第 51 卷 第 5 期：2246-2259 高电压技术 Vol.51, No.5: 2246-2259
2025 年 5 月 31 日 High Voltage Engineering May 31, 2025
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20241379

面向薄膜电容器应用的高储能密度聚合物纳米复合电介质材料研究进展

尹训茜，倪金哲，孙大宇，陈昭伟，贾芷若
（山东科技大学材料科学与工程学院，青岛 266590）

摘　要：随着电力电子技术朝着多功能化、集成化和微型化方向发展，传统介电材料很难满足电力电子设备对高能量密度以及小设备体积和重量的需求。高储能密度的聚合物纳米复合电介质材料因其优异的加工性能、良好的可设计性和介电性能而受到了广泛的关注。该文首先介绍了聚合物纳米复合电介质材料及界面；然后，从低含量填料填充、核壳结构(改性)填料填充、聚合物电介质表面处理和多层结构构建等方面总结了近年来高储能密度聚合物纳米复合电介质材料体系的构建策略；最后，指出聚合物纳米复合电介质材料中存在的问题，并对聚合物纳米复合电介质材料未来发展进行展望。

关键词：薄膜电容器；电介质；聚合物基纳米复合材料；储能性能；核壳结构；多层结构

Research Progress of High Energy Storage Density Polymer Nanocomposite Dielectric Materials for Film Capacitor Applications

YIN Xunqian, NI Jinzhe, SUN Dayu, CHEN Zhaowei, JIA Zhiruo
(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract：With the advancement of power electronics technology towards multifunctionality, integration, and miniaturization, it is difficult for traditional dielectric materials to meet the demands of high energy density and the reduction of device size and weight in power electronic applications. Polymer-based nanocomposite dielectric materials with high energy storage density have attracted significant attention due to their superior processability, favorable design flexibility, and excellent dielectric properties. This review first provides a brief introduction of polymer nanocomposite dielectric materials and their interfacial characteristics,and then systematically summarizes recent strategies for constructing high energy storage density polymer nanocomposite dielectric systems, focusing on approaches such as low-content filler incorporation, core-shell structured (modified) filler integration, polymer dielectric surface modification, and multilayered structure assembly. Finally, the review addresses the current challenges associated with polymer nanocomposite dielectric materials and offers insights into their potential future developments.

Key words：film capacitor; dielectric; polymer-based nanocomposites; energy storage performance; core-shell structure; multilayer structure

0　引言

电介质电容器具有超高的功率密度、较高的工作电压和较宽的工作温度区间，对现代电力电子设备和系统起着重要的支撑作用，被广泛应用于消费电子、新能源汽车、太阳能风电等可再生能源、油气勘探、电力并网和航空航天领域[1-5]。例如，聚合物薄膜电容器作为逆变器的关键组件，通过能量存储、电压稳定和滤波等功能，确保逆变器能够高效稳定地将直流电转变为高质量的交流电而被应用于新能源并网发电、新能源汽车的电机驱动和电池管理系统中[6-9]。

目前市面上电介质电容器按照介质材料主要分为陶瓷电容器和聚合物薄膜电容器。陶瓷电介质材料具有较高的介电常数和优异的热稳定性，但较低的击穿强度限制了其在嵌入式电容器领域的发展。相比而言，聚合物薄膜电介质材料具有高击穿强度、自愈性、易于加工、柔韧性和良好的机械性能等优点，成为电介质电容器的理想材料。然而，由于其本身具有较低的相对介电常数(通常<10)，聚

合物电介质材料的能量密度很低，不能满足新一代电力电子设备小型化和功能密集化的发展需求[10-14]。例如，目前应用最广泛最先进的聚合物电介质材料双轴拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene，BOPP)，其相对介电常数约为 2.2，其能量密度仅有 1~2 J/cm^3，相较于电化学电容器(20~29 J/cm^3)低了 1 个数量级[15-17]。因此，开发具有高能量密度的聚合物电介质材料对电力电子设备的发展有着重要的意义。

电介质通过极化的方式储存能量，电介质一次充放电循环中的能量密度可表示为$U_e = \int E\mathrm{d}D$，其中 E 为施加在电介质上的电场强度；D 为电介质在该电场强度下的电位移。对于线性电介质，介电常数与外加电场无关，其能量密度可表示为 $U_e = \varepsilon_0\varepsilon_r E_b^2/2$，其中 ε_0 为真空介电常数；ε_r 为相对介电常数；E_b 为击穿强度。根据上述计算式可知，提高介电常数和击穿强度可以有效提高电介质的储能密度[18]。聚合物纳米复合电介质材料，即将高介电常数的无机陶瓷填充到高击穿强度的聚合物基体中，在过去一段时间内被认为是制备高储能密度电介质材料的理想途径而被广泛研究。然而，在这种基于有效介质理论的聚合物基电介质复合材料中，介电常数的提高往往伴随着击穿强度的大幅下降，限制了电介质材料能量密度的有效提高。一方面，复合材料的高介电常数往往需要高含量无机填料填充来实现，而由于聚合物与无机填料之间相容性较差，填料在聚合物内容易团聚形成缺陷并降低材料的力学性能[19-21]，降低击穿强度；另一方面，聚合物和填料之间巨大的介电常数差异会导致复合材料内部电场分布不均匀[22-25]，局部电场过于集中，进一步降低击穿强度。此外，由于介电损耗和导电损耗，电介质在充放电的过程中会将部分能量以热量的形式耗散掉。这不仅会降低充放电过程中的能量转化效率，也会影响器件的运行稳定性以及使用寿命[26-27]。

因此，如何提高储能密度和充放电效率是目前电介质储能领域的研究重点。本文首先简单介绍了聚合物纳米复合电介质材料及其界面；然后从低含量填料填充、核壳结构(改性)填料填充、聚合物电介质表面处理和多层结构构建等方面对聚合物电介质储能材料的研究进展进行了总结；最后指出了目前聚合物纳米复合电介质材料在储能电容器应用中仍面临的一些问题，并对其发展方向进行了展望。

1 聚合物纳米复合电介质及其界面

自 1994 年 Lewis 提出“纳米电介质”的概念[28]以来，纳米电介质材料的研究进入了快速发展阶段。特别是进入 21 世纪以来，纳米复合材料的制备和表征技术的进步更是促进了纳米电介质材料的发展。与微米级颗粒相比，具有更小尺寸的纳米颗粒会在聚合物纳米电介质复合材料中不可避免地形成大量的界面区，这会对其复合材料的很多性能产生显著影响，包括介电性能、空间电荷分布、击穿强度、热稳定性能和机械性能等。尽管纳米电介质材料展现出巨大的潜力，但其在某些应用中的表现仍未达到预期效果。这在很大程度上归因于对纳米电介质材料微观机制的理解尚不充分，特别是纳米粒子与聚合物基体之间的界面区域的复杂性问题尚未得到有效解决。为了深入理解界面对聚合物复合材料介电性能的重要影响，研究者通常使用 Lewis 模型和 Tanaka 模型对界面进行模拟描述[29-32]。

Lewis 双层结构模型基于不同组分间的费米能级的差异，认为纳米填料和聚合物会在界面区域发生电荷的重新分布[28,33]。如图 1(a)所示，这种重新分布的电荷形成了一个复杂的双电层结构，包括纳米填料表面紧密的 Stern 层和外围的 Gouy-Chapman 扩散层。Stern 层具有极高的电荷密度，电势在这一层中急剧下降，是双电层中最关键的部分。如图 1(b)所示，ψ 为随距离 r 变化的电势，其中 ψ_s 表示 A 表面的电势，ψ_o 表示 A 到 AB 界面处的电势差，Gouy-Chapman 扩散层由正负电荷分布在 Stern 层周围形成的，其中正负电荷都由电应力和热应力共同激发，其厚度取决于聚合物基体中离子的浓度；对于高电导率的聚合物，其厚度将收缩到 0，而对于低电导率的聚合物，其厚度可能会延展到 10 nm 或更长，这一层决定了聚合物基电介质复合材料的介电性能。

Tanaka 等人提出的多核模型则认为，聚合物纳米复合电介质材料中的界面由 3 个区域组成，包括粘结层(bonded layer)、结合层(bound layer)和松散层(loose layer)，这取决于与纳米填料颗粒的距离[34-35]。如图 1(c)所示，内层称为粘结层，厚度约为 1 nm，通过范德华力、离子或共价键等将填料和聚合物基体牢固结合，无机粒子的表面改性作用位于这一层；中层称为结合层，厚度约为 2~9 nm，聚合物分子链与粘结层或填料颗粒表面发生强烈相互作用，这会

限制偶极子的运动能力，降低介电常数；外层称为松散层，该层中聚合物分子链的构象、自由体积和结晶度等已被证明与聚合物基体完全不同。在该模型中，纳米粒子的制备工艺、尺寸和表面特性等会影响松散层和结合层的相对厚度，这会影响复合材料体系总体的微观自由体积以及宏观介电常数的变化[10,36-38]。

聚合物纳米复合电介质材料中的载流子传输行为对材料的击穿强度和充放电效率有着重要的影响，而载流子传输行为则与复合材料内部的陷阱密切相关[39-40]。在双电层模型和多核模型的基础上，Takada 等人通过静电理论计算了纳米粒子周围永久偶极矩和感生偶极矩的陷阱深度[41]；Li 等人用陷阱解释了聚合物纳米复合电介质材料中电荷的传输过程，并根据分子链的柔性将界面分为软界面和硬界面[42]。Li 等人提出了势垒模型和相互作用区模型来解释界面重叠后电导率增加的现象[43]。Zou 等人提出了水壳模型，该模型侧重于纳米复合材料中的水吸收，用来研究纳米颗粒周围水层的渗透对电导率的影响[44]。这些研究为理解聚合物纳米复合电介质的电导、极化和击穿提供了假设，是对这 2 个经典模型的重要补充。

2 低含量填料的聚合物基电介质复合薄膜

在聚合物基体中加入介电常数远高于聚合物介电常数的无机填料的复合方法已被广泛探索[45-48]。根据有效介质理论[49-50]，使用传统高介电常数陶瓷纳米颗粒作为填料，往往需要极高的填充量(体积分数>50%)来实现介电常数的提高，但代价是聚合物基电介质复合材料的机械性能的显著恶化。

