

# 高储能密度聚合物基多层复合电介质的研究进展

谢兵<sup>1</sup>, 蔡金峡<sup>1</sup>, 王铜铜<sup>1</sup>, 刘智勇<sup>1</sup>, 姜胜林<sup>2</sup>, 张海波<sup>3</sup>

(1. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063; 2. 华中科技大学 光学与电子信息学院, 武汉 430074; 3. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074)

**摘要:** 薄膜电容器是现代电力装置与电子设备的核心电子元件, 受限于薄膜介质材料的介电常数偏低, 当前薄膜电容器难以获得高储能密度(指有效储能密度, 即可释放电能密度), 从而导致薄膜电容器体积偏大, 应用成本过高。将具有高击穿场强的聚合物与高介电常数的纳米陶瓷颗粒复合, 制备聚合物/陶瓷复合电介质, 是实现薄膜电容器高储能密度的有效策略。对于单层结构的 0-3 型聚合物/陶瓷复合电介质, 其介电常数与击穿场强难以同时获得有效提升, 限制了储能密度的进一步提高。为了解决此矛盾, 研究者们叠加组合高介电常数的复合膜与高击穿场强的复合膜, 制备了 2-2 型多层复合电介质, 能够协同调控极化强度与击穿场强来获取高储能密度。研究表明, 调控多层复合电介质的介观结构与微观结构, 可以实现优化电场分布、协同调控介电常数与击穿场强等目标。本文综述了近年来包括陶瓷/聚合物和全有机聚合物在内的多层聚合物基复合电介质的研究进展, 重点阐述了多层结构调控策略对储能性能的提升作用, 总结了聚合物基多层复合电介质的储能性能增强机制, 并讨论了当前多层复合电介质面临的挑战和发展方向。

**关键词:** 薄膜电容器; 多层聚合物基复合电介质; 介电常数; 击穿场强; 储能密度; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Research Progress of Polymer-based Multilayer Composite Dielectrics with High Energy Storage Density

XIE Bing<sup>1</sup>, CAI Jinxia<sup>1</sup>, WANG Tongtong<sup>1</sup>, LIU Zhiyong<sup>1</sup>, JIANG Shenglin<sup>2</sup>, ZHANG Haibo<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2. School of Optics and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Film capacitors are the core electronic components of modern power devices and electronic equipment. However, due to the low dielectric constant, it is difficult to obtain high energy storage density (effective energy storage density or discharged energy density) for present film capacitors, leading to a large device size and high application cost. To improve the energy storage density of film capacitors, a nanocomposite approach is an effective strategy *via* combining high dielectric constant of the ceramic nanoparticles with high breakdown strength of the polymer matrix. Nevertheless, for single-layer structure of 0-3 polymer/ceramic composites, the dielectric constant and

收稿日期: 2022-06-19; 收到修改稿日期: 2022-09-21; 网络出版日期: 2022-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(52162018); 中国航空科学基金(2020Z056056001); 江西省杰出青年基金(20224ACB214007); 南昌航空大学研究生创新专项基金(YC2022-s703)

National Natural Science Foundation of China (52162018); Aeronautical Science Foundation of China (2020Z056056001); Jiangxi Provincial Natural Science Foundation (20224ACB214007); Innovation Special Foundation for Graduate Students of Nanchang Hangkong University (YC2022-s703)

作者简介: 谢兵(1983-), 男, 博士, 副教授. E-mail: xieb@nchu.edu.cn

XIE Bing (1983-), male, PhD, associate professor. E-mail: xieb@nchu.edu.cn

breakdown strength are difficult to be effectively enhanced at the same time, which limits the further improvement of energy storage density. To solve this contradiction, researchers have combined the composite film with high dielectric constant and high breakdown strength in a superposition to prepare 2-2 type multilayer composite dielectrics, which can achieve synergistic regulation of polarization strength and breakdown strength to obtain high energy storage density. The optimization of electric field distribution and the synergistic regulation of dielectric constant and breakdown strength can be achieved through mesoscopic and microstructural modulation of multilayer composite dielectrics. In this paper, the research progress of multilayer polymer-based composite dielectrics including ceramic/polymer multilayer structure and all-organic polymer multilayer structure in recent years is reviewed. Effect of multi-layer structure control strategy on the improvement of energy storage performance is emphasized. Moreover, enhancement mechanism of energy storage performance of polymer-based multilayer structure composite dielectric is summarized. Finally, challenges and development directions of multilayer composite dielectrics are discussed.

**Key words:** film capacitor; multilayer polymer-based composite dielectric; dielectric constant; breakdown strength; energy storage density; review

储能材料及器件是当今最热门的研究方向之一,相对于锂离子电池和超级电容器等电化学储能器件,薄膜电容器具有更高的可释放电能密度,更高的操作电压,快速充放电以及长循环寿命,在受控核聚变、高功率微波武器、电磁弹射系统、民用电动汽车以及医疗电子等高功率脉冲技术领域有着重要的应用,近年来受到学术界和产业界的广泛关注<sup>[1-5]</sup>。受限于薄膜电介质材料的介电常数偏低,当前薄膜电容器难以实现高的储能密度,导致其存在体积偏大、应用成本过高等问题<sup>[6]</sup>。在军用领域,如我国的神光III激光聚变大型科学装置需要使用大量体积庞大的介电储能电容器来存储大规模电能以实现相应的物理效应;在民用领域,如电动汽车逆变器系统中使用的介电储能电容器占据了逆变器 35% 以上的体积。双向拉伸的聚丙烯(BOPP)薄膜,是目前应用最好的商业化薄膜电容器电介质材料,但仅能释放出约  $2 \text{ J/cm}^3$  的储能密度,无法满足当前军民领域对轻量化、小型化与集成化的高储能性能薄膜电容器的需求<sup>[7-9]</sup>。

目前,解决上述问题的常规方法是将具有高击穿场强的铁电聚合物与高介电常数的陶瓷纳米粒子复合,制备柔性纳米复合电介质,这是因为单一的电介质材料已无法同时满足当前的应用需求。例如,钛酸钡(BT)<sup>[10]</sup>、钛酸锶钡(BST)<sup>[11]</sup>和锆钛酸铅(PZT)等系列具有高介电常数的陶瓷材料,虽然作为储能电介质材料颇受关注,但是其击穿场强偏低,有效储能密度只有  $3 \text{ J/cm}^3$  左右的量级<sup>[12-14]</sup>。另外陶瓷材料密度大,不具备柔性,制备工艺复杂,难以满足小型化、轻量化与高储能性能薄膜电介质的需求。

聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物 P(VDF-CTFE)、P(VDF-HFP)等铁电聚合物<sup>[15]</sup>,不仅具有高击穿场强、低介电损耗,还有良好的机械柔性,是储能介质材料研究的重要方向,但有限的介电常数仍然制约着其储能密度。另外,像介电常数( $\epsilon_r$ )更小的聚酰亚胺(PI,  $\epsilon_r=2.7$ )<sup>[16-17]</sup>、聚丙烯( $\epsilon_r=2.2$ )<sup>[18]</sup>、芳香族聚硫脲(ArPTU,  $\epsilon_r=4.4$ )<sup>[19]</sup>等线性介质材料,更难实现高储能密度。

