$ 的超晶胞结构, 而 AFE R 相最有可能发生 $a^-b^+c^*(c^+=A0CA0C)$ 八面体倾斜, 整体上显示为 $2\times 2\times 6$ 的超晶胞结构。拟合结果如图 2 所示, 拟合后的结构参数及误差因子见表 1。由表 1 可知, 可信度因子 R_{wp} 、 R_p 和拟合优度 (χ^2) 分别在 6.51%~7.47%、4.73%~5.40% 和 2.79~2.94 之间, 表明结构模型有效。显然, 随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量的增加, 陶瓷的晶胞体积逐渐增大, 这与图 1 中衍射峰逐渐向小角度移动相一致。此外, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的加入也改变了陶瓷的晶体结构, 当 $x\leq 0.10$ 时 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的相结构为单一的 AFE P 相, 当 $x\geq 0.15$ 时其相结构转变为单一的 AFE R 相, 说明随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的加入, 室温下诱导该体系发生了 AFE P 相向 AFE R 的转变^[34–36]。

2.2 显微形貌分析

图 3 为 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$ 和 0.20) 陶瓷的断面 SEM 照片。由图 3 可以看出, 各组分陶瓷均为穿晶断裂, 且随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量的增加晶粒尺寸整体呈现增大的趋势, $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ 时对应的平均晶粒尺寸分别为 3.96、4.88、7.20、9.48 μm 。 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的加入增强了烧结过程中物质的传输, 削弱了相邻晶粒间的竞争, 降低新核形成的几率, 从而促进了晶粒生长。同时, 由于较高的烧结温度导致烧结后期晶界的移动速度较快; 而相比之下, 气孔的移动速度较慢, 最终致使气孔来不及排出, 被包裹在晶粒中, 导致传统固相法制备的该体系陶瓷内部大都会存在一定的气孔^[37]。除此之外, 随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 掺杂含量的增加, 陶瓷的烧结温度稍有下降, 进而挥发性元素 Bi 和 Na 损失减少, 导致不同成分组分之间孔洞数量产生差异, 综合图 3a~图 3d 可知, 随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量增加整体气孔率略有下降。采用 Archimedes 排水法测试各组分陶瓷试样的密度分别为 4.488、4.589、4.655、

4.689 g/cm^3 , 相对密度分别可以达到 95.41%、95.02%、95.25%和 95.62%。

2.3 介电性能分析

图 4 为 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$ 和 0.20) 陶瓷在不同频率下 ($100\text{ Hz--}1\text{ MHz}$) 的介电常数和介电损耗随温度变化曲线。由图 4 可见, 当 $x=0.05$ 时, 陶瓷的介电温谱在 $211\text{ }^\circ\text{C}$ 附近可以很明显观察到 1 个介电异常峰 $T_{\text{P-R}}$, 该介电异常峰与 AFE P 相到 AFE R 相的相变有关。随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量的不断增大, 该介电异常峰逐渐向低温方向移动, 同时伴随着介电异常

峰变矮宽化, 表现出典型的弛豫特性^[38]。其原因是非等价阳离子 Bi^{3+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 的引入形成的局域随机电场, 打破了长程有序的铁电畴, 形成了极性纳米微区 PNRs , 进而增加了体系的弛豫特性^[39]。此外, 当 $x \geq 0.15$ 时, 局域随机电场的进一步增强, 致使 PNRs 的尺寸不断减小, 更容易发生畴翻转, 最终介电异常峰移至室温以下, 并伴随着室温下较高的介电常数, 进一步证实了室温下该体系陶瓷为 AFE R 相结构^[40], 其结果与 XRD 结果一致(如图 2 所示)。同时说明了该体系的介电常数主要由 AFE R 相控制^[41-43]。

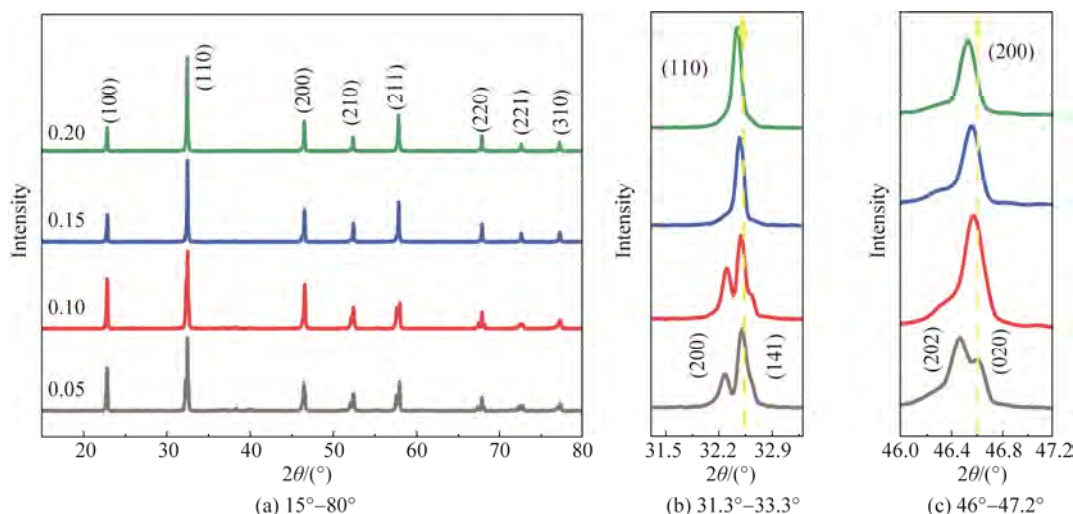


图 1 不同组分 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的室温 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics at room temperature

