第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210166

综 合 评 述

高能量密度介电储能材料研究进展

杨敏铮，江建勇，沈 洋

(清华大学材料学院，北京 100084)

摘 要：电介质电容器是通过在静电场下介质的极化的形式存储电能的一种器件，由于其功率密度高，放电时间短，在脉冲功率电子器件中有着广泛应用。然而，电介质电容器的的储能密度较低(＜2 J/cm^3)，这限制了其进一步的发展，而解决该问题的核心在于开发高能量密度介电储能材料。对介电储能材料的发展历史、性能特点进行了介绍，并分析了不同种类介电储能材料的研究现状，以及介电储能材料一些尚未解决的问题，并对该领域未来的发展方向作出了展望。

关键词：电介质；电容器；高能量密度；复合材料
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1249–14
网络出版时间：2021–06–25

Recent Progress in Dielectric Energy Storage Materials with High Energy Density

YANG Minzheng, *JIANG Jianyong*, *SHEN Yang*
(School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Dielectric capacitors, which store electrical energy in the form of electrostatic field *via* dielectric polarization, can be used in pulsed power electronics, due to their high power density and ultrashort discharge time. However, the energy density of dielectric capacitors is relatively low (＜2 J/cm^3), which has limited their further development. Therefore, it is necessary to develop dielectric energy storage materials with high energy density. In this paper, the history and performance characteristics of dielectric energy storage materials will be briefly described, while the research progress of different dielectric energy storage materials will be summarized. Besides, some of the unsolved problems related to dielectric energy storage materials will be touched and the future development of this research topic will be forecasted.

Keywords: dielectrics; capacitors; high energy density; composites

电介质电容器是通过电介质在电场的极化与去极化过程充放电能的储能系统[1]。相较于燃料电池、锂离子电池、超级电容器等通过离子迁移(或/和化学反应)来实现能量转化的化学储能系统(循环周期通常在秒量级以上)，电介质电容器充放电反应迅速(微秒量级)，具有极高的功率密度(可达 MW 量级)，因而在许多要求快速充放电的应用场景中具有突出优势(图 1)[1–3]。此外，电介质电容器还具有结构简单、工作电压高(超过数千伏)、工作温度宽、全固态、安全、寿命长等特点，这些特性使其在智能电网、绿色新能源技术、电动动力汽车以及先进武器装备等领域有广泛的战略需求。

随着现代电力电子产业的快速发展，高性能电介质电容器的应用已广泛涉及电力牵引、电力传动、输变电、新能源等众多领域，成为不可或缺的重要器件。如在重载电力机车、高铁列车等需要大功率电力牵引的场合，大容量电介质电容器主要用于大功率交流电动机功率调节以适应复杂工况，是降低电力消耗、提高牵引效率的关键。在风能、太阳能等新能源领域，由于间断性、脉冲性的能量输出特点，需要由大容量电介质电容器组成的功率补偿单元(电压约为 3 500 V，单个器件功率约 10 kW)对电

收稿日期：2021−03−09。　修订日期：2021−04−01。
基金项目：国家杰出青年基金(51625202)。
第一作者：杨敏铮(1998—)，男，博士研究生。
通信作者：沈 洋(1980—)，男，博士，教授。

Received date: 2021−03−09.　**Revised date:**2021−04−01.
First author: YANG Minzheng (1998—), male, Doctorial candidate.
E–mail: 729264750@qq.com
Correspondent author: SHEN Yang (1980—), male, Ph.D., Professor.
E–mail: shyang_mse@tsinghua.edu.cn

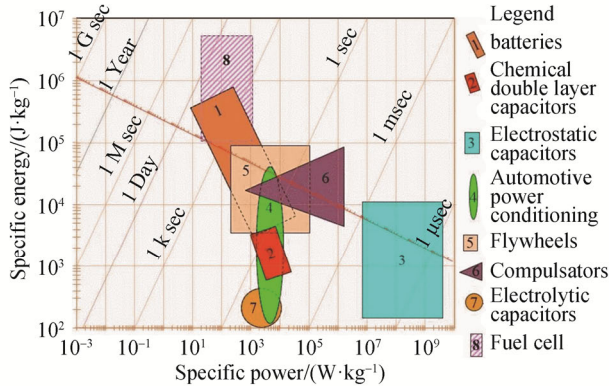


图 1 各种储能装置的 Rongue 图[2]

Fig. 1 Ragone plot of various energy storage devices[2]

力输出进行平滑，提高电网品质因子。每 1 MW 新能源装机容量，即需要约 20 000 元价值的电容器件。在纯电动/混合动力汽车领域，用于实现电池输出转换的交直流逆变器对于隔绝直流噪声、提高电动机驱动效率具有重要作用，而高性能电介质电容器是逆变器的核心部件(约 35%的体积比和超过 20%的质量比)。

电介质电容器是脉冲功率技术的核心储能器件，利用其充放电速度快、功率密度高的特点可实现超高功率放大，在可控核聚变点火、脉冲激光器、电磁轨道炮、电磁弹射等现代化重大科学研究计划、国防高技术领域有重大战略意义。在高新武器系统中(如战术激光武器、电磁发射器、高功率微波和电磁脉冲武器等)，初级储能技术和大功率脉冲电源是目前发展的瓶颈。驱动高新武器负载的电源功率一般要求百 MW 至数 GW，脉冲电源 1 次释放能量达数十 MJ，电源脉冲重复频率高达 1 kHz。这对初级储能技术提出了极为苛刻的要求，是目前蓄电池和超级电容器难以达到的，以致目前众多新高武器仅限于实验室研究与演示验证，几乎无法满足实际装备平台对高新武器体积小、重量轻的要求。在这一领域，目前美国处于领先地位，近年来在相关领域取得突破性进展。美国海军的电磁轨道炮于 2008 年达到 10 MJ 水平，2011 年达到 32 MJ，2013 年底其最新型朱姆沃尔特级万吨驱逐舰上已正式装备射程达 300 km 的大功率电磁炮(每秒射速可达 8 发)。在发展我国军事武器装备、实现现代重大科学研究技术等国家安全领域的轻便化脉冲功率电源及相关脉冲功率技术系统中，具有高储能密度的电介质电容器是必不可缺的核心部件。

然而，电介质电容器通过偶极子翻转储存电能的机制导致由其构成的储能系统能量密度偏低(<2 J/cm^3)，体积/质量偏大，已经成为制约高性能装备技术发展的关键问题。我国自主研制的神光–III 系统中，主机装置单套能源模块最大储能约 1.2 MJ，最大峰值电流为 0.25 MA，模块采用高压金属化聚丙烯电介质膜电容器，其额定工作电压为 25 kV，单台电容器容量为 110 mF，储能密度仅 0.5 J/cm^3，因而体积庞大。若要实现上述能源模块的轻便化，开发具有高储能密度的无机电介质材料将是其核心问题。综上，高储能密度、小体积的电介质电容器是助力我国军用、民用科技进步的重要支撑，而发展满足我国在这些现代电力电子产业、尖端军事武器装备等领域重大需求的电介质电容器的关键是必须能够自主提供基础性先进高储能密度电介质材料及相关技术。

本工作介绍了储能用电介质材料的发展历史、基本性能和主要分类，分析其发展，综述了不同种类电介质材料的研究进展，关注制约能量密度提升的主要问题：击穿场强和介电常数的倒置关系，并展望了高能量密度介电储能材料的发展趋势。

1 介电储能材料

电介质(或介电材料)是一种在外加电场下可被极化的电绝缘体，其内部电荷不像金属中的电子一样可以自由移动，而是相互束缚在一起，形成电偶极子。电介质内部存在大量无规分布的电偶极子。在电介质 2 端加上 2 个金属电极，即可构成 1 个简单平行板电容器。通过电极板给电介质施加 1 个电场，电介质内部的偶极子会沿电场方向发生取向，定向排列，同时电极板上累积一定量的电荷。介电储能从宏观上，是电极板上的电荷量在充电时增加、放电时减少的过程。从微观上进行分析，充电时施加电场，偶极子定向排列，电能以静电能的方式存储在定向排列的偶极中；放电过程，撤去电场，取向的偶极重新趋于无规分布，将储存的静电能通过负载(用电器)释放到外电路[4]。

电介质在电场下储存和释放能量的过程常用电位移矢量(D)–电场强度(E)滞回曲线描述(图 2)，即电介质的电滞回线。其中，电位移矢量可用于度量电介质储存电荷的多少。如图 2 所示，电位移矢量随电场增大而上升，随电场减弱而下降，在一次充放电循环中电介质放出的能量 $U_{\text{discharge}}$ 可通过求 D 对 E 的积分得到(即图 2 中蓝色的面积)。绝大多数电介质在一个循环内释放的电能都小于储存的电能，即存在充放电效率 η，这通常来源于电介质极

化的滞后和内部漏电流导致的损耗。电介质储存能量的多少主要取决于 2 个方面：1)充电过程中 *D*–*E* 回线的斜率被称为介电常数(Dielectric constant，ε)，它用于表示电介质在电场下极化的能力；2)电介质能够承受的电场强度是有限的，超过某一临界值后，电介质就会发生击穿，成为导体而失去储存能量的能力，这一临界电场被称为电介质的击穿场强(Breakdown strength，E_b)。显然，电介质的介电常数越高，击穿场强越大，其储存电能的本领就越高。

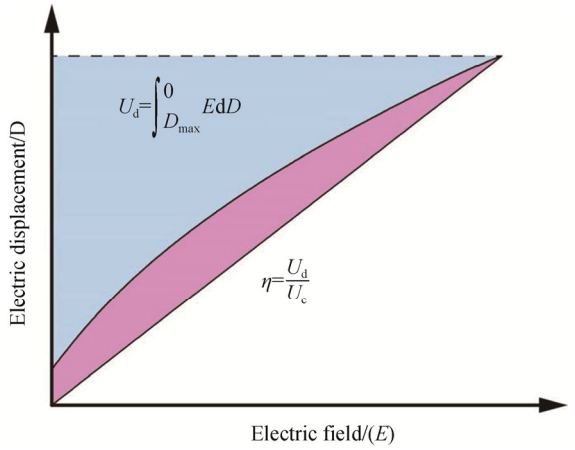


图 2　电介质的电位移矢量(*D*)–电场强度(*E*)滞回曲线[4]
Fig. 2　*D*–*E* hysteresis loop of dielectrics[4]

