

柔性复合电介质储能及其电卡效应研究

Research Progress on Flexible Composite Dielectric Energy Storage and Electrocaloric Effects

期刊：	中国科学：化学
稿件ID：	SSC-2026-0064.R1
稿件栏目：	评述
作者提交日期：	2026-05-22
参与作者列表：	胡海龙
关键词：	柔性复合电介质, 储能, 电卡效应, AI
英文关键词：	
学科领域：	高分子科学
专题：	



评述

柔性复合电介质材料储能及其电卡效应研究

陈林森¹, 徐志锐², 赵亮³, 胡海龙^{4*}, 张帆^{3*}¹ 中南大学机电工程学院, 湖南 410083² 中南大学粉末冶金研究院, 湖南 410083³ 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 410083⁴ 中南大学航空航天技术研究院, 湖南 410083

*通讯作者, E-mail: hailonghu@csu.edu.cn; fan.zhang@csu.edu.cn

收稿日期: 20xx-xx-xx; 接受日期: 20xx-xx-xx; 网络版发表日期: 20xx-xx-xx

摘要 本文聚焦柔性复合电介质储能及电卡效应 (ECE) 领域, 梳理了近年研究进展. 鉴于传统蒸汽压缩制冷高能耗与温室气体排放弊端, 电卡制冷凭高效、低噪、环保特性备受瞩目; 介电电容器虽具高功率密度、快充放电优势, 于脉冲电源等领域潜力大, 却深陷“高介电常数-高击穿强度”难兼得困境, 由此有机/无机复合及结构设计将成当前研究关键. 文中详述了固相反应、溶胶-凝胶等制备工艺, 以及依托 Maxwell 关系、热电偶等多种手段的电卡表征法, 还归纳了 D-E 回线储能模型、系列模拟框架及机器学习高通量筛选策略. 着重总结了柔性复合电介质, 尤其是聚偏氟乙烯 (PVDF) 基复合电介质前沿成果, 探讨了可穿戴热调节、芯片热管理、航天应用前景、固态制冷与储能一体化、能源收集与转换, 剖析了界面调控、规模化、标准化挑战等, 并展望了高熵与 AI 辅助材料设计走向, 此将为后续研究提供全面参考.

关键词 柔性复合电介质, 储能, 电卡效应, AI

1 引言

随着现代社会先进技术的飞速发展, 能源危机和气候变化问题日益突出. 基于传统蒸汽压缩循环的空调和冰箱消耗了全球建筑物总电力的 10% 以上^[1]. 传统的使用制冷剂的蒸汽压缩制冷技术会直接或间接的排放大量温室气体, 常用的机械压缩冷媒介质氢氟烃气体有着极强的温室效应. 其在使用过程中的泄漏问题, 更是让全球气候异常变化的态势雪上加霜. 鉴于此, 世界上已有超过 150 个国家禁止使用氢氟烃气体, 并且由于振动和不容易小型化, 不能满足微电子器件的制冷要求, 有效散热已成为一个

重大挑战, 为了解决传统制冷技术带来的日益严峻的环境挑战, 需要开发更加节能、环保的制冷和加热技术^[2-7]. 从 100 多年前 Kobeko 和 Kurchatov 发现罗息盐并对其施加电场, 发现了非常小的温度变化后, 铁电材料就此进入人们的视野, 并对这一现象称为电卡效应^{[7][8]}. 此后, 研究学者对铁电材料以及铁电物理学展开了深入探究, 极大地促进了制冷、储能、数据存储等技术的进步, 推动其得到广泛的应用^[9].

热效应作为替代传统气体压缩冷却技术的高效、可持续冷却技术的潜在候选物, 引起了人们的强烈关注, 科学界与工业界将目光纷纷投向了以电卡效

应、磁卡效应和热电效应为代表的新一代制冷技术。其中，电卡制冷效应凭借理论效率高（60%-70%）、运行无噪声、环境友好以及操作简便等突出优势，一跃成为下一代制冷技术的有力角逐者，备受瞩目^{[6][7][10]}。在热效应中，外场如磁场、应变或电场的变化导致固体发生可逆的温度变化^[10]。电热效应（ECE）是指施加或去除电场时产生的可逆绝热温度变化（ ΔT ）和等温熵变（ ΔS ），作为一种新兴的高效固态制冷技术，在传感器和电子设备的热调节和冷却系统等方面都有着巨大的应用潜力^[11-13]。2006年，Mischenko等^[14]运用溶胶-凝胶法制备出 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})$ 铁电薄膜，并在其中发现了高达12 K的显著温度变化，此举引发了电卡效应研究的热潮。近年来，铁电、反铁电等多种具有电卡效应的材料被不断发现和研究。研究人员通过对材料的组分、结构进行调控，以及探索新的制备工艺，不断提高材料的电卡性能，为电卡效应的实际应用提供了材料基础，热力学、材料科学、凝聚态物理等学科的发展，为电卡效应的研究提供了理论支持，使得人们对电卡效应的物理机制有了更深入的理解。同时，先进的测试技术和计算方法，如基于第一性原理的计算、相场模拟等，也为电卡材料的研究和性能优化提供了有力的手段^[15-17]。

电介质电容器是电子技术与电能存储领域的关键器件之一，其能量转换机理依赖电介质在外加电场下的极化响应，实现电能与电场能的可逆转换。当施加电场时，材料内部电荷发生位移并建立极化场，从而在两端形成电势差。这个过程会使得电能转化为电场能量，也就是储能的过程^[18]。在放电的过程中，材料内部极化电场逐渐衰减，电荷重新分布，电场能量将重新转化为电能。

电介质电容器应用领域十分广泛，在电子设备、新能源制造、航空航天、高频通信等多个领域具有巨

大的潜能和发展空间^[19]。研制高能量密度、高稳定性的电介质电容器能够更好满足多行业需求并且推动相关领域的长足发展。介电材料电容器相比于传统

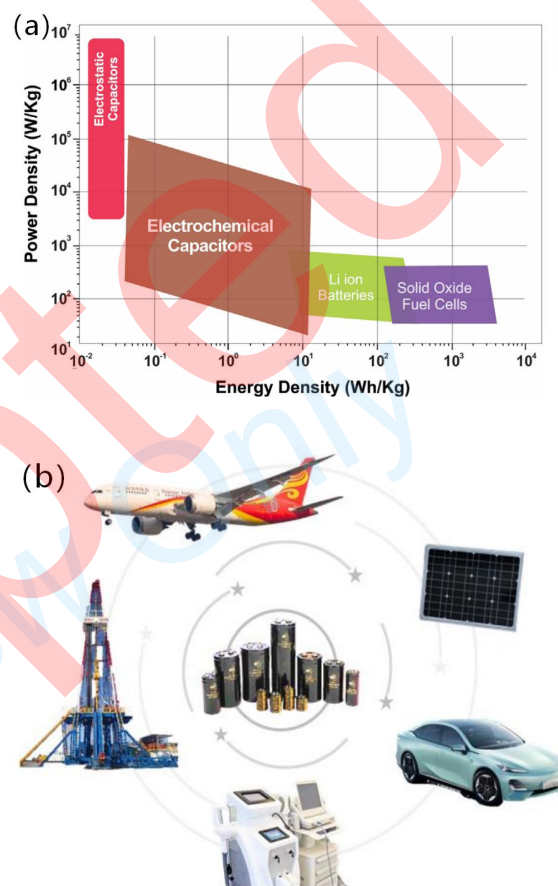


图1 (a) 不同储能器件的功率密度和能量密度; (b) 电介质材料应用领域

Figure 1 (a) Comparative power and energy densities across different energy storage devices; (b) Fields of application for dielectric materials

的电池等电化学系统具有更高的充放电速度，具有储能功率密度高、充放电速率快、抗衰退循环、适用于极端环境和性能稳定等特征，能够满足新时期能源的使用要求^[20]。然而，介电储能密度一直很难有显著提高，究其原因，由于储能材料中高介电常数和高击穿强度难以同时兼顾，击穿强度高的有机材料其介电常数不高，介电常数高的无机材料其击穿强

度不高. 因此, 采用复合材料将高介电常数的无机物与高击穿强度的有机物进行复合, 有望实现高介电常数和高击穿强度的介电电容器的制备^[21]. 当前研究中也面临着一些问题, 虽然复合材料能显著提高有效介电常数, 但却难以弥补击穿强度的降低. 这两者难以协调的矛盾, 已成为制约介电材料储能密度的关键因素, 是当今国际材料科学研究的前沿和热点.

此外, 高分子复合材料电介质报道的电卡效应, 已作为新兴研究的机制实现固态冷却. 寻求绿色、环保、低能耗的替代制冷方案已经成为学术界和工业界共同努力的方向. 特别是目前我国在高端制冷压缩机方面仍存在短板, 推进新型制冷技术方案的研究与应用, 可能在根本上突破该领域的“卡脖子”瓶颈. 高分子聚合物基复合材料中报道的电卡效应, 已作为新兴研究的制冷机制实现固态冷却, 有望替代基于传统压缩机制冷模式 (以氟利昂为代表的制冷剂), 目前正引起人们的广泛关注. 这种新的研究兴趣源于最近新材料的发现, 此材料可以在接近室温的情况下产生强烈的电卡反馈. 通过综合高分子聚合物具备的高击穿强度和弛豫铁电陶瓷材料具备的高极化等优点, 弛豫铁电纳米复合物有望实现显著改善绝热温度变化、熵的等温变化和显著提升的热冷却效率^[22].

储能与电卡效应的耦合并非简单的功能叠加, 而是源于两者共同的物理基础: 外场作用下的极化响应. 极化强度的大小、翻转速率与可逆性, 同时决定了介电储能密度与电卡温变幅度, 因此, “极化调控”构成了连接储能与电卡效应的统一主线. 从这一视角出发, 制约储能性能的核心矛盾“高介电常数”与“高击穿强度”难以兼得与电卡效应走向器件化过程中的关键瓶颈热损耗与循环稳定性问题, 本质上

可归结为同一类极化调控: 前者要求在不牺牲耐压的前提下增强极化响应, 后者则要求在极化翻转与相变过程中抑制不可逆损耗与焦耳热积累. 二者在材料设计层面共享界面工程、结构工程与弛豫调控等策略, 在目标层面向同一目标: 高效率、可靠的固态制冷与储能一体化能量管理方案.

本文综述了柔性复合电介质储能及电卡效应领域的最新研究进展, 特别关注了该体系在实现高能量密度电介质电容器与固态电卡制冷中的关键瓶颈, 即“高介电常数-高击穿强度”难以兼得以及电卡效应表征与器件化过程中的热损耗与稳定性问题. 在材料设计与性能提升策略部分, 着重剖析了聚合物/无机填料复合、多层结构设计等对极化行为、电场分布和击穿强度的调控机制. 系统总结了固相反应法、溶胶-凝胶法等制备路线及 Maxwell 间接法与多类直接测量方法, 并进一步讨论了 D-E 回线储能模型、热力学框架、相场模拟与机器学习等理论模型. 在此基础上, 探讨了柔性器件在可穿戴热调节、芯片级热管理与航天极端环境等方面的应用前景, 并展望未来在 AI 人工智能、长期可靠性与规模化制造方面等研究方向, 为构建高效率、可集成的“储能-制冷”一体化固态器件提供参考.

2 关键制备技术和方法

为实现柔性复合电介质中“高介电”与“高击穿”的协同, 并抑制器件化过程中的热损耗, 制备技术的选择至关重要. 本章从材料制备与电卡测量表征两个维度, 系统梳理了服务于上述核心矛盾的工艺手段与测量方法.

2.1 核心材料制备技术

目前, 铁电材料的制备技术和方法主要是通过化学法和物理法. 其中物理法则主要包括: 脉冲激光

沉积法 (PLD)^[23]、溅射法^[24]、分子束外延法 (MBE)^[24]以及静电纺丝法^[25]等。化学法主要包括：固相反应法^{[26][27]}、溶胶凝胶法^[28]、共沉淀法^[29]、化学气相沉积法 (CVD)^[30]、水热法^[31]等。

固相反应法是制备陶瓷材料最经典的传统工艺技术，通过高温条件下固体原料间的直接化学反应来合成目标组分的陶瓷材料^{[32][33]}。在钙钛矿结构电卡陶瓷的具体制备过程中，固相反应法展现出了良好的适用性和可控性，**特别是在制备 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 等复杂组分的电卡陶瓷时表现突出**^{[34][35][36]}。代广周^[36]等人通过固相反应法制备的 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 厚膜陶瓷在居里温度附近实现了 3.43 K 的绝热温变 (ΔT)，蒋妮玉^[27]等人通过传统固相反应法制备了不同钛酸铅 (PT) 含量的 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ ($x = 0.08, 0.10, 0.12, 0.14$) 铁电弛豫体陶瓷，其中，0.88PMN-0.12PT 样品在 50 kV/cm 低电场下表现出优异的电卡性能， ΔT 最大值达 1.60 K，且在 30~180 °C 宽温区内 ΔT 均高于 0.5 K。

溶胶-凝胶法是基于液相化学反应的精密制备技术，如图 2 (a)，通过金属有机前驱体在溶液中的受控水解和缩聚反应过程，实现了在分子水平上对材料化学组成和微观结构的精确调控^[37]。这一方法的核心机理涉及金属醇盐类前驱体在含水醇类溶剂中的水解反应，生成相应的金属氢氧化物或含氧基团的中间产物，随后通过分子间的脱水缩聚反应逐步构建三维网络结构的湿凝胶，最终经过适当的干燥和热处理工艺转化为所需的陶瓷相。溶胶-凝胶法能够制备出具有优异界面结合性能和高度均匀微观结构的薄膜产品。**Hao 等^[38]发现 Sr 掺入可以显著提高材料的储能效率和抗疲劳特性。他们通过溶胶凝胶法在 Pt (111) / TiO_2 / SiO_2 /Si 衬底上制备了 $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{ZrO}_3$ 薄膜，与纯 PbZrO_3 薄膜相比， $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{ZrO}_3$**

薄膜的储能效率从 68% 提高到 78%，并且经过 10^3 循环后，饱和极化强度减小量只有 28%，远小于纯 PbZrO_3 薄膜的 49%。这是因为 Sr-O 键的键能 (426 kJ/mol) 强于 Pb-O 键 (382 kJ/mol) 导致了薄膜内部的氧空位密度降低，以及在电场下氧空位迁移率的降低。

图 2 (b) 为磁控溅射原理图，在磁控溅射放电中，电子在电场 E 作用下与氩气碰撞并不断电离，维持等离子体，形成 Ar^+ 与大量自由电子。 Ar^+ 被加速轰击阴极靶，引发靶材溅射；溅射出的中性靶原子/分子输运至基片并沉积成膜。二次电子同时受到电场与磁场约束，产生典型的 $E \times B$ 漂移，在靶面附近作近似摆线（环形磁场下呈环向）运动，从而显著延长电子有效路径、增强靶前等离子体区的电离效率，提升 Ar^+ 产生与轰击强度，最终带来较高沉积速率。随着碰撞与能量耗散，电子能量降低并逐渐离开靶区到达基片，因此对基片的能量输入有限，基片温升相对较低。就微观机制而言，溅射属于入射粒子在靶内诱发的多重散射与级联碰撞过程，表面附近部分靶原子获得足够动量后逸出。

传统的脉冲激光沉积 (PLD) 薄膜的原理如图 2 (c) 所示。一般认为分 3 个过程：(1) 激光与固体表面作用生成等离子体过程；(2) 等离子体向基片方向的定向局域等温绝热膨胀发射：靶表面等离子体区形成后，**这些等离子体继续与激光束作用，进一步吸收激光束的能量而产生电离，使等离子体区的温度和压力迅速提高，在靶面法线方向形成较大的温度和压力梯度，使其沿靶面法线方向向外作等温（与激光作用时）和绝热（激光终止后）膨胀发射。这种膨胀发射过程极短，具有瞬间爆炸的特性，与此同时，沿靶面法线方向具有明显的轴向约束性，可形成一个沿靶面法线方向向外的细长的等离子体区，即所**

谓的等离子体羽辉, 其空间分布形状可用高次余弦规律 $\cos^n\theta$ 来描述, θ 为相对于靶面法线的夹角, n 的典型值为 5~10, 并随靶材而异, 实验结果表明, 在激光能量密度在 $(1\sim 100)\text{ J/cm}^2$ 范围内时, 等离子体能量分布在 $(10\sim 1000)\text{ eV}$ 之间, 其最大几率分布在 $(60\sim 100)\text{ eV}$, 这些等离子体的能量远高于常规蒸发产物和溅射离子的能量; (3) 等离子体羽和基片表面相互作用, 在基片表面生长成膜: 绝热膨胀后的等离子体在基片表面迅速冷却沉积成膜^[39].