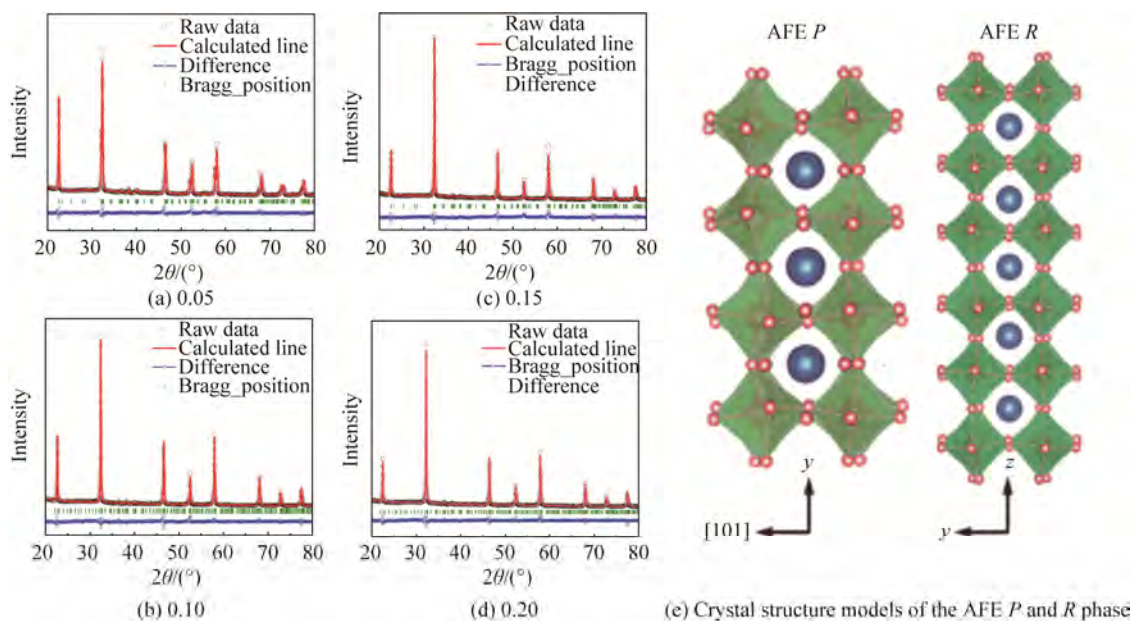


图 2 不同组分 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的 XRD 谱及 AFE P 和 AFE R 相的晶体结构模型^[31]

Fig. 2 Rietveld refinement plots of $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ and crystal structure models of the AFE P and R phases^[31]

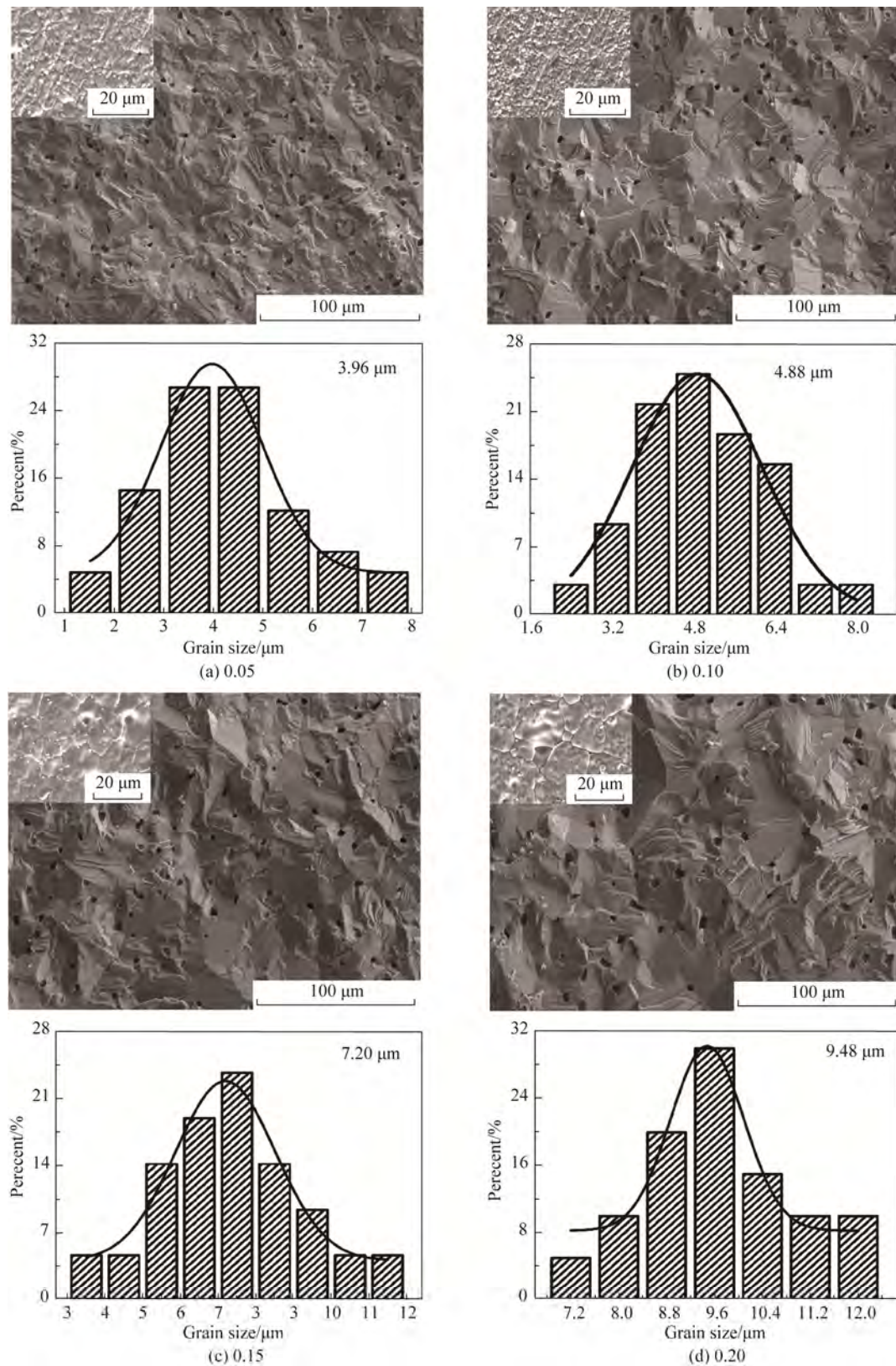


图3 不同组分陶瓷样品断裂面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the fractured surface

为了进一步研究 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量对体系弛豫行为的贡献,修正的 Curie-Weiss 定律被用来计算其弛豫程度^[44]:

