La_2O_3 掺杂 SiO_2-B_2O_3-Nb_2O_5 复相微晶玻璃相界及储能性能研究

郭宏伟[1],白 赟[1],CHI Longxing[2],赵志龙[3],刘 帅[1],王 毅[1],李荣悦[1]
(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院,西安 710021;2. 多伦多大学材料科学与工程系,多伦多 M5S3E4;
3. 东旭集团有限公司,北京 100036)

摘要:采用可控析晶法制备了 La_2O_3 掺杂的 SiO_2-B_2O_3-Nb_2O_5(SBN)复相微晶玻璃,利用 DSC、Raman、XRD、SEM、铁电和介电性能测试等分析表征了 La_2O_3 掺杂对 SBN 复相微晶玻璃结构与储能性能的影响。结果表明:La_2O_3 掺杂能够有效提高复相微晶玻璃的热稳定性,随着 La_2O_3 含量增加,系统析晶势垒增大,热膨胀系数先降低后升高,价键振动加剧,介电常数先增大后减小,介电损耗先减小后增大;掺杂 1.00%(摩尔分数)La_2O_3 时,复相微晶玻璃在 40 kV/cm 电场下的储能密度和储能效率最大,分别为 0.031 J·cm^{-3} 和 77.6%;储能性能主要通过介电常数和击穿场强的协同作用来评价,La_2O_3 能通过提高结构热稳定性和降低介电损耗来提高介电常数,当其引入体系后处于玻璃网络的空隙中,可有效增强材料耐击穿性能;复相微晶玻璃结构可以增加结构无序度,从而降低弛豫损耗,有效提高材料的储能性能。

关键词:SiO_2-B_2O_3-Nb_2O_5 微晶玻璃; La_2O_3 掺杂; 储能材料; 复相; 相界; 铁电材料; 析晶
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-3826-08

Phase Boundary and Energy Storage Performance of La_2O_3 Doped SiO_2-B_2O_3-Nb_2O_5 Complex Phase Glass-Ceramics

GUO Hongwei[1], *BAI Yun*[1], *CHI Longxing*[2], *ZHAO Zhilong*[3], *LIU Shuai*[1], *WANG Yi*[1], *LI Rongyue*[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, University of Toronto, Toronto M5S3E4, Canada;
3. Dongxu Group Co., Ltd., Beijing 100036, China)

Abstract: La_2O_3 doped SiO_2-B_2O_3-Nb_2O_5 (SBN) complex phase glass-ceramics were prepared by controlled crystallization method. The effects of La_2O_3 doping on structure and energy storage performance of SBN complex phase glass-ceramics were characterized by DSC, Raman, XRD, SEM, ferroelectric and dielectric tests. The results show that La_2O_3 doping can effectively improve the thermal stability of complex phase glass-ceramics. With the increase of La_2O_3 content, the crystallization barrier of the system increases, the thermal expansion coefficient decreases first and then increases, the valence bond vibration intensifies, the dielectric constant increases first and then decreases, and the dielectric loss decreases first and then increases. When doped with 1.00% (mole fraction) La_2O_3, the energy storage density and energy storage efficiency of complex phase glass-ceramics under 40 kV/cm are the highest, which are 0.031 J·cm^{-3} and 77.6%, respectively. The energy storage performance is mainly evaluated by the synergistic effect of dielectric constant and breakdown field strength. La_2O_3 can improve the dielectric constant by improving structure stability and reducing dielectric loss. When La_2O_3 is introduced into the system, it is in the voids of glass network, which can effectively enhance the breakdown resistance of material. The complex phase glass-ceramic structure can increase structural disorder, thereby reducing relaxation loss and effectively improving the energy storage performance of material.

Key words: SiO_2-B_2O_3-Nb_2O_5 glass-ceramics; La_2O_3 doping; energy storage material; complex phase; phase boundary; ferroelectric material; crystallization

收稿日期:2022-07-25;**修订日期**:2022-08-15
基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0310201)
作者简介:郭宏伟(1979—),男,博士,副教授。主要从事电子玻璃与封装研究。E-mail:03guohongwei@163.com

0 引　言

自进入电气化时代以来，电子工业得到迅速发展，能源储存受到人们越来越多的关注[1]。目前，能源问题已成为世界面临的最大问题和挑战之一[2]。有效提高储能效率和减少能源损耗是近年来研究的热点[3]。其中，电介质储能材料因具有充放电速度快、可靠性好以及低损耗等优点而受到人们广泛关注，但由于其储能密度较低，应用范围受到限制。铁电微晶玻璃包含玻璃相与铁电晶相，综合了陶瓷高介电常数和玻璃耐击穿的优势，因此有望成为一类理想的高储能密度介电材料[4-5]。