电介质电容器最早的原型可追溯到 1746 年由 Pieter van Musschenbroek 等发明的莱顿瓶，是一个玻璃容器，内外包覆导电金属箔作为电极板[5]。随后，Benjamin Franklin 等发明了平行板电容器，以玻璃为介质金属箔为电极。1876 年，Fizgerald 等发明了石蜡浸纸为电介质的电容器，用于无线电接收器的电源滤波[6]。1909 年，William Dubilier 等发明出以云母为介质的电容器，用于无线电接收器的射频电路。二战后，对电学认识的深入推动了陶瓷电介质的研究[7]。1926 年，二氧化钛(TiO_2)电容器商业化。1941 年，高介电常数钛酸钡($BaTiO_3$)的发现使人们的研究中心转移到钛酸钡家族上。20 世纪 70~80 年代，新制备工艺——多层陶瓷电容器(MLCC)的出现，进一步从结构设计上极大地提升了单体电容器的容量和耐压强度。1941 年，Whinfield 和 Dickson 发明了聚对苯二甲酸乙二醇酯(聚酯 PET)。1954 年，杜邦公司生产出 12 μm 厚金属化 PET 薄膜电容器，标志着聚合物电介质电容器的正式应用[8]。随后，聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚碳酸酯(PC)等聚合物陆续得到应用。其中，双向拉伸聚丙烯(BOPP)因其优异的介电/力学性能成为了目前最常用的薄膜电介质。

电介质材料根据其介电常数与电场强度关系可分为线性电介质和非线性电介质。其中，线性电介质内部不存在任何永久偶极，因此介电常数不随电场强度变化而变化。线性电介质通常具有低的介电常数、低的介电损耗和高的击穿场强。常见的线形电介质有 TiO_2、Al_2O_3、$CaZrO_3$ 等陶瓷材料，和 PP、PC、PE、PET 等聚合物材料。非线性电介质的介电常数则是与电场强度呈一定的函数关系，通常与其内部偶极重排、电畴翻转、畴壁移动有关。目前，有 4 类典型非线性电介质材料应用于介电储能领域，具体为顺电材料、铁电材料、弛豫铁电材料和反铁电材料。顺电材料内部存在永久偶极但未形成铁电畴，因而其介电常数通常高于线形电介质但低于铁电材料，同时具有较低的介电损耗和较高的击穿场强。典型的顺电材料有 $SrTiO_3$、$(Ba, Sr)TiO_3$。顺电材料在外加电场作用下产生极化强度，撤去电场恢复到非极化状态。而铁电材料因内部较大铁电畴的存在，极化撤去电场后表现出一定的剩余极化强度，因而具有较大的介电损耗，严重影响其可释放的能量密度。常见的铁电储能材料有：1)铁电陶瓷材料，如 $BaTiO_3$、$PbTiO_3$、$BiFeO_3$、$PbZrO_3$ 等；2)铁电聚合物材料，如 PVDF、P(VDF–HFP)、P(VDF–TrFE)、奇数尼龙等。在弛豫铁电体内铁电畴呈纳米尺寸，在电场作用下可更为自由地翻转，表现出比铁电体更低的剩余极化和介电损耗，同时具有与铁电体相似的极化强度和击穿强度，这些特性使其成为近些年介电储能研究的重点材料。常见的弛豫铁电材料有：1)弛豫铁电陶瓷，如 $Ba(Zr, Ti)O_3$、$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 基固熔体、$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 基固熔体等；2)弛豫铁电聚合物，如 P(VDF–TrFE–CFE)等。反铁电材料目前只出现在无机陶瓷中，其内部相邻晶格的偶极相互反平行，初始状态下偶极相互抵消，对外不显极性，而在高场作用下偶极重新平行排列，出现了可逆反铁电到铁电的相转变，获得十分有益于介电储能的双迟滞回线，即几乎为零的剩余极化和较高的饱和极化。目前研究较多的反铁电陶瓷材料主要有：$PbZrO_3$ 基反铁电体、$(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ 基反铁电体、$AgNbO_3$ 基反体电体、$NaNbO_3$ 基反体电体、HfO_2 基反铁电体等[9]。

电介质的储能密度主要与其介电常数和击穿场强有关。电介质的介电常数和击穿场强越大，储能密度越大。同时，低介电损耗、高热稳定性、高耐疲劳性对介电储能材料也十分关键。陶瓷电介质的

禁带宽度要小于聚合物电介质，意味着陶瓷内电荷受到的束缚更弱，在外场的作用下更容易产生较大的位移而形成更高的极化强度；然而更弱的束缚不利于陶瓷获得好的绝缘性能和耐击穿性能。陶瓷电介质拥有较高的介电常数(成千上万)、较低的击穿场强(MV/m 量级)，而聚合物电介质则表现出较低的介电常数(<10)、较高的击穿场强(MV/cm 量级)。对于陶瓷介电储能材料研究，主要集中于提高其耐击穿性能，降低其介电损耗，从而提高其储能密度和充放电效率。对于聚合物介电储能材料，则主要集中于提高其介电常数和耐高温性能，同时保持其低的介电损耗(图 3)。

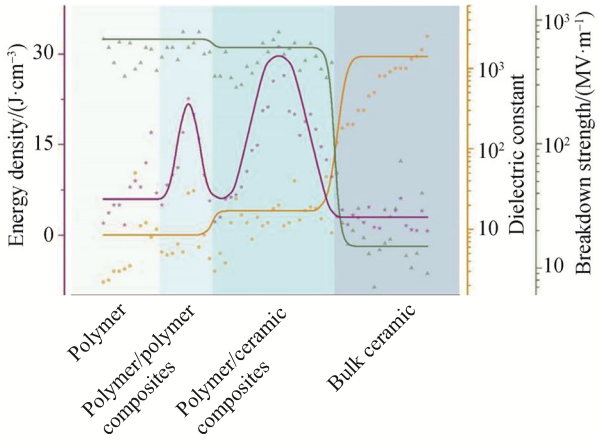


图 3 各种电介质的介电常数 ε_r，击穿场强 E_b 和储能密度 U[4]

Fig. 3 Dielectric constant(ε_r), Breakdown strength(E_b) and energy density(U) of various dielectrics[4]

对于单一的电介质材料，其相对介电常数(ε_r)和击穿场强(E_b)之间存在倒置耦合关系：$E_b \sim (\varepsilon_r)^{-0.65}$[10]。单一电介质难以同时获得高的介电常数和击穿场强，其介电常数越高，其击穿场强往往就越低。为了打破这一倒置耦合关系，聚合物复合电介质应运而生，以陶瓷颗粒为填料和聚合物为基体，希望结合陶瓷填料的高介电常数和聚合物基体的高击穿场强，获得高储能密度。近些年，聚合物复合电介质材料得到大家广泛的关注和研究，成为最有潜力获得高储能密度的电介质材料之一。

2 高能量密度介电储能材料研究进展

2.1 陶瓷介电储能材料

在无机陶瓷介电储能领域，各种陶瓷材料都已经得到广泛的研究，包括其块体和薄膜形态。在简单化合物基础上，研究者们还通过掺杂、固熔等方式来改善陶瓷电介质的储能密度。同时，次级结构(如超晶格、层状结构、核壳结构)调控来也常用于提升陶瓷电介质的储能性能。虽然已经有大量的研究工作，但是目前大多数块体陶瓷电介质的储能密度仍较低(<10 J/cm^3)，因其较低的击穿场强(<1 MV/cm)。而与之对应的，薄膜陶瓷电介质可通过掺杂改性、显微结构调控、界面工程、纳米畴工程等手段获得较高的储能密度(>100 J/cm^3)。如前所述，陶瓷电介质拥有很高的介电常数，但击穿场强较低，限制了其储能密度的提升。同时，陶瓷电介质往往表现出较高的漏电流，导致大量的能量耗散，充放电效率偏低(<60%)。此外，钙钛矿铁电陶瓷体系产生的巨大迟滞损耗则加剧了这类问题。因此，陶瓷电介质主要通过改善薄膜陶瓷电介质的耐击穿和介电损耗来优化其储能表现。

1) 氧空位

绝大多数陶瓷电介质为氧化物，在高温烧结成相时容易产生大量的氧空位，成为陶瓷电介质中最主要的本征缺陷。氧空位在电场作用下定向迁移，为漏电流提供大量的带电载流子。抑制陶瓷电介质中氧空位的迁移或形成将有效地抑制材料的漏电流，提高其击穿场强。Yao 等[11]制备了 Bi 元素掺杂的 $SrTiO_3$ 薄膜，结果表明：Bi 取代 Sr 位后会导致 Bi 和 Ti 离子偏离平衡位置，而离心的 Bi、Ti 离子和 Sr 空位的重新取向将会显著地提升氧空位迁移的活化能，抑制氧空位的迁移，从而降低薄膜的漏电流，提升击穿场强。如 5%Bi 元素掺杂的样品击穿场强可达 412 MV/m，相对于未掺杂的 215 MV/m 提升了近 1 倍。Zhang 等[12]在制备 $0.94(Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3)$–$0.06\ BaTiO_3$ 铁电薄膜时，通过引入 PLCT 种子层来降低铁电薄膜的结晶温度和时间，减少 Bi、Na 元素的挥发，抑制体系氧空位的形成，从而获得击穿场强和储能性能的提升。Liu 等[13]在研究 Mn 掺杂的 $(Pb_{0.91}La_{0.09})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ 弛豫铁电薄膜时，发现掺杂的 Mn 元素会取代 Zr 位，形成 Mn_{Zr}”离子并于氧空位形成复合缺陷对 Mn_{Zr}”–V_O^{**}。该复合缺陷对之间形成较强的偶极相互作用，这不仅可以提升薄膜的介电常数，而且可以有效地抑制氧空位的运动，降低体系的漏电流，提升体系的击穿场强。