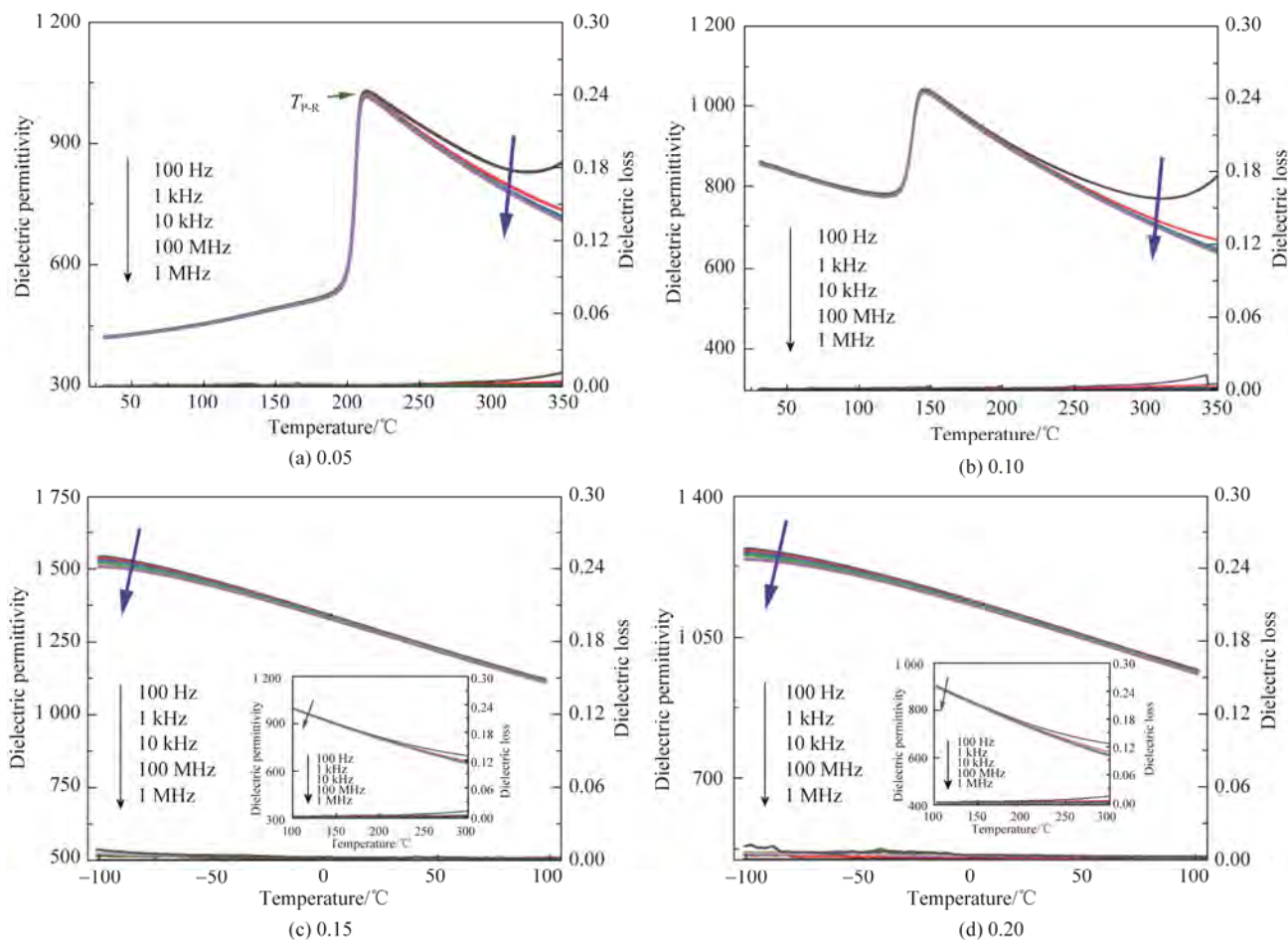
$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (2)$$

其中: ϵ_r 为介电常数; ϵ_m 为最大介电常数; T 为温

度; T_m 为 ϵ_m 所对应的温度; C 为 Curie-Weiss 常数; 常数 γ 表征弛豫的程度, 其取值范围在 1(典型铁电体)和 2(理想弛豫铁电体)之间。

图 5 为通过拟合后各组分陶瓷样品在 100 Hz 下 $\ln(T-T_m)$ 和 $\ln(1/\epsilon_r-1/\epsilon_m)$ 之间相互关系曲线。由图 5 可以看出, 该体系陶瓷的 γ 值随着 x 的增加

而增加, 表明随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的引入, $0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3$ 陶瓷中长程有序的铁电畴被打破, 体系的无序程度增加, 宏观上显示为该体系的弛豫特性不断增强, 进一步证实了在 $0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3$ 陶瓷中固溶 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, 可以有效增加体系的弛豫特性。



Frequency increases in the direction of the arrow.

图 4 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的介电常数和介电损耗随温度变化曲线

Fig. 4 Dielectric permittivity and loss as a function of temperature for $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics

2.4 储能性能分析

图 6 为 260 kV/cm 场强下 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}$ 陶瓷的 $P\text{--}E$ 曲线及储能性能和 $0.85(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷在不同电场下对应的 $P\text{--}E$ 曲线及储能性能。由图 6a 可见, 室温时在 260 kV/cm 的电场作用下, $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}$ 陶瓷 ($0.05 \leq x \leq 0.20$) 的电滞 ($P\text{--}E$) 回线。随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量的增加, 所有组分均呈现出细长的电滞回线, 表现为典型的弛豫特性, P_r 均较低, 且所有组分样品极化均未达到饱和状态。显然, 只有当外加电场高于 AFE-FE 相变电场时, 偶极子极

