第 51 卷 第 5 期：2210-2218 高电压技术 Vol.51, No.5: 2210-2218
2025 年 5 月 31 日 High Voltage Engineering May 31, 2025
**DOI**: 10.13336/j.1003-6520.hve.20250180

# 高储能薄膜电容器用介质材料研发的挑战与思考

党智敏[1,2]，杨旻昊[3]
（1. 清华大学电机工程与应用电子技术系新型电力系统运行与控制全国重点实验室，北京 100084；
2. 中原电气实验室，许昌 461002；3. 华北电力大学国家储能技术产教融合创新平台，北京 102206）

**摘　要**：薄膜电容器在输变电系统及电动汽车、脉冲电源系统等高科技领域有重要用途，当前受限以双轴拉伸聚丙烯薄膜为介质材料的性能影响，致使电容器存在储能密度低、耐温程度差、充放电循环次数少和寿命低等缺陷，严重影响了金属化干式薄膜电容器性能的进一步提升，无法满足诸多领域对高储能金属化干式薄膜电容器的需求。目前存在的核心问题包括：储能电容器用介质材料综合性能改善较为有限，且实验室研究的高储能聚合物介质材料难以工业化生产，导致无法验证金属化干式薄膜电容器的综合性能。因此，该文提出了在研究思路和研究方法上几个值得探讨的问题，包括材料制备方面的材料复合技术、化学改造材料和涂层改性问题思考以及介质薄膜储能性能强化和高储能电容器设计制造问题思考，以期引起该领域研究人员广泛重视，促进我国高储能薄膜电容器用新型介质材料的研制。

**关键词**：介质材料；高储能；薄膜电容器；关键问题；挑战

## Challenges and Reflection on Dielectric Materials for High-energy-density Film Capacitor Application

DANG Zhimin[1,2], YANG Minhao[3]
(1. State Key Laboratory of Power System Operation and Control, Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Zhongyuan Electric Laboratory, Xuchang 461002, China; 3. National Innovation Platform for Industry-Education Integration of Energy Storage Technology, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

**Abstract**: Film capacitors are important in high-tech fields such as power transmission and transformation systems, electric vehicles, and pulse power systems. Currently, the performance of capacitors is limited by the biaxially oriented polypropylene film, which leads to low energy storage density, poor temperature resistance, few charge and discharge cycles, and short lifespan of capacitors. This seriously affects the further improvement of the performance of metallized film capacitors and cannot meet the demands of high-energy-density metallized film capacitors in many fields. However, the key issues, including limited improvement in the comprehensive performance of dielectric materials for high-energy-density capacitors, and the difficulty in the industrial production of high-energy-density dielectric polymer materials from the small-sized samples produced in a laboratory, make it difficult to verify the comprehensive performance of metalized film capacitors. Therefore, several important perspectives and advice, including materials composite technology, materials chemical modification, and coating layers modification as well as the energy storage performance enhancement of dielectric films and high-energy-density capacitors design, are proposed in this article to guide the future research direction and promote the development of advanced dielectric materials for high-energy-density film capacitor application in China.

**Key words**: dielectric material; high energy storage; film capacitor; key issues; challenges

## 0　引言

薄膜电容器主要包括箔式电容器和金属化电容器，在输变电工程和脉冲电源等领域有重要应用[1-3]。金属化干式薄膜电容器由于其显著优异的综合性能，近年来受到工程界和学术界的普遍关注[4-6]。基于电介质材料的薄膜电容器具有极高的功率密度，能够实现电能的快充快放，主要是基于介质材料电极化与去极化的物理充放电过程。相较于锂离子电池储能系统而言，薄膜电容器储能属于二级储能系统。但目前由于薄膜电容器储能密度难以提升，导致相关装备和器件体大笨重；同时受限于

**基金资助项目**：国家重点研发计划(2021YFB2401502)。
Project supported by National Key R&D Program of China (2021YFB2401502).

聚合物介质薄膜耐温特性影响，高温极端应用工况下电容器组件需配合外部被动冷却系统，不仅增加了系统成本，还严重制约着致密储能器件和装备的发展。因此，提高金属化薄膜电容器的储能密度和耐温特性具有重要工程价值。

金属化薄膜电容器的储能和耐温特性本质上由其聚合物介质薄膜材料的介电、绝缘和耐温特性决定(见表 1[1-4])。聚合物电介质的最大储能密度主要由介电常数($\varepsilon_r$)和击穿强度($E_b$)决定，电介质的高极化特性(高$\varepsilon_r$)和高绝缘强度(高 $E_b$)均有助于介质薄膜储能密度的提高。而聚合物电介质的耐热特性则由玻璃化温度($T_g$)决定，电介质的高玻璃化转变温度有助于介质薄膜耐热特性的提升[7-8]。当前金属化薄膜电容器用主要介质薄膜为双轴拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene，BOPP)薄膜。BOPP 薄膜具有较高的击穿强度、较低的介电损耗和良好的加工成膜特性，是目前商用化程度最高、应用最广泛的介质薄膜。虽然 BOPP 薄膜具有较高击穿强度(600 MV/m 以上)，但受限于聚丙烯树脂较低的相对介电常数(约 2.2)，BOPP 薄膜最大储能密度仅为 1~2 J/cm$^3$。同时在高温和强电场作用下，BOPP 薄膜的漏导损耗突增显著，造成薄膜放电能量密度和充放电效率的骤降。基于此，BOPP 薄膜的最高使用温度仅为 105 ℃[9-11]。因此，采用具有高玻璃化转变温度($T_g$)的耐高温聚合物介质可有望改善薄膜的高温储能性能。当工作温度低于 $T_g$ 时，聚合物的大分子链段处于冻结状态。链段活动的受限不仅可以保证薄膜的尺寸稳定性，更有助于降低载流子的浓度和运动能力，进而抑制载流子的传输和漏导电流的突增。主链具有芳环结构的聚酰亚胺(polyimide，PI)、聚醚酰亚胺(polyetherimide，PEI)和聚醚醚酮(polyetheretherketone，PEEK)等聚合物均是常见的商用耐高温聚合物，其玻璃化转变温度可达 150 ℃以上。然而，当工作场强超过 200 MV/m 时，即使工作温度远低于 $T_g$，其漏导损耗仍会突增，进而引起薄膜的绝缘强度和高温储能性能的急剧衰减。因此，改善聚合物电介质材料的储能和耐热特性具有重要科学意义和工程价值。

