第 50 卷 第 6 期：2309-2318 高电压技术 Vol.50, No.6: 2309-2318
2024 年 6 月 30 日 High Voltage Engineering June 30, 2024
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20231507

耐高温聚合物基储能电介质材料的研究进展

张志成[1]，张美荣[1,2]
（1. 西安交通大学化学学院，西安 710049；2. 西安交通大学第二附属医院，西安 710049）

摘　要：聚合物基电介质材料因其击穿强度高、加工性能优异和成本低廉等优点而被广泛应用于金属化薄膜电容器。目前使用最普遍的储能电介质材料为双向拉伸聚丙烯，但是其存在放电能量密度低、耐温性能差等缺陷，已经无法满足现代电力电子系统微型化和集成化的发展要求。因此提高聚合物基电介质材料的储能密度和耐高温性能是储能电介质材料领域的主要挑战。该文综述了近年来新型耐高温聚合物基电介质材料在介电储能领域中的应用进展。首先，介绍了电介质材料的充放电原理，以及决定电介质材料储能密度的关键物理参数；其次，从高玻璃化转变温度、交联作用、电荷陷阱引入及带隙调控 3 个方面分类介绍了聚合物基耐高温储能电介质的最新研究进展；最后，对耐高温聚合物基储能电介质的发展进行了总结与展望。
关键词：聚合物基电介质；储能密度；放电效率；介电损耗；耐高温

Research Progress of High-temperature Resistance Polymer-based Energy Storage Dielectric Materials

ZHANG Zhicheng[1], ZHANG Meirong[1,2]
(1. School of Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. The Second Affiliated Hospital of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Polymer-based dielectrics are widely used in metalized film capacitors because of their high breakdown strength, excellent processability, and low cost. Nowadays the most commonly used energy storage dielectric material is biaxially oriented polypropylene(BOPP), which has defects such as low discharged energy density and large dielectric losses at high temperatures. Therefore, improving the performance of energy storage density and high-temperature resistance of polymer-based dielectric materials is an important issue in the field of dielectric energy storage. This paper reviews the application progress of new polymer-based dielectric materials in the field of high-temperature dielectric energy storage in recent years. Firstly, the charging and discharging principle of dielectric materials and the key parameters that determine the energy storage density of dielectric materials are introduced. Then, the latest research progress of high-temperature resistance dielectrics is reviewed from three aspects: dielectrics with high glass transition temperature, crosslinking dielectrics, and dielectrics with charge traps. Finally, the prospects in development direction of polymer-based high-temperature resistance dielectrics are concluded.
Key words: polymer based dielectrics; charged energy density; discharging efficiency; energy loss; high temperature resistance

0　引言

21 世纪以来，应对能源危机的主要方法是开发和利用新能源，比如太阳能、潮汐能、风能等可再生能源[1-4]。能量存储技术是可再生能源开发的核心所在，也在电力设备和新能源汽车等产业发展中发挥着重要作用。目前，商品化的能量存储器件主要有燃料电池、化学电池、超级电容器和介电电容器等[5]。与电池、超级电容器等相比，介电电容器具有应用电场高、电能释放速度快、功率密度高等特点，适用于需要在短时间内释放出大量电能的设备中，如智能电网、电动汽车、脉冲激光等[6-10]。

电介质材料是介电电容器的核心部分，其储能能力决定了电容器的比能。目前，研究较为广泛的储能电介质材料主要有陶瓷和聚合物两大类。陶瓷类电介质材料具有高介电常数和良好的耐温性能，但是存在击穿场强低和机械加工性能差等问题，因

基金资助项目：国家自然科学基金(92066204；92166205；52073225；52003214)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (92066204, 92166205, 52073225, 52003214).

此限制了其在介电储能领域的应用[11-12]。聚合物类电介质材料具有击穿场强高、柔韧性良好、价格低廉等优势而被广泛应用。目前，使用最广泛的聚合物电介质材料是双向拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP)。BOPP 具有击穿电场高、放电效率高、加工性能优异、自愈性良好等优点。但是 BOPP 的相对介电常数较低(约为 2.2)，导致应用电场下其储能密度仅有 2~3 J/cm^3，且工作温度低于 85 ℃，限制了其在高温环境下的应用[13-15]。具有高介电常数(ε_r>12)和高储能密度(>15.0 J/cm^3)的聚偏氟乙烯(polyvinylidene difluoride，PVDF))基氟聚合物也得到了广泛关注[14,16]。然而，PVDF 是典型的铁电体材料，在电场作用下强偶极相互作用产生高能量损耗和焦耳热，大量焦耳热的累积使其在高温下容易发生介电失稳[15,17]。

近年来，随着电动汽车(直流支撑电容)、航空航天、电磁弹射等领域的快速发展，对介电电容器的耐温性能提出了更高的要求。在这些应用工况下，薄膜电容器处于高温工作环境，传统聚合物薄膜电容器极易发生热失稳而出现故障。例如，新能源汽车中支撑电容需要在 140 ℃保持良好的工作稳定性，而 BOPP 薄膜电容器在 105 ℃时能量损耗发生急剧升高，需要大量的水冷设备来降温[10,18-19]。此外，微电子和电力行业的迅猛发展也对能量存储设备提出了轻量化、小型化、集成化等新要求。因此，迫切需要提高介电电容器的储能密度，以降低电容器的体积[20-21]。综上所述，研究开发具有高储能密度、低能量损耗和耐高温性能的聚合物基电介质材料具有重要意义[9,22-23]。

1 电容器储能的关键参数

1.1 电容器储能的物理机理

图 1 为电介质材料的电滞回线图，当给电介质材料上下表面施加电场时，电介质被极化，且电介质材料的电位移值 D 随着施加电场的提高而增加，能量随即被存储在电介质材料内部。当电场逐渐减小直至撤掉外电场时，电介质产生退极化，其电位移值逐渐减小至 0，储存在电介质内部的能量逐渐被释放出来。如图 1 所示，电滞回线包围的面积和虚线包围面积之和为电介质材料的充电能量密度(U)，虚线包围面积表示电介质材料的放电能量密度(U_e)，当电介质材料为线性电介质时，其电位移值随电场线性变化，所以其储能密度可以通过式(1)得到(其中ε_0为真空介电常数，ε_r为相对介电常数，E_b为击穿场强)。当电介质材料为非线性电介质时，其储能密度需要通过积分计算得到(见式(2))。电滞回线包围的面积代表能量损耗(U_l)。放电能量密度与充电能量密度的比值即充放电效率(η)[15,24]见式(3)。

$$U_e = \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_r E_b^2 \tag{1}$$

$$U_e = \int_0^D E_b \mathrm{d}D \tag{2}$$

$$\eta = \frac{U_e}{U} = \frac{U_e}{U_e + U_l} \tag{3}$$

根据电介质材料内部极化行为的不同(见图 2)，可以将电介质材料分为线性电介质、顺电体、弛豫铁电体、铁电体、反铁电体。通过图 1 和图 2 可以看出电介质材料的储能密度主要取决于极化强度(P)、击穿场强(E_b)和能量损耗(η)[1,25-27]。

