

·综述·

分子半导体改性聚合物复合电介质研究进展

刘芾源¹ 佟辉^{2*} 曹诗沐^{2,3} 臧丽坤^{1*}

(1. 北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院电工研究所微纳加工技术与智能电气设备研究部, 北京 100190; 3. 中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049)

摘要: 薄膜电容器因具有功率密度高、损耗低、循环寿命长、安全环保等特点而被广泛应用于智能电网、风力发电、电动汽车、脉冲功率系统等领域。电介质是决定薄膜电容器性能的关键, 但材料中的缺陷、杂质等在高温、高电场下产生泄漏电流, 使薄膜电容器的储能性质急剧降低, 难以在热、电耦合场下获得高能量密度。向聚合物电介质中引入微量有机分子半导体的改性方式可使电介质中产生能量陷阱捕获载流子、抑制泄漏电流, 从而降低电导损耗, 提高充放电效率。本文综述了通过向聚合物基体中引入有机分子半导体提升电介质高温储能性质的方法, 讨论了有机小分子半导体、聚合物分子半导体改性对储能性质的影响机制, 并展望了相关领域未来的发展方向。

关键词: 有机小分子半导体; 聚合物分子半导体; 复合电介质; 泄漏电流; 高温储能

Progress on Polymer-matrix Molecular Semiconductor Dielectric Composites

LIU Fu-yuan¹, TONG Hui^{2*}, CAO Shi-mo^{2,3}, ZANG Li-kun^{1*}

(1. School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Department of Micro-nano Processing and Intelligent Electrical Equipment, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. College of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Thin film capacitors are widely used in smart grid, wind power generation, electric vehicle, pulse power system and other fields because of their high power density, low loss, long cycle life, safety and environmental protection. The dielectric is the key to the performance of film capacitors, but the energy storage property of film capacitors is greatly reduced by the leakage current caused by the defects and impurities in the materials at high temperature and high electric field, which make it difficult to obtain high energy density in thermally and electrically coupled fields. The introduction of trace organic molecule semiconductor into polymer dielectric can produce energy traps to trap carriers and suppress leakage current, thus reducing conductivity loss and improving charge-discharge efficiency. In this review, the methods for improving the high temperature energy storage properties of dielectrics by introducing organic molecular semiconductors into polymer matrix are summarized, the influence mechanism of organic small molecule semiconductor and polymer molecular semiconductor modification on energy storage properties is discussed, and the future development of related fields is prospected.

Keywords: Organic small molecular semiconductor; Polymer molecular semiconductors; Composite dielectric; Leakage current; High temperature energy storage

2023-09-22 收稿, 2024-02-05 录用, 2024-03-27 网络出版

基金项目: 北京市自然科学基金(基金号 3242026), 中国科学院电工研究所科研基金(基金号 E155440301)

* 通信联系人: 佟辉, E-mail: tonghui@mail.iee.ac.cn; 臧丽坤, E-mail: zanglikun@ustb.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.320

引用: 刘芾源, 佟辉, 曹诗沫, 臧丽坤. 分子半导体改性聚合物复合电介质研究进展. 高分子通报, 2024, 37(7), 868–877

Citation: Liu, F. Y.; Tong, H.; Cao, S. M.; Zang, L. K. Progress on polymer-matrix molecular semiconductor dielectric composites. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(7), 868–877

薄膜电容器作为一种高效、环保、安全的储能器件,因其具有较快充放电速率、长工作寿命、宽工作温度范围等特点,被广泛应用于智能电网、风力发电、电动汽车、脉冲功率等领域^[1-3]。目前应用最广泛的薄膜电容器采用双向拉伸聚丙烯(BOPP)电介质材料。BOPP具有优异的介电性能,相对介电常数(ϵ_r)为2.2,介电损耗($\tan\delta$)为0.0002,击穿强度(E_b)为600 MV/m,储能密度(U_d)为3.5 J/cm³^[4-6],使用寿命高达 2×10^4 h^[7],但其在高温下长时间使用易发生热击穿、老化等,且强电场下泄漏电流加剧等问题使介电、储能性能急剧下降^[8]。因此,需要使用在高温下介电、储能密度较好的电介质材料来满足实际工况需求^[9,10]。

具有高玻璃化转变温度的电介质具有良好耐温性,如:聚醚砜(PES)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)、氟化聚乙烯(FPE)等,在高温、弱电场下性能较为稳定,但随着外电场强度的增加,电介质内热致/场致载流子的增加使电导率升高、泄漏电流增加,进而导致电介质性能下降。以商品化Kapton® PI为例,150 °C下 U_d 和充放电效率(η)仅为0.6 J/cm³和21.8%,且随着外电场强度增加其电导率从 6.8×10^{-13} S/m骤增至 3.5×10^{-11} S/m,提升了近两个数量级^[11]。相比之下,PEI由于特殊分子结构,其高温储能密度有所改善,150 °C下 U_d 和 η 达到1.00 J/cm³和85%,但仍处于较低水平^[12-14]。因此,抑制高温、强电场下的泄漏电流增加是获得优异储能性质的关键。

对电介质表面改性制备多层复合电介质能够有效提高电极-电介质界面势垒高度,抑制电极注入电荷。Azizi等^[15]采用六方氮化硼包覆PEI薄膜,使复合电介质在150 °C、100 MV/m下的储能密度和充放电效率分别达到2 J/cm³和90%,且200 MV/m下泄漏电流降低近1个数量级。Cheng等^[16]制备了Al₂O₃-PEI-Al₂O₃多层结构的复合电介质,在150 °C下 U_d 和 η 可达3.5 J/cm³和90%,且200 °C、300 MV/m条件下, 5×10^4 次充放电循环后 U_d 和 η 并未出现明显下降。虽然多层复合电介质在热、电耦合场下性能有所提升,但制作工艺复杂、界面易剥离等问题影响其实际应用。