为了避免高含量无机填料带来的上述问题，近年来研究人员将目光转向了低含量(质量分数<1%)填料填充的聚合物纳米复合电介质材料。在低含量填料填充情况下，填料在聚合物基体内实现较好地分散，复合材料在保持聚合物优异机械性能的同时，可以实现介电常数和击穿强度的同时提高，最终实现了能量密度的大幅提高。如图 2 所示，Thakur 等人通过向具有高玻璃化转变温度的聚醚酰亚胺(polyetherimide，PEI)和聚亚芳基醚脲(polyetheretherketone，PEEK)中添加极低含量的无机纳米填料来实现介电常数的显著提高，且这种增强效应与填料的种类没有直接关系[51-52]。极低含量纳米粒子的加入增大了分子链间距和自由体积，提高了偶极子在电场作用下的运动能力，进而提高了介电常数。当纳米粒子的填充量超过一定数值后，复合材料的介电常数会随着纳米粒子填充量的增加而下降，这与相邻纳米粒子间距的减小有关系。在室温和 525 MV/m 电场强度条件下，PEI/Al_2O_3 复合材料薄膜的放电能量密度达到最大(5.25 J/cm^3)。Ding 等人通过制备半导体纳米粒子氧化锌(ZnO)填

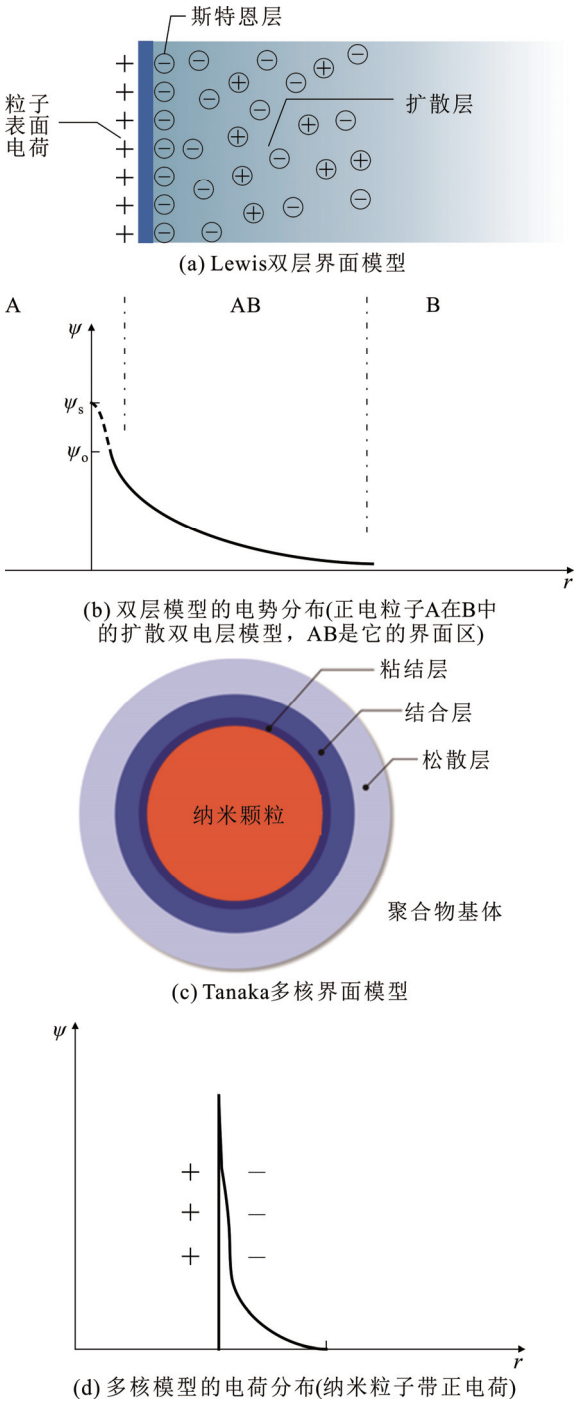
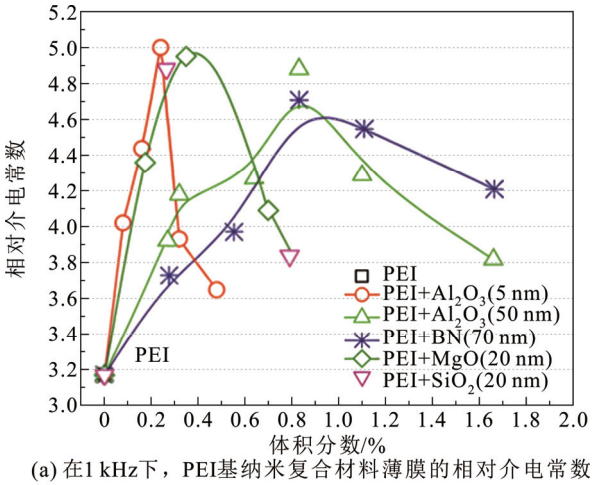
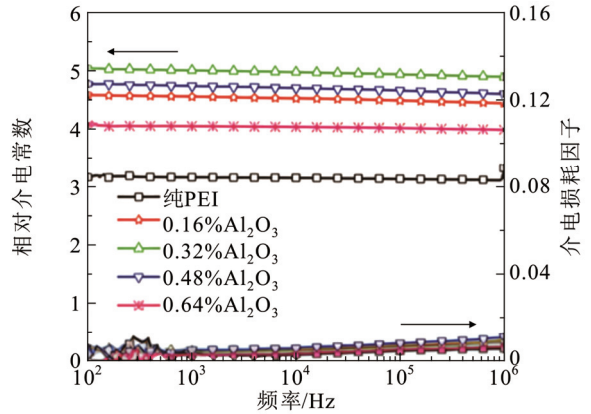


图 1 Lewis 双层界面模型和 Tanaka 多核界面模型

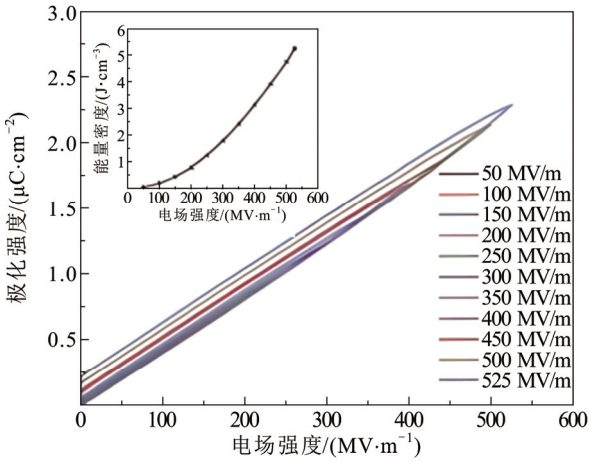
Fig.1 Lewis double-layer interface model and the Tanaka multi-core interface model



(a) 在1 kHz下，PEI基纳米复合材料薄膜的相对介电常数



(b) 室温下PEI基纳米复合材料薄膜的相对介电常数和介电损耗因子随频率的变化曲线



(c) PEI/Al2O3(20 nm)纳米复合材料薄膜在10 Hz、室温、不同电场下的电滞回线(根据电滞回线计算的放电能量密度)

图 2 PEI 基纳米复合材料薄膜的介电储能性能

Fig.2 Dielectric energy storage properties of PEI-based nanocomposite films

充的聚偏氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)复合材料研究了低含量纳米粒子对复合材料的击穿强度的增强机理[53]。如图 3 所示，由于聚合物和无机纳米粒子的物理化学性能的差异，2 者的界面处会形成一些空间电荷，导致界面区域的电阻率低于聚

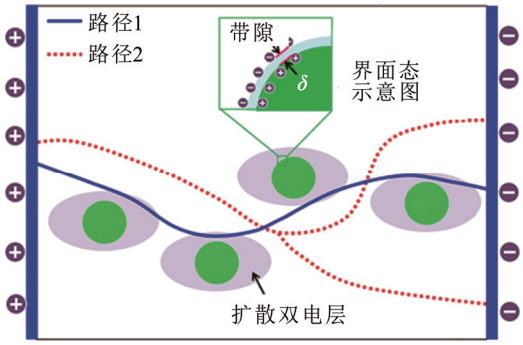


图 3 外加电场作用下纳米复合材料击穿路径示意图

Fig.3 Schematic image of break down paths for nanocomposites under the applied electrical field

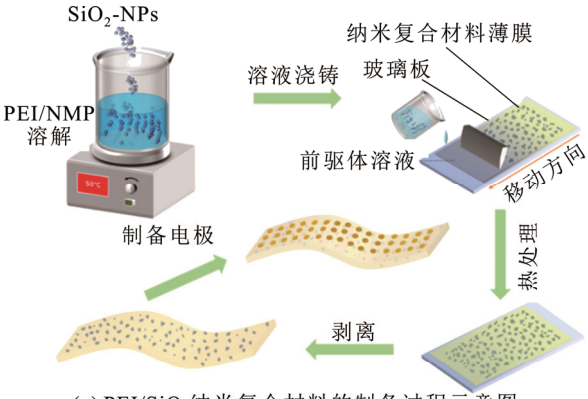
合物基体；在外电场作用下，电极注入的载流子和复合材料中脱陷出来的载流子会被带电界面所捕获(电荷传输沿界面进行)，而不是在复合材料内部传输，即带电界面调控了电场下复合材料内部载流子的传输路径，推迟了导电通路的形成，提高了击穿强度。当纳米粒子含量高到一定程度之后，纳米粒子之间的界面重合，形成低电阻率的导电通路，导致击穿。

Yan 等人采用简单的溶液浇铸法制备了以聚醚酰亚胺(polyetherimide，PEI)为基体、氮化硼(boron nitride，BN)为填料的聚合物复合材料薄膜[54]。超低体积分数的 BN 可以有效抑制复合材料在高温和高电场下的漏电流密度，从而改善击穿强度。超低体积分数的 BN 在 PEI 基体中分散均匀产生大量的界面，由于界面效应的存在使得聚合物复合材料薄膜的介电常数也随之增加，显著改善了聚合物复合材料薄膜的储能性能。Liu 等人设计并制备了含有低含量填料的 PEI/$BaTiO_3$ 复合薄膜[55]。低含量 $BaTiO_3$ 的引入增加了聚合物分子链间距，提高了电场作用下的偶极子运动能力。实验结果表明，当钛酸钡体积分数为 0.1%时，聚合物复合材料薄膜具有优良的介电性能，同时放电能量密度得到提升。