2) 相结构调控

具有钙钛矿结构的陶瓷电介质是目前陶瓷介电储能的研究重点，其独特的晶格类型和可调节的化学组成使其具有不同的相结构，从而显示出不同的介电特性[14]。前已述及，不同于铁电体，反铁电体和弛豫铁电体内部的畴结构和介电性能使其更容易达到较高的储能密度，具有较高的应用潜力，为介

电储能提供了新的道路。

$NaNbO_3$ 基反铁电陶瓷是近年来新兴的一类无机储能材料，相较于 $PbZrO_3$、$AgNbO_3$ 等其他反铁电陶瓷，具有无铅、低成本等优势，是介电储能的理想材料。但其反铁电相的低稳定性是阻碍其发展的主要问题，氧空位的存在会进一步降低铁电相和反铁电相之间的自由能差值，使其呈现铁电相而非反铁电相[15]。 SHIMIZU 等[16]发现，降低钙钛矿结构的容忍因子 t 可以提升反铁电相的稳定性，通过掺杂构建了$(1–x)NaNbO_3–xCaZrO_3$ 陶瓷体系，在保持整体电负性的前提下降低了容忍因子，在 120 ℃的环境中观察到了双迟滞回线。这一变化可被归因于 t 下降所导致的八面体倾斜和化学压力，后者与静水压力一样有利于形成小体积的反铁电相[17]。

虽然反铁电体具较高的饱和极化和较低的剩余极化，但其发生场致相变后回线展宽，存在着一定的损耗，而包含纳米极性微区的弛豫铁电体往往表现出较窄回线，二者的结合为获得综合性能优异的无机储能材料提供了新的思路[18]。Chen[19]等基于反铁电陶瓷 $(La,Na)TiO_3$ 和弛豫铁电体 $(Na,M)(Nb,Ti)O_3$(M 为二价或三价金属离子，其中三价离子对弛豫行为的增强更显著)，提高了具有弛豫反铁电性的高温 R 相的稳定性，构造了在室温环境中同时具有弛豫铁电和反铁电行为的弛豫反铁电体 $(Na_{1–x/2}La_{x/2})(Nb_{1–x}Ti_x)O_3$。测试结果显示，材料的放电能量密度达到了 6.5 J/cm^3，充放电效率达到 66%。

3) 界面工程

研究表明：界面工程是一种改善陶瓷电介质薄膜储能性能的有效途径。在层状结构陶瓷薄膜中，异质界面结构的合理设计可有效地抑制体系的漏电流，提高耐击穿性能。Zhang 等[20]设计并制备了具有双异质结结构 $PbZrO_3/Al_2O_3/PbZrO_3$ 的 3 层陶瓷薄膜。在 $PbZrO_3/Al_2O_3$ 界面处为了平衡 2 种电介质不同的 Fermi 能级，电荷发生了转移，在界面处形成 1 个较强的内建电场。该内建电场不仅减弱了外电场，而且还有效地阻碍载流子沿外电场方向的迁移，体系的击穿场强得到显著的增强，由纯 $PbZrO_3$ 薄膜的 1.2 MV/cm 提升至 5.7 MV/cm。Sun 等[21]在 3 层结构的基础上，制备了 $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$(BCT)/$BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$(BZT)多层陶瓷电介质薄膜。作者结合实验结果和理论计算发现，层间界面可以有效地阻碍电树枝沿外电场方向生长，而且该效应随层数增加而增强。如当层数为 2 层时，体系的击穿场强为 3.3 MV/cm，而当层数增加到 8 层时，体系的击穿场强上升至 4.7 MV/cm。此外，电介质薄膜与电极之间的界面特性对电介质介电性能表现也有着很大的影响。Zhou 等[22]为提升 $CaTiO_3$ 陶瓷薄膜的耐击穿性能，在陶瓷薄膜与电极之间引入 1 层非晶相的氧化铝用于阻挡电极电荷注入。Peng 等[23]制备了 Al_2O_3 颗粒掺入的 $SrTiO_3$ 薄膜，Al 为电极。Al_2O 颗粒生成了离子迁移的快速通道，促进了电场作用下的阳极氧化反应，在 $SrTiO_3$ 与 Al 电极界面处形成 1 层 $Al_2O_{3–d}$。该界面层的形成显著提升了陶瓷薄膜的击穿场强，由纯 $SrTiO_3$ 的 2.33 MV/cm 提升至 5.07 MV/cm。

4) 纳米畴工程

为解决无铅弛豫铁电材料中极化与损耗的内禀矛盾，进一步提升介电材料的储能性能，Pan 等[24]提出了一种新概念和新途径，即 “多形态纳米畴” 结构设计思路：在顺电态基体中构建具有相近自由能的多种形态的纳米畴，以有效减弱铁电极化各向异性、降低畴翻转能垒。相比于通常仅有单一形态纳米畴的弛豫铁电材料，这一设计可以获得更平坦的畴翻转路径，有效降低介电损耗，同时保持高极化强度，从而实现储能密度的突破。依据这一思路，设计了铁酸铋基三元固溶材料 $(0.55–x)BiFeO_3–xBaTiO_3–0.45SrTiO_3$，在 $BiFeO_3$(BFO)菱方相强极化的基础上，引入 $BaTiO_3$(BTO)诱导的四方相极化和 $SrTiO_3$(STO)诱导的顺电立方相，以打破铁电长程有序，形成纳米尺度的铁电畴(图 4)。由于多形态纳米畴的存在，三元薄膜相对于仅有单一形态纳米畴的二元系材料的弛豫性质显著增强，介电常数温度稳定性大幅提升(室温至 300 ℃范围内变化率从 50% 降低至 7%)，介电损耗在较宽频率和温度范围内明显降低(从 0.06 降低至 0.02)；迟滞损耗从 36 J/cm^3 明显降低至 16 J/cm^3，降幅超过 55%，充电后最大极化与放电后剩余极化的比例 P_m/P_r 达到最大。同时，由于损耗的降低和漏电的抑制，击穿强度也达到无机介电薄膜中的最优水平(4.9 MV/cm)。这些综合提升使该铁酸铋基三元薄膜表现出优异的介电储能性能，储能密度达到 112 J/cm^3，储能效率也高达 80%。

虽然通过各种有效途径，目前在陶瓷电介质薄膜中可实现较高的储能密度，但是由于薄膜厚度/体积的限制，其绝对能量存储能量仍然偏低，如何通过器件结构设计成为将来陶瓷电介质薄膜需要解决的问题之一。此外，衬底的存在也会在一定程度上影响陶瓷电介质薄膜的应用领域。

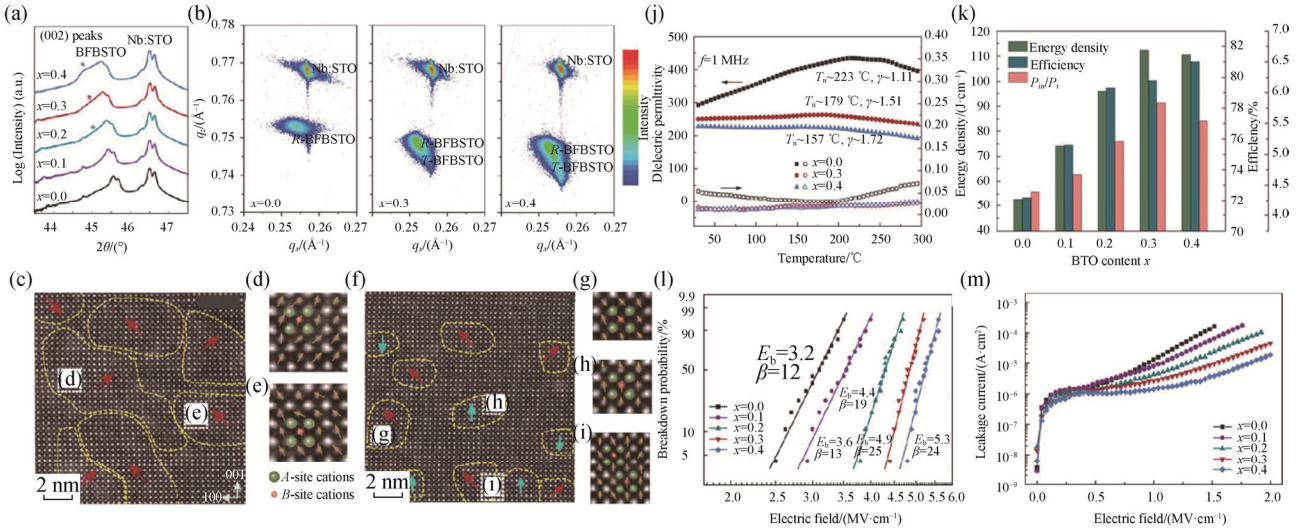


图 4 BFBSTO 薄膜的微观结构和性能：(a) BFBSTO(002)峰附近的 XRD 谱；(b) 在 Nb:STO(103)衍射光斑周围 x=0.0、0.3 和 0.4 时的 RSM 结果；(c) x=0.0 和(f) x=0.3 时的 STEM HAADF 图像(黄色虚线为纳米结构域，用红色箭头(<111>R)和青色箭头(<001>T)表示 B 位点阳离子位移)；(d)和(e)为(c)中选定区域的放大图像；(g), (h)和(i)为(f)中选定区域的放大图像(橄榄色球和粉色球分别代表 A 位点和 B 位点的阳离子，深黄色箭头表示每个晶胞中 B 位点阳离子的位移矢量)；(j)1MHZ 下薄膜的介电常数与损耗随温度的变化情况；(k)不同 BTO 含量的 BFBSTO 薄膜在击穿场强下的储能性能比较；(l) BFBSTO 薄膜击穿强度的双参数 weibull 分布；(m) 薄膜的漏电流密度与电场的函数关系[24]