单组分电介质薄膜稳定性较好,通过对电介质进行分子结构设计提升高温、强电场下的储能密度也是一种有效方法,Li等^[17]将聚(氯三氟乙烯-偏二氟乙烯)(VK)、过氧化二异丙苯(DCP)和交联剂三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)熔融共聚制备了交联型聚(氯三氟乙烯-偏二氟乙烯)电介质(XL-VK),该电介质在150 °C、526 MV/m下 U_d 能达到4.33 J/cm³。Wen等^[18]制备了聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)(ABS)电介质,通过接枝引入强极性基团氰基,使电介质在120 °C、500 MV/m下实现6.7 J/cm³的 U_d ,且 1×10^4 次充放电循环中仍保持稳定,但该电介质在100 MV/m的外电场强度下泄漏电流达到 2×10^{-6} A/cm²。通过对电介质进行分子结构设计能够有效限制分子链运动以改善高温储能密度,但对抑制热、电耦合场下泄漏电流的产生作用有限。

为有效抑制高温强场下产生泄漏电流,向电介质中复合无机填料有助于形成能量陷阱抑制载流子迁移,Yang等^[19]将羟基磷灰石(HAP)加入PEI基体中,使该复合电介质在150 °C下具有5.14 J/cm³的 U_d ,且泄漏电流仅为 2×10^{-7} A/cm²。Xu等^[20]将钛酸钡(BT)进行超支化酞菁铜(HCuPc)改性后引入PES基体,BT-HCuPc/PES复合电介质在150 °C、300 MV/m下 U_d 可达2 J/cm³。无机填料的加入有助于形成能量陷阱,但陷阱区域无机/有机非均相结构在热、电耦合场下易产生构象紊乱、局部空腔等问题,影响该类电介质实际应用。

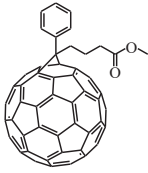
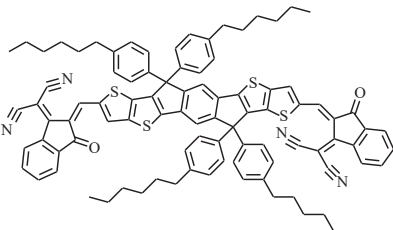
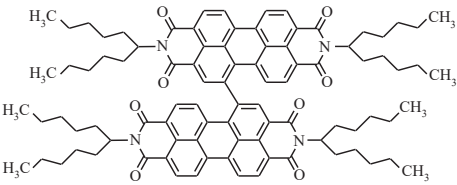
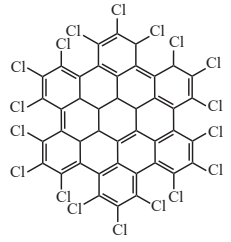
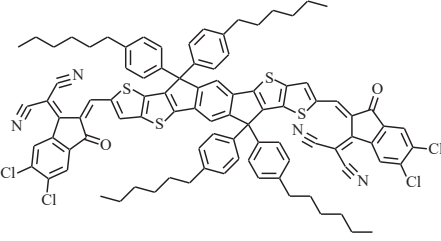
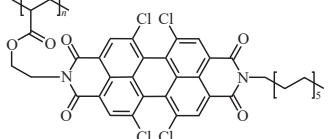
与无机填料相比,有机分子半导体不仅电子亲和能较高,并且与聚合物电介质基体有良好的相容性,可作为深能量陷阱与聚合物进行复合改性。在光伏电池、场效应晶体管等领域中,有机分子半导体常作为电荷受体材料,如(6,6)-苯基-C61-丁酸甲酯(PCBM)、聚(1,6,7,12-四氯化戊二烯-N-2-氨基乙基丙烯酸酯-N'-十二胺-3,4,9,10-四羧基双酞亚胺)(PPDI)等,其特点是在受激发状态下产生束缚态的激子(电子-空穴对),使分子半导体界面具有较大的束缚能,产生的激子沿界面扩散并收集自由载流子^[21,22]。将有机分子半导体与聚合物复合,利用其对载流子强束缚的特性,从内部构建

高效、低浓度的深陷阱实现对载流子的捕获,以提高电介质在强热、电耦合场下介电、储能密度,并有效解决电介质内部自由载流子激增的问题。基于该类复合电介质材料的这一特性,本文首先讨论了有机分子半导体作为深能量陷阱捕获空间电荷机理,接着分别介绍了有机分子半导体包括有机小

分子半导体、聚合物分子半导体改性电介质的研究现状,表1列出了各有机分子半导体的分子结构及轨道能级信息,表2总结了有机分子半导体改性聚合物复合电介质的高温介电、储能性质,最后,对这种基于有机分子半导体改性聚合物电介质的方法进行总结评述,并展望了其未来发展方向。

表1 有机分子半导体分子结构和能级信息

Table 1 Molecular structures and energy level information of organic molecular semiconductors

名称	分子结构	轨道能级(eV)	电子亲和能(eV)	参考文献
PCBM		HOMO: -6.1 LUMO: -3.7	2.4	[30~32]
ITIC		HOMO: -5.66 LUMO: -3.93	1.73	[30,33,37]
DPDI		HOMO: -5.81 LUMO: -3.75	2.06	[30]
NTCDA		HOMO: -7.5 LUMO: -4.2	3.3	[34]
Cl-HBC		HOMO: -6.36 LUMO: -3.52	2.84	[35]
ITIC-Cl		/	3.99	[36]
PPDI		HOMO: -6.2 LUMO: -4.1	2.1	[38]

续表1
Table 1 continued

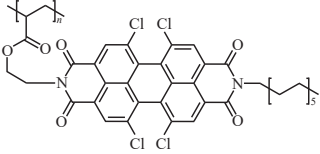
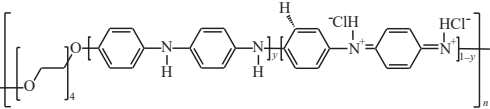
名称	分子结构	轨道能级 (eV)	电子亲和能 (eV)	参考文献
PTCBI		/	/	[39]
PEG-PANI		/	/	[40]

表2 分子半导体改性的介电复合材料储能性能

Table 2 Energy storage properties of several molecular semiconductor dielectric composite materials

