

中图分类号: TQ174  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2023) 02-0142-10  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2023.02.004



# 烟草加热器具供能元器件的创新思考及展望

王坤<sup>1</sup>, 丁宁<sup>1</sup>, 王明霞<sup>3</sup>, 欧阳俊<sup>2</sup>, 赵衡<sup>1</sup>, 米强<sup>1</sup>, 宋时浩<sup>3</sup>, 赵喆<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 山东中烟工业有限责任公司 济南卷烟厂, 济南 250104

<sup>2</sup> 齐鲁工业大学(山东省科学院) 化学与化工学院, 济南 250353

<sup>3</sup> 青岛颐中科技有限公司, 山东 青岛 266011

**摘要:** 供能元器件作为烟草加热器具的核心部件, 决定了烟草加热器具的续航时间、充放电速度、预热等待时间以及使用寿命等关键参数。本文综述了电加热型烟草制品加热器具的供能元器件发展现状, 分析了2种供能元器件存在的不足与潜在的研究方向。结果显示, 锂离子电池作为电加热型卷烟加热器具中普遍使用的供能元器件, 具有体积能量密度高且电流放电量大特点, 但是存在充放电速度慢、循环稳定性差、成本高以及存在安全隐患等劣势; 介电电容器是一种电加热型卷烟加热器具的潜在供能元器件, 具有充放电速度快、循环稳定性好、可靠性高、价格低廉以及安全性能好等特点, 但是其体积能量密度亟待提高。供能元器件是烟草加热器具中的关键单元, 重视供能元器件的开发和研究、提高供能元器件的工作性能, 对促进我国新型烟草的高质量发展以及提升消费者体验具有重要意义。

**关键词:** 电加热型卷烟; 供能元器件; 锂离子电池; 介电电容器

## Innovative Thinking and Prospects of Energy Supply Components in Tobacco Heating Appliances

WANG Kun<sup>1</sup>, DING Ning<sup>1</sup>, WANG Ming-Xia<sup>3</sup>, OU Yang-Jun<sup>2</sup>, ZHAO Heng<sup>1</sup>,  
MI Qiang<sup>1</sup>, SONG Shi-Hao<sup>3</sup>, ZHAO Zhe<sup>1</sup>

<sup>1</sup> China Tobacco Shandong Industrial Co., Ltd., Jinan 250104, China

<sup>2</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China

<sup>3</sup> Qingdao Etsong Technology Co., Ltd., Qingdao 266011, China

收稿日期: 2022-07-26

收到修改稿日期: 2022-11-28

基金项目: 济南市“新高校20条”项目“钙钛矿介电储能材料及其集成技术的研发”(No.2021GXRC055)。

第一作者: 王坤(1993-), 男, 山东济南人, 博士研究生。Email: kunwang@mail.sdu.edu.cn。

通讯作者: 赵喆(1991-), 女, 河南郑州人, 博士研究生。Email: ZhaoZhe\_sdzy@163.com。

**Abstract:** As the core component of the tobacco heating appliance, the energy supply components determine its key parameters, such as the components life, charge-discharge speed, preheating waiting time and service life. This paper summarizes the development status of energy supply components of heating appliances in electric heating tobacco products, and analyzes two kinds of energy supply components shortcomings and potential research direction. The results show that lithium-ion battery, as an energy supply component commonly used in electric heating cigarette heating appliances, possess the characteristics of high bulk energy density and large discharge current. However, it also has some disadvantages, such as low charge-discharge speed, poor cycle stability, high cost as well as potential safety hazards. As a potential energy supply component of heating appliance in electric heating cigarette, dielectric capacitor possess the performance of fast charge-discharge speed, excellent cycling stability, high reliability, cheap price and good safety, but its bulk energy density needs to be quickly improved. Energy supply components are the key units in tobacco heating appliances. Paying attention to the development and research of energy supply components is very significant to promote the new tobacco products in China high-quality development and improve the consumer experience.

**Keywords:** Electric heating tobacco products; Energy supply components; Lithium-ion battery; Dielectric capacitor

传统烟草制品距今已有几百年历史, 主要指燃吸式烟草制品, 燃烧温度为 900 °C 左右; 烟丝在燃烧时发生化学反应, 释放各种化学物质<sup>[1,2]</sup>。近年来, 随着世界各国不断加强控烟力度, 烟民数量逐渐下降, 消费者的需求越来越多样化, 烟草行业逐渐进入到了寻求变革与突破的新时代。因此, 新型烟草制品应运而生<sup>[3,4]</sup>。有别于传统烟草制品, 新型烟草制品具有以下基本特征<sup>[1-3]</sup>:

(1) 吸食过程在于加热烟草而非燃烧烟草, 基本不会产生焦油等有害成分, 降低了对吸烟者的危害;

(2) 能够满足烟民摄入一定尼古丁的生理需求;

