

无机电介质材料储能行为研究现状

杜金花^{1,2}, 李 雍¹, 孙宁宁¹, 赵 烨¹, 卢春晓¹, 郝喜红¹

(1. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古自治区铁电新能源材料与器件重点实验室, 内蒙古 包头 014010;

2. 内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 电介质储能材料被誉为“现代工业的血液”, 具有介电常数高、损耗低、功率密度大、充/放电速度快、可靠性好等优点, 是各类脉冲电力电子系统元器件的关键部件, 受到了科学界广泛的关注。但其储能密度低、效率差的缺点也极大地限制了多领域的应用。如何显著提高电介质材料的储能性能成为近年来功能陶瓷研究的热点之一。本工作对比了无机电介质储能材料的性能优势, 概述了电介质材料储能原理和储能特性的主要参数, 分析了线性电介质、弛豫铁电体、反铁电体等多种无机材料体系的组分设计思路和储能特性, 涵盖了陶瓷、膜及多层陶瓷电容器等多种材料形式, 并从材料组成、结构、制备工艺等多方面讨论了性能调控方法与增强机制, 最后分析了无机电介质储能材料所面临的机遇和挑战, 展望了其在未来的发展趋势。

关键词: 电介质材料; 电容器; 储能特性; 综述

中图分类号: TM534 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0608-17

网络出版时间: 2022-01-24



Energy Storage Behavior of Inorganic Dielectric Materials

DU Jinhua^{1,2}, LI Yong¹, SUN Ningning¹, ZHAO Ye¹, LU Chunxiao¹, HAO Xihong¹

(1. Inner Mongolia Key Laboratory of Ferroelectric-Related New Energy Materials and Devices, School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: Dielectric energy storage materials as "the blood of modern industry" are the key components of various pulse power electronic systems. These materials are attracted extensive attentions because of the high dielectric constant, low loss, high power density, fast charge/discharge speed and excellent reliability. However, dielectric materials for multi-fields applications still have some problems, such as low energy storage density, poor efficiency. Therefore, improving the energy storage performances of dielectric materials becomes one of the research hotspots in recent years. This review represented the performance advantages of inorganic dielectric energy storage materials, summarized the energy storage principle and the main parameters of energy storage performance, and analyzed the energy storage performance of linear dielectrics, relax or ferroelectrics and antiferroelectrics from the viewpoint of component design and multiple material forms (*i.e.*, ceramics, films and multilayer ceramic capacitors). The performance control methods and enhancement mechanisms from the aspects of material composition, structure and preparation technology were discussed. Finally, the opportunities and challenges for inorganic dielectric energy storage materials were given, and the development trend for pulse power capacitors in the future was prospected.

Keywords: dielectric materials; capacitors; energy storage performance; review

随着世界人口不断增长及全球经济快速发展, 能源消耗急剧增加, 由此带来了化石能源危机、气

候变化、空气污染等问题^[1-3]。而解决能源问题的方式就是开发清洁及可再生能源, 使其在能源体系中

收稿日期: 2021-08-26。 修订日期: 2021-10-08。

基金项目: 内蒙古自然科学基金(2018LH05004, 2019ZD12, 2019LH05014, 2020BS05005); 内蒙古自治区“草原英才”创新团队资助的课题; 中央引导地方科技发展资金项目(2021ZY0008)。

第一作者: 杜金花(1981—), 女, 博士研究生, 副教授。

通信作者: 郝喜红(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-26. Revised date: 2021-10-08.

First author: DU Jinhua (1981—), female, Doctorial candidate, Associate Professor.

E-mail: jhdu@imust.edu.cn

Correspondent author: HAO Xihong (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xhhao@imust.edu.cn

逐渐占据主导地位。大多数自然界的可再生能源是周期性的,这极大限制了可再生能源的利用^[4-5]。因此,如何将机械能、电化学能、化学能、热能等各种各样的可再生能源储存起来并加以利用是解决此问题的关键。电介质电容就是一种电能存储的重要无源器件^[6],被广泛应用于激光、微电子器件、混合动力电动车、医学器件、航空航天等各种电子电力系统中,成为脉冲功率设备中最关键的元件之一^[7-9]。与燃料电池或锂离子电池等电能储存装置相比,电介质电容器具有功率密度高、充放电时间短、循环次数多、工作温度区间宽、耐击穿场强大等优点。但同时自身低的储能密度也成为了制约其应用的瓶颈^[10-15]。电容器的储能性能除受几何结构影响外,主要取决于所选用的介电材料。因此,具有高储能密度的电介质新材料近年来成为本领域研究的热点,国内外学者在材料体系、结构、性能及机理等方面进行了广泛探索,取得了突出的成果^[16-20]。

本工作针对无机电介质材料,介绍了其在储能领域的研究进展。首先对电容器的储能基本原理、评价储能性能的关键参数以及储能性能的测试方法进行了阐述。其次,分别从线性介电材料、弛豫型铁电材料、反铁电材料等无机材料形式对其膜、陶瓷与多层陶瓷电容器(MLCC)的研究现状进行了回顾。同时,就相关优化储能性能的方法和策略进行了总结和分析。最后,从已有理论和实验结果出发,提出了材料制备、机理探索、器件开发等方面的前景展望,以期今后探寻高性能储能介质陶瓷材料提供一定借鉴,推动其在实践中的应用。

1 基本原理

1.1 电介质电容器的储能机制

电容器是一种无源电子组件,在外加电场下存储电能。虽然实际电容器的物理形式和结构差异很大,但基本单元都由至少 2 块相互平行的电极板和中间的电介质材料组成,依托电介质极化和去极化过程实现电能的存储与释放^[21-23]。电极板可以是箔、金属薄膜或电解质。电介质材料通常是气体、玻璃、纸、云母、聚合物薄膜和陶瓷,以增加电容器的储电能力。电容器的充放电过程如图 1 所示,当对电容器施加电压时,电介质材料的偶极子沿电场方向转动,并在电介质层表面感生出束缚电荷,即发生极化,进而在电极板上吸引并积累大小相等电性相反的自由电荷,这一过程称之为充电过程。

感应电荷所产生的内电场(E_{in})与外电场(E_{out})方向相反。电介质材料在电场作用下逐步极化,感应电荷不断增多,电能以静电场能的形式存储起来,当 E_{in} 与 E_{out} 大小相等时,电荷量(Q)不再增加,充电完成。当撤去外电场后,电介质材料开始去极化,储存的静电能对外负载输出,这一过程称之为电容器的放电过程。

电容器的储电能力称为电容,它仅由导体的物理尺寸(几何形状)和电介质的介电常数决定。公式为:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (1)$$

其中: C 为电容; A 为电极面积; ϵ_r 为介电材料的相对介电常数; ϵ_0 为真空介电常数(约为 $8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$); d 为 2 电极板之间的距离。显然,电容与电极面积和介电常数成正比,而与电极板之间的距离成反比。因此,要想增加 1 个电容器的电容,只有 2 种方法: 1) 选择合适的高介电常数的介质; 2) 设计较大 A/d 比的几何结构,如多层陶瓷电容器(MLCC),见图 1。

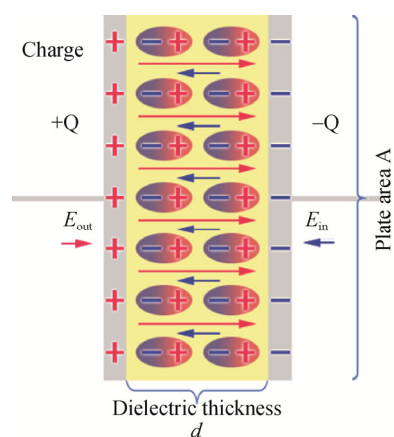


图 1 电介质电容器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of energy-storage principle of dielectric capacitor

1.2 电介质储能性能的评价参数

1) 储能密度

储能密度的大小可以通过间接测试和直接测试 2 种方法获得,测试原理和计算公式如下。

①间接测试—P-E 回线静态能量测试

典型的电滞回线($P-E$ 曲线)是由铁电综合测试系统中的特定 Sawyer-Tower 电路来探测的,如图 2a 所示。工作原理为:以介电材料(压电、铁电、反铁电等)作为目标测试电容(C_x),在 C_x 上施加电压,同时串联一个恒定参比电容(C_y),此时在 C_y 上施加的电压 V_y ,并将此电压施加于示波器的垂直致偏电

极上。示波器上纵轴电压(垂直幅度)与 V_y 成正比, 即示波器的垂直幅度的大小与材料的极化强度(P)或者电位移成正比关系, 因而示波器图像中纵坐标反映 P 的变化。示波器上横轴电压与加在铁电体上外加电场强(E)成正比, 由此图像横轴反映电场 E 的变化。因此, 通过 Sawyer-Tower 电路结合示波器显示就可直接观测到被测量样品的 P - E 的电滞回线^[24]。

根据 P - E 电滞回线可计算得到可释放储能密度及储能效率, 这是用来评价电介质材料储能性能最直接最重要的参数。可释放储能密度直观表示为电滞回线(P - E)中极化轴与放电曲线之间所夹面积^[25-26], 如图 2b 中蓝色部分所示。各储能参数计算公式如下:

$$\text{总储能密度: } W_{\text{tot}} = \int_0^{P_{\text{max}}} E dP \quad (2)$$

$$\text{可释放储能密度: } W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dP \quad (3)$$

$$\text{储能效率: } \eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{tot}}} = \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{rec}} + W_{\text{loss}}} \quad (4)$$

式中: W_{tot} 为电介质材料可储存的总储能密度; W_{rec} 为可释放储能密度; W_{loss} 为未能释放的能量即损耗的储能密度; η 为储能效率; E 为外加电场强度; P 为极化强度; P_r 为剩余极化值; P_{max} 为最大极化值。由式(4)可知, 要获得高的 W_{rec} , 需要大的极化差值(ΔP , $\Delta P = P_{\text{max}} - P_r$)和高击穿场强(BDS)。

(2) 直接测试—LCR 电路动态能量测试

相比于间接储能计算, 直接测试得到的结果更

符合实际。直接测试采用快速充放电的脉冲系统: 电阻-电感-电容(R-L-C)电路测试系统, 进行电介质样品储能性能和放电时间的测试^[27-28]。如图 3a 所示, 左侧为充电回路和右侧为放电回路。首先用高压电源, 连接在电介质电容器的正负极对其充电, 然后调节电磁继电器, 使已经充电的电容器作为放电回路连接电阻, 同时在放电回路里连接 1 个示波器, 通过示波器实时监测放电过程中流经电容器的电流, 从而得到放电电流曲线即放电电流与放电时间的关系(图 3b), 以计算材料的直接储能密度^[29-30]:

$$W_{\text{dis}} = \frac{2 \int_0^t I(t)^2 R_0 dt}{V} \quad (5)$$

式中: W_{dis} 为电介质材料在放电回路中的可释放能量密度; $I(t)$ 为放电时刻为 t 时通过示波器测得的电流值; R_0 为放电回路中的负载电阻; V 为测试样品的体积。

