

DOI: 10.14044/j.1674-1757.pcrpc.2024.01.009

高温储能电容器用全有机 PVDF/PI 复合薄膜制备及性能表征

冯启琨, 张涌新, 王昕劼, 王健涛, 党智敏

(清华大学电机系新型电力系统运行与控制全国重点实验室, 北京 100084)

摘要: 高温介电聚合物在高温静电储能薄膜电容器中有着广阔的应用。然而, 目前常规的高温聚合物电介质介电常数与能量密度较低, 这限制了其在高温环境中的应用。为进一步提高高温电介质材料在高温下的介电及储能特性, 本研究以聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 为填料, 聚酰亚胺 (polyimide, PI) 为基体, 采用原位聚合方法制备了全有机 PVDF/PI 复合电介质薄膜。系统地研究了铁电 PVDF 相含量对 PI 微观结构与形貌、介电性能、储能特性、以及热性能等影响。结果表明: PVDF 填料在 PI 基体中具有良好的相容性和分散。PVDF 的引入会使得 PI 基复合薄膜的击穿强度出现一定程度的下降, 但是可以明显提高复合薄膜的介电常数和放电能量密度。其中, PVDF 添加质量分数为 30 的复合薄膜在室温和 250 MV/m 条件下放电能量密度达到 1.89 J/cm³, 充放电效率为 92.4%; 而 100 °C 和 200 MV/m 条件下的放电能量密度达到 1.13 J/cm³, 充放电效率为 89.1%。此外, PVDF/PI 复合薄膜在高温和高电场的恶劣条件下具有良好的充放电循环性能以及热稳定性。该研究为改善聚合物基复合电介质在高温环境中的储能特性提供了一种新的设计思路。

关键词: 薄膜电容器; 全有机电介质; 介电性能; 储能特性; 循环稳定性

Preparation and Performance Characterization of All-organic PVDF/PI Composite Films for High-temperature Energy Storage Capacitors

FENG Qikun, ZHANG Yongxin, WANG Xinjie, WANG Jiantao, DANG Zhimin

(State Key Laboratory of Power System Operation and Control, Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: High-temperature dielectric polymers have broad application potential in high-temperature electrostatic energy storage film capacitor. However, the low dielectric constant and energy density of conventional high-temperature polymer dielectrics limit their application in high temperature environment. In order to improve the dielectric and energy storage performances of high-temperature dielectric materials at high temperatures further, all-organic PVDF/PI composite dielectric films are prepared with polyvinylidene fluoride (PVDF) as filler and polyimide (PI) as matrix through in-situ polymerization method in this study. The effects of ferroelectric PVDF phase on the microstructures, morphologies, dielectric properties, energy storage properties, and thermal properties of PI are systematically studied. The results show that PVDF fillers have good compatibility and dispersion in PI matrix. The introduction of PVDF reduces the breakdown strength of the PI-based composite film to a certain extent, but can significantly improve the dielectric constant and discharge energy density of the composite films. PVDF/PI composite films with 30 wt.% PVDF exhibit a discharged energy density of 1.89 J/cm³ and a charge-discharge efficiency of 92.4% at room temperature and 250 MV/m, and those of 1.13 J/cm³ and the charge-discharge efficiency of 89.1% at 100 °C and 200 MV/m. In addition, the PVDF/PI composite films possess excellent charge-discharge cycle performance and thermal stability under high temperature and high

收稿日期: 2023-10-23

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFB2401502)。

electric field conditions. This study provides a new design idea for improving the energy storage performance of polymer-based dielectrics in high-temperature environments.

Keywords: film capacitor; all-organic dielectrics; dielectric properties; energy storage performance; cycling stability

0 引言

聚合物介电薄膜电容器,因其极高的功率密度、优异可靠性、低成本等优点,已在先进电气和电力电子领域中作为关键能量存储和控制元件得到广泛的应用^[1-4]。目前商用的双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)具有可靠的绝缘强度(~ 600 MV/m)、极低的介电损耗(~ 0.0002)^[5]。然而,聚合物电介质本身较低的介电常数,导致薄膜电容器的能量密度较低(通常小于 3 J/cm^3),这会导致电气设备体积庞大,不利于设备的小型化。此外,以聚丙烯为主的薄膜电容器最高工作温度仅为 $105\text{ }^\circ\text{C}$,也难以满足日益严苛的应用环境^[6]。例如,电动汽车中逆变器的运行温度经常达到 $150\text{ }^\circ\text{C}$,远超过薄膜电容器可承受的安全运行温度。而额外的冷却装置又会给整个电气系统带来过多的成本和体积,并降低工作效率^[7-8]。

