引用格式：赵培琦，王紫璇，江学良，等．聚合物基电介质储能薄膜材料的制备与结构设计研究进展[J]．材料工程，2026，54(7)：149-160.
ZHAO Peiqi，WANG Zixuan，JIANG Xueliang，et al.Research progress in preparation and structural design of polymer-based dielectric energy storage films[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(7)：149-160.

聚合物基电介质储能薄膜材料的制备与结构设计研究进展

赵培琦[1]，王紫璇[1]，江学良[1]，李欣欣[2*]，游　峰[1*]
（1 武汉工程大学 材料科学与工程学院 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室，武汉 430205；
2 江东金具设备有限公司，江苏 南通 226400）

摘要：近年来，随着电力系统、通信、电子工业等行业的发展，电容器作为现代电力设备和电子设施的核心部件被广泛使用。但薄膜电容器因储能密度和耐温性的限制，不能满足未来器件的需求。因此，研发具有高储能密度的介质材料是未来电容器小型轻量化的重要途径。本文从聚合物基薄膜电容器储能材料入手，简要综述了几种聚合物基电介质薄膜材料的研究进展，其中涉及结构特性、介电性能、储能机理等，主要包括聚丙烯基、聚酰亚胺基、聚偏二氟乙烯基、聚苯乙烯基、聚四氟乙烯基以及一些其他电介质材料并分析总结了各个材料的优缺点，包括其储能密度的提高、耐温性能的调控以及制备工艺的优化等。最后，针对目前聚合物基薄膜电容器储能材料现存的一些缺点与不足，对聚合物基电介质材料的发展方向进行了展望。

关键词：薄膜电容器；电介质材料；储能密度；工艺优化；耐温性
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000471　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000471
中图分类号：TB34　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)07-0149-12

Research progress in preparation and structural design of polymer-based dielectric energy storage films

ZHAO Peiqi[1]，WANG Zixuan[1]，JIANG Xueliang[1]，LI Xinxin[2*]，YOU Feng[1*]
（1 Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials，School of Materials Science and Engineering，Wuhan Institute of Technology，Wuhan 430205，China；2 Jiangdong Hardware Equipment Co.，Ltd.，Nantong 226400，Jiangsu，China）

Abstract：In recent years，capacitors have become widely utilized as core components in modern electrical equipment and electronic facilities，due to advancements in electric power systems，communication，and the electronic industry. However，film capacitors cannot meet the demand for future device miniaturization due to limitations in energy storage density and temperature resistance. Therefore，the advancement of dielectric materials with high energy storage density is crucial for achieving compact and lightweight dielectric capacitors in the future. This review offers a succinct summary of the research progress in polymer-based film capacitor dielectric materials. It begins by discussing the energy storage materials used in polymer-based film capacitors，including their structural properties，dielectric properties，and energy storage mechanisms. The study focuses on various dielectric materials，such as polypropylene-based，polyimide-based，polyvinylidene fluoride，polystyrene-based，and polytetrafluoroethylene-based. It also includes an analysis and summary of the advantages and disadvantages of each material，which includes the improvement of its energy storage density，the regulation of its temperature resistance，and the optimization of its preparation process. Finally，in view of some existing shortcomings and deficiencies of the current polymer-based film capacitor energy storage materials，the development direction of polymer-

based dielectric materials is prospectively discussed.

Key words: film capacitor; dielectric material; energy storage density; process optimization; temperature resistance

近年来,储能材料及其器件的发展一直是研究的热门方向之一,电容器是三大基本元件之一[1],在电力系统、通讯、新能源、航天等众多行业中被广泛应用[2]。电容器根据用途可分为超级电容器(电化学电容器)、电解电容器和静电电容器。超级电容器具有超高能量密度,电解电容器具有超高电容值,静电电容器具有较高的充放电功率[3];根据电介质材料分类,电容器可分为聚合物基薄膜电容器、陶瓷电容器、云母电容器以及铝、钽、铌等电解电容器[4]。聚合物基薄膜电容器是以聚合物薄膜材料作为电介质,以金属箔片或渡有金属涂层的薄膜为电极的电容器,从薄膜电极结构来分,又可以分为聚合物基箔电容器和聚合物基金属化镀层电容器[5]。相比于超级电容器、锂电池和其他类型的电容器,金属化镀层薄膜电容器具有高容积效率[6],同时还具有一定的自修复能力[7]:当电容器内部发生局部击穿时,放电过程中产生的焦耳热会导致该区域的金属电极气化或氧化,形成一个开放的绝缘区域,从而保证电容器的稳定工作。同时聚合物基薄膜电容器有着较高的击穿场强(700 MV/m以上)。因此,聚合物基薄膜电容器在新能源汽车、医疗电子设备、高压输电设备、智能电网以及高功率微波式武器等诸多领域中被广泛应用[8]。

聚合物基薄膜电容器也存在着一些缺点与不足,近几年来,由于多样化的储能技术在电力系统中的广泛应用,各种电力储能设备需要能在高负荷的工作环境中协同稳定地运行。目前储能元件所使用的二次电池以及超级电容器虽然具有较高的储能密度,但其功率密度又相对较低,导致其应用范围受到了严重限制[9-10]。与超级电容器和储能电池相比,聚合物基电容器不仅具有更高的功率密度,还具有快速充放电、良好安全性和长使用周期等诸多优点,但因受到聚合物本身碳链结构的限制,在高温电场下会产生较多的泄漏电流,其介质薄膜的储能密度和高介电损耗等缺陷也严重阻碍了其电介质电容器的轻量化、小型化[11-13]。

综上所述,受限于聚合物基薄膜材料本身较低的介电常数,纯聚合物电介质难以兼具高介电常数、高电场强度和低介电损耗这一特性。学者们近年来开展了大量的研究,在现有的聚合物薄膜材料的基础上开发出了一些性能更为优异的新型聚合物薄膜材料。如图1所示,本文总结了近几年来相关领域的学者们在部分聚合物基薄膜材料中的一些进展,如聚丙烯基(PP)、聚酰亚胺基(PI)、聚偏二氟乙烯基(PVDF)、聚苯乙烯基(PS)、聚四氟乙烯基(PTFE),同时也列出了一些其他聚合物基薄膜材料的发展现状及其存在的不足之处,有望为薄膜电容器电介质材料的研发提供思路。

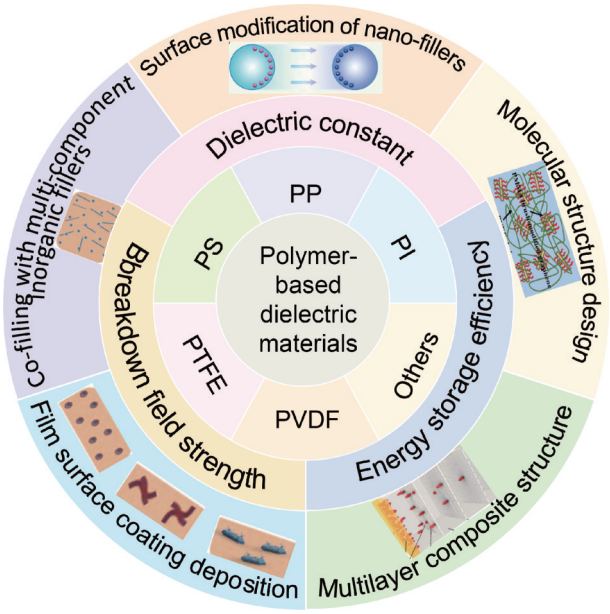


图1 常见聚合物基薄膜电容器薄膜材料及其调控策略

Fig.1 Common polymer-based film capacitors and their control strategies

1 电介质聚合物基薄膜材料

在外加电场作用下,材料内部会发生极化。极化与去极化的过程实现了充放电,能量以电场的形式储存在电介质中。其储能特性主要是由能量密度(U)决定[14-16],如式(1)所示:

$$U=\int_0^D E\mathrm{d}D \tag{1}$$

式中:E为场强;D为电位移。对于线性电介质,如BOPP,可以转化为式(2):

$$U=\frac{1}{2}DE=\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_r E^2 \tag{2}$$