鉴于不同制备技术在具体工艺、设备条件和规模化需求下, 其成本、复杂度与产品质量高度依赖于特定的实验环境与目标应用, 难以通过统一的量化评分体系进行普适性比较. 固相反应法工艺成熟、操作简便, 适合批量制备多组分陶瓷粉体, 但产物均匀性和纯度控制相对有限; 溶胶-凝胶法可实现分子级均匀混合与精确化学计量控制, 适于高质量薄膜制备,

然而工艺周期较长、前驱体成本较高; 磁控溅射法沉积速率高、基片温升低, 适合大面积均匀薄膜的工业化生产, 但对靶材利用率有限且参数调控复杂; 脉冲激光沉积法 (PLD) 能够实现复杂化学计量比的原位转移, 特别适合多组分氧化物薄膜的制备, 但沉积面积有限且设备与运行成本较高. 综合而言, 薄膜器件更倾向于溶胶-凝胶或溅射路线以兼顾均匀性与可控性, 而块体陶瓷和规模化粉体生产仍以固相反应法为主要选择.

2.2 电卡效应的测量方法和表征方式

电卡效应通常用等温熵变 (ΔS)、绝热温变 (ΔT) 以及电卡强度 ($\Delta T/\Delta E$) 等指标进行表征. 其测试手段主要分为两类: 间接测量法和直接测量法. 其中, 间接法一般依据 Maxwell 关系与朗道唯象理论对 ΔS 和 ΔT 进行计算, 并进一步利用电卡强度的定义式

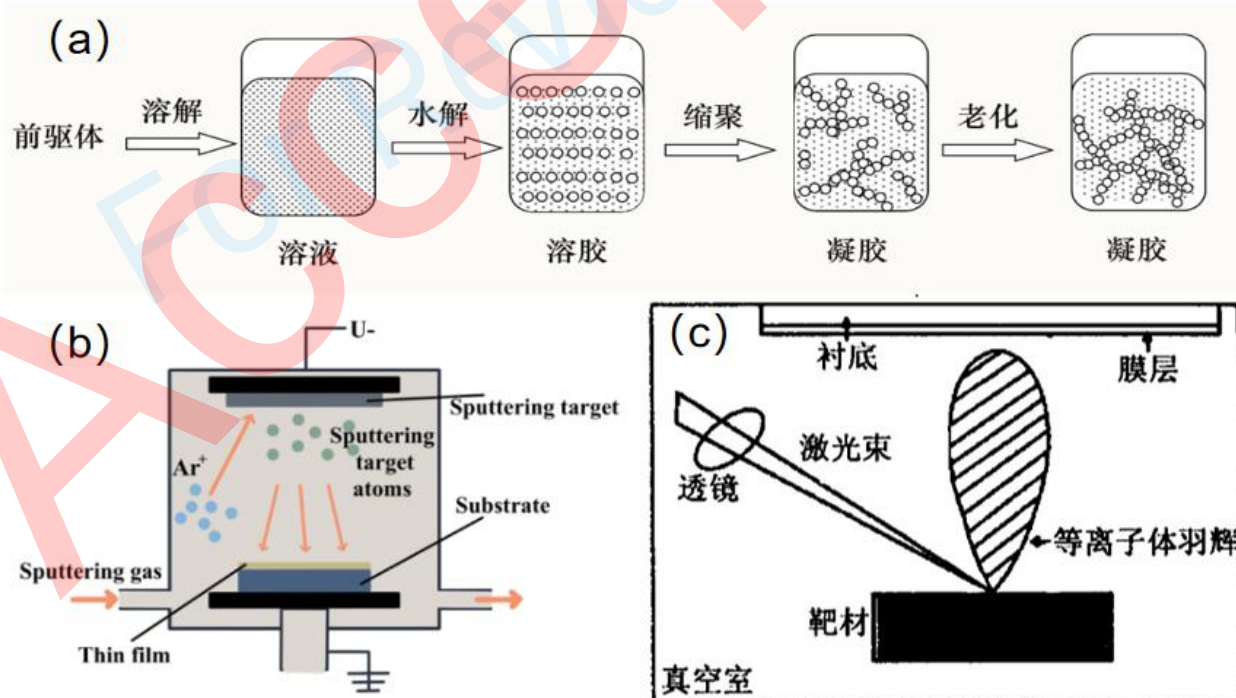


图2 关键制备技术. (a) 溶胶-凝胶法制备原理 (b) 磁控溅射原理图 (c) 脉冲激光沉积装置示意图^[39]

Figure 2 Key fabrication techniques. (a) Schematic illustration of the sol-gel synthesis principle; (b) Schematic of the magnetron sputtering process; (c) Schematic diagram of a pulsed laser deposition (PLD) setup^[39]

得到 $\Delta T/\Delta E$ 。在过去十几年中基于 Maxwell 关系式的间接算法取得了较为广泛的应用。Chen 等人通过深入分析间接方法的约束条件和适用范围，指出双极性极化回线测量可能导致负电卡效应的过高估计，为间接方法的正确应用和数据解读提供了重要的理论指导^[40]。但是，间接法与直接法仍有着明显的差异，一是 Maxwell 关系推导中所涉及的比热容实际会随温度与外加电场变化，但计算时常被近似为常数，从而忽略其依赖性并引入误差；二是对于弛豫型铁电体及多相共存体系，Maxwell 关系本身并不适用，因此用间接法得到的结果往往与直接测量值存在较大差别。要使用 Maxwell 关系式，材料体系须为单畴的平衡态^[41]。相较于传统的间接计算方法，直接测量法在适用范围、准确性及研究价值方面更具优势。该方法可直接表征电卡效应随电场与温度变化的演化特征，为高性能电卡制冷材料的研发提供更可信的实验支撑。与间接法不同，直接测量法原则上适用于各类电卡材料的电卡效应测试。但是，不同直接测量方案对应的散热/热损耗路径并不相同，因此构建绝热条件、尽量降低热量流失，是提升测量精度与可靠性的关键。如图 3，常见的直接测量法主要包括热电偶法^[42]，热敏电阻法^{[43][44]}，改进的 DSC 直接测量法^[45]，热流计法^[46]，红外热成像仪法^[47]以及扫描热显微镜法^[48]等方法。

结构表征方法用于分析电卡材料的微观结构和成分，包括 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 等。这些方法可以提供材料的晶体结构、表面形貌、界面特性等重要信息，有助于理解材料性能与微观结构的关系^[49]。一些先进的表征技术，如角分辨光电子能谱 (ARPES) 和扫描隧道显微镜 (STM)，可以提供材料的电子结

构和局部电子态密度信息，对于理解电卡效应的微观机理具有重要价值。

在实际应用中，还需要进行器件级的性能测试，如制冷能力测试、响应时间测试和耐久性测试等。这些测试可以评估电卡器件在实际工作条件下的性能和可靠性。电卡性能的测试与表征涉及多个学科领域，需要综合运用多种先进的测量和分析技术。通过这些方法，我们可以全面评估电卡材料和器件的性能，为进一步优化和应用电卡效应提供重要的科学依据^[50]。

材料制备工艺与微结构质量对介电储能与电卡响应具有决定性影响，不同路线在成分均匀性、致密度、缺陷谱系与界面质量方面的差异，会进一步放大为击穿强度、介电损耗与循环稳定性的差距。无论是固相法、溶胶-凝胶法还是 PLD 等物理沉积技术，其工艺选择与参数调控，本质上都在寻求对晶粒尺寸、致密度和界面的精确控制，以缓解电介质材料“高介电-高击穿”难以兼顾的矛盾。直接测量法与间接测量法的互补使用，为准确评估材料的本征电卡效应、识别并量化电滞损耗与漏电流热等非理想因素提供了方法论基础，是后续理论建模和性能优化的依据。

3 理论模型

3.1 电介质储能模型

电介质的能量存储与释放过程通常通过电位移 (D)-电场 (E) 回线来表征。外加电场使材料发生极化并将电能以极化能的形式储存在电介质中，撤场后通过去极化将能量释放，从而完成介电电容器的充放电循环。在大多数情况下，由于能量损失，极化和去极化过程的 D-E 曲线无法重叠，形成了一个电滞回线 (见图 4)^[52]，储能密度 U_e 通常用下式计算：

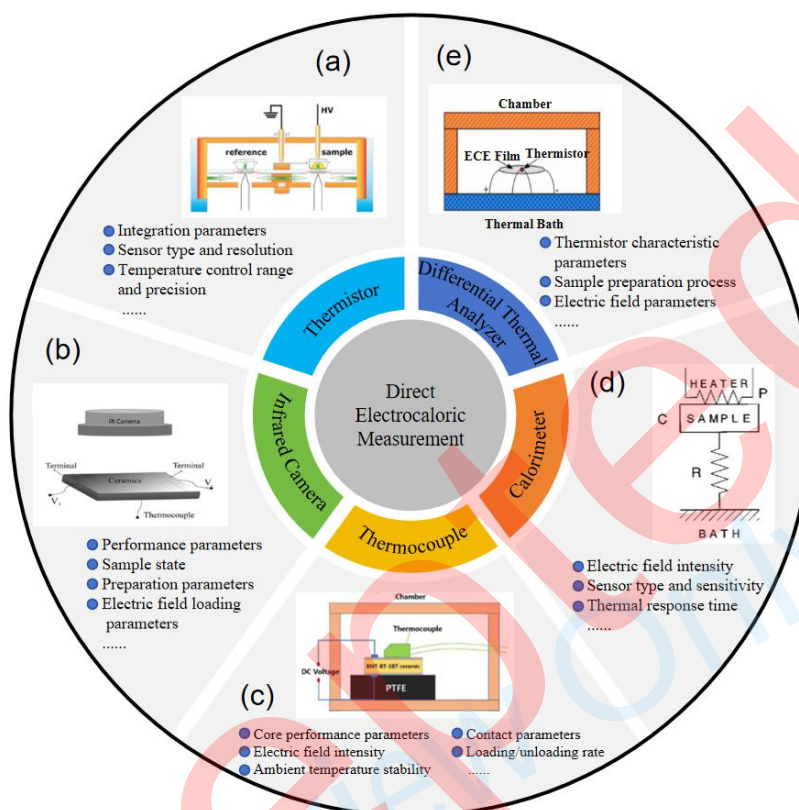


图3 直接测量法^[51]. (a) 改造的差示扫描量热装置示意图; (b) 基于红外相机的电卡效应测试示意图; (c) 基于热电偶的电卡效应测试示意图; (d) 改造量热计的测试原理图; (e) 使用热敏电阻进行测量.

Figure 3 Direct measurement methods^[51]. (a) Schematic of the modified differential scanning calorimetry (DSC) apparatus; (b) Schematic of an infrared (IR) camera-based electrocaloric-effect (ECE) measurement; (c) Schematic of a thermocouple-based ECE measurement; (d) Schematic of the measurement principle for a modified calorimeter; (e) ECE measurement using a thermistor

$$\eta = (U_e/U) \times 100\% \quad (3)$$

$$U_e = \int_{D_r}^{D_{\max}} E dD \quad (1)$$

$$U = U_e + U_{\text{loss}} \quad (4)$$

其中: $D_{\max}$ 表示最大电位移, D_r 为剩余电位移, 对于线性介质而言, U_e 可以表示为:

$$U_e = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \quad (2)$$

其中: ϵ_r 为材料相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数 ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$). 实际充放电过程中存在能量损失, 通常用充放电效率 η 表征:

式中, U 是充电能量密度; U_{loss} 是放电过程中的能量损耗, 对于线性电介质且在小信号条件下, 损耗可主要用介电损耗近似描述; 但在电介质储能常见的高电场、脉冲/低频或长时间加载条件下, 材料的场致导电与缺陷相关传导会导致漏电流增加, 从而产生不可忽略的焦耳热损耗; 而对于铁电/弛豫铁电等非线性极化体系, 极化翻转与回线面积对应的电滞损耗往往是主导的损耗来源. 上述耗散将直接降低充放

电效率 η ，并可能引起器件温升、加速老化与击穿；对于兼具储能与电卡响应的材料/器件而言，额外热生成成为“净制冷温降”带来抵消效应，将降低储能效率并可能抵消电卡制冷的净温降。由上述关系可知， U_{loss} 增大将导致 η 降低，即二者呈反向变化关系。此外，当电介质的 U_{loss} 过高导致 η 过低时，会使电容器内部的温度升高，损坏电容器，减少电容器的使用寿命^[53]。因此，综上所述，提升聚合物电介质储能性能的关键在于：在提高介电常数与击穿强度的同时，尽可能降低介电损耗。

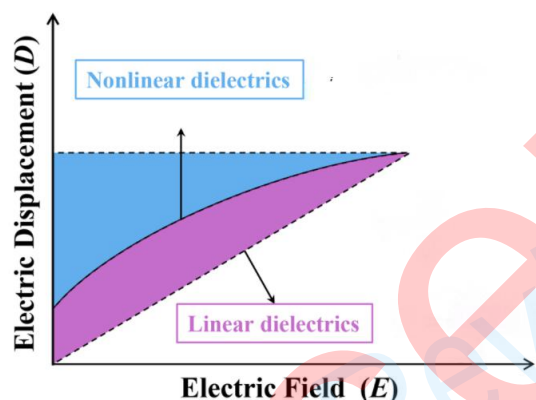


图 4 D-E 电滞回线示意图^[52]。

Figure 4 Schematic illustration of the D-E hysteresis loop^[52].

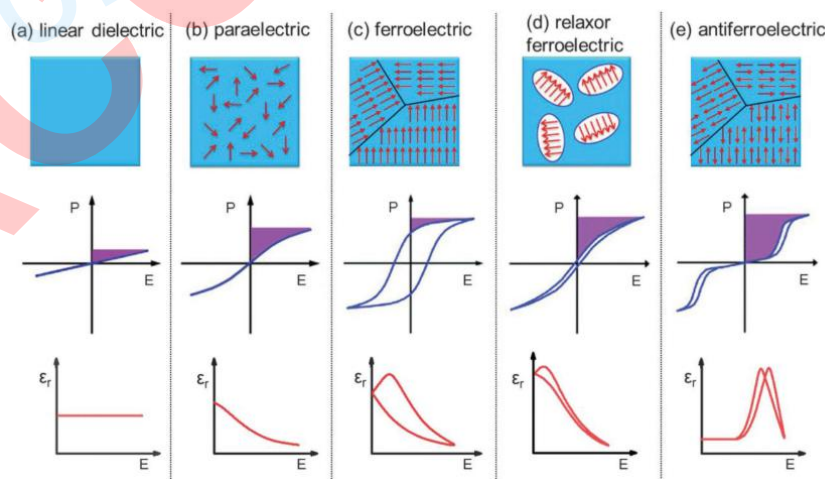


图 5 不同极化类型的电介质材料的极化示意图以及相对应的 P-E loop^[57]

Figure 5 Schematic illustrations of polarization mechanisms in dielectric materials with different polarization types, together with the corresponding P-E hysteresis loops^[57].