改性方式	电介质	介电性能 $\epsilon_r, \tan\delta, E_b$ (MV/m)	高温强电场下 U_d (J/cm ³), η (%)	充放电循环次数	参考文献
有机小分子 半导体改性	PCBM/PEI	$\epsilon_r=3.4, /, E_b=649$	$U_d=3.0$ (200 °C), $\eta=90$	/	[30]
	ITIC/PEI	$\epsilon_r=3.22, /, E_b=638$	$U_d=2.2$ (200 °C), $\eta=90$	/	[30]
	DPDI/PEI	$\epsilon_r=3.38, /, E_b=625$	$U_d=2.5$ (200 °C), $\eta=90$	/	[30]
	0.9 wt% PCBM+50 wt% PMMA/PVDF	$\epsilon_r=5.2, \tan\delta=0.042, E_b=685$	$U_d=20.89, \eta=70$	/	[31]
	PCBM/F-PI	$\epsilon_r=3.08, /, E_b=572$	$U_d=2.85$ (200 °C), $\eta=90$	5×10^4 (200 MV/m, 200 °C)	[32]
	0.25 vol% ITIC/PI@PEI	$\epsilon_r=3.3, \tan\delta=0.005, E_b=545$	$U_d=2.16$ (180 °C), $\eta=90$	5×10^4 (300 MV/m, 180 °C)	[33]
	0.5 vol% NTCDA/PEI	$\epsilon_r=2.8, \tan\delta=0.005, E_b=510$	$U_d=2.5$ (200 °C), $\eta=90$	5×10^4 (200 MV/m, 200 °C)	[34]
	0.01% Cl-HBC/PI	$\epsilon_r=3.42, \tan\delta=0.002, E_b=539$	$U_d=2.5$ (150 °C), $\eta=70$	/	[35]
	ITIC-Cl/FPE	$\epsilon_r=3.4, /, E_b=563$	$U_d=5.0$ (200 °C), $\eta=90$	5×10^4 (400 MV/m, 200 °C)	[36]
	ITIC-Cl/PC	$\epsilon_r=3.0, /, /$	$U_d=6.0$ (150 °C), $\eta=90$	5×10^4 (400 MV/m, 150 °C)	[36]
	ITIC/PEI	/	$U_d=6.37$ (150 °C), $\eta=90$	2.5×10^5 (200 MV/m, 180 °C)	[37]
	4 wt% PPDI/PTVC	$\epsilon_r=33, \tan\delta=0.4, E_b=32$	$U_d=4.42, /$	/	[38]
聚合物分子 半导体改性	1 wt% PTCBI/PEI	$\epsilon_r=7, \tan\delta=0.013, E_b=485$	$U_d=5.12$ (100 °C), $\eta=82.7\%$	/	[39]
	20 vol% PEG-PANI/PVDF	$\epsilon_r=86.64, \tan\delta=1.18, E_b=10.74$	/	/	[40]

1 有机分子半导体深能量陷阱捕获空间电荷作用机理

根据能带理论，分子半导体作为一种具有较大共轭结构的有机物表现出良好的电子传导性，调节其导带和价带电子能级的高低以及带隙大小，可以有效调控载流子(空穴和电子)运动的方式和路径^[23]。图1展示了分子半导体改性聚合物复合电介质的电荷转移机理及分子半导体引入的陷阱能级可由聚合物基体与分子半导体间电子亲和能和能的差值计算得出。

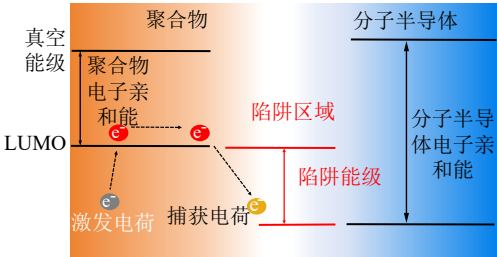


图1 分子半导体改性聚合物复合电介质的电荷转移机理及分子半导体引入的陷阱能级
Figure 1 Charge transfer mechanism of polymer composite dielectrics modified by molecular semiconductors and trap energy levels introduced by molecular semiconductors

有机分子半导体的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)之间的能量差为单粒子能隙,也称轨道能隙,真空能级和导带最低能级之间的能量差为电子亲和能,载流子的注入和传递通常发生在价带的最高能级和导带的最低能级上,在高温、强电场下载流子易获得能量越过轨道能隙激发并在导带发生迁移,当载流子运动至分子半导体区域时,由于分子半导体具有较高电子亲和能,其与基体复合后所在区域形成了更高能量势垒的新轨道能级,使载流子的能量不足以越过分子半导体区域的能垒,从而将载流子束缚在陷阱区域,且分子半导体的真空能级可作为“能量屏障”将载流子限制在分子半导体表面以阻止电荷逃逸。有机分子半导体的电子亲和能越大,载流子和自由电荷越容易被束缚在其表面^[24],其电子能级势垒可以有效抑制电子迁移,从而使电介质复合材料的电导率可控,抑制电介质在强热、电耦合场下泄漏电流的增加^[25-27]。

利用有机分子半导体的强电荷捕获能力,研究人员将其作为改性剂来制备全有机复合电介质,这种新型复合电介质在高温、强电场下具有高储能密度、低电导损耗以及加工性好等特点,可广泛应用于电子、能源和信息等领域,有良好的应用前景。

2 有机小分子半导体/聚合物复合电介质

在较高环境温度下,聚合物基电介质中载流子的激发、迁移等活动更加剧烈,这会导致材料的电导显著增高,因此如何抑制高温下载流子的运动是提高电介质材料高温储能密度的关键^[28],有机小分子半导体较低的LUMO能级使其具有强电子亲和性,引入聚合物电介质基质后可形成深能量陷阱来束缚、捕获载流子,自由电荷被捕获后还会在电极与电介质表面形成反电场来抑制电荷注入电介质。因此,将有机小分子半导体引入电介质中是提升材料储能密度的有效方法。

有机小分子半导体与聚合物相容性良好,并且在聚合物基体中分散较为均匀,能够有效改变复合电介质的载流子迁移率从而提高其储能密度。有机小分子半导体与聚合物基体复合后电介质中存在三类区域:①基体中晶态结构与非晶态结构间的界面区域;②有机小分子半导体和基体的界面

