

# 高熵策略在介质储能电容器中的应用现状



朱肖伟<sup>1</sup>, 刘伟<sup>1</sup>, 熊思宇<sup>1</sup>, 朱国斌<sup>1</sup>, 陈德钦<sup>1</sup>, 李纯纯<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> 桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西桂林 541004

<sup>2</sup> 桂林理工大学信息科学与工程学院, 广西桂林 541004

**摘要:** 作为电能存储中一种重要方式, 电介质电容器因其超高功率密度和较快充放电速度而备受关注, 在新能源汽车、工业激光器以及先进电磁武器等大功率储能和脉冲功率系统中发挥着关键作用。然而, 较低的储能密度是电介质电容器的最主要关键技术难点, 限制了小型化和集成化器件的应用。因此, 提高储能密度对于电介质电容器的发展至关重要。近年来, 构型熵已成为优异的介电材料储能性能调控策略。作为定量评价局部成分不均匀性的指标, 熵提供了实现介电弛豫特性所需的结构基础。此外, 高熵策略产生的晶格畸变和高熵效应可显著提高击穿场强、极化强度等因素, 并表现出良好的可调性和实用性。本文综述了国内外学者在介电储能电容器领域利用高熵策略取得的研究成果, 并根据高熵氧化物结构对钨青铜、焦绿石和钙钛矿型结构体系的储能综合性能改善进行了详细介绍。重点从设计理念和材料等方面全面总结了在高熵效应协同作用下的研究进展, 最后展望了高熵策略在优化介电电容器储能性能方面所面临的开放性与发展方向。

**关键词:** 高熵策略; 储能; 综述; 介质电容器; 结构体系

**DOI:** [10.57237/j.mater.2023.06.002](https://doi.org/10.57237/j.mater.2023.06.002)

## Application Status of High Entropy Strategy in Dielectric Energy Storage Capacitors

Zhu Xiaowei<sup>1</sup>, Liu Wei<sup>1</sup>, Xiong Siyu<sup>1</sup>, Zhu Guobin<sup>1</sup>, Chen Deqin<sup>1</sup>, Li Chunchun<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> College of Information Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

<sup>2</sup> College of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

**Abstract:** As a crucial method of energy storage, dielectric capacitors have garnered significant attention due to their exceptional power density and rapid charging and discharging speed. They play a vital role in high-power energy storage and pulse power systems such as new energy vehicles, industrial lasers, and advanced electromagnetic weapons. However, the most critical technical challenge for dielectric capacitors lies in their lower energy storage density, which limits the application of miniaturization and integrated devices. Therefore, enhancing the energy storage density is imperative for the advancement of dielectric capacitors. In recent years, configuration entropy has emerged as an excellent strategy for regulating the energy storage performance of dielectric materials. Serving as a quantitative indicator to evaluate the non-uniformity of local components, entropy provides the necessary structural foundation to achieve desirable dielectric relaxation properties. Moreover, employing high entropy strategies can generate lattice

\*通信作者: 李纯纯, lichunchun2003@126.com

distortion and high entropy effects that significantly enhance factors like breakdown field strength and polarization intensity while demonstrating remarkable adjustability and practicality. This article reviews both domestic and foreign scholars' research achievements in utilizing high entropy strategies for dielectric energy storage capacitors while providing a detailed introduction to comprehensive improvements in tungsten bronze, pyrochlore, and perovskite-type structural systems based on high entropy oxide structures regarding their overall energy storage performance enhancement. The research progress achieved under the synergistic effect of high entropy strategies is comprehensively summarized from design concepts to materials aspects. Finally, this paper discusses open problems faced by high entropy strategies in optimizing the energy storage performance of dielectric capacitors along with potential development directions.

**Keywords:** High Entropy Strategy; Energy Storage; Review; Dielectric Capacitor; Structural System

## 1 引言

化石能源过度开采和消耗引起全球能源危机，同时也带来极大环境危害。为了应对能源危机和气候变化，我们需要转向清洁能源，如风、太阳、水、生物质、地热和海洋等非化石能源。虽然可再生能源分布广泛且适宜就地利用，但其间歇性和不可预测性要求将收集技术与存储设备结合使用[1, 2]。因此，高效便捷的可再生能源利用对于解决全球发展中的重点问题——能量储存至关重要。

W/kg)、优异的充放电速度 ( $\mu\text{s}$  至  $\text{ns}$ )、寿命长、热稳定性提高 ( $-50\text{ }^\circ\text{C}$  至  $250\text{ }^\circ\text{C}$ )、机械稳定性等优异的性能，在电力电子、新能源汽车、航空航天和尖端技术等领域显示出巨大的应用前景。然而，与电化学储能技术相比，它们通常具有相对较低的能量密度，这阻碍了储能设备中介电电容器的小型化和集成化[3]。

介质电容器由两个电极和中间的一个介电层组成，其储能是基于施加外电场时内部偶极子的极化 ( $P$ ) 的作用，能量在极化和去极化的过程中存储和释放能量，如图 2(a)所示[1, 5, 6]。由于整个过程中没有发生氧化还原反应或物质转移，使得充电过程中积累的能量可以迅速释放，并且产生强烈的脉冲。

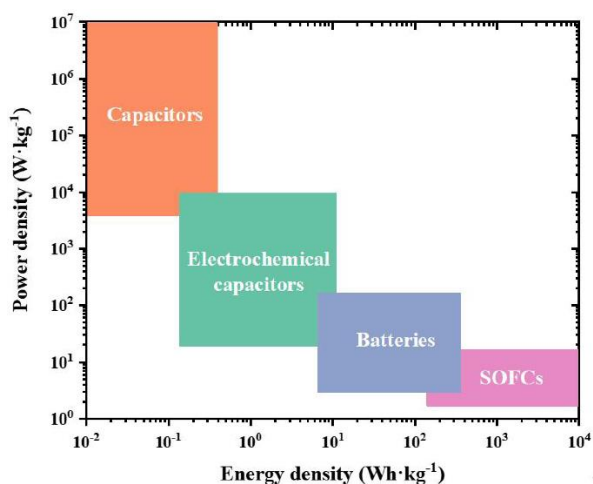


图 1 不同储能技术的 Ragone 模式[4]

目前电能存储方式包括化学储能装置（电池和固体燃料电池）、电化学电容器（超级电容器）和静电电容器（介质储能电容器）。图 1 比较了不同存储方式的功率密度和储能密度。传统的电池具有最高的储能密度，但内部载流子移动较慢，导致功率密度低；燃料电池则具有中等的储能密度和较低的功率密度。相对于以上两种材料，介质电容器因其超高功率密度 ( $10^8$

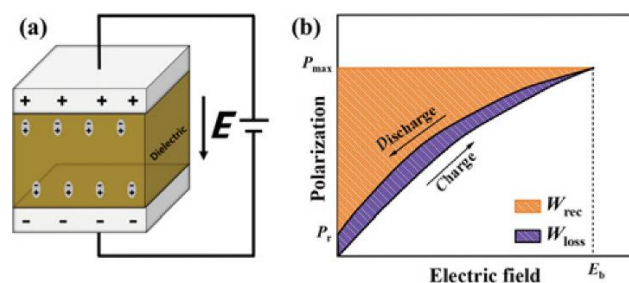


图 2 (a)平行板介质电容器电路图；(b)可恢复能量密度 ( $W_{\text{rec}}$ ) 和能量存储损失 ( $W_{\text{loss}}$ ) [1]

储能密度作为衡量评估储能性能的一项重要指标，其定义为的单位体积内的能量储存 ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )，其表示为

$$W = \int_0^{P_{\text{max}}} E dP \quad (1)$$

需要指出的是， $W$  为可回收能量密度 ( $W_{\text{rec}}$ ) 和能量损失 ( $W_{\text{loss}}$ ) 的总和[7]。其中， $W_{\text{loss}}$  为放电过程中的能量损失，主要以热量的形式进行耗散，损耗值越

高，对陶瓷电容器使用寿命的负面影响越大，并且由  $P-E$  回路的放电曲线所围成的面积决定[8]。对于电介质材料，评价储能能力的主要参数包括有效能量密度  $W_{rec}$  和储能效率  $\eta$ ，如图 2(b)所示。

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dp \quad (2)$$

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W} \times 100\% = \frac{W_{rec}}{W_{rec} + W_{loss}} \times 100\% \quad (3)$$

其中， $\eta$  为储能效率， $P$  是极化强度， $P_{max}$  是最大极化强度， $P_r$  是剩余极化强度。根据公式 2 和 3，要获得较高的储能密度，需要具有小  $P_r$  和大  $P_{max}$ （即， $\Delta P = P_{max} - P_r$  值要大）和较高击穿场强  $E_b$ ，而小的极化翻转滞后有助于获得高储能效率[7]。

图 3 展示了不同电介质（包括线性介质、铁电体和反铁电体等）的电畴结构及其对电场强度的响应曲线（ $P-E$  曲线）[7]。其中，弛豫铁电材料的铁电畴尺寸小，伴随着短程有序的极性纳米微畴（PNRs）的出现，增强了局域结构无序。这种组分波动导致出现非均质的微区，增强了铁电体的弛豫特性。这样的畴结构使 PNRs 的相互联系减弱，在外加电场下可以提供高活性和响应速度，从而实现低剩余极化和介电损耗，同时保留铁电材料高的饱和极化和击穿场强。因此，弛豫铁电材料具有独特的纳米级电畴结构和弥散相变过程，是具有潜力的储能介电材料体系之一。弛豫现象通常出现在不同阳离子占据相似结晶位置的材料体系中，因此局域组分不均匀被认为是构建弛豫铁电体的主要原因。