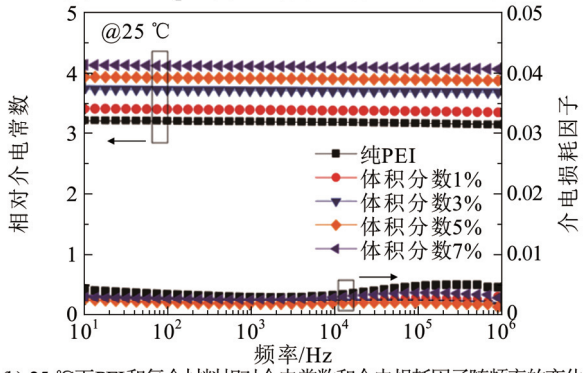
聚合物基体具有较低的介电常数，而陶瓷填料往往具有较高的介电常数。填料与聚合物基体之间介电性能的匹配是影响聚合物复合材料介电性能的关键因素。高介电常数填料的掺杂会使得填料颗粒附近界面处的局部电场高于外加电场，成为易于击穿的薄弱点，导致击穿强度大大降低[56-58]。因此，选用介电常数与聚合物基体介电常数相近的填料，可以有效避免复合材料内部电场畸变，提高复合材料的击穿场强。Sun 等人选用介电常数相差不大的

二氧化硅(SiO_2)和 PEI 分别作为填料和基体，使用溶液浇铸法制备 PEI/SiO_2 纳米复合材料[59]。如图 4 所示，SiO_2 纳米粒子在聚合物纳米复合材料中起到电荷阻挡的作用，PEI 纳米复合材料与原始的 PEI 相比，其漏导电流显著降低，击穿强度得到提高。同时 SiO_2 纳米粒子与 PEI 间的界面极化作用使得聚合物纳米复合材料的介电常数也得到了提升，解决了介电常数的提高伴随着击穿强度下降的矛盾。Li 等人将表面带正电的氧化铝(Al_2O_3)纳米粒子引入到偏氟乙烯和六氟丙烯共聚物(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)，P(VDF-HFP))基体中[60]。结果表明，Al_2O_3 纳米粒子一方面可以诱导无定形 P(VDF-HFP)向具有更高介电常数的 β 相转变的趋势，另一方面该复合材料的界面极化显著增强，导致介电常数的提高；与此同时，复合材料的击穿强度保持在较高的水平，复合材料也表现出了更高的储能密度。但随着界面极化的增强，复合材料的介电损耗不可避免地增加。

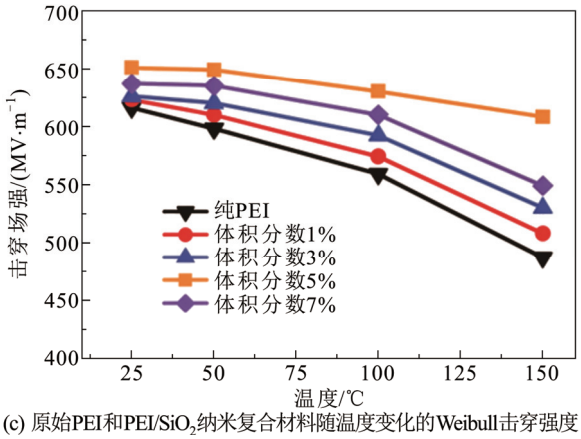
尽管低含量填料的聚合物基电介质复合薄膜在提升介电常数和能量密度方面表现出一定优势，特别是通过界面极化效应的增强，提高了材料的击穿强度和储能性能，但其应用仍存在一些明显不足。首先，低含量填料虽然可以改善纳米颗粒的分散性，避免高填充量时的聚集效应，但填料的团聚并不能完全避免。其次，引入低含量填料后，在高电场条件下，材料的漏电流问题仍难以完全消除，特别是在高温环境下，界面处的电荷积聚和传输可能会导致局部热量累积，进而影响材料的稳定性和可靠性。最后，尽管低含量填料对材料的机械性能影响较小，但在更高能量密度需求下，如何在低填料含量下兼顾储能性能和击穿强度仍是亟待解决的技术瓶颈。



(a) PEI/SiO_2纳米复合材料的制备过程示意图



(b) 25 ℃下PEI和复合材料相对介电常数和介电损耗因子随频率的变化



(c) 原始PEI和PEI/SiO_2纳米复合材料随温度变化的Weibull击穿强度

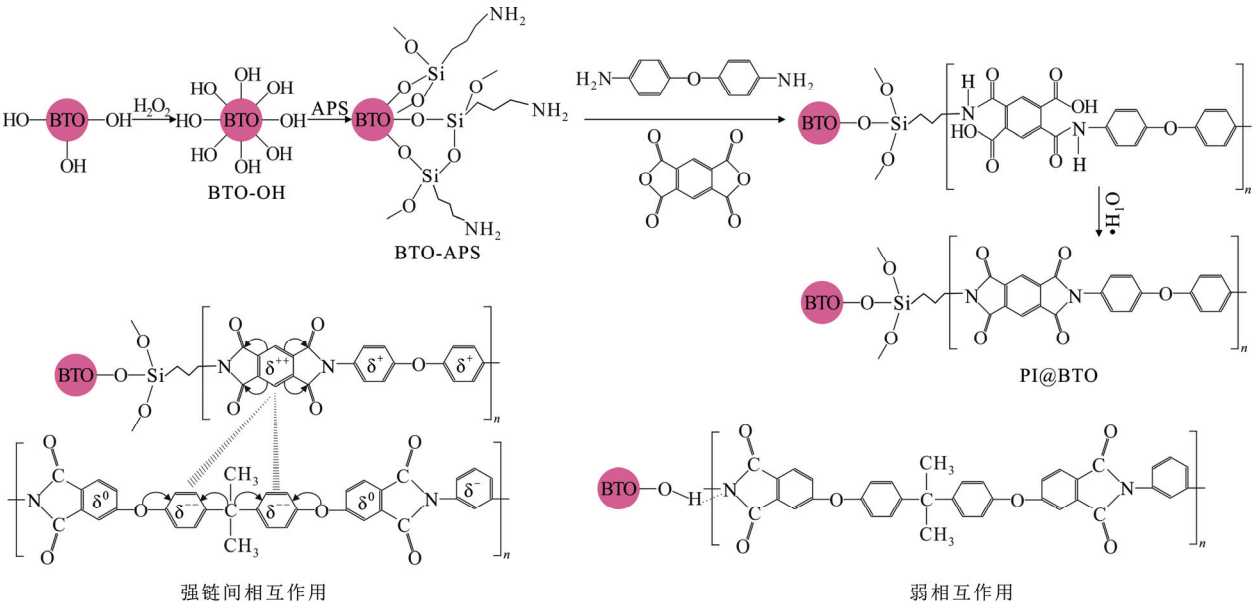
图 4 PEI/SiO_2 纳米复合材料的介电击穿性能

Fig.4 Dielectric breakdown properties of PEI/SiO_2 nanocomposites

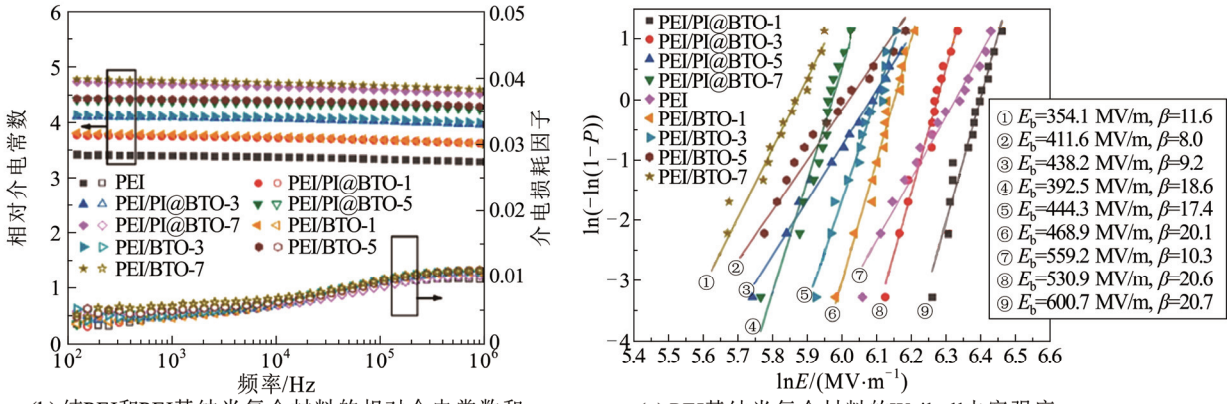
3 核壳结构填料的聚合物基电介质复合薄膜

众所周知，纳米填料和聚合物基体的界面对纳米复合材料的介电性能起着决定性作用。对纳米粒子进行表面处理构建核壳结构是对聚合物纳米复合电介质材料界面进行设计的有效途径之一。核壳结构的构建可以改善聚合物与纳米填料之间的相容性，同时避免 2 者之间因介电差异引起的电场畸变，进而实现击穿强度的提高[61-65]。同时，对纳米粒子进行核壳结构设计是调整界面区的物理、机械和电学性能的最有效途径之一[66-69]。

研究人员将多种改性剂如多巴胺[70-71]、硅烷[72]、乙二胺[73]、聚乙烯醇[74]和石蜡[75]等通过物理或者化学的方法对无机填料进行了表面改性。Zeng 等人原位聚合方法制备了聚酰亚胺(polyimide，PI)包覆的 $BaTiO_3$ 纳米粒子(PI@$BaTiO_3$)[76]。如图 5 所示，图 5(c)中 E 为击穿强度，P 为复合材料发生击穿的失效概率。构建 PI 壳层可以改善无机/有机界面的相容性，使纳米粒子在 PEI 基体中均匀分散。PI 壳层中的高分子链与 PEI 基体之间的静电相互作用使得 PEI/PI@$BaTiO_3$ 纳米复合材料的击穿强度增加，同时形状参数 β 数值增大，代表测定的击穿强