微晶玻璃是由基础玻璃热处理制备得到，但由于玻璃相和晶相之间存在电导率差异，晶界处容易发生电荷聚集，从而导致电击穿[6]。研究发现，在陶瓷的 A 位引入具有高带隙的 La_2O_3 可以克服极化与击穿场强之间的冲突。同时，在禁带宽度与介电温谱的测试中发现，La_2O_3 在提高材料禁带宽度的同时未显著抑制陶瓷的介电常数，因此陶瓷击穿场强提高的同时介电常数依然较为优异[7]。SiO_2-B_2O_3-Nb_2O_5（SBN）系微晶玻璃[8-10]已得到广泛研究[11-14]。研究[8]发现，在 SiO_2-B_2O_3-Nb_2O_5 中添加 BaO 和 SrO 可以析出具有高介电常数的 SBN 相。钙钛矿结构与钨青铜结构具有自发极化特点，二者共存可以赋予材料更优异的储能性能[9]。通过析晶动力学计算发现，添加 Na_2O 后，SBN 系玻璃的析晶机制为扩散控制生长[10]，这使得 SBN 系玻璃在热处理过程中更容易控制析晶。此外，ZrO_2 作为晶核剂加入 SBN 系玻璃中可以促进玻璃分相，为玻璃析晶提供充足的成核位点[11]。上述研究都是通过可控析晶法制备具有高介电常数的晶相，以此来提高材料的储能密度，然而晶界处依旧存在较大的损耗。La_2O_3 为镧系氧化物，镧系元素的 5s 和 5p 电子对 4f 电子有屏蔽作用，因此镧系元素受外电场的作用较小；且 La^{3+} 半径大，配位数高，不能进入网络，处于间隙位置，所以含 La_2O_3 的微晶玻璃结构致密，可以有效降低材料的损耗。

本文利用可控析晶法制备 SiO_2-B_2O_3-Nb_2O_5 复相微晶玻璃，探讨 La_2O_3 掺杂与材料结构和性能之间的关系。

1 实　验

1.1 复相微晶玻璃的制备

试验选用 SiO_2-B_2O_3-Nb_2O_5（SBN）系微晶玻璃，其组成见表 1，外掺剂为 La_2O_3（0%，1.00%，2.00%，4.00%，6.00%，8.00%，均为摩尔分数），澄清剂为 0.5%（质量分数）Sb_2O_3。其他原料为 SiO_2、Nb_2O_5、B_2O_3、$SrCO_3$、$BaCO_3$ 和 Na_2CO_3，均为分析纯。按比例准确称取 50 g 原料，将其混合均匀后加入到 50 mL 的铂金坩埚中，在 1 450 ℃下熔制 2 h，熔制 30 min 时需将玻璃液取出搅拌；然后倒入 100 ℃预热的铜模具中，在马弗炉中 550 ℃保温 1 h 后随炉冷却得到 SBN 玻璃。

取部分玻璃试样，将其研磨成粉末后进行 DSC 测试。根据得到的放热曲线对玻璃试样进行热处理，得到 SBN 复相微晶玻璃。

表 1　微晶玻璃试样的组成

Table 1　Composition of glass-ceramic samples

Sample No.	Mole fraction/%							
	La_2O_3	SiO_2	Nb_2O_5	B_2O_3	SrO	BaO	Na_2O	ZrO_2
L1	0	51.00	18.50	8.00	2.22	1.48	14.80	4.00
L2	1.00	51.00	18.50	8.00	2.22	1.48	14.80	4.00
L3	2.00	51.00	18.50	8.00	2.22	1.48	14.80	4.00
L4	4.00	51.00	18.50	8.00	2.22	1.48	14.80	4.00
L5	6.00	51.00	18.50	8.00	2.22	1.48	14.80	4.00
L6	8.00	51.00	18.50	8.00	2.22	1.48	14.80	4.00

1.2 结构与性能表征

采用差示扫描量热法（德国，NETZSCH STA449F3）表征玻璃的析晶行为，升温速率为 10 ℃/min；用显微共焦激光拉曼光谱仪（英国，Renishaw）研究化学键的振动，波数范围为 100 ~ 1 600 cm^{-1}；用热膨胀仪（德

国,NETZSCH DIL402SE)测试玻璃的热稳定性,升温速率为 5 ℃/min,温度范围为 50 ~ 800 ℃;用 X 射线衍射仪(美国,Bruker D8 discover)表征微晶玻璃的物相,扫描范围为 15° ~70°,步长 0.02°;用扫描电子显微镜(美国,FEI)观察试样表面形貌,测试试样前用 5%(体积分数)氢氟酸侵蚀 30 s 并进行喷金处理;用 LCR 测试仪(同惠,TH2827C)测试微晶玻璃的介电常数和介电损耗(100 Hz ~1 MHz);用铁电分析仪(TF Analyzer 2000 E)测试试样的极化强度-电场(P-E)曲线。