近年来国内外学者围绕提升聚合物电介质的储能和耐热性能，基于材料复合技术、化学改造和涂层技术等手段深入开展了大量研究，不仅实现了实验室小尺寸样品电/热性能的显著提升，还揭示了电介质材料结构优化与性能提升的内在关联构效机制。但目前存在以下核心问题：储能电容器用介质材料综合性能改善较为有限，且实验室研制的高储能聚合物介质材料难以大尺寸和批量化成膜，导致无法验证金属化干式薄膜电容器的综合性能。如图 1 所示，面对该领域的诸多挑战，必须针对当前该领域科学研究与工程验证存在的关键问题进行思考，提出解决问题的有效策略。本文提出了在研究思路和研究方法上几个值得探讨的问题，以期引起该领域研究人员广泛重视，促进我国高储能薄膜电容器用介质材料的研制。

表 1 常用聚合物电介质薄膜的主要电学和热特性[1-4]

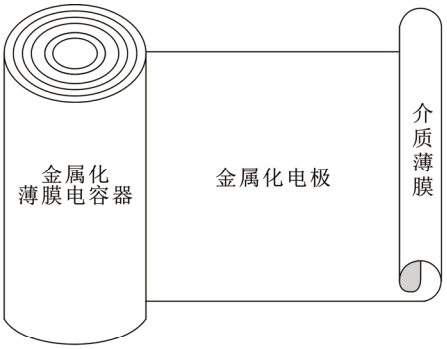
Table 1 Main electrical and thermal properties of common polymer dielectric films[1-4]

| 聚合物 | 相对介电常数 | 介电损耗/% | 击穿强度/(MV·m$^{-1}$) | 玻璃化温度/℃ |
|---|---|---|---|---|
| BOPP | 2.2@RT | 0.01@RT | 700@RT | <0 |
| PET | 3.0@RT | 0.2@RT | 600@RT | 70~80 |
| PEEK | 3.7@150 ℃ | 1.0@150 ℃ | 285@140 ℃ | 150 |
| PI@Kapton | 3.3@RT | 0.1@RT | 300@150 ℃ | 360 |
| PEI@Ultem | 3.2@150 ℃ | 0.2@150 ℃ | 460@150 ℃ | 217 |

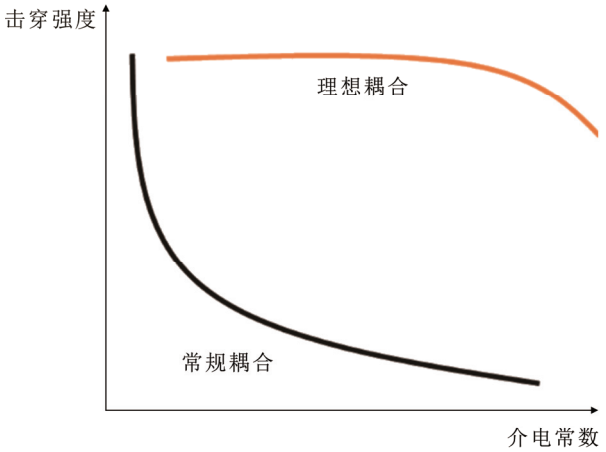
注：RT 表示室温；介电常数和介电损耗为 $10^3$ Hz 下数据。

## 1 材料复合技术的思考

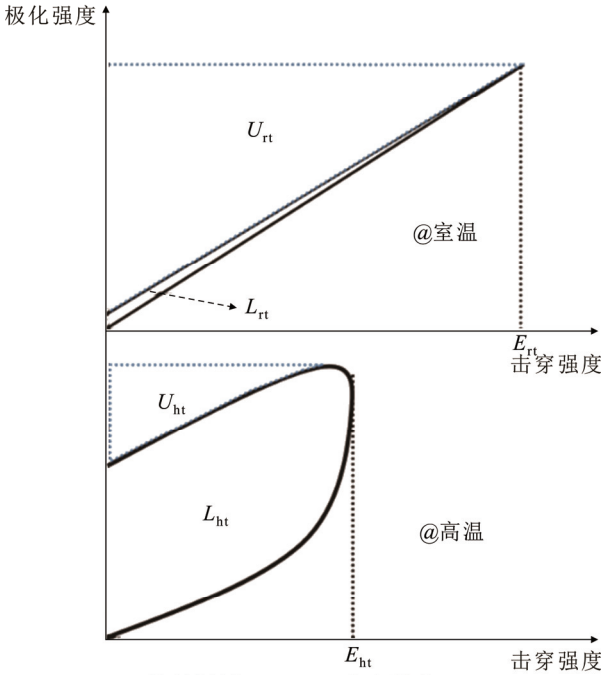
复合技术作为经典的材料设计手段，既能在较低成本下保持聚合物基体优异的机械和电气绝缘性能，又能充分利用填充组分丰富的形貌结构可调性和优异的电/热性能，从而有望研制出兼具高介电常数、低介电损耗和高绝缘强度的聚合物复合电介质材料。如图 2(a)所示，根据填充组分类型可分为无机/有机复合和全有机复合体系。对于无机/有机复合体系，钛酸钡($BaTiO_3$)、二氧化钛($TiO_2$)和氧化铝($Al_2O_3$)等无机陶瓷填充组分的高介电常数和高电绝缘特性可赋予聚合物复合介质材料优异的极化和绝缘性能[12-14]。然而对于介电常数提升而言，高介电常数的获得往往需要在聚合物基体中填充大量的无机填料，而过高的填充量会在基体内引入大量的孔洞和缺陷，导致绝缘强度的显著下降和损耗的显著上升，并造成机械性能的严重劣化，进而难以通过熔融拉伸或溶液流延成膜方式获取高品质的聚合物复合电介质薄膜。因此，低填充量是保证模型化电容器验证的必要前提，如高填充量下会导致复合介质击穿强度下降(见图 3，其中百分比为质量分数)[12]。虽然无机填料在低填充量下难以有效提高聚合物复合电介质的介电常数，但是对于复合介质材




