



## 面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展

董久锋 邓星磊 牛玉娟 潘子钊 汪宏

### Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage

Dong Jiu-Feng Deng Xing-Lei Niu Yu-Juan Pan Zi-Zhao Wang Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201006

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201006>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展

Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density

物理学报. 2020, 69(21): 217706 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201209>

#### 方镁石高压结构预测和高温结构稳定性研究

High-pressure structure prediction and high-temperature structural stability of periclase

物理学报. 2019, 68(12): 126201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190204>

#### 基于收缩高密度碳纳米管阵列的柔性固态超级电容器

Flexible solid-state supercapacitors based on shrunk high-density aligned carbon nanotube arrays

物理学报. 2018, 67(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171855>

#### 钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的界面改性及储能性能

Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/ polyvinylidene fluoride composite

物理学报. 2020, 69(21): 217702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201031>

#### 钛酸锶纳米纤维表面羟基化处理对聚偏氟乙烯复合材料介电性能和储能性能的影响

Effects of surface hydroxylated strontium titanate nanofibers on dielectric and energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites

物理学报. 2020, 69(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200592>

#### 柔性 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 薄膜的高温铁电特性

Ferroelectricity of flexible  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  thin film at high temperature

物理学报. 2019, 68(8): 087302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181967>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

# 面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展\*

董久锋<sup>1)2)</sup> 邓星磊<sup>1)</sup> 牛玉娟<sup>1)</sup> 潘子钊<sup>1)</sup> 汪宏<sup>1)2)†</sup>

1) (南方科技大学材料科学与工程系, 深圳 518055)

2) (西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)

(2020年6月28日收到; 2020年7月24日收到修改稿)

介电储能电容器以其充放电速度快、功率密度高等优点, 在现代电子和电力系统中得到了广泛应用. 目前, 与可再生能源相关的新兴产品, 如混合动力汽车、并网光伏发电和风力发电、井下油气勘探等, 对于介电储能电容器的高温储能性能提出了更高的要求. 本文总结了近年来关于聚合物及其纳米复合电介质材料的高温介电储能研究中的代表性研究进展, 为该领域科研工作者进一步研究提供参考. 首先介绍了电介质材料储能的物理机理, 并对电介质材料的几种电导机制进行了总结和分析; 接下来介绍了目前提高聚合物基电介质材料高温储能性能的几种方法, 包括纳米复合改性和相关的层状结构设计, 以及高分子聚合物的分子结构设计和化学交联处理等; 最后对聚合物基电介质材料在高温储能应用领域中尚待解决的科学技术问题进行了讨论, 并展望了未来可能的研究方向.

**关键词:** 电容器, 介电材料, 高温, 能量密度**PACS:** 77.22.-d, 77.22.Ch, 77.22.Jp, 77.55.F-**DOI:** 10.7498/aps.69.20201006

## 1 引言

21世纪, 开发利用新能源与寻求新的节能技术是应对能源危机和环境压力的有效手段. 清洁的可再生能源是取代传统化石燃料的首选, 如太阳能、风能和地热能等. 但是这些可再生资源具有间歇性和不可控性, 因此需要将其进行收集、储存和转换<sup>[1-3]</sup>. 与超级电容器和电池等各种电存储装置相比, 介电储能电容器可在极短的时间内(微秒级)释放储存的能量, 产生大的功率脉冲, 如图1所示, 这使其在脉冲功率系统中的应用成为可能, 如医疗除颤器、横向激励的大气激光器和先进的电磁系统<sup>[4-6]</sup>, 尤其是在混合动力汽车(HEV)、并网

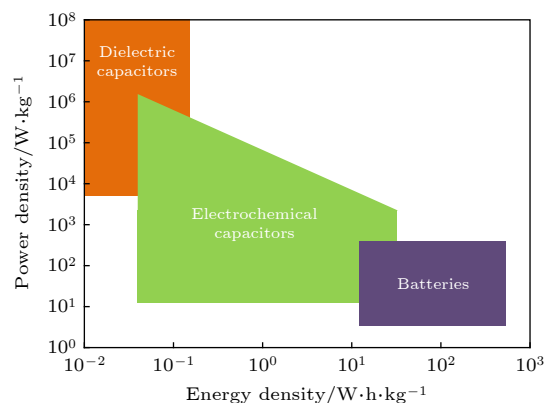


图1 介电电容器、电化学电容器与电池的能量密度和功率密度的对比图

Fig. 1. Comparison of power density and energy density capabilities of dielectric capacitors, electrochemical capacitors, and batteries.

\* 深圳市科技计划 (批准号: KQTD20180411143514543, JCYJ20180504165831308)、广东省重点领域研发计划 (批准号: 2020B01017 6001) 和深圳市工程研究中心项目 (批准号: [2018]1433) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangh6@sustech.edu.cn

光伏发电和风力发电机等方面,介电储能电容器具有广阔的应用前景.但是,在实际应用中往往是高功率、大电流和高温工作条件,如混合动力汽车逆变器中的电容器工作温度为 140 °C,地下油气勘探中甚至达 250 °C 以上.因此,迫切需要开发出适应高温介电储能电容器应用的具有高储能密度和耐高温工作能力的电介质材料<sup>[7-10]</sup>.

目前商用的介电储能电容器通常采用双向拉伸聚丙烯薄膜 (BOPP) 作为介质材料,但 BOPP 的介电常数较低 (约 2.25),其储能密度只有 2—3 J/cm<sup>3</sup>,可承受的工作温度在 85 °C 以下<sup>[11]</sup>.聚偏氟乙烯 (PVDF) 及其二元或三元衍生物,具有较高的介电常数 ( $\epsilon_r > 10$ ) 和储能密度 (> 15 J/cm<sup>3</sup>).然而, PVDF 基铁电聚合物存在强偶极-偶极相互作用,会引起较高的铁电损耗,造成大量能量损耗,并且其工作温度低于 125 °C<sup>[12-15]</sup>.另外,在高电场/高温工作条件下,聚合物基电介质材料具有较高的电导损耗,且随着温度和电场的升高而急剧增加,最终导致储能密度和储能效率大幅度下降,无法满足实际应用需求.为降低商用介电储能电容器工作时的环境温度,常规解决方法是引入冷却系统来保障其正常工作.然而冷却系统的存在无疑增加了动力系统的质量和体积,无法满足轻量化和微型化的发展要求,并降低了燃料使用效率<sup>[7,16]</sup>.因此,研发制备具有高储能密度且具有高温高场稳定性的聚合物基电介质材料具有重要的意义.

本文对目前已报道的新型高温聚合物基电介质材料的相关研究成果做了总结概述,主要分为三部分内容,首先简要介绍电介质材料的高温电导和击穿机制;接下来,从纳米复合材料及其结构设计、聚合物分子结构设计、以及高分子化学改性的角度进行了系统讨论和分析;最后,指出了目前聚合物基电介质材料在高温储能电容器应用中仍面临的一些问题,并对其发展方向进行了展望.

## 2 电介质储能与电导机制

### 2.1 电介质储能机制

如图 2(a) 所示,在外加电场作用下,电介质内部发生极化,能量以电场形式储存在电介质中<sup>[17,18]</sup>.介电电容器的储能能力与材料的电容  $C$  和极化值  $P$  以及外加电场强度  $E$  有关.电容  $C$  可用电荷  $Q$  相对于电压  $V$  的增量变化来表示:

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

其中,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $\epsilon_r$  为电介质材料的相对介电常数,  $A$  为面积,  $d$  为电介质材料的厚度.因此,电介质材料的储能密度即可用单位体积储存的能量  $U$  来表示,公式如下:

$$U = \frac{W}{Ad} = \frac{1}{Ad} \int_0^Q V dQ = \int_0^D E dD, \quad (2)$$

$$Q/A = D = \epsilon_0 \epsilon_r E, E = V/d,$$

即电容器的充放电可通过增加或减小施加电场来实现.对于线性电介质,公式可以简化为

$$U_e = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2. \quad (3)$$

综上所述,若想提高电介质材料的储能密度,则需要材料具有高介电常数  $\epsilon_r$  与高击穿场强  $E_b$ .对于非线性电介质,如铁电体、弛豫铁电体或反铁电体,因具有较大的能量损耗,可以通过对电位移-电场强度曲线 ( $D$ - $E$  曲线) 进行积分处理来计算充电能量密度  $U$  和放电能量密度  $U_e$ ,如图 2(b) 所示.  $U_e$  为放电能量密度,其公式如下:

$$U_e = \int_{D_r}^{D_{max}} E dD, \quad (4)$$

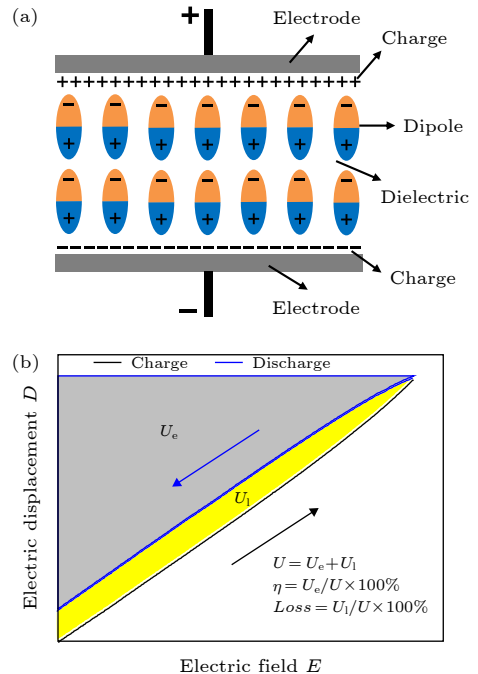


图 2 (a) 两个金属电极之间的电介质电容器示意图; (b) 电介质材料的电位移-电场强度关系曲线

Fig. 2. (a) Schematic diagram of dielectric capacitor between two metal electrodes; (b) electric displacement-electric field ( $D$ - $E$ ) hysteresis loop of a dielectric material.

其中,  $D_{\max}$  为最大电位移,  $D_r$  为剩余电位移强度<sup>[19,20]</sup>. 电介质的储能性能主要是通过放电能量密度与储能效率这两个参数来衡量, 储能效率  $\eta$  即放电能量密度与充电能量密度的比值 ( $\eta = U_e/U$ ).  $U_1$  为充放电循环过程的能量损耗, 主要包括电介质内部偶极子极化时克服分子间作用力做功所产生的极化损耗与电介质内部传导电流所产生的电导损耗.

## 2.2 电介质材料的电导机制

电介质在储存与释放电能过程中, 部分电能会在介质中转变为热能, 这部分能量即介质损耗. 电介质的损耗大致分为两类, 即弛豫损耗与电导损耗. 弛豫损耗与电介质材料的弛豫极化过程有关. 对于电介质材料, 极化建立后方能储存电场能, 但如果电场作用时间短于极化建立时间, 即弛豫时间, 外电场能将无法被完全有效储存而转变为热能, 成为损耗. 相对于弛豫损耗, 在高温高电场条件下, 电介质中储存能量的主要耗散形式是源于材料漏电流的电导损耗, 电导损耗不仅大幅度降低了电介质储能效率, 且不可避免地会产生热量, 导致其工作温度上升, 损害器件寿命<sup>[16,21]</sup>. 按照漏电流载流子的来源可将电介质的电导形式分成两类, 即体相限制电导与电极限制电导<sup>[22–25]</sup>.

