

# 新能源汽车用直流母线电容器关键功能材料研究进展

刘光辉<sup>1,2</sup>, 佟辉<sup>1</sup>, 徐菊<sup>1,3</sup>, 范涛<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院电工研究所, 北京 100190;

2. 空天先进材料与服役教育部重点实验室, 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 在新能源汽车驱动器中, 常用的直流母线电容器主要包括电解电容器与聚合物薄膜电容器。由于电解电容器的耐电压不高及其自身通过的纹波电流一般较低, 为了满足应用要求, 需采用串并联结构, 从而大大增加了驱动器的重量与体积。且相比于聚合物薄膜电容, 其可靠性较差。因此近年来, 由轻质、加工性好的高分子聚合物所制备的高性能聚合物薄膜电容器更适用于新能源汽车中电机逆变器的直流母线支撑电容, 是目前研究的热点之一。本文综述了电解电容器与聚合物薄膜电容器关键功能材料的研究进展, 并对其优缺点进行对比分析。并在归纳总结了聚合物薄膜电介质材料的研究现状的基础上, 展望了聚合物薄膜电介质材料的研究方向及发展前景。

**关键词:** 直流母线电容器; 电解电容; 聚合物薄膜电容; 电介质材料

**DOI:** 10.12067/ATEEE1808055

**文章编号:** 1003-3076(2019)03-0063-11

**中图分类号:** TM21

## 1 引言

电容器作为与半导体元器件配合使用的三大被动元器件之一, 在电路中具有旁路、耦合、调谐、滤波、储能等作用, 受到科研工作者的广泛研究<sup>[1-3]</sup>。近年来, 在电能存储与转化领域, 以电介质储能技术为代表的介质电容器, 由于其响应速度快、环境友好, 在智能电网、电动汽车、医疗电子、电子武器系统等众多被动元器件领域有着广泛的应用需求<sup>[4]</sup>。特别是随着国内外新能源汽车产业的迅猛发展, 在新能源汽车驱动器中, 直流母线电容器作为与IGBT<sup>[5]</sup>模块配合使用的支撑电容, 已成为高效电机控制逆变器中的核心组成部件。

目前, 商用电容器的适用范围如图1所示。其中适用于新能源汽车用的直流母线电容器, 其工作电压一般为几百伏, 电容量为几百到上千  $\mu\text{F}$ , 一般采用电解电容与聚合物薄膜电容。两者的制备方法 & 关键功能材料截然不同, 具体而言包括如下两个方面: ①电解电容器是一种可按结构、制作工艺划

分的电容器, 其特点是负极材料为具有导电性的电解质材料。常见的电解电容以铝箔作为电极,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为铝电解电容的电介质。此外还有结构与铝电解电容类似的钽电解电容及铌电解电容。电解电容器的电极有正负极之分, 其电容量及可用面积都较大, 但在高温高频下电容量降低, 漏电电流升高。②聚合物薄膜电容器是采用高分子电介质材料作为储能介质, 一般可分为两种: 一种是将铝等金属与聚合物薄膜重叠后卷绕在一起, 金属为电极, 聚合物薄膜为电介质; 另一种是在聚合物薄膜表面上蒸镀一层很薄的金属层作为电极, 然后再经过卷绕制备。其特点是击穿场强大, 但高温条件下容易失效<sup>[6]</sup>。

目前, 在新能源汽车驱动器中, 由于电解电容的耐电压不高及其自身通过的纹波电流一般较低, 为了满足应用要求, 往往需采用串或并联结构, 从而大大增加了驱动器的重量与体积<sup>[7]</sup>, 且其可靠性较差。因此近年来, 随着国内外新能源汽车产业的崛起, 聚合物薄膜电容器以其轻便、高效、易加工、环境友好以及高可靠性等优势, 受到越来越多的青睐。

收稿日期: 2018-08-31

基金项目: 科技部重大研究专项“新能源汽车专项”基金(2016YFB0100600)

作者简介: 刘光辉(1989-), 男, 河南籍, 博士研究生, 研究方向为聚合物基介电薄膜材料;

徐菊(1974-), 女, 江西籍, 研究员, 博士, 研究方向为电力电子封装技术、电工及能源新材料(通讯作者)。

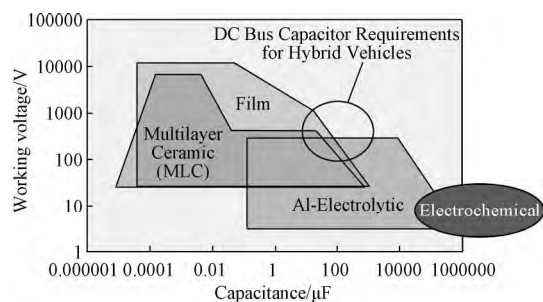


图1 商业电容器的适用范围

Fig.1 Range of commercial capacitors

相比于电解电容器, 聚合物薄膜电容器的储能密度一般较低( $<3\text{J}/\text{cm}^3$ ), 但其工作温度更高, 商业产品可达  $105^\circ\text{C}$  (电解电容器的工作温度一般低于  $85^\circ\text{C}$ )。但随着电子器件朝着大功率、小型化以及轻量化的方向发展, 开发耐高温、耐高压、高储能密度、低损耗、低成本、环境友好型的高效能量存储与转换的直流母线支撑电容器势在必行<sup>[10]</sup>, 从而对薄膜电容器的功能电介质材料及电解电容器的电解质材料的性能提出了更高的要求。例如, 为了提升薄膜电容器的性能, 要求电介质材料同时具有高介电常数、低介质损耗以及高击穿场强, 然而这三者之间往往互相制约, 难以同时获得提高。因此如何破解这种倒置关系成为电介质材料亟待解决的关键问题<sup>[11]</sup>。

本文综述了电解电容器以及聚合物薄膜电容器关键功能材料的研究现状, 并对其优缺点进行对比分析, 展望了聚合物薄膜电介质材料的发展前景及研究方向, 并提出了一些有效的措施, 希望对国内聚合物薄膜电容器的研究发展起到一定的推动作用。

## 2 电解电容器关键功能材料

电解电容器频率特性好、损耗小, 但成本高、耐压值低、易老化<sup>[12]</sup>。且其电介质材料比较固定, 一般与选取的电极材料有关(如铝作电极时, 电介质为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 钽作电极时, 电介质为  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ; 铌作电极时, 电介质为  $\text{NbO}$  或  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), 其性能主要与负极材料也就是电解质材料密切相关<sup>[13]</sup>。近年来, 随着电子产品向轻型、薄型和小型化的方向发展。电解电容器肩负着大电容量的任务, 但由于其正负极具有方向性, 导致其难于集成化, 已成为电解电容器所面临的主要问题。此外, 电解质电容器还面临以下方面的问题: ①如何克服传统电解电容器在电解液中浸渍时产生的电解液泄漏风险; ②如何制备高比表面积的阳极金属材料; ③如何解决阳极氧化物介电