式中:ε_0为真空介电常数(8.85×10^{-12} F/m);ε_r为相对介电常数。对于非线性电介质,如铁电体,可以通过对电位移-电场强度曲线进行积分得到式(3):

$$U_e=\int_{D_r}^{D_{max}} E\mathrm{d}D \tag{3}$$

式中：U_e为放电能量密度；D_{max}为最大电位移；D_r为剩余极化[17]。由此可见，对于电介质材料来讲，在提高介电常数、击穿场强的同时也需要降低电介质损耗[18]。然而，高的介电常数往往会导致较高的电介质损耗和较低的电场强度。因此，如何通过材料的结构与设计，更好优化这三者的关系是决定聚合物薄膜材料储能特性的关键[19]。

相对介电常数ε_r反映了材料在电场中的极化能力，ε_r越大则材料在单位电场下的极化能力越强，使得材料具有更为优异的储能能力。目前提高聚合物电介质材料介电常数的两种有效途径是通过复合技术在聚合物中添加高介电陶瓷或导电填料，但是添加高介电陶瓷和导电填料以提高聚合物材料极化能力的同时也存在一定的问题：一方面纳米填料容易团聚，且在有机-无机界面处存在较多的缺陷，导致在电场作用下材料内部的泄漏电流增大，从而增大了介电损耗；另一方面由于纳米填料与聚合物基体间的介电常数相差较大，两者相容的界面处会出现局部电场不均匀，导致聚合物材料的击穿场强下降。因此，如何有效解决纳米填料与聚合物基体之间相容性差的问题，是提高介电常数并降低介电损耗的关键问题。

例如目前使用最为广泛的双向拉伸聚丙薄膜材料，其ε_r仅有2.2左右，能量密度仅为2 J/cm^3，同时因为聚丙烯其本身碳链结构的限制，短期最高使用上限温度＜105 ℃[20]，长期运行温度则≤85 ℃，长期在超过85 ℃的高温环境下工作会因为电导损耗的增加导致其能量密度和充放电效率急剧下降[21-22]，在特殊工作环境下还需额外配备冷却装置以保证聚合物基薄膜电容器正常运行，这些缺点也就限制了当前薄膜电容器无法满足电容器行业轻量小型化的需求[23-25]。因此，如何提高聚合物基薄膜材料的能量密度并解决其在高温环境下能量密度急剧下降的问题成为当前研究的热点[26]。

综上所述，纯的聚合物电介质已经无法同时兼具高储能密度以及低介电损耗的特性，通过设计调控聚合物复合电介质可以有效解决诸多问题。

1.1　聚丙烯基电介质材料

PP自1954年被发现以来，以高击穿强度和低耗散的优异结合，在电气工业中成为最重要的绝缘聚合物之一[27]，双向拉伸聚丙烯（BOPP）薄膜因其优越的性能被选为主要的电容器介质材料。但由于电子产业蓬勃发展，传统聚丙烯薄膜材料在耐温性、击穿强度等方面失去了其优势，需要对其进行改性，以提高耐热性、击穿强度、储能密度等。

Xie等[28]通过熔融共混法将核壳结构的$BaTiO_3$@TiO_2纳米颗粒引入PP基体中，该方法在一定程度上提高PP基纳米复合材料的储能密度，如图2(a)～(e)所示，BT@TO在PP基体分散性较好，与纯样相比基本上没有缺陷。Liu等[29]等采用原子转移自由基聚合（ATRP）法制备具有核壳包覆结构的PMMA@$BaTiO_3$（PMMA@BT）纳米粒子，制备流程及微观形貌如图2(f)～(l)所示，通过将PMMA@$BaTiO_3$负载在

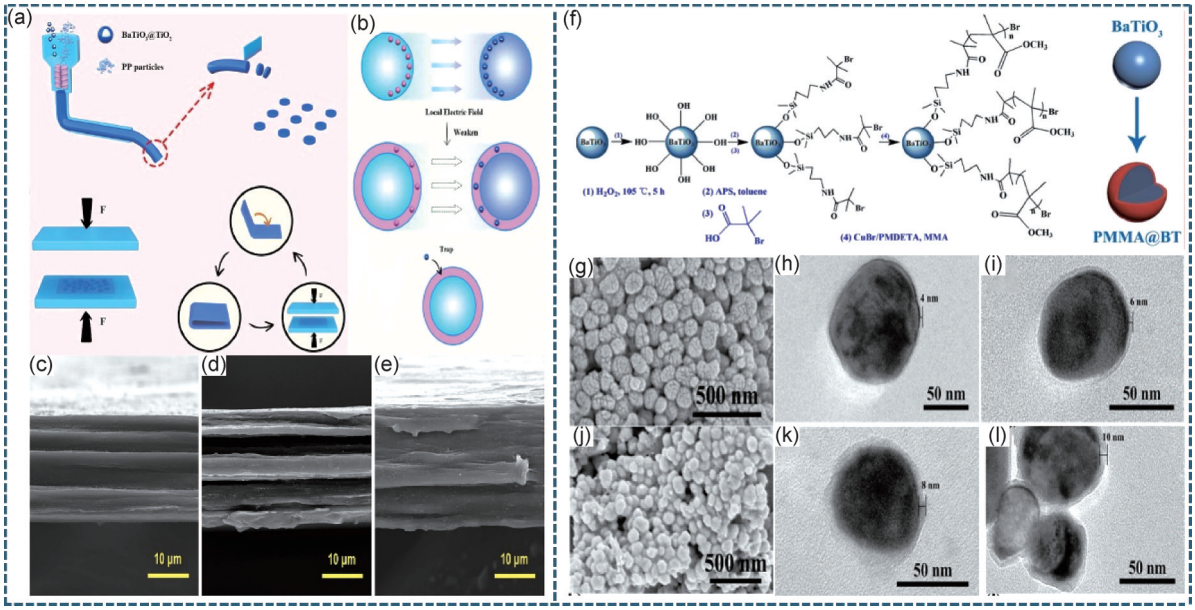


图2　BT@TO/PP复合材料制备及微观形貌图(a)～(e)[28]，ATRP法制备PMMA@BT纳米粒子(f)～(l)[29]

Fig.2　Preparation and microscopic morphology of BT@TO/PP composites(a)-(e)[28], and PMMA@BT nanoparticles by ATRP method(f)-(l)[29]

PP基体中，能量密度达到了3.86 J/cm³，介电常数在1000 Hz下由2.2提高至3.7，其击穿场强从361 MV/m提升至448 MV/m。Ran等[30]研究了具有三种相似分子结构的纳米多面体材料低聚硅氧烷（POSS）对PP薄膜热电性能的影响。研究结果表明，掺杂微量的纳米POSS可以增强纳米粒子与基体间的相互作用，使得改性的膜在低频区的直流击穿强度远高于PP。Tian等[31]采用冷冻干燥、表面功能化处理、热压等一系列方法，成功将$Ti_{0.87}O_2$引入PP基体中，获得了介电常数高于纯PP1.5倍的复合材料。这为无机填料嵌入PP薄膜提供了一种可行的策略。

Xiong等[32]通过气相沉积法在BOPP薄膜的表面涂覆了一层有深能级陷阱和高熔融温度的聚对二甲苯，显著提高了BOPP的耐温性，这使得PP基薄膜材料在高温和高电场下产生了优异的电容性能。为了同时提高介电击穿强度和抑制介电损耗，Cheng等[33]提出了由PP、马来酸酐接枝聚丙烯（PP-g-MAH）和核壳结构SiO_2@ZrO_2纳米颗粒组成的改性三元纳米复合材料。这在一定程度增强了深陷阱密度和分子之间的相互作用力，提高了复合材料的电击穿强度与耐温性。

