第 48 卷第 6 期
2020 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 6
June，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.06.20190653

$Bi(Al_{0.5}Sc_{0.5})O_3$ 增强 $BaTiO_3$ 陶瓷弛豫铁电及储能性能

郗雪艳，杜慧玲，马翠英，景欣瑞，王海婷

(西安科技大学材料科学与工程学院，西安 71054)

摘 要：设计并合成了一种无铅改性 $BaTiO_3$ 基储能陶瓷，通过固相反应法制备了无铅单相钙钛矿 $BaTiO_3$–$Bi(Al_{0.5}Sc_{0.5})O_3$ 陶瓷，研究了掺杂不同含量 BAS 对陶瓷的结构、介电性能、铁电性能及储能特性的影响。结果表明：(1–x)BT–xBAS 固溶体从四方相(x≤0.05)转变为部分立方相(x≥0.1)，但仍以四方相为主且细晶化；随着其含量的增加，Curie 温度(T_m)向低温方向移动并出现了介电峰宽化，表现出明显的介电色散行为；BAS 的引入破坏了 BT 陶瓷铁电畴的长程有序，发生了铁电相到弛豫铁电相的相变；2 种现象均表明 BT–BAS 陶瓷具有弛豫铁电体的优异特点。在所有样品中，0.85BT–0.15BAS 陶瓷的介电温度稳定性最佳，弛豫因子 γ 为 1.97；外加电场 ～105 kV/cm 时，储能密度为 0.684 J·cm^{-3}，储能效率为 95.0%，陶瓷具有最佳储能特性。

关键词：无铅；钛酸钡；弛豫铁电；储能
中图分类号：TQ174.75　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)06–0855–08
网络出版时间：2020–03–24



Enhanced Relaxor Ferroelectrics and Energy Storage of $BaTiO_3$-based Ceramics Modified by $Bi(Al_{0.5}Sc_{0.5})O_3$

XI Xueyan, *DU Huiling*, *MA Cuiying*, *JING Xinrui*, *WANG Haiting*
(School of Materials and Engineering, Xi'an university of Science and Technology, Xi'an, 71054 China)

Abstract: Lead-free single-phase perovskite $BaTiO_3$–$Bi(Al_{0.5}Sc_{0.5})O_3$ ceramics as novel high performance $BaTiO_3$-based energy storage ceramics were synthesized by a solid-state reaction method. Effect of BAS content on the structure, dielectric properties, energy storage of (1–x) BT–xBAS ceramics was investigated. The (1–x)BT–xBAS solid solution transforms from tetragonal (x≤0.05) to cubic (x≥0.1)，but is still based on the tetragonal. The T_m moves toward a low temperature range, and the dielectric peak broadens with the BAS content increases, exhibiting a dispersive dielectric behavior with respect to frequency. The long-range ferroelectric order of ceramics is destroyed by BAS. Also, the phase transition of BT–xBAS ceramics is from a typical ferroelectric phase to a relaxor phase. The phenomena both indicate that the BT–BAS ceramics could have the excellent characteristics of relaxor ferroelectrics. The 0.85BT–0.15BAS ceramics show a good temperature stability, and the diffusion coefficient γ is 1.97. There are an energy storage density of 0.684 J•cm^{-3} and an energy efficiency of 95% in an electric field of about 105 kV/cm.

Keywords: lead-free; barium titanate; relaxor ferroelectrics; energy storage

近年来，研究人员在提高储能设备的储能密度、功率密度及稳定性方面开展了大量工作，以降低环境危害，实现节能环保[1–4]。陶瓷电容器具有快速的充放电速率、大的功率密度、长循环寿命以及良好的机械强度而被广泛用作电力系统和静电储能系统中的储能部件。铅基反铁电陶瓷由于其相对较大的储能密度而长期占据主导地位。然而，传统的商业铅基反铁电陶瓷电容器由于铅元素的毒性而导致环境破坏和人类健康问题日益严重[5–7]。此外，铅基反铁电陶瓷在工作过程中有着不容忽视的低能效和低循环稳定性[8]。因此，迫切需要开发具有高储能密度、高能效、良好循环稳定性和快速充放电能力的新型无铅体系。钛酸钡($BaTiO_3$)作为一种具有代表性的无铅钙钛矿铁电材料，基于 $BaTiO_3$ 的弛豫铁

收稿日期：2019–09–25。　修订日期：2019–10–15。
基金项目：国家自然科学基金(51372197)；陕西省重点科技创新团队(2014KCT–04)。
第一作者：郗雪艳(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：杜慧玲(1972—)，女，教授。

Received date: 2019–09–25.　**Revised date:** 2019–10–15.
First author: XI Xueyan (1995–), female, Master candidate.
E-mail: xxy18829347493@163.com
Correspondent author: DU Huiling (1972–), female, Professor.
E-mail: hldu@xust.edu.cn

电体(Relaxor ferroelectrics，RFE)已成为储能介电材料的新研究亮点[9–13]，其综合了铁电体(Ferroelectrics，FE)，反铁电体(Antiferroelectrics，AFE)和线性电介质(Linear dielectrics，LD)的优异性而得到了广泛研究[2,14–15]。然而，纯 $BaTiO_3$ 在储能应用中的发展存在两大障碍[16]：首先，纯 $BaTiO_3$ 是常温铁电体，在室温下具有长程有序的铁电畴，因此在相对较低的电场下，铁电畴的极化很容易达到饱和，并显示出非线性极化响应，剩余极化强度高[17–19]，这种现象将导致高损耗、低效率；其次，由于铁电相对顺电相转变的介电常数的巨大变化，纯 $BaTiO_3$ 的温度稳定性差。因此，对纯 $BaTiO_3$ 在化学或物理上改性，以调节其介电和储能性能，从而满足能量存储装置所需的小型化、集成化和稳定性的特征。