对于单层结构的 0-3 型聚合物基纳米复合材料,介电常数与击穿场强通常难以同时获得有效提升,这是因为提高介电常数需要添加高含量的陶瓷纳米填料,而在聚合物基体中添加高含量陶瓷纳米填料不可避免地会引入缺陷,增加团聚,产生孔洞,大幅降低材料的击穿场强,从而限制储能性能进一步提升<sup>[20-21]</sup>。另外,聚合物/陶瓷复合材料的聚合物基体与陶瓷填充物介电常数严重失配,外加高电场会导致基体与填充物界面处局域电场产生畸变,降低材料的击穿场强,从而不利于提升储能密度<sup>[22]</sup>。通过在高介电常数填料表面包覆低介电常数绝缘层制备芯壳结构纳米填料的方法可以缓解高电场下界面处局域电场畸变,但效果并不显著<sup>[23-25]</sup>。近年来,为了解决无机/有机复合材料中极化强度与击穿场强难以协同提升的问题,研究者们引入拓扑结构设计,以 PVDF 等铁电聚合物为基体制备 2-2 型多层结构的纳米复合电介质,可以同时较大幅度提升复合材料的击穿场强与极化强度,从而有效提高复合材料的储能密度<sup>[26-27]</sup>。例如,以 PVDF 为基体、BT 纳米颗粒为填料的三明治结构复合材料,通过调整陶瓷填料的体积分数,获得了  $18.8 \text{ J/cm}^3$  的超高储能密度,约为纯 PVDF

的 3 倍<sup>[28]</sup>;在 P(VDF-HFP)/P(VDF-TrFE-CFE) 多层复合材料中还获得了比 BOPP 高 10 倍以上的高储能密度 ( $\sim 20 \text{ J/cm}^3$ )<sup>[29]</sup>。这种多层结构的设计思想主要是将高介电常数的复合膜与高击穿场强的复合膜进行叠加组合, 协同调控极化强度与击穿场强来获取高储能密度。

相较于 0-3 型陶瓷/聚合物单层复合电介质材料, 多层结构可以通过介观尺度(聚合物种类、聚合物层组合方式、层厚度与层间界面)与微观尺度(各层内填充物的含量、分布、取向、形貌与微观界面结构)的电介质材料结构与组分的优化, 来调控复合电介质材料的界面效应、介电性能、击穿性能、局域电场与击穿通道等以获取高储能性能<sup>[30-33]</sup>。

本文归纳整理了近年来发表的高储能密度聚合物基多层复合电介质相关研究成果, 在探讨各类型多层聚合物复合电介质特点的同时, 让读者了解近年来多层聚合物基电介质复合材料在高储能密度薄膜电容器研究方面的进展。另外, 对聚合物基多层复合电介质材料存在的问题也进行了总结归纳, 并对未来应用于电介质储能的多层复合电介质进行了展望。

## 1 极化层-击穿层-极化层三明治结构 聚合物基复合材料

对于聚合物/陶瓷复合电介质而言, 当陶瓷填料

含量超过渗流阈值时, 在复合材料内部会形成导电通路, 引导电树枝生长, 降低复合材料的击穿强度。通过设计一种有效的多层复合电介质, 可以阻断导电通路。例如在聚合物/陶瓷复合电介质中间位置插入高击穿绝缘层, 分隔上下部分填料, 阻碍电树枝的生长, 可以有效提升电击穿强度。Wang 等<sup>[28]</sup>以 PVDF 聚合物为基体, 钛酸钡(BT)颗粒为填料, 通过逐层浇筑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(图 1(a))。多层复合电介质在获得 470 MV/m 高击穿电场的同时(图 1(b)), 介电常数可以提升 17。此外, 通过多层复合材料内部电场分布的有限元分析与 COMSOL 多物理场仿真模拟(图 1(a, c)), 揭示了击穿场强提升的本质原因。外加电场时, 层间界面空间电荷有序排列产生界面极化, 形成较强且与外加电场方向相反的电场, 可以降低界面处的局域电场; 而层间界面处的低局域电场能够有效阻碍电树枝的生长, 提高击穿强度。同时, 该三明治结构的复合材料在高击穿场强下诱导产生更大的电位移, 有助于复合材料实现高储能密度(图 1(d, e))。

Liang 等<sup>[27]</sup>通过在聚合物基复合材料的填料内

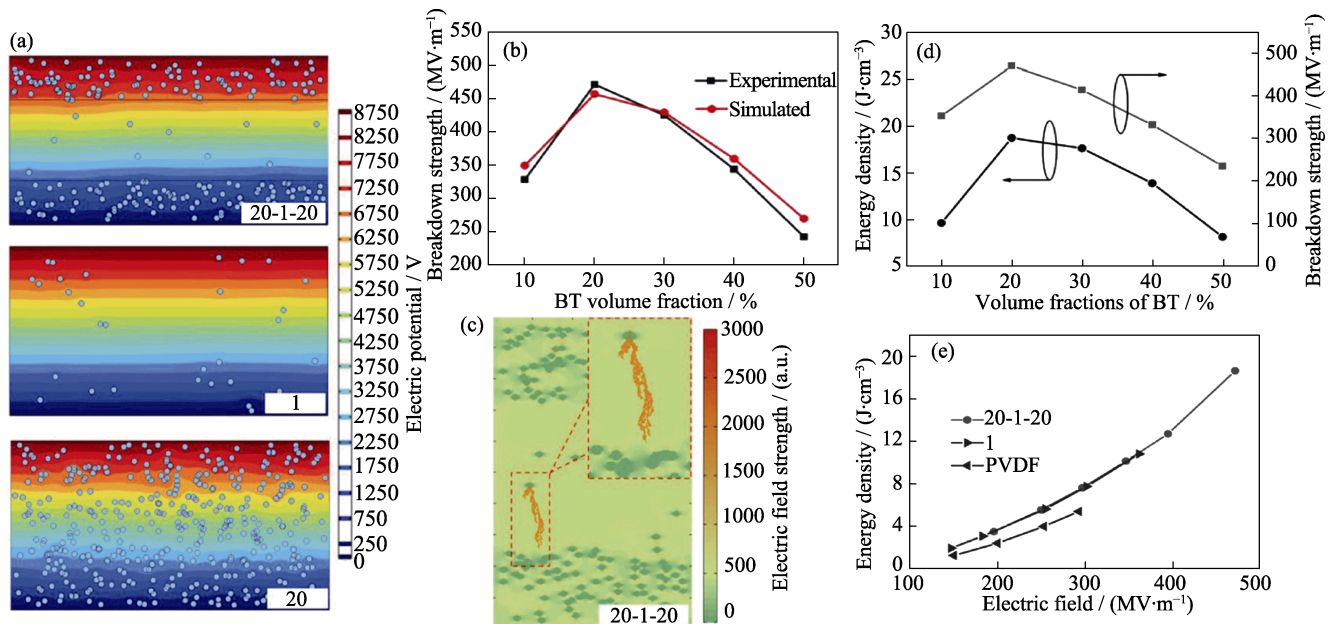


图 1 PVDF 基复合材料及三明治结构 BT/PVDF 复合材料<sup>[28]</sup>

Fig. 1 PVDF-based composites and sandwich-structured BT/PVDF composites<sup>[28]</sup>

(a) Electric field distribution simulation diagram; (b) Breakdown field strength;  
(c) COMSOL multi-physics field simulation; (d, e) Energy density

部构建界面, 将 BT 纳米颗粒填充到中空多孔的碳壳(HPC)中, 以 BT@HPC 为填料, 设计并制备了 BT@HPC/PVDF 为上下极化层, 纯 PVDF 为中间耐压层的极化层-击穿层-极化层三明治结构复合材料(图 2(a))。利用 BT 与 HPC 之间形成微电容增强界面极化(图 2(b1~b5)), 能大幅提高聚合物 PVDF 的介电常数(~39)。PVDF 作为中间层, 避免了形成导电通路导致击穿场强和充放电效率降低的情况发生。该结构设计不仅有效提高了复合材料的极化强度, 还合理利用了层间低局域电场阻碍击穿电树枝

