第 50 卷 第 6 期：2297-2308 高电压技术 Vol.50, No.6: 2297-2308
2024 年 6 月 30 日 High Voltage Engineering June 30, 2024
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20240314

多层结构聚合物基复合电介质材料储能特性研究进展

查俊伟，赵文帅，黄文杰，肖梦雨
（北京科技大学化学与生物工程学院，北京 100083）

摘　要：聚合物电介质材料由于其成本低、击穿强度高、可靠性高等优点被广泛用于电力系统。但是聚合物电介质材料放电能量密度较低，难以满足新一代小型化电容器的需求，多层结构具有能够协同提升介电常数和击穿强度的优势，解决聚合物电介质介电常数与击穿强度之间的矛盾问题，实现具有优异储能特性的聚合物基电介质材料。文中综述了近年来多层结构聚合物基复合材料的研究进展，分析了多层结构中的极化与击穿现象，并详细讨论了聚合物基多层结构和无机层与聚合物基层结合的多层结构设计，归纳了一些能够提升多层结构聚合物基复合材料储能的方法。例如通过增加界面、优化多层结构中的填料分布以及构建过渡层的方法来提升储能特性。最后，对近年来多层结构聚合物基复合材料的进展进行了总结，并提出了未来的发展方向以及需要解决的关键问题。
关键词：电介质；介电储能；小型化电容器；多层结构；聚合物基复合材料

Research Progress in Dielectric Energy Storage of Polymer-based Composite Materials with Multilayer Structure

ZHA Junwei, ZHAO Wenshuai, HUANG Wenjie, XIAO Mengyu
(School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Polymer dielectric materials are widely used in power systems due to their low cost, high breakdown strength and high reliability. However, polymer dielectric materials have relatively low discharge energy density, making it difficult to meet the requirements of next-generation miniaturized capacitors. Multilayer structures show the advantage of synergistically improving the dielectric permittivity and breakdown strength, thus solving the contradiction between the dielectric permittivity and breakdown strength of polymer dielectric materials, and achieving polymer-based dielectric materials with excellent energy storage performance. This article reviews the progress in researching polymer-based composite materials with multilayer structures in recent years, analyzes the polarization and breakdown phenomena in multilayer structures, discusses in detail the design of polymer-based multilayer structures and multilayer structures combining inorganic layers with polymer-based layers, and summarizes some methods that can enhance the energy storage of multilayer structure polymer-based composite materials. For example, energy storage properties are enhanced by adding interfaces, optimizing filler distribution in multilayer structures and building transition layers. Finally, the progress of polymer-based composite materials with multilayer structures in recent years is summarized, and future development and issues to be addressed are proposed.
Key words: dielectrics; dielectric energy storage; miniaturized capacitor; multilayer structure; polymer-based composite materials

0　引言

随着 21 世纪的资源稀缺，可持续可再生能源的开发、利用和储存已经成为人类迫切需要解决的最关键问题，而储能技术可以有效的利用可再生资源[1]。传统的储能装置包括电池和超级电容器等电化学储能装置，这些装置有着充电时间长、使用寿命短等问题。介电电容器因其具有功率密度高、充放电速率快、使用寿命长等诸多优势，广泛应用于脉冲电源系统和电力电气领域，如混合动力汽车、地下石油勘测、航空航天、5G 通讯等领域[2-5]。传统的介电电容器是由无机陶瓷电介质材料构成的，虽然具有高的介电常数，但存在击穿强度低，柔性差，制备要求高等问题，限制了其应用。相比之下，聚合物基薄膜电介质材料具有成本低、绝缘性好、可靠性高、击穿强度高、易于大规模制备等优点，

基金资助项目：国家自然科学基金(52277022)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52277022).

成为介电电容器应用中的首选电介质材料。然而，当前现有的聚合物基薄膜电介质的放电能量密度(U_e)普遍较低，如双向拉伸聚丙烯(biaxially oriented poly propylene，BOPP)薄膜，虽然其在室温下具有极高的击穿强度(E_b)(约 700 MV/m)，但其较低的相对介电常数(ε_r)(约 2.2)导致 U_e 低于 3 J/cm^3，无法满足先进电子器件和电气系统小型化、轻量化和集成化的要求[6]。因此，这就需要开发具有更优异储能性能的聚合物电介质材料。

通常用电位移(D)-电场(E)回路来说明电介质的能量储存和释放过程。电能通过极化储存在电介质中，通过去极化释放，从而实现介电电容器的充放电循环。在大多数情况下，由于能量损失，极化和去极化过程的 D-E 曲线无法重叠，形成了一个电滞回线(见图 1)[7]，U_e 通常用下式计算：$U_e=\int_{D_{max}}^{0} E\mathrm{d}D$。式中：$D_{max}$ 为最大电位移。对于线性介质，U_e 可以表示为 $U_e=\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_r E^2$。式中：$\varepsilon_0$ 为真空介电常数(即 8.85×10^{-12} F/m)。由于能量损失，充放电效率(η)表示为：$\eta=(U_e/U)\times100\%$，$U=U_e+U_{loss}$。其中，U 为充电能量密度；U_{loss} 为放电过程中的能量损耗，通常是由介电损耗所引起的。根据计算式，可以看出 U_{loss} 与 η 成反比。此外，当电介质的 U_{loss} 过高导致 η 过低时，会使电容器内部的温度升高，损坏电容器，减少电容器的使用寿命[8]。由此可知，提高聚合物电介质的介电常数和击穿强度，降低介电损耗是提高聚合物电介质储能性能的主要途径。

近年来，人们通过利用合理的分子设计来提高储能性能[9-10]，即通过在聚合物的主链或侧链中引入功能性的基团来优化聚合物的结构，从而提高介电常数。例如，通过在侧链引入高极性基团(氰基(—CN)、砜基(—SO_2—)等)增强偶极极化，改善介电常数，但这种改善会伴随着高的传导损耗，导致充放电效率降低[11-12]。此外，还可以通过构建交联结构形成陷阱，从而能够捕获电荷，减少高温下的传导损耗，提升充放电效率[13]。但是，加入的交联剂会引入小分子物质进而产生缺陷，这些缺陷会在高温下变质，从而使薄膜的击穿强度受到影响[14]。因此，急需寻求一种能够同时提升介电常数、击穿强度和降低介电损耗的方法。多层结构因其能够结合不同层的优点而被广泛应用[15-16]。如图 2 所示(图中 P_{max} 为最大极化，P_r 为残余极化)，双层复合薄膜结合了线性层的高效率、低损耗和高击穿强度和非线性复合层的高能量密度，从而产生高效率、高击穿强度、高能量密度和低损耗的双层复合膜[17]。此外，多层结构还能够调整内部的电场分布，抑制击穿路径，从而增加击穿强度，抑制介电损耗，获得更高的能量密度[18-20]。

本文将阐述近年来多层结构聚合物基复合材料的研究进展。通过分析多层结构对极化击穿参数的影响，表明了通过多层结构能够优化储能参数。进而阐述了不同类型的多层设计，从制备方法，结构类型的角度探讨了聚合物基多层结构，然后从无机阻挡层、无机中间层来探讨无机层与有机层的结合。另外，此综述还总结了能够提升多层结构聚合物基复合材料储能性能的方法，对此后构建优异储能性能的多层聚合物基复合材料具有参考意义。

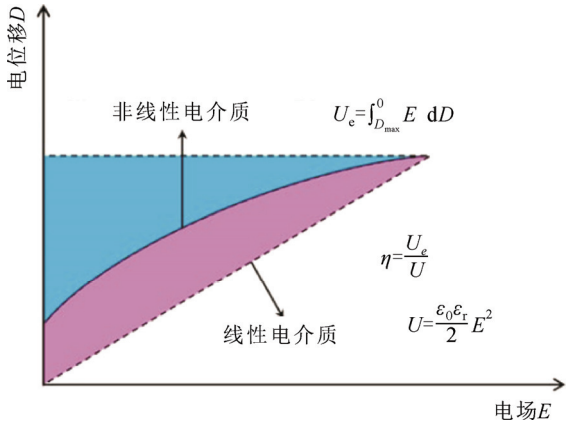
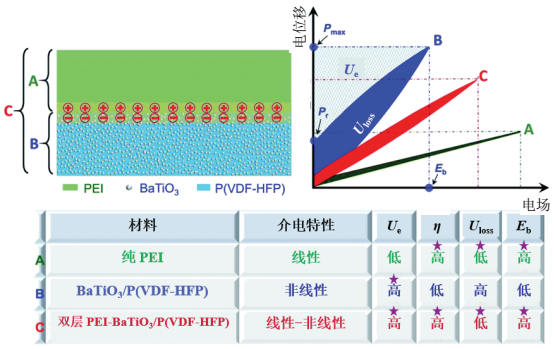