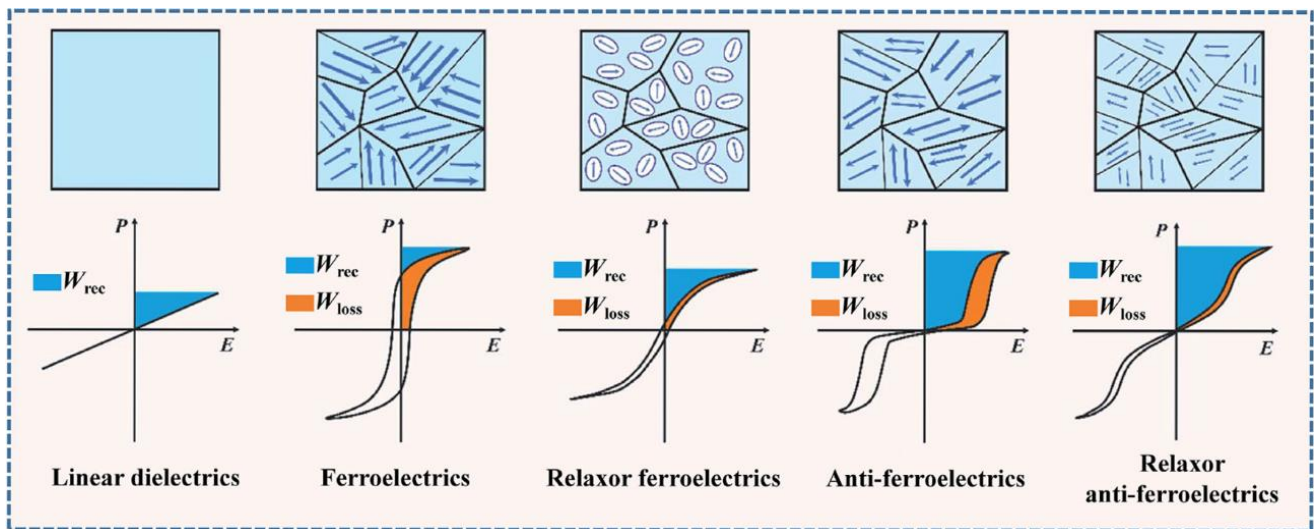


图 3 不同电介质的畴结构和电滞回线[7]

近年来，高熵氧化物（HEO）吸引了大量的学术研究兴趣。高熵氧化物是通过将五种或五种以上元素以相等或接近相等的原子比例溶入阳离子晶格而形成的单相固溶体。高熵体系中多离子固溶形成的局域无序结构，为弛豫特性的出现和增强提供了有利条件，在电介质储能方面已经显现出巨大潜力。例如，2019年，Pu [9]等人首次进行一种基于  $BaTiO_3$  基材料的高熵设计用作储能电容器的制备，随后越来越多人许多类似的研究。高熵材料由于其容易形成简单的单相固溶结构、超出其组成元素的性质以及结构和元素[10]多种选择性等优势，已经逐渐成为人们关注的焦点。

迄今为止，已有多篇综述介绍了电介质储能的研究进展。其中，Guo 等[11]讨论了介质电容器的储能机理和基本特性，对高能量密度无铅陶瓷的设计策略进

行了全面的比较和总结分析。Diao 等[12]通过对电介质储能电容器的研究背景和储能性能评价参数以及不同材料在储能方面的研究现状进行了总结，重点探讨了提高介质电容器储能密度的多种调控方法。在材料设计中，采用高熵策略引入弛豫基元以增加随机场效应，从而提高储能密度和效率已被证明是一种合理且有效的策略。然而，对于高熵策略在介质储能电容器中的应用的研究进展仍然缺乏总结。本文将重点介绍近年来高熵设计带来的优势影响，并分析其在电介质储能方面的应用前景。最后，我们将总结目前存在的问题，并展望未来高熵电介质储能材料研究的发展方向。通过对高熵电介质储能材料研究进展进行综述，我们旨在为相关领域的研究者提供一个全面了解高熵电介质储能材料现况和未来发展方向的参考，促进该领域进



一步发展。

## 2 关于高熵

高熵 (High-entropy) 是近年来被热烈讨论的新兴材料设计方法[13-15]。2004 年, 台湾清华大学叶均蔚教授首次报道了高熵合金, 并将高熵合金定义为由五种以上主要元素组成且每种元素的含量为 5%~35% (原子分数) 的新型合金材料[14]。直到 2015 年, Rost 等人以 MgO、NiO、ZnO、CuO 和 CoO 为原料成功合成单相岩盐结构氧化物(Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O, 高熵概念被扩展到无机非金属化合物, 可以认为高熵陶瓷 (HEC) 是无机非金属化合物中一个或一个以上的 Wyckoff 位点被五种或五种以上原子共同占据所形成的固溶体[16]。熵代表物质的混乱程度, 物质的构型熵 ( $S_c$ ) 可通过公式(4)计算[17]:

$$S_c = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad (4)$$

式中,  $x_i$  为第  $i$  个离子的摩尔分数,  $R$  为理想状态气体常数 ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )。通常将系统分为低熵 ( $S_c \leq 1R$ )、中熵 ( $1R < S_c \leq 1.5R$ ) 和高熵 ( $S_c > 1.5R$ ) [18]。由于吉布斯自由能 ( $\Delta G$ ) 与体系的焓变 ( $\Delta H$ )、熵变 ( $\Delta S$ ) 和温度 ( $T$ ) 相关, 当体系的熵变 ( $\Delta S$ ) 增加时  $\Delta G$  减小, 有利于稳定相结构, 如公式(5)所示[19]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

因此, 高熵陶瓷与高熵合金相似, 拥有热力学的高熵效应、动力学的迟滞扩散效应、结构的晶格畸变效应和组元间的协同增效作用等特点[20, 21], 高熵材料晶体将会产生更多的畸变、滑移、位错, 正是这些独特的效应使其打破传统材料局限, 成分复杂的高熵陶瓷为提升材料性能赋予了更多的可能性[22]。

目前, 高熵陶瓷的应用比较集中在热障/环境障材料、耐摩擦、耐腐蚀等热力学方面[15, 23-25], 对其电学性能的研究尚属于起步阶段。然而, 组成元素的随机均匀分布和单相固溶体结构的形成高熵材料的先决条件[26]。一般来说, 高熵陶瓷中的阳离子无序为实现弛豫特性提供了结构基础。此外, 高熵效应和晶格畸变对提高击穿场强度、极化强度和温度稳定性起着至关重要的作用。高熵材料、高度无序的阳离子或阴离子的独特特性, 为弛豫特性的设计提供了优势, 高熵有望为介电储能材料带来更广泛的调控方法。

## 3 高熵介质储能材料体系

按照结构分类, 高熵介质储能氧化物可分为钙钛矿、焦绿石和钙钛矿型结构。

### 3.1 钙钛矿结构

分子通式为  $ABO_3$  的钙钛矿结构, 由于 A 或 B 位置可以进行不同高熵掺杂置换, 使其成为具有多种性质的结构类型材料的主要因素。理想的钙钛矿结构属于立方晶系, 空间群为  $Pm3m$ 。其中, A、B 位中可以进行不同价态的选择, 具体表示为:  $A^{1+}B^{5+}O_3$ 、 $A^{2+}B^{4+}O_3$  或  $A^{3+}B^{3+}O_3$ 。并且, A、B 位以及  $O^{2-}$  离子分别占据立方体的顶角、体心以及面心位置, 从而对应的离子配位数为 12、6 和 8。除此之外,  $ABO_3$  型钙钛矿氧化物具有高击穿场强、高介电常数、制备工艺简单、成本低以及高机械强度等优点。因此,  $BaTiO_3$  (BT)、 $(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3)$  (BNT)、 $BiFeO_3$  (BFO)、 $AgNbO_3$  (AN) 和  $NaNbO_3$  (NN) 等多种优异的介质储能的高熵钙钛矿氧化物被报道[27, 28]。

#### 3.1.1 钛酸钡基 ( $BaTiO_3$ )

钛酸钡基 ( $BaTiO_3$ ) 体系具有简单的晶体结构易于进行化学取代。通过 A、B 位或者 A+B 位阳离子掺杂实现不同种类型的基态转变, 如: 从铁电体到弛豫体、铁电体到反铁电体等[29]。良好的结晶对称性和稳定的组分变化, 从而使  $BaTiO_3$  基掺杂后的组分物理化学性能方面得到有利的改善与提高, 并且  $BaTiO_3$  基弛豫铁电陶瓷已成为储能领域的关键。