于自发极化在外加电场作用下的翻转，其制冷循环

充放电效率与储能密度同样关键。若充放电效率偏低，意味着能量损耗较大；即便电介质具有较高的充电能量密度，较高的损耗也会使最终可获得的储能密度下降。而且，能量损耗不但降低了电介质的储能密度，同时还可能会损害电介质以及所制备的电容器的使用可靠性和使用寿命^{[54][55][56]}。由 D-E 回线可知：回线越宽，表明充放电过程中能量损耗越大，从而导致充放电效率降低、可获得的储能密度减小；相反，回线越狭长，说明能量损耗较小，充放电效率更高，能够释放的储能密度也更大。根据极化类型的不同，可以将电介质分类为线性电介质 (linear)、偶极玻璃电介质 (dipolar glass)、顺电体 (paraelectric)、弛豫铁电体 (relaxor FE) 和铁电体 (ferroelectric)^{[57][58][59]}。由于极化机制不同，电介质材料对应的电滞回线形状也会有所差异，如图 5 所示。

3.2 电卡效应理论模型

电卡效应 (Electrocaloric Effect, ECE) 是指铁电材料在绝热条件下，通过施加或移除外加电场引起的可逆温度变化现象。铁电材料中的电卡效应起源

过程如图 6 所示。在初始状态下，当外加电场为 E_0

(通常 $E_0=0$) 且环境温度为 T_0 时, 铁电材料的自发极化呈现随机分布状态 (如图 6 (a) 所示). 此时铁电材料的总熵记为 S_0 , 其由两部分组成: 源于晶格振动的热熵 S_T , 以及源于铁电极化随机排布的极化熵 S_P . 在绝热条件下, 如果对铁电材料施加一个变化的外加电场, 使其变为 $(E_0+\Delta E)$, 铁电极化的排列方式将发生改变, 变得更加有序, 具体可参考图 6 (b). 由于系统处于绝热状态, 与外界没有热交换, 总熵 S_0 保持不变. 但极化熵会减小, 变为 $(S_P-\Delta S)$, 相应地, 热熵增加为 $(S_T+\Delta S)$, 这种变化导致铁电材料的温度上升, 变为 $(T_0+\Delta T)$. 图 6 (b, c) 描述的是恒电场条件下铁电材料的等温过程. 在此过程中, 铁电材料的温度逐渐恢复到环境温度 T_0 , 热熵也随之恢复至 S_T , 与此同时, 系统熵减小为 $(S_0-\Delta S)$. 接下来, 当在绝热条件下撤去外加电场变化量 ΔE 时, 铁电极化会重新回到随机排列的状态, 这一状态变化可参照图 6 (d). 随着铁电极化状态的改变, 极化熵相应地恢复至 S_P . 由于绝热条件限定系统熵 $(S_0-\Delta S)$ 维持不变, 热熵随之减小为 $(S_T-\Delta S)$, 材料温度降低至 $T_0-\Delta T$. 从图 6 (d) 到图 6 (a) 的过程中, 铁电材料从

3.3 多层结构模型

双层结构模型是多层模型中最基础的一种. Pan 等人提出了一种掺杂核壳填料的双层结构^[61], 在两层中均加入了 Pb, La (Zr, Sn, Ti) O₃ (PLZST) @Al₂O₃ 纳米颗粒 (NPs) 填料, PLZST 具有较低的残余电位移 (D_r) 和较高的最大电位移 (D_{max}), 同时, Al₂O₃ 壳层的介电常数与 P (VDF-HFP) 和 PI 相近, 体现出良好的相容性. 研究使用了溶液浇筑法制备出 PLZST@Al₂O₃/PI-PLZST@Al₂O₃/P (VDF-HFP) 双层薄膜, 该双层复合材料的充放电效率 η 为 78.2%, 储能密度 U_e 高达 21.89 J/cm³.

近年来, 三明治结构被广泛引入到相关研究中. 该结构可调控并重新分配内部电场, 进而提升材料的击穿强度, 获得更加优异的储能密度^{[62][63]}. Sun^[64] 等人通过溶液铸造和热压工艺设计了夹层结构氮化铝/铌酸钾/聚氟乙烯 (AlN/KNbO₃/PVDF) 纳米复合材料, 研究了在两层外层引入绝缘相 AlN, 以及中间层不同 KNbO₃ 体积分数对三明治结构复合材料介电性能和能量储存行为的影响, 结果表明, AlN/KNbO₃/PVDF 夹层结构复合材料的介电常数、电击穿强度、能量储存密度和放电效率均显著提升. 在电击穿强度 337 MV/m 下, 能实现 10.54 J/cm³ 的高放电能效.

Gu^[65] 等人采用溶胶法制备了一种三明治结构的 Pb (Zr_{0.4}Ti_{0.6}) O₃/BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃/Pb (Zr_{0.4}Ti_{0.6}) O₃ (PZT/BZT/PZT). PZT/BZT/PZT 薄膜在 10kHz 频率下显示高介电常数, 最高可达 1722.45. 此外, 在室温和 2.00 MV/cm 下, 能量储存密度提升至 39.27 J/cm³, 高于单片 BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ 薄膜 (21.28 J/cm³). 此外, 随着温度从 -140 °C 升至 200 °C, PZT/BZT/PZT 薄膜的能量储存密度和效率略有提升.

除此之外, 关于不对称三明治结构的研究也逐渐增多. 该类结构通过将不同功能层进行组合, 使各层分别发挥作用, 从而协同提升整体性能. Zhang 等

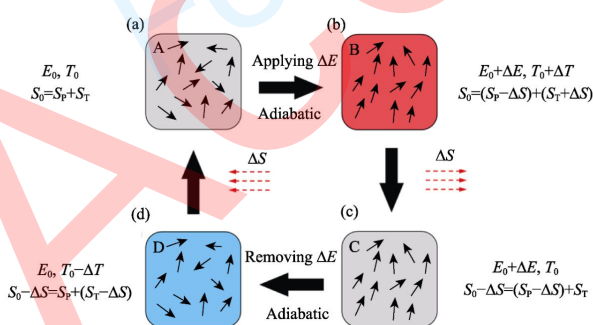


图 6 电卡效应冷却循环中的极化翻转、温度变化和熵变示意图^[60]

Figure 6 Schematic illustration of polarization switching, temperature variation, and entropy change during the electrocaloric cooling cycle^[60].

外界热源吸收热量, 最终恢复到最初的起始状态.

人创新性地构建了一种不对称三明治结构的 PVDF 基复合薄膜^[66]：第一层为在 PVDF 中引入超低体积分数的 0D BT 粉末的复合层，凭借超高介电常数为体系提供高极化；第二层采用 P(VDF-HFP)，主要用于提升复合薄膜的击穿强度；第三层则为掺杂不同体积分数的 2D BNNS 纳米片的 PVDF 复合层，可有效抑制薄膜内部电树生长并减少电荷注入，从而进一步增强击穿强度。三层结构分别对应击穿导向层、击穿缓和层与击穿截止层，在机理上实现分工协同。实验结果显示，当 BNNS 纳米片填充量（体积分数）为 5% 时，该非对称夹层纳米复合薄膜获得了很高的击穿强度 E_b (720 MV/m) 以及优异的能量密度 U_e (22.72 J/cm³)。

多层结构复合材料在相邻层之间会形成界面屏障，这类屏障通常对性能提升具有积极作用；随着界面数量增多，材料有望获得更优的综合表现^[67]。基于此，研究者开始将探索重点从三明治结构进一步拓展到三层以上的多层体系。Yang 等人通过一种非平衡制备路线，结合优化的静电纺丝、热压与热淬火工艺，以 P(VDF-HFP) 为基体、BTO 为填料，采用“掺杂层/未掺杂层”交替堆叠的方式，制备了 5 种多层交替结构复合材料（如图 7 (a)）^[68]。由于层间界面显著增多，其击穿强度得到明显增强，其中 7 层样品的 E_b 可达 635 MV/m；相应地，可释放能量密度 U_e 提升至 17 J/cm³，效率 η 约为 70%。

另一方面，通过逐层调控填料含量构建梯度结构，也可优化多层体系的空间电荷分布，并缓和无机填料与聚合物基体之间介电常数差异带来的影响，从而减轻电场畸变^{[69][70]}。Liu 等人设计了梯度多层复合膜^[71]：Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (BST) 纳米粉体经多巴胺表面修饰后，采用层层流延技术构建了具有梯度分布的 BST/PVDF 多层复合结构。化学表征表明，800℃ 煅烧获得的 BST 纳米颗粒呈现规则立方相结构，多

巴胺修饰未改变其晶体结构但显著改善了陶瓷-聚合物界面相容性。以多巴胺包覆的 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (BST) 为填料、PVDF 为基体，制备得到填料分布均匀且呈梯度变化的多层 BST/PVDF 复合材料。其设计了两组梯度方案-正梯度 (0-1-3-1-0) 与反梯度 (1.5-1-0-1-1.5)，并以非梯度多层 (1-1-1-1) 及纯 PVDF 多层膜作为对照。扫描电镜截面（图 7 (b)）显示，梯度多层样品层间界面不明显、相容性较好，截面缺陷较少，有利于提升击穿强度。性能结果表明，正梯度与反梯度复合材料的最大 U_e 分别为 9.3 和 7.0 J/cm³，均显著高于非梯度结构的 3.9 J/cm³ 以及纯 PVDF 的 2.8 J/cm³。这些多层、梯度结构的设计，本质上就是为了通过电场调控，来应对“高介电-高击穿”这一矛盾，并为稳定电卡效应打下基础。

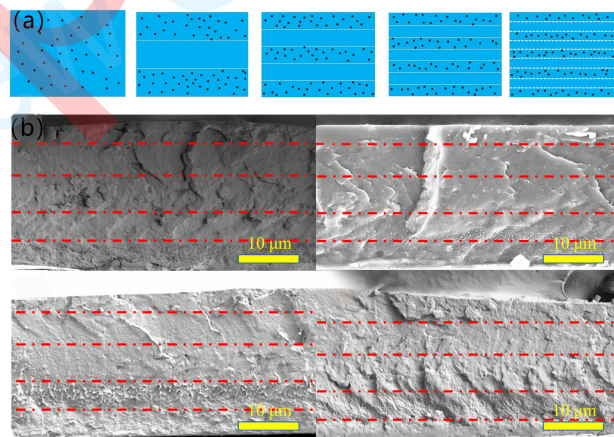


图 7 多层交替堆叠复合材料示意图^[68]和多层梯度复合材料的 SEM 图像^[71] (a) 五种不同的交替堆叠复合材料示意图 (b) 4 种复合材料 SEM 截面图

Figure 7 Schematic diagrams of multilayer alternately stacked composites^[68] and SEM images of multilayer gradient composites^[71]. (a) schematics of five alternately stacked composite architectures; (b) cross-sectional SEM micrographs of four composite specimens.

3.4 热力学基础理论

电卡效应的理论基础建立在经典热力学原理之

上, 通过麦克斯韦关系式建立了电极化强度、温度、电场和熵之间的内在联系^[72]. 根据热力学第一定律和第二定律, 在恒电场条件下, 电极化强度对温度的偏导数等于熵对电场的偏导数, 即 $(\partial P/\partial T)_E = (\partial S/\partial E)_T$. 基于此基本关系, 等温熵变可表示为 $\Delta S = \int_{E_1}^{E_2} (\partial P/\partial T)_E dE$, 而绝热温变与熵变的关系为 $\Delta T = -T\Delta S/(\rho C_E)$, 其中 ρ 是材料密度, C_E 是恒电场比热容. 如图 8 为热力学计算得到的四种铁电材料的自

由能随极化的变化曲线及在 $T_c - 5$ (K) 的温度下的三维自由能曲面图. 相变热力学理论进一步深化了对电卡效应物理机制的理解, 特别是阐明了相变过程中熵变对电卡效应的重要贡献^[73]. 根据朗道相变理论, 铁电材料的自由能可表示为电极化强度的幂级数展开: $F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - PE$, 其中朗道系数 α 、 β 、 γ 随温度变化, 特别是 $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$ 关系直接决定了居里温度 T_c 附近的相变行为.

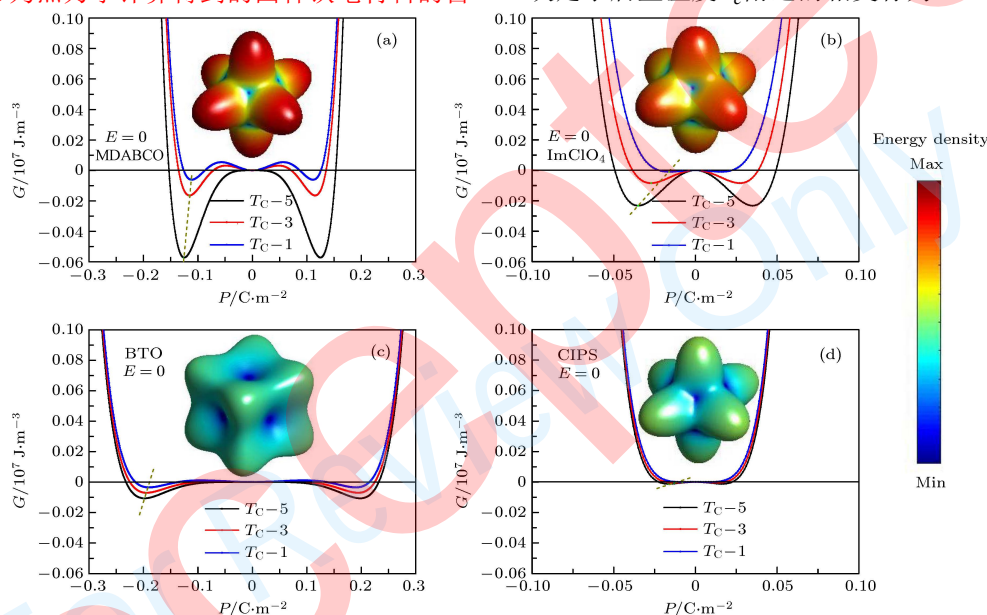


图 8 由热力学计算得到的不同铁电材料在 $T_c - 5$, $T_c - 3$, $T_c - 1$ (K) 温度下自由能随极化的变化^[73]. (a), (c) 一级相变材料 MDABCO 和 BTO 自由能随极化的变化; (b), (d) 二级相变材料 ImClO₄ 和 CIPS 自由能随极化的变化; 图中三维彩色插入图为不同铁电材料在 $T_c - 5$ (K) 温度下的三维自由能曲面图

Figure 8 Thermodynamically calculated free-energy profiles as a function of polarization for various ferroelectric materials at temperatures of $T_c - 5$, $T_c - 3$, and $T_c - 1$ (K) ^[73]. (a), (c) first-order transition ferroelectrics, MDABCO and BTO, showing the polarization-dependent free energy; (b), (d) second-order transition ferroelectrics, ImClO₄ and CIPS, showing the corresponding free-energy-polarization relations. The 3D color insets depict the free-energy landscapes of the different ferroelectrics at $T_c - 5$ (K).

3.5 朗道-金茨堡-德冯希尔理论与相场模拟

朗道-金茨堡-德冯希尔理论作为描述铁电材料相变行为的经典理论框架, 通过将材料的自由能密度表示为电极化强度及其梯度的函数, 成功地预测了各种铁电材料的电卡性能, 图 9 为通过间接和直接

方法获得的 ECE 结果^[74]. 该理论不仅包含了体积项的贡献, 还考虑了梯度能对界面和畴壁结构的影响, 为多相共存体系的电卡性能预测提供了完整的理论描述. 在多组分铁电材料中, 不同铁电相的共存形成复杂的相图结构, 相边界附近由于相变熵的贡献通

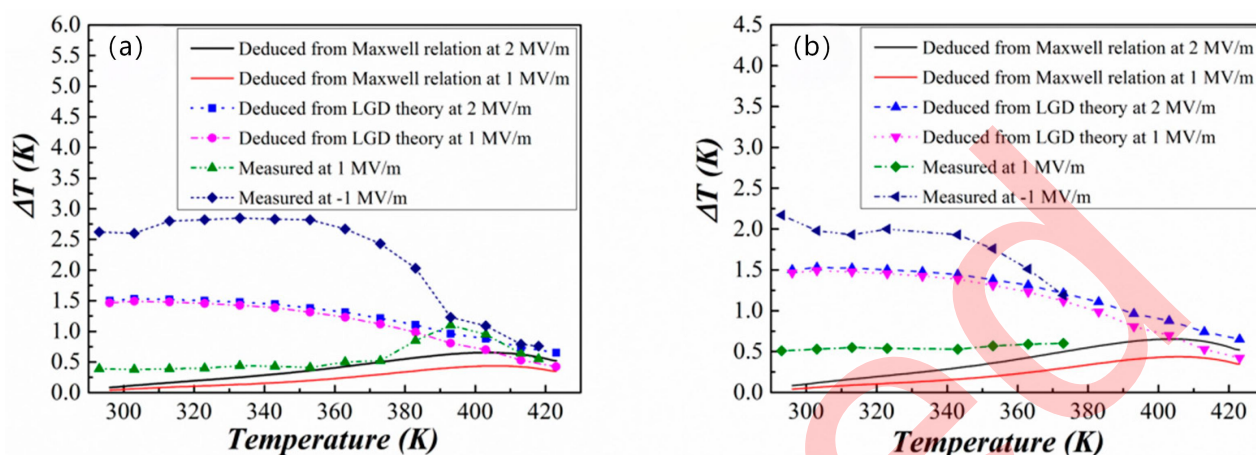


图9 从直接测量、麦克斯韦关系和 LGD 理论得到的 $[110]$ 方向 (a) 和 $[111]$ 方向 (b) 的温度变化 (ΔT)^[74].