Fig. 4 The microstructure and properties of BFBSTO film: (a) XRD pattern near the peak of BFBSTO(002); (b) RSM results at X=0.0, 0.3 and 0.4 around Nb:STO(103) diffraction spot; (c) STEM HAADF images when x=0.0 and (f) x=0.3 (the yellow dotted line is the nanodomain, and the red arrow (<111>R) and cyan arrow (<001 >T) are used to represent the cation displacement at the B site); (d) and (e) are the enlarged images of the selected region in (c); (g), (h) and (i) are the enlarged images of the selected region in (f) (the olive ball and pink ball represent the cations at Site A and Site B respectively, and the dark yellow arrow represents the displacement vector of the cations at site B in each cell); (j) Change tendency of dielectric constant and loss of the thin film with temperature at 1MHZ; (k) Comparison of the energy storage performance of the BFBSTO films with different BTO contents at their breakdown fields; (l) Two-parameter Weibull distribution analysis of the breakdown strengths of the BFBSTO films; (m) Leakage current densities of the films as a function of electric field[24]

2.2 聚合物介电储能材料

聚合物薄膜具有廉价、轻质、可加工性能好、无需衬底、机械性能优异和柔性等特性。介电性能方面，聚合物电介质表现出高电阻、低介电损耗、高击穿场强(>7 MV/cm)和高场下独特的自愈性，但较低的介电常数限制了其储能表现。此外，根据应用场景和工作环境的不同，电容器的工作温度一般在–90~250 ℃ ，例如混合电动汽车的功率逆变器工作温度为~140 ℃，地下油井勘探用电子设备工作温度为 150~200 ℃[25]。而聚合物薄膜热稳定性能差(如商用的 BOPP 薄膜最高工作温度<100 ℃)，这极大地限制了聚合物薄膜的实际应用场景。因此，提高聚合物电介质的介电常数和热稳定性成为研究的重点。

不同类型的聚合物具有不同的介电性能，对内可归结于不同的电畴结构，对外反映为不同形状的电滞回线(图 5)。商用的 BOPP 薄膜属于线性聚合物，在 500 MV/m 的电场下，储能密度不足 2 J/cm^3，因为其介电常数仅有 2.2。其他类似于 BOPP 的线性聚合物也面临着同样的问题：碳链上没有极性偶极，极化能力较低。对于线性聚合物，在碳链上引入极性基团，是提高其介电常数的有效途径，这种偶极子弥散分布于线性基体中的聚合物被称为“偶极玻璃”。Chung 等[26]在聚丙烯碳链上修饰上可自由转动的极性羟基(—OH)基团，改性后聚丙烯的介电常数提升 2 倍有余(~4.6)，同时保持原本线性可逆充放电储能行为(即未出现明显的能量损耗增加)，在 600 MV/m 放电能量密度 >7 J/cm^3。类似地，氨基(—NH_2)和酚基(–HP)等极性基团也拥有改性 PP 等线性聚合物。交联和共聚也改善聚合物介电性能的常用且有效地手段。Chuang 等[27]合成了可热交联的聚丙烯一对–(3–丁烯基)苯乙烯(PP–BSt)共聚物，介电性能测试结果表明，交联效应不仅增强了 PP 的介电常数(提升至 3)，还进一步增加其击穿场强，同时保持较低的介电损耗。Wang 等[28]采用可逆加成–断裂链转移反应合成了聚(2–甲基磺酰异丁烯酸甲酯–甲基丙烯酸环氧丙基酯)共聚物(poly(MSEMA–co–GMA))，通过共聚交联后，共聚物表现出优异的介电性能，如介电常数可达 9~12，500 MV/m 电场下储能密度 12.5 J/cm^3，充放电效率高于 85%。

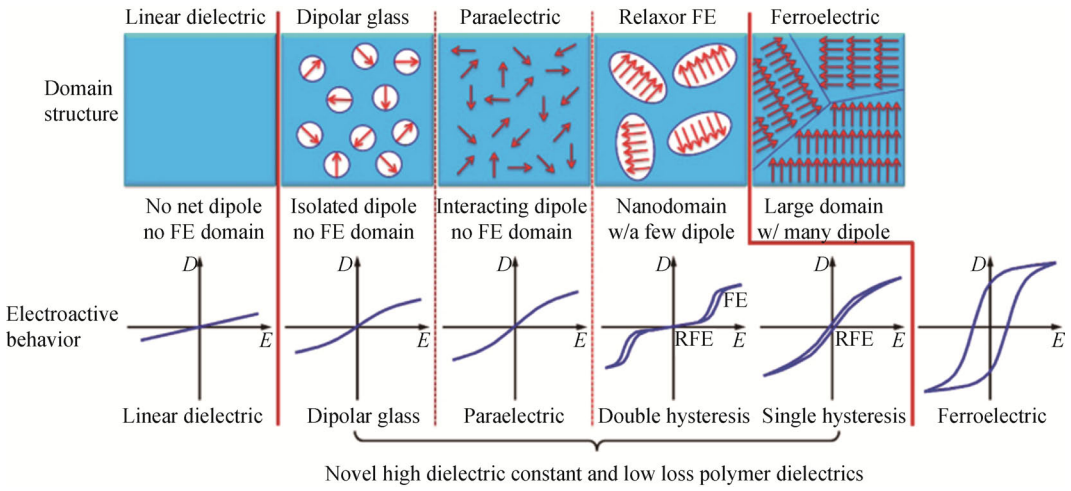


图 5　不同种类聚合物电介质的电畴结构和电滞回线[29]

Fig. 5　Domains structures and *D*–*E* loop of different polymer dielectrics[29]

相对于线性聚合物较低的介电常数(2~5)，非线性聚合物具有更高的本征介电常数，如聚偏二氟乙烯(PVDF)及其共聚物(介电常数可达 10~50)。过去的十几年间，因其较高的介电常数，PVDF 及其共聚物得到大家广泛的关注和研究，也显示其获得高储能密度的潜力。但是内部较大的铁电畴导致了充放电过程中过高的介电和能量损耗。为了降低能量损耗，大量研究工作采用化学或是物理的途径去对 PVDF 及其共聚物进行修饰改性。1998 年，Zhang 等[30]发现，经过电子辐照后， P(VDF–TrFE)铁电薄膜由原来的常规铁电体转变为弛豫铁电体。辐照前，P(VDF–TrFE)表现出标准的较宽的迟滞回线，剩余极化 6.4 mC/cm^2；辐照后，样品表现出明显变细的迟滞回线，剩余极化不足 1 mC/cm^2，铁电损耗得到显著的抑制。Zhu 等[31]发现在 P(VDF–TrFE)共聚物中引入第 3 种体形较大的单体(如 CTFE、CFE 基团等)，可利用大尺寸基团的物理钉扎效应，打破 P(VDF–TrFE)中偶极的长程有序，将原本较大的铁电畴破碎成铁电纳米畴，实现铁电到弛豫铁电的相转变，显著降低 P(VDF–TrFE)的铁电损耗。弛豫铁电体 P(VDF–TrFE–CTFE)虽然获得明显降低的铁电损耗，但仍存在一定铁电损耗(高场下变得更加明显)。为了进一步降低体系的铁电损耗，Li 等[32]通过聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)接枝制备了 P(VDF–TrFE–CTFE)–*g*–PEMA，PEMA 的引入降低了薄膜的晶粒尺寸、结晶度，并冻结其铁电弛豫，使得接枝后的样品表现出类线性迟滞回线，铁电损耗得到进一步抑制，同时击穿场强得到明显的提升，而介电常数仅有微弱的降低。上述的化学改性途径虽然可有效地改善 PVDF 基聚合物的储能性能，但操作过于复杂，不适合规模化生产。因而，各类物理改性手段相继被提出。其中：共混应该是最简单也最常见的方式，即将 PVDF 与其他可相溶的线性聚合物共混，如 PVDF/LDPE、P(VDF–HFP)/PMMA、PVDF/PET、P(VDF–TrFE–CFE)/PMMA 等。 该策略利用平均效应可显著降低 PVDF 基共混物的介电损耗，提高储能效率，但同时也会导致介电常数的显著降低，同时共混的 3–3 结构容易在聚合物体内形成导电通道，降低共混物的击穿场强和储能密度。Zhu 等[33]提出了 1 种新的思路，采用微层共挤出的方法制备了 2–2 型 PVDF 基多层复合材料，如 PVDF/PC 多层、PVDF/PSF 多层、P(VDF–HFP)/PET 多层等。相较于简单共混，多层结构设计不仅可有效地抑制 PVDF 中的铁电弛豫，降低铁电损耗，而且其构建的介观界面可有效地阻碍载流子迁移，降低体系的电导损耗，使得储能效率得到进一步提升。同时，介观界面也可以阻碍电树枝沿电场方向生长，提升体系的击穿场强和储能密度。该方法还有望实现规模化生产，为 PVDF 基聚合物电介质商用化提供新的思路。

绝大多数聚合物电介质的玻璃化转变温度(T_g)都在 100 ℃以下。当温度上升至玻璃化转变温度附近或以上时，聚合物将出现明显物性变化，如自由体积增大、链段运动能力增强。这使得载流子可以在材料内部更为容易地迁移，导致体系电子电导和离子电导显著增加，严重影响电介质在高温下的稳定性、可靠性和服役寿命。因此，T_g 是高温聚合物电介质最基本的评判指标。常见的高 T_g 聚合物有聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)、芴聚酯(FPE)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)等。这些高温聚合物