薄膜在热与电应力集中时易遭受破坏。

### 2.1 耐高温电解质材料

为了提高电解质的耐温性能, 并克服传统电解电容器在电解液中浸渍时产生的电解液泄漏风险。Morita 等<sup>[14]</sup>采用碳酸乙烯酯基(EC)溶液作为铝电解电容器的电解质。研究表明, 在含有碳酸丙烯(PC)、 $\gamma$ -丁基内酯(BL)或环丁砜的溶液中, 烷基胺盐的电解导电性随溶剂组成和盐离子半径的大小而变化。当四乙胺马来酸酐(TEAM)的浓度为  $0.5\text{M}$  时, 在  $20\text{mol}\%$  EC 与  $80\text{mol}\%$  BL 组成电解液中, 其电导率达到最大值  $9.8 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 。碳酸盐溶剂(EC和PC)的热稳定性低于 BL 和环丁砜, 电解质盐(TEAM 和 TEAP)在  $85^\circ\text{C}$  处理  $500\text{h}$  过程中具有较好的热稳定性。在含有  $2700\text{ppm H}_2\text{O}$  的 TEAM/EC 和 BL 混合溶液中, 铝电极的阳极氧化电压保持在  $170\text{V}$  以上, 说明该电解质系统有望获得良好的氧化铝膜修复性能。

Trombetta 等<sup>[15]</sup>采用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑-四氟硼酸酯(BMI.BF<sub>4</sub>)和甘马-丁基内酯(GBL)作为铝电解电容器的浸渍电解液, 对氧化铝的稳定性进行了研究。结果表明, 电解质  $X_{\text{BMI.BF}_4} = 0.2$ , 温度为  $70^\circ\text{C}$  时, 离子电导率最高达到  $40\text{mS}/\text{cm}$ 。所有被研究的电解液在浸入 30 天后的总电容值在  $1 \sim 8\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  之间变化。电解质/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Al 系统的极化电阻和总电容随浸泡时间略有下降, 表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Al 在离子液体 BMI.BF<sub>4</sub>/GBL 中具有较好的稳定性。

Park 等<sup>[16]</sup>则通过溶胶-凝胶法和阳极氧化法在铝箔表面上制备了  $\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物薄膜, 并将其用于铝电解电容器。采用 2-甲基-1, 3-丙二醇(MPD)和硼酸溶液作为电解液, 来抑制阳极化过程中  $\text{O}^{2-}$  的演化。研究表明, 复合氧化物薄膜的层厚度随 MPD 比例的增大而减小, 且  $\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$ /Al 在该电解液中具有较好的温度稳定性。

Lee 等<sup>[17]</sup>将聚吡咯(Ppy)掺杂的二乙基磺基琥珀酸钠盐(Ppy-DEHS)和丁基萘磺酸钠盐(Ppy-BNS)溶解到不同的有机溶剂中(DMF、NMP、 $\text{CHCl}_3$ 、三氟乙酸)来制备 Ppy 电解质溶液。研究表明, 以 Ppy-DEHS 为电解质的钽电解电容器在三氟乙酸溶液中表现出较高的比容量和较低  $\tan\delta$ 。使用含有表面活性剂和偶联剂的 Ppy 电解质溶液也呈现出高容量和低  $\tan\delta$ 。该研究不仅提高 Ppy 电解质的导电性及热稳定性, 而且还加强 Ppy 电解质和氧化钽之间的亲和力。

## 2.2 高比表面积阳极金属材料

近年来, 为了提高电解电容器的电容量, 最常用的方法是通过增大阳极金属材料的比表面积来实现。主要包括以下两种方法: ①通过表面刻蚀的途径来增大其表面粗糙度, 进而增大其比表面积; ②通过脱合金化反应来减小阳极金属球的颗粒尺寸, 从而增大其比表面积。

目前, 采用电化学刻蚀法对阳极金属材料进行表面刻蚀, 对增大其比表面积来讲是一种行之有效的途径。Ban 等<sup>[18]</sup>研究了将高分子缓蚀剂聚苯乙烯磺酸(PSSA)添加到 3%  $\text{HNO}_3$  溶液对铝电解电容器用电化学直流蚀刻法拓宽预刻蚀铝箔孔隧道的影响。结果表明, 采用  $0.15\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$  的 PSSA, 可在抑制铝箔腐蚀隧道外表面的溶解的同时, 促进铝箔腐蚀隧道内表面的溶解。隧道从圆锥向圆柱的形态转变的同时, 使铝箔表面凹陷的弱化, 导致铝箔的表面积和比电容明显增大。另外, 采用 PSSA 可以降低腐蚀隧道扩大过程中铝箔的厚度及重量的减少量。

Choi 等<sup>[19,20]</sup>采用电化学刻蚀法来增大 Nb 的比表面积。结果表明, 在电压为 20V, 2wt% HF 的丙醛溶液中对 Nb 表面刻蚀 6h 后, 使 Nb 的比表面积增大了 40 倍, 此时铌电解电容的电容量为  $271.4\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。另外, 该课题组通过在甲醇电解液中对铌箔进行电化学刻蚀。研究表明, 坑密度和深度与 HF 浓度及电位呈非线性关系, 即在每个应用电位处都存在一个最佳的 HF 浓度。在 50V 的 0.99 vol.% HF 中得到最佳刻蚀条件, 处理后其电容量达到  $350\text{mF}/\text{cm}^2$ 。并利用 SEM 和电化学阻抗谱对不同条件下的 Nb 箔表面上的凹坑密度和凹坑深度进行了测量, 提出了适用于刻蚀铌箔的等效电路模型。

另外一种用来增加阳极金属颗粒比表面积的方法是通过脱合金化反应来减小阳极金属球的颗粒尺寸, 从而增大其比表面积。例如为了增加金属 Nb 颗粒的表面积, 同时减小用作电容器的 Nb 阳极小球的韧带大小, Kato 等<sup>[21]</sup>在 Mg 熔体中加入 Ce, 并在 923K 条件下, 进行脱合金化反应。结果表明, 经 420s 的脱合金化处理, Nb 在  $\text{Mg}_{95.7}\text{Ce}_{4.3}$  熔体中最小韧带尺寸为 100nm, 且使 Nb 阳极颗粒的比表面积增加至  $4.3\text{m}^2/\text{g}$ , 比电容量增加至  $875000\mu\text{FV}/\text{g}$ 。

Kim 等<sup>[22]</sup>人的研究表明, 将 Ni-Nb 前驱体浸没在 Mg 熔体中, Ni 首先被选择性地溶解到 Mg 熔体中, 而残余的 Nb 将自组装成一个双连续结构。然

后经过  $\text{HNO}_3$  处理将 Mg 移除后, 得到具有多孔(孔径为亚微米级)的金属 Nb, 并将其应用作固体电解电容器阳极。结果表明, 经脱合金化处理后, Nb 的比表面积增加到  $3.92\text{m}^2/\text{g}$ , 比电容量增至  $500000\mu\text{FV}/\text{g}$ 。

此外, 也可通过采用不同形貌的阳极金属材料, 来提高电解电容器的电容量。He 等<sup>[23]</sup>研究了叶片厚度为 2~20nm, 具有多孔颗粒组成的片状钽粉(FrP200)的介电性能。结果表明, 与球形钽粉(FTW300)相比 FrP200 粉体具有较强的耐烧结性能, 在高温烧结下, 片状钽粉的表面积比球形钽粉的表面积损失较小。另外, 片状钽粉在高压阳极氧化时比表面积相同的球形钽粉具有更高的比容, 这表明片状钽粉更适用于生产中、高电压(20~63V)的固态钽电解电容器。

## 2.3 高性能阳极氧化膜材料

对于电解电容的阳极金属材料必需经过阳极化处理在其表面形成一层氧化物介电薄膜, 而该介电薄膜在热和电应力集中的情况下易遭到破坏, 从而造成漏电流增大, 导致电容器失效。近年来, 对于电解电容器的研究主要集中在如何制备高性能的阳极氧化物介电薄膜。