Figure 9 Temperature change (ΔT) along the $[110]$ (a) and $[111]$ (b) crystallographic directions, as obtained from direct measurements, the Maxwell relation, and Landau-Ginzburg-Devonshire (LGD) theory^[74].

常表现出增强的电卡效应^[75]. 相场模拟方法在电卡材料的理论研究中发挥着日益重要的作用,通过求解时间依赖的金茨堡-朗道方程能够描述铁电畴的形成、演化以及在外电场作用下的动态响应行为^[76].

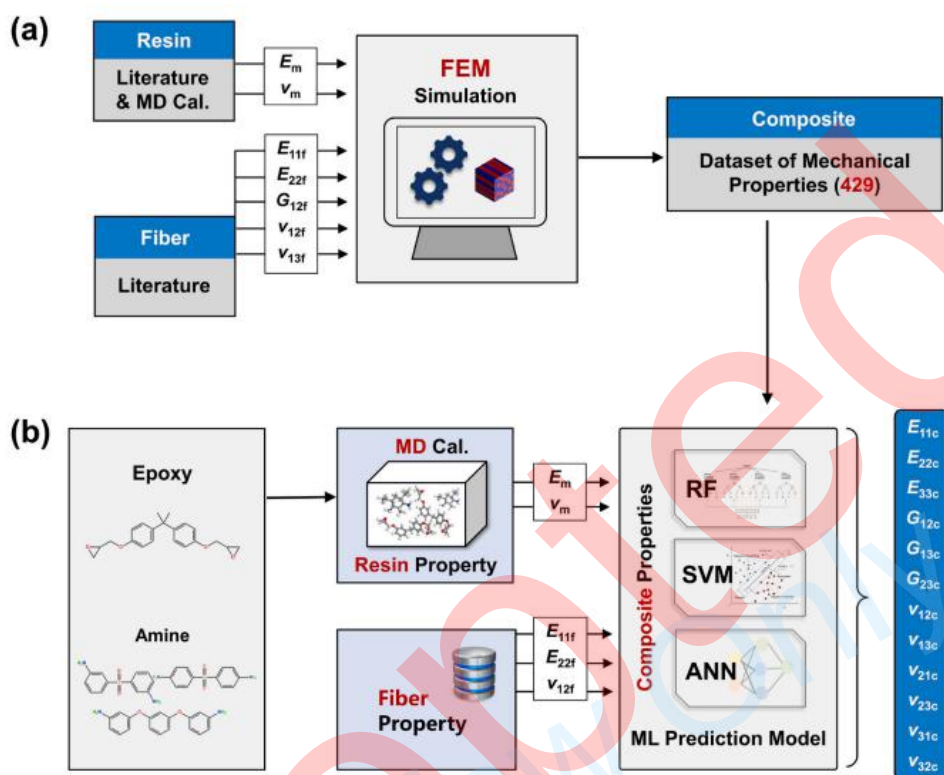
相场模拟的优势在于能够考虑材料的微观不均匀性、畴结构演化以及界面效应对电卡性能的影响,这对于理解复合材料和薄膜材料的电卡行为特别重要. 通过建立跨越原子、微观和宏观尺度的多尺度理论模型,将第一性原理计算得到的朗道系数输入相场模型,再将相场模拟结果作为有效参数输入宏观有限元模型,可以实现从材料到器件的全尺度性能预测^[77].

3.6 机器学习与高通量计算方法

机器学习方法在电卡材料研究中的应用代表了理论计算的最新发展趋势,通过神经网络、支持向量机等算法建立材料组成、结构参数与性能之间的非线性关系模型,为新材料的快速筛选和性能预测提供了强大的工具^{[78][79]}. 神经网络模型能够处理高维度、非线性的材料-性能关系,通过大量实验和计算数据

的训练,建立从材料的化学组成、晶体结构参数、制备工艺条件到电卡效应大小和温度范围的直接映射关系. 高通量计算与机器学习的结合为电卡材料的理论设计开辟了全新的研究范式,通过自动化的材料结构生成、批量化的性能计算、系统化的数据挖掘和智能化的模型训练,能够在庞大的材料空间中快速识别具有优异电卡性能的候选材料^{[80][81]}. 这一方法的核心优势在于能够同时考虑多个相互耦合的设计参数,包括化学组成、晶体结构、缺陷分布、微观形貌等,通过大规模并行计算获得材料性能的全局优化解.

Zhao^[82]等人提出了一种计算效率高、精度高的 ML 辅助多尺度建模策略,用于研究聚合物结构与力学性能之间的复杂关系,如图 10 所示. 该策略用低成本的 ML 模型取代了传统的理论模型,并将其与 MD 模拟相结合,从聚合物的分子结构来预测材料的力学性能. 他们将模型的预测值与现有的实验结果进行了比较,结果表明,模型的预测值与实验值吻合得很好. 这一工作流程在促进具有代表性的微结构

图 10 ML 辅助多尺度建模框架^[82].Figure 10 Framework for ML-assisted multiscale modeling^[82].

组成的复合材料的有效设计和分析方面具有很大的潜力。

从经典热力学到机器学习, 形成了一个从“唯象解释”到“数据预测”的谱系。LGD 唯象理论和相场模拟的物理内核清晰, 能揭示相变与畴结构对性能的贡献, 高度依赖材料本征参数, 但难以直接处理包含复杂界面的真实复合材料。机器学习方法则反之, 它能从海量数据中学习复杂非线性关系, 加速筛选, 但其“黑箱”属性削弱了对物理机制的洞察, 且预测能力严重受限于训练数据的数量与质量。一个更具前景的分析框架是“物理信息驱动”的整合: 即以相场模拟等物理模型生成高保真数据, 弥补实验数据的不足, 再用机器学习进行高效建模与全局优化, 最终通过实验验证形成闭环。这种融合范式有望系统性地解决“高介电常数-高击穿强度”难以兼得以及

“电卡效应表征与器件化过程中的热损耗与稳定性问题”两大核心矛盾。

4 最新进展

4.1 聚合物基介电复合材料

聚合物材料具有高击穿强度、低介电损耗、密度小、柔性好、加工成本低等优点, 常被用作存储电荷的基体材料。但是单一聚合物材料的介电常数很低, 即便具有铁电性能的聚偏氟乙烯 (PVDF), 其介电常数在 1 kHz 频率下一般也不超过 12.0, 难以满足电容器小体积大容量的要求^[83]。常见聚合物材料的介电常数见表 1^{[83][89]}。针对聚合物材料介电常数较低、无法满足高储能密度的性能要求, 目前的研究重点是选择介电常数较高的聚合物为基体, 将具有高介电常数的陶瓷纳米颗粒、导电纳米粒子等填充到聚合物

表 1 常见聚合物基体的介电常数

Table 1 Dielectric Constants of Common Polymer Matrices

聚合物	介电常数 (1 kHz)	介电损耗 (1 kHz)	参考文献
聚偏氟乙烯 (PVDF)	10~12	0.02~0.04	[83]
环氧树脂	4~5	0.01~0.02	[84]
聚苯乙烯 (PS)	2.4~2.7	0.008	[85]
高密度聚乙烯 (HDPE)	2.3	0.0002~0.0007	[86]
低密度聚乙烯 (LDPE)	2.3	0.001~0.004	[87]
聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	3.5~5	0.05	[88]
聚四氟乙烯 (PTFE)	~1	~0.0003	[89]

基体材料中, 以获得兼具优异介电性能和良好机械性能的复合材料^[90].

4.2 复合电介质材料储能研究最新进展

近年来, 纳米复合技术在电介质电容器方向的运用能够很好的弥补单一材料电容器的不足之处, 能够让二者的优势共同发挥作用, 这使得复合材料电容器能够具备相当可观的发展潜力^[91]. 复合材料一般是在聚合物基体中添加一定量的无机填料, 大部分情况下聚合物的比重较大, 这使得复合材料整体具备较好的柔性. 同时添加的无机填料, 尤其是陶瓷填料, 能够大幅提升复合材料的介电常数的同时维持相对较低的介电损耗, 很好的提升了电容器储能密度^[92]. 表 2 对近年来在聚合物纳米复合材料领域取得的进展做了全面总结, 重点关注的关键参数包括介电常数 (ϵ_r), 击穿场强 (E_b), 储能密度 (U_e) 以及充放电效率 (η).

通过包覆/界面/层状结构等可以提高 PVDF 的介电常数. Wang 等^[96]以 PVDF 聚合物为基体, 钛酸钡 (BT) 颗粒为填料, 通过逐层浇流延法制备了高能量密度的三明治复合电介质. 通过在上下层添加高含

量 BT (20%, 体积分数) 以提高多层复合电介质外加电场下的极化强度; 中间层添加低含量 BT (1%, 体积分数) 作为自由电子陷阱来降低复合材料内部的电荷密度. 研究表明, 通过改变不同层 BT 含量, 可以调控局域电场在复合材料内的分布, 多层复合电介质在获得 470 MV/m 高击穿电场的同时, 介电常数可以提升到 17. Liang 等^[97]通过表面活性剂-free 法与溶胶-凝胶工艺相结合, 成功制备了 BaTiO₃ 纳米粒子内修饰的中空多孔碳 (BT@HPC) 杂化材料. 该杂化结构中, HPC 壳层 (~40 nm 厚) 提供导电框架并构建微电容网络, 内部负载的 BT 纳米粒子 (平均粒径 54.6 nm) 则贡献高介电响应, 二者协同作用使复合材料在低填充量下实现介电性能突破. 通过设计三层夹心结构 (外层 BT@HPC/PVDF+ 中间纯 PVDF), 利用界面空间电荷极化效应与层间电场重分布机制, 在 7 wt% BT@HPC 填充时获得介电常数 $\epsilon_r=39$ (1 kHz) 且介电损耗 $\tan\delta=0.03$; 优化至 1 wt% 填充量时, 于 360 MV/m 电场下实现 10.2 J/cm³ 的储能密度与 77% 的充放电效率. 这种通过杂化填料化学组成调控与宏观结构设计相结合的策略, 为高性能聚合物基介电储能材料的制备提供了新途径.

表 2 近年来柔性复合电介质材料在介电储能方面取得的研究进展

Table 2 Recent research progress in flexible polymer-based dielectric composites for dielectric energy storage.

	材料体系	ϵ_r	E_b (MV/m)	U_e (J/cm ³)	η (%)	参考文献
1	PLZST@Al ₂ O ₃ /PI-PLZST@Al ₂ O ₃ /P(VDF-HFP)			21.89	78.2	[59]
2	BFO@TO-P (VDF-HFP) /PMMA	11.7 (1kHz)	549.2	19.3	61	[93]
3	AlN-KNbO ₃ /PVDF		337	10.54	70	[94]
4	BT NFs/P (VDF-CTFE)	15 (100Hz)	530	17.1	84.6	[95]
5	BT/PVDF	17	470			[96]
6	BT@HPC/PVDF	39	360	10.2	77	[97]
7	PVDF-BT/PVDF-PVDF	13 (1kHz)	519.7	19.1		[98]
8	NBT/PVDF	13.34	208	2.58		[99]
9	BST@TiO ₂ /PVDF	84.35 (100Hz)	29.37			[100]
10	BT-BN/PVDF	35.3 (1kHz)	500.3	16.1	57	[101]
11	AZO-BT/PVDF	14.4 (1kHz)	460	9.1	57.6	[102]
12	BTO@rGO/PVDF	11.8 (1kHz)	394.3	9.71	58	[103]
13	BT@TOs/PVDF	12.6 (1kHz)	561.2	21.3	64	[104]
14	h-BN/PVDF	9.7 (1kHz)	510	19.256	52.2	[105]
15	BNNs-F/PEI		589	5.73	91.22	[106]
16	PLZST		60	5.2	78.2	[[107]]
17	Ba _{0.85} Ca _{0.15} Zr _{0.1} O ₃	5000(1kHz)		0.414	78.6	[108]
18	PVDF/P(VDF-TrFE-CFE)		480	13.63		[109]

复合电介质的储能提升与电卡效应增强具有共同的材料基础与机制来源,二者均由外电场诱导的极化响应所主导:储能过程对应 D-E 回线下的极化建立/释放,而电卡效应则源于电场改变极化有序度

引发的熵变与温变,并可通过 Maxwell 联系.因而,提高可逆极化幅值、扩大可用电场窗口(高击穿强度)与降低介电损耗,是两类性能的共同优化方向.与此同时,多层/梯度等结构与界面工程通过调控电场分

布、抑制电荷注入与空间电荷积累、减少缺陷诱发击穿，不仅提升可释放能量密度与效率，也有助于获得更稳定的电卡响应；反之，漏电与焦耳热会同时降低储能效率并抵消净制冷效果。

4.3 电卡效应研究最新进展

无机陶瓷电卡材料在近年来实现了令人瞩目的性能突破。BaTiO₃基材料作为经典的钙钛矿铁电体，通过织构化技术和化学掺杂策略实现了电卡性能的大幅提升，其中 Li 等人在 <111> 取向的 BaTiO₃-KNbO₃ 陶瓷中获得了高达 3.9 K 的巨大温变，这一突破性成果充分展现了晶体取向控制技术在提升电卡性能方面的重要作用^[110]。反铁电陶瓷材料由于其独特的双电滞回线特性和能够同时产生正负电卡效应的特殊能力，为电卡制冷技术提供了全新的

应用模式和更广阔的设计空间，PbMg_{0.5}W_{0.5}O₃ 反铁电陶瓷在 Li 等人的深入研究中展现出了室温附近对称的巨正负电卡效应，正效应峰值达到 1.79 K，负效应峰值为-2.02 K，这种对称的双向电卡响应特性为开发新型制冷循环和提高制冷效率提供了重要的技术基础^[112]。多种铁电/反铁电材料体系兼具显著的储能性能与电卡效应，包括铅基反铁电体 PLZST、铅基弛豫铁电体 PMN-PT、钛酸钡基、钛酸铋钠基以及 PVDF 基聚合物等。其共同特征是电场驱动下的极大化变化，这同时增强了可恢复能量密度和等温熵变。Wang^[107] 等人通过带铸造法制备了 Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.46-x}Sn_{0.54}Ti_x)O₃ (PLZST, x = 0.04, 0.06, 0.08, 0.15 和 0.18) 的反铁电厚膜陶瓷，并研究了其能量储存性能和电热效应 (ECE)。在室温下，Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.42}Sn_{0.54}Ti_{0.04})O₃ 厚膜陶瓷在 600 kV/cm 下获得了

表 3 近年来电卡材料性能的研究进展

Table 3 Recent Advances in Electrocaloric Effect Research

	材料体系	ΔT (K)	ΔS	E (kV/cm)	T (°C)	测量方法	参考文献
1	<111>-BaTiO ₃ -KNbO ₃	3.9	5.5J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	100	50	直接测量	[110]
2	Ba _{0.85} Ca _{0.15} Zr _{0.10} Ti _{0.90} O ₃	1.479		60	94	间接测量	[108]
3	0.73PMN-0.27PT 单晶	>2.5		10	20	间接测量	[111]
4	PbMg _{0.5} W _{0.5} O ₃	1.79/-2.02	1.69/-1.93J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	120	36/34	直接测量	[112]
5	Ba _{0.6} Sr _{0.4} Mn _{0.001} Ti _{0.999} O ₃	2.75		50	21	直接测量	[113]
6	P(VDF-ter-TrFE-ter-CFE)	5.8		90	25-40	直接测量	[114]
7	BSTnfs/P(VDF-TrFE-CFE)	11.3	135.8kJ·m ⁻³ ·K ⁻¹	700	室温	直接/间接	[115]
8	2DPA-P(VDF-ter-TrFE-ter-CFE)	4.8	24.2J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	60	室温	直接/间接	[116]
9	PLZST	2.47	-2.49 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	500	160	间接测量	[107]

