

专题: 纳米电介质电-热特性

三明治结构柔性储能电介质材料研究进展*

李雨凡¹⁾ 薛文清¹⁾ 李玉超^{1)†} 战艳虎¹⁾ 谢倩¹⁾ 李艳凯¹⁾ 查俊伟^{2)‡}

1) (聊城大学材料科学与工程学院, 聊城 252059)

2) (北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

(2023年4月16日收到; 2023年6月24日收到修改稿)

聚合物电介质材料因其高功率密度、耐击穿、安全柔韧、易加工和自愈性等特点, 被广泛应用于智能电网、新能源汽车、航空航天、国防科技等领域. 其中, 基于三明治结构设计获得具有更高储能密度和储能效率的柔性电介质材料成为近年来聚合物储能电介质领域的研究热点和常用策略. 本文从电介质的材料构成、结构设计以及制备方法等角度综述了基于三明治结构聚合物电介质薄膜在储能密度提升方面的研究进展, 阐述了三明治结构电介质材料性能调控的微观机制和协同增强机理, 并展望了其发展趋势和应用前景.

关键词: 柔性, 三明治, 储能, 电介质, 研究进展

PACS: 77.55.F-, 77.22.Jp, 77.84.Lf, 84.60.Ve

DOI: 10.7498/aps.73.20230614

1 引言

介质电容器作为一种无源储能器件, 具有损耗低、功率密度大、工作电压高以及循环稳定性好等优势, 在脉冲电源、电网调频、医疗器械、电磁武器等设备上发挥着重要作用, 被广泛应用于电力电气、新能源汽车、5G通讯和国防科技等领域^[1-4]. 随着储能器件集成化、小型化和轻量化的发展, 要求开发具有更高储能密度、更高充放电效率以及绿色清洁的新型储运体系. 其中, 传统陶瓷介质材料具有高介电常数, 但较低的击穿强度和较大的脆性限制了其微型化发展. 聚合物材料具有高的击穿强度、低的介电损耗、质轻柔韧和易加工等特殊优势, 在介质电容器领域受到广泛重视和开发. 然而, 目前大多数聚合物电介质材料受其较低的能量密度和较低的工作温度限制 (例如商用双轴拉伸聚丙烯 (BOPP) 仅有 1—2 J/cm³, 工作温度低于 85 °C),

仍无法满足现代电子器件的微型化和轻量化要求, 开发具有更高柔性, 更高储能密度的聚合物电介质材料具有重要的现实意义.

根据电介质储能理论, 介质材料的储能是在外电场作用下介质极化的过程, 如图 1(a) 所示. 其放电能量密度 (U_e) 和效率 (η) 可由其电位移 (D) 和电场强度 (E) 曲线得到: $U_e = \int_{D_i}^{D_m} E dD$, $\eta = \frac{U_e}{U}$ (如图 1(b) 所示, 对于线性介质材料, 其储能密度为 $U = U_e = \frac{1}{2} \epsilon_r \epsilon_0 E^2$)^[5,6]. 理论可知, 提高介质极化, 增大介质材料的介电常数, 同时抑制损耗, 提高材料的耐击穿性能, 有利于获得更大储能密度的电介质材料. 例如, 向聚合物中引入极性基团、柔性分子链, 改变聚合物的结晶度以及控制聚合物分子在空间中的排列方式和取向等^[7-9], 可以增强聚合物本身偶极极化及偶极子迁移率, 提高其本征介电常数. 向聚合物中填充易极化的填料, 由于强的界面极化, 亦可显著增强复合材料的介电常数^[10]. 然而, 介质极化过程中所产生的能量损耗和漏电

* 国家自然科学基金 (批准号: 52177020, 52277022) 和大学生创新创业训练计划 (批准号: CXCY2022184) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liyuchao@lcu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhajw@ustb.edu.cn

流, 往往导致介质损耗的增加和击穿场强的下降, 进而影响材料的实际储能密度和储能效率. 因此, 解决电介质材料介电常数与击穿强度倒置矛盾是获得高性能介质电容器的关键和主要技术瓶颈.

控制电荷分布和载流子传输、抑制电荷注入是提升电介质储能特性的关键^[11]. 近年, 科研工作者多从结构设计和界面修饰角度出发, 引入宽带薪、深陷阱填料, 多元杂化, 构筑核壳结构、表面刷结构、三明治结构、三维网络结构等^[12-17], 将载流子限制在异质界面, 减少载流子跃迁是提高聚合物介质储能密度的有效方法. 其中, 多层介质极化过程存在的 Maxwell-Wagner 效应, 会在异质层间界面处累积电荷, 界面电荷的极性可以通过改变极化电压的极性来调控, 而界面电荷的累积也强烈依赖于外界温度和极化电场的影响^[18]. 因此, 通过选用不

同材质、不同电导率以及不同玻璃化转变温度的聚合物电介质材料, 设计并调控多层膜的堆叠顺序、层厚及界面相容性, 在同时抑制电荷注入和促进极化方面表现出突出优势和高度可设计性. Yin 等^[19]设计的三明治结构 BN/PVDF-TiO₂/PVDF-BN/PVDF 电介质薄膜, 如图 2 所示, 宽带薪的 BN 抑制了流子传输和电树枝生长, 易极化的 TiO₂ 促进了偶极子转向和界面极化. 与单层聚合物介质材料相比, 三明治结构介质薄膜表现出良好的协同效应, 获得了 10.17 J/cm³ 的能量密度 (是纯 PVDF 的 5 倍). 本文从电介质的材料构成、结构设计和制备角度出发, 综述了近年基于三明治结构提升聚合物电介质材料介电和储能特性的研究进展, 阐述了三三明治结构电介质薄膜性能提升的主要机理和协同增强机制, 并展望了其发展趋势和应用前景.

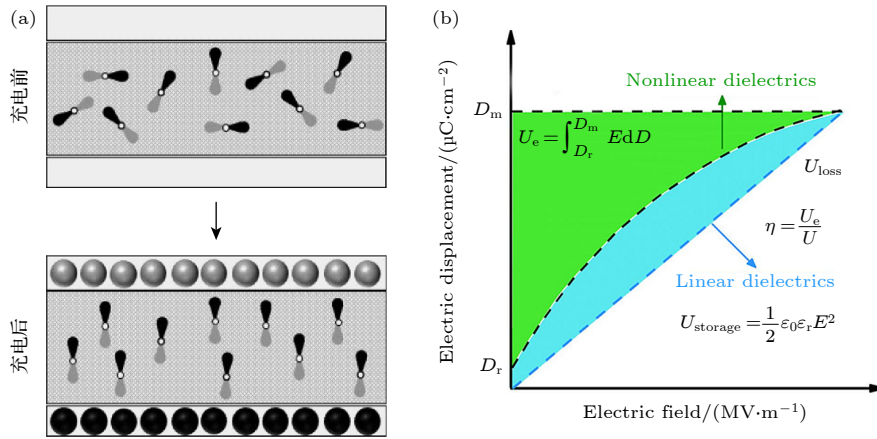


图 1 (a) 介质材料极化储能过程^[5]; (b) 介电材料的 D - E 曲线^[6]

Fig. 1. Schematic diagram of (a) polarization^[5] and (b) D - E loop of dielectric materials^[6].