目前, 制备高性能阳极氧化物介电薄膜较常用的方法主要包括表面改性、掺杂、脉冲阳极氧化沉积等方法, 现针对不同方法进行简要介绍。Du 等<sup>[24]</sup>利用聚乙烯醇表面改性  $\text{TiO}_2$ , 以促进其在铝箔表面的沉积, 该策略能显著降低静电斥力, 增加  $\text{TiO}_2$  在铝箔表面的沉积质量。结果表明, 经过表面改性后, 在 21.2 V 的耐受电压下, 得到了  $131.5\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  的比电容, 与没有  $\text{TiO}_2$  沉积层的电容器相比, 其比电容量大约增强了 60%, 与没有表面修饰的  $\text{TiO}_2$  相比, 比容量提高了约 30%。

Kao 等<sup>[25]</sup>以 n-型多晶硅/氧化物/p-型硅基板为对照组, 制备高介电常数的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  介电电容器。并通过将 Ti 添加到钽氧化物中, 在相同的 n-型多晶硅/氧化物/p-型硅基板上制备了高介电的  $\text{Ta}_2\text{TiO}_7$  电容器作为比较组。结果表明, 对于快速退火处理后的  $\text{Ta}_2\text{TiO}_7$  介电体比  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  介电体具有更高的有效介电常数、更高的击穿强度。经快速退火处理, 不仅可以钝化  $\text{Ta}_2\text{TiO}_7$  中的悬空键和缺陷陷阱, 抑制界面层的形成, 而且还使其具有较高的介电常数。

Noai 等<sup>[26]</sup>采用脉冲阳极氧化法在平均孔径为 250nm, 比表面积为  $1000\text{cm}^2/\text{g}$ , 电容为  $50000\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$

的 Ta 球上形成一层  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  电介质薄膜及一层导电聚吡咯薄膜。研究表明,在第一次脉冲时,Ta 金属被阳极氧化,在 Ta 球上形成一层厚度为 1.6~44nm 的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜。通过调节脉冲电流和时间,控制了聚吡咯薄膜的厚度,将聚吡咯薄膜均匀致密地沉积在  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Ta 上(沉积厚度为 70~230nm)。通过交流阻抗分析,在 100kHz 时,以纳米多孔  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /Ta 为阳极和聚吡咯层为阴极电容器的等效串联电阻为 400m $\Omega$ 。

Koyama 等<sup>[27]</sup>以  $\text{NbCl}_5$  为前驱体,采用溶胶-凝胶法在铝基底表面制备了一层  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  薄膜,并研究了该阳极氧化膜的结构及介电性能。结果表明,涂覆  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  层的阳极氧化膜具有双层结构:内部为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层,外部为  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  层。另外,由于  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  具有更高的介电常数,从而使具有  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  涂层的阳极氧化膜试样的电容量比没有  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  涂层试样的电容量提高了 34%。

Li 等<sup>[28]</sup>通过载荷试验和高温试验,对 NbO 阳极和 Nb 阳极的电性能稳定性进行了对比研究,并从热力学和动力学的角度分析了 NbO 阳极稳定性高的原因。结果表明,由于 NbO 阳极基体中的氧抑制了  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  阳极氧化膜中氧向基体的迁移,从而使阳极氧化膜具有较高的稳定性。NbO 阳极对非晶态  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  阳极氧化膜的结晶抑制能力较强,电性能稳定性优于金属 Nb 阳极。

### 3 薄膜电容器聚合物基介电材料

聚丙烯薄膜电容器作为直流母线支撑电容广泛应用于新能源汽车的驱动器中。其介质材料双轴取向聚丙烯(BOPP)是目前商业上最常用的介电高分子材料。其具有较高的击穿强度和较低的介电损耗,但是 BOPP 的介电常数不高( $\approx 2.2$ )严重限制了其放电能量密度(一般小于 1.6J/cm<sup>3</sup>)的提升。因此常采用如下方法对聚合物电介质材料进行三常数调控。

#### 3.1 高介电聚合物介电材料结构调控

相比于 BOPP,聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物是一类常见的铁电性聚合物,具有较高的介电常数,简单的 VDF 单体聚合的 PVDF 薄膜,其介电常数高达 8.4~13.5,是高储能密度薄膜电容器中最具潜力的介电材料之一。此外,PVDF 还具有非常好的化学稳定性、热电性及较高的拉伸强度。但其击穿场强较 BOPP 更低,且介电损耗较高,一般为 0.04,导

致其放电密度仍然不高。为了进一步提高 PVDF 基体材料的放电密度,人们通过调控结构,合成了一系列改性的 PVDF 基共聚物与共混物。

Klein 等<sup>[29]</sup>研究发现在 VDF 与 TrFE 的摩尔比为 64/36mol%和 75/25mol%的二元共聚合物中,当 CFE 含量由 0 增加至 9mol%时,共聚物出现弛豫铁电行为,极化回路变得无滞后,并表现出较高电致伸缩响应。研究表明,产生松弛行为的原因如下:P(VDF-TrFE-CFE)的极性域比 P(VDF-TrFE)的极性域相对较小,从而使彼此连接的畴壁面积减小。当施加电场时,与 P(VDF-TrFE)相比,P(VDF-TrFE-CFE)畴壁运动需要相对较低的能量。因此,由于链间距离的增加和链间耦合的减弱,P(VDF-TrFE-CFE)链可以自由移动,产生松弛行为。另外,P(VDF-TrFE)的性质和结构可以进一步通过向聚合物链中引入较大体积的第三共聚单体六氟丙烯(HFP)来调节。随着 P(VDF-TrFE)共聚物中 HFP 含量的增加,其最大极化强度以及残余极化随三元共聚物的结晶度变化而降低。当 HFP 浓度大于 7mol%时,三元共聚物的结晶完全被破坏,变成无定形态。当 HFP 含量增加到 2.5mol%时,在电场强度为 1000kV/cm 时,P(VDF-TrFE-HFP)(62/38/2.5mol%)的  $P_{\max}$  由 10.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  降至 5.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,此时 P(VDF-TrFE-HFP)的介电常数和介电损耗分别为 30 和 0.15。

Nan 等<sup>[30]</sup>研究了 P(VDF-TrFE-CFE)与 PVDF 共混聚合物薄膜的介电性能。结果表明,PVDF 的引入可以显著抑制 P(VDF-TrFE-CFE)在低电场时电极化的早期过饱和,提高介电常数和击穿强度,从而显著提高复合材料的储能密度(如图 2 所示)。

Zhang 等<sup>[31]</sup>将导电聚苯胺(PANI)与 P(VDF-TrFE-CTFE)共混,制备了一种全有机高介电常数(>1000,1kHz)的复合材料。研究表明,由于导电聚苯胺具有较高的介电常数(>10<sup>5</sup>),可使该共混聚合物表现出较高的介电常数。但是随着 PANI 浓度的增加,复合材料中的电场分布将变得越来越不均匀,从而大大降低其电击穿强度。

Wang 等<sup>[32]</sup>采用湿法化学合成了酞菁铜低聚物(o-CuPc),为改善其与聚合物的相容性,将其化学接枝到聚对氯甲基苯乙烯(PCMS)的分子链上。研究表明,PVDF 与 o-CuPc-g-PMCS 共混物(o-CuPc-g-PCMS/PVDF)中 o-CuPc-g-PCMS 的颗粒尺寸约为 70nm,小于 o-CuPc/PVDF 中 o-CuPc 颗粒尺寸的