聚合物基储能电介质的能量密度通常由材料的介电常数、击穿强度以及充放电效率等参数共同决定^[9-10]。因此,为提高电介质在高温条件下的介电常数和储能密度,研究人员采用不同策略进行研究。例如,构建以聚合物为基体、高介电无机陶瓷为填料的复合电介质是提高储能电介质介电常数的一种有效的方法。Feng等人利用多巴胺表面改性的MAX相陶瓷材料,提高聚酰亚胺高温条件下的介电特性以及放电能量密度。结果表明,复合材料的介电常数会随着无机填料的增加而增强,但击穿强度呈现先增后减的规律^[11]。为了进一步提高聚合物的绝缘性能,Ai等人将几种宽带隙的无机纳米填料,包括氧化铝(Al_2O_3)、氮化硼纳米片(BNNS)、二氧化钛(TiO_2)和二氧化铪(HfO_2)掺入到聚酰亚胺基体中^[12]。结果证明,添加具有高介电常数和宽带隙的无机填料可以降低传导电流,从而使聚合物复合材料在高温条件下具有良好的储能性能。其中,填充氧化铝的复合材料在 250 MV/m 电场下的储能密度为 1.12 J/cm^3 ,充放电效率为 93.7% 。近年来,结合高介电与高击穿的多层结构薄膜在储能电介质领域得到广泛的关注^[13-16]。Wang等人设计了一种由耐高温的线性电介质(PEI)和铁电聚合物(P(VDF-TrFE-CTFE))组成的全有机多层结构聚合物薄膜,其中PEI提供耐高温保障以及高的放电

效率,而 P(VDF-TrFE-CTFE) 提供高的极化。结果表明,三明治结构的 $\text{PEI/P(VDF-TrFE-CTFE)/PEI}$ 薄膜在 $25\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内具有优异的介电及储能性能,在 530 kV/mm 电场下的储能密度为 8 J/cm^3 ,充放电效率为 81% ^[17]。

为进一步提高储能电介质在高温条件下的介电和储能特性,本文研究了聚酰亚胺(PI)为基体和聚偏氟乙烯(PVDF)为有机填料的全有机复合材料。文中首先采用溶液法与原位聚合法相结合的工艺,制备了PVDF/PI复合材料,然后系统地研究了不同PVDF添加量下,有机复合材料的微观结构、介电、热学和储能性能。结果表明,随着铁电聚合物的添加,聚酰亚胺的介电常数得到显著增强,高温下的充放电效率也得到改善。因此在相同电场强度下,PVDF/PI复合材料的能量密度与PI相比得到显著的提高。

1 材料制备与测试方法

1.1 PVDF/PI复合薄膜的制备

全有机PVDF/PI复合材料是通过原位聚合和溶液法制备而成的。首先,称取一定质量的4,4'-二氨基二苯醚(ODA),然后在机械搅拌下完全溶解在N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中;随后,将预先计算好的(0,5,10,20,30 wt.%)铁电聚合物(PVDF)添加到上述溶液中,并通过机械搅拌5 h形成均匀的悬浮液;接下来将适当的均苯四甲酸二酐(PMDA、PMDA和ODA的摩尔比为1.02:1)逐步加入均匀悬浮液中,再在冰水浴的条件下剧烈机械搅拌10 h以确保完全溶解,得到聚酰胺酸溶液(PAA)。然后,将获得的PAA溶液涂覆到干净的玻璃上,然后放置到烘箱中,分别在 80 、 100 、 200 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 各固化1 h。最后,将得到全有机PVDF/PI复合薄膜从玻璃板上剥离下来,并在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥6 h。通过上述制备方法得到的全有机复合薄膜厚度约为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。本文用PI-5、PI-10、PI-20、PI-30来表示PVDF添加量分别为5、10、20、30 wt.%的复合材料。

1.2 PVDF/PI复合薄膜性能表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Merlin)对复合薄膜断面形貌以及铁电聚合物填料在线性聚合物基体中的分散情况进行观测。PI、PVDF以及

PVDF/PI 复合薄膜的物相结构通过 X 射线衍射仪 (XRD) 以及 X 射线光电电子能谱 (XPS) 进行分析。PVDF/PI 复合薄膜在不同温度和频率范围内的介电常数和介电损耗通过精密阻抗分析仪 (Agilent 4294A) 测定,测试的温度范围是 30~150 °C,而频率范围是 $10^2 \sim 10^6$ Hz。PVDF/PI 复合薄膜在不同温度条件下的直流击穿强度通过直流高压测试设备 (50 kV, 北广精仪公司) 获得,每个样品测试 9 个以上的测试点,实验中的升压速率为 500 V/s,测试样品浸没在硅油中以消除沿面放电的出现。PVDF/PI 复合薄膜在不同温度下的储能密度通过铁电测试仪 (radiant technologies, precision multiferroic) 在 10 Hz 频率下进行测试,测试时同样需要将测试样品浸没在硅油中。使用充放电测试系统 (PolyK Technologies) 对 PVDF/PI 复合薄膜进行充放电循环测试。在进行介电性能、击穿强度、储能性能以及循环测试之前,需要在复合薄膜表面蒸镀一层厚度约 50~100 nm 的金属电极。