与普通铁电体不同，弛豫铁电材料具有温度稳定的超细极化电滞回线，协同高的极化强度和小的剩余极化的优点，并且 Bi^{3+}具有替代 Pb^{2+}的潜力，它们具有相似的孤对电子 $6s^2$[20–22]，因此随之产生了一系列弛豫铁电体，如 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 基[23]和 $BaTiO_3$–$Bi(Me)O_3$ 材料(Me 可以是单个三价阳离子或两个平均具有+3 价的阳离子)[21–22, 24]。与传统的 Pb 基和 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 基相比，新型弱耦合弛豫铁电体 $BaTiO_3$–$Bi(Me)O_3$ 具有更高的活化能[20, 22]，绝缘性能优越[20]，且大介电常数不受高温(通常高于 200 ℃)和电场影响的优点[22, 25]。因此，$BaTiO_3$– $Bi(Me)O_3$ 体系被广泛研究。OGIHARA 等[26–27]研究了 $BaTiO_3$–$BiScO_3$(BT–BS)材料室温下的弱耦合弛豫行为，以及 0.7BT–0.3BS 陶瓷优异的储能特性，即样品在室温、225 kV/cm 测试电场下的储能密度高达 2.3 J/cm^3，而且具有较好的高温介电稳定性。CHEN 等[28]研究了掺杂剂 $BiAlO_3$ 对 $BaTiO_3$ 陶瓷微观结构、介电弛豫和铁电性的影响，$BiAlO_3$ 的引入减小了 $BaTiO_3$ 陶瓷的晶粒尺寸，增加了 BT 陶瓷的储能密度及效率。

由上述研究可知，$BaTiO_3$–$BiScO_3$ 电容器具有较高的储能密度，然而对 Al、Sc 共掺杂的 BT 基铁电陶瓷的相关研究并未报道。以结晶学理论容差因子和离子电负性差值为基础，将 Al、Sc 共掺杂 $BaTiO_3$，以期通过固溶改性合成一种新型优异电性能的弛豫铁电陶瓷(1–x)$BaTiO_3$–xBi($Al_{0.5}Sc_{0.5}$)O_3(缩写为(1–x)BT–xBAS，x=0.05，0.10，0.15 和 0.20)。BAS 用作掺杂剂，拟改变 $BaTiO_3$ 的介电和铁电性能，并将 $BaTiO_3$ 从普通铁电体转变为典型的弛豫铁电体，该论文研究了(1–x)BT–xBAS 陶瓷的微观结构、相结构、介电、铁电和储能特性，通过调控组分研究掺杂剂的含量对 BT–BAS 陶瓷性能的影响，优化掺杂工艺。

1 实验

1.1 样品制备

以高纯 $BaCO_3$(＞99%)、TiO_2(＞99%)、Bi_2O_3(＞99.9%)、Al_2O_3(＞99%)和 Sc_2O_3(＞99%)为原料，采用传统的固相反应法制备(1–x)$BaTiO_3$–xBi($Al_{0.5}Sc_{0.5}$)O_3(x=0.05，0.10，0.15，0.20)陶瓷。

按照(1–x)$BaTiO_3$–xBi($Al_{0.5}Sc_{0.5}$)O_3 的化学计量比分别称取原料，在无水乙醇中 360 r/min 球磨 8 h，浆料取出后在 80 ℃完全干燥 12 h；混合干粉研磨筛分后在带盖氧化铝坩埚中 900 ℃预烧 2 h；将预烧后的粉料加入无水乙醇进行二次球磨 8 h；烘干后的粉料造粒、压片，在 200 MPa 下压制成 φ10 mm×1 mm 的圆片坯体，在 1 300 ℃烧结 2 h 可得陶瓷样品。为了评价样品的电学性能，将高温银浆烧渗于样品表面作为电极。

1.2 样品表征

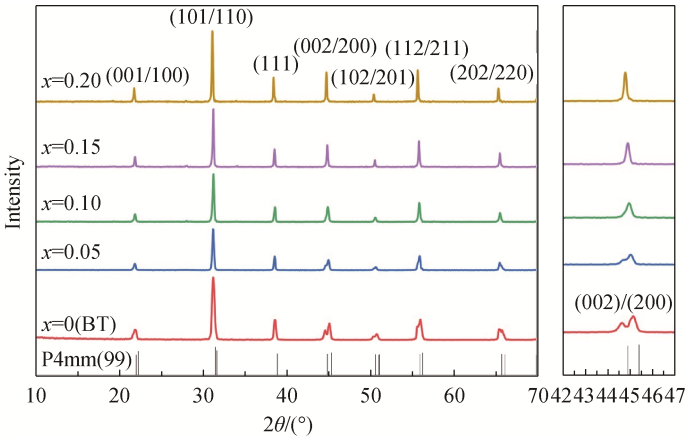
采用 Archimedes 法在室温下测试样品的体积密度。将陶瓷样品粉碎、研磨成细粉，采用日本岛津 XRD–6 100 型 X 射线粉末衍射仪(X–ray diffractometer，XRD)测定分析样品的物相组成。采用日立 SU8 220 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope)研究样品微观结构。采用精密 LCR(Agilent，E4 980a)测试仪测量介电性能，测量温度范围为~500 ℃。利用美国 Radiant Precision Premier II 铁电测试系统(Trek Model 609E–6 高压放大器)在室温(RT)下、5 Hz 硅油中测量极化电滞回线(P–E)和电流密度曲线。