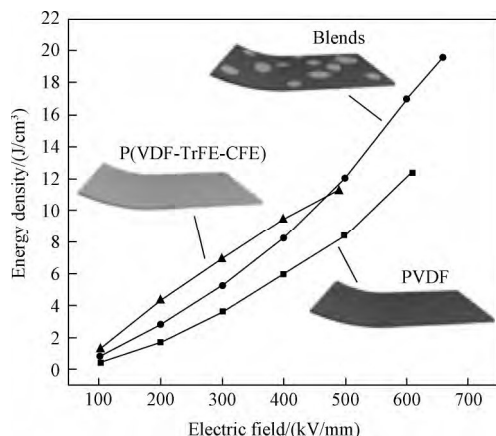


图2 不同电场强度下 PVDF, P(VDF-TrFE-CFE) 和 40/60 vol% (PVDF/P(VDF-TrFE-CFE)) 的储能密度<sup>[30]</sup>

Fig.2 Energy storage density curves of PVDF, P(VDF-TrFE-CFE) and 40/60 vol% (PVDF/P(VDF-TrFE-CFE)) under different electric field intensity<sup>[30]</sup>

1/7。此外, o-CuPc-gPCMS 在 PVDF 基体中的分散性也得到明显提高, 且具有较高的介电常数, o-CuPc-gPCMS /PVDF 的介电常数大于 325 (100Hz), 约为 o-CuPc/PVDF 的 7 倍, 高频时 (1MHz) 的介电常数也很高 (约为 130)。Saha 等<sup>[33]</sup> 人以 DMF 为溶剂将两种新型低聚酞菁铜衍生物与 P(VDF-TrFE) 进行共混。研究表明, 在室温, 100Hz 条件下该共混膜的最高介电常数为 94, 且在 100℃ 时具有长期的热稳定性。

### 3.2 纳米复合物介电材料

近年来, BaTiO<sub>3</sub>、BaSrTiO<sub>3</sub> 等高介电陶瓷被广泛应用于聚合物纳米复合材料中。然而为了得到高介电常数的纳米复合物, 往往在聚合物基体中需添加大量的填料颗粒 (10vol% ~ 50vol%), 这将严重破坏聚合物基体的柔韧性、易加工等性能。此外, 由于填料与基体间介电常数的差异还会导致电场分布严重不均匀, 从而大大增大材料的漏电流, 降低击穿场强。另外, 填料与基体之间界面性能也会严重影响复合材料的使用寿命和力学性能, 如何改善填料与基体的界面相容性是提高材料储能密度的关键。近年来, 科研工作者针对填料表面的改性做了大量研究, 具体的改性策略如图 3 所示。

由于铁电材料往往具有较大的剩余极化和较高的矫顽电场从而对复合物的储能性能产生不利影响。此外, 由于陶瓷填料与聚合物基体的介电常数

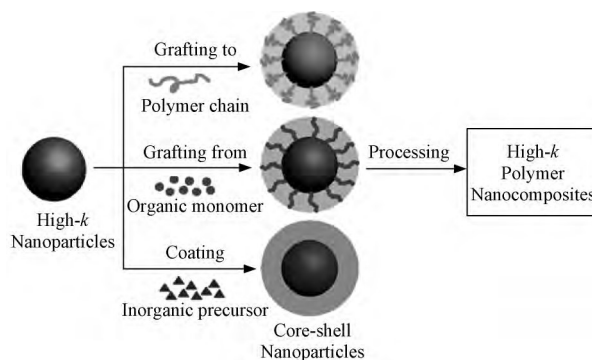


图3 几种纳米颗粒改性方法<sup>[34]</sup>

Fig.3 Several modification methods of nanoparticles<sup>[34]</sup>

差异较大, 使复合材料中的电场分布不均, 从而使其介电性能恶化。因此, 在众多改性策略中, 采用具有中等介电常数的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 等无机填料或多巴胺 (DA) 等有机物作为高介电陶瓷填料的壳层, 来改善填料与基体的介电常数差异, 提高填料与基体的相容性、改善外电场的分布均匀性受到广泛关注。另外, 具有高长径比的纳米纤维填料可以有效增强复合材料的介电常数, 降低介电损耗, 进而为高储能密度聚合物基介电材料的制备提供了一条新的途径。

Deng 等<sup>[35]</sup> 制备了一种 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为壳层包裹的 BaTiO<sub>3</sub> 核壳结构 (BT@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。并采用 PVDF 作为聚合物基体, BT@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为填料, 系统考察 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 壳层与 BT 之间的界面效应对 PVDF 基纳米复合物薄膜介电性能的影响。结果表明, 非晶态的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 壳层不仅可以使复合材料保持高介电常数, 而且也有效地降低了复合材料的电导损耗, 改善了电场集中, 进而提高了击穿强度, 降低了能量损耗。此外, Yao 等<sup>[36]</sup> 人的研究表明, 在相同体积分数下, 相比于 BT/PVDF, BT@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVDF 纳米复合材料具有更高的介电常数和储能密度。在电场强度为 360MV/m 时, 2.5vol% BT@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVDF 纳米复合材料的储能密度比纯 PVDF 在 400MV/m 处的储能密度高出一倍, 分别为 6.19J/cm<sup>3</sup> 和 2.30J/cm<sup>3</sup>, 且具有更低的饱和极化率。分析表明, BT@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVDF 纳米复合材料介电性能的显著提高与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆层密切相关, 非晶态的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆层改善了 BT 纳米颗粒的绝缘性能, 减少了填料与 PVDF 基体之间介电常数的差异, 从而优化了填料与基体间局部电场的分布均匀性, 提高了击穿强度, 降低了介电损耗。

Guo 等<sup>[37]</sup> 采用 3,4,5-三羟基苯甲酸 (GA) 为表

面改性剂,来修饰 BT 纳米粒子。研究表明,在频率为 1kHz, BT@GA 的加入量为 12.9vol% 时,复合材料的介电常数为 25.6, 大约是 PVDF-CTFE 的 2.5 倍(1kHz, 10.4)。选择 GA 作为涂层分子有两个主要的优点:首先,极性基团,如 GA 中的羟基和羧基,可以与 PVDF-CTFE 基体形成氢键,增强聚合物基体与纳米颗粒之间的相互作用,从而得到分散性较好的纳米复合材料。其次,羧基等极性官能团具有较高的偶极矩,有利于获得高介电常数。

Lin 等<sup>[38]</sup>研究了  $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (KTN) 和 KTN@Ag 纳米颗粒对 PVDF 基复合材料介电性能的影响。研究发现,对于 20vol% KTN/PVDF 复合材料在 100Hz 时,  $\epsilon_r = 44$ ,  $\tan\delta = 0.225$ 。而相同频率下, 20 vol.% KTN@Ag/PVDF 复合薄膜的  $\epsilon_r = 121$ ,  $\tan\delta = 0.232$ , 其介电常数显著提高,介电损耗则没有明显增加。此外,由 KTN 固有偶极矩的因素,使 KTN@Ag/PVDF 复合材料能在较宽的频率范围内保持优异的介电稳定性。此外,银壳层中大量的激发电子可以增加 KTN 纳米颗粒与 PVDF 基体之间的界面极化响应速度,从而减少弛豫时间。