首先, 在 A 位高熵设计方面。2022 年 1 月, Zhou 等 [30] 利用传统固相反应法制备了  $(La_{0.5}Li_{0.5})_x[(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.25}Ba_{0.25}Sr_{0.25}Ca_{0.25}]_{1-x}TiO_3$  高熵钙钛矿陶瓷, 当  $x = 0.24$  时, 实现了 95.3% 的储能效率和  $1.23 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^3$  的放电密度, 他们认为熵工程为陶瓷体系的性能改善提供一种可靠的策略说明。Fang 等[31] 将  $MnCO_3$  作为一种添加剂提高  $(Na_{0.2}Bi_{0.2}Ca_{0.2}Sr_{0.2}Ba_{0.2})TiO_3-xwt\% MnCO_3$  高熵弛豫铁电复合陶瓷的绝缘电阻, 过量的 Mn 含量降低了晶粒尺寸和介电损耗, 从而提高无铅电介质在 ES 应用中的储能密度 (ESD) 和效率 (ESE)。在  $x = 0.5$  和  $160 \text{ kV/cm}$  场强条件下发现 70.2% 的 ESE ( $\eta$ ) 为和  $1.56 \text{ J/cm}^3$  的 ESD ( $W_{rec}$ )。同年 11 月份, Qi 等[32] 提出高构型熵  $0.52BaTiO_3-0.36BiFeO_3-0.12CaTiO_3$  三元组成的陶瓷材

料, 获得了  $7.2 \text{ J/cm}^3$  的较高储能密度。并采用此种介质构建了多层陶瓷电容器 (MLCCs (以及得到其能量密度为  $16.6 \text{ J/cm}^3$  和效率为 83%, 该方法为新的介电材料的紧凑性和高性能提供了途径。2022 年 12 月, Ning 等 [33] 通过从等摩尔比到非等摩尔比进行调节  $(\text{NaBaBi})_x(\text{SrCa})_{(1-3x)/2}\text{TiO}_3$  高熵陶瓷元素, 对其弛豫行为和极化强度进行调控。在  $335 \text{ kV/cm}$  的高电击穿场强下获得了  $3.86 \text{ J/cm}^3$  的高  $W_{\text{rec}}$ 。并且, 获得了  $P_D$  为  $46.86 \text{ MW/cm}^3$  和  $t_{0.9} = 75.4 \text{ ns}$  的优异的放电性能, 他们认为高熵材料的设计理念打破了传统弛豫铁电体的局限性, 纳米尺度下的组分变化破坏了铁电体的长程有序性而产生弛豫行为。

2023 年 2 月, Sun 等 [34] 将  $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  引入  $(\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$  中获得  $(1-x)(\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  高熵陶瓷并提高其储能性能。随着  $x$  的增加, 陶瓷的晶粒尺寸的减少、带隙宽度的增加以及极化差值得到改善, 最终在  $0.9\text{PBCST}-0.1\text{BMN}$  中获得了  $5.58 \text{ J/cm}^3$  的最佳能量密度和 89.4% 的储能效率。进一步的, Lu 等 [35] 采用放电等离子烧结法 (SPS) 制备  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$  高熵无铅弛豫铁电陶瓷, SPS 工艺所产生的高密度、细粒度、氧空位数量和成分均匀性对拥有良好的储能性能提供基础条件, 在  $430 \text{ kV/cm}$  的电场下获得了  $6.66 \text{ J/cm}^3$  的高储能密度和 77.2% 的储能效率, 他们从烧结工艺的选择方面为制备具有高储能性能的高熵介电陶瓷提供了新的途径。最近, Syal 等 [29] 为了拓宽准同型相界 (MPB) 的组成, 在  $\text{BaTiO}_3$  基础上进行了 Mg 和 Nb 的共掺杂制备了  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90})_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x$  陶瓷, 他们发现 Mg 和 Nb 的加入抑制了陶瓷微观结构的生长, 并且随着  $x$  从 0.0 到 0.025 的变化,  $P_{\text{max}}$  和  $P_r$  之间的差值从  $7.74 \mu\text{C/cm}^2$  增加到  $12.8 \mu\text{C/cm}^2$ 。考虑各种协同效应的影响, Yan 等 [28] 在 6 月以中熵钙钛矿氧化物  $(\text{Bi}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_{0.2})\text{TiO}_3$  (BKNBT) 作为基体,  $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (SMT) 作为端元, 设计了新型高熵钙钛矿  $(1-x)(\text{Bi}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_{0.2})\text{TiO}_3-x \text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  陶瓷。 $x$  为 0.12 时的陶瓷在  $290 \text{ kV/cm}$  的电场下拥有有效储能密度为  $3.40 \text{ J/cm}^3$  以及储能效率为 86.3%。

其次, 在 B 位掺杂方面。2022 年 7 月, Li 等 [36] 在  $0.9\text{Ba}(\text{Ti}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})\text{O}_3-0.1\text{Bi}_{0.55}\text{Na}_{0.45}\text{TiO}_3(0.9\text{BTC}-0.1\text{BNT})$  中引入了典型的 Bi 基高熵化合物

$\text{Bi}(\text{Li}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3(\text{BLYMTT})$ , 实现了  $4.89 \text{ J/cm}^3$  的高储能密度和 91.2% 的效率。此外, 随着  $x$  的增加相结构由四方相转变为伪立方相和弛豫铁电行为得到增强。 $0.91(0.9\text{BTC}-0.1\text{BNT})-0.09\text{BLYMTT}$  陶瓷还表现出优越的温度 ( $30-100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 和频率稳定性 ( $1-100 \text{ Hz}$ ), 并且在  $140 \text{ kV/cm}$  电场下获得了  $P_D$  为  $66.01 \text{ MW/cm}^3$  的超高功率密度和  $t_{0.9}=97 \text{ ns}$  的快速放电时间。Mi 等 [37] 在  $\text{BaTiO}_3$  基础上进行 B 位高熵掺杂设计了  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Sn}_{0.25})\text{O}_3$  陶瓷, 并且发现高熵导致了陶瓷结构畸变和化学无序, 铁电畴的长程有序性被破坏。高熵效应增强的  $E_b$  ( $180 \text{ kV/cm}$ ), 提高了  $W_{\text{rec}}=0.58 \text{ J/cm}^3$  的储能密度, 与类似的  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  和  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  体系陶瓷相比表现出更好的性能。

除此之外, 不少研究者也考虑在 A、B 位上共同进行高熵掺杂设计。2022 年 9 月, Chen 等 [38] 通过在 A 和 B 位掺杂设计了一系列成分为  $(\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.25})(\text{Ti}_{0.5}\text{Me}_{0.5})\text{O}_3$  ( $\text{Me}=\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) 的无铅钙钛矿结构高熵介电陶瓷, 三组高熵陶瓷都表现出典型的弛豫行为。由于高熵带来的缓慢扩散效应形成了较小的微观结构导致了击穿场强的增加。其中, 性能最优的  $(\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.25})(\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$  陶瓷有着  $W_d=0.31 \text{ J/cm}^3$  的放电能量密度、 $\eta=98.88\%$  的储能效率和  $\text{BDS}=300 \text{ kV/cm}$  的击穿强度, 并且远高于  $\text{BaTiO}_3$  ( $W_d=0.08 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta=46.09\%$ ,  $\text{BDS}=30 \text{ kV/cm}$  (和其他已报道的无铅介电陶瓷。Wang 等 [27] 在 2023 年 1 月提出  $(\text{Bi}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{Ba}_{1/6}\text{Sr}_{1/6}\text{Ca}_{1/6}\text{Pb}_{1/6})\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  介电陶瓷,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Bi}^{3+}$  的特殊电子结构利于保持相对较大的最大极化  $P_{\text{max}}$ , 当  $x=0.12$  时同步实现了超高的  $W_{\text{rec}}=8.8 \text{ J/cm}^3$ 、高  $\eta=92.5\%$  和温度稳定性 ( $W_{\text{rec}}=4.5 \text{ J/cm}^3 \pm 6.5\%$ )。Ye 等 [39] 用部分  $\text{Zr}^{4+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  制备了  $(\text{Bi}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.2})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  高熵陶瓷,  $20 \text{ mol}\% \text{Zr}^{4+}$  的样品在低外加电场  $224 \text{ kV/cm}^3$  下具有  $2.47 \text{ J/cm}^3$  的最大能量密度和 82.3% 的储能效率的最佳性能。2023 年 8 月, Wang 等 [40] 研究了  $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Mg}_{0.15}\text{Nb}_{0.3}\text{Ti}_{0.05}\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25})\text{O}_3$  高熵非线性介质薄膜中含有大量的极性纳米畴, 这些纳米畴中包含具有高迁移率以及因对外部偏压敏感从而具有相当小的剩余极化的小角度畴壁。因此, 薄膜表现出  $26 \text{ J/cm}^3$  的储能密度以及在  $1700 \text{ kV/cm}$  时仍然保持储能效率为 90% 的优异性能。基于高熵策略的  $\text{BaTiO}_3$  基介质电容器的储能性能总结如表 1 所示。