图 1 D-E 电滞回线示意图[7]

Fig.1 Schematic diagram of D-E hysteresis loop[7]



	材料	介电特性	U_e	η	U_{loss}	E_b
A	纯 PEI	线性	低	★高	★低	★高
B	$BaTiO_3$/P(VDF-HFP)	非线性	★高	低	高	低
C	双层 PEI-$BaTiO_3$/P(VDF-HFP)	线性−非线性	★高	★高	★低	★高

图 2 线性电介质、非线性电介质和双层线性/非线性电介质复合材料的介电储能特性示意图[17]

Fig.2 Schematic diagram of the dielectric energy-storage characteristics of linear dielectric, nonlinear dielectric and bi-layer linear/nonlinear dielectric composites[17]

1 多层结构中的极化与击穿

1.1 极化

介电聚合物中可分为 4 种极化类型：电子极化、离子极化、偶极极化和界面极化[9]。在单组分聚合物中，通过增加极化类型来提高介质的介电常数，但伴随着电场的增加，会引起较大的极化损耗，难以实现在提高聚合物介电常数的同时保持低介电损耗[21]。为了降低介电损耗，设计多层结构是一种有效地解决方案。

多层薄膜通常由具有高介电常数的铁电聚合物和具有低介电损耗和高击穿强度的线性聚合物的交替层构成[22]。Mackey 等人制备了聚碳酸酯(polycarbonate，PC)和聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride，PVDF)交替的多层薄膜[23]。其中，PVDF 作为铁电层，提高了整体的介电常数。而随着层数的增加 PVDF 层厚度的减少，电荷的迁移减少，从而减少了界面处的电荷累计，使得介电损耗和滞后量减小(见图 3，其中 ρ^+、ρ^-和 ρ_{Total} 为分别为正离子电荷密度、负离子电荷密度和总电荷密度)。由此可见，多层策略实现了在低介电损耗下提高介电常数。

1.2 击穿场强

导致电介质从绝缘状态转变为导电状态的最低临界电压称为击穿强度。为了确定介质击穿强度，近年来采用双参数威布尔分布函数进行分析。威布尔分布的累积函数表示为 $P(E_i)=1-\exp(-(\frac{E_i}{E_0})^{\beta})$。式中：$P(E_i)$为一定电场下的累积击穿概率；$E_i$为实验击穿强度；$E_0$为威布尔特征击穿强度，代表累积失效概率为 63.2%；β是双参数威布尔分布的形状参数，β值越高，数据的可靠性越高。

对于理想的纯电介质，禁带宽度高，难以发生击穿。现实中，电介质中存在缺陷，使得击穿强度较低，击穿更容易发生，缺陷越多，发生击穿的概率就越大[24-25]。Zhao 等人假设了 3 种等厚度的固体绝缘材料(见图 4(a))，并假设 3 种绝缘材料均存在空隙，探究了层数对多层薄膜击穿强度的影响[24]。发现随着层数的增加，空隙的尺寸变小，层间缺陷减少，表明击穿变得困难。之后，测试了不同层数对击穿的影响[24,26] (见图 4(b)，原始数据来源于[26])来验证这一想法，即随着层数的增加，多层薄膜的击穿强度增加。此外，在多层结构的构建过程中会

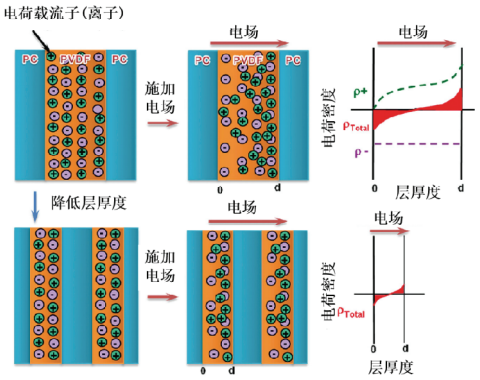


图 3 不同厚度 PVDF 层中电荷迁移示意图[23]

Fig.3 Schematic diagram of charge migration in PVDF layers having different thicknesses[23]

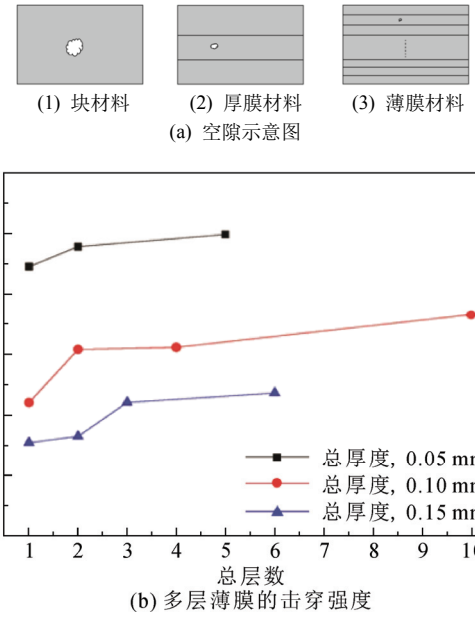


图 4 空隙示意图和多层薄膜的击穿强度[24]

Fig.4 Schematic diagram of interstitials and breakdown strength of multilayer thin films[24]

在不同层的界面中引入更多的空隙，这会导致层内的缺陷的数量增加，降低了其击穿强度。因此，根据其研究可以得出结论：层数对多层膜击穿强度的影响主要受层间缺陷和层内缺陷两个因素的影响，其中，随着层数的增加，层内缺陷增加，层间缺陷减少。

此外，多层结构中填充物的含量也对多层薄膜的击穿性能产生影响[27]。Jiang 等人通过在聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate，PET)/环氧树脂(PET/EP)夹层结构中分别填充不同浓度的氮化硅(Si_3N_4)和二氧化硅(SiO_2)[28]，其结构示意图见图

5(a)。对比其击穿性能(见图 5(b)、5(c)，图中 U_{BD} 表示为击穿电压)，可以看到，在低填充物含量下的多层薄膜具有更好的击穿性能。这为接下来设计低填充量的聚合物基多层结构提供了良好的思路。

2 多层结构聚合物基复合材料的结构设计

2.1 聚合物基多层结构

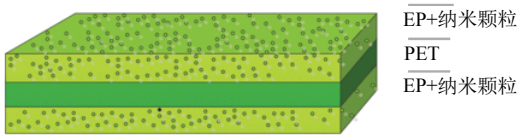
2.1.1 全有机多层结构

近年来，全有机电介质也因其制备工艺简单、击穿强度高、成本廉价、易于大规模制备而受到广泛关注[8,29]。一般来说，通过在聚合物基中引入有机填料来构建全有机单层共混膜或者采用多层策略来设计全有机多层复合薄膜，这是构建全有机聚合物薄膜的两种主要方法。相比于全有机单层共混膜，设计全有机多层复合薄膜具有更好的可调节性，并且，全有机多层复合薄膜不仅可以结合每个聚合物层的优点，例如，结合线性极化层的高击穿特性和铁电极化层的高介电特性，而且还可以重新分配电场，内部电荷被形成的界面所捕获，外部还可以有效地阻挡电荷的注入[30]。下面将通过介绍一些简单的制备工艺来探讨全有机多层复合薄膜的研究现状。

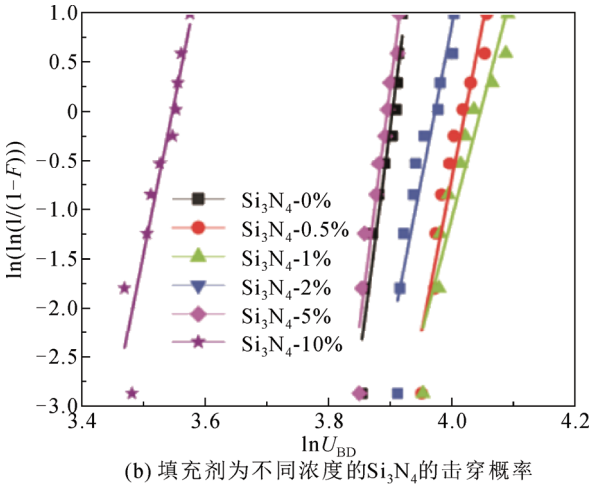
热压法是一种常用的材料加工方法，通常用于制备薄膜等复合材料。热压法通常用于将不同材料层叠在一起，以制备多层复合材料，这种方法工艺简单、操作便捷、成本低廉。Zhang 等人通过采用简单的热压法将芴聚酯(fluorene polyester，FPE)与聚偏氟乙烯-六氟丙烯(Poly(vinylidene fluoride-*co*-hexafluo-ropropylene，P(VDF-HFP))结合，制备了外层为 FPE，内层为 P(VDF-HFP)的对称结构的全有机夹层薄膜(见图 6(a))[31]。通过调节不同比例的 P(VDF-HFP)和 FPE 来探究复合材料的介电性能、击穿性能和储能性能。多层结构的设计能够在内部调节电场分布，在外部通过界面阻碍击穿路径的产生，从而改善了击穿强度，复合材料的 E_b 可达到 563.6 MV/m。此外，全有机夹层薄膜的界面还提供了界面极化，能够进一步提高复合材料的储能性能。因此，复合薄膜能够达到的最大 U_e 为 11.0 J/cm^3，η 为 86.7%。