(3) 吸食过程不产生二手烟气, 减少了对他人身体健康和环境的危害。这些特质为行业降焦减害提供了一种新思路。

新型烟草制品可以分为加热不燃烧烟草制品、电子烟和无烟气烟草制品三大类<sup>[1,2]</sup>。加热不燃烧烟草制品和电子烟均属于雾化型新型烟草制品, 是目前主要的产品<sup>[5]</sup>。就口感及形态而言, 加热不燃烧烟草制品更接近传统卷烟, 对传统卷烟的还原度较高; 从本质上讲, 其仍为烟草制品。根据欧睿国际数据统计, 2011 年新型烟草的用户约 700 万人, 2017 年增长到 3900 万人, 预计 2022 年将达到 6400 万人, 占全球烟草使用人数的 10%。总体来看, 新型烟草市场规模迅速扩大, 加热不燃烧烟草制品逐渐成为主流<sup>[4]</sup>, 是行业最具发展潜力的热点。

加热不燃烧卷烟(Heat Not Burn (HNB) Tobacco Cigarettes)按照加热方式可分为电加热型卷烟(如电阻加热、红外加热、电磁加热等)、燃料加热型卷烟(如固态、液态、气态燃料等)以及理化反应加热型卷烟(如化学反应、物理结晶等)三种<sup>[6,7]</sup>。其中, 电加热型卷烟具有能量输出可控, 抽吸口感较佳的优势, 相关产品的研发最为广泛<sup>[4]</sup>。燃料加热型卷烟的技术要求较高, 同时存在口感差, 点燃困难, 操作繁琐等相关技术问题, 致使该类产品在商业上未能取得成功<sup>[4,7]</sup>。目前, 理化反应加热型

烟草制品已有少量专利, 但尚无产品问世<sup>[7]</sup>。因此, 本文主要选取电加热型卷烟进一步讨论。

电加热型卷烟主要包含烟支和加热装置(烟具)两部分。其工作原理是利用加热装置供能元器件中存储的电能转化成热能, 通过热传导的方式将经过处理的烟丝加热到一定温度, 加热到足以散发出烟气的程度, 供消费者吸食, 但不点燃烟丝<sup>[8]</sup>。供能元器件是加热器具中的核心部件, 其体积约占加热器具的一半左右, 它的性能决定了加热器具的充放电速度、续航时间、预热等待时间以及使用寿命等关键参数。因此, 重视供能元器件的开发和研究, 对提升消费者抽吸体验以及对我国新型烟草制品的发展具有重要意义<sup>[9]</sup>。本文就电池和介电电容器这两类能量供应/存储元器件的特点, 以期对电加热型卷烟供能元器件的开发和研究拓展思路。

## 1 锂离子电池

目前在售基于电加热方式的加热器具中供能元器件均为可充电型锂离子电池, 主要有菲莫国际的 IQOS 系列、英美烟草的 GLO 系列、日本烟草的 Ploom X 系列以及国内四川中烟的功夫系列、云南中烟的 MC 系列和广东中烟的 MU 系列等。其工作原理为, 充电时, 电池的正极发生氧化反应, 负极发生还原反应, 将电能转化为化学能储存在电池内部。放电时, 电池的正极发生还原反应, 负极发生氧化反应, 将化学能转化为电能, 为外电路提供能量。

尽管锂离子电池已经成功应用在加热器具中, 但其仍存在诸多急需解决的问题<sup>[9]</sup>。

(1) 锂离子电池电极材料的电导率偏低, 内部离子电子传输速度慢, 电池倍率性能(功率密度)差, 影响加热器具充电速度以及放电功率, 致使其充电速度慢, 预热等待时间长。

(2) 在有限空间体积内, 锂离子电池的能量密度低, 容量偏低, 导致加热器具的续航能力不足。

(3) 大电流充放电情况下, 电池内部升温速度快, 且受电极材料结构稳定性、电解液稳定性等限制, 高温高电压下, 电极材料结构易坍塌, 电解液易分解, 导致电池容量衰减快, 甚至引发安全问题。

针对以上问题, 各锂电池以及从事加热器具研发生产企业, 将锂离子电池的发展方向聚焦在高能量密度、高功率密度以及高安全性能上, 主要从基础材料开发、电芯设计、电路控制等层面来开发更高性能的加热器具电池。