区域;③有机小分子半导体与基体之间的空间区域。由于①和②之间存在构象紊乱,因此存在大量缺陷,有机小分子半导体通过扭曲及增强③区域内的局部电场,可将缺陷区域构建为载流子的陷阱位点,从而减少泄漏电流。Dang等^[29]将富勒烯(C₆₀)与聚丙烯(PP)复合制备了系列复合电介质,研究表明,C₆₀在电介质基体中分散较为均匀,使泄漏电流得到有效抑制,在10 MV/m、100 °C下,0.1 wt% C₆₀/PP可使泄漏电流由 1.5×10^{-13} A/cm²(纯PP)降至 6×10^{-14} A/cm²。Yuan等^[30]选取了2,2'-[[[6,6,12,12-四(4-己基苯基)-6,12-二氢二硫代[2,3-d:2',3'-d']-s-吡啶诺[1,2-b:5,6-b']二噻吩-2,8-二基]双[亚甲基(3-氧代-1h-茛-2,1(3h)-二亚甲基)]]双[丙胺](ITIC)、PCBM和2,2',9,9'-四(1-戊基己基)-[5,5'-联萘并[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']二异喹啉]-1,1',3,3',8,8',10,10'(2H,2'H,9H,9'H)-八酮(DPDI)三种有机小分子半导体,分别与聚醚酰亚胺(PEI)共混来研究3种有机小分子半导体对PEI高温储能特性的影响。在200 °C下,PCBM/PEI复合电介质具有90%的 η 和3.0 J/cm³的 U_d ,是相同温度下最好性能高温聚合物基电介质(0.5~1.3 J/cm³)的2.3~6.0倍。

有机小分子半导体能有效提高复合电介质的高温稳定性。在高温、强电场下电介质内部空间电荷迁移率升高,而随着温度的升高电介质内局部区域凝聚态发生变化使缺陷增多,载流子易在缺陷内积聚使局部电场产生畸变,易形成内部导电通路产生放电,使高温、强电场下储能密度急剧下降,将有机小分子半导体做为填料与电介质复合后,产生的陷阱区域能有效捕获激发态载流子,使复合电介质在高温下的介电、储能性能更加稳定。Zhang等^[31]将不同混合比例的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与聚偏氟乙烯(PVDF)共混,然后通过填充PCBM提升PMMA/PVDF电介质复合材料储能性质,PCBM掺杂后可有效捕获复合薄膜中的自由电荷(图2a)。由于PCBM填料粒子较小,在较低含量时可填补在聚合物链间空隙使陷阱区域分散更加均匀,使泄漏电流降低(图2b),储能密度增加(图2c)。其中0.9 wt% PCBM+50 wt% PMMA/PVDF复合薄膜的 U_d 在680 MV/m下可达21.89 J/cm³,但 η 较低,仅为70.34%(图2d)。Ren等^[32]将PCBM与F-PI进行复合制备电介质薄膜,其中PCBM/F-PI复合电介质具有572 MV/m(200 °C下)的击穿强度,是F-PI的1.24倍。此外,

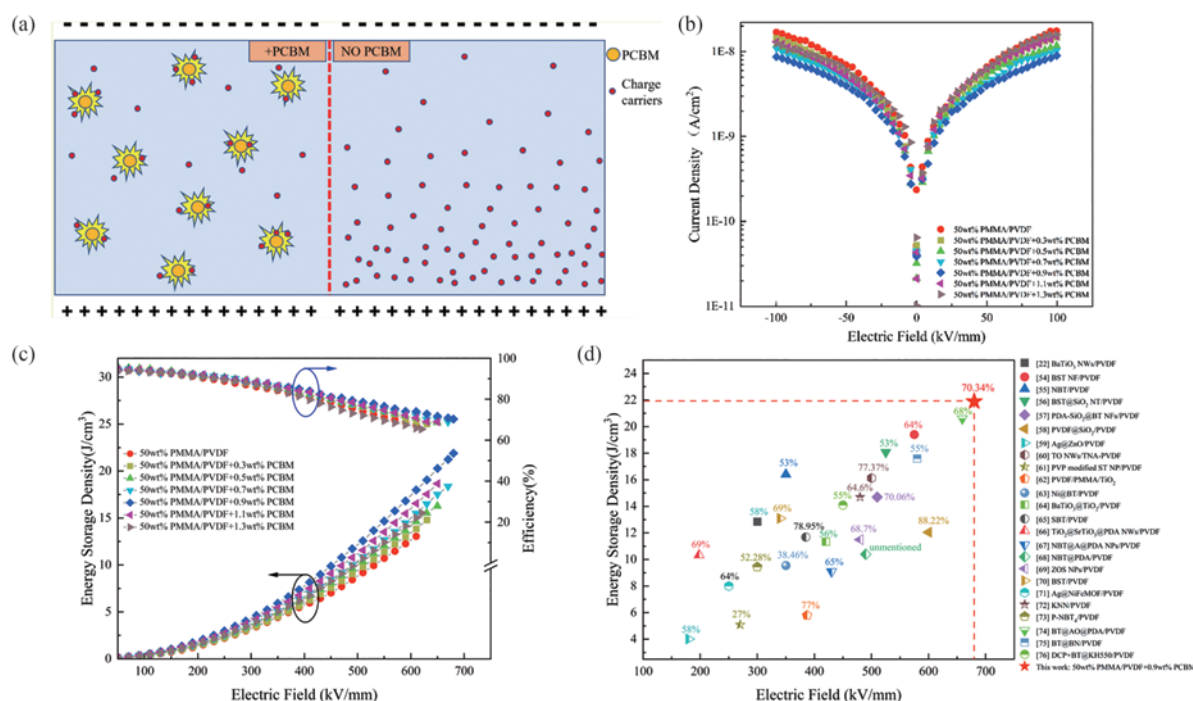


图2 (a) PMMA/PVDF 复合材料中PCBM对束缚电荷的限制;不同PCBM掺杂量的50 wt% PMMA/PVDF复合膜电学性能;(b)泄漏电流;(c)储能性能;(d)无机填料/聚合物基复合材料与全有机复合材料的储能性能和击穿强度比较^[26] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 2 (a) The restriction of PCBM on bound charge in PMMA/PVDF composites; Electrical properties of 50 wt% PMMA/PVDF composite films doped with different PCBM contents: (b) leakage current, (c) energy storage properties; (d) Comparison of the energy storage performance and breakdown strength between inorganic filler/polymer matrix composites and the allorganic composite (Reprinted with permission from Ref. [26]; Copyright 2021 American Chemical Society)