(a) PI@$BaTiO_3$纳米粒子的制备过程示意图



(b) 纯PEI和PEI基纳米复合材料的相对介电常数和介电损耗因子随频率的变化

(c) PEI基纳米复合材料的Weibull击穿强度

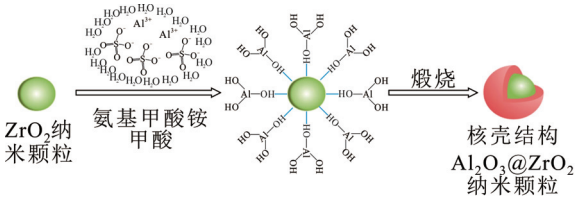
图 5 PEI/BTO 和 PEI/PI@BTO 纳米复合材料的介电击穿性能

Fig.5 Dielectric breakdown properties of PEI/BTO and PEI/PI@BTO nanocomposites

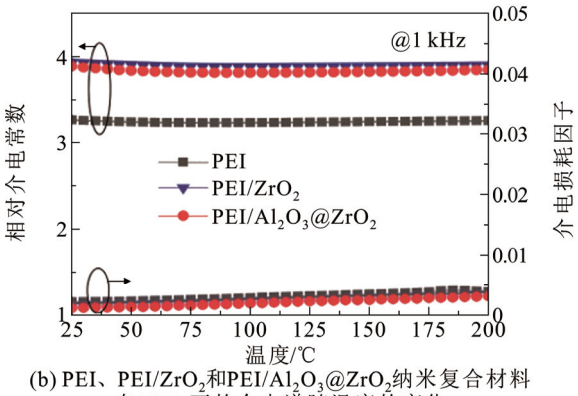
度数据分布更为集中[76]。对无机填料进行有机表面改性，改善填料与基体的相容性，改善填料在基体中的分散状态。多巴胺通过共价键和非共价键的相互作用，易沉积在多种材料表面。因此，多巴胺被用作一种有效的表面改性剂来改善填料与基体之间的相容性，以及增强高极化效应。Xie 等人使用多巴胺制备了核壳结构的填料，使复合材料获得了较高的击穿强度、能量密度和放电效率。这归因于多巴胺表面的羟基和氨基之间存在较强的氢键，从而在基体中形成了交联网络[77]。Cao 等人通过多巴胺的自聚反应合成了聚多巴胺(Polydopamine，PDA)修饰的碳化硅晶须(SiC@PDA)，然后通过溶剂共混法将核壳结构的 SiC@PDA 引入到 PVDF 中[78]。结果表明，PDA 壳层的存在有利于 SiC@PDA 在 PVDF 中的良好分散，有助于提高 PVDF 复合材料的绝缘性能和击穿强度。此外，PDA 层的存在削弱了界面极化效应，获得高介电常数和低损耗的复合材料，为各种无机填料开发高性能介电复合材料提供了新思路。Chen 等人探索了一系列具有不同 PDA 壳层厚度的 $Al@Al_2O_3@PDA$ 纳米粒子填充的 PVDF 复合材料[79]。结果表明，纳米复合材料的高介电常数是由于颗粒内的快速极化和颗粒间较慢的极化所致。在传统电介质复合材料中，双层壳层使得 2 种极化的相互耦合可以独立控制。通过促进颗粒内极化和抑制颗粒间极化，$Al@Al_2O_3@PDA/PVDF$ 可以同时获得更高的介电常数和更低的介电损耗，远远超过未改性的 $Al@Al_2O_3/PVDF$。此外，$Al@Al_2O_3@PDA/PVDF$ 纳米复合材料的载流子迁移激活能明显高于未经处理的纳米复合材料，表明核壳纳米复合材料的电荷捕获能力增强。

使用宽带隙的无机陶瓷材料对填料进行包覆，可以在复合材料界面处增加势垒高度，限制载流子的运输，降低复合材料的漏电流密度，从而提高复合材料的击穿强度。Ren 等人制备了由氧化锆(ZrO_2)核和 Al_2O_3 壳组成的核-壳结构纳米粒子填充 PEI 复合材料[80]。实验结果如图 6 所示，在核壳结构纳米粒子填充制备的复合材料中，介电常数梯度的建立使得纳米粒子周围的电场畸变较小，且宽禁带的无机壳层在复合材料中具有较大的势垒，限制载流子的运输，降低了复合材料的漏电流密度降低，从而使得复合材料在不同温度下具有较高的击穿强度。在 150 ℃和 400 MV/m 电场强度条件下，复合材料的能量密度达到 3.11 J/cm^3，效率高达 92.6%。Xie 等人通过 SiO_2 和 PEI 的复合体系对芳纶纤维进行改性或包覆，然后与纳米原纤化纤维素复合制备复合材料，成功制备了性能优异的复合材料[81]。在此过程中，纳米 SiO_2 通过分子自组装技术与芳纶纤维形成了化学键合。这种设计不仅赋予了纳米 SiO_2 传统填料的功能，更使其充当了芳纶纤维与纳米原纤化纤维素之间的高效界面改性剂。由此得到的复合材料的介电常数显著提升，这一改进归功于改性芳纶纤维表面的羧基增多，这些羧基能够有效捕获空间电荷。此外，改性后的复合材料击穿强度也得到了稳步提升，这主要得益于材料中缺陷的显著减少。经过化学交联处理后，纳米 SiO_2 层如同一层保护屏障，紧密覆盖在芳纶纤维表面，增强了界面结合力，同时这一 SiO_2 层也显著提高了复合材料的体积电阻率。Chen 等人采用传统水热法制备 1 维核壳结构 $NaNbO_3$@SiO_2 纳米线(NN@SiO_2 纳米线)并用于复合薄膜的制备[82]。结果表明，纳米线的 SiO_2 壳层在填料与聚合物基体之间能有效抑制界面载流子产生的电流通道，降低电荷载流子的迁移和漏电流密度，进而降低复合材料薄膜的介电损耗，并提高了复合材料薄膜击穿强度和储能密度。Feng 等人采用高速静电纺丝方法制备了具有 1 维取向结构的 $BaTiO_3$ 和 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 纳米线，这些纳米线经过 SiO_2 包覆后，通过热压法与 PEI 复合制备了复合材料薄膜[83]。研究表明，使用 SiO_2 可降低复合材料内部介电常数的差异，有效避免电场畸变，使得复合材料薄膜在高能量密度和高放电能量效率方面实现优异的性能共存。

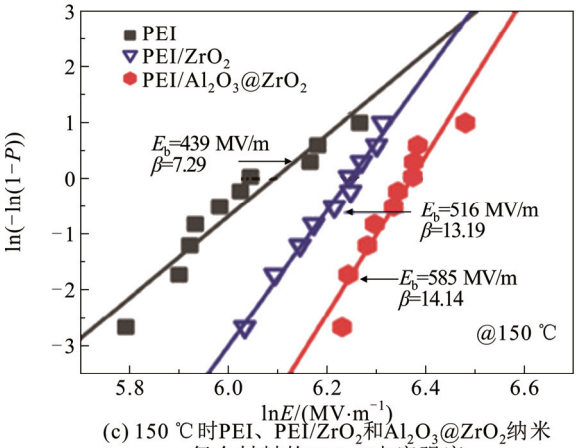
针对核壳结构，Zha 等人提出了一种合理的设计，如图 7 所示[84]。核壳结构仍然承受着介电常数的急剧下降，当外加电场作用于复合材料时，将导致界面处严重的电场扭曲。电场变形增加了相界面



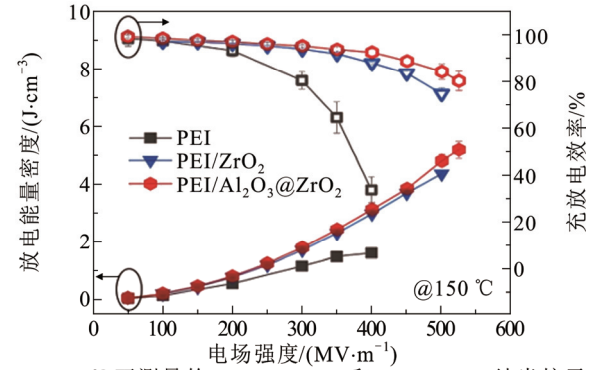
(a) 核壳结构的Al_2O_3@ZrO_2纳米粒子合成示意图



(b) PEI、PEI/ZrO_2和PEI/Al_2O_3@ZrO_2纳米复合材料在1 kHz下的介电谱随温度的变化



(c) 150 ℃时PEI、PEI/ZrO_2和Al_2O_3@ZrO_2纳米复合材料的Webull击穿强度



(d) 150 ℃下测量的PEI、PEI/ZrO_2和Al_2O_3@ZrO_2纳米粒子的放电能量密度、充放电效率与电场强度的关系

图 6 PEI/ZrO_2 和 PEI/Al_2O_3@ZrO_2 纳米复合材料的介电储能性能

Fig.6 Dielectric energy storage properties of PEI/ZrO_2 and PEI/Al_2O_3@ZrO_2 nanocomposites

