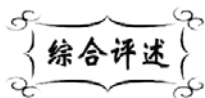


中图分类号: TM221
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 04-0247-19
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2018.07.004



储能用无铅铁电陶瓷介质材料研究进展

张光祖¹, 赵阳阳², 许积文², 姜胜林¹

¹ 华中科技大学 光学与电子信息学院, 武汉 430074

² 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004

摘要: 铁电体特有的自发极化效应使其成为储能功率电容器的重要介电材料之一。铁电陶瓷的高温稳定性优于铁电聚合物, 被大量用于电介质储能。整体而言, 铅基铁电材料的性能优于无铅铁电材料, 但大量铅元素的使用会严重危害环境和人体健康。因此, 具有高性能的无铅铁电材料的研究和使用对人类健康和环境保护具有重要意义。本文从储能用无铅铁电陶瓷块体和薄膜材料两方面出发, 综述了近年来国内外学者在无铅储能铁电陶瓷方面的研究进展, 并对无铅铁电陶瓷在电介质储能领域的发展进行了展望。

关键词: 无铅; 铁电陶瓷; 储能; 块体陶瓷; 陶瓷薄膜

Research Progress of Lead-Free Ferroelectric Ceramics for Energy Storage

ZHANG Guang-Zu¹, ZHAO Yang-Yang², XU Ji-Wen², JIANG Sheng-Lin¹

¹ School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

² School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China

Abstract: The unique spontaneous polarizability makes ferroelectric materials one of the most promising candidate for energy storage capacitors. The high-temperature stability of ferroelectric ceramics is superior to their polymer counterpart, which has been widely used for energy storage dielectrics. As known to us, the ferroelectricity of the lead-containing ferroelectric materials outperform the lead-free ones in general. However, lead is a toxic element to human bodies and the environment. Therefore, researching high-performance energy storage lead-free ferroelectric materials is of great importance for human health and environment protection. In this review, the

收稿日期: 2018-07-11

基金项目: 湖北省自然科学基金(2018CFB427); 国家自然科学基金(11664006); 广西自然科学基金(2016GXNSFAA380069)。

第一作者: 张光祖 (1984-), 男, 湖北武汉人, 副教授。E-mail: zhanggz@hust.edu.cn。

通讯作者: 赵阳阳 (1990-), 女, 河南郑州人, 硕士研究生。E-mail: 421194651@qq.com。

research progress of lead-free ferroelectric ceramics, including bulks and films, for dielectric energy storage has been summarized, and opportunities for the future development of lead-free ferroelectrics for energy storage application has been discussed.

Keywords: Lead-free; Ferroelectric ceramics; Energy storage; Bulk ceramics; Ceramic thin film

1746年,荷兰科学家 Pieter van Musschenbroek 发明了世界上最原始形式的电容器储能装置——莱顿瓶。莱顿瓶是一个玻璃容器,内外包覆着金属箔作为极板,瓶中插入一根金属导电棒,上端为球形电极,下端连接容器内侧金属箔,这就构成了以玻璃瓶为电介质的电容器^[1]。1752年,富兰克林著名的“费城实验”肯定了“起储电作用的是瓶子本身”。后来人们发现,只要两个金属板中间隔一层绝缘体就可以制成电容器,而并不一定要制造莱顿瓶一样的装置,自此拉开了电容器介质材料的研究序幕。而后,储能电容器介质材料又经历了从“油”到“水”,再到固态电介质的数次重大突破。

在不同类型的电容器中,大功率介质储能电容器具有充放电速度快的特点,被广泛应用于军事(为电磁枪炮、飞机弹射系统提供电能)、民用(电动汽车逆变器等)和科学研究(粒子加速器的驱动等)等领域,其性能进一步优化的关键在于储能能量密度和效率的提高、电能损耗的降低和温度稳定性的改善。铁电体(尤其是铁电陶瓷)具有较高的极化率和介电常数,储能能力较强,是大功率储能电容器的重要电介质材料,相关研究备受关注。

$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) 作为陶瓷基储能电介质材料的典型代表,存在独特的外场诱导反铁电相到铁电相的相变行为,相变过程伴随着巨大的能量存储与释放。针对这一特性,国内外学者自 20 世纪 50 年代便开始就对 PZT 储能陶瓷开展了大量的研究,并在此基础上对 PZT 陶瓷的 A 位和 B 位分别掺杂或对其进行二元、三元固溶等,不但调控了 PZT 的晶体结构,还利用不同的制备方法制备出了一系列具有应用价值的块体及薄膜铁电储能材料。例如,采用传统固相烧结法制备得到的 $(\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_x\text{Sn}_{0.95-x}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 块体反铁电陶瓷在 70 kV/cm 的电场下获得的有效储能密度为 $1.4\text{J}/\text{cm}^3$ ^[2]。采用放电等离子烧结技术 (SPS) 制备的 $(\text{Pb}_{0.858}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.008})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ — $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 块体反铁电陶瓷,相比于传统固相烧结技术,其储能密度从 $1.75\text{J}/\text{cm}^3$ 提高至 $6.4\text{J}/\text{cm}^3$ ^[3]。此外, $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_x\text{Sn}_{0.945-x}\text{Ti}_{0.055})\text{O}_3$ ^[4]、 $(\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3+x\text{mol}\%$ Y^[5]、 $\text{Pb}_{0.94-x}\text{La}_{0.04}\text{Sr}_x[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.84}\text{Ti}_{0.16}]\text{O}_3$ ^[6] 等 Pb 基块体反铁电陶瓷,储能密度约为 $1.52\text{J}/\text{cm}^3 \sim 4.38\text{J}/\text{cm}^3$ 。

陶瓷薄膜与块体陶瓷相比,因其厚度大幅降低,在低电压下即可获得较大外加电场,具有抗击穿场强高等优点,在储能密度及其应用方面更占有优势。采用凝胶-溶胶方法制备的 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ 陶瓷薄膜的储能密度达到 $11.7\text{J}/\text{cm}^3$ ^[7]; 同样方法制备的 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 双层异质结薄膜在 5711 kV/cm 电场下的储能密度和储能效率分别达到 $63.7\text{J}/\text{cm}^3$ 和 81.3%^[8]; 采用化学液相沉积法在镍基板上沉积的 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 铁电薄膜能量密度约为 $46\text{J}/\text{cm}^3$ ^[9]。

由此可见, Pb 基铁电陶瓷无论是块体还是薄膜材料都具有良好的储能性能,部分材料已被工业生产。但是, PZT 基陶瓷中 PbO (或 Pb_3O_4) 的强毒性以及在烧结过程中的高挥发性使得铅基陶瓷在制备、使用及废弃后处理过程中对人体和生态环境造成严重危害。为了保持人类社会和生态环境的协调发展,近年来,国内外学者将研究重点转向了无铅储能铁电陶瓷介质材料。基于传统固相烧结技术开发的 BaTiO_3 (BT)基和 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) 基铁电陶瓷块体 $(0.67-x)\text{BiFeO}_3-0.33\text{BaTiO}_3-x\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ^[10]、 $0.7\text{BaTiO}_3-0.3\text{BiScO}_3$ ^[11]、 $0.94\text{Bi}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5-x}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ ^[12]、

[(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}][La_{1-x}Zr_xTiO₃]^[13] 等储能密度约在 1.66 J/cm³ ~2.3 J/cm³ 范围内。目前传统固相烧结技术制备工艺已十分成熟, 操作简单, 样品均匀、重复性好。

与 Pb 基陶瓷类似, 无铅储能陶瓷薄膜近年来也一直备受关注, 纯 BNT 铁电薄膜储能密度已达 12.4 J/cm³ [14]; 经过改性的三元体系 0.9(0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06BaTiO₃)-0.1NaNbO₃ 铁电陶瓷薄膜储能密度和储能效率分别达到 32 J/cm³ 和 90% [15], 其储能性能已可与部分铅基储能陶瓷及薄膜材料相媲美。

本文主要从储能用无铅铁电陶瓷块体和薄膜两方面出发, 阐述近年来国内外学者在储能用无铅铁电陶瓷方面取得的研究进展, 并对无铅铁电陶瓷在电介质储能领域的发展进行了展望。

1 电储能性能表征

储能密度是衡量电容器电介质性能的最重要物理参数, 定义为单位体积电介质材料所容纳的电能, 单位为 J/cm³。

在强度为 E 的电场作用下, 电位移 D 的微小变化量 dD 引起的能量密度改变为 $E dD$, 则储能密度 J 可用式 (1) 表示:

$$J = \int_0^{D_{\max}} E dD \quad (1)$$

式中 D_{\max} 为饱和场强下的电位移。

根据介电常数的定义 $\varepsilon = dD/dE$ 以及 ε_r 与 ε_0 的关系 $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$, 储能密度又可表示为:

$$J = \int_0^{E_{\max}} \varepsilon_0 \varepsilon_r E dE \quad (2)$$

式中, ε_r 为相对介电常数 (如无特殊说明, 本文中提到的介电常数均为相对介电常数); ε_0 为真空介电常数, 其值为 8.85×10^{-12} F/m; E_{\max} 为最大电场强度。

对线性电介质而言, 介电常数 ε 与电场无关, 储能密度可以由式 (2) 直接积分得到:

$$J = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_{\max}^2 \quad (3)$$

而对于铁电体和反铁电体, 介电常数的大小依赖于外加电场, 即介电常数与外加电场呈非线性关系。这些材料由于极化强度 P 非常大, 电位移 D 近似等于极化率, 即 $D \approx P$, 因此式 (1) 可表示为:

$$J = \int_0^{P_{\max}} E dP \quad (4)$$

式中 P 为极化强度; P_{\max} 为饱和极化值。

显然, 储能密度的大小等于 P - E 曲线上 P 轴与曲线所围的面积。因此, 在铁电体储能介质材料研究中, 通常采用电滞回线对 P 轴的积分来表示储能密度的大小。如图 1 所示, 当外加电场强度超过矫顽电场强度时, 材料开始储能, 由于铁电体材料存在电滞效应和剩余极化 P_r , 储存在材料中的电能并不能完全释放, 有效储能密度应去掉能量损失部分 (电滞回线闭合部分) J_2 , 可释放的电能为图中 J_1 部分阴影面积, 而 J_1 与 $(J_1 + J_2)$ 的比值即为储能效率 η :

$$\eta = \frac{J_1}{J_1 + J_2} \times 100\% \quad (5)$$

储能效率是衡量电介质材料储能能力的又一重要参数。为获得较高的储能密度, 陶瓷储能电介质必须具有较高的介电常数和极化率、较大的抗击穿强度和较低的剩余极化值和电滞效应。

2 无铅储能铁电陶瓷块体

2.1 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ 基陶瓷

Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) 是由 Smoleskii 等人^[16]于 1960 年合成出来的一种 A 位复合的 ABO₃ 型铁电体。BNT 具有钙钛矿结构, 居里温度约为 320°C, 介电常数约为 240~320, 热释电性能良好, 有较强的饱和极化, 近年来成为储能陶瓷的研究热点体系之一。但是, BNT 陶瓷同时也具有较高的剩余极化 (P_r 约为 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 和矫顽场 (E_c 约为 73 kV/cm), 有效储能密度和效率较低。