为了提高聚丙烯电介质材料的相关性能，诸多学者在耐温性、击穿强度、储能密度等方面做了大量的研究工作，也在一定程度上改善了聚丙烯电介质薄膜材料的缺陷，但与日益发展的电子行业所提出的新要求相比，聚丙烯材料由于本身主碳链结构的限制，其耐高温性能仍不具备显著优势，还亟须开发新的工艺提高这方面性能。

1.2 聚酰亚胺基电介质材料

PI作为一种分子结构中存在刚性亚胺环的杂环聚合物，能够承受高达350 ℃的高温。此外，聚酰亚胺在惰性气氛下高温暴露的碳产率很高，具有良好的阻燃和耐腐蚀性能。因此，PI以其卓越的耐高温性、出色的机械强度、高玻璃化转变温度和优异的绝缘阻燃性能，在电容器行业中展现出巨大的应用潜力[1,6]。然而，其相对较高的成本、加工难度以及在高温下性能相对较弱的特点，限制了PI薄膜材料在电容器应用中的广泛应用。为克服这些限制，科研人员致力于开发成本效益更高、加工性能更好且在不同温度下均能保持高性能的PI材料。

Zhang等[34]设计调控了一种BNNS与PI多层交替结构材料，如图3所示，多层复合薄膜结构有效降低了纳米复合材料的传导损耗。在150 ℃下，含有四层BNNS的PI纳米复合材料其充放电能量密度为3.98 J/cm³，比PI高530%。此外模拟仿真发现交替多层结构可以更有效地降低导电损耗和漏电流密度。

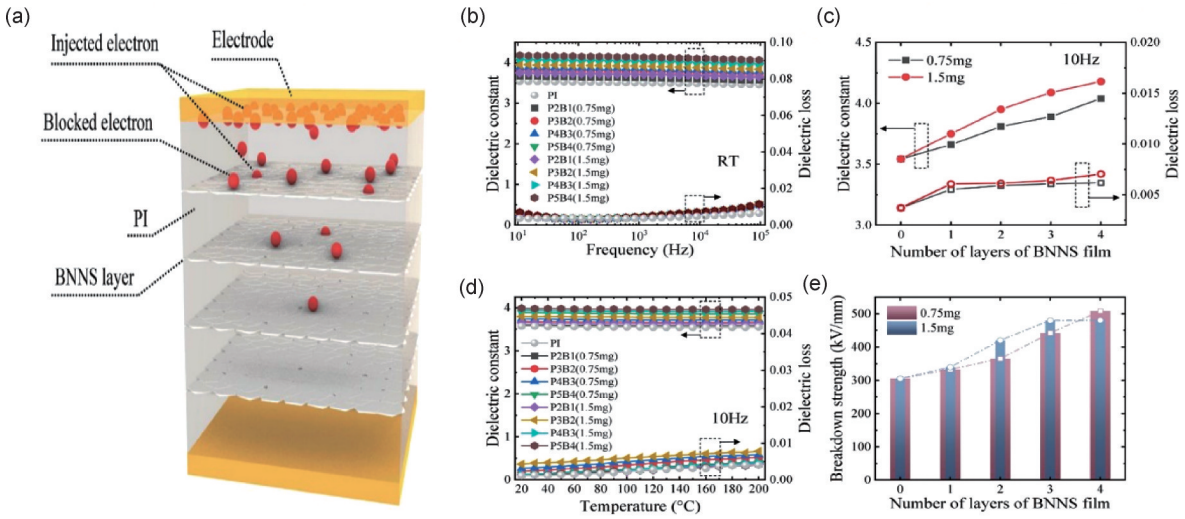


图3 BNNS/PI多层复合薄膜结构图(a)及BNNS/PI多层复合薄膜介电性能图(b)～(e)[34]

Fig.3 Structure of BNNS/PI multilayer composite film(a), and graphs of dielectric properties of BNNS/PI multilayer composite films(b)-(e)[34]

Wu等[35]通过引入封端剂降冰片烯二酸酐，制备了交联聚酰亚胺薄膜（XL-PI），大大降低了PI的介电损耗，通过调控封端剂比例，具有3%（质量分数，下同）封端剂的XL-PI在150 ℃下仍能够保持6.53 J/cm³的储能密度和82%的充放电能量效率。Li等[36]使用ZIF-8纳米颗粒作为填料与PI复合，表现出较高的击穿强度。仅负载1%的ZIF-8，直流击穿强度高达516.3 kV/mm，比PI（279.8 kV/mm）高出85%。这是因为填料的加入可以有效抑制电极电荷的注入，进而提高击穿强度和充放电效率。Cheng等[37]设计了一种基于高介电常数钛酸钡纳米颗粒（BTNPs）和耐高温六方氮化硼纳米片（BNNSs）的三明治结构介电聚合

物纳米复合材料。与传统的单层设计相比，三明治结构可以以协同的方式结合多个组分的优异性能，使得PI复合材料具有BTNPs高介电性能的同时也兼具BNNSs的耐高温性能。但是无机填料与聚合物基体相容性的问题是无法避免的，因此通过设计有机复合的策略也是有效改善这一问题的方法。Wu等[38]采用胺交联剂和咪唑单元中的N元素与Cu^{2+}配位，制备了含Cu元素的双交联PI复合膜。有效提高了PI复合膜的介电性能，同时Cu^{2+}以配位键的形式占据了孤对电子的位置，提高了PI复合膜的疏水性。Dai等[39]设计并制备了聚酰亚胺-聚酰胺酸共聚物和少量氮化硼纳米片的纳米复合材料。在实际工作环境中，实现了1.38 J/cm³的充放电能量密度，充放电效率超过96%，比BOPP高出2.5倍。Zhang等[40]等通过原位聚合法制备了具有核壳结构的聚苯胺包覆碳化硅复合材料（mSiC@PANI），并与PI复合制备了三元复合材料，结果表明该复合材料能够在300 ℃以下的环境长期应用，并具备优异的性能。

目前单一使用PI类薄膜材料已不能满足薄膜电容器的需求，通过对工程工艺的优化以及化学填料/聚酰亚胺基体的复合调控，可以实现聚酰亚胺基体/纳米填料介电性能的调控，从而进一步优化其高温高电场下的电介质储能密度，但面对电子系统的新挑战，聚酰亚胺基电介质薄膜材料在耐高温性能方面还需做出新的突破，同时其高成本和较差的加工性能也亟须改善。

1.3　聚偏二氟乙烯基电介质材料

PVDF因其聚合物链中CF_2单元中的强偶极距的存在具有较好的介电性能，被广泛用作电容器的聚合物基体[41-45]。为增强其介电性能，一种常见的策略是将高介电常数的无机纳米陶瓷颗粒掺杂到聚合物基体中。然而，这种混合方法虽然有效，却可能引入材料缺陷，导致颗粒聚集，形成孔洞，这些因素都可能削弱材料的击穿强度，限制其储能密度的进一步提升。同时，这种复合过程也可能增加PVDF薄膜材料加工的复杂性。为了解决这些问题，相关学者们正在探索更为精细的纳米分散技术，以优化材料结构、减少缺陷，从而在不牺牲击穿强度的前提下，实现介电性能的优化。

Zhang等[46]使用共混的办法将线性聚合物聚碳酸酯（PC）与PVDF复合，同时在共混基质中加入了二氧化钛（TiO_2），通过绝缘和极化的协同优化作用，从而提高了混合介质的储能性能。Chen等[47]通过纳米约束的熔融结晶法在聚碳酸酯多层膜（HTPC）结构中实现了PVDF晶体的平坦化，从而降低介电损耗并增强介电绝缘能力。图4为Wang等[48]通过溶液浇铸法制备rGO-g-PMMA/PVDF复合材料的制备流程图，该方法将聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）刷改性石墨烯（rGO-g-PMMA）成功引入PVDF基体中，结果表明，具有核壳结构的rGO-g-PMMA在PVDF基体中具有良好的分散性和界面黏附性，获得了优异的储能密度。