最大储能密度 5.2 J/cm^3 , 效率为 78.2%。此外, 通过 Maxwell 关系间接计算了 ECE, 在 500 kV/cm 的场强下, $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.42}\text{Sn}_{0.54}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 厚膜陶瓷中获得了 $\Delta T = 2.47 \text{ K}$ 的绝热温度变化。

Mao^[109]等人通过将 PVDF 和 P(VDF-TrFE-CFE) 混合, 成功制备出具有高能量储存能力的聚合物复合薄膜。20 wt%P(VDF-TrFE-CFE) 组成的聚合物复合薄膜的击穿强度提升至 480 MV/m , 且具有高放电能量密度 13.63 J/cm^3 。该放电能量密度比纯 PVDF 薄膜高出 84%。PVDF 聚合物与 P(VDF-TrFE-CFE) 三元聚合物之间的大界面极化和聚合物链的强相互作用可能有助于调节介电常数和击穿强度, 从而促进能量储存能力。PVDF 基聚合物作为柔性电卡材料的典型代表通过精密的分子设计和相结构调控实现了性能的跨越式提升。Le Goupil^[114]等人通过引入少量双键, 首次于室温附近在 P(VDF-ter-TrFE-ter-CFE) 三元共聚物中诱导出准同型相界。基于该材料制备的柔性器件展现出优异的制冷性能: 在低于 100 MV/m 的电场下, 电卡绝热温变 ΔT 可达 5.8 K ; 在更高电场下, 温变进一步达到 9.3 K 。这些结果表明 PLZST 厚膜陶瓷 PVDF 聚合物基等材料在高功率储能电容器和固态制冷装置的实用应用中具有前景。

值得注意的是, 对于兼具储能与电卡双重功能的材料, 储能循环中的不可逆热损耗会直接影响其电卡制冷稳定性。具体而言, 材料在电场循环过程中产生的漏电损耗、电滞损耗及介电弛豫损耗均会以焦耳热的形式释放, 这部分寄生热量在制冷周期中无法被电卡效应回收, 导致净制冷温升低于绝热条件下测得的 ΔT 。尤其在长时间、多周期的运行中, 累积的热量将抬升器件的工作基线温度, 降低电卡响应的可重复性与温度调控精度。因此, 在设计兼具储能与制冷功能的柔性器件时, 必须对材料的损耗角正切 ($\tan\delta$)、剩余极化及漏电流密度等指标进行协同

优化, 以抑制储能损耗对电卡净制冷稳定性的不利影响, 实现高效率、高可靠性的热电综合调控。

聚合物基复合电介质与电卡材料的性能提升, 越来越依赖界面工程与结构工程而非单一成分调参, 包括填料引入、表面改性、核壳/梯度结构与多层层状设计等。这些策略正是应对“高介电常数-高击穿强度”难以兼得这一核心矛盾的关键手段: 通过界面与结构设计在提升极化的同时维持或增强耐压能力。对电卡体系而言, 相变调控与微结构优化能够增强室温附近的可逆熵变响应, 但介电损耗与焦耳热引入的发热可能显著抵消净制冷效果。这正是电卡效应表征与器件化中热损耗与稳定性核心矛盾的体现。因而, 面向“高场-高频-长循环”的低损耗设计与击穿/疲劳机理约束下的结构可制造化, 是材料走向高性能器件的必由之路。

5 柔性器件制冷应用

5.1 柔性电卡材料与可穿戴热调节

柔性电卡材料在现代电子设备和可穿戴技术中展现出了独特而广阔的应用前景, 其可弯曲、轻质、可大面积加工的特性为各种新兴应用场景提供了前所未有的技术可能性。与传统刚性陶瓷材料相比, 柔性电卡材料不仅能够适应复杂的几何形状和动态的机械变形, 还能在保持优异电卡功能的同时承受反复的弯曲-展开循环。Yang 等人开发的柔性 NBBST 薄膜在 5 mm 弯曲半径下保持高电卡性能, 并且在 10^4 次弯曲循环后性能基本无衰减^[117]。

可穿戴热调节技术代表了电卡效应最具商业化前景的应用领域, Wang 等人开发的自维持个人热调节服装系统通过创新性地集成柔性有机光伏模块和双向电卡器件, 成功实现了全天候、自供电的热舒适性控制, 该系统能够将人体热舒适区从传统的 22-28

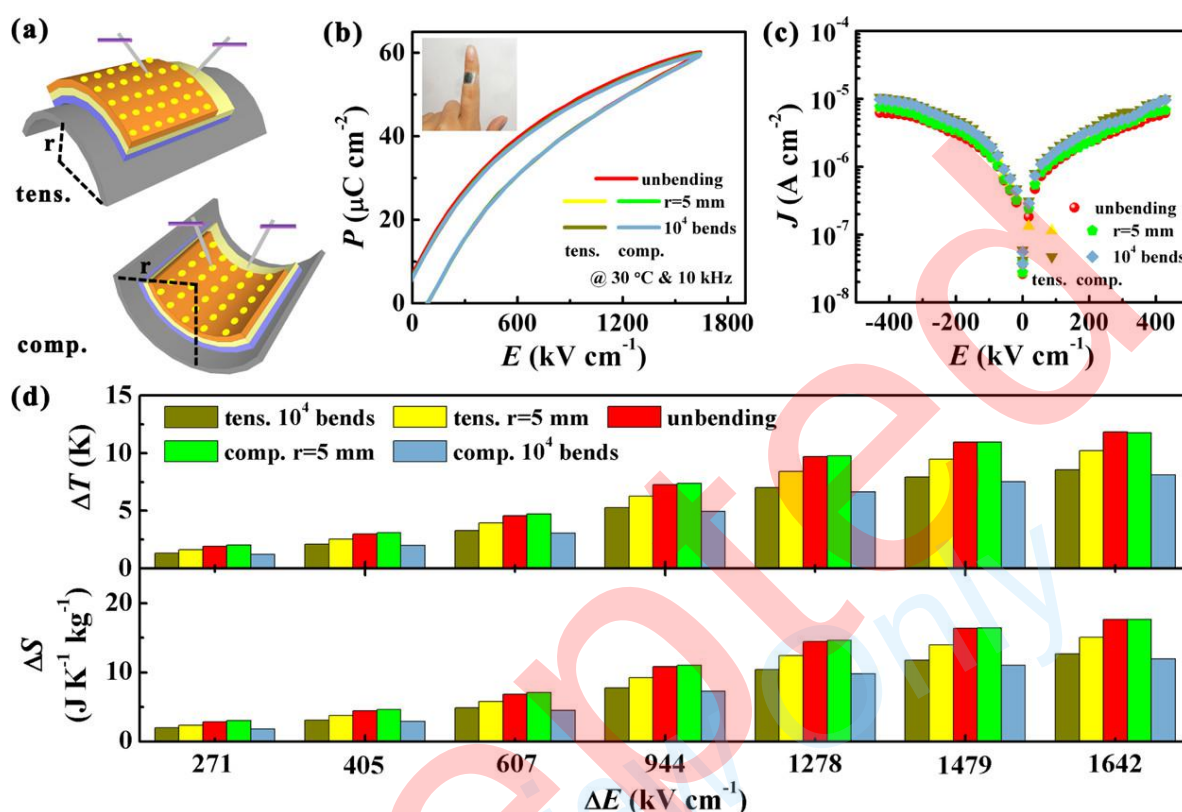


图 11 (a) 弯曲半径的模具上薄膜的电测量示意图; 室温下分别在平面、5mm 拉伸/压缩弯曲半径和 10^4 次弯曲循环下测量的 (b) 柔性 NBBST 薄膜的 P-E 电滞回线和 (c) J-E 图. (b) 的插入部分是附着在手指上的柔性 NBBST 薄膜; (d) 在未弯曲状态下, 在 5mm 半径处机械弯曲, 以及在 10^4 弯曲后, 所选 ΔE 处的 ΔT 和 ΔS 值; [117]

Figure 11 (a) Schematic of the electrical measurement configuration for a thin film mounted on a mold with a defined bending radius; (b) P-E loops and (c) J-E characteristics of the flexible NBBST thin film measured at room temperature in the flat state, under tensile/compressive bending with a 5 mm radius, and after 10^4 bending cycles; Inset in (b): photograph of the flexible NBBST thin film conformally attached to a finger; (d) ΔT and ΔS values at selected ΔE under the unbent (flat) condition, under mechanical bending with a 5 mm radius, and after 10^4 bending cycles. [117]

℃大幅扩展到 12.5-37.6 ℃ [118]. 智能纺织品的设计和制造需要在保持服装基本特性的同时集成先进的热管理功能, 电卡聚合物薄膜通过层压、涂覆或纺织等多种工艺方式可以无缝集成到各类服装材料中, 形成具有主动热调节能力的智能服装系统, 个性化热管理系统通过局部区域的精确温度调节实现了比传统全身调节更高的能效和舒适性, Wang 等人开发的多层电卡聚合物堆栈器件能够用单节 AA 电池驱动实现 4K 的温变 [119].

5.2 电子器件热管理与航空航天应用

随着电子器件功率密度的持续增长和 5G、人工智能等高性能计算需求的快速发展, 传统的被动散热方式已经无法满足现代电子系统的热管理需求, 电卡制冷技术为芯片级精确热管理提供了革命性的解决方案 [120]. 柔性电子设备由于其独特的工作环境和动态变形特性, 对热管理技术提出了全新的挑战和更高的要求, Bin 等人开发的柔性铁电薄膜在 90 ℃ 附近实现了 23.5 K 的巨大温变, 同时在一铁电薄膜中实现了约 70.6 J/cm³ 的良好储能密度和约 82% 的高储能效率, 并且在不同弯曲应变条件下保持稳定

的性能^[121]。在航空航天领域，电卡制冷技术展现出了传统制冷技术无法比拟的独特优势，特别是在极端环境条件下的可靠性和环境适应性方面表现突出，Seo 等人开发的辐射散热集成电卡热调节系统巧妙地利用外层空间作为可靠且可持续的散热库，成功克服了传统电卡器件在高温环境中的散热限制，该系统在热流密度超过 770 W/m^2 的极端高温条件下实现了 240 W/m^2 的最大散热性能^[122]。太空环境的真空条件为辐射散热提供了理想的物理环境，而电卡材料的固体特性完全避免了传统制冷剂在真空环境中的挥发和泄漏问题。

5.3 医疗健康与能源应用

在生物医学和健康监测领域，精确的温度控制对于诊断精度和治疗效果具有至关重要的影响，电卡材料优异的生物兼容性和精确温控能力为医疗器械的创新发展提供了新的技术路径^[123]。植入式医疗器件、微创手术工具和生物样品保存系统都可以从电卡制冷技术的独特优势中获得显著收益，部分聚合物电卡材料具有良好的生物兼容性和柔性特征，能够更好地适应生物组织的形状和运动特性，可穿戴健康监测设备的热管理对于确保传感器的测量精度和提升用户佩戴舒适性至关重要，电卡材料的快速响应特性和超低功耗优势使其成为这类应用的理想选择^[118]。

5.4 固态制冷与储能一体化

电卡制冷需要高压脉冲/交变电场驱动；柔性介电电容器恰好提供高功率密度、快充放电。因此可以构建“电容供能-电卡制冷-热端散热”的闭环系统，减少外部电源体积与线缆负担，特别适合可穿戴与分布式热管理。

多种铁电/反铁电材料体系兼具显著的储能性能与电卡效应，包括全无机柔性 PLZT、铅基弛豫铁电

体 PMN-PT、钛酸钡基、BNT 基以及 PVDF 基聚合物等。其共同特征是电场驱动下的大极化变化。

多功能电容能够高效地将多种功能集成到单一材料中，进一步降低尖端集成电路的规模，而这些集成电路在新型电子器件中尤为迫切。Shen^[124]等通过射频磁控溅射技术在 $\text{LaNiO}_3/\text{F-Mica}$ 柔性基底上成功制备了 $1 \mu\text{m}$ 厚的 $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$ (PLZT 9/65/35) 弛豫铁电厚膜电容器。该器件展现出优异的综合性能：在 1998 kV/cm 的击穿场强下实现 40.2 J/cm^3 的高可恢复能量密度和 61% 的能量效率，并在 $30\text{--}180^\circ\text{C}$ 温度范围、 1×10^7 次充放电循环及 2000 次机械弯曲循环中保持性能稳定；同时，PLZT 9/65/35 厚膜在 80°C 、 850 kV/cm 的中等电场下分别具有 18.0°C 、 15 J/K kg 、 15.2 K cm/V 和 12.9 J cm/K kg V 的较大 ΔT 、 ΔS 、 $\Delta T/\Delta E$ 和 $\Delta S/\Delta E$ 。全无机柔性 PLZT 9/65/35 弛豫铁电厚膜同时实现了高储能性能和大 ECE。这些结果表明，全无机柔性 PLZT 9/65/35 弛豫铁电厚膜在同一材料平台上同时实现了高储能性能 (40.2 J/cm^3) 与大电卡效应 ($\Delta T \sim 18.0^\circ\text{C}$)，二者共享相近的驱动电场窗口，验证了“储能放电自驱动电卡制冷”中材料层面的物理兼容性。这一发现为构建储能-制冷一体化的柔性固态热管理器件提供了关键的材料基础。

“储能-制冷一体化”的核心逻辑在于：利用柔性电介质材料的高储能密度特性，在电场加载的“充电”半周期内，将外部电能高效存储；而在“放电”半周期，所释放的电能并非做无用功或全部转化为焦耳热，而是通过一个低损耗的微型开关电路，策略性地施加于材料的电卡工作模块，驱动其发生极化转变，从而产生制冷效应。例如，一个构思中的协同循环可设计为：(1) 高场充电与储能（电能输入，材料极化至饱和）；(2) 脉冲放电驱动电卡效应（释放部分存储电荷，施加一快速变化的退极化电场，引发绝热温

降 ΔT) ; (3) 制冷输出与热量捕获 (制冷量通过微型热沉导出用于目标冷却) ; (4) 余热管理与循环复位 (将步骤 (2) 中产生的焦耳热及从热端吸收的热量, 通过柔性导热层耗散, 材料恢复初始状态) . 该设计将储能模块的“放电”行为, 从被动损耗转变为电卡制冷模块的主动驱动源.

一体化器件面临的根本性物理矛盾在于: 储能过程中的介电损耗和漏电流损耗 (尤其是高场强下) 会产生寄生热, 这部分热量会直接升高器件工作温度, 严重削弱甚至抵消电卡制冷的净制冷量. 为应对这一挑战, 可采取“时空分离: 的热管理策略:

时间分离: 在器件工作波形上, 将“充电-储能”(伴随发热) 与“快速放电-制冷”(产生冷量) 两个过程在时间域上予以分离. 由于电卡效应是亚毫秒级的瞬时效应, 可采用短脉宽、高峰值功率的放电波形, 使得制冷行为在热积累尚未扩散前即已完成.

空间分离: 在器件结构上, 可采用多层薄膜结构设计. 例如, 设计一种三明治结构: 上层为高导热、低损耗的储能电介质层, 中间为图案化的柔性隔热微栅格 (如多孔聚酰亚胺), 下层为电卡效应层. 微栅格层可有效阻止储能层产生的热量向电卡层传递, 同时允许电卡层产生的冷量通过面内导热通道向外输出, 实现“热端”与“冷端”的空间分离.

上述协同逻辑与热管理方案, 是实现储能与电卡制冷在同一柔性平台上高效集成的关键前提. 上述“储能-制冷一体化”构想目前尚缺乏在同一器件平台上同时定量表征储能密度与制冷功率密度的实验报道. 关键瓶颈包括: (a) 储能层与电卡层之间的热串扰难以完全消除; (b) 高场循环下材料的老化行为尚缺乏双功能耦合条件下的系统研究; (c) 紧凑型器件的封装与热管理架构尚未建立. 未来需借助有限元多物理场仿真指导多层结构的热-电耦合设计, 并在柔性平台上进行系统性实验验证. 该方向一旦

突破, 有望使柔性自供能热管理器件摆脱对外部驱动电源的依赖, 显著提升系统级能量利用效率.