与 PZT 系陶瓷类似, BNT 陶瓷的改性主要集中在引入其他结构的铁电体进行二元或三元固溶, 并在此基础上对其 A 位和/或 B 位进行掺杂改性。

在 BNT 基二元材料体系的研究中, KNbO₃^[17] 与 BNT 进行固溶能有效改善 BNT 基陶瓷的储能性能。KNbO₃ 的加入使 BNT 基陶瓷长程有序的电畴结构遭到破坏, 电滞回线由矩形变为细长形, 剩余极化和矫顽场显著降低, 当 KNbO₃ 含量为 10 mol% 时获得最大储能密度 1.17 J/cm³。SrTiO₃^[18] 和 Sr_{0.85}Bi_{0.1}TiO₃^[19] 的引入也能使 BNT 陶瓷储能密度得到提高。在 BNT 中引入 BaTiO₃ (BT) 可在一定范围内 (BaTiO₃ 含量 6 mol% ~ 8 mol%) 形成三方相和四方相共存的准同型相界 (Morphotropic Phase Boundary, MPB)^[20]。一般认为, 落入准同型相界范围内的材料组分能展现出优良的电学性能, 介电常数等出现极大值, 有利于储能密度的提高。但 BNT-BT 陶瓷依然存在较大的剩余极化和矫顽场, 其储能性能的提升并不明显。通过引入 Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ (BKT) 得到的二元 (1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-xBi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ (BNT-xBKT, 16 mol% ≤ x ≤ 20 mol%) 陶瓷也有类似的电学特征^[21]。研究表明, 对 MPB 范围内的 BNT-BT 和 BNT-BKT 陶瓷进行掺杂可有效降低其剩余极化强度和矫顽场, 如用 La³⁺ 对 BNT-BT 进行 A 位掺杂得到的 [(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}]_{1-x}La_xTiO₃ 陶瓷, 当 La³⁺ 掺杂量为 5 mol% 时, P_r 下降至 3.19 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 储能密度提高至 1.66 J/cm³^[13]; 而用 La³⁺、Zr⁴⁺ 对 0.93BNT-0.07BT 同时进行 A、B 位共掺杂所得到的 [(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.93}Ba_{0.07}]_{1-x}La_xTi_{1-y}Zr_yO₃ 陶瓷 (4 mol% La³⁺, 1 mol% Zr⁴⁺) 最大储能密度为 1.21 J/cm³^[22]。另外, 还有 Al³⁺ 掺杂的 (Na_{0.42}Bi_{0.44}Al_{0.06}Ba_{0.08})TiO₃ 陶瓷^[23], La³⁺、Li⁺、Zr⁴⁺ 多种离子共同掺杂的 (1-x)Bi_{0.48}La_{0.02}Na_{0.48}Li_{0.02}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O₃-xNa_{0.73}Bi_{0.09}NbO₃^[24] 陶瓷等都是通过对 BNT 基陶瓷二元体系进行掺杂提高了 BNT 基陶瓷的储能密度, 如图 2 所示。

对 BNT-BT、BNT-BKT 陶瓷进行复合离子掺杂也是改善其储能密度的有效途径。研究表明, (Al_{0.5}Nb_{0.5})⁴⁺ 复合离子掺杂制备的 Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_xO₃ 陶瓷使 BNT-BKT 基陶瓷平均抗击穿场强从 83.7 kV/cm 提高到 116.1 kV/cm, 储能密度提高至 1.41 J/cm³^[25]。复合离子掺杂由于价态不同引起 BNT-BKT 陶瓷产生氧空位和阳离子空位, 为了保持电中性, 不同离子相互补偿, 进而使抗击穿场强得到提高。其他复合离子如 (Mg_{1/3}Nb_{2/3})⁴⁺^[26]、(Al_{0.5}Sb_{0.5})⁴⁺^[27] 等掺杂也有类似的效果。

许多学者在二元体系基础上研究了三元体系 BNT 基陶瓷的储能性能并取得了突破。如 SrTiO₃ 与 BNT-BKT 固溶得到 (1-x)(0.80Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-0.20Bi_{1/2}K_{1/2}TiO₃)-xSrTiO₃ (BNT-BKT-100xST) 陶

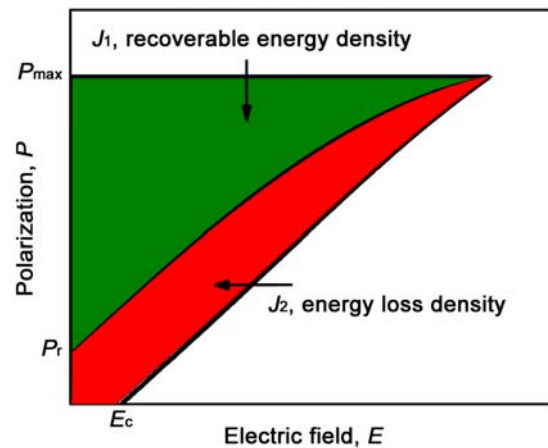


图 1 储能密度计算示意图
Figure 1 Diagram of the energy storage density calculation

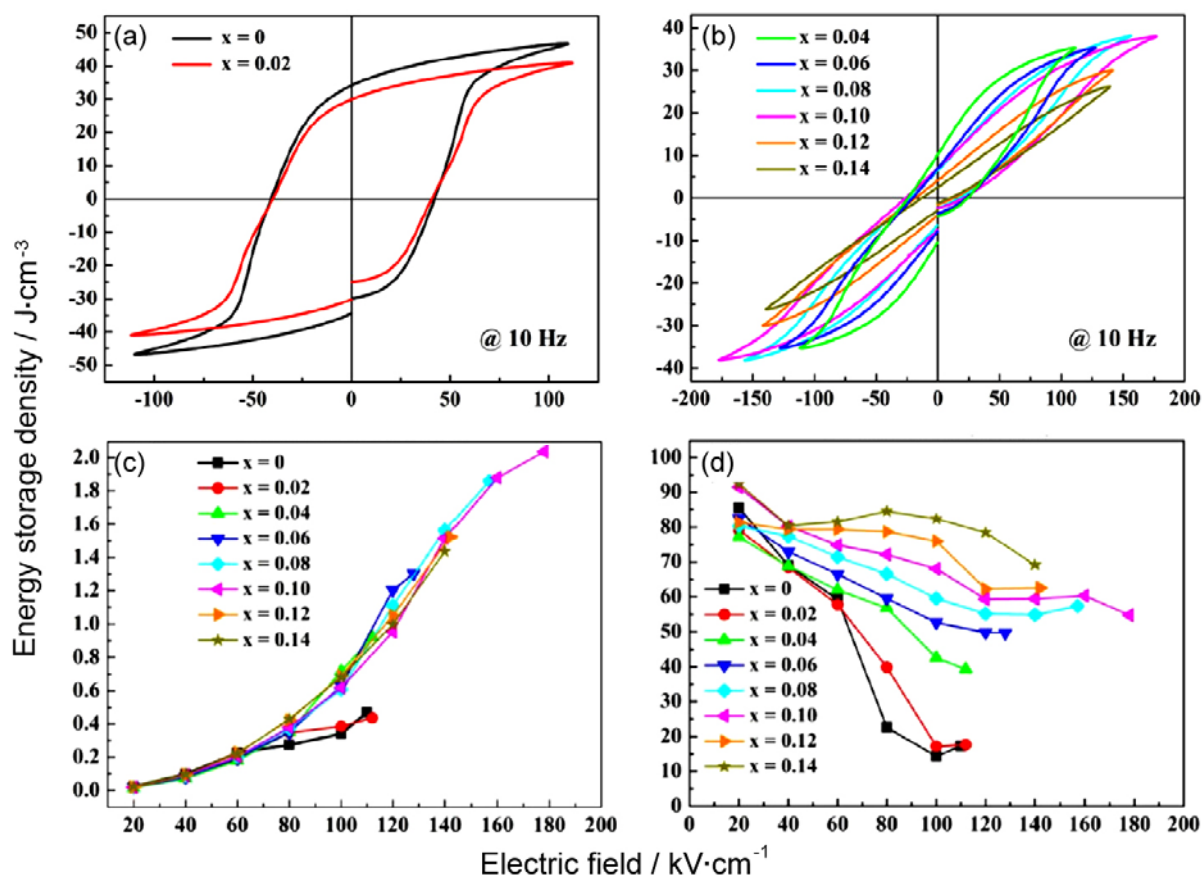


图 2 $(1-x)\text{Bi}_{0.48}\text{La}_{0.02}\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3-x\text{Na}_{0.73}\text{Bi}_{0.09}\text{NbO}_3$ $(1-x)\text{LLBNZT}-x\text{NBN}$ 体系陶瓷的 $P-E$ 曲线图: (a) $x=0 \sim 0.02$, (b) $x=0.04 \sim 0.14$; $(1-x)\text{LLBNZT}-x\text{NBN}$ 体系陶瓷的 (c) 储能密度和 (d) 储能效率随电场变化曲线图^[24]

Figure 2 $P-E$ loops of the $(1-x)\text{Bi}_{0.48}\text{La}_{0.02}\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3-x\text{Na}_{0.73}\text{Bi}_{0.09}\text{NbO}_3$ $(1-x)\text{LLBNZT}-x\text{NBN}$ ceramics: (a) $x=0 \sim 0.02$, (b) $x=0.04 \sim 0.14$; (c) Energy storage density and (d) energy storage efficiency as a function of electric field for the $(1-x)\text{LLBNZT}-x\text{NBN}$ ceramics^[24]

瓷, 随着 SrTiO_3 含量增加, $\text{BNT}-\text{BKT}-100x\text{ST}$ 陶瓷的晶粒尺寸先减小后增大, 进而影响其抗击穿场强。研究表明, 适当的晶粒尺寸有助于提高材料的击穿强度。当 SrTiO_3 含量为 25 mol% 时, 材料的储能密度为 0.97 J/cm^3 ^[28]。使用两步烧结法工艺制备得到的 $\text{BNT}-\text{BKT}-x\text{BA}$ 陶瓷, BiAlO_3 的加入破坏了 $\text{BNT}-\text{BKT}$ 的长程有序电畴结构, 使其从四方铁电相转变为伪立方反铁电相, 在 105 kV/cm 电场作用下, 储能密度为 1.15 J/cm^3 , 储能效率为 73.2%, 并在 $25^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 温度范围内展现出良好的温度稳定性^[29]。此外, $0.89\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3-0.05\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ^[30] 和 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3-\text{BiFeO}_3$ ^[31] 等三元体系陶瓷均使 BNT 基陶瓷的储能密度得到提高, 为 BNT 基陶瓷在储能电容器中的实际应用奠定了坚实基础。

2.2 SrTiO_3 基陶瓷

SrTiO_3 具有立方钙钛矿型晶体结构, 室温下介电常数约为 250, 在居里温度处的介电常数约为 2000。但其居里温度为 -250°C , 因此在室温下为顺电相, 通常把它当作线性电介质来讨论。由于 SrTiO_3 具有良好的温度和频率稳定性, 且介电损耗较低 (约为 10^{-3} 级别)、抗击穿强度高 ($100 \text{ kV/cm} \sim 300 \text{ kV/cm}$) 等, 适合用作储能介质材料的研究。但 SrTiO_3 陶瓷的缺陷浓度较高, 导致其储能密度较低。