Meng等[49]利用高导电二维过渡金属碳化物（MXene）对PVDF进行掺杂改性，制备了MXene/PVDF复合电介质材料，结果表明，MXene/PVDF-1.0%体系在1000 Hz下的相对介电常数达到14.5，比纯PVDF高55.96%，且该掺杂量可以有效降低PVDF的介电损耗。Li等[50]使用旋涂镀膜淬火热处理法制备了厚度均匀的7 μm BT（体积分数为30%）-PVDF薄膜材料。随着淬火温度的升高，介电常数在1000 Hz时出现下降的趋势，是因为淬火过程降低了复合材料的结晶度。但淬火处理使得材料内部的空隙和孔隙减少，从而提高了复合膜的击穿强度。

通过精细调整填充材料的比例，在增强材料的击穿强度和极化能力方面取得了平衡，这不仅显著提高了复合材料的储能能力，而且为电介质材料的性能提升提供了新思路。然而，面对高温电场条件下材料可能遭遇的电导损耗问题，仍需进一步的学术探索和研究。这要求科研人员深入挖掘材料的内在机制，以期找到降低损耗、优化性能的有效途径。

1.4　聚苯乙烯基电介质材料

与PVDF基铁电聚合物和PI等材料相比，PS展现出了更为优越的介电损耗性能，表现为更低的损耗率。这确保了PS基复合薄膜材料能够拥有更高的充放电效率（η），此外，PS也具有理想的溶液可加工性以及相较于PP更高的介电常数（2.7＞2.2），这使得PS制备优异的电介质材料成为可能。

例如，Li等[51]采用逐层溶液法制备了具有双层结构的纳米复合膜，图5（a）为TiO_2/Al_2O_3/PS复合材料制备图。结果表明，该双层纳米复合薄膜由分散在PS中的Al_2O_3作为界面阻挡层来抑制电导率，含有TiO_2的PS层用于提高介电常数。所得到的层状膜具有4.43 J/cm³的充放电能量密度和＞90%的超高充放电效率。

事实上由于有机和无机成分之间的相容性差，聚合物基体复合材料得击穿强度以及能量密度并没有得到有效提高。Hong等[52]通过在六边形紧密堆积的聚苯乙烯单层上电沉积氧化钌（RuO_2）纳米颗粒，成功制备了二维排列的核/壳纳米球PS/RuO_2。图5（b）～（f）为RuO_2/PS纳米微球制备及微观形貌图。这与先前

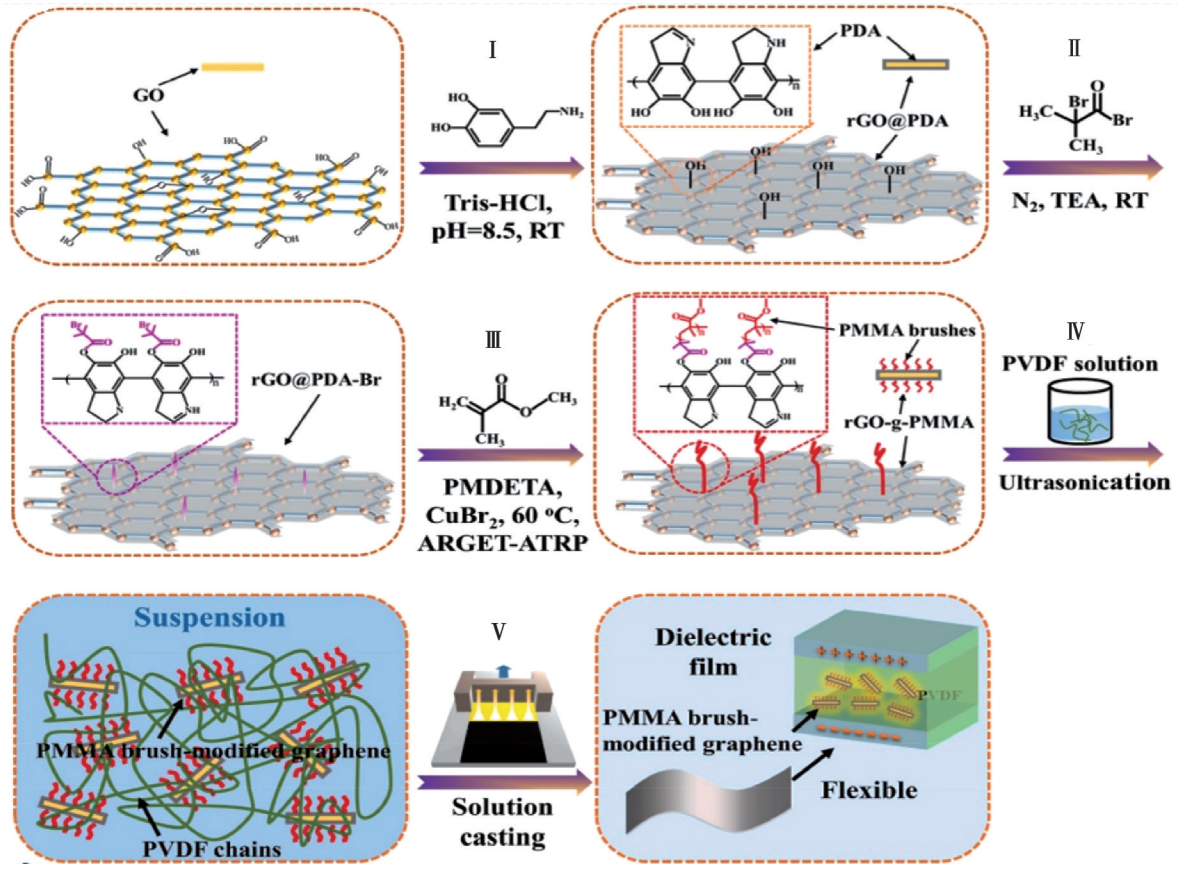


图4 rGO-g-PMMA/PVDF复合材料制备流程图[48]

Fig.4 Flow chart for the preparation of rGO-g-PMMA/PVDF composites[48]

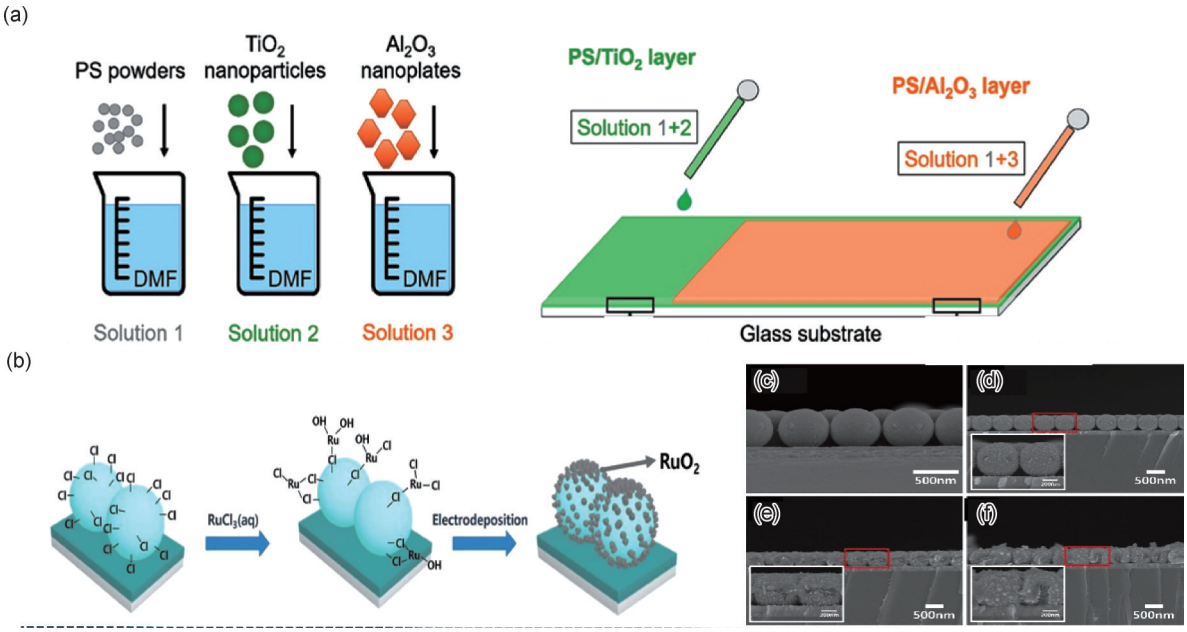


图5 TiO_2/Al_2O_3/PS复合材料制备图(a)[51]及RuO_2/PS纳米微球制备及微观形貌图(b)～(f)[52]