1.2 介电常数

图 1 电滞回线中的电位移值(D)反映的是材料极化能力的强弱，取决于电介质材料极化强度(P)的大小，也就是 ε_r 的大小(见式(4)—式(7))[28]。不同组成和结构的电介质在电场下出现的极化形式不同，一般存在电子位移极化、离子位移极化、偶极取向极化和空间电荷取向极化(见图 3)。电子位移

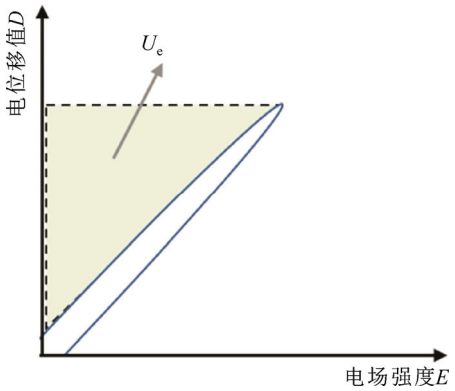


图 1 电介质材料的电滞回线图

Fig.1 *D-E* loops of dielectric materials

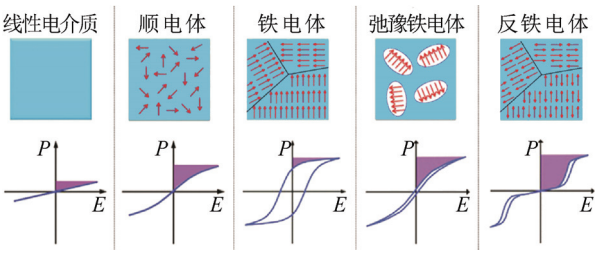


图 2 电介质材料铁电畴结构及 *P-E* 曲线

Fig.2 Ferroelectric domain and *P-E* loops of dielectric materials

移极化(P_e)是指在外电场作用下，电子云相对于原子核逆电场方向移动，电子云中心与原子核中心分离形成感应偶极矩[27]。当电介质材料为离子晶体时，其存在电子位移极化的同时，在电场作用下正负离子中心也会发生位移分离，形成离子位移极化(P_i)[27,29]。当电介质材料中存在极性基团时，其在外电场作用下会发生偶极子的定向重排即偶极的取向极化(P_{orien})[27]。此外，当电介质材料为复合材料时，在两相界面处还存在空间电荷的位移极化[30]。综合上述，电介质材料的宏观介电常数由以上四部分组成(见式(7))。一般情况下，当电介质材料中存在多种极化方式时，偶极的取向极化对介电常数的贡献较大，所以极性材料或者铁电体的介电常数比较高[31]。

$$D = \varepsilon_0 E + P \tag{4}$$

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E \tag{5}$$

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \tag{6}$$

$$P = P_e + P_i + P_{orien} \tag{7}$$

1.3 击穿场强

决定电介质材料储能能力的另外一个因素就是材料的击穿场强。固体电介质的击穿指在强电场作用下，电介质材料丧失其绝缘能力而表现为导体的现象。根据击穿机理的不同，其又被分为电击穿、机械击穿和热击穿这 3 种形式[32-33]。

1.3.1 电击穿

在强电场作用下，电极电荷的注入可能导致电介质材料的导带中存在电子，这些电子在外电场的作用下被加速而获得动能，该带能电子会和晶格振动相互作用，将获得的动能传递给晶格。当电子获得的动能大于和晶格相互作用转移的能量时，电子就会积累能量使其动能逐渐增大，当其动能大于临界阈值时，电子与晶格的相互作用会轰击产生新的电子。随着电子数目的迅速增加，电导会迅速进入不稳定状态，进而发生电击穿[34-35]。

1.3.2 机械击穿

研究发现固体电介质的击穿强度还和材料的机械强度有关。外电场作用于电介质材料时，材料由于静电压力的作用而变薄，此时作用于电介质材料上的电场增强，导致材料承受的静电压力进一步增加。当材料的弹性形变不能抵消静电压力带来的形变时，就会出现电介质材料的机械击穿。如式(8)所示，电介质材料的机械击穿强度和其杨氏模量(Y)呈正比，当材料的 Y 越大，其抵抗静电压力形变的能力越强[34]。式中 ε 为材料相对介电常数。

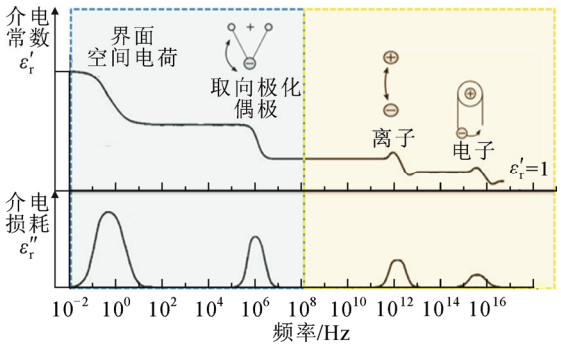


图 3 极化类型与频率的关系图

Fig.3 Frequency-dependent polarization types

$$E_b = 0.6\left(\frac{Y}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{8}$$

1.3.3 热击穿

热击穿是指电介质材料在外电场作用下发生热不稳定过程，导致电介质热破坏的一种现象。当电介质材料在外电场作用下，漏导损耗和弛豫损耗产生的焦耳热不能及时散去，就可能导致电介质材料失去热平衡，温度迅速升高进而导致介电失稳。随着电介质材料中焦耳热的积累，一方面分子运动增加，导致材料力学模量降低，耐受高能电子冲击的能力降低；另一方面分子运动增加，导致自由体积增加，电子自由程增加，获得的能量增加。电介质材料的热击穿强度与其所处的散热环境、漏导损耗和弛豫损耗的大小相关。因此，在散热环境一定时，抑制电介质材料的漏导损耗和弛豫损耗可以有效提高其热击穿强度[21]。

以上 3 种击穿模式的讨论是基于理想的固体电介质材料。实际应用中，电介质材料中难免存在空隙和杂质等，电介质材料中缺陷的存在会导致局部电场畸变，进而导致材料局部击穿。此外，空隙中气体介质产生的电晕放电也是导致局部击穿的重要原因。虽然局部放电对电介质的短期使用没有显著影响，但是长期的局部放电会形成电树、腐蚀和空间电荷积累，从而逐渐降低材料的绝缘性能，最终导致其在正常工作电压下发生击穿。

2 耐高温聚合物基储能电介质的研究进展

2.1 高 T_g 聚合物基储能电介质

热稳定性决定了材料在热应力下保持最佳性能的能力，所以良好的热稳定性是保证电介质材料在高温环境下稳定运行的先决条件。对于非晶态聚合物，玻璃化转变温度(T_g)是评估聚合物电介质在

高温下稳定性的主要参数，聚合物电介质材料的工作温度应低于其 T_g[35-37]。所以提高聚合物主链刚性，增加侧基极性或者增加分子间作用力，进而限制分子链运动，可以有效提高其热稳定性，例如聚脲[38-42]、聚芳醚酮[43-47]、聚芳醚腈[45]和聚芳醚砜[48]等。