2 结果与讨论

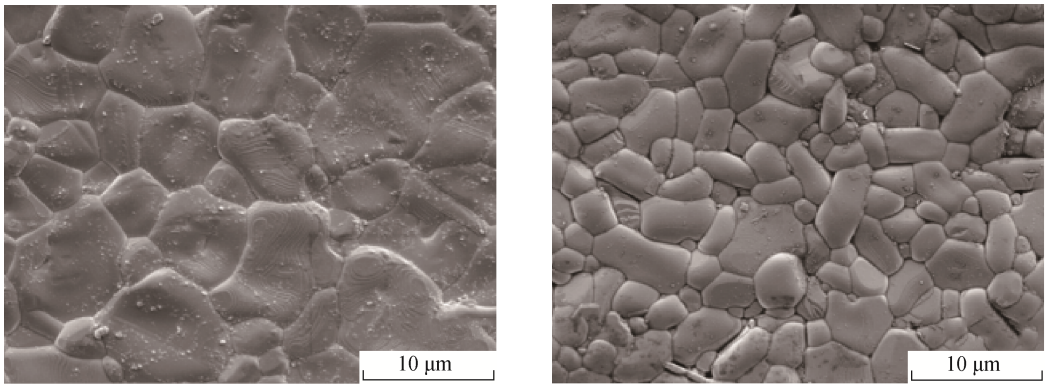
2.1 物相及形貌分析

图 1 为(1–x)BT–xBAS 陶瓷样品在 1 300 ℃烧结 2 h，室温下测得的 XRD 谱及新鲜表面形貌照片。由图 1 可见，四方晶相的 $BaTiO_3$ 陶瓷的 XRD 谱的特征峰在 37°为单峰，45°出现分裂峰。所有样品均为纯钙钛矿结构，无第二相出现。图 1b 为放大特征峰，其中 x=0，0.05 的分裂峰(200)/(002)证明其为典型的四方结构，与其匹配的标准 PDF 卡片号为 PDF 74–1 965，空间点群为 P4mm(99)；当 x≥0.10 时，2θ=45°的分裂峰出现简并，部分四方相存在一定程度的向立方相的转变，但样品结构仍以四方晶相为主；

此外，由于 BAS 相的引入，导致 Bi^{3+}(0.135 nm)扩散进入BT 晶格中取代了离子半径较大的 Ba^{2+}(0.161 nm)，而 Al^{3+}(0.053 5 nm)和 Sc^{3+}(0.074 5 nm)共同取代了 BT 中的 Ti^{4+}(0.060 5 nm)，样品从 0.05~ 0.20，特征峰(200)向低角度偏移，表明随着 BAS 含量的增加，晶胞体积在不断增大。图 1c、图 1d 为样品的 SEM 照片，(1–*x*)BT–*x*BAS 陶瓷均表现出致密的微观结构，随着 BAS 掺杂量的增加，可知陶瓷晶体出现了细晶化，*x*=0.05 的晶粒尺寸为 6.1 μm 而 *x*=0.15 的晶粒尺寸为 2.8 μm，晶粒尺寸变小且晶粒大小更均匀。



(a) 2*θ*=1°~70°　　(b) The enlarged peaks of XRD



(c) *x*=0.05　　(d) *x*=0.15

图 1　(1–*x*)BT–*x*BAS 陶瓷的 XRD 谱和 SEM 照片

Fig. 1　XRD patterns and SEM photograph of (1–*x*)BT–*x*BAS ceramics

2.2　介电性能分析

通过介电常数与温度的关系更进一步解释 XRD 谱(图 1)，以判定铁电体/弛豫铁电体转变为顺电体的相变。图 2 为 100 Hz~1 MHz 下的(1–*x*)BT–*x*BAS 陶瓷的介电常数和损耗角正切值与温度的关系。由图 2a 可知，纯 BT 陶瓷为普通的铁电体，室温下为四方相，其介电常数最大值(ε_m)为 8 268.64，曲线出现尖锐的相变峰。结合图 1a，*x*=0.05(图 2b)时，样品呈四方结构，Curie 温度为 127.9 ℃；当 *x*≥0.15，Curie 温度≤32 ℃，进一步验证了室温下 XRD 谱存在部分立方相，仍以四方相为主。在图 2b~图 2e 中，随着频率的增加，介电常数最大值 ε_m 减小并且其相应的 Curie 温度(T_m)向高温区移动。随着 BAS 含量的增加，1 kHz 时的最大介电常数从 4 205.46 急剧下降到 1 267.22，随着 BAS 含量的增加晶粒尺寸减小(图 1)，T_m 向低温方向移动。T_m 的这种变化也在其他 BT–BMO_3 体系中观察到的[9, 29]。此外，随着 BAS 含量的增加，(1–*x*)BT–*x*BAS 呈现弥散相变，BAS 含量大的 BT 基陶瓷出现了对温度不敏感的介电常数平台，即介电常数相变峰表现出明显的宽化，表明(1–*x*)BT–*x*BAS 陶瓷的弛豫行为增强，温度稳定性增强。