Fig.5 TiO_2/Al_2O_3/PS composite preparation diagram(a)[51], and preparation and microstructure of RuO_2/PS nanospheres(b)-(f)[52]

报道的PS纳米结构完全不同,表现出了优越的电容特性。Liu等[53]提出了由PS和钛酸钡(BTO)衍生的聚合物复合材料,并用马来酸酐-聚苯乙烯(PS-co-MAH)对其进行界面改性,从而优化了复合材料的介电性能。与共混改性相比,化学接枝的方法能更好地从分子结构的角度调控材料的性能。Liu等[54]研究了一系列具有良好介电和物理性能的柔性玻璃态聚苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基烯丙醇(PSt-MMA-

MAA)三元共聚物,低极性聚苯乙烯基体的苄基在高能场下抑制了极性单元的聚集,减少了三元共聚物中由聚集引起的能量损失,在 700 MV/m 下获得了 14.52 J/cm^3 的充放电能量密度和 93% 的充放电效率。

尽管低极性的 PS 具有一定优异的介电储能性能,但由于与无机填料组分相容性的问题,其复合材料的击穿强度和储能特性以及耐温性没有得到有效提高,在高频率高温电场下其性能急剧下降,这是目前 PS 薄膜材料所存在的问题。

1.5　聚四氟乙烯基电介质材料

PTFE 由于具有高能量的 C—F 键,因此具有优异的耐热性,其玻璃化转变温度可达 260 ℃,其耐温性相比于其他材料具有明显的优势,此外,PTFE 介电损耗也相对较低(在 60 Hz~3 GHz 的损耗因数<0.02%),在绝缘领域被广泛应用[4,6]。但 PTFE 在保证其具有良好的耐高温特性的同时也存在一些其他问题。

Kong 等[55]通过采用乳液浇铸干燥烧结法制备了厚度约为 20 μm 的 PTFE 薄膜,其机理如图 6(a)所示,通过改进干燥和烧结工艺消除制备过程中产生的微裂纹后,PTFE 薄膜的抗拉强度提高了 3 倍,同时其介电常数也提高到了 2.0。乳液浇铸制备过程产生的应力微裂纹是薄膜制备中无法避免的,针对这一情况,Huang 等[56]采用静电纺丝技术将碳纳米管(CNT)加入 PTFE 中成功制备了 CNT/PTFE 纳米纤维膜,制备流程如图 6(b)所示。CNT 的细长纤维结构,使 PTFE 纳米纤维膜在获得优异介电性能的同时也获得了较好的力学性能。

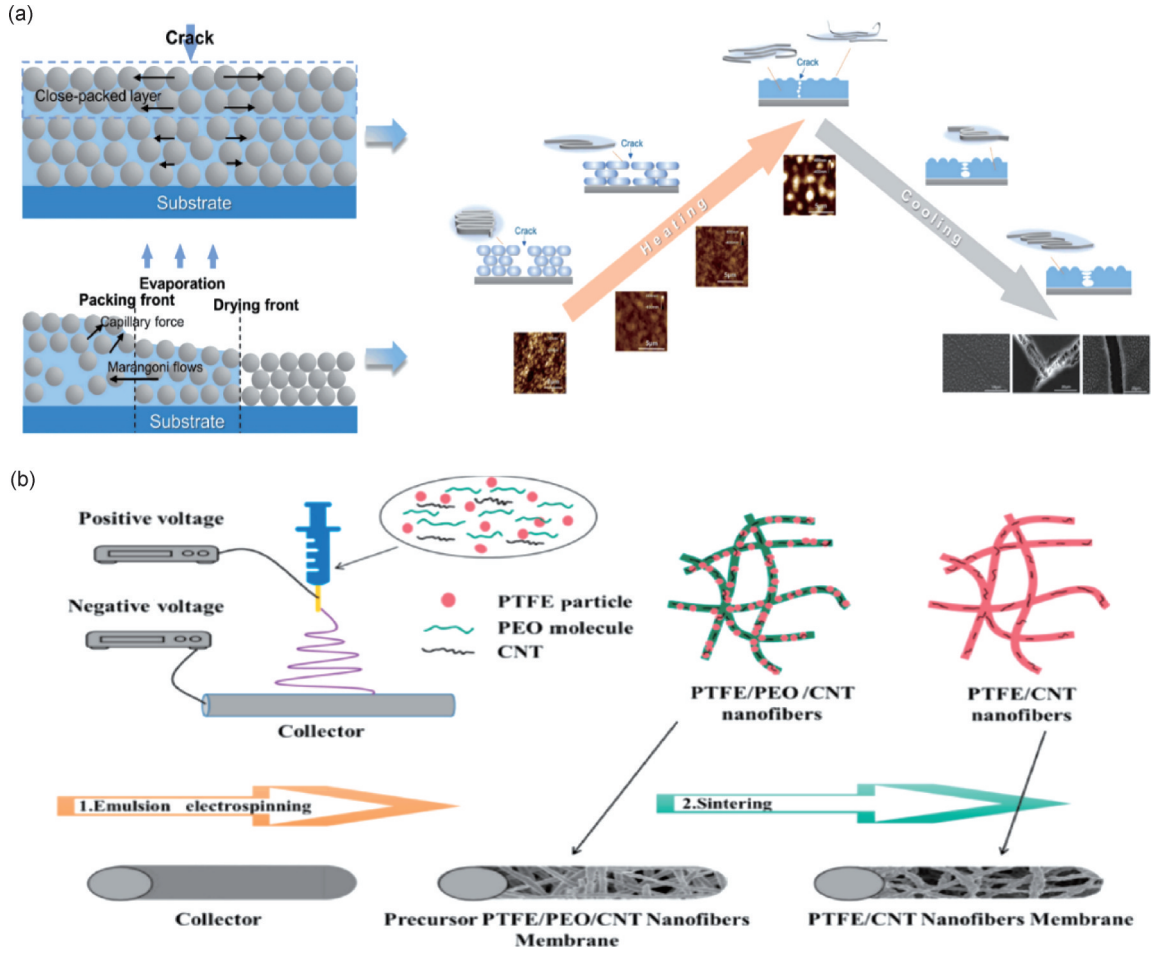


图 6　乳液浇铸高温烧结 PTFE 膜机理图(a)[55]及静电纺丝 CNT/PTFE 纳米纤维膜(b)[56]

Fig.6　Mechanism diagram of emulsion casting high temperature sintering PTFE film(a)[55], and electrospinning CNT/PTFE nanofiber membrane(b)[56]

有机复合材料与无机陶瓷填料间界面不相容的问题是聚合物电介质复合材料最为常见的现象。为了解决这一问题,Zheng 等[57]通过等离子体技术使用 Ar/CF_4 对 $CaTiO_3$ 进行表面氟化改性,改性后的 $CaTiO_3$ 在 PTFE 基体中分散均匀,没有产生大面积团聚,有效改善了其介电性能。其中含 5% $CaTiO_3$ 的复合材料介电常数在 1000 Hz 时为 2.3,在 10 GHz 左右的介电损耗达到 0.0028。Feng 等[58]采用脉冲振动成