### 1.1 高能量密度

通过对正极材料改性来提高锂离子电池的能量密度是一种行之有效的办法。He 等人<sup>[10]</sup>制备了还原氧化石墨烯包覆的  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  高质量正极材料, 由于还原氧化石墨烯的存在导致电极的电化学阻抗大大降低, 因此电池的能量密度、容量、循环性能和倍率性能均得到提高。Xiao 等人<sup>[11]</sup>报道了通过固相反应方法制备亚微米级的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  正极材料。XRD 分析表明制备过程中的压制步骤使氧离子的无序性减少, 锂离子的扩散能力增加。因此, 增加了电池的放电容量, 并保持优异的循环性能。周海涛等人<sup>[12]</sup>通过制备各向同性的聚苯硫醚固态电解质, 高负载电池极片和组装准固态锂离子电池, 实现了高体积能量密度的锂离子电池。朱燕飞等人<sup>[13]</sup>报道了一种电子烟锂离子电池的制备方法, 其正极含有高压低倍率钴酸锂、聚偏氟乙烯、导电石墨管和碳纳米管, 负极含有人造石墨、羧甲基纤维素钠、导电石墨管和丁苯橡胶, 并且含有高压高倍率电解液, 使锂离子电池

实现了高能量密度。杨建民等人<sup>[14]</sup>采用电子烟的烟管作为电池外壳，取消电池外壳，增加了电芯体积，可有效提高电池容量。

### 1.2 高功率密度

Zhang 等人<sup>[15]</sup>报道了 Ti-Mg-Al 共掺杂钴酸锂可以显著提升锂离子电池在高压下的倍率(功率)性能及循环性能，同时提高其在高电压下的稳定性。Jayasree 等人<sup>[16]</sup>报道了一种超薄的 TiO<sub>2</sub> 涂层包覆的 LiCoO<sub>2</sub> 电极，在 1 C 和 60 C 放电速率下的比容量分别约为 132 mAh/g 和近 98 mAh/g，而没有 TiO<sub>2</sub> 涂层包覆的 LiCoO<sub>2</sub>，在 1 C 和 60 C 放电速率下的比容量分别约为 120 mAh/g 和 16 mAh/g，TiO<sub>2</sub> 包覆有效提高了锂电池的放电速率。程仁飞等人<sup>[17]</sup>将碳包覆的 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 与粘结剂聚丙烯酸锂、导电剂及单壁碳纳米管水性添加剂按照一定比例在水溶剂中制成均匀的浆料，涂覆于集流体并在真空烘箱中干燥，裁片、组装成电池。该电池的倍率性能和循环稳定性均得到提高。汪正兵等人<sup>[18]</sup>设计了一种新的电池结构，将电极组件和非水电解液密封在外壳中来提高锂离子电池的倍率性能。韩国烟草人参公社<sup>[19]</sup>公开了一种具备第一电池和第二电池供电的气溶胶生成装置，第一电池为锂离子电容器，可实现大功率放电，可缩短预热等待时间。第二电池为锂离子电池，可在吸烟模式下保持加热器温度。

### 1.3 高安全性能

锂离子电池发生安全事故的主要原因是热失控，为了防止发生热失控，改变电解液组分，引入阻燃添加剂等能够有效缓解并抑制热效应，降低安全事故<sup>[20,21]</sup>。Ping 等人<sup>[22]</sup>研究发现亚硫酸二甲酯和亚硫酸二乙酯可以增加 $\gamma$ -丁内酯基电解液的离子导电性，并在阳极表面形成有效的 SEI 膜，同时发现含有亚硫酸二甲酯电解液的热稳定性也得到了改善。Xia 等人<sup>[23]</sup>合成了一种高效阻燃剂 N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，可燃性试验表明，只要添加 5 wt% 的 N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 就能使电解液完全不可燃。充放电结果表明，N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 添加剂在石墨阳极和 LiCoO<sub>2</sub> 阴极上具有良好的电化学相容性。王海等人<sup>[24]</sup>通过提高电解液的接触角，提高聚烯烃多孔隔膜基材的孔隙率，进而使得锂离子电池的电解液达到对隔膜非常好的浸润性，显著提高电池的安全性能和循环性能。曾显清等人<sup>[9]</sup>报道电路控制是影响加热器具锂离子电池充放电过程安全性能的重要因素，对锂离子电池进行过放过充保护、过电流保护以及短路等保护是十分有效的。

## 2 介电电容器

介电电容器作为能量供应/存储元器件是目前的科研热点<sup>[25-27]</sup>，但经过搜索数据库，未发现有相关文献和专利报道介电电容器应用于烟草加热器具中，下面将详细介绍一下介电电容器。如图 1 所示，介电电容器是通过外加电场引起电介质材料中电荷的分离以及重新排列产生电位移，然后通过电位移以静电场的形式来存储能量的无源器件。这种储能方式的建立没有化学反应参与，因此，介电电容器的功率密度大，充放电速度快。

介电电容器主要分为三大类：分别是线性电介质、铁电和反铁电电容器<sup>[28]</sup>。如图 2(a)所示，线性电介质的极化强度  $P$  与外加电场  $E$  成线性关系，其介电常数  $\epsilon_r$  不随外加电场的变化而发生改变。典型的线性电介质有  $ZrO_2$ ， $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  等，它们的介电常数较小，一般只有几到几十，但是其具有比较大的击穿电场<sup>[28,29]</sup>。

