

铌酸钠基 (NaNbO₃-based) 反铁电陶瓷储能性能改善研究进展

杨行健¹, 董亮^{2, 3*}, 李金生^{2,3}, 李鹏飞^{2,3*}

1. 东北大学材料科学与工程学院, 沈阳; 2. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 河北 秦皇岛; 3. 河北省电介质与电解质功能材料重点实验室, 河北 秦皇岛

摘要 | 环境友好型无铅反铁电陶瓷因其超快放电速率和高储能密度, 在脉冲功率系统中展现出巨大的应用潜力。目前, 铌酸钠 (NaNbO₃) 基陶瓷因其在实现高储能密度方面的潜力而受到广泛关注, 这源于其特有的双电滞回线特征, 即具有较高的 $P_{\max}$ 和较低的 P_r (即较大的极化差 $\Delta P = P_{\max} - P_r$)。本文突破了传统综述的策略罗列模式, 基于“容差因子 (t) 与离子极化率 (α) 协同调控”这一底层物理机制, 系统梳理了稳定反铁电相、畴工程、多层陶瓷电容器 (MLCC) 架构及微观结构调控四类策略对储能性能的影响规律。并对其未来的研究方向进行了展望。

关键词 | 铌酸钠; 无铅反铁电陶瓷; 储能; 掺杂改性

Copyright © 2026 by the author(s).

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



引言

受全球能源格局加速转型和高技术产业快速发展的推动, 高性能功率型储能器件的开发已成为构建可持续能源架构的迫切需求^[1]。在各种电化学和物理储能技术中, 介电电容器因其超快的纳秒级充放电响应速度和优异的脉冲功率密度而备受关注^[2, 3]。与依赖离子迁移机制或异相化学反应的传统储能介质不同, 介电电容器的储能能力主要源于电场诱导

的物理极化^[4]。该机制有效规避了电荷载流子的长程输运, 从根本上保证了优异的动力学特性^[5]。

介电材料根据在外加电场作用下的极化响应行为和微观结构特征, 可具体分为线性电介质 (Linear Dielectrics, LD)、铁电体 (Ferroelectrics, FE)、弛豫铁电体 (Relaxor Ferroelectrics, RFE)、反铁电体 (Antiferroelectrics, AFE) 和弛豫反铁电体 (Relaxor Antiferroelectrics, RAFe) 五大类, 如图 1 所示^[6]。线性电介质通常具有较低的介电常数、低介电损耗以及较高的能量效率, 然而在高电场下, 其最大极

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No.52574349), 国家自然科学基金青年基金项目 (No. 52201173), 河北省自然科学基金面上项目 (No. E2025501009) 资助。

作者简介: 李鹏飞, 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 主要从事非晶材料成分设计与性能、非晶形成机理及储能陶瓷等方向研究。

文章引用: 杨行健, 董亮, 李金生, 李鹏飞. 铌酸钠基 (NaNbO₃-based) 反铁电陶瓷储能性能改善研究进展[J]. 应用科技研究, 2026, 1 (2): 61-72.

<https://doi.org/10.68070/48w5k311>

化强度过低, 导致可实现的储能密度十分有限^[7]。铁电陶瓷则表现出明显的非线性特征, 其根本原因在于内部的铁电畴结构难以快速响应外电场变化, 致使剩余极化强度 P_r 较高, 进而显著降低储能密度与能量效率^[8,9]。与普通铁电陶瓷相比, 弛豫型铁电陶瓷往往呈现出更为纤细的电滞回线, 储能密度和储能效率均可得到明显改善^[10,11]。反铁电体拥有独特的双电滞回线, 兼具高饱和极化强度和近零剩余极化, 从而能够获得较高的储能密度, 因此被认为是最具潜力的储能材料之一^[12,13]。与常规反铁电陶瓷相比, 弛豫反铁电陶瓷的核心特征在于弥散相变与频率依赖的介电响应, 即相变温度区间拓宽, 且介电峰随频率升高向高温方向移动。这些弛豫特性有效削弱了滞后效应, 使双电滞回线变得更加细长, 因而在高储能密度电容器等领域展现出重要的应用潜力^[14]。

在众多电介质陶瓷体系中, NaNbO₃ 基陶瓷作为典型的反铁电材料, 其凭借更宽的带隙、低廉的成本 (钠源价格低廉, 可在空气气氛中烧结, 无需特殊保护气氛) 以及较高的极化强度等优点而备受关注^[16]。此外, NaNbO₃ 还存在复杂的结构相变, 可通过不同策略调控物相以取得具有不同功能的器件, 因而被广泛应用在光电、压电和储能等领域的研究上, 是一类极具应用潜力的材料^[17]。纵观当前 NaNbO₃ 基储能陶瓷的研究, 虽然多种改性策略已被成功应用, 但现有综述多侧重于实验结果的归纳整理, 缺乏从基础结构参数出发的统一理论剖析。

本文提出一个基于“容差因子-极化率协同”的相稳定性理论框架, 以此为逻辑主线, 深入探讨稳定反铁电相、畴工程、MLCC 构型及微观结构调控四类策略对 NaNbO₃ 基陶瓷储能性能的协同影响机理, 以期揭示不同改性手段间的内在关联, 为高性能无铅储能陶瓷的理性设计提供新思路。

1 NaNbO₃ 基无铅储能陶瓷结构

NaNbO₃ 陶瓷的相结构随着温度的变化呈现出复杂的转变, 如图 2 所示。在升温过程中, 共有以下几种相结构转变: 三方铁电相 (N)、正交反铁电相 (P)、正交反铁电相 (R)、正交顺电相 (S)、正交顺电相 (T₁)、四方顺电相 (T₂) 和立方顺电相 (C)。具体的相变过程为: 在 -100 °C 以下, NaNbO₃ 陶瓷以三方 N 相为主, 表现出强铁电性; 随温度升至居里温度 (约 360 °C), 体系由 N 相转变为正交反铁电 P 相, 呈现反铁电特征; 当温度继续升至 480 °C 左右, 进一步转变为正交反铁电 R 相, 仍保持反铁电性; 在 480-520 °C 区间, 陶瓷以正交顺电 S 相为主; 随后, 在 520-575 °C 范围内, 由正交顺电 T₁ 相转变为四方顺电 T₂ 相, 铁电性逐渐消失; 当温度超过 640 °C 时, T₂ 相最终转变为立方顺电 C 相, 铁电性基本消失。由此可见, 纯 NN 陶瓷在 $T_c = 360$ °C 以下仅存在正交反铁电 P 相和三方铁电 N 相。但在室温下, 处于反铁电 P 相的 NaNbO₃ 陶瓷可在外电场诱导下转变为铁电正交 Q 相, 并可能伴随约 0.2 % 的应变^[18]。