型法(PVM)在PTFE基体中填充了六方氮化硼(hBN)和碳化硅(SiC)复合填料成功制备了hBN/SiC/PTFE复合材料在1000 Hz时具有3.2的介电常数和0.0058的低介电损耗。Jin等[59]使用了一种新型的界面改性剂五氟苯乙烯(pentafluorostyrene,PFS)对SiO_2进行表面改性,结果表明PFS大大提高了复合材料的界面相容性,在提高复合材料介电性能的同时也在一定程度上提高了材料的空间位阻降低了其热膨胀系数。

在保证材料具有较好热学性能的同时,为了获得优异的介电性能,Zhang等[60]通过冷压和常压烧结相结合的方式制备了氮化硅(Si_3N_4)填充PTFE/玻璃纤维(GF)复合材料。使用偶联剂KH550处理的填料分散性大大提高,填料含量增多,其介电常数也随之增大,且随着频率的增加其介电损耗随之减少,这表明Si_3N_4/GF/PTFE复合材料在高频介质基底领域有较好应用前景。Wang等[61]采用热压法制备了$Zn_{0.5}Ti_{0.5}NbO_4$(ZTN)陶瓷颗粒,并使用$C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$进行改性处理并加入PTFE基体中,成功制备了改性ZTN/PTFE复合材料。与未改性ZTN/PTFE复合材料相比,其介电损耗更低,这是因为改性ZTN/PTFE复合材料孔隙率较低,较高的孔隙率会导致介电常数降低和介电损耗的提高。

PTFE电容器薄膜目前存在的问题是因工艺问题导致薄膜质量较差,用熔融挤出法制备薄膜过程中易出现孔洞和缺陷,严重限制了其在薄膜电容器中的应用。另外,电容器在加工时,PTFE薄膜会发生蠕变,从而因其壁厚的改变,这给加工工艺带来了很大的困难。上述学者在一定程度上解决了相关方面的一些问题,但PTFE基薄膜电介质材料的制备工艺仍亟待改善。

1.6 其他类聚合物基电介质材料

除了以上几种聚合物基电介质材料以外,一些较为常见的高分子聚合物,如聚醚醚酮(PEEK)、聚芳迷腈(PEN)、聚醚酰亚胺(PEI)等在聚合物基电介质材料中也有着广泛的应用,但也存在着一些不足,这也是目前聚合物基电介质材料普遍存在的问题。尽管高分子聚合物具备较高的玻璃化转变温度,但在高温和强电场的条件下,材料内部的电导损耗会显著上升,进而降低其能量存储的能力。这种电导损耗的增加,主要是由于在高温下电荷注入和迁移变得更加活跃,导致聚合物介质内部产生更多的焦耳热,影响其储能性能。在150 ℃下,当具有90%的储能效率时,PEEK、PEI、PEN的储能密度仅为0.24、0.89、0.26 J/cm^3,因此简单采用高玻璃化转变温度的聚合物并不能解决高温电场下储能性能变差的问题,聚合物基电介质材料还须深入研究。

Zhou等[62]通过热诱导自交联效应制备了CCTO(钛酸铜钙)/PEN杂化材料,如图7(a),(b)所示,得益于CN(邻苯二腈)的改性,CCTO在PEN内部具有良好的分散性,使得CCTO/PEN杂化材料在不同温度范围内都表现出良好的介电性能。Niu等[63]使用熔融共混的办法制备了具有交联网络结构的PEI/PEEK复合材料,交联网络可以有效限制聚合物链段的运动,从而抑制介电损耗,提高其高温介电性能。如图7(c)所示,在160 ℃下,PEI/PEEK复合材料在1000 Hz下的介电损耗仅为0.0019,为原始PPEK材料的14%,同时该制备工艺可以进行工业级连续生产,为大规模制备高温介电材料提供了一种可行性的策略。Chi等[64]采用磁控溅射技术制备了PEI夹层结构的薄膜材料,两侧涂覆了锆钛酸铅(PZT)无机层,这一创新大大提高了聚合物界面的势垒能级,大大降低了聚合物的介电损耗。实验结果如图7(d)所示,在150 ℃下,其充放电效率保持在90%以上,最大能量密度为3.26 J/cm^3,相较于原始的PEI膜提高了263%。

2 聚合物基电容器应用现状

随着太阳能、风能等绿色清洁能源产业以及新能源汽车产业的快速发展,以聚合物基薄膜材料为电介质制作的电容器凭借优异的耐高压、低损耗和长寿命诸多特点,已经成为电子电力系统中不可或缺的器件。此外,由于光伏与风力发电具有间歇性和波动性,电能的平稳输出和安全并网是目前面临的关键技术挑战,相比于传统电容器,聚合物基薄膜电容器在高额定电压以及复杂工作温度条件下具有更强的可靠性[65]。同时,随着新能源汽车行业的飞速发展,车载电压平台从400 V向800 V甚至更高电压迈进。

传统铝解电容器因耐压问题难以满足现实需求。聚合物基薄膜电容器凭借高击穿场强和无极性的特点,成为支撑电容的首选,被广泛应用于各类混动车型中,同时聚合物薄膜电容器在车载充电机(OBC)基地面直流充电桩中也扮演着重要的角色。综上所述,聚合物基薄膜电容器不仅在一定程度上克服了传统电容器的短板,也契合了新能源产业高压化、高频化发展的趋势,有很高的工程应用价值和广阔的市场前景。

3 结束语

当前,随着电子电力系统以及现代电子装置的发

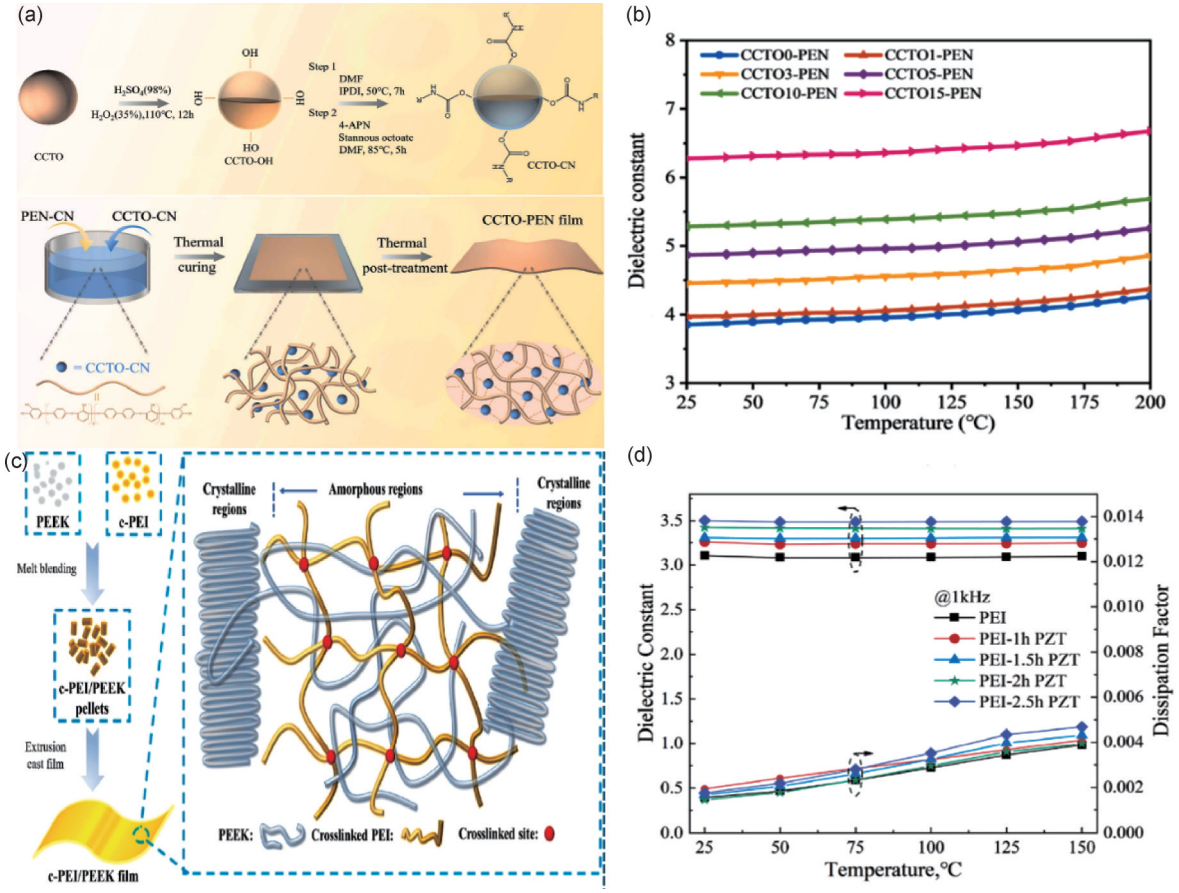


图 7　CCTO/PEN 杂化膜的制备及介电性能(a),(b)[62],PEI/PEEK 交联共混(c)[63],及 PZT 涂层/PEI 复合材料介电性能(d)[64]