如图 2(b)所示，铁电电容器的极化强度与外加电场成非线性关系，其介电常数  $\epsilon_r$  随外加电场的增大而降低。典型的铁电电介质有  $BaTiO_3$ ，

$BiFeO_3$  和  $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$  等，其介电常数  $\epsilon_r$  的数值较大，可以达到几百甚至是几千<sup>[30,31]</sup>，但是其本征剩余极化强度较大，并且极易在低电场下达到饱和，大的剩余极化会导致储能效率降低，在低电场下达到饱和会导致能量密度减小，这两方面的因素共同制约铁电电容器储能特性的发展。如图 2(c)所示，在反铁电电容器中，由于相反的极化排列在相邻的晶格上，导致在原始状态下其宏观极化为零。并且在高电场下会诱导其发生反铁电-铁电转变，具有双电滞回线的特征，典型的反铁电电介质有  $PbZrO_3$ ， $(Pb,La)ZrO_3$  和  $AgNbO_3$  等<sup>[32,33]</sup>。但是反铁电材料中一般含有对人体有害的  $Pb$  元素，限制了其进一步发展，因此开发无  $Pb$  反铁电电介质是科研人员关注的重点。

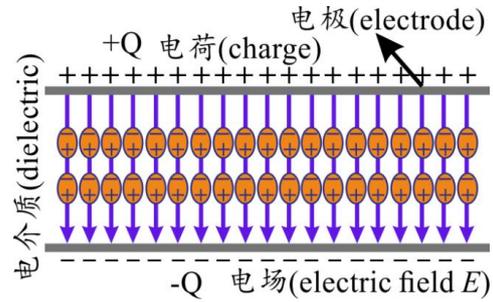


图 1 介电电容器工作原理示意图

Fig.1 Working principle schematic of dielectric capacitors

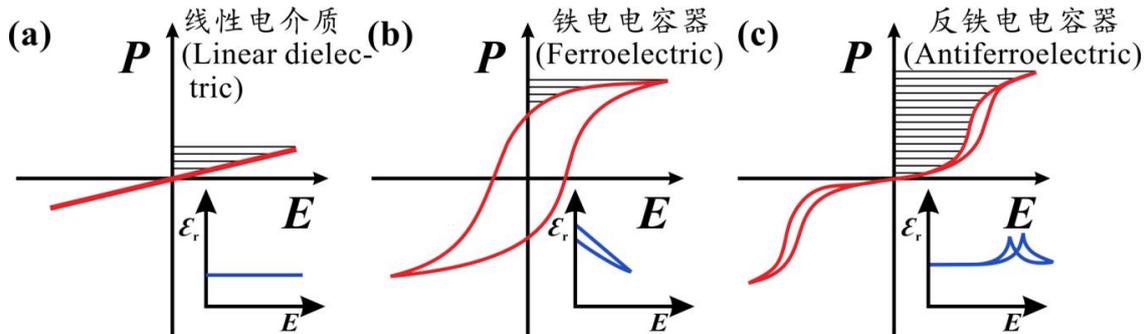


图 2 不同介电电容器能量密度示意图(a)线性电介质；(b)铁电和(c)反铁电电容器；插图为相应电介质材料介电常数随外加电场变化

Fig.2 Schematic illustration of  $W_{rec}$  (horizontal line area) calculated from the  $P$ - $E$  curves for (a) linear dielectric; (b) ferroelectric and (c) antiferroelectric capacitors; the inset shows the dielectric constant varies with the electric field for the corresponding dielectric materials

### 2.1 能量密度的计算

可回收能量密度  $W_{rec}$  的提高可以显著减小介电电容器在加热器具中的体积，若要使两个电容器的能量密度相等，则可回收能量密度大的电容器具有更小的体积，符合目前对供能元器件小型化、轻质化的要求。当前，与商用的双轴取向聚丙烯 BOPP 电容器相比，介电电容器的  $W_{rec}$  已经有大幅度提升，但是，其能量密度与电池相比仍有差距，因此提高其能量密度仍是接下来介电电容器研究的重点。下面详细介绍其能量密度的计算：

假设有两个平行的电极板，在电极板中间充入电介质，这样最简单的平行板电容器就形成了，在外电场的作用下，两个电极板之间将产生电势差 $\varphi$ ，在电极板的表面会产生电荷 $Q$ ，因此可以得到：

$$C = \frac{dQ}{d\varphi} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{t} \quad (1)$$

其中 $C$ 为电容， $\varepsilon_0$ 为真空介电常数，其数值 $\sim 8.854 \times 10^{-12}$  F/m， $S$ 为电极面积， $t$ 为电容器厚度。在外加电场下，介电储能电容器极化强度 $P$ 与电场 $E$ 之间有如下关系：