体相限制电导取决于电介质材料本身的性质, 包括介电常数、禁带宽度、缺陷浓度等. 体相限制电导中形成漏电流的载流子来源于电介质自身内部, 按照载流子产生的条件可分为五类: 1) 欧姆电导; 2) Poole-Frenkel (P-F) 发射; 3) 跳跃电导; 4) 空间电荷限制电导 (SCLC); 5) 离子电导.

如图 3 所示, 欧姆电导来源于电介质材料导带中微量的自由电子和价带中的空穴在电场驱使下定向迁移所形成的漏电流, 电流密度与电场强度服从欧姆定律, 表达式如下:

$$J = \sigma_0 E, \quad (5)$$

其中,  $J$  为电流密度,  $\sigma_0$  为电导率,  $E$  为电场强度<sup>[26]</sup>. 欧姆机制通常在较低电场下才能观察到, 且因禁带宽度限制, 欧姆电导所形成的漏电流极为弱小, 相对于其他电导形式可以忽略不计.

在高温储能电介质材料中, P-F 发射和跳跃电导起主导作用. 其中, P-F 发射取决于聚合物自身的陷阱能级, 当陷阱能级内电子获得足够的能量,

就会跃迁至导带, 成为自由载流子, 在电场驱使下成为漏电流<sup>[27]</sup>. 由于 P-F 发射为电场辅助的热激发, 在高温下, P-F 发射对漏电流的贡献极为明显. P-F 发射机制的表达式如下:

$$J = q\mu N_C E \exp \left[ - \left( \frac{q\phi - \sqrt{q^3/\pi\epsilon\sqrt{E}}}{k_B T} \right) \right], \quad (6)$$

其中,  $q$  为电子的电荷量,  $\mu$  为电子迁移率,  $N_C$  为导带中的态密度,  $q\phi$  为陷阱能级,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $\epsilon$  为光学介电常数,  $T$  为温度. 对于 P-F 发射,  $\ln(J/E)$  与  $E^{1/2}$  应该是线性的. 从 P-F 图中可以得出介电材料的陷阱势垒高度、电子迁移率和光学介电常数.

跳跃电导是指介电材料中被捕获电子从一个陷阱位置“跳跃”到另一个陷阱位置所形成的电导. 与 P-F 发射的热激发载流子不同, 跳跃电导是由隧穿效应引起的. 虽然电子能量不能克服两个陷阱之间的势垒, 但仍可通过隧穿效应在陷阱之间传导. 从  $\log(J)$  与  $E$  的线性部分的斜率可以获得陷阱的位置间距. 跳跃电导机制的表达式如下:

$$J = qan\nu \exp \left( \frac{qaE - E_a}{k_B T} \right), \quad (7)$$

其中,  $a$  是平均跳跃距离,  $n$  是导带中的电子浓度,  $\nu$  是电子在陷阱位置的热振动频率,  $E_a$  是从陷阱位置到导带底的活化能<sup>[28]</sup>.

空间电荷限制电导是指在外加电场驱动下, 电子从电极向介质中进行扩散, 当扩散电子的数量大于介质内部低迁移率的载流子数量时, 将会在电极附近产生电子累积, 形成空间电荷. 这些空间电荷形成反向电场降低了电极电子的注入速率, 抑制了电子继续从电极向电介质内扩散<sup>[22]</sup>. 如图 3 所示, 随着电场增加, SCLC 机制存在 3 个阶段: 1) 当电场较小时, 注入到介质中的电子浓度明显小于介质内部热激发的电子浓度, 此时电导遵循欧姆定律. 2) 当电场增加至临界值 ( $E_{tr}$ ) 后, 注入的电子的浓度大于热激发的载流子浓度, 注入的电子将不断填充陷阱, 空间电荷并没有机会穿过样品移动, 此时  $J$  与  $E^2$  成正比. 3) 继续增加电场至临界值 ( $E_{TFL}$ ) 时, 注入的电子将陷阱填满, 多余的电子将不受限制使得电导迅速增加, 此后电导仅受空间电荷控制. SCLC 机制的表达式如下:

$$J = \frac{9\mu\epsilon_0\epsilon_r}{8} E^2. \quad (8)$$

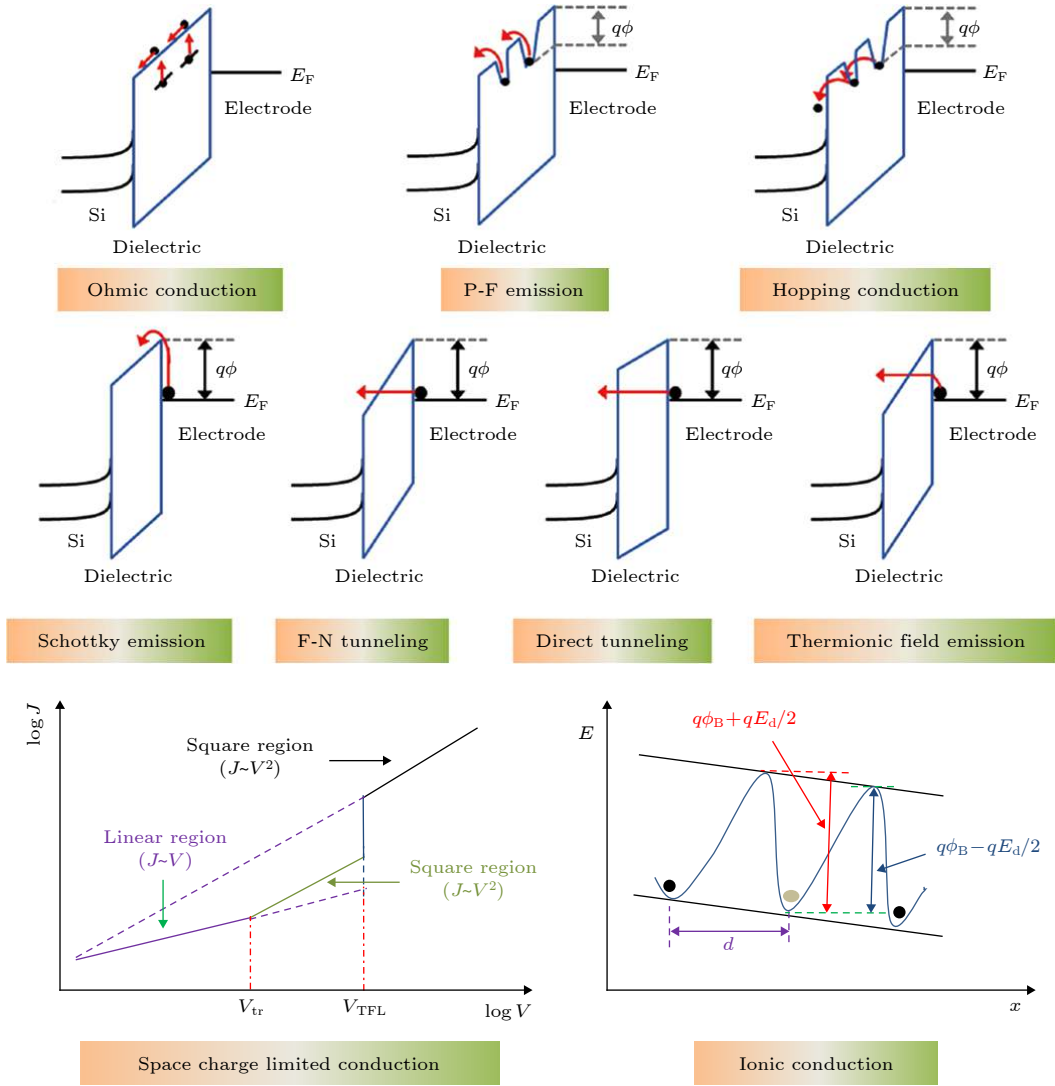


图 3 各种电导机制的示意图

Fig. 3. Schematic diagrams of various conduction mechanisms.

离子电导是电介质材料中离子在外加电场下运动的结果. 电介质中的离子来源包括正负离子或离子空位. 在外加电场作用下, 离子可从一个缺陷位点越过势垒跳跃至另一个缺陷位点, 产生定向迁移, 形成离子电导. 离子电导电流的表达式如下:

$$J = J_0 \exp \left[ - \left( \frac{q\phi}{k_B T} - \frac{Eqd}{2k_B T} \right) \right], \quad (9)$$

其中,  $J_0$  是比例常数,  $d$  是相邻两个跳跃点的间距. 相较于电子和空穴, 离子质量大且缺陷能级高, 一般在极高温和电场下, 且离子含量较高的情况下才能被观测到.

电极限制电导主要受到电极与电介质材料接触界面的影响. 当电介质与电极接触时, 为使费米能级平齐, 能带发生弯曲而形成界面势垒, 即肖特基势垒. 肖特基势垒高度为电极的功函数和电介质

的电子亲和能之差. 电极限制电导中形成漏电流的载流子来源于电极注入, 按照载流子产生条件可以细分为四类: 1) 肖特基发射; 2) Fowler-Norheim (F-N) 隧穿; 3) 直接隧穿; 4) 热场发射.

肖特基发射, 也称为热发射. 在高温下, 金属电极中的电子受外界热能作用, 获得足以越过界面势垒的能量, 从而进入电介质形成漏电流. 在高电场和高温条件下, 电极/介质处的界面势垒高度会有所下降, 肖特基发射电子会增多, 这意味着当高温和高电场共同作用时, 肖特基发射会成为漏电流的主要贡献来源<sup>[29]</sup>. 肖特基发射的表达式如下:

$$J = AT^2 \exp \left[ - \frac{1}{k_B T} \left( -q\phi_B - \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon}} \sqrt{E} \right) \right], \quad (10)$$

其中,  $q\phi_B$  为肖特基势垒高度,  $A$  为理查德森常数,

其他参数与 (6) 式相同。

F-N 隧穿与直接隧穿均属于场发射, 场发射指的是量子力学中当势垒宽度很窄时会发生的一种隧穿现象, 即金属电极中电子无需越过势垒, 直接进入导带, F-N 隧穿与直接隧穿的区别在于场发射发生时电介质自身的厚度, 厚度较大 ( $\approx 4-5$  nm) 时为 F-N 隧穿, 厚度较小 ( $< 3.5$  nm) 时为直接隧穿。低温环境下, 场发射对漏电流起主导作用<sup>[30]</sup>。F-N 隧穿的表达式如下:

$$J = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \phi} \exp\left[\frac{-8\pi(2qm_{\text{eff}})}{3hE}\phi^{3/2}\right], \quad (11)$$

其中,  $m_{\text{eff}}$  为隧穿有效质量,  $h$  为普朗克常数。对于 F-N 隧穿,  $\ln(J/E^2)$  和  $1/E$  应为线性关系。由于电介质材料足够薄时, 在很低的偏压下, 电子即有可能直接穿透材料本身, 从而形成直接隧穿。

热场发射介于肖特基和直接隧穿发射之间。当电子获得的能量在金属费米能级和电介质材料的导带边缘时, 仍可以在介质中隧穿。电流密度可近似为

$$J = \frac{4\pi^2 q^2 (k_B T)^{1/2} E \sqrt{qm^*}}{8h^2 \pi^{5/2}} \exp\left(\frac{-q\phi}{k_B T}\right) \times \exp\left[\frac{h^2 q^2 E^2}{96\pi^2 m^* (k_B T)^3}\right], \quad (12)$$