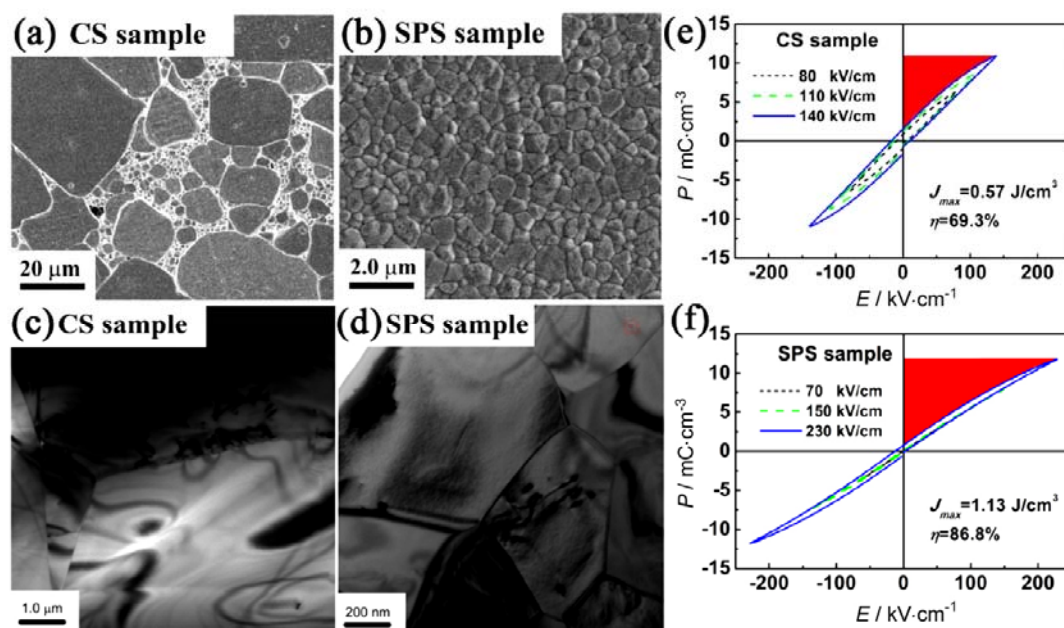


图 3 传统烧结法和等离子烧结法分别制备的 $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 陶瓷的 (a,c) SEM 照片、(b,d) TEM 照片以及 (e,f) P - E 曲线^[32]

Figure 3 (a,c) SEM micrographs, (b,d) TEM micrographs and (e,f) P - E loops for $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ ceramics prepared by conventional sintering and SPS, respectively^[32]

SrTiO_3 陶瓷的改性可以通过等价离子掺杂的方式来实现, 如 A 位的 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子等和 B 位的 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 离子等, 其中 Ba^{2+} 离子掺杂是研究最多的。由于 BaTiO_3 和 SrTiO_3 均为钙钛矿结构, 且 Ba^{2+} (1.61Å) 和 Sr^{2+} (1.44Å) 的离子半径相近, 可以形成任意比例的 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) 连续固溶体。完全固溶的 BST 陶瓷仍具有钙钛矿结构, 并且兼具了 BaTiO_3 的高介电性、高极化强度和 SrTiO_3 的低介电损耗、高温稳定性等优异介电性能。通过调节 Ba/Sr 比例, 可以在较宽温度范围内调节其居里温度并优化其介电性能。 $x = 0.2 \sim 0.4$ 范围内的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 陶瓷因具有相对较大的储能密度而被研究得最为广泛。如 $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 陶瓷, 不同烧结方法对其微观结构和储能性能有较大影响。研究表明: 相比于传统固相烧结法, 放电等离子烧结法制备出的 BST 陶瓷更加致密, 晶粒尺寸更小, 且气孔率和缺陷都明显减少, 其抗击穿强度可从 140 kV/cm 提高至 230 kV/cm, 储能密度可从 0.57 J/cm^3 提高至 1.13 J/cm^3 , 如图 3 所示^[32]。在 SPS 制备方法的基础上, 继续在 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 陶瓷中添加 5 mol% MgO , 制备出的陶瓷储能密度可进一步提高至 1.50 J/cm^3 ^[33]。等价离子 Ca^{2+} 的添加也可显著提高 SrTiO_3 陶瓷的储能密度, 其在 333 kV/cm 电场下的储能密度达到 1.95 J/cm^3 ^[34]。由此可见, 烧结方法的选择和等价离子掺杂是改善 SrTiO_3 陶瓷储能性能的有效途径。

玻璃相的添加通常可以带来烧结温度的降低和耐击穿电场的增大。在 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 陶瓷中添加 $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃可以使 BST 陶瓷的晶粒尺寸减小、气孔率降低, 抗击穿场强得到提高, 但同时剩余极化强度也因为玻璃相对陶瓷相的稀释作用及晶粒尺寸的减小而显著下降, 饱和极化强度也略有降低。当 BST 陶瓷中 $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃相添加量为 5 mol% 时, 储能密度为 0.89 J/cm^3 ^[35]。 $65\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{SiO}_2$ (BBS) 玻璃也可使 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 陶瓷的储能密度得到提高。当测试电场从 40 kV/cm 增加至 279 kV/cm 时, BST-9mol%BBS 饱和极化强度从 $3.93 \mu\text{C/cm}^2$ 增加至 $17.99 \mu\text{C/cm}^2$, 在 10 Hz 的测试频率下, 有效储能密度为 1.98 J/cm^3 , 储能效率到达 90.57% (图 4)^[36]。此外, $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ^[37]、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ^[38] 和 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ ^[39] 等玻璃的添加均可有效地提高 SrTiO_3 基陶瓷的储能密度和储能效率。

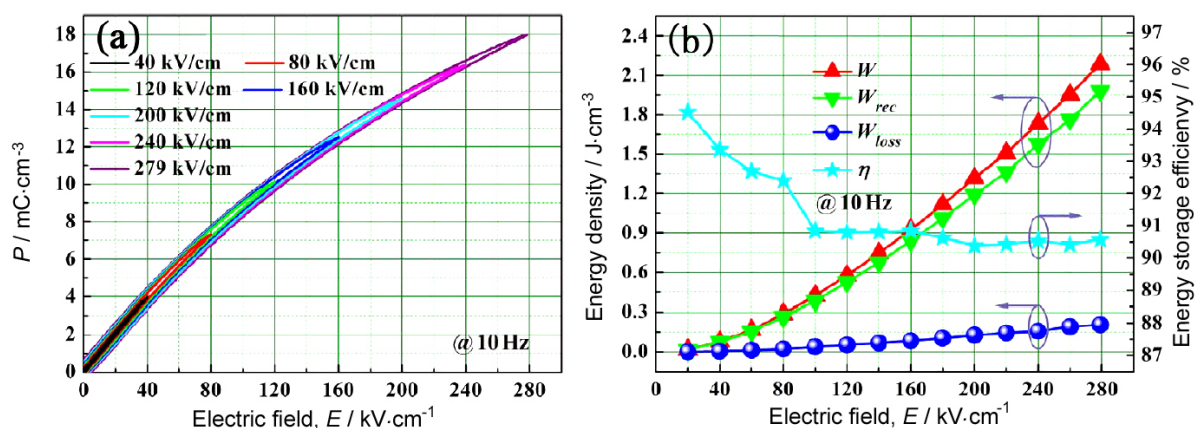


图 4 BST-9mol%BBS 陶瓷在 10Hz 频率下的单极 $P-E$ 曲线、储能密度 W ，有效储能密度 W_{rec} ，能量损耗 W_{loss} 和储能效率 η [36]

Figure 4 Unipolar $P-E$ loops, energy storage density W , recoverable energy storage density W_{rec} , energy loss density W_{loss} and energy storage efficiency η of BST-9mol%BBS ceramic at 10 Hz [36].

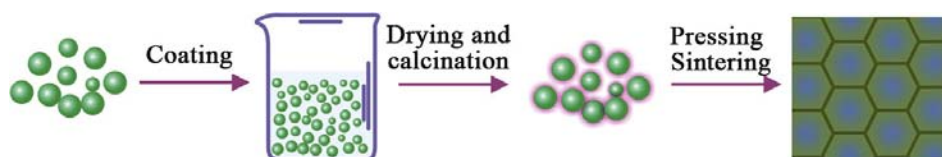


图 5 包覆材料制备过程示意图 [56]

Figure 5 Schematic diagram of the preparation progress of coating materials [56]

不等价离子掺杂也是 SrTiO_3 研究领域的热点，包括 Bi^{3+} 、 La^{3+} 、 Nd^{3+} 离子和其他稀土离子掺杂等。 Bi^{3+} 离子掺杂 SrTiO_3 时，由于 Bi^{3+} 和 Sr^{2+} 价态不同，存在 Sr 空位的电荷补偿机制，使得 $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.1$) 陶瓷的介电常数急剧增大，在 217.6 kV/cm 电场下的储能密度为 1.63 J/cm^3 [40]；与三价稀土离子 Dy^{3+} 掺杂 SrTiO_3 陶瓷的结果一致，当 Dy^{3+} 掺杂量为 2 mol% 时， $\text{Dy}_{0.02}\text{Sr}_{0.97}\text{TiO}_3$ 陶瓷的介电常数达到 3200，是纯 SrTiO_3 陶瓷的 10 倍 [41]。

其他方法也可对 SrTiO_3 陶瓷储能行为进行改善。如采用 SiO_2 对 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 纳米颗粒进行包覆 (制备过程如图 5 所示)，结果表明： SiO_2 包覆层的添加可以有效抑制陶瓷的晶粒过分生长、降低其气孔率，使 BST 陶瓷的抗击穿场强提升到 300 kV/cm 以上。虽然包覆使 BST 陶瓷的介电常数有所下降，但当 SiO_2 包覆量为 1 mol% 时，BST 陶瓷的储能密度超过了 2.5 J/cm^3 ，储能效率约为 80% [42]。 Al_2O_3 和 SiO_2 对 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 的包覆更是使 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 的击穿强度提高至 493 kV/cm，储能密度达到了 5.09 J/cm^3 [43]。

2.3 BaTiO_3 基陶瓷

BaTiO_3 是一种典型的钙钛矿结构铁电体，居里温度约为 120°C ，室温下的介电常数约为 2000，在居里温度附近处介电常数达 8000 以上。由于 BaTiO_3 陶瓷体系具有高介电常数和高极化强度，使其同样成为热门的介电储能材料。但 BaTiO_3 陶瓷的介电常数随温度的变化较大且介电损耗高达 0.05；另外，介电常数对电场、频率、压力以及温度的依赖性较强。此外， BaTiO_3 陶瓷的抗击穿场强较低 (约为 50 kV/cm)，这些缺点严重制约了其在高储能密度介电材料领域中的应用。

BaTiO_3 陶瓷的改性与 SrTiO_3 陶瓷类似，可以通过离子掺杂、玻璃相的添加、包覆、二元或多元系统固溶等方式控制其微观结构和物理性能，改善其介电温度稳定性，以满足电容器的应用要求。