化排列趋于一致, $P_{\max}$ 才会出现饱和的趋势。然而随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量的不断增加, 该体系材料 AFE-FE 相变电场逐渐高于材料的击穿场强, 使材料在较低场强(低于其击穿场强)下保持近线性, 产生较低的 P_r , 但却不足以使 $P_{\max}$ 值达到饱和。 $P_{\max}$ 、 P_r 和 $\Delta P(P_{\max}-P_r)$ 的变化曲线如图 6b 所示, 当 $x \leq 0.15$ 时, $P_{\max}$ 值随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量的增加而不断提高, 在 $x=0.15$ 时 $P_{\max}$ 值达到最大 $14.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 主要是因为与 $\text{Na}^+(1.8 \text{ \AA}^3)$ 和 $\text{Ca}^{2+}(3.16 \text{ \AA}^3)$ 相比, Bi^{3+} 拥有更大的极化率 ($6.12 \text{ \AA}^3$), 随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量的不断增加, Bi^{3+} 的对极化贡献的不断增大, 从而导致了较高的 $P_{\max}$, 当 $x=0.20$ 时, 由于弛豫特性

的显著增加,使得短程有序的 PNRs 很难转变成成为长程有序的 AFE 畴,致使其 $P_{\max}$ 略有下降, $P-E$ 曲线表现出更加线性的极化响应行为。由图 6c 可见,该图对应图 6a 中各曲线的 W_{rec} 和 η , 由于 PNRs 的形成,破坏了畴结构,使 AFE-FE 相变电场 E_{AF} 向较高的电场方向移动,所以各组分陶瓷在低电场下都表现出趋于近线形的电滞回线。得益于 AFE R 相的出现,使得室温介电常数急剧增加,所以当 $x \geq 0.15$ 时其储能性能得到了一个很大的提升^[45]。最终在 $x=0.15$ 组成中获得了最佳的储能性能,同时具有较高的储能效率,此时, $W_{\text{rec}}=1.614 \text{ J/cm}^3$, $\eta=83.97\%$ 。上述结果表明, $x=0.15$ 组分的陶瓷在储能电容器的应用方面具有很大的应用潜力。由图 6d 可见,随着外加电场的不断增大,所有 $P-E$ 曲线均保持细长,说明所有样品均保持着较低的损耗,拥有较高的储能效率。由图 6e 可以看出, $P_{\max}$ 随着外加电场的增大近似线性增加^[32]($P_{\max}$ 从 4.24 升高至 $14.50 \mu\text{C/cm}^2$),虽然 P_r 也呈现上升趋势,但是 P_r 的上升的速率远远小于 $P_{\max}$ 的上升的速率,因此 $\Delta P(\Delta P=P_{\max}-P_r)$ 随着电场的增强也呈现近线性增加(ΔP 从 4.18 升高至 $13.44 \mu\text{C/cm}^2$)。较大的 ΔP , 较小的 P_r 有助于实现更好的储能特性。结合图 6f, 随着外加电场的增加, W_{rec} 从 0.165 升至 1.614 J/cm^3 ,

η 从 95.49% 缓慢下降至 83.97% 。当电场为 260 kV/cm 时, $0.85(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷拥有最大的储能密度 1.614 J/cm^3 , 此时, 其储能效率为 83.97% 。

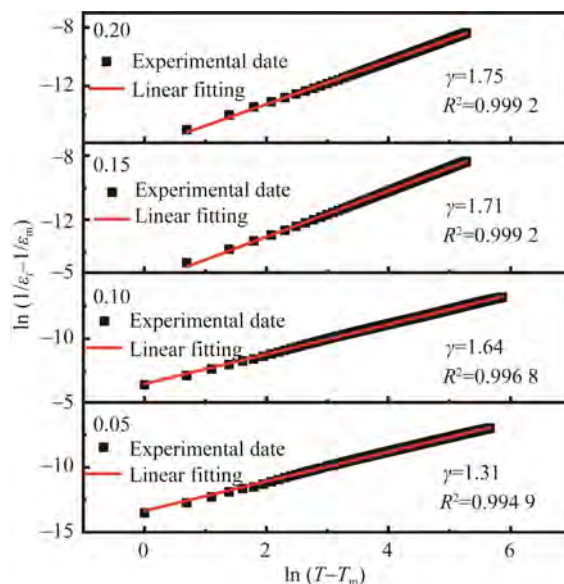


图 5 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的 $\ln(T-T_m)-\ln(1/\epsilon_r-1/\epsilon_m)$ 拟合曲线

Fig. 5 $\ln(1/\epsilon_r-1/\epsilon_m)$ as a function of $\ln(T-T_m)$ for $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics

表 1 全谱拟合的 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷精修结果参数

Table 1 Refined structural parameters of $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics at room temperature

x	Tolerance factors	Space group	Lattice parameters			Volume/ $\text{\AA}^3$	$R_{\text{wp}}/\%$	$R_p/\%$	χ^2
			a/ $\text{\AA}$	b/ $\text{\AA}$	c/ $\text{\AA}$				
0.05	0.916	Pbma	5.564	15.605	5.501	477.631	6.51	4.73	2.93
0.10	0.915	Pbma	5.566	15.625	5.517	479.807	6.76	4.81	2.91
0.15	0.913	Pnma	7.809	7.811	23.438	1 429.627	7.47	5.40	2.94
0.20	0.911	Pnma	7.814	7.815	23.438	1 431.275	7.26	5.03	2.79

R_{wp} is reliability factors of weighted patterns; R_p is reliability factors of patterns; χ^2 is goodness-of-fit indicator.

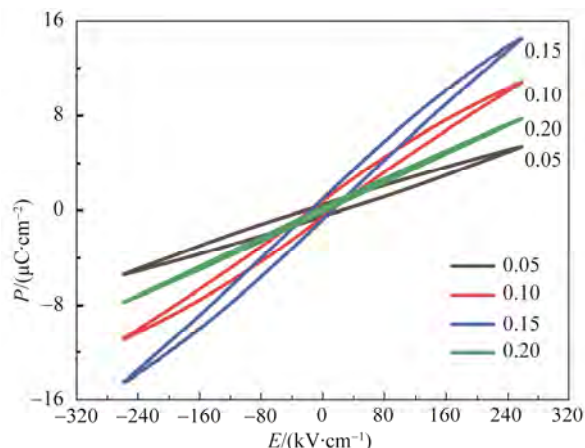
图 7 为所有组分 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的电流密度 ($J-E$) 曲线。由图 7 可见, 当添加少量 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 时, 从 $J-E$ 曲线中能观察到明显被抑制且趋于平坦的 AFE-FE 相变电流峰, 表明此时主晶相中只含有少部分 AFE 畴, 其他大部分应为反极性的微畴或纳米畴, 在电场作用下, 这些微畴或纳米畴将切换为 PNRs, 从而对极化作出贡献^[46]。随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量的增加, 当 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量 ≥ 0.10 时, 如图 7b-图 7d 所示, $J-E$ 曲线均呈凸起具有缓坡的环状, 且 2 个接近零电场的宽电流峰变得越来越平坦, 表现出典型的弛豫特征, 说明随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量的增加, PNRs