普遍具有高击穿场强、低介电损耗，且在 T_g 以下介电性能能得到很好的保持。但在高电场作用下，其高温介电性能会急剧恶化。如在 200 MV/m 和 150 ℃，PI 薄膜的电导损耗将高达 24%(低场下仅为 0.1%)，可释放的能量密度仅有 0.44 J/cm^3。Azizi 等[34]发现高温高场下，电极处热激励注入的电荷会显著影响高温聚合物的储能性能。他们通过化学气相沉积法在铜箔上生长了厚度可控的六方氮化硼薄层(*h*–BN)，并将其成功地转移到商用 PEI 薄膜两侧制成具有三明治结构的复合薄膜。在电极和 PEI 薄膜界面处插入的 *h*-BN 层，大大地增大了电极电荷的注入势垒，显著地抑制了电极电荷注入，使得 PEI 薄膜的高温高场储能性能得到明显的改善。举例来说，在 400 MV/m 和 150 ℃，原始的 PEI 薄膜的充放电效率仅有 25%，*h*-BN 包覆后 PEI 薄膜充放电效率提升至 90%。150 ℃条件下的放电能量密度也由原来的不足 0.5 J/cm^3 提升到 2.1 J/cm^3。进一步，Zhou 等[35]发展了一种更为普适且可规模化生产的方法，采用等离子增强化学气相沉积法(PECVD)在聚合物薄膜两侧连续沉积上 1 层 SiO_2(图 6)。实验结果表明，各种商业聚合物电介质薄膜(BOPP、PEI、PC、PEN、FPE 等)经过 SiO_2 包覆后，高温下电极处的电荷注入受到抑制，由此引起的电场畸变和高温储能性能均得到显著改善。如在 120 ℃，商用 BOPP 薄膜在外加电场超过 110 MV/m 后充放电效率就会低于 90%，而 SiO_2 包覆后的 BOPP 薄膜在 400 MV/m 电场强度下仍能保持 90 %的充放电效率，储能密度也提升了近 18 倍(1.33 *vs* 0.076 J/cm^3)。

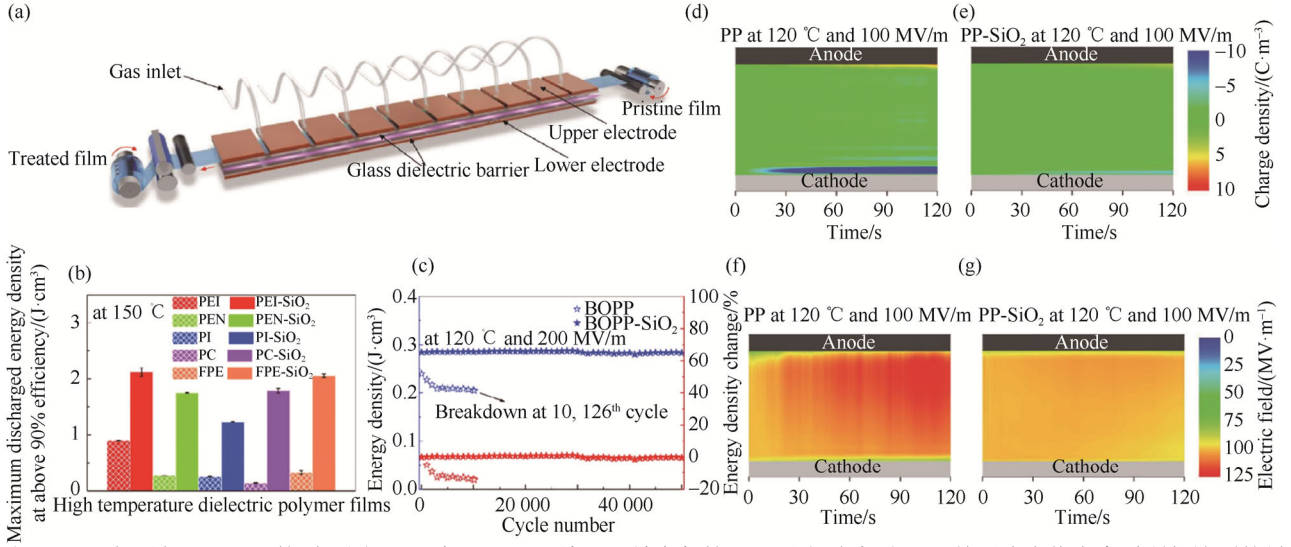


图 6 (a) 辊对辊 PECVD 的原理图；(b) 在 150 ℃环境下，效率保持 90%以上时涂覆 SiO_2 前后聚合物电介质所能达到的最大能量密度；(c) 原始 BOPP 和 BOPP–SiO_2 薄膜循环快速放电试验获得的放电能量密度；PP 和 PP–SiO_2 在 120 ℃和 100 MV/m 电场下的(d), (e) 电荷密度分布和(f), (g) 电场分布[35]

Fig. 6 (a) Schematic of the roll–to–roll PECVD; (b) Maximum discharged energy density of the various dielectric films before and after coating achieved at above 90% charge–discharge efficiency measured at 150 ℃; (c) Discharged energy density obtained from cyclic fast discharge tests of pristine BOPP and BOPP–SiO_2 films; (d), (e) Charge density distribution and (f), (g) Electric field distribution of PP and PP–SiO_2 in an electric field of and 100 MV/m at 120 ℃[35]

2.3 聚合物复合介电储能材料

纯聚合物电介质通过上述物理/化学改性途径可实现介电常数的提升，但提升的幅度是有限的。而聚合物复合电介质材料通过高介电常数填料的掺入可显著提升基体的介电常数。如 Arbatti 等[36]在 P(VDF–TrFE)聚合物基体中加入 50%(体积分数)的 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 颗粒制成复合材料，在 10 Hz 频率下获得~610 的介电常数，相对于基体本征~20 的介电常数提升了近 30 倍。但纳米填料的不当加入也可能会带来负面影响，如损伤聚合物本征的柔性，气孔率和团聚的增加导致击穿场强和储能密度的下降，弱的界面结合成为击穿电树扩展的路径等。因此，合理的纳米填料选择及其结构设计是获得高性能聚合物纳米复合材料的前提。其次，纳米填料在聚合物基体内的分散/分布情况(即显微结构)也对复合材料的整体储能表现有着很大影响。目前，对在聚合物复合电介质的储能研究中主要集中于如何合理设计纳米填料的微观结构和复合材料的显微结构去实现介电常数和击穿场强的同步提升，从而打破单一电介质中两者的倒置耦合关系，获得储能性能的显著提升。

1) 纳米填料

研究初期，使用的陶瓷填料多为大尺寸的颗粒，其比表面积较小且长径比较低，往往需要使用较高的含量去获得高的介电常数。这容易导致气孔率的

升高、电导率的升高和耐击穿性能的下降。为了降低陶瓷填料的含量同时保证较高的介电常数，可以采取以下 2 种方法：减小颗粒的尺寸和增大填料的长径比。研究表明：复合材料中纳米填料和基体之间存在一定厚度的界面层，而且该界面层的介电常数可能会高于 2 种组分。Vo 等[37]提出了三相模型(填料相，基体相和界面相)，并用该模型和传统两相模型(不考虑界面相)一起对不同填料含量的铌镁酸铅–钛酸铅/环氧树脂复合材料的介电常数实验值进行拟合，拟合结果表明：只有三相模型的计算值和实验值得到了很好的拟合，一定程度上证明了界面相的存在。其中，拟合得到界面相的介电常数约为 6 070，远高于基体和填料的值。颗粒尺寸越小，比表面积越大，界面极化贡献也越大。Zhang 等[38]发现在聚醚酰亚胺(PEI)基体加入超小粒径的陶瓷颗粒，在极低的填料含量下(<1%，体积分数)获得介电常数接近 1 倍的提升。而极低的填料含量对基体击穿场强的影响较小，故介电常数的提升可带来储能密度的显著提升。机理分析时，作者认为是外界面层中高活性的偶极引起界面局部介电常数的增加，从而带来复合材料介电常数的显著增加。有效介质理论和 Maxwell–Garnet 模型均认为，纳米复合材料的介电常数会随纳米填料的长径比的增加而增大。实验发现：在相同填料含量下，含有更大长径比的 $BaTiO_3$ 纳米纤维复合材料的介电常数高于含有 $BaTiO_3$ 纳米颗粒的复合材料，意味着前者可以在更低的填料含量得到较高的介电常数。同时，相场模拟和实验中都发现，大长径比的纳米填料更有利于提高纳米复合材料的击穿场强[39]。

在此基础上，对纳米填料进行次级结构设计可进一步提高纳米复合材料的介电和储能性能。虽然通过上述策略可以有效地降低复合材料中填料的含量，但是通常使用的纳米陶瓷填料的介电常数都远高于基体，这样会造成填料/基体界面巨大的介电常数差异，导致界面处严重的局部电场集中，恶化材料的耐击穿性能。而引入介电常数介于两者之间的缓冲层，制备具有核–壳结构的纳米填料是缓解上述效应的有效途径之一。Rahimabady 等[40]制备二氧化钛包覆钛酸钡的核壳颗粒 $BaTiO_3$@TiO_2，并研究了其对复合材料性能的影响。首先，由于界面极化的增强，在填料含量都为 0.5 时，以核壳颗粒为填料的复合材料的介电常数相比于没有包覆的情况提升了近 2 倍。其次，由于 TiO_2 的介电常数介于 $BaTiO_3$ 和 P(VDF–HFP)之间，可以有效地缓解界面处的电场集中，同时 TiO_2 壳层可以 有效地促进纳米颗粒的均匀分散，所以该壳层的引入可以有效地提高复合材料的击穿场强。除了 TiO_2、二氧化硅 SiO_2、三氧化二铝 Al_2O_3 等具有中等介电常数和高绝缘性的陶瓷材料也可以作为壳层材料。如 Tang 等[41]通过 stober 法在 CCTO 纳米纤维表面包覆了 1 层致密的 SiO_2，制成 CCTO@SiO_2 同轴纤维。高绝缘性的 SiO_2 层有效地隔离高损耗的 CCTO 核心纤维，防止高导电通路的形成，显著地降低复合材料的介电损耗，而介电常数只因 SiO_2 本征较低的介电常数出现了轻微的降低。综上所述，核壳结构不仅可以作为介电缓冲层，缓解介电差异，提高击穿场强，还可以作为电学缓冲层，隔绝高损耗的核心填料，降低介电损耗；同时，一定条件下还可利用无机/无机界面极化，提高体系的介电常数。值得注意的是，在同轴纤维中无机/无机界面的面积是有限的，可利用的界面极化也是有限的。为了增大无机/无机界面，同时保持填料的大长径比，Zhang 等[42–43]提出并制备了 TiO_2 纳米纤维内嵌 $BaTiO_3$ 纳米颗粒的 0–1 复合纤维(图 7)，由于无机/无机界面处钡钛离子互占位引起的巨大界面极化，使复合材料在 3%(体积分数)低填料含量下获得电极化的显著提升；同时，由于纳米纤维的大长径比，复合材料在较低填料含量下也获得击穿场强的提高。在 2 种利好条件下，该复合材料获得了~31.2 J/cm^3 的超高储能密度。