Fig.7　Preparation and dielectric properties of CCTO/PEN hybrid films(a),(b)[62],PEI/PEEK crosslinking blend(c)[63],and dielectric properties of PZT coating/PEI composite(d)[64]

展,对电容器材料的性能和制备工艺提出了更高的标准,期望制备出高性能轻量化的薄膜电容器。本工作综述了高分子聚合物电容器薄膜材料的制备与性能特点并就各种聚合物电容器材料的优缺点进行了分析:PP 基电介质材料虽具有优异的加工性能与较高的击穿强度,但其耐高温性能严重不足;PI 基电介质材料虽具备优异的耐高温性能和良好的机械强度,但其较高的成本与较差的加工性能也在一定程度上限制了它的应用场景,同时新技术的开发也亟须聚酰亚胺基电介质材料在高温下的性能做出新的突破;PTFE 基电介质材料其加工性能与耐温性均有较好的应用广度,但其在高温电场下产生的电导损耗也需要重视;PS 基电介质材料优异的溶液加工性和较低的电导损耗率使其成为优异的电介质材料,但其与纳米填料相容性的问题和在高温电场下性能急剧下降的问题不容忽视;PVDF 基电介质材料虽然具备优异的耐温性和介电储能性能,但其加工性能差的问题,给聚合物材料制备成电介质薄膜带来了很大困扰。此外,复合材料在加工制备过程中由于涉及两相甚至多相结构的相容性问题,导致复合材料的相容性较差,现有的复合加工技术如高温熔融、乳液干燥、烧结、喷涂、磁控溅射等方法所制备的薄膜材料并不能满足目前一些特殊领域所需要的超薄膜材料(利用蒸发、喷涂等方法沉积厚度小于 1 μm 超导材料)。因此如何从材料的耐高温性能和加工性能入手研制电容器用高储能密度的电介质薄膜材料就成了关键一环,众多研究人员在电容器介质材料的开发与应用领域已经获得了一些进展,然而仍面临若干问题和挑战,这些问题需要在未来的研究中深入探讨和克服:

(1)在有机/无机复合材料体系中,通过改善纳米填料与聚合物基体之间的界面极化作用,可以在一定程度上有效抑制复合材料内部的泄漏电流,从而增强其极化效应。但目前有关于二者之间的界面问题其物理模型和影响机制的研究较少,尤其是修饰基团与聚合物基体之间微观结构与宏观性能之间的关系缺乏较为全面的探究。

(2)受限于聚合物的碳链骨架的影响,聚合物基体主链结构中在不含有苯环或杂环结构的前提下,分子链内部缺少强的分子内作用力或分子间作用力,并且不易形成氢键或共轭键等强化学键。因此,对于主

链是碳链骨架的聚合物基体而言，其高温储能性能相较于陶瓷基材料也相差甚远，如何从材料设计角度突破这一限制是解决该问题的有效方法。

(3)介电常数-击穿场强-加工性能三者之间相互联系和制约，目前聚合物基电介质薄膜材料的研究大多数还都处于实验室研发阶段，而大规模化生产与实验室阶段相比，其最终性能也会出现偏差，从而影响击穿场强和介电常数。因此如何协调三者之间的关系，是未来大面积规模化制备理想聚合物基电介质薄膜材料的关键因素。

参考文献

[1] 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.

[2] DONG J F, DENG X L, NIU Y J, et al. Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage [J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(21): 217701.

[3] LI Q, WANG Q. Ferroelectric polymers and their energy-related applications[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2016, 217(11): 1228-1244.

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

[5] 朱义为. 聚合物基纳米复合储能电介质的填料设计与性能调控[D]. 武汉：华中科技大学，2019.
ZHU Y W. The design of ceramics fillers and properties study in polymer-based nanocomposite dielectrics for energy storage [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.

[6] HO J S, GREENBAUM S G. Polymer capacitor dielectrics for high temperature applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(35): 29189-29218.

[7] BOGGS S A, HO J, JOW T R. Overview of laminar dielectric capacitors [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2010, 26(2): 7-13.

[8] HAO X H. A review on the dielectric materials for high energy-storage application [J]. Journal of Advanced Dielectrics, 2013, 3(1): 1330001.

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

[10] 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.

[11] 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 J W, TIAN Y Y, LIU X J, et al. Research progress of intrinsic high temperature resistant polyimide for energy storage dielectrics[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(5): 1759-1770.

[12] 冯宇，唐文昕，张天栋，等. 基于机器学习的PVDF基复合介质储能特性数据分析与预测[J]. 高电压技术，2022，48(5)：1997-2004.
FENG Y, TANG W X, ZHANG T D, et al. Data analysis and prediction of energy storage performance in polymer composite dielectrics based on machine learning[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(5): 1997-2004.

[13] HAN Z B, WANG Q. Recent progress on dielectric polymers and composites for capacitive energy storage[J]. iEnergy, 2022, 1(1): 50-71.

[14] WESTERLUND S, EKSTAM L. Capacitor theory [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1994, 1(5): 826-839.

[15] ZHOU L, JIANG Y F. Recent progress in dielectric nanocomposites[J]. Materials Science and Technology, 2020, 36(1): 1-16.

[16] DANG Z M, YUAN J K, YAO S H, et al. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage[J]. Advanced Materials, 2013, 25(44): 6334-6365.

[17] 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.

[18] 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.

[19] 张博钊，刘志英. 聚合物基电介质薄膜电容器研究进展[J]. 工程塑料应用，2023，51(7)：171-174.
ZHANG B Z, LIU Z Y. Research process in energy storage performance of polymer dielectric film capacitors[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 171-174.

[20] BARSHAW E J, WHITE J, CHAIT M J, et al. High energy density (HED) biaxially-oriented poly-propylene (BOPP) capacitors for pulse power applications[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2007, 43(1): 223-225.

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

[22] TREICH G M, NASREEN S, MANNODI KANAKKITHODI A, et al. Optimization of organotin polymers for dielectric applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(33): 21270-21277.

[23] GUO M F, JIANG J Y, SHEN Z H, et al. High-energy-density ferroelectric polymer nanocomposites for capacitive energy storage: enhanced breakdown strength and improved discharge efficiency[J]. Materials Today, 2019, 29: 49-67.

[24] HU H L, ZHANG F, LUO S B, et al. Recent advances in rational design of polymer nanocomposite dielectrics for energy storage [J]. Nano Energy, 2020, 74: 104844.

[25] XIE B, ZHANG H B, ZHANG Q, et al. Enhanced energy density of polymer nanocomposites at a low electric field through aligned $BaTiO_3$ nanowires[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(13): 6070-6078.

[26] 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.

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

[28] XIE H R, LUO H, PEI Z T, et al. Improved discharge energy density and efficiency of polypropylene-based dielectric nanocomposites utilizing $BaTiO_3$@TiO_2 nanoparticles[J]. Materials Today Energy, 2022, 30: 101160.

[29] 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.