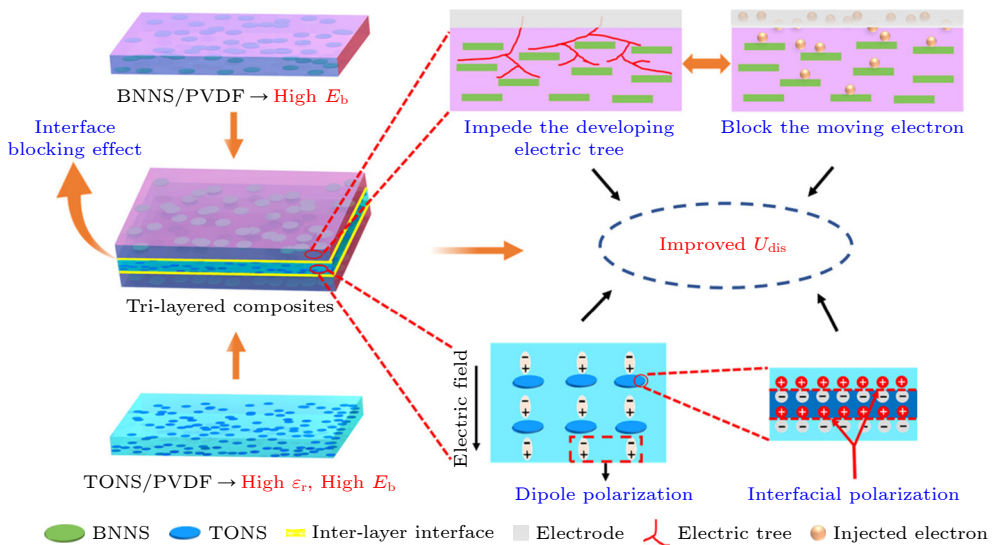


图 2 BN 和 TiO₂ 协同提升三明治结构电介质材料储能机理^[19]

Fig. 2. Synergistic enhancement of energy storage mechanism of sandwich structure composite by BN and TiO₂^[19].

2 三明治结构聚合物电介质的材料构成

2.1 全有机复合体系

研究表明,将不同特性聚合物层层叠加制备的三明治结构全有机聚合物电介质材料,可协同提升电介质材料的储能特性.通常三明治薄膜由耐击穿层和易极化层交替叠加而成,例如,Wang等^[20]设计了一种全有机的PVDF-P(VDF-TrFE-CTFE)-PVDF复合薄膜,其中,P(VDF-TrFE-CTFE)具有较高的极化能力,其介电常数高达50,在三明治中间作为极化层.相对而言,PVDF具有较低的损耗,用于减少电极的电荷注入,保持较高的击穿强度.在相同场强下,放电能量密度随P(VDF-TrFE-CTFE)的含量(厚度)增加而增大,P(VDF-TrFE-CTFE)的体积分数为25%夹层结构的电介质薄膜表现出最大的击穿强度,在660 MV/m电场强度下,放电能量密度最大为20.86 J/cm³,充放电效率为60%.铁电聚合物虽具有较高的电位移极化,但偶极子取向过程中的电滞损耗以及过高的剩余极化在储能过程中会带来高能量损失.为了缓解铁电材料剩余极化带来的介电损耗,进一步提高储能效率,汪宏教授课题组^[21]将具有低损耗的线性PMMA引入到铁电聚合物P(VDF-HFP)的夹层中,制备了P(VDF-HFP)-PMMA-P(VDF-HFP)复合薄膜,其结构示意图如图3(a)所示.当PMMA体积分数为30%时,三明治薄膜材料提供最大放

电能量密度为20.3 J/cm³,同时实现了84%的高充放电效率.全有机三明治结构聚合物电介质材料具有工艺简单、成本低、柔韧性好等特点.然而,其介电性能、力学强度及耐热性受限于高分子材料本身,总的储能密度受介电常数的影响提升有限.因此,在材料选择上一方面要考虑不同聚合物的介质极化和电气绝缘性能,另一方面要兼顾两者的界面相容性.

2.2 有机/无机杂化体系

在全有机三明治薄膜基础上,向各层面内引入易极化或宽带隙的无机增强相,可进一步增强界面极化,设计更多综合性能优异的柔性电介质材料.Guo等^[22]将高介电常数的BT引入到三明治结构PVDF夹层中(如图3(b)所示),当BT质量分数为3%时,PVDF-BT/PVDF-PVDF(0-3-0)复合体系的介电常数为13(1 kHz),比纯PVDF提高了50%.由于界面势垒效应的存在,三明治结构有效抑制了电树的生长,增大了电树扩展的路径,导致其击穿强度高达519.7 MV/m,比纯PVDF(436.1 MV/m)增加了19%.最终,其放电能量密度达19.1 J/cm³,分别是纯PVDF和质量分数为3%BT/PVDF薄膜的2.3和1.7倍.Bai等^[23]以PVDF和PMMA共混物(BPM)为基体制备了三明治结构的电介质材料,外层同时添加宽带隙耐击穿的BN($\omega_{\text{BN}} = 6\%$,质量分数)和高介电常数的Sr₂Nb₂O₇纳米片($\omega_{\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7} = 5\%$,质量分数),中间层仅添加BN($\omega_{\text{BN}} = 6\%$,质量分数)(如图3(c)所示).

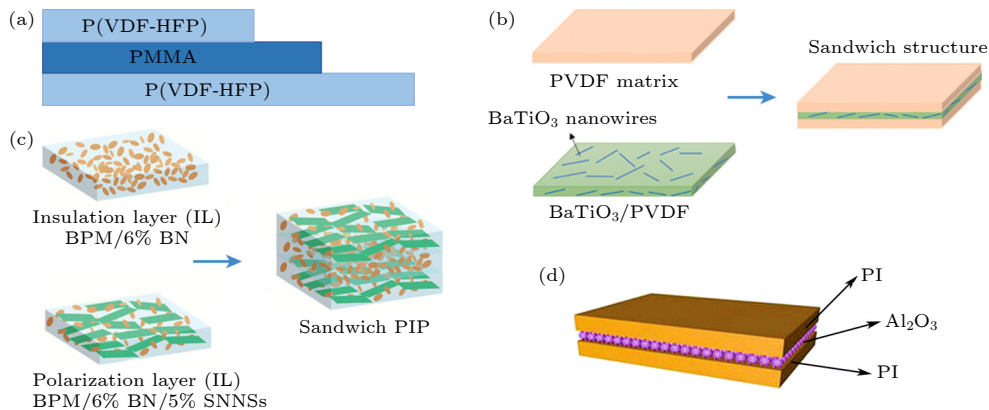


图3 三明治结构 (a) 全有机P(VDF-HFP)-PMMA-P(VDF-HFP)薄膜^[21]; (b) 有机/无机PVDF-BT/PVDF-PVDF薄膜^[22]; (c) BN, Sr₂Nb₂O₇协同增强PMMA/PVDF电介质薄膜^[23]; (d) PI-Al₂O₃-PI薄膜示意图^[25]

Fig. 3. Diagram of sandwich structure: (a) All-organic composite film of P(VDF-HFP)-PMMA-P(VDF-HFP)^[21], (b) organic/inorganic composite film of PVDF-BT/PVDF-PVDF^[22], (c) BN, Sr₂Nb₂O₇ synergistically reinforced PMMA/PVDF dielectric film^[23] and (d) PI-Al₂O₃-PI composite film^[25].

复合薄膜的放电能量密度高达 31.42 J/cm^3 , 是纯 BPM 的 2.5 倍, 起到了很好的协同增强效果. 然而, 有机/无机材料界面相容性差异也会导致界面处产生缺陷, 导致电场集中, 增加漏电流密度. 同时, 填料含量和分布极易产生团聚, 引入局部放电和载流子传输, 降低材料的击穿强度和储能密度. 可通过对无机填料表面改性, 减少材料内部缺陷, 提高电介质聚合物的陷阱能级和抑制载流子的跃迁, 稳步提升电介质材料介电和储能特性. Wang 等^[24] 将 PDA 和 SiO_2 包覆在 BT 纳米颗粒表面形成双壳结构的 $\text{BT@SiO}_2\text{@PDA}$, 将其引入 PVDF 中制备了 PVDF- $\text{BT@SiO}_2\text{@PDA}$ /PVDF-PVDF 电介质薄膜. 当填料质量分数仅为 1% 时, 该材料表现出优异的放电能量密度 (15.3 J/cm^3), 是纯 PVDF 的 3.85 倍, 介电损耗仅为 0.023 (比纯 PVDF 降低了 34%). 此外发现, 在全有机聚合物夹层表面构筑无机纳米粒子层, 也是提高储能和效率的有效策略. 例如: Dong 等^[25] 在 PI 夹层中原位生成宽带隙的 Al_2O_3 无机粒子层 (如图 3(d) 所示), 复合薄膜在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的储能密度和储能效率分别从 1 J/cm^3 和 60% 提升至 2.19 J/cm^3 和 90%. 有机/无机复合构筑的三明治结构电介质材料具有更广泛的可行设计, 协调发挥各层性能的优势, 是当前储能聚合物电介质领域极具研究和实用价值方向之一.