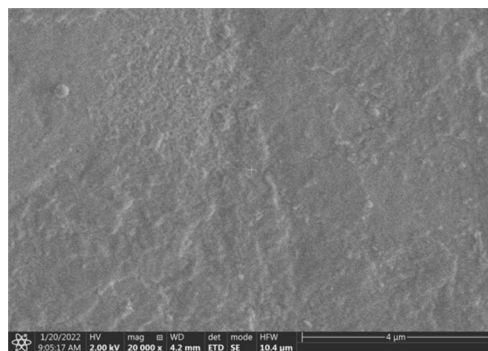
2 材料制备与测试方法

2.1 PVDF/PI 复合薄膜的微观结构表征

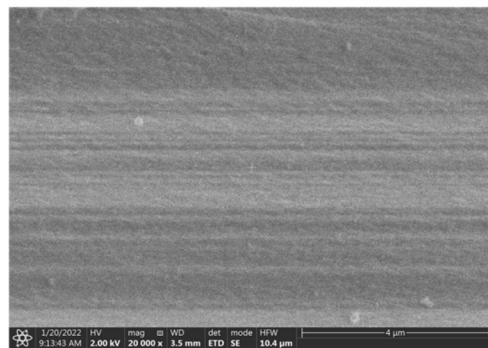
图 1 给出 PVDF/PI 复合电介质内部的结构形貌图像,其中 1(a)~(d) 分别对应添加不同质量分数 PVDF (5、10、20、30 wt.%) 的全有机复合材料。由图 1 可以看出,全有机复合薄膜的断面十分平整,不存在微孔等结构缺陷。此外,PVDF/PI 作为两相复合的材料,内部没有明显的两相分离现象,也不存在明显的团聚现象,这表明 PVDF 填料与 PI 基体具有良好的相容性。这主要是因为 PVDF 与 PI 都是极性有机聚合物,其分子链能够在聚合的时发生相互作用,形成交联的分子链分布。在复合材料中,填料在基体中优异的相容性和分散性能够减少界面带来的不利影响,改善复合材料的性能^[18-19]。

为了进一步分析 PVDF/PI 全有机复合电介质的物相特征,本文对添加 PVDF 填料后 PI 的 XPS 和 XRD 图谱进行了测试,见图 2。图 2(a) 是 PI、PVDF 以及 PVDF/PI 复合材料的 XPS 测试结果,结果表明结合能在 285、400、532、688 eV 分别对应元素 C (C1s 的化学键)、N (N1s 的化学键)、O (O1s 的化学键)、F (F1s 的化学键)。其中纯 PI 薄膜具有 C、N、O 元素的特征峰,纯 PVDF 薄膜具有 C、F 元素的特征峰,而 PVDF/PI 薄膜呈现出明显的 C、N、O、F 元素特征峰。图 2(b) 是 PI、PVDF 以及 PVDF/PI 复合材料的 XRD 测试结果。根据图 2(b) 可知,纯 PI 为无定型结构,纯 PVDF 具有特征的结晶峰,其中

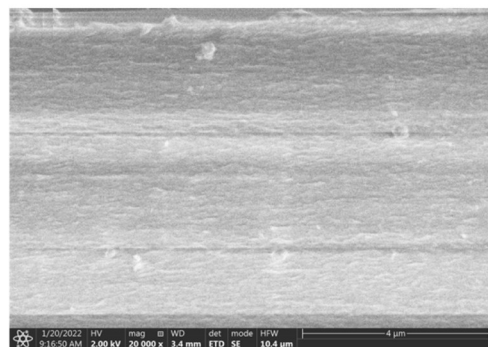
$2\theta=20.2^\circ$ 的特征衍射峰对应 α -PVDF 衍射峰^[20],而 PVDF/PI 复合材料也具有铁电聚合物的特征峰。上述结果进一步表明,在 PVDF/PI 复合薄膜中,铁电聚合物填料 PVDF 与线型聚合物基体 PI 具有良好的相容性。