的生长和电子迁移, 提高了复合材料的击穿强度(图 2(c)), 从而实现了释放高储能密度(图 2(d))。

相对于 PVDF 等铁电聚合物, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等低介电常数的线性聚合物具有更低的介电损耗和更高的电击穿强度, 不仅可以作为击穿层加入到多层复合材料中承担更高的电压, 还能阻碍自由电荷的迁移, 从而有效提升多层复合材料整体的击穿场强和储能性能<sup>[34-36]</sup>。Chen 等<sup>[35]</sup>以纯 PMMA 为中间绝缘层, P(VDF-HFP)为外极化层, 成功制备了高能量密度与高放电效率兼顾的全有机多

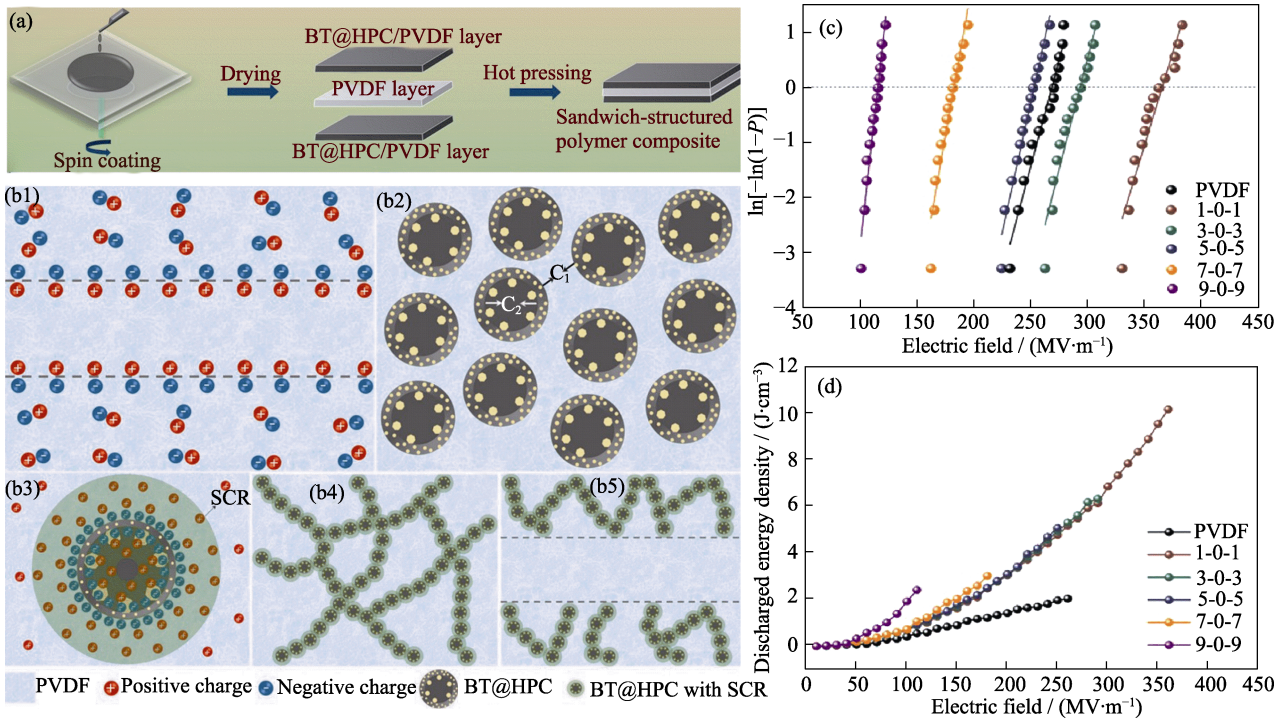


图 2 BT@HPC/PVDF 复合材料<sup>[27]</sup>

Fig. 2 BT@HPC/PVDF composite<sup>[27]</sup>

(a, b1) Schematic diagram of preparation and space charge polarization distribution of BT@HPC/PVDF composites; (b2) Microcapacitor networks constructed by BT@HPC; (b3) Generated space charge region (SCR) surrounding BT@HPC in the PVDF matrix; (b4) Space charge regions in single-layer structural composites; (b5) Three-layer structural composites; (c) Weibull breakdown distribution; (d) Discharged energy density

Colorful figures are available on website

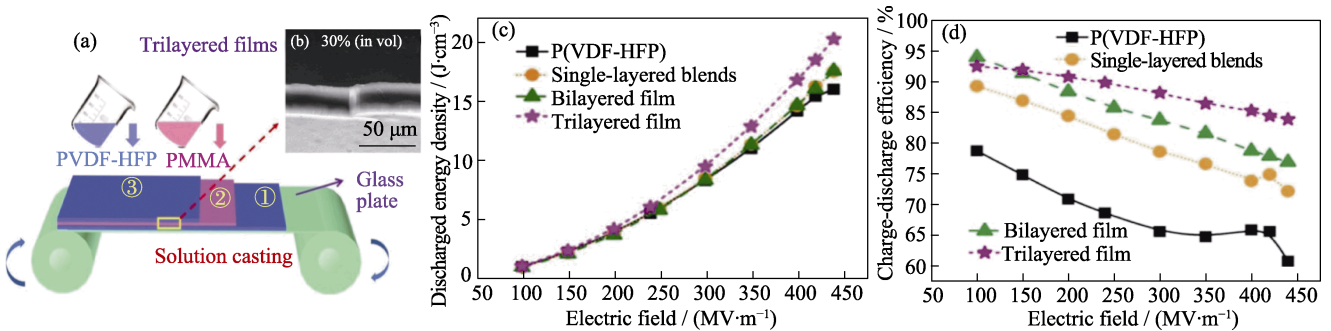


图 3 全有机 PMMA/P(VDF-HFP)复合膜的制备示意图、SEM 截面图以及放电能量密度和充放电效率<sup>[35]</sup>

Fig. 3 Schematic preparation of all-organic PMMA/P(VDF-HFP) films, cross-sectional SEM image, discharged energy density, and charge-discharge efficiency<sup>[35]</sup>

(a) Schematic illustration of PMMA/P(VDF-HFP) films; (b) SEM cross-sectional image;

(c) Discharged energy density; (d) Charge-discharge efficiency

层复合电介质(图 3(a))。与添加高介电陶瓷填料的复合层相比, 全有机聚合物组成的多层结构可以避免因高含量陶瓷填料导致的团聚和裂纹等缺陷(图 3(b)), 有利于降低复合材料的漏电流, 抑制剩余极化, 提高放电效率。P(VDF-HFP)中的极性键在外加高电场下能够提供相对较大的极化强度, 而低介电常数的 PMMA 可以承担更多的电压降。此外, PMMA 优良的绝缘性能与低介电损耗, 有利于降低多层复合材料的整体介电损耗, 提高击穿性能。基于以上优势, 通过优化极化层与击穿层厚度, 在 P(VDF-HFP)/PMMA/P(VDF-HFP)全有机多层复合电介质中实现了  $20.3 \text{ J/cm}^3$  的高放电能量密度(图 3(c)), 同时保持 84% 的高放电效率(图 3(d))。通过对比纯聚合物 P(VDF-HFP)、PMMA/P(VDF-HFP)共混单层复合材料、双层及三层结构全有机复合电介质的放电能量密度、放电效率(图 3(c, d)), 证实了铁电聚合物为极化外层、线性聚合物为内击穿层的全有机多层结构在实现高储能性能方面的优越性。