为了验证 T_g 对芳香族聚合物介电性能的影响，Wang Q 等将 4-(4-羟基苯基)-2, 3-二氮杂萘-1-酮(4-(4-hydroxyphenyl)-2,3-phthalazin-1-one, HPPO)和 4, 4′-二氟二苯甲酮(4,4′-difluorobenzophenone, DFBP)通过缩聚反应，制备了杂萘联苯聚醚酮(poly(phthalazinone ether ketone), PPEK)[48](见图 4)。PPEK 的 T_g 为 523 K，其介电常数、介电损耗(100 Hz~1 MHz)和击穿场强在室温到240 ℃的范围内均保持了良好的稳定性。但是随着温度的升高，PPEK 的储能密度从 22℃时的 3.9 J/cm^3 降低到了 190 ℃时的 2.1 J/cm^3。分析发现，PPEK 在高温高电压环境下漏导电流的指数级增长导致了储能密度的降低。该研究结果说明刚性的主链结构可以保证聚合物的高 T_g，但是大量的主链共轭结构也导致了聚合物的漏导电流在高温环境下急剧上升。

为了进一步提高聚合物基电介质材料在高温环境下的储能密度，Zhang Y 等通过单体设计和缩聚反应制备了一种新型的聚酰亚胺材料(STP-PI)[49]。STP-PI 具有极性侧基(砜基)和可扭转的刚性分子骨架，从而保证了其高相对介电常数(5.2~6.0)和良好热稳定性(加热损失 5%质量时的温度 $T_{d5\%}$>723 K 和 T_g>573 K)。STP-PI 在高温环境下表现出了良好的储能性能，其在 200 ℃和 350 MV/m 时的放电能量密度可以达到 3.7 J/cm^3 (η=84%) (见图 5)。

Li Q 等受生物大分子双链螺旋结构启发，首次将螺环分子结构引入到耐热高分子体系，得到的含螺环结构 PI 衍生聚合物具有 250 ℃以上的玻璃化转变温度、扩大的能带间隙、降低的介质损耗及提高的击穿强度[50]。如图 6 所示，含螺环结构 PI 衍生聚合物在 200 ℃下具有高充放电效率(≥90%)和高储能密度(6.1 J/cm^3)。螺环结构 PI 高温储能性能提高主要有两方面原因：一方面，螺环结构中单环旋转势能极大，导致其形成稳定的三维立体结构，有助于抑制聚合物分子中共轭平面形成从而调控电荷输运过程；另一方面，由于螺环结构由 2 条键链构成，只有当 2 条键链同时破坏才会引发主链断裂，从而具有更强的热稳定性。

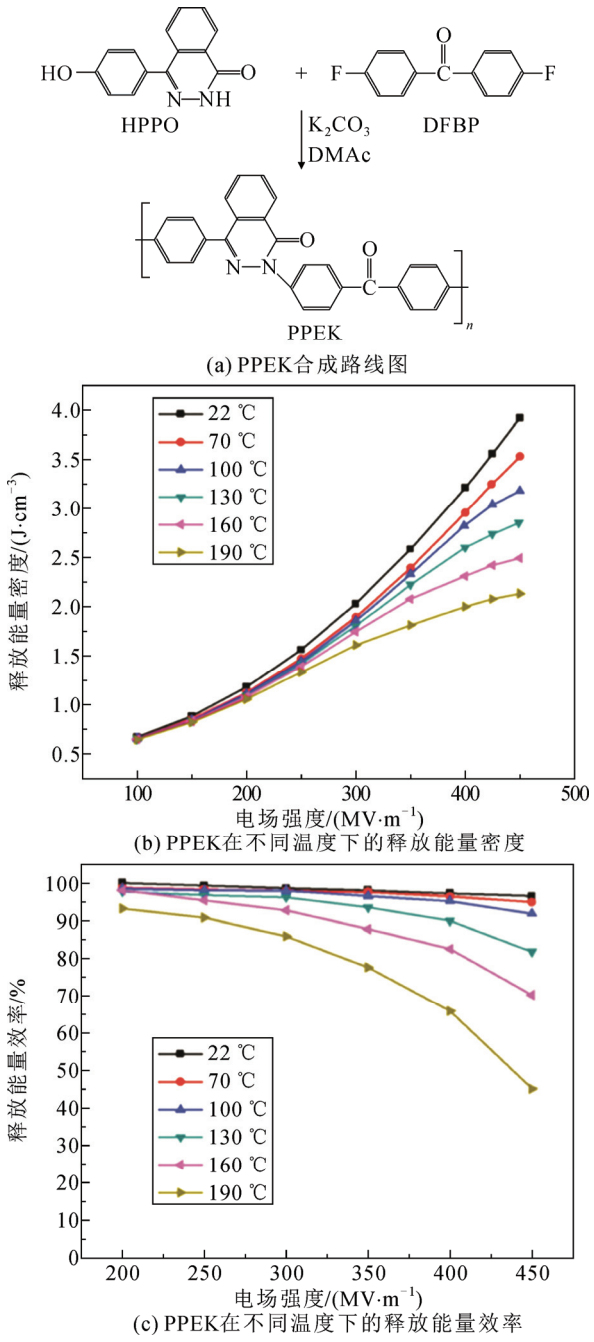


图 4 PPEK 的合成路线图和高温储能性能

Fig.4 Synthetic routes and dielectric energy storage performance of PPEK at high temperature

以上研究结果说明，虽然聚合物的刚性主链结构可以提高其 T_g，但是高含量共轭结构的存在也会导致漏导电流在高温环境下急剧上升。在高 T_g 聚合物中引入可扭曲的刚性分子骨架或者螺环结构、增加聚合物主链饱和度，可以有效抑制电荷传输，提高聚合物电介质材料在高温下的储能性能。

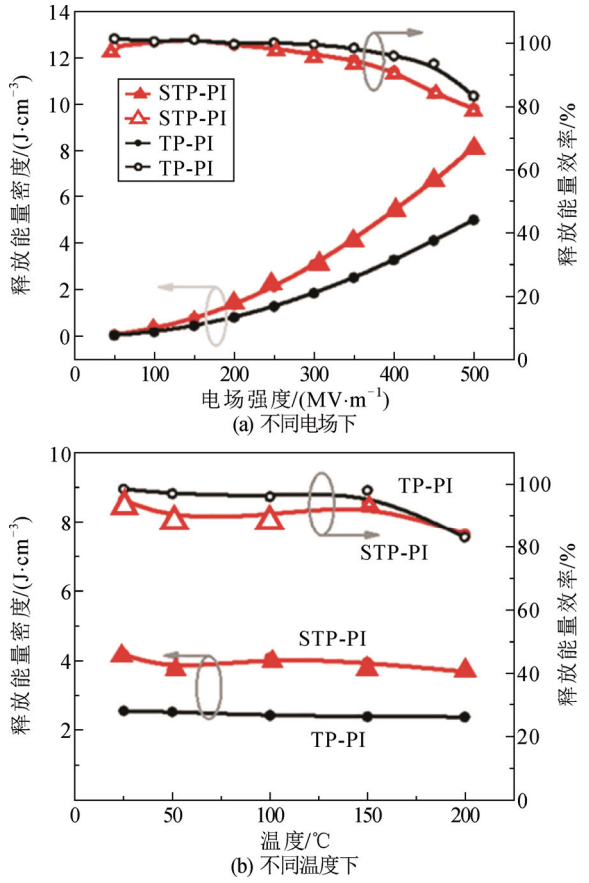


图 5 TP-PI 和 STP-PI 在不同电场和温度下的释放能量密度和释放电滞回线、效率

Fig.5 Discharged energy density and discharging efficiency of STP-PI and TP-PI at different temperatures and electric field intensities