2) 显微结构

复合材料中最常见的显微结构是 0–3 型，即纳米填料在基体中均匀无规地分布。大量研究结果表明，0–3 型复合材料的介电性能提升是有限的。通过对复合材料内填料的分布进行精细调控，可以制备具有不同显微结构的复合材料，包括 1–3 型、3–3 型、三明治结构等，从而进一步提高复合材料的介电性能。Luo 等[44]以木质纤维素为骨架制备了 3 维钛酸钡网络，填充环氧树脂后制成 3–3 型复合材料。相对于 0–3 型复合材料在 52%体积分数下的 17.2 的介电常数，3–3 型复合材料在 16%(体积分数)下就获得 34.5 的介电常数，填料达到 30%时介电常数更是高达 200。这是因为呈三维网络状的钛酸钡颗粒，其联通的相邻 2 个颗粒之间的连续耦合效应使得钛酸钡颗粒的自发偶极在外电场作用下更容易进行重排取向。Hu 等[45]提出并制备了三明治结构的复合薄膜，通过每 1 层的功能化设计实现介电常数和击穿场强的同步提升。具体来说，内层钛酸锶钡纳米纤维/PVDF 复合层用于提高体系的击穿场强，外层

钛酸钡纳米颗粒/PVDF 复合层用于提高体系的电极化能力，从而实现两者的同步提升。数值模拟结果认为，2 层复合层之间的异质界面可以储存更多的电荷，贡献更多的电极化。进一步，Wang 等[46]制备了内层为低含量 $BaTiO_3$/PVDF 复合层，外层为高含量 $BaTiO_3$/PVDF 复合层的三明治结构复合材料，发现其击穿场强远高于 0–3 型复合材料和纯 PVDF，相应地，储能密度也获得了极大提升。有限元模拟结果表明电场在不同层间获得了合理分配，电树的扩展也受到抑制，因此提高了三明治结构复合材料的击穿场强。在三明治结构基础上，Jiang 等[47]利用新发展的非平衡复合材料制备技术，制备了最多 16 层的 BTO/P(VDF–HFP)多层复合材料(图 8)，通过电介质/电介质界面和电介质/电极界面结构的优化调控，实现复合材料击穿场强的突破，获得最高 862.5 MV/m 的击穿场强，同时获得了超过 35 J/cm^3 的放电能量密度。

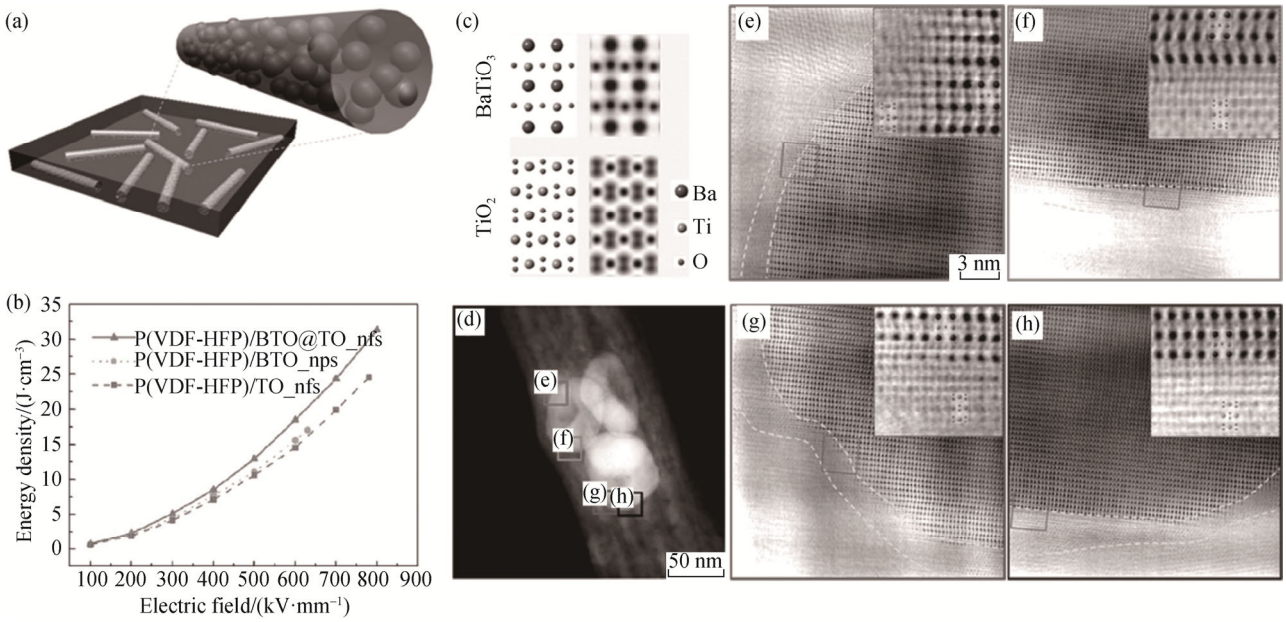


图 7 (a) BTO@TO 纳米纤维 和 PVDF/BTO@TO 纳米复合材料的结构示意图；(b) 不同填料(3 vol%)的 P(VDF–HFP)纳米复合材料的放电密度随电场强度的变化情况；(c) $BaTiO_3$ 和 TiO_2 的结构模型以及相应的沿[110]方向模拟得到的 ABF 图像；(d) BTO@TO 的 HAADF 图像; (e–h) (d)中选定位置的原子分辨率 ABF 图像[42–43]

Fig. 7 (a) Schematic illustration of BTO@TO_nfs and PVDF/BTO@TO_nfs nanocomposites; (b) Discharged energy density of P(VDF–HFP) nanocomposites embedded with different fillers(3 vol%) as a function of electric field; (c) Structural models of $BaTiO_3$ and TiO_2 and corresponding simulated ABF images along the [110] direction; (d) Low–magnification HAADF image of BTO@TO; (e–h) Atomic–resolution ABF images of outlined areas in (d)[42–43]

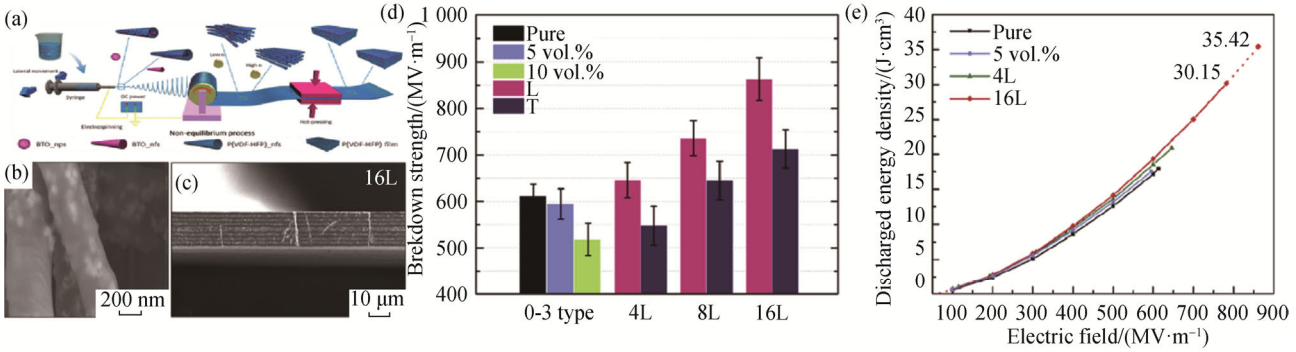


图 8 (a) 非平衡法制备 P(VDF–HFP)/BTO 纳米复合材料的示意图；(b) P(VDF–HFP)/10 vol% BTO_nfs 的 SEM 图像；(c) 16 层纳米复合材料横截面的 SEM 图像；(d) 多层复合材料的击穿场强与填料含量和层数的关系；(e) 不同填料含量的纳米复合材料的放电能量密度随电场强度的变化情况 [47]

Fig. 8 (a) Schematic illustration of non–equilibrium methods fabricating P(VDF–HFP)/BTO nanocomposites; (b) SEM image of P(VDF–HFP)–10 vol% BTO_nfs; (c) SEM image of cross–section of 16 layer nanocomposites (d) Relationship of multilayer nanocomposites reakdown strength and content of fillers and number of layers; (e) Discharged energy density of nanocomposites embedded with different content fillers as a function of electric field[47]

3) 高温聚合物复合电介质

在聚合物复合材料中，纳米填料与聚合物基体之间的界面相互作用对聚合物链段运动产生一定的物理限制，使得复合材料获得更高的 T_g。例如，在 PEI 聚合物薄膜中加入 5%(质量分数)的凹凸棒，复合材料的 T_g 由纯 PEI 的 215 ℃提升至 223 ℃。此外，具有高长径比填料的加入还可以提高复合材料的力学性能，改善复合材料高温下耐电机械击穿的能量。如 Li 等[37]在交联的二乙烯基硅氧烷–双苯并环丁烯(*c*-BCBs)掺入 10%(体积分数)的氮化硼纳米片(BNNS)，其高温(250 ℃)击穿场强提升了近 50%。