通过对PI基体的改性, F-PI在200 °C下的 U_d 提高至2.85 J/cm³, 将其与PCBM复合后, 复合膜的 U_d 在200 °C下甚至达到4.39 J/cm³, 为F-PI的1.54倍。Feng等^[33]采用静电纺丝技术制备PI@PEI基体并掺杂不同质量分数ITIC制备复合电介质, 其中0.25 vol% ITIC/PI@PEI复合电介质在180 °C下 U_d 和 η 分别为2.16 J/cm³和90%。此外, 由于采用PI与PEI两种高温电介质为基体, 该复合电介质在高温下有较长使用寿命, 180 °C、300 MV/m下循环 5×10^4 次后仍能保持97%以上的储能效率。Zhang等^[34]通过向PEI中共混微量1,4,5,8-萘四甲酸酐(NTCDA)制备了系列复合电介质, 其中0.5 vol% NTCDA/PEI复合膜在200 °C下的 U_d 达到3.23 J/cm³且泄漏电流降低了40%。同时该复合膜具有良好的高温稳定性, 在200 MV/m下进行充放电循环测试, 经历 5×10^4 个循环周期后, 在150 °C和200 °C下的储能密度和效率并未有明显变化。因此有机小分子半导体对提升复合材料的高温稳定性起着关键作用。

通过对有机小分子半导体进行改性提高其电子亲和能, 增加深陷阱能级, 也可以使复合电介质的储能密度得到提高。Zhang等^[35]通过超低浓度(0.1 mol%)的氯化-六苯并蒽(CI-HBC)与PI共混, 提升电介质介电性能, 由于HBC的分散性较差, 因此采用HBC的Cl取代基衍生物对PI改性并增加了分子半导体的陷阱能级, CI-HBC通过准二维结构诱导PI大分子的平面取向, 减少结构缺陷和有序性的同时, 增加了链堆积密度, 降低了PI链摩擦产生的介电损耗, 使复合膜在150 °C下 U_d 达到2.51 J/cm³, 为纯PI的1.9倍。Zhou等^[36]将ITIC及ITIC的CH₃、Cl、F取代基衍生物与聚碳酸酯(PC)、FPE基体进行复合制备了系列复合电介质, 其中ITIC-Cl/FPE复合膜在250 MV/m、200 °C下, 测得电阻率为 $1.64 \times 10^{11} \Omega \cdot m$, 且200 °C下, 复合膜 $U_d=5.0$ J/cm³, 由于有机小分子半导体深陷阱, 电介质内部的载流子难以产生跳跃电导, 导致复合材料电阻率上升, 从而更难发生击穿, 有效提高了薄膜电容的储能密度。ITIC-Cl与FPE

相容性很好,在高温、强电场下该复合膜更难发生相态转变,表现出良好的高温稳定性。较好的耐温性使该复合膜具有较长使用寿命,在 200 °C、400 MV/m 下 5×10^4 次充放电循环后仍保持 $U_d=2.6 \text{ J/cm}^3$ 和 $\eta>90\%$ 优异的电容稳定性。此外,ITIC-Cl/PC 复合膜也具有较高的储能密度,在 150 °C 下 U_d 为 6.0 J/cm^3 ,为薄膜电容器在极端条件下工作提供了良好基础。

通过改变电介质材料结构增加陷阱层以及调整陷阱层位置也可以提升复合材料的介电性能。在强电场下电极-电介质界面处存在大量注入电荷,在热、电耦合场下易与电介质内部的激发态电荷形成导电通路进而产生击穿,因此在垂直于击穿路径的方向上构建多层电荷陷阱能够有效提高电介质在高温强场下的稳定性。Feng 等^[37]将 ITIC 与 PEI 复合并与 PEI 基体形成多层结构的电介质(图 3a),当陷阱层厚度占比 15% 且陷阱层与电极距离分别占总厚度的 0%、14%、28%、42% 时(图 3a),系列电介质中 S-15-28 复合电介质在 180 °C 下可使 U_d 达到 4.3 J/cm^3 ,同时维持 $\eta=90\%$ 。ITIC 以纳米团簇的形式混合到聚合物中,多层结构能够有效抑制导电路径产生(图 3b),有利于维持高温、强电场下性能的稳定, S-15-28 在 180 °C、200 MV/m 下, 2.5×10^5 次循环后仍保持 99% 的充

放电效率和 1.17 J/cm^3 的储能密度。

上述研究结果表明,有机小分子半导体作为深能量陷阱位点,可以有效捕获载流子,抑制泄漏电流产生的损耗,从而提高击穿场强和能量效率。不过,小分子半导体在电、热、力及它们的耦合场作用下,容易在聚合物基体中发生游离运动,从而影响分散的均匀性和捕获空间电荷能力。因此,有机小分子半导体/聚合物复合电介质的耐老化性能仍有待研究。

3 聚合物分子半导体/聚合物复合电介质

有机小分子半导体产生的深能量陷阱位点常存在于电介质内部构象紊乱、链段缺陷区域,在高温下电介质基体的链段运动会导致陷阱区域产生迁移、构象改变等,使深陷阱捕获能力减弱。将有机小分子半导体与聚合物相结合,使半导体功能单元存在于聚合物分子链中,可以有效抑制半导体单元在电、热、力及耦合场作用下的运动,具有优异的稳定性和耐老化性能。因此,利用聚合物分子半导体对电介质复合材料改性也是提升材料介电性能的一种方式。

半导体功能单元接枝在聚合物侧链,随着聚合物分子半导体含量增加,复合电介质的结晶度更加稳定,由于聚合物分子半导体与基体的电子迁移率的差异使陷阱区域俘获电荷能力增强,但负载量进一步增加时,聚合物分子半导体的长链段影响复合膜结构稳性,电介质内部发生微相分离使储能密度下降,且聚合物电介质负载量过高时易在电介质内部形成电荷中心,产生导电路径甚至发生击穿,因此聚合物电介质的负载量是影响复合电介质的关键。Qiao 等^[38]利用 PPDl 和弛豫铁电聚合物聚(偏氟乙烯-三氟乙烯-三氟氯乙烯)(PTVC)共混,当 PPDl 含量为 4 wt% 时,复合电介质在 200 MV/m 的电场强度下具有 4.42 J/cm^3 的优异 U_d 。PPDI 的负载量逐渐增加到 40 wt%,复合膜的击穿场强从 339 MV/m 降低至 176 MV/m,这是由于 PPDl 的本征击穿强度较低,随着其含量增加,粒子尺寸变大导致积聚的电荷间距变短,容易产生导电路径(图 4a 和 4b)。且复合电介质的介电损耗与储能密度,随着 PPDl 的负载量增大呈现先升高后降低的趋势(图 4c 和 4d)。Qiao 等^[39]还通过聚(1,6,7,12-四氯化戊二烯-N-2-氨基