表 1 基于高熵策略下钛酸钡基(BaTiO<sub>3</sub>)的储能性能

	材料	$W_{rec}$ (J/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (%)	$E_b$ (kV/cm)	$t_{0.9}$ (ns)	$P_{max}$ ( $\mu$ C/cm <sup>2</sup> )	$P_r$ ( $\mu$ C/cm <sup>2</sup> )	文献
A 位	(La <sub>0.5</sub> Li <sub>0.5</sub> ) <sub>0.24</sub> (Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> ) <sub>0.25</sub> Ba <sub>0.25</sub> Sr <sub>0.25</sub> Ca <sub>0.25</sub> ] <sub>0.76</sub> TiO <sub>3</sub>	-	95.3	70	-	-	-	[30]
	(Na <sub>0.2</sub> Bi <sub>0.2</sub> Ca <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.2</sub> )TiO <sub>3</sub> -0.5 wt% MnCO <sub>3</sub>	1.56	70.2	160	-	-	-	[31]
	0.52BaTiO <sub>3</sub> -0.36BiFeO <sub>3</sub> -0.12CaTiO <sub>3</sub>	16.6	83	1000	-	-	-	[32]
	(NaBiBa) <sub>0.205</sub> (SrCa) <sub>0.1925</sub> TiO <sub>3</sub>	3.86	83	335	75.4	-	-	[33]
	0.9(Pb <sub>0.25</sub> Ba <sub>0.25</sub> Ca <sub>0.25</sub> Sr <sub>0.25</sub> )TiO <sub>3</sub> -0.1Bi(Mg <sub>2/3</sub> Nb <sub>1/3</sub> )O <sub>3</sub>	5.58	89.4	340	-	17.04	1.47	[34]
	(Bi <sub>0.2</sub> Na <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.2</sub> Ca <sub>0.2</sub> )TiO <sub>3</sub>	6.66	77.2	430	-	57.2	-	[35]
	(Ba <sub>0.85</sub> Ca <sub>0.15</sub> )(Zr <sub>0.10</sub> Ti <sub>0.90</sub> ) <sub>0.975</sub> (Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) <sub>0.025</sub>	76.66	94.7	-	-	18.9	6.1	[29]
0.88(Bi <sub>0.4</sub> K <sub>0.2</sub> Na <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.2</sub> )TiO <sub>3</sub> -0.12Sr(Mg <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3.40	86.3	290	-	-	-	[28]	
B 位	0.91(0.9Ba(Ti <sub>0.97</sub> Ca <sub>0.03</sub> )O <sub>3</sub> -0.1Bi <sub>0.55</sub> Na <sub>0.45</sub> TiO <sub>3</sub> )-0.09Bi(Li <sub>0.2</sub> Y <sub>0.2</sub> Mg <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.2</sub> Ta <sub>0.2</sub> )O <sub>3</sub>	4.89	91.2	240	700	-	-	[36]
	Ba(Ti <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.25</sub> Hf <sub>0.25</sub> Sn <sub>0.25</sub> )O <sub>3</sub>	0.58	-	180	-	-	0.24	[37]
A+ B 位	(La <sub>0.25</sub> Sr <sub>0.25</sub> Ba <sub>0.25</sub> Na <sub>0.25</sub> )(Ti <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub>	-	90.88	300	-	-	-	[38]
	(Bi <sub>1/6</sub> Na <sub>1/6</sub> Ba <sub>1/6</sub> Sr <sub>1/6</sub> Ca <sub>1/6</sub> Pb <sub>1/6</sub> )Ti <sub>0.88</sub> Zr <sub>0.12</sub> O <sub>3</sub>	8.8	92.5	610	7840	48.6	-	[27]
	(Bi <sub>0.4</sub> Ba <sub>0.2</sub> K <sub>0.2</sub> Na <sub>0.2</sub> )(Zr <sub>0.20</sub> Ti <sub>0.80</sub> )O <sub>3</sub>	2.47	82.3	224	-	-	-	[39]
	(Pb <sub>0.75</sub> Ba <sub>0.25</sub> )(Mg <sub>0.15</sub> Nb <sub>0.3</sub> Ti <sub>0.05</sub> Hf <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.25</sub> )O <sub>3</sub>	26	90	1700	-	-	-	[40]

### 3.1.2 钛酸铋钠基 (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>)

因其环境友好性、良好的介电和铁电性能等特点, Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>(BNT)基钙钛矿结构陶瓷作为一种很有前途的储能材料而得到了广泛的研究[41, 42]。然而, BNT基陶瓷的有效储能密度( $W_{rec}$ )相对较低和电导率较高, 并且在外加电场作用下铁电畴的重新取向而导致较大的电滞回线和能量损失, 这进一步限制了其储能能力的提高。因此, 通过不同位置掺杂调节组分诱导增加最大极化( $P_m$ )、降低残余极化( $P_r$ )、改善击穿电场( $E_b$ )和增强陶瓷的弛豫性能来提高综合储能性能[43, 44]。

2021年8月, Zhou等[45]将Bi基高熵化合物Bi(Zn<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Al<sub>0.2</sub>Sn<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>(BZMASZ)引入到BaTiO<sub>3</sub>-Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>(BT-NBT)中, BZMASZ的加入诱导了结构从正方相到立方相的相变, 以及增强了陶瓷的弛豫行为和局部纳米畴。 $x=0.1$ 时的(1-x)(0.75BT-0.25NBT)-xBZMASZ陶瓷具有有效储能密度为3.74 J/cm<sup>3</sup>、储能效率为82.2%和 $\pm 4.5\%$ 变化区间的温度稳定性。同时, 拥有着 $P_D=34.76$  MW/cm<sup>3</sup>的高功率密度和 $t_{0.9}=67$  ns的快速放电时间。Sun等[46]采用水热合成法制备了(Bi<sub>0.2</sub>Na<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub>高熵陶瓷, A位的化学元素无序导致了较大的晶格畸变, 有效地干扰了TiO<sub>6</sub>八面体的对称性, 并在低于127 kV/cm的场强下获得1.37 J/cm<sup>3</sup>的有效储能密度。除此之外, Yang等[47]柠檬酸法获得的(Bi<sub>0.2</sub>Na<sub>0.2</sub>K<sub>0.2</sub>La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.2</sub>)(Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>(BNKLST-xSc)高熵陶瓷, 同样证明了TiO<sub>6</sub>八面体的晶格膨胀和键合减弱

等对称性问题, 并且获得了最大有效储能密度为1.094 J/cm<sup>3</sup>。Wang等[48]在110 kV/cm<sup>3</sup>的低外加电场下获得1.32 J/cm<sup>3</sup>的有效储能密度和91%的良好储能效率, 他们认为该优异的性能来源于熵主导的相稳定、具有晶格畸变的原子无序、缓慢的扩散动力学以及来自多组分的性能协同作用。2022年10月, Yan等[26]设计并制备了(Bi<sub>0.4</sub>Na<sub>0.2</sub>K<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub>-Sr(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>高熵钙钛矿氧化物陶瓷, 在310 kV/cm<sup>3</sup>下获得了具有3.37 J/cm<sup>3</sup>的有效储能密度和80%的储能效率的, 并且该能量密度是有史以来在低电场下报道的最好的能量密度之一。2022年12月, Liu等[49]利用化学溶液沉积法研究了NBT基的Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.7</sub>Hf<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.1</sub>Sn<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>(NBTHZS)的高熵薄膜, 高熵效应影响薄膜偏振开关迟滞率降低和击穿场强的明显改善, 有效储能密度的实现了16倍增强(从NBT薄膜的5.1 J/cm<sup>3</sup>到NBTHZS薄膜的81 J/cm<sup>3</sup>(以及74.1%的储能效率和优异的性能可靠性)。

2023年2月, Chen等[50]人对(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Ti<sub>1-2x</sub>Fe<sub>x</sub>Nb<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>( $x=1/3$ )陶瓷采用NaNbO<sub>3</sub>、(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>和BiFeO<sub>3</sub>进行设计, 首次系统地揭示了储能性能和畴结构随组态熵的变化规律(见图4)。长程有序铁电状态被破坏为增强的局部随机场, 使PNRs的尺寸更小, 并提供了一个较大的 $P_{max}$ 。此外, 弱耦合的PNR、多态氧八面体和晶界密度的增加扩大了 $E_b$ 。在空载电场中, 长程有序铁电状态转变为宏观非极性态, 导致了一个接近于零的 $P_r$ 。以上特性导致巨大的储能密度为13.8 J/cm<sup>3</sup>, 大效率为82.4%。



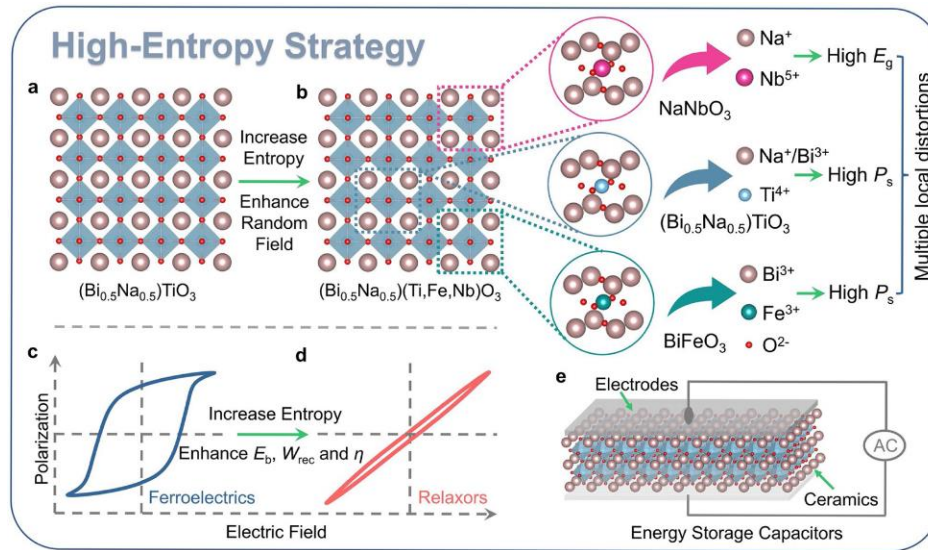


图 4 采用高熵策略增强储能性能示意图。(a)  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  的原理图示意图。(b)  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Ti}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Nb}_x)\text{O}_3$  的高熵策略的示意图。(c)  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  和(d)  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Ti}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Nb}_x)\text{O}_3$  的  $P$ - $E$  循环。(e) 储能电容器原理图[50]