[30] RAN Z Y, DU B X, XIAO M, et al. Dielectric property improvement of polypropylene films doped with POSS for HVDC polymer film capacitors [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(4): 1308-1316.

[31] TIAN W C, YAN F, CAI C L, et al. Freeze-drying and hot-pressing strategy to embed two-dimensional $Ti_{0.87}O_2$ monolayers in commercial polypropylene films with enhanced dielectric properties[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2021, 10(2): 368-376.

[32] 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.

[33] CHENG L, LIU W F, ZHANG Z Q, et al. Enhanced breakdown strength and restrained dielectric loss of polypropylene/maleic anhydride grafted polypropylene/core-shell ZrO_2@SiO_2 nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2022, 43(4): 2175-2183.

[34] 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.

[35] WU Z Q, PENG Y W, SONG Y, et al. Polyimide dielectrics with cross-linked structure for high-temperature film capacitors[J]. Materials Today Energy, 2023, 32: 101243.

[36] LI Y P, YIN J H, FENG Y, et al. Metal-organic framework/polyimide composite with enhanced breakdown strength for flexible capacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132228.

[37] CHENG Y, CHEN H X, XIN S, et al. Polyimide-based composite films with largely enhanced energy storage performances toward high-temperature electrostatic capacitor applications [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(8): 10297-10306.

[38] WU D, ZHAO X, LI X T, et al. Dual-crosslinked polyimide dielectric films containing Cu elements for high-temperature film capacitors[J]. Composites Communications, 2023, 42: 101653.

[39] DAI Z Z, BAO Z W, DING S, et al. Scalable polyimide-poly (amic acid) copolymer based nanocomposites for high-temperature capacitive energy storage [J]. Advanced Materials, 2022, 34(5): 2101976.

[40] ZHANG Z, DONG W, ZOU H M, et al. Polyimide-based high-temperature-resistant films for electromagnetic-interference shielding[J]. Surfaces and Interfaces, 2024, 51: 104819.

[41] BEHERA R, A review on polyvinylidene fluoride polymer based nanocomposites for energy storage applications[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 48: 103788.

[42] WANG J, LIU S H, CHEN C Q, et al. Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/polyvinylidene fluoride composite[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(21): 217702.

[43] 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.

[44] ZHANG T D, ZHAO X W, ZHANG C H, et al. Polymer nanocomposites with excellent energy storage performances by utilizing the dielectric properties of inorganic fillers[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127314.

[45] ZHANG X Y, ZHANG L Y, LI M, et al. Research advances in hierarchically structured PVDF-based all-organic composites for high-energy density capacitors[J]. Membranes, 2022, 12(3): 274.

[46] ZHANG C H, YAN W D, ZHANG Y, et al. Enhanced energy storage performance of doped modified PC/PVDF coblended flexible composite films[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2023, 5(7): 3817-3829.

[47] CHEN X Y, LI Q, LANGHE D, et al. Achieving flat-on primary crystals by nanoconfined crystallization in high-temperature polycarbonate/poly(vinylidene fluoride) multilayer films and its effect on dielectric insulation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(40): 44892-44901.

[48] WANG Z, XUE W Q, YANG Y Z, et al. PMMA brush-modified graphene for flexible energy storage PVDF dielectric films [J]. Composites Communications, 2023, 37: 101411.

[49] MENG S, ZHAO T, WANG X S, et al. High-dielectric PVDF/MXene composite dielectric materials for energy storage preparation and performance study [J]. Polymer Composites, 2024, 45 (4): 3460-3473.

[50] LI H W, YE L, ZHANG Y, et al. Effects of heat treatment on the dielectric and energy storage properties of BT-PVDF nanocomposite films[J]. Polymer Composites, 2024, 45(4): 3010-3018.

[51] LI H, YAO B, ZHOU Y, et al. Bilayer-structured polymer nanocomposites exhibiting high breakdown strength and energy density *via* interfacial barrier design[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(8): 8055-8063.

[52] HONG D, YIM S. RuO_2 thin films electrodeposited on polystyrene nanosphere arrays: growth mechanism and application to supercapacitor electrodes[J]. Langmuir, 2018, 34(14): 4249-4254.

[53] LIU X P, TONG H, LUO J P, et al. Interface modified BTO@PS-co-mah/PS composite dielectrics with enhanced breakdown strength and ultralow dielectric loss [J]. RSC Advances, 2023, 13(2): 1278-1287.

[54] LIU J J, LI M, ZHAO Y F, et al. Manipulating H-bonds in glassy dipolar polymers as a new strategy for high energy storage capacitors with high pulse discharge efficiency [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(33): 19407-19414.

[55] KONG Y T, LIU Z Y, MENG Y Q, et al. Fabrication and the film-forming mechanism of thin polytetrafluoroethylene films with

enhanced dielectric and mechanical properties[J]. Polymer, 2023, 281: 126118.
[56] HUANG A, LIU F, CUI Z X, et al. Novel PTFE/CNT composite nanofiber membranes with enhanced mechanical, crystalline, conductive, and dielectric properties fabricated by emulsion electrospinning and sintering[J]. Composites Science and Technology, 2021, 214: 108980.
[57] ZHENG X L, WANG Q. Plasma fluorination modified $CaTiO_3$ for dielectric properties of PTFE-based composites[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2023, 2535(1): 012033.
[58] FENG Y H, CHEN T, GAO S, et al. Enhancing thermal conductivity of hBN/SiC/PTFE composites with low dielectric properties *via* pulse vibration molding[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 44(15): 2300136.
[59] JIN W, LI A Y, LI Y Y, et al. Enhancing high-frequency dielectric and mechanical properties of SiO_2/PTFE composites from the interface fluorination[J]. Ceramics International, 2022, 48(19): 28512-28518.
[60] ZHANG C Y, CHEN Y Y, FANG H L, et al. The effect of Si_3N_4 on the thermal and dielectric properties of polytetrafluoroethylene/glass fiber composites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(17): 21957-21965.
[61] WANG H, ZHOU F M, GUO J M, et al. Surface-modified $Zn_{0.5}Ti_{0.5}NbO_4$ particles filled polytetrafluoroethylene composite with extremely low dielectric loss and stable temperature dependence[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2020, 9(6): 726-738.
[62] ZHOU L Y, ZHANG Z J, FENG Y F, et al. Covalently cross-linked $CaCu_3Ti_4O_{12}$ and poly(arylene ether nitrile) hybrids with enhanced high temperature energy storage properties[J]. Materials Today Communications, 2024, 38: 108544.
[63] NIU S, BAI X X, CHENG Y M, et al. Tuning high-temperature dielectric properties of poly ether ether ketone by using self-crosslinkable polyetherimide and nanoparticles[J]. Polymer Testing, 2023, 117: 107858.
[64] CHI Q G, XU L M, ZHANG C H, et al. Enhancing the high-temperature energy storage performance of PEI dielectric film through deposition of high-dielectric PZT coating layer[J]. Ceramics International, 2023, 49(16): 26246-26255.
[65] 王锦玉, 卢文新. 聚合物基薄膜电容器的应用现状和市场分析研究[J]. 化肥设计, 2022, 60(5): 1-4.
WANG J Y, LU W X. Application status and market analysis of polymer-based film capacitors[J]. Chemical Fertilizer Design, 2022, 60(5): 1-4.

基金项目: 武汉工程大学第十五届研究生教育创新基金(CX2023071)
收稿日期: 2024-06-28; **录用日期**: 2024-08-18
通讯作者: 游峰(1985—), 男, 教授, 博士, 研究方向为聚合物基复合材料, 联系地址: 湖北省武汉市东湖新技术开发区光谷一路206号武汉工程大学流芳校区材料科学与工程学院(430205), E-mail: xoufeng.mse@xit.edu.cn; 李欣欣(1990—), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为电气绝缘材料, 联系地址: 江苏省如东县河口镇中天路1号江东金具设备有限公司(226400), E-mail: lixx@ztt.cn

(本文责编: 齐 新)