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E \quad (2)$$

其中， $\chi_e$ 为电极化率， $E$ 为外加电场。根据电位移 $D$ 的定义， $D$ 与极化强度 $P$ 和电场强度 $E$ 之间有如下关系：

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) E \quad (3)$$

其中 $D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E$ ，由上述公式可知，介电常数与电极化率之间存在 $\varepsilon_r = 1 + \chi_e$ 的关系。电容器单位体积的能量密度公式为：

$$W_c = \frac{U}{St} = \frac{\int_0^{Q_{\max}} V dQ}{St} = \int_0^{D_{\max}} E dD \quad (4)$$

其中 $U$ 是总能量密度， $V$ 是外加电压，介电电容器在任一电场 $E$ 下的能量密度均可由上式(1)、式(2)、式(3)、式(4)进行计算。

根据电位移 $D$ /极化强度 $P$ 随外加电场 $E$ 的响应(如图 2 所示)，介电储能电容器主要可分为线性电介质，铁电/弛豫铁电和反铁电电容器三类。由于线性电介质(如 $ZrO_2$ ，商用的 BOPP 等)的电位移与外加电场成线性关系，所以其能量密度计算可以简化为：

$$W = \int_0^{D_{\max}} E dD = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E^2 \quad (5)$$

线性电介质的介电常数较小，导致其能量密度一般不高；其中商用 BOPP 的介电常数 $\varepsilon_r$ 只有 2.2，能量密度只有 $5 \text{ J/cm}^3$ [28]。

铁电和反铁电容器的电位移 $D$ 与外加电场 $E$ 成非线性关系，其介电常数 $\varepsilon_r$ 随外加电场 $E$ 的变化而变化。对于铁电体和反铁电体来说，其电位移 $D = \varepsilon_0 E + P$ ， $P$ 为铁电体和反铁电体的极化强度，由于 $\varepsilon_0 E$ 数值较小，与铁电体和反铁电体的极化强度不在一个数量级上，因此对铁电体和反铁电体而言，其电位移 $D$ 约等于极化强度 $P$ ，经常使用 $P$ - $E$ 回线来计算铁电体和反铁电体的能量密度[34]。

通过对 $P$ - $E$ 回线积分可分别计算得到充电能量密度 $W_c$ ，可回收能量密度 $W_{\text{rec}}$ ，损失能量密度 $W_{\text{loss}}$ 和储能效率 $\eta$ ，计算公式分别如下：

$$W_c = \int_0^{D_{\max}} E dD = \int_0^{P_{\max}} E dP \quad (6)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} E dP \quad (7)$$

$$W_{\text{loss}} = W_c - W_{\text{rec}} \quad (8)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W_c} \times 100\% \quad (9)$$

其中  $P_{\text{max}}$  为在最大电场  $E_{\text{max}}$  下的最大极化强度,  $P_r$  为剩余极化强度(在零电场时的极化强度)。

## 2.2 介电电容器的性能

### 2.2.1 陶瓷薄膜电介质

在微电子系统和小型电源设备中, 具有最小封装面积的陶瓷薄膜电介质尤其令人感兴趣。Pan 等人<sup>[35]</sup>在 Nb:SrTiO<sub>3</sub> 基底上制备了一系列不同组分的(0.55-x)BiFeO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub>-0.45SrTiO<sub>3</sub>(BFBSTO) 铁电薄膜, 不同组分薄膜都具有高质量的外延特性, 并且在 x=0.3 和 0.4 的 BFBSTO 薄膜中存在菱方 Rhombohedral, 四方 Tetragonal 两相。当 x=0 时, 畴的尺寸为 5~10 nm, 当 x=0.3 时, 畴的尺寸减小至 2~5 nm, BaTiO<sub>3</sub> 的引入有效减小了纳米畴的尺寸。通过纳米畴结构的设计, 实现了大的  $P_{\text{max}}/P_r$ , 高的可回收能量密度  $W_{\text{rec}} \sim 112 \text{ J/cm}^3$  以及储能效率  $\eta \sim 80\%$ , 并且这一多相纳米畴结构显著提高薄膜的温度(到 150 °C 无明显变化)和循环( $10^8$  循环后无明显变化)稳定性。Cheng 等人<sup>[36]</sup>在 SrTiO<sub>3</sub> 基底上通过设计铁电薄膜纳米菱方 Rhombohedral/四方 Tetragonal 异相多畴结构, 在 300 nm 厚的 Ba(Zr<sub>0.2</sub>,Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜中实现了非常大的充电能量密度  $W_c \sim 166 \text{ J/cm}^3$ , 同时在 1800 nm 厚的 Ba(Zr<sub>0.2</sub>,Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜中实现了非常高的效率  $\eta \sim 96\%$ 。同时, 这些 Ba(Zr<sub>0.2</sub>,Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜在 -170 °C~200 °C 温度范围内展示出优异的稳定性。Wang 等人<sup>[37]</sup>结合缓冲层技术并降低制备温度至 150 °C 以下, 在硅 Si 基底上溅射沉积的 BSZT 薄膜内, 实现了纳米尺度极化微区(直径 2~3 nm)在宏观非晶态基体中的均匀分布, 这一满足尺寸和分散性要求的“超顺电态”被充分的结构分析和性能测试实验得以严格证明。获得的超顺电 BSZT 薄膜具有良好的介电和储能性能, 可回收能量密度  $W_{\text{rec}}$  高达  $102 \text{ J/cm}^3$ , 储能效率稳定在 90% 左右。其超顺电物态亦赋予该薄膜电容器优异的高场和高频率特性, 击穿电场高达 6 MV/cm, 威布尔模量  $\sim 29$ , 其介电常数在高达 15 GHz 的测试频率或 300 °C 的外界温度下基本保持不变。并且在经过  $2 \times 10^9$  次循环后, 其储能性能仍保持良好的稳定性。