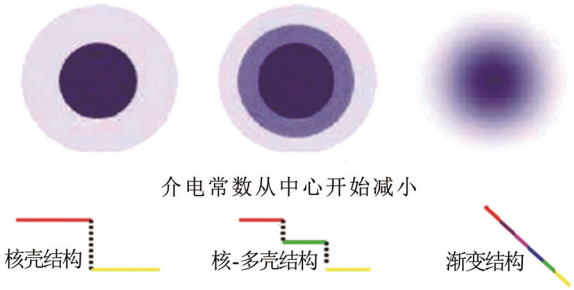


图 7 合理设计的示意图

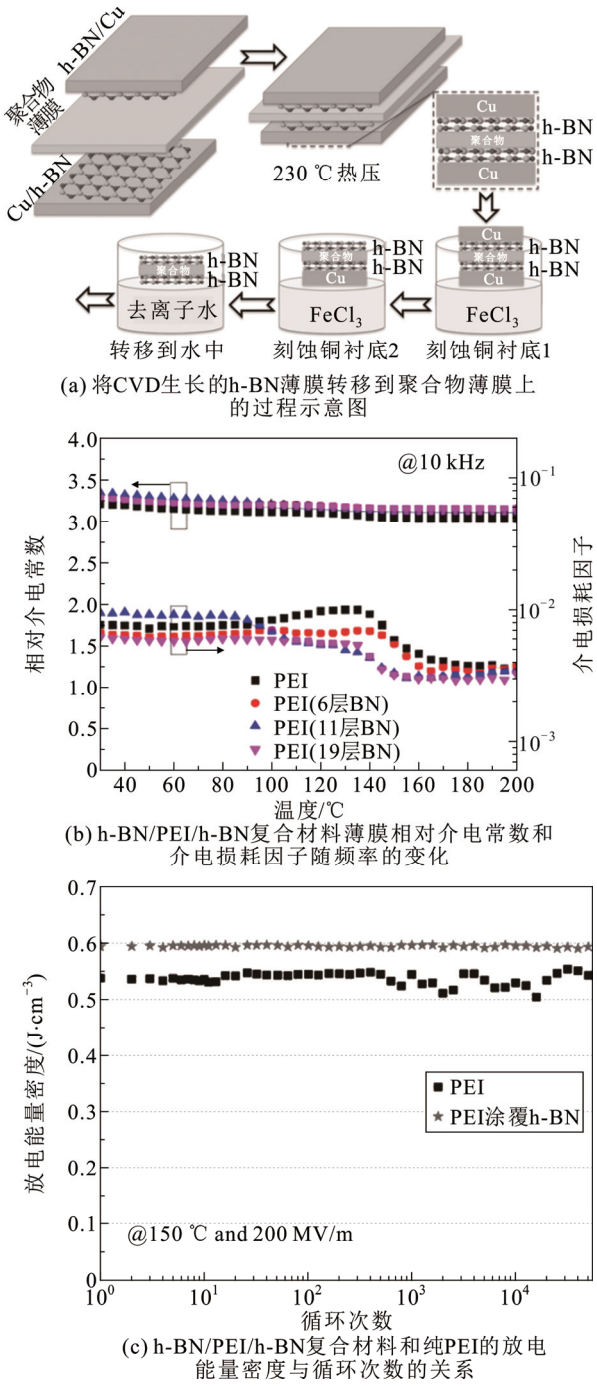
Fig.7 Reasonable design diagram

处的击穿几率，这对纳米复合材料的击穿强度是非常不利的。多壳结构可以减小由于缓冲壳引起的电场畸变，从而延缓介电常数的巨大变化。图 6(c)是优化设计，通过控制介电常数逐渐减小，可以最大限度地减少电场失真[84-87]。具有核壳结构填料的聚合物基电介质复合薄膜在工程实际应用中仍面临以下限制。首先，核壳结构填料的制备和应用可能显著增加材料成本，尤其当涉及昂贵的填料或复杂的制备工艺时，这将限制其在对成本敏感的应用领域的推广。其次，核壳结构填料的引入可能会增加材料的加工难度，特别是在需要精确控制填料的分布与取向时，进而限制其在大规模生产中的应用。

4 聚合物基电介质复合薄膜表面处理

要抑制复合材料的损耗和提高复合材料的击穿强度，除了考虑聚合物复合材料体相中载流子的传输行为外，还应考虑高温高电场下电极与聚合物电介质界面处注入的载流子对复合材料的损耗和击穿强度的影响。对聚合物表面进行处理，即在聚合物薄膜的表面构建 1 层纳米尺寸的宽禁带无机镀层的方法可以显著抑制电荷注入，降低电介质材料在高温下的漏电流和漏导损耗，提高聚合物电介质材料的高温储能性能[88-89]。

Amin Azizi 等人采用一种新方法将化学气相沉积生长的六方氮化硼(h-BN)薄膜转移到 PEI 薄膜，制备了 h-BN/PEI/h-BN 复合薄膜(如图 8 所示)[90]。实验结果表明，h-BN/PEI/h-BN 薄膜即使在接近聚合物的玻璃化转变温(T_g)的温度下也能够有效运行并提供高能量密度，而原始聚合物通常会失效。h-BN 包覆的 PEI 在高温下表现出优异的循环性能和介电稳定性。使用宽带隙无机陶瓷材料在聚合物薄膜两侧增加无机绝缘膜能够有效阻止电极电荷的注入，减少电子雪崩效应发生的机率，有效提高击



(a) 将CVD生长的h-BN薄膜转移到聚合物薄膜上的过程示意图

(b) h-BN/PEI/h-BN复合材料薄膜相对介电常数和介电损耗因子随频率的变化

(c) h-BN/PEI/h-BN复合材料和纯PEI的放电能量密度与循环次数的关系

图 8 h-BN/PEI/h-BN 复合材料的介电储能性能

Fig.8 Dielectric energy storage properties of h-BN/PEI/h-BN composites

穿强度，同时无机绝缘层赋予了复合材料薄膜更加优异的热学性能。Cheng 等人采用磁控溅射的方法在 PI 薄膜两侧沉积最佳厚度的 h-BN，从而制备出 h-BN/PI/h-BN 三明治结构薄膜[91]。实验结果表明，在 PI 表面形成了致密的 h-BN 层，该涂层通过提高势垒高度，有效抑制了电极/电介质界面的电荷注入。因此，与纯 PI 相比，具有最佳 h-BN 厚度的夹

层膜的漏电流下降了约 1 个数量级，击穿强度提高了 12%。Zhang 等人利用磁控溅射技术在 PEI 薄膜表面沉积了一层薄薄的 SiO_2 层，制备了 SiO_2/PEI/SiO_2 复合薄膜[92]。实验结果表明，在聚合物膜表面生长带隙较宽的无机绝缘膜，可以增加金属电极与介质膜之间的界面势垒高度，从而抑制电极上的电荷注入，降低电导率，改善其在高电场和高温下的储能性能。在高场和高温下，电导损耗是电介质材料的主要能量损失机制。除了降低充放电效率和增加电介质损耗外，随电场和温度指数增加的隧穿电流会产生焦耳加热，进而导致介质聚合物的热失控。这种结构的优点在于除了填料与聚合物基体之间的微观界面区域外，还可以在介观尺度上构建相邻层之间的界面。介观尺度上的界面不仅显著增强了 Maxwell-Wagner-Sillars 极化，还使得电树在水平方向上发生旋转和扭曲，阻碍击穿路径的发展，提高复合材料的击穿强度。综上所述，界面极化和势垒效应有助于提升复合材料的介电常数和击穿强度，对能量密度的增强起到协同作用。

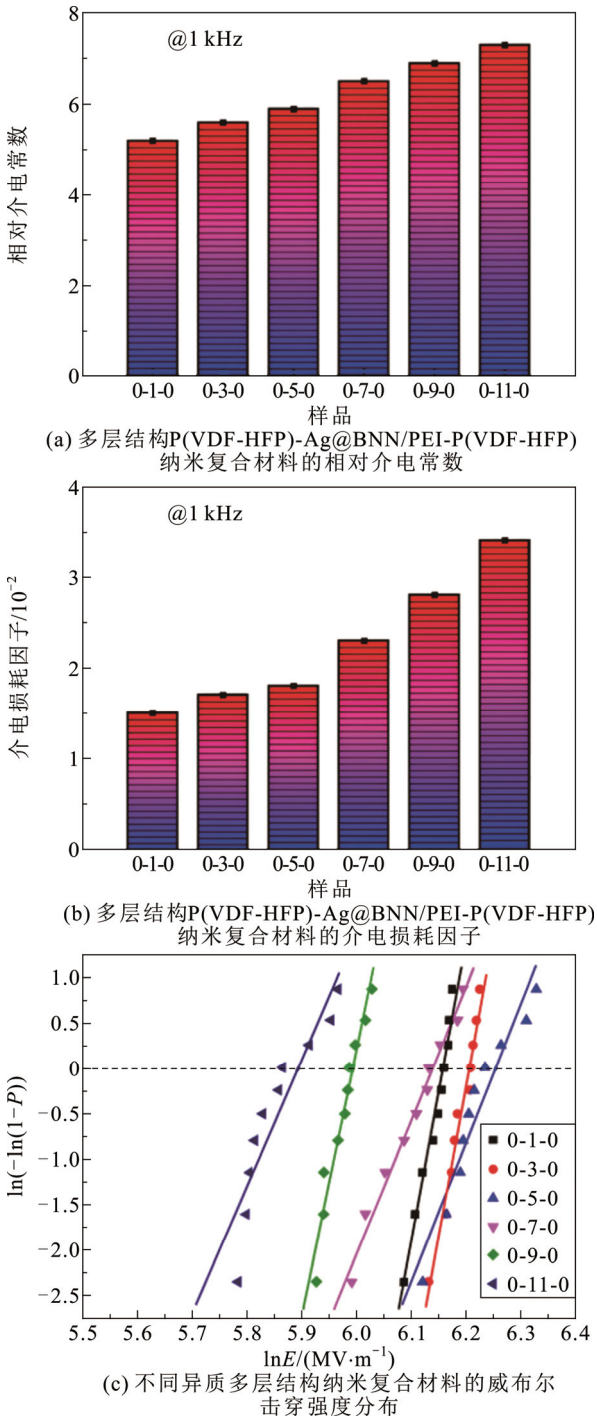
目前，聚合物基电介质复合薄膜的表面处理仍存在一些技术挑战。首先，表面处理不均匀的问题在实际制备中较为常见，由于制备工艺的复杂性，表面处理过程可能难以实现精确控制，进而导致薄膜表面电场分布不均匀。这种不均匀性会显著影响薄膜的介电性能与可靠性，尤其在高场环境下表现更加明显。其次，聚合物基电介质复合薄膜与表面层之间可能存在界面黏附不足的现象，特别是在高温、高电场的条件下，界面脱粘风险会进一步加剧。界面脱粘会导致局部电场强度的异常增强，增加击穿失效的可能性，同时还会引起储能密度的降低，影响材料在高温、高电场环境下的长期可靠性。最后，薄膜在长期使用过程中可能面临老化问题，包括介电常数的逐渐下降和机械强度的减弱，最终导致材料性能劣化和失效。