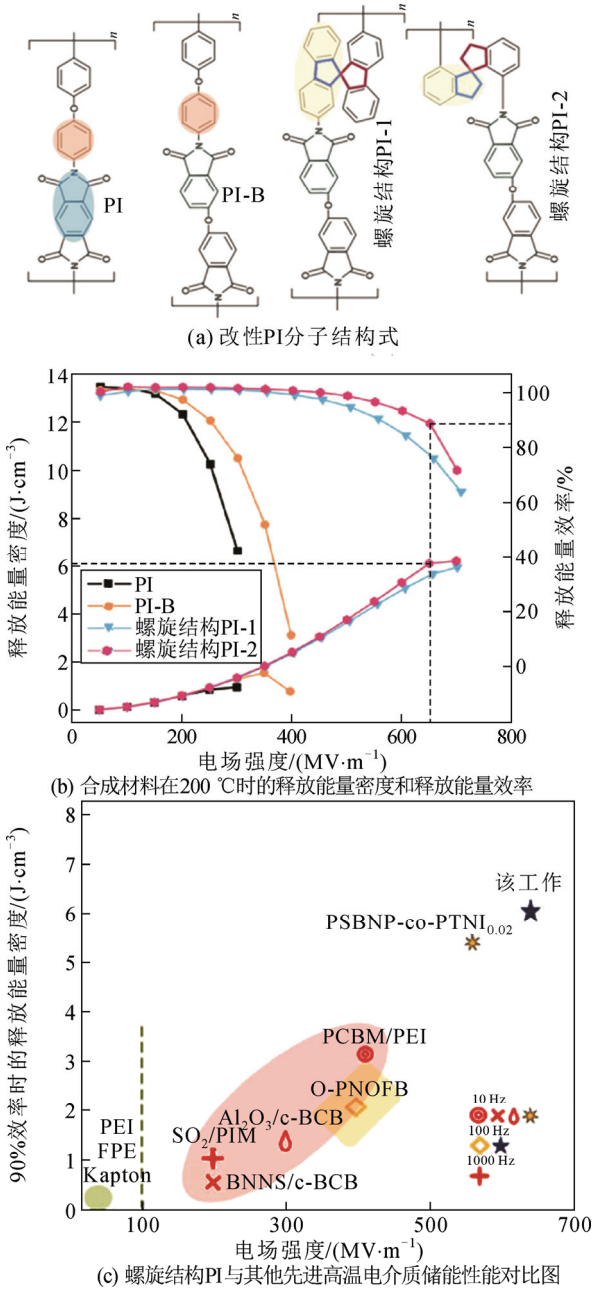


图 6 改性 PI 结构式、高温储能性能以及和其他先进高温电介质储能性能对比

Fig.6 Molecular structure and energy storage performance at high temperature of modified PI, and energy storage performance comparison with other advanced high-temperature dielectrics

2.2 交联聚合物基储能电介质

在聚合物体系中引入交联网络可以显著提高材料的热分解温度、耐冲击强度和柔韧性等。此外，交联结构被证明可以有效提高聚合物基电介质材料的击穿强度、热稳定性和放电效率。但是高度交联的高分子网络通常会降低聚合物的极化能力和介电常数，进而降低聚合物的储能密度。针对该问题，研究者主要通过引入极性侧基，柔性主链等方式来提高材料的极化能力，进而提高其储能密度[51-52]。

Xiao B 等通过对环氧树脂进行三氟苯基官能化改性，实现了材料的高储能密度和高放电效率[53]。在环氧树脂体系中引入了强极性的氟化苯基，使材料总分子偶极矩增加，从而提高材料的介电常数和储能密度。此外，通过调控引入氟化苯基的含量，提高了环氧树脂的电荷陷阱密度，抑制了能量损耗。实验结果证明，在轻度交联的三氟苯基官能化环氧树脂薄膜中，可以获得更高的介电常数和更深的电荷陷阱，其在 100 ℃时储能密度可以达到 3.3 J/cm^3 (η=95%)。

为了进一步提高交联聚合物在高电场下的极化能力和储能密度，Cheng Y H 等从最常用的电介质材料环氧树脂出发，通过研究环氧树脂分子结构特征、宏观电场下极化机制及高温储能性能三者的

相互影响机制，设计了非对称脂环胺-聚醚胺(polyether amine-licyclic amine, ACA-PEA)分子链结构，并基于目前工业应用最广泛的双酚 A 型环氧树脂合成了耐高温柔性环氧薄膜[54](见图 7)。该薄膜不仅成本低廉、耐热性能和机械性能优异，同时具备优异的高温储能性能。环氧薄膜在 550 MV/m 时的储能密度达到了 9.1 J/cm^3，且放电效率保持在 90%以上，是目前已知纯聚合物薄膜在相同条件下储能密度最高的(见图 8)。经过充放电循环测试和扫描电镜观察，证明该材料不仅能够在 120 ℃下长期稳定运行，还具备优异的击穿自愈性能，这确保了其将来在工业应用中的稳定性和可靠性。

Wang H 等利用聚苯乙烯-马来酸酐共聚物(poly(styrene-maleic anhydride)，SMA)结构的可控反应活性，引入具有刚性的极性交联剂，精准调控聚合物交联结构，开发了一系列可大规模加工的聚合物高温介电材料[55]，在 150 ℃下储能密度达到 7.0 J/cm^3，同时充放电效率仍能保持在 90%以上，明显优于当前的先进介电聚合物和介电复合材料(见图 9)。此外，该材料还具备自修复能力以及优异的循环稳定性，在 150 ℃和 200 MV/m 条件下实现稳定循环 20 万次。该研究工作证明，分子尺度上对聚合物交联网络结构的调控实现了对材料内部陷阱电荷中心浓度与能级深度的规律调控，显著抑制了聚合物在高温高场下的漏导损耗。

在上述纯有机聚合物改性的基础上，研究者也通过在交联聚合物体系中引入高极性的陶磁填料来提高材料的储能密度和导热性能[56-57]。此外，也可以在交联聚合物体系中引入宽禁带的无机纳米填料提高材料的击穿强度和导热性能[10,56,58]。

2.3 基于电荷陷阱和带隙调控作用的聚合物基电介质材料

大多数耐高温聚合物具有高度的芳香性或稠合杂环结构，其高 T_g 主要是依赖于分子结构的刚性骨架，但是这类聚合物在高温环境下漏导损耗急剧上升而不适用于储能电介质材料[36]。此外，通过密度泛函理论(density functional theory，DFT)计算发现芳香聚合物的 T_g 和其禁带宽度呈负相关[59]。该结果表明，虽然芳香聚合物的高 T_g 有利于提高其耐温性能，但是牺牲了材料的禁带宽度会导致其在高温环境下击穿强度降低。高电场下电极电荷的注入以及高温环境下电介质内部载流子的快速迁移是降低电介质击穿强度的主要因素。研究表明，在电介质中引入能够俘获电子或空穴的陷阱(即缺陷或者化学中心)可以抑制或者减缓材料的电击穿过程进而提高其储能性能。