溶液浇筑法是制备多层薄膜最常用的方法。Zhang 等人采用溶液浇筑和热压工艺相结合的方法制备了外层为聚醚酰亚胺(polyetherimide，PEI)，中间层为聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate，PMMA)/聚偏氟乙烯(PMMA/PVDF)共混层的全有机三明治结构复合薄膜(见图 6(b))[32]。PMMA/PVDF 共混层的介电常数会随温度的升高而升高，这保证了复合薄膜在高温下的极化能力。中间层由于 PMMA 的加入，降低了结晶度，使得电场分布都能够自适应温度的变化，阻碍了过早击穿，提高了抗击穿能力。在 100 ℃下最好性能的复合材料得到的 E_b 值为 486.05 MV/m，极化值为 4.48 μC/cm^2，U_e 值为 8.65 J/cm^3，为纯 PEI 的 229.44%。

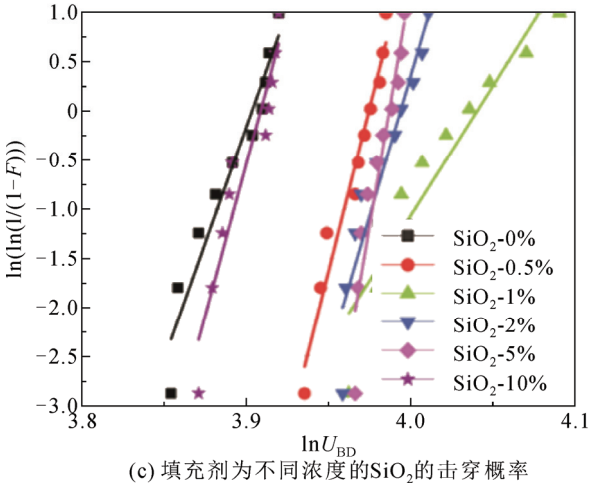
静电纺丝是一种简单而有效的技术，制备的薄膜厚度均匀，可大规模生产。Feng 等人采用静电纺丝法制备了一系列不同体积分数的夹层薄膜(见图



(a) 夹层结构示意图



(b) 填充剂为不同浓度的Si_3N_4的击穿概率



(c) 填充剂为不同浓度的SiO_2的击穿概率

图 5 PET/EP 夹层结构示意图和在不同填充剂下的击穿概率[28]

Fig.5 Schematic diagram of PET/EP sandwich structure and breakdown probability under different fillers[28]

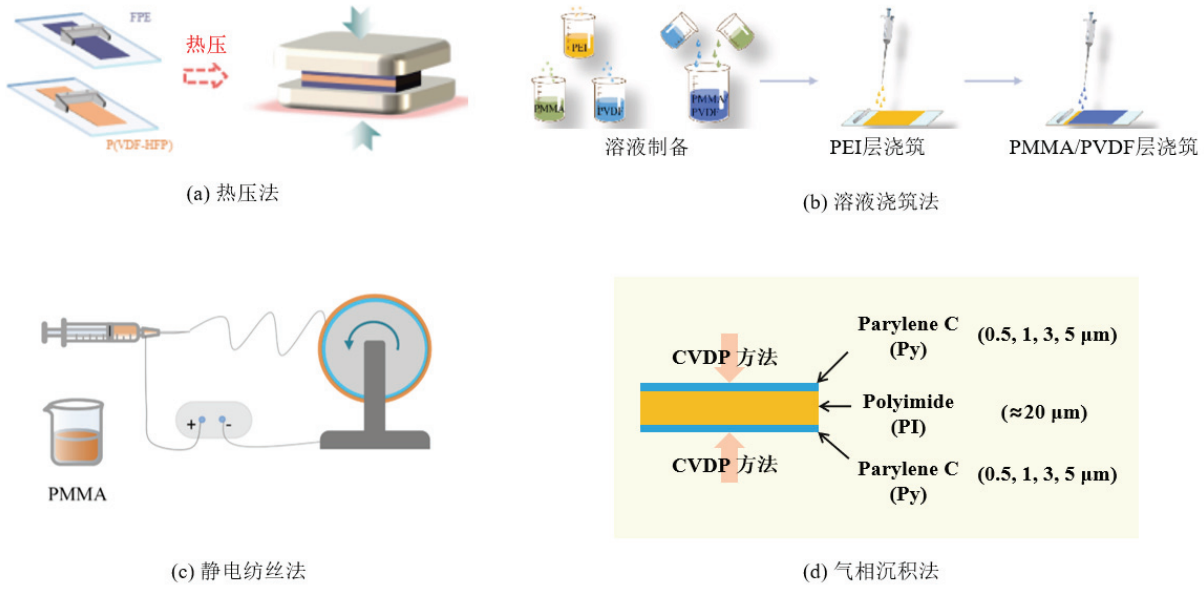


图 6　多层薄膜的制备工艺示意图[31-34]

Fig.6　Schematic diagram of the preparation process for multilayer thin films[31-34]

6(c))[33]。其中，内层由具有高击穿强度和低泄漏电流的线性聚合物 PMMA 组成，能够承受较大的电场，提供高击穿，外层由具有高介电常数的铁电聚合物聚(偏氟乙烯-三氟乙烯-氟氯乙烯)(P(VDF-TrFE-CFE)) (PVTC)组成，提供高极化。通过改变铁电/线性体积比来研究其对储能参数的影响。三明治结构能够结合两层的优点，从而具有良好的储能性能，当铁电/线性体积分数为 10%时，复合薄膜的 U_e 达到 9.7 J/cm^3，η 为 78%。

气相沉积法(vapor deposition，VD)具有控制沉积物成分的优点，能够在固体表面沉积薄膜。Ahmad 等人采用一种创新的化学气相沉积聚合(chemical vapor deposition polymerization，CVDP)技术，设计了内层为聚酰亚胺(polyimide，PI)，外层为聚氯对二甲苯(parylene C，Py)的全有机 Py/PI/Py 夹层结构(见图 6(d))[34]。通过控制沉积时间，来调整聚对二甲苯层的厚度，从而对比不同比例复合薄膜的储能性能。全有机夹层结构拥有优异的界面附着力，使得 Py/PI/Py 复合薄膜的介电常数和击穿强度都得到了提升，耗散系数也有所降低。具有最佳性能的 Py/PI/Py-1 复合薄膜的介电常数和击穿强度分别比纯聚酰亚胺提高了 18%和 39%，储能性能也获得了显著的提升。

2.1.2　无机材料填充聚合物基体的多层结构

与具有超高介电常数的无机陶瓷材料相比，聚合物基电介质的介电常数较低，这会在一定程度上限制聚合物基电介质放电能量密度的提升[35]。在聚合物基薄膜的制备过程中，通常采用在聚合物基体中引入高介电无机陶瓷填料(钛酸钡($BaTiO_3$)(BTO)等)来提高材料的介电性能[36-37]。通过引入高介电无机填料，使得聚合物基复合材料的介电常数增加，但无机填料与聚合物基之间会形成较大的介电差，从而会使聚合物基中的缺陷变多，导致击穿强度降低[38]。此外，还可以引入宽带隙无机填料(氮化硼纳米片(boron nitride nanosheet，BNNS)、氧化镁(MgO)等)来提高材料的击穿强度[39-40]。引入的宽带隙无机填料不仅能够有效的捕获电荷减少传导损耗，而且还能够在聚合物基和填料之间形成陷阱位点提高击穿强度[41]。然而，具有宽带隙无机填料的介电常数也较低，这限制了复合材料的放电能量密度的大幅提升。另外，无机填料的含量过高会在聚合物中面临团聚的问题，产生缺陷，导致复合材料的击穿强度降低[42-44]。因此，为了缓解 ε_r 和 E_b 之间的矛盾，一种最佳的方法是构建低填料含量的多层聚合物基复合材料，即通过设计每一层中无机纳米填料的类型和含量，构建所需的功能层，从而协同提升击穿强度和介电常数。其中含高介电填料的能提供高极化的称为软层，含宽带隙填料的能提供高击穿强度的称为硬层[45-46]。下面将从不同的多层结构类型来介绍。