Ca^{2+} 可对 BaTiO_3 陶瓷进行置换改性。 Ca^{2+} 既能置换 A 位的 Ba^{2+} 离子, 也能置换 B 位的 Ti^{4+} 离子, 而 Ca^{2+} 置换 Ti^{4+} 需要通过产生 $\text{Ba}(\text{CaTi}_{1-x})\text{O}_{3-x}$ 的氧空位形成电荷补偿来完成^[44]。 Ca^{2+} 在 A 位的掺杂固溶度约为 25 mol%, 在 B 位的固溶度约为 4 mol%^[45,46], 因此在 BaTiO_3 陶瓷中加入 30 mol% Ca^{2+} 可以实现对 BaTiO_3 陶瓷的 A 位和 B 位进行同时取代, 使其在陈化后展现出双电滞回线特性, 致使剩余极化强度和矫顽场降低, 有效储能密度从 0.20 J/cm^3 提高至 0.24 J/cm^3 ^[47]。

在 BaTiO_3 陶瓷中加入不等价离子 La^{3+} , 可使其在室温下的介电常数提升至 10055, 获得的有效储能密度为 0.35 J/cm^3 ^[48]。同样是不等价离子掺杂, V^{5+} 离子可以有效抑制 BaTiO_3 陶瓷中的 Ti^{4+} 向 Ti^{3+} 转化, 减少氧空位的产生, 从而降低介电损耗^[49]。在添加有 V^{5+} 离子的 $\text{BaTiO}_3-1.5\text{mol}\%\text{V}_2\text{O}_5$ 陶瓷中继续添加 $3\text{BaO}-3\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ (BTBO) 玻璃, 可以使 BaTiO_3 基陶瓷的晶粒尺寸先减小后增大; 晶粒尺寸的增大使晶界间相互作用减弱, 进而影响其饱和极化强度。适量的玻璃相添加有助于 BaTiO_3 基陶瓷储能密度的提升^[50]。另外, 复合离子掺杂也能有效改善 BaTiO_3 基陶瓷的储能性能, 如 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ 复合离子掺杂制备的 $\text{BaTiO}_3-\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷, 在 158 kV/cm 电场下的储能密度为 1.07 J/cm^3 ^[51]。

基于不同 M 离子 ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ 和 La^{3+}) 制备成的 $0.90\text{BaTiO}_3-0.1\text{BiMO}_3$ (BT-BM) 二元体系陶瓷, 由于 M 离子半径的不同而展现出不同的相结构和电学特征: 随着 M 离子半径的增大, M 离子逐渐从占据 BT-BM 陶瓷的 B 位转向占据 A 位, 弛豫特性逐渐增强。当 M 离子半径在 $0.80 \text{ \AA} < R_{\text{M}^{3+}} < 0.955 \text{ \AA}$ 范围内时, BT-BM 陶瓷为立方相, 展现出较大的储能密度。在此范围之外时, BT-BM 为四方相, 其介电常数等电学性能有所降低, $\text{M}=\text{In}^{3+}$ 离子时可获得最大储能密度和储能效率, 分别为 0.753 J/cm^3 和 89.4%^[52]。

对不同成分的 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ (BT-ZN) 陶瓷的研究发现: ZnNb_2O_6 加入有助于烧结温度的降低; 随着 ZnNb_2O_6 含量的增加, BT-ZN 陶瓷的气孔率和晶粒尺寸减小, 抗击穿场强提高。当 ZnNb_2O_6 的添加量超过 7.26 mol% 时, 开始有 $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 第二相产生, 此时抗击穿场强达到最大值, 储能密度为 0.873 J/cm^3 ^[53]。此外, 其他二元体系陶瓷如 $(1-x)(0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{BaTiO}_3)-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ^[54] 和 $(1-x)\text{Nd}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ ^[55] 的储能密度分别可以提高至 0.63 J/cm^3 和 0.71 J/cm^3 。

在 BaTiO_3 基陶瓷的包覆改性方面, BiScO_3 对 BaTiO_3 包覆可以有效改善其温度稳定性和储能特性。 BiScO_3 包覆之后的 BaTiO_3 陶瓷晶粒尺寸和直流电导率减小, 为抗击穿场强的提高提供了有利条件。同时, 材料的温度稳定性也有较大提升。随着 BiScO_3 含量的增加, 材料的剩余极化率和矫顽场降低, 在 120 kV/cm 电场下的储能密度为 0.68 J/cm^3 ^[56]。

采用“Stöber”方法制备的 $\text{BaTiO}_3@\text{SiO}_2$ 纳米粉体在烧制成块体陶瓷后, 其抗击穿强度相比于纯 BaTiO_3 陶瓷提高至 201.8 kV/cm , 储能密度为 1.2 J/cm^3 。但过量 SiO_2 的添加会使的 $\text{BaTiO}_3@\text{SiO}_2$ 陶瓷在烧结过程中容易发生 BaTiO_3 “核”和 SiO_2 “壳”之间的离子相互扩散, 形成第二相 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 或 BaTiSiO_5 , 介电常数大幅降低^[57]。在适当的组分范围内加入 CuO 可以提高 $\text{BaTiO}_3@\text{SiO}_2$ 陶瓷的烧结稳定性, 同时生成 SiO_2-CuO 玻璃相, 使其抗击穿强度进一步提高至 290 kV/cm , 获得的储能密度为 1.43 J/cm^3 ^[58]。

La_2O_3 和 SiO_2 的双层包覆是在 La_2O_3 包覆 BaTiO_3 的基础上, 再包覆一层 SiO_2 , 形成“一个核两层壳”的结构, 相比于单层包覆的 $\text{BaTiO}_3@\text{La}_2\text{O}_3$ 陶瓷, $\text{BaTiO}_3@\text{La}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 陶瓷有更加致密的晶体结构, 室温下的介电常数从 2077 增长至 3234, 剩余极化强度从 $13.8 \mu\text{C/cm}^2$ 下降至 $1.21 \mu\text{C/cm}^2$, 最大储能密度为 0.54 J/cm^3 ^[59]。

2.4 其他无铅储能铁电陶瓷

AgNbO₃ 基陶瓷: AgNbO_3 (AN) 陶瓷因在 150 kV/cm 以上高电场下展现出反铁电特征的双电滞

回线现象, 具有优异的储能性能 (140 kV/cm 电场下的储能密度为 1.6 J/cm^3 ^[60]、175 kV/cm 电场下的储能密度为 2.1 J/cm^3 ^[61]), 成为最有望替代 $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) 反铁电储能陶瓷的介质材料之一。近期的研究表明: MnO_2 加入能进一步提高 AgNbO_3 基陶瓷的反铁电性能, 增加反铁电相的稳定度, 使其剩余极化减小, 还能增加反铁电相到铁电相的转变电场 E_F 和铁电相到反铁电相的转变电场 E_A , ($E_F - E_A$) 差值同时减小。 MnO_2 掺杂量为 1 mol% 时, ANMn0.1 陶瓷的储能密度和储能效率分别为 2.3 J/cm^3 和 57%^[60], 如图 6 所示。

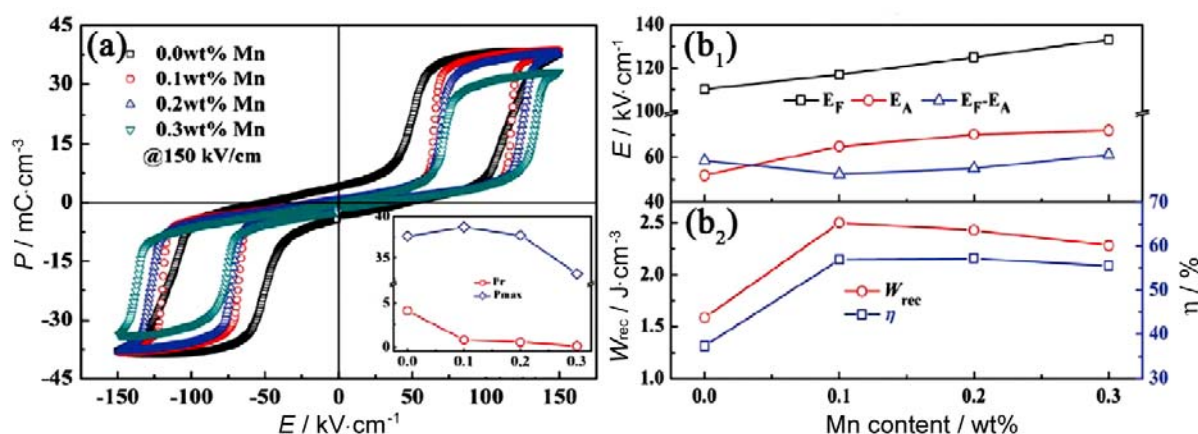


图 6 Mn 掺杂陶瓷在 150 kV/cm 电场下的 (a) P - E 曲线以及 (b) 反铁电相到铁电相的转变电场 E_F 、铁电相到反铁电相的转变电场 E_A 、有效储能密度 W_{rec} 和储能效率 η 随 Mn 含量的变化关系^[60]

Figure 6 (a) P - E loops and (b) electric field for AFE to FE phase transition and FE to AFE phase transition, recoverable energy storage density and energy storage efficiency of Mn doped AgNbO_3 at 150 kV/cm^[60]

Ta^{5+} 离子掺杂得到的 $\text{Ag}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ 陶瓷成为储能陶瓷领域又一新型钙钛矿型反铁电陶瓷体系。相比于纯 AgNbO_3 陶瓷, 其储能性能的提升一方面源于 Ta^{5+} 掺杂使 $\text{Ag}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ 陶瓷的平均晶粒尺寸减小, 致密度增加, 使击穿强度从 175 kV/cm (0 mol% Ta^{5+}) 提高至 242 kV/cm (20 mol% Ta^{5+}); 另一方面, Ta^{5+} 离子 (2.82 \AA^3) 的极化率低于 Nb^{5+} (3.10 \AA^3), 使得 $\text{Ag}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ 陶瓷 B 位阳离子的平均极化率降低, E_F/E_A 的转变电场增加。 Ta^{5+} 离子掺杂量为 15 mol% 时, $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})\text{O}_3$ 陶瓷的有效储能密度为 4.2 J/cm^3 , 是纯 AgNbO_3 陶瓷的 2.6 倍, 且在 $20^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 温度范围内展现出了良好的温度稳定性^[62]。

$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 基陶瓷: $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) 也是 ABO_3 型钙钛矿结构铁电材料, 是由 NaNbO_3 和 KNbO_3 在其 MPB 范围内形成的固溶体, 居里温度约为 420°C , 介电常数约为 230。纯 KNN 陶瓷存在烧结困难、温度稳定性差的问题, 导致其抗击穿强度不高, 储能密度较低。对 KNN 陶瓷的改性可以通过在 KNN 中引入第二组元 [如 $\text{Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (SSN)] 的方法, 使 KNN 陶瓷的晶粒尺寸从微米级减小至亚微米级 (从纯 KNN 陶瓷的 $4 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ 减小至 0.8KNN-0.2SSN 陶瓷的 $0.5 \mu\text{m}$), 抗击穿强度提高; 同时第二组元的引入, 离子价态和半径的不同促进了 KNN-SSN 陶瓷中极性纳米微区 (PNRs) 的生长, 弛豫特性增强, 剩余极化和矫顽场降低, 0.8KNN-0.2SSN 陶瓷在 295 kV/cm 电场下的储能密度为 2.48 J/cm^3 ^[63]。 SrTiO_3 的引入也有类似的结果, 0.85KNN-0.15 SrTiO_3 陶瓷的晶粒尺寸约为 $0.35 \mu\text{m}$, 在 400 kV/cm 电场下的储能密度为 4.04 J/cm^3 ^[64]。