(a) 电容器解剖示意图




(b) 击穿强度与介电常数耦合思路图



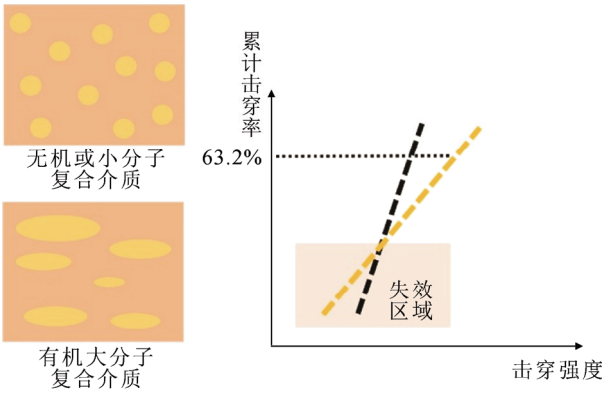

能量损耗: $L_{rt}<L_{ht}$ 击穿强度: $E_{rt}>E_{ht}$

放电能量密度: $U_{rt}>U_{ht}$

(c) 聚合物电介质在室温和高温下电滞回线示意图

图 1 聚合物电介质材料设计难点

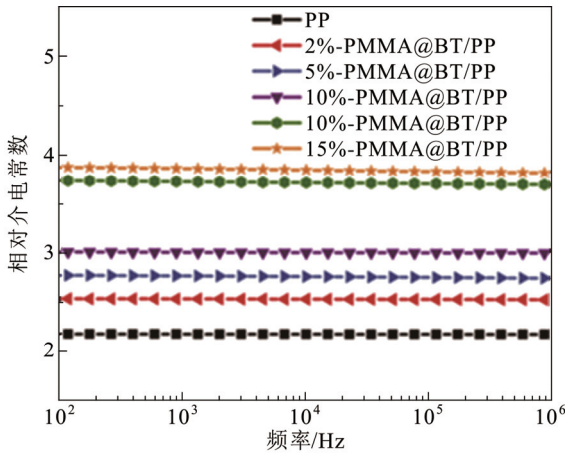
Fig.1 Difficulties in designing dielectric polymer materials



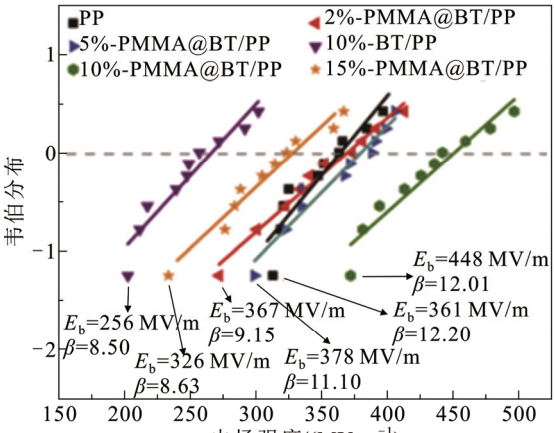

(a) 聚合物电介质材料复合技术 (b) 聚合物复合电介质绝缘性能过早失效问题

图 2 聚合物复合电介质制备及相应问题示意图

Fig.2 Schematic diagram of the preparation of dielectric composites and corresponding issue




(a) 钛酸钡/聚丙烯复合电介质填料填充量与相对介电常数关联图




(b) 钛酸钡/聚丙烯复合电介质填料填充量与击穿强度关联图

图 3 钛酸钡/聚丙烯复合电介质填料填充量与相对介电常数、击穿强度关联关系[12]

Fig.3 Correlation relationship between fillers content and relative dielectric constant, breakdown strength in $BaTiO_3$/PP composites dielectrics[12]

料绝缘强度的提升具有显著作用，这是由于无机填料的引入可在复合介质内构筑大量深陷阱，约束强

电场或高温下载流子在复合介质材料内的迁移，进而抑制薄膜的漏导损耗、提升绝缘强度，实现复合介质材料储能性能的改善。尤其需要关注无机填料形貌和填料/基体间相容性的影响，与具有 0 维和 1 维形貌的填料相比，2 维结构的无机纳米片不仅可以提供深陷阱，还可作为电树阻挡层，抑制电树沿薄膜厚度方向的发展，进一步提升复合介质材料的绝缘强度[15]。值得注意的是，2 维形貌结构无机填料的可控合成或高效剥离仍需进一步发展。而填料/基体间相容性的优化也极为重要，无机填料表面的有机修饰有助于改善其与基体间的相容性，进而减弱无机填料在基体内由于表面能而引起的团聚现象，从而改善复合介质材料的均一性并提升其绝缘强度。