2　结果与讨论

2.1　玻璃热稳定性分析

微晶玻璃储能材料除了内在结构固有的界面损耗之外,当外加电场时,材料内部温度的变化也会导致结构发生畸变,进一步增大损耗[15]。玻璃结构的温度稳定性一般通过热稳定性参数 ΔT($\Delta T = T_p - T_g$,T_p 为析晶峰温度,T_g 为玻璃转变温度)来评价。

图 1 为 SBN 系玻璃在升温速率为 10 ℃/min 下的 DSC 曲线。由图 1 可以看出,L1 ~L6 试样的玻璃转变温度随 La_2O_3 含量增加呈增大趋势,对应的第一个析晶峰温度也逐渐升高。这说明随着 La_2O_3 含量增加,玻璃的析晶势垒增大,易成玻。原因是 La^{3+} 半径大且配位数高,使玻璃网络结构更加稳定[16-17]。L1 ~L3 试样存在两个较小的放热峰,L4 ~L6 试样存在一个范围较宽的放热峰,具体数值列于表 2。

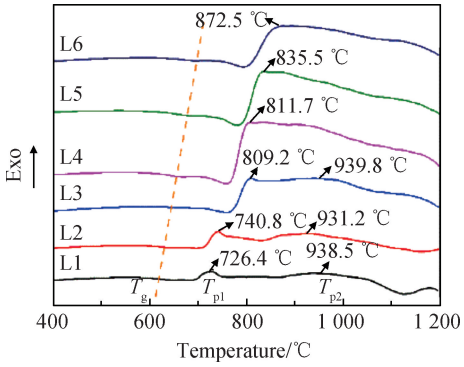


图 1　La_2O_3 掺杂 SBN 微晶玻璃的 DSC 曲线

Fig. 1　DSC curves of SBN glass-ceramics doped with La_2O_3

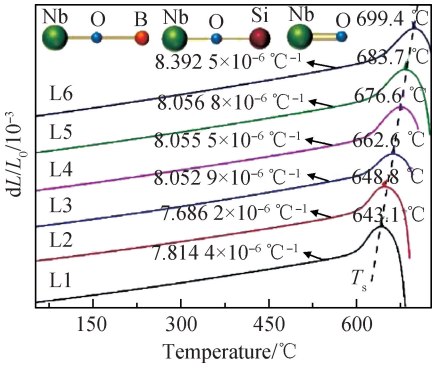


图 2　La_2O_3 掺杂 SBN 微晶玻璃的热膨胀曲线

Fig. 2　Thermal expansion curves of SBN glass-ceramics doped with La_2O_3

表 2 列出了各试样的特征温度值和热膨胀系数(α)。随着 La_2O_3 含量增加,L1 ~L3 试样的热稳定性参数逐渐减小,L4 ~L6 试样的热稳定性参数逐渐增大。相比而言,L1 ~L3 试样的热稳定性参数较高,玻璃的热稳定性较好,对应的抗析晶和成型性能较好。

表 2　各试样的特征温度值和热膨胀系数

Table 2　Characteristic temperature and thermal expansion coefficient of each sample

Sample No.	T_p/℃	T_g/℃	ΔT/℃	T_s/℃	α/(10^{-6} ℃$^{-1}$)
L1	938.5	600.9	337.6	643.1	7.814 4
L2	931.2	606.7	324.5	648.8	7.686 2
L3	939.8	616.6	323.2	662.6	8.052 9
L4	811.7	621.0	190.7	676.6	8.055 5
L5	835.5	631.1	204.4	683.7	8.056 8
L6	872.5	640.0	232.5	699.4	8.392 5

Note: T_s represents softening point.

由于体系中掺杂稀土氧化物,玻璃的转变温度显著增大,热膨胀系数的温度范围确定为 50 ~550 ℃。图 2 为 L1 ~L6 试样的热膨胀曲线,dL/L_0 表示伸长量,图中所示为 Nb—O—Si、Nb—O—B 和 Nb═O 双键的球棍模型。根据无规则网络学说,玻璃结构由三维空间网络构成,三维网络由离子之间相互作用形成,这些离子间的相互作用统称为化学键。因此,上述化学键的存在确保了玻璃的成型,但随温度变化,其化学键的

稳定性也发生变化,该变化可用热膨胀系数来表征。如图 2 所示,随着 La_2O_3 含量增加,L1 ~ L6 试样的热膨胀系数先减小后逐渐增大,L2 试样的热膨胀系数最小,为 $7.686\ 2\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$。由于介质材料具有强烈的温度依赖性,在居里点时,温度的变化会诱导结构发生转变,使铁电相转变为顺电相[18-19]。因此,材料热膨胀系数的大小对相变也会产生一定的影响。此外,其软化点一直呈上升趋势,这说明 La_2O_3 的添加对玻璃结构有影响,软化点越高,玻璃越不容易成型,这与 DSC 结果相似。