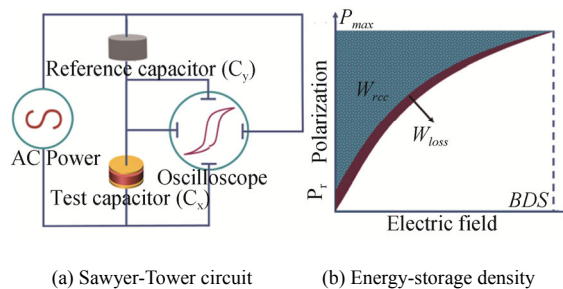


图 2 储能密度间接法测试原理图

Fig. 2 Schematic diagram of energy storage density by indirect test method

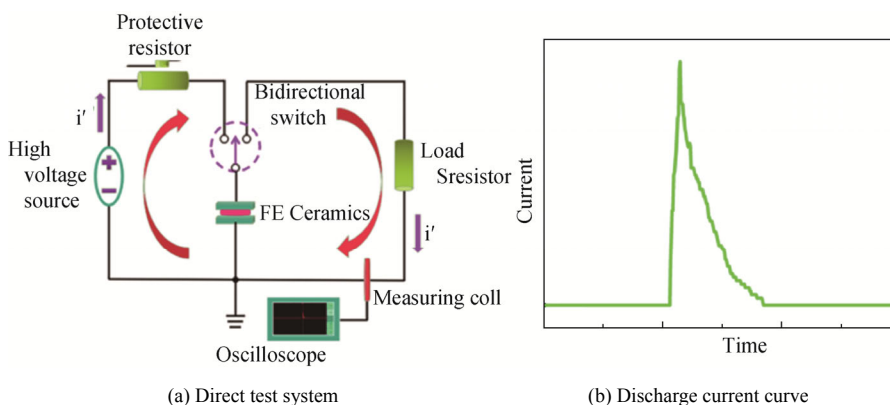


图 3 储能密度直接法测试原理图

Fig. 3 Schematic diagram of energy storage density by direct test method

2) 储能效率

在实际应用中, 储能效率(η)也是衡量电介质电容器储能性能的重要参数。电容器在放电过程中, 不可避免地会产生能量损耗(W_{loss}), 这主要是由极化滞后、漏电等引起的, 且大多会以热能的形式散发。 W_{loss} 可由图 2b 中充放电过程 P - E 回线所包围的面

积(紫色阴影区域)计算得出。高的能量损耗不仅会造成能源的浪费, 还会在使用过程中导致电容器温度升高产生损坏, 甚至影响周围其他器件的使用。因此提高储能密度的同时, 保证高的储能效率(低的能量损耗)是非常必要的。

3) 频率稳定性、温度稳定性和耐疲劳特性

频率稳定性、温度稳定性和耐疲劳特性同样是考察介电电容器的重要参数, 决定了介电电容器可工作的频率、温度温区及使用寿命。一般通过在不同频率或温度范围内测试固定电场强度下的 $P-E$ 回线的变化来说明电介质电容器的频率稳定性或温度稳定性; 在固定外界条件(频率、温度、电场)下循环测试 $P-E$ 回线的变化来衡量电介质电容器的耐疲劳特性。

1.3 电介质材料种类及储能特点

电介质材料按其极化特性可分为: 线性介电材料、顺电材料、铁电材料、弛豫型铁电材料及反铁电材料 5 类, 图 4 为其电畴结构、介电常数和极化行为随电场的变化关系曲线^[31]。其中, 图 4a 为线性介电材料, 该类材料不存在电畴及永久偶极子, 介电常数为恒定值且其极化值与电场呈现线性关系。通常该材料具有高击穿电场和储能效率的特性, 但因相对介电常数和极化值较低, 导致可释放储能密度较低(一般 $W_{\text{rec}} < 10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$), 所以提高线性介电材料的介电常数是提高其储能密度的关键。图 4b 为顺电材料, 其与线性介电材料相比, 顺电体的晶格结构中包含有永久偶极子, 因此在电场作用下呈现出非线性 $P-E$ 和 ϵ_r-E 曲线。顺电体中没有铁电畴, 其电偶极子可以随电场自由翻转。当对其施加外电场时即刻发生极化, 撤去外加电场后又能即刻返回到初始非极性态。在较低的电场作用下, 介电常数变

化不大, 表现出类似线性的 $P-E$ 回线, 通常把其也可归为线性材料。顺电材料在电场作用下可以达到中等的饱和极化值, 击穿也比较大, 所以通过掺杂改性容易获得较高的储能密度。图 4c 为铁电体, 其具有铁电畴, 在没有外加电场作用时就有自发极化, 因此剩余极化强度较大, 介电常数较高并且具有饱和的电滞回线, 但由于放电不充分, 因此其储能效率较低, 可释放储能密度不高。与铁电体相比, 弛豫型铁电体(图 4d)中电畴的长程有序态被破坏, 通常以极性纳米区域(PNRs)或纳米畴的形式存在, 这些微畴之间耦合性相对较弱, 因此, 在外加电场作用下进行极化时, 畴与畴之间钉扎作用降低, 使其可获得较高的极化强度。并且撤去电场后, 这些微畴易于恢复到初始状态, 从而其剩余极化强度值较小, 因此, 弛豫型铁电体通常具有较大的极化差值并表现出细长的电滞回线, 易于获得较高的储能密度和储能效率。图 4e 为反铁电材料, 其相邻偶极子沿相反方向平行排列, 因此剩余极化接近于零。并且反铁电体在一定的电场强度下会发生可逆的反铁电-铁电(AFE-FE)相变, 表现出双电滞回线并引出高的介电常数和大的饱和极化^[32-33]。因此, 反铁电体也通常具有较大的极化差值, 可实现较高的储能密度, 在储能方面具有很好的发展前景^[34-35]。由此可见, 弛豫型铁电材料和反铁电材料是最有望在电介质高储能领域得到应用的, 赢得了广大科研工作者的青睐。

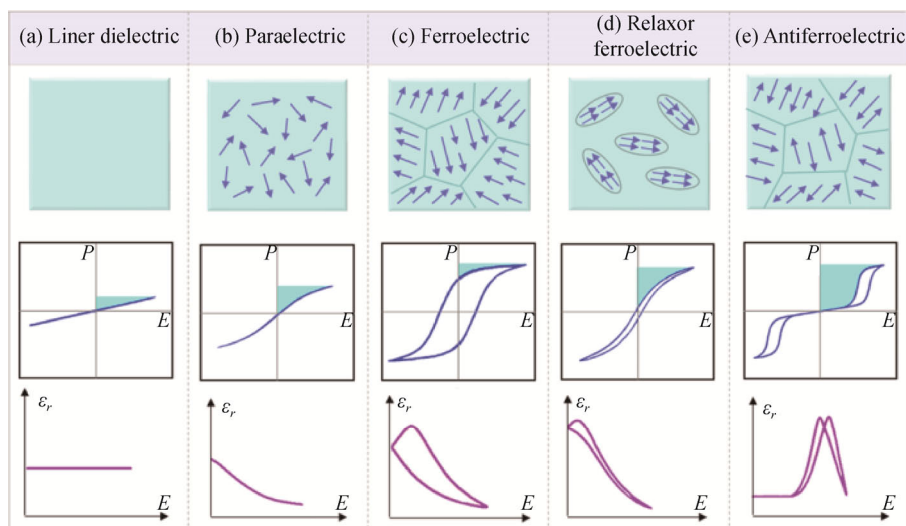


图 4 畴状态、介电材料极化强度及介电常数随电场变化的关系^[31]

Fig. 4 Domain states, $P-E$ loops and ϵ_r-E loops of different dielectric materials^[31]

2 无机电介质储能材料

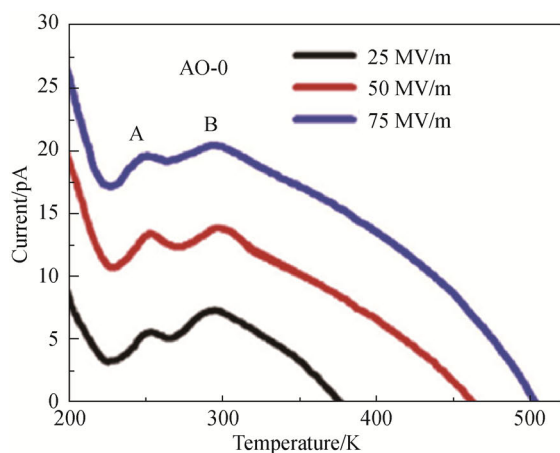
2.1 线性介电材料和顺电材料

典型的线性介电材料主要是一些简单氧化物,

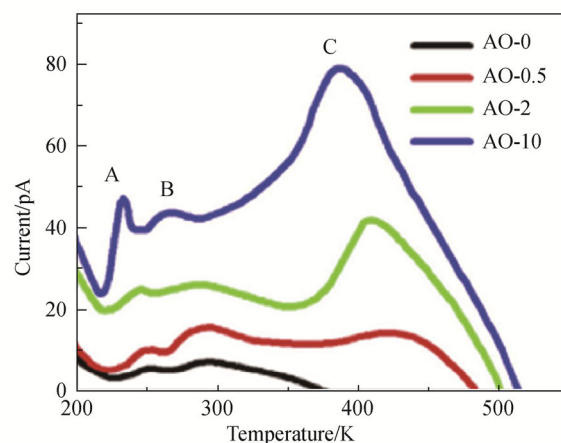
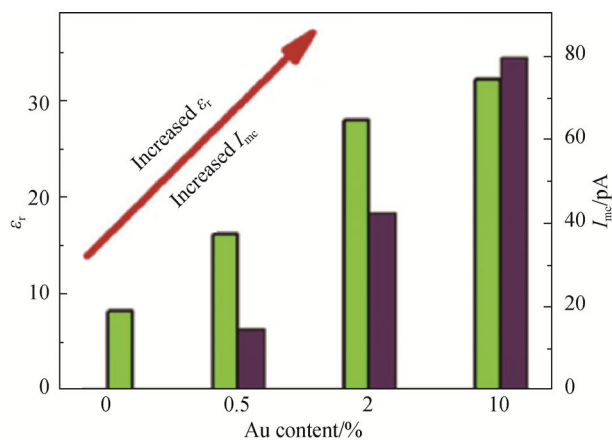
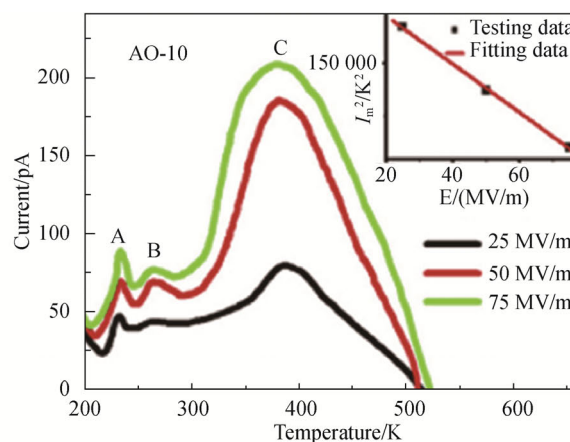
如 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 等^[36-37]。顺电材料主要为 CaTiO_3 和 SrTiO_3 等复合氧化物^[38-40], 其共同点是具有相对较高的禁带宽度, 从而具有较大的耐压强度。研究发现: 随着材料厚度的增加, 线性材料的耐压

强度不会很高。Xie 等^[36]采用溶胶-凝胶法制备了不同 Au 浓度[0~10%(摩尔分数)]的 Au/Al₂O₃ 纳米复合薄膜。HTEM 结果表明: 纳米 Au 颗粒均匀分布在非晶态 Al₂O₃ 中, Au/Al₂O₃ 纳米复合薄膜的介电常数从 8.2 提高到 32.2。当 Au 含量为 2% 时, 其能量密度达到 13.3 J·cm⁻³, 比纯样品高出约 137.5%。通过热刺激退极化电流(TSDC)分析发现, 能量密度的增大归因于陷阱电荷极化, Au 粒子可以提供更多的空间极化电荷, 有助于提高介电常数, 如图 5 所示。这个工作从金属/陶瓷纳米复合材料的角度为制备高能量密度电容器提供一种新的策略。Spahr 等^[37]利用原子层沉积(ALD)技术制备了纯 Al₂O₃ 薄膜及 Al₂O₃/ZrO₂ 和 Al₂O₃/TiO₂ 多层薄膜, 采用光刻结构的 ITO 预涂玻璃做底电极组装了薄膜电容器。由于 ZrO₂ 和 TiO₂ 的介电常数比 Al₂O₃ 高, 多层薄膜电容器均显示出比纯 Al₂O₃ 薄膜电容器高的储能密度和高的介电常数, 并且随着薄膜厚度的增加, 介电常数降低而击穿电场增大, Al₂O₃/TiO₂ 多层薄膜在厚度为 7.6 nm 时, 呈现出最大的储能密度 60 J·cm⁻³。