Li Q 等通过共混的方式将具有高电子亲和能的有机半导体富勒烯衍生物([6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester，PCBM)、基于茚并二噻吩并噻吩的电子受体(2,2′-[[6,6,12,12-Tetrakis (4-hexylphenyl)-6,12-dihydrodithieno[2,3-d:2′,3′-d′]-s-indaceno[1,2-b:5,6-b′]dithiophene-2,8-diyl]bis[methylidyne(3-oxo-1H-indene-2,1(3H)-diylidene)]]bis[propanedinitrile]，ITIC)和非富勒烯电子受体(2,2′,9,9′-Tetrakis (1-pentylhexyl)-[5,5′-bianthra[2,1,9-def:6,5,10-d′e′f′]diisoquinoline]-1,1′,3,3′,8,8′,10,10′(2H,2′H,9H,9′H)-octone，DPDI)引入到聚醚酰亚胺(Polyetherimide，PEI)中，期望通过有机半导体电子受体材料表面静

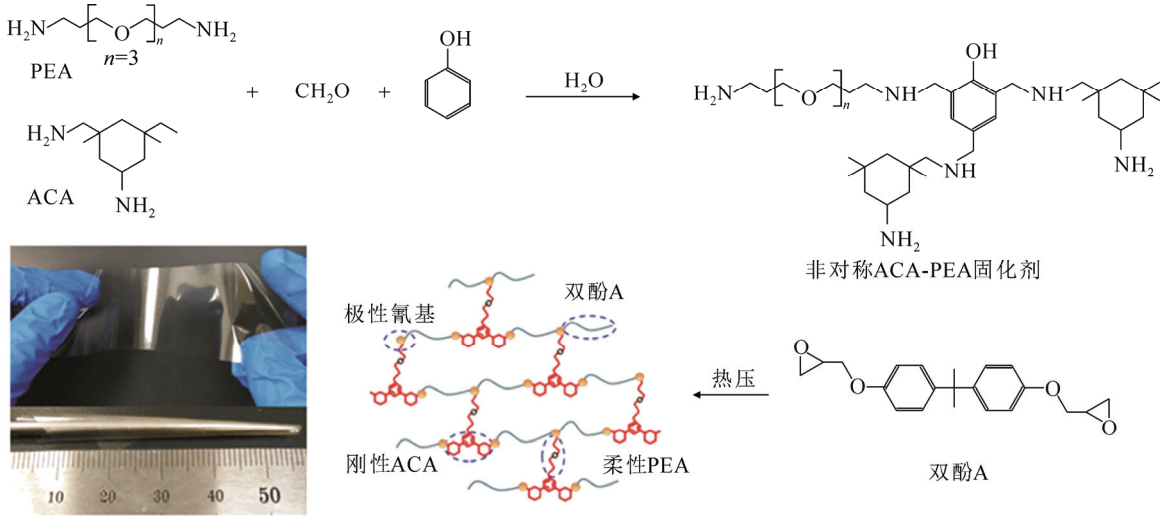
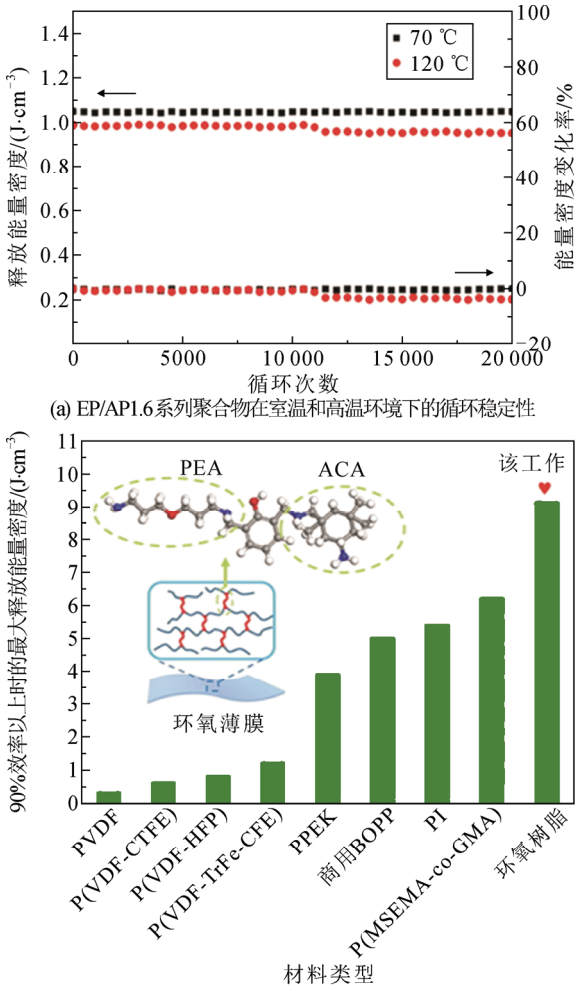


图 7 ACA-PEA 固化剂和固化环氧树脂的合成示意图以及 EP/AP2 的薄膜照片

Fig.7 Schematics for the synthesis of ACA-PEA hardeners and the cured epoxy and the photograph of EP/AP2



(a) EP/AP1.6系列聚合物在室温和高温环境下的循环稳定性

(b) Epoxy基聚合物与其他先进高温电介质的最大释放能量密度对比图

图 8 EP/AP 系列聚合物的高温循环稳定性和最大放电能量密度对比图

Fig.8 Comparison diagram of high-temperature cycling stability and maximum discharge energy density of EP/AP series polymers

电势分布不均匀的特性，对自由电子产生强束缚作用[23]。研究结果显示 PEI/PCBM 在 200 ℃时的储能密度为 3.0 J/cm³，且放电效率保持在 90%以上。该结果是相同温度下其他高温聚合物基电介质材料的 2.3~6 倍，甚至媲美于商用 BOPP 在室温下的介电储能性能。作者通过 DFT 计算了 3 种有机半导体表面静电势，结果表明它们相较于基体 PEI 具有更高的电子亲和能，即对电子具有强烈的吸引力。热刺激去极化电流(thermally stimulated depolarization currents，TSDC)测量证实，通过共混将 PCBM 分子引入 PEI 中，会在复合材料中产生额外的载流子陷阱，抑制复合材料的泄漏电流提高其储能密度(见图 10)。