表 1 汇总了部分三明治电介质薄膜的介电和储能特性, 可以看出, 全有机三明治结构电介质薄膜材料的储能密度和充放电效率主要是通过提升复合材料的耐击穿性能获得的. 有机/无机复合的三明治结构电介质材料的界面极化和本征极化共同提升了体系的介电常数, 其界面势垒和深陷阱的存在同时促进了材料的耐击穿性能. 因此, 在设计和制备三明治结构电介质材料时, 需充分考虑不同材料的极化效应, 相界面的电荷分布, 电极的电荷注入等复杂因素, 通过优化材料组分、结构设计和制备工艺等实现材料性能的协同增强.

3 三明治结构聚合物电介质材料结构设计

3.1 对称结构

A-B-A 型是一种典型的对称结构, A, B 层承担不同功能时 (通常称高介电层为“软层”、耐击穿

层为“硬层”)(图 4(a)), 复合材料呈现出不同的储能效果^[55]. 例如, Guo 等^[45] 将 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ /PVDF (A) 与 PVDF (B) 复合制备了 A-B-A 和 B-A-B 两种夹层结构电介质薄膜. 其中, 当高介电 A 层为外层时, 其储能密度为 10.54 J/cm^3 , 是 B-A-B 结构薄膜的 1.4 倍 (图 4(b)). Chen 等^[46] 设计了高介电的 GO/P(VDF-HFP)(A) 为中间层, 耐绝缘的 PMMA (B) 为外层的三明治结构电介质薄膜. 该 B-A-B 电介质薄膜的击穿强度达到 286 MV/m (而 A-B-A 结构薄膜的击穿强度仅为 27 MV/m), 能量密度为 10.17 J/cm^3 . 通过对对称型三明治电介质材料的相场分布和击穿路径进行模拟, 可获知内外层电介质材料的电学特性对三明治电介质材料储能性能的影响规律^[56-58]. Li 等^[18] 通过模拟 PP/FEP 双层结构的电荷分布, 讨论了异质界面的电荷特性, 证明异质层状界面存在势垒, 能有效地抑制电荷注入. 此外, Shen 等^[59] 设计了 GO@TiO_2 /PVDF (A) 和 BST/PVDF (B) 交替堆叠的三明治结构电介质材料 (图 4(c)), 通过仿真模拟该介质薄膜的电场分布和击穿行为, 得到了夹层结构在不同失效概率下的击穿场强, 认为耐击穿层 (B) 作外层, 高介电层 (A) 作内层的夹层结构有助于获得更高的储能密度. 从众多对称结构三明治电介质材料实际性能来看, 硬层在外有助于提升体系的击穿强度, 软层在外有助于提升材料的介电常数, 各层膜间的厚度、致密性和界面相容性皆对储能特性产生不同程度影响.

3.2 多层结构

多层结构通过进一步排列多相体系中的电场分布, 从而优化和调控材料整体的综合性能. 此外, 构筑的多层结构介质薄膜可有效避免三层介质间由于物相贯穿而导致的漏电流, 进一步延长电树生长路径, 增加介质薄膜的击穿过程^[60,61]. Zhang 等^[62] 将 SNBT/PVDF 与 PVDF 交替涂覆制备了五层结构复合薄膜 (如图 5(a) 所示), 其在 640 MV/m 电场下储能密度最高可达 20.82 J/cm^3 , 是单层 PVDF 薄膜的 3.86 倍. Jiang 等^[63] 将 P(VDF-HFP) 和 P(VDF-TrFE-CTFE) 交替堆叠制备多层结构复合电介质薄膜, 当复合薄膜为 16 层时, 其击穿强度高达 637 MV/m , 能量密度达 20 J/cm^3 , 放电效率为 85% (纯 P (VDF-HFP) 和 P (VDF-TrFE-CTFE) 放电效率分别为 77.5% 和 80.2%).

表 1 不同材料构成 A-B-A 型三明治电介质的介电性能

Table 1. Dielectric properties of A-B-A type sandwich dielectric materials.

材料构成	A-B-A 三明治 (25 °C, 1 kHz)							文献	
	A层(含量, 厚度)	B层(含量, 厚度)	ϵ_r	$\tan\delta$	$E_j/(MV \cdot m^{-1})$	$U/(J \cdot cm^{-3})$	$\eta/\%$		制备方法
PVDF (3 μm)	P(VDF-TrFE-CFE) (3 μm)	12.06	0.35	599	20.86	60	溶液涂膜	1.3	[20]
P(VDF-HFP) (6.5 μm)	PMMA (6 μm)	7	0.03	440	20.3	84	溶液浇筑	1.3	[21]
PVDF (4 μm)	P(VDF-TrFE)-PVDF (70% PVDF, volume percent, 10 μm)	12	0.03	582	23.4	65.5	溶液浇筑	1.5	[26]
P(VH-HFP) (3 μm)	P(VDF-HFP)-PMMA (25% PMMA, weight percent, 4 μm)	9	0.25	680	28	74	热压、拉伸	1.8	[27]
P(VDF-TrFE-CFE) (4 μm)	PMMA (13 μm)	5	0.05	399.1	9.7	78	静电纺丝、热压	1.7	[28]
P(VDF-TrFE-CFE) (2 μm)	PVDF (2 μm)	10.2	0.02	550.9	18.3	60	溶液涂覆	2.44	[29]
PMMA-P(VDF-TrFE-CFE) (20% PMMA, weight percent, 4 μm)	DE-P(VDF-TrFE-CFE) (15% DE, weight percent, 4 μm)	7	0.05	790	20.1	66	溶液浇筑	2.5	[30]
全有机复合	Parylene (1 μm)	5.04	0.43	460	4.72	44.8	CVD	2.9	[31]
DE-P(VDF-HFP) (30% DE, weight percent, 2.5 μm)	PMMA (14.5 μm)	—	—	300	11.8	89	溶液浇筑	1.45	[32]
PEI (4.5 μm)	P(VDF-TrFE-CFE) (3 μm)	~7	0.03	504	8	81	溶液浇筑	2.6	[33]
P(VDF-TrFE-CFE) (3.4 μm)	PEI (6.7 μm)	~5	0.01	275	4	80	溶液浇筑	1.3	[33]
PVDF (6.5 μm)	DE (4 μm)	10.4	0.03	438	20.92	72	溶液浇筑	1.3	[34]
PET (2 μm)	P(VDF-HFP) (5 μm)	4.5	0.01	583.2	8.2	86.4	溶液浇筑	1.17	[35]
Fluorene polyester (7 μm)	P(VDF-HFP) (4 μm)	4	0.014	564	8	86.7	溶液浇筑、热压	1.1	[36]
PMMA (4 μm)	P(VDF-TrFE-CFE) (9 μm)	4.5	0.05	—	7.03	78	溶液浇筑	1.55	[37]
PVDF (9 μm)	P(VDF-TrFE-CFE) (16 μm)	16	0.03	408	8.7	60	溶液浇筑、热压	2	[38]
BN/PVDF (2%, weight percent, 4 μm)	TiO ₂ /PVDF (3%, weight percent, 4 μm)	11.42	0.03	369.9	10.17	56	溶液浇筑、热压	5	[19]
PVDF (3 μm)	BT@SiO ₂ @PDA/PVDF (3 μm)	12	0.023	634	15.3	64	溶液浇筑	3.85	[24]
BT/PVDF (3%, weight percent, 4 μm)	PVDF (4 μm)	13.3	<0.025	505	15	60	溶液浇筑	1.6	[22]
PVDF (4 μm)	BT/PVDF (3%, 4 μm)	12.9	<0.025	519.7	19.1	68.6	溶液浇筑	2.3	[22]
BT/PVDF (20%, volume percent, 5 μm)	BT/PVDF (1%, volume percent, 10 μm)	17.5	0.05	470	18.8	—	溶液浇筑	4.5	[39]