Wang 等[51]通过在  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT) 铁电体中加入  $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$  (SBT), 该薄膜原子无序和晶格发生畸变, 导致晶粒细化和纳米畴变小增强了弛豫特性, 最终在  $0.4\text{NBT}-0.6\text{SBT}$  薄膜获得了  $63 \text{ J/cm}^3$  的增强的有效储能密度和 68% 的储能效率。Zhang 等[52]利用 La 掺杂  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$  (BNCBST) 陶瓷引起晶格畸变, 改善了铁电无序、介电弛豫和电阻率。BNCBST-0.03La 陶瓷表现出最佳的储能特性, 在大  $E_b=245 \text{ kV/cm}$  下, 优良的储能性能 ( $W_{\text{rec}}=2.43 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta=85.5\%$ ) 和良好温度稳定性 (在  $30-150 \text{ }^\circ\text{C}$  下,  $W_{\text{rec}}$  和  $\eta$  变化在  $\pm 8.3\%$  和  $\pm 1.1\%$  区间内)。

进一步, 在 BNT 中随机分布的 A 位离子和 B 位离子形成复杂的相互作用, 从而具有显著的储能性能。Guo 等[53]采用  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  作为烧结助剂, 从而对  $\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$  高熵弛豫铁电陶瓷产生致密化作用。由于原子尺度的低结晶对称性共存, 从而形成高动态极性纳米区和“中间极化”, 宽的带隙降低电导率和延迟击穿。因此实现了  $10.7 \text{ J/cm}^3$  的有效储能密度和 89% 的超高储能效率。Zuo 等[54]采用溶液燃烧合成 (SCS) 方法制备了高熵  $(\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_{x/2}\text{Al}_{x/4}\text{Nb}_{x/4})\text{O}_3$  陶瓷, 该烧结工艺在亚微米尺度上细化了晶粒尺寸。在  $x=0.25$  时  $520 \text{ kV/cm}$  的高电场下表现出约  $4.46 \text{ J/cm}^3$  的有效储能密度、约 88.52% 的能量效率、 $176.65 \text{ MW/cm}^3$  的大功率密度 (在  $400 \text{ kV/cm}$  下) 以及约  $48 \text{ ns}$  的超快放电时间。Wang 等[55]在 2023 年 8 月首次采用熵调制策略制备

了 BNT 基  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{O}_3$  (BNLT- $x$ SSNT) 高熵电介质电容器, 原子构型熵的增加和极性纳米区域 (PNRs) 的存在, 使得 BNLT-0.25SSNT 高熵陶瓷在  $495 \text{ kV/cm}$  电场下得到了  $7.6 \text{ J/cm}^3$  有效储能密度和 90% 的高储能效率。

最近, Chen 等[56]发现了一种新的策略, 在不影响储能性能的前提下降低应用的场强。利用 NBT 对  $\text{BaMg}_{1/6}\text{Zn}_{1/6}\text{Nb}_{2/6}\text{Ta}_{2/6}\text{O}_3$  (BMZNT) 改性, 并且同时提高容受因子和构型熵。在低  $E=100 \text{ kV/cm}$  的条件下, 获得优异的储能性能 ( $W_{\text{rec}}=1.21 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta=86\%$ )。Hussain 等[57]通过快速升高或降低 ( $>20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 烧结温度, 制备了 A 位修饰后的单相钙钛矿型  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3$  和  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3$  高熵陶瓷, 获得了有效储能密度分别为  $1.0715 \text{ J/cm}^3$  和  $1.1225 \text{ J/cm}^3$ , 储能效率分别为 81.42% 和 80.12%。Liu 等[58]提出的对 MPB 基陶瓷修改并将其应用于储能的想法, 为未来设计新型储能陶瓷提供了一种创新的途径。Sr  $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (SMN) 端元的引入打破了  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  铁电的长程有序结构形成, 使得弛豫铁电体  $(1-x)0.8525\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.10995\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-0.03755\text{BaTiO}_3-x\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  电滞回线变细, 并且获得了  $3.53 \text{ J/cm}^3$  的有效储能密度和 86.3% 的高储能效率。基于高熵策略  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  基介质电容器的储能性能总结如表 2 所示。

表 2 基于高熵策略下钛酸铋钠基(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>)的储能性能

材料	$W_{rec}$ (J/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (%)	$E_b$ (kV/cm)	$t_{0.9}$ (ns)	$P_{max}$ ( $\mu$ C/cm <sup>2</sup> )	$P_r$ ( $\mu$ C/cm <sup>2</sup> )	文献
0.9(0.75 BaTiO <sub>3</sub> -0.25Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> )-0.1Bi(Zn <sub>0.2</sub> Mg <sub>0.2</sub> Al <sub>0.2</sub> Sn <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.2</sub> )O <sub>3</sub>	3.74	82.2	273	67	-	-	[45]
(Bi <sub>0.2</sub> Na <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.2</sub> Ca <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.2</sub> )TiO <sub>3</sub>	1.37	72.7	127	-	32.13	3.74	[46]
(Bi <sub>0.2</sub> Na <sub>0.2</sub> K <sub>0.2</sub> La <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.2</sub> )(Ti <sub>0.8</sub> Sc <sub>0.2</sub> )	1.094	80	220	-	-	-	[47]
(Na <sub>0.2</sub> Bi <sub>0.2</sub> Ca <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.2</sub> )TiO <sub>3</sub>	1.32	91	110	-	23.95	-	[48]
Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.7</sub> Hf <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.1</sub> Sn <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	81	74.1	4507	-	65	11	[49]
(Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )(Ti <sub>1/3</sub> Fe <sub>1/3</sub> Nb <sub>1/3</sub> )O <sub>3</sub>	13.8	82.4	640	30.4	-	-	[50]
0.4Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> -0.6Sr <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.2</sub> TiO <sub>3</sub>	63	68	5500	750	33.4	6.1	[51]
(Bi <sub>0.2</sub> Na <sub>0.2</sub> Ca <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.2</sub> ) <sub>0.19</sub> La <sub>0.03</sub> TiO <sub>3</sub>	2.43	85.5	245	-	-	-	[52]
Bi <sub>0.2</sub> Na <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ca <sub>0.2</sub> TiO <sub>3</sub> + 5mol% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.7	89	640	5.4	-	-	[53]
(Sr <sub>0.6</sub> Bi <sub>0.2</sub> Na <sub>0.2</sub> )(Ti <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.375</sub> Al <sub>0.1875</sub> Nb <sub>0.1875</sub> )O <sub>3</sub>	4.46	88.5	520	48	-	-	[54]
0.75Bi <sub>0.5</sub> (Na <sub>0.9</sub> Li <sub>0.1</sub> ) <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> -0.25Sr(Sc <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.25</sub> Ta <sub>0.25</sub> )O <sub>3</sub>	7.6	90	495	-	-	-	[55]
0.88Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> -0.12BaMg <sub>1/6</sub> Zn <sub>1/6</sub> Nb <sub>2/6</sub> Ta <sub>2/6</sub> O <sub>3</sub>	1.21	86	100	50	-	-	[56]
(Ba <sub>0.2</sub> Na <sub>0.2</sub> Ca <sub>0.2</sub> Sm <sub>0.2</sub> Bi <sub>0.2</sub> )TiO <sub>3</sub>	1.0715	81.4	100	-	26.3	4.89	[57]
(Ba <sub>0.2</sub> Na <sub>0.2</sub> Mg <sub>0.2</sub> La <sub>0.2</sub> Bi <sub>0.2</sub> )TiO <sub>3</sub>	1.1225	80.12	100	-	28.02	5.57	
0.85(0.8525Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> -0.10995Bi <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> -0.03755BaTiO <sub>3</sub> )-0.15Sr(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3.53	86.3	310	-	24.6	1.9	[58]

### 3.1.3 铁酸铋基 (BiFeO<sub>3</sub>)

BiFeO<sub>3</sub> (BFO) 是一种非常有前途的单相多铁性材料，由于其具有大的自发极化强度和较高的居里温度、低损耗和高的可调谐性，是最有前途的无铅替代材料之一[59, 60]。其中 Bi<sup>3+</sup> 离子具有 6s 孤对电子，与 Bi 原子的空 6p 轨道和 O 原子的 2p 轨道强烈杂化，这对于进一步改善储能性能具有优势[61, 32]。然而，BFO 陶瓷中 Fe 离子的高温环境容易变价，导致存在较大的

漏电流和较弱的击穿强度而受到限制[62]。Tang 等[63] 利用稀土离子掺杂 (Nd<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup>) 来克服纯 BFO 中高漏电流的缺陷，制备了 (Bi<sub>0.85</sub>Nd<sub>0.1</sub>Sm<sub>0.05</sub>)<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.2、0.25、0.33、0.5、0.75) 陶瓷。PFM 结果证实了随着 x 含量的增加宏观畴逐渐向 PNR 转变，其中 (Bi<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.1</sub>Sm<sub>0.5</sub>)<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷在 250 kV/cm 低场强下具有 4.9 J/cm<sup>3</sup> 的最高的有效储能密度以及优异的温度和频率稳定性。