其中,  $m^*$  为电子有效质量, 其他参数与以上公式相同。

在高温环境下, 几乎所有的电导机制都会显著增强, 尤其是肖特基发射与 P-F 发射, 导致漏电流增大, 热损耗急剧增加, 严重恶化电介质材料的储能性能。对特定材料而言, 当温度高过一定阈值, 温度升高会导致聚合物电介质内部漏电流呈指数型增长, 可以说高温对介电材料的破坏在特定情况下比电场的作用更为显著。通过采取合适的手段, 如增加电极/介质处的肖特基势垒、介质内部引入深陷阱能级、减小介质内部缺陷浓度等方式, 可有效抑制电介质材料中的电导损耗, 从而有效提高电介质材料在高温高电场下的击穿和储能性能。

### 2.3 电介质材料的击穿机制

击穿场强是介电材料所能承受的最大电场强度<sup>[31-33]</sup>。固体电介质被击穿后形成的导电通道一般会永久存在, 所以电介质材料的击穿对电介质储能电容器是致命的。从 (3) 式和 (4) 式可以看出,

电介质材料的储能密度与击穿场强密切相关。按照击穿机制的不同可以分为: 1) 电击穿; 2) 热击穿; 3) 电机械击穿。

#### 1) 电击穿

在电介质导带中可能因冷发射或热发射存在一些电子, 这些电子一方面在外电场作用下被加速, 获得动能; 另一方面与晶格相互作用, 把电场能量传递给晶格。在适当的温度和电场下两个过程达到平衡状态, 电介质中形成了稳定的电导。当电场增加至一定程度时, 电子从电场中获得能量的速度快于其失去能量的速度, 电介质内部累积大量的能量导致击穿的发生, 即本征电击穿。本征击穿主要由所施加的电场决定, 与样品或电极的外形和尺寸无关。击穿常发生在室温或室温以下, 且发生的时间间隔很短(微秒或微秒以下)。然而在实际过程中, 当电子能量大到一定值时, 电子与晶格振动的相互作用诱导电离, 产生雪崩式的电子倍增。经过足够多代的生长, 电导进入不稳定阶段, 高密度的自由电子破坏了电介质材料的局部晶格结构, 导致击穿的发生, 即“雪崩”式电击穿。

#### 2) 热击穿

与电击穿不同的是, 热击穿往往发生在较低的电场下, 取决于电介质自身的电导率、形状尺寸、工作温度以及热导率。处于电场作用下的电介质由于介电损耗和电导损耗而产生热量, 当电场增加到其产热速度大于散热速度时, 电介质内部温度会进一步升高, 使得绝缘性能丧失并造成不可逆的破坏。利用热和电流连续性方程描述发热率和散热率的关系, 其公式如下:

$$C_v \frac{dT}{dt} - \text{div}(K \text{grad}T) = \sigma_0 E^2, \quad (13)$$

其中,  $C_v$  为单位体积的比热,  $T$  是电介质的温度,  $K$  为热导率, 其他参数与以上公式相同。从 (13) 式可以发现, 电介质材料的击穿场强会随着温度的增加呈现指数性下降。在高温时, 聚合物材料的电导损耗受到高温下电导机理的影响比常温下要大得多, 从而产生大量焦耳热。因此可以通过抑制电介质材料在高温下的电导损耗和提高材料的传热效率来缓解热击穿<sup>[32]</sup>。

#### 3) 电机械击穿

电容器在外加电场  $E$  的作用下, 电介质的厚度由于静压力而减薄, 通常通过电介质的弹性变形来平衡这一状态。但是, 厚度的减小使电场变高,

电极上积累更多的电荷, 这反过来会导致更大的静电力, 从而使得厚度进一步减薄. 当静电力超过某一临界值时, 电介质的弹性应力不足以与之平衡, 便引起塑性变形并最终导致其击穿, 即电机械击穿. 电机械击穿可由以下方程式描述:

$$\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_r E^2 = Y \ln \frac{l_0}{l}, \quad (14)$$

其中,  $Y$  为电介质的杨氏模量,  $l_0$  为电介质材料的初始厚度,  $l$  为压缩后的厚度. 电机械击穿场强  $E_{em}$  可通过将 (14) 式积分获得:

$$E_{em} = 0.6 \left( \frac{Y}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \right)^{1/2}. \quad (15)$$

从 (15) 式可以发现, 电机械击穿和介电常数呈负相关, 与杨氏模量呈正相关.

考虑到实际介电材料往往为不均匀电介质, 材料内部微观结构、缺陷、电极状态、材料的尺寸以及测量条件的不同, 均可能使电介质材料表现出不同的击穿场强. 利用 Weibull 分布对电场击穿数据进行分布统计, 其表达式如下:

$$P(E) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{E}{\alpha} \right)^\beta \right], \quad (16)$$

其中,  $P(E)$  为介电击穿的累计概率,  $E$  为击穿强度的实验值,  $\alpha$  是累计击穿概率为 63.2% 时的特征击穿强度,  $\beta$  是与样品分散度有关的形状系数,  $\beta$  值越大, 表示介电可靠性越高.

### 3 聚合物基纳米复合电介质材料

为了实现电力电子系统的小型化和轻量化, 亟待寻求具有高储能密度、高工作温度的聚合物电介质薄膜. 聚合物材料的最高工作温度受到其热稳定性如玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的限制. 传统的耐高温高分子聚合物, 如聚醚醚酮 (PEEK,  $T_g \approx 143$  °C), 聚碳酸酯 (PC,  $T_g \approx 150$  °C), 聚芳醚腈 (PEN,  $T_g > 160$  °C), 聚醚酰亚胺 (PEI,  $T_g \approx 217$  °C), 芳聚酯 (FPE,  $T_g \approx 330$  °C), 聚酰亚胺 (PI,  $T_g \approx 360$  °C)<sup>[34–41]</sup> 等虽具有较高的玻璃化转变温度, 但在高温下, 聚合物电介质材料因具有较高的电导损耗, 且电导损耗随着温度和电场的升高而急剧增加, 造成其储能密度大幅度下降. 如在 150 °C 下, 当具有 90% 储能效率时, PI, PEI, FPE, PC 和 PEN 的储能密度仅为 0.24, 0.89, 0.26, 0.14 和 0.26 J/cm<sup>3</sup>.

因此, 简单地应用高  $T_g$  高分子聚合物并不能有效地获得优良的高温储能性能. 为了解决这一难题, 研究者们提出通过掺杂纳米填料在聚合物基体中引入深陷阱能级, 以及构建多层结构来增加电极/介质处的肖特基势垒等方式, 来提高高温环境下聚合物电介质材料的储能性能.

#### 3.1 宽带隙的纳米填料

在关于常温介电储能的研究中, 发现掺杂钛酸钡 ( $BaTiO_3$ )、铌酸钠 ( $NaNbO_3$ )、钛酸锶钡 ( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ) 等高介电陶瓷可以提高聚合物基体的介电常数和储能密度<sup>[42–52]</sup>. 但利用高介电陶瓷纳米粉体作为填料制备的纳米复合电介质材料, 其储能性能在高温条件下往往较差. 如, Hu 等<sup>[51]</sup> 和 Sun 等<sup>[52]</sup> 先后研究了  $BaTiO_3$  (BT) 纳米粒子和 BT 纳米纤维作为填料制备的 PI/BT 纳米复合材料, 发现 BT 粒子的加入可以显著提高介电性能 (在室温至 200 °C 的范围内具有良好的介电稳定性), 而且复合材料的储能密度较纯 PI 薄膜有一定的提升, 但储能效率依旧很低<sup>[51,52]</sup>. 这主要是由于填料和聚合物基体之间较大的介电常数差异引起的电场畸变, 造成了漏电流的增加和击穿场强的下降, 这种现象在高温下尤为显著. 为了更加清晰地理解聚合物纳米复合材料中的击穿机制以及所受到的影响因素, Shen 等<sup>[53]</sup> 构建了电热耦合击穿的相场模型, 来定量解释聚合物基电介质介电击穿中的热效应, 如图 4 所示. 以 PI 聚合物作为基体, 通过掺杂不同形貌的钛酸锶 (STO) 作为填料, 构建 PI/STO 纳米复合薄膜. 研究发现随着温度的增加, 介质内部产生的焦耳热呈指数增加, 并造成击穿场强的显著恶化. 同时, 填料的取向度也显著影响电容器薄膜的热稳定性, 尤其当填料的取向与电场垂直时更有利于获得最好的热稳定性. 另外, 如图 4(h) 所示, 通过调节电容器薄膜的热导率和电导率, 发现相较于提高电介质材料的热导率, 降低材料体系的电导率能更有效地消解电容器内部的焦耳热效应. 因此, 提高复合材料的绝缘性能对于提高复合材料的高温储能性能至关重要.

与掺杂高介电常数陶瓷填料不同, 加入宽带隙的纳米填料, 往往可以更有效地提高聚合物的绝缘性能, 从而获得更优的高温储能性能<sup>[6,16,54–60]</sup>. 如, Li 等<sup>[16]</sup> 以苯并环丁烯 (BCB) 为聚合物基体, 利用六方氮化硼纳米片 (BNNS) 的宽带隙 (5.97 eV)

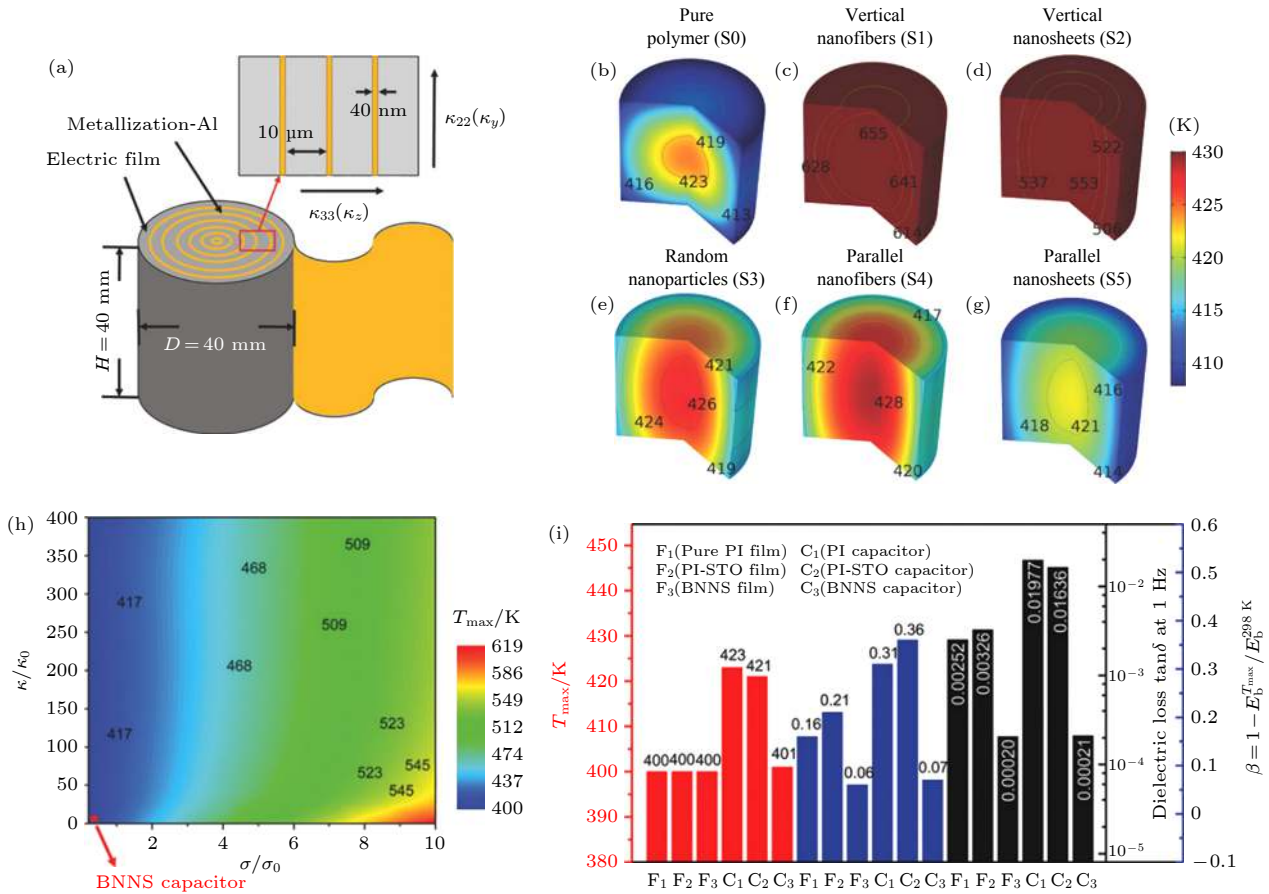


图 4 (a) PI-STO 纳米复合膜制备的电容器示意图; 当电场强度为 200 kV/mm, 400 K 温度条件下工作时, 由 (b) 纯 PI, (c) 垂直纳米纤维, (d) 垂直纳米片, (e) 随机纳米颗粒, (f) 平行纳米纤维, (g) 平行纳米片填充的纳米复合薄膜制备的不同电容器的稳态温度分布; (h) 薄膜电容器内的最大温度  $T_{\max}$  与热导率  $\kappa_z$  和电导率  $\sigma_z$  的函数关系图; (i) 6 种情况下, 最大温度  $T_{\max}$  (红色条)、击穿强度劣化因子  $\beta$  (蓝色条) 和介电损耗  $\tan\delta$  (黑色条) 的性能比较<sup>[53]</sup>