对于全有机复合体系，有机半导体小分子和异相聚合物大分子是主要有机填充组分。与无机/有机复合体系相比，由于有机填充组分与基体间较好的相容性，全有机复合体系可避免无机组分高填充下绝缘劣化、低填充下结构非均一和复合介质材料难以高品质成膜的弊端[16-17]。具有高电子亲合能的有机半导体小分子可通过强静电引力作用束缚载流子在聚合物基体内的迁移，进而抑制薄膜的漏导损耗并提升其绝缘强度，改善复合介质材料的储能性能。同时有机半导体小分子侧基官能团的变换可赋予其电子亲合能的可调控性，进而实现对复合介质材料载流子输运行为、绝缘和储能性能的有效调控[18-20]。然而有机半导体小分子多为晶态结构分子，在电容器长期服役下，晶态小分子在聚合物基体内的相分离和迁移行为值得关注。而对于异相聚合物大分子填充组分而言，其不仅可作为结构优化组分修饰基体大分子凝聚态结构缺陷，减少电弱点和降低自由体积比例，进而提升共混物绝缘强度。同时异相聚合物还可作为极化和绝缘性能增强组分，提高复合介质材料介电常数和绝缘强度，进而改善薄膜储能性能。由于异相聚合物和基体组分的结构和力热性能差异，潜在的微相分离现象需要引起重视。对于无机/有机复合和全有机复合体系，虽然复合体系表观绝缘强度得到提升，但绝缘强度离散度容易变大，进而容易导致复合体系过早绝缘失效(图 2(b))。

## 2 化学改造材料的思考

化学改造材料是实现对聚合物电介质材料结构优化和储能性能提升最根本的手段，主要涉及对聚合物分子侧链、主链和凝聚态结构的改造，如图 4 所示。通过大分子结构的修饰和全新设计能够改善高分子多层次结构体系在电场作用下的极化和载流子输运行为。对于聚合物分子侧链改造而言，可在不改变大分子主链结构前提下，在大分子主链引入高偶极矩的羟基、羰基、氰基和磺酰基等侧链官能团，通过提升极化强度来提高聚合物电介质介电常数。同时部分极性基团可作为深陷阱，限制载流子在聚合物体相的迁移，进而抑制漏导损耗和提升绝缘强度[21-22]。此外，在分子结构中引入苯环或空间位阻较高的杂环结构，可有效限制聚合物链段活动能力，进而提升其耐热性能。然而对于聚烯烃聚合物电介质而言，其聚合过程和反应条件使得在大分子主链调控这些高偶极矩侧链官能团的浓度和分布异常困难。对于聚合物电介质主链改造而言，可通过共聚单体的变换赋予聚合物电介质大分子主链结构的多样性。对于氟化聚合物而言，在聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride，PVDF)大分子链中引入特定第 2 或第 3 共聚单体，如三氟乙烯(trifluoroethene，TrFE)、氯三氟乙烯(chlorotrifluoroethylene，CTFE)和六氟丙烯(hexafluoropropylene，HFP)等，能够起到缺陷修饰作用，使 PVDF 共聚物形成纳米畴，降低聚合物剩余极化值，显著改善电极化响应特性，从而降低剩余极化。然而，剩余极化降低的同时也不可避免会地引起最大极化的降低，且铁电型聚合物在实际工业薄膜双轴拉伸中拉伸应力引起非极性α相向极性β相转变，导致极化损耗和剩余极化增加，继而不利于薄膜储能特性的改善。近年来随着高温储能应用需求的增加，具有高玻璃化转变温度的聚酰亚胺(polyimide，PI)和聚醚酰亚胺(polyetherimide，PEI)引起了广泛关注[23-25]。聚酰亚胺是由二酐和二胺单体经聚合和亚胺化而形成的一类具有酰亚胺键结构的热固性耐高温聚合物，其玻璃化温度可高达 300 ℃以上。由于 PI 大分子结构主要由单体组成和排列决定，因而通过选择或合成特定单体，可实现对 PI 大分子链结构的改造。尤其随着材料基因计划和机器学习等技术的发展，单体结构与聚酰亚胺大分子能带结构和绝缘性能的关联机制的“黑匣子”逐渐被打开，可加速和深化对二酐和二胺单体的分子设计，进而优化聚酰亚胺的绝缘和储能性能。具体而言，基于包含数千种二酐和二胺单体及其对应聚合物性能的专用数据库(来源于实验测量和第一性原理计算)，采用随机森林、支