填料是聚合物纳米复合介电材料的重要组成部分,也是获得高介电常数的内因。因此,填料的颗粒尺寸、形貌、空间分布等无疑会对其在聚合物体系中的分散状态、逾渗网络的形成以及界面极化等有影响,从而使复合材料的介电性能发生很大变化。近年来,大量研究表明,具有大长径比的纳米棒、纳米纤维等填料在含量相同时,比纳米颗粒填充的聚合物基复合材料具有更高的介电常数。Zhai 等<sup>[39]</sup>研究了以  $\text{BaTiO}_3$ @ $\text{SiO}_2$  纳米纤维(BT@ $\text{SiO}_2$  NF)为填料的 PVDF 基纳米复合材料。结果表明,由于  $\text{SiO}_2$  壳层的存在,从而降低了 BT NF 与 PVDF 基体之间的 Maxwell-Wagner-Sillars 界面极化,使纳米复合材料的放电能量密度得到了增强,在 BT@ $\text{SiO}_2$  NF 的加入量为 2.5vol%, 电场强度为 3500kV/cm 时,储能密度为 6.6J/cm<sup>3</sup>, 放电效率为 62.7%。Hao 等<sup>[40]</sup>采用溶液浇铸法制备了以 BT@ $\text{Al}_2\text{O}_3$  NF 为填料, PVDF 为基体的纳米复合材料。结果表明,与 BT NF/PVDF 相比, BT@ $\text{Al}_2\text{O}_3$  NF/PVDF 纳米复合材料具有更高的击穿强度、更低的能量损失和更高的储能密度。

Zhai 等<sup>[41]</sup>人的研究表明,在  $\text{BaTiO}_3$  纳米管(BT NTs)的表面覆盖了一层致密的多巴胺层(DA),可有效地提高了填料在基体中的分散性和相容性。

10.8vol% BT-DA NTs/PVDF 纳米复合材料具有优异的介电常数(47.05),比原始 PVDF(8.26)提高约 569%,相比于其他 PVDF 纳米复合材料(如纳米颗粒、纳米线和纳米纤维)其介电常数值高 150%~350%。在相对较低的电场(330MV·m<sup>-1</sup>)及较低的填料体积分下,获得了最高的能量密度(7.03J·cm<sup>3</sup>),比双轴取向的聚丙烯(BOPP),在 640MV·m<sup>-1</sup>下的储能密度(1.2J/cm<sup>3</sup>)高出约 625%。

Zhang 等<sup>[42]</sup>采用简单的溶剂热法制备了多层级花瓣状  $\text{TiO}_2$  颗粒,并将其复合到 P(VDF-HFP)聚合物中。同时考察了不同温度及频率下  $\text{TiO}_2$ /P(VDF-HFP)复合材料的介电性能。结果表明,在  $\text{TiO}_2$  粒子的添加量为 20vol%时,在频率为 100 Hz 时,所制备的多层次花瓣状  $\text{TiO}_2$ /P(VDF-HFP)的介电常数为 83.1,明显高于商用球形  $\text{TiO}_2$ /P(VDF-HFP)及纯 P(VDF-HFP)膜的介电常数,两者的介电常数分别为 43.4 和 11.3。分析可知,两者之间介电性能的显著差异是由于复杂的多层级花瓣状  $\text{TiO}_2$  粒子的引入使基体与填料间的 Maxwell-Wagner-Sillars 界面极化增强所致。

### 3.3 多层复合电介质材料

尽管 PVDF 及其共聚物、共混物具有良好化学稳定性、较高的介电常数及较高的储能密度,但仅仅通过调控聚合物基体的结构还不能达到理想的介电常数和储能密度。近几年,研究者普遍认为将铁电陶瓷或导电填料与聚合物基体相有机结合,可达到“1+1>2”的效果,是目前制备高储能密度电介质材料的最佳途径,并为此展开了大量研究。此外,采用多层复合薄膜结构的设计为调节聚合物纳米复合材料的介电性能提供了一个简单有效的方法,为制备多功能聚合物基纳米复合材料提供了一个有前途的途径。

采用改性高介电本征聚合物及无机纳米添加的方法,尽管能提高介电常数等单一性能,但是往往以增加介电损耗或降低击穿场强为代价,放电能量密度虽有所提高,但可靠性较低,容易产生失效。因此近年来采用的热压或共挤出方法制备的多层复合电介质材料的方法多有报道。所报道的多层膜系统一般仅由两种组分组成,例如以 ABABAB 的结构排列。Dang 等<sup>[43]</sup>以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和 MWCNT 作为填料, PVDF 为聚合物基体中,采用旋涂法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PVDF 复合薄膜(A)、MWCNT/PVDF 复合薄膜(B)及纯 PVDF 薄膜(P)。然后通过层状结构设

计,采用热压法制备具有三层结构的 AAA、ABA、及 APA 复合薄膜。结果表明,由于界面效应,同等厚度的 AAA 复合薄膜较 A 膜而言具有较高的介电常数;以 B 和 P 薄膜替代 AAA 结构中间层薄膜后,其中 ABA 复合薄膜的介电常数高于 AAA 和 APA 复合薄膜,同时保持较低的介电损耗。

Baer 等<sup>[44]</sup>采用共挤出技术制备了 PVDF 分别与聚碳酸酯(HTPC)和聚砜(PSF)两种聚合物的多层复合膜体系。研究表明,所制备的两种多层复合膜的厚度均为 12 $\mu$ m,单层膜厚度约为 350nm,共 32 层。更重要的是 PSF/PVDF 复合体系比 HTPC/PVDF 复合体系具有更高的热稳定性,相比于 HTPC 的引入,具有更高  $T_g$  的 PSF/PVDF 体系的操作温度比 HTPC/PVD 体系提高了 15 $^{\circ}$ C (从 170 $^{\circ}$ C 提高至 185 $^{\circ}$ C)。另外,对于高温介电性能,PSF/PVDF 体系比 HTPC/PVDF 体系具有更高的击穿场强和更低的介电损耗。

近年来,制备含有第三种聚合物成分的多层复合薄膜,即具有 ATBTATBTA (T 为连接层)和 ABCAB-CABC 的多层薄膜也得到广泛研究。Zhou 等<sup>[45]</sup>采用共挤出的方法制备了具有 ATBTATBTA 结构的三组分多层膜,其结构如图 4 所示。并系统研究了聚碳酸酯(PC)/中间层/聚偏氟乙烯-六氟丙烯(P(VDF-HFP))组成的 65 层复合膜的介电性能。研究表明,以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为中间层的 65 层 PC/P(MMA)/P(VDF-HFP)薄膜比 33 层 PC/P(VDF-HFP)在击穿性能上提高了 25%,储能密度提高了 50%,能量损耗减少了 40%,离子迁移速度慢了几个数量级。这些性能的改善主要归功于 PMMA/P(VDF-HFP)和 PMMA/PC 界面处的局部相互作用,形成了界面区域。改性后的 PMMA/P(VDF-HFP)界面区可以有效地抑制 P(VDF-HFP)中杂质离子的迁移,降低其在层内的迁移率,从而降低电导损耗。