的尺寸逐渐减小, 更容易发生畴翻转, 同时短程有序的极性纳米微区也越来越难转变成成为长程有序的 AFE 畴, 宏观上表现为弛豫特性的显著增强^[47], 这与介电峰的移动以及储能效率的提高相吻合。

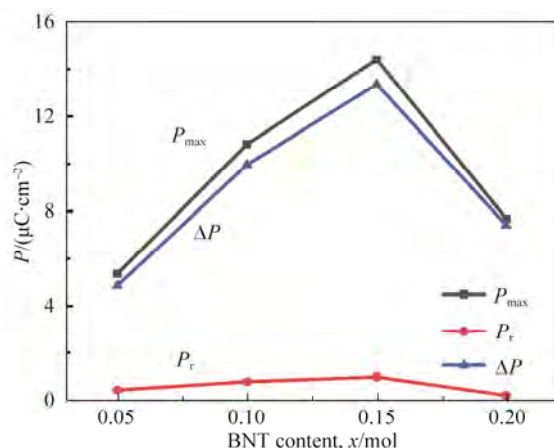
图 8 为 150 kV/cm 电场下 $25\sim 150^\circ\text{C}$ 的温度范围内 $0.85(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷对应的 $P-E$ 曲线及相关储能特性。由图 8a 可见, 随着温度的升高, $P_{\max}$ 虽然稍有下降, 但是在整个温度范围内 $P-E$ 曲线都呈现出弛豫反铁电体“细瘦”的特征。由图 8b 可见, 随着温度的上升, 储能密度 W_{rec} 围绕 0.649 J/cm^3 上下波动, 主要是热积累导致了漏电流的增加, 从而影响了储能密度, 但总体波动幅

度小于 15%。同时, 储能效率 η 在整个温度范围内都保持在 80% 以上, 表明 $0.85(0.96\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{CaZrO}_3)\text{-}$

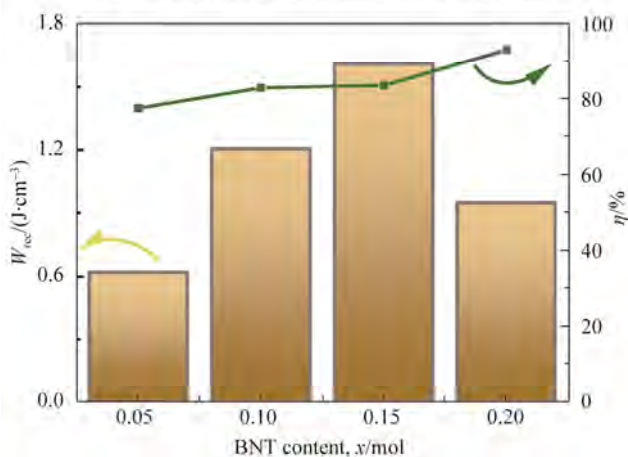
$0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷具有良好的温度稳定性, 是一种很有前途的高温脉冲功率电容器材料。



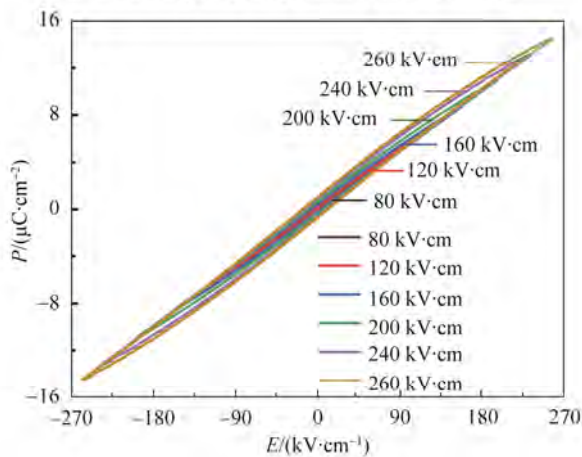
(a) P - E loops of $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{CaZrO}_3)\text{-}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) ceramics under 260 kV/cm



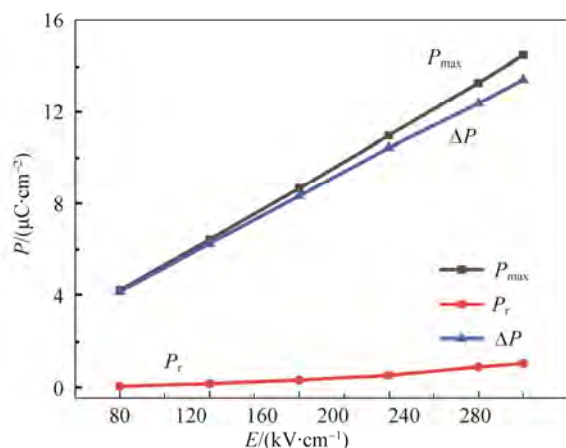
(b) $P_{\max}$, P_r and ΔP of $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{CaZrO}_3)\text{-}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) ceramics under 260 kV/cm



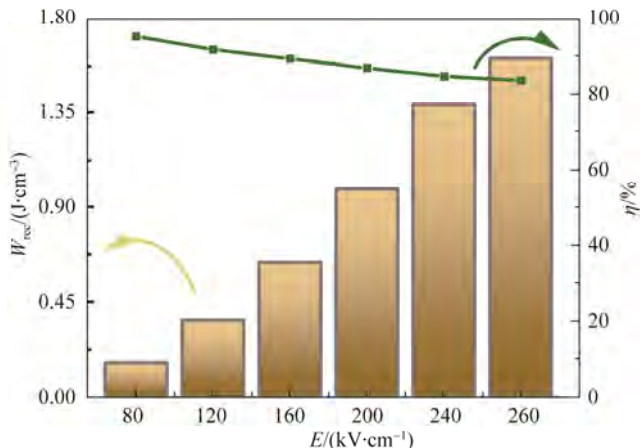
(c) W_{rec} and η of $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{CaZrO}_3)\text{-}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) ceramics under 260 kV/cm