3 无铅储能铁电陶瓷薄膜

陶瓷薄膜是陶瓷基电介质材料研究的另一重要方向。相比于块体陶瓷而言, 采用丝网印刷

(Screen-Printing)、流延法 (Tape-Casting)、溶胶凝胶 (Sol-Gel)、激光脉冲沉积 (Pulsed Laser Deposition, PLD)、射频 (Radio Frequency, RF) 磁控溅射、化学溶液沉积 (Chemical Solution Deposition, CSD) 等方法制得的铁电陶瓷薄 (厚) 膜, 由于其具有均一、无气孔的微观结构, 在保持较高介电常数的前提下, 可极大地提高材料的抗击穿强度, 因而可获得更高的储能密度。但低电阻率是阻碍无铅铁电薄膜应用的最主要因素, 如何降低高电场下的漏电流密度是当前亟待解决的问题。许多学者在这方面开展了大量的研究, 如使用单晶基底 (如 SrTiO_3 、 LaAlO_3)、通过 A、B 位元素的掺杂取代、二元或多元体系固溶等, 进一步改善了无铅铁电薄膜的储能性能。

3.1 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 基薄膜

BNT 薄膜漏电流的产生源于热处理过程中 Na^+ 、 Bi^{3+} 的挥发和 Ti^{4+} 离子变价形成的氧空位。这些氧空位如同施主型电子诱捕中心, 使诱捕到的电子在电场作用下被激发, 自由地进行电流传导。为了降低漏电流密度以及提高薄膜的储能性能, 对 BNT 薄膜改性通常采用离子掺杂的方式, 形成电荷补偿机制、减小漏电流密度, 或与 BNT 陶瓷块体类似, 进行二元或多元系统固溶以降低剩余极化强度和矫顽场, 增加 $(P_{\max}-P_r)$ 的差值。

BNT 薄膜的掺杂改性 (如 Mn^{2+} 离子掺杂) 可以降低 BNT 薄膜的漏电流密度并提高其抗击穿强度, 因为 Mn^{2+} 的加入使 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (BNTMn_x) 薄膜中形成带负电的 $(\text{Mn}_{\text{Ti}})''$, 与 BNT 中移动的氧空位形成缺陷复合物 $[(\text{Mn}_{\text{Ti}})''-(\text{V}_{\text{O}})']$, 从而限制了氧空位在薄膜中的移动, 减小了漏电流密度。当 Mn^{2+} 掺杂量为 1mol% 时, BNTMn_x 薄膜在 900 kV/cm 电场下的漏电流密度为 $3.3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 抗击穿强度为 2310 kV/cm, 储能密度为 30.2 J/cm^3 , 有效改善了 BNT 基薄膜的储能性能^[65]。 Ni^{2+} 离子对 BNT 铁电薄膜掺杂也有类似的结果, 当 Ni^{2+} 掺杂量在 1 mol% ~ 3 mol% 之间时, BNTNi_x 薄膜的漏电流密度相比于未掺杂前降低了两个数量级, 其归因于形成了 $[(\text{Ni}_{\text{Ti}})'-(\text{V}_{\text{O}})']$ 复合物。当 Ni^{2+} 掺杂量增加至 3 mol% ~ 7 mol% 时, 材料中形成了 NiO 杂质相, 导致其漏电流又有所增加, 电学性能恶化。 Ni^{2+} 掺杂量为 3 mol% 时, BNTNi_x 薄膜有最大储能密度 14.8 J/cm^3 ^[66]。另外, 过量 Bi_2O_3 的添加也能有效提高 BNT 基薄膜的储能密度, 这是因为过量的 Bi^{3+} 离子不仅能补偿 BNT 基薄膜在热处理过程中 Bi^{3+} 的挥发, 还能填充材料中的 $(\text{V}_{\text{Na}})'$, 形成 $(\text{Bi}_{\text{Na}})''$, 同时降低氧空位浓度, 使其抗击穿强度提高。非化学计量比的 $\text{Bi}_{0.525}\text{Na}_{0.5}(\text{Ti}_{0.96}\text{W}_{0.01}\text{Ni}_{0.03})\text{O}_3$ 薄膜在 2500 kV/cm 电场下储能密度和储能效率分别为 65.8 J/cm^3 和 52.9%^[67]。此外, 还有一些其他离子如 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 的掺杂均可提升 BNT 薄膜的储能性能^[68]。

与块体 BNT 基储能铁电陶瓷类似, 对二元体系 BNT 基薄膜改性也是研究热点之一。例如 Fe^{3+} 离子对二元体系 BNT-BKT 的掺杂, 与上述 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 离子等对 BNT 薄膜的掺杂相类似, 其在掺杂后形成缺陷复合物 $[(\text{Fe}_{\text{Ti}})'-(\text{V}_{\text{O}})''-(\text{Fe}_{\text{Ti}})']$, 从而减小漏电流密度, BNKT-Fe0.02 薄膜在 500 kV/cm 场强下的稳态漏电流密度为 $4.54 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $(P_{\max}-P_r)$ 值 $49.5 \mu\text{C/cm}^2$, 电场强度为 2296 kV/cm 时储能密度 33.3 J/cm^3 ^[69]。 Mn^{2+} 离子掺杂的 $0.7(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.3\text{SrTiO}_3$ 薄膜也展现出良好的储能性能, 其有效储能密度为 27 J/cm^3 ^[70]。

La^{3+} 、 Zr^{4+} 等多种离子对 $0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}$ 的共同掺杂可以获得很好的改性效果。采用 PLD 法在 SrTiO_3 衬底上制备的双分子层 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.9118}\text{La}_{0.02}\text{Ba}_{0.0582}(\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.03})\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (BNLBTZ/LSMO) 薄膜, 在 MPB 范围内, 铁电相和反铁电相共存, 使其饱和极化强度提升至 $113.45 \mu\text{C/cm}^2$, 在 3500 kV/cm 电场下储能密度达到 154 J/cm^3 , 甚至超过了 Pb 基铁电薄膜的 3 倍(如图 7)^[71]。

此外, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃作为烧结助剂有利于 BNT-0.06BT 薄膜致密度的提高, 其漏电流密度仅为纯 BNT 薄膜的 1/10 (200 kV/cm 电场下为 $4.3 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$), 550 kV/cm 场强下储能密度为 2.7 J/cm^3 , 在室温至 200°C 温度范围内呈现出良好的温度稳定性^[72]。

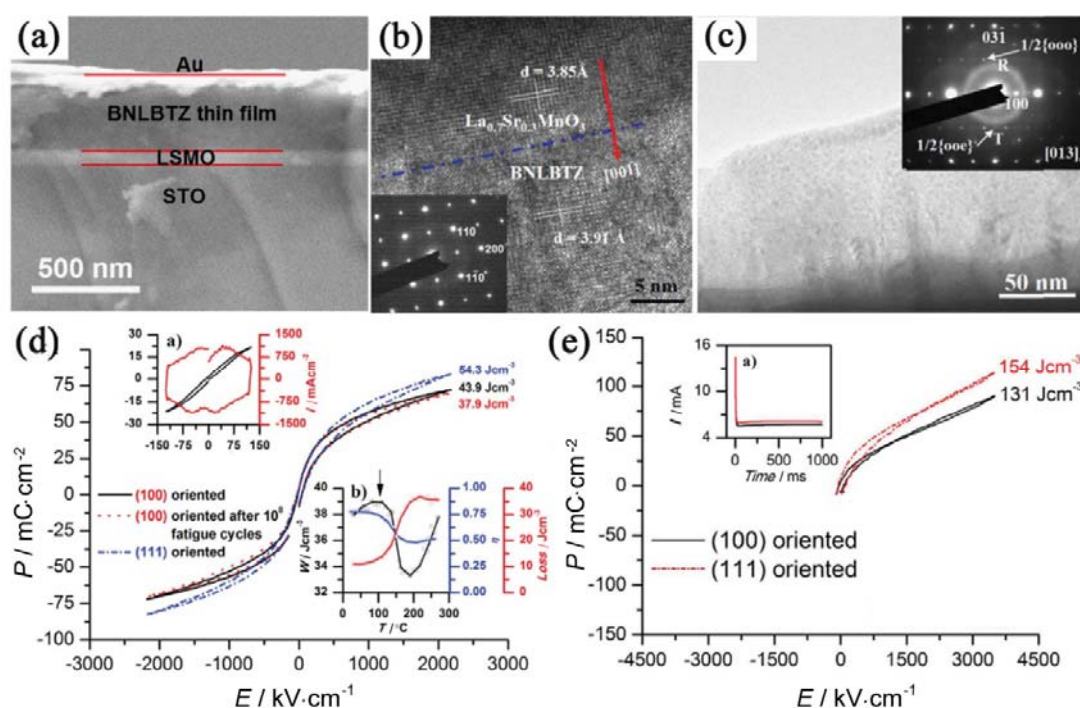


图 7 (a) (100) 取向 BNLBTZ 薄膜的 SEM 截面图; (b) BNLBTZ 薄膜和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 底电极界面处的 HETEM 截面图; (c) TEM 图 (插图为沿 [013] 空间轴取向电子衍射图, 箭头表明 $1/2\{000\}$ 和 $1/2\{00e\}$ 超晶格衍射点); (d) BNLBTZ 薄膜的 $P-E$ 曲线; (e) BNLBTZ 薄膜在 3500 kV/cm 电场下的 $P-E$ 曲线 (接近薄膜的击穿电场)^[71]

Figure 7 (a) Cross-sectional SEM image of the (100)-oriented BNLBTZ thin film; (b) Cross-sectional HETEM image of the interface between the BNLBTZ thin film and the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ bottom electrode; (c) TEM image of the film. Insets: SAED pattern along [013] zone axis. The arrows indicate the $1/2\{000\}$ and $1/2\{00e\}$ superstructure reflections; (d) $P-E$ loops of the BNLBTZ thin films; (e) $P-E$ loops of the BNLBTZ thin films at 3500 kV/cm (close to the breakdown electric field of the thin film)^[71]

在 BNT 铁电薄膜的三元固溶改性方面, SrZrO_3 与 BNT–BKT 固溶是一个典型实例。采用溶胶–凝胶法在 $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上制备出的三元体系 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrZrO}_3$ (BNKT– x SZ) 铁电薄膜, 其储能性能的变化与块体 BNKT– x SZ 陶瓷^[28]有相同的趋势: 电滞回线变得细长, 剩余极化强度和矫顽场降低, 2100 kV/cm 电场下最大储能密度为 34.69 J/cm^3 ^[73]。采用同样的制备方法使 BiFeO_3 与 BNT–BKT 固溶, 得到的 $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiFeO}_3$ 铁电薄膜也能使 BNT 基薄膜的电学性能和储能性能得到提升, 其漏电流密度小于 $2 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, 储能密度和储能效率分别为 22.12 J/cm^3 和 60.85% ^[74]。溶胶–凝胶法制备的 $0.89\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3-0.05\text{BiFeO}_3$ 薄膜^[75]、射频磁控溅射法制备的 $0.9(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-0.1\text{NaNbO}_3$ 铁电薄膜^[15]储能密度分别为 42.9 J/cm^3 和 32 J/cm^3 。