Peng 等^[38]采用溶胶-凝胶法制备了掺杂不同铝前驱体的 SrTiO₃ 基薄膜, 并对材料的介电强度和漏电流进行了研究。结果表明: 掺杂 Al₂O₃ 纳米颗粒的 SrTiO₃ 薄膜的性能最好。当 Al₂O₃ 添加量为 5% 时, SrTiO₃ 薄膜的击穿强度可达到 506.9 MV·m⁻¹, 储能密度为 19.3 J·cm⁻³。其增强的性能归因于界面阳极氧化反应, 添加 Al₂O₃ 纳米颗粒的薄膜在主体相和客体 Al₂O₃ 纳米颗粒之间的界面具有许多导电路径, 这促进了离子传输, 有助于强阳极氧化反应能力。Xiao 等^[39]还通过溶胶-凝胶涂层工艺设计了三明治结构的 SrTiO₃ 纳米复合厚膜, 将纯 SrTiO₃ 非晶膜作为中心层, 含有纳米颗粒填料和非晶基体的 SrTiO₃ 复合膜用作 2 个外层。结果表明: 具有适当厚度的中心非晶层可以渗透到复合层中, 有效地消除界面结构缺陷(孔洞和裂纹), 从而缓解界面孔洞和裂纹引起的高局部电场集中, 同时降低外层复合层中的电场, 以保护三明治结构薄膜不被破坏。当中间层为 5 层时, 介电常数提高到 62, 击穿电场为 190 MV·m⁻¹, 储能密度为 10 J·cm⁻³。



(a) TSDC spectra of AO-0

(b) TSDC spectra at 25 MV·m⁻¹ poling field(c) I_{mc} and dielectric constant

(d) TSDC spectra for AO-10

图 5 不同 Au 含量时样品的 TSDC 谱, I_{mc} 和介电常数^[36]Fig. 5 TSDC spectra, I_{mc} and dielectric constant of samples with different Au content^[36]

介电玻璃陶瓷材料也呈现出线性电滞回线, 在近几年介质储能材料研究中也受到了研究者极大的关注^[41-46]。在陶瓷体系中加入高耐压强度玻璃可以通过共烧, 进行融合形成致密的复合材料体系, 实现高介电常数和高压击穿场强的目的, 从而提高储能密度。此类材料以其超快的放电速度、优异的高温稳定性、稳定的频率和对环境的友好性, 被广泛用作储能电容器的介质材料。2018 年, Wang 等制备了 $21.6\text{BaO}-2.4\text{PbO}-6\text{Na}_2\text{O}-30\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2$ 铁电玻璃陶瓷及其单层电容器^[41]。通过研究玻璃的晶化动力学、相演变和微观结构, 讨论了晶化温度对介电储能性能的影响。晶化过程主要受 Si-O 和 Al-O 键合强度的影响。当结晶温度从 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 结晶度从 64.5% 提高到 97.3%, 样品中都析出了 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 和 NaNbO_3 。900 $^\circ\text{C}$ 晶化得到的玻璃陶瓷获得了最大储能密度为 $20.7\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。在 $400\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下, 玻璃陶瓷电容器的最大瞬时功率密度为 $78.2\text{ MW}\cdot\text{cm}^{-3}$, 放电时间 $<35\text{ ns}$ 。2021 年, 该团队采用稀土掺杂的方法对 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-$

$\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (NBBN-AS) 玻璃陶瓷进行了改性, 并利用熔融淬火工艺和控制结晶进行制备^[42]。高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 显示玻璃状基质紧密包裹纳米级 NaNbO_3 、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 AlNbO_4 晶粒, 如图 6 所示。稀土掺杂可以有效地提高 NBBN-AS 玻璃陶瓷的储能性能。一方面, 稀土抑制了低介电常数相的析出, 提高了 NBBN-AS 玻璃陶瓷的介电常数。另一方面, 稀土优化了玻璃陶瓷的微观结构, 降低了氧空位的浓度, 从而提高了微晶玻璃的 BDS。而且, 稀土离子半径越小, 这种效应越明显。在稀土掺杂下, NBBN-AS 玻璃陶瓷的理论储能密度可达 $22.48\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。该器件具有 $220\text{ MW}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的巨大功率密度和 11 ns 的超快放电速度。这类材料在理论上都可以达到很高的储能密度, 但是实际释放的储能密度却很低。这是因为陶瓷和玻璃之间形成大量的晶界, 导致大量的能量在晶界处被束缚住, 放电的时候很难释放出来, 并不能把所储存的能量释放出来, 从而导致可释放能量密度较低。

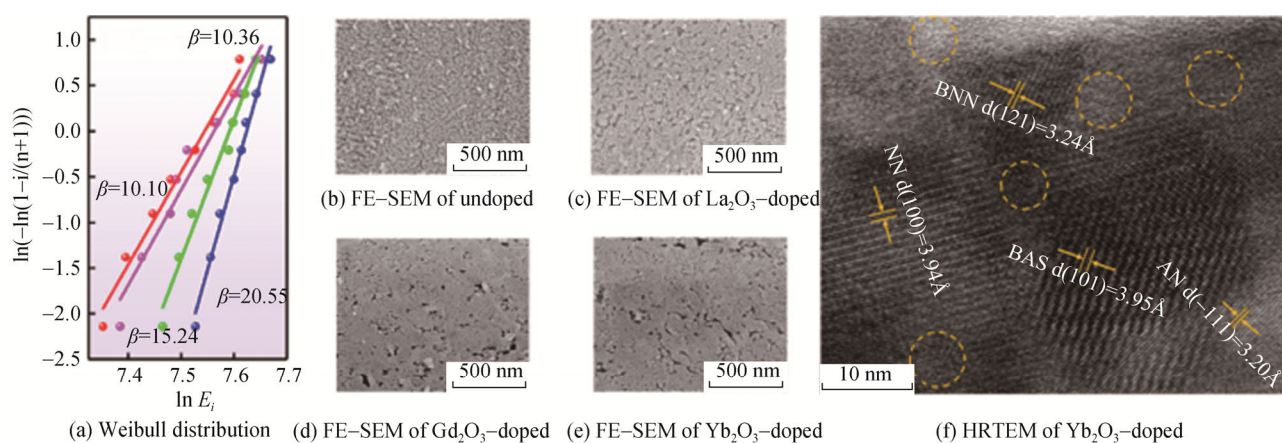


图 6 NBBN-AS 玻璃陶瓷的 BDS 和微观形貌分析^[42]

Fig. 6 BDS and micromorphology of NBBN-AS glass ceramics^[42]

2.2 弛豫型铁电材料

弛豫型铁电材料主要研究思路是通过宏畴到微畴的调控, 形成纳米畴, 减小畴与畴之间的耦合效应, 增强纳米畴对电场的反应灵敏性, 将其弛豫化, 减小滞后和损耗, 产生低剩余极化, 从而改善其储能效率、储能密度及温度稳定性等性能。当前对弛豫型铁电储能材料的研究较多, 主要集中在 BaTiO_3 (BT) 基^[47-52]、 BiFeO_3 (BFO) 基^[53-56]、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) 基^[57-61]、 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) 基^[62-66]、 PbTiO_3 (PT) 基^[67-70]、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) 基^[71-73] 弛豫型铁电体等。

1) BaTiO_3 基铁电材料

BaTiO_3 基材料具有较高的介电常数、丰富的温度诱导相变行为。其主要通过与其他组分固溶形成弛豫型铁电体。LIU Z G 等^[47]合成了 Sm 掺杂的 $0.95\text{BaTiO}_3-0.05\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (BT-BMT- $x\text{Sm}$) 无铅弛豫铁电陶瓷。在 BT-BMT 陶瓷中引入 Sm_2O_3 后, 陶瓷样品中氧缺陷减少, 击穿场强增大, 且电滞回线逐渐变细, 这对于其高效储能是十分有利的。BT-BMT-0.03Sm 的储能密度达到 $3.86\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 储能效率达到 81.6%。Hu 等^[48]通过固态反应路线巧妙地设计, 合成了 $0.9(\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3-0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ (SBT-BMZ) 改性 BaTiO_3 (BT) 的弛豫铁电陶瓷, 如图 7 所示。SBT-BMZ 的加入使得陶瓷晶粒减小,

产生极性纳米区域(PNRs)和减小剩余极化 P_r , 使电滞回线变得纤细而呈现出弛豫化铁电特征; SBT-BMZ 的加入还导致带隙增大, 从而使得陶瓷的击穿场强增大。在 $0.65\text{BT}-0.35(\text{SBT}-\text{BMZ})$ 陶瓷中获得了最佳的储能性能, 在 $370\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 下具有 96.2% 的超高储能效率和 $4.03\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的优良能量密度, 也具有出优越的温度稳定性($20\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$)、频率稳定性($1\sim 500\text{ Hz}$)和循环稳定性($1\sim 10^6$ 个循环)。此外, 还显示出优异的功率密度($62.6\text{ MW}\cdot\text{cm}^{-3}$)和超快放电时间($t_{0.9}\sim 62\text{ ns}$)。Wang 等^[49-50]采用核壳结构纳米颗粒制备技术制备了储能性能优异的陶瓷材

料。在 $\text{BaTiO}_3\text{-NiO}$ 陶瓷中使用 NiO 作为外壳材料, 部分 NiO 可以溶解到 BaTiO_3 的主晶格中, 产生点缺陷极化, 可以保持较高的极化, 同时提高 BaTiO_3 基陶瓷的击穿强度。此外, $\text{BaTiO}_3@\text{NiO}$ 中由于 NiO 和 BaTiO_3 的协同作用, 陶瓷表现出类反铁电特性, 低介电损耗和低剩余极化有利于储能密度的提高。 $\text{BaTiO}_3@\text{NiO}$ 陶瓷^[50]具有高密度、晶粒细小、分布均匀的微结构, 在 $230\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 储能密度高达 $2.72\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 放电时间 $t_{0.9}<2\text{ }\mu\text{s}$, 在 $20\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有优异的温度稳定性, 显著的抗疲劳特性循环次数高达 1×10^5 倍。

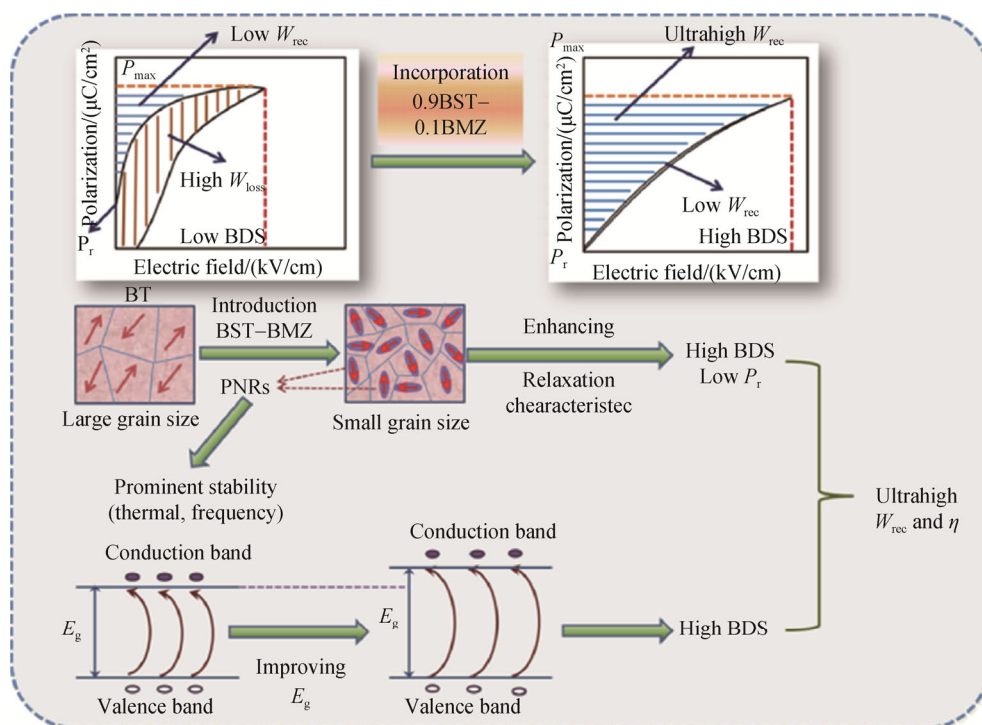


图7 $(1-x)\text{BT}-x(\text{SBT}-\text{BMZ})$ 陶瓷中实现超高 W_{rec} 和 η 的新策略示意图^[48]