Fig. 4. (a) Schematic illustration of a real capacitor made by winding the PI-STO nanocomposite film. When working under an applied electric field of 200 kV/mm and a surrounding temperature of 400 K, the steady-state temperature distributions in different capacitors made by film nanocomposites filled by (b) pure polymer, (c) vertical nanofibers, (d) vertical nanosheets, (e) random nanoparticles, (f) parallel nanofibers, and (g) parallel nanosheets. (h) Maximal temperature  $T_{\max}$  inside the film capacitor as function of the thermal conductivity component  $\kappa_z$  and electrical conductivity component  $\sigma_z$ . (i) Comparisons of the maximal temperature  $T_{\max}$  (red bar), breakdown strength deterioration factor  $\beta$  (blue bar), and dielectric loss  $\tan\delta$  (black bar) among six circumstances<sup>[53]</sup>.

和高热导性 (300 W/m·K), 将 BNNs 掺入 BCB 中并进行交联聚合. 当掺杂体积分数为 10 vol% 时, 复合材料的漏电流较纯 BCB 下降了 1 个数量级, 相应地, 在 200 MV/m 场强下的电导损耗从纯 BCB 的 18% 下降到 3%. 在 150 °C 和 400 MV/m 下, 获得高达 2 J/cm<sup>3</sup> 的放电能量密度, 且储能效率  $\eta$  仍大于 90%. 研究发现, 宽带隙的 BNNs 纳米片可以在聚合物基体中引入深陷阱能级, 有效抑制 P-F 发射, 同时捕获已产生的载流子, 进而抑制漏电流, 显著降低电导损耗. 同时, 高热导率的 BNNs 的加入也使得纳米复合材料的热导率提升至 1.8 W/(m·K), 增加了薄膜的散热, 避免了热溃散.

为了更加系统地研究和分析填料的介电常数  $\epsilon_r$  和带隙  $E_g$  对纳米复合材料高温储能性能的影响, Ai 等<sup>[59]</sup> 以 PI 作为高温聚合物基体, 分别选择氧化铝 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\epsilon_r = 9.5$ ,  $E_g = 8.6$  eV), 氧化铪 HfO<sub>2</sub> ( $\epsilon_r = 25$ ,  $E_g = 5.8$  eV), BNNs ( $\epsilon_r = 4$ ,  $E_g = 5.97$  eV) 和氧化钛 TiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_r = 110$ ,  $E_g = 3.5$  eV) 作为纳米填充相, 制备了一系列的纳米复合材料. 通过对比发现, 复合材料的击穿场强随着纳米填充相带隙的增加而显著增加; 具有更高介电常数的纳米填料虽然可更有效地提高复合材料的介电常数, 却具有最低的击穿场强. 同样地, 在 150 °C 时, 随着纳米填充相带隙的增加, PI/TiO<sub>2</sub>, PI/HfO<sub>2</sub>, PI/BNNs 和 PI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合材料的体积电导



率相对于纯 PI 分别降低了 41.1%, 83.2%, 89.9% 和 93.9%. 得益于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的宽带隙, PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米复合材料的电导损耗随着电场强度的增加仍然保持在最低水平, 且具有最高的储能效率. 热刺激去极化电流 (TSDC) 测试和跳跃传导模型也进一步表明了电荷的捕获能力与填充相的带隙息息相关, 且随着带隙的增加而增强, 进而显著降低复合材料的漏电流, 如图 5(d) 所示. 在高温下, 具有较宽能带隙的 PI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 PI/ $\text{HfO}_2$  具有较高的放电能量密度, 明显高于具有更高介电常数的 PI/ $\text{TiO}_2$  复合材料, 证明了在高温下纳米填充相的带隙对聚合物电介质储能起主导作用.

与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs) 相比, 具有高长径比的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米纤维 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  NWs) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米片 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPLs), 不仅可以提高复合材料的机械强度, 还能进一步提升聚合物电介质的高温介电性能和储能性能. Li 等 [60] 利用水热法制备的纤维状和片状的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉体, 分别与 BCB 交联聚合获得  $c\text{-BCB}/\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs,  $c\text{-BCB}/\text{Al}_2\text{O}_3$  NWs,  $c\text{-BCB}/\text{Al}_2\text{O}_3$  NPLs 三种纳米复合材料. 研究发现, 相对于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NWs,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPLs 可更有效地提高聚合物的击穿场强, 在 150 °C 下,  $c\text{-BCB}/\text{Al}_2\text{O}_3$  NPLs 的击穿场强达 489 MV/m, 远

高于  $c\text{-BCB}/\text{Al}_2\text{O}_3$  NWs 的 385 MV/m 和  $c\text{-BCB}/\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs 的 334 MV/m. 利用相场模拟可以发现, 与 NPs 和 NWs 相比, NPLs 对击穿相的生长具有更高的抗力, 可以更有效地抑制击穿过程. 另外, NPs 和 NWs 在其周围和顶点处电场高度集中, 容易形成击穿路径, 而 NPLs 更有利于缓解在外加电场下的局部电场分布不均. 此外, 宽带隙的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPLs 也可以在聚合物内部引入深陷阱能级, 从而显著降低高温高场下的漏电流, 大幅度降低电导损耗. 在 150 °C 和 450 MV/m 下, 掺杂体积分数为 7.5 vol% 的  $c\text{-BCB}/\text{Al}_2\text{O}_3$  NPLs 纳米复合材料具有高达 4.07 J/cm<sup>3</sup> 的放电能量密度, 同时储能效率依然高达 82%.

虽然宽带隙的纳米填料可以显著降低聚合物基体高温下的电导损耗, 提高储能效率, 但对于复合材料的介电常数和储能密度的提高依然有限. 为了同时提高介电性能和绝缘性能, Li 等 [61] 将具有互补功能的高介电强度的 BNNSs 和高介电常数的 BT 纳米颗粒 (BT NPs) 共混, 制备了 PEI/BT NPs/BNNSs 三元纳米复合材料. 通过调节 BT NPs 和 BNNSs 比例, 纳米复合材料的高温储能性能得到了较大的提高. 当 BT NPs 和 BNNSs 的填充量分别为 1.27 vol% 和 6.05 vol% 时, 纳米复合材料

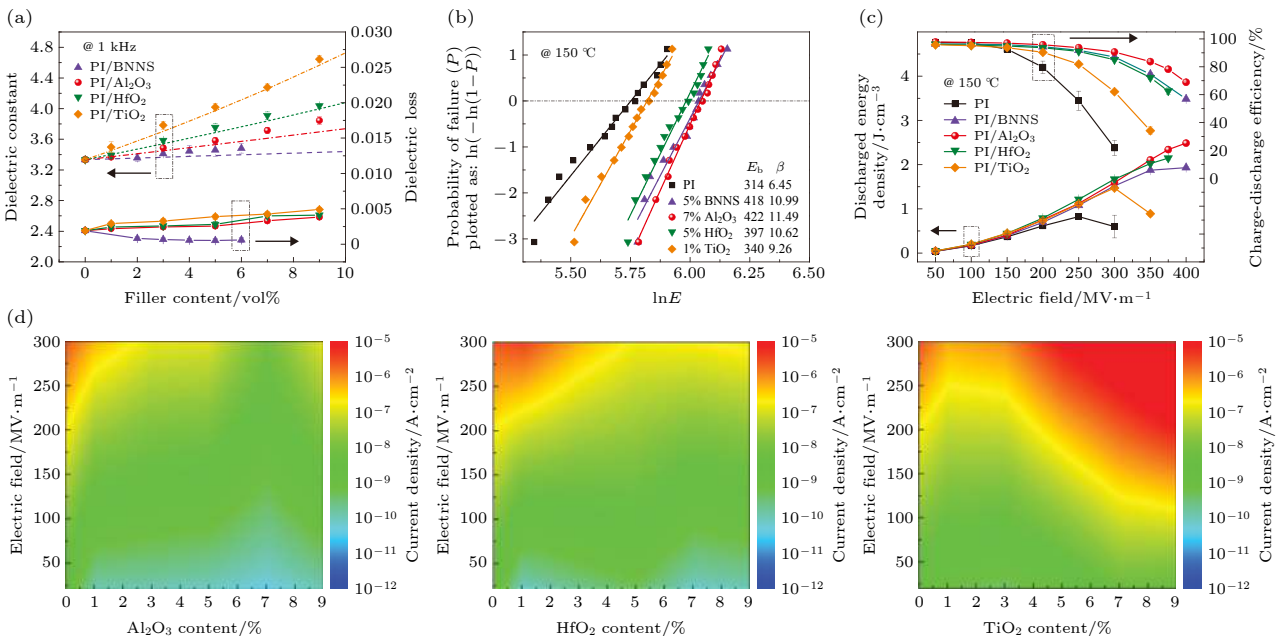


图 5 (a) 在 25 °C 和 1 kHz 下, PI 纳米复合材料的介电常数和损耗随填料含量的变化; PI 和 PI 纳米复合材料在 150 °C 下的 (b) Weibull 击穿强度和 (c) 储能性能; (d) 150 °C 下, 模拟电流密度分布随  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  填料含量和外加电场的变化 [59]

Fig. 5. (a) Dielectric constant and loss of the PI nanocomposites as a function of filler content at 25 °C and 1 kHz; (b) Weibull breakdown strength and (c) energy density performance of PI and the PI nanocomposites measured at 150 °C; (d) simulated current density distribution as a function of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$  filler content and the applied electric field at 150 °C [59].

在 150 °C 下的放电能量密度达到了 2.92 J/cm<sup>3</sup>, 击穿场强为 547 MV/m, 分别比原始 PEI 提高了 83% 和 25%.