图 3 为 L1 试样的分峰拟合图谱,右上角为 NbO_6 八面体的球棍模型。在低波段 148 cm^{-1}、256 cm^{-1}附近的频带与 NbO_6 八面体的变形振动有关,在 701 cm^{-1}和 855 cm^{-1}附近可以观察到两个主要频带,前者属于轻微扭曲的 NbO_6 八面体中的 Nb—O 伸缩振动,而后者属于严重扭曲的 NbO_6 八面体中的 Nb—O 伸缩振动[20-21]。L1 ~ L6 试样在 100 ~ 1 600 cm^{-1}的 Raman 光谱如图 4 所示。随着 La_2O_3 含量增加,低波段的振动范围增大,Nb—O—Nb 振动减弱,NbO_6 八面体的扭曲程度增大,证实了 La_2O_3 位于 NbO_6 八面体的间隙位置。

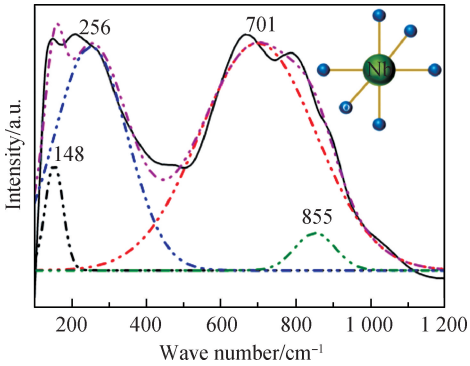


图 3　L1 试样的分峰拟合图谱

Fig. 3　Peak fitting spectrum of sample L1

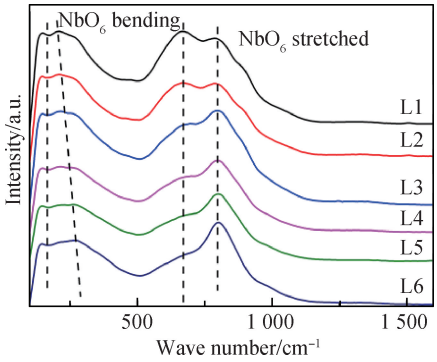


图 4　La_2O_3 掺杂 SBN 微晶玻璃的拉曼光谱

Fig. 4　Raman spectra of SBN glass-ceramics doped with La_2O_3

2.2　微晶玻璃物相及微观形貌分析

微晶玻璃材料中的玻璃相可以有效阻碍载流子的移动以及抑制晶界的移动。为了研究 La_2O_3 掺杂对 SBN 玻璃析晶行为的影响,对 SBN 玻璃进行热处理,即在核化温度保温 1 h 后升至析晶温度保温 3 h。玻璃析晶动力学理论[22]提出晶核的形成代表新相的产生,新核的产生伴随着旧核的消失,当成核速率最大时,晶体的生长速率最小。结合 DSC 分析结果确定 SBN 系玻璃的晶化温度(见表 3)。L1 ~ L3 试样的晶化温度在第二个析晶峰范围内,L5、L6 在其唯一的析晶峰范围内。从 DSC 结果可以看出 L4 试样只存在一个明显的析晶峰,但在 940 ℃左右存在一个不太明显的凸起,因此确定其晶化温度为 940 ℃。

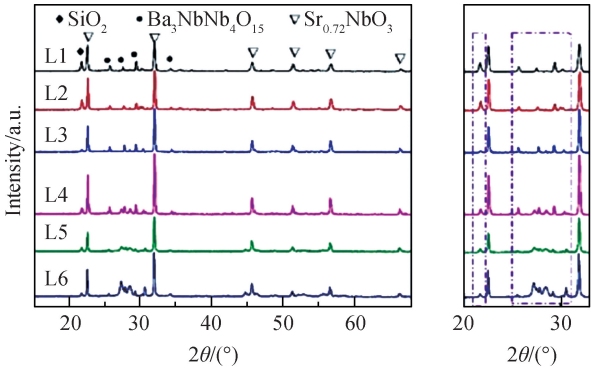
表 3　SBN 微晶玻璃的核化温度和晶化温度

Table 3　Nucleation temperature and crystallization temperature of SBN glass-ceramics

Sample No.	Nucleation temperature/℃	Crystallization temperature/℃
L1	810	940
L2	840	940
L3	840	940
L4	810	940
L5	810	880
L6	810	880