0.85BT–0.15BAS 陶瓷的介电损耗在室温下低于 0.009，有利于获得优异的储能性能。然而，4 组样品的介电损耗在高温下急剧增加，表明样品直流电导率增加，Shockly–Read 机制可知，该现象可能与空间电荷的极化有关[30]。同时，介电损耗曲线在高温阶段具有强的频率色散现象，表明(1–x)BT–xBAS 陶瓷具有离子电导特性[31]。

为了进一步分析(1–x)BT–xBAS 陶瓷的弛豫行为，采用修正的 Curie–Weiss 定律。弛豫弥散度 γ 可以通过下式计算：

$$1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m = (T - T_m)^{\gamma}/C \quad (1)$$

其中：ε_r 为介电常数；ε_m 为最大介电常数；T_m 为 ε_m 的相应温度；C 为 Curie 常数。对于典型的铁电体 γ 值为 1，理想的弛豫铁电体 γ=2[9]。根据式(1)，作曲线 $\ln(T-T_m)$与 $\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_m)$在 10 kHz 的函数，如图 2f 可知，经拟合可得 γ 值。所有样品呈现线性关系，纯 BT 陶瓷的 γ 值为 1.09，接近 1，表明具有典型的铁电性。BT–BAS 陶瓷的 γ 值在 1.32~1.97 范围内，表明 BAS 掺入 BT 基陶瓷引起了强的弛豫行为。根据研究[26, 28]可知，BT–BA 和 BT–BS 陶瓷的介电温谱峰均向低温移动，相变峰宽化且相对介电常数值降低。在(1–x)BT–xBAS 陶瓷中，也出现类似情况，考虑到离子的配位数和离子半径，发现随着 BAS 含量的增加，Bi^{3+}占据 Ba^{2+}位，Al^{3+}/Sc^{3+}占据 Ti^{4+}位点，A、B 位具有不同半径和价态的掺杂离子能够诱导局部电场和局部弹性场，打破长程偶极子的相互作用；BT 体系引入 BAS 相后，随着其含量的增加，使得固溶体出现组分不均匀现象；Bi^{3+}、Al^{3+}/Sc^{3+}和 Ba^{2+}、Ti^{4+}的价态不同导致 A、B 位存在电荷差异现象；这些现象在外部电场的激励下，共同诱导局部极性纳米区域(PNRs)导致弛豫行为增加[9, 32–33]。

2.3 铁电及储能性能分析

在室温 5 Hz 下，样品击穿强度前基于电滞回线(P–E)和电流密度曲线(J–E)对(1–x)BT–xBAS 陶瓷的铁电性和储能行为进行了研究，结果如图 3 所示，从 x=0.05 ~ 0.20 随着 BAS 含量的增加，电滞回线从宽厚变为纤薄，表明弛豫行为逐渐增加，与介电弛豫现象一致(图 2)。对于 J–E 曲线，在 x=0.05 和 0.10 时，曲线的第一和第三象限中存在两个电流峰，这是典型铁电体的特征。随着 BAS 含量的增加，电流峰逐渐降低变平缓，直到 J–E 曲线变为矩形。随着 BAS 含量的增加，J–E 曲线的形状变化和电滞回线的剩余极化强度降低都表明 BAS 的掺入破坏了铁电体的长程有序，钛酸钡由铁电体转变为弛豫铁电体，这与介电性能测试结果一致(图 2)，当 x≥0.10 时，(1–x)BT–xBAS 陶瓷为部分立方相，弛豫性明显增加。$BaTiO_3$ 基陶瓷的 J–E 曲线被认为是理想电阻、线性电介质和铁电体[34] 3 种协同的表现。铁电体中电流是极化对时间的滞后，畴壁的移动和畴的转变导致在矫顽场周围出现了明显峰值。因此，陶瓷的总电流密度可以分为漏导、电容和铁电。

根据 P–E 电滞回线的积分面积，基于以下等式计算充电(W_C)和放电(W_D)能量密度，能量存储效率 η[35]：

$$W_C = \int_0^{P_{max}} E\mathrm{d}P \quad (2)$$

$$W_D = \int_{P_r}^{P_{max}} E\mathrm{d}P \quad (3)$$

$$\eta = \frac{W_D}{W_C} \times 100\% \quad (4)$$

其中：E 为施加的电场；P 为极化强度；P_{max} 和 P_r 分别为饱和极化和剩余极化。计算结果见表 1，并由图 3e 评估弛豫铁电体的储能特性。由图 3e 可以看出，当 x=0.15 时，获得最大 W_C 和 W_D，分别为 0.720 J·cm^{-3} 和 0.684 J·cm^{-3}，当 x≥0.10 时，η 高于 80%。

定义 J_C 和 J_D 分别为电场 105 kV/cm 下的漏导和电容贡献，J_F 为矫顽场周围铁电体的峰值电流密度。J_C、J_D 和 J_F 可以从 J–E 曲线由以下公式计算得[36]：

$$|J_\alpha| \approx J_F + J_D \quad (5)$$

$$|J_\beta| \approx J_D + J_C \quad (6)$$

$$|J_\gamma| \approx J_D - J_C \quad (7)$$

其中：J_α、J_β 和 J_γ 分别为 α，β 和 γ 点的电流密度，如图 3b 所示。图 3f 为从图 3a~图 3d 计算的漏导、电容和铁电。随着 BAS 含量的增加晶粒细化，J_C 和 J_F 都降低，即介电常数和极化强度降低。