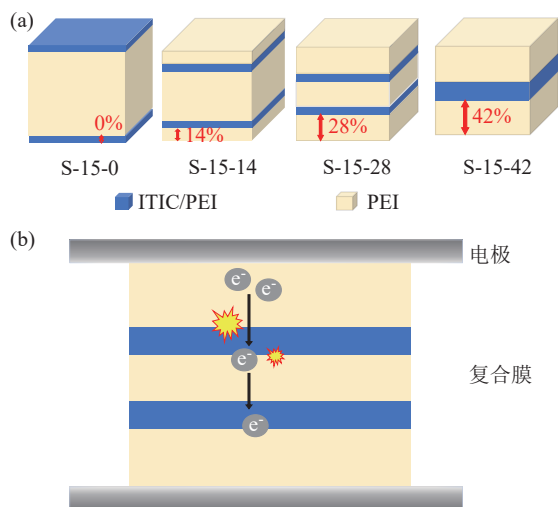


图 3 (a)陷阱层厚度为 15% 膜厚时,陷阱层与电极间距分别为 0%、14%、28%、42% 膜厚的复合电介质;(b)多层复合膜击穿过程

Figure 3 (a) Composite dielectric with trap layer and electrode spacing of 0%, 14%, 28%, 42% when trap layer thickness is 15% film thickness; (b) Multi-layer composite film breakdown process

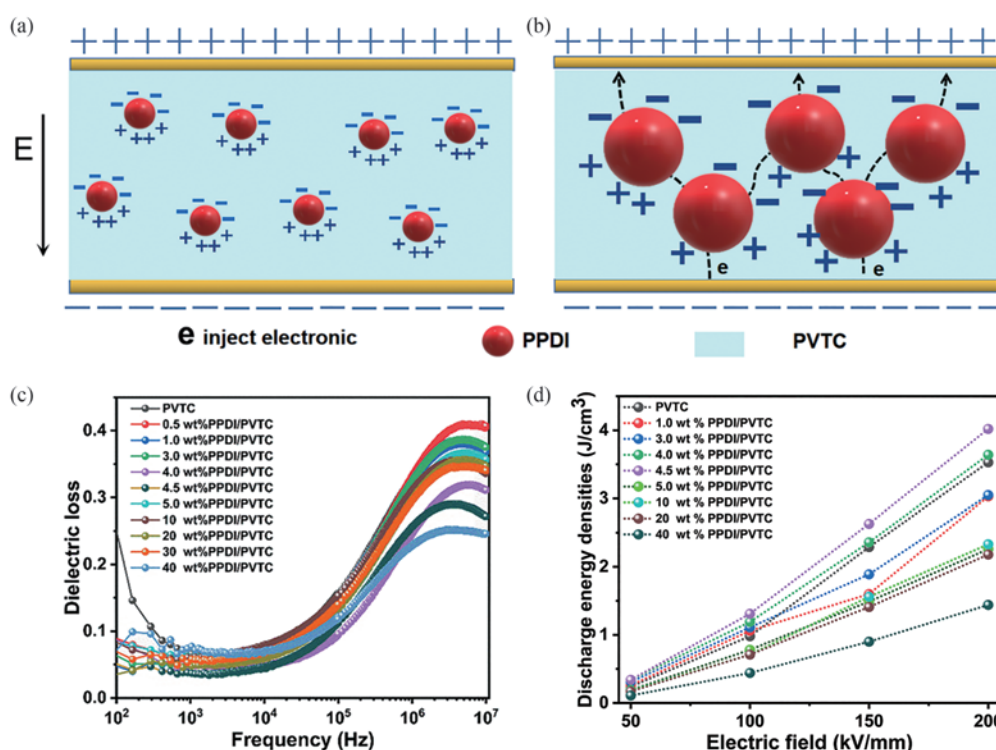


图4 PPDI在(a)低浓度和(b)高浓度下作为复合电介质中注入电荷的散射中心,(c) PPDI/PVTC共混膜的介电损耗频率依赖性,(d)不同电场下薄膜的放电能量密度^[30] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 Scattering centers of charge injected in PPDI as a composite dielectric at (a) low concentration and (b) high concentration, (c) frequency dependence of the dielectric loss of the PPDI/PVTC blending films, (d) discharge energy densities of films with different electric fields (Reprinted with permission from Ref. [30]; Copyright 2021 American Chemical Society)

乙基丙烯酸酯-*N'*-十二胺-3,4,9,10-四羧基双酰亚胺)(PTCBI)和PEI共混,其中1 wt% PTCBI/PEI复合电介质在100 °C下 U_d 和 η 分别为5.12 J/cm³和82%。但随着PTCBI负载量的增加,复合电介质的储能密度也呈升高后降低的趋势。因此聚合物分子半导体的负载量对电介质电学性能的提升十分关键。

尽管聚合物分子半导体与电介质基体共混制备的复合电介质相容性较好,但在高温下分子链段运动加剧会导致介电损耗增加,因此通过嵌段的方式将聚合物分子半导体进行复合能够有效提高复合电介质高温下的介电性能。Liu等^[40]利用P型半导体聚苯胺(PANI)与聚乙二醇(PEG)合成了多嵌段共聚物PEG-PANI,再与PVDF共混制备PEG-PANI/PVDF电介质复合电介质,PEG-PANI在PVDF基体中呈棒状且均匀分散能有效抑制泄漏电流,且PEG-PANI的交替嵌段结构使得PANI形成许多微电容器,在PEG-PANI嵌段结构中,导电PANI链段提供极化,而PEG链段像“水闸”一样阻碍电荷迁移,因此可以通过控制PANI链段长