除了提升热稳定性和力学性能，还可以通过高热导率的纳米填料来改善聚合物复合材料的导热能力。通常，聚合物材料的热导率都较低，在 0.1~0.5 W/(m·K)之间。在电介质充放电储能过程中，由于漏电流和迟滞损耗的存在，会在电介质内产生大量的焦耳热，而热导率较低的聚合物电介质难以及时将热量导出，造成热量在体内累积，最终导致电介质的急剧温升和过早失效。Li 等[48]在 *c*-BCBs 中加入 10%(体积分数)的 BNNS 后，材料的热导率由纯聚合物的 0.2 W/(m·K)提升至 1.8 W/(m·K)。复合材料热导率的提升有利于体内热量的导出。通过有限元计算模拟发现，在 200 MV/m 和 200 ℃，以 PEI、FPE、Kapton 等商用高温电介质薄膜为电介质的电容器内部出现了明显的温升，其中最高温升达到 219 ℃；而以 *c*-BCB/BNNS 复合材料为电介质的电容器核心温度仅有 204 ℃，表现出极高的高温稳定性。但 BNNS 制备过程较为复杂且低效，难以大批量制得。近期，Li 等[49]采用更为高效的水热法制备了不同形态的 γ-Al_2O_3(纳米颗粒、纳米线，纳米片)，并与 *c*-BCBs 制成复合材料。研究结果表明，*c*-BCBs/γ-Al_2O_3 纳米片复合材料表现出优于 *c*-BCBs/BNNS 复合材料的高温介电和储能性能，同时该方法可实现 γ-Al_2O_3 纳米片的大批量制备，有望实现高性能高温复合材料的规模制备。

3 总结与展望

在过去的几十年中，介电储能材料在提高储能密度方面取得令人欣喜的进步和突破，陶瓷块体、陶瓷薄膜、聚合物基电介质储能密度分别突破 10、100、35 J/cm^3。但目前介电储能材料和器件应用仍存在许多亟需解决的问题，具体体现在以下几个方面：

1) 材料体系

不同种类的电介质材料具有不同的性能特征，这决定了其发展过程需要解决的主要问题。低击穿场强是限制陶瓷电介质储能密度提升的主要因素。现有研究通过物理掺杂、化学改性、次级结构设计、优化制备工艺等手段提升其击穿场强，但仍未能深入厘清成分–微观结构–击穿场强之间的关联，因此击穿场强提升幅度有限，储能密度难以实现突破性的提升。此外，目前储能性能较优的仍是铅基陶瓷材料(如 PZT、PLZT、PMN–PT 等)，无铅体系无论是储能密度还是充放电效率与铅基体系相比仍存在一定差距，相关研究有待进一步深入。从理论上进行分析，弛豫铁电体和反铁电体相较于传统铁电体具有更优异的储能性能和更广阔的应用前景，但目前关于两类铁电体在介电储能方面的应用研究仍处于起步阶段，研究的材料体系较少。另外，陶瓷电介质本征的脆性使其难以满足未来柔性器件、智能穿戴等应用场景的需求，亟需开发具有一定柔性的陶瓷电介质材料，目前相关的研究鲜有报道。

聚合物基电介质储能材料关键问题在于提升其介电常数。一方面，通过化学改性引入极性基团、相结构调控等方式可实现对聚合物基体介电常数的改善，但提升的幅度较小，同时制备工艺相对复杂、成本较高，难以实现规模化制备。另一方面，通过功能陶瓷填料的加入，制备聚合物复合电介质材料，也可以实现介电常数的提升。近些年，复合电介质材料获得越来越多的关注和研究，但研究方向主要集中在陶瓷填料改性和微结构调控上，对填料与基体之间的界面结构及其作用机制、复合材料显微结构、空间构型与性能之间的关联缺乏深入和全面的认识，未能充分发挥填料和聚合物基体两者各自的优势，有待进一步突破。此外，高温性能差是另一个制约聚合物基电介质应用的重要因素，亟需开发一类高温性能优异、可靠性能高的聚合物基电介质材料，近几年已有一些研究报告关注该问题，但相关研究仍然不足。

目前，无论是陶瓷电介质还是聚合物基电介质在材料体系探索、成分与结构调控、性能优化上仍采用比较盲目的试错法，效率低、成本高，而且往往难以得到或是错过所试材料体系最佳性能点。因此，亟需建立更加高效、低成本的研发模式，开发新材料体系，实现储能性能突破性的提升。

2) 机理探究

电介质材料研究历史悠久，理论基础相对完善，但相关理论大多仅适用于均质理想材料。而如今研究的热点材料大多属于非理想的非均质材料，一些

传统理论将不再使用，因此亟需提出新原理、新机制来完善传统电介质理论。其中以下几个方面应重点突破：

介电储能材料的核心性能指标是介电常数和击穿场强，因此对电介质材料击穿、极化机制的认识是提升储能性能关键。然而，目前对不同材料体系在不同物理场激励下击穿、极化机制的认识仍然十分局限和片面。通常研究者们针对所研究材料体系的性能表现提出一个合理的机理解释，但往往不适用于其他材料体系，缺乏一个具有普适性的基础理论。

其次，电介质的介电常数和击穿场强之间存在倒置耦合关系，导致两者难以同步提升。近些年，在一些复合材料体系实现了一定程度的解耦调制，获得同步提升的介电常数和击穿场强，但其中介电常数的提升幅度较为微弱，储能性能的提升也相对有限。因此，为了实现介电常数和击穿场强同步大幅度提升，储能性能突破性的提高，仍需要进一步深入探明介电常数与击穿场强的耦合机制，以期彻底打破两者之间的倒置耦合关系。

目前电介质储能材料的储能效率相对偏低，表现较好的材料仅有 70%~80%，远不能满足实用的需求。其中铁电损耗和电导损耗在不同电场、频率、温度下的作用机制以及相应的调控手段，成为改善电介质材料储能效率的关键，但目前对这方面的研究显然不足。

通常，非均质材料中存在大量的界面，如陶瓷材料中的晶界、相界，聚合物中晶区与非晶区之间的界面，复合材料中填料与基体之间的界面。这些界面往往占据电介质材料较大部分的体积，其物理特性对材料储能性能表现具有关键甚至决定性的影响。然而，目前对界面的研究大多采用间接法或排除法，缺乏对界面的结构、物理特性等方面直观的认识和了解，更难以探明界面在不同物理场激励下对击穿、极化等物理过程的作用和对宏观性能表现的影响，亟需加快相关研究的进程。另外，电介质与电极之间的界面也对电介质材料储能、可靠性、疲劳等特性有着十分重要的影响，但目前缺乏相关的机理研究。

3) 规模化制备

目前介电储能材料的研究大多处于实验室阶段，制备的样品尺寸大多 10 cm^2 量级，离大面积规模化制备仍然存在较大距离，其中的挑战与障碍具体体现以下几个方面：性能优异的材料体系往往不是成分复杂，原料昂贵，就是需要特殊制备工艺，规模化生产成本高，难度大；实验室可以制备出高质量、高性能的小面积样品，但在放大生产的过程中，材料的均匀性和性能稳定性难以得到保证；现有生产工艺难以满足一些高性能介电材料规模化生产的要求，如聚合物复合材料很难采用传统的聚合物薄膜制备工艺(熔融挤出法)进行生产；规模化制备的试验成本较高，一般的高校或研究院所缺乏足够的资源和资金支持。规模化制备是高性能介电储能器件产业化应用的基础，因此，亟需开发新的成本低廉、成分简单的材料体系，探索新的制备工艺，推动规模化制备的研究进程。

4) 器件结构设计

如今介电储能技术的研究仍停留在材料层面，严重缺乏原型器件设计和器件性能调控与机理研究。高性能化器件面临着更多更复杂的科学与技术问题：对介质材料性能要求更为苛刻，在保证高储能性能基础上，还需兼有优异的力学性能、高导热、高温稳定性、高均匀性和高可靠性；需进一步探明器件层面上，体系的极化、击穿、导热、电荷迁移等过程在不同物理场激励下的响应表现与调控机制；缺乏器件可靠性与寿命的预测方法，对器件老化、失效等机制认识不足；高可靠性的电极材料和电极制备技术有待发掘；器件结构与性能之间的关联有待进一步探究，同时，现有的器件结构(陶瓷电容器的 MLCC 结构和聚合物电容器的卷绕式结构)都难以满足柔性电子、智能穿戴等新兴行业的需求，亟需开发设计一种新的器件结构。

随着信息电子、柔性智能、绿色能源、深海深空探测、国防军工等领域的快速发展，对介电储能材料及器件将提出更高的要求。为了满足其未来发展趋势和相关领域的需求，未来介电储能材料的研究应着重于以下几个方面：

1) 发展高效的介电储能材料研究模式，逐步取代传统的试错法。结合高通量计算和材料基因组工程，高效快速地筛选高性能介电储能材料的功能基元。探索新制备工艺，实现材料的高通量制备，如制备具有成分、结构梯度分布的材料。搭建高集成度、综合性能快速高通量测试平台。采用机器学习和大数据对测试结果进行分析，总结规律，探索内在关联和作用机制。实现功能基元选取、材料制备、性能结构表征、机理分析一体化高效研究，提高研发效率。

2) 结合先进的微区原位表征技术(如微区红外、高分辨原位 TEM、AFM 等)和第一性原理计算、

相场模拟等计算手段，深入探明介电储能材料微观结构和性能、内在物理过程、宏观性能表现之间的关联，提出新理论和新机制。重点研究介电储能材料不同物理场激励下击穿、极化机制；发掘介电常数和击穿场强解耦新机制，破除两者之间的倒置耦合关系；探究电介质内部损耗的产生机制(尤其是在高温高场下)以及相应的调控手段；在明晰界面结构和物理特性的基础上，深入厘清界面在各种物理过程中(击穿、极化、导热、电荷迁移等)的作用机制及其对宏观性能影响。

3) 整合资源，加快介电储能材料规模化制备的进程，为后续器件设计与生产打下基础。初期，可选取性能相对较好，但成分简单、成本低廉、性能稳定、与现有工艺兼容性高的材料体系进行规模化制备试验，重点解决材料均匀性、稳定性问题。同时，探索新的制备工艺或改进现有工艺，使其适配更多材料体系，实现更多高性能介电储能材料的规模化制备。

4) 加快推进介电储能器件的研究。在规模化制备的基础上，综合考虑材料的力、热、电性能，重点推进高储能性能和高稳定性电介质材料的器件研制。完善器件性能测试与可靠性评判体系，深入探明器件的老化失效机制。开发新的器件结构，满足未来不同领域对介电储能器件的要求。

参考文献:

[1] TAN D. Review of polymer-based nanodielectric exploration and film scale-up for advanced capacitors[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(18): 1808567.