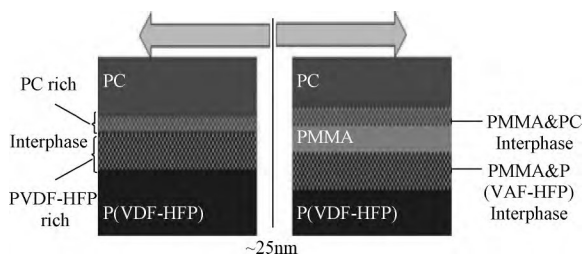


图 4 PC/PMMA/P(VDF-HFP) 65 层样品的层状结构的示意图<sup>[45]</sup>

Fig.4 Schematic representation of layered structure in PC/PMMA/P(VDF-HFP) 65-layer samples as function of tie layer thickness<sup>[45]</sup>

### 3.4 耐高温聚合物基介电材料

对于包括 BOPP 在内的许多线性电介质材料,较高的应用电场或温度可使其电导损耗变得更为显著,从而导致电容器的欧姆热急速增加。例如,在电动汽车中,为防止由于电导损耗加热使温度上升,而导致器件失控,必须在 BOPP 电容器组中引入额外的冷却回路。但这种方法导致电容器制备工艺更复杂,且体积笨重。因此,如何制备具有高工作温度( $\geq 150^{\circ}$ C)的耐高温电介质尤其重要。除了耐高温以外,我们还希望电介质材料仍然具有高介电常数( $>10$ )和低介电损耗( $<0.005$ ),如何获得这种高性能材料是电介质储能领域一大挑战和技术瓶颈。常见耐高温聚合物介电材料在频率为 1kHz 时的介电性能参数见表 1。

表 1 常见耐高温聚合物薄膜材料的介电参数

Tab.1 Dielectric parameters of common high temperature resistant polymer films

材料	$\epsilon$	$\tan\delta$	$E_b/(MV/m)$	$T_g/^{\circ}C$
BOPP	2.2	0.0002	720	$<25$
PS	2.4~2.7	0.008	200	80~105
PET	3.2	0.0035	570	75~85
PC	2.9	0.0007	450	145~150
PPS	2.8	0.0003	500	120
PEN	3	0.004	500	125
PI	3.5	0.04	300~500	$>250$
PEI	3.2	0.002	300~500	215

与 BOPP 相比,聚酰亚胺(PI)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、芳香族聚硫脲(ArPTU)由于它们具有相对较高的介电常数和较高的热稳定性,使其在高温( $\geq 150^{\circ}$ C)聚合物介电储能材料领域具有广阔的应用前景。Zhang 等<sup>[46]</sup>系统研究了 ArPTU 的介电性能和电击穿性能。结果表明,硫脲基团具有较高偶极矩(4.89D),介电常数为 4.5,是 BOPP 的两倍多。此外,相比于强偶极半晶态聚合物(如 PVDF),ArPTU 是一种非晶态的玻璃相聚合物,偶极间耦合弱,即使在最高电场(1.1GV/m)下,也没有极化滞后损失。另外,ArPTU 具有超高的击穿场强( $>1GV/m$ ),使其能量密度可达到 22J $\cdot$ cm<sup>3</sup>。此外,在最高电场强度附近,仍保持较低的介电损耗。

Nan 等<sup>[47]</sup>采用溶液浇铸法制备了基于 PVDF 和芳香族聚硫脲(ArPTU)的共混聚合物薄膜。结果表明,该共混薄膜比纯 PVDF 膜具有更高的介电常数,分别为 9.2 和 8.4。同时具有较低介电损耗,在 1kHz 时, $\tan\delta$  分别为 0.02 和 0.05。更重要的是该

共混膜还可以抑制在低电场时电极化的早期过饱和,从而显著提高击穿强度,增加储能密度,降低高场损耗。Li 等<sup>[48]</sup>采用微波辅助溶液共混的方法制备 PVDF 与 ArPTU 共混的聚合物复合薄膜。研究表明, PVDF/ArPTU (90/10vol%) 的击穿场强大于 700MV/m, 最大储能密度高达 11J/cm<sup>3</sup>, 放电效率大于 80%, 且该共混膜的力学性能优于纯 ArPTU 膜, 其韧性和柔软度均接近 PVDF 膜的水平。

Zhang 等<sup>[49]</sup>通过共混的方法使聚 PEEU ( $\epsilon_r = 4.7$ ) 和 ArPTU ( $\epsilon_r = 4.4$ ) 两种玻璃态偶极聚合物形成纳米级共混物。结果表明, 所制备的共混物具有很高的介电常数 ( $\epsilon_r = 7.5$ ), 同时保持较低的介电损耗 (<1%)。实验和计算机模拟结果表明, 混合这些不同的偶极聚合物会使共混物在玻璃状态下的链间距增加, 从而减少了聚合物链中偶极子沿外加电场方向重新取向的阻力, 产生更快的介电响应。

Wang 等<sup>[50,51]</sup>报道了一种在四甲基二硅氧烷-二苯并环丁烯 (BCB) 聚合物基体中加入六方氮化硼 (h-BN) 纳米片可以显著提高纳米复合材料在高场下的热稳定性。该纳米复合材料在 250℃ 的高温下, 表现出高击穿强度的 403kV/mm。由于高导热系数的 h-BN 纳米片 (约为 300Wm/K) 在聚合物基体中形成网络, 使复合材料的导热系数从 0.1Wm/K 提高到 1.8Wm/K。研究表明, h-BN 的填充使纳米复合材料内部导热速度加快, 在电场强度为 200kV/mm 时, c-BCB/BNNS 内部的最高温度仅为 204℃ (环境温度为 200℃)。在相同的工作条件下, PEI、FPE、Kapton 基复合膜电容器均处于过热状态。

Hu 等<sup>[52]</sup>以 BTO 为填料, PI 为基体, 采用原位聚合法制备了 BTO/PI 纳米复合材料。研究表明, 在室温下, 纯 PI 薄膜具有高击穿强度 (451kV/mm)、高能量密度 (5.2J/cm<sup>3</sup>) 和高放电效率 (86.7%)。在 BTO 的加入量为 9vol% 时, 复合物的介电常数提高至 6.8, 同时保持较低的介电损耗 (0.012)。但由于 BTO 的引入却显著降低  $E_b$  (275kV/mm)。从而使 BTO/PI 纳米复合材料的储能密度大大降低 (1.7J/cm<sup>3</sup>)。更重要的是 BTO/PI 的操作温度明显高于 BOPP, 可达到 200℃。

#### 4 结 论

在新能源汽车驱动器中, 常用的直流母线电容器主要包括电解电容器与聚合物薄膜电容器。其中电解电容器的特点是体积小、电容量大、具有单向导

电性, 但其损耗角正切值较大, 绝缘性能及温度、频率特性较差。另外, 虽然电解电容器承载着大电容量的任务, 但是由于它难于集成化, 使其在新能源汽车等领域受到一定的限制。如何适应电容器向轻型、薄型和小型化的发展趋向, 已成为电解电容器今后发展的重要方向。具体来讲, 从阳极材料方面应该以增大阳极金属材料比表面积及制备更加稳定的阳极介电薄膜为目标; 从电解质方面应该以研发耐高温电解质材料为发展方向。