表 1 (续) 不同材料构成 A-B-A 型三明治电介质材料的介电性能

Table 1 (continued). Dielectric properties of A-B-A type sandwich dielectric materials

材料构成	A-B-A 三明治 (25 °C, 1 kHz)							文献	
	A层(含量, 厚度)	B层(含量, 厚度)	ϵ_r	$\tan\delta$	$E/(MV \cdot m^{-1})$	$U/(J \cdot cm^{-3})$	$\eta/\%$		制备方法
BT/P(VDF-HFP) (10%, weight percent, 5 μm)	BNNs (3 μm)	10.99	0.05	414.76	8.37	50	溶液浇筑	2.26	[40]
h-BN (70 nm)	PVDF (12 μm)	~9.5	0.024	464.7	19.26	52.2	CVD, 热压	2.7	[41]
BT@HPC/PVDF (1%, weight percent, 5 μm)	PVDF (5 μm)	15	0.02	360	10.2	77	旋涂	5.1	[42]
h-BN (2 μm)	PC (12 μm)	3.15	0.015	—	5.01	80.82	静电纺丝、热压	1.16	[43]
P(VDF-CTFE)/PMMA (3 μm)	Ag@SrTiO ₃ /P(VDF-CTFE) (1.5%, weight percent, 5 μm)	7.2	0.041	635.4	24.6	86.3	溶液浇筑	6.15	[44]
PVDF (8 μm)	BST/PVDF (40%, volume percent, 14 μm)	~15	0.025	230.8	7.56	68.59	溶液浇筑、热压	1.89	[45]
BST/PVDF (20%, volume percent, 8 μm)	PVDF (8 μm)	17.3	0.025	224.5	10.54	72.02	溶液浇筑、热压	2.63	[45]
PMMA (6.6 μm)	P(VDF-HFP)/GO (2%, weight percent, 12 μm)	10	0.01	286	10.17	77	溶液浇筑	6.78	[46]
BN/PVDF (8 μm)	BT/PVDF (8 μm)	12	0.02	370	6.2	55	溶液浇筑	1.55	[47]
BT-np/PVDF (10%, volume percent, 3.5 μm)	BT-nf/PVDF (2%, volume percent, 5.5 μm)	10.5	0.015	453	9.72	—	逐层流延	2.43	[48]
BT/PMMA (1%, weight percent, 5 μm)	BT/PMMA (9%, weight percent, 10 μm)	7.15	0.05	501.4	6.08	—	溶液浇筑	4.05	[49]
P(VDF-HFP) (5 μm)	Ag@BN/PEI (5%, weight percent, 5 μm)	5.9	0.018	510	11	80	热压法	—	[50]
PVDF (5 μm)	NBT@TO/PVDF (6%, weight percent, 10 μm)	12	0.025	304	15.42	66.12	逐层浇筑	3.8	[51]
PVDF (10 μm)	PPy/TiO ₂ (30%, weight percent, 20 μm)	16	0.02	99	2.68	66.7	静电纺丝、热压	1.1	[52]
BZCT/PVDF (3.1%, volume percent, 10 μm)	Fe ₃ O ₄ @BNNs/PVDF (5%, volume percent, 10 μm)	16	0.03	350	8.9	—	溶液浇筑、热压	2.3	[53]
BN/PVDF (10 %, weigh percent, 4 μm)	BST/PVDF (8%, weigh percent, 8 μm)	12	0.025	588	20.5	60	溶液浇筑	4	[54]

注: N_{a0.5}Bi_{0.5}TiO₃@TiO₂=NBT@TO, hollow porous carbon=HPC, BT-np (nf)=BT纳米颗粒(纳米片), Polypyrrole=PPy, 0.5 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_{3-0.5}(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃=BZCT, polyacrylate elastomer=DE.

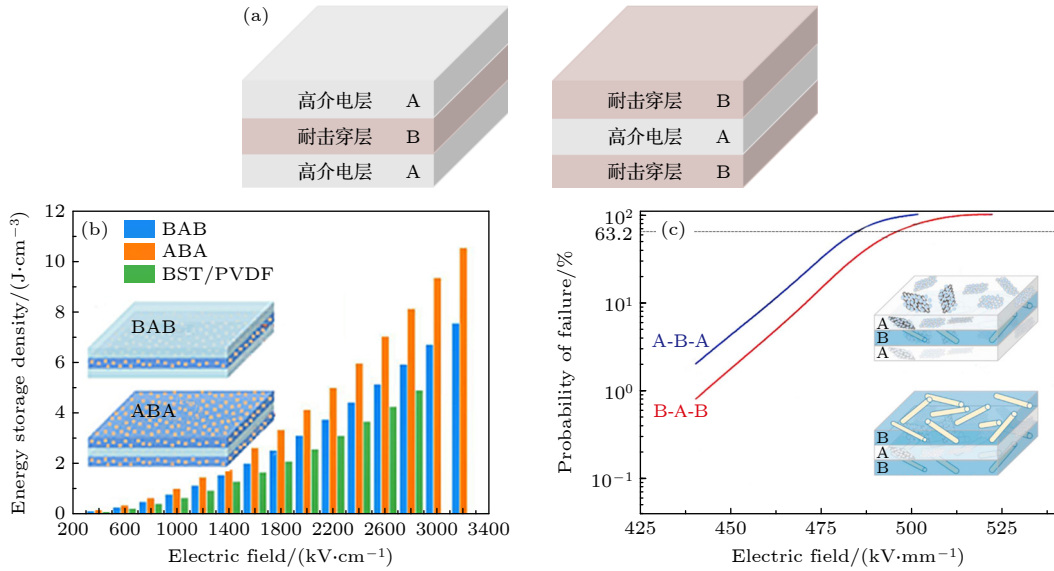


图 4 (a) 对称型 A-B-A 和 B-A-B 三明治结构电介质材料示意图; (b) 不同结构电介质材料的储能密度^[45]; (c) 相场模拟不同结构复合电介质材料的失效概率与场强关系^[50]

Fig. 4. (a) Schematics of symmetric A-B-A and B-A-B types of sandwich structure; (b) different energy storage density^[45] and (c) failure probability versus electric field^[50] of A-B-A and B-A-B types of structure.