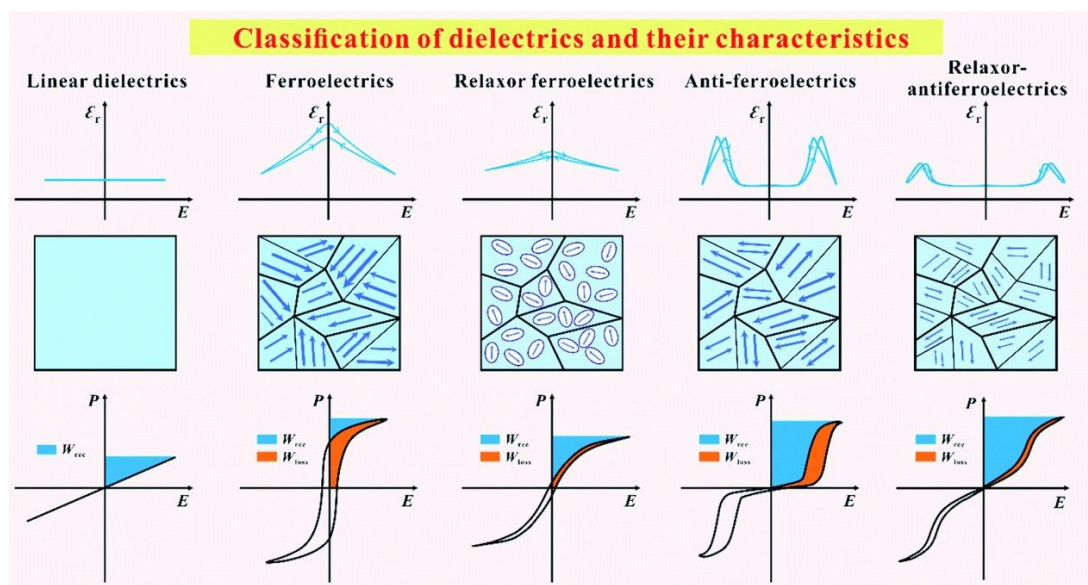


图 1 介电材料分类及其对应的 P - E 电滞回线^[15]

Fig. 1 Classification of dielectric materials with the corresponding P - E hysteresis loops^[15]

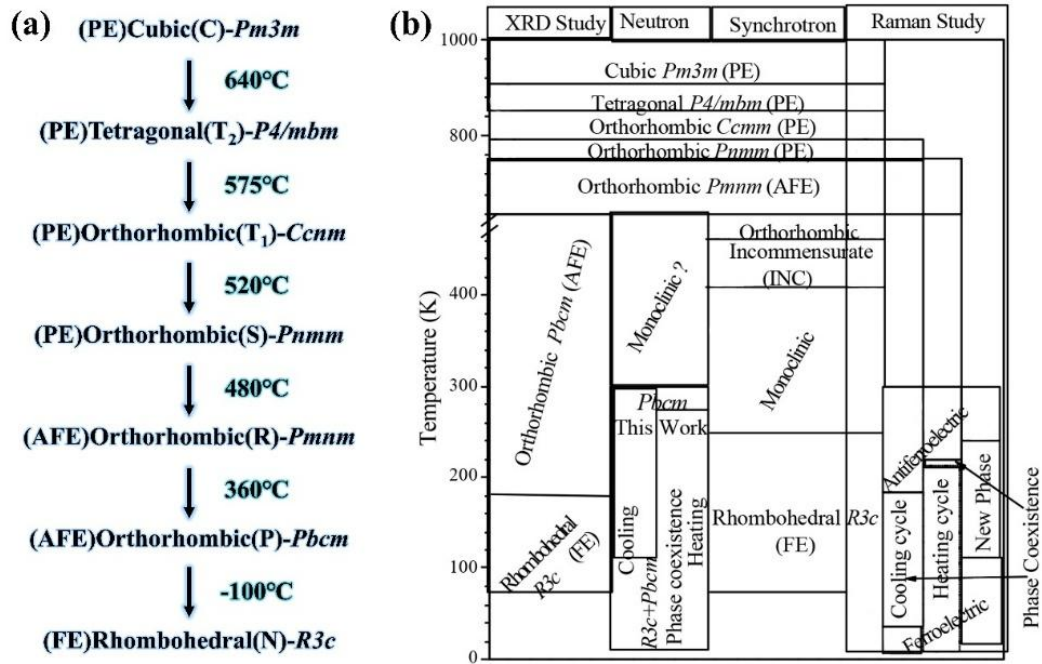


图 2 NaNbO₃ 晶体的相变和相结构^[19]

Fig. 2 Phase transitions and phase structures of the NaNbO₃ crystals^[19]

(a) NaNbO₃ 不同温度下的晶体结构相变示意图;
(b) 基于不同表征手段的 NaNbO₃ 陶瓷的相结构

尽管理论上 NaNbO₃ 在室温下的热力学稳定相为正交反铁电 P 相, 但实验中纯 NaNbO₃ 陶瓷却难以呈现反铁电体所特有的双电滞回线, 而是普遍表现出方形铁电回线。这一现象根源于 NaNbO₃ 中存在一种与 P 相在晶体结构和能量状态上均极为相近的铁电正交 Q 相^[18]。如图 3 所示, 根据 Glazer 记号^[20], 正交反铁电 P 相的八面体扭转模式由 *a*⁺*b*⁺*c* 和 *a*⁻*b*⁻*c* 两种构型交替排列而成。而在外加电场作用下, 体系发生反铁电 P 相向铁电 Q 相的场致结构相变, 原本交替的八面体扭转模式转变为铁电 Q 相中单一取向的 *a*⁺*b*⁺*c* 模式。值得注意的是, 撤去外加电场后, 体系由于缺乏足够的恢复驱动力, 这一相变无法逆转, 使材料最终保持在铁电 Q 相。这种从反铁电 P 相向铁电 Q 相的不可逆转变, 正是 NaNbO₃ 陶瓷普遍表现出铁电型电滞回线的根本原因^[21]。该不可逆相变严重影响了 NaNbO₃ 陶瓷铁电性能的稳定性, 因此在无铅储能陶瓷的研发与应用中, 必须针对该问题进行重点解决和优化。

2 NaNbO₃ 基无铅储能陶瓷性能改善策略

基于对相变机制分析可知, NaNbO₃ 基陶瓷中反铁电 P 相向铁电 Q 相的不可逆场致相变, 会诱发显著的极化滞后效应与较高的剩余极化强度, 是造成其储能密度与充放电效率同步劣化的核心根源。针

对这一性能瓶颈, 当前学界针对 NaNbO₃ 基储能陶瓷开发的性能调控策略主要可分为四类: 稳定反铁电相、畴结构、多层陶瓷电容器 (MLCC) 器件构型构建以及微观结构优化调控。

2.1 稳定反铁电相

在 NaNbO₃ 基无铅储能陶瓷的改性研究中, Kang 等人^[13]设计并制备了 (1-x)(0.8NaNbO₃-0.2SrTiO₃)-xBi(Zn_{0.5}Sn_{0.5})O₃ 无铅陶瓷体系 (简记为 (1-x)(NN-S T)-xBZS), 借助 Sn⁴⁺ 对 B 位 Nb⁵⁺ 的取代作用, 在 A、B 位晶格中同时诱导离子无序化。实验结果表明, BZS 掺杂可有效细化陶瓷晶粒, 稳定反铁电正交 R 相结构, 并显著提升击穿强度, 为储能性能的优化提供了结构支撑; 压电响应力显微镜 (PFM) 表征进一步证实, BZS 的引入增强了电畴翻转的可逆性, 进而有效提高储能效率。该体系最终实现了 5.82 J·cm⁻³ 的高可恢复储能密度, 同时保持 92.3% 的优异储能效率。

除离子无序化调控思路外, 基于容差因子 (*t*) 的相结构精准调控也是稳定反铁电相、提升储能性能的核心手段。Xie 等人^[22]将低容差因子的 CaTiO₃ (CT, *t* ≈ 0.966) 引入 NaNbO₃ 基体 (*t* ≈ 0.967) 中, 实现了反铁电 R 相的稳定化, 同时降低了反铁电 P 相向 R 相的相变温度。如图 4 的介电温谱结果所示, 随着 CT 掺杂量的增加, 对应 P-R 相变的介电特征峰 *T*_{P-R} 逐渐向低温方向偏移; 当 CT 掺杂量达到 0.16 时, 宽化的介电特征峰完全消失, 证明该组分在室温下呈现纯反铁电 R 相结构。同时, B 位离子极