### 2.2.2 陶瓷基电介质

与薄膜和聚合物电介质相比, 陶瓷的介电常数大, 但是其击穿电场要低得多, 致使其能量密度较低。Qi 等人<sup>[38]</sup>通过用 NaNbO<sub>3</sub> 取代 BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 固溶体来形成纳米畴结构的 BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> 块状陶瓷, 集成了高自发极化、大禁带宽度和异质纳米畴结构, 得到了巨大的可回收能量密度  $W_{\text{rec}} \sim 8.12 \text{ J/cm}^3$ , 储能效率  $\eta \sim 90\%$  以及优异的温度稳定性(-50 °C~250 °C)和超快的充放电速率( $t_{0.9} < 100 \text{ ns}$ ,  $t_{0.9}$  定义为电容器释放总能量密度 90% 时所用时间)。Xie 等人<sup>[39]</sup>通过在 NaNbO<sub>3</sub> 陶瓷中引入 (Bi<sub>0.5</sub>Li<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 组分改变其微观结构, 由此, 得到了非常高的可回收能量密度  $W_{\text{rec}} \sim 8.73 \text{ J/cm}^3$  和储能效率  $\eta \sim 80.1\%$ , 超快的放电速率  $< 85 \text{ ns}$  以及优异的温度稳定性(25 °C~200 °C)。

Zhao 等人<sup>[40]</sup>使用流延法来制备  $0.87\text{BaTiO}_3\text{-}0.13\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})_{1/3})\text{O}_3$  多层储能陶瓷电容器, 这一陶瓷电容器展示出了非常大的可回收能量密度  $W_{\text{rec}}\sim 10.12\text{ J/cm}^3$  和储能效率  $\eta\sim 89.4\%$ , 同时在  $-75\text{ }^\circ\text{C}\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$  宽的温度范围内展示出了良好的稳定性。

### 2.2.3 聚合物基电介质

介电电容器中经常使用以下几种不同的介电聚合物材料, 如聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物、双轴取向聚丙烯(BOPP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、聚酰亚胺(PI)等。近年来, 研究的重点一直是开发由介电陶瓷填料分散在聚合物基体中的导电有机掺杂剂组成的聚合物基复合材料<sup>[41-43]</sup>。具有高介电常数的陶瓷和具有高击穿电场的聚合物组合有望在复合材料中产生较大的能量密度。Luo 等人<sup>[41]</sup>制备了一种由氮化硼(BN)纳米片和钛酸钡组成的混合纳米颗粒, 然后把这一混合纳米颗粒填充到聚偏氟乙烯(PVDF)复合材料中, 得到了一个大的可回收能量密度  $W_{\text{rec}}\sim 17.6\text{ J/cm}^3$ , 其  $W_{\text{rec}}$  是纯 PVDF 可回收能量密度  $W_{\text{rec}}$  的 2.8 倍。Chu 等人<sup>[44]</sup>展示了在改性的聚偏氟乙烯聚合物中可以获得非常高的可回收能量密度  $W_{\text{rec}}\sim 17\text{ J/cm}^3$ 、快速的放电速率( $<1\text{ }\mu\text{s}$ )和低的损耗。这是通过将聚合物的非极性和极性分子结构变化与适当的介电常数相结合来实现的, 以避免在远低于击穿电场的电场下发生电位移饱和。

## 3 总结与展望

如图 3 是能量供应/存储元器件功率密度与能量密度的关系图<sup>[45]</sup>, 从图中可以看出, 电池具有最大的能量密度, 但是由于电极氧化还原反应的参与和电荷载流子移动缓慢的原因, 导致其功率密度较小, 充放电速率和预热等待时间缓慢, 影响消费者的抽吸体验。此外, 由于锂离子电池的价格相对昂贵, 限制了其进一步发展应用。