## 2 击穿层-极化层-击穿层三明治结构聚合物基复合材料

在聚合物基多层复合电介质中, 相对于高含量陶瓷填充的聚合物作为击穿层, 纯聚合物或者低含量陶瓷填充的聚合物作为击穿层具有更好的绝缘

性, 这是因为将其作为与电极接触外击穿层可以抑制电极电荷注入, 降低因电子雪崩造成的电树枝击穿发生的概率, 进而提高材料的击穿强度和放电效率<sup>[37]</sup>。Wang 等<sup>[38]</sup>通过逐层浇注的流延法制备了 BT 纳米颗粒为填充物, P(VDF-HFP)为基体的多层复合材料, 即: 上下层添加低含量 BT 充当阻碍电极电荷注入的势垒层, 用来降低复合材料内自由电荷密度, 保证高击穿强度; 中间层添加高含量的 BT, 提高三层复合材料的极化强度。按上述方法制备的击穿层-极化层-击穿层聚合物基三层复合材料, 在  $526 \text{ MV/m}$  高电场下获得了  $26.4 \text{ J/cm}^3$  的超高储能密度。

相较于零维纳米颗粒, 少量一维的铁电纳米纤维(线)可以诱导更大的电偶极矩, 能有效提高复合材料的介电常数(极化强度), 进而提升储能性能<sup>[3,39]</sup>。另外, 低含量的纳米线还能延缓击穿通道形成, 提高击穿场强。进一步的研究证实, 当二维高绝缘性陶瓷纳米片平铺在聚合物基体内时, 其宽大的平面可以有效阻挡电树枝的生长, 进而大幅提高击穿场强<sup>[40-41]</sup>。结合一维铁电纳米线与二维绝缘纳米片的优势, Liu 等<sup>[26]</sup>以高介电钛酸锶钡(BST)纳米线填充的 PVDF 为中间极化层, 高击穿场强氮化硼纳米片(BNNs)填充的 PVDF 为上下击穿层, 通过热压制备了击穿层-极化层-击穿层的三明治结构复合材料(图 4(a))。适量的 BNNs 和 BST 纳米线作为

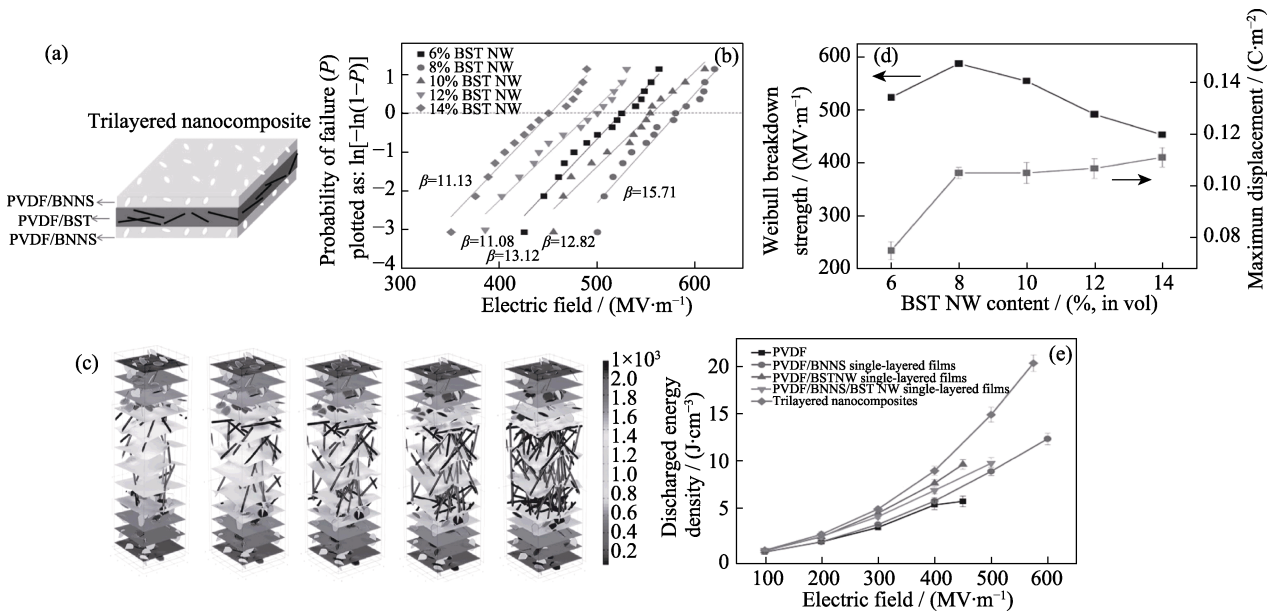


图 4 以 PVDF/BNNs 为外层, PVDF/BST 为中间层的三层复合薄膜<sup>[26]</sup>

Fig. 4 Three-layer composite film with PVDF/BNNs as the outer layer and PVDF/BST as the middle layer<sup>[26]</sup>

(a) Structure schematic; (b) Weibull plots for the trilayer-structured nanocomposites indicating the failure distribution; (c) The development of electrical trees in the trilayer-structured nanocomposites with different BST NW contents at  $550 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ ; (d) Weibull breakdown strength and maximum electrical displacement; (e) Discharged energy density

填料加入 PVDF 基体中充当击穿层,能有效阻止电极电荷注入,阻碍电击穿通道形成,从而大幅提高复合电介质的击穿场强(图 4(b))。不同 BST NWs 含量的三层复合材料电树枝击穿模拟结果(图 4(c))表明,在 BST NWs 含量为 8%(体积分数)的三层复合材料中,电树枝的生长可以被有效阻挡。实验结果与模拟结果证实,在一维 BST 纳米线与二维 BNNs 的协同作用下,复合材料的击穿强度和电位移得到大幅提升(图 4(d))。最后得到的三明治结构复合材料的高放电能量密度高达 20.5 J/cm<sup>3</sup> (图 4(e))。

### 3 非对称多层聚合物基复合材料

铁电聚合物与线性聚合物是目前聚合物基复合材料中的两大类基体,相比铁电聚合物,线性聚合物具有更优良的绝缘性。另外,线性聚合物以电子位移极化为主要极化方式,表现出比铁电聚合物表现出更低的介电损耗和介电常数<sup>[42-44]</sup>。而较低的介电常数并非完全是缺点,线性聚合物和铁电聚合物组合的多层复合材料因线性聚合物的介电常数较低,可以承受更高的电压。Xie 等<sup>[17]</sup>将经过多巴胺表面改性的 BT NPs 与 P(VDF-CTFE)复合,再将 BT/P(VDF-CTFE)与纯聚酰亚胺(PI)层叠加制备 BT/P(VDF-CTFE)-PI(铁电-线性)双层异质结构复合

材料,协同提高了击穿场强与极化强度,有效提升了材料的储能密度。相比单层 BT/P(VDF-CTFE)纳米复合材料,双层异质纳米复合电介质的击穿强度、最大极化与剩余极化的差值以及最高储能密度分别从单层复合材料的 259 MV/m、8.3 μC/cm<sup>2</sup>、9.1 J/cm<sup>3</sup> 提高到 370 MV/m、8.67 μC/cm<sup>2</sup>、14.2 J/cm<sup>3</sup>。

在线性聚合物层(L)与非线性聚合物层(N)组成的多层结构复合材料中,线性聚合物与非线性聚合物之间由于存在介电常数差异,会在两种聚合物层间界面处形成大的电场畸变。为了减少电场畸变,柔化内电场, Sun 等<sup>[45]</sup>通过在 LN 层中间插入一层线性/非线性聚合物共混层制成线性-共混-非线性(LTN)多层结构复合材料(图 5(a)),以此缓和 LN 层结构中的电场畸变,并利用界面处的低局域电场阻碍电树枝的生长。

LTN 多层结构复合材料中的电场分布可用下列公式给出:

$$E_L = V / (d_L + d_T \epsilon_L / \epsilon_T + d_N \epsilon_L / \epsilon_N) \quad (1)$$

$$E_T = V / (d_T + d_L \epsilon_T / \epsilon_L + d_N \epsilon_T / \epsilon_N) \quad (2)$$

$$E_N = V / (d_L + d_L \epsilon_N / \epsilon_L + d_T \epsilon_N / \epsilon_T) \quad (3)$$