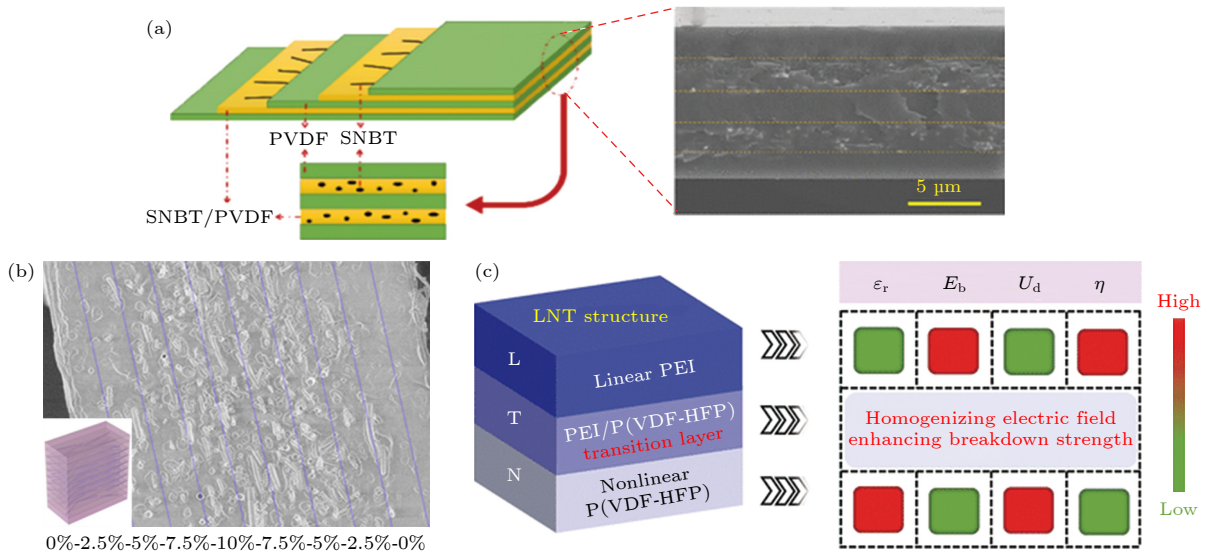


图 5 (a) 五层结构 PVDF-SNBT/PVDF-PVDF 复合薄膜结构示意图^[62]; (b) 对称梯度结构 BZCT/PVDF 多层膜材料示意图^[66]; (c) 非对称梯度结构 PEI-PEI/P(VDF-HFP)-P(VDF-HFP) 薄膜示意图^[67]

Fig. 5. Schematic of (a) a five-layer dielectric composite film^[62], (b) a symmetrically gradient dielectric film^[66], and (c) an asymmetrically gradient PEI-PEI/P(VDF-HFP)-P(VDF-HFP) film^[67].

3.3 梯度结构

具有梯度分布的电介质材料同样可以减少电极注入的电荷量, 阻碍电树枝生长, 实现击穿强度和储能密度的大幅提高^[64]. Wang 等^[65]将质量分数分别为 0%, 4% 和 15% 的 BT 依次填充到 P(VDF-HFP) 基三层介质薄膜中, 制备了梯度结构 (0-4-15) 电介质薄膜. 该薄膜在 510 MV/m 时表现出 17.6 J/cm³ 的能量密度, 与单层含质量分数 4% BT/P(VDF-HFP) 和市售 BOPP 相比分别

提高了 109% 和 780%. Zhang 等^[66]通过逐层静电纺丝和热压法制备了不同梯度结构 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃(BZCT)/PVDF 基复合薄膜, 如图 5(b) 所示. BZCT 体积含量按照 0%-2.5%-5%-7.5%-10%-7.5%-5%-2.5%-0% 梯度构造的对称结构电介质多层膜材料, 介电常数和击穿强度得到了同步提升, 最终储能密度高达 9.8 J/cm³, 是纯 PVDF 的 2.3 倍, 是目前多层膜结构电介质材料的最优报道之一. 梯度电介质复合材料中电场

分布随填料含量的变化呈现出梯度变化, 在相邻层之间的界面处形成梯度电场和势垒. 当电树通过层间界面时, 其生长概率大大降低, 使复合材料难以被击穿. 此外, Sun 等^[67]报道了一种非对称梯度结构的三明治薄膜, 以线性的 PEI 和铁电的 P(VDF-HFP) 作为外层, 不同 PEI 含量的 PEI/P(VDF-HFP) 复合薄膜在中间作为过渡层 (如图 5(c) 所示). 过渡层的存在有效均匀了电场, 从而提高了 PEI-PEI/P(VDF-HFP)-P(VDF-HFP) 薄膜的击穿场强. 当过渡层中含有体积分数为 20% 的 PEI 时, PEI-PEI/P(VDF-HFP)-P(VDF-HFP) 薄膜的击穿强度高达 758 MV/m, 储能密度为 12 J/cm³, 分别是纯 P(VDF-HFP) 和 PEI 的 171.4% 和 141.1%.

4 三明治结构聚合物电介质薄膜制备方法

4.1 溶液流延法

如表 1 所列, 溶液流延法是实验室制备电介质薄膜材料常用的方法^[32-40], 其工艺如图 6(a) 所示^[21]. 图 6(b) 为利用流延法制备的厚度均匀的 PMMA/PVDF-BCZT/PVDF-PMMA/PVDF 三明治结构

电介质薄膜^[68], 可见, 流延法工艺简单, 易成膜, 获得的复合薄膜厚度可控, 层间结合紧密, 薄膜材料的制备效率高、成本低, 但获得的薄膜材料易存在微观结构上的缺陷, 如孔洞贯穿或层间的相互融合, 通常辅助以后续的热处理, 又增加了能耗. 此外, 溶剂的使用不可避免地会造成环境污染.

4.2 旋涂法

旋涂法是另外一种形式的流延法, 该法通过离心力实现溶液的流延成膜. 图 6(c) 为旋涂法制备复合电介质薄膜的示意图, 具有厚度精度可控、成膜速度快等优点. Liang 等^[42]通过旋涂法制备了 BT@HPC/PVDF-PVDF-BT@HPC/PVDF 三明治结构电介质薄膜 (图 6(d)), 在 360 MV/m 的电场下储能密度达到 10.2 J/cm³ ($\omega_{\text{BT@HPC}}=1\%$, 质量分数). 旋涂法可获得更薄更为均匀的聚合物膜, 缺点是该法只适用于小型基材成膜, 不适合大规模生产, 且旋涂过程中会造成原料的浪费.

4.3 熔融拉伸和热压取向法

BOPP 材料主要是通过熔融拉伸取向法制备, 是目前主要的商用产品. 熔融拉伸法制备聚合物薄

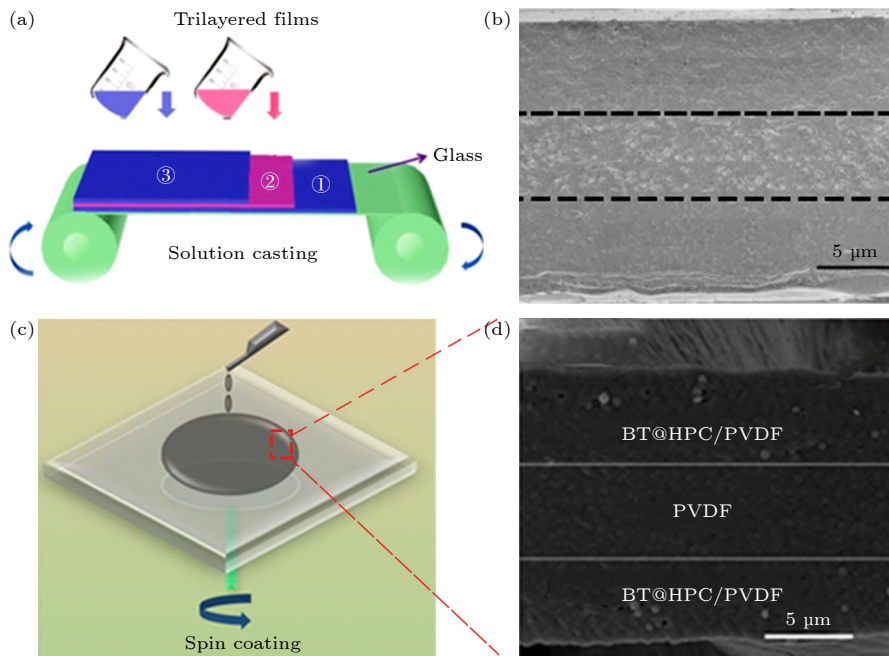


图 6 (a) 流延工艺^[21]及其 (b) PMMA/PVDF-BCZT/PVDF-PMMA/PVDF 薄膜扫描电镜图^[68]; (c) 旋涂工艺及其 (d) BT@HPC/PVDF-PVDF-BT@HPC/PVDF 薄膜扫描电镜图^[42]

Fig. 6. Sandwich structure composite films prepared by (a) flow casting^[21] and (b) representative SEM image of PMMA/PVDF-BCZT/PVDF-PMMA/PVDF dielectric film^[68]; (c) spin coating process and (d) representative SEM image of BT@HPC/PVDF-PVDF-BT@HPC/PVDF film^[42].