持向量机等机器学习算法，建立从单体分子结构描述符到聚合物性能的定量构效关系模型。描述符包括单体的分子量、偶极矩、HOMO-LUMO 能隙等电子结构特征，以及通过分子动力学模拟获得的分子构象信息。通过特征重要性分析，可以识别出对聚酰亚胺绝缘性能和储能性能影响最为显著的结构因素，从而指导单体分子的理性设计。这种数据驱动的材料设计方法不仅大大加速了新单体的筛选过程，还深化了对结构-性能关系的理解，为优化聚酰亚胺的绝缘和储能性能提供了新的思路[26-27]。与聚酰亚胺相比，聚醚酰亚胺由于分子主链中醚键的引入，增加了大分子链的柔顺性，使得其加工性能显著改善，同时其玻璃化转变温度仍可达 210 ℃以上，这类材料是目前研究热度最高的高温储能电介质。对于聚合物电介质凝聚态结构的改造而言，通过在聚合物电介质中构建分子交联网络，可降低体系中自由体积比例和提高机械强度；同时交联位点可作为深陷阱，限制载流子在聚合物电介质体相的输运，进而抑制漏导损耗，最终实现储能和耐热性能的提升[28]。交联网络既可是物理交联网络也可为化学交联网络，交联网络的引入虽然可以限制大分子链间的滑移，提升介质薄膜高温工况下的热稳定性，但交联网络的构筑也会同时限制链段的活动能力，进而引起体系介电常数的下降，不利于储能性能的进一步提升。因此，交联网络构筑的方式和程度仍需进一步探索，以期实现聚合物电介质极化强度和绝缘强度的同步提升，进而大幅改善介质薄膜储能和耐热性能。

## 3 涂层改性技术的思考

利用上述材料复合技术和化学改造材料手段，所获得的薄膜通常是实验室级小于 A4 纸尺寸的薄膜，然而对于试样电容器的组装和验证至少需要 150 mm 宽和 500 m 长的聚合物薄膜，随着薄膜尺寸的放大，薄膜表面缺陷(针孔、凸起和褶皱等)也将增多，其电击穿强度的离散度将变大，同时所获得的电击穿强度值也将降低。此外，随着高储能在微电子和电力系统领域的迫切需求，超薄电介质薄膜(<5 μm)的制备对于体积储能密度的提升至关重要。然而，薄膜厚度的微小偏差容易在薄膜内部引起巨大的电场畸形，进而导致薄膜在高场下的提前失效。因此，上述策略难以短期与现有电容薄膜工业拉伸和薄膜电容器组装工艺兼容。

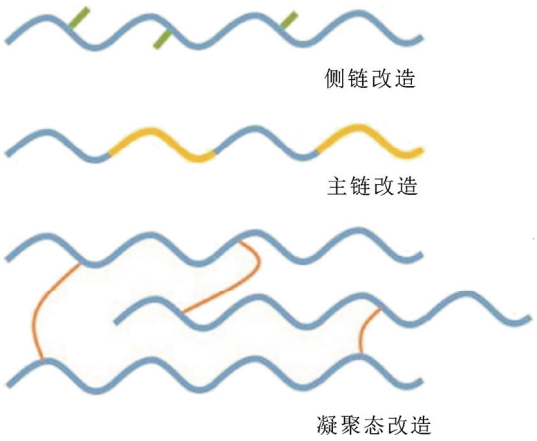



图 4 聚合物电介质分子结构化学改造示意图

Fig.4 Schematic diagram of the chemical modification of polymer dielectrics

与电介质薄膜体相相比，薄膜的表面状态对于其绝缘和储能特性至关重要，尤其当薄膜的厚度降低至 5 μm 以下时。薄膜表面的形貌、物化特性和电极-薄膜电荷输运特性是影响其绝缘和储能特性的 3 大关键因素，其中与介质薄膜绝缘性能强相关的电极-薄膜电荷输运特性极为重要[29]。虽然大多数电介质薄膜具有较高的体电阻率和宽带隙，但在高场和高温服役工况下，薄膜的漏导损耗却异常突出。金属电极作为载流子贡献的主要源头，抑制其向介质薄膜的注入对于薄膜绝缘和储能性能的改善极为重要。电极受限电导机理主导着电极-薄膜电荷输运特性，主要由电极-薄膜接触决定，该理论中最重要的参数是电极-薄膜之间的能垒高度。作为电极受限电导的主要形式，肖特基电导的产生是由于电极中电子通过热激发得到足够的能量，越过电极-薄膜之间的能垒，从薄膜表面注入，进而形成漏导，该漏导在高场和高温下异常突出，其通常可由式(1)、(2)计算得到。

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\left(\varphi_B - \sqrt{qE/\left(4\pi\varepsilon_{r0}\varepsilon_0\right)}\right)}{kT}\right) \tag{1}$$

$$A^* = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} = \frac{120 m^*}{m_0} \tag{2}$$

式中：$J$ 是电流密度；$A^*$是有效理查德森参数；$m_0$ 是自由电子质量；$m^*$是电介质薄膜中的有效电子质量；$T$ 是绝对温度；$q$ 是电子电荷量；$\varphi_B$ 是肖特基注入势垒高度；$E$ 是外加电场；$k$ 是波耳兹曼常数；$h$ 是普朗克常数；$\varepsilon_0$ 是真空介电常数；$\varepsilon_{r0}$ 是光学介电常数。通过式(1)、(2)，结合不同场强和温度下漏