式中:  $E_L$ 、 $E_T$ 、 $E_N$  分别对应不同层的电场强度,  $V$  为施加在 LTN 多层复合材料上的总电压,  $d$  为厚度,  $\epsilon$  为介电常数,下标 L、T、N 分别对应不同层。相比于 LN 多层结构,引入 T 层使电场在多层复合材

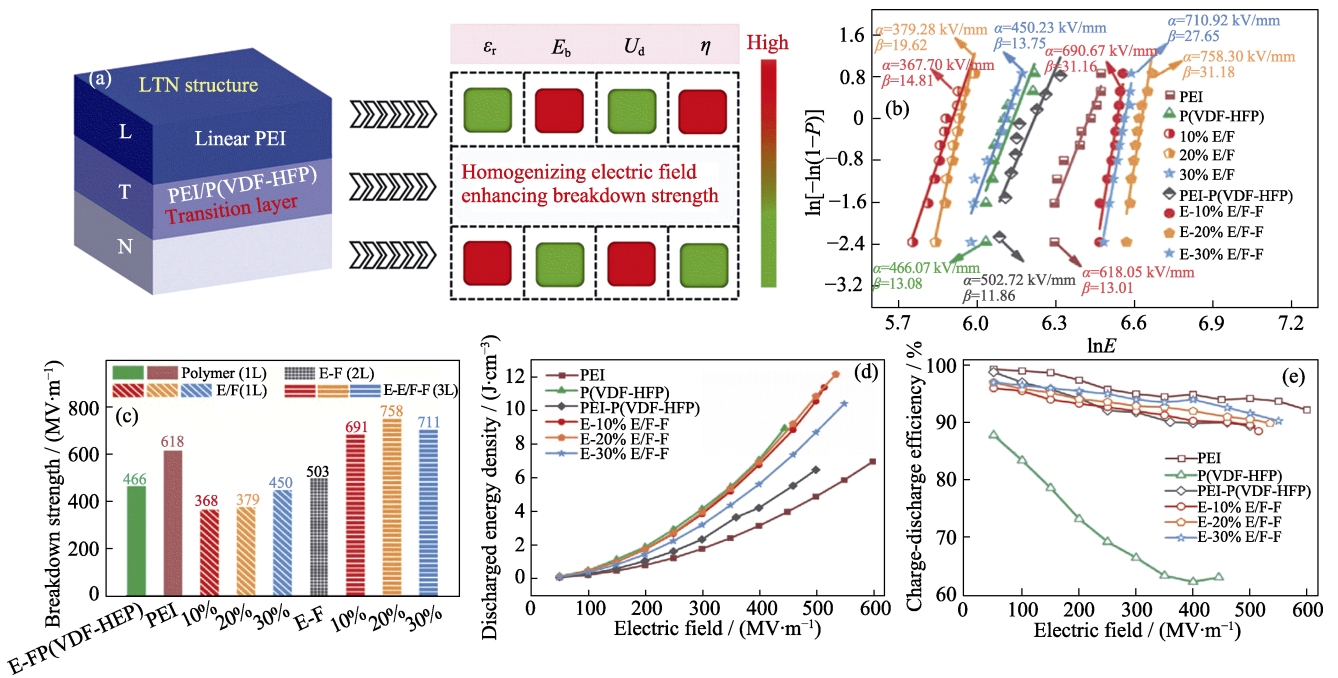


图 5 非对称 LTN 结构多层复合材料的介电储能性能<sup>[45]</sup>

Fig. 5 Dielectric energy storage properties of multilayer composites with asymmetric LTN structure<sup>[45]</sup>

(a) Dielectric energy storage properties of multilayer composites with asymmetric LTN structure; (b) Weibull breakdown distribution; (c) Derived breakdown strength; (d) Discharged energy density; (e) Charge-discharge efficiency  
(b, d, e) E/F in volume fraction

料中的分布更加均衡, L 层将承担更高的电压, 防止复合材料过早被击穿。LN 多层结构及 LTN 多层结构复合材料的有限元模拟研究表明, 电树枝沿界面生长, 且电树枝经过界面后会产生更多分支, 使电树枝的路径复杂性大幅增加, 有利于提高击穿强度。LTN 多层结构相对于 LN 多层结构, 其击穿强度(图 5(b, c))、放电能量密度(图 5(d))和充放电效率(图 5(e))均有较大提升。通过聚合物电介质材料结构与组分的优化调控, LTN 多层结构复合材料实现了  $12.15 \text{ J/cm}^3$  的高储能密度, 同时获得了 89.9% 的高充放电效率。

#### 4 梯度结构聚合物基多层复合材料

在高介电常数陶瓷表面引入低介电常数氧化物,

如氧化钛、氧化铝等制备梯度结构填料, 可以有效缓解陶瓷填料与聚合物基体之间巨大介电常数差异导致的局域电场畸变。这一思路同样被用于制备多层结构复合材料, Wang 等<sup>[46]</sup>将 BT 纳米颗粒含量自上而下逐步减少地分散到 PVDF 基体中, 制备了 BT 填充量呈梯度分布的三明治结构复合材料。实验结果与有限元模拟证实, 通过优化填料的梯度分布, 可以有效调控复合材料内部电场分布, 在三层梯度结构的界面处形成弱电场区域, 而在两个梯度层间界面处的局域弱电场可以阻碍电树枝再生长, 避免复合材料完全击穿, 从而提高击穿场强(图 6(a~c))。另外, 对于不同 BT 含量的梯度层, 各层 BT 含量的差异会导致高界面极化, 进而提升复合材料在外加电场下的极化。实验结果表明, 在 BT 含量上-中-下分布为 20-10-1(体积分数)的多层结构中, 可以获得