3.2 BaTiO_3 基薄膜

BaTiO_3 薄膜与 BaTiO_3 块体陶瓷有类似的性质。对 BaTiO_3 薄膜改性与块体陶瓷类似, 离子掺杂也是改善 BaTiO_3 薄膜储能性能的有效途径。对 Fe^{3+} 离子掺杂的 BaTiO_3 基薄膜介电性能和储能性能进行的研究表明, 由于 Fe^{3+} 离子半径与 Ti^{4+} 离子半径不同, 采用溶胶–凝胶法在 Si 衬底上制备的 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BSTFe_x) 薄膜会发生晶格膨胀, 并在局部产生压应力, 根据 Landau Ginsburg–Devonshire 理论, 局部压应力可改变材料的吉布斯自由能, 使铁电畴沿电场方向的反转更加容易,

从而使饱和极化增大, 提高 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜的储能密度, 其最大储能密度为 7.6 J/cm^3 ^[76]。采用 10 mol% 的 W^{6+} 和 Ni^{2+} 离子对 BaTiO_3 共掺杂, 获得的 $\text{Ba}[(\text{Ni}_{1/2}, \text{W}_{1/2})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}]_3\text{O}_3$ 薄膜的储能密度约为 34 J/cm^3 ^[77]。

关于 BaTiO_3 薄膜多元系统固溶改性的研究中, CSD 法在镀铂金硅片上制备的复合钙钛矿结构固溶体 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}, \text{Ti})\text{O}_3$ ($x < 15 \text{ mol\%}$) 平均抗击穿强度超过 2.17 MV/cm , 在 200°C 时的漏电流密度仅为 10^{-8} A/cm^2 数量级, 500 nm 厚的 $0.88\text{BaTiO}_3-0.12\text{Bi}(\text{Mg}, \text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜在 1.9 MV/cm 的电场下储能密度和储能效率分别为 37 J/cm^3 和 81% ^[78]。

“界面工程”效应也被用于改善薄膜的储能性能。如采用磁控溅射法在 0.7 mol\% Nb 掺杂的 SrTiO_3 (001) 衬底上制备的 $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (BCT/BZT) 多层铁电薄膜 ($N = 2, 4, 8$), 研究结果表明, 界面层能有效阻碍“电树”的形成, 随着 BCT/BZT 薄膜层数从 2 层增加至 8 层, 其抗击穿强度从 3.3 MV/cm 增加至 4.7 MV/cm (图 8)。同时, 其介电常数相比于单层的 BCT 或 BZT 薄膜也有所增加。 $N = 8$ 时获得最大储能密度 52.4 J/cm^3 ^[79]。同样, 采用界面效应增加抗击穿强度, 采用溶胶-凝胶法在 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底上制备的具有三明治结构的 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 双层异质结薄膜在 1.44 MV/cm 电场下的储能密度为 14.69 J/cm^3 ^[80]。

3.3 其他无铅储能铁电薄膜

SrTiO₃ 基薄膜: 采用磁控溅射法在 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上生长的 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LSMO/STO) 薄膜抗击穿强度可达 6.8 MV/cm , 由此获得的储能密度和储能效率分别为 307 J/cm^3 和

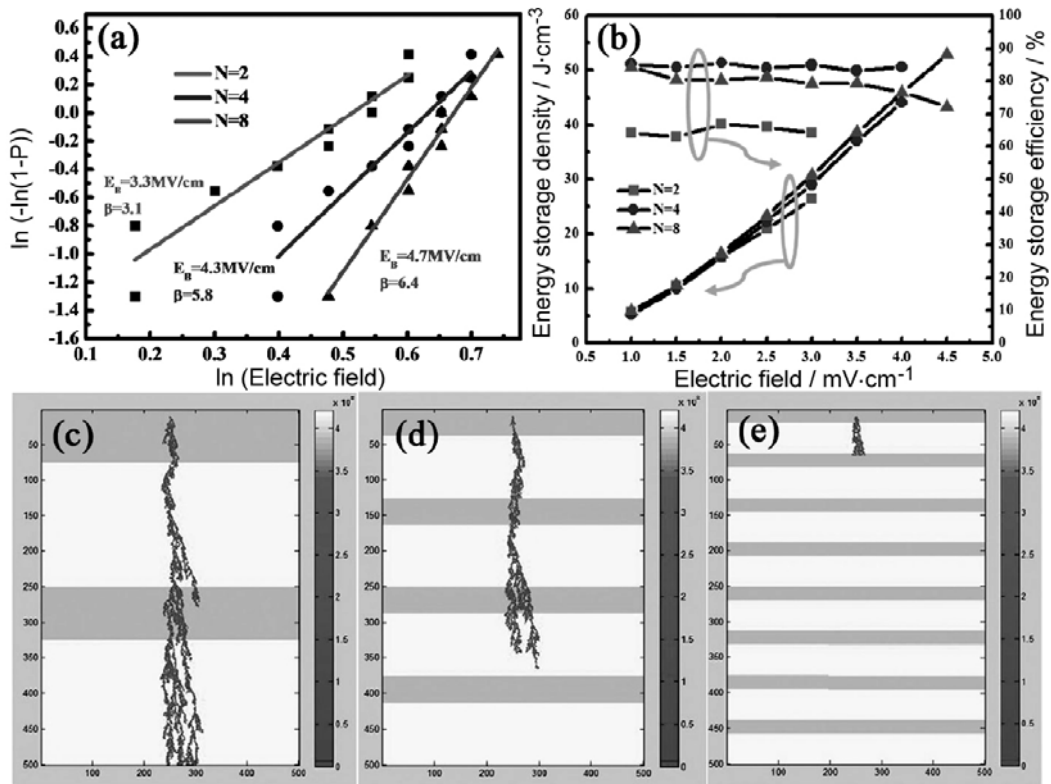


图 8 (a) 多层 BCT/BZT 薄膜的韦伯分布曲线; (b) 多层 BCT/BZT 薄膜储能密度和储能效率随电场变化曲线; (c-e) 模拟“电树”在不同层数 ($N = 2, 4, 8$) BCT/BZT 薄膜中的发展示意图^[79]
 Figure 8 (a) Weibull distribution of the BCT/BZT multilayers; (b) Electric field dependence of the Energy density and efficiency of the BCT/BZT multilayers; (c-e) Simulated development of the electric trees in the multilayer systems with $N = 2, 4, 8$ ^[79]

89%。材料的击穿强度一方面受到厚度的影响，另一方面则受制于 LSMO/STO 界面的作用。当电场方向沿 STO 指向 LSMO 时，氧空位沿电场方向发生迁移，STO 薄膜中氧空位浓度降低；同时，氧空位浓度升高的 LSMO 层将使 Mn^{3+}/Mn^{4+} 比例升高，从而导致 LSMO/STO 界面有较高的电阻率。此时，LSMO/STO 界面也相当于断流层，阻碍载流子向 STO 薄膜的迁移，如图 9 所示^[81]。

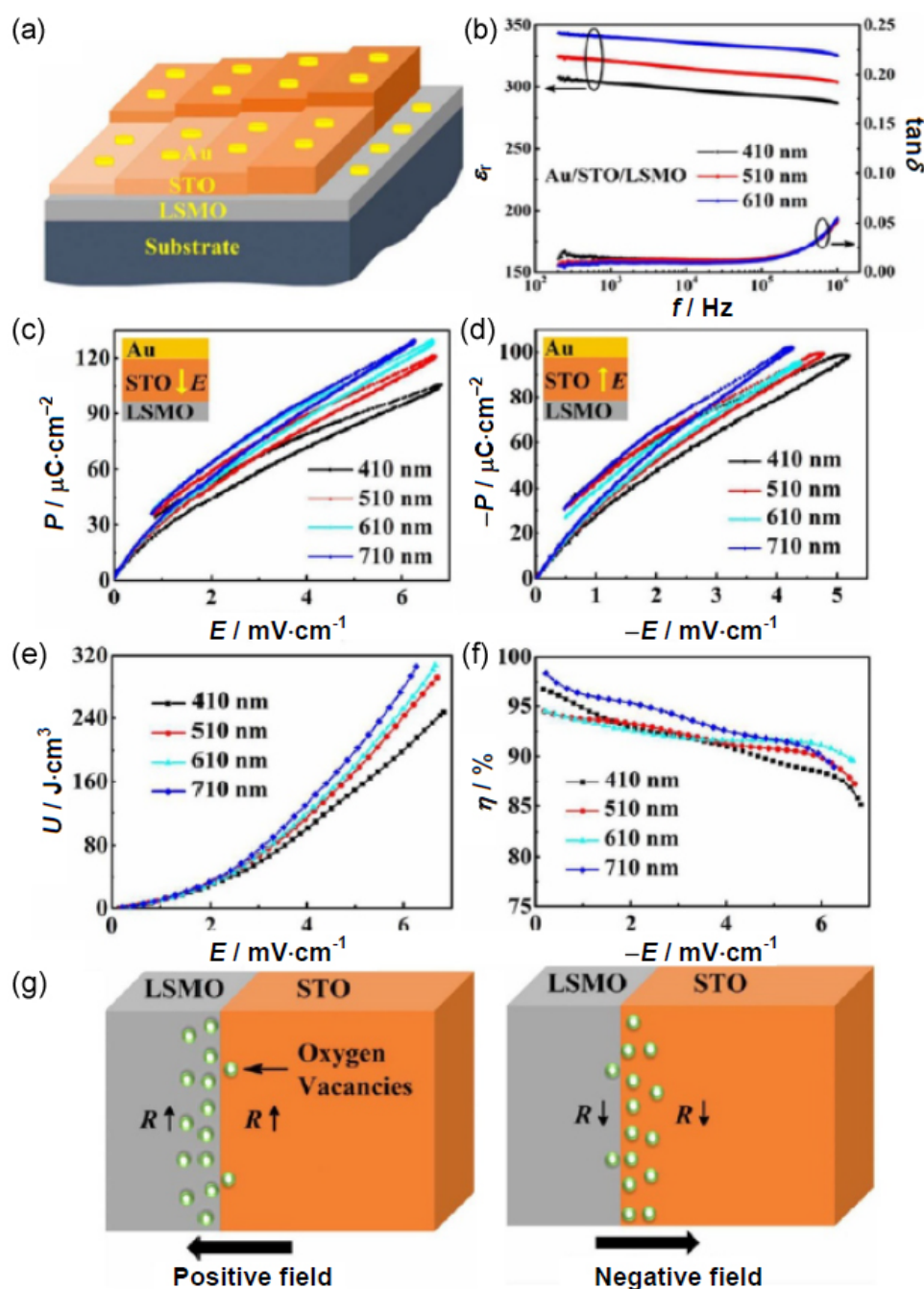


图 9 不同厚度的 Au/STO/LSMO 电容器：(a) 示意图；(b) 介电常数和介电损耗随频率变化曲线；(c) 正向电场和 (d) 反向电场下的 $P-E$ 曲线；(e) 有效储能密度和 (f) 储能效率；(g) 氧空位在 STO/LSMO 界面迁移示意图^[81]

Figure 9 Au/STO/LSMO capacitors with different thicknesses: (a) Schematic illustration; (b) frequency dependence of the dielectric constant and dielectric loss; $P-E$ loops under (c) positive fields and (d) negative fields; variations of (e) recoverable energy density and (f) energy storage efficiency under positive electric fields; (g) schematic of the migration of oxygen vacancies at STO/LSMO interface^[81]