化率的变化会调节长程库仑相互作用与短程共价键的平衡, 影响场致相变的临界电场强度 ($E_{\text{AFE-FE}}$)。因此, 通过精确调控 A/B 位离子的容差因子与极化率协同参数, 可以实现室温下反铁电相的稳定化,

并有效抑制不可逆的铁电 Q 相生成^[23]。基于稳定反铁电相调控策略的 NN 基陶瓷的储能性能总结如表 1 所示。

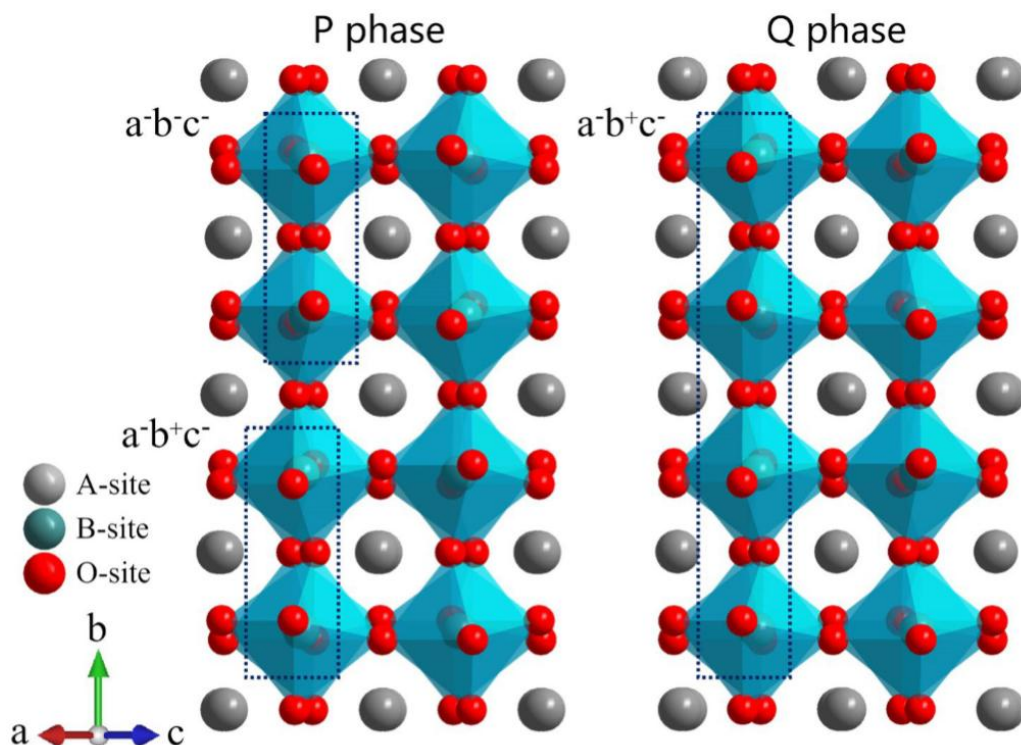


图 3 NaNbO₃ 的 P 相和 Q 相结构示意图^[18]

Fig. 3 P and Q phase structure diagram of NaNbO₃^[18]

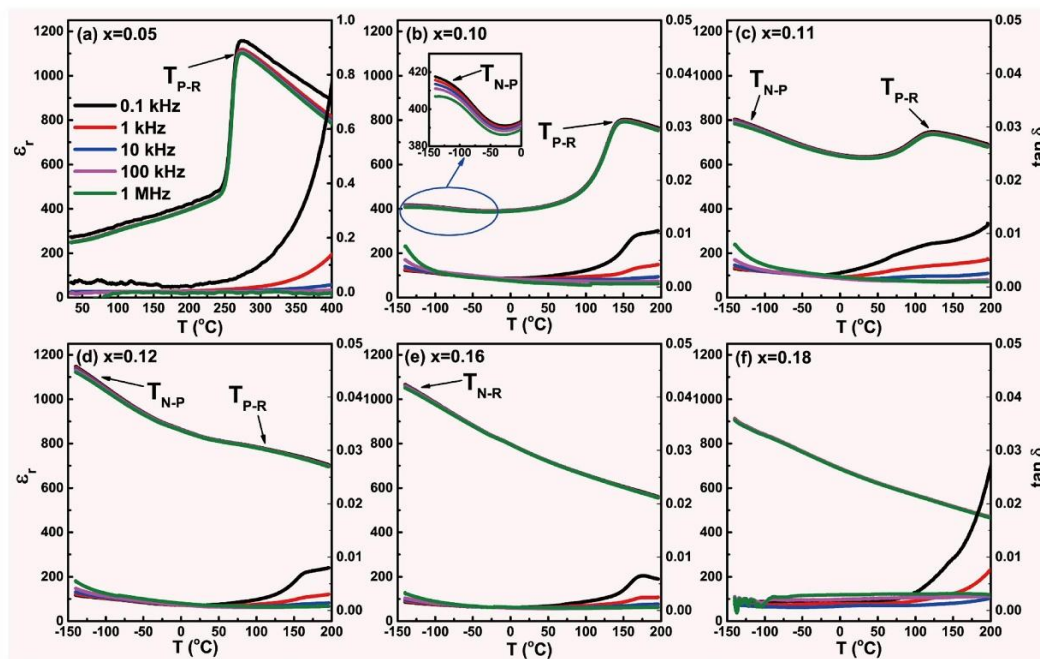


图 4 (1-x)NN-xCT 陶瓷 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 的温度依赖性^[22]

Fig. 4 (1-x)NN-xCT ceramics temperature dependence of ϵ_r and $\tan\delta$ ^[22]

(a) $x = 0.05$; (b) $x = 0.10$; (c) $x = 0.11$; (d) $x = 0.12$; (e) $x = 0.16$; (f) $x = 0.18$.

表 1 基于稳定反铁电相调控策略的 NaNbO₃ 基陶瓷的储能性能

Tab.1 Energy Storage Performance of NaNbO₃-Based Ceramics Based on Stable Antiferroelectric Phase Regulation Strategy

Composition	$W_{\text{rec}}/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\eta/\%$	Reference
0.96(0.8NaNbO ₃ -0.2SrTiO ₃)-0.04Bi(Zn _{0.5} Sn _{0.5})O ₃	5.82	92.3	[13]
0.84NaNbO ₃ -0.16CaTiO ₃	6.6	80	[22]
0.90NaNbO ₃ -0.10Sr(Fe _{0.5} Ta _{0.5})O ₃	11.5	86.2	[24]
0.50NaNbO ₃ -0.50NaTaO ₃	2.2	80.1	[25]
0.70NaNbO ₃ -0.30(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃	2.47	74	[26]
0.94(0.88NaNbO ₃ -0.12SrTiO ₃)-0.06Bi(Zn _{0.5} Ta _{0.5})O ₃	5.29	82.1	[27]
(Na _{0.91} Bi _{0.09})(Nb _{0.94} Mg _{0.06})O ₃	10.9	83	[28]
0.83NaNbO ₃ -0.12Bi(Mg _{2/3} Nb _{1/3})O ₃ -0.05CaZrO ₃	5.9	85	[29]