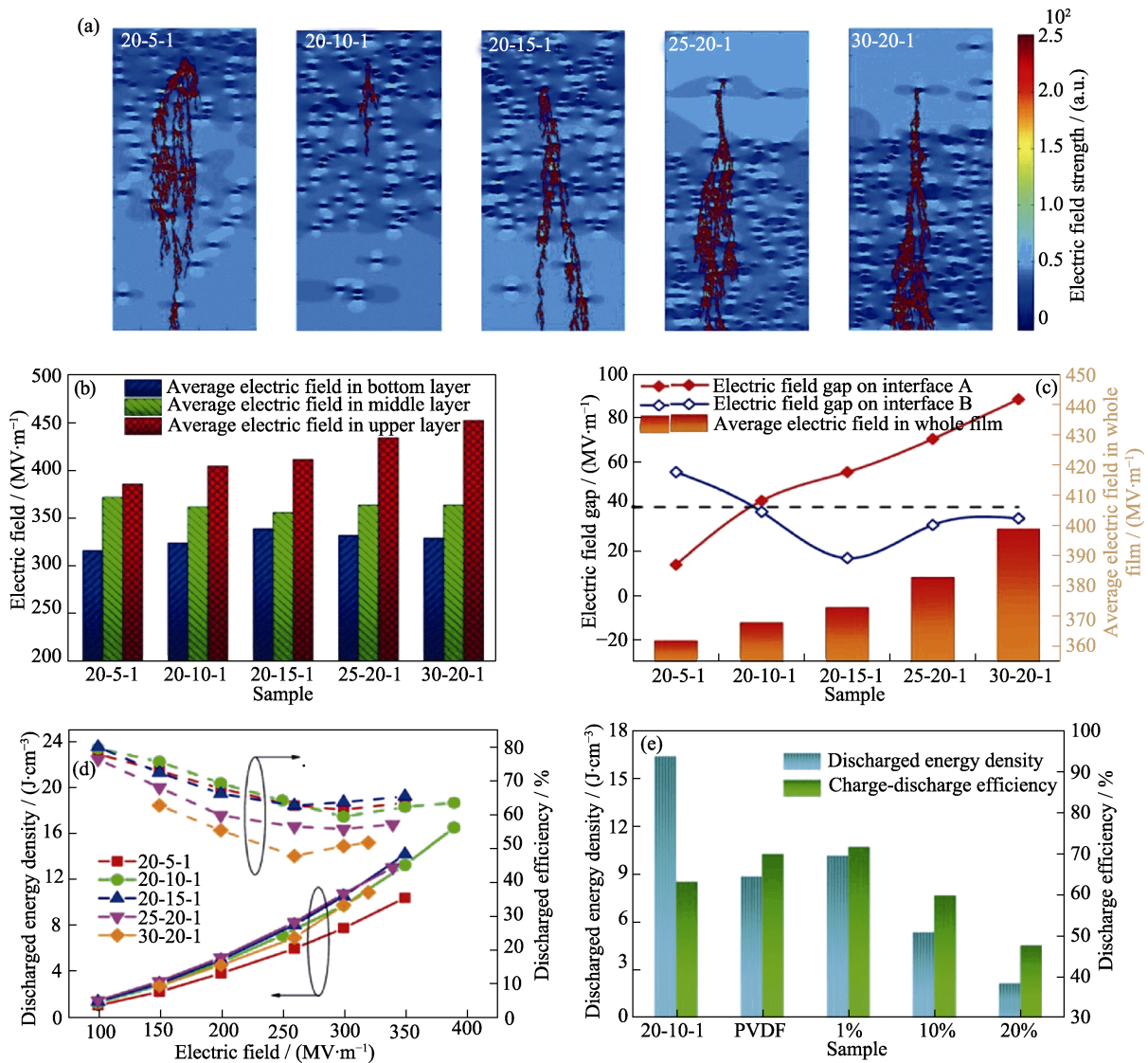


图 6 梯度结构 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF 纳米复合材料(GLN)<sup>[46]</sup>

Fig. 6 Gradient-structured BaTiO<sub>3</sub>/PVDF nanocomposites (GLN)<sup>[46]</sup>

(a) Electric field distribution and growth of breakdown channels; (b) Average electric field in each layer of GLNs; (c) Electric field gap at different interfaces and average electric field in the GLN sample; (d, e) Discharged energy density and charge-discharge efficiency

最优的储能性能: 储能密度高达  $16.5 \text{ J/cm}^3$ , 储能效率为 65%(图 6(d, e))。基于同样的思路, Wang 等<sup>[47]</sup> 选用介电损耗更低的类弛豫铁电聚合物 P(VDF-HFP)为基体, 一维钛酸钡纳米线(BT NWs)为填充物, 采用逐层浇注的流延工艺制备了 BT NWs 含量自上而下逐步增加的三明治结构纳米复合材料; 同时, 在多层复合材料的上下表面, 增加一层由纯聚合物组成的薄层, 以阻挡电极电荷注入, 进而降低电子雪崩发生的可能性。研究表明, 该材料可以获得  $510 \text{ MV/m}$  的高击穿场强, 实现了  $17.6 \text{ J/cm}^3$  的高储能密度与 71.2% 的高储能效率。

## 5 多层(四层以上)聚合物基介电复合材料

多层介电复合材料中的层间介观界面与层内填充物/聚合物之间微观界面对复合材料的介电与击穿性能有着极其重要的影响。为探究层间界面对复合材料储能性能的影响, Jiang 等<sup>[48]</sup> 采用静电纺丝、热压和热处理协同作用的非平衡制备方法(图 7(a))制备了纯 P(VDF-HFP)与 P(VDF-HFP)/BT 复合膜交替叠加且具有不同层数的多层复合薄膜, 复合膜层

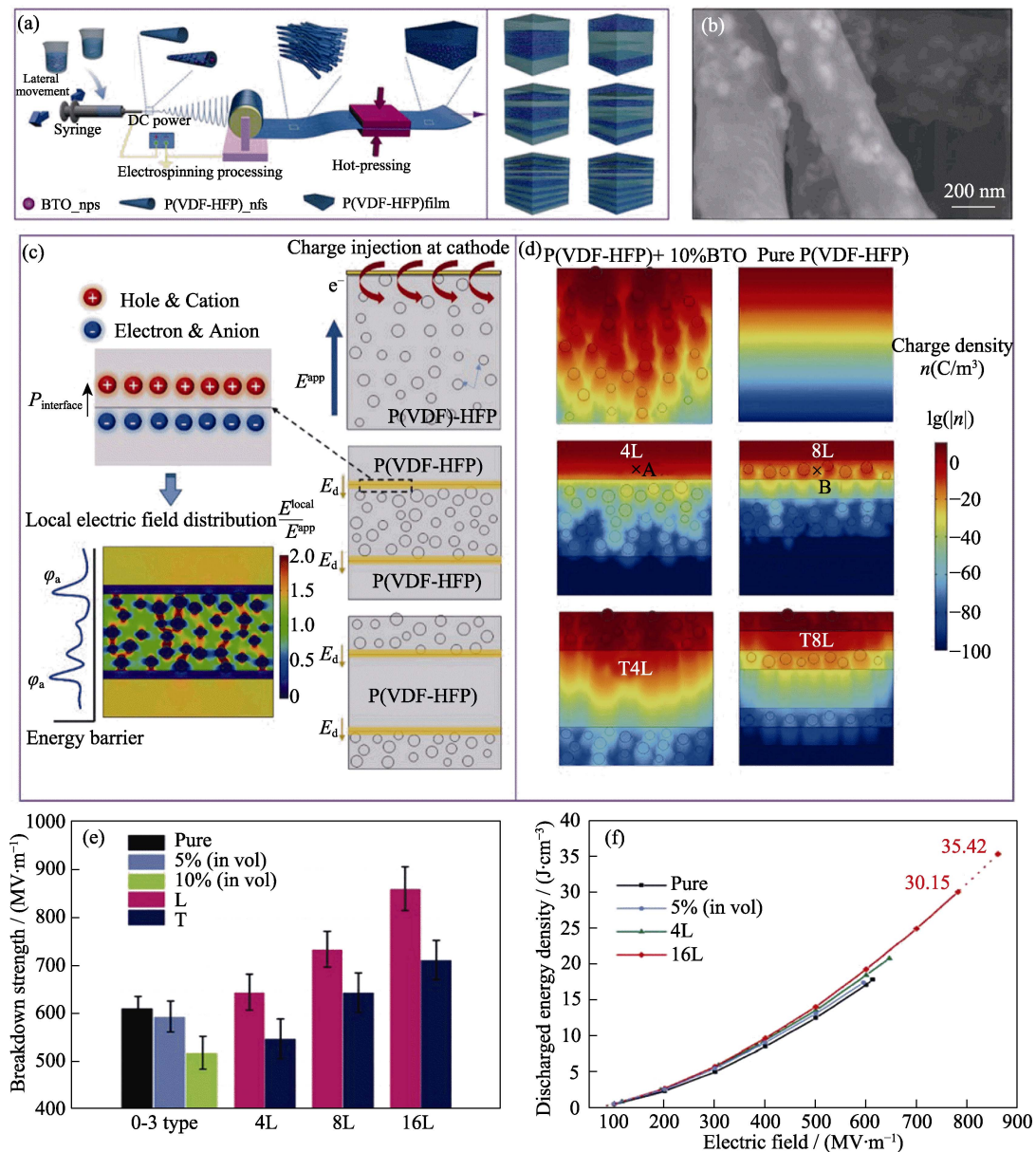


图 7 P(VDF-HFP)/BT 纳米复合材料以及 P(VDF-HFP)-P(VDF-HFP)/BT 多层纳米复合材料<sup>[48]</sup>

Fig. 7 P(VDF-HFP)/BT nanocomposites and P(VDF-HFP)-P(VDF-HFP)/BT multilayer nanocomposites<sup>[48]</sup>