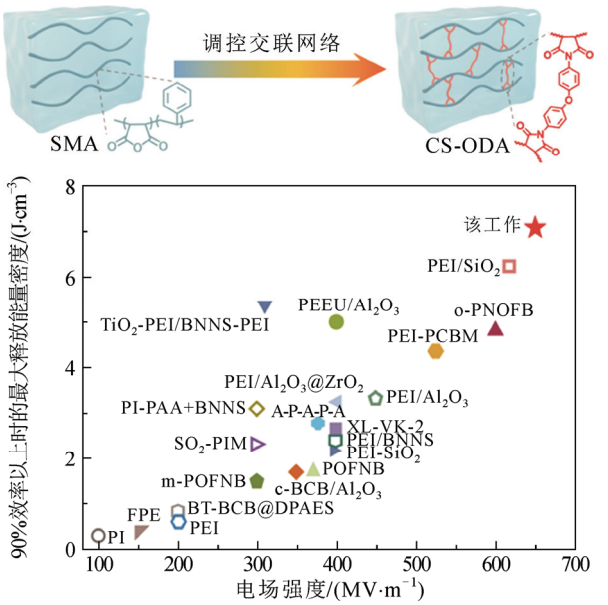
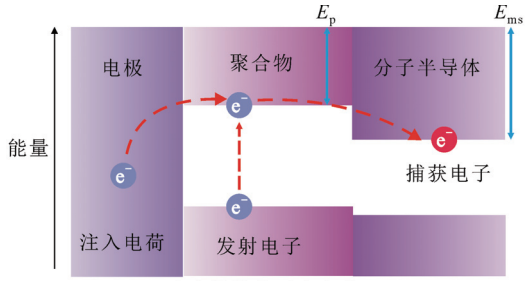


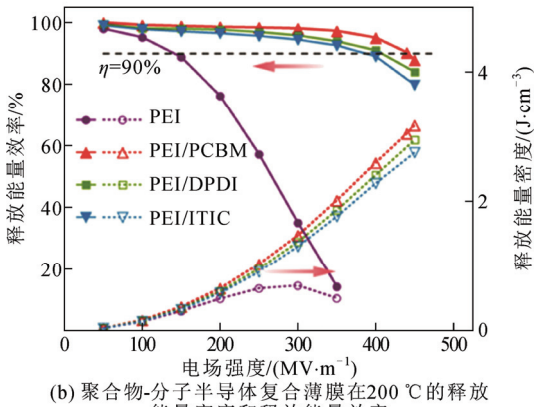
图 9 前驱体聚合物 SMA 和交联聚合物的结构示意图以及本工作与文献中高性能电介质材料的储能性能对比图

Fig.9 Schematic diagram of the structure of the precursor polymer SMA and cross-linked polymer, and the comparison of the energy storage performance of the high-performance dielectric materials in this work and the literature



E_p—聚合物的电子亲和能；
E_{ms}—分子半导体的电子亲和能

(a) 聚合物-分子半导体复合材料能级与电荷转移示意图



(b) 聚合物-分子半导体复合薄膜在200 ℃的释放能量密度和释放能量效率

图 10 聚合物-分子半导体复合材料中能级和电子迁移示意图以及高温下储能性能图

Fig.10 Schematic diagram of energy levels and electron migration in polymer-molecular semiconductor composites and energy storage performance diagram at high temperatures

Luo H 等以含有苝二酰亚胺结构的 N 型半导体(n-type semiconductive polymer with perylene diimide，PTCBI)为填料与聚合物 PEI 进行共混，探索 N 型半导体对聚合物介电储能性能的影响[60]。实验结果表明，质量分数为 1%的 PTCBI/PEI 复合材料在 540 MV/m 场强下的储能密度可以达到 8.0 J/cm^3，且放电效率保持在 86%以上。PTCBI/PEI 复合材料在高温环境下同样表现出了良好的介电储能性能，在 100℃和 500 MV/m 时，其储能密度可以达到 5.1 J/cm^3 (η=83%)。这主要是由于 PTCBI 填料和 PEI 基体界面处空间电荷的积累进而导致的界面极化增强，提高了复合材料的介电常数。同时具有高电子亲和能的 N 型有机半导体 PTCBI 可以捕获游离电荷，并抑制电荷的长距离迁移，进而提高复合材料的击穿场强，最终实现材料储能密度的提高。

为了进一步提高聚合物电介质材料的储能密度和耐温性能，Zhang Z C 等通过共聚的方法在聚甲基丙烯酸甲酯主链中引入少量 P 型有机半导体乙烯基咔唑[61]。研究结果显示，聚(甲基丙烯酸甲酯-咔唑)(Poly(methyl methacrylate-carbazole)，P(MMA-VK))系列聚合物相较于纯的 PMMA，介电储能性能有显著提高。在 100 ℃和 500 MV/m 时，P(MMA-VK)-2 的放电能量密度可以达到 6.6 J/cm^3，且放电效率保持在 87%以上(见图 11)。