双层结构是多层结构中最简单的一种。Pan 等人提出了一种掺杂核壳填料的双层结构[47]，在两层

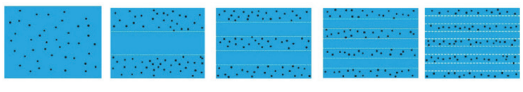
中都引入了 Pb，La(Zr，Sn，Ti)O_3(PLZST)@Al_2O_3 纳米颗粒(NPs)填料，其中，PLZST 填料具有较小的残余电位移(D_r)和较高的 D_{max}，氧化铝(Al_2O_3)壳层的介电常数与 P(VDF-HFP)和 PI 接近，表明有很好的相容性。采用溶液浇筑法制备了 PLZST@Al_2O_3/PI-PLZST@Al_2O_3/P(VDF-HFP)双层膜，该双层复合材料的η高达 78.2%，U_e高达 21.89 J/cm^3。

近年来，三明治结构得到了广泛应用，三明治结构能够重新分布电场，提高击穿强度，从而实现优异的储能密度[48-49]。Ren 等人设计了一种以 SiO_2/PI 为外层，钛酸锶($SrTiO_3$)/PI 为内层的夹层结构复合薄膜[50]。其中，在 SiO_2/PI 外层中，SiO_2 纳米填料能够增加复合材料的禁带宽度，引入了陷阱深度，从而提供了高击穿强度。在 $SrTiO_3$/PI 内层中，$SrTiO_3$ 纳米填料具有高介电常数，提高了复合材料的极化强度。结果表明，在 150 ℃时，填充量(体积分数)分别为 0.5% $SrTiO_3$，3% SiO_2 时，复合材料的 U_e 达到 5.5 J/cm^3，介电损耗为 0.004，通过“硬-软-硬”的设计从而显著提高了储能密度。此外，“软-硬-软”结构的设计也能够提升复合材料的储能特性。Bai 等人提出了一种“软-硬-软”的具有优异放电能量密度的三明治结构共混聚合物基复合材料[51]。其中，外层(软层)由在 PVDF/PMMA 共混聚合物基体(BPM)中填充新型铁电 $Sr_2Nb_2O_7$ 纳米片(SNONSs)和 BNNS 纳米片组成，以提供高介电常数。中间层(硬层)由在 PVDF/PMMA 基体中填充 BNNS 纳米片组成，以提供高击穿强度。复合材料的 E_b 可达到 655.16 MV/m，η提高至 71%，U_e达到 31.42 J/cm^3。

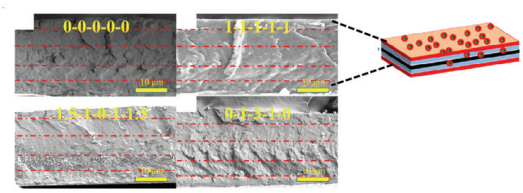
此外，不对称三明治结构也有了一定的研究，每层结构都能发挥各自的作用来提升性能。Zhang 等人创新性地设计了一种不对称三明治结构 PVDF 基复合薄膜[52]。第 1 层由掺杂超低体积分数的 0D BT 粉末的 PVDF 复合层构成，具有超高的介电常数，为复合材料提供高极化。第 2 层由 P(VDF-HFP)构成，为复合材料提供高击穿强度。第 3 层由掺杂不同体积分数的 2D BNNS 纳米片的 PVDF 复合层构成，能够有效防止薄膜内部的电树生长和电荷的注入，从而进一步提高击穿强度。第 1 层至第 3 层分别作为击穿导向层，击穿缓和层，击穿截止层，分别起着不同的作用。结果表明，在 BNNS 纳米片填充量(体积分数)为 5%时，非对称夹层结构纳米复合薄膜获得了极高的 E_b 值(720 MV/m)和超高的 U_e 值(22.72 J/cm^3)。

多层结构复合材料在相邻的界面处存在屏障，这些屏障对复合材料有好的影响，随着界面的增加，复合材料应该能表现出更优异的性能[53]。于是人们对 3 层以上的多层结构进行了探索。Zhang 等人设计了一种交替堆叠的 5 层结构[54]，即用原始 PVDF 层和额外掺杂一维 0.15$SrTiO_3$-0.85$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$(1D SNBT)纤维的 PVDF 层交替堆叠。最外层的原始 PVDF 层能够有效的防止电荷注入，并且能够承受更高的击穿电压，从而提高了复合材料的击穿强度，而最内层的原始 PVDF 层能够进一步使复合材料获得更高的击穿强度。次外层掺杂了 1D SNBT 纤维 PVDF 层证实了电场的重新分布能够为阻断电树提供可能。结果表明，最优性能的复合材料的 E_b 能够从原始 PVDF 薄膜的 450 MV/m 提升至 640 MV/m，U_e 从 10 J/cm^3 提升至 20.82 J/cm^3，η 可达 64.28%。Yang 等人采用了一种非平衡工艺，通过优化的静电纺丝、热压和热淬火的工艺，以 P(VDF-HFP)为基体，BTO 为填料，一层掺杂，一层不掺杂，制备了 5 种不同的多层交替堆叠复合材料，其示意图如图 7(a)所示[55]。层间界面的增加使其表现出优异的击穿强度，其中，7 层复合材料的 E_b 可达到 635 MV/m，U_e 也因此得到了显著提升，达到 17 J/cm^3，η 可达到 70%。

用逐渐变化的填料来建立梯度结构，能够改善多层结构中的空间电荷分布，缓和无机填料与聚合物基之间较大差异的介电常数，从而避免了电场畸变[56-57]。Liu 等人设计了一种梯度结构多层膜[58]。即以 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$(BST)包覆在多巴胺内为填料，PVDF 为基体制备了均匀分布填料的多层梯度 BST/PVDF



(a) 5种不同的多层交替堆叠复合材料示意图



(b) 4种复合材料的SEM截面图

图 7 多层交替堆叠复合材料示意图[55]和多层梯度复合材料的 SEM 图像[58]

Fig.7 Schematic diagram of multilayer alternating stack composite materials[55] and SEM images of multilayer gradient composite materials[58]

复合材料。设计了两组多层梯度复合材料：正梯度(0-1-3-1-0)和反梯度(1.5-1-0-1-1.5)，并制备了非梯度多层(1-1-1-1)和纯多层 PVDF 与作为对比。多层膜的扫描电镜如图 7(b)所示，可以看到，多层梯度复合材料的层间没有明显的界面，具有良好的相容性，截面中不存在缺陷，提高了击穿强度。结果表明，多层正梯度和反梯度复合材料的最大 U_e 分别为 9.3 和 7.0 J/cm^3，高于非梯度 3.9 J/cm^3 的和纯 PVDF 的 2.8 J/cm^3。

2.2 无机层-有机层

与直接分散在聚合物基中的无机填料相比，采用无机层与聚合物层制备的多层结构能够有效抑制泄漏电流，无机层能够阻碍电荷载流子的传输，从而增强了储能性能[19]。

2.2.1 无机阻挡层

通过在聚合物基表面涂覆具有宽带隙的无机阻挡层，不仅可以提高电极和电介质界面的能量势垒，还能够减少电极和电介质界面处的电荷注入，降低能量损失，从而提高储能性能[59-61]。Chi 等人利用磁控溅射技术在 PEI 薄膜表面两侧涂覆了锆钛酸铅(PZT)无机层(见图 8)[62]。通过引入具有宽带隙高介电的 PZT 无机阻挡层，能够改变电极和聚合物界面处的势垒高度，限制了电子的注入和传输，减少传导损耗，大大提高储能性能。在 150 ℃下，最优性能的 PEI-2h PZT 最大 U_e 从原始 PEI 薄膜的 1.24 J/cm^3 提升到 3.26 J/cm^3，提高了 263%，η 超过 90%。

Cheng 等人选择了 SiO_2(高带隙(E_g)，低ε_r)、Al_2O_3(高 E_g，ε_r)、二氧化铪(HfO_2)(中 E_g，ε_r)和二氧化钛(TiO_2)(低 E_g，高ε_r)作为沉积材料，将其直接沉积在 PEI 薄膜的两侧，通过调整沉积时间，优化沉积层厚度，制备了一系列夹层膜，其表征结果见图 9(a)[63]。沉积层能够很好地平衡带隙、介电常数和导电性，从而有效地抑制电荷注入。由于电场的增加和沉积层电场的减小，势垒高度缓慢衰减，从而显著提高了储能性能。PEI 和其他表面涂层三明治结构聚合物薄膜分别在 150 ℃和 200 ℃时不同电场下的 η 和 U_e 如图 9(b)、9(c)所示。最优的设计是将 PEI 薄膜夹在 150 nm 厚的 Al_2O_3 沉积层中，其在 200 ℃时可获得 2.8 J/cm^3 高 U_e 和高达 90%的 η。