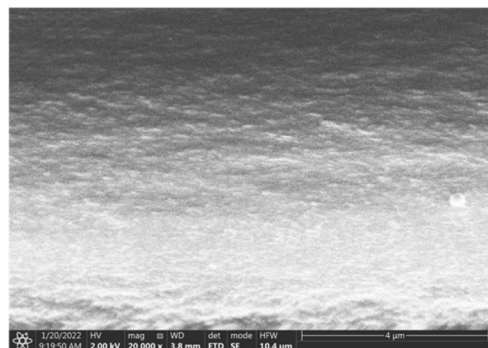
(a) PI-5 的 SEM 结果



(b) PI-10 的 SEM 结果



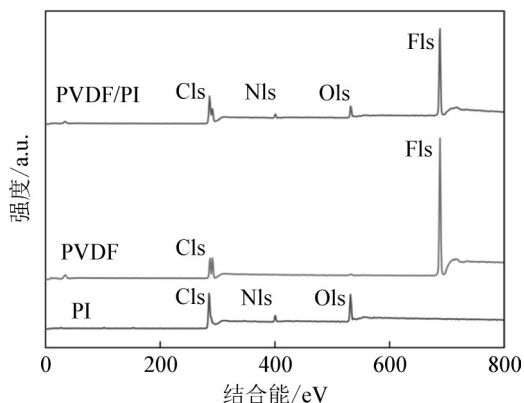
(c) PI-20 的 SEM 结果



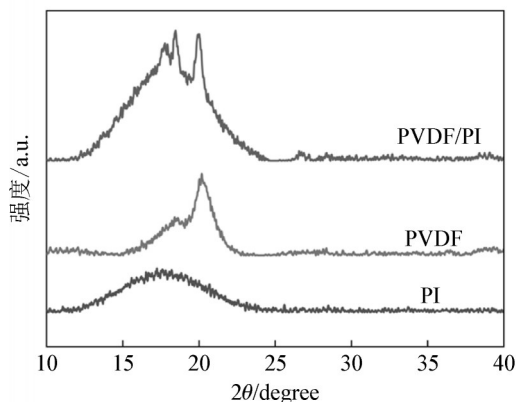
(d) PI-30 的 SEM 结果

图 1 PVDF/PI 复合薄膜的形貌表征

Fig. 1 Morphology characterizations of PVDF/PI composite films



(a) PI、PVDF 和 PVDF/PI 的 XPS 结果



(b) PI、PVDF 和 PVDF/PI 的 XRD 结果

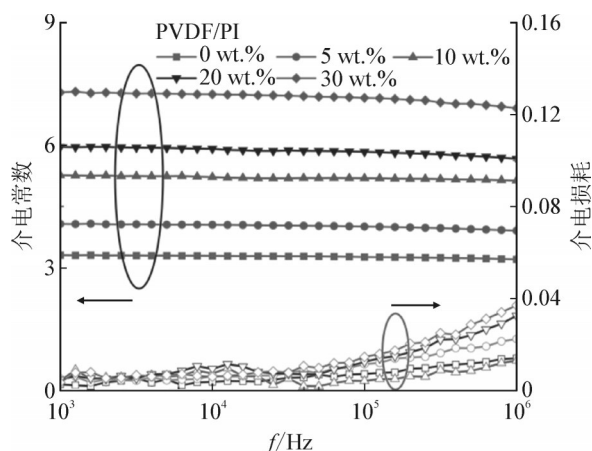
图2 PVDF/PI复合薄膜的微观表征

Fig. 2 Micro-structure characterizations of PVDF/PI composite films

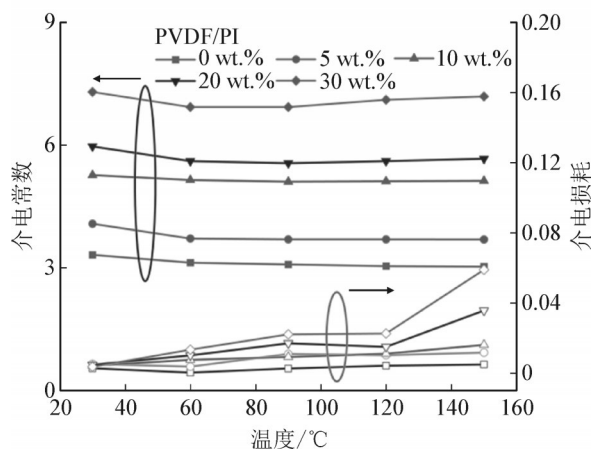
2.2 PVDF/PI 复合薄膜的介电性能

电介质的介电特性对于其储能表现起着决定性的作用。因此,本文研究了不同频率和温度条件下,全有机 PVDF/PI 复合薄膜的介电性能,见图 3。图 3(a)是室温下复合薄膜相对介电常数和介电损耗随频率的变化曲线。从图 3(a)可以看出,随着铁电聚合物 PVDF 的加入,PI 基复合材料的介电常数将得到明显提高。在 10^3 Hz 频率下,PI-5、PI-10、PI-20、PI-30 的介电常数分别为 4.07、5.26、5.96、7.29,而纯 PI 的介电常数只有 3.31。介电常数增加的原因是由于铁电聚合物比线性聚合物具有更高的极化率和介电常数。此外,添加 PVDF 后,PI 基复合材料的介电损耗比纯 PI 薄膜略有增加,并且在高频条件下增加更为明显。尽管如此,PVDF/PI 复合材料的介电损耗在测试的频率范围内仍保持在较低水平(<0.04)。图 3(b)为在 10^3 Hz 的固定频率下,PVDF/PI 复合电介质的介电性能随环境温度的变化关系曲线图。对于纯 PI 薄膜,介电常数会随着温度升高出现轻微的下降,而添加 PVDF 之后,这一现象得到明显的改善。尤其是当 PVDF 添加量超过

20 wt.% 后,复合薄膜的介电常数会随着温度升高呈现先降低后增加的趋势。例如,PI-30 在 30、60、90、120、150 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的介电常数分别为 7.29、6.92、6.93、7.1、7.18。这可能是因为,PVDF 的偶极子在高温条件下能够更容易发生极化转向,提高复合材料的极化,从而导致更高的介电常数。此外,PI 基复合材料在添加 PVDF 之后,材料的介电损耗会出现明显升高,尤其在 120~150 $^{\circ}\text{C}$ 范围内这一现象更加明显。尽管如此,PVDF/PI 复合薄膜的介电损耗数值仍低于 0.08。上述结果表明,PVDF/PI 复合材料具有优异的介电热稳定性和频率稳定性,这对于薄膜电容器的实际工作是理想的。