度来有效限制载流子迁移,20 vol% PEG-PANI与PVDF复合后可使其导电率降低至 1.81×10^{-10} S/m。这种嵌段式的结构不仅能有效限制载流子迁移,而且为聚合物分子半导体改性方式提供了新的思路。

通过上述研究结果可以看出,相较于有机小分子半导体分散性不稳定而言,聚合物分子半导体由于长分子链的存在,在复合体系中的分散度更均匀、分子结构更加稳定,但仍存在由于聚合物分子半导体负载量增加导致的导电路径变短,易产生泄漏电流等问题。

4 结论与展望

近些年,基于各种结构设计方法,聚合物电介质在改善高温电容性能方面取得了一定进展。对聚合物电介质的结构进行新颖的分子设计,以平衡高温、强电场下的介电稳定性、低泄漏电流和介电损耗,并实现优异的储能密度和效率,并对高温下导电机理、介电机理和电容性能进行更加系统、详细的研究。以有机小分子半导体和聚合物分子半导体两种形式对电介质材料进行复合,

可以使复合材料的介电性能有较大提升,尤其是高温下的热稳定性、高介电常数、高击穿场强和低介电损耗等,而这些参数之间互相关联且仍存在部分问题亟待解决,例如,在高温状态下,载流子更容易被激发产生迁移,因此提高高温稳定性的同时会使介电损耗加剧并且使击穿强度下降;聚合物分子半导体负载量增大产生较多共轭平面链段使得电子迁移率增加,导致电导损耗加重等,针对高极性、高陷阱能级的分子半导体在聚合物电介质体系中的含量、空间位置、耦合效应仍需进一步深入探索。

目前分子半导体改性的聚合物复合电介质材料性能提升研究逐渐丰富,但其在力学性能、机械性能、稳定性、可持续性领域仍具有广阔的研究前景,例如:通过复合不同有机分子半导体来减少复合膜的劣化,提高薄膜柔性;改善有机小分子半导体易析出、聚合物分子半导体易分相等问题;提高复合膜的自愈性,开发环境友好型的有机分子半导体复合电介质,使复合膜的使用寿命增长、材料易降解等以减少对环境的影响。因此,在分子半导体改性聚合物复合电介质的未来发展中不仅要关注热、电耦合场下材料介电和储能性质,更需要深入研究材料的功能性、实用性,从而使分子半导体改性的聚合物复合电介质有更广泛的应用。

参考文献

- 1 郑明胜,钟少龙,裴家耀,党智敏.改性聚丙烯薄膜电容器制备工艺和性能研究.绝缘材料,2022,55(10),1-5.
- 2 赖五福.薄膜电容器在新能源汽车上的运用.电子世界,2012,(15),123-125.
- 3 刘光辉,佟辉,徐菊,范涛.新能源汽车用直流母线电容器关键功能材料研究进展.电工电能新技术,2019,38(3),63-73.
- 4 Wu, S.; Li, W. P.; Lin, M. R.; Burlingame, Q.; Chen, Q.; Payzant, A.; Xiao, K.; Zhang, Q. M. Aromatic polythiourea dielectrics with ultrahigh breakdown field strength, low dielectric loss, and high electric energy density. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(12), 1734-1738.
- 5 Chen, Q.; Shen, Y.; Zhang, S. H.; Zhang, Q. M. Polymer-based dielectrics with high energy storage density. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2015**, 45, 433-458.
- 6 Yao, Z. H.; Song, Z.; Hao, H.; Yu, Z. Y.; Cao, M. H.; Zhang, S. J.; Lanagan, M. T.; Liu, H. X. Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(20), 1601727.
- 7 王琦桐,丁嘉乐,赵丹莹,张云鹤,姜振华.储能薄膜电容器介电高分子材料.化学进展,2023,35(1),168-176.
- 8 张天栋,杨连印,张昌海,迟庆国.聚合物基复合薄膜的高温储能性能研究进展.中国电机工程学报,2021,41(5),1526-1540.
- 9 张博钊,刘志英.聚合物基电介质薄膜电容器研究进展.工程塑料应用,2023,51(7),171-174.
- 10 张昌海,闫炜东,张统钦,张天栋,迟庆国,刘献礼.掺杂改性PMMA/PVDF共混聚合物基复合介质的储能性能提升.复合材料学报,2023,40(7),3950-3963.
- 11 Li, H.; Zhou, Y.; Liu, Y.; Li, L.; Liu, Y.; Wang, Q. Dielectric polymers for high-temperature capacitive energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(11), 6369-6400.
- 12 李琦,李曼茜.高温聚合物薄膜电容器介电材料评述与展望.高电压技术,2021,47(9),3105-3123.
- 13 Tan, D.; Zhang, L. L.; Chen, Q.; Irwin, P. High-temperature capacitor polymer films. *J. Electron. Mater.*, **2014**, 43(12), 4569-4575.
- 14 Li, Q.; Chen, L.; Gadinski, M. R.; Zhang, S. H.; Zhang, G. Z.; Li, H. Y.; Iagodkine, E.; Haque, A. M.; Chen, L. Q.; Jackson, T.; Wang, Q. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites. *Nature*, **2015**, 523(7562), 576-579.
- 15 Azizi, A.; Gadinski, M. R.; Li, Q.; Abu AlSaud, M.; Wang, J. J.; Wang, Y.; Wang, B.; Liu, F. H.; Chen, L. Q.; Alem, N.; Wang, Q. High-performance polymers sandwiched with chemical vapor deposited hexagonal boron nitrides as scalable high-temperature dielectric materials. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(35)1701864.
- 16 Cheng, S.; Zhou, Y.; Li, Y. S.; Yuan, C.; Yang, M. C.; Fu, J.; Hu, J.; He, J. L.; Li, Q. Polymer dielectrics sandwiched by medium-dielectric-constant nanoscale deposition layers for high-temperature capacitive energy storage. *Energy Storage Mater.*, **2021**, 42, 445-453.
- 17 Li, H.; Gadinski, M. R.; Huang, Y. Q.; Ren, L. L.; Zhou, Y.; Ai, D.; Han, Z. B.; Yao, B.; Wang, Q. Crosslinked fluoropolymers exhibiting superior high-temperature energy density and charge-discharge efficiency. *Energy Environ. Sci.*, **2020**, 13(4), 1279-1286.
- 18 Wen, F.; Zhang, L.; Wang, P.; Li, L. L.; Chen, J. G.; Chen, C.; Wu, W.; Wang, G. F.; Zhang, S. J. A high-temperature dielectric polymer poly(acrylonitrile butadiene styrene) with enhanced energy density and efficiency due to a cyano group. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(30), 15122-15129.
- 19 Yang, M. Z.; Yuan, F.; Shi, W. X.; Ren, W. B.; Guo, M.