对所有试样进行 XRD 测试,结果如图 5 所示,所有试样的主晶相为 $Sr_{0.72}NbO_3$ 和 $Ba_3NbNb_4O_{15}$。$Sr_{0.72}NbO_3$ 为典型的钙钛矿结构,在热处理过程中 Na^+ 挥发导致晶相发生了晶格畸变。$Ba_3NbNb_4O_{15}$ 为钨青铜结构,主要由 NbO_6 八面体构成。如图 5(b)所示,随着 La_2O_3 含量增加,大量 Ba^{2+} 进入晶体结构,钨青铜相增加。除此之外,还观察到了 SiO_2 杂相,随着 La_2O_3 含量增加,该晶相的衍射峰强度先减小后增大。结合图 3 和图 4 分析可知:当掺杂量较少时,NbO_6 八面体的扭曲程度较小,没有非桥氧,BaO 起到断网作用,SiO_2 较易析出;

当掺杂量增加时，NbO_6 八面体严重扭曲，出现非桥氧，BaO 起到补网作用，但结构较不稳定。



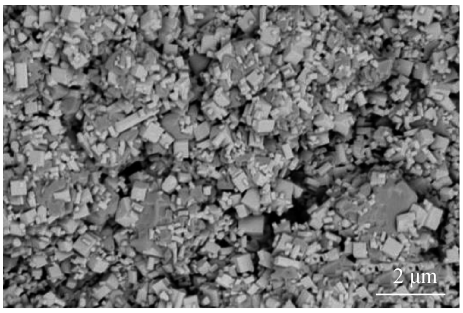
(a) XRD patterns　　(b) Partially enlarged patterns

图 5　La_2O_3 掺杂 SBN 微晶玻璃热处理后的 XRD 谱

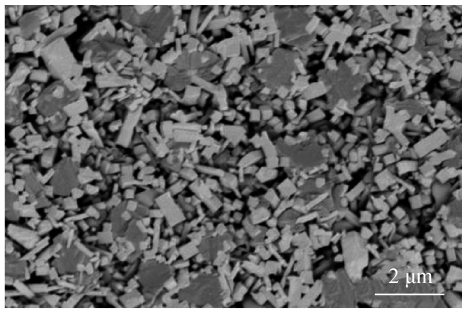
Fig. 5　XRD patterns of SBN glass-ceramics doped with La_2O_3 after heat treatment

SBN 微晶玻璃作为铁电微晶玻璃，其铁电相为长程有序。因此，当外加电场时，电畴翻转比较困难，从而使材料产生弛豫损耗[22-23]。而 $Sr_{0.72}NbO_3$ 和 $Ba_3NbNb_4O_{15}$ 多相共存可以增强组分的无序程度，在一定程度上解决了电畴翻转问题，降低了弛豫损耗。同时，随着 La_2O_3 含量增加，试样的衍射峰强度先增强后减弱，表明适量 La_2O_3 在增强主晶相衍射强度的同时还抑制了杂相的析出。

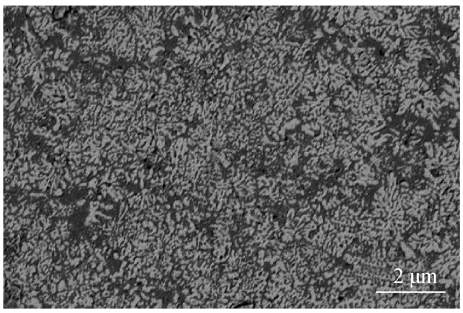
此外，试样的微观形貌也会随 La_2O_3 含量的增加而改变。图 6 为 La_2O_3 掺杂 SBN 微晶玻璃的 SEM 照片。从图中可以观察到，试样在经过氢氟酸侵蚀后显示出明显的晶相特征。随着 La_2O_3 含量增加，L1 ~ L2 结构更紧密，晶粒分布更加均匀。L4 试样的缺陷较多，在缺陷处容易造成电荷积聚，损耗增大。随着 La_2O_3 含量增加，L3、L5、L6 均匀度先减小后增大，其中 L6 试样均匀度最高。L5 试样出现的晶粒团聚现象导致试样在外加电场时容易发生电击穿。L3 ~ L6 与 L1 ~ L2 试样呈现出不同的微观形貌，这表明随着 La_2O_3 含量增加，酸蚀时间也应增加。