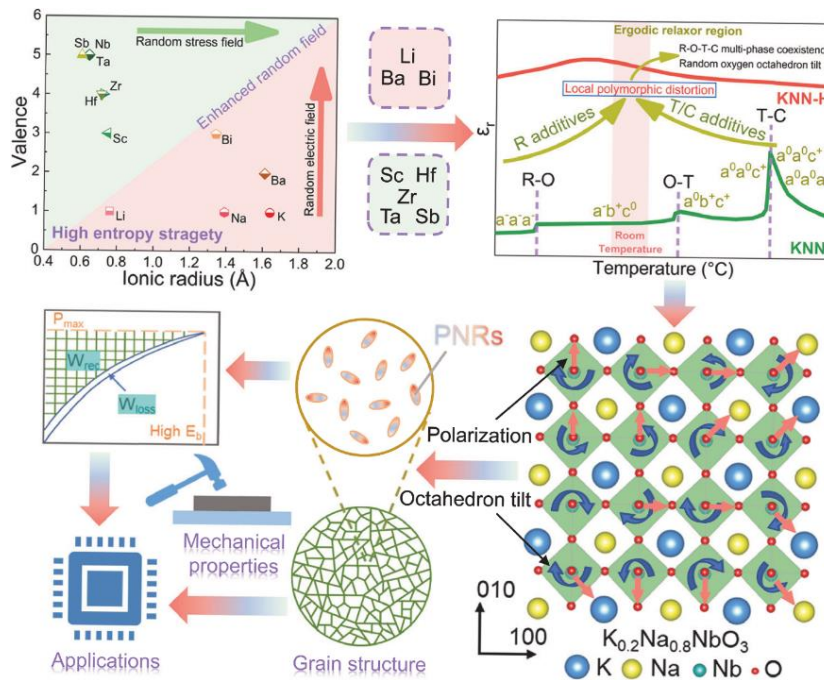


图 5 局部多重畴变和巨大储能性能的高熵设计策略示意图[67]



### 3.1.4 铌酸银基 ( $\text{AgNbO}_3$ )

$\text{AgNbO}_3$  随着温度的变化经历了铁电相 ( $M_1$  相)、反铁电相 ( $M_2$  和  $M_3$  相) 和顺电相 (O 相和 T 相) 的转变, 表现出丰富的相变情况, 并且拥有反铁电的双电滞回线和大的饱和极化, 因此成为研究反铁电储能材料中一种具有前途的候选者[64, 65]。但是,  $\text{AgNbO}_3$  相结构在一定的温度范围的变化会导致材料的反铁电相不稳定[66]。因此, 要实现  $\text{AgNbO}_3$  反铁电储能材料的实际应用需要, 需要实现更稳定的反铁电相结构以获得更高的储能密度。然而, 目前关于高熵策略下的  $\text{AgNbO}_3$  基储能介质研究较少, 值得进一步探索。

### 3.1.5 其他材料

除上述结构外, 还存在其他高熵策略设计对其他结构的储能性能也产生影响。对于  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  (KNN) 基结构, 研究通过成分控制晶粒尺寸和降低孔隙率来提高实用度。2022 年 5 月, Chen 等[67]提出了一种设计“局部多重畸变”的高熵策略, 包括菱形-正交-立方多相纳米团簇共存和随机氧八面体倾斜畸变存在破坏了长程铁电有序, 导致超小的 PNR、增强的击穿电场和延迟极化以提高综合储能性能, 导致高能量有效储能密度高达  $10.06 \text{ J/cm}^3$ , 效率为 90.8% (见图 5)。Liu 等[68]采用液相筛选法对筛选合适的烧结助剂从而降低陶瓷烧结温度,  $0.88(\text{Bi}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_{0.2})\text{TiO}_3-0.12\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  陶瓷中加入 1.5mol%  $\text{SiO}_2$  的烧结助剂显示出致密结构和小的孔隙率, 并且陶瓷在  $270 \text{ kV/cm}$  的电场下表现出  $2.61 \text{ J/cm}^3$  的储能密度和 77.4% 的储能效率, 该结果表示通过成分微调 and 烧结工艺优化, 可以进一步提高陶瓷的储能性能。Yang 等 [69] 选择了一种中熵  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$  (BMZT) 结构端元作为改性剂来增加 KNN 基陶瓷的构型熵和弛豫状态。BMZT 掺杂破坏了 KNN 结构中的长程有序, 最终导致了极性纳米区 (PNRs) 的不断增加, 从而改善了 KNN 基陶瓷的弛豫行为。在  $335 \text{ kV/cm}$  电场下, 陶瓷有效储能密度达到  $2.72 \text{ J/cm}^3$ , 储能效率达 81.77%。 $\text{NaNbO}_3$  基反铁电陶瓷具有多重温度依赖的反铁电相, 在储能方面具有巨大的应用潜力[70]。Ninga 等[71]首次将反铁电材料引入高熵材料中,  $(1-x)(\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3-x\text{NaNbO}_3$  陶瓷晶粒尺寸的减小导致弛豫行为和击穿场强的增加。当  $x=0.2$  时陶瓷在  $310 \text{ kV/cm}$  场强下的储能密度和效率分别为  $3.51 \text{ J/cm}^3$  和 77.7%。

## 3.2 焦绿石结构

焦绿石结构又称烧绿石结构 (pyrochlore), 通用化学表达式为  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ , 其中 A 位为三价或二价阳离子, B 位为四价或五价阳离子, 而焦绿石中的阴离子一般是  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{F}^-$  等, 因此通常使用  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  或者  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$  来表示[72]。焦绿石介电陶瓷具有比铁电或反铁电材料更小的电滞回线、更低的能量损耗以及最大的极化强度, 显示出高性能的储能应用前景[73, 74]。

Chen 等 [73] 人利用高熵设计了新型焦绿石  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_7$  (BZMNT) 块体具有优异的储能性能, 其中有效储能密度  $W_{\text{rec}}=2.72 \text{ J/cm}^3$ , 并且在  $650 \text{ kV/cm}$  的显著增强电场  $E_b$  下具有 91% 的超高能量效率。同时, 与纯  $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$  (BZN) 相比, BZMNT 的温度系数也得到了很大的提高。高熵设计导致了有助于极化的晶格畸变, 而迟滞效应导致晶粒尺寸减小到亚微米尺度, 从而增强了  $E_b$ 。高熵设计为提高陶瓷材料的高储能性能提供了新的策略。Yang 等 [75] 人采用高熵策略制备了  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  基  $(\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75})(\text{Ti}_{3-3x}\text{Zr}_x\text{Hf}_x\text{Sn}_x)\text{O}_{12}$  ( $x=0.4$ ) 薄膜, 形成稳定的焦绿石型  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  基介电薄膜。晶相和晶格畸变的纳米晶粒的存在降低了极化开关滞后, 使薄膜表现出更快速和可逆的极化响应 (见图 6)。这些效应的结合增强了能量存储性能, 储能密度高达  $182 \text{ J/cm}^3$ , 实现了 78% 的储能效率。Dou 等 [76] 人合理设计同时有利于极化和击穿强度的高性能纳米填料, 开发了具有稳定  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  型焦绿石相的高熵诱导陶瓷纳米纤维作为有效的纳米填料, 以提高聚醚酰亚胺 (PEI) 复合材料的储能性能, 所得 PEI 复合材料在  $25-150 \text{ }^\circ\text{C}$  的宽温度范围内表现出显著改善的储能性能。细的晶粒尺寸和高熵纳米填料非晶分数的增加, 发现在  $590 \text{ MV/m}$  的电场下实现了  $6.46 \text{ J/cm}^3$  的高能量密度, 促进了高性能聚合物复合材料的发展。

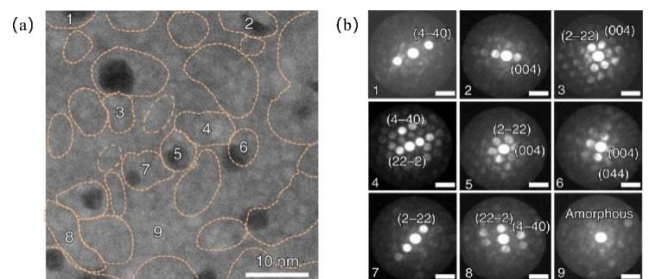


图 6  $x=0.4$  薄膜的低倍率 HAADF 图像, 显示纳米晶粒 (编号 1-8) 和非晶形相 (编号 9) 共存, 纳米晶粒和非晶态相的 NBD 模式, 标记为 1-9 [75]

### 3.3 钨青铜结构

钨青铜 (Tungsten Bronze, 简称 TB) 结构铁电材料作为第二大类铁电材料, 其化学式为  $(A1)_2(A2)_4(C)_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$ , 晶体由氧八面体作为基本结构单元连接[77]。因此, TB 开放结构以及可选择的 A1、A2、B1 和 B2 位不同离子的组成导致其具有多种性能可调性, 使得钨青铜陶瓷可以开拓各种具备高储能性能的氧化物[78, 79]。2023 年 6 月, Wang 等[80]制备了 A 位  $Ba_4(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Y_{0.2})_2Ti_4Nb_6O_{30}$  高熵钨青铜陶瓷, 在外加电场 300 kV/cm 的条件下获得  $0.94 J/cm^3$  的有效储能密度和 53.5% 的储能效率。与其他非高熵四方钨青铜陶瓷相比, 介质击穿强度高 50%, 证明了高熵策略是提高现有陶瓷电介质击穿强度的有效方法。