Fig. 7 Schematic diagram of a new strategy to realize ultrahigh W_{rec} and η in $(1-x)\text{BT}-x(\text{SBT}-\text{BMZ})$ ceramics^[48]

2) BiFeO_3 基铁电材料

BiFeO_3 是一种室温多铁性材料, 其具有极高的极化强度, 但大的剩余极化和漏电导致其不能直接作为储能材料, 需通过掺杂等手段使其弛豫化并降低漏电。Pan 等^[53]将 SrTiO_3 加入到 BiFeO_3 基体中形成 PNRs, 使其从铁电态向弛豫态的转变, 同时 SrTiO_3 的加入有效抑制了氧空位的形成, 大大提高了薄膜的电绝缘性和 BDS, 最终使得其储能密度和储能效率获得极大的提升。其最佳组分 $\text{BiFeO}_3-0.75\text{SrTiO}_3$ 在 $4\,460\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下获得了 $70\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的储能密度, 储能效率为 68%。此外, 他们在 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 固溶薄膜中设计并实现了嵌入在立方相基体中的三方相(R)和四方相(T)纳米畴的共存的多态纳

米畴结构^[54], 如图 8 所示。既保证了高极化又实现了小的滞后, 并获得了 $112\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的高储能密度和 80% 的高储能效率。

3) $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 基铁电材料

纯的 BNT 具有较宽的电滞回线, 其剩余极化和矫顽场都很大, 在充放电过程中很大一部分能量以热能的形式散失, 导致击穿强度不高, 储能密度和储能效率都比较低。在 BNT 基体系储能方面的研究主要集中在通过离子掺杂或组分固溶取代来改善材料的击穿电场和降低剩余极化, 使其弛豫化以提高材料的储能性能。本课题组在 BNT 薄膜方面有较多研究^[17-18,57]。Sun 等^[17]在 BNT 基体中固溶 $\text{BiNi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (BNZ) 组元, 打乱了原有的长程有序的

铁电畴结构, 形成 PNRs, 实现了体系从铁电态向弛豫态的转变, 极大地提高了 BNT- x BNZ 薄膜的储能性能。 $x=0.4$ 时, 在 $2\,200\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场作用下储能密度和储能效率分别为 $50.1\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 63.9% , 较纯的 BNT 薄膜分别提高了 107% 和 143% 。Yan 等^[59]通过 A 位缺陷工程设计减少 BNT 基陶瓷的氧空位, 抑制其晶粒生长, 显著地提高击穿电场强度、储能密度和储能效率, 增强温度稳定性。采用流延法制备了 $0.75\text{Bi}_{(0.5+x)}\text{Na}_{(0.5-x)}\text{TiO}_3-0.25\text{SrTiO}_3$ (BNST- x) 弛豫铁电陶瓷, 显著提高了 BNT 基弛豫铁电体的储

能性能, BNST-0.08 在最大电场强度为 $535\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时, 可释放的储能密度可以达到 $5.63\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 相应的储能效率可以维持在 94% 左右。该课题组^[60]利用层状复合材料能够实现多种材料多种优异性能于一体的特点, 通过宏观结构设计策略, 制备出具有三明治结构的 BNT 基无铅陶瓷材料, 解决极化强度和击穿电场强度之间的矛盾关系, 进而实现优异的能量存储性能(图 9)。通过三明治结构的设计, 进一步将 BNT 基无铅陶瓷的可释放的储能密度提高到 $6.78\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 并且能够维持 89.7% 的储能效率。

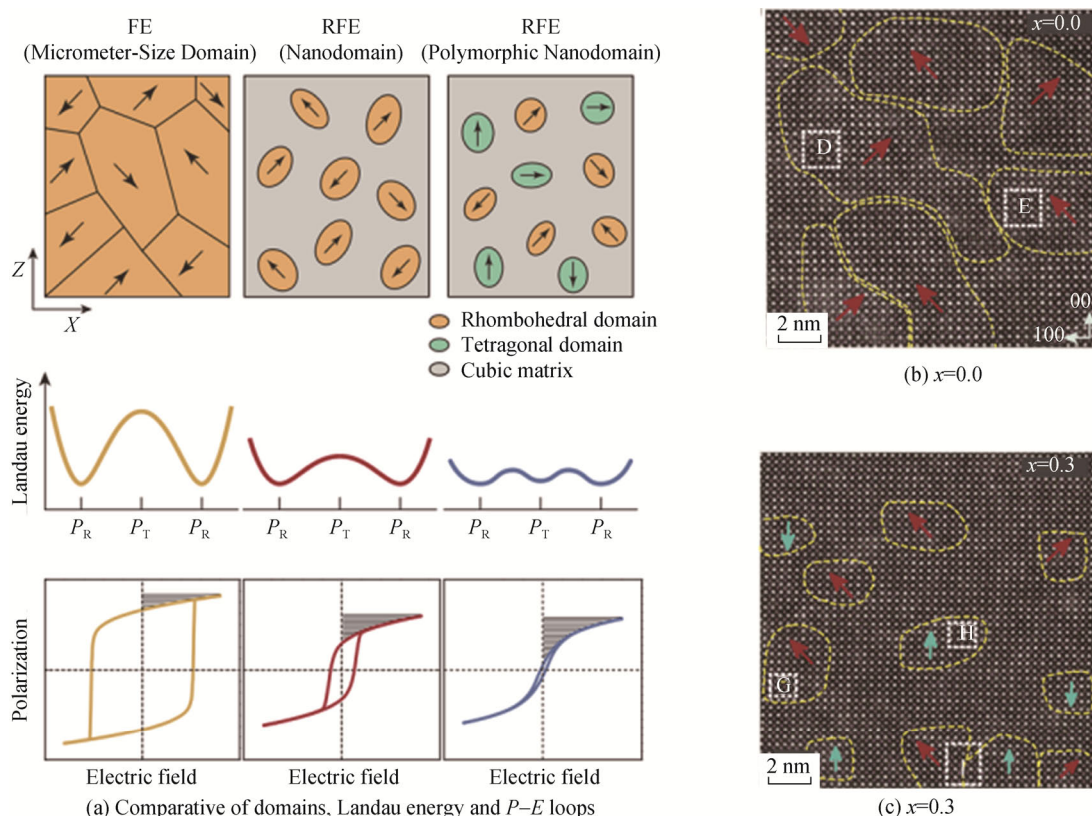


图8 通过多态纳米畴设计增强储能行为的新弛豫型铁电体设计和(0.55- x)BFO- x BTO-0.45STO 薄膜的 HAADF STEM 照片^[54]
Fig. 8 Design of new RFEs with enhanced energy performance via polymorphic nanodomain design and HAADF STEM images of (0.55- x)BFO- x BTO-0.45STO films^[54]

4) $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 基铁电材料

$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 基陶瓷具有介电常数大、Curie 温度高等优点, 在脉冲功率系统中具有广阔的应用前景, 是替代铅基陶瓷的理想材料。但由于 KNN 是具有高的剩余极化值和矫顽场, 且不易烧结致密, 导致储能效率较低, 可释放储能密度不理想。学者们主要通过组分固溶或者添加烧结助剂, 使其转为弛豫型铁电体, 同时减小晶粒尺寸, 减少孔隙率, 增大致密度, 提高击穿场强, 降低剩余极化, 提高储能效率和储能密度。Zhang 等^[62]在 $0.85\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-0.15\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ (0.85KNN-

0.15BZZ)陶瓷中获得 $350\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下 $3.50\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的储能密度和 86.8% 的储能效率, 同时该陶瓷还具有优异的充放电性能: $33.76\text{ MW}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的功率密度和 $t_{0.9}=114.6\text{ ns}$ 的快速放电速度。Yang 等^[63]采用无压固相烧结法制备了晶粒尺寸约 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 亚微米级的 $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{SrTiO}_3[(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}]$ 陶瓷。0.85KNN-0.15ST 陶瓷的击穿电场达到 $400\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 可释放储能密度为 $4.03\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。Chen 等^[65]通过固相反应成功合成了一系列 $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3[(1-x)\text{KNN}-x\text{BZN}]$ 纳米结构陶瓷。由于 BZN 的加入破坏了纯 KNN 铁电晶格的长程有序

性, 有利于铁电畴和/或极性纳米区域的形成, 随掺杂量的增加, 弥散系数 γ 增大至 1.78, 呈现出纤细的弛豫型电滞回线。因此, $x=0.05$ 的纳米结构陶

瓷在 $220 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的外加电场下就达到 $4.87 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的可释放储能密度, 这在无铅陶瓷中是较高的数值。

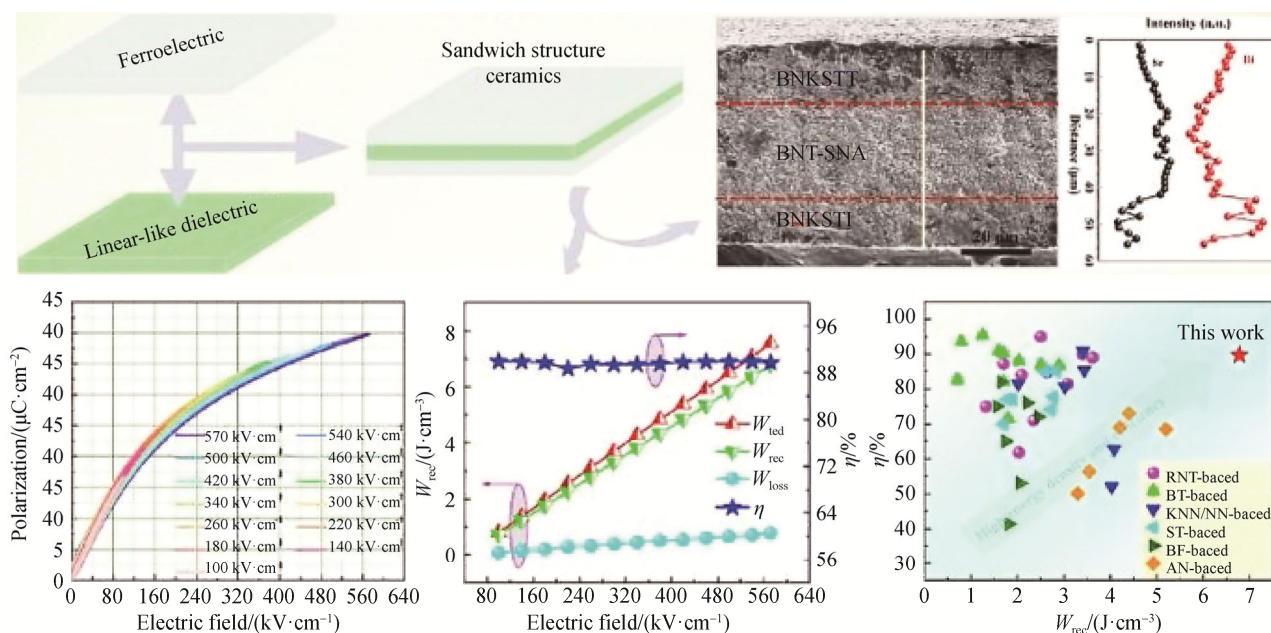


图9 利用层状结构的设计协同优化 BDS 和 $P_{\max}$ 以实现优异的储能性能^[60]

Fig. 9 Design of layered structure to optimize BDS and $P_{\max}$ to achieve excellent energy-storage properties^[60]

5) PbTiO_3 基铁电材料

PbTiO_3 基铁电材料具有高 Curie 温度和高饱和极化的特点, 作为储能材料需通过形成复合材料实现弛豫化, 以降低漏电达到提高储能性能的目的^[67–70]。Wang 等^[67]究了膜厚对 $0.9\text{PMN}-0.1\text{PT}$ 弛豫型铁电薄膜微观结构和储能性能的影响, 发现薄膜与电极之间界面层的影响在界面附近最大, 随着与界面距离的增加而逐渐减小。当薄膜较厚时, 界面对薄膜的最终性能影响不大, 因为膜的介电常数和极化也会增加。通过 Weibull 分布分析得到 375、500、750 和 1000 nm 厚度的 $\text{PMN}-\text{PT}$ 薄膜的 BDS 值分别为 1700 、 2330 、 $2620 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1920 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。因此, 在 750 nm 厚的 $\text{PMN}-\text{PT}$ 薄膜中获得最大的储能密度, 为 $31.3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。Wang 等^[73]采用溶胶-凝胶法在 $\text{LaNiO}_3/\text{Si}(100)$ 基片上制备了 $(1-x)\text{PT}-x\text{BMT}$ 弛豫铁电薄膜。具有很高的致密性, 漏电很低, 击穿强度较高。 $x=0.5$ 的薄膜在 $2900 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 获得 $51.0 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的储能密度。Xie 等^[70]制备的 $\text{PbTiO}_3-\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 弛豫型铁电薄膜在 $3130 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场条件下获得 $62 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的储能密度。