储能-制冷一体化器件为缩小系统体积、提升响应速度与实现模块化集成提供了可行路径, 其本质在于将介电电容器的高功率特性与电卡材料的可控热效应在同一平台上耦合利用. 然而, 一体化并非简单叠加, 电介质损耗、等效串联电阻与热阻可能引入显著寄生热, 若缺乏阻抗匹配与热管理闭环, 净制冷增益可能被损耗抵消甚至反转. 因而, 以系统净效能为导向的低损耗材料选择、可控热开关与热界面工程, 是推动一体化方案走向工程可用的关键.

5.5 能源收集与转换

电卡材料在能源收集与存储领域展现出了双可用电能, 这种能量循环利用的创新模式显著提高重功能的应用价值, 既可以用于高效制冷, 也可以实现热能的有效收集和转换, 如图 12, Zou 等人开发的铁电聚合物复合材料在电卡制冷过程中同时实现了热能收集功能, 将电子设备产生的废热转化为了整体系统的能效^[125]. 图 12 (a) - (c) 、 (f) 展示了 EC 器件的架构, 其中 EC 聚合物堆栈本身通过静电驱动将热量从模拟 CPU 输送到散热器. EC 堆栈由两层 P (VDF-TrFE-CFE) 或其复合材料 (每层 2.5 cm×6 cm, 厚度 25 μm) 组成, 并插入电极. 通过静电驱动, 聚合物堆栈可以移动并附着在散热器和模拟 CPU 的表面, 通过 EC 加热 (施加电场) 和冷却 (撤消电场) . 通过往复运动, 模拟 CPU 的热量连续传递到散热器.

在模拟的 CPU 表面附着高精度热电偶来记录温度, 比较不同样品配置的 EC 器件的冷却效果. 当加热功率为 1.4 W 时, 模拟 CPU 在空气中的表面温度升高, 达到 80 $^{\circ}\text{C}$ (图 14 (g)) . 当工作温度接近 70-80 $^{\circ}\text{C}$ 时, 每增加 2 $^{\circ}\text{C}$, 电子芯片的可靠性就会下降高达 10%.

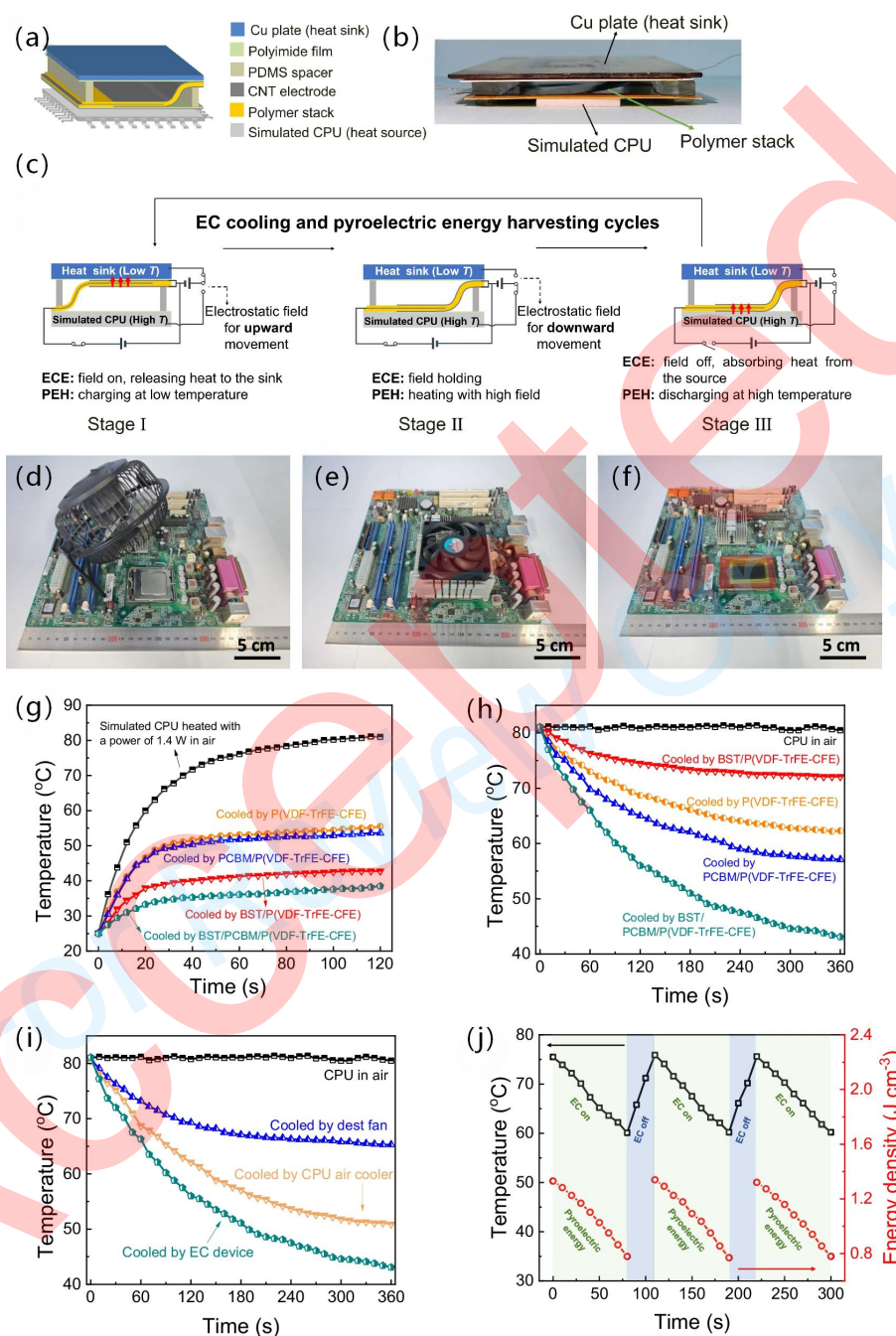


图 12 设备的电磁共振冷却与热电能量收集性能^[125]

(a) 模拟 CPU 上的 EC 和热电能量收集装置的示意图。 (b) EC 及热电能量收集装置的照片 (c) EC 冷却与热电能量收集 (PEH) Olsen 循环结合用于模拟 CPU。不同散热方式的 CPU 照片: (d) 台式风扇 (e) CPU 风冷散热器 (f) EC 散热装置. EC 冷却装置尺寸明显小于另外两个装置. (g) 模拟 CPU 表面的时间-温度曲线. EC 设备与 CPU 同时启动 (EC 设备工作频率为 100MV/m). 没有 EC 冷却, 功率为 1.4 瓦时, 模拟 CPU 在空气中加热至 80°C. (h) EC 设备在 100MV/m, 冷却初始温度为 80°C 的过热 CPU 下运行时, 模拟 CPU 表面温度. (i) 采用多种冷却方式 (台式风扇、CPU 风冷器

和 EC 冷却装置) 模拟 CPU 表面温度 (持续加热功率为 1.4 瓦), 初始表面温度为 80 °C. (j) EC 设备工作频率为 100MV/m 与 Olsen 循环结合的模拟 CPU 表面温度.

Figure 12 Electrocaloric (EC) cooling and thermoelectric energy-harvesting performance of the device ^[125]. (a) Schematic illustration of the EC cooling and thermoelectric energy-harvesting module integrated on a simulated CPU. (b) Photograph of the EC and thermoelectric energy-harvesting module. (c) Coupling of EC cooling with thermoelectric energy harvesting (PEH) via the Olsen cycle for a simulated CPU. Photographs of the simulated CPU with different heat-dissipation configurations: (d) desktop fan, (e) CPU air cooler, and (f) EC cooling module; notably, the EC cooling module is substantially smaller than the other two. (g) Time-temperature profiles of the simulated CPU surface; the EC device is activated simultaneously with the CPU (operating field strength: 100 MV/m). Without EC cooling, under a heating power of 1.4 W, the simulated CPU in air heats up to 80 °C. (h) Simulated CPU surface temperature when the EC device operates at 100/MV m to cool an overheated CPU with an initial temperature of 80 °C. (i) Simulated CPU surface temperature under continuous heating (1.4 W) with an initial surface temperature of 80 °C, using different cooling approaches (desktop fan, CPU air cooler, and EC cooling module). (j) Simulated CPU surface temperature when the EC device (100/MV m) is operated in conjunction with the Olsen cycle.

Zou 等人^[125]评估了两种模式下器件的 EC 冷却效果. 在第一种模式下, 用模拟 CPU 的加热功率同步启动 EC 冷却设备, 以防止过热. 研究发现, 在 100MV·m⁻¹ 的电场和 1 Hz 的工作频率下, EC 器件能够将 P (VDF-TrFE-CFE) 和 PCBM/P (VDF-TrFE-CFE) 堆叠的 CPU 温度限制在 55 °C 以下, 并将含有 BST nf 的复合堆叠限制在 40 °C 以下 (图 12 (g)). 由于在该模式下整个工作过程中温度相对较低 (<55 °C), 在该温度范围内所有样品都产生低焦耳热, PCBM 对器件的冷却能力没有显著影响. 第二种模式下, EC 器件在持续加热功率为 1.4 W 的情况下冷却过热芯片的性能, 即在芯片温度已经达到 80 °C 后开启 EC 设备. 如图 12 (h) 所示, 使用三元共聚物的 EC 器件可以将模拟 CPU 的温度降低至 63 °C, PCBM/P (VDF-TrFE-CFE) 堆叠可以将 CPU 冷却到 56 °C 的较低温度. 在材料 ECE 上的结果一致, BST/P (VDF-TrFE-CFE) 堆叠的 EC 器件具有较低的冷却能力, 仅将 CPU 温度降低到 72 °C. 令人惊讶的是, 基于三元聚合物复合材料的 EC 器件可以将过热的模拟

CPU 冷却到 42 °C (图 12 h)), 优于桌面风扇和 CPU 空气冷却器 (图 12 (i)). 表明 ECE 可以将电子设备从过热状态冷却下来, 同时保持设备处于连续工作状态.

智能能源管理系统能够根据环境条件变化和用户需求动态调节电卡器件的工作模式, Wang 等人的自维持热调节系统展示了如何通过智能控制算法实现能量的最优分配和利用, 系统在白天通过太阳能电池收集并存储能量, 在夜间提供持续稳定的热调节功能^[119].

柔性化为电介质储能与电卡制冷带来了可穿戴与异形表面贴合的独特优势, 但也引入弯折应力、界面剥离与热扩散受限等工程挑战, 并在高压驱动条件下进一步放大绝缘可靠性与安全性的约束. 综合各应用场景可以发现, 柔性器件的实际效能并非材料性能的简单投射. 储能-制冷一体化、自驱动热管理等概念的提出, 正是为了解决分立元件集成度低和系统能效差的问题. 然而, 这些先进概念的成功实现, 都依赖于从器件层面协同优化材料的电-热-力性

能, 并设计有效的热开关与热界面来管理热量运输, 避免因损耗热累积而抵消电卡净效果. 这正是目前材料研究向应用跨越的主要障碍. 真正决定应用可行性的指标已从“材料端 ΔT 或能量密度”扩展为器

件端的净热搬运能力、能量效率、连续循环寿命与环境适应性. 因此, 将材料、柔性电极、热界面与散热单元进行一体化协同设计, 才能实现从实验室样机到稳定运行器件的跨越.

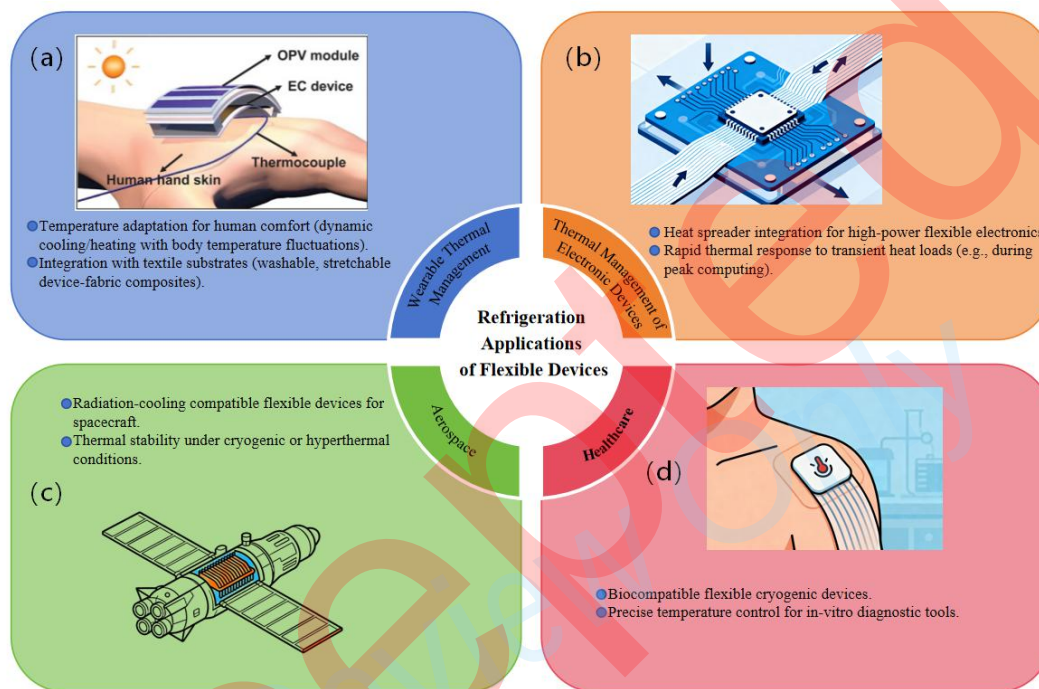


图 13 柔性器件制冷应用及其关键研究方向.

Figure 13 Flexible-device cooling applications and key research directions.

6 面临的挑战和未来研究方向

本章将首先从“微观机制→性能表征→器件集成”的递进层面, 剖析柔性复合电介质在材料科学、工程化产业化中面临的核心挑战; 继而从“前沿探索→体系融合→应用突破”三个层次, 提出具有发展潜力的未来研究方向, 并给出我们对各方向研究价值和优先级的判断.

6.1 材料科学挑战

柔性复合电介质储能技术存在着诸多材料科学上的难题. 主要的难题就是多性能协同优化问题, 储能密度、机械柔韧性、温度稳定性等性能指标间存在着互相制约的关系. 储能密度越高, 材料的机械柔韧性就越低,

虽然可以通过自由体积和能带结构协同调控来缓解, 但是仍需要理论上的突破. 界面工程的准确控制是另一大难题. Fan 等^[126]指出纳米填料的分散状态、界面结合程度等需要更加精细的制备技术进行控制. 长期稳定性同样重要, 即便加入了抗氧化剂, 长时间高温工作材料的性能也会发生不可逆的衰减. Maraveas 等 (2024)^[127]认为复杂的工作环境使材料老化速度加快, 在高电场、高温、强辐射环境下材料分子结构会发生不可逆变化.