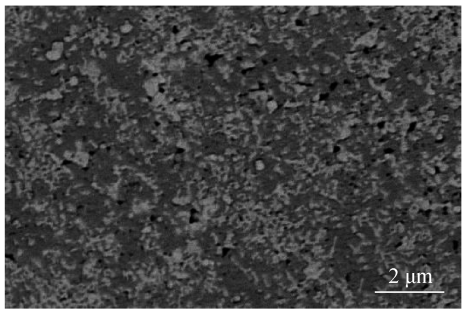
(a) L1



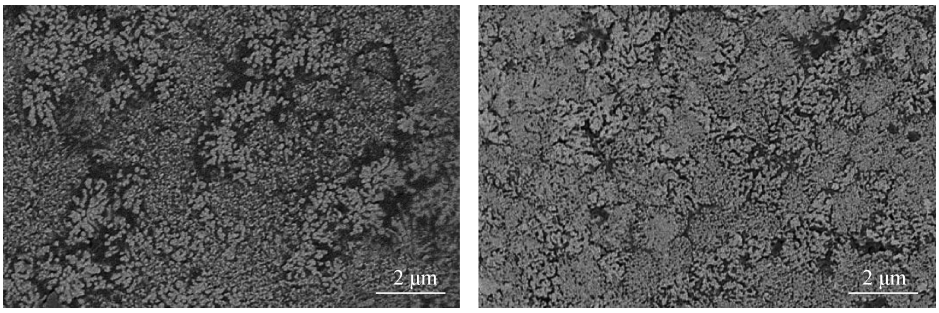
(b) L2



(c) L3



(d) L4



(e) L5　　(f) L6

图 6　La_2O_3 掺杂 SBN 微晶玻璃的 SEM 照片

Fig. 6　SEM images of SBN glass-ceramics doped with La_2O_3

2.3　微晶玻璃储能性能分析

衡量材料储能性能的关键参数有储能密度、介电常数和击穿场强。通过测试试样的介频谱和 *P-E* 曲线对 SBN 微晶玻璃储能性能进行表征[1]。

图 7 为 L1 ~ L6 试样在 100 Hz ~ 1 MHz 下介电常数与介电损耗随频率变化的关系图,*F* 表示频率。L2 试样的介电常数最高,达到了 140 左右,L6 试样的介电常数最低,为 45 左右,当 La_2O_3 掺杂量达到 4.00%(摩尔分数),介电常数存在一个突增,与掺杂 2.00%(摩尔分数) La_2O_3 试样的介电常数相比呈增大趋势,达到 90 左右。随着 La_2O_3 含量持续增加,介电常数先增大后降低,介电损耗先降低后增大。La^{3+} 的离子半径相对较小,在钨青铜结构中 A 位掺杂时,位于 NbO_6 八面体构成的空隙中,促使晶格畸变以及晶胞内应力增大,因此介电常数提高[24-25]。当掺杂过量时,La^{3+} 会使晶体结构产生严重变形,损耗增加,最终导致储能密度减小。此外,L4 的介电损耗在 10^4 ~ 10^6 Hz 最大,其次为 L5 试样。L2 试样的介电损耗在 10^0 ~ 10^3 Hz 最小,该频率范围的损耗主要是空间电荷极化引起的。

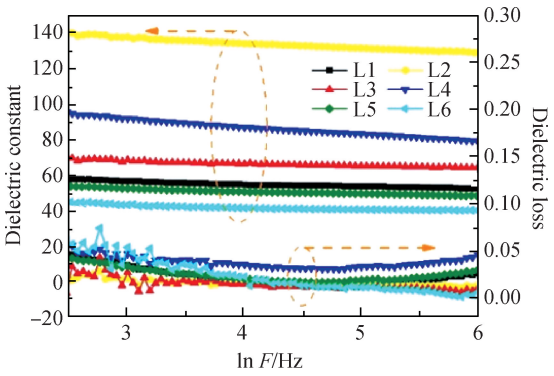


图 7　La_2O_3 掺杂 SBN 微晶玻璃的介电常数和介电损耗

Fig. 7　Dielectric constant and dielectric loss of SBN glass-ceramics doped with La_2O_3

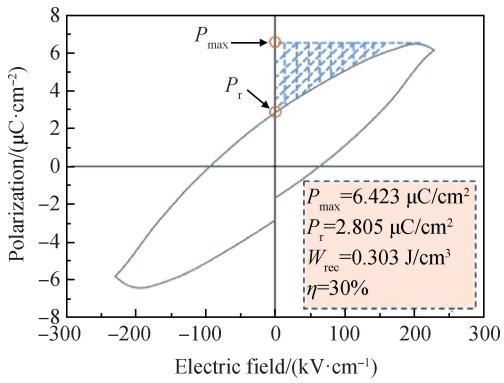


图 8　L3 试样在电场为 230 kV/cm 下的电滞回线

Fig. 8　Hysteresis loops of sample L3 under electric field of 230 kV/cm

对试样进行铁电测试,得到 L3 试样的电滞回线(见图 8)。如图 8 所示,L3 试样在电场为 230 kV/cm 时,饱和极化(P_{max})和剩余极化(P_r)分别为 6.423 μC/cm^2、2.805 μC/cm^2。