2.2 畴工程

畴工程的核心并不在于改变整体平均 t ，而在于通过异价离子的引入，使局域 t 与 α 的梯度场在纳米尺度上得以构建，长程有序被打破，极性纳米微区 (PNRs) 得以形成^[30,31]。纳米畴的可逆翻转可由外电场驱动，并在电场撤除后迅速回复。剩余极化由此可被有效降低，细瘦、线性的 P - E 回线得以形成，从而使材料同时获得较大的极化差值与 η 。因此，弛豫反铁电体系的构建、畴尺寸的纳米级细化，以及畴结构尺寸分布、有序度和翻转动力学的精准调控，被视为进一步提升NaNbO₃基无铅陶瓷储能性能的关键改性思路与重要研究方向。Qi等人^[32]制备了新型无铅0.76NaNbO₃-0.24(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃弛豫反铁电陶瓷，通过在A位引入Bi³⁺、B位引入Ti⁴⁺强化局域随机场效应，使NaNbO₃基体中原有的长程宏观反铁电畴 (图5(a)) 逐级细化至微米尺度 (图5(b))，最终演化至纳米级畴结构 (图5(c))，从而获得低能量耗散的电滞回线。透射电子显微镜 (TEM) 形貌表征清晰呈现了该陶瓷的畴结构微观特征 (图6(a-c))，直接验证了畴细化的改性效果。该体系在680 kV·cm⁻¹的电场下实现了12.2 J·cm⁻³的超高可恢复储能密度，在已报道的NN基无铅储能陶瓷中处于领先水平。

基于同类改性逻辑，Jiang 人等^[33]进一步采用畴工程设计理念，融合反铁电体的高相变电场与弛豫反铁电体的低损耗特性，构建了(1-x)NaNbO₃-xBiFeO₃弛豫型反铁电陶瓷体系。Bi³⁺与 Fe³⁺的共掺杂加剧了晶格局域成分不均匀性，打破了 NaNbO₃长程有序反铁电畴结构，使反铁电畴从微米级破碎为纳米级畴单元；这一畴结构演化过程可通过高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM) 与选区电子衍射 (SAED) 结果得到直接验证 (图 7)。优化后的0.90NaNbO₃-0.10BiFeO₃陶瓷表现出优异的综合储能性能，可恢复储能密度约达 18.5 J·cm⁻³，击穿场强高达 995 kV·cm⁻¹，显著优于多数已报道的

NaNbO₃ 基陶瓷体系。基于畴工程调控策略的NaNbO₃基陶瓷的储能性能总结如表 2 所示。

2.3 多层陶瓷电容器 (MLCC) 器件构型构建

在器件化应用层面，NaNbO₃基 MLCC 的具有诸多优点，包括出色的耐湿热性能、低介电损耗、小的串联等效电阻、广泛的容温系数选择范围，以及轻量化和高额定电压的特性。Fulanović等^[38]率先制备了(0.96-x)NaNbO₃-0.04SrSnO₃-x(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃反铁电 MLCC 器件。该体系在 25-150℃的宽温度区间内、240 kV·cm⁻¹的测试电场下仍保持典型的双电滞回线特征，对应的可恢复储能密度为 1.16-1.42 J·cm⁻³，展现出良好的宽温应用潜力。在 MLCC 架构下，介电层处于极高电场 (>500kV·cm⁻¹)。在如此极端场强下，由 t 调控带来的反铁电势垒将面临严峻挑战^[39]。此时，必须确保在极端高场下，由 t 设定的 $\Delta G_{\text{AFE-FE}}$ 仍能提供足够的“弹性恢复力”。这意味着 MLCC 中的组分设计需要通过微结构调控 (如晶粒细化) 来抑制高场下的漏电流，避免因焦耳热引发的热致不可逆相变^[32,40]。

Zhu 等^[41]设计了新型 0.80NaNbO₃-0.04CaZrO₃-0.16(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ (NN-0.04CZ-0.16BNT) 反铁电 MLCC 体系，并通过两步烧结工艺实现了晶粒的显著细化，MLCC 的平均晶粒尺寸可降至 3 μm，较传统固相烧结得到的 22 μm 晶粒尺寸减小了 86%。组分诱导的弛豫行为与晶粒细化效应共同作用，使电滞回线进一步瘦化，同时有效提升了击穿强度。最终该 NN-0.04CZ-0.16BNT 多层电容器实现了 3.7 J·cm⁻³的可恢复储能密度与 82.1%的储能效率。

Lv 等^[42]进一步报道了 NaNbO₃-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-Bi(Mg_{0.5}Hf_{0.5})O₃ (NN-BNT-BMH) 无铅反铁电 MLCC 体系。BMH 组元的引入发挥了双重调控作用：一方面细化电畴尺寸，诱导 PNRs 形成，增强体系弛豫特性 (图 8)。另一方面促进晶粒细化，提升材料绝缘性能与击穿场强 (E_b)。得益于微观结构与畴结构的协同优化，该 NaNbO₃基 MLCC 器件获

得了 12.65 J·cm⁻³ 的超高可恢复储能密度, 同时保持 88.5% 的优异储能效率。基于多层陶瓷电容器 (ML

CC) 器件构型构建策略的 NN 基陶瓷的储能性能总结如表 3 所示。

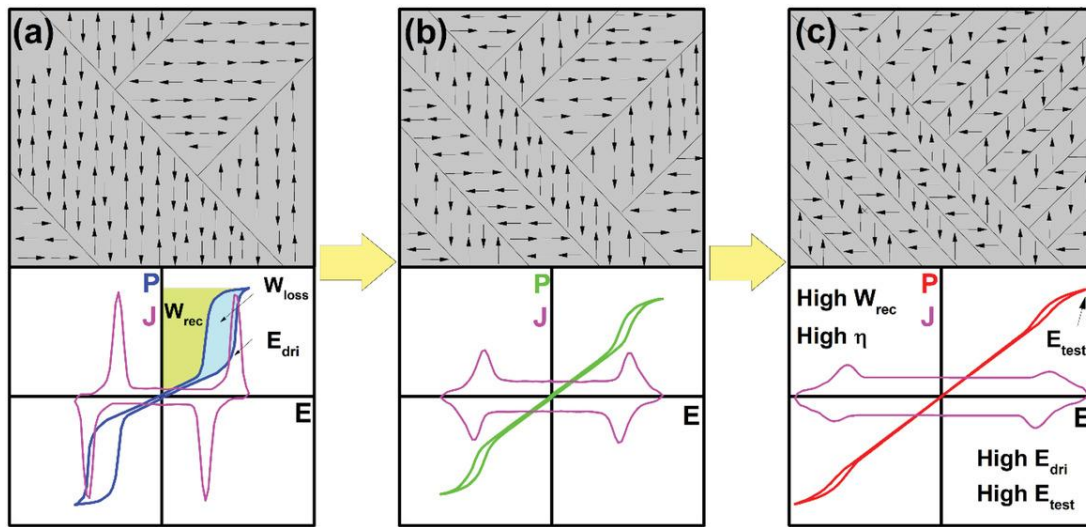


图 5 不同畴形貌的 NaNbO₃ 陶瓷的 P-E 回线和 J-E 曲线^[32]

Fig. 5 P-E loops and J-E curves of NaNbO₃ ceramics with different domain morphologies^[32]