近年来, 随着新能源汽车产业的快速发展, 电子器件不断向微型化和功能化的方向发展, 对储能材料的储能密度及热稳定性提出了更高的要求与挑战, 特别是在电容器既受高温又受高压的情况下。与电解电容器相比, 聚合物薄膜电容器具有价格低廉、击穿强度高、介电损耗低、质轻等一系列优点, 在直流母线电容器领域具有广阔的应用前景。其中, 聚合物基纳米复合材料表现出优异的介电性能和易加工性能, 被认为是高性能电介质储能电容器中有前途的电介质材料。目前, 普遍认为聚合物基纳米复合材料的高储能密度需要多方面共同努力。比如, 合理地选择填料及聚合物基体, 并考虑填料与基体两相界面间的相互作用、填料颗粒在聚合物基体中的分散性以及聚合物基体的结晶化程度。对填料表面进行改性不仅可以促进填料颗粒在基体中的均匀分散, 还可调节填料与基体间的界面相容性, 进而调节界面极化。此外, 采用高介电铁电类陶瓷填料不仅对聚合物基体的电击穿强度有不利影响, 而且会使复合材料的介电损耗增加, 严重制约复合材料的储能性能。而选用中等介电常数的非铁电材料作为填料可以有效改善上述问题。与传统的聚合物基纳米复合材料相比, 同时含有纳米颗粒和纳米纤维 (或纳米片、纳米花等) 的三元纳米复合材料或含有不同聚合物的两相共混物受到越来越多的关注。相比于聚合物基纳米复合材料, 采用共混法及全有机多层薄膜复合法不仅提供了调节和增强聚合物薄膜材料的高介电性能的机会, 同时也保留了聚合物基体固有高击穿强度、低介电损耗等优良介电性能及柔韧性、易加工性等机械性能, 是一种制备高储能密度聚合物基介电材料行之有效的途径。

从近几年的研究来看, 高储能密度电介质材料的研究已经进入微观-介观调控领域, 结合材料加工成型手段, 并通过先进模拟计算方法进一步优化设计满足所需的电介质材料模型, 对合理制备高性能

介电材料至关重要。结合当前的研究现状,我们认为未来高储能密度电介质材料的发展主要围绕以下两个方面:第一,必须致力于研发新型高分子聚合物基体材料,且这些基体材料应表现出增强的介电特性以及具有合适的官能团,使其能够与增强材料(填料等)进行适当的相互作用,并产生极小的介电损耗;第二,应从以下几个方面对聚合物基复合电介质材料内部微观-介观-宏观结构进行合理的优化设计。具体措施如下:①在微观尺度上通过界面调控,构建复合材料内部的多级复合结构;②介观尺度上对复合材料内部三维空间分布与填料的取向进行精准调控;③宏观尺度上对复合材料内部采用多层级结构设计,即采用具有不同介电性能的单层膜进行全有机或有机-无机多层复合。通过上述途径有望使复合材料的介电常数与击穿场强同步提升,并使其保持聚合物基体本身的低介电损耗特性,从而使电介质材料的综合性能大幅提升。

#### 参考文献 (References):

- [1] Xue S, Liu S, Zhang W, et al. Dielectric properties and charge-discharge behaviors in niobate glass ceramics for energy-storage applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 617: 418-422.
- [2] Tan Q, Irwin P, Cao Y. Advanced dielectrics for capacitors [J]. *IEEE Transactions on Fundamentals & Materials*, 2007, 126 (11): 1153-1159.
- [3] Wang G. Enhanced dielectric properties of three-phase-percolative composites based on thermoplastic-ceramic matrix ( $\text{BaTiO}_3 + \text{PVDF}$ ) and  $\text{ZnO}$  radial nanostructures [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2 (5): 1290-1293.
- [4] Krad I, Bidault O, Said S, et al. Phase transitions and dielectric properties of  $(1-x) \text{KNbO}_3-x\text{K} (0.5) \text{Bi} (0.5) \text{TiO} (3)$  ceramics synthesized by a stirred hydrothermal process [J]. *Current Applied Physics*, 2015, 15 (11): 1370-1376.
- [5] 黄晓斌, 张熊, 韦统振, 等 (Huang Xiaobin, Zhang Xiong, Wei Tongzhen, et al.). 超级电容器的发展及应用现状 (Development and applications status of supercapacitors) [J]. *电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy)*, 2017, 36 (11): 63-70.
- [6] 金虹, 衣进 (Jin Hong, Yi Jin). 当前储能市场和储能经济性分析 (Market and economic analysis of the energy storage industry) [J]. *储能科学与技术 (Energy Storage Science and Technology)*, 2012, 1 (2): 103-111.
- [7] 黄先进, 孙湖 (Huang Xianjin, Sun Hu). 国产高压大功率 IGBT 应用于机车变流器工作特性测试研究 (Home-made high voltage high power IGBT operation characteristics used in traction converter) [J]. *电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy)*, 2017, 36 (11): 71-78.
- [8] Lin X, Salari M, Arava L M R, et al. High temperature electrical energy storage: advances, challenges, and frontiers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45 (21): 5848-5887.
- [9] 陈玉杰, 吕广强, 耿严岩 (Chen Yujie, Lv Guangqiang, Geng Yanyan). 电动汽车驱动器中支撑电容体积优化研究 (Research on the volume optimization of support capacitor in EV driver) [J]. *电子设计工程 (Electronic Design Engineering)*, 2018, 26 (12): 139-143.
- [10] Samant S P, Grabowski C A, Kisslinger K, et al. Directed self-assembly of block copolymers for high breakdown strength polymer film capacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (12): 7966-7976.
- [11] 黄兴溢, 江平开 (Huang Xingyi, Jiang Pingkai). 聚合物绝缘与功能电介质材料的若干研究热点述评 (Review of some hot topics on electrically insulating and dielectric polymer materials) [J]. *绝缘材料 (Insulating Materials)*, 2016, (9): 1-9.
- [12] 朱则刚 (Zhu Zegang). 探秘陶瓷电容及其市场发展趋势 (Explor the secrets of ceramic capacitor and market trends) [J]. *现代技术陶瓷 (Advanced ceramics)*, 2012, 33 (4): 39-45.
- [13] Nishino A. Capacitors: operating principles, current market and technical trends [J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 60 (2): 137-147.
- [14] Monta M, Matsuda Y. Ethylene carbonate-based organic electrolytes for high performance aluminium electrolytic capacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 60 (2): 179-183.
- [15] Borba K N, Trombetta F, Souza R F D, et al. Stability of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  in ionic liquid BMI. BF 4/ $\gamma$ -butyrolactone electrolytes for use in electrolytic capacitors [J]. *Ionics*, 2017, 23 (5): 1165-1171.
- [16] Zhang K, Park S. Effects of 2-methyl-1, 3-propanediol in boric acid solution on the anodizing behavior and electrical properties of  $\text{ZrO}_2$ -coated Al foil [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 310: 143-147.
- [17] Jang K S, Moon B J, Oh E J, et al. Characteristics of tantalum electrolytic capacitors using soluble polypyrrole electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 124