5 多层结构的聚合物基电介质复合薄膜

多层聚合物基电介质复合材料的多层一般是指构建高介电常数的“介电层”与高击穿强度的“绝缘层”；与单层填充型复合材料相比，具有多层结构的复合薄膜通过将高介电常数的介电“内层”与高击穿强度的绝缘“外层”进行相互结合的设计来实现复合材料储能密度的大幅度提升[93]。但需要指出的是，并不是所有的聚合物都可以堆叠在一起形成多层结构的复合薄膜。每一层的聚合物必须相互“黏合”以避免分层，同时每一层必须不相容[94]。Bironeau 等人指出，所选择的聚合物需要满足流变性匹配的要求；例如，黏度比在 0.6~0.8 之间，弹性比在 0.2~0.5 之间，以确保薄膜的机械质量[95]。Pei 等人以聚偏氟乙烯为基体，以聚甲基丙烯酸甲酯(polymethacrylates，PMMA)作为有机纳米中间层，制备了一种全有机双层电介质薄膜[96]。实验结果表明，不在基体中引入无机相，而是使用有机纳米聚甲基丙烯酸甲酯夹层来修饰电极-介质界面的表面缺陷并提高复合材料薄膜的杨氏模量，通过调整电极-介质界面，在不牺牲充放电效率的前提下，显著提高了击穿强度(767.05 MV/m)、放电能量密度(19.08 J/cm^3)和效率(>90%)，获得了具有较高击穿强度和能量密度的全有机双层复合薄膜。在双层复合材料中，这种结构设计可以抑制相邻层界面的界面极化引起的损耗，有利于获得充放电效率高、损耗低的复合材料薄膜。Sun 等人制备了由 PEI 层和 $BaTiO_3$/P(VDF-HFP)复合层组成的双层复合材料薄膜[97]。结果表明，在双层复合材料中，纯 PEI 层保证了高效率、高击穿强度和低损耗，而 $BaTiO_3$/P(VDF-HFP)复合层提供了高能量密度。2 层膜的协同作用带来了放电效率和能量密度的同时提高。这种双层复合材料优异的介电性能极大地促进了其在先进储能器件中的实际应用。Zhao 等人以含丙烯基侧链的聚芳醚砜(polyaryl ether sulfone，PES)作为聚合物基体，分别以填充纳米 BN 和 BCB 改性的纳米 $BaTiO_3$ 作为低介电常数层和高介电常数层，通过双化学交联网络结构构建了介电过渡层，有效提高了多层聚合物薄膜的能量密度和充放电效率[98]。在 150 ℃、500 MV/m 电场强度条件下，多层电介质的能量密度达 4.64 J/cm^3，充放电效率可达 84%。Zhang 等人报道了一种由 PI 和氮化硼纳米片(boron nitride nanoplates，BNNS)组成的高温电容器电介质薄膜[99]。通过设计 PI 和 BNNS 的交变多层结构，有效阻碍材料内部自由电子迁移，降低了纳米复合材料的电导损失。在 150 ℃时，含 4 层 BNNS 层的纳米复合材料的放电能量密度为 3.98 J/cm^3，相比于 PI 有 530%的提高，效率>90%。Xiong 等人将 Parylene 聚合物作为涂层引入 BOPP 薄膜表面，制造了一系列全有机多层聚合物电介质薄膜[100]。一方面，Parylene 聚合物具有远高于 BOPP 薄膜的熔融温度，能够明显改善 BOPP 薄膜的热稳定性；另一

方面，具有深陷阱的 Parylene 聚合物在高温高电场下能够有效捕获载流子，显著降低漏电流，改善了 BOPP 薄膜在高温下的击穿强度和储能性能。例如，表面沉积 Parylene F 的 BOPP 薄膜表现出最为优异的高温储能性，特别是双面沉积 Parylene F 的 BOPP 薄膜(BOPP-F)。在 30 ℃和 120 ℃时，BOPP-F 的可释放能量密度分别达到 10.10 J/cm^3 和 5.52 J/cm^3，充放电效率>90%，在相同条件下，BOPP 仅具有 4.38 J/cm^3(30 ℃)和 0.13 J/cm^3(120 ℃)的可释放能量密度。本工作所采用的 CVD 工艺具有无损伤、精确的厚度控制、低温和易于放大的保形沉积等优点，为开发高温下高储能、低损耗的聚合物电介质提供了一种简单而有效的方法。Cheng 等人新设计的多层纳米复合材料的放电能量密度显著提高，即达到 25.1 J/cm^3，充放电效率高达 93.8%[101]。通过有限元模拟，进一步了解具有超低纳米填料负载的多层复合膜的击穿过程，该工作为开发用于高能量密度电容器的可扩展层状聚合物复合电介质开辟了新途径。

在所有的结构设计中，三明治结构为探索在聚合物纳米复合电介质材料中同时获得更高击穿强度和更高介电常数的可能性提供了一种新方法[102]。具有低纳米填料浓度或不填充的绝缘层提供较高的击穿强度，而具有高纳米填料含量的极化层向所得到的复合材料提供高介电常数。此外，对于三明治结构，由于绝缘层和极化层之间的介电常数差异，导致电场重新分布，从而提高了击穿强度，进而防止了薄膜的整体击穿。聚偏氟乙烯系列聚合物具有较高的介电常数，但较高的介电损耗限制了其电介质储能的应用。Mohsin Ali Marwat 等人制备了表面修饰的 Ag@BNN/PEI 为中间层，而原始 P(VDF-HFP)为外层的夹层结构[103]。如图 9 所示，P(VDF-HFP)层提高了介电常数，PEI 降低了介电损耗，非均相三明治结构和 Ag@BNN 纳米填料提高了介电常数和击穿强度。Niu 等人设计了一种由 PI 和 PEI 组成的全有机聚合物三明治结构薄膜[104]。由于 PEI 溶液对 PI 表面的溶胀作用，在夹层中 PEI 和 PI 层之间建立了清晰完整的界面，分子堆积结构发生梯度变化，导致界面深陷阱密度增加，空间电荷积累。实验证明，其可以有效抑制高场电导，提高储能密度。Wu 等人将 P(VDF-HFP)共聚物作为高介电层，夹在 2 层低介电 PEI 和 PEI/$BaTiO_3$ 之间，构建了介电响应可调的复合薄膜[105]。随着 PEI 层厚度的增加，低介电层/高介电层/低介电层三明治结构表现出可调的介电常数和较低的介电损耗。与厚低介电层相比，具有较薄的低介电层的三层膜具有更高的介电常数，从而具有更高的储能密度。而低介电层越厚，充放电效率越高，介电损耗越低。采用较厚的



(a) 多层结构P(VDF-HFP)-Ag@BNN/PEI-P(VDF-HFP)纳米复合材料的相对介电常数

(b) 多层结构P(VDF-HFP)-Ag@BNN/PEI-P(VDF-HFP)纳米复合材料的介电损耗因子

(c) 不同异质多层结构纳米复合材料的威布尔击穿强度分布

图 9 多层结构 P(VDF-HFP)-Ag@BNN/PEI-P(VDF-HFP)纳米复合材料的介电击穿性能

Fig.9 Dielectric breakdown properties of multilayer P(VDF-HFP)-Ag@BNN/PEI-P(VDF-HFP) nanocomposites

PEI/$BaTiO_3$ 复合材料作为低介电层可以获得较高的介电常数，通过三层结构可以将能量密度提高 1 倍以上。通过充分探索线性和非线性介电层的协同效应，有望开发出介电性能得到进一步改善的层状结构复合材料。

多层结构的聚合物基电介质复合薄膜主要用于实验室的小规模制造，在实现大规模工程应用时面临较大挑战。这些挑战主要源于以下几个方面：首先，多层结构的复合薄膜需要高度精确的层间厚度控制与界面处理，导致制备工艺复杂，进而影响生产效率并显著增加制造成本；其次，界面可能导致电场集中效应，尤其在层间电介质常数不匹配的情况下，局部电场强度的增加会提升击穿风险，影响薄膜的电介质强度和可靠性；此外，加工工艺的可重复性和稳定性在大规模生产中较难保证，性能波动和废品率的增加会进一步推高制造成本。在高电场条件下，多层复合薄膜容易产生较大的热量累积，若未配备有效散热措施，可能会影响材料的介电性能和长期稳定性，限制其在高强度工作环境中的应用。随着层数增加，薄膜厚度也相应增加，尽管理论上可提高击穿场强，但过厚的结构在高频条件下可能导致介电损耗增加和响应速度减慢。同时，层数的增加可能降低薄膜的机械柔性，限制其在需要柔性电介质场合中的使用，进而影响整体的机械可靠性。

6 总结和展望

在电容器设备制造领域，提升聚合物基电介质复合材料的储能密度仍然是当前的关键挑战之一。通过本文对聚合物纳米复合电介质材料调控策略的系统综述可以看出，虽然低含量填料填充、核壳结构填料改性、多层结构等策略在提升介电常数和击穿强度方面取得了一定进展，但在大规模生产和实际应用中依然面临诸多瓶颈。尤其是填料与聚合物基体之间界面问题、加工工艺的可重复性以及高电场条件下的热管理问题，均限制了材料的广泛应用。展望未来，聚合物基电介质复合材料的研究应聚焦于以下几个方向：

1）进一步优化材料的界面设计，借助先进的材料计算和表征手段，从分子尺度上调控界面结构，以改善材料的电场分布和介电性能。

2）开发能够在高温、高场条件下保持稳定性能的材料体系，并探讨如何有效抑制热激发载流子引起的漏电流，从而提升材料的整体储能效率。

3）如何在提升材料储能性能的同时简化工艺流程、降低生产成本，依然是推动该领域技术从实验室走向大规模应用的关键问题。

通过在这些方面的持续探索与创新，有望进一步突破聚合物基电介质材料在储能领域的技术瓶颈，实现其在高能量密度电容器设备中的广泛应用。

参考文献 References

[1] WANG H L, LIANG X T, WANG J T, et al. Multifunctional inorganic nanomaterials for energy applications[J]. Nanoscale, 2020, 12(1): 14-42.

[2] AMIN K, ASHRAF N, MAO L J, et al. Conjugated microporous polymers for energy storage: recent progress and challenges[J]. Nano Energy, 2021, 85: 105958.