SrTiO₃ 和 BiFeO₃ 二元固溶形成的 BiFeO₃-SrTiO₃ (BFSTO) 薄膜展现出明显的弛豫特性, 但抗击穿强度不高。0.4BiFeO₃-0.6SrTiO₃ 组分中加入 0.5 mol% Mn²⁺形成的缺陷复合物 [(Mn_{Fe})'-(V_O)^{••}-(Mn_{Fe})'] 可以明显提高 BFSTO 的电阻率, 使抗击穿强度提高至 3.6 MV/cm, 储能密度达到 51 J/cm³[82]。

非晶 SBT 薄膜具有较高的抗击穿强度 (约 4.12 MV/cm), 但其介电常数较低, 仅约 20; 多晶 SBT 薄膜介电常数较高 (> 500), 但其漏电流密度较大, 抗击穿强度较低。将两者结合, 通过控制烧结温度, 控制 SBT 纳米粒子在非晶 SBT 薄膜中的生长程度, 能有效改善 SrTiO₃ 基薄膜的储能性能。采用溶胶-凝胶/旋涂法在 Pt(100)/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备的 SBT 薄膜, 其结晶度为 15% 时展现出最好的形貌特征, 相比于过高和过低的结晶度, 其具有最大储能密度为 21.2 J/cm³[83]。

K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ 基薄膜: 与 BNT 基薄膜类似, KNN 基薄膜在制备过程中存在一价阳离子 K⁺ 和 Na⁺ 的挥发, 造成其化学计量组分失衡, 薄膜中缺陷增多, 导致储能密度下降。在 KNN 薄膜制备过程中, 加入 15 mol% 过量组分的 K⁺ 和 Na⁺ 补偿其在烧结过程中的挥发, 并和具有超高自发极化强度的 BiFeO₃ 固溶 (~100 μC/cm²), 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备出的 (K_{0.5}, Na_{0.5})(Mn_{0.005}, Nb_{0.995})O₃-6 mol% BiFeO₃ 薄膜有致密的晶体结构且表面无明显缺陷, 其剩余极化强度接近于零 (在 2 MV/cm 电场下仅为 3 μC/cm²), 饱和极化强度为 42 μC/cm², 效储能密度 28 J/cm³, 储能效率 90.3%, 展现出良好的储能特性[84]。Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃/BiMnO₃ (KNN/BMO) 弛豫态固溶体薄膜具有小的剩余极化和矫顽场, 在室温下诱导出高的储能性能, 在 985.66 kV/cm 外电场时具有 14.8 J/cm³ 的储能密度和 79.79% 储能效率, 同时还具有在 20°C ~ 170°C 宽温度范围的热稳定性以及 10⁶ 疲劳稳定性[85]。采用气溶胶沉积制备的约 5 μm 厚纳米晶 0.942[Na_{0.535}K_{0.480}NbO₃]-0.058LiNbO₃ (KNNLN) 致密陶瓷厚膜, 600°C 热处理后表现出准弛豫态行为, 在 1400 kV/cm 外电场下展现出高的储能密度 (23.4 J/cm³) 和效率 (70%)、超高的功率密度 (38.8 MW/cm³)、0.45 μs 的快速放电速度、高达 10⁶ 的疲劳稳定性和 20°C ~ 160°C 范围内的热稳定性[86]。

4 结论与展望

无铅铁电陶瓷块体及薄膜介质材料因具有较高的介电常数、良好的频率和温度稳定性、环境友好等优点, 在储能电容器介质材料领域有着广阔的应用前景。近年来, 国内外学者通过对其制备工艺的改善和对基体成分、结构等的调控, 使其电学性能及储能性能得到了进一步的提升。但无铅铁电陶瓷块体材料仍存在抗击穿强度不高、储能密度较小等问题; 铁电陶瓷薄膜材料储能密度相对较高, 但因受尺寸限制, 总储存能量不高。今后对无铅铁电陶瓷块体、薄膜介质材料储能性能的提升研究可从以下几个方面展开:

(1) 研究铁电陶瓷的晶相结构, 通过组分调控, 优化材料的相结构, 通过高分辨 X 射线衍射、高分辨电子显微镜及原位测试技术等精确地确定材料的晶体结构及各相所占的比例, 以及随外界环境变化引起的相结构和微观结构的改变, 以掌握材料储能性能的变化趋势。

(2) 理论研究和计算模拟相结合, 开发新的无铅铁电陶瓷块体、薄膜体系, 利用第一性原理和相场模拟[87,88]等进行新物质、新材料的设计与性能预测; 同时对不成熟的体系进行更深入的研究, 使其性能达到理想效果。

(3) 在掺杂改性研究方面, 对掺杂的原理、传导机制等进行系统的归纳和总结, 并结合先进材料制备工艺, 如储能铁电陶瓷块体方面可进行烧结方法 (包括热压和 SPS 等) 的选择, 薄膜方面可改变不同的基底, 使用合适的缓冲层等, 获得更致密的结构, 调节晶粒形貌、尺寸, 控制缺陷等。

(4) 在铁电储能薄膜方面, 可以依靠与衬底、电极、不同功能层之间构建异质界面, 依靠界面工程去调控其电学性能; 也可以通过成分梯度、多层薄膜设计、应力构建等去调控其电学性能。

参考文献

- [1] HO J, JOW TR, BOGGS S. Historical introduction to capacitor technology [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2010, 26 (1): 20–25.
- [2] JIANG S, ZHANG L, ZHANG G, et al. Effect of Zr:Sn ratio in the lead lanthanum zirconate stannate titanate anti-ferroelectric ceramics on energy storage properties [J]. Ceramics International, 2013, 39 (5): 5571–5575.
- [3] ZHANG L, JIANG S, FAN B, et al. Enhanced energy storage performance in $(\text{Pb}_{0.858}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.008})\text{-}(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3\text{-}(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ anti-ferroelectric composite ceramics by spark plasma sintering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 622: 162–165.
- [4] ZHANG Q, DAN Y, CHEN J, et al. Effects of composition and temperature on energy storage properties of $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,S n,T i})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics [J]. Ceramics International, 2017, 43: 11428–11432.
- [5] ZHANG L, JIANG S, ZENG Y, et al. Y doping and grain size co-effects on the electrical energy storage performance of $(\text{Pb}_{0.87}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ anti-ferroelectric ceramics [J]. Ceramics International, 2014, 40 (4): 5455–5460.
- [6] XU R, XU Z, FENG Y, et al. Energy storage and release properties of Sr-doped $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,S n,T i})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics [J]. Ceramics International, 2016, 42 (11): 12875–12879.
- [7] HAO X, ZHOU J, AN S, et al. Effects of PbO content on the dielectric properties and energy storage performance of $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ antiferroelectric thin films [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94 (6): 1647–1650.
- [8] ZHANG T, LI W, ZHAO Y, et al. High energy storage performance of opposite double-heterojunction ferroelectricity-insulators [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 1706211: 1–9.
- [9] MA B, MARAYANAN M, BALACHANDRAN U. Dielectric strength and reliability of ferroelectric PLZT films deposited on nickel substrates [J]. Materials Letters, 2009, 63 (15): 1353–1356.
- [10] ZHENG D, ZUO R. Enhanced energy storage properties in $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -modified $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$, lead-free relaxor ferroelectric ceramics within a wide temperature range [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 37 (1): 413–418.
- [11] OGIHARA H, RANDALL CA, TROLIER-MCKINSTRY S. High-energy density capacitors utilizing $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{BiScO}_3$ ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92 (8): 1719–1724.
- [12] LI Q, ZHOU C, XU J, et al. Tailoring antiferroelectricity with high energy-storage properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics by modulating Bi/Na ratio [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27: 10810–10815.
- [13] LI F, LIU Y, LUY Y, et al. Huge strain and energy storage density of A-site La^{3+} donor doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. Ceramics International, 2017, 43 (1): 106–110.
- [14] ZHAO Y, HAO X, LI M. Dielectric properties and energy-storage performance of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ thick films [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 601: 112–115.
- [15] YAO Y, LI Y, SUN N, et al. High energy-storage performance of BNT-BT-NN ferroelectric thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 750: 228–234.
- [16] SMOLENSKY GA, ISUPOV VA, AGRANOVSKAYA AI, et al. New ferroelectrics of complex composition [J]. Soviet Physics of Solid State, 1961, 2 (11): 2651–2654.
- [17] LUO L, WANG B, JIANG X, et al. Energy storage properties of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xKNbO}_3$ lead-free ceramics [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49 (4): 1659–1665.
- [18] XU N, LIU Y, YU Z, et al. Enhanced energy storage properties of lead-free $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xSrTiO}_3$ antiferroelectric ceramics by two-step sintering method [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27 (12): 12479–12484.
- [19] LI QN, ZHOU CR, XU JW, et al. Ergodic relaxor state with high energy storage performance induced by doping $\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45 (10): 5146–5151.
- [20] TAKENAKA T. Piezoelectric properties of some lead-free ferroelectric ceramics [J]. Ferroelectrics, 1999,

- 230 (1): 87–98.
- [21] SASAKI A, CHIBA T, MAMIYA Y, et al. Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ Systems [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1999, 38 (9): 5564–5567.
- [22] LU X, XU J, YANG L, et al. Energy storage properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$, lead-free ceramics modified by La and Zr co-doping [J]. Journal of Materiomics, 2016, 2 (1): 87–93.
- [23] BORKAR H, SINGH VN, SINGH BP, et al. Room temperature lead-free relaxor-antiferroelectric electroceramics for energy storage applications [J]. RSC Advances, 2014, 4 (44): 22840–22847.
- [24] YANG H, YAN F, LIN Y, et al. High energy storage density over a broad temperature range in sodium bismuth titanate-based lead-free ceramics [J]. Scientific Reports, 2017, DOI:10.1038/s41598-017-06966-7.
- [25] ZHAO Y, XU J, YANG L, et al. High energy storage property and breakdown strength of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics modified by $(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})^{4+}$ complex-ion [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 666: 209–216.
- [26] XIE H, ZHAO Y, XU J, et al. Structure, dielectric, ferroelectric, and field-induced strain response properties of $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ complex-ion modified $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 743: 73–82.
- [27] LI L, HAO J, XU Z, et al. 0.46% unipolar strain in lead-free BNT-BT system modified with Al and Sb [J]. Materials Letters, 2016, 184: 152–156.
- [28] YE J, LIU Y, LU Y, et al. Enhanced energy-storage properties of SrTiO_3 doped $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$, lead-free antiferroelectric ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25 (10): 4632–4637.
- [29] YU Z, LIU Y, SHEN M, et al. Enhanced energy storage properties of BiAlO_3 modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$, lead-free antiferroelectric ceramics [J]. Ceramics International, 2017, 43 (10): 7653–7659.
- [30] GAO F, DONG X, MAO C, et al. Energy-storage properties of $0.89\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 - $0.05\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free anti-ferroelectric ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94 (12): 4382–4386.
- [31] MISHRA A, MAJUMDAR B, RANJAN R. A complex lead-free $(\text{Na}, \text{Bi}, \text{Ba})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ single phase perovskite ceramic with a high energy-density and high discharge-efficiency for solid state capacitor applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37 (6): 2379–2384.
- [32] WU YJ, HUANG YH, WANG N, et al. Effect of phase constitution and microstructure on energy storage properties of barium strontium titanate ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37 (5): 2099–2104.
- [33] HUANG YH, WU YJ, QIU WJ, et al. Enhanced energy storage density of $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ -MgO composite prepared by spark plasma sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35 (5): 1469–1476.
- [34] ZHANG GF, LIU H, YAO Z, et al. Effects of Ca doping on the energy storage properties of $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ paraelectric ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26 (5): 2726–2732.
- [35] ZHANG Q, WANG L, LUO J, et al. Improved energy storage density in barium strontium titanate by addition of $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 92 (8): 1871–1873.
- [36] YANG H, YAN F, LIN Y, et al. Enhanced energy storage properties of $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics with $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass addition [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38 (4): 1367–1373.
- [37] CHEN K, PU Y, XU N, et al. Effects of $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass additive on densification and energy storage properties of $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23 (8): 1599–1603.
- [38] WU T, PU Y, ZONG T, et al. Microstructures and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ ceramics with $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ glass-ceramics addition [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 584 (3): 461–465.
- [39] WANG T, JIN L, SHU L, et al. Energy storage properties in $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ ceramics with addition of semi-conductive $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ glass [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617: 399–403.
- [40] ZHANG GF, CAO MH, HAO H, et al. Energy storage characteristics in $\text{Sr}_{(1-1.5x)}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ceramics [J].