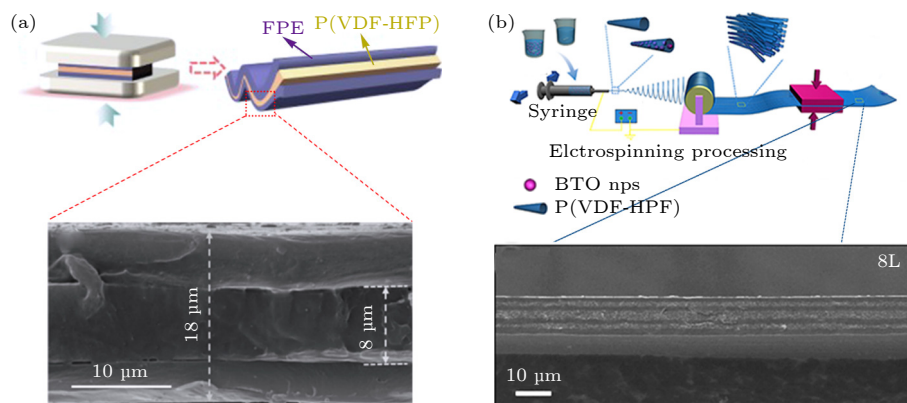


图 7 (a) 热压法制备 FPE-P(VDF-HFP)-FPE 三明治结构薄膜的制备过程和扫描电镜图^[36]; (b) 静电纺丝制备 P(VDF-HFP) 和 BT/P(VDF-HFP) 多层膜结构及其扫描电镜图^[71]

Fig. 7. (a) Hot-compression molding process of FPE-P(VDF-HFP)-FPE sandwich film and SEM image^[36]; (b) electrostatic spinning preparation of P(VDF-HFP) and BT/P(VDF-HFP) multilayer film and its SEM image^[71].

膜过程简单、生产效率高,可应用于大规模生产. 该法获得的薄膜质量可靠、透明度高且机械性能强,但其对设备要求较高,生产工艺和设备维护难度大. 实验室中也采用简单的热压法制备柔性电介质薄膜,熔融热压法工艺相对简单,可实现产业化. 例如, Zhang 等^[36]利用简单的热压法以茆聚酯 (FPE) 为外层, P(VDF-HFP) 为内层制备了 FPE-P(VDF-HFP)-FPE 三明治结构电介质薄膜,如图 7(a) 所示. 由 FPE-P(VDF-HFP)-FPE 的扫描电镜图可看出,热压法获得的电介质材料结构更加致密,该复合薄膜的最大能量密度为 11.0 J/cm^3 ,充放电效率高达 86.7%.

4.4 静电纺丝法

静电纺丝制备的电介质薄膜厚度均匀,溶剂在纺丝过程中快速蒸发,可有效避免溶剂残留和填料聚集引起的电场集中^[69,70]. 如图 7(b) 所示, Jiang 等^[71]利用静电纺丝法制备了 P(VDF-HFP) 和 BT/P(VDF-HFP) 交替堆叠的多层电介质薄膜,在静电纺丝过程中溶液快速蒸发使 BT 纳米颗粒“冻结”在基体中,实现了填料的均匀分散,同时制备的多层薄膜层状结构明显,无明显缺陷.

4.5 气相沉积法

为更高效地获得更薄且均匀的薄膜电介质材料, Meng 等^[41]利用化学气相沉积法在 PVDF 两侧沉积了耐击穿的六方氮化硼 (h-BN), 获得的薄膜表面平整、厚度均匀. 与纯 PVDF 薄膜相比, h-BN-PVDF-h-BN 三明治结构复合薄膜的击穿场强

从 346.3 MV/m 提高到 464.7 MV/m , 放电能量密度最大可达到 19.26 J/cm^3 . 化学气相沉积法一般用来沉积无机填料层,沉积速度快、薄膜成分和厚度易控,但需在高温下进行,对基材要求较高.

5 总结与展望

本文综述了基于三明治结构设计提升聚合物电介质材料储能特性的研究进展. 其中,全有机三明治结构电介质材料工艺简单、柔韧稳定,但其介电性能、力学强度及耐热性受限于高分子材料本身,可从其本征结构入手进一步改善材料的介电和储能特性;有机/无机复合可在全有机三明治薄膜基础上,通过引入易极化、宽带隙、深陷阱等填料,协同提升夹层结构介质薄膜的介电和击穿性能,具有更大的可设计性和调控性. 研究表明,将耐击穿的硬层作为外层,可更有效地减少电荷注入,更易获得高储能密度的电介质薄膜材料. 此外,选择具有高长径比的一维和二维无机纳米填料有利于阻碍击穿路径的生长,提高材料的击穿强度,并能保持聚合物良好柔韧性和强度.

控制电荷分布和载流子传输、抑制电荷注入是提升电介质储能特性的关键. 三明治多层膜结构耦合了各膜层的极化行为,构筑了异质界面和势垒,利用膜层间异质界面效应以及电场分布调控,限制了载流子迁移,协同提高了储能性能. 三明治结构设计在保持电介质材料本身柔性,介电稳定性方面具有特殊优势,但未来仍然有许多问题需要进一步探究,基于三明治结构电介质材料的研究仍具有

很大潜力。

1) 实现高温储能和效率, 需要将介电高分子低电导率和高导热率结合起来, 绝缘和导热的矛盾依然是现有聚合物电介质材料面临的挑战. 提高三明治结构电介质材料的导热性和高温稳定性可有效地避免因温度升高产生的漏电流, 维持较高的储能密度和充放电效率^[72,73]. 上海交通大学黄兴溢研究组^[74]在最新的 *Nature* 报道中, 通过等规链段层状排列构建阵列化纳米区域, 并引入亲电陷阱基团, 大幅提升了柔性聚合物电介质薄膜的本征导热系数 ($1.96 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 是目前报道的最高的本征导热电介质). 该聚合物电介质薄膜在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的放电效率高达 90%, 放电能量密度为 $5.34 \text{ J}/\text{cm}^3$, 在 50000 次充-放电循环后储能性依然稳定, 极具应用前景.

2) 研究可回收、自修复性的三明治绝缘薄膜材料有助于进一步扩大介电聚合物的应用, 提升电子元器件的使用寿命和安全性. 近期, Wan 等^[75]利用动态交联键实现了具有可修复可回收的聚酰亚胺绝缘薄膜材料, 该薄膜在受到机械/电损伤后表现出良好的自愈能力, 同时具有良好的力学和热学性能.

3) 通过仿真建模和理论分析, 对三明治电介质材料内部相场变化进行评估, 弄清三明治结构异质界面所产生的电荷分布特性和电荷累计行为, 可以揭示三明治材料的耐击穿机理及热失效机制, 从理论上指导聚合物电介质材料的设计, 具有重要意义. Chen 课题组^[18]研究了高电场和高温作用下双层介质界面间的电荷特性, 验证了其 Maxwell-Wagner 效应的一致性, 为设计和制造高性能电介质材料提供理论指导.