2.2.2 无机中间层

除了在聚合物基表面涂覆阻挡层外，还可以考虑在聚合物基中间引入无机层，以改善电介质的储能性能[19,64]。Zhang 等人采用简单的溶液浇筑法，

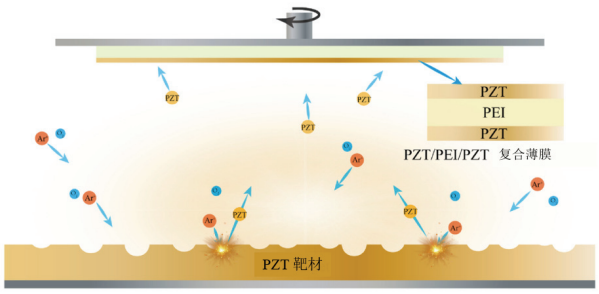
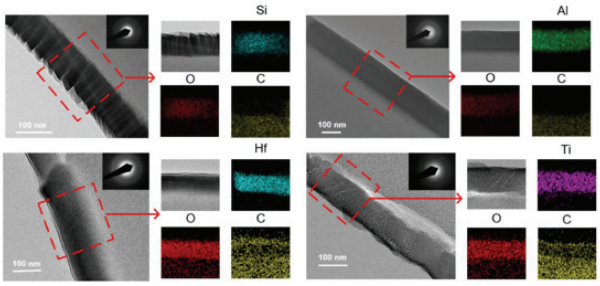
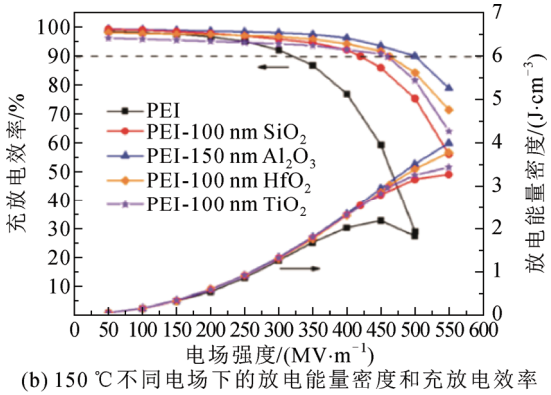


图 8 磁控溅射制备 PZT/PEI/PZT 复合薄膜[62]

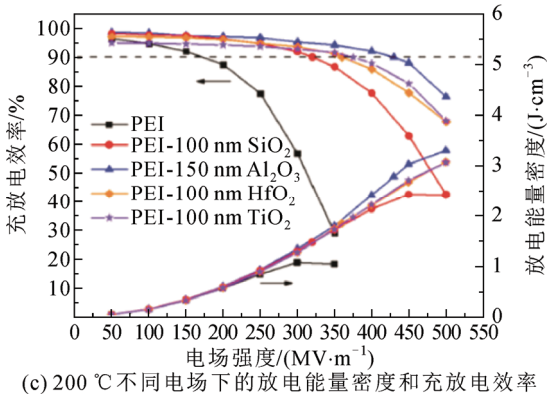
Fig.8 Preparation of PZT/PEI/PZT composite film by magnetron sputtering[62]



(a) 不同涂层在聚合物薄膜上的 TEM、EDS、FFT 表征结果



(b) 150 ℃不同电场下的放电能量密度和充放电效率



(c) 200 ℃不同电场下的放电能量密度和充放电效率

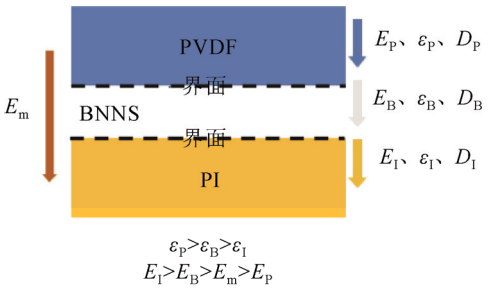
图 9 三明治结构复合薄膜的结构表征结果和储能特性[63]

Fig.9 Structural characterization and energy storage properties of sandwich composite films[63]

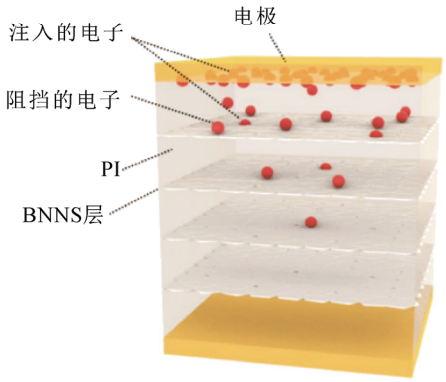
在 PI 基体中嵌入氮化硼夹层，制备了 PI-BNNS-PI 的夹层结构复合薄膜[65]。其中，BNNS 在中间形成

了致密的氮化硼层，能够更好的抑制泄漏电流。结果表明，氮化硼中间层的存在能够显著提高储能性能，在 150 ℃下，PBP9 的 E_b 达到了 442.3 kV/mm，比原始 PI 高 41%，U_e 从 PI 的 0.75 J/cm^3 升高至 2.58 J/cm^3。此外，Zhang 等人选择了宽带隙的 MgO 无机功能层作为中间层，制备了 PEI/MgO/PEI(表示为 PMP)的夹层薄膜[66]。中间层的无机功能层能够显著抑制泄漏电流，从而提高高温下的 E_b。在 150 ℃时 U_e 达到了 4.13 J/cm^3，η 值高于 90%，是原始 PEI 薄膜的 335%。

Wu 等人设计了以铁电聚合物 PVDF 为顶层，BNNS 为中间层，线性聚合物 PI 为底层的不对称三明治结构薄膜[67]。其中，顶层的 PVDF 铁电层具有很高的介电常数，提供了高极化，底层的 PI 线性层不仅能够提供高击穿强度还能降低介电损耗，中间的二维 BNNS 绝缘层阻碍了击穿路径的延伸，延缓了击穿过程(见图 10(a)，下标 P、B、m、I 分别代表 PVDF、BNNS、复合材料、PI)。结果表明，在 417.6 kV/mm 下，添加 3 mg/mL BNNS 的三明治结构薄膜的最大 U_e 为 4.35 J/cm^3。此外，Zhang 等人设计了 PI 与 BNNS 交替的多层结构[68]，并采用直接溶液浇筑法制备了最多 4 层的 BNNS 交替多层 PI 复合薄膜(见图 10(b))。仿真结果表明，这种多层结构能够有效的减少复合材料的传导损耗。随着 BNNS 层数的增加，PI 复合膜的储能性能不断提高，在 150 ℃下，含有 4 层 BNNS 的纳米复合材料的 U_e 为 3.98 J/cm^3，比 PI 的 U_e 提高了 530%。



(a) 击穿强度增强示意图



(b) 电子注入和阻挡示意图

图 10 3 层薄膜中的击穿强度增强示意图[67]和交替薄膜的电子注入和阻挡示意图[68]

Fig.10 Schematic diagram of breakdown strength enhancement in a three-layer film and electron injection[67] and blocking in alternating films[68]

3 提升多层结构聚合物基复合材料储能性能的方法

3.1 增加界面

如上述所提到的，如果介电/介电界面的数量增加，则可以合理地认为多层结构的介电材料表现出更好的性能。Jiang 等人采取了一种非平衡加工方法，即通过静电纺丝、热压和热淬火的工艺，从而制备了最多 16 层的 P(VDF-HFP)/P(VDF-HFP)-BTO 多层复合材料[53]。此外，还制备了纯 P(VDF-HFP)和只存在介质/电极界面掺杂 BTO 填料的 P(VDF-HFP)-BTO 复合材料进行对比。通过热刺激去极化电流(thermally stimulated depolarization currents，TSDC)光谱和相场模拟研究了介质/介质界面和介质/电极界面对复合材料储能性能的影响。在两种界面都存在的 16 层复合材料中，U_e 能够达到 35.42 J/cm^3，而只存在介质/电极界面的 16 层复合材料 U_e 约为 26 J/cm^3，表明拥有介质/介质界面和介质/电极界面的复合材料具有更显著的储能性能。Wang 等人通过在层状结构的 BTO/聚酰胺酰亚胺(polyamideimide，PAI)纳米复合材料的两种宏观界面上插入二维蒙脱土(montmorillonite，MMT)纳米片组成的纳米涂层(见图 11(a))，来探讨相邻层之间的界面(内部)和表面与电之间的界面(外部)对多层结构的影响[69]。分别对比无涂层，在内部涂层，在外部涂层和在内外部都涂层的多层结构的储能性能(见图 11(b)、11(c))，结果表明，外部界面能够有效阻止电极电荷注入，内部界面能够改变热载流子输运。协同作用下，在内外部都涂层的多层结构具有最优的性能，U_e 在 200 ℃可达到 2.48 J/cm^3 和 80%以上的 η，是没有任何界面增强的无涂层复合材料的 6 倍。