(a)宏观畴, (b)微米畴和 (c) 纳米畴。

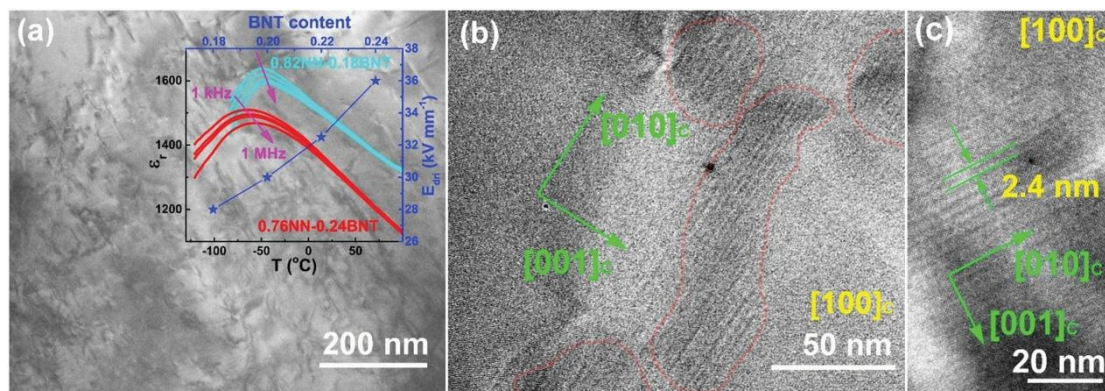


图 6 0.76NN-0.24BNT 陶瓷不同尺度下的畴形貌^[32]

Fig. 6 Domain morphologies of 0.76NN-0.24BNT ceramic at different scales^[32]

(a) 不同尺度的畴形貌; (b) SAED 花样; (c) 晶格条纹的 HR-TEM 照片。

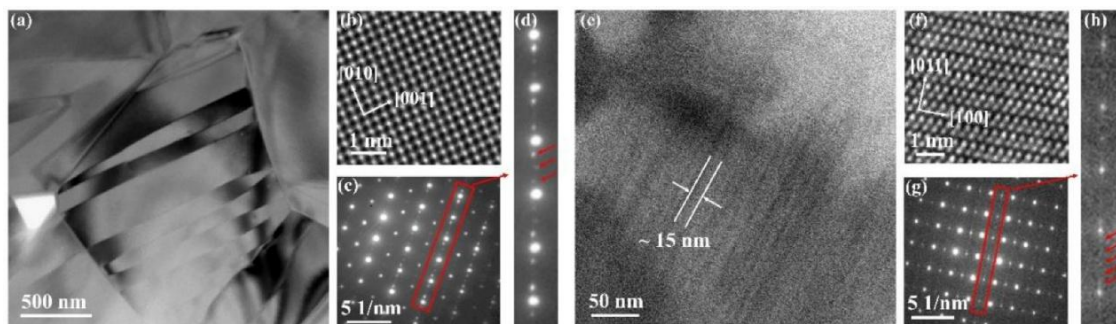


图 7 (1-x)NaNbO₃-xBiFeO₃ 陶瓷的 TEM 图^[33]

Fig. 7 TEM images of (1-x)NaNbO₃-xBiFeO₃ ceramics^[33]

(a) $x = 0.04$ 的畴形貌; (b) $x = 0.04$ 的 HR-TEM 图像; (c-d) $x = 0.04$ 的 SAED 花样; (e) $x = 0.10$ 的畴形貌; (f) $x = 0.10$ 的 HR-TEM 图像; (g-h) $x = 0.10$ 的 SAED 花样。

表 2 基于畴工程调控策略的 NaNbO₃ 基陶瓷的储能性能

Tab.2 Energy Storage Performance of NaNbO₃-Based Ceramics Based on Domain Engineering Regulation Strategy

Composition	$W_{\text{rec}}/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\eta/\%$	Reference
0.76NaNbO ₃ -0.24(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃	12.2	69	[32]
0.90NaNbO ₃ -0.10BiFeO ₃	18.5	78.7	[33]
0.7NaNbO ₃ -0.3CaTiO ₃	5.52	83.3	[34]
0.78NaNbO ₃ -0.14CaTiO ₃ -0.08BiMg _{2/3} Nb _{1/3} O ₃ -	5.41	86.7	[35]
0.7NaNbO ₃ -0.3Sr _{0.7} Bi _{0.2} TiO ₃	6.83	95.7	[36]
0.85(0.92NaNbO ₃ -0.08Bi(Mg _{0.5} Ti _{0.5})O ₃)-0.15 CaTiO ₃	6.0	81	[37]

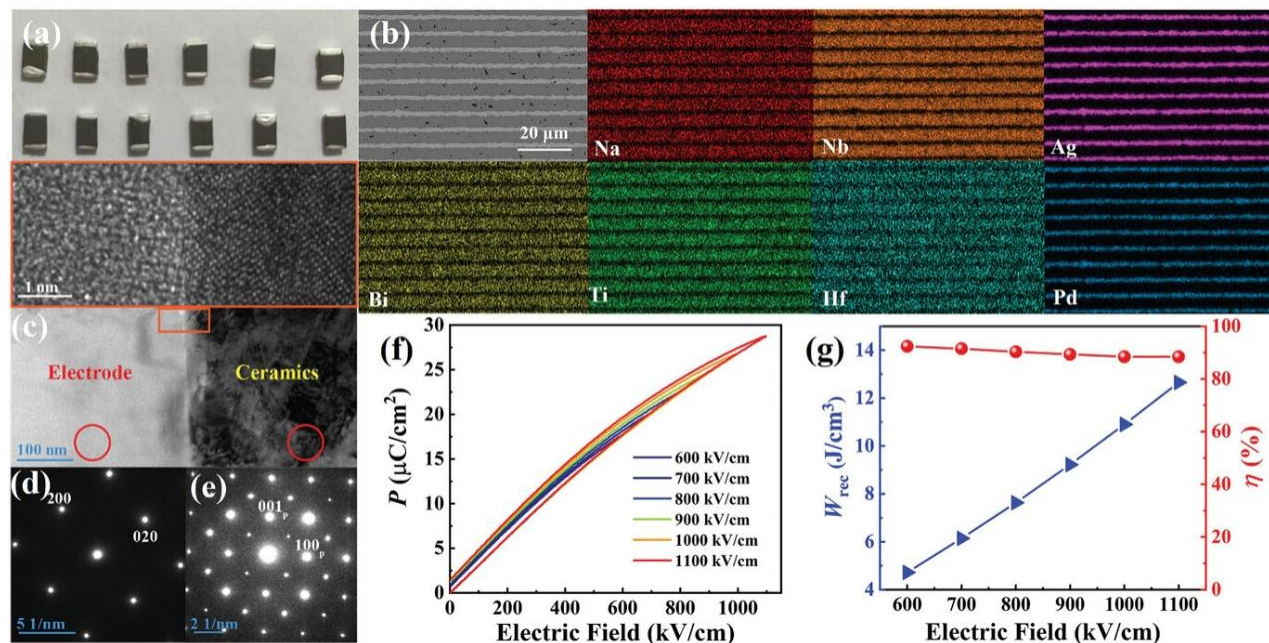


图 8 MLCC 的结构和储能性能^[42]

Fig. 8 Structure and energy storage performance of MLCC^[42]

(a) NN-BNT-15BMH MLCC 的光学照片 (b) MLCC 的 SEM 图像和 EDS 图像; (c) NN-BNT-15BMH TEM 图像; (d-e) SAED 的衍射花样; (f) NN-BNT-15BMH 的 P - E 回线; (g) W_{rec} 和 η 。

表 3 基于多层陶瓷电容器 (MLCC) 器件构型构建策略的 NaNbO₃ 基陶瓷的储能性能

Tab.3 Energy storage performance of NaNbO₃ based ceramics based on the configuration construction strategy of multilayer ceramic capacitors (MLCC) devices