[2] JOW T, MACDOUGALL F, ENNIS J, et al. In pulsed power capacitor development and outlook[C]// 2015 Ieee Pulsed Power Conference, Austin, USA, 2015: 882–888.

[3] CHEN Q, SHEN Y, ZHANG S, et al. Polymer-based dielectrics with high energy storage density[J]. Annu Rev Mater Res, 2015, 45: 433–458.

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

[5] DRUMMER G. Electronic inventions and discoveries: electronics from its earliest beginnings to the present day[J]. Ieee Ann History Comput, 1998, 20(3):79.

[6] TRAN D, BOGGS S, TEYSSEDRE G, et al. Advanced polymeric dielectrics for high energy density applications[J]. Prog Mater Sci, 2016, 83: 236–269.

[7] HO J, JOW T, BOGGS S. Historical introduction to capacitor technology[J]. IEEE Electr Insul Mag, 2010, 26(1): 20–25.

[8] MCLEAN D, WEHE H. Miniature lacquer film capacitors[J]. Proceed Inst Radio Eng, 1954, 42(12): 1799–1805.

[9] HAO X. Ferroelectric materials for energy applications[M]. Weinheim: Wiley–VCH, 2018: 119–168.

[10] MCPHERSON J, KIM J, SHANWARE A, et al. Trends in the ultimate breakdown strength of high dielectric-constant materials[J]. IEEE Trans Electron Dev, 2003, 50(8): 1771–1778.

[11] YAO M, LI Q, LI F, et al. Leakage current and breakdown behavior of bismuth-doped amorphous strontium titanate thin film[J]. Mater Chem Phys, 2018, 206: 48–55.

[12] ZHANG Y, LI W, CAO W, et al. Enhanced energy-storage performance of 0.94NBT–0.06BT thin films induced by a $Pb_{0.8}La_{0.1}Ca_{0.1}Ti_{0.975}O_3$ seed layer[J]. Ceram Int, 2016, 42(13): 14788–14792.

[13] LIU Y, HAO X, AN S. Significant enhancement of energy-storage performance of $(Pb_{0.91}La_{0.09})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ relaxor ferroelectric thin films by Mn doping[J]. J Appl Phys, 2013, 114(17): 174102.

[14] YANG L, KONG X, LI F, et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications[J]. Prog Mater Sci, 2019, 102: 72–108.

[15] CHAO L, HOU Y, ZHENG M, et al. High dense structure boosts stability of antiferroelectric phase of $NaNbO_3$ polycrystalline ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2016, 108(21): 212902.

[16] SHIMIZU H, GUO H, REYES–LILLO S, et al. Lead-free antiferroelectric: xCaZrO$_3$–(1–x)NaNbO$_3$ system ($0 <= x <= 0.10$)[J]. Dalton Trans, 2015, 44(23): 10763–10772.

[17] AVDEEV M, JORGENSEN J, SHORT S, et al. Pressure-induced ferroelectric to antiferroelectric phase transition in $Pb_{0.99}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})_{0.98}Nb_{0.2}O_3$[J]. Phys Rev B, 2006, 73(6): 064105.

[18] ZHONG M, LU B, ZOU Y, et al. Relaxor antiferroelectric lead lanthanum zirconate titanate ceramics with high energy storage density/efficiency[J]. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(6): 764–770.

[19] CHEN J, QI H, ZUO R. Realizing stable relaxor antiferroelectric and superior energy storage properties in $(Na_{1-x/2}La_{x/2})(Nb_{1-x}Ti_x)O_3$ lead-free ceramics through A/6-site complex substitution[J]. ACS Appl Mater Interf, 2020, 12(29): 32871–32879.

[20] ZHANG T, LI W, ZHAO Y, et al. High energy storage performance of opposite double-heterojunction ferroelectricity-insulators[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(10): 1706211.

[21] SUN Z, MA C, LIU M, et al. Ultrahigh energy storage performance of lead-free oxide multilayer film capacitors *via* interface engineering[J]. Adv Mater, 2017, 29(5): 1604427.

[22] ZHOU H, LIU X, ZHU X, et al. $CaTiO_3$ linear dielectric ceramics with greatly enhanced dielectric strength and energy storage density[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(5): 1999–2008.

[23] PENG Y, YAO M, YAO X. Interfacial origin of enhanced energy density in $SrTiO_3$-based nanocomposite films[J]. Ceram Int, 2018, 44(3): 3032–3039.

[24] PAN H, LI F, LIU Y, et al. Ultrahigh-energy density lead-free dielectric films *via* polymorphic nanodomain design[J]. Science, 2019, 365(6453): 578–582.

[25] PALNEEDI H, PEDDIGARI M, HWANG G, et al. High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(42): 1803665.

[26] YUAN X, MATSUYAMA Y, CHUNG T. Synthesis of functionalized isotactic polypropylene dielectrics for electric energy storage applications[J]. Macromolecules, 2010, 43(9): 4011–4015.

[27] YUAN X, CHUNG T. Cross-linking effect on dielectric properties of polypropylene thin films and applications in electric energy storage[J]. Appl Phys Lett, 2011, 98(6): 062901.

[28] WANG Y, HUANG X, LI T, et al. Novel crosslinkable high-k

copolymer dielectrics for high-energy-density capacitors and organic field-effect transistor applications[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(39): 20737–20746.

[29] ZHU L. Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics[J]. J Phys Chem Lett, 2014, 5(21): 3677–3687.

[30] ZHANG Q M, BHARTI V, ZHAO X. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer[J]. Science, 1998, 280(5372): 2101–2104.

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

[32] LI J, GONG H, YANG Q, et al. Linear-like dielectric behavior and low energy loss achieved in poly(ethyl methacrylate) modified poly(vinylidene-co-trifluoroethylene)[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(26): 263901.

[33] BAER E, ZHU L. 50th Anniversary perspective: dielectric phenomena in polymers and multilayered dielectric films[J]. Macromolecules, 2017, 506): 2239–2256.

[34] AZIZI A, GADINSKI M, LI Q, et al. High-performance polymers sandwiched with chemical vapor deposited hexagonal boron nitrides as scalable high-temperature dielectric materials[J]. Adv Mater, 2017, 29(35): 1701864.

[35] 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]. Adv Mater, 2018, 30(49): 1805672.

[36] ARBATTI M, SHAN X, CHENG Z. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant[J]. Adv Mater, 2007, 19(10), 1369–1372.

[37] VO H, SHI F. Towards model-based engineering of optoelectronic packaging materials: dielectric constant modeling[J]. Microelectron J, 2002, 33(5): 409–415.

[38] 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.

[39] SHEN Z, WANG J, LIN Y, et al. High-throughput phase-field design of high-energy-density polymer nanocomposites[J]. Adv Mater, 2018, 30(2): 1704380.

[40] 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]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15(38): 16242–16248.

[41] TANG H, ZHOU Z, BOWLAND C C, et al. Synthesis of calcium copper titanate ($CaCu_3Ti_4O_{12}$) nanowires with insulating SiO_2 barrier for low loss high dielectric constant nanocomposites[J]. Nano Energy, 2015, 17: 302–307.

[42] ZHANG X, SHEN Y, ZHANG Q, et al. Ultrahigh energy density of polymer nanocomposites containing $BaTiO_3$@TiO_2 nanofibers by atomic-scale interface engineering[J]. Adv Mater, 2015, 27(5): 819–824.

[43] ZHANG X, SHEN Y, XU B, et al. Giant energy density and improved discharge efficiency of solution-processed polymer nanocomposites for dielectric energy storage[J]. Adv Mater, 2016, 28(10): 2055–2061.

[44] LUO S, SHEN Y, YU S, et al. Construction of a 3D-$BaTiO_3$ network leading to significantly enhanced dielectric permittivity and energy storage density of polymer composites[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(1): 137–144.

[45] HU P, SHEN Y, GUAN Y, et al. Topological-structure modulated polymer nanocomposites exhibiting highly enhanced dielectric strength and energy density[J]. Adv Funct Mater, 2014, 24(21): 3172–3178.

[46] WANG Y, CUI J, YUAN Q, et al. Significantly enhanced breakdown strength and energy density in sandwich-structured barium titanate/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites[J]. Adv Mater, 2015, 27(42): 6658–6663.

[47] JIANG J, SHEN Z, QIAN J, et al. Synergy of micro-/mesoscopic interfaces in multilayered polymer nanocomposites induces ultrahigh energy density for capacitive energy storage[J]. Nano Energy, 2019, 62: 220–229.

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

[49] LI H, AI D, REN L, et al. Scalable polymer nanocomposites with record high-temperature capacitive performance enabled by rationally designed nanostructured inorganic fillers[J]. Adv Mater, 2019, 31(23): 1900875.