(d) P - E loops of $0.85(0.96\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{CaZrO}_3)\text{-}0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics at different electric fields



(e) $P_{\max}$, P_r and ΔP of $0.85(0.96\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{CaZrO}_3)\text{-}0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics at different electric fields

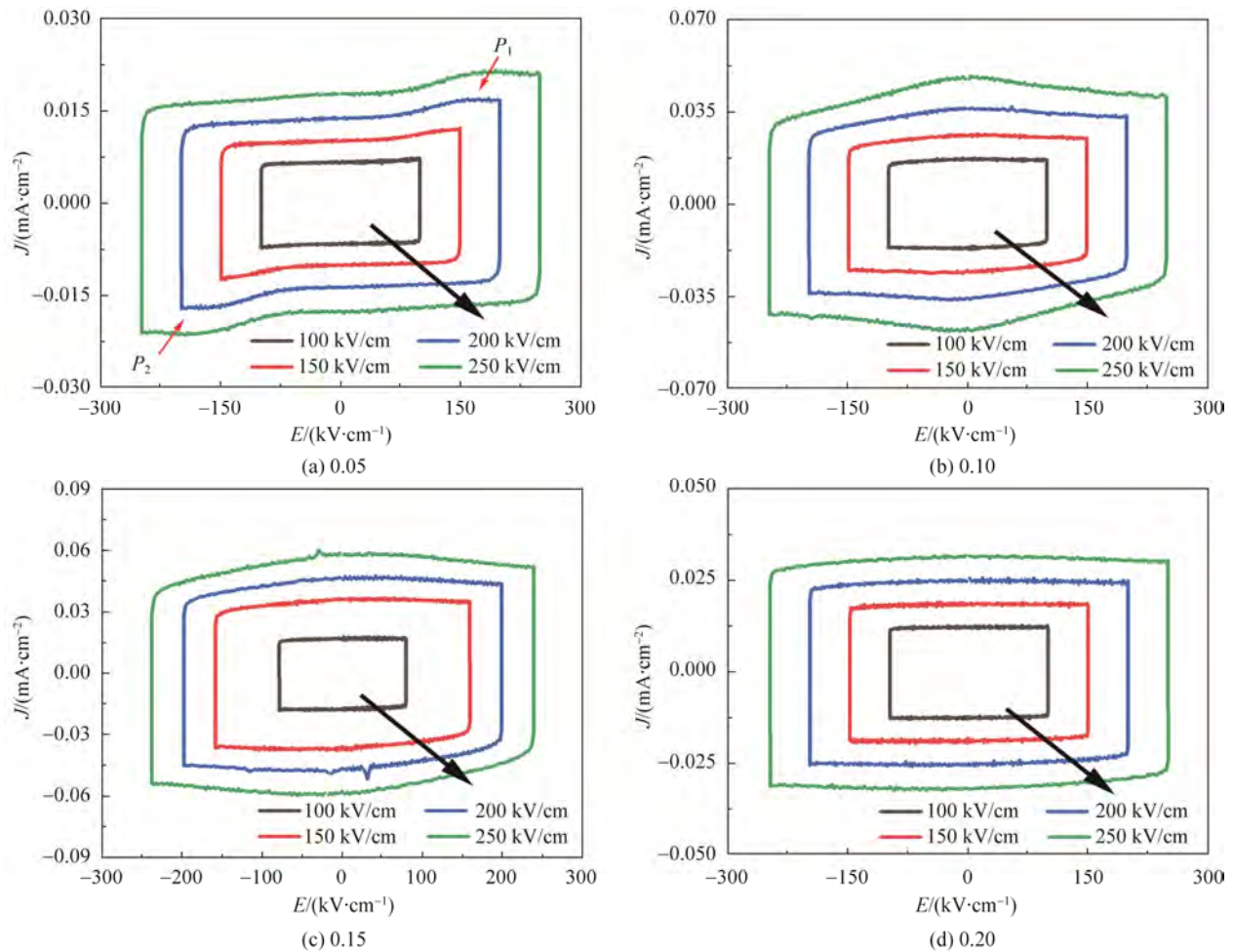


(f) W_{rec} and η of $0.85(0.96\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{CaZrO}_3)\text{-}0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics at different electric fields

P represents the polarization intensity and E stands for electric field strength.

图 6 260 kV/cm 场强下 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{CaZrO}_3)\text{-}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的 P - E 曲线及储能性能和 $0.85(0.96\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{CaZrO}_3)\text{-}0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷在不同电场下对应的 P - E 曲线及储能性能

Fig. 6 P - E loops of $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{CaZrO}_3)\text{-}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics under 260 kV/cm and the corresponding energy storage properties; accompanied by P - E loops of for $0.85(0.96\text{NaNbO}_3\text{-}0.04\text{CaZrO}_3)\text{-}0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics at different electric fields and the corresponding energy storage properties



J represents the current density and E stands for electric field strength; Electric field rises in the direction of the arrow.