3.2 优化多层结构中的填料分布

在上述多层结构中就已经有涉及到这种方法，

通过改变多层结构中的填料分布来实现更好的储能性能。Jiang 等人通过一种简单的工艺制备了含球形 BTO 填料的 P(VDF-HFP)基多层复合膜，并精确控制了每一层的厚度，在多层复合膜中 BTO 沿面外呈梯度分布，并通过不同的等级进行区分[70]。梯度结构改善了复合材料的击穿路径，延缓了击穿，提高了击穿强度，此外，还改善了沿面外方向的力学性能。在 7 个等级和体积分数 5% BTO 掺入的梯度结构的复合材料中，U_e 高达 18.0 J/cm^3，E_b 高达 676.3 kV/mm，这是随机分布的复合材料所达不到的。Feng 等人在 PEI 基体中填充了具有双梯度的 BNNS 和 0.5Ba($Zr_{0.2}Ti_{0.8}$)O_3-0.5($Ba_{0.7}Ca_{0.3}$)TiO_3(BZCT) 填料，设计了一种由 6 层 PEI-BNNS 和 5 层 PEI-BZCT 交替堆叠而成的新的多层结构[71]。其中，具有相反梯度的两种纳米填料的微观结构可以有效地提高击穿强度，E_b 可达 580 kV/mm，U_e 可达 4.87 J/cm^3，分别比纯聚合物提高 38%和 95%。

3.3 构建过渡层

近年来，研究者通过构建过渡层来提高多层结构的储能性能。Sun 等人通过在线性层(L)和非线性层(N)中插入了过渡层(T)，设计了 LTN 不对称的三明治结构(见图 12(a))[72]。其中，L 层由 PEI 构成，N 层由 P(VDF-HFP)构成，而 T 层 PEI/P(VDF-HFP)共混复合材料构成。与 LN 双层相比，LTN 中 T 层的存在能够改善电场分布，使各层的电场分布更加均匀，从而能够有效的减轻电场畸变，增强击穿强度。此外，T 层内部 PEI 与 P(VDF-HFP)之间存在的微观界面和相邻层之间存在的宏观界面增加了界面极化，进一步提高了能量密度。结果表明，在 η 为 89.9%时，U_e 可高达 12.15 J/cm^3。此外，他们课题组还研究了一种 PMF 的不对称三明治结构(见图 12(b))[73]。其中，P 层由顺电 PMMA 构成，F 层由铁电 P(VDF-HFP)构成，M 层为中间过渡层，由 PMMA/P(VDF-HFP)共混复合材料构成。与上述 T 层类似，M 层的存在能够均匀电场，承受外加电压，大大提高击穿强度。同样的，PMF 复合薄膜中存在的微观界面和宏观界面也增加了界面极化，提高了能量密度。结果表明，在 490 kV/mm 的超高电场下，η 高达 85%，U_e 高达 7.5 J/cm^3。

4 总结与展望

文中综述了通过设计多层结构来提升聚合物的储能性能，多层结构能够结合每个层的优点，协

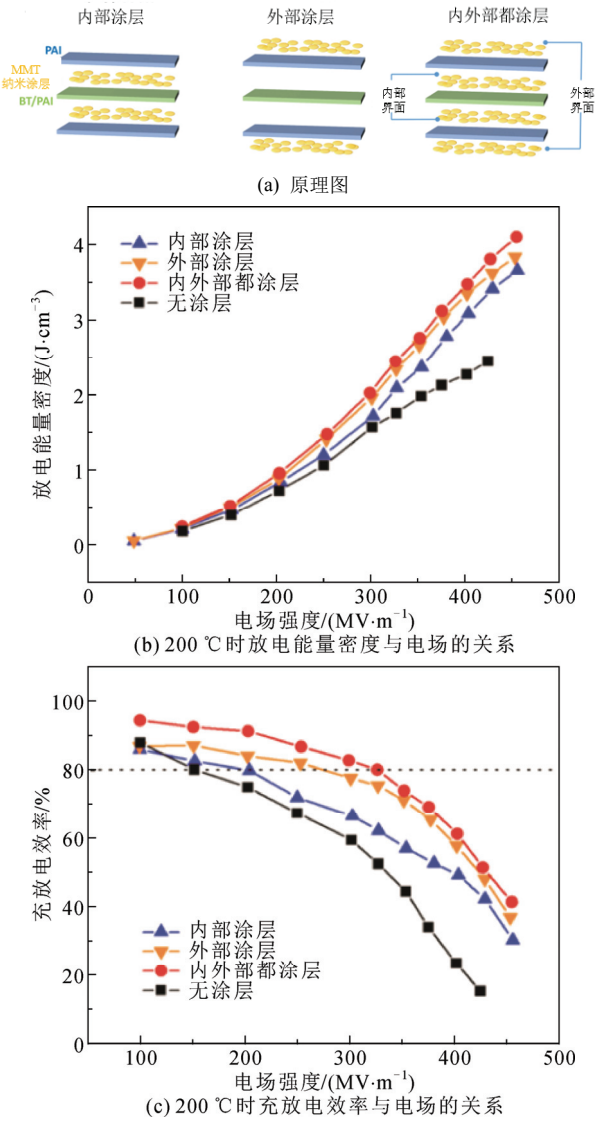


图 11 复合薄膜的原理图和储能特性[69]

Fig.11 Schematics illustrations and energy storage energy storage properties of composite films[69]

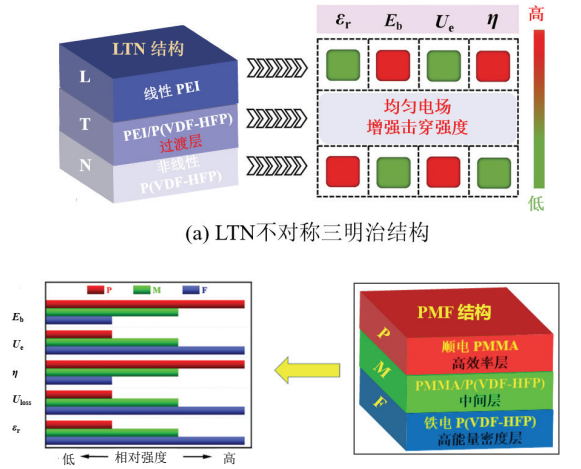


图 12 不对称三明治结构薄膜示意图[72-73]

Fig.12 Schematic diagram of asymmetric sandwich structure film[72-73]

同提升介电常数和击穿强度，尤其是全有机多层复合材料，可以很好地避免与无机材料的相容性问题。此外，还可以利用无机材料的特性来提升储能性能，例如通过在多层结构中添加高介电填料来提高整体的介电性能或利用宽带隙无机层来抑制泄漏电流从而提高复合材料的储能性能。虽然近年来多层结构聚合物基复合材料得到了较好的发展，但是仍然存在着许多问题有待进一步解决：

1）与单层电介质相比，多层结构聚合物基复合材料的工艺相对较为复杂且价格昂贵，这将成为实现大规模商业化应用的绊脚石。因此，需要探索更为简单的操作流程、更为简易的多层设计以及更为廉价的制备成本。

2）多层结构聚合物基复合材料的储能密度较低，因此还需要提升其储能性能，达到所需的要求。寻找更多能够提升多层结构聚合物基复合材料储能性能的方法，进行一些新的多层结构设计，寻找更优异的填料，对填料进行更好的改性，改善无机填料与聚合物基之间的界面相容性，大大提升复合材料的储能性能。

3）通过相场模拟，分析多层结构复合材料中的极化现象、界面效应、电场分布和击穿过程，进一步探索多层结构中聚合物基复合材料中的极化与击穿机制以及多层结构聚合物基复合材料中提高介电击穿和降低损耗降低的原理。此外，相对于单层电介质，多层结构中的界面增加，因此，因探究界面对多层结构储能参数的影响。

参考文献 References

[1] LIU X J, ZHENG M S, CHEN G, et al. High-temperature polyimide dielectric materials for energy storage: theory, design, preparation and properties[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(1): 56-81.

[2] DIAO C L, WANG H, WANG B Y, 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): 21199-21222.

[3] 成 桑，李雨抒，梁家杰，等. 介电高分子及其纳米复合材料的电容储能应用[J]. 高分子学报，2020，51(5)：469-483.
CHENG Sang, LI Yushu, LIANG Jiajie, et al. Polymer dielectrics and their nanocomposites for capacitive energy storage applications[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(5): 469-483.

[4] ZHOU Y, WANG Q. Advanced polymer dielectrics for high temperature capacitive energy storage[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127(24): 240902.

[5] LI H, ZHOU Y, LIU Y, et al. Dielectric polymers for high-temperature capacitive energy storage[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(11): 6369-6400.

[6] 李雨凡，薛文清，李玉超，等. 三明治结构柔性储能电介质材料研究进展[J]. 物理学报，2024，73(2)：027702.
LI Yufan, XUE Wenqing, LI Yuchao, et al. Research progress of flexible energy storage dielectric materials with sandwiched structure[J]. Acta Physica Sinica, 2024, 73(2): 027702.