结合图 1 和图 3e、图 3f，同一电场下，由于细晶粒陶瓷产生较低的铁电(J_F)贡献，故而得到较高的放电能量密度和较高的能量效率。此外，与纯 $BaTiO_3$ 陶瓷的能量特性相比[37]，掺杂的(1–x)BT–xBAS 陶瓷的储能效率和储能密度都得到了明显改善。在所有样品中，x=0.15 的陶瓷具有较高的能量密度和高的储能效率。

表 2 为 BT 基的其他 3 种铁电陶瓷的储能特性，由表 2 可知，研究的 BT–BAS 陶瓷较其他 3 种陶瓷具有更高的储能密度以及更大的储能效率。

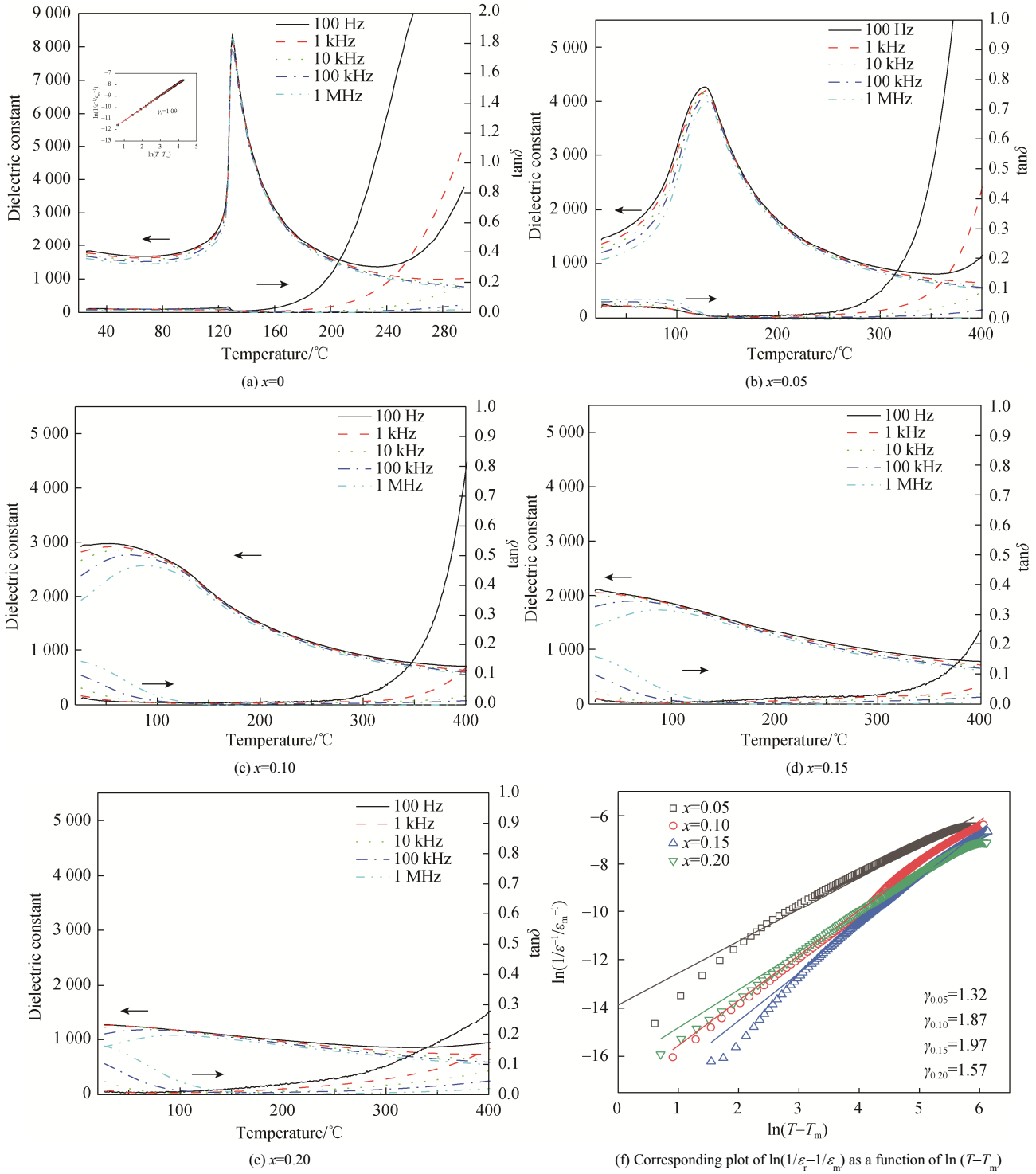


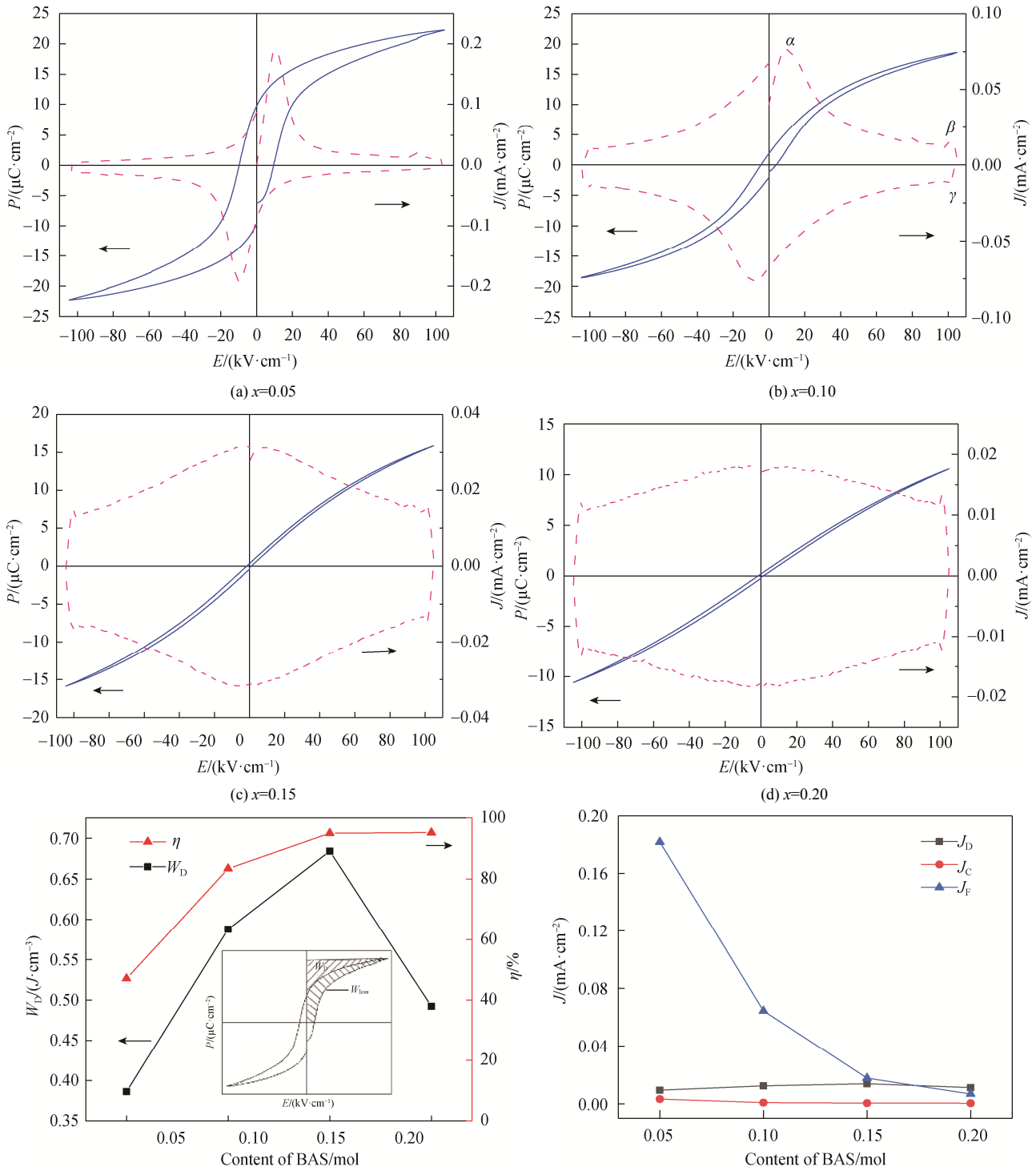
图 2　不同组分的(1–*x*)BT–*x*BAS 陶瓷的介电常数与介电损耗随温度的变化曲线和以修正 Curie–Weiss 定律作 $\ln(T-T_m)$–$\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_m)$的函数曲线

Fig. 2　Temperature dependence of dielectric constant and loss tangent of different compositional (1–*x*)BT–*x*BAS ceramics and the corresponding plot of $\ln(1/\varepsilon_r-1/\varepsilon_m)$ as a function of $\ln(T-T_m)$ according to the modified Curie–Weiss law

表 1　室温下(1–*x*)BT–*x*BAS 陶瓷的储能特性

Table 1　Energy storage properties of (1–*x*)BT–*x*BAS ceramics at room temperature

x	P_r/(μC·cm^{-2})	P_{max}/(μC·cm^{-2})	W_D/(J·cm^{-3})	W_{loss}/(J·cm^{-3})	W_C/(J·cm^{-3})	η/%
0.05	9.805	22.280	0.386	0.434	0.821	47.1