6) $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 基铁电材料

$\text{PLZT}9/65/35$ 是典型的弛豫型铁电体, 且位于准同型相界附近, 因此具有较低的剩余极化、较低

的电滞损耗、较高的介电常数及较高的饱和极化, 这一系列优势使得 $\text{PLZT}9/65/35$ 有可能实现良好的储能性能^[71]。Shen 等^[72]用磁控溅射技术制备了柔性 $\text{PLZT}9/65/35$ 厚膜, 具有 $1998 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的击穿电场, 并且在该电场下其最大储能密度为 $40.2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 在 $30\sim 180^\circ\text{C}$ 温度范围内储能性能保持稳定。充放电极化疲劳测试中, 循环次数可达 10^7 次, 在弯曲应变作用力及机械弯曲循环下其储能性能仍维持恒定。Hu 等^[73]利用脉冲激光沉积 (PLD) 技术在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 单晶衬底上制备了 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 外延薄膜, 在 $2270 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场作用下获得 $31 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的储能密度, 比同等厚度的多晶薄膜提高 41%。由于少量的缺陷和晶界, $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 外延薄膜在室温至 180°C 的温度范围内具有良好的温度稳定性。

2.3 反铁电材料

反铁电 (AFE) 材料的储能性能在很大程度上取决于 AFE 态和铁电 (FE) 态之间的相变过程, 相变过程主要由组成和外场决定, 也强烈依赖于其厚度、晶体取向和电极材料的特性。因此, 采用各种策略来调整 AFE 材料的相变行为, 以提高其性能。主要的研究体系有 PbZrO_3 (PZ) 基、 AgNbO_3 (AN) 基、 NaNbO_3 基^[74]、 HfO_2 ^[75] 等, 在此仅对研究较多且比

较典型的 PZ 基和 AN 基反铁电材料进行综述。

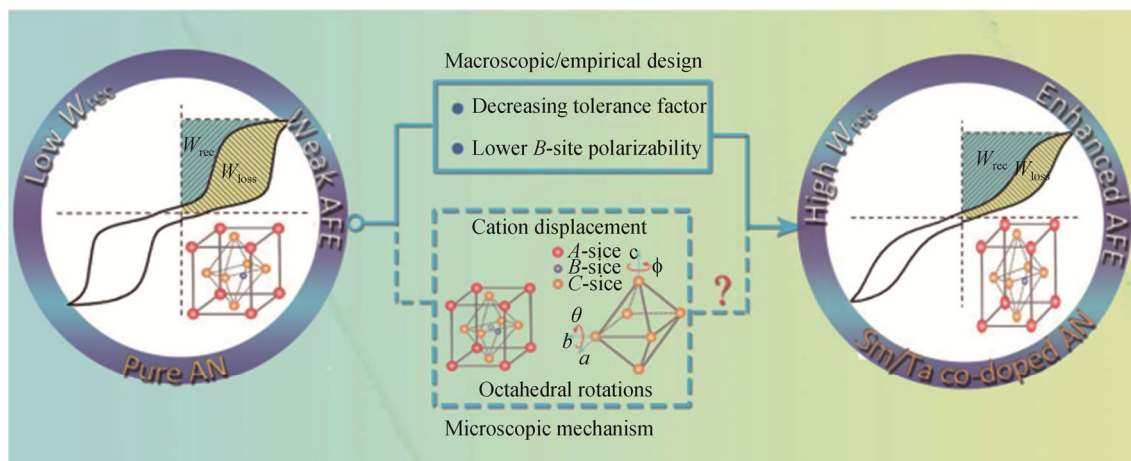
1) PbZrO₃ 基反铁电材料

PZ 基反铁电材料具有较宽的反铁电相区, 可控的组成范围较广, 极具获得优异储能性能的潜力。在 PZ 基反铁电材料的储能性能研究中, 主要采取以下措施提高其储能性能, 如添加合适的助烧剂(玻璃助剂)、特种烧结方法(SPS, HPS, 微波烧结, 等离子体烧结等)、特殊的制备方法(流延法、轧膜法等)、结构优化(离子掺杂、组分固溶等)。XIE J 等^[76]成功制备了 $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.06}(\text{Zr}_{0.552}\text{Sn}_{0.368}\text{Ti}_{0.08})\text{O}_3 @ \text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MnO}_2$ 核壳结构的反铁电陶瓷。随着玻璃粉含量的增加, 一方面烧结温度显著降低, 另一方面核壳结构中的玻璃层可以承担大部分电场且抑制晶粒生长, 使得作用在晶粒核心上的电场强度降低, 从而击穿场强显著提高, 从 $252 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 增加到 $402 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。当玻璃含量为 1%(质量分数)时, 能量密度高达 $7.4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 比纯 PLZST($4.7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$)提高 55.3%。Wang 等^[78]报道的 $(\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.45})_{0.995}\text{O}_3$ 反铁电陶瓷在 $400 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下的 W_{rec} 为 $10.4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 相应的 η 为 87%; 当电场为 $290 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时, 其电流密度和功率密度分别为 $1640 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $238 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。Ge 等^[80]采用 Ba^{2+} 掺杂 PLZS 基陶瓷, 发现室温时由 2 个共存的反铁电相 OI 和 OII 组成。 Ba^{2+} 含量为 0.02 为最佳掺杂量, 形成 2 反铁电相的平衡共存结构, 有利于储能性能的提高。该陶瓷在 $450 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场下, 可获得 $12.8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的超高可释放储能密度和 84.2% 的高储能效率, 且放电周期仅为 51.6 ns, 放电功率密度达 $327 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-3}$, 放电电流密度为 $1815 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。文献[81–83]在 PZ 基反铁电储能研究方面也做了大量工作, 主要通过流延法和组分优化得到性能优异的陶瓷材料。Liu 等^[81]采用流延工艺制备 Sr^{2+} 掺杂的 $(\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})_{0.995}\text{O}_3$ 陶瓷。为增加陶瓷的致密度, 在陶瓷粉体中加入 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃粉作为助烧剂。 Sr^{2+} 掺杂可以提高 $(\text{Pb}_{0.98-x}\text{La}_{0.02}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})_{0.995}\text{O}_3$ 陶瓷的反铁电相的稳定性, 以提高陶瓷的储能密度。研究发现, Sr^{2+} 的加入导致了多重相变的出现, 提高了陶瓷的相变电场和击穿场强。当 Sr^{2+} 掺杂量为 4% 时, 得到储能密度为 $11.2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 储能效率为 82.2%; 在直接充放电测试中得到的最大放电储能密度为 $8.6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 放电时间(t_{90})为 185 ns, 显示出快速的放电性能。Meng 等^[83]通过构建多重相变(MPT)和高致密性的协同效应, 流延法制备的 $(\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04})(\text{Zr}_x\text{Sn}_{0.99-x}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_3$

反铁电陶瓷都有较大的极化响应和较高的击穿强度, 实现了高储能密度和功率密度。产生了 $13 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的优异可释放储能密度和 $324.8 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的超高功率密度以及 $1910.8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的巨电流密度。

2) AgNbO₃ 基反铁电材料

虽然 PZ 基反铁电材料研究比较多, 但铅存在着环境污染问题, 很多学者开始了对无铅反铁电材料的研究, 其中, 铌酸银(AgNbO_3)成为研究的热门体系, 并取得良好的储能性能^[84–98], 见表 1。 AgNbO_3 具有相变丰富、Curie 温度高、饱和极化大等特点, 是一种比较有前途的反铁电储能材料。但是, 该体系也具有明显的缺点: 易分解, 需在氧气气氛下进行烧结; 剩余极化值较大、电滞宽度较大, 认为是铁电与反铁电共存, 而导致铌酸银的储能效率较低。学者们一般通过 A 位掺杂半径较小的离子以降低容忍因子或者 B 位掺杂极性较低的离子来稳定反铁电相, 提高其储能效率, 增大击穿场强, 从而获得高的储能密度, 如图 10 所示^[89]。Tian 等^[84–85]进行了铌酸银相变的研究, 并开始了该体系中的储能密度研究, 为该体系储能性能研究奠定了基础。文献[86–88]在铌酸银储能方面做了大量工作^[86–88], 其中在 B 位掺极性较弱的 W 使得剩余极化 P_r 极大降低, 反铁电稳定性增强, 获得较大的储能密度。Han 等^[89]通过在 A 位和 B 位分别用 Sm^{3+} 和 Ta^{5+} 进行共掺, 显著提高了反铁电相的稳定性。 $(\text{Sm}_{0.02}\text{Ag}_{0.94})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3$ 陶瓷中, $280 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 场强下储能密度达到 $4.87 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 效率为 63.5%。Luo 等^[91]利用相界工程进行 $\text{AgNbO}_3\text{-AgTaO}_3$ 固溶, 构建 $\text{M}_2\text{-M}_3$ 相界形成弛豫型反铁电材料, 获得了 $6.3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的储能密度和 90% 的储能效率, 并且直接测试的储能密度在 $470 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下也可高达 $6.1 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 放电时间为 15 μs , 这为脉冲电子系统中的应用奠定了基础。Liu 等^[93]通过 Nd 和 Ta 共掺杂稳定了 AgNbO_3 的反铁电相, 使相变电场从 $150 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 增加到 $350 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, Nd 掺杂使 AFE/FIE 耦合的畴尺寸和关联长度减小, 导致电滞回线变细, 降低了漏电增大了击穿电场, 从而提高储能密度。 $\text{Ag}_{0.97}\text{Nd}_{0.01}\text{Ta}_{0.20}\text{Nb}_{0.80}\text{O}_3$ 在 $370 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 下的储能密度达 $6.5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 效率为 72%。Li 等^[98]通过向 AgNbO_3 中掺杂 La, 打断了长程反铁电有序, 使反铁电微米级畴转变为反铁电纳米畴, 实现了储能性能的优化。 $\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ ($x=0.08$) 在 $476 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 下获得 W_{rec} 为 $7.01 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 效率为 72%。

图 10 通过增强 AFE 相稳定性提高储能密度示意图^[89]Fig. 10 Schematic diagram of enhancing W_{rec} by increasing the stability of the AFE phase^[89]表 1 部分文献中 AgNbO_3 基反铁电陶瓷的储能性能Table 1 Energy-storage properties of AgNbO_3 -base antiferroelectric ceramics in some references

Composition	$E/(\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1})$	$W_{\text{rec}}/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\eta/\%$	Reference
AgNbO_3	175	2.1	40	84
$\text{Ag}_{0.94}\text{NbO}_{2.97}$	209	3.1	49	85
Mn-doped AgNbO_3	170	2.5	56	86
$\text{Ag}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$	230	4.2	69	87
W-modified AgNbO_3	190	3.3	51	88
$(\text{Sm}_{0.02}\text{Ag}_{0.94})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3$	280	4.87	63.5	89
$\text{Ag}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})\text{O}_3$ -1% Ag_2O	262	4.8	50	90
0.45AgNbO_3 - 0.55AgTaO_3	500	6.3	90	91
$\text{Ag}_{1-3x}\text{Sm}_x\text{NbO}_3$	290	4.5	63	92
$\text{Ag}_{0.97}\text{Nd}_{0.01}\text{Ta}_{0.20}\text{Nb}_{0.80}\text{O}_3$	370	6.5	72	93
$\text{Sm}_{0.03}\text{Ag}_{0.91}\text{NbO}_3$	290	5.2	68.5	94
0.99AN - 0.01BZN	220	4.6	57.9	95
$\text{Ag}_{0.88}\text{Gd}_{0.04}\text{NbO}_3$	290	4.5	65	96
$\text{Ag}_{0.97}\text{Nd}_{0.01}\text{NbO}_3$	420	4.6	62.5	97
$\text{Ag}_{0.76}\text{La}_{0.08}\text{NbO}_3$	476	7.01	77	98