[7] GONG H H, JI Q L, CHENG Y P, et al. Controllable synthesis and structural design of novel all-organic polymers toward high energy storage dielectrics[J]. Frontiers in Chemistry, 2022, 10: 979926.

[8] YANG Z J, YUE D, YAO Y H, et al. Energy storage application of all-organic polymer dielectrics: a review[J]. Polymers, 2022, 14(6): 1160.

[9] 查俊伟，刘雪洁，董晓迪，等. 介电聚酰亚胺薄膜研究进展[J]. 高分子通报，2023，36(8)：998-1014.
ZHA Junwei, LIU Xuejie, DONG Xiaodi, et al. Research progress of dielectric polyimide films[J]. Polymer Bulletin, 2023, 36(8): 998-1014.

[10] 查俊伟，田娅娅，刘雪洁，等. 本征型耐高温聚酰亚胺储能电介质研究进展[J]. 高电压技术，2021，47(5)：1759-1770.
ZHA Junwei, TIAN Yaya, LIU Xuejie, et al. Research progress of intrinsic high temperature resistant polyimide for energy storage dielectrics[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(5): 1759-1770.

[11] DI W, XIN Z, LI X T, et al. Polyimide film containing sulfone groups with high dielectric properties[J]. Polymer, 2022, 256: 125221.

[12] ZHU T W, YU Q X, ZHENG W W, et al. Intrinsic high-*k*-low-loss dielectric polyimides containing ortho-position aromatic nitrile moieties: reconsideration on Clausius-Mossotti equation[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(16): 2481-2489.

[13] DUAN G Y, HU F Y, ZHANG R N, et al. Preparation of a novel cross-linked polyetherimide with enhanced breakdown strength and high-temperature energy storage performance[J]. High Voltage, 2023, 8(3): 630-639.

[14] ZHU L X, ZHENG Z L, XU W H, et al. Optimizing high-temperature capacitive energy storage performance by constructing crosslinked structure in self-crosslinkable polyetherimides[J]. Materials Today Energy, 2022, 30: 101145.

[15] 万宝全，郑明胜，查俊伟. 聚酰亚胺复合储能电介质材料研究进展[J]. 绝缘材料，2021，54(11)：23-33.
WAN Baoquan, ZHENG Mingsheng, ZHA Junwei. Progress of polyimide-based composite dielectrics for energy storage applications[J]. Insulating Materials, 2021, 54(11): 23-33.

[16] CHENG L, GAO H Y, LIU K, et al. Research progress on multilayer-structured polymer-based dielectric nanocomposites for energy storage[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307(4): 2100822.

[17] SUN L, SHI Z C, WANG H L, et al. Ultrahigh discharge efficiency and improved energy density in rationally designed bilayer polyetherimide-$BaTiO_3$/P(VDF-HFP) composites[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(11): 5750-5757.

[18] CHEN J, WANG Y F, YUAN Q B, et al. Multilayered ferroelectric polymer films incorporating low-dielectric-constant components for concurrent enhancement of energy density and charge–discharge efficiency[J]. Nano Energy, 2018, 54: 288-296.

[19] ZHU Y K, ZHU Y J, HUANG X Y, et al. High energy density polymer dielectrics interlayered by assembled boron nitride nanosheets[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(36): 1901826.

[20] CUI Y, FENG Y, ZHANG T D, et al. Excellent energy storage performance of ferroconcrete-like all-organic linear/ferroelectric polymer films utilizing interface engineering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(50): 56424-56434.

[21] 查俊伟，黄文杰，杨 兴，等. 本征耐高温电极化储能聚合物电介质研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(3)：1055-1066.
ZHA Junwei, HUANG Wenjie, YANG Xing, et al. Research progress of intrinsic high temperature polymer dielectrics with high energy

storage by electric polarization[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 1055-1066.

[22] BAER E, ZHU L. 50th anniversary perspective: dielectric phenomena in polymers and multilayered dielectric films[J]. Macromolecules, 2017, 50(6): 2239-2256.

[23] MACKEY M, SCHUELE D E, ZHU L, et al. Reduction of dielectric hysteresis in multilayered films via nanoconfinement[J]. Macromolecules, 2012, 45(4): 1954-1962.

[24] ZHAO L, YU B X, SHANG W. Investigation into layer number effect on breakdown strength of multi-layer polymer films[J]. Polymers, 2022, 14(9): 1653.

[25] 刘雪洁. 高温储能聚酰亚胺薄膜设计、制备与性能研究[D]. 北京：北京科技大学，2023.
LIU Xuejie. Design, preparation and performance of high-temperature polyimide films for energy storage applications[D]. Beijing, China: University of Science & Technology Beijing, 2023.

[26] 曾　创，雷伟群，郑晓泉. LTD 次级多层薄膜绝缘的击穿概率分析[J]. 高电压技术，2016，42(3)：931-935.
ZENG Chuang, LEI Weiqun, ZHENG Xiaoquan. Breakdown probability for multi-layer film insulation of LTD's secondary-turn[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(3): 931-935.

[27] 张镱议，李杭东，郑明胜，等. 聚酰亚胺复合电介质材料绝缘击穿特性研究进展[J]. 高电压技术，2022，48(11)：4264-4274.
ZHANG Yiyi, LI Hangdong, ZHENG Mingsheng, et al. Research progress in insulation breakdown characteristics of polyimide composite dielectrics[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(11): 4264-4274.

[28] JIANG X W, SIMA W X, PENG Q J, et al. Electrical breakdown of sandwiched polymers—the effect of dielectric properties and trapped electrons[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(5): 1627-1635.

[29] FENG Q K, PING J B, ZHU J, et al. All-organic dielectrics with high breakdown strength and energy storage density for high-power capacitors[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42(12): 2100116.

[30] 查俊伟，高婧涵，万宝全，等. 自修复聚硅氧烷研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(1)：279-293.
ZHA Junwei, GAO Jinghan, WAN Baoquan, et al. Research progress in self-healing polysiloxane[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(1): 279-293.

[31] ZHANG W C, GUAN F, JIANG M, et al. Enhanced energy storage performance of all-organic sandwich structured dielectrics with FPE and P(VDF-HFP)[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 159: 107018.

[32] ZHANG T R, SUN Q Z, KANG F, et al. Sandwich-structured polymer dielectric composite films for improving breakdown strength and energy density at high temperature[J]. Composites Science and Technology, 2022, 227: 109596.

[33] FENG M J, ZHANG T D, SONG C H, et al. Improved energy storage performance of all-organic composite dielectric via constructing sandwich structure[J]. Polymers, 2020, 12(9): 1972.

[34] AHMAD A, LIU G H, CAO S M, et al. Significantly improved dielectric performance of all-organic parylene/polyimide/parylene composite films with sandwich structure[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 44(2): 2200568.

[35] FENG M J, FENG Y, ZHANG T D, et al. Recent advances in multilayer-structure dielectrics for energy storage application[J]. Advanced Science, 2021, 8(23): 2102221.

[36] ZENG J Y, YAN J J, LI B W, et al. Improved breakdown strength and energy storage performances of PEI-based nanocomposite with core-shell structured PI@$BaTiO_3$ nanofillers[J]. Ceramics International, 2022, 48(14): 20526-20533.

[37] 郑明胜，查俊伟，党智敏. 新型高储能密度聚合物基绝缘材料[J]. 电工技术学报，2017，32(16)：37-43.
ZHENG Mingsheng, ZHA Junwei, DANG Zhimin. Advanced polymer-based insulating materials with high energy storage density[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2017, 32(16): 37-43.

[38] 查俊伟，肖梦雨，万宝全，等. 全有机聚酰亚胺复合电介质薄膜储能特性的研究进展[J]. 绝缘材料，2023，56(2)：1-10.
ZHA Junwei, XIAO Mengyu, WAN Baoquan, et al. Research progress on energy storage properties of all-organic polyimide composite dielectric films[J]. Insulating Materials, 2023, 56(2): 1-10.

[39] 查俊伟，李　鑫，万宝全，等. 氮化硼改性聚合物基高导热复合材料研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(9)：3625-3639.
ZHA Junwei, LI Xin, WAN Baoquan, et al. Research progress of boron nitride modified polymer matrix composites with high thermal conductivity[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(9): 3625-3639.

[40] LI Z W, QIN H M, SONG J H, et al. Polyimide nanodielectrics doped with ultralow content of MgO nanoparticles for high-temperature energy storage[J]. Polymers, 2022, 14(14): 2918.

[41] LI L T, DONG J F, HU R C, et al. Wide-bandgap fluorides/polyimide composites with enhanced energy storage properties at high temperatures[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 135059.