图7 $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷在不同外加电场下的 J - E 曲线
Fig. 7 J - E loops for $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics at different electric fields

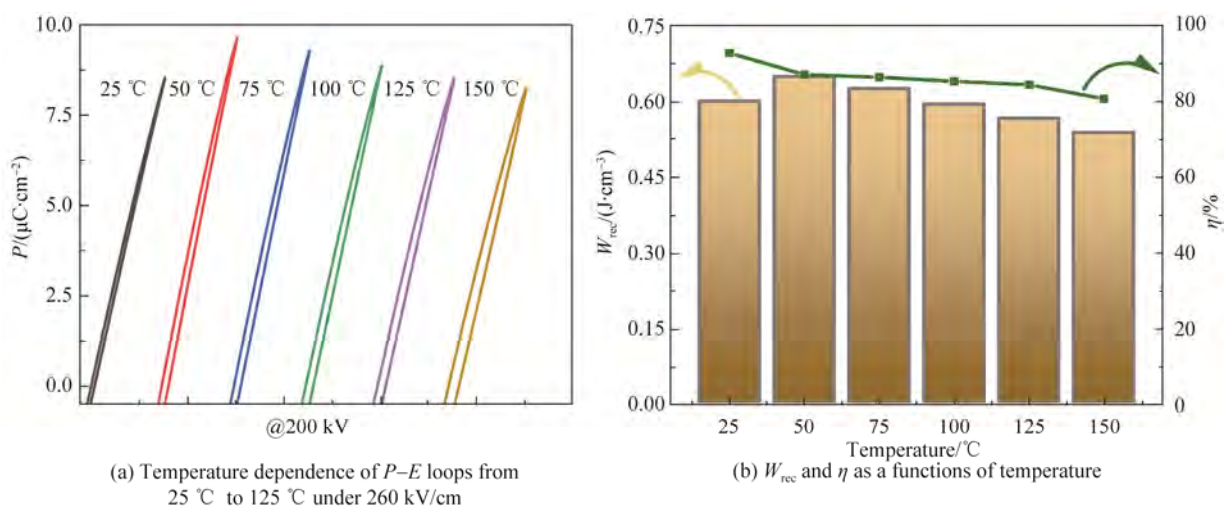


图8 150 kV/cm 电场下, 25~150 °C 的温度范围内 $0.85(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷对应的 P - E 曲线及相关储能特性

Fig. 8 Temperature dependence of P - E loops for $0.85(0.96\text{NaNbO}_3-0.04\text{CaZrO}_3)-0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic tested from 25 °C to 150 °C at 150 kV/cm and the corresponding energy storage properties

3 结论

随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 含量的增加, $(1-x)(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 固溶体由 $x \leq 0.10$ 时的 AFE P 相转变为 $x \geq 0.15$ 时的 AFE R 相, 同时介电峰向低温方向移动并表现出显著的弛豫特性。得益于 R 相的出现和弛豫特性的增强, 室温下, $0.85(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷在 260 kV/cm 的电场作用下, 获得了较高的储能密度和储能效率 ($W_{\text{rec}} = 1.614 \text{ J/cm}^3$, $\eta = 83.97\%$)。此外, 该组份陶瓷在 $25 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 储能密度变化幅度小于 15% , 表现出良好的温度稳定性。

对于 NaNbO_3 基陶瓷, 采用降低容忍因子和改善弛豫特性相结合的方法, 通过引入 CaZrO_3 和 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 形成弛豫 AFE 体, 有效提高了 NaNbO_3 陶瓷的储能性能, 其中, $0.85(0.96\text{NaNbO}_3\text{--}0.04\text{CaZrO}_3)\text{--}0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷有望成为很有前途的高温脉冲功率电容器材料。

参考文献:

- [1] YAO Z, SONG Z, HAO H, et al. Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances[J]. Adv Mater, 2017, 29(20): 1601727.
- [2] LI Q, YAO F Z, LIU Y, et al. High-temperature dielectric materials for electrical energy storage[J]. Annu Rev Mater Res, 2018, 48: 219–243.
- [3] LIU Z, LU T, YE J, et al. Antiferroelectrics for energy storage applications: A review[J]. Adv Mater Technol, 2018, 3(9): 1800111.
- [4] LIU P, FAN B, YANG G, et al. High energy density at high temperature in PLZST antiferroelectric ceramics[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(15): 4587–4594.
- [5] ZUO Z, ZHAN Q, CHEN B, et al. Enhanced energy storage behaviors in free-standing antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ thin membranes[J]. Chin Phys B, 2016, 25(8): 087702.
- [6] GU J, SUN Q, CHEN X, et al. Energy storage performance of sandwich structured $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3/\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ films[J]. Crystals, 2019, 9(11): 575.
- [7] HAO X, ZHAI J, KONG L, et al. A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials[J]. Prog Mater Sci, 2014, 63: 1–57.
- [8] SHROUT T R, ZHANG S. Lead-free piezoelectric ceramics: alternatives for PZT[J]. J Electroceram, 2007, 19(1): 185.
- [9] GUO J, YANG T. Giant energy storage density in Ba, La co-doped PbHfO_3 -based antiferroelectric ceramics by a rolling process[J]. J Alloys Compd, 2021, 888: 161539.
- [10] LIU Y, LIU S, YANG T, et al. Achieving high energy storage density of PLZS antiferroelectric within a wide range of components[J]. J Mater Sci, 2021, 56(10): 6073–6082.
- [11] JAFFE B, ROTH R S, MARZULLO S. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics[J]. J Appl Phys, 1954, 25(6): 809–810.
- [12] HAERTLING G H, LAND C E. Recent improvements in the optical and electrooptic properties of PLZT ceramics[J]. IEEE Trans Sonics Ultrason, 1972, 19(2): 269–280.
- [13] WANG B, LUO L, JIANG X, et al. Energy-storage properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3\text{--}x\text{KNbO}_3$ lead-free ceramics[J]. J Alloys Compd, 2014, 585: 14–18.
- [14] MALIK R A, HUSSAIN A, ZAMAN A, et al. Structure–property relationship in lead-free A- and B-site co-doped $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3\text{--SrTiO}_3$ incipient piezoceramics[J]. RSC Adv, 2015, 5(117): 96953–96964.
- [15] LI L, FAN P, WANG M, et al. Review of lead-free Bi-based dielectric ceramics for energy-storage applications[J]. J Phys D: Appl Phys, 2021, 54(29): 293001.
- [16] YAN F, BAI H, SHI Y, et al. Sandwich structured lead-free ceramics based on $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ for high energy storage[J]. Chem Eng J, 2021, 425: 130669.
- [17] SUN Y, ZHOU Y, LU Q, et al. High energy storage efficiency with fatigue resistance and thermal stability in lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3/\text{BiMnO}_3$ solid-solution films[J]. Phys Status Solidi RRL, 2018, 12(2): 1700364.
- [18] WANG D, WANG G, MURAKAMI S, et al. $\text{BiFeO}_3\text{--BaTiO}_3$: a new generation of lead-free electroceramics[J]. J Adv Dielect, 2018, 8(6): 1830004.
- [19] HU Q, TIAN Y, ZHU Q, et al. Achieve ultrahigh energy storage performance in $\text{BaTiO}_3\text{--Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics via nano-scale polarization mismatch and reconstruction[J]. Nano Energy, 2020, 67: 104264.
- [20] QIAO Z, LI T, QI H, et al. Excellent energy storage properties in NaNbO_3 -based lead-free ceramics by modulating antiferrodistortive of P phase[J]. J Alloys Compd, 2022, 898: 162934.
- [21] LI Z, WANG C, WANG Z, et al. Core–shell structure and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ ceramics prepared by co-precipitation method[J]. Crystals, 2021, 11(6): 623.
- [22] CHEN Q, SHEN Y, ZHANG S, et al. Polymer-based dielectrics with high energy storage density[J]. Annu Rev Mater Res, 2015, 45: 433–458.
- [23] LIU Z, LU J, MAO Y, et al. Energy storage properties of $\text{NaNbO}_3\text{--CaZrO}_3$ ceramics with coexistence of ferroelectric and antiferroelectric phases[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(15): 4939–4945.
- [24] ZHOU M, LIANG R, ZHOU Z, et al. Novel sodium niobate-based lead-free ceramics as new environment-friendly energy storage materials with high energy density, high power density, and excellent stability[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6(10): 12755–12765.
- [25] QU N, DU H, HAO X. A new strategy to realize high comprehensive energy storage properties in lead-free bulk ceramics[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(26): 7993–8002.
- [26] CHEN J, YE D, WU X, et al. Large enhancement of discharge energy density of polymer nanocomposites filled with one-dimension core–shell structured $\text{NaNbO}_3@ \text{SiO}_2$ nanowires[J]. Compos A Appl Sci Manuf, 2020, 133: 105832.
- [27] LI S Y, SHI P, ZHU X P, et al. Enhanced energy storage properties in lead-free $\text{NaNbO}_3\text{--Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3\text{--BaSnO}_3$ ternary ceramic[J]. J Mater Sci, 2021, 56(20): 11922–11931.
- [28] YU Y, GAO F, WEYLAND F, et al. Significantly enhanced room temperature electrocaloric response with superior thermal stability in sodium niobate-based bulk ceramics[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(19): 11665–11672.