### 3.2 低掺杂比的纳米填料

与以往高体积分数掺杂不同, Thakur 等<sup>[62]</sup> 发现掺杂极少量纳米颗粒 (< 0.5 vol%) 即可显著提高纳米复合材料的介电常数. 相场模拟的结果表明, 在极少量纳米粒子掺杂的情况下, 纳米粒子与聚合物基体间形成多层界面区域, 纳米粒子外层具有更多活性的偶极子, 这些偶极子的旋转势垒减小, 在外电场的作用下将产生更强的极化. 在最优掺杂比例下, 强极化区得到有效叠加, 从而表现出最高的介电常数, 如在 PEI 中掺杂体积分数为 0.32 vol% 的粒径 20 nm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 纳米复合材料的介电常数增加至 5, 相对纯 PEI 提升了 55%. 此外, 较少缺陷的引入使得复合体系的介电损耗依然保持在较低水平. 但必须指出的是, 虽然少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入提高了介电常数和储能密度, 但对复合材料的击穿和储能效率的影响不大.

不同于非晶聚合物 PEI, 部分结晶和单晶聚合物因其较宽的带隙从而具有更低的电导损耗<sup>[63]</sup>. Zhang 等<sup>[64]</sup> 采用高  $T_g$  部分结晶偶极聚合物聚芳醚脲 (PEEU) 为基体, 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为填料制备了一种在宽温度下具有优异储能性能的 PEEU/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合材料. 研究发现, 低添加量的纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

增加了链间距并破坏了部分聚合物中的氢键, 增加了偶极子对外界电场的响应, 使得当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的填充体积分数仅为 0.21 vol% 时, 复合材料的介电常数达到了 7.4, 明显高于纯 PEEU 的 4.7. 此外, 少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 弱化了玻璃态下偶极子运动能力的限制, 降低了移动电荷的平均自由程, 提高了深陷阱能级, 从而显著降低了高场下的电导损耗. 得益于大幅度提高的介电常数和显著抑制的电导损耗, 在 150 °C 下, PEEU/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合薄膜获得了高达 5 J/cm<sup>3</sup> 的放电能量密度, 并保持了高于 90% 的充放电效率. 但也有研究发现, 低体积分数的掺杂并不是对所有的聚合物都有效, 如在半结晶的聚合物 TFE/HFP/VDF(THV) 中加入少量的 (约 0.5 vol%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体<sup>[65]</sup>, 虽然可以显著降低高温高场下的电导损耗, 但是对复合材料的介电性能却无明显作用.

### 3.3 表面改性的纳米填料

对于纳米复合材料, 有机无机相的界面结构同样影响着聚合物的性能, 由于二者间的物理和化学性质的差异, 容易在二者界面处产生缺陷和空洞, 进而造成复合材料的力学性能和电性能的下陷<sup>[66–77]</sup>. Xu 等<sup>[76]</sup> 受蜘蛛丝在高温下具有良好力学性能的启发, 模仿蜘蛛丝的分级纳米结构, 将长链的聚芳醚脲 (DAPES) 与 BCB 修饰的 BN 纳米片复合, 如图 6 所示. 这种仿生结构有效改善了纳米复合材料的界面结构, 从而显著提高了材料的击

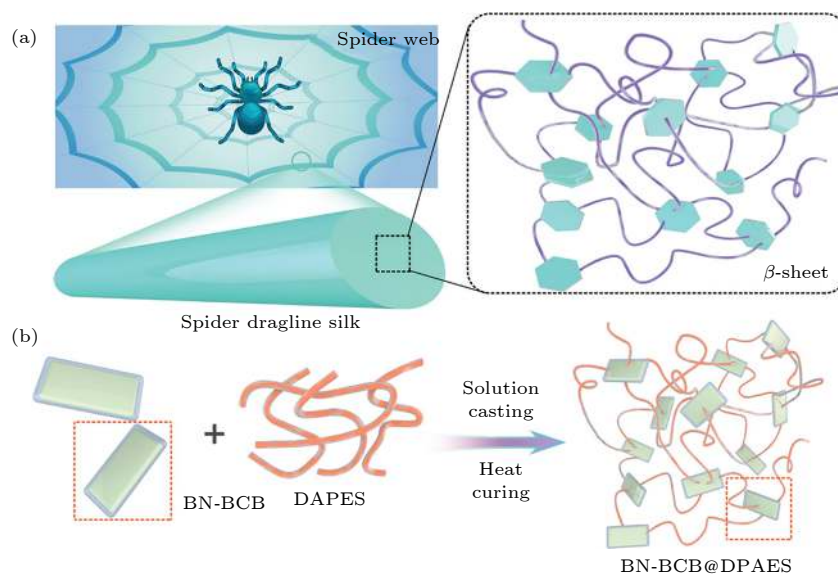


图 6 (a) 蜘蛛丝和蜘蛛丝的显微结构; (b) BN-BCB@DPAES 复合材料的工艺图<sup>[76]</sup>

Fig. 6. (a) Spider silk and the hierarchical microscopic structure of the spider silk; (b) schematic of preparation process of BN-BCB@DPAES films<sup>[76]</sup>.

穿强度和高温储能性能. 在 150 °C 和 400 MV/m 下, 放电能量密度达到 2.7 J/cm<sup>3</sup>, 同时保有 90% 以上的储能效率. 此外, 表面修饰不仅可有效改善纳米复合材料的相容性, 也有助于降低高温下的电导损耗. Zhou 等<sup>[77]</sup> 通过聚丙烯接枝马来酸酐层对氧化镁 (MgO) 纳米粒子进行表面功能化处理, 该功能层与聚丙烯 (PP) 基体具有很好的相容性. 功能层不仅有助于通过提供深陷阱抑制高温下的电导损耗, 同时由于极性元素的引入提高了纳米复合材料的介电常数, 使得在 400 MV/m 和 120 °C 下, PP-mah-MgO 复合材料具有 1.66 J/cm<sup>3</sup> 的放电能量密度, 且储能效率大于 90%, 是纯 PP 膜的 6 倍之多.

综上所述, 通过掺杂合适的无机纳米填充相, 可以得到在高温高场下高效稳定储能的聚合物基纳米复合电介质材料, 且无机填充相的禁带宽度、尺寸、形态、以及在聚合物基体中的分布状态和界面结构, 都对纳米复合电介质材料的放电能量密度和充放电效率有着重要的影响.

### 3.4 三明治结构纳米复合电介质材料

与单层共混复合材料相比, Wang 等<sup>[78]</sup> 提出的三明治复合结构被证实在提高介电常数的同时, 通过不同层间介电常数的差异来调节电场分布, 可以更有效地抑制漏电流, 提高击穿场强, 从而极大地提高储能密度<sup>[78–90]</sup>.

基于此, Li 等<sup>[91]</sup> 以掺杂 BT NPs 的 *c*-BCB 高介电层作为中间层, 利用高绝缘的 *c*-BCB/BNNS 作为外层 (BNNS 的填充量固定为 10 vol%), 制备具有三明治结构的 SSN-*x* 复合薄膜 (*x* 为中间层 BT NPs 的含量). 研究发现, 随着中间层 BT NPs 含量的增加, 介电常数增加明显, 且介电损耗依然保持在 0.25%—0.28%. 当 BT NPs 含量为 25 vol% 时, 在 150 °C 和 366 MV/m 作用下复合薄膜的放电能量密度达到 3.6 J/cm<sup>3</sup>, 此时仍能保有大于 80% 的充放电效率. 肖特基发射机制和 P-F 效应的拟合分析表明, *c*-BCB/BNNS 作为三明治结构的外层能有效地提高电极/电介质界面间的势垒高度并在电介质材料的内部引入深陷阱能级, 因而能抑制电荷从电极的注入及高温下材料内部载流子的脱陷, 有利于降低材料的漏电流和电导损耗. 同样地, Chi 等<sup>[34]</sup> 将掺杂锆钛酸钡钙 (BZT-BCT) 纤维的 PI 层作为中间高介电层, 掺杂 *h*-BN 的高绝

缘层作为外层, 制备三明治结构复合薄膜. 与单层的 BZT-BCT/PI 复合薄膜相比, 三明治结构的复合薄膜的高温储能性能也得到显著提高.

不同于传统的三明治纳米复合材料, Azizi 等利用化学气相沉积 (CVD) 外加热压转移的方法将无机 *h*-BN 纳米绝缘层转移到 PEI 膜两侧, 形成 *h*-BN/PEI/*h*-BN 三明治结构复合薄膜<sup>[92]</sup>. 由于 *h*-BN 的存在, Au/PEI 界面处的界面势垒从 2.93 eV 增加至 5.1 eV, 显著降低了 PEI 薄膜高温下的漏电流和电导损耗. 即使在 200 °C 时 (PEI 的  $T_g \approx 217$  °C), *h*-BN/PEI/*h*-BN 仍具有高达 1.2 J/cm<sup>3</sup> 的储能密度, 同时储能效率依然高于 90%. 在此基础上, Zhou 等<sup>[93]</sup> 改进此方法, 采用等离子体辅助的化学气相沉积 (PECVD) 技术实现了在聚合物表面常温快速沉积氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 层, 见图 7. 涂层的厚度可通过牵引速度和沉积时间进行精准调控. 利用电声脉冲法观察聚合物薄膜表层沉积 SiO<sub>2</sub> 前后的空间电荷分布, 发现 SiO<sub>2</sub> 层可以显著抑制高温高场下的电极/介质界面处的空间电荷注入, 有效缓解了电介质内部的电场畸变; 并且 SiO<sub>2</sub> 层的存在使得 Au/BOPP 界面处的电子和空穴势垒分别从 3.9 eV 和 1.3 eV 增加至 Au/SiO<sub>2</sub> 界面处的 4.3 eV 和 4.7 eV. 其中, 肖特基势垒的增加显著降低了 BOPP 薄膜在高温下的电导损耗, 使得在 120 °C 下 BOPP-SiO<sub>2</sub> 薄膜具有高达 1.33 J/cm<sup>3</sup> 的储能密度, 且储能效率仍高于 90%. 另外, 此方法对于其他高分子聚合物同样适用, 如 PEI, PC, PEN, FPE, PI 等, 具有很好的产业化前景.

## 4 全有机高温聚合物

聚合物的分子结构不仅与聚合物材料的机械性能、热稳定性息息相关, 同样显著影响其电学性能<sup>[94–96]</sup>. 不同于纳米复合电介质材料, 聚合物材料本身具有更好的结构可调性和可设计性, 因此有望获得性能更优的全聚合物材料. 下面从高温聚合物的分子结构设计角度以及化学交联等方面进行简单回顾和讨论.