(a) PVDF/PI 复合薄膜介电性能的频谱特性



(b) PVDF/PI 复合薄膜介电性能的温谱特性

图3 PVDF/PI 复合薄膜的介电性能

Fig. 3 Dielectric performance of PVDF/PI composite film

2.3 PVDF/PI 复合薄膜的击穿性能

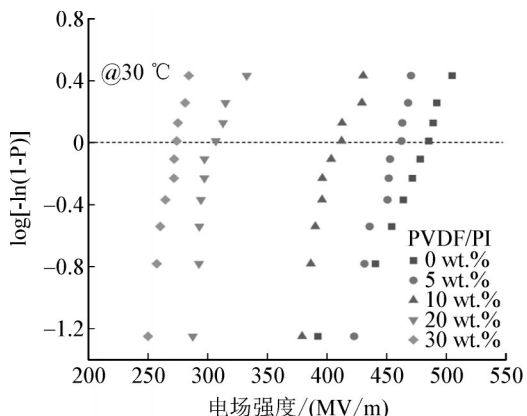
本文中利用 Weibull 分布对 PI 以及 PVDF/PI 全有机复合材料的击穿强度进行分析,Weibull 分布的计算公式为^[21-23]

$$P(E) = 1 - \exp(-E/E_0)^\beta \quad (1)$$

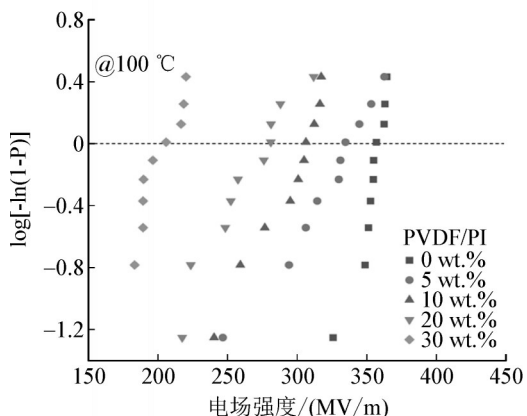
式中: E 为通过实验实际测到的击穿强度; E_0 为特征

击穿场强,对应击穿概率为 63.2% 时的击穿数值; β 为形状参数,反映了材料击穿强度的分散性。

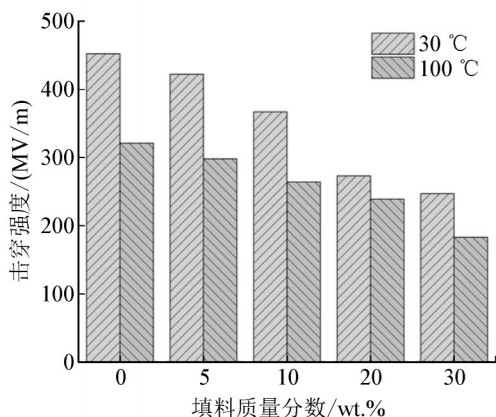
PVDF/PI 复合薄膜的击穿性能见图 4。



(a) PVDF/PI 复合薄膜室温下的 Weibull 分布



(b) PVDF/PI 复合薄膜 100 °C 下的 Weibull 分布



(c) PVDF/PI 复合薄膜在室温和高温下的特征击穿值

图4 PVDF/PI 复合薄膜的击穿性能
Fig. 4 Breakdown performance of PVDF/PI composite films

图 4(a)展示了室温下 PI 基复合薄膜的直流击穿强度 Weibull 分布图。可以发现,添加铁电聚合物 PVDF 后,PI 的击穿强度出现了一定程度的下降,尤其是添加量超过 20 wt.% 之后,下降更为明显。但是全部 PVDF/PI 复合薄膜的击穿强度仍保持在 200 MV/m 以上,这对于薄膜电容器的实际运

行是足够的。图 4(b)展示了 100 °C 条件下 PI 基复合薄膜的直流击穿强度 Weibull 分布图。同样的, PVDF/PI 复合薄膜的击穿强度随着 PVDF 的添加呈现下降的趋势。从图 4(c)可以知道,PI-5、PI-10、PI-20、PI-30 室温下的特征击穿场强分别为 422、367、273、247 MV/m,比纯 PI (452 MV/m)降低了 6.6、18.8、39.6、45.4%。而 PI-5、PI-10、PI-20、PI-30 在 100 °C 下的特征击穿场强分别为 298、264、239、183 MV/m,比纯 PI (321 MV/m)降低了 7.2%、17.8%、25.5%、43.0%。