(a) Schematic illustration of the preparation; (b) SEM image of P(VDF-HFP)-10% BTO; (c, d) Polarization interface ions and induced depolarization and phase field simulation of multilayer nanocomposites; (e) Breakdown strength of multilayer composites and control group; (f) Discharged energy density of different types of composites



数最多达16层,且厚度可控。研究表明,采用非平衡的制备工艺,未进行表面改性的含量高达10%(体积分数)BT纳米颗粒依然可以均匀分散在P(VDF-HFP)基体中(图7(b))。理论模型与相场模拟等手段可用来解释多层结构对电极注入电荷的阻碍作用(图7(c, d))。一方面,在界面处捕获的离子会建立一个与外部电场相反的强去极化电场,这不仅可以阻碍注入电荷载流子沿外部电场方向的运动,还能降低界面处局域电场畸变,提高电荷载流子跨界面迁移的势垒高度,从而有效提高击穿场强(图7(c));另一方面,相场模拟结果表明以纯P(VDF-HFP)为多层结构外层,复合电介质层数越多,越能有效降低复合材料内电荷密度(图7(d))。研究结果表明,16层的多层复合膜可以实现782 MV/m 超高击穿场强(图7(e));得益于超高的击穿场强(能诱导更高极化)与更多层数的界面(提升界面极化),多层复合膜可以获得 $11.01 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的高极化强度,同时也可以获得超过 $31 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的高储能密度(图7(f))。

Feng等<sup>[49]</sup>采用PMMA与聚偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯[P(VDF-TrFE-CFE)]为基体,制备了两种聚合物交替叠加的多层复合材料。PMMA用来提高击穿场强,在高介电P(VDF-TrFE-CFE)中添加氧化硅包覆的钛酸锶钡纳米线(BST@SiO<sub>2</sub>)来维持高介电常数。研究表明,制备的9层复合材料可以获得超过 $10 \text{ J}/\text{cm}^3$ 高储能密度与超过85%的高储能效率。Zeng等<sup>[50]</sup>通过静电纺丝的非平衡工艺,以P(VDF-HFP)为聚合物基体,高绝缘性六方氮化硼(h-BN)纳米片为填充物,制备了12层的h-BN/P(VDF-HFP)多层复合材料,其击穿场强可以提高至553 MV/m,实现了最高 $21 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的储能密度与78%的储能效率。

## 6 结论与展望

为满足现代电力装置与电子设备对高性能薄膜电容器的需求,开发高储能密度的柔性介电复合材料显得至关重要。由于无机纳米材料易团聚、无机聚合物与有机聚合物介电常数失配导致高局域电场畸变等问题,无机纳米材料与有机聚合物组成的0-3型聚合物/陶瓷复合电介质无法同时大幅提高介电常数和击穿强度,使得介电复合材料储能密度的提高存在上限。与0-3型聚合物/陶瓷复合材料相比,多层结构的2-2型聚合物基复合电介质中每一层都可以被单独设计为击穿功能层和介电(极化)功能层。

通过多层结构的理性设计,如通过微观调控

(每一层中填料的种类、形貌、取向调控以及填料与聚合物微观界面调控)与介观调控(层与层之间聚合物种类、厚度以及聚合物与电极之间的界面),可以有效大幅协同提高复合电介质的介电常数与击穿场强。特别是在多层聚合物基复合电介质的介观界面调控中,构造合理的异质界面不仅可以有效增强界面极化,并作为电荷存储的附加位点发挥作用,还能在层间界面形成弱电场区域,阻碍电树枝击穿通道的生长,显著提升击穿场强,从而大幅提升储能密度。相场模拟等计算手段也逐渐成为聚合物基多层复合电介质的重要辅助研究方法,帮助研究者们进一步理解多层复合材料中电荷与电流密度的分布、内电场分布以及击穿路径的发展。

然而,当前聚合物基多层复合电介质也面临一些问题:其一是多层复合电介质高度灵活的可设计性代价是制备工艺复杂,这严重阻碍了其实际应用;其次是复合材料的低充放电效率及其对电能的极大损耗。复合材料中电能的损耗通常以电阻热的形式耗散,当复合材料在使用过程中产生的热量无法及时排除会导致温度逐渐上升,进而降低复合材料的击穿强度。因此,常规多层聚合物复合电介质工作时须配置辅助冷却装置,这意味着增加额外成本。基于高储能密度聚合物基多层复合电介质的研究现状,建议从以下方面开展深入研究以满足多层介电复合材料的实际应用:

- 1) 探寻简单可靠易规模化生产的多层复合材料的制造工艺;
- 2) 继续提高多层复合材料的充放电效率;
- 3) 开发高温多层复合电介质;
- 4) 继续探索电极与多层介电复合材料界面对复合材料性能的影响。

## 参考文献:

- [1] ZHANG X, LI B W, DONG L, *et al.* Superior energy storage performances of polymer nanocomposites via modification of filler/polymer interfaces. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, **5(11)**: 1800096.
- [2] TAN D Q. Review of polymer-based nanodielectric exploration and film scale-up for advanced capacitors. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(18)**: 1808567.
- [3] XIE B, WANG Q, ZHANG Q, *et al.* High energy storage performance of PMMA nanocomposites utilizing hierarchically structured nanowires based on interface engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(23)**: 27382.
- [4] HUANG X, SUN B, ZHU Y, *et al.* High-*k* polymer nanocomposites with 1D filler for dielectric and energy storage applications. *Progress in Materials Science*, 2019, **100**: 187.
- [5] YANG M Z, JIANG J Y, SHEN Y. Progress in the research of high energy density dielectric energy storage materials. *Journal of*