参考文献

[1] Palneedi H, Peddigari M, Hwang G T, Jeong D Y, Ryu J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803665
 [2] Feng Q K, Zhong S L, Pei J Y, Zhao Y, Zhang D L, Liu D F, Zhang Y X, Dang Z M 2022 *Chem. Rev.* **122** 3820
 [3] Cheng S, Li Y S, Liang J J, Li Q 2020 *Acta Polym. Sin.* **51** 469 (in Chinese) [成桑, 李雨抒, 梁家杰, 李琦 2020 高分子学报 **51** 469]
 [4] Zha J W, Zha L J, Zheng M S 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 018401 (in Chinese) [查俊伟, 查磊军, 郑明胜 2023 物理学报 **72** 018401]
 [5] Zheng M S, Zha J W, Dang Z M 2017 *Trans. Chin. Electrochem. Soc.* **32** 37 (in Chinese) [郑明胜, 查俊伟, 党智敏 2017 电工技术学报 **32** 37]

[6] Yang Z J, Yue D, Yao Y H, Li J L, Chi Q G, Chen Q G, Min D M, Feng Y 2022 *Polymers* **14** 1160
 [7] Li Z J, Treich G M, Tefferi M, Wu C, Nasreen S, Scheirey S K, Ramprasad R, Sotzing G A, Cao Y 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 15026
 [8] Hu H L, Zhang F, Luo S B, Chang W K, Yue J L, Wang C H 2020 *Nano Energy* **74** 104844
 [9] Zhu Y F, Zhang Z B, Litt M H, Zhu L 2018 *Macromolecules* **51** 6257
 [10] Zha J W, Zheng M S, Fan B H, Dang Z M 2021 *Nano Energy* **89** 106438
 [11] Sessler G M 1997 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **4** 614
 [12] Wang Z, Yang L, Yang Y Z, Li Y C, Zhan Y H, Li Y K 2023 *J. Liaocheng Univ.* 36 67 [王振, 杨柳, 杨永志, 李玉超, 战艳虎, 李艳凯 2023 聊城大学学报 36 67]
 [13] Wei J J, Zhu L 2020 *Prog. Polym. Sci.* **106** 101254
 [14] Chen G J, Zhang J F, Shi X Y, Peng H L, Chen X 2020 *IET Nanodielectrics* **3** 81
 [15] Yang C, Hao S J, Dai S L, Zhang X Y 2017 *Carbon* **117** 301
 [16] Liu F H, Li Q, Li Z Y, Dong L J, Xiong C X, Wang Q 2018 *Composites Part A* **109** 597
 [17] Shen Z H, Jiang Y D, Li B W, Zhang X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217706 (in Chinese) [沈忠慧, 江彦达, 李宝文, 张鑫 2020 物理学报 **69** 217706]
 [18] Li C S, Chen G J, Qiu X L, Lou Q W, Gao X L 2021 *AIP Adv.* **11** 065227
 [19] Yin L, Wang Q, Zhao H, Bai J B 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 16079
 [20] Wang L, Luo H, Zhou X F, Yuan X, Zhou K C, Zhang D 2019 *Composites Part A* **117** 369-376
 [21] Chen J, Wang Y F, Yuan Q B, Xu X W, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2018 *Nano Energy* **54** 288
 [22] Guo R, Luo H, Yan M Y, Zhou X F, Zhou C K, Zhang D 2021 *Nano Energy* **79** 105412
 [23] Bai H R, Zhu K, Wang Z, Shen B, Zhai J W 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2102646
 [24] Wang R, Xie C Z, Luo S K, Xu H S, Gou B, Zhou J G, Yang H 2021 *ACS Appl. Energy Mater.* **4** 6135
 [25] Dong J F, Hu R C, Xu X W, Chen J, Niu Y J, Wang F, Hao J Y, Wu K, Wang Q, Wang H 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2102644
 [26] Wei W T, Huang C, Zhang L Y, Wang Y, Xu M Y, Deng Y 2020 *Chem. Eng. J.* **394** 125052
 [27] Sun Z Q, Shi B F, Zhang T R, Yang W J, Wang J P, Zhang L X, Xue D Z, Wang Z P, Kang F, Zhang X X 2022 *ACS Appl. Energy Mater.* **5** 8211
 [28] Feng M J, Zhang T D, Song C H, Zhang C H, Zhang Y, Feng Y, Chi Q G, Chen Q G, Lei Q Q 2020 *Polymers (Basel)* **12** 1972
 [29] Li X J, Yang Y, Wang Y P, Pang S T, Shi J J, Ma X C, Zhu K J 2021 *RSC Adv.* **11** 15177
 [30] Wang C, He G H, Chen S H, Luo H, Yang Y, Zhang D 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 9103
 [31] Ahmad A, Liu G H, Cao S M, Liu X P, Luo J P, Han L, Tong H, Xu J 2023 *Macromol. Rapid Commun.* **44** 2200568.
 [32] 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
 [33] Wang C, He G H, Chen S H, Zhai D 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 8674
 [34] Chen J, Wang Y F, Xu X W, Yuan Q B, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 24367
 [35] Feng K Q, Zhang Y X, Liu D F, Song Y H, Huang L, Dang Z M 2022 *Mater. Today Energy* **29** 101132