此外 DONG LJ 和 Zhang D 等发现有机量子点也可以作为电荷陷阱，有效捕获电介质材料中的自由电荷，进而提高材料的储能密度和耐温性能[5,62]。

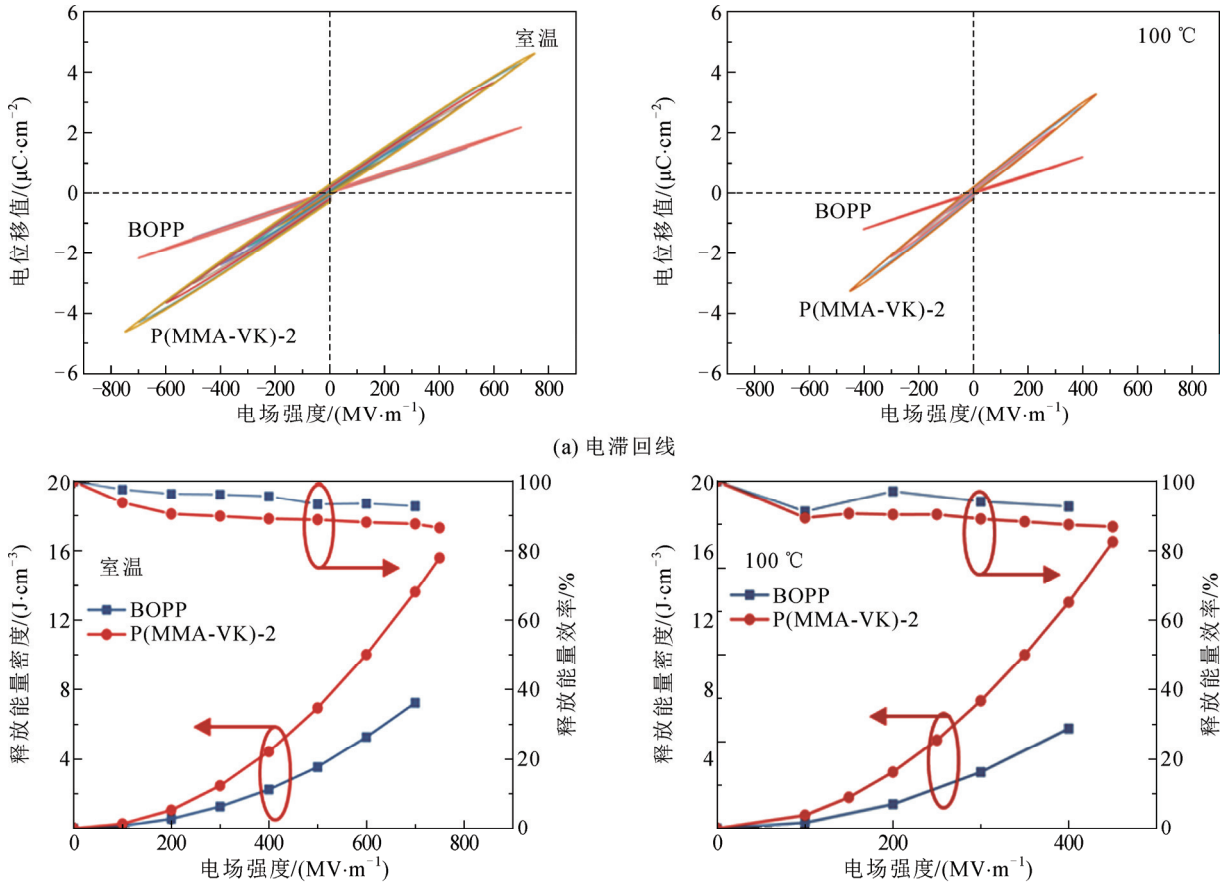
3 总结与展望

轻质和柔性电子设备的迅猛发展对电介质材料的储能密度和耐温性能提出了更高的要求，这主要是因为电力电子设备产生的热量随着其小型化和微型化呈指数级增长。目前研究最广泛的耐高温聚合物电介质材料是具有刚性骨架的芳香族高 T_g 聚合物，但是在其实际应用中仍然存在着巨大挑战。

1）大量的共轭平面导致这类聚合物在高温高电压环境下，漏导损耗急剧增加。

2）芳香族聚合物具有高含碳量，降低了金属化薄膜电容器的自愈能力。

3）芳香族或杂芳族的高刚性主链骨架为聚合



(a) 电滞回线

(b) 释放能量密度和释放能量效率

图 11 BOPP 和 P(MMA-VK)-2 在室温和 100 ℃时的电滞回线及储能性能对比

Fig.11 *D-E* loops and dielectric energy storage performance of P(MMA-VK)-2 and BOPP at ambient temperature and 100 ℃

物熔融加工成高质量薄膜带来困难。

电介质材料在高温高电压环境下漏导损耗的急剧增加被公认为是聚合物电介质材料在高温和高场下的主要损耗来源，并且决定了材料的高温电容性能。基于以上问题，未来聚合物电介质材料的研究有以下几点展望：

1）基于以上研究，通过共混/共聚的方式在聚合物体系中引入少量电荷陷阱可以有效提高聚合物电介质材料的击穿强度和耐高温性能。所以耐高温聚合物基电介质材料的发展方向应该从分子结构设计层面出发，通过偶极调控、有机陷阱引入，实现对聚合物电介质材料介电常数、漏导损耗、耐高温性能的调控。

2）此外，聚合物基金属化薄膜电容器的自愈能力对其长期稳定运行也至关重要，但是其自愈机理尚不明确，需要进一步通过探索其自愈机理并反向指导材料的设计合成。

3）最后，聚合物电介质材料大面积工程应用对材料的力学性能和加工性能也提出了更高的要求，在研究材料介电储能性能的同时要综合考虑其加工性能。

参考文献 References

[1] PALNEEDI H, PEDDIGARI M, HWANG G T, et al. High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(42): 1803665.

[2] ZHONG M, CHAI L, WANG Y J. Core-shell structure of ZnO@TiO_2 nanorod arrays as electron transport layer for perovskite solar cell with enhanced efficiency and stability[J]. Applied Surface Science, 2019, 464: 301-310.

[3] BRIMMO A T, SODIQ A, SOFELA S, et al. Sustainable energy development in Nigeria: wind, hydropower, geothermal and nuclear (vol. 1)[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 74: 474-490.

[4] AKURU U B, KAMPER M J. Formulation and multiobjective design optimization of wound-field flux switching machines for wind energy drives[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2018, 65(2): 1828-1836.

[5] LI L, CHENG J S, CHENG Y Y, et al. Significantly enhancing the dielectric constant and breakdown strength of linear dielectric polymers by utilizing ultralow loadings of nanofillers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(40): 23028-23036.

[6] CHU B J, ZHOU X, REN K L, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed[J]. Science, 2006, 313(5785): 334-336.

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

[8] ZHU L. Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(21): 3677-3687.

[9] 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.

[10] LI Q, CHEN L, GADINSKI M R, et al. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites[J]. Nature, 2015, 523(7562): 576-579.

[11] 迟庆国，杨 蒙，张天栋，等. 钛酸铜钙-氮化硼掺杂 EPDM 复合介质的电学和力学性能研究[J]. 高电压技术，2021，47(1)：223-230.
CHI Qingguo, YANG Meng, ZHNAG Tiandong, et al. Study on electrical and mechanical properties of calcium copper titanate-boron nitride doped EPDM composites[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(1): 223-230.

[12] YAO Z H, SONG Z, HAO H, et al. Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances[J]. Advanced Materials, 2017, 29(20): 1601727.

[13] ZHANG T, CHEN X, THAKUR Y, et al. A highly scalable dielectric metamaterial with superior capacitor performance over a broad temperature[J]. Science Advances, 2020, 6(4): eaax6622.

[14] RABUFFI M, PICCI G. Status quo and future prospects for metallized polypropylene energy storage capacitors[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2002, 30(5): 1939-1942.

[15] HUAN T D, BOGGS S, TEYSSEDRE G, et al. Advanced polymeric dielectrics for high energy density applications[J]. Progress in Materials Science, 2016, 83: 236-269.

[16] 刘文凤，刘 标，程 璐. 高储能聚合物电介质材料研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(3)：1046-1054.
LIU Wenfeng, LIU Biao, CHENG Lu. Research progress of high energy storage dielectric polymer materials[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 1046-1054.

[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] 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.

[19] 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.

[20] LUO H, ZHOU X F, ELLINGFORD C, et al. Interface design for high energy density polymer nanocomposites[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(16): 4424-4465.

[21] 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.

[22] TAN D, ZHANG L L, CHEN Q, et al. High-temperature capacitor polymer films[J]. Journal of Electronic Materials, 2014, 43(12): 4569-4575.

[23] YUAN C, ZHOU Y, ZHU Y J, et al. Polymer/molecular semiconductor all-organic composites for high-temperature dielectric energy storage[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 3919.

[24] YAO Z H, SONG Z, HAO H, et al. Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances[J]. Advanced Materials, 2017, 29(20): 1601727.

[25] SU R, TSENG J K, LU M S, et al. Ferroelectric behavior in the high temperature paraelectric phase in a poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) random copolymer[J]. Polymer, 2012, 53(3): 728-739.

[26] YANG L Y, LI X Y, ALLAHYAROV E, et al. Novel polymer ferroelectric behavior via crystal isomorphism and the nanoconfinement effect[J]. Polymer, 2013, 54(7): 1709-1728.

[27] PARK S, KIM C H, LEE W J, et al. Sol-gel metal oxide dielectrics for all-solution-processed electronics[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2017, 114: 1-22.

[28] HU X P, YI K W, LIU J, et al. High energy density dielectrics based on PVDF-based polymers[J]. Energy Technology, 2018, 6(5): 849-864.

[29] WANG C C, PILANIA G, BOGGS S A, et al. Computational strategies for polymer dielectrics design[J]. Polymer, 2014, 55(4): 979-988.