综合来看, 上述挑战可归结为: 如何在“有机-无机复合”的框架下, 从分子尺度到宏观器件的多层级中, 同时实现高极化响应与高电场耐受能力, 并抑制伴随而来的不可逆损耗. 这正是本综述所关注的“高

介电常数-高击穿强度”难以兼得矛盾在材料层面的集中体现。

6.2 工程化与产业化挑战

制备工艺的规模化转化是工程化面临的主要难题。Xiao 等^[128]提出了一种基于伽马射线照射并应用于聚丙烯 (PP) 薄膜的改性方法,以增强高压直流 (HVdc) 电容器的介电性能,但是伽马射线辐射设备成本高、安全要求高,不适合工业化推广。Wu 等 (2022)^[129]提出的可扩展自组装界面工程技术为解决新问题提供了新思路,但是还需要大量的工程化工作来实现设备投资、工艺稳定性。

电卡制冷的产业化面临着严峻的成本控制和标准化建设挑战,高性能材料的制备往往需要精确的成分控制、特殊的烧结工艺和复杂的后处理过程,导致生产成本较高^[130]。相比于传统制冷技术的成熟产业链,电卡技术的成本竞争力仍然不足,降低成本需要从材料选择、工艺优化和规模化生产等多个层面系统性地推进。电卡技术的产业化还需要建立完善的标准化体系,目前缺乏统一的性能测试标准、安全规范和质量控制体系,这阻碍了技术的推广和应用和产业发展,建立标准化体系需要学术界、工业界和标准化组织的共同努力。归根结底,工程化的真正瓶颈在于缺乏“器件级”的性能评价体系:实验室中的材料端指标 (如 ΔT 、 U_c) 无法直接外推为制冷器件的系统能效比 (COP) 或储能循环的寿命。这一认知鸿沟,是未来研究必须正视并跨越的关键一步。

6.3 未来发展方向

未来柔性复合电介质的发展将朝着材料体系多样化、设计策略智能化、应用领域广泛化的方向发展,新材料体系的探索是突破现有技术局限的关键途径

^{[131][132]}。国内学者杨世豪等人从电卡制冷器件研究、聚合物纳米复合材料和材料高熵优化方面展开分析与讨论,展望了电卡制冷技术在工质和系统领域的未来研究方向^[132]。高熵材料、金属有机框架材料、二维材料等新兴材料体系为研究提供了广阔的探索空间,在这些新体系中,我们认为高熵陶瓷/聚合物更具革新潜力,其设计理念从根本上区别于传统的“基体-填料”复合思路,通过引入高的构型熵来调控体系的相稳定性和局域极化结构,有望从本征层面同时优化介电常数、击穿强度和温度稳定性,为解决“高介电-高击穿”的矛盾提供全新的化学设计空间。Yang 等人提出的高熵设计策略通过元素多样性和构型复杂性为介电材料性能调控提供了新的设计理念^[133]。此外,人工智能同材料科学的深度整合是重要发展走向。如图 14, Gumani 等^[134]的 AI 辅助高温电介质发现方法具有很大潜力,但是目前的 AI 方法主要依靠已有的实验数据,对全新的材料体系预测能力较差。Liang 等^[135]的机器学习驱动聚酰亚胺设计要大量高质量实验数据训练模型。尽管存在上述局限性,我们仍然认为,在上述的未来发展方向中, AI 辅助设计和主动学习为代表的驱动方法最具变革性。其解决的并非某一个具体技术问题,而是整个研究范式的升级: AI 能够将“高极化-高击穿-低损耗”从一个依赖直觉和经验的多目标试错问题,转化为一个可以全局寻优的数学问题,从而在人类经验难以企及的广袤设计空间中锁定最优解。这种范式跃升的价值,远大于任何单一材料体系的进步。人工智能和机器学习技术在材料研发中的应用前景广阔,通过建立大规模材料数据库和深度学习模型,可以加速新材料的发现和性能预测,高通量计算与机器学习的结合能够在庞大的材料空间中快速识别具有优异性能的候选材料^[136]。

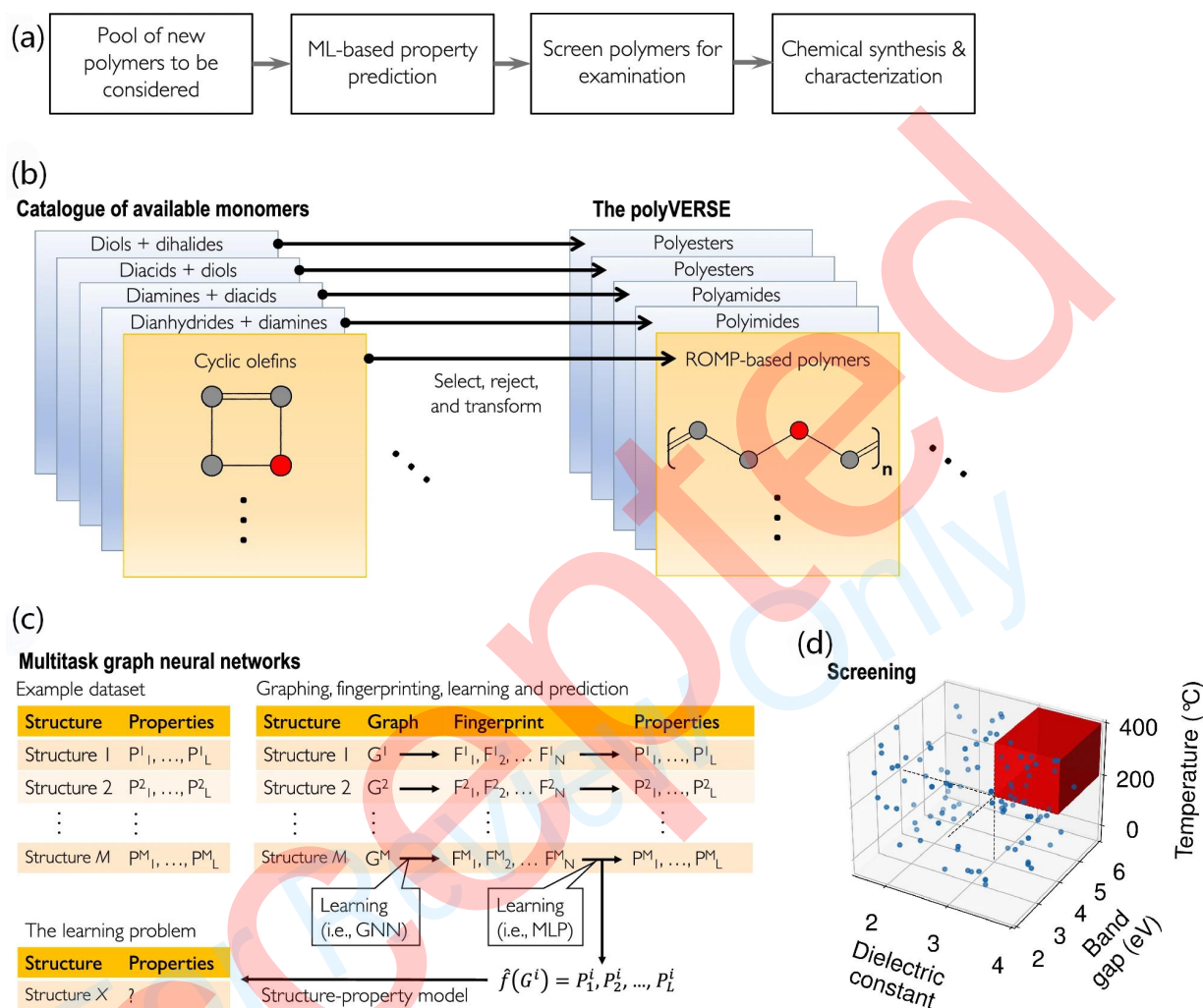


图 14 人工智能辅助聚合物储能设计^[134]. (a) 四步设计方法. 首先, 生成一组化学结构; 然后, 预测每个的属性; 接下来, 利用预测性质筛选出最佳候选者; 最后, 综合并表征选定的候选者 (b) 化学结构的生成分为三个步骤. 首先, 整理一个可用单体数据库; 然后, 选择一个反应, 利用该反应选择/排斥每个单体; 最后, 选定的单体从单体经过化学转化为聚合物重复单元. (c) 通过多任务图神经网络进行结构性性质模型训练 (d) 材料筛选依托一系列针对性遴选的关键参数实现: 高玻璃化转变温度、带隙及介电常数.

Figure 14 AI-assisted design of polymer dielectrics for energy storage^[134]. (a) Four-step design workflow: (i) generation of a library of chemical structures, (ii) property prediction for each candidate, (iii) down-selection of optimal candidates based on the predicted properties, and (iv) synthesis and experimental characterization of the selected materials. (b) Chemical-structure generation in three stages: (i) compilation of an accessible monomer database, (ii) selection of a reaction scheme to accept/reject monomers according to reaction rules, and (iii) chemical transformation of the selected monomers into polymer repeat units. (c) Structure-property model training using a multitask graph neural network. (d) Materials screening guided by targeted key descriptors/criteria, including high glass-transition temperature, wide bandgap, and appropriate dielectric permittivity.

电卡技术在极端环境中的应用将是未来的重要发展方向，深海、极地、太空等极端环境对热管理技术提出了特殊要求^[137]，传统制冷技术往往难以满足，电卡技术的固体特性和环境适应性使其在这些应用中具有独特优势，通过材料改性、结构优化和系统集成，电卡技术有望在极端环境应用中发挥重要作用。无论是极端环境应用还是“储能-制冷一体化”集成，未来研究的关键是完成从“材料端性能指标”到“器件端净效能”的评价转换。材料层面的高 ΔT 或高 U_e ，如果不能转化为器件在真实工况下可测量的净制冷功率或系统能效比，其应用价值将大打折扣。这

一认知转变，是推动该领域从基础研究走向工程实用的核心前提。

综上所述，我们认为在上述众多发展方向中，AI辅助设计和主动学习为代表的驱动数据方法最具潜力。其与传统实验/计算方法存在根本差异，它将研究从一个“观察-假设-验证”的过程，转变为“高通量生成-预测-闭环优化”的迭代加速过程。特别是在解决“高介电-高击穿”这一多目标优化难题上，AI能够突破人类直觉的局限，在巨大的化学空间中锁定最优解，这正是其颠覆性所在。

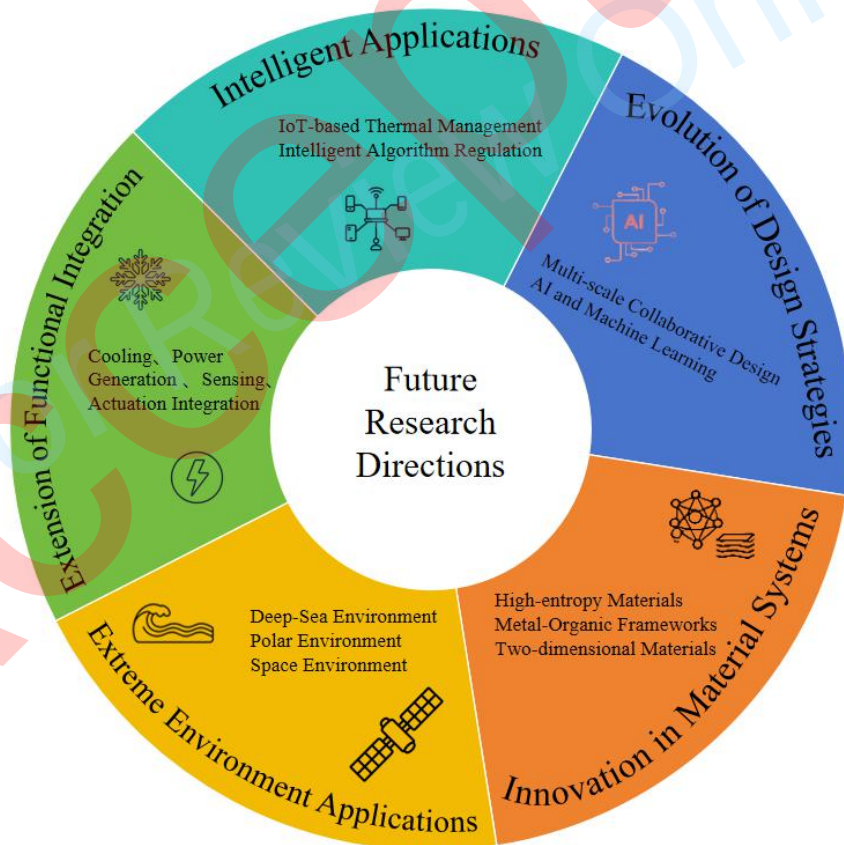


图 15 柔性复合电介质未来研究方向

Figure 15 Future research directions for flexible composite dielectrics.

7 总结

总体而言, 柔性复合电介质储能与电卡效应研究围绕“复合化-界面工程-层次结构”形成了较为清晰的技术主线: 以聚合物为基体并引入无机填料、核壳与多层/梯度结构, 可在一定程度上同时提升极化能力与电场承载能力, 从而改善能量密度、效率与击穿可靠性; 多种直接测量手段的引入与热力学/唯象理论、相场等模型的并行发展, 推动了对相变、畴结构及界面效应的机理性认识, 并为器件集成(可穿戴与微电子热管理等)提供了材料与方法学支撑。

但在解决“高介电常数-高击穿强度”难以兼得及“电卡效应表征与器件化过程中的热损耗与稳定性问题”这两大核心矛盾上, 仍面临根本性挑战。现有工作仍普遍面临三类关键限制: 其一, 不同测量路径与边界

条件带来的数据差异, 以及高场下介电损耗、漏电与焦耳热对“净制冷”与循环寿命的显著侵蚀; 其二, 微结构与界面状态难以稳定复现, 进而扩大了击穿与疲劳离散性; 其三, 模型预测对参数标定与多物理耦合(电-热-力)边界高度敏感, 材料端优异指标并不必然外推到器件端净效能。以机器学习、高通量筛选和主动学习为代表的驱动范式, 为打破这一瓶颈提供了强大工具, 它不再局限于解释已知现象, 而是能主动探索“高极化-高击穿”材料, 并对器件级的复杂损耗行为进行预测。面向未来, 研究可以以AI引导发现新材料、优化界面与多层结构来缓解极化-击穿矛盾, 同时借助主动学习闭环进行器件级协同设计, 精准管理热损耗, 提升循环稳定性。最终, 建立以“器件净热搬运能力”和“系统能效”为评价终点的跨尺度研发体系, 从而促进该领域由性能展示迈向可验证的工程化路径。

参考文献

- 1 Hou X, Bin C, Zheng S, et al. *Acta Materialia*, 2024, 277: 120152
- 2 Liao L, Shan D, Lei C, et al. *Acta Materialia*, 2024, 278: 120264
- 3 Sun X, Xu C, Lu Y, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 154248
- 4 Zhao M, Sun X, Ji P, et al. *Nano Energy*, 2024, 128: 109948
- 5 Meng Y, Tang S, Wang Z, et al. *Journal of Materiomics*, 2025, 11 (3) : 100903
- 6 Correia T, Zhang Q. New York: Springer, 2014: 34
- 7 Scott J. *Annual Review of Materials Research*, 2011, 41: 229–240
- 8 P K J K. *Zeitschrift fur Physik*, 1930, (66 (3/4))
- 9 Gao R Z, Wang J, Wang J S, et al. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69 (21) : 217801 (in Chinese) [高荣贞,王静,王俊升,等.物理学报,2020,69 (21) :177-186]
- 10 Fischer J, Molin C, Gebhardt S E, et al. *Journal of Applied Physics*, 2024, 135 (4)
- 11 Guo J, Yu H, Yuan M, et al. *Applied Physics Letters*, 2024, 125 (10)
- 12 Zhang Hang-Bo, Wu Hua-Ping, Zhou Ting, et al. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62 (24) : 247701
- 13 Chukka R, Vandrangi S, Shannigrahi S, et al. *EPL (Europhysics Letters)*, 2013, 103 (4) : 47011
- 14 Mischenko A, Zhang Q, Scott J, et al. *Science*, 2006, 311 (5765) : 1270–1271
- 15 Qian X, Han D, Zheng L, et al. *Nature*, 2021, 600 (7890) : 664–669
- 16 Huang Y, Zhang L, Ge P, et al. *Advanced Powder Materials*, 2024, 3 (5) :100225-100225
- 17 Zou X, Zhu Z, Fang W X. *Acta Physica Sinica*, 2024, 73 (10) : 100501 (in Chinese) [邹幸,朱哲,方文啸..物理学报,2024,73 (10) :37-45]
- 18 Xing K, Hao Y, Wang X-J, et al. *Nature Communications*, 2025, 16 (1)
- 19 Sun S, Fan K, Yang J, et al. *Materials Today*, 2024, 80: 758–823
- 20 Luo C, Karaki T, Wang Z, et al. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 11 (1) : 57–65