0.10	1.948	18.588	0.588	0.117	0.705	83.4
0.15	0.378	15.875	0.684	0.035	0.720	95.0
0.20	0.215	10.574	0.492	0.025	0.517	95.2



(a) x=0.05 (b) x=0.10

(c) x=0.15 (d) x=0.20

(e) W_D and η *vs.* BAS content; illustration. schematic diagram for energy charge and discharge

(f) Current contributions with BAS content

图 3 (1–x)BT–xBAS 陶瓷的电滞回线和电流密度曲线及其储能特性曲线

Fig. 3 *P*–*E* hysteresis loops, *J*–*E* curves and energy storage of (1–x)BT–xBAS ceramics

表 2 (1–x)BT–xBAS 和其他铁电材料的储能性比较

Table 2 Comparison of energy storage with (1–x)BT–xBAS and other ferroelectric materials

Material	T_m/℃	$E(P_{max})$/(kV·cm^{-1})	W_D/(J·cm^{-3})	η/%	Reference
(1–x) $BaTiO_3$–$x$$BiAlO_3$	45	50	0.223	82.58	[28]
$BaTiO_3$–$BiScO_3$	–50	100	0.550	91.00	[38]
$Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.1}$	85	10	0.026	33.80	[39]
(1–x)BT–xBAS	32	105	0.687	95.00	This work

3 结论

基于电介质电容器中的弛豫铁电陶瓷的优异品质，即良好的温度稳定性和储能特性，通过高效稳定的固相反应法合成了一种新型的无铅 $BaTiO_3$ 基具有较高储能密度和效率的(1–*x*)BT–*x*BAS 弛豫铁电陶瓷。