### 4.1 聚合物的主链结构设计

根据克劳修斯-莫索提公式:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j, \quad (17)$$

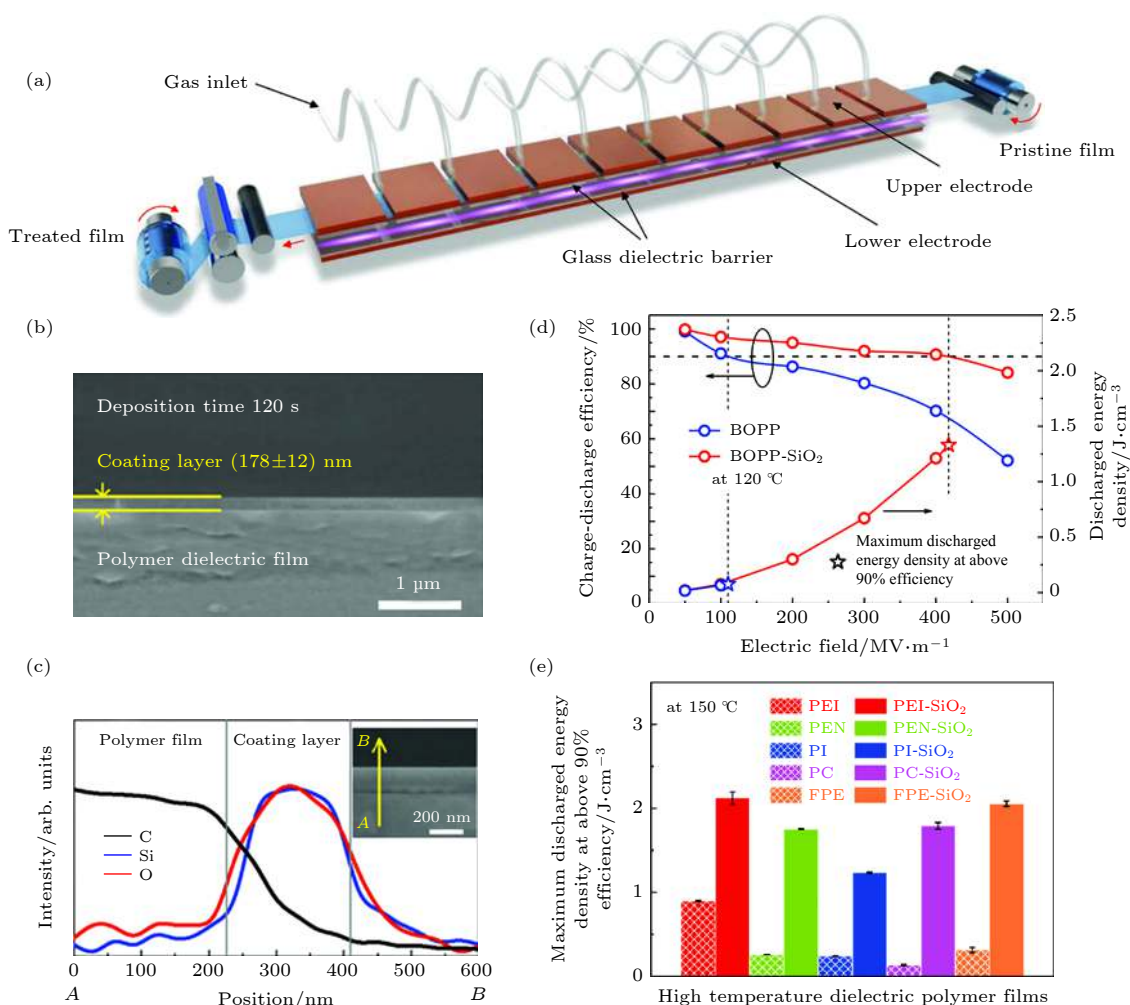


图 7 (a) Roll-to-roll PECVD 示意图; (b) 聚合物表层沉积  $\text{SiO}_2$  的断面扫描电子显微镜图; (c) 聚合物表层沉积  $\text{SiO}_2$  的断面能量色散 X 射线图谱; (d) 在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下, BOPP 薄膜表层沉积  $180\text{ nm}$  厚度的  $\text{SiO}_2$  前后的储能密度和储能效率对比; (e) 在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  下, 储能效率大于  $90\%$  时, 各种电介质聚合物薄膜表层沉积  $\text{SiO}_2$  前后的最大放电能量密度<sup>[93]</sup>

Fig. 7. (a) Schematic of the roll-to-roll PECVD; (b) cross-sectional scanning electron microscope image of the coating layer on polymer film; (c) element concentration from energy dispersive X-ray spectroscopy scanned across the coating layer deposited on polymer film; (d) charge-discharge efficiency and discharged energy density of BOPP and BOPP- $\text{SiO}_2$  films with  $180\text{ nm}$  coating layer on each side of the polymer measured at  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ; (e) maximum discharged energy density of the various dielectric films before and after coating achieved at above  $90\%$  charge-discharge efficiency measured at  $150\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[93]</sup>.

其中,  $N_j$  为单位体积的原子或分子数,  $\alpha_j$  为材料的极化率<sup>[97]</sup>. 由 (17) 式可知, 聚合物的介电常数与化学键的偶极矩息息相关. 然而大多数聚合物的偶极矩较低, 因而介电常数较低, 无法获得高的储能密度. 脲的偶极矩为  $4.56\text{ D}$ , 明显高于其他高分子聚合物材料. Wang 等<sup>[98]</sup> 利用气相沉积聚合的方式制备了芳香族聚脲 (ArPU) 薄膜, 其结构式如图 8(a). 在室温下,  $1\text{ kHz}$  时, ArPU 薄膜的介电常数为  $4.2$ , 介电损耗仅为  $0.005$ , 具有高达  $800\text{ MV/m}$  的击穿场强. 在低于  $550\text{ MV/m}$  时, 其储能效率依然高达  $95\%$  (与 BOPP 相当), 且温度升高至  $180\text{ }^\circ\text{C}$  时, 依然具有高达  $500\text{ MV/m}$  的击穿场强和  $6\text{ J/cm}^3$

的储能密度. 在此基础上, 为了进一步提高介电常数, 他们利用极性的醚取代芳香族聚脲中的  $\text{CH}_2$  基团获得 PEEU 薄膜, 在不牺牲热稳定性的情况下, 使得薄膜的介电常数从原来的  $4.2$  增加至  $4.7$ , 较高的介电常数使得该聚合物薄膜在  $700\text{ MV/m}$  时获得了高达  $13\text{ J/cm}^3$  的储能密度. 同时由于较低的电导损耗, 使得 PEEU 薄膜在  $500\text{ MV/m}$  时储能效率依然高达  $95\%$ <sup>[99]</sup>.

相比于脲, 硫脲具有更大的偶极矩 ( $4.89\text{ D}$ ), 因此有望获得更高的介电常数. Wu 等<sup>[100]</sup> 以对甲苯磺酸 ( $p\text{-TOSOH}$ ) 为催化剂, 用微波辅助将 4, 4-二苯甲烷二胺 (MDA) 与硫脲缩聚合成了芳香族聚

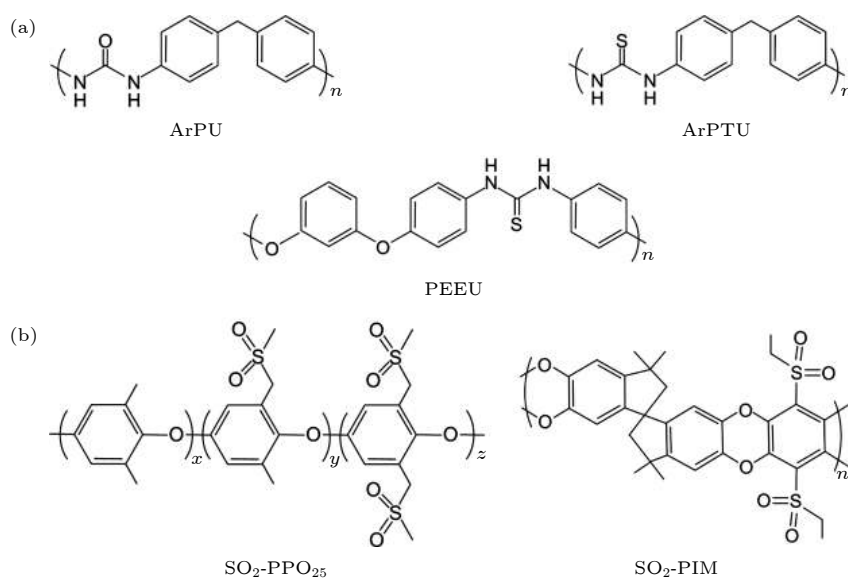


图 8 (a) 芳香族聚脲、聚硫脲和聚芳醚脲的结构式; (b) 砒基化聚苯醚和砒基化自具微孔聚合物的结构式  
Fig. 8. (a) Chemical structures of ArPU, ArPTU and PEEU; (b) chemical structures of SO<sub>2</sub>-PPO<sub>25</sub>, and SO<sub>2</sub>-PIM.

硫脲 (ArPTU). 硫脲的偶极矩高于脲, 使得 ArPTU 具有更高的介电性能 ( $\epsilon_r = 4.5$ ), 且不会随着温度的升高而发生明显的变化. 与极性聚合物 PVDF 不同, ArPTU 是一种非晶态的玻璃相聚合物 ( $T_g > 200\text{ }^\circ\text{C}$ ), 避免了高场下的电导损耗和铁电损耗. 并且硫脲官能团的大偶极矩可以增加对电子和离子的散射, 进一步降低电导损耗.

以上结果表明, 小偶极耦合的强偶极聚合物材料具有获得较高介电常数的巨大潜力, 但对于薄膜制备工艺的要求较高, 目前仍无法实现大规模的制备.

## 4.2 聚合物的侧链结构设计

在分子侧链中引入高偶极的官能团, 利用该类官能团在高电场下的取向极化能力也可实现对电介质薄膜的电容及介电常数的提升<sup>[101–108]</sup>.

Tan 等<sup>[9]</sup>用高极性的氰基 (CN-) 基团 (3.9 D) 取代 PEI 的侧基, 不仅使得聚合物的玻璃化转变温度提高了  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , 同时增加极性使得聚合物的介电常数提高至 4.7, 且保持较低的介电损耗 (0.003), 在室温下具有高达  $745\text{ MV/m}$  的直流击穿, 同时获得了  $11\text{ J/cm}^3$  的储能密度. 另外, 利用 CN-取代聚合物侧基的策略同样适用于其他的高温聚合物, 通过在聚酰亚胺和聚碳酸酯的芳香二胺部分附着极性 CN 偶极子, 也实现了介电常数的增加<sup>[105,106]</sup>.

相对于 CN-基团, 砒基官能团 (SO<sub>2</sub>-) 的偶极

矩 (4.25 D) 更高, 且具有体积小、易取向、取向极化温度低等特点, 有利于提升聚合物的介电常数并同时限制取向极化所引发的介电损耗. 如图 8(b) 所示, Zhang 等<sup>[107]</sup>利用砒基修饰高温聚合物聚苯醚 (PPO), 发现 PPO 的介电常数随着砒基侧链接枝度的增加而增加, 当砒基链的接枝度为 25% 时, SO<sub>2</sub>-PPO<sub>25</sub> 聚合物的介电常数高达 7.0. 无定形玻璃态的 PPO 避免了结晶区偶极官能团反转带来的铁电损耗, 聚合物的击穿场强大于  $800\text{ MV/m}$ , 使得在常温下的储能密度达到  $20\text{ J/cm}^3$ . 此外, 含芳香烃的主链结构保证了该聚合物具有高的  $T_g$ , 在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  时放电效率约为 90%. 随后, 该课题组采用自具微孔聚合物 (PIMs) 作为聚合物主体, 利用高极性的砒基基团对其进行侧链修饰<sup>[108]</sup>. 由于 SO<sub>2</sub>-PIM 分子链的刚性和 SO<sub>2</sub>-侧基的高偶极矩, 在常温  $1\text{ kHz}$  频率下, SO<sub>2</sub>-PIM 的介电常数达到了 5.3, 且介电损耗也仅为 0.005. 室温下, SO<sub>2</sub>-PIM 薄膜在  $770\text{ MV/m}$  电场下仍可保持 90% 以上的充放电效率以及高达  $17\text{ J/cm}^3$  放电能量密度. SO<sub>2</sub>-PIM 聚合物的微孔 (0.5–1.25 nm) 结构有利于 SO<sub>2</sub>-侧基偶极子的无摩擦取向极化, 进而大幅降低由于取向极化所带来的介电损耗. 此外, SO<sub>2</sub>-PIM 聚合物的刚性结构能够有效抑制分子链在高温高电场下的运动, 从而有利于降低高温下的电导损耗, 使得在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $300\text{ MV/m}$  下, SO<sub>2</sub>-PIM 仍具有 93% 的放电效率.