Composition	$W_{\text{rec}}/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\eta/\%$	Reference
0.90NaNbO ₃ -0.06SrSnO ₃ -0.04(Na _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃	1.42	40	[38]
0.8NaNbO ₃ -0.04CaZrO ₃ -0.16Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	3.7	82.1	[41]
0.67NaNbO ₃ -0.18(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -0.15Bi(Mg _{0.5} Hf _{0.5})O ₃	12.65	85.5	[42]
0.85NaNbO ₃ -0.15Bi(Ni _{0.5} Hf _{0.5})O ₃	14.1	96.	[43]
0.72NaNbO ₃ -0.16(Bi _{0.5} K _{0.5})TiO ₃ - 0.12SrZrO ₃	19.1	89.2	[44]

2.4 微观结构优化调控

对于介电储能陶瓷而言, 理想的储能介质需同时具备大的最大极化强度 (P_{max})、低的剩余极化强度 (P_r) 与 E_b , 三者协同作用方可实现高 W_{rec} 与高

η 。其中, E_b 与陶瓷的平均晶粒尺寸 G 密切相关, 二者通常呈负相关关系, 即晶粒细化是提升材料击穿性能的核心途径之^[45]。晶粒细化提升 E_b 的经典机制在于抑制空间电荷注入。然而从协同角度审视, 细晶粒的晶界作为高密度的“势垒墙”, 不仅能阻挡

载流子迁移, 还能有效锁定由 t 调控带来的反铁电稳定相, 防止高场下局域相变在晶界处形核并迅速扩张至整个晶粒。这充分说明, 微观结构调控是宏观“守门员”, 它保障了原子尺度 t , α 调控策略的有效性不被高场击穿所破坏^[32, 46]。

基于这一调控逻辑, Xie 等^[47]采用两步烧结工艺对 0.83NaNbO₃-0.17SrTiO₃ (NN-ST) 陶瓷进行微观结构调控, 实现了晶粒显著细化与介电储能性能的同步提升。如图 9(a-h)所示, 经两步烧结处理后, NN-ST 陶瓷的平均晶粒尺寸由初始的 8.2 μm 大幅降至 1.2 μm , 晶粒细化直接推动了储能性能的提升。击穿场强从 128 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提升至 207 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 增幅达 62%, 对应储能密度提升幅度高达 176%。该研究结果充分证实, 两步烧结工艺可通过细化晶粒有效强化陶瓷的耐压能力。

在此基础上, Wang 等^[27]采用“组分设计-工艺优化-后处理改性”的多策略协同方案, 进一步挖掘 NaNbO₃ 基陶瓷的储能性能潜力。研究首先在纯 NaNbO₃ 陶瓷中引入 BiFeO₃-SrTiO₃ 二元固溶体, 破坏长程极性有序性, 调节体系容差因子, 实现反铁电 (AFE) 相的稳定化, 从相结构层面提升储能效率; 随后采用两步烧结法提高陶瓷致密度, 进一步细化晶

粒; 最终通过两步烧结工艺降低陶瓷孔隙率, 并将瓷片厚度减薄至 100 μm 。高致密度与薄型化结构共同作用, 有效提升了陶瓷的极限击穿电场。经多手段协同调控后, 陶瓷的击穿场强由 221 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提升至 380 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 且在 380 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高电场下仍保持约 82.1% 的储能效率。

本团队近期通过改性掺杂与两步烧结的微观结构调控手段制备了一种 0.8NaNbO₃-0.1Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃-0.1Bi (Mg_{0.5}Zr_{0.5}) O₃ 陶瓷, 旨在增强材料的弛豫特性与极化能力。所制备的陶瓷在 720 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下取得 6.05 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的 W_{rec} 与 82% 的 η , 性能大幅提升源于双重协同效应: 一方面, 固溶相引入提升结构无序度促进 PNRs 生成, 强化弛豫特性; 另一方面, 两步烧结有效抑制晶粒异常长大, 形成高致密、均匀细晶微观结构, 显著提高击穿电场。同时该工艺还能缓解 Bi、Na 元素挥发, 降低氧空位浓度, 进一步提升耐压能力。上述研究结果一致表明, 通过微观结构调控实现晶粒尺寸细化, 是提升 NN 基陶瓷击穿场强、优化储能综合性能的有效技术手段。基于微观结构优化调控策略的 NN 基陶瓷的储能性能总结如表 4 所示。

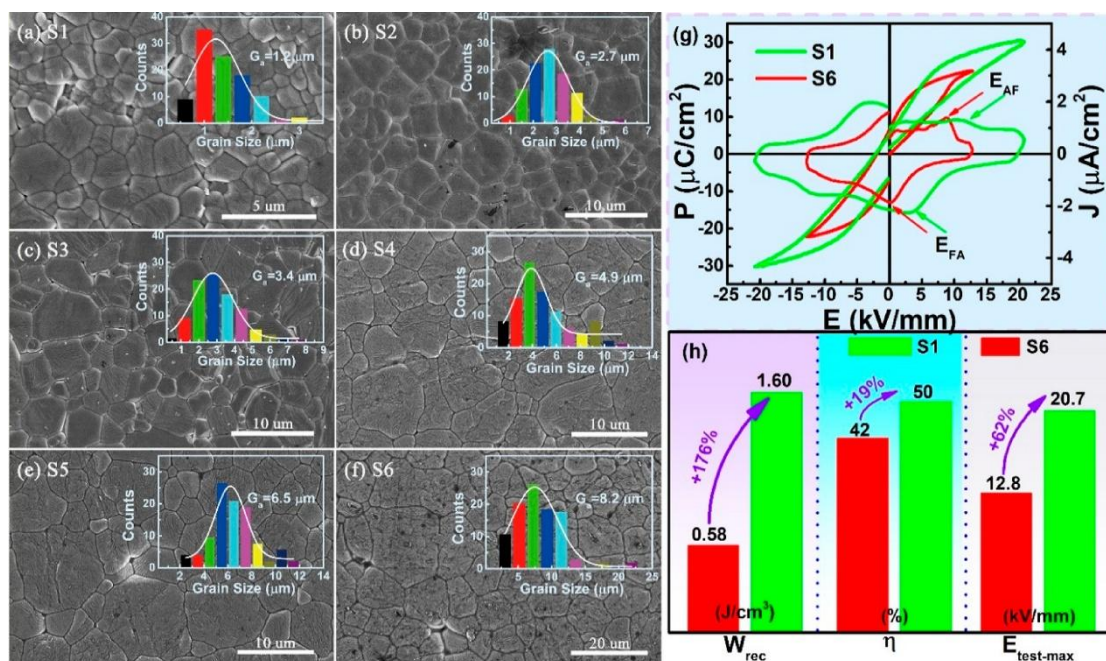


图 9 0.83NN-0.17ST 陶瓷的 SEM 图像和储能特性^[47]

Fig. 9 SEM images and energy storage properties of 0.83NN-0.17ST ceramics^[47]

(a-f) 0.83NN-0.17ST 陶瓷两步烧结抛光和热蚀刻表面的 SEM 图像, 样品按照平均晶粒尺寸 G 增加的顺序编号为 S1-S6。 (g) S1 和 S6 样品在 10 Hz 的最大可测试电场下测量的 P - E 回线和相应的 J - E 曲线。 (h) S1 和 S6 样本的储能特性的比较。

表 4 基于微观结构优化调控策略的 NaNbO₃ 基陶瓷的储能性能

Tab.4 Energy storage performance of NaNbO₃ based ceramics based on microstructure optimization control strategy