- (1): 338-342.
- [18] Ban C, He Y, Shao X, et al. Effects of polymer corrosion inhibitor on widening etch tunnels of aluminum foil for capacitor [J]. *Corrosion Science*, 2014, 78: 7-12.
- [19] Yoo J E, Choi J. Electrochemical surface enlargement of a niobium foil for electrolytic capacitor applications [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13 (3): 298-301.
- [20] Kim K, Park J, Cha G, et al. Electrochemical etching of a niobium foil in methanolic HF for electrolytic capacitor [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2013, 141 (2-3): 810-815.
- [21] Kim J W, Wada T, Kim S G, et al. Enlarging the surface area of an electrolytic capacitor of porous niobium by Mg Ce eutectic liquid dealloying [J]. *Scripta Materialia*, 2016, 122: 68-71.
- [22] Kim J W, Wada T, Kim S G, et al. Sub-micron porous niobium solid electrolytic capacitor prepared by dealloying in a metallic melt [J]. *Materials Letters*, 2014, 116 (2): 223-226.
- [23] He J, Yang G, Pan L, et al. Flake tantalum powder for manufacturing electrolytic capacitors [J]. *Rare Metals*, 2008, 27 (1): 22-26.
- [24] Du X, Lin B, Li B, et al. Surface modification of Al foils for aluminum electrolytic capacitor [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27 (11): 1606042.
- [25] Kao C H, Lai P L, Wang H Y. The comparison between  $Ta_2O_5$  and Ti-doped  $Ta_2O_5$  dielectrics [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 231: 512-516.
- [26] Naoi K, Ota Y, Machida K. Pulse anodization of tantalum oxide/polypyrrole film on nanoporous tantalum anode for solid electrolytic capacitors [J]. *Electrochemistry*, 2005, 73 (7): 496-501.
- [27] Lai G C. Formation and capacitance of  $Nb_2O_5$  thin film on aluminum foil by sol-gel process [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, 107 (1252): 1221-1224.
- [28] Li J, Yi Q, Wen J, et al. Electric properties stability of NbO anode for new electrolytic capacitor [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16 (4): 848-852.
- [29] Klein R J, Xia F, Zhang Q M, et al. Influence of composition on relaxor ferroelectric and electromechanical properties of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97 (9): 094105.
- [30] Zhang X, Shen Y, Shen Z, et al. Achieving high energy density in PVDF-based polymer blends: suppression of early polarization saturation and enhancement of breakdown strength [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (40): 27236-27242.
- [31] Huang C, Zhang Q M, Su J. High-dielectric-constant all-polymer percolative composites [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82 (20): 3502-3504.
- [32] Wang Y, Wang J, Wang F, et al. PVDF based all-organic composite with high dielectric constant [J]. *Polymer Bulletin*, 2008, 60 (5): 647-655.
- [33] Saha R, Mandal B K. New copper phthalocyanine oligomers for high dielectric constant polymer films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117 (1): 122-128.
- [34] Huang X, Jiang P. Core-shell structured high-k polymer nanocomposites for energy storage and dielectric applications [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (3): 546-554.
- [35] He D, Wang Y, Chen X, et al. Core-shell structured Ba-TiO<sub>3</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in polymer composites for dielectric loss suppression and breakdown strength enhancement [J]. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 2017, 93: 137-143.
- [36] Yao M, You S, Peng Y. Dielectric constant and energy density of poly (vinylidene fluoride) nanocomposites filled with core-shell structured BaTiO<sub>3</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (3): 3127-3132.
- [37] Dai Z H, Han J R, Gao Y, et al. Increased dielectric permittivity of poly (vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) nanocomposites by coating BaTiO<sub>3</sub> with functional groups owning high bond dipole moment [J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 529: 560-570.
- [38] Chen G, Wang X, Lin J, et al. Improvement of dielectric performance and temperature-dependent behavior of poly-vinylidene fluoride composite with  $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ @Ag nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121 (28): 15028-15035.
- [39] Liu S, Wang J, Wang J, et al. Core-shell structured Ba-TiO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> nanofibers for poly (vinylidene fluoride) nanocomposites with high discharged energy [J]. *Materials Letters*, 2017, 189: 176-179.
- [40] Liu S, Wang J, Shen B, et al. Poly (vinylidene fluoride) nanocomposites with a small loading of core-shell structured BaTiO<sub>3</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers exhibiting high discharged energy density and efficiency [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 696: 136-142.
- [41] Pan Z, Yao L, Zhai J, et al. Significantly improved dielectric properties and energy density of polymer nanocomposites via small loaded of BaTiO<sub>3</sub> nanotubes [J]. *Composites*

- Science and Technology, 2017, 147: 30-38.
- [42] Xu N, Zhang Q, Yang H, et al. In-situ preparation of hierarchical flower-like  $\text{TiO}_2$ /carbon nanostructures as fillers for polymer composites with enhanced dielectric properties [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 43970.
- [43] 任粒, 查俊伟, 王思蛟, 等 (Ren Li, Zha Junwei, Wang Sijiao, et al.). 具有多层结构的聚合物复合薄膜的介电和磁性能 (Dielectric and magnetic properties of polymer composites films with multilayered structure) [J]. 复合材料学报 (Acta Materialiae Compositae Sinica), 2016, 33 (6): 1186-1191.
- [44] Kezhen Y, Andrew O, Eric B. Polymer multilayer films for high temperature dielectric applications [J]. SPE AN-TEC™ Indianapolis, 2016: 560-563.
- [45] Zhou Z, Carr J, Mackey M, et al. Interphase/interface modification on the dielectric properties of polycarbonate/poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) multilayer films for high-energy density capacitors [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2013, 51 (12): 978-991.
- [46] Wu S, Li W, Lin M, et al. Aromatic polythiourea dielectrics with ultrahigh breakdown field strength, low dielectric loss, and high electric energy density [J]. Advanced Materials, 2013, 25 (12): 1734-1738.
- [47] Li W, Jiang L, Zhang X, et al. High-energy-density dielectric films based on polyvinylidene fluoride and aromatic polythiourea for capacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (38): 15803-15807.
- [48] Li Y, Fu Q, Li L, et al. Electrical and mechanical properties of the dielectric capacitor film based on polyvinylidene fluoride and aromatic polythiourea [J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45 (10): 5152-5157.
- [49] Thakur Y, Zhang B, Dong R, et al. Generating high dielectric constant blends from lower dielectric constant dipolar polymers using nanostructure engineering [J]. Nano Energy, 2017, 32: 73-79.
- [50] Li Q, Chen L, Gadinski M R, et al. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites [J]. Nature, 2015, 523 (7562): 576-579.
- [51] Li Q, Zhang G, Liu F, et al. Solution-processed ferroelectric terpolymer nanocomposites with high breakdown strength and energy density utilizing boron nitride nanosheets [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8 (3): 922-931.
- [52] Sun W, Lu X, Jiang J, et al. Dielectric and energy storage performances of polyimide/ $\text{BaTiO}_3$  nanocomposites at elevated temperatures [J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121 (24): 334.

## Progress in key functional materials of DC-link bus capacitors for renewable energy vehicles

LIU Guang-hui<sup>1,2</sup>, TONG Hui<sup>1</sup>, XU Ju<sup>1,3</sup>, FAN Tao<sup>1,3</sup>

- (1. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;  
2. Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;  
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The electrolytic capacitors and polymeric film capacitors are commonly used as DC-link bus capacitors in renewable energy vehicle drivers. Because the voltage resistance of the electrolytic capacitor is not high and the ripple current passing by itself is low, a parallel or series structure is needed to meet the application requirements, which obviously increases the weight and volume of the driver. In recent years, compared with the electrolytic capacitors, the high performance dielectric materials prepared by employing polymeric film with the light weight and easy fabrication are more suitable for DC-link bus support capacitor of motor inverter in renewable energy vehicles. This polymeric film capacitor is one of the hot topics in current research. In this paper, the research progress of key functional materials of electrolytic capacitors and polymeric film capacitors is summarized, and their advantages and disadvantages are compared. Especially attentions are paid to the state of art and prospect development of polymeric thin film dielectric and related capacitor properties are forecasted.

**Key words:** DC-link bus capacitor; electrolytic capacitor; polymeric film capacitor; dielectric materials