- Ferroelectrics, 2013, 447 (1): 86–94.
- [41] HU QG, SHEN ZY, LI YM, et al. Enhanced energy storage properties of dysprosium doped strontium titanate ceramics [J]. *Ceramics International*, 2014, 40 (1): 2529–2534.
- [42] LU X, TONG Y, TALEBINEZHAD H, et al. Dielectric and energy-storage performance of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃-SiO₂ ceramic-glass composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 745: 127–134.
- [43] WANG J, XU C, SHEN B, et al. Enhancing energy storage density of (Ba, Sr)TiO₃ ceramic particles by coating with Al₂O₃ and SiO₂ [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24 (9): 3309–3314.
- [44] ZHANG L, THAKUR OP, FETEIRA A, et al. Comment on the use of calcium as a dopant in X8R BaTiO₃-based ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90: No. 142914.
- [45] LEE S, RANDALL CA. A modified Vegard's law for multisite occupancy of Ca in BaTiO₃-CaTiO₃ solid solutions [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: No. 111904.
- [46] POKORNY J, PASHA UM, BEN L, et al. Use of Raman spectroscopy to determine the site occupancy of dopants in BaTiO₃ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109: No. 114110.
- [47] PULI VS, PRADHAN DK, RIGGS BC, et al. Investigations on structure, ferroelectric, piezoelectric and energy storage properties of barium calcium titanate (BCT) ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 584 (1): 369–373.
- [48] PULI VS, LI P, ADIREDDY S, et al. Crystal structure, dielectric, ferroelectric and energy storage properties of La-doped BaTiO₃ semiconducting ceramics [J]. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2015, 5 (3): No. 1550027.
- [49] CAI W, FU C, LIN Z, et al. Vanadium doping effects on microstructure and dielectric properties of barium titanate ceramics [J]. *Ceramics International*, 2011, 37 (8): 3643–3650.
- [50] PATEL S, CHAUHAN A, VAISH R. Improved electrical energy storage density in vanadium-doped BaTiO₃ bulk ceramics by addition of 3BaO-3TiO₂-B₂O₃ glass [J]. *Energy Technology*, 2015, 3 (1): 70–76.
- [51] LI YQ, LIU HX, YAO ZH, et al. Characterization and energy storage density of BaTiO₃-Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics [J]. *Materials Science Forum*, 2010, 654: 2045–2048.
- [52] WEI M, ZHANG J, WU K, et al. Effect of BiMO₃ (M=Al, In, Y, Sm, Nd, and La) doping on the dielectric properties of BaTiO₃ ceramics [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (13): 9593–9599.
- [53] WANG T, WEI X, HU Q, et al. Effects of ZnNb₂O₆ addition on BaTiO₃ ceramics for energy storage [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2013, 178 (16): 1081–1086.
- [54] WANG T, JIN L, TIAN Y, et al. Microstructure and ferroelectric properties of Nb₂O₅-modified BiFeO₃-BaTiO₃ lead-free ceramics for energy storage [J]. *Materials Letters*, 2014, 137: 79–81.
- [55] LI WB, ZHOU D, HE B, et al. Structure and dielectric properties of Nd(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃-BaTiO₃ ceramics for energy storage applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 685: 418–422.
- [56] WU L, WANG X, LI L. Core-shell BaTiO₃@BiScO₃ particles for local graded dielectric ceramics with enhanced temperature stability and energy storage capability [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 113–121.
- [57] ZHANG Y, CAO M, YAO Z, et al. Effects of silica coating on the microstructures and energy storage properties of BaTiO₃ ceramics [J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 67: 70–76.
- [58] LU X, ZHANG L, TALEBINEZHAD H, et al. Effects of CuO additive on the dielectric property and energy-storage performance of BaTiO₃-SiO₂ ceramic-glass composite [J]. *Ceramics International*, 2018, DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.06.139.
- [59] MA R, CUI B, SHANGGUAN M, et al. A novel double-coating approach to prepare fine-grained BaTiO₃@La₂O₃@SiO₂ dielectric ceramics for energy storage application [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 690: 438–445.
- [60] ZHAO L, LIU Q, ZHANG S, et al. Lead-free AgNbO₃ anti-ferroelectric ceramics with an enhanced energy storage performance using MnO₂ modification [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4 (36): 8380–8384.
- [61] TIAN Y, JIN L, ZHANG H, et al. High energy density in silver niobate ceramics [J]. *Journal of Materials*

- Chemistry A, 2016, 4 (44): 17279–17287.
- [62] ZHAO L, LIU Q, GAO J, et al. Lead-free antiferroelectric silver niobate tantalate with high energy storage performance [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 (31): No. 1701824.
- [63] QU B, DU H, YANG Z. Lead free relaxor ferroelectric ceramics with high optical transparency and energy storage ability [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4 (9): 1795–1803.
- [64] YANG Z, DU H, QU S, et al. Significantly enhanced recoverable energy storage density in potassium-sodium niobate-based lead free ceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 13778–13785.
- [65] WANG J, SUN 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]. *Ceramics International*, 2017, 43 (10): 7804–7809.
- [66] YANG C, QIAN J, HAN Y, et al. Ni doping to enhance ferroelectric, energy-storage and dielectric properties of lead-free NBT ceramic thin film with low leakage current [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 7245–7250.
- [67] YANG C, YAO Q, QIAN J, et al. Comparative study on energy storage performance of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}(\text{Ti},\text{W},\text{Ni})\text{O}_3$ thin films with different bismuth contents [J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (8): 9643–9648.
- [68] ZANNEN M, BELHADI J, BENYOUSSEF M, et al. Electrostatic energy storage in antiferroelectric like perovskite[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2018, DOI: 10.1016/j.spmi.2018.03.041.
- [69] WANG J, LI Y, SUN N, et al. Effects of Fe^{3+} doping on electrical properties and energy-storage performances of the $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thick films prepared by sol-gel method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 596–602.
- [70] ZHANG Y, LI W, CAO W, et al. Mn doping to enhance energy storage performance of lead-free 0.7NBT-0.3ST thin films with weak oxygen vacancies [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110: No. 243901.
- [71] PENG B, ZHANG Q, LI X, et al. Giant electric energy density in epitaxial lead-free thin films with coexistence of ferroelectrics and antiferroelectrics [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2015: No. 1500052.
- [72] ZHANG L, HAO X, ZHANG L. Enhanced energy-storage performance of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ added $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ thick films [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 8847–8851.
- [73] CHEN P, WU S, LI P, et al. High recoverable energy storage density in $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xSrZrO}_3$ thin films prepared by a sol-gel method [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.040.
- [74] CHEN P, LI P, ZHAI J, et al. Enhanced dielectric and energy-storage properties in BiFeO_3 -modified $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (16): 13371–13376.
- [75] TANG Z, GE J, NI H, et al. High energy-storage density of lead-free BiFeO_3 doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ thin film capacitor with good temperature stability [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 757: 169–176.
- [76] XIE J, HAO H, YAO Z, et al. Energy storage properties of low concentration Fe-doped barium strontium titanate thin films [J]. *Ceramics International*, 2017, 44 (6): 5867–5873.
- [77] KARAN NK, SAAVEDRA-ARIAS JJ, PEREZ M, et al. High energy density metal-insulator-metal capacitors with $\text{Ba}[(\text{Ni}_{1/2},\text{W}_{1/2})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}]\text{O}_3$ thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: No. 012903.
- [78] KWON DK, MIN HL. Temperature stable high energy density capacitors using complex perovskite thin films [J]. *Applications of Ferroelectrics*, IEEE, 2012, 59 (9): 1894–1899.
- [79] SUN Z, MA C, LIU M, et al. Ultrahigh energy storage performance of lead-free oxide multilayer film capacitors via interface engineering [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: No. 1604427.
- [80] DIAO C, LIU H, ZHENG H, et al. Enhanced energy storage properties of BaTiO_3 thin films by $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ layers modulation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 765: 362–368.
- [81] HOU C, HUANG W, ZHAO W, et al. Ultrahigh energy density in SrTiO_3 film capacitors [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9 (24): 20484–20490.
- [82] 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]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 (12):

5920–5926.

- [83] LI Q, GAO W, SU Z, et al. Self-growth of nanocrystalline structures for amorphous $\text{Sr}_{0.925}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$ thin films with high energy density [J]. *Ceramics International*, 2018, DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.06.233.
- [84] WON SS, KAWAHARA M, KUHN L, et al. BiFeO_3 -doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Mn}_{0.005}\text{Nb}_{0.995})\text{O}_3$ ferroelectric thin film capacitors for high energy density storage applications [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110: No. 152901.
- [85] SUN Y, ZHOU Y, LU Q, et al. High energy storage efficiency with fatigue resistance and thermal stability in lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3/\text{BiMnO}_3$ solid-solution films [J]. *Physica Status Solidi*, 2018, 12: No. 1700364.
- [86] PEDDIGARI M, PALNEEDI H, HWANG GT, et al. Boosting the recoverable energy density of lead-free ferroelectric ceramic thin films through artificially induced quasi-relaxor behavior[J]. *Acs Applied Materials and Interfaces*, 2018, 10 (24): 20720–20727.
- [87] ZHONG W, VANDERBILT D, RABE KM. First-principles theory of ferroelectric phase transitions for perovskites: The case of BaTiO_3 [J]. *Ferroelectrics*, 1995, 206 (1): 181–204.
- [88] CHEN LQ. Phase-field method of phase transitions/domain structures in ferroelectric thin films: a review [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91 (6): 1835–1844.

※ ※



第一作者张光祖，男，1984年生，湖北武汉人。现任华中科技大学光学与电子信息学院副教授、博士生导师。2013年至2016年在美国宾夕法尼亚州立大学材料科学与工程系从事博士后研究工作。

主要从事铁电材料与器件研究。



赵阳阳，女，1990年生，河南郑州人，硕士研究生。2017年6月毕业于桂林电子科技大学材料科学与工程学院。主要从事电子功能材料与器件方面的研究工作。