## 4 总结与展望

综上所述, 采用“高熵效应”策略, 对于高熵设计后的材料在结构、性能等物理化学方面表现多种优异的表现。首先, 考虑熵和焓的关系, 发现构型熵的增加使材料具有更加稳定的结构。其次, 在母体陶瓷中引入不同尺寸和价态的离子, 多种离子的随机分布导致局部结构无序、结构畴尺寸的减少以及材料内部随机场的形成, 从而提高了击穿场强。并且这种无序为弛豫行为的形成创造了有利的环境, 从而获得更高的储能密度和储能效率。此外, 由于多种阳离子的存在和相应的晶格畸变, 极化强度和温度稳定性也得到了提高。这导致其在较宽的温度范围内具有更稳定的介电响应, 对于介电储能材料在不同工作条件下的可靠性至关重要。本文对高熵策略在介质储能电容器的研究进展进行了总结, 通过增强结构稳定性、晶粒细化、弛豫性的引入、击穿强场的增加等改善不同结构体系的储能性能, 已取得了一些重要的研究进展。但仍需要重点开展以下几个方面:

首先高熵设计带来了较高的原子无序性和较大的晶格畸变, 从而打破了长程有序结构降低了极化值。但是, 对于高熵提高极化问题以及提高多少的程度, 还需要更详细的比较实验和理论计算进行说明。第二, 高熵结构比单个结构的条件更复杂, 制备环境的小差异也会导致结构的大差异, 甚至无法得到单相结构。有必要利用先进的结构检测技术来探索和分析高熵结构, 如中子衍射、原子探针层析成像等测试。第三,

需要进一步深入研究高熵介质的结构和性质之间的关系, 扩大了研究样本的数量, 以消除了偶然性的情况。其次, 对于介质击穿场的改进, 还需要其他更有利且直接的证据进行相关说明。高熵可以诱导晶粒细化和部分非晶相的形成。但除了这些外部效应外, 高熵本身, 如扭曲晶格中的电子散射, 还没有在实验或理论上得到验证。这样的相关研究对于性能优化非常重要。最后, 目前的研究主要集中在由不同元素组成的高熵介电材料的反复试验上, 这明显限制了材料设计的效率。并且在多种离子固溶体存在的复杂情况下, 特别是在异价离子的情况, 多组分的协同作用很难用密度泛函理论和动力学模型来解释, 有必要找到高通量的计算方法来预测高熵化合物的合成, 并且将计算方法与实验验证相结合, 更好的对于新的材料的发现和功能性优化的探索。

## 参考文献

- [1] Fan X, Wang J, Yuan H, et al. Multi-scale synergic optimization strategy for dielectric energy storage ceramics [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2023, 12(4): 680.
- [2] Jain A, Wang Y G, Shi L N. Recent developments in  $BaTiO_3$  based lead-free materials for energy storage applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 928: 167066.
- [3] Yang L, Kong X, Li F, et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 102: 72-108.
- [4] Li D, Zeng X, Li Z, et al. Progress and perspectives in dielectric energy storage ceramics [J]. 2021, 10(4): 703.
- [5] Palneedi H, Peddigari M, Hwang G-T, et al. High-Performance Dielectric Ceramic Films for Energy Storage Capacitors: Progress and Outlook [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(42): 1803665.
- [6] Ibrahim H, Ilinca A, Perron J. Energy storage systems - Characteristics and comparisons [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(5): 1250.
- [7] Chen D, Zhu X, Yang X, et al. A review on structure-property relationships in dielectric ceramics using high-entropy compositional strategies [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(11): 6602-6616.
- [8] Yuan Q, Chen M, Zhan S, et al. Ceramic-based dielectrics for electrostatic energy storage applications: Fundamental aspects, recent progress, and remaining challenges [J]. 2022, - 446.

- [9] Pu Y, Zhang Q, Li R, et al. Dielectric properties and electrocaloric effect of high-entropy ( $\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}$ ) $\text{TiO}_3$  ceramic [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(22): 223901.
- [10] Ma Y, Ma Y, Wang Q, et al. High-entropy energy materials: challenges and new opportunities [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(5): 2905.
- [11] Guo B, Jin F, Li L, et al. Design strategies of high-performance lead-free electroceramics for energy storage applications [J]. *RARE METALS*, 2023, 10.1007/s12598-023-02452-4.
- [12] Diao C, Wang H, Wang B, et al. Overviews of dielectric energy storage materials and methods to improve energy storage density [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(27): 21222.
- [13] Biesuz M, Fu S, Dong J, et al. High entropy  $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06})_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-x}$  perovskite synthesis by reactive spark plasma sintering [J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2019, 7(2): 127-132.
- [14] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and Outcomes [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [15] Zhang R-Z, Reece M J. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(39): 22148-22162.
- [16] Rost C M, Sachet E, Borman T, et al. Entropy-stabilized oxides [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8485-8492.
- [17] Zhang L T, Duan Y J, Wada T, et al. Dynamic mechanical relaxation behavior of  $\text{Zr}_{35}\text{Hf}_{17.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Al}_{12.5}\text{Co}_{7.5}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{10}$  high entropy bulk metallic glass [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, 83: 248-255.
- [18] Li H Y, Zhou Y, Liang Z H, et al. High-entropy oxides: Advanced research on electrical properties [J]. *Coatings*, 2021, 11(6): 628-644.
- [19] Sarkar A, Breitung B, Hahn H. High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy [J]. *Scripta Materialia*, 2020, 187: 43-48.
- [20] Oses C, Toher C, Curtarolo S. High-entropy ceramics [J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(4): 295-309.
- [21] Chen H, Fu J, Zhang P, et al. Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as CO oxidation catalysts with high-temperature stability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(24): 11129-11133.
- [22] Xiang H M, Xing Y, Dai F Z, et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10(3): 385-441.
- [23] Guo X t, Zhang Y l, Li T, et al. High-entropy rare-earth disilicate ( $\text{Lu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}$ ) $\text{Si}_2\text{O}_7$ : A potential environmental barrier coating material [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(8): 3570-3578.
- [24] Zhang Z, Zhu S Z, Liu Y B, et al. Enthalpy driving force and chemical bond weakening: The solid-solution formation mechanism and densification behavior of high-entropy diborides ( $\text{Hf}_{1-x/4}\text{Zr}_{1-x/4}\text{Nb}_{1-x/4}\text{Ta}_{1-x/4}\text{Sc}_x$ ) $\text{B}_2$  [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(9): 3685-3698.
- [25] Chen H, Zhao Z f, Xiang H m, et al. High entropy ( $\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}$ ) $\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : A novel high temperature stable thermal barrier material [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 48: 57-62.
- [26] Yan B, Chen K, An L. Design and preparation of lead-free ( $\text{Bi}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}$ ) $\text{TiO}_3$ - $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  high-entropy relaxor ceramics for dielectric energy storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139921.
- [27] Wang H, Zhang J, Jiang S, et al. ( $\text{Bi}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{Ba}_{1/6}\text{Sr}_{1/6}\text{Ca}_{1/6}\text{Pb}_{1/6}$ ) $\text{TiO}_3$ -based high-entropy dielectric ceramics with ultrahigh recoverable energy density and high energy storage efficiency [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(10): 4937-4945.
- [28] Yan B, Chen K, An L. Design and energy storage performance of ( $\text{Bi}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}$ ) $\text{TiO}_3$ - $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  high-entropy Relaxor ceramics [J]. *Materials Research Bulletin*, 2023, 167: 112392.
- [29] Syal R, Kumar M, Singh R K, et al. Chemical engineering at morphotropic phase boundary: Interplay with thermally stabilized ultra-high energy storage and electrocaloric response [J]. *Solid State Sciences*, 2023, 140: 107190.
- [30] Zhou C, Zhang X, Li S, et al. Dielectric and energy storage properties of ( $\text{La},\text{Li}$ ) $_x$  [( $\text{Bi},\text{Na}$ ) $\text{BaSrCa}$ ] $_{1-x}\text{TiO}_3$  high-entropy perovskite ceramics [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(17): 24268-24275.
- [31] Fang J, Wang T, Li K, et al. Energy storage properties of Mn-modified ( $\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}$ ) $\text{TiO}_3$  high-entropy relaxor-ferroelectric ceramics [J]. *Results in Physics*, 2022, 38: 105617.
- [32] Qi J, Zhang M, Chen Y, et al. High-entropy assisted  $\text{BaTiO}_3$ -based ceramic capacitors for energy storage [J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(11): 101110.
- [33] Ning Y, Pu Y, Zhang Q, et al. Achieving high energy storage properties in perovskite oxide via high-entropy design [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(8): 12214-12223.
- [34] Sun X, Xu C, Ji P, et al. The enhancement of energy storage performance in high-entropy ceramic [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(11): 17091-17098.