- [29] DONG X, LI X, CHEN X, et al. High energy storage density and power density achieved simultaneously in NaNbO_3 -based lead-free ceramics via antiferroelectricity enhancement[J]. *J Materiomics*, 2021, 7(3): 629–639.
- [30] FULANOVIĆ L, ZHANG M, FU Y, et al. NaNbO_3 -based antiferroelectric multilayer ceramic capacitors for energy storage applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(11): 5519–5525.
- [31] XIE A, FU J, ZUO R, et al. NaNbO_3 - CaTiO_3 lead-free relaxor antiferroelectric ceramics featuring giant energy density, high energy efficiency and power density[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132534.
- [32] XIE A, QI H, ZUO R, et al. An environmentally-benign NaNbO_3 based perovskite antiferroelectric alternative to traditional lead-based counterparts[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(48): 15153–15161.
- [33] WANG X, REN P, REN D, et al. B-site acceptor doped AgNbO_3 lead-free antiferroelectric ceramics: the role of dopant on microstructure and breakdown strength[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(3): 3699–3705.
- [34] YE J, WANG G, ZHOU M, et al. Excellent comprehensive energy storage properties of novel lead-free NaNbO_3 -based ceramics for dielectric capacitor applications[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(19): 5639–5645.
- [35] QIAO X, ZHANG F, WU D, et al. Superior comprehensive energy storage properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectric ceramics[J]. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124158.
- [36] FAN P, ZHANG S, XU J, et al. Relaxor/antiferroelectric composites: a solution to achieve high energy storage performance in lead-free dielectric ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(17): 5681–5691.
- [37] APETZ R, VAN BRUGGEN M P B. Transparent alumina: a light-scattering model[J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(3): 480–486.
- [38] WEI T, LIU K, FAN P, et al. Novel NaNbO_3 - $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ lead-free dielectric ceramics with excellent energy storage properties[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(3): 3713–3719.
- [39] TIAN A, ZUO R, QI H, et al. Large energy-storage density in transition-metal oxide modified NaNbO_3 - $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ lead-free ceramics through regulating the antiferroelectric phase structure[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(17): 8352–8359.
- [40] YE J, WANG G, CHEN X, et al. Effect of rare-earth doping on the dielectric property and polarization behavior of antiferroelectric sodium niobate-based ceramics[J]. *J Materiomics*, 2021, 7(2): 339–346.
- [41] SHI R, PU Y, WANG W, et al. A novel lead-free NaNbO_3 - $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics system for energy storage application with excellent stability[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 815: 152356.
- [42] ZHOU M, LIANG R, ZHOU Z, et al. Superior energy storage properties and excellent stability of novel NaNbO_3 -based lead-free ceramics with A-site vacancy obtained via a Bi_2O_3 substitution strategy[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(37): 17896–17904.
- [43] WANG J, FAN H, WANG M, et al. Significantly enhanced energy storage performance in Sm-doped 0.88NaNbO_3 - $0.12\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(13): 17964–17970.
- [44] DONG X, LI X, CHEN X, et al. High energy storage density and power density achieved simultaneously in NaNbO_3 -based lead-free ceramics via antiferroelectricity enhancement[J]. *J Materiomics*, 2021, 7(3): 629–639.
- [45] YE J, WANG G, CHEN X, et al. Effect of rare-earth doping on the dielectric property and polarization behavior of antiferroelectric sodium niobate-based ceramics[J]. *J Materiomics*, 2021, 7(2): 339–346.
- [46] LI D, SHEN Z, LI Z, et al. Optimization of polarization behavior in $(1-x)\text{BSBNT}$ - $x\text{NN}$ ceramics for pulsed power capacitors[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(23): 7650–7657.
- [47] QU N, DU H, HAO X. A new strategy to realize high comprehensive energy storage properties in lead-free bulk ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(26): 7993–8002.