Composition	$W_{\text{rec}}/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\eta/\%$	Reference
0.83NaNbO ₃ -0.17SrTiO ₃	1.6	50	[47]
0.84NaNbO ₃ -0.06BiFeO ₃ -0.1SrTiO ₃	5.29	82.1	[27]
0.75(0.9 NaNbO ₃ -0.1 CaZrO ₃)-0.25 Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	21.0	90	[40]
0.5NaNbO ₃ -0.5Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	12.7	87.2	[48]
0.8(Na _{0.94} La _{0.06})(Nb _{0.88} Zr _{0.12})O ₃ -0.2(Bi _{0.5} Na _{0.5}) _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	9.3	82.4	[49]
0.82NaNbO ₃ -0.13Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -0.05Bi(Mg _{0.5} Ti _{0.5})O ₃	8.2	88.9	[50]
Na _{0.7} Bi _{0.1} NbO ₃	2.4	85.6	[51]

3 总结与展望

NaNbO₃ 作为重要的无铅反铁电材料,因其具有较为优异的储能性能而受到广泛关注,但其储能密度和储能效率有待于进一步提升。本文对 NaNbO₃ 基反铁电陶瓷的制备及储能性能改善的研究进展进行了总结,以“容差因子-极化率 ($t-\alpha$)”协同调控为理论主线,系统综述了 NaNbO₃ 基反铁电陶瓷在稳定反铁电相、畴工程、MLCC 构建及微观结构优化方面的研究进展,揭示了四类策略在多尺度下的协同影响机理。但在以下几方面仍需重点开展研究:

(1) 当前 NaNbO₃ 陶瓷的制备多采用传统固相反应法,但该方法存在固有局限性,固相法所得陶瓷晶粒尺寸普遍偏大,不利于击穿场强的提升。相比之下,水热法、溶胶-凝胶法等湿化学工艺可制备尺寸均匀的超细粉体,能够有效降低烧结温度、细化陶瓷显微组织,进而提升材料的击穿场强与储能性能。然而目前针对化学法制备 NaNbO₃ 陶瓷的相关研究仍较为匮乏。因此,采用先进的制备工艺以期提高储能性能并大幅降低能耗,是该体系亟待突破的重要研究方向。

(2) 击穿场强是决定电介质材料储能密度的核心参数之一,而现有无掺杂纯 NaNbO₃ 陶瓷的击穿场强 $< 130 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, 水平相对偏低,成为制约其储能密度进一步提升的关键瓶颈。相较于无机陶瓷电介质,聚合物基电介质具备更为优异的击穿场强(可达 $500 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上)。因此,构建 NaNbO₃ 陶瓷-聚合物复合电介质,结合陶瓷相的高极化特性与聚合物相的高击穿优势,有望实现材料储能性能的协同提升。

(3) 在组分调控层面,通过在 NaNbO₃ 的 A、B 晶格位引入异质金属阳离子,调控体系容差因子与 B 位离子极化率,是当前优化 NaNbO₃ 基陶瓷储能性能的主流改性策略。除离子掺杂的组分调控手段外,微结构设计同样是挖掘材料性能潜力的关键路径。通过构筑核壳结构、三明治层状结构等特殊

微结构,可进一步调控极化翻转行为与击穿特性,为 NaNbO₃ 基储能陶瓷的性能突破提供新的实现路径。

(4) 理论设计驱动的高通量组分筛选与机制预测。当前组分优化多依赖传统“试错-制备-表征”模式,效率受限。未来应打破该循环,基于本文提出的“容差因子 (t) 与 B 位离子极化率 (α)”作为核心物理特征参数,结合机器学习算法与第一性原理计算,构建储能性能 (W_{rec} 、 η 、 E_b) 的快速预测模型。通过理论计算精准评估不同掺杂组合的相变势垒高度,高通量筛选满足理论设计准则的新型掺杂离子组合,从而加速高性能无铅储能陶瓷的理性开发。

参考文献

- [1] YAN R, DU C, YU H, et al. Research progress of polarized perovskite type ferroelectric materials for photocatalytic hydrogen production [J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 107: 87-102.
- [2] ZHANG X, ZHAO L, QIU Y, et al. Achieving comprehensive temperature-stable energy storage properties in core-shell Na_{0.4}K_{0.1}Bi_{0.5}TiO₃-(SrZrO₃-BiMg_{0.5}Sn_{0.5}O₃)-SiO₂ ceramics via a multi-scale synergistic optimization [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462: 142251.
- [3] GUO B, JIN F, LI L, et al. Design strategies of high-performance lead-free electroceramics for energy storage applications [J]. Rare Metals, 2024, 43 (3): 853-78.
- [4] PALNEEDI H, PEDDIGARI M, HWANG G T, et al. High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(42): 1803-665.
- [5] ZHENG H, GU Y, ZHANG D, et al. (1-x) SBKT-x LMT lead-free ceramics with exceptional temperatu

- re stability and high energy density [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 512: 162493.
- [6] PEDDIGARI M, PALNEEDI H, HWANG G-T, et al. Linear and nonlinear dielectric ceramics for high-power energy storage capacitor applications [J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2018, 56(1): 1-23.
- [7] ZHOU H Y, LIU X Q, ZHU X L, et al. CaTiO₃ linear dielectric ceramics with greatly enhanced dielectric strength and energy storage density [J]. Journal of the American ceramic society, 2018, 101(5): 1999-2008.
- [8] ACOSTA M, NOVAK N, ROJAS V, et al. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives [J]. Applied Physics Reviews, 2017, 4(4).
- [9] ZHANG H, WEI T, ZHANG Q, et al. A review on the development of lead-free ferroelectric energy-storage ceramics and multilayer capacitors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(47): 16648-67.
- [10] MA H, ISMAEL M A. Preparation and optimization of silver niobate-based lead-free ceramic energy storage materials [J]. Ceramics International, 2022, 48(22): 32613-27.
- [11] SMOLENSKY G. Ferroelectrics with diffuse phase transition [J]. Ferroelectrics, 1984, 53(1): 129-35.
- [12] KITTEL C. Theory of antiferroelectric crystals [J]. Physical Review, 1951, 82(5): 729.
- [13] KANG R, WANG Z, YANG W, et al. Extraordinary energy storage performance and thermal stability in sodium niobate-based ceramics modified by the ion disorder and stabilized antiferroelectric orthorhombic R phase [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(43): 24387-96.
- [14] HUANG J, QI H, GAO Y, et al. Expanded linear polarization response and excellent energy-storage properties in (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-KNbO₃ relaxor antiferroelectrics with medium permittivity [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125639.
- [15] YANG Z, DU H, 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): 18026-85.
- [16] HWANG W, SOON A. Unlocking the key mechanism behind field-induced ferroelectric phase transition in sodium niobate for energy storage system [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2024, 12(7): 2432-40.
- [17] MEGAW H D. The seven phases of sodium niobate [J]. Ferroelectrics, 1974, 7(1): 87-9.
- [18] CHEN J, FENG D. TEM study of phases and domains in NaNbO₃ at room temperature [J]. physica status solidi (a), 1988, 109(1): 171-85.
- [19] MISHRA S, CHOUDHURY N, CHAPLOT S, et al. Competing antiferroelectric and ferroelectric interactions in NaNbO₃: Neutron diffraction and theoretical studies [J]. Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics, 2007, 76(2): 024110.
- [20] GLAZER A. Simple ways of determining perovskite structures [J]. Foundations of Crystallography, 1975, 31(6): 756-62.
- [21] ZHANG M-H, ZHAO C, FULANOVIĆ L, et al. Revealing the mechanism of electric-field-induced phase transition in antiferroelectric NaNbO₃ by in situ high-energy x-ray diffraction [J]. Applied physics letters, 2021, 118(13).
- [22] XIE A, FU J, ZUO R, et al. NaNbO₃-CaTiO₃ lead-free relaxor antiferroelectric ceramics featuring giant energy density, high energy efficiency and power density [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132534.
- [23] COHEN R E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides [J]. Nature, 1992, 358(6382): 136-8.
- [24] PAN T, ZHANG J, CHE D, et al. Improved capacitive energy storage in sodium niobate-based relaxor antiferroelectric ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2023, 122(7).
- [25] CHEN Z, MAO S, MA L, et al. Phase engineering in NaNbO₃ antiferroelectrics for high energy storage density [J]. Journal of Materiomics, 2022, 8(4): 753-62.
- [26] QI H, XIE A, FU J, et al. Emerging antiferroelectric phases with fascinating dielectric, polarization and strain response in NaNbO₃-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ lead-free binary system [J]. Acta Materialia, 2021, 208: 116710.
- [27] WANG X, WANG X, HUAN Y, et al. A combined optimization strategy for improvement of comprehensive energy storage performance in sodium niobate-based antiferroelectric ceramics [J]. ACS applied materials & interfaces, 2022, 14(7): 9330-9.
- [28] JIANG J, MENG X, LI L, et al. Enhanced energy storage properties of lead-free NaNbO₃-based cer