- [36] Zhang W C, Guan F, Jiang M, Li Y P, Zhu C C, Yue D, Li J L, Liu X X, Feng Y 2022 *Composites Part A* **159** 107018
- [37] Zhu K, Jiang P K, Huang X Y 2018 *IET Nanodielectrics* **1** 127
- [38] Zhang Y, Chi Q G, Liu L Z, Zhang C H, Chen C, Wang X, Lei Q Q 2017 *APL Mater.* **5** 076109
- [39] Wang Y F, Jin C, Yan Q B, Niu Y J, Bai Y Y, Wang H 2015 *Adv. Mater.* **27** 6658
- [40] Chen F J, Zhou Y J, Guo J M, Sun S, Zhao Y T, Yang Y J, Xu J H 2020 *RSC Adv.* **10** 2295
- [41] Meng G D, She J Y, Wang C L, Wang W K, Pan C, Cheng Y H 2022 *Front. Chem.* **10** 910305
- [42] Liang X W, Yu X C, Lü L L, Zhao T, Luo S B, Yu S H, Sun R, Wong C P, Zhu P L 2020 *Nano Energy* **68** 104351
- [43] Liu G, Zhang T D, Feng Y, Zhang Y Q, Zhang C H, Zhang Y, Wang X B, Chi Q G, Chen Q G, Lei Q Q 2020 *Chem. Eng. J.* **389** 124443
- [44] Cheng L, Liu K, Gao H Y, Fan Z M, Takesue N, Deng H M, Zhang H B, Hu Y M, Tan H, Yan Z L, Liu Y 2022 *Chem. Eng. J.* **435** 135064
- [45] Guo Y T, Wu S H, Liu S H, Xu J, Pawlikowska E, Szafran M, Rydosz A, Gao F 2022 *Mater. Lett.* **306** 130910
- [46] Chen J, Li Y, Wang Y F, Dong J F, Xu X W, Yuan Q B, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2020 *Compos. Sci. Technol.* **186** 107912
- [47] Chi Q G, Chen C, Zhang Y, Zhang C H, Wang X, Lei Q Q 2017 *High Volt. Eng.* **43** 2204 (in Chinese) [迟庆国, 陈辰, 张月, 张昌海, 王暄, 雷清泉 2017 *高电压技术* **43** 2204]
- [48] 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
- [49] Marwat M A, Xie B, Zhu Y W, Fan P Y, Ma W G, Liu H M, Ashtar M, Xiao J Z, Salamon D, Samart C, Zhang H B 2019 *Composites Part A* **121** 115
- [50] Marwat M A, Yasar M, Ma W G, Fan P Y, Liu K, Lu D J, Tian Y, Samart C, Ye B H, Zhang H B 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 6591
- [51] Yin L, Zhao H, Wang Y Z, Zhao S N, Ding X Y, Wang Q, Wei X P, Miao Z Y, Yang F, Yin X Q, Bai J B 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 39311
- [52] Qiu J Y, Weng L, Zhang X R, Su Y 2022 *IET Nanodielectrics* **5** 85
- [53] Zhang Y, Zhang T D, Liu L Z, Chi Q G, Zhang C H, Chen Q J, Cui Y, Wang X, Lei Q Q 2018 *J. Phys. C122* 1500
- [54] Liu F H, Li Q, Cui J, Li Z Y, Yang G, Liu Y, Dong L J, Xiong C X, Wang H, Wang Q 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27**1606292
- [55] Wang H, Wang Y, Wang B Y, Li M Q, Li M T, Wang F, Li C L, Diao C L, Lou H, Zheng H W 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 55130
- [56] Wang Z Z, Feng Z P, Tang H S, Wang J H, Cai Z M, Bi K, Hao Y A 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 42513
- [57] Li W X, Yang T N, Liu C S, Huang Y H, Chen C X, Pan H, Xie G Z, Tai H L, Jinag Y D, Wu Y J, Kang Z, Chen L Q, Su Y J, Hong Z J 2022 *Adv. Sci.* **9** 2105550
- [58] Shen Z H, Wang J J, Jiang J Y, Huang S R, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 1843
- [59] Shen Y, Hua Y H, Chen W W, Wang J J, Guan Y H, Dua J W, Zhang X, Ma J, Lia M, Lin Y H, Chen L Q, Nan C W 2015 *Nano Energy* **18** 176
- [60] Zhang K Y, Ma Z Y, Fu Q, Deng H 2022 *Mater. Today Energy* **29** 101093
- [61] Xie H R, Wang L, Gao X, Lou H, Liu L H, Zhang D 2020 *ACS Omega* **5** 32660
- [62] Zhang Y J, Yang H B, Dang Z N, Zhan S L, Sun C, Hu G L, Lin Y, Yuan Q B 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 22137
- [63] Jiang J Y, Shen Z H, Qian J F, Dan Z K, Guo M F, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Energy Storage Mater.* **18** 213
- [64] Jiang Y D, Zhang X, Shen Z H, Li X H, Yan J J, Li B W, Nan C W 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1906112
- [65] Wang Y F, Li Y, Wang L X, Yuan Q B, Chen J, Niu Y J, Xu X W, Wang Q, Wang H 2020 *Energy Storage Mater.* **24** 626
- [66] Zhang Y, Chi Q G, Liu L Z, Zhang T D, Zhang C H, Chen Q G, Wang X, Lei Q Q 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 6320
- [67] Sun L, Shi Z C, He B L, Wang H L, Liu S, Huang M H, Shi J, Dastan D, Wang H 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100280
- [68] Cui Y, Zhang T D, Feng Y, Zhang C H, Chi Q G, Zhang Y Q, Chen Q G, Wang X, Lei Q Q 2019 *Composites Part B* **177** 107429
- [69] Lin B, Chen G D, He F A, Li Y, Yang Y, Shi B, Feng F R, Chen S Y, Lam K H 2023 *Diamond Relat. Mater.* **131** 109556
- [70] Hu J, Zhang S F, Tang B T 2021 *Energy Storage Mater.* **37** 530
- [71] Jiang J, Shen Z H, Qian J F, Dan Z K, Guo M F, He Y, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nano Energy* **62** 220
- [72] Dong J F, Deng X L, Niu Y J, Pan Z Z, Wang H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217701 (in Chinese) [董久锋, 邓星磊, 牛玉娟, 潘子钊, 汪宏. 2020 *物理学报* **69** 217701]
- [73] Hassan Y A, Hu H L 2020 *Composites Part A* **138** 106064
- [74] Chen J, Zhou Y, Huang X Y, Yu C Y, Han D L, Wang A, Zhu Y K, Shi K M, Kang Q, Li P L, Jiang P K, Qian X S, Bao H, Li S T, Wu G N, Zhu X Y, Wang Q 2023 *Nature* **615** 62
- [75] Wan B Q, Zheng M S, Yang X, Dong X D, Li Y C, Mai Y W, Chen G, Zha J W 2023 *Energy Environ. Mater.* **6** e12427

SPECIAL TOPIC—Electrical/thermal properties of nanodielectrics

Research progress of flexible energy storage dielectric materials with sandwiched structure*Li Yu-Fan¹⁾ Xue Wen-Qing¹⁾ Li Yu-Chao^{1)†} Zhan Yan-Hu¹⁾Xie Qian¹⁾ Li Yan-Kai¹⁾ Zha Jun-Wei^{2)‡}1) (*Department of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China*)2) (*School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

(Received 16 April 2023; revised manuscript received 24 June 2023)

Abstract

Polymer dielectric materials show wide applications in smart power grids, new energy vehicles, aerospace, and national defense technologies due to the ultra-high power density, large breakdown strength, flexibility, easy processing, and self-healing characteristics. With the rapid development of integration, miniaturization and lightweight production of electronic devices, it is required to develop such a storage and transportation dielectric system with larger energy storage density, higher charge and discharge efficiency, good thermostability and being environmentally friendly. However, the contradiction between dielectric constant and breakdown strength of dielectric materials is the key factor and bottleneck to obtain a high performance dielectric material. It is accepted that controlling charge distribution and inhibiting charge carrier injection are important to improve the energy storage characteristics of polymer dielectrics. In recent years, the materials with sandwiched or stacking structures have demonstrated outstanding advantages in inhibiting charge injection and promoting polarization, allowing polymer dielectrics to have increased permittivity and breakdown strength at the same time. Therefore, from the perspectives of material composition, structural design, and preparation methods, this study reviews the research progress of polymer dielectric films with sandwiched structure in improving the energy storage performance. The influence of dielectric polarization, charge distribution, charge injection, interfacial barrier and electrical dendrite growth on the energy storage performance and the synergistic enhancement mechanisms in such sandwich-structured dielectric materials are systematically summarized, showing good development and vast application prospects.

In brief, introducing easy polarization, wide-gap and deep-trap nanofillers has greater designability and regulation in the dielectric and breakdown properties. In addition, using the hard layer as the outer layer can reduce charge injection more effectively, resulting in a high breakdown resistance performance that is easy to achieve. The sandwiched structure design also possesses advantages over other methods in maintaining good flexibility and dielectric stability of dielectric materials, thus having become a hot-topic research area in recent years. In the future, it is necessary to combine low conductivity and high thermal conductivity of dielectric polymers to realize high temperature energy storage and efficiency. Researches on recyclable, self-repairing sandwiched insulating films are good for the service life and safety of electronic components and will further expand the application scope of dielectric polymers. Finally, effective evaluation of dielectric with sandwiched structure and energy storage performances through simulation and theoretical modeling is very helpful in revealing the breakdown mechanism and thermal failure mechanism, and also in theoretically guiding the design of polymer dielectric materials.

Keywords: flexible, sandwich, energy storage, dielectric, research progress**PACS:** 77.55.F–, 77.22.Jp, 77.84.Lf, 84.60.Ve**DOI:** 10.7498/aps.73.20230614

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52177020, 52277022) and the College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program, China (Grant No. CXCY2022184).

† Corresponding author. E-mail: liyuchao@lzu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhajw@ustb.edu.cn



三明治结构柔性储能电介质材料研究进展

李雨凡 薛文清 李玉超 战艳虎 谢倩 李艳凯 查俊伟

Research progress of flexible energy storage dielectric materials with sandwiched structure

Li Yu-Fan Xue Wen-Qing Li Yu-Chao Zhan Yan-Hu Xie Qian Li Yan-Kai Zha Jun-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 027702 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20230614

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230614>

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

自驱动柔性生物医学传感器的研究进展

Research progress of self-powered flexible biomedical sensors

物理学报. 2020, 69(17): 178704 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201012>

面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展

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

物理学报. 2020, 69(21): 217701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201006>

三明治结构graphene-2Li-graphene的储氢性能

Hydrogen storage capacity of expanded sandwich structure graphene-2Li-graphene

物理学报. 2019, 68(5): 053601 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181497>

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>

悬浮液凝固研究进展

Recent progress of solidification of suspensions

物理学报. 2019, 68(1): 018101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181645>

中远红外非线性光学晶体研究进展

Research progress of mid- and far-infrared nonlinear optical crystals

物理学报. 2018, 67(24): 244203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181591>