3 多层陶瓷电容器

近年来,随着电子技术的快速发展,对高功率、快速充放电和低成本的储能设备提出了更高的要求,MLCC 由于其快速的充电/放电能力、高容量、高功率密度及卓越的机械和热稳定性能,被认为是

最有前途的储能元件之一。MLCC 由多个单层电介质电容器并联构成,主要包括电介质层、内电极和端电极三大部分^[99–101],图 11 为 MLCC 的结构设计示意图。MLCC 的储能性能主要通过电介质的组分优化、膜层厚度、层数控制、材料结构优化及流延工艺等方面进行提高。

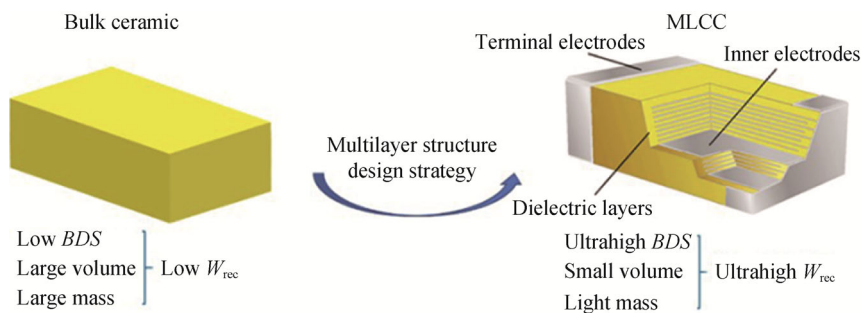


图 11 MLCC 结构设计示意图

Fig. 11 Structural design diagram of MLCC

关于 PbZrO_3 基 MLCC 的研究可追溯到 1972 年, Ian 等^[102]在 PbZrO_3 反铁电材料中掺杂 5~15% 玻璃, 制成可承受 1 000 V 直流或 750 V 交流电压 PbZrO_3 基 MLCC。该 MLCC 在 $390 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 W_{rec} 为 $2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。历经 30 多年, Tan 于 2006 年推出了用于脉冲功率系统的 MLCC, 其 W_{rec} 接近 $10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[103]。近年来, 国内学术界和产业界也致力于 MLCC 的开发, 相关工作起步虽晚, 但发展迅速。鸿远电子、风华高科、火炬电子、三环集团等国内生产企业在 MLCC 市场占有率在逐年增加, 整体趋势持续向好。5G 通信会加速 MLCC 向着高频化、低功耗、小体积的方向转型, 以满足未来各类电子系统对 MLCC 的需求。MLCC 的研究与制备将会有较大的发展空间, 其性能也会大幅度提升。MLCC 市场前景广阔, 给众多商家和科研工作站提供了足够多的机遇与挑战^[104]。

文献[20,105–106]在 MLCC 开发方面开展了一些工作, Liu 等^[105]报道了在 $560 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场下, $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})_{0.995}\text{O}_3$ MLCC 的储能密度及储能效率分别为 $12.6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 80%。而 Ca^{2+} 掺杂改性使晶粒细化和阳离子-O 键的键合效应增强, 同时提高了击穿强度和相位开关场, 从而使 $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})_{0.995}\text{O}_3$ MLCC 的储能性能得到优化, 在 $(\text{Pb}_{0.98-x}\text{La}_{0.02}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})_{0.995}\text{O}_3$ (PLCZS) 中实现了超高能量密度。在 $x=0.04$ 的 PLCZS MLCC 中, 于 $530 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的外加电场下, 获得可释放储能密度为 $14.3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$, 储能效率高达 86.1%^[106]。此外, Zhao 等在前期的基础上, 继续优化电介质材料组分, 获得储能性能更好的 MLCC。 $(\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.02}\text{Ca}_{0.06})(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.995}\text{O}_3$ MLCC 在 $760 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场下得到高达 $15.9 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的储能密度和 92% 的储能效率^[20], 如图 12a 和图 12b。

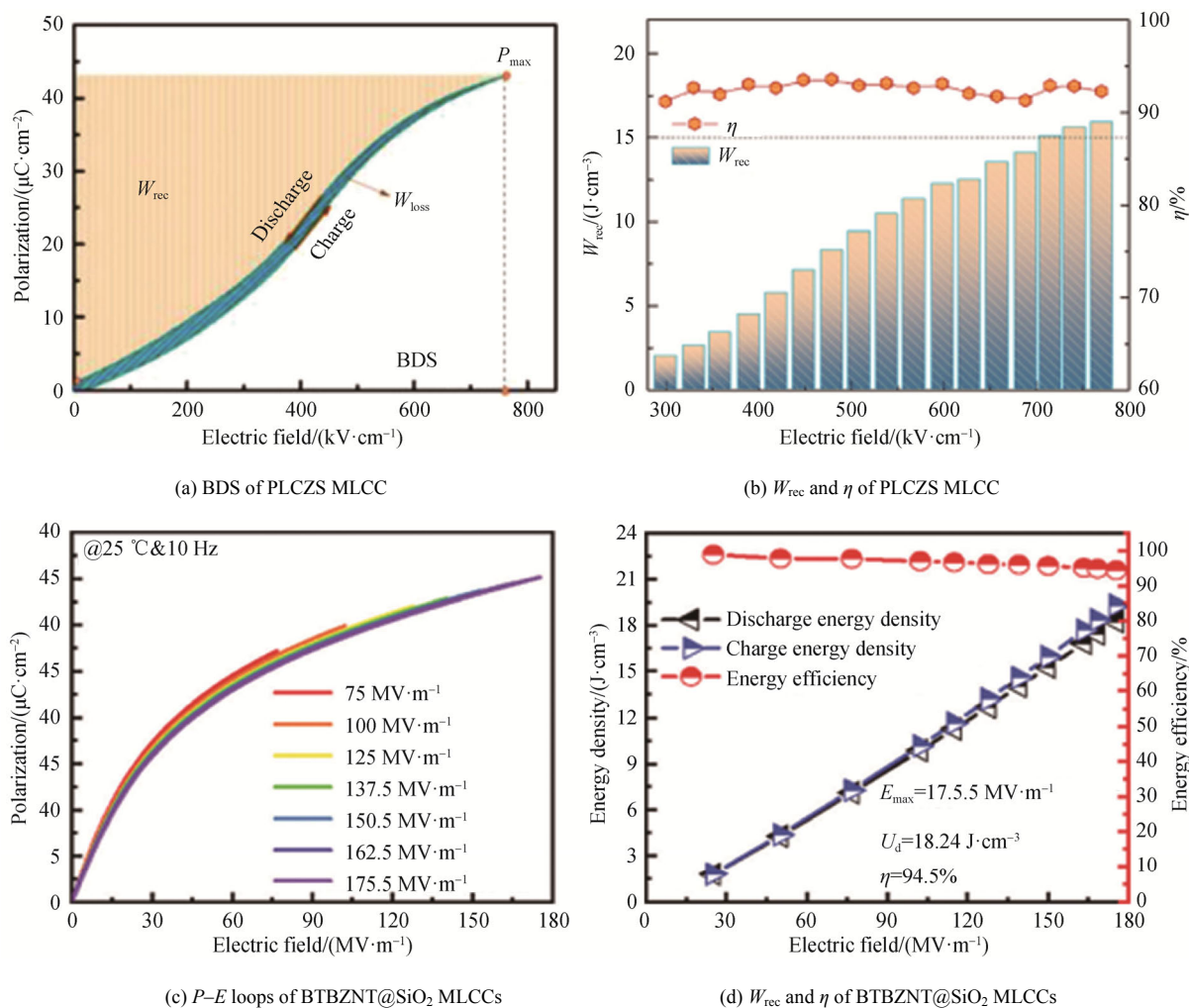


图 12 PLCZS MLCC^[20] 和 BTBZNT@SiO₂ MLCCs^[112] 的储能性能^[112]

Fig. 12 energy-storage properties of PLCZS MLCC^[20] and BTBZNT@SiO₂ MLCCs^[112]

随着环保意识的增强, 很多学者开始进行无铅体系 MLCC 的研究, 并取得了很多的研究成果^[107–116]。

Wang 等^[112]在 $\text{Nd}(\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ 掺杂的 BiFeO_3 - BaTiO_3 陶瓷多层膜 $((0.7-x)\text{BiFeO}_3-0.3\text{BaTiO}_3-x\text{Nd}$

($\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$)中形成核-壳结构, 尽管核层和壳层化学成分不同, 但晶粒是电均匀和绝缘的, 几乎没有导电芯的存在, 实现了电学均匀。 $x=0.08$ 的多层膜具有增强的击穿强度 $\text{BDS}>700\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和细长的电滞回线, 获得了超高的放电能量密度 $10.5\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和效率 87%。Zhao 等^[113]通过在弛豫铁电晶粒核-壳结构的 $0.87\text{BaTiO}_3\text{--}0.13\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})_{1/3})\text{O}_3\text{@SiO}_2$ 多层陶瓷电容器(MLCC)中进行从原子尺度到颗粒尺度到器件尺度的多尺度优化策略, 增加击穿场强并降低漏电流, 使其具有卓越的储能性能, 击穿场强可达 $175.5\text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$, 产生 $18.24\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的巨大的放电能量密度, 超过 94.5%的超高效率, 且具有优异的温度稳定性和循环稳定性, 如图 12c 和图 12d 所示。与无 SiO_2 涂层的 $0.87\text{BaTiO}_3\text{--}0.13\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})_{1/3})\text{O}_3$ MLCC 相比, 放电能量密度提高了 80%。多尺度优化策略应该是提高介质陶瓷多层电容器整体储能性能的通用方法。Li 等^[114]提出了一种通过控制晶粒取向来增加击穿电场, 从而提高多晶陶瓷储能密度的策略, 以使电场引起的应变显著降低, 从而使失效概率降低和击穿强度提高。作者制备了高质量的 $\langle 111 \rangle$ 织构 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ (NBT-SBT)陶瓷, 约为 $103\text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$, 与随机取向的相同组分陶瓷相比, 增强约 65%。 $\langle 111 \rangle$ 织构 NBT-SBT 多层陶瓷的可释放储能密度高达 $21.5\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 是目前所能得到的最高储能性能的介电陶瓷。

4 前景展望

本工作从材料组成、结构设计、制备工艺等多方面讨论了线性介电材料、弛豫型铁电材料、反铁电材料等无机材料形式的储能陶瓷、薄膜与 MLCC 的研究进展。除材料组成外, W_{rec} 还与样品厚度、制备和测试方法等因素密切相关。虽然线性介电材料具有较高的 ϵ_r 和击穿场强受到人们的关注, 但较低的饱和极化和 W_{rec} 可能使其不适合作为储能电容器。相比之下, 高 P_{max} 、低 P_r 的弛豫型铁电材料、反铁电材料比线性介电材料更容易获得高的 W_{rec} , 因此它们是相对理想的储能介质材料。无论陶瓷还是薄膜, 击穿场强都是影响 W_{rec} 上限的决定性因素。此外, 从材料到器件的发展还存在较大差距, 需要进一步努力解决。可从以下几方面开展探索:

1) 从环境保护和人类健康角度, 铅基电介质材料在实际应用中须加以控制, 探索和开发具有良好储能性能的无铅材料应受到越来越多的重视, 像

BNT 基、 AgNbO_3 基、BFO 基等。

2) 从科学研究角度, 电介质储能材料中仍有许多作用机理研究不够深入, 如玻璃陶瓷和薄膜中的界面效应等, 为优化材料的储能性能, 可在机理研究方面开展更多工作。

3) 从实际应用角度, 目前的研究主要集中在提高电介质的储能密度上, 而往往忽略了电介质的充放电速度、疲劳性能、稳定性等, 而这些参数对于电介质材料在电容器中的应用也非常重要, 那么在今后的研究中应加以考虑。