2.4 PVDF/PI 复合薄膜的储能性能

储能电介质的放电能量密度通常由外加电场和电位移强度来共同得到^[24-26]公式为

$$U_d = \int E dD \quad (2)$$

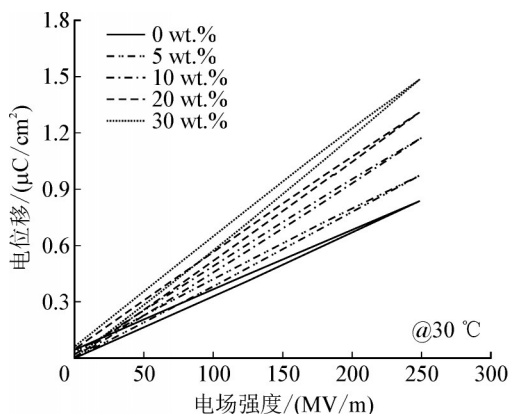
式中: U_d 为放电能量密度; E 为电场强度; D 为电位移强度。

PVDF/PI 复合薄膜的储能性能见图 5。图 5(a)给出了 PVDF/PI 复合薄膜在相同电场强度 (250 MV/m) 下的电滞回线图,可以发现复合薄膜的最大电位移随着铁电 PVDF 相的增加而不断增大。这主要是因为 PVDF 的添加提高了材料内部的极化强度,导致相同电场下更高的电位移强度。而不同组分 PVDF/PI 复合薄膜的剩余极化值均保持在较低的数值范围。图 5(b)是通过上式积分得到的 PVDF/PI 薄膜在室温条件下的放电能量密度和充放电效率。从图 5 可知,纯 PI 薄膜在电场强度 250 MV/m 时的放电能量密度为 0.98 J/cm³,充放电效率为 94.04%。此外,在相同电场下,PVDF/PI 复合薄膜的能量密度随铁电聚合物填料的增大而增加。PI-5、PI-10、PI-20、PI-30 在 250 MV/m 时的放电能量密度分别为 1.12、1.39、1.60、1.89 J/cm³,此外,复合薄膜的充放电效率与 PI 相比也没有出现下降,相应的充放电效率分别为 94.3%、93.8%、93.1%、92.4%。

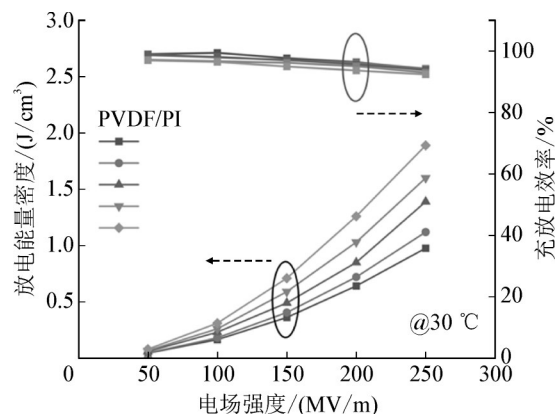
本文进一步测试了 100 °C 条件下,PVDF/PI 复合薄膜的电滞回线图,结果如 5(c)所示。与室温下结果类似,高温条件下 PVDF/PI 复合薄膜的最大电位移也会随着 PVDF 的添加逐渐增大。此外,纯 PI 在高温环境下的电滞回线比室温的要“胖”,这是因为高温时材料的漏导损耗增加,导致充放电效率下降明显。而 PVDF/PI 复合薄膜在高温下的电滞回线与室温下变化不大,这说明 PVDF 的添加能够改善 PI 在高温时的充放电效率。图 5(d)展示了 PI 基复合薄膜在高温条件下的放电能量密度和充放

电效率。可以发现,在 200 MV/m 的电场强度下,PI-5、PI-10、PI-20、PI-30 的能量密度分别是 0.65、0.83、0.94、1.13 J/cm³,分别是纯 PI (0.504 J/cm³) 的

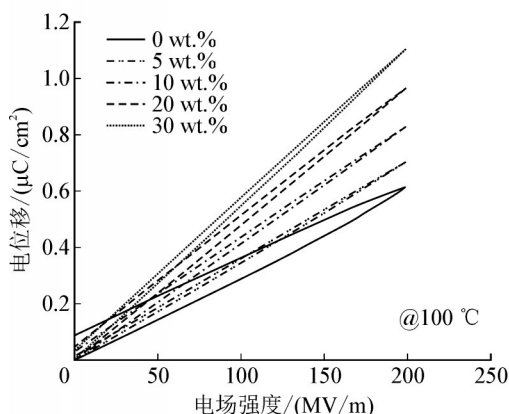
1.29、1.65、1.87、2.24 倍。此外,计算得到的 PVDF/PI 复合薄膜充放电效率也比纯 PI 要高,这与图 5(c) 的电滞回线相吻合。