- [35] Lu Y, Zhang H, Yang H, et al. SPS-Prepared High-Entropy  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$  Lead-Free Relaxor-Ferroelectric Ceramics with High Energy Storage Density [J]. *Crystals*, 2023, 13(3): 445.
- [36] Li Z-w, Chen Z-h, Xu J-j. Enhanced energy storage performance of  $\text{BaTi}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_{2.97}$ -based ceramics by doping high-entropy perovskite oxide [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 922: 166179.
- [37] Mi R H, Chen B H, Li Zhu X, et al. Dielectric and ferroelectric characteristics of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Sn}_{0.25})\text{O}_3$  high-entropy ceramics [J]. *Journal of Materiomics*, 2023, 9(4): 634-641.
- [38] Chen Y, Li R, Zhang Y, et al. Preparation and dielectric properties of lead-free perovskite-structured high-entropy ceramics of  $(\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.25})(\text{Ti}_{0.5}\text{Me}_{0.5})\text{O}_3$ -delta (Me=Sn, Zr, Hf) via doping at both A and B sites [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(1): 1038-1047.
- [39] Ye W, Yan B, Ma J, et al. Enhanced energy-storage properties in  $\text{Zr}^{4+}$ -modified  $(\text{Bi}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.2})\text{TiO}_3$  high-entropy ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(11): 6858-6867.
- [40] Wang Y J, Lai H C, Chen Y A, et al. High Entropy Nonlinear Dielectrics with Superior Thermally Stable Performance [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(47): 2304128.
- [41] Zhang X, Hu D, Pan Z, et al. Enhancement of recoverable energy density and efficiency of lead-free relaxor-ferroelectric BNT-based ceramics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126818.
- [42] Gao Z, Jia Z, Wang K, et al. Simultaneous enhancement of recoverable energy density and efficiency of lead-free relaxor-ferroelectric BNT-based ceramics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 125951.
- [43] Liu J, Ma C, Zhao X, et al. Structure, dielectric, and relaxor properties of  $\text{BaTiO}_3$ -modified high-entropy  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$  ceramics for energy storage applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 947: 169626.
- [44] Butnoi P, Manotham S, Jaita P, et al. High thermal stability of energy storage density and large strain improvement of lead-free  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.40}\text{K}_{0.10})\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics doped with La and Zr [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(11): 3822-3832.
- [45] Zhou S, Pu Y, Zhang X, et al. High energy density, temperature stable lead-free ceramics by introducing high entropy perovskite oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131684.
- [46] Sun W, Zhang F, Zhang X, et al. Enhanced electrical properties of  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$  high-entropy ceramics prepared by hydrothermal method [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(13): 19492-19500.
- [47] Yang W, Zheng G. Tuning the dielectric and energy storage properties of high entropy ceramics  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)\text{O}_3$  by Sc-doping at B-site in perovskite structure [J]. *Journal of Electroceramics*, 2022, 49(2): 53-62.
- [48] Wang T, Li Y, Zhang X, et al. Simultaneous excellent energy storage density and efficiency under applied low electric field for high entropy relaxor ferroelectric ceramics [J]. *Materials Research Bulletin*, 2023, 157: 112024.
- [49] Liu M, Gong C Z, Yang B B, et al. Achieving high energy storage performances in high-entropy epitaxial  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ti}_{0.7}\text{Hf}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$  thin film [J]. *Applied Physics Letters*, 2022, 121(26): 263903.
- [50] Chen L, Yu H, Wu J, et al. Large Energy Capacitive High-Entropy Lead-Free Ferroelectrics [J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 65.
- [51] Wang J, Zhou J, Zhu H, et al. Enhanced Energy Storage Performance in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$  Relaxor Ferroelectric Thin Films by Entropy Design [J]. *Acs Applied Electronic Materials*, 2023, 5(5): 2809-2818.
- [52] Zhang X, Zhang F, Niu Y, et al. Effect of La substitution on energy storage properties of  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$  lead-free high-entropy ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(11): 6641-6653.
- [53] Guo J, Yu H, Ren Y, et al. Multi-symmetry high-entropy relaxor ferroelectric with giant capacitive energy storage [J]. *Nano Energy*, 2023, 112: 108458.
- [54] Zuo C, Yang S, Cao Z, et al. Combustion synthesis of high-performance high-entropy dielectric ceramics for energy storage applications [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(15): 25494.
- [55] Wang Z, Kang R, Zhang L, et al. Ultrahigh energy-storage capacity achieved in  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based high-entropy dielectric capacitors with linear-like polarization response [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145506.
- [56] Chen M, Pu Y, Zhang L, et al. Reducing applied field in NBT-based high energy-storage ceramics via B-site entropy regulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145386.
- [57] Hussain A, Jabeen N, Hassan N U, et al. High-entropic relaxor ferroelectric perovskites ceramics with A-site modification for energy storage applications [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(23): 39419-39427.

- [58] Liu T, Yan B, Ma J, et al. Enhanced energy storage properties in BNT-based ceramics with a morphotropic phase boundary modified by  $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(43): 15294-15302.
- [59] Yuan G L, Or S W, Liu J M, et al. Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  multiferroic ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(5): 052905.
- [60] Liu Y, Chang Y, Li F, et al. Exceptionally High Piezoelectric Coefficient and Low Strain Hysteresis in Grain-Oriented  $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  through Integrating Crystallographic Texture and Domain Engineering [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(35): 29863-29871.
- [61] Shankar S, Maurya I, Raj A, et al. Dielectric and tunable ferroelectric properties in  $\text{BiFeO}_3\text{-BiCoO}_3\text{-BaTiO}_3$  ternary compound [J]. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2020, 126(9): 686.
- [62] Zhang L, Ke H, Zhang H, et al. Effects of morphotropic phase boundary on the electric behavior of Er/Ti co-doped  $\text{BiFeO}_3$  ceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 158: 71-76.
- [63] Tang X, Zhang H, Li F, et al. High energy storage density under low electric fields in  $\text{BiFeO}_3$ -based ceramics with max configurational entropy [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(15): 6875-6882.
- [64] Li S, Hu T, Nie H, et al. Giant energy density and high efficiency achieved in silver niobate-based lead-free antiferroelectric ceramic capacitors via domain engineering [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34: 417-426.
- [65] Ma H, Ismael M A. Preparation and optimization of silver niobate-based lead-free ceramic energy storage materials [J]. 2022, 48(22): 32627.
- [66] Wang J, Fan X, Liu Z, et al. Superior energy storage performance realized in antiferroelectric 0.10 wt%  $\text{MnO}_2\text{-AgNbO}_3$  ceramics via Bi-doping induced phase engineering [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(41): 22512-22521.
- [67] Chen L, Deng S, Liu H, et al. Giant energy-storage density with ultrahigh efficiency in lead-free relaxors via high-entropy design [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3089.
- [68] Liu T, Yan B, Chen K, et al. Screening sintering aids for  $0.88(\text{Bi}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{Ba}_{0.2})\text{TiO}_3\text{-}0.12\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  high-entropy dielectric ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(2): 836-840.
- [69] Yang T, Ye W, Lin J, et al. Enhanced energy storage performance in  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ -doped  $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$  high-entropy ceramics [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(22): 36173-36180.
- [70] Wei K, Duan J, Zhou X, et al. Achieving Ultrahigh Energy Storage Performance for  $\text{NaNbO}_3$ -Based Lead-Free Antiferroelectric Ceramics via the Coupling of the Stable Antiferroelectric R Phase and Nanodomain Engineering [J]. 2023, 15(41): 48354-48364.
- [71] Ning Y, Pu Y, Wu C, et al. Enhanced capacitive energy storage and dielectric temperature stability of A-site disordered high-entropy perovskite oxides [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 145: 66-73.
- [72] Michael E K, Trolier-Mckinstry S. Bismuth pyrochlore thin films for dielectric energy storage [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(5): 054101.
- [73] Chen Y, Qi J, Zhang M, et al. Pyrochlore-based high-entropy ceramics for capacitive energy storage [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(7): 1179-1185.
- [74] Won S S, Kim H, Lee J, et al. Lead-free bismuth pyrochlore-based dielectric films for ultrahigh energy storage capacitors [J]. *Materials Today Physics*, 2023, 33: 101054.
- [75] Yang B, Zhang Y, Pan H, et al. High-entropy enhanced capacitive energy storage [J]. *Nature Materials*, 2022, 21(9): 1074.
- [76] Dou L, Yang B, Lan S, et al. High-Entropy-Nanofibers Enhanced Polymer Nanocomposites for High-Performance Energy Storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(11): 2203925.
- [77] Hou S T, Wang X, Liu X, et al. Significant increase in comprehensive energy storage performances of  $\text{Ca}_{0.5}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ -based tungsten bronze relaxor ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(15): 6854-6863.
- [78] Si P, Zheng P, Zhang X, et al. Synergistic modulation of ferroelectric polarization and relaxor behavior of  $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ -based tungsten bronze ceramic [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, 21(1): 532-543.
- [79] Li S W, Wang Y, Guo L, et al. Enhanced energy storage performance in SBNN-based tungsten bronze ceramics through co-substitution strategy in A/B sites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 963: 171044.
- [80] Wang Y, Zhu X L, Wu S Y, et al. Pinched hysteresis loop and internal bias field in  $\text{Ba}_4(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Y}_{0.2})_2\text{Ti}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}$  tungsten bronze ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2023, 134(3): 034101.