4) 从器件角度, 块体陶瓷的击穿强度较低、储能密度相对较低, 而薄膜材料由于厚度太小导致储存总能量较低。所以, 开发具有击穿强度高、储能性能好、稳定性好的 MLCC 是今后电介质材料研究的重要领域。

参考文献:

- [1] PANWAR N L, KAUSHIK S C, KOTHARI S. Role of renewable energy source in environmental protection: a review[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2011, 15(3): 1513–1524.
- [2] GUNEY M S, TEPE Y. Classification and assessment of energy storage systems[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2017, 75: 1187–1197.
- [3] GOODMAN J. Researching climate crisis and energy transitions: some issues for ethnography[J]. *Energy Res Soc Sci*, 2018, 45: 340–347.
- [4] DING F, YAKOBSON B I. Challenges in hydrogen adsorptions: from physisorption to chemisorption[J]. *Front Phys*, 2011, 6(2): 142–150.
- [5] YAO L Z, YANG B, CUI H F, et al. Challenges and progresses of energy storage technology and its application in power systems[J]. *J Mod Power Syst Clean Energy*, 2016, 4(4): 519–528.
- [6] ATSUSHI N. Capacitors: operating principles, current market and technical trends[J]. *J Powder Sources*, 1996, 60(2): 137–147.
- [7] HAO X H. A review on the dielectric materials for high energy storage application[J]. *J Adv Dielect*, 2013, 3(1): 1330001–1330014.
- [8] YAO L M, PAN Z B, LIU S H, et al. Significantly enhanced energy density in nanocomposite capacitors combining the TiO_2 nanorod array with poly(vinylidene fluoride)[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8(39): 26343–26351.
- [9] HOU C M, HUANG W C, ZHAO W B, et al. Ultrahigh energy density in SrTiO_3 film capacitors [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2017, 9(24): 20484–20490.
- [10] CHU B J, ZHOU X, REN K L, et al. A dielectric polymer with high electric energy and fast discharge speed[J]. *Science*, 2006, 313(5785): 334–336.
- [11] YANG L T, KONG X, LI F, et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 102: 72–108.
- [12] 杜金花, 李雍, 孙宁宁, 等. $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--}x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 无铅弛豫铁电陶瓷的介电、铁电和高储能行为[J]. *物理学报*, 2020, 69(12): 127703.

DU Jinhua, LI Yong, SUN Ningning, et al. *Acta Phys Sin (in Chinese)*, 2020, 69(12): 127703.

- [13] 杜红亮, 杨泽田, 高峰, 等. 无铅非线性介电储能陶瓷: 现状与挑战[J]. 无机材料学报, 2018, 33(10): 1046–1058.
- DU Hongling, YANG Zetian, GAO Feng, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2018, 33(10): 1046–1058.
- [14] HAO X H, ZHAI J W, KONG L B, et al. A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials[J]. Prog Mater Sci, 2014, 63: 1–57.
- [15] 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 Minzheng, JIANG Jianyong, SHEN Yang. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1249–1262.
- [16] CHANHAN A, PATEL S, VAISH R, et al. Anti-ferroelectric ceramics for high energy density capacitors[J]. Materials, 2015, 8(12): 8009–8031.
- [17] SUN N N, LI Y, ZHANG Q W, et al. Giant energy-storage density and high efficiency achieved in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ thick films with polar nanoregions[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(5): 10693–10703.
- [18] SUN N N, LI Y, LIU X H, et al. High energy-storage density under low electric field in lead-free relaxor ferroelectric film based on synergistic effect of multiple polar structures[J]. J Power Sources, 2020, 448: 227457.
- [19] 钟米昌, 路标, 邹艺轩, 等. 固相反应法制备高储能密度及高储能效率的弛豫型反铁电 PLZT 陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(6): 764–770.
- ZHONG Michang, LU Biao, ZHOU Yixuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(6): 764–770.
- [20] ZHAO Y, MENG X J, HAO X H. Synergistically achieving ultrahigh energy-storage density and efficiency in linear-like lead-based multilayer ceramic capacitor[J]. Scripta Materialia, 2021, 195: 113723.
- [21] SARJEANT W J, CLELLAND I W, PRICE R A. Capacitive component for powder electronics[J]. PIEEE, 2001, 89(6): 846–855.
- [22] PALNEEDI H, PEDDIGARI M, HWANG G, et al. High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(42): 1–33.
- [23] WANG D W, FAN Z M, ZHOU D, et al. Bismuth ferrite-based lead-free ceramics and multilayers with high recoverable energy density[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(9): 4133–4144.
- [24] 曾亦可, 刘梅冬, 王培英, 等. 铁电薄膜电滞回线测量研究[J]. 功能材料, 1998, 6: 600–603.
- ZENG Yike, LIU Dongmei, WANG Peiying, et al. J Funct Mater (in Chinese), 1998, 6: 600–603.
- [25] PAN H, ZENG Y, SHEN Y, et al. $\text{BiFeO}_3\text{--SrTiO}_3$ thin film as a new lead-free relaxor-ferroelectric capacitor with ultrahigh energy storage performance[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(12): 5920–5926.
- [26] SHEN B Z, LI Y, SUN N, et al. Enhanced energy-storage performance of an all-inorganic flexible bilayer-like antiferroelectric thin film via using electric field engineering[J]. Nanoscale, 2020, 12(16): 8958–8968.
- [27] CHEN X F, ZHANG H L, CAO F, et al. Charge-discharge properties of lead zirconate stannate titanate ceramics[J]. J Appl Phys, 2009, 106(3): 034105.
- [28] ZHANG H L, CHEN X F, CAO F, et al. Charge-discharge properties of an antiferroelectric ceramics capacitor under different electric fields[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(12): 4015–4017.
- [29] XU R, XU Z, FENG Y J, et al. Evaluation of discharge energy density of antiferroelectric ceramics for pulse capacitors[J]. Appl Phys Lett, 2016, 109(3): 8958–8968.
- [30] XU R, XU Z, FENG Y J, et al. Discharging and energy-releasing properties of $\text{Pb}_{0.90}\text{La}_{0.04}\text{Ba}_{0.04}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.85}\text{Ti}_{0.15}]\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics under different electric fields [J]. J Mater Sci: Mater in Electron, 2015, 27(3): 3071–3075.
- [31] ZHU L. Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics[J]. J Phys Chem Lett, 2014, 5(21): 3677–3687.
- [32] 刁春丽, 董乐, 杨毅, 等. 电介质储能薄膜的研究现状及提高储能密度的方法[J]. 材料导报, 2019, 33(23): 3921–3929.
- DIAO Chunli, DONG Le, YANG Yi, et al. Mater Rep (in Chinese), 2019, 33(23): 3921–3929.
- [33] 成宏卜, 欧阳俊, 张伟, 等. 高储能密度铁电薄膜电容器研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2019, 40(4): 256–264.
- CHENG Hongbu, OUYANG Jun, ZHANG Wei, et al. Adv Ceram (in Chinese), 2019, 40(4): 256–264.
- [34] ZHAO L, LIU Q, GAO J, et al. Lead-free antiferroelectric silver niobate tantalate with high energy storage performance[J]. Adv Mater, 2017, 29(31): 701824.
- [35] HAO X H, WANG Y, ZHANG L, et al. Composition-dependent dielectric and energy-storage properties of $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric thick films[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(16): 163903.
- [36] XIE J Y, YAO M W, GAO W B, et al. Significantly enhanced dielectric constant and energy density in $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite thin films[J]. J Alloy Comp, 2019, 772: 324–331.
- [37] SPAHR H, NOWAK C, HIRSCHBERG F, et al. Enhancement of the maximum energy density in atomic layer deposited oxide based thin film capacitors[J]. Appl Phys Lett, 2013, 103(4): 129–176.
- [38] PENG Y, YAO M W, YAO X. Interfacial origin of enhanced energy density in SrTiO_3 -based nanocomposite films[J]. Ceram Inter, 2018, 44(3): 3032–3039.
- [39] XIAO S Q, GAO W B, Yao M W, et al. High dielectric constant and energy density achieved in sandwich-structured SrTiO_3 nanocomposite thick films by interface modulation[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(3): 673–681.
- [40] LI M X, YAO M W, GAO W B, et al. Self-enhanced electrical performance and less defective electrode/film structure for Al_2O_3 capacitor via interfacial anodic oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2019, 313: 20–30.
- [41] WANG S J, TIAN J, LIU J R, et al. Ultrahigh energy storage density and instantaneous discharge power density in $\text{NaO--PbO--Na}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ glass-ceramics[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(46): 12608–12614.
- [42] CHEN K K, BAI H R, YAN F, et al. Achieving superior energy storage properties and ultrafast discharge speed in environment-friendly niobate-based glass ceramics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(3): 4236–4243.
- [43] 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]. J Mater Chem C, 2019, 7(48):