1) 具有单相钙钛矿结构的(1–*x*)BT–*x*BAS 陶瓷随着 BAS 含量的增加从四方相向部分立方相转变，但仍以四方相为主。

2) 当 x≥0.05 时，(1–*x*)BT–*x*BAS 陶瓷显示出弛豫铁电体的特性，弛豫因子 γ 在 1.32~1.97 范围内，随着 BAS 含量的增加，晶粒细晶化，介电常数逐渐降低且平缓，表现出良好的介电温度稳定性；

3) 掺杂 BAS 使得 BT 陶瓷的铁电畴长程有序被破坏，饱和极化、剩余极化和矫顽场均降低，剩余极化由 9.805 $\mu C \cdot cm^{-2}$ 减少至 0.215 $\mu C \cdot cm^{-2}$，电滞回线逐渐变得纤薄，铁电相变为典型的弛豫相；弛豫铁电陶瓷的储能密度随着 BAS 含量的增加先增大后减小，在~105 kV/cm 电场下，0.85BT–0.15BAS 陶瓷具有最佳性能，储能密度为 0.684 $J \cdot cm^{-3}$，储能效率达 95.0%。

参考文献:

[1] CHU Baojin, ZHOU Xin, REN Kailiang, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed[J]. Science, 2006, 313(5785): 334–336.

[2] YAO Zhonghua, SONG Zhe, HAO Hua, et al. Homogeneous / inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances[J]. Adv Mater, 2017, 29(20): 1601727.

[3] XU Bin, INIGEZ Jorge, BELLAICHE L. Designing lead-free antiferroelectrics for energy storage[J]. Nat Commun, 2017, 63(8): 15682.

[4] PAN Zhongbin, YAO Lingmin, ZHAI Jiwei, et al. Interfacial coupling effect in organic / inorganic nanocomposites with high energy density[J]. Adv Mater, 2018, 30(17): 1705662.

[5] LI Jinglei, LI Fei, XU Zhuo, et al. Multilayer lead-free ceramic capacitors with ultrahigh energy density and efficiency[J]. Adv Mater, 2018, 30(32): 1802155.

[6] QU Bingyue, DU Hongliang, YANG Zetian. Lead-free relaxor ferroelectric ceramics with high optical transparency and energy storage ability[J]. J Mater Chem C, 2016, 4(9): 1795–1803.

[7] YIN Jie, ZHANG Yuxing, LV Xiang, et al. Ultrahigh energy-storage potential under low electric field in bismuth sodium titanate-based perovskite ferroelectrics[J]. J Mater Chem A, 2018, 4(21): 9823–9832.

[8] AHN Changwon., AMARSANAA Gantsooj, WON Sungsik, et al. Antiferroelectric thin-film capacitors with high energy-storage densities, low energy losses, and fast discharge times[J]. ACS Appl Mater Inter, 2015, 7(48): 26381–26386.

[9] YUAN Qibin, LI Geng, YAO Fangzhou, et al. Simultaneously achieved temperature-insensitive high energy density and efficiency in domain engineered $BaTiO_3$–$Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ lead-free relaxor ferroelectrics[J]. Nano Energy, 2018, 52: 203–210.

[10] RONCAL-HERRERO Teresa, HARRINGTON John, ZEB Aurang, et al. Nanoscale compositional segregation and suppression of polar coupling in a relaxor ferroelectric[J]. Acta Mater, 2018, 158(1): 422–429.

[11] YANG Haibo, YAN Fei, LIN Ying, et al. Lead-free $BaTiO_3$ – $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ – $Na_{0.73}Bi_{0.09}NbO_3$ relaxor ferroelectric ceramics for high energy storage[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(10): 3303–3311.

[12] SUN Zheng, LI Lingxia, YU Shihui, et al. Energy storage properties and relaxor behavior of lead-free $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}Zr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$ ceramics[J]. Dalton T, 2017, 46(41): 14341–14347.

[13] ZHOU Mingxing, LIANG Ruihong, ZHOU Zhiyong, et al. Novel $BaTiO_3$-based lead-free ceramic capacitors featuring high energy storage density, high power density, and excellent stability[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(31): 8528–8537.

[14] MA Beihai, NARAYANAN Manoj, BALACHANDRAN U. Dielectric strength and reliability of ferroelectric PLZT films deposited on nickel substrates[J]. Mater Lett, 2009, 63(15): 1353–1356.

[15] HAO Xihong, YUE Zhenxing, XU Jinbao, et al. Energy-storage performance and electrocaloric effect in (100)–oriented $Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ anti - ferroelectric thick films[J]. J Appl Phys, 2011, 110(6): 064109.

[16] YUAN Qibin, CUI Jin, WANG Yifei, et al. Significant enhancement in breakdown strength and energy density of the $BaTiO_3$ / $BaTiO_3$@SiO_2 layered ceramics with strong interface blocking effect[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(15): 4645–4652.

[17] ORTEGA N, KUMAR A, SCOTT J F, et al. Relaxor-ferroelectric superlattices: high energy density capacitors[J]. J Phys–Condens Mat, 2012, 24(44): 445901.

[18] PAN Hao, MA Jing, MA Ji, et al. Giant energy density and high efficiency achieved in bismuth ferrite-based film capacitors via domain engineering[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 1813.

[19] CHENG Hongbo, OUYANG Jun, ZHANG Yunxiang, et al. Demonstration of ultra-high recyclable energy densities in domain-engineered ferroelectric films[J]. Nat Commun, 2017, 8(1): 1999.