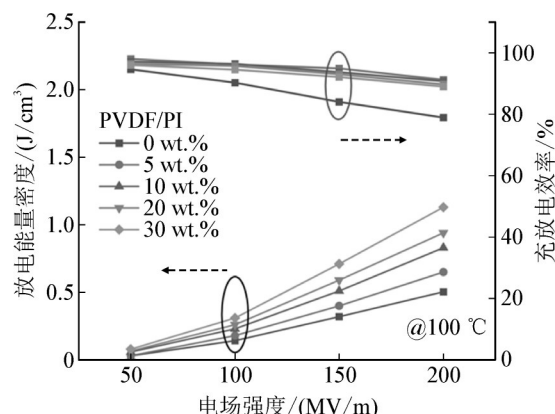
(a) PVDF/PI 复合薄膜在室温的 D-E 曲线



(b) PVDF/PI 复合薄膜在室温的能量密度和充放电效率



(c) PVDF/PI 复合薄膜在 100 °C 的 D-E 曲线



(d) PVDF/PI 复合薄膜在 100 °C 的能量密度和充放电效率

图5 PVDF/PI复合薄膜的储能性能

Fig. 5 Energy storage performance of PVDF/PI composite films

2.5 PVDF/PI 复合薄膜的稳定性能

本文测试了 PVDF/PI 复合材料在高温(100 °C)和高电场(150 MV/m)条件下的充放电循环稳定性,PI-5 的测试结果见图 6。

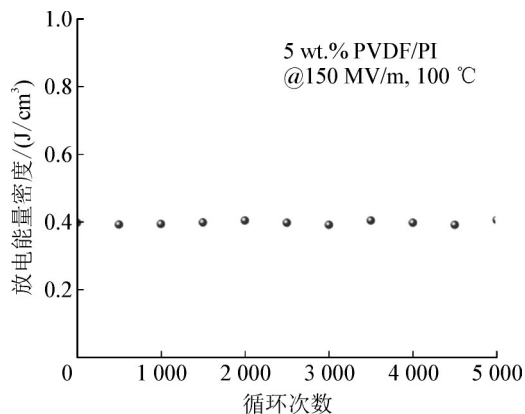


图6 PVDF/PI 复合薄膜的循环稳定性

Fig. 6 Cycling stability of PVDF/PI composite films

图 6 结果表明,PI-5 在 100 °C 和 150 MV/m 条

件下经过 5 000 次充放电循环后,其放电能量密度仍稳定在 0.4 J/cm³。这表明 PVDF/PI 复合薄膜在恶劣环境下具有优异的循环稳定性和运行可靠性。

此外,对于储能电介质材料,热稳定性同样对高温下薄膜电容器的安全可靠运行至关重要。本文对 PI 以及 PVDF/PI 复合薄膜进行了室温到 600 °C 范围内的热失重分析,结果如图 7 所示。由图可得,PVDF/PI 的起始热分解温度相对于 PI 在氮气环境内的起始热分解温度差异不大。在 400 °C 以下的温度条件,PVDF/PI 保持着良好的热稳定性。此外,材料在失重 5% 时的温度被定义为 $T_{5\%}$ 。添加 PVDF 后,PI-5、PI-10、PI-20、PI-30 的 $T_{5\%}$ 分别是 553.7、484.9、473.9、469.0 °C,比纯 PI (566.5 °C) 略有下降。此外,从热失重后剩余的最终质量来看,尽管 PVDF/PI 的 $T_{5\%}$ 有所降低,但失重速率有所缓解,PI-5、PI-10 和 PI-20 的最终残余质量均高于纯 PI。

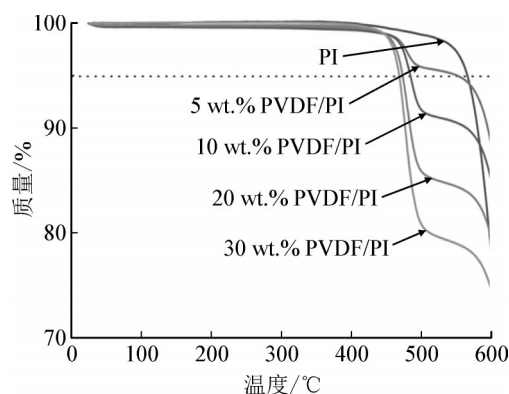


图7 PVDF/PI复合薄膜的TGA结果
Fig. 7 TGA results of PVDF/PI composite films

3 结语

本文将铁电聚合物 PVDF 填料添加到线性聚合物 PI 基体中,获得了全有机 PVDF/PI 复合薄膜。通过对其微观结构和介电、击穿、储能等特性的系统研究,得到如下结论:

1)成功制备了全有机 PVDF/PI 复合电介质薄膜,发现具有铁电特性的 PVDF 在线性聚合物 PI 基体中分散较为均匀,不存在明显的微孔、界面等结构缺陷;

2) PVDF 的添加能够显著提高 PI 基复合薄膜的介电常数,而介电损耗增加不明显。但是 PI 基复合薄膜的击穿强度会随着 PVDF 的添加而逐渐降低;

3) PVDF/PI 复合薄膜表现出了更加出色的储能性能,在相同电场条件下,PI 基复合薄膜的放电能量密度随 PVDF 添加量的增加而增加。尤其是, PVDF 的引入能够有效提高高温条件下 PI 基复合薄膜的充放电效率。其中,PI-30 复合薄膜在 100 °C 和 200 MV/m 条件下的放电能量密度达到 1.13 J/cm³,充放电效率为 89.1%;

4) PVDF/PI 复合薄膜具有良好的充放电循环性能以及热稳定性。在 150 MV/m 和 100 °C 的条件下循环 5 000 次后,复合薄膜的放电能量密度仍保持良好的稳定性。

参考文献

- [1] 党智敏. 储能聚合物电介质导论[M]. 北京: 科学出版社, 2021.
- [2] 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 Mingsheng, ZHA Junwei, DANG Zhimin. Advanced polymer-based insulating materials with high energy storage density[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2017, 32(16): 37-43.
- [3] FENG Qikun, ZHONG Shaolong, PEI Jiayao, et al. Recent