- F.; Ouyang, C.; Zhou, L.; Sun, N. N.; Xiao, Y.; Xu, E. X.; Zhang, X. H.; Wei, Y.; Deng, X. L.; Nan, C. W.; Wang, X.; Shen, Y. Sub-nanowires boost superior capacitive energy storage performance of polymer composites at high temperatures. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(12), 2214100.
- 20 Xu, W. H.; Yang, G.; Jin, L.; Liu, J.; Zhang, Y. H.; Zhang, Z. C.; Jiang, Z. H. High-*k* polymer nanocomposites filled with hyperbranched phthalocyanine-coated BaTiO₃ for high-temperature and elevated field applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(13), 11233–11241.
- 21 李腾飞, 占肖卫. 有机光伏研究进展. 化学学报, **2021**, 79(3), 257–283.
- 22 崔超华. 有机光伏材料的分子设计与器件性能研究. 高分子学报, **2021**, 52(6), 663–678.
- 23 郭姿含, 胡竹斌, 孙真荣, 孙海涛. 有机半导体的电子电离能、亲和势和极化能的密度泛函理论研究. 物理化学学报, **2017**, 33(6), 1171–1180.
- 24 Kahn, A. Fermi level, work function and vacuum level. *Mater. Horiz.*, **2016**, 3(1), 7–10.
- 25 卢鹏荐, 王一龙, 孙志刚, 官建国. 高介电常数、低介电损耗的聚合物基复合材料. 化学进展, **2010**, 22(8), 1619–1625.
- 26 李骁骏, 李永舫. 共轭聚合物和共轭有机分子电子能级的测量. 高分子学报, **2022**, 53(8), 995–1004.
- 27 汪润生, 孟卫民, 彭应全, 马朝柱, 李荣华, 谢宏伟, 王颖, 赵明, 袁建挺. 有机半导体的物理掺杂理论. 物理学报, **2009**, 58(11), 7897–7903.
- 28 李善武, 朱陈宇杰, 罗尹豪, 张亚茹, 滕汉明, 王宗瑞, 甄永刚. 酰胺与酰亚胺类n型有机半导体材料的研究进展. 化学学报, **2022**, 80(12), 1600–1617.
- 29 Dang, B.; Hu, J.; Zhou, Y.; He, J. L. Remarkably improved electrical insulating performances of lightweight polypropylene nanocomposites with fullerene. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **2017**, 50(45), 455303.
- 30 Yuan, C.; Zhou, Y.; Zhu, Y. J.; Liang, J. J.; Wang, S. J.; Peng, S. M.; Li, Y. S.; Cheng, S.; Yang, M. C.; Hu, J.; Zhang, B.; Zeng, R.; He, J. L.; Li, Q. Polymer/molecular semiconductor all-organic composites for high-temperature dielectric energy storage. *Nat. Commun.*, **2020**, 11(1), 3919.
- 31 Zhang, C. H.; Zhang, T. Q.; Feng, M. J.; Cui, Y.; Zhang, T. D.; Zhang, Y. Q.; Feng, Y.; Zhang, Y.; Chi, Q. G.; Liu, X. L. Significantly improved energy storage performance of PVDF ferroelectric films by blending PMMA and filling PCBM. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, 9(48), 16291–16303.
- 32 Ren, W. B.; Yang, M. Z.; Zhou, L.; Fan, Y. J.; He, S.; Pan, J. Y.; Tang, T. X.; Xiao, Y.; Nan, C. W.; Shen, Y. Scalable ultrathin all-organic polymer dielectric films for high-temperature capacitive energy storage. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(47), e2207421.
- 33 Feng, M. J.; Feng, Y.; Zhang, C. H.; Zhang, T. D.; Tong, X.; Gao, Q.; Chen, Q. G.; Chi, Q. G. Enhanced high-temperature energy storage performance of all-organic composite dielectric via constructing fiber-reinforced structure. *Energy Environ. Mater.*, **2023**, 12571.
- 34 Zhang, B.; Chen, X. M.; Pan, Z.; Liu, P.; Mao, M. M.; Song, K. X.; Mao, Z.; Sun, R.; Wang, D. W.; Zhang, S. J. Superior high-temperature energy density in molecular semiconductor/polymer all-organic composites. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(5), 2210050.
- 35 Zhang, L. J.; Liu, J.; Luo, L. B.; Liu, X. Y.; Wang, X. All-organic polyimide/Cl-HBC composite film with high breakdown strength and ultra-low dielectric loss. *Polymer*, **2022**, 245, 124702.
- 36 Zhou, Y.; Zhu, Y. J.; Xu, W. H.; Wang, Q. Molecular trap engineering enables superior high-temperature capacitive energy storage performance in all-organic composite at 200 °C. *Adv. Energy Mater.*, **2023**, 13(11), 2203961.
- 37 Feng, M. J.; Feng, Y.; Zhang, C. H.; Zhang, T. D.; Chen, Q. G.; Chi, Q. G. Ultrahigh energy storage performance of all-organic dielectrics at high-temperature by tuning the density and location of traps. *Mater. Horiz.*, **2022**, 9(12), 3002–3012.
- 38 Qiao, R.; Xu, H. R.; Chen, S. N.; Chen, S.; Luo, H.; Zhang, D. N-type semiconductive polymer and poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) blends for energy storage applications. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(2), 879–887.
- 39 Qiao, R.; Wang, C.; Chen, S.; He, G. H.; Liu, Z. J.; Luo, H.; Zhang, D. High-temperature dielectric polymers with high breakdown strength and energy density via constructing the electron traps in blends. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2022**, 152, 106679.
- 40 Liu, D. N.; Wang, J. W.; Peng, W. H.; Wang, H. Q.; Ren, H. An organic dielectric filler polyethylene glycol-polyaniline block copolymer with low-density used in PVDF-based composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 221, 109300.