[20] RAENGTHO Natthaphon, DEROSE Victoria J., BRENNECKA Geoffrey L, et al. Defect mechanisms in high resistivity $BaTiO_3$–$Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2012, 101(11): 112904.

[21] LI Feng, ZHOU Mingxing, ZHAI Jiwei, et al. Novel barium titanate based ferroelectric relaxor ceramics with superior charge–discharge performance[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(14): 4646–4652.

[22] BEUERLEIN Michaela A, KUMAR Nitish, USHER Tedi–Marie, et al. Current understanding of structure–processing–property relationships in $BaTiO_3$–$Bi(M)O_3$ dielectrics[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(9): 2849–2870.

[23] LI Feng, ZHAI Jiwei, SHEN Bo, et al. Simultaneously high-energy storage density and responsivity in quasi-hysteresis-free Mn–doped $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$–$BaTiO_3$–$(Sr_{0.7}Bi_{0.2}\square_{0.1})TiO_3$ ergodic relaxor ceramics[J]. Mater Res Lett, 2018, 6(7): 345–352.

[24] MURAKAMI Shunsuke, AHMED Nihal Thafeem Ahmed Faheem,

WANG Dawei, et al. Optimising dopants and properties in $BiMeO_3$ (Me = Al, Ga, Sc, Y, $Mg_{2/3}Nb_{1/3}$, $Zn_{2/3}Nb_{1/3}$, $Zn_{1/2}Ti_{1/2}$) lead-free $BaTiO_3$–$BiFeO_3$ based ceramics for actuator applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(12): 4220–4231.

[25] SHEN Zhengbo, WANG Xiaohui, LUO Bingcheng, et al. $BaTiO_3$–$BiYbO_3$ perovskite materials for energy storage applications[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(35): 18146–18153.

[26] OGIHARA Hideki, RANDALL Clive A., TROLIER–McKinstry Susan. Weakly coupled relaxor behavior of $BaTiO_3$–$BiScO_3$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(1): 110–118.

[27] OGIHARA Hideki, RANDALL Clive A., TROLIER–McKinstry Susan. High-energy density capacitors utilizing $0.7BaTiO_3$–$0.3BiScO_3$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(8): 1719–1724.

[28] CHEN Gang, FAN Tao, YANG Hongqi, et al. Effects of $BiAlO_3$ dopant and sintering method on microstructure, dielectric relaxation characteristic and ferroelectric properties of $BaTiO_3$-based ceramics[J]. Appl Phys A–Mater, 2019, 125(6): 433.

[29] ZHOU Mingxing, LIANG Ruihong, ZHOU Zhiyong, et al. Combining high energy efficiency and fast charge–discharge capability in novel $BaTiO_3$-based relaxor ferroelectric ceramic for energy-storage[J]. Ceram Int, 2019, 45(3): 3582–3590.

[30] NEURGAONKAR R. R, NELSON J. G, OLIVER J. R, et al. Ferroelectric and structural properties of the tungsten bronze system $K_2Ln^{3+}Nb_5O_{15}$, Ln=La to Lu[J]. Mater Res Bull, 1990, 25(8): 959–970.

[31] WU Yun, FORBESS Mike J, SERAJI Seana, et al. Oxygen–vacancy-related dielectric relaxation in $SrBi_2Ta_{1.8}V_{0.2}O_9$ ferroelectrics[J]. J Appl Phys, 2001, 89(10): 5647–5652.

[32] WU Jiyue, MAHAJAN Amit, RIEKEHR Lars, et al. Perovskite $Sr_x(Bi_{1-x}Na_{0.97-x}Li_{0.03})_{0.5}TiO_3$ ceramics with polar nano regions for high power energy storage[J]. Nano Energy, 2018, 50(50): 723–732.

[33] JIANG Xuewen, HAO Hua, ZHANG Shujun, et al. Enhanced energy storage and fast discharge properties of $BaTiO_3$ based ceramics modified by $Bi(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O_3$[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1103–1109.

[34] JIN Li, LI Fei, ZHANG Shujun, et al. Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: comprehension of the material properties and structures[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(1): 1–27.

[35] XU Qi, LIU Hanxing, ZHANG Lin, et al. Structure and electrical properties of lead-free $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based-ceramics for energy–storage applications[J]. RSC Adv, 2016, 6(64): 59280–59291.

[36] ZHU Chaoqiong, WANG Xiaohui, ZHAO Qiancheng, et al. Effects of grain size and temperature on the energy storage and dielectric tunability of non-reducible $BaTiO_3$–based ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1142–1148.

[37] LIU Baibo, WANG Xiaohui, ZHAO Qiancheng, et al. Improved energy storage properties of fine-crystalline $BaTiO_3$ ceramics by coating powders with Al_2O_3 and SiO_2[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(8): 2641–2646.

[38] NAYAK Sanjib, VENKATESHWARLU Sarangi, BUDISUHARTO Anthony Setiadi, et al. Effect of *A*-site substitutions on energy storage properties of $BaTiO_3$–$BiScO_3$ weakly coupled relaxor ferroelectrics[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(10): 5919–5933.

[39] 张钱伟, 蔡苇, 何海峰. 烧结温度对锆钛酸钡钙陶瓷微结构及储能特性的影响[J]. 电子元件与材料, 2019, 38(2): 15–21.
ZHANG Qianwei, CAI Wei, HE Haifeng, et al. Electr Comp Mater(in Chinese), 2019, 38(2): 15–21.