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

- [4] 冯启琨, 张冬丽, 刘畅, 等. 柔性高储能 TPU/P(VDF-HFP)全有机复合薄膜的制备及性能表征[J]. 化学学报, 2021, 79(10): 1273-1280.
FENG Qikun, ZHANG Dongli, LIU Chang, et al. Preparation and characterization of all-organic TPU/P(VDF-HFP) flexible composite films with high energy storage[J]. Acta Chimica Sinica, 2021, 79(10): 1273-1280.
- [5] LI Qi, YAO Fangzhou, LIU Yang, et al. High-temperature dielectric materials for electrical energy storage[J]. Annual Review of Materials Research, 2018, 48(1): 219-243.
- [6] ZHOU Yao, LI Qi, DANG Bin, 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.
- [7] LIU Xuejie, ZHENG Mingsheng, CHEN George, et al. High-temperature polyimide dielectric materials for energy storage: theory, design, preparation and properties[J]. Energy & Environmental Science, 2022(15): 56-81.
- [8] FAN Benhui, LIU Feihua, YANG Guang, et al. Dielectric materials for high-temperature capacitors[J]. Iet Nanodielectrics, 2018, 1(1): 32-40.
- [9] THAKUR Y, ZHANG Tian, IACOB C, et al. Enhancement of the dielectric response in polymer nanocomposites with low dielectric constant fillers[J]. Nanoscale, 2017, 9(31): 10992-10997.
- [10] CHI Qingguo, ZHOU Yinhua, YIN Chao, et al. A blended binary composite of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate) exhibiting excellent energy storage performances[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(45): 14148-14158.
- [11] FENG Qikun, DONG Qi, ZHANG Dongli, et al. Enhancement of high-temperature dielectric energy storage performances of polyimide nanocomposites utilizing surface functionalized MAX nanosheets[J]. Composites Science and Technology, 2022, 218(12): 109193.
- [12] AI Ding, LI He, ZHOU Yao, et al. Tuning nanofillers in situ prepared polyimide nanocomposites for high-temperature capacitive energy storage[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(16): 1903881.
- [13] PEI Jiayao, ZHONG Shaolong, ZHAO Yu, 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.

- [14] CHI Qingguo, WANG Bo, ZHANG Tiandong, et al. Designing of surface modification and sandwich structure: effective routes to improve energy storage property in polyimide-based composite films[J]. *Journal of Materials Science - materials in Electronics*, 2019, 30(22): 19956-19965.
- [15] SUN Qinzhaio, MAO Pu, ZHANG Lixue, et al. Significantly enhanced dielectric and energy storage performance of AlN/KNbO₃/PVDF sandwich - structured composites via introducing the AlN/PVDF insulating layers[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 9990-9996.
- [16] FENG Mengjia, ZHANG Tiandong, SONG Chunhui, et al. Improved energy storage performance of all-organic composite dielectric via constructing sandwich structure[J]. *Polymers*, 2020, 12(9): 1972.
- [17] WANG Chao, HE Guanghu, CHEN Sheng, et al. Enhanced performance of all-organic sandwich structured dielectrics with linear dielectric and ferroelectric polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry a*, 2021, 9(13): 8674-8684.
- [18] FENG Q K, PING J B, ZHU Jing, et al. All-organic dielectrics with high breakdown strength and energy storage density for high - power capacitors[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42(12): 2100116.
- [19] ZHENG Mingsheng, ZHENG Yuting, ZHA Junwei, et al. Improved dielectric, tensile and energy storage properties of surface rubberized BaTiO₃/polypropylene nanocomposites[J]. *Nano Energy*, 2018, 48(6): 144-151.
- [20] 迟庆国,殷超,张天栋,等. 核壳结构纳米纤维掺杂 PMMA/PVDF 基复合介质的储能特性研究[J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(12): 4333-4341.
- CHI Qingguo, YIN Chao, ZHANG Tiandong, et al. Study on energy storage properties of PMMA/PVDF based composites filled with core-shell nanofibers[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(12): 4333-4341.
- [21] 张传升,任成燕,章程,等. 深冷温区绝缘材料击穿及沿面放电研究进展[J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(23): 8195-8212.
- ZHANG Chuansheng, REN Chengyan, ZHANG Cheng, et al. Research progress on breakdown and creeping discharge of insulation materials at cryogenic temperature range[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(23): 8195-8212.
- [22] ZHOU Yao, HE Jinliang, HU Jun, et al. Evaluation of polypropylene/polyolefin elastomer blends for potential recyclable HVDC cable insulation applications[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(2): 673-681.
- [23] 缪林鑫,吴建东,戴畅,等. 热处理温度对三元乙丙橡胶交流电场特性的影响研究[J]. *中国电机工程学报*, 2020, 40(15): 5043-5049.
- MIAO Linxin, WU Jiandong, DAI Chang, et al. Influence of thermal treatment temperature on the characteristics of ethylene propylene diene monomer under AC field[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2020, 40(15): 5043-5049.
- [24] FENG Yu, ZHOU Yinhua, ZHANG Tiandong, et al. Ultra-high discharge efficiency and excellent energy density in oriented core-shell nanofiber-polyetherimide composites[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 180-192.
- [25] ZHU Yingke, JIANG Pingkai, HUANG Xingyi. Poly(vinylidene fluoride) terpolymer and poly(methyl methacrylate) composite films with superior energy storage performance for electrostatic capacitor application[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 179: 115-124.
- [26] PAN Zhongbin, ZHAI Jiwei, SHEN Bo, et al. Multilayer hierarchical interfaces with high energy density in polymer nanocomposites composed of BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ nanofibers[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2017, 5(29): 15217-15226.

作者简介:

冯启琨(1994—),男,博士,从事高储能聚合物研究。

张涌新(1996—),男,博士,从事薄膜电容器研究。

王昕昉(1999—),男,博士,从事电容器用聚丙烯薄膜研究。

王健涛(2000—),男,博士,从事电容器用聚丙烯薄膜研究。E-mail: vanbasten2022@125.com。

党智敏(1969—),男,教授,从事先进能源电工材料与器件研究工作。