介电储能电容器具有最大的功率密度, 其充放电速率非常迅速, 可以在微秒级别完成整个过程, 可以大幅缩短电加热型卷烟的预热等待和充电时间, 提升烟民的消费体验。此外, 介电储能电容器要比锂离子电池的循环寿命长很多, 一般可到  $10^8$  次循环以上, 并且与锂离子电池相比, 其价格低廉、安全可靠, 不会发生漏液, 着火或者是爆炸等危险。但是, 其能量密度较低, 比电池低约 3-4 数量级(如图 3 所示), 续航能力差, 成为制约其实际应用的主要因素。

本作者展望可以将以上两种能量供应/存储元器件相互结合, 形成优势互补, 着力解决好电加热型卷烟中能量供应单元现存的问题, 平衡好加热器具中供能元器件的充放电速度、续航时间、预热等待时间以及使用寿命等关键参数, 提升消费者的抽吸体验, 不断发展好我国新型烟草制品。

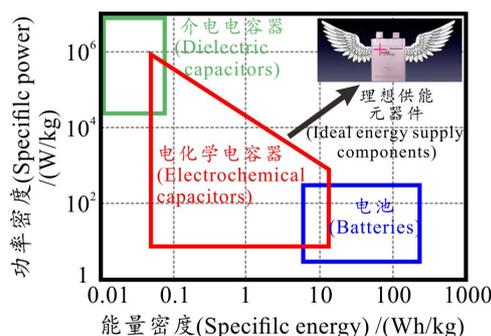


图3 不同能量供应/存储元器件的能量密度和功率密度关系图

Fig.3 Power density as a function of energy density for different energy supply/storage components.

## 参考文献

- [1] 窦玉青, 沈轶, 杨举田, 等. 新型烟草制品发展现状及展望[J]. 中国烟草科学, 2016, 37(05): 92-97.
- [2] 罗一鸣, 张献英. 新型烟草制品发展综述[J]. 广东化工, 2021, 48(13): 111-112+131.
- [3] 董高峰, 田永峰, 尚善斋, 等. 用于加热不燃烧(HnB)卷烟的再造烟叶生产工艺研究进展[J]. 中国烟草学报, 2020, 26(01): 109-117.
- [4] 时春鑫. 加热卷烟电阻式加热元件传热模型与实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学硕士学位论文, 2021.
- [5] 廖波. 我国新型烟草制品发展状况分析[J]. 现代营销, 2021, (07): 16-17.
- [6] 刘亚丽, 郑路, 洪群业, 等. 加热型无烟气烟草制品专利技术统计分析[J]. 烟草科技, 2013, (07): 16-19+42.
- [7] 艾小勇, 赵阔, 何景福, 等. 加热烟草制品发展现状及展望[J]. 中国市场, 2021, (01): 50-53.
- [8] 刘亚丽, 王金棒, 郑新章, 等. 加热不燃烧烟草制品发展现状及展望[J]. 中国烟草学报, 2018, 24(04): 91-106.
- [9] 曾显清, 韩咚林, 黄玉川, 等. 适用于加热器具的锂离子电池发展现状及展望[J]. 中国烟草学报, 2021, 27(06): 112-119.
- [10] HE J, CHEN Y, LI P, et al. Synthesis and electrochemical properties of graphene-modified  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathodes for lithium ion batteries[J]. RSC Advances, 2014, 4(05): 2568-2572.
- [11] XIAO P, LV T, CHEN X, et al.  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ : enhanced electrochemical performance from reduced cationic disordering in Li slab[J]. Scientific Reports, 2017, 7(01): 1408.
- [12] 周海涛, 高宏权, 伍建春, 等. 一种高安全性高体积能量密度准固态锂离子电池及其制造方法; 中国, CN111864272B[P]. 2022-04-26.
- [13] 朱燕飞, 王振, 袁启朗. 一种高倍率聚合物电子烟锂离子电池; 中国, CN103730685A[P]. 2014-04-16.
- [14] 杨建民, 姚胡刚. 一种电子烟专用锂离子电池; 中国, CN103855330A[P]. 2014-06-11.
- [15] ZHANG J, LI Q, OUYANG C, et al. Trace doping of multiple elements enables stable battery cycling of  $\text{LiCoO}_2$  at 4.6 V[J]. Nature Energy, 2019, 4(07): 594-603.
- [16] JAYASREE S S, NAIR S, SANTHANAGOPALAN D. Ultrathin  $\text{TiO}_2$  full papers coating on  $\text{LiCoO}_2$  for improved electrochemical performance as Li-ion battery cathode[J]. Chemistry Select, 2018, 3(10): 2763-2766.
- [17] 程仁飞, 王晓辉, 张超. 一种具有高倍率和长循环稳定性的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  锂离子电池负极的制备方法; 中国, CN114373894A[P]. 2022-04-19.
- [18] 汪正兵, 孙玉龙, 白科, 等. 一种高倍率锂离子电池; 中国, CN215578676U[P]. 2022-01-18.
- [19] 林宪一, 韩政昊, 李宗燮, 等. 气溶胶生成装置及气溶胶生成装置控制方法; 中国, CN110868875A[P]. 2020-03-06.
- [20] 胡华坤, 薛文东, 李勇, 等. 锂离子电池安全性保护措施研究进展[J]. 高分子学报, 2022, 53(05): 457-473.
- [21] 欧宇, 侯文会, 刘凯. 锂离子电池中的智能安全电解液研究进展[J]. 储能科学与技术, 2022, 1-15.
- [22] PING P, WANG Q, SUN J, et al. Effect of sulfites on the performance of  $\text{LiBOB}/\gamma$ -butyrolactone electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(02): 776-783.
- [23] XIA L, XIA Y, LIU Z. A novel fluorocyclophosphazene as bifunctional additive for safer lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 278: 190-196.
- [24] 王海, 张健, 母英迪, 等. 一种锂离子电池; 中国, CN114361381A[P]. 2022-04-15.
- [25] 王茜. 钛酸钡基铁电陶瓷的介电储能特性研究[D]. 济南: 山东大学博士学位论文, 2020.
- [26] 吴隆文. 铁电/弛豫铁电储能陶瓷的制备、性能及机理研究[D]. 北京: 清华大学博士学位论文, 2017.
- [27] 赵虔诚. 抗还原型钛酸钡基储能陶瓷材料的研究[D]. 北京: 清华大学博士学位论文, 2018.
- [28] PALNEEDI H, PEDDIGARI M, HWANG G T, et al. High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(42):