电流密度实验数据，拟合 $\lg(J/T^2)$和 $E^{1/2}$ 的关系，所得线性肖特基曲线的截距即是肖特基注入势垒能量($q\varphi_B$)，较高的肖特基注入势垒有助于薄膜电导损耗的抑制。近些年围绕肖特基注入势垒的提高，基于图 5 所示的涂层改性技术，在电介质薄膜表面引入宽带隙的无机涂层(如氮化硼 BN 纳米片、氧化硅 $SiO_2$ 和氮化硅 $Si_3N_4$)，可显著提高“电极-薄膜”肖特基注入势垒高度，进而抑制介质薄膜在高场和高温下的漏导损耗，实现薄膜绝缘和储能性能的改善[30]。但无机涂层和有机薄膜基体之间具有弱粘结性和较大热膨胀系数差异，容易在后续电容器组装和高温长期服役中产生脱落，给电容器安全运行带来隐患。有机涂层可以修饰基膜表面的结构缺陷(褶皱、凸起和凹陷等)，进而减少电场畸变点，减弱高场下电极电荷的注入。同时，由高绝缘填料填充的有机涂层还可提高电极电荷注入势垒高度，进而减弱电极电荷注入。因此，研制与基膜自相容有机涂层刻不容缓。针对聚合物电介质薄膜的涂层改性技术，不仅可以实现商用聚合物介质薄膜高温高场下绝缘和储能性能的提升，更为重要的是该路线与当前现有金属化薄膜电容器制造工艺兼容，可规避复合介质或新分子结构介质研发的风险，有望加快实验室小尺寸样品向规模化制备大尺寸产品的转化。本文作者团队在 BOPP 薄膜表面高介电涂层改性方面，针对大尺寸薄膜规模化表面改性和模型电容器研制和试验开展了相关研究，结果表明高介电常数涂层可显著提升模型化电容器储能密度，新型电容器的最大储能密度高达 3.2 J/cm$^3$(见表 2)。此外，由于涂层与基膜良好的粘附力，重复充放电结束后，该新型电容器仍具有良好的容量(见表 3)[31-34]。

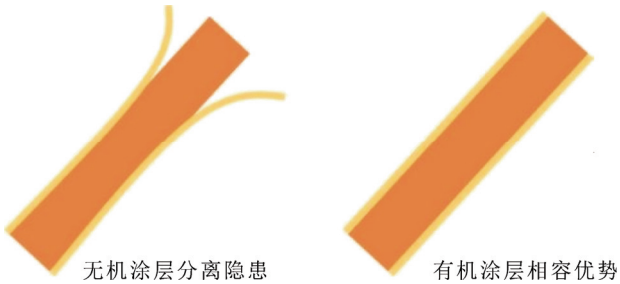



图 5 聚合物电介质涂层技术示意图

Fig.5 Schematic diagram of the surface coating strategies of polymer dielectrics

表 2 新型电容器最大储能密度

Table 2 Maximum energy density of new capacitors

| 样品号 | 电容值/μF | 样品体积/cm$^3$ | 最高电压/kV | 能量密度/(J·cm$^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 13.7 | 34.3 | 3.9 | 3.0 |
| 2 | 13.7 | 34.5 | 4.0 | 3.2 |
| 3 | 13.6 | 34.5 | 3.9 | 3.1 |
| 4 | 13.6 | 34.4 | 4.1 | 3.3 |
| 5 | 13.6 | 34.2 | 4.0 | 3.2 |
| 6 | 13.7 | 34.3 | 3.9 | 3.0 |
| 7 | 13.5 | 34.6 | 3.9 | 2.9 |
| 8 | 13.6 | 34.4 | 4.2 | 3.4 |
| 9 | 13.5 | 34.3 | 4.1 | 3.4 |
| 10 | 13.4 | 34.6 | 4.1 | 3.2 |
| 平均值 | 13.6 | 34.4 | 4.0 | 3.2 |

表 3 新型薄膜电容器循环寿命检测数据

Table 3 Cycle life test data of novel film capacitors

| 充放电次数/次 | 电容量变化率/% | 相对介电损耗变化量/10$^{-4}$ | 残留电压/V | 充放电深度/% |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 2.1 | 99.3 |
| 100 | 0.231 | −0.3 | 2.2 | 99.3 |
| 500 | 0.208 | −0.3 | 2.1 | 99.3 |
| 1 000 | −0.007 | 0.1 | 2.6 | 99.1 |
| 5 000 | 0.108 | −0.3 | 2.1 | 99.3 |
| 10 000 | −0.077 | −0.2 | 2.8 | 99.1 |
| 17 000 | 0.880 | 0.1 | 2.6 | 99.1 |
| 22 000 | −0.316 | 0.2 | 2.1 | 99.3 |
| 27 000 | −0.262 | 0.2 | 2.5 | 99.2 |
| 32 000 | −0.247 | 0.2 | 2.2 | 99.3 |
| 37 000 | −0.239 | 0.2 | 2.9 | 99.0 |
| 42 000 | −0.247 | 0.3 | 2.3 | 99.2 |
| 47 000 | −0.231 | 0.3 | 2.8 | 99.0 |
| 50 000 | −0.247 | 0.3 | 2.6 | 99.1 |

## 4 储能特性强化的思考

聚合物电介质电容储能强化研究近 10 年主要聚焦于介质薄膜载流子输运行为调控和绝缘性能提升，通过提升介质薄膜绝缘强度，实现薄膜最大储能密度和充放电效率的改善(见表 4)。与之相反，关于介质薄膜极化强度的提升却有所忽略。金属化薄膜电容器的工作场强往往低于其击穿强度，当介质薄膜绝缘强度和绝缘裕度满足工况要求后，提升薄膜介电常数显得尤为重要。尤其针对脉冲功率电容器某些特殊使用需求背景，可在适当牺牲其使用寿命前提下，追求其充放电性能的提升。基于此，介质薄膜介电常数的提高对于薄膜充放电性能的强化极为重要。针对介电常数的提高，可通过复合技术或化学改造技术，在聚合物电介质基体内引入高介电常数的填充组分或在聚合物大分子结构中引入极性基团，进而实现极化强度的提高。如表 5 和图 6 所示，相对介电常数 $\varepsilon_r$ 的倍数增长虽对最大储能密度的提升不太明显，但在指定工况场强下却可实现储能密度的倍数增长。