- amics via A/B-site substitution [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422: 130130.
- [29] ZHANG L, CHEN Z, LUO G, et al. NaNbO₃-based short-range antiferroelectric ceramics with ultrahigh energy storage performance [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(14): 6077-83.
- [30] LI F, ZHANG S, DAMJANOVIC D, et al. Local structural heterogeneity and electromechanical responses of ferroelectrics: learning from relaxor ferroelectrics [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(37): 1801504.
- [31] EREMENKO M, KRAYZMAN V, BOSAK A, et al. Local atomic order and hierarchical polar nano regions in a classical relaxor ferroelectric [J]. Nature communications, 2019, 10(1): 2728.
- [32] QI H, ZUO R, XIE A, et al. Ultrahigh energy storage density in NaNbO₃-based lead-free relaxor antiferroelectric ceramics with nanoscale domains [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(35): 1903877.
- [33] JIANG J, MENG X, LI L, et al. Ultrahigh energy storage density in lead-free relaxor antiferroelectric ceramics via domain engineering [J]. Energy Storage Materials, 2021, 43: 383-90.
- [34] LIU J, LI P, LI C, et al. Synergy of a stabilized antiferroelectric phase and domain engineering boosting the energy storage performance of NaNbO₃-based relaxor antiferroelectric ceramics [J]. ACS applied materials & interfaces, 2022, 14(15): 17662-73.
- [35] WEI K, DUAN J, ZHOU X, et al. Achieving ultrahigh energy storage performance for NaNbO₃-based lead-free antiferroelectric ceramics via the coupling of the stable antiferroelectric R phase and nanodomain engineering [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(41): 48354-64.
- [36] CHEN F, CHEN M, ZHANG J, et al. Polar vortices in relaxor ferroelectric ceramics for high-efficiency capacitive energy storage [J]. ACS nano, 2025, 19(1): 1809-18.
- [37] NONG P, ZENG D, PAN Y, et al. Simultaneous enhancement of energy storage performance and thermal stability of NaNbO₃-based ceramics via multi-scale modulation [J]. Journal of Materiomics, 2024, 10(3): 670-81.
- [38] FULANOVIĆ L, ZHANG M-H, FU Y, et al. NaNbO₃-based antiferroelectric multilayer ceramic capacitors for energy storage applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(11): 5519-25.
- [39] LI J, SHEN Z, CHEN X, et al. Grain-orientation-engineered multilayer ceramic capacitors for energy storage applications [J]. Nature materials, 2020, 19(9): 999-1005.
- [40] CHEN L, HU T, QI H, et al. Design of hierarchical-heterostructure antiferroelectrics for ultrahigh capacitive energy storage [J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 10668.
- [41] ZHU L-F, YAN Y, LENG H, et al. Energy-storage performance of NaNbO₃ based multilayered capacitors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(25): 7950-7.
- [42] LV Z, LU T, LIU Z, et al. NaNbO₃-based multilayer ceramic capacitors with ultrahigh energy storage performance [J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(12): 2304291.
- [43] WANG Z, LI D, LIU W, et al. Ultra-high energy storage in lead-free NaNbO₃-based relaxor ceramics with directional slush-like polar structures design [J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 2892.
- [44] XIE A, LI Z, WU X, et al. Superior capacitive energy storage of NaNbO₃-based MLCCs enabled by heterogeneous short-range ferroic orders [J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(8): e16297.
- [45] 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: 768-77.
- [46] YANG L, KONG X, LI F, et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications [J]. Progress in Materials Science, 2019, 102: 72-108.
- [47] XIE A, QI H, ZUO R. Achieving remarkable amplification of energy-storage density in two-step sintered NaNbO₃-SrTiO₃ antiferroelectric capacitors through dual adjustment of local heterogeneity and grain scale [J]. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12(17): 19467-75.
- [48] YU H, HU T, WANG H, et al. Design of polymorphic heterogeneous shell in relaxor antiferroelectrics for ultrahigh capacitive energy storage [J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 886.
- [49] ZHAI X, LU M, DU J, et al. Realizing superior energy storage performance and ultrafast discharge rate in NaNbO₃-based ceramics by multiscale manipulation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(19): 28374-83.

[50] JIANG X, WANG W, XIE A, et al. Boosting energy storage in lead-free NaNbO₃-based antiferroelectric ceramics through lamellar nanodomain engineering [J]. *Journal of Materiomics*, 2025: 101154.

[51] CHEN Z, CHANG F, LUO G, et al. Preparation and energy storage properties of (001)-textured NaNbO₃-based ceramics [J]. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2023, 13(04): 2341001.

Research Progress on Enhancing the Energy Storage Performance of NaNbO₃-Based Antiferroelectric Ceramics

Yang Xingjian¹, Dong Liang^{2,3*}, Li Jinsheng^{2,3}, Li Pengfei^{2,3*}

1. College of Materials Science and Engineering, Northeastern University; 2. College of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao; 3. Key Laboratory of Dielectric and Electrolyte Functional Material

Abstract: Environmentally friendly lead-free antiferroelectric ceramics exhibit great potential in pulsed power systems owing to their ultrafast discharge rate and high energy storage density. Currently, NaNbO₃-based ceramics have attracted extensive attention for their capability to achieve high energy storage density, which arises from their characteristic double hysteresis loops featuring a high maximum polarization ($P_{\max}$) and a low remnant polarization (P_r), i.e., a large polarization difference $\Delta P = P_{\max} - P_r$. The conventional strategy-enumeration paradigm of reviews is transcended in this work. On the basis of the underlying physical mechanism of synergistic regulation of the tolerance factor (t) and ionic polarizability (α), the effects of four categories of strategies—namely, stabilization of the antiferroelectric phase, domain engineering, multilayer ceramic capacitor (MLCC) architecture, and microstructural regulation—on energy storage performance are systematically reviewed. Furthermore, future research directions and perspectives in this field are outlined.

Keywords: NaNbO₃; lead-free antiferroelectric ceramics; energy storage; doping modification