由于铁电材料存在剩余极化,以第一象限为例,有效储能密度(W_{rec})为图 8 中网状部分,能量损耗(W_{loss})为曲线所围部分,总储能密度 $W_{st} = W_{rec} + W_{loss}$。因此,根据电滞回线可以计算有效储能面积(见式(1))[3]。

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E\mathrm{d}P \tag{1}$$

由此可知,储能效率(η)可以用式(2)表示。

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W_{st}} = \frac{W_{rec}}{W_{rec} + W_{loss}} \times 100\% \quad (2)$$

利用上述公式计算得到 W_{rec} 和 η 分别为 0.303 J/cm^3 和 30%。类似地,其他各试样在 40 kV/cm 电场下的储能密度以及储能效率如表 4 所示。

表 4 各试样在 40 kV/cm 电场下的储能密度和储能效率

Table 4 Energy storage density and efficiency of each sample under electric field of 40 kV/cm

Sample No.	W_{rec}/(J·cm^{-3})	η/%
L1	0.024	31.5
L2	0.031	77.6
L3	0.020	80.3
L4	0.001	7.2
L5	0.004	55.6
L6	0.018	76.5

由表 4 可知,L1 ~ L3 试样储能效率持续增加,但储能密度在 La_2O_3 掺杂量为 1.00%(摩尔分数)时最高,与介频谱显示结果一致。L4 ~ L6 试样储能效率和储能密度随 La_2O_3 含量增加而增加,但最大值均小于 L1 ~ L3 试样。L4 储能密度与储能效率最低。结合 SEM 结果,这归因于缺陷处电荷的积聚作用。因此,结合前文所述,在 SBN 微晶玻璃中 La_2O_3 最佳掺杂量为 1.00%(摩尔分数),对应微晶玻璃在 40 kV/cm 电场下的储能密度与储能效率分别为 0.031 J·cm^{-3} 和 77.6%。

3 结 论

(1)通过优化设计热处理过程,制备出 $Sr_{0.72}NbO_3$ 和 $Ba_3NbNb_4O_{15}$ 共存的复相结构微晶玻璃。多相共存可以增加结构的无序度,从而降低介电损耗。同时,La_2O_3 加入有效抑制了杂相 SiO_2 的析出。

(2)La^{3+} 位于 NbO_6 八面体的间隙位置,因其不会影响析出晶体的种类,从而确保晶相具有高的介电常数;同时,加入适量 La_2O_3 可以提高玻璃的热稳定性,在提高材料介电常数的同时降低介电损耗,从而提高了材料的储能效率和储能密度。

(3)在 SBN 微晶玻璃中 La_2O_3 最佳掺杂量为 1.00%,对应微晶玻璃在 40 kV/cm 电场下的储能密度与储能效率分别为 0.031 J·cm^{-3} 和 77.6%。

参 考 文 献

[1] 汪跃群,项光磊,高 亮. Sm 掺杂 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-PZT 压电陶瓷的研究[J]. 硅酸盐通报,2022,41(4):1433-1439.
WANG Y Q, XIANG G L, GAO L. Study on Sm-doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-PZT piezoelectric ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(4): 1433-1439 (in Chinese).

[2] 顾逸韬,刘宏波,马海华,等. 电介质储能材料研究进展[J]. 绝缘材料,2015,48(11):1-7 + 13.
GU Y T, LIU H B, MA H H, et al. Research progress of dielectric materials for energy storage[J]. Insulating Materials, 2015, 48(11): 1-7 + 13 (in Chinese).

[3] 杜金花,李 雍,孙宁宁,等. 无机电介质材料储能行为研究现状[J]. 硅酸盐学报,2022,50(3):608-624.
DU J H, LI Y, SUN N N, et al. Energy storage behavior of inorganic dielectric materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(3): 608-624 (in Chinese).

[4] 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. Recent progress in dielectric energy storage materials with high energy density[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(7): 1249-1262 (in Chinese).

[5] WANG G, LU Z L, LI Y, et al. Electroceramics for high-energy density capacitors: current status and future perspectives[J]. Chemical Reviews, 2021, 121(10): 6124-6172.

[6] 刘涛涌,陈国华. 高储能密度玻璃陶瓷材料的研究进展[J]. 材料导报,2012,26(13):37-41 + 57.
LIU T Y, CHEN G H. Research advances of glass-ceramic materials with high energy storage density[J]. Materials Review, 2012, 26(13): 37-41 + 57 (in Chinese).

[7] YAN G W, XU L Q, FANG B J, et al. Achieving high pulse charge-discharge energy storage properties and temperature stability of

($Ba_{0.98-x}Li_{0.02}La_x$)($Mg_{0.04}Ti_{0.96}$)O_3 lead-free ceramics via bandgap and defect engineering[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 137814.

[8] SONG J, HAN L, LIU T Y, et al. Microstructures and energy storage properties of BSN ceramics with crystallizable glass addition[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(7): 5934-5943.