表 4 介质薄膜绝缘强度与最大储能密度关联关系示意表

Table 4 Schematic correlation relationship between the breakdown strength and maximum energy storage density of linear dielectric film

| 类别 | 相对介电常数 | 击穿场强/($kV·mm^{-1}$) | 最大电场储能密度/($J·cm^{-3}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 2.0 | 600 | 3.18 |
| 2 | 2.0 | 650 | 3.73 |
| 3 | 2.0 | 700 | 4.33 |
| 4 | 2.0 | 750 | 4.98 |

表 5 介质薄膜相对介电常数与指定工况下储能密度关联关系示意表

Table 5 Schematic correlation relationship between the relative dielectric constant and energy storage density under the specified operating condition of linear dielectric film

| 类别 | 相对介电常数 | 工作场强/($kV·mm^{-1}$) | 击穿场强/($kV·mm^{-1}$) | 工作电场储能密度/($J·cm^{-3}$) | 最大电场储能密度/($J·cm^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2.0 | 400 | 600 | 1.41 | 3.18 |
| 2 | 4.0 | 400 | (500，600) | 2.82 | <3.18 |
| 3 | 6.0 | 400 | (500，600) | 4.23 | <3.18 |

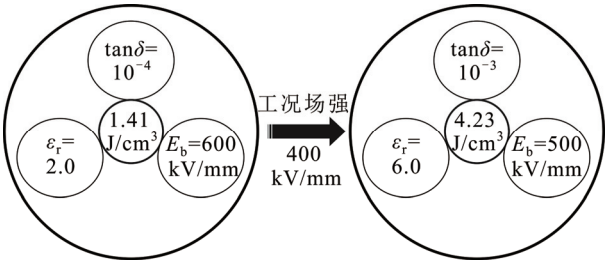



图 6 介质薄膜相对介电常数和储能参数关联关系示意图

Fig.6 Schematic correlation relationship between relative dielectric constant and energy storage parameters of dielectric film

## 5 高储能电容器设计制造的思考

当前所使用的储能薄膜电容器的材料基本都是 BOPP 薄膜，拉膜所使用的 PP 颗粒特性及双向拉伸后的薄膜特性均已明确，这在前期 BOPP 薄膜电容器设计与生产中起到重要作用。目前学术界研究的高储能聚合物电介质材料主要包括改性聚丙烯材料、其他聚合物材料以及相应的聚合物复合介质材料，这些新材料的体特性和表面特性与聚丙烯相比发生了很大变化，必须对此予以高度重视。如何对这类薄膜进行表面金属化电极蒸镀以及如何基于这类薄膜的电-热-力特性来设计和卷绕电容器是未来重要研究课题，只有做好相关研究才能真正验证实验室研发的高储能聚合物电介质材料的工程应用可行性。在电极蒸镀工艺方面，保证金属化电极兼具高方阻和高通流能力、以及其与介质薄膜的高粘结力极其重要。而电容器设计方面的熔丝保护和边缘加厚设计以及卷绕过程中压紧系数选择、热处理和喷金工艺参数的优化，是保证高品质电容器的前提。而目前能拿出来做验证的高储能聚合物电介质材料体系少之又少，期待未来学术界与工业界协作共同发力，为我国高储能薄膜电容器介质材料的发展做出应有贡献。

## 6 结论及建议

1）高储能介质薄膜的基础研究和应用研究应并行推进，基础研究方面应重点关注介质极化和载流子输运行为调控的理论与方法，而应用研究应重点关注高品质介质薄膜批量化制备技术与方法，尤其需关注与当前现有金属化薄膜电容器制造工艺兼容的薄膜改性技术。

2）针对强化聚合物电介质储能和耐热性能的技术研究，应重点考虑材料复合技术中填充或分散组分的负载量以及其与基体的相容性问题，除了关注电/热性能的提升外，还应重点关注运用高分子流变学分析复合介质或共混介质的加工性能，可将其结构和组分信息与其加工性能关联起来；化学改造材料中针对聚合物电介质侧链和主链改造中官能团和单体的筛选原则应重点关注材料基因组和机器学习技术，通过关联官能团或单体数据库(偶极矩、空间位阻、电子亲合能和带隙等)与聚合物电介质关键电/热参数(介电常数、带隙和玻璃化转变温度等)，加速精确实现高储能聚合物电介质分子结构设计的目的；涂层技术中应重点关注与聚合物基膜结构相容和力/热性能匹配的有机涂层研究(极性相似且模量和热膨胀系数匹配)。

3）针对介质薄膜储能性能提升研究，介质极化和绝缘强度的强化同等重要，当前研究过多聚焦于通过绝缘强度强化来提升介质薄膜储能性能，但介质薄膜的工作场强往往远低于其绝缘强度。因此，介质极化强度的强化应引起重视。

4）针对高储能聚合物电介质材料特性，研究与之相适应的合适电极蒸镀工艺参数及其电容器结构设计与卷绕制造是验证高储能聚合物电介质材料能否工程应用的重要步骤。尽管受学科和研究条件等各种限制，但高储能电介质材料验证研究是必须

攻关的重要任务。

## 参考文献 References


[1] CHEN J, ZHOU Y, HUANG X Y, et al. Ladderphane copolymers for high-temperature capacitive energy storage[J]. Nature, 2023, 615(7950): 62-66.

[2] YANG M Z, GUO M F, XU E X, et al. Polymer nanocomposite dielectrics for capacitive energy storage[J]. Nature Nanotechnology, 2024, 19(5): 588-603.

[3] YANG M H, LI Q M, ZHANG X M, et al. Surface engineering of 2D dielectric polymer films for scalable production of high-energy-density films[J]. Progress in Materials Science, 2022, 128: 100968.