[42] 查俊伟，董晓迪，刘雪洁，等. 多孔聚酰亚胺低介电材料研究现状[J]. 高电压技术，2020，46(9)：3164-3176.
ZHA Junwei, DONG Xiaodi, LIU Xuejie, et al. Research status of porous polyimide-based low-dielectric materials[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(9): 3164-3176.

[43] 张镱议，马海帮，王　倩，等. 非线性电导聚合物材料研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(2)：461-471.
ZHANG Yiyi, MA Haibang, WANG Qian, et al. Research progress of nonlinear conductivity polymer materials[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(2): 461-471.

[44] 向鹏程，查俊伟. 自修复硅橡胶的设计与修复机理[J/OL]. 聊城大学学报(自然科学版)，2024：1-15(2024-06-01). https://doi.org/10.19728/j. issn1672-6634.2024040020.
XIANG Pengcheng, ZHA Junwei. Design and healing mechanism of self-healing silicone rubber[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2024: 1-15(2024-06-01). https://doi.org/10.19728/j. issn1672-6634.2024040020.

[45] CHENG Y, FENG Y, PAN Z B, et al. Multilayer nanocomposites with ultralow loadings of nanofillers exhibiting superb capacitive energy storage performance[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(12): 5881-5890.

[46] 查俊伟，郑明胜，党智敏. 铁电聚合物基纳米复合电介质储能材料研究进展[J]. 高电压技术，2017，43(7)：2194-2203.
ZHA Junwei, ZHENG Mingsheng, DANG Zhimin. Research progress of ferroelectric polymer-based composites with high energy density[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(7): 2194-2203.

[47] PAN Y, ZHANG Z Q, JIANG Y, et al. Excellent energy storage and discharge performances realized in polymer nanocomposites by introducing core-shell antiferroelectric fillers and constructing bilayer interfaces[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 969: 172373.

[48] 张天栋，杨连印，张昌海，等. 聚合物基复合薄膜的高温储能性能研究进展[J]. 中国电机工程学报，2021，41(5)：1526-1539.
ZHANG Tiandong, YANG Lianyin, ZHANG Changhai, et al. Research progress on high temperature energy storage performance of polymer-based composite dielectric films[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(5): 1526-1539.

[49] 张慧龙，张木华，卢红伟，等. PVDF 基薄膜电容器介质复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用，2020，48(12)：144-150.
ZHANG Huilong, ZHANG Muhua, LU Hongwei, et al. Research progress of PVDF based dielectric composites for thin film capacitors[J].

Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 144-150.
[50] REN S, PANG L X, WANG X L, et al. Improvement of high-temperature energy storage properties of polyimide-based nanocomposites with sandwich structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(4): e54848.
[51] BAI H R, ZHU K, WANG Z, et al. 2D fillers highly boost the discharge energy density of polymer-based nanocomposites with trilayered architecture[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(41): 2102646.
[52] ZHANG Y J, MA Y L, LIN Y, et al. Ultrahigh breakdown strength and discharge energy density of newly designed asymmetric sandwich-structured PVDF-based nanocomposite film[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11(39): 13429-13437.
[53] JIANG J Y, SHEN Z H, QIAN J F, et al. Synergy of micro-/mesoscopic interfaces in multilayered polymer nanocomposites induces ultrahigh energy density for capacitive energy storage[J]. Nano Energy, 2019, 62: 220-229.
[54] ZHANG Y J, YANG H B, DANG Z E, et al. Multilayer structured poly(vinylidene fluoride)-based composite film with ultrahigh breakdown strength and discharged energy density[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(19): 22137-22145.
[55] YANG X, ZHU X M, JI L D, et al. Largely enhanced energy storage performance in multilayered ferroelectric polymer nanocomposites with optimized spatial arrangement of ceramic nanofillers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 139: 106111.
[56] 谢 兵，蔡金峡，王铜铜，等. 高储能密度聚合物基多层复合电介质的研究进展[J]. 无机材料学报，2023，38(2)：137-147.
XIE Bing, CAI Jinxia, WANG Tongtong, et al. Research progress of polymer-based multilayer composite dielectrics with high energy storage density[J]. Journal of Inorganic Materials, 2023, 38(2): 137-147.
[57] 俞葆青，夏 兵，杨晓砚，等. 高压直流电缆聚丙烯绝缘电场调控[J]. 物理学报，2023，72(6)：068402.
YU Baoqing, XIA Bing, YANG Xiaoyan, et al. Electric field regulation of polypropylene insulation for high voltage DC cables[J]. Acta Physica Sinica, 2023, 72(6): 068402.
[58] LIU Z, WANG Z, YI Z H, et al. Structural design and enhanced energy density of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$/PVDF nanocomposites with multilayer gradient structure[J/OL]. Ceramics International, 2024: 1-26[2024-03-07]. https: //doi. org/10.1016/j. ceramint. 2024.01.349.
[59] DONG J F, HU R C, XU X W, et al. A facile in situ surface-functionalization approach to scalable laminated high-temperature polymer dielectrics with ultrahigh capacitive performance[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(32): 2102644.
[60] WANG Y F, LI Z Z, WU C, et al. High-temperature dielectric polymer nanocomposites with interposed montmorillonite nanosheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126093.
[61] 李 琦，李曼茜. 高温聚合物薄膜电容器介电材料评述与展望[J]. 高电压技术，2021，47(9)：3105-3123.
LI Qi, LI Manxi. High-temperature polymer dielectrics for film capacitors: review and prospect[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3105-3123.
[62] CHI Q G, XU L M, ZHANG C H, et al. Enhancing the high-temperature energy storage performance of PEI dielectric film through deposition of high-dielectric PZT coating layer[J]. Ceramics International, 2023, 49(16): 26246-26255.
[63] CHENG S, ZHOU Y, LI Y S, et al. Polymer dielectrics sandwiched by medium-dielectric-constant nanoscale deposition layers for high-temperature capacitive energy storage[J]. Energy Storage Materials, 2021, 42: 445-453.
[64] 张天栋，于海楠，张昌海. 基于多层结构设计的聚合物复合薄膜储能性能研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(3)：1067-1080.
ZHANG Tiandong, YU Hainan, ZHANG Changhai. Research progress in the energy storage performance of polymer composite films based on multilayer structure design[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 1067-1080.
[65] ZHANG K Y, MA Z Y, DENG H, et al. Improving high-temperature energy storage performance of PI dielectric capacitor films through boron nitride interlayer[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5(1): 238-249.
[66] ZHANG T D, YANG L Y, ZHANG C H, et al. Polymer dielectric films exhibiting superior high-temperature capacitive performance by utilizing an inorganic insulation interlayer[J]. Materials Horizons, 2022, 9(4): 1273-1282.
[67] WU Z Q, PENG Y W, GUO Q, et al. Multilayer heterogeneous dielectric films with simultaneously improved dielectric constant and breakdown strength[J]. Materials Today Communications, 2022, 32: 103857.
[68] ZHANG K Y, MA Z Y, FU Q, et al. Multi-layered boron nitride/polyimide high-temperature capacitor dielectric film[J]. Materials Today Energy, 2022, 29: 101093.
[69] WANG Y F, LI Z Z, MORAN T J, et al. Interfacial 2D montmorillonite nanocoatings enable sandwiched polymer nanocomposites to exhibit ultrahigh capacitive energy storage performance at elevated temperatures[J]. Advanced Science, 2022, 9(35): 2204760.
[70] JIANG Y D, ZHANG X, SHEN Z H, et al. Ultrahigh breakdown strength and improved energy density of polymer nanocomposites with gradient distribution of ceramic nanoparticles[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(4): 1906112.
[71] FENG Y, XUE J P, ZHANG T D, et al. Double-gradients design of polymer nanocomposites with high energy density[J]. Energy Storage Materials, 2022, 44: 73-81.
[72] SUN L, SHI Z C, HE B L, et al. Asymmetric trilayer all-polymer dielectric composites with simultaneous high efficiency and high energy density: a novel design targeting advanced energy storage capacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(35): 2100280.
[73] SUN S B, SHI Z C, SUN L, et al. Achieving concurrent high energy density and efficiency in all-polymer layered paraelectric/ferroelectric composites via introducing a moderate layer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(23): 27522-27532.



查俊伟(通信作者)
1982—，男，博士，教授，博导
主要从事储能电介质材料、绝缘材料、先进热管理材料、智能柔性电工材料等研究工作
E-mail: zhajw@ustb.edu.cn

ZHA Junwei
Ph.D., Professor
Corresponding author



赵文帅
2001—，男，硕士生
主要研究方向为耐高温储能聚酰亚胺的结构设计、制备与性能研究
E-mail: zhaows0323@163.com

ZHAO Wenshuai

收稿日期 2024-03-12 修回日期 2024-05-29 编辑 曹昭君