### 4.3 聚合物交联

除了合成新型的高分子材料和极性侧链接枝改性外,通过选择合适的交联剂,也可以显著增加高分子聚合物的热分解温度和热稳定性以及机械性能<sup>[109–120]</sup>.如交联聚乙烯可以显著提高聚乙烯的耐冲击强度和拉伸强度、蠕变和耐磨性.此外,交联结构还可以改善聚合物电介质的介电性能.

Khanchaitit 等<sup>[113]</sup>以 1,4-双(叔丁基过氧基)二异丙苯为引发剂,三烯异氰尿酸盐(TAIC)为交联剂,采用热压法制备了交联 P(VDF-CTFE) (15 wt% CTFE) 聚合物.研究表明,交联时引入的深陷阱能够显著降低聚合物的电导损耗,另外交联网络不仅可以减小高分子的晶体尺寸,同时有助于在放电过程中极性构象往非极性构象的转变,从而提高了晶体偶极子的可逆性,降低了铁电翻转损耗,改善铁电聚合物在室温下的极化,提高储能密度和效率.在 400 MV/m 下,交联的 P(VDF-CTFE) 聚合物膜具有 17 J/cm<sup>3</sup> 的放电能量密度,其充放电效率为 83%,是熔融拉伸的 P(VDF-CTFE) 聚合物的两倍之多.随后, Li 等<sup>[117]</sup>继续研究了交联结构对高温环境下聚合物电介质材料的电导损耗和高温储能性能的影响.以聚三氟氯乙烯-偏二氯乙烯(VK)作为基体,过氧化二异丙胺(DCP)为引发剂,5 wt% 的 TAIC 为交联剂,通过熔融共混的方式制备交联聚合物(XL-VK).当引发剂浓度为 3 wt% 时,在 150 °C 温度下,交联聚合物 XL-VK-2 的击穿场强达到了 494 MV/m,较未交联处理的 VK 聚合物提高了 1 倍,且最大储能达到了 4.33 J·cm<sup>-3</sup>,其充放电效率依然高于 70%. TSDC 和电声脉冲法测试结果表明,交联结构形成的分子俘获中心可以有效地限制电荷输运,降低高温和高电场下的电导损耗.

交联结构有助于增加聚合物链中链间的相互作用,增加聚合物的刚性和耐热性能,但高度交联的分子网络往往会降低聚合物的极化能力,因此如何避免交联过程引起的介电常数下降对于获得高储能密度也是至关重要的. Chen 等<sup>[118]</sup>在交联环氧网络中构建不对称脂环胺聚醚胺分子链结构.这种分子链结构是由 Mannich 反应合成的硬化剂引入的.与极性基团直接提高低场介电常数不同,不对称分子链在高电场下可以重新排列,引入附加偶极矩,增强了高场极化.通过调节环状脂环胺

(ACA)与线型聚醚胺(PEA)基团的摩尔比,优化这种不对称结构,可以得到最大的放电能量密度.这种 ACA-PEA 结构也增强了聚合物的力学和热性能.同时,具有可旋转-O-键的柔性聚醚胺(PEA)基团为交联聚合物膜提供了优异的柔韧性,而刚性环状脂环胺(ACA)则具有较高的热稳定性.结果表明,优化后的薄膜在 120 °C 以下具有较高的  $U_0$  和 90% 的  $\eta$ ,而且聚合物膜中相对较低的碳氢比和适量的氧原子使薄膜具有优异的击穿自愈能力,保证了薄膜在工业应用的可靠性.

## 5 总结与展望

随着高功率系统以及能源系统的发展,电容器的微型化、小型化及轻量化对于电力存储装置和能源转换装置来说至关重要,这不仅要求薄膜电容器具有高的储能密度,还必须可以在高温高场下长时间稳定工作.目前常见的耐高温聚合物往往面临着介电常数低,且无法克服高温下电导损耗大幅度增加的问题,所以无法满足高温高电场环境下的应用需求.虽然目前对于高温储能聚合物电介质材料的研究已经有了很多突破性的进展,但在实际应用仍然面临极大的挑战.

首先,高温下显著增强的电荷注入以及电介质内部的载流子迁移严重恶化聚合物电介质材料的高温储能性能,如何更加有效地抑制电荷注入和电荷迁移仍是今后的研究方向.虽然通过往聚合物中添加宽带隙的纳米填料可以降低聚合物高温下的电导损耗,但对其介电性能和储能性能的提高极为有限.此外,在进一步降低填料添加量的同时如何在工业上实现纳米填料的均匀分散仍是长期面临着的关键技术难题;其次,在高温高电场下,纳米复合材料以及多层复合材料的界面效应及其物理机理仍不明确,亟待寻求新的表征手段进行研究观测和验证.

在分子层面上设计新型的高分子聚合物,应综合考虑分子结构对介电常数、介质损耗、击穿强度以及耐温性的影响,选择合适的高极性官能团和/或分子以及大分子结构;另一方面,大多数新型聚合物电介质材料对制备工艺的要求较高,很难实现大面积生产,因此如何在工业上实现聚合物薄膜的经济高效规模化制备仍是今后的研究热点;最后,有效散热的电容器内部结构设计以及电介质薄膜

的自愈合能力, 对于电容器长期稳定运行也是十分重要的, 目前关于聚合物电介质材料的自愈机理仍不清楚, 有待于进一步探索高温聚合物材料的自愈机理并实现其功能.

## 参考文献

- [1] Pan H, Li F, Liu Y, Zhang Q H, Wang M, Lan S, Zheng Y P, Ma J, Gu L, Shen Y, Yu P, Zhang S J, Chen L Q, Lin Y H, Nan C W 2019 *Science* **365** 578
- [2] Lin X R, Salari M, Arava L M R, Ajayan P M, Grinstaff M W 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 5848
- [3] Luo H, Zhou X F, Ellingford C, Zhang Y, Chen S, Zhou K C, Zhang D, Bowen C B, Wan C Y 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 4424
- [4] Huang X Y, Sun B, Zhu Y K, Li S T, Jiang P K 2019 *Prog. Mater. Sci.* **100** 187
- [5] Yuan Q B, Yao F Z, Cheng S D, Wang L X, Wang Y F, Mi S B, Wang Q, Wang X H, Wang H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2000191
- [6] Li Q, Zhang G Z, Liu F H, Han K, Gadiniski M R, Xiong C X, Wang Q 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 922
- [7] Li Q, Yao F Z, Liu Y, Zhang G Z, Wang H, Wang Q 2018 *Ann. Rev. Mater. Res.* **48** 219
- [8] Watson J, Castro G 2012 *Analog Dialogue* **46** 1
- [9] Tan D, Zhang L, Chen Q, Irwin P 2014 *J. Electron. Mater.* **43** 4569
- [10] Johnson R W, Evans J L, Jacobsen P, Thompson J R, Christopher M 2004 *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.* **27** 164
- [11] Barshaw E J, White J, Chait M J, Cornette J B, Bustamante J, Folli F, Biltchick D, Borelli G, Pocco G, Rabuffi M 2007 *IEEE Trans. Magn.* **43** 223
- [12] Li J C, Wang C L, Zhong W L, Xue X Y, Wang Y X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 776 (in Chinese) [李吉超, 王春雷, 钟维烈, 薛旭艳, 王渊旭 2002 物理学报 **51** 776]
- [13] Gadiniski M R, Han K, Li Q, Zhang G, Reainthippayasakul W, Wang Q 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 18981
- [14] Chu B, Zhou X, Ren K, Neese B, Lin M, Wang Q, Bauer F, Zhang Q M 2006 *Science* **313** 334
- [15] Zhou X, Zhao X, Suo Z, Zou C, Runt J, Liu S, Zhang S, Zhang Q M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 143
- [16] Li Q, Chen L, Gadiniski M R, Zhang S H, Zhang G Z, Li H U, Iagodkine E, Haque A, Chen L Q, Jackson T N, Wang Q 2015 *Nature* **523** 576
- [17] Prajapati P, Thakur V K, Gupta R 2016 *Chem. Rev.* **116** 4260
- [18] Zhou L, Jiang Y F 2019 *Mater. Sci. Technol.* **36** 1
- [19] Yao Z H, Song Z, Hao H, Yu Z Y, Cao M H, Zhang S J, Lanagan M T, Liu H X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601727
- [20] Palneedi H, Peddigari M, Hwang G T, Jeong D Y, Ryu J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803665
- [21] Kojima K, Takai Y, Ieda M 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 2655
- [22] Chiu F C 2014 *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014** 1
- [23] Akram S, Yang Y, Zhong X, Bhutta S, Wu G N, Castellon J, Zhou K 2017 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **24** 3505
- [24] Liu A, Zhu H H, Sun H B, Xu Y, Noh Y Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706364
- [25] Vecchio M A, Meddeb A B, Lanagan M T, Ounaies Z, Shallenberger J R 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 114102
- [26] Sawa A 2008 *Mater. Today* **11** 28
- [27] Angle R L, Talley H E 1978 *IEEE Trans. Electron Devices* **25** 1277
- [28] Chiu F C, Lee C Y, Pan T M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 074103
- [29] Calvet L, Wheeler R, Reed M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1761
- [30] Chiu F C 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 114102
- [31] Shen Z H, Wang J J, Jiang J Y, Huang S X, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 1843
- [32] Laghari J R, Sarjeant W J 1992 *IEEE Trans. Power Electron.* **7** 251
- [33] Shen Z H, Wang J J, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704380
- [34] Chi Q G, Gao Z Y, Zhang T D, Zhang C H, Zhang Y, Chen Q G, Wang X, Lei Q Q 2019 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7** 748
- [35] Tong H, Fu J, Ahmad A, Fan T, Hou Y D, Xu J 2019 *Macromol. Mater. Eng.* **304** 1800709
- [36] James J C 1986 *Polym. Compos.* **7** 158
- [37] Ho J S, Greenbaum S G 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 29189
- [38] Mannodi-Kanakithodi A, Treich G M, Huan T D, Ma R, Tefferi M, Cao Y, Sotzing G A, Ramprasad R 2016 *Adv. Mater.* **28** 6277
- [39] Klein R J, Barber P, Chance W M, Loye H C Z 2012 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **19** 1234
- [40] Diahm S, Saysouk F, Locatelli M L, Lebey T 2016 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23** 2795
- [41] Chi Q G, Dong J F, Zhang C H, Wong C P, Wang X, Lei Q Q 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 8179
- [42] Wang S, Huang X Y, Wang G Y, Wang Y, He J L, Jiang P K 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 25307
- [43] Feng Q, Li M K, Tang H T, Wang X D, Gao Z M, Meng F L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 188101 (in Chinese) [冯奇, 李梦凯, 唐海通, 王晓东, 高忠民, 孟繁玲 2016 物理学报 **65** 188101]
- [44] Pan Z B, Yao L M, Ge G L, Shen B, Zhai J W 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 14614
- [45] Zou K L, Dan Y, Yu Y X, Zhang Y, Zhang Q F, Lu Y M, Huang H T, Zhang X, He Y B 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 13473
- [46] Feng Y, Zhou Y H, Zhang T D, Zhang C H, Zhang Y Q, Zhang Y, Chen Q G, Chi Q G 2020 *Energy Storage Mater.* **25** 180
- [47] Yu K, Wang H, Zhou Y C, Bai Y Y, Niu Y J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 034105
- [48] Yu K, Niu Y J, Xiang F, Zhou Y C, Bai Y Y, Wang H 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 174107
- [49] Wu Y H, Zha J W, Yao Z Q, Sun F, Li R K Y, Dang Z M 2015 *RSC Adv.* **9** 44749
- [50] Huang X Y, Jiang P K 2015 *Adv. Mater.* **27** 546
- [51] Hu P H, Sun W D, Fan M Z, et al. 2018 *Appl. Surf. Sci.* **458** 743
- [52] Sun W D, Lu X J, Jiang J Y, Zhang X, Hu P H, Li M, Lin Y H, Nan C W, Shen Y 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 244101
- [53] Shen Z H, Wang J J, Jiang J Y, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800509
- [54] Zhu Y K, Zhu Y J, Huang X Y, Chen J, Li Q, He J L, Jiang P K 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901826
- [55] Li Y S, Zhou Y, Zhu Y J, Cheng S, Yuan C, Hu J, He J L, Li Q 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 6576
- [56] Wu L Y, Wu K, Liu D Y, Huang R, Huo J L, Chen F, Fu Q