- 21 Li Z, Li D-X, Shen Z-Y, et al. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11 (2) : 283–294
- 22 Dong X, Li X, Chen H, et al. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11 (5) : 729–741
- 23 Luo J S, Lin W T, Chang C Y, et al. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82 (7) :3621-3623
- 24 Bayrak T, Ozgit-Akgun C, Goldenberg E. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 475: 76–84
- 25 Qian G, Zhu K, Li X, et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32 (9) : 12001–12016
- 26 Xiang Niu, Xiaodong Jian, Xianyi Chen, et al. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10 (3) : 482-492.
- 27 Jiang N, Sun H, Lin M, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2026, 41 (1) : 96 (in Chinese) [蒋妮玉,孙浩宸,林明梅,等.无机材料学报, 2026, 41 (01) : 96-104]
- 28 Park Y A, Sung K D, Jung J H, et al. *Journal of the Korean Physical Society*, 2015, 67 (3) : 551–555
- 29 Quan XJ, Li DC. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, (05) : 853-860 (in Chinese) [全学军, 李大成. 无机材料学报, 2001, (05) : 853-860]
- 30 Rice C E, Cuchiaro J D, Sun S, et al. *Integrated Ferroelectrics*, 2003, 59 (1) : 1465–1473
- 31 Jiang Z Y, Zheng X C, Zheng G P. *RSC Advances*, 2015, 5 (76) : 61946–61954
- 32 Pravin Varade, Adityanarayan H. Pandey, S. M. et al. *Applied Physics Letters*, 2020, 117 (21)
- 33 Ye Zhao, Jinhua Du, Junlin Yang et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14 (9) : 11626-11635
- 34 Zouhair Hanani, Soukaina Merselmiz, D. Mezzane et al. *RSC Advances*, 2020, 10 (51) : 30746-30755
- 35 Jie Wu, He Qi, Yonghao Yao et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023
- 36 Dai GZ, Lu B, Li DD, et al. *J. Chin. Ceram. Soc.* 2018 , 46(06): 801-806 (in Chinese) [代广周, 路标, 李丹丹, 等. 硅酸盐学报, 2018, 46 (06) : 801-806]
- 37 Xian - Xiong Huang, Tianfu Zhang, Rongzhen Gao et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (18) : 21331-21337
- 38 Hao X , Zhai J , Yao X . *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92 (5) : 1133-1135
- 39 Ao YH, Hu AL, Long H, et al. *Laser Technol*, 2003, (05): 453-456+459 (in Chinese) [敖育红, 胡少六, 龙华, 等. 激光技术, 2003, (05): 453-456+459]
- 40 Xin Chen, Siqi Li, Xiaodong Jian et al. *Applied Physics Letters*, 2021, 118 (12)
- 41 Scott J F. *Annual Review of Materials Research*, 2011, 41: 229–240
- 42 Greiner A, Molin C, Neubert H, et al. *Energy Technology*, 2018, 6 (8) : 1535-1542
- 43 Wang J, Yang T, Chen S, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 550: 561-563
- 44 Lu S G, Rožič B, Zhang Q M, et al. *Applied Physics Letters*, 2010, 97 (20) : 202901
- 45 Sanlialp M, Shvartsman V V, Acosta M, et al. *Applied Physics Letters*, 2015, 106 (6) : 062901
- 46 Liu LT. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences), 2019 (in Chinese) [刘宁涛. 上海: 中国科学院大学 (中国科学院上海硅酸盐研究所), 2019]
- 47 Guo D, Gao J, Yu Y-J, et al. *Applied Physics Letters*, 2014, 105 (3) : 031906
- 48 Crossley S, Usui T, Nair B, et al. *Applied Physics Letters*, 2016, 108 (3) : 032902
- 49 Feng JW, Cai Y, Shi JY, et al. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)* , 2022, 58 (06) : 925-943 (in Chinese) [冯嘉旺,蔡玉,施骏业, 等. 南京大学学报 (自然科学) , 2022, 58 (06) : 925-943]
- 50 Li Q, Du FH, Feng JW, et al. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2024, 45 (07) : 420-426 (in Chinese) [李强, 杜飞宏, 冯嘉旺, 等. 太阳能学报, 2024, 45 (07) : 420-426]
- 51 Shi J, Han D, Li Z, et al. *Joule*, 2019, 3 (5) : 1200-1225
- 52 Gong H, Ji Q, Cheng Y, et al. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10
- 53 Yang Z, Yue D, Yao Y, et al. *Polymers*, 2022, 14 (6) : 1160
- 54 Li Q, Han K, Gadinski M R, et al. *Advanced Materials*, 2014, 26 (36) : 6244–6249
- 55 Li Q, Zhang G, Liu F, et al. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8 (3) : 922–931
- 56 Li Q, Chen L, Gadinski M R, et al. *Nature*, 2015, 523 (7562) : 576–579
- 57 Palneedi H, Peddigari M, Hwang G, et al. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28 (42)
- 58 Zhu L, Wang Q. *Macromolecules*, 2012, 45 (7) : 2937-2954

- 59 Yang L, Li X, Allahyarov E, et al. *Polymer*, 2013, 54 (7) : 1709–1728
- 60 Wu M, Xiao YN, Li HQ, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, 37(4): 376 (in Chinese) [吴明, 肖娅男, 李华强, 等. *无机材料学报*, 2022, 37 (4): 11]
- 61 Pan Y, Zhang Z, Jiang Y, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 969: 172373
- 62 Zhang TD, Yang LY, Zhang CH, ET AL. *Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering*, 2021, 41 (5) : 1526-1539 (in Chinese) [张天栋, 杨连印, 张昌海, 等. *中国电机工程学报*, 2021, 41 (5) : 1526-1539]
- 63 Zhang HL, Zhang MH, Lu HW, et al. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48 (12) :144-150 (in Chinese) [张慧龙, 张木华, 卢红伟, 等. *工程塑料应用*, 2020, 48 (12) : 144-150]
- 64 Sun Q, Mao P, Zhang L, et al. *Ceramics International*, 2020, 46 (8) : 9990–9996
- 65 Gu J, Sun Q, Chen X, et al. *Crystals*, 2019, 9 (11) : 575
- 66 Zhang Y J, Ma Y L, Lin Y, et al. *Journal of Materials Chemistry c*, 2023, 11 (39) : 1342913437
- 67 Jiang J Y, Shen Z H, Qian J f, et al. *Nano Energy*, 2019, 62:220-229
- 68 Yang X, Zhu X M, Ji L D, et al. *Composites Part A: Applied science and Manufacturing*, 2020, 139:106111
- 69 Xie B, Cai JX, Wang TT, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, 38 (2) : 137 (in Chinese) [谢兵, 蔡金峡, 王铜铜, 等. *无机材料学报*, 2023, 38 (2) : 137-147]
- 70 Yu BQ, Xia B, Yang XY, et al. *Acta Physica Sinica*, 2023, 72 (6) : 068402 (in Chinese) [俞葆青, 夏兵, 杨晓砚, 等. *物理学报*, 2023, 72 (6) : 068402]
- 71 Liu Z, Wang Z, Yi Z, et al. *Ceramics International*, 2024, 50 (23) : 51661–51670
- 72 Xin Chen, Siqi Li, Xiaodong Jian et al. *Applied Physics Letters*, 2021, 118 (12)
- 73 Rongzhen Gao, Jing Wang, Junsheng Wang et al. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69 (21) : 217801-217801
- 74 Biao Lu, Xiaodong Jian, Xiongwei Lin et al. *Crystals*, 2020, 10 (6) : 451-451
- 75 Junjie Li, Jianting Li, Hong - Hui Wu et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (40) : 45005-45014
- 76 Jingtong Zhang, Xu Hou, Yajun Zhang et al. *Materials Reports Energy*, 2021, 1 (3) : 100050-100050
- 77 Rongzhen Gao, Xiaoming Shi, Jing Wang et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105 (6) : 3689-3714
- 78 Katja Klinar, Jia Yan Law, V. Franco et al. *Advanced Energy Materials*, 2024
- 79 Reza Taheri - Ledari, Fatemeh Ganjali, Simindokht Zarei-Shokat et al. *Energy & Fuels*, 2022, 36 (18) : 10702-10720
- 80 Drew Lilley, Ravi Prasher et al. *Science*, 2022, 378 (6626) : 1344-1348
- 81 Peter John Tipping, Helen F. Gleeson et al. *Crystals*, 2022, 12 (6) : 809-809
- 82 ZHAO G, XU T, FU X, et al. *Composites Science and Technology*, 2024, 248: 110455
- 83 Deng W, Yu W, Cui W, et al. *High Performance Polymers*, 2018, 31 (7) : 778-784
- 84 Liang J Q, Sun W, Zhang H D, et al. *Key Engineering Materials*, 2020, 842 (5) : 90-97
- 85 Shalu S, Dasgupta K, Roy S, et al. *Polymer Composites*, 2021, 42 (3) : 1420-1428
- 86 Akhil PS, Golla BR, James AR. *Materials Letters*, 2019, 241 (7) : 128-131
- 87 Yu G, Yu B. *Materials*, 2020, 13 (12) : 2791
- 88 Yang H, Li Y, Li Q, et al. *Ceramics International*, 2020, 46 (10) : 17122-17129
- 89 Rajesh S, Nisa VS, Murali KP, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 477 (1-2) : 677-682
- 90 Lin WR, Zhe DM, Yu F, et al. *Plastics*, 2016, 45(4):64-68 (in Chinese) [林蔚然, 者东梅, 俞峰. *塑料*, 2016, 45 (4) :64-68]
- 91 B. Nie, J. Lim, T. Liu, I. Kovalenko, K. Guo, J. Liang, J. Zhu, H. Sun. *Battery Energy*, 2023. 2 (6)
- 92 Z. Jiang, Z. Zhang, S. Prokhorenko, Y. Nahas, S. Prosandeev, L. Bellaiche. *Physical Review B*, 2023. 107, 214105
- 93 Jing, L.; Li, W.; Gao, C.; Li, M.; Fei, W. *Chem. Eng. J.* 2022, 450, 138143
- 94 Sun Q, Mao P, Zhang L, et al. *Ceramics International*, 2020, 46 (8) : 9990-9996
- 95 Ma, J.; Zhang, Y.; Miao, L.; Zhang, L.; Zhang, S.; Jiang, X. *Compos. Part. B: Eng.* 2022, 243, 110134
- 96 Wang Y, Cui J, Yuan Q, et al. *Advanced Materials*, 2015, 27(42): 6658
- 97 Liang X, Yu X, Lv L, et al. *Nano Energy*, 2020, 68: 104351
- 98 Guo R, Luo H, Yan M Y, Zhou X F, Zhou C K, Zhang D. *Nano Energy*, 2021, 79 105412

- 99 Xu Z, Weng L, Guan L, et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32: 28129-28143
- 100 Zhang, F.; Wang, G.; Lin, N.; et al. *Compos. Sci. Technol.* 2024, 251, 110547
- 101 W.J. Liu, H.B. Zhang, Q.Q. Song, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135497
- 102 H.B. Li, W.H. Ma, Y. Zhang, et al. *Journal of Energy Storage*, 2024, 82: 110541
- 103 Zhang W H, Sun X M, Lin Z Y, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11 (10) : 5279-5287
- 104 Jian, G.; Jiao, Y.; Feng, L.; et al. *NPG. Asia. Mater.*2022, 14, 356
- 105 Meng, G.; She, J.; Wang, C.; Wang, W.; Pan, C.; Cheng, Y. *Front. Chem.*2022,10, 910305
- 106 Yu, X.; Yang, R.; Zhang, W.; et al. *Chem. Eng. J.*2024,496, 154056
- 107 WANG S B, ZHAO P F, JIAN X D, et al. *Scripta Materialia*, 2022, 210: 114426
- 108 Hanani Z, Merselmiz S, Mezzane D, et al. *RSC Advances*, 2020, 10 (51) : 30746-30755
- 109 MAO P, WANG J, ZHANG L, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(23): 13143-13153
- 110 Li X, Li J, Li Y, et al. *Nature Communications*, 2025, 16 (1)
- 111 LU B, JIAN X, LIN X, et al. *Crystals*, 2020, 10 (6) : 451
- 112 LI J, WU H, LI J, et al. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (33)
- 113 Xiang Niu, Xiaodong Jian, Xianyi Chen et al. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10 (3) : 482-492
- 114 Le Goupil F, Kallitsis K, Tence-Girault S, et al. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6 (24) : 12172-12179
- 115 ZOU K, SHAO C, BAI P, et al. *Nano Letters*, 2022, 22 (16) : 6560-6566
- 116 WANG F, WANG Z Y, LUO Y R, et al. *Nature Communications*, 2025, 16 (1)
- 117 Changhong Yang, Ya-jie Han, Chao Feng et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (5) : 6082-6089
- 118 Ziyuan Wang, Yiwen Bo, Peijia Bai et al. *Science*, 2023, 382 (6676) : 1291-1296.
- 119 Guangfa Wang, Peijia Bai, Shaoheng Yuan et al. *PubMed*, 2025
- 120 Ming - Ding Li, Xiao - Quan Shen, Xin Chen et al. *Nature Communications*, 2022, 13 (1)
- 121 Chengwen Bin, Xu Hou, Zeqing Yu et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16 (2) : 2231-2239
- 122 Dong Hyun Seo, Hyung Rae Kim, Joo Ho Yun et al. *Advanced Functional Materials*, 2025
- 123 ALAM Md M, CRISPIN X. *Nano Research Energy*, 2023, 2: e9120076
- 124 SHEN B zhong, LI Y, HAO X. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(37): 34117-34127.
- 125 Kailun Zou, Peijia Bai, Kanghua Li et al. *Nature Communications*, 2024, 15 (1)
- 126 Fan K, Li X, Liu X, et al. *Advanced Materials*, 2025, 37 (20) : e2417181
- 127 Maraveas C,Kyrtopoulos IV,Arvanitis KG,et al. *Polymers (Basel)* , 2024 ,16 (5) : 689
- 128 Xiao M, Song Y, Liu H, et al. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2024, 31 (2) : 625-632
- 129 Wu C, LaChance A M, Baferani M A, et al. *IScience*, 2022, 25 (7) : 104601
- 130 Xavier Moya, N. D. Mathur et al. *Science*, 2020, 370 (6518) : 797-803
- 131 Chuanbao Liu, Yang Bai, Yuxuan Hou et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025
- 132 Yang SH, Qian XS. *Journal of Refrigeration*, 2024, 45(6) (in Chinese) [杨世豪, 钱小石. 制冷学报, 2024, 45 (6)]
- 133 Bingbing Yang, Yiqian Liu, Shun Lan et al. *Journal of Applied Physics*, 2023, 133 (11)
- 134 GURNANI R, SHUKLA S, KAMAL D,et al. *Nature Communications*, 2024, 15 (1).
- 135 Liang B,Huow,WuX,et al. *ACS Omega*,2025,10 (40) :47688-47700
- 136 Katja Klinar, Jia Yan Law, V. Franco et al. *Advanced Energy Materials*, 2024
- 137 Dong Hyun Seo, Hyung Rae Kim, Joo Ho Yun et al. *Advanced Functional Materials*, 2025

Research Progress on Flexible Composite Dielectric Energy Storage and Electrocaloric Effects

Linsen Chen¹, Zhirui Xu², Liang Zhao³, Hailong Hu^{4*}, Fan Zhang^{3*}

¹ School of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Hunan 410083, China

² School of Powder Metallurgy, Central South University, Hunan 410083, China

³ School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Hunan 410083, China

⁴ Research Institute of Aerospace Technology, Central South University, Hunan 410083, China

*Corresponding author (E-mail: hailonghu@csu.edu.cn; fan.zhang@csu.edu.cn)

Abstract: This work focuses on flexible composite dielectric energy storage and the electrocaloric effect (ECE), and reviews recent research progress in this field. In view of the high energy consumption and greenhouse-gas emissions associated with conventional vapor-compression refrigeration, electrocaloric cooling has attracted increasing attention due to its high efficiency, low noise, and environmental friendliness. Although dielectric capacitors offer high power density and rapid charge-discharge capability, showing great potential for pulsed-power applications, they remain constrained by the well-known trade-off between achieving a high dielectric permittivity and a high breakdown strength. Therefore, organic-inorganic composites and rational structural design have become key directions in current research. This review summarizes typical fabrication routes, including solid-state reactions and sol-gel processes, and introduces multiple approaches for ECE characterization based on Maxwell relations, thermocouple measurements, and related techniques. In addition, energy-storage models derived from D-E hysteresis loops, a series of simulation frameworks, and machine-learning-enabled high-throughput screening strategies are outlined. Particular emphasis is placed on recent advances in flexible composite dielectrics, especially PVDF-based composite dielectrics. Potential applications are discussed, including wearable thermal regulation, chip thermal management, aerospace scenarios, integrated solid-state cooling and energy storage, and energy harvesting and conversion. Key challenges are further analyzed, such as interfacial engineering, aging stability, scalability, and standardization. Finally, prospects are provided for emerging trends including high-entropy materials and AI-assisted materials design, which are expected to offer comprehensive guidance for future studies.

Keywords: flexible composite dielectrics, energy storage, electrocaloric effect, AI