- 15118–15135.
- [44] JIANG T, CHEN K K, SHEN B, et al. Enhanced energy-storage density in sodium-barium-niobate based glass-ceramics realized by doping CaF_2 nucleating agent[J]. *J Mater Sci: Mater in Electron*, 2019, 30(16): 15277–15284.
- [45] LIU J H, WANG H T, SHEN B, et al. Significantly enhanced energy-storage density in the strontium barium niobate-based/titanate-based glass-ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 100(2): 506–510.
- [46] LIU J R, YANG K, ZHAI J W, et al. Effects of crystallization temperature on phase evolution and energy storage properties of $\text{BaO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass-ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(5): 2312–2317.
- [47] LIU Z G, TANG Z H, HU S C, et al. Excellent energy storage density and efficiency in lead-free Sm-doped $\text{BaTiO}_3\text{-Bi(Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{)}\text{O}_3$ ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(38): 13405–13414.
- [48] , B; Y, et al. Optimization the energy density and efficiency of BaTiO_3 -based ceramics for capacitor applications[J]. *Chem Eng J*, 2021, 409: 127375.
- [49] WANG H Y, CAO M H, TAO C, et al. Tuning the microstructure of $\text{BaTiO}_3\text{@FeO}$ core-shell nanoparticles with low temperatures sintering dense nanocrystalline ceramics for high energy storage capability and stability[J]. *J Alloy Comp*, 2021, 864: 158644.
- [50] WANG H Y, CAO M H, HUANG R, et al. Preparation of $\text{BaTiO}_3\text{@NiO}$ core-shell nanoparticles with antiferroelectric-like characteristic and high energy storage capability[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(7): 4129–4137.
- [51] ALKATHY M S, EIRAS J A, RAJU K C J. Energy storage enhancement and bandgap narrowing of lanthanum and sodium co-substituted BaTiO_3 ceramics[J]. *Ferroelectrics*, 2021, 570(1): 153–161.
- [52] 郝雪艳, 杜慧玲, 马翠英, 等. $\text{Bi(Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{)}\text{O}_3$ 增强 BaTiO_3 陶瓷弛豫铁电及储能性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(6): 855–862.
- XI Xueyan, DU Huiling, MA Cuiying, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(6): 855–862.
- [53] PAN H, MA J, MA J, et al. Giant energy density and high efficiency achieved in bismuth ferrite-based film capacitors *via* domain engineering[J]. *Nat Comm*, 2018, 9(1): 13–18.
- [54] PAN H, LI F, LIU Y, et al. Ultrahigh-energy density lead-free dielectric films *via* polymorphic nanodomain design[J]. *Science*, 2019, 365(6453): 578–582.
- [55] YA F, HOU R L, HAN W P, et al. Significantly enhanced energy storage performance in $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{BiFeO}_3$ sandwich-structured films through crystallinity regulation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20(34): 21917–21924.
- [56] LIU N T, LIANG R H, ZHOU Z Y, et al. Designing lead-free bismuth ferrite-based ceramics learning from relaxor ferroelectric behavior for simultaneous high energy density and efficiency under low electric field[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(38): 10211–10217.
- [57] WANG J H, SUN N N, LI Y, et al. Effects of Mn doping on dielectric properties and energy-storage performance of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thick films[J]. *Ceram Inter*, 2017, 43(10): 7804–7809.
- [58] YAN F, ZHOU X F, HE X, et al. Superior energy storage properties and excellent stability achieved in environment-friendly ferroelectrics *via* composition design strategy[J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 105012.
- [59] YAN F, HUANG K W, JIANG T, et al. Significantly enhanced energy storage density and efficiency of BNT-based perovskite ceramics *via* A-site defect engineering[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 30: 392–400.
- [60] YAN F, BAI H R, ZHOU X F, et al. Realizing superior energy storage properties in lead-free ceramics *via* macro-structure design strategy[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(23): 11656–11664.
- [61] QIAO X S, SHENG A H, WU D, et al. A novel multifunctional ceramic with photoluminescence and outstanding energy storage properties[J]. *Chem Eng J*, 2021, 408: 127368.
- [62] ZHANG M, YANG H B, DU L, et al. Giant energy storage efficiency and high recoverable energy storage density achieved in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-Bi(Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{)}\text{O}_3$ ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(26): 8777–8785.
- [63] YANG Z T, DU H L, QU S B, et al. Significantly enhanced energy storage density in transparent potassium-sodium niobate-based lead-free ceramics[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(36): 13778–13785.
- [64] YANG Z T, GAO F, DU H L, et al. Grain size engineered lead-free ceramics with both large energy storage density and ultrahigh mechanical properties[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 768–777.
- [65] CHEN B, TIAN Y, LU J B, et al. Ultrahigh storage density achieved with $(1-x)\text{KNN-xBZN}$ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(8): 2936–2944.
- [66] QIAO X S, ZHANG X S, WU D, et al. Influence of Bi nonstoichiometry on the energy storage properties of $0.93\text{KNN-0.07Bi}_x\text{MN}$ relaxor ferroelectrics[J]. *J Adv Dielectr*, 2019, 8(6): 1830006.
- [67] WANG X L, ZHANG L, HAO X H, et al. High energy-storage performance of $0.9\text{Pb(Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{)}\text{O}_3\text{-0.1PbTiO}_3$ relaxor ferroelectric thin films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Mater Res Bull*, 2015, 65: 73–79.
- [68] WANG C, SUN N N, LI Y, et al. Dielectric property and energy-storage performance of (100) -preferred $(1-x)\text{PbTiO}_3\text{-xBi(Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{)}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric thin films[J]. *J Alloy Comp*, 2019, 810: 151796.
- [69] WANG C, SUN N N, HAO X H. Dielectric property and energy-storage performance of $(1-x)\text{PbTiO}_3\text{-xBi(Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{)}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric thin films[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2020, 31(37): 2063–2072.
- [70] XIE Z K, PENG B, MENG S Q, et al. High-energy-storage density capacitors of $\text{Bi(Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{)}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ thin films with good temperature stability[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(7): 2061–2064.
- [71] CERQUEIRA M, NASAR R S, LEITE E R, et al. Sintering and characterization of PLZT (9/65/35)[J]. *Ceram Inter*, 2000, 26(3): 231–236.
- [72] SHEN B Z, LI Y, HAO X H. Multifunctional all-inorganic flexible capacitor for energy storage and electrocaloric refrigeration[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(37): 34117–34127.
- [73] HU G L, MA C H, WEI W, et al. Enhanced energy density with a wide thermal stability in epitaxial $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 109(19): 193904.
- [74] YE J M, WANG G S, ZHOU M X, 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.
- [75] KIM K D, LEE Y H, GWON T, et al. Scale-up and optimization of HfO_2 - ZrO_2 solid solution thin films for the electrostatic supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 390–399.
- [76] XIE J Y, YAO M W, GAO W B, et al. Ultrahigh breakdown strength and energy density in PLZST@PBSAZM antiferroelectric ceramics based on core-shell structure[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(4): 1050–1056.
- [77] HUANG J B, YAO M W, YAO X. High breakdown strength, energy density, and fast discharge times in PLZST films achieved by designed double-blocking structures[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(6): 5897–5904.
- [78] WANG H S, LIU Y C, YANG T Q, et al. Ultrahigh energy-storage density in antiferroelectric ceramics with field-induced multiphase transitions[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(7): 1807321.
- [79] HUANG K W, GE G L, YAN F, et al. Ultralow electrical hysteresis along with high energy storage density in lead-based antiferroelectric ceramics[J]. *Adv Electron Mater*, 2020, 6(4): 1901366.
- [80] GE G L, HUANG K W, WU S H, et al. Synergistic optimization of antiferroelectric ceramics with superior energy storage properties *via* phase structure engineering[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 35: 114–121.
- [81] LIU X H, LI Y, Hao X H. Ultra-high energy-storage density and fast discharge speed of $(\text{Pb}_{0.98-x}\text{La}_{0.02}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})_{0.995}\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics prepared *via* tape-casting method[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(19): 11858–11866.
- [82] MENG X J, ZHAO Y, LI Y, et al. Simultaneously achieving ultrahigh energy density and power density in PbZrO_3 -based antiferroelectric ceramics with field-induced multistage phase transition[J]. *J Alloy Comp*, 2021, 868: 159149.
- [83] MENG X J, ZHAO Y, LI Y, et al. Systematical investigation on energy storage behavior of PLZST antiferroelectric ceramics by composition optimizing[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(5): 2170–2180.
- [84] TIAN Y, JIN L, ZHANG H F, et al. High energy density in silver niobate ceramics[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(44): 17279–17287.
- [85] LI J, TIAN Y, LAN Y, et al. Silver deficiency effect on dielectric properties and energy storage performance of AgNbO_3 ceramics[J]. *Ceram Inter*, 2021, 47(18): 26178–26184.
- [86] ZHAO L, LIU Q, ZHANG S J, et al. Lead-free AgNbO_3 anti-ferroelectric ceramics with an enhanced energy storage performance using MnO_2 modification[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(36): 8380–8384.
- [87] ZHAO L, LIU Q, GAO J, et al. Lead-free antiferroelectric silver niobate tantalate with high energy storage performance[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(31): 1701824.
- [88] ZHAO L, GAO J, LIU Q, et al. Silver Niobate lead-free antiferroelectric ceramics: enhancing energy storage density by *B*-site doping[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(1): 819–826.
- [89] HAN K, LUO N N, MAO S F, et al. Ultrahigh energy-storage density in *A*-/*B*-site co-doped AgNbO_3 lead-free antiferroelectric ceramics: insight into the origin of antiferroelectricity[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(46): 26293–26301.
- [90] LUO N N, TANG X Y, HAN K, et al. Silver stoichiometry engineering: an alternative way to improve energy storage density of AgNbO_3 -based antiferroelectric ceramics[J]. *J Mater Res*, 2021, 36(5): 1067–1075.
- [91] LUO N N, HAN K, CABRAL M J, et al. Constructing phase boundary in AgNbO_3 antiferroelectrics: pathway simultaneously achieving high energy density and efficiency[J]. *Nat Comm*, 2020, 11(1): 4824.
- [92] GAO J, LIU Q, DONG J F, et al. Local structure heterogeneity in Sm-doped AgNbO_3 for improved energy-storage performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(5): 6097–6104.
- [93] LU Z L, BAO W C, WANG G, et al. Mechanism of enhanced energy storage density in AgNbO_3 -based lead-free antiferroelectrics[J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105423.
- [94] LUO N N, HAN K, ZHUO F P, et al. Aliovalent A-site engineered AgNbO_3 lead-free antiferroelectric ceramics toward superior energy storage density[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(23): 14118–14128.
- [95] YAN Z N, ZHANG D, ZHOU X F, et al. Silver niobate based lead-free ceramics with high energy storage density[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(17): 10702–10711.
- [96] LI S, NIE H C, WANG G S, et al. Significantly enhanced energy storage performance of rare-earth-modified silver niobate lead-free antiferroelectric ceramics *via* local chemical pressure tailoring[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(6): 1551–1560.
- [97] SHI P, WANG X J, LOU X J, et al. Significantly enhanced energy storage properties of Nd^{3+} doped AgNbO_3 lead-free antiferroelectric ceramics[J]. *J Alloy Comp*, 2021, 877: 160162.
- [98] LI S, HU T F, NIE H C, Giant energy density and high efficiency achieved in silver niobate-based lead-free antiferroelectric ceramic capacitors *via* domain engineering[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 34: 417–426.
- [99] 冯玉军, 徐卓, 郑曙光, 等. 反铁电爆电换能电源研究[J]. 西安交通大学学报, 2002, 36(6): 584–587.
- FENG Yujun, XU Zhuo, ZHENG Shuguang, et al. *J Xi'an Jiaotong University (in Chinese)*, 2002, 36(6): 584–587.
- [100] 方佩敏. 贴片式多层陶瓷电容器简介[J]. 世界电子元器件, 2006, (1): 22–24.
- FANG Peimin. *Global Electronics China (in Chinese)*, 2006, (1): 22–24.
- [101] WANG G, LU Z, LI Y, et al. Electroceramics for high-energy density capacitors: current status and future perspectives[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(10): 6124–6172.
- [102] IAN B. Energy storage capacitor. US, US3638084 A[P]. 1972.
- [103] TAN Q, IRWIN P, CAO Y. Advanced dielectrics for capacitors[J]. *IEEE Trans Fund Mater*, 2006, 126(11): 1153–1159.
- [104] 纪绪宝, 霍永辉. MLCC 在 5G 领域的应用及发展趋势[J]. 电子元器件与信息技术, 2020, 4(8): 5–6.
- Ji Xubao, HUO Yonghui. *Electr Compon Inform Technol (in Chinese)*, 2020, 4(8): 5–6.
- [105] LIU X H, LI Y, SUN N N, et al. High energy-storage performance of PLZS antiferroelectric multilayer ceramic capacitors[J]. *Inorg Chem Front*, 2020, 7(3): 756–764.
- [106] LIU X H, ZHAO Y, SUN N N, et al. Ultra-high energy density induced

- by diversified enhancement effects in $(\text{Pb}_{0.98-x}\text{La}_{0.02}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})_{0.995}\text{O}_3$ antiferroelectric multilayer ceramic capacitors[J]. Chem Eng J, 2021, 417: 128032.
- [107] LI W B, ZHOU D, XU R, et al. BaTiO_3 - $\text{Bi}(\text{Li}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, lead-free ceramics, and multilayers with high energy storage density and efficiency[J]. ACS Appl Energy Mater, 2018, 1(9): 5016–5023.
- [108] CAI Z M, ZHU C Q, WANG H X, et al. High-temperature lead-free multilayer ceramic capacitors with ultrahigh energy density and efficiency fabricated *via* two-step sintering[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(24): 14575–14582.
- [109] CAI Z M, ZHAO P Y, CHEN L L, et al. Significantly enhanced dielectric breakdown strength and energy density of multilayer ceramic capacitors with high efficiency by electrodes structure design[J]. Appl Phys Lett, 2019, 115(2): 023901.
- [110] KUMAR N, IONIN A, ANSELL T, et al. Multilayer ceramic capacitors based on relaxor BaTiO_3 - $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ for temperature stable and high energy density capacitor applications[J]. Appl Phys Lett, 2015, 106(25): 252901.
- [111] LI J L, LI F, XU Z, et al. Multilayer lead-free ceramic capacitors with ultrahigh energy density and efficiency[J]. Adv Mater, 2018, 30(32): 1802155.
- [112] WANG G, LI J L, ZHANG X, et al. Ultrahigh energy storage density lead-free multilayers by controlled electrical homogeneity[J]. Energ Environ Sci, 2019, 12(2): 582–588.
- [113] ZHAO P Y, CAI Z M, CHEN L L, et al. Ultra-high energy storage performance in lead-free multilayer ceramic capacitors *via* a multiscale optimization strategy[J]. Energ Environ Sci, 2020, 13(12): 4882–4890.
- [114] LI J L, SHEN Z H, CHEN X H, et al. Grain-orientation-engineered multilayer ceramic capacitors for energy storage applications[J]. Nat Mater, 2020, 19(9): 1–7.
- [115] ZHU L F, ZHAO L, YAN Y K, et al. Composition and strain engineered AgNbO_3 -based multilayer capacitors for ultra-high energy storage capacity[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(7): 9655–9664.
- [116] WANG G, LU Z L, YANG H J, et al. Fatigue resistant lead-free multilayer ceramic capacitors with ultrahigh energy density[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(22): 11414–11423.