- 1803665.
- [29] CHOI J H, MAO Y, CHANG J P. Development of hafnium based high-k materials-a review[J]. *Materials Science and Engineering R*, 2011, 72(06): 97-136.
- [30] 邹千, 马妍, 王玺堂, 等. 铁酸铋陶瓷的制备及其磁电性能研究[J]. *武汉科技大学学报*, 2016, 39(05): 334-337.
- [31] 范素华, 胡广达, 张丰庆, 等. 镧、铈掺杂对钛酸钡基介电陶瓷性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2006, (04): 76-79.
- [32] SHANGGUAN D, DUAN Y, WANG B, et al. Enhanced energy-storage performances of (1-x)PbZrO<sub>3</sub>-xPbSnO<sub>3</sub> antiferroelectric thin films under low electric fields[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 870: 159440.
- [33] YANG D, GAO J, SHU L, et al. Lead-free antiferroelectric niobates AgNbO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub> for energy storage applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(45): 23724-23737.
- [34] LIU M, ZHU H, ZHANG Y, et al. Energy storage characteristics of BiFeO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> bi-layers integrated on Si[J]. *Materials*, 2016, 9: 935.
- [35] PAN H, LI F, LIU Y, et al. Ultrahigh-energy density lead-free dielectric films via polymorphic nanodomain design[J]. *Science*, 2019, 365: 578-582.
- [36] CHENG H, OUYANG J, ZHANG Y, et al. Demonstration of ultra-high recyclable energy densities in domain-engineered ferroelectric films[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(01): 1999.
- [37] WANG K, OUYANG J, WUTTIG M, et al. Superparaelectric (Ba<sub>0.95</sub>,Sr<sub>0.05</sub>)(Zr<sub>0.2</sub>,Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> ultracapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10: 2001778.
- [38] QI H, XIE A, TIAN A, et al. Superior energy-storage capacitors with simultaneously giant energy density and efficiency using nanodomain engineered BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> lead-free bulk ferroelectrics[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 10(06): 1903338.
- [39] XIE A, ZUO R, QIAO Z, et al. NaNbO<sub>3</sub>-(Bi<sub>0.5</sub>Li<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> lead-free relaxor ferroelectric capacitors with superior energy-storage performances via multiple synergistic design[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(28): 2101378.
- [40] ZHAO P, WANG H, WU L, et al. High-performance relaxor ferroelectric materials for energy storage applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(17): 1803048.
- [41] LUO S, YU J, YU S, et al. Significantly enhanced electrostatic energy storage performance of flexible polymer composites by introducing highly insulating-ferroelectric microhybrids as fillers[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(05): 1803204.
- [42] KHANCHAITIT P, HAN K, GADINSKI M R, et al. Ferroelectric polymer networks with high energy density and improved discharged efficiency for dielectric energy storage[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2845.
- [43] KUMAR S, SUPRIYA S, KAR M, et al. Enhancement of dielectric constant in polymer-ceramic nanocomposite for flexible electronics and energy storage applications[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 157: 48-56.
- [44] CHU B, ZHOU X, REN K, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed[J]. *Science*, 2006, 313: 334-336.
- [45] 黄佳佳, 张勇, 陈继春. 高储能密度介电材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(S1): 307-312+321.