[3] WU H H, ZHUO F P, QIAO H M, et al. Polymer-/ceramic-based dielectric composites for energy storage and conversion[J]. Energy & Environmental Materials, 2022, 5(2): 486-514.

[4] LI J L, LIU X X, FENG Y, et al. Recent progress in polymer/two-dimensional nanosheets composites with novel performances[J]. Progress in Polymer Science, 2022, 126: 101505.

[5] CHAN K Y, JIA B H, LIN H, et al. A critical review on multifunctional composites as structural capacitors for energy storage[J]. Composite Structures, 2018, 188: 126-142.

[6] 王 娇，刘少辉，周 梦，等. 钛酸锶纳米纤维表面羟基化处理对聚偏氟乙烯复合材料介电性能和储能性能的影响[J]. 物理学报，2020，69(21)：218101.
WANG Jiao, LIU Shaohui, ZHOU Meng, et al. Effects of suface hydroxylated strontium titanate nanofibers on dielectric and energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(21): 218101.

[7] TAN D Q. Review of polymer-based nanodielectric exploration and film scale-up for advanced capacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(18): 1808567.

[8] 沈忠慧，江彦达，李宝文，等. 高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展[J]. 物理学报，2020，69(21)：217706.
SHEN Zhonghui, JIANG Yanda, LI Baowen, et al. Reseach progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(21): 217706.

[9] 董久锋，邓星磊，牛玉娟，等. 面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展[J]. 物理学报，2020，69(21)：217701.
DONG Jiufeng, DENG Xinglei, NIU Yujuan, et al. Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(21): 217701.

[10] 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.

[11] CHEN H X, PAN Z B, WANG W L, et al. Ultrahigh discharge efficiency and improved energy density in polymer-based nanocomposite for high-temperature capacitors application[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 142: 106266.

[12] 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.

[13] 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.

[14] WU X D, CHEN X, ZHANG Q M, et al. Advanced dielectric polymers for energy storage[J]. Energy Storage Materials, 2022, 44: 29-47.

[15] FENG Q K, ZHONG S L, PEI J Y, et al. Recent progress and future

prospects on all-organic polymer dielectrics for energy storage capacitors[J]. Chemical Reviews, 2022, 122(3): 3820-3878.

[16] 程 璐，刘宏博，刘 标，等. 三元复合聚丙烯电介质材料性能调控研究进展[J]. 高电压技术，2024，50(6)：2332-2343.
CHENG Lu, LIU Hongbo, LIU Biao, et al. Recent research improvements in ternary polypropylene dielectric materials[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2332-2343.

[17] 邢照亮，杜潇丹，杜伯学，等. 微观结构及拉伸倍率对电容器聚丙烯薄膜介电性能的影响[J]. 高电压技术，2024，50(6)：2344-2353.
XING Zhaoliang, DU Xiaodan, DU Boxue, et al. Effect of micro-structure and stretching ratio on dielectric properties of polypropylene films for capacitors[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2344-2353.

[18] 查俊伟，赵文帅，黄文杰，等. 多层结构聚合物基复合电介质材料储能特性研究进展[J]. 高电压技术，2024，50(6)：2297-2308.
ZHA Junwei, ZHAO Wenshuai, HUANG Wenjie, et al. Research progress in dielectric energy storage of polymer-based composite materials with multilayer structure[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2297-2308.

[19] ZHOU W Y, ZHANG F, YUAN M X, et al. Improved dielectric properties and thermal conductivity of PVDF composites filled with core-shell structured Cu@CuO particles[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(20): 18350-18361.

[20] CHEN S Y, CHENG Y H, XIE Q, et al. Enhanced breakdown strength of aligned-sodium-titanate-nanowire/epoxy nanocomposites and their anisotropic dielectric properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 120: 84-94.

[21] WEI J J, ZHU L. Intrinsic polymer dielectrics for high energy density and low loss electric energy storage[J]. Progress in Polymer Science, 2020, 106: 101254.

[22] LI B, XIDAS P I, MANIAS E. High breakdown strength polymer nanocomposites based on the synergy of nanofiller orientation and crystal orientation for insulation and dielectric applications[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(7): 3520-3530.

[23] SAXENA P, SHUKLA P. A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(1): 8-26.

[24] LI X Y, XIE Y C, XIONG J, et al. Superior high-temperature capacitive performance of polyaryl ether ketone copolymer composites enabled by interfacial engineered charge traps[J]. Materials Horizons, 2023, 10(12): 5881-5891.

[25] 查俊伟，查磊军，郑明胜. 聚偏氟乙烯基复合材料储能特性优化策略[J]. 物理学报，2023，72(1)：018401.
ZHA Junwei, ZHA Leijun, ZHENG Mingsheng. Optimization strategies for energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites[J]. Acta Physica Sinica, 2023, 72(1): 018401.

[26] YANG Y T, ZHOU W Y, CAO J, et al. Interface insight of Mo@PS/PVDF dielectrics towards meliorative dielectric performances via engineering organic PS as an interlayer[J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30(9).

[27] CAI J X, XIE B, JIANG Y L, et al. Design and preparation of ternary polymer nanocomposites for high energy density film capacitors[J]. Composites Science and Technology, 2024, 245: 110361.

[28] LEWIS T J. Nanometric dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1994, 1(5): 812-825.

[29] ZAKREVSKII V A, SUDAR N T, ZAOPO A, et al. Mechanism of electrical degradation and breakdown of insulating polymers[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(4): 2135-2139.

[30] NELSON J K, HU Y. Nanocomposite dielectrics—properties and implications[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38(2): 213-222.

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

[32] SHEN Y, LIN Y H, NAN C W. Interfacial effect on dielectric properties of polymer nanocomposites filled with core/shell-structured particles[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(14): 2405-2410.

[33] LEWIS T J. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2004, 11(5): 739-753.

[34] TANAKA T, KOZAKO M, FUSE N, et al. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(4): 669-681.

[35] PRATEEK, THAKUR V K, GUPTA R K. Recent progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: synthesis, dielectric properties, and future aspects[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(7): 4260-4317.

[36] RAHIMABADY M, MIRSHEKARLOO M S, YAO K, et al. Dielectric behaviors and high energy storage density of nanocomposites with core-shell $BaTiO_3$@TiO_2 in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(38): 16242.

[37] SHEN Z H, WANG J J, JIANG J Y, et al. Phase-field model of electrothermal breakdown in flexible high-temperature nanocomposites under extreme conditions[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(20): 1800509.

[38] ZHANG X, CHEN W W, WANG J J, et al. Hierarchical interfaces induce high dielectric permittivity in nanocomposites containing TiO_2@$BaTiO_3$ nanofibers[J]. Nanoscale, 2014, 6(12): 6701-6709.

[39] 马 超，闵道敏，李盛涛，等. 聚丙烯/氧化铝纳米电介质的陷阱与直流击穿特性[J]. 物理学报，2017，66(6)：067701.
MA Chao, MIN Daomin, LI Shengtao, et al. Trap distribution and direct current breakdown characteristics in polypropylene/Al_2O_3 nanodielectrics[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(6): 067701.

[40] 宋小凡，闵道敏，高梓巍，等. 聚醚酰亚胺纳米复合电介质中指数分布陷阱电荷跳跃输运对储能性能的影响[J]. 物理学报，2024，73(2)：027301.
SONG Xiaofan, MIN Daomin, GAO Ziwei, et al. Effect exponentially distributed trapped charge jump transport on energy storage performance in polyetherimide nanocomposite dielectric[J]. Acta Physica Sinica, 2024, 73(2): 027301.

[41] TAKADA T, HAYASE Y, TANAKA Y, et al. Space charge trapping in electrical potential well caused by permanent and induced dipoles[C]//Proceedings of 2007 Annual Report-Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Vancouver, Canada: IEEE, 2007: 417-420.

[42] LI S T, XIE D R, LEI Q Q. Understanding insulation failure of nanodielectrics: tailoring carrier energy[J]. High Voltage, 2020, 5(6): 643-649.

[43] LI S T, YIN G L, BAI S N, et al. A new potential barrier model in epoxy resin nanodielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2011, 18(5): 1535-1543.

[44] ZOU C, FOTHERGILL J C, ROWE S W. The effect of water absorption on the dielectric properties of epoxy nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(1): 106-117.

[45] XUE J P, ZHANG T D, ZHANG C H, et al. Excellent energy storage performance for P(VDF-TrFE-CFE) composites by filling core-shell structured inorganic fibers[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(23): 21128-21141.

[46] ZHANG T, CHEN X, ZHANG Q Y, et al. Dielectric enhancement over a broad temperature by nanofiller at ultra-low volume content in poly(ether methyl ether urea)[J]. Applied Physics Letters, 2020, 117(7): 072905.

[47] WANG P J, GUO Y, ZHOU D, et al. High-temperature flexible nanocomposites with ultra-high energy storage density by nanostructured MgO fillers[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(31): 2204155.

[48] LIU S N, LIU C C, BAI Z X, et al. Metal-organic frameworks mediated interface engineering of polymer nanocomposites for enhanced dielectric constant and low dielectric loss[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 36: 102586.

[49] DANG Z M, FAN L Z, SHEN Y, et al. Study on dielectric behavior of a three-phase CF/(PVDF+$BaTiO_3$) composite[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 369(1/2): 95-100.

[50] DANG Z M, SHEN Y, NAN C W. Dielectric behavior of three-phase percolative Ni-$BaTiO_3$/polyvinylidene fluoride composites[J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(25): 4814-4816.

[51] THAKUR Y, ZHANG T, IACOB C, et al. Enhancement of the dielectric response in polymer nanocomposites with low dielectric constant fillers[J]. Nanoscale, 2017, 9(31): 10992-10997.

[52] 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.

[53] DING S J, YU S H, ZHU X D, et al. Enhanced breakdown strength of polymer composites by low filler loading and its mechanisms[J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(15): 153902.

[54] YAN J J, WANG J, ZENG J Y, et al. Modulating the charge trapping characteristics of PEI/BNNPs dilute nanocomposite for improved high-temperature energy storage performance[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(36): 13157-13166.

