



高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