[9] 谭飞虎. 薄膜电容器用铌酸盐玻璃陶瓷性能与应用研究[D]. 北京:北京有色金属研究总院,2018.
TAN F H. Research on the performance and application of niobate glass ceramic for thin film capacitor[D]. Beijing: Beijing Nonferrous Metals Research Institute, 2018 (in Chinese).

[10] BAEK C G, KIM M, KWON O H, et al. Formation of $Ba_2NaNb_5O_{15}$ crystal and crystallization kinetics in BaO-Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2-B_2O_3 glass[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(11): 5684-5690.

[11] HU B, WANG P, HE Q, et al. Crystallization and dielectric properties of transparent Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2 based glass-ceramics[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2018, 7(6): 81.

[12] MUZI E, CAVILLON M, LANCRY M, et al. Polarization-oriented $LiNbO_3$ nanocrystals by femtosecond laser irradiation in LiO_2-Nb_2O_5-SiO_2-B_2O_3 glasses[J]. Optical Materials Express, 2021, 11(4): 1313.

[13] 汤海佩,周昌荣,姚　凯,等. $La_2Mo_2O_9$ 掺杂钛酸铋钠铁电陶瓷的微观结构与光电性能[J]. 硅酸盐通报,2021,40(4):1361-1369.
TANG H P, ZHOU C R, YAO K, et al. Microstructure and optical properties of $La_2Mo_2O_9$ doped sodium bismuth titanate ferroelectric ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(4): 1361-1369 (in Chinese).

[14] 杜　恒,张　帆,SHEN G,等. $Ti_3C_2T_x$/Ni/TiO_2 复合粉体的制备及吸波性能研究[J]. 硅酸盐通报,2021,40(1):296-303.
DU H, ZHANG F, SHEN G, et al. Preparation and electromagnetic wave absorption properties of $Ti_3C_2T_x$/Ni/TiO_2 composite powder[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(1): 296-303 (in Chinese).

[15] LIU S H, SHEN B, HAO H S, et al. Glass-ceramic dielectric materials with high energy density and ultra-fast discharge speed for high power energy storage applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(48): 15118-15135.

[16] 李　梅,杨　佳,王觅堂,等. La_2O_3 掺杂对 ZnO-B_2O_3-SiO_2 玻璃熔体物性及成玻能力的影响[J]. 稀土,2017,38(6):64-71.
LI M, YANG J, WANG M T, et al. Effect of La_2O_3 on physical properties and glass formation ability of ZnO-B_2O_3-SiO_2 glass[J]. Chinese Rare Earths, 2017, 38(6): 64-71 (in Chinese).

[17] ZHANG B, HE F, CAO X H, et al. Effect of SiO_2/BaO ratio on sintering behavior, crystallization behavior, and properties of SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2 glass-ceramics[J]. Ceramics International, 2021, 47(13): 19043-19051.

[18] HAN L, SONG J, LIU T Y, et al. Crystallization kinetics and the dielectric properties of SrO-BaO-Nb_2O_5-B_2O_3 glass-ceramics[J]. Journal of Electroceramics, 2019, 43(1/2/3/4): 10-19.

[19] XU J W, LU X P, YANG L, et al. Enhanced electrical energy storage properties in La-doped ($Bi_{0.5}Na_{0.5}$)$_{0.93}Ba_{0.07}TiO_3$ lead-free ceramics by addition of La_2O_3 and La(NO_3)$_3$[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(17): 10062-10072.

[20] ALEKSEEV R O, AVAKYAN L A, SHAKHGILDYAN G Y, et al. Local atomic structure of the high refractive index La_2O_3-Nb_2O_5-B_2O_3 glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 917: 165357.

[21] PENG X, PU Y P, DU X Y, et al. The effect of glass network structure on interfacial polarization in Na_2O-K_2O-Nb_2O_5-SiO_2-BaO glass-ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845: 155645.

[22] 赵彦钊,殷海荣. 玻璃工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
ZHAO Y Z, YIN H R. Glass technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese).

[23] ZHANG M H, SHEN C, ZHAO C H, et al. Deciphering the phase transition-induced ultrahigh piezoresponse in (K, Na) NbO_3-based piezoceramics[J]. Nature Communications, 2022, 13: 3434.

[24] KINGERY W D,BOWEN H K,UHLMANN D R. 陶瓷导论[M]. 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室译. 北京:高等教育出版社,2010.
KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. Introduction to ceramics[M]. The State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Crafts of Tsinghua University trans. Beijing: Higher Education Press, 2010 (in Chinese).

[25] LIU J R, YANG K, ZHAI J W, et al. High energy storage density and rapid discharge speed of niobosilicate glasses[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 206: 29-34.