[55] LIU J L, QU S N, CHEN Z W, et al. Significantly enhanced electrostatic energy storage performances of polyetherimide nanocomposites with ultralow loadings of barium titanate nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2024, 124(23): 232902.

[56] LI L, CHENG J S, CHENG Y Y, et al. Significant improvements in dielectric constant and energy density of ferroelectric polymer nanocomposites enabled by ultralow contents of nanofillers[J]. Advanced Materials, 2021, 33(35): 2102392.

[57] WANG F, CAI J M, YANG C C, et al. Improved capacitive energy storage nanocomposites at high temperature utilizing ultralow loading of bimetallic MOF[J]. Small, 2023, 19(26): 2300510.

[58] RUI G C, BERNHOLC J, ZHANG S H, et al. Dilute nanocomposites: tuning polymer chain local nanostructures to enhance dielectric responses[J]. Advanced Materials, 2024: 2311739.

[59] SUN B Z, HU P H, JI X M, et al. Excellent stability in polyetherimide/SiO_2 nanocomposites with ultrahigh energy density and discharge efficiency at high temperature[J]. Small, 2022, 18(28): 2202421.

[60] LI J L, YIN J H, YANG C, et al. Enhanced dielectric performance and energy storage of PVDF-HFP-based composites induced by surface charged Al_2O_3[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2019, 57(10): 574-583.

[61] BI K, BI M H, HAO Y N, et al. Ultrafine core-shell $BaTiO_3$@SiO_2 structures for nanocomposite capacitors with high energy density[J]. Nano Energy, 2018, 51: 513-523.

[62] ZHOU W Y, KOU Y J, YUAN M X, et al. Polymer composites filled with core@double-shell structured fillers: Effects of multiple shells on dielectric and thermal properties[J]. Composites Science and Technology, 2019, 181: 107686.

[63] XIA W M, ZHOU J H, HU T L, et al. Enhanced magnetoelectric coefficient and interfacial compatibility by constructing a three-phase CFO@BT@PDA/P(VDF-TrFE) core-shell nanocomposite[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 131: 105805.

[64] YUAN Y, LIN J Y, WANG X H, et al. Achieving excellent dielectric and energy storage performance in core-double-shell-structured polyetherimide nanocomposites[J]. Polymers, 2023, 15(14): 3088.

[65] XUE G L, ZHOU X F, SU Y C, et al. Core-shell structure and domain engineering in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based ceramics with enhanced dielectric and energy storage performance[J]. Journal of Materiomics, 2023, 9(5): 855-866.

[66] GAO L, ZHANG J Q, CHEN Z J, et al. Enhancing energy storage property of polymer nanocomposites by rationally regulating shell thickness of core-shell structured nanoparticles[J]. Polymer Composites, 2023, 44(6): 3567-3579.

[67] TU C C, ZHANG F, ZHENG J, et al. Interfacial insight into elevated dielectric properties in graphite nanosheets reinforced PVDF composites via engineering TiO_2 shell as an interlayer[J]. Journal of Polymer Research, 2024, 31(2): 31.

[68] EKSIK O, BARTOLUCCI S F, GUPTA T, et al. A novel approach to enhance the thermal conductivity of epoxy nanocomposites using graphene core–shell additives[J]. Carbon, 2016, 101: 239-244.

[69] GAO L, GAO Z W, XIAO Q Q, et al. Influence of copper calcium titanate nanoparticles designed with hierarchical interface structure on dielectric polarization and strength of polyvinylidene fluoride nanocomposites[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 184: 107877.

[70] LUO H, CHEN C, ZHOU K C, et al. Enhancement of dielectric properties and energy storage density in poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) by relaxor ferroelectric ceramics[J]. RSC Advances, 2015, 5(84): 68515-68522.

[71] LIN J, HU L, FENG M N. Poly(arylene ether nitrile) composites modulated via core@double-shell structured barium titanate for high-temperature dielectric applications[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 686: 133377.

[72] WANG S W, YU Z Y, WANG L L, et al. A core-shell structured barium titanate nanoparticles for the enhanced piezoelectric performance of wearable nanogenerator[J]. Applied Energy, 2023, 351: 121835.

[73] ZHANG W R, WU G H, ZENG H L, et al. The preparation, structural design, and application of electroactive poly(vinylidene fluoride)-based materials for wearable sensors and human energy harvesters[J]. Polymers, 2023, 15(13): 2766.

[74] ZUO X X, CHANG K, ZHAO J, et al. Bubble-template-assisted synthesis of hollow fullerene-like MoS_2 nanocages as a lithium ion battery anode material[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(1): 51-58.

[75] ZHANG D, WU Z, ZHOU X F, et al. High energy density in P(VDF-HFP) nanocomposite with paraffin engineered $BaTiO_3$ nanoparticles[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2017, 260: 228-235.

[76] 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.

[77] XIE Y C, JIANG W R, FU T, et al. Achieving high energy density and low loss in PVDF/BST nanodielectrics with enhanced structural homogeneity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(34): 29038-29047.

[78] CAO X W, ZHAO W J, GONG X J, et al. Mussel-inspired polydopamine functionalized silicon carbide whisker for PVDF composites with enhanced dielectric performance[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 148: 106486.

[79] CHEN X L, ZHOU W Y, WANG F, et al. Meliorative dielectric properties in core@double-shell structured Al@Al_2O_3@PDA/PVDF nanocomposites via decoupling the intra-particle polarization and inter-particle polarization[J]. Materials Today Energy, 2024, 41: 101543.

[80] REN L L, LI H, XIE Z L, et al. High-temperature high-energy-density dielectric polymer nanocomposites utilizing inorganic core-shell nanostructured nanofillers[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(28): 2101297.

[81] XIE F, BAO J J, ZHUO L H, et al. Toward high-performance nanofibrillated cellulose/aramid fibrid paper-based composites via polyethyleneimine-assisted decoration of silica nanoparticle onto aramid fibrid[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 245: 116610.

[82] CHEN J W, YE D G, WU X W, et al. Large enhancement of discharge energy density of polymer nanocomposites filled with one-dimension core-shell structured $NaNbO_3$@SiO_2 nanowires[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 133: 105832.

[83] FENG Y, ZHOU Y H, ZHANG T D, et al. Ultrahigh discharge efficiency and excellent energy density in oriented core-shell nanofiber-polyetherimide composites[J]. Energy Storage Materials, 2020, 25: 180-192.
[84] ZHA J W, ZHENG M S, FAN B H, et al. Polymer-based dielectrics with high permittivity for electric energy storage: A review[J]. Nano Energy, 2021, 89: 106438.
[85] ZHOU W Y, CAO G Z, YUAN M X, et al. Core-shell engineering of conductive fillers toward enhanced dielectric properties: a universal polarization mechanism in polymer conductor composites[J]. Advanced Materials, 2023, 35(2): 2207829.
[86] ZUO P Y, JIANG J H, WANG R Q, et al. Poly(ether imide) nanocomposites with $BaTiO_3$@TiO_2@SiO_2 or $BaTiO_3$@SiO_2@TiO_2 fillers improve energy storage capacity and dielectric thermal stability[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6(19): 18381-18393.
[87] SUN X D, ZHENG Y T, LIU K X, et al. Gradient core-shell structure enabling high energy storage performances in PVDF-based copolymers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(14): 8216-8225.
[88] CHEN H X, PAN Z B, CHENG Y, et al. Ultrahigh charge-discharge efficiency and high energy density of a high-temperature stable sandwich-structured polymer[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(3): 1579-1587.
[89] 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.
[90] AZIZI A, GADINSKI M R, LI Q, et al. High-performance polymers sandwiched with chemical vapor deposited hexagonal boron nitrides as scalable high-temperature dielectric materials[J]. Advanced Materials, 2017, 29(35): 1701864.
[91] CHENG S, ZHOU Y, HU J, et al. Polyimide films coated by magnetron sputtered boron nitride for high-temperature capacitor dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(2): 498-503.
[92] ZHANG T D, YANG L Y, RUAN J Y, et al. Improved high-temperature energy storage performance of pei dielectric films by introducing an sio_2 insulating layer[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(12): 2100514.
[93] 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.
[94] 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.
[95] BIRONEAU A, SALEZ T, MIQUELARD-GARNIER G, et al. Existence of a critical layer thickness in PS/PMMA nanolayered films[J]. Macromolecules, 2017, 50(10): 4064-4073.
[96] PEI J Y, ZHONG S L, ZHAO Y, et al. All-organic dielectric polymer films exhibiting superior electric breakdown strength and discharged energy density by adjusting the electrode-dielectric interface with an organic nano-interlayer[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(10): 5513-5522.
[97] 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.
[98] ZHAO D Y, CAI Q N, ZHU X B, et al. Multilayer dielectric nanocomposites with cross-linked dielectric transition interlayers for high-temperature applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(37): 42531-42540.
[99] 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.
[100] XIONG J, FAN X, LONG D J, et al. Significant improvement in high-temperature energy storage performance of polymer dielectrics *via* constructing a surface polymer carrier trap layer[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(46): 24611-24619.
[101] 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(412): 5881-5890.
[102] 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.
[103] MARWAT M A, YASAR M, MA W G, et al. Significant energy density of discharge and charge-discharge efficiency in Ag@BNN nanofillers-modified heterogeneous sandwich structure nanocomposites[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(7): 6591-6601.
[104] NIU Y J, DONG J F, HE Y F, et al. Significantly enhancing the discharge efficiency of sandwich-structured polymer dielectrics at elevated temperature by building carrier blocking interface[J]. Nano Energy, 2022, 97: 107215.
[105] WU X D, IVRY Y, ZHENG J N, et al. Dielectric loss reduction and validation of P(VDF-HFP) films via sandwiching film fabrication for capacitive energy storage[J]. Materials Today Energy, 2023, 31: 101209.



尹训茜(通信作者)
1985—，男，博士，副教授，硕导
主要从事聚合物基电介质材料方面的研究工作
E-mail: xqyincn@163.com

YIN Xunqian
Ph.D.
Associate professor
Corresponding author



倪金哲
1999—，男，硕士生
主要研究方向为聚醚酰亚胺基电介质材料的制备与性能研究
E-mail: nijinzhe1999@163.com

NI Jinzhe

收稿日期 2024-08-26 修回日期 2025-01-26 编辑 程子丰