- 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 7573
- [57] Wu L Y, Wu K, Lei C X, Liu D Y, Du R N, Chen F, Fu Q 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 7664
- [58] Liu F H, Li Q, Li Z Y, Liu Y, Dong L J, Xiong C X, Wang Q 2017 *Compos. Sci. Technol.* **142** 139
- [59] Ai D, Li H, Zhou Y, et al. 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903881
- [60] Li H, Ai D, Ren L L, Yao B, Han Z B, Shen Z H, Wang J J, Chen L Q, Wang Q 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900875
- [61] Li H, Ren L L, Ai D, Han Z B, Liu Y, Yao B, Wang Q 2020 *InfoMat.* **2** 389
- [62] Thakur Y, Zhang T, Iacob C, Yang T N, Bernholc J, Chen L Q, Runt J, Zhang Q M 2017 *Nanoscale* **9** 10992
- [63] Chadband W G 1992 *IEEE Rev.* **38** 404
- [64] Zhang T, Chen X, Thakur Y, Lu B, Zhang Q Y, Runt J, Zhang Q M 2020 *Sci. Adv.* **6** 6622
- [65] Thakur Y, Lean M H, Zhang Q M 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 122905
- [66] Bouharrasa F E, Raihane M, Ameduri B 2020 *Prog. Mater. Sci.* **113** 100670
- [67] Niu Y J, Xiang F, Wang Y F, Chen J, Wang H 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 6598
- [68] Niu Y J, Wang H 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 627
- [69] Zhang X, Li B W, Dong L J, Liu H X, Chen W, Shen Y, Nan C W 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800096
- [70] Pan Z B, Yao L M, Zhai J W, Yao X, Chen H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705662
- [71] Rahimabady M, Mirshekarloo M S, Yao K, Lu L 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 16242
- [72] Liu S, Xue S X, Shen B, Zhai J W 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 032907
- [73] Choudhury A 2012 *Polym. Int.* **61** 696
- [74] Luo H, Zhang D, Jiang C, Yuan X, Chen C, Zhou K C 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 8061
- [75] Liu J, Shen Z H, Xu W H, Zhang Y, Qian X S, Jiang Z H, Zhang Y H 2020 *Small* 2000714
- [76] Xu W H, Liu J, Chen T W, Jiang X Y, Qian X S, Zhang Y, Jiang Z H, Zhang Y H 2019 *Small* **15** 1901582
- [77] Zhou Y, Yuan C, Wang S J, Zhu Y J, Cheng S, Yang X, Yang Y, Hu J, He J L, Li Q 2020 *Energy Storage Mater.* **28** 255
- [78] Wang Y F, Cui J, Yuan Q B, Niu Y J, Bai Y Y, Wang H 2015 *Adv. Mater.* **27** 6658
- [79] Wang Y F, Wang L X, Yuan Q B, et al. 2018 *Nano Energy* **44** 364
- [80] Chen J, Wang Y F, Yuan Q B, Xu X W, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2018 *Nano Energy* **54** 288
- [81] Jiang J Y, Shen Z H, Qian J, Dan Z, Guo M, He Y, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nano Energy* **62** 220
- [82] Chen J, Wang Y F, Xu X W, Yuan Q B, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 3729
- [83] Wang Y F, Chen J, Li Y, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 2965
- [84] Chen X Y, Tseng J K, Treufeld I, Mackey M, Schuele D E, Li R P, Fukuto M, Baer E, Zhu L 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 10417
- [85] Li Z P, Chen X Y, Zhang C, Baer E, Langhe D, Ponting M I, Brubaker M, Hosking T, Li R P, Fukuto M, Zhu L 2019 *ACS Appl. Polym. Mater.* **1** 867
- [86] Tewari P, Rajagopalan R, Furman E, Lanagan M T 2010 *Langmuir* **26** 18817
- [87] Hu P H, Shen Y, Guan Y H, Zhang X H, Lin Y H, Zhang Q M, Nan C W 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3172
- [88] Pan Z B, Liu B H, Zhai J W, Yao L M, Yang K, Shen B 2017 *Nano Energy* **40** 587
- [89] Tseng J K, Tang S, Zhou Z, Mackey M, Carr J M, Mu R, Flandin L, Schuele D E, Baer E, Zhu L 2014 *Polymer* **55** 8
- [90] Mackey M, Hiltner A, Baer E, Flandin L, Wolak M A, Shirk J S 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 175304
- [91] Li Q, Liu F H, Yang T N, Gadinski M R, Zhang G Z, Chen L Q, Wang Q 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113** 9995
- [92] Azizi A, Gadinski M R, Li Q, AlSaud M A, Wang J J, Wang Y, Wang B, Liu F H, Chen L Q, Alem N, Wang Q 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701864
- [93] Zhou Y, Li Q, Dang B, Yang Y, Shao T, Li H, Hu J, Zeng R, He J L, Wang Q 2018 *Adv. Mater.* **30** 1805672
- [94] Bonard S, Moreno-Serna V, Kortaberria G, Díaz D D, Leiva A, Saldías C 2019 *Polymer* **11** 317
- [95] Peng X W, Wu Q, Jiang S H, Hanif M, Chen S L, Hou H Q 2014 *J. Appl. Polym. Sci.* **131** 40828
- [96] Zhuang Y B, Seong J G, Lee Y M 2019 *Prog. Polym. Sci.* **92** 35
- [97] Kao K C 2004 *Dielectric Phenomena in Solids* (San Diego: Academic Press) p573
- [98] Wang Y, Zhou X, Lin M R, Zhang Q M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 154
- [99] Cheng Z X, Lin M R, Wu S, Thakur Y, Zhou Y, Jeong D Y, Shen Q D, Zhang Q M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 202902
- [100] Wu S, Li W P, Lin M R, Burlingame Q, Chen Q, Payzant A, Xiao K, Zhang Q M 2013 *Adv. Mater.* **25** 1734
- [101] Qiao Y L, Islam M S, Yin X D, Han K, Yan Y, Zhang J Y, Wang Q, Ploehn H J, Tang C B 2015 *Polymer* **72** 428
- [102] Yuan X P, Matsuyama Y, Chung T C M 2010 *Macromolecules* **43** 4011
- [103] Misra M, Agarwal M, Sinkovits D W, Kumar S K, Wang C C, Pilania G, Ramprasad R, Weiss R A, Yuan X P, Mike Chung T C 2014 *Macromolecules* **47** 1122
- [104] Zhang M, Zhang L, Zhu M, Wang Y G, Li N W, Zhang Z J, Chen Q, An L N, Lin Y H, Nan C W 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 4797
- [105] Chou Y H, Yen H J, Tsai C L, Lee W Y, Liou G S, Chen W C 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 3235
- [106] Treufeld I, Wang D H, Kurish B A, Tan L S 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 20683
- [107] Zhang Z B, Wang D H, Litt M H, Tan L S, Zhu L 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **130** 1547
- [108] Zhang Z B, Zheng J F, Premasiri K, Kwok M H, Li Q, Li R P, Zhang S B, Litt M H, Gao X P A, Zhu L 2020 *Mater. Horiz.* **7** 592
- [109] Yang R Q, Wei R B, Li K, Tong L F, Jia K, Liu X B 2016 *Sci. Rep.* **6** 36434
- [110] Yang J, Yang X L, Zou Y K, Zhan Y Q, Zhao R, Liu X B 2012 *J. Appl. Polym. Sci.* **126** 1129
- [111] Hanley T L, Burford R P, Fleming R J, Barber K W 2003 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **19** 13
- [112] Zhou Q, Ma J, Dong S, Li X, Cui G 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902029
- [113] Khanchaitit P, Han K, Gadinski M R, Li Q, Wang Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 2845
- [114] Meereboer N L, Terzić I, van der Steeg P, Portale G, Loos K 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 2795
- [115] Chen X Z, Li Z W, Cheng Z X, Zhang J Z, Shen Q D, Ge H X, Li H T 2011 *Macromol. Rapid Commun.* **32** 94
- [116] Tan S, Hu X, Ding S, Zhang Z, Li H, Yang L 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 10353
- [117] Li H, Gadinski M R, Huang Y Q, et al. 2020 *Energy*



- Environ. Sci.* **13** 1279
- [118] Chen S Y, Meng G D, Kong B, Xiao B, Wang Z D, Jing Z, Gao Y S, Wu G L, Wang H, Cheng Y H 2020 *Chem. Eng. J.* **387** 123662
- [119] Wang Y X, Huang X Y, Li T, Wang Z W, Li L Q, Gu X J, Jiang P K 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 20737
- [120] Hung C C, Wu H C, Chiu Y C, Tung S H, Chen W C 2016 *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **54** 3224

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

## Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage\*

Dong Jiu-Feng<sup>1)2)</sup> Deng Xing-Lei<sup>1)</sup> Niu Yu-Juan<sup>1)</sup>  
Pan Zi-Zhao<sup>1)</sup> Wang Hong<sup>1)2)†</sup>

1) (*Department of Materials Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

2) (*School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

( Received 28 June 2020; revised manuscript received 24 July 2020 )

### Abstract

Dielectric capacitors are widely used in modern electronic systems and power systems because of their advantages of fast charge discharge speed and high-power density. Nowadays, the new products related to renewable energy, such as hybrid electric vehicles, grid connected photovoltaic power generation and wind turbines, downhole oil, gas exploration, etc., put forward higher requirements for the energy storage capabilities of dielectric capacitors in elevated-temperature. In this review, the research progress of the polymer-based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage in recent years is systematically reviewed to offer benefits for further study. Firstly, the physical mechanism of energy storage of dielectric materials is introduced, and several conduction mechanisms of dielectric materials are summarized and analyzed; then, several strategies to improve the high-temperature energy storage performance of polymer dielectrics are presented, including the nanocomposite modification and design of layer-structured polymer composites, and the molecular structure design and chemical crosslinking treatment of dielectric polymer. Finally the scientific and technological problems in the application of dielectric polymer and their nanocomposites for high-temperature capacitor energy storage are discussed, and a possible research direction in the future is prospected.

**Keywords:** capacitors, dielectric materials, high temperature, energy density

**PACS:** 77.22.-d, 77.22.Ch, 77.22.Jp, 77.55.F-

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201006

\* Project supported by the Science and Technology Program of Shenzhen, China (Grant Nos. KQTD20180411143514543, JCYJ20180504165831308), the Key Area R&D Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2020B010176001), and the DRC Project of Shenzhen, China (Grant No. [2018]1433).

† Corresponding author. E-mail: wangh6@sustech.edu.cn