[4] 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.

[5] ZHA J W, XIAO M Y, WAN B Q, et al. Polymer dielectrics for high-temperature energy storage: constructing carrier traps[J]. Progress in Materials Science, 2023, 140: 101208.

[6] MENG Z T, ZHANG T D, ZHANG C H, et al. Advances in polymer dielectrics with high energy storage performance by designing electric charge trap structures[J]. Advanced Materials, 2024, 36(52): 2310272.

[7] HU J, ZHANG S F, TANG B T. 2D filler-reinforced polymer nanocomposite dielectrics for high-k dielectric and energy storage applications[J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 260-281.

[8] LI L, ZHOU Y, LIU Y, et al. Perspective on scalable high-energy-density polymer dielectrics with ultralow loadings of inorganic nanofillers[J]. Applied Physics Letters, 2022, 120(5): 050502.

[9] ZHOU Y, LI Q, DANG B, et al. A scalable, high-throughput, and environmentally benign approach to polymer dielectrics exhibiting significantly improved capacitive performance at high temperatures[J]. Advanced Materials, 2018, 30(49): 1805672.

[10] YANG M H, WANG Z P, ZHAO Y L, et al. Unifying and suppressing conduction losses of polymer dielectrics for superior high-temperature capacitive energy storage[J]. Advanced Materials, 2024, 36(52): 2309640.

[11] 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.

[12] LIU B, YANG M H, ZHOU W Y, et al. High energy density and discharge efficiency polypropylene nanocomposites for potential high-power capacitor[J]. Energy Storage Materials, 2020, 27: 443-452.

[13] REN Z L, SHI Z C, TANG Q Y, et al. Core-shell $TiO_2$@Au nanofibers derived from a unique physical coating strategy for excellent capacitive energy storage nanocomposites[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(36): 2401907.

[14] LI J L, LIU X X, FENG Y, et al. Constructing bidirectional-matched interface between polymer and 2D nanosheets for enhancing energy storage performance of the composites[J]. Energy Storage Materials, 2023, 54: 605-614.

[15] YUE D, ZHANG W C, WANG P Z, et al. Constructing asymmetric gradient structures to enhance the energy storage performance of PEI-based composite dielectrics[J]. Materials Horizons, 2024, 11(3): 726-736.

[16] 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

[17] 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.

[18] 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.

[19] ZHANG B, CHEN X M, PAN Z, et al. Superior high-temperature energy density in molecular semiconductor/polymer all-organic composites[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(5): 2210050.

[20] ZHOU Y, ZHU Y J, XU W H, et al. Molecular trap engineering enables superior high-temperature capacitive energy storage performance in all-organic composite at 200 ℃[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(11): 2203961.

[21] YAN J L, WANG H, ZENG J Y, et al. Carboxylated poly (p-phenylene terephthalamide) reinforced polyetherimide for high-temperature dielectric energy storage[J]. Small, 2023, 19(42): 2304310.

[22] XU D, XU W H, SEERY T, et al. Rational design of soluble polyaramid for high-efficiency energy storage dielectric materials at elevated temperatures[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, 305(3): 1900820.

[23] ZHA J W, TIAN Y Y, ZHENG M S, et al. High-temperature energy storage polyimide dielectric materials: polymer multiple-structure design[J]. Materials Today Energy, 2023, 31: 101217.

[24] LIU X J, ZHENG M S, CHEN G 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.

[25] CAO S M, TONG H, WANG S L, et al. Novel polyetherimide dielectrics: molecular design, energy storage property, and self-healing performance[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 44(22): 2300372.

[26] WANG R, ZHU Y J, FU J, et al. Designing tailored combinations of structural units in polymer dielectrics for high-temperature capacitive energy storage[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 2406.

[27] GURNANI R, SHUKLA S, KAMAL D, et al. AI-assisted discovery of high-temperature dielectrics for energy storage[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 6107.

[28] YANG M Z, ZHOU L, LI X, et al. Polyimides physically crosslinked by aromatic molecules exhibit ultrahigh energy density at 200 °C[J]. Advanced Materials, 2023, 35(35): 2302392.

[29] 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.

[30] 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.

[31] 郑明胜，钟少龙，裴家耀，等. 改性聚丙烯薄膜电容器制备工艺和性能研究[J]. 绝缘材料，2022，55(10)：1-5.

ZHENG Mingsheng, ZHONG Shaolong, PEI Jiayao, et al. Research on preparation process and properties of modified polypropylene film capacitors[J]. Insulating Materials, 2022, 55(10): 1-5.

[32] 平江波，冯启琨，郑明胜，等. 表面改性聚丙烯薄膜的制备与介电/储能特性研究[J]. 绝缘材料，2022，55(5)：49-55.
PING Jiangbo, FENG Qikun, ZHENG Mingsheng, et al. Preparation and dielectric/energy storage characteristics of surface modified polypropylene film[J]. Insulating Materials, 2022, 55(5): 49-55.

[33] 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.

[34] 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.



**党智敏**(通信作者)
1969—，男，博士，教授，博导
主要从事先进能源电工材料与器件研究
E-mail: dangzm@tsinghua.edu.cn

DANG Zhimin
Ph.D., Professor
Corresponding author



**杨旻昊**
1990—，男，博士，副教授，硕导
主要从事电工绝缘技术和功能电介质研究
E-mail：minhao.yang@ncepu.edu.cn

YANG Minhao
Ph.D.
Associate professor

收稿日期 2025-02-12 修回日期 2025-04-03 编辑 程子丰