- Silicates*, 2021, **49(7)**: 1249.
- [6] HAN Z, WANG Q. Recent progress on dielectric polymers and composites for capacitive energy storage. *iEnergy*, 2022, **1(1)**: 50.
- [7] HU H, ZHANG F, LUO S, *et al.* Recent advances in rational design of polymer nanocomposite dielectrics for energy storage. *Nano Energy*, 2020, **74**: 104844.
- [8] GUO M, JIANG J, SHEN Z, *et al.* High-energy-density ferroelectric polymer nanocomposites for capacitive energy storage: enhanced breakdown strength and improved discharge efficiency. *Materials Today*, 2019, **29**: 49.
- [9] XIE B, ZHANG H, ZHANG Q, *et al.* Enhanced energy density of polymer nanocomposites at a low electric field through aligned BaTiO<sub>3</sub> nanowires. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(13)**: 6070.
- [10] ZHAO C, HUANG Y, WU J. Multifunctional barium titanate ceramics via chemical modification tuning phase structure. *InfoMat*, 2020, **2(6)**: 1163.
- [11] LI L, XIE B, LIU Z, *et al.* Improved energy storage performance of Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub> by doping high polarization BiFeO<sub>3</sub>. *Ceramics International*, 2021, **47(10)**: 14647.
- [12] DAI Z, XIE J, LIU W, *et al.* Effective strategy to achieve excellent energy storage properties in lead-free BaTiO<sub>3</sub>-based bulk ceramics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(27)**: 30289.
- [13] YANG H, YAN F, LIN Y, *et al.* Enhanced energy storage properties of Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free ceramics with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass addition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(4)**: 1367.
- [14] ZHANG Q, TONG H, CHEN J, *et al.* High recoverable energy density over a wide temperature range in Sr modified (Pb,La)-(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub> antiferroelectric ceramics with an orthorhombic phase. *Applied Physics Letters*, 2016, **109(26)**: 262901.
- [15] ZHANG Q, BHARTI V, KAVARNOS G. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and its copolymers. *Encyclopedia of Smart Materials*, 2002, **44**: 234.
- [16] WAN B Q, ZHENG M S, CHA J W. Advances in polyimide composite energy storage dielectric materials. *Insulation Materials*, 2021, **54(11)**: 23.
- [17] XIE B, ZHANG Q, ZHANG L, *et al.* Ultrahigh discharged energy density in polymer nanocomposites by designing linear/ferroelectric bilayer heterostructure. *Nano Energy*, 2018, **54**: 437.
- [18] PING J B, FENF Q K, ZHENG M M, *et al.* Preparation and dielectric/energy storage properties of surface-modified polypropylene films. *Insulation Materials*, 2022, **55(5)**: 49.
- [19] THAKUR Y, ZHANG B, DONG R, *et al.* Generating high dielectric constant blends from lower dielectric constant dipolar polymers using nanostructure engineering. *Nano Energy*, 2017, **32**: 73.
- [20] ZHANG T, ZHAO X, ZHANG C, *et al.* Polymer nanocomposites with excellent energy storage performances by utilizing the dielectric properties of inorganic fillers. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **408**: 127314.
- [21] WANG J, LIU S H, CHEN C Q, *et al.* Interfacial modification and energy storage properties of barium titanate-based/polyvinylidene fluoride composite dielectric materials. *Journal of Physics*, 2020, **69(21)**: 59.
- [22] LI Y, ZHOU Y, ZHU Y, *et al.* Polymer nanocomposites with high energy density and improved charge-discharge efficiency utilizing hierarchically-structured nanofillers. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(14)**: 6576.
- [23] XIE B, WANG T, CAI J, *et al.* High energy density of ferroelectric polymer nanocomposites utilizing PZT@SiO<sub>2</sub> nanocubes with morphotropic phase boundary. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **434**: 134659.
- [24] WANG P J, ZHOU D, GUO H H, *et al.* Ultrahigh enhancement rate of the energy density of flexible polymer nanocomposites using core-shell BaTiO<sub>3</sub>@MgO structures as the filler. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(22)**: 11124.
- [25] PAN Z, YAO L, ZHAI J, *et al.* Excellent energy density of polymer nanocomposites containing BaTiO<sub>3</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers induced by moderate interfacial area. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4(34)**: 13259.
- [26] LIU F, LI Q, CUI J, *et al.* High-energy-density dielectric polymer nanocomposites with trilayered architecture. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27(20)**: 1606292.
- [27] LIANG X, YU X, LV L, *et al.* BaTiO<sub>3</sub> internally decorated hollow porous carbon hybrids as fillers enhancing dielectric and energy storage performance of sandwich-structured polymer composite. *Nano Energy*, 2020, **68**: 104351.
- [28] WANG Y, CUI J, YUAN Q, *et al.* Significantly enhanced breakdown strength and energy density in sandwich-structured barium titanate/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites. *Advanced Materials*, 2015, **27(42)**: 6658.
- [29] JIANG J, SHEN Z, QIAN J, *et al.* Ultrahigh discharge efficiency in multilayered polymer nanocomposites of high energy density. *Energy Storage Materials*, 2019, **18**: 213.
- [30] JI X M, SUN B Z, LI C, *et al.* Research progress on enhancing dielectric energy storage density of polymer matrix composites using multilayer thin film technology. *Materials Guide*, 2022, **36(9)**: 185.
- [31] WANG Y, CHEN J, LI Y, *et al.* Multilayered hierarchical polymer composites for high energy density capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(7)**: 2965.
- [32] NIU Y, DONG J, HE Y, *et al.* Significantly enhancing the discharge efficiency of sandwich-structured polymer dielectrics at elevated temperature by building carrier blocking interface. *Nano Energy*, 2022, **97**: 107215.
- [33] FENG M, FENG Y, ZHANG T, *et al.* Recent advances in multilayer-structure dielectrics for energy storage application. *Advanced Science*, 2021, **8(23)**: 2102221.
- [34] SUN Q, WANG J, ZHANG L, *et al.* Achieving high energy density and discharge efficiency in multi-layered PVDF-PMMA nanocomposites composed of 0D BaTiO<sub>3</sub> and 1D NaNbO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8(21)**: 7211.
- [35] CHEN J, WANG Y, YUAN Q, *et al.* Multilayered ferroelectric polymer films incorporating low-dielectric-constant components for concurrent enhancement of energy density and charge-discharge efficiency. *Nano Energy*, 2018, **54**: 288.
- [36] ZHANG W, GUAN F, JIANG M, *et al.* Enhanced energy storage performance of all-organic sandwich structured dielectrics with FPE and P(VDF-HFP). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022: 107018.
- [37] LUO B, WANG X, WANG H, *et al.* P(VDF-HFP)/PMMA flexible composite films with enhanced energy storage density and efficiency. *Composites Science and Technology*, 2017, **151**: 94.
- [38] WANG Y, WANG L, YUAN Q, *et al.* Ultrahigh energy density and greatly enhanced discharged efficiency of sandwich-structured polymer nanocomposites with optimized spatial organization. *Nano Energy*, 2018, **44**: 364.
- [39] XIE B, ZHU Y, MARWAT M A, *et al.* Tailoring the energy storage performance of polymer nanocomposites with aspect ratio optimized 1D nanofillers. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(41)**: 20356.
- [40] ZHU Y, ZHU Y, HUANG X, *et al.* High energy density polymer dielectrics interlayered by assembled boron nitride nanosheets. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(36)**: 1901826.
- [41] LI Q, ZHANG G, LIU F, *et al.* Solution-processed ferroelectric

- terpolymer nanocomposites with high breakdown strength and energy density utilizing boron nitride nanosheets. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8(3)**: 922.
- [42] AI D, LI H, ZHOU Y, *et al.* Tuning nanofillers in *in situ* prepared polyimide nanocomposites for high-temperature capacitive energy storage. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10(16)**: 1903881.
- [43] CHEN S, MENG G, KONG B, *et al.* Asymmetric alicyclic amine-polyether amine molecular chain structure for improved energy storage density of high-temperature crosslinked polymer capacitor. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **387**: 123662.
- [44] MIAO W, CHEN H, PAN Z, *et al.* Enhancement thermal stability of polyetherimide-based nanocomposites for applications in energy storage. *Composites Science and Technology*, 2021, **201**: 108501.
- [45] SUN L, SHI Z, HE B, *et al.* Asymmetric trilayer all-polymer dielectric composites with simultaneous high efficiency and high energy density: a novel design targeting advanced energy storage capacitors. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(35)**: 2100280.
- [46] WANG Y, WANG L, YUAN Q, *et al.* Ultrahigh electric displacement and energy density in gradient layer-structured BaTiO<sub>3</sub>/PVDF nanocomposites with an interfacial barrier effect. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(22)**: 10849.
- [47] WANG Y, LI Y, WANG L, *et al.* Gradient-layered polymer nanocomposites with significantly improved insulation performance for dielectric energy storage. *Energy Storage Materials*, 2020, **24**: 626.
- [48] JIANG J, SHEN Z, QIAN J, *et al.* Synergy of micro-/mesoscopic interfaces in multilayered polymer nanocomposites induces ultrahigh energy density for capacitive energy storage. *Nano Energy*, 2019, **62**: 220.
- [49] FENG M, CHI Q, FENG Y, *et al.* High energy storage density and efficiency in aligned nanofiber filled nanocomposites with multilayer structure. *Composites Part B: Engineering*, 2020, **198**: 108206.
- [50] ZENG Y, SHEN Z H, SHEN Y, *et al.* High energy density and efficiency achieved in nanocomposite film capacitors *via* structure modulation. *Applied Physics Letters*, 2018, **112(10)**: 103902.