[30] NAN C W, SHEN Y, MA J. Physical properties of composites near percolation[J]. Annual Review of Materials Research, 2010, 40:

131-151.
[31] FAN B H, ZHOU M Y, ZHANG C, et al. Polymer-based materials for achieving high energy density film capacitors[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 97: 101143.
[32] LAGHARI J R, SARJEANT W J. Energy-storage pulsed-power capacitor technology[J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 1992, 7(1): 251-257.
[33] 张 磊，陈 玥，孙文杰，等. 基于击穿增强的全有机复合薄膜储能提升策略研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(3)：1081-1094. ZHANG Lei, CHEN Yue, SUN Wenjie, et al. Research progress in all-organic composite film energy storage enhancement strategies based on breakdown enhancement[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 1081-1094.
[34] LEHR J, RON P. Electrical breakdown in solids, liquids, and vacuum[M]. Hoboken, USA: Wiley, 2017: 439-492.
[35] YANG L T, KONG X, LI F, et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications[J]. Progress in Materials Science, 2019, 102: 72-108.
[36] HO J S, GREENBAUM S G. Polymer capacitor dielectrics for high temperature applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(35): 29189-29218.
[37] LI Q, YAO F Z, LIU Y, et al. High-temperature dielectric materials for electrical energy storage[J]. Annual Review of Materials Research, 2018, 48: 219-243.
[38] TAKAHASHI Y, UKISHIMA S, IIJIMA M, et al. Piezoelectric properties of thin films of aromatic polyurea prepared by vapor deposition polymerization[J]. Journal of Applied Physics, 1991, 70(11): 6983-6987.
[39] WANG Y, ZHOU X, LIN M R, et al. High-energy density in aromatic polyurea thin films[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(20): 202905.
[40] WU S, LI W P, LIN M R, et al. Aromatic polythiourea dielectrics with ultrahigh breakdown field strength, low dielectric loss, and high electric energy density[J]. Advanced Materials, 2013, 25(12): 1734-1738.
[41] WU S, LIN M R, BURLINGAME Q, et al. Meta-aromatic polyurea with high dipole moment and dipole density for energy storage capacitors[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(7): 072903.
[42] WU S, BURLINGAME Q, CHENG Z X, et al. Strongly dipolar polythiourea and polyurea dielectrics with high electrical breakdown, low loss, and high electrical energy density[J]. Journal of Electronic Materials, 2014, 43(12): 4548-4551.
[43] NANDAN B, KANDPAL L D, MATHUR G N. Glass transition behaviour of poly(ether ether ketone)/poly(aryl ether sulphone) blends: dynamic mechanical and dielectric relaxation studies[J]. Polymer, 2003, 44(4): 1267-1279.
[44] WEI R B, TU L, YOU Y, et al. Fabrication of crosslinked single-component polyarylene ether nitrile composite with enhanced dielectric properties[J]. Polymer, 2019, 161: 162-169.
[45] TANG H L, YANG J, ZHONG J C, et al. Synthesis and dielectric properties of polyarylene ether nitriles with high thermal stability and high mechanical strength[J]. Materials Letters, 2011, 65(17/18): 2758-2761.
[46] BANERJEE S, MAIER G. Novel high T_g high-strength poly(aryl ether)s[J]. Chemistry of Materials, 1999, 11(8): 2179-2184.
[47] PAN J L, LI K, LI J J, et al. Dielectric characteristics of poly(ether ketone ketone) for high temperature capacitive energy storage[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(2): 022902.
[48] PAN J L, LI K, CHUAYPRAKONG S, et al. High-temperature poly(phthalazinone ether ketone) thin films for dielectric energy storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(5): 1286-1289.
[49] ZHENG W W, YANG T Z, QU L J, et al. Temperature resistant amorphous polyimides with high intrinsic permittivity for electronic applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 436: 135060.
[50] RAN Z Y, WANG R, FU J, et al. Spiral-structured dielectric polymers exhibiting ultrahigh energy density and charge-discharge efficiency at high temperatures[J]. Advanced Materials, 2023, 35(46): 2303849.
[51] XIE Y C, YU Y Y, FENG Y F, et al. Fabrication of stretchable nanocomposites with high energy density and low loss from cross-linked PVDF filled with poly(dopamine) encapsulated $BaTiO_3$[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(3): 2995-3005.
[52] KHANCHAITIT P, HAN K, GADINSKI M R, et al. Ferroelectric polymer networks with high energy density and improved discharged efficiency for dielectric energy storage[J]. Nature Communications, 2013, 4: 2845.
[53] MAO J L, WANG S, CHENG Y H, et al. High energy storage density and efficiency achieved in dielectric films functionalized with strong electronegative asymmetric halogen-phenyl groups[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 444: 136331.
[54] CHEN S Y, MENG G D, KONG B, et al. Asymmetric alicyclic amine-polyether amine molecular chain structure for improved energy storage density of high-temperature crosslinked polymer capacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 123662.
[55] PAN Z Z, LI L, WANG L N, et al. Tailoring poly(styrene-co-maleic anhydride) networks for all-polymer dielectrics exhibiting ultrahigh energy density and charge–discharge efficiency at elevated temperatures[J]. Advanced Materials, 2023, 35(1): 2207580.
[56] TANG Y D, XU W H, NIU S, et al. Crosslinked dielectric materials for high-temperature capacitive energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(16): 10000-10011.
[57] LIU J, SHEN Z H, XU W H, et al. Interface-strengthened polymer nanocomposites with reduced dielectric relaxation exhibit high energy density at elevated temperatures utilizing a facile dual crosslinked network[J]. Small, 2020, 16(22): 2000714.
[58] DAI Y, MENG C B, WU H, et al. Preparation of novel aramid film with ultra-high breakdown strength via constructing three-dimensional covalent crosslinked structure[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 122042.
[59] WU C, DESHMUKH A A, LI Z Z, et al. Flexible temperature-invariant polymer dielectrics with large bandgap[J]. Advanced Materials, 2020, 32(21): 2000499.
[60] QIAO R, WANG C, CHEN S, et al. High-temperature dielectric polymers with high breakdown strength and energy density via constructing the electron traps in blends[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 152: 106679.
[61] ZHANG M R, ZHU B F, ZHANG X, et al. High energy storage density and low energy loss achieved by inserting charge traps in all organic dielectric materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(30): 16258-16267.
[62] XIE H R, LUO H, LIU Y, et al. Extremely low loading of carbon quantum dots for high energy density in polyetherimide nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133601.



张志成(通信作者)
1977—，男，博士，教授，博导
主要从事高储能电介质材料、压电材料、新型电活性聚合物的制备及应用等研究工作
E-mail: zhichengzhang@mail.xjtu.edu.cn

ZHANG Zhicheng
Ph.D., Professor
Corresponding author



张美荣
1992—，女，博士，助理教授
主要从事聚合物基电介质材料的设计合成与储能性能研究工作
E-mail: zhangmr97@xjtu.edu.cn

ZHANG Meirong
Ph.D.

收稿日期 2023-08-21 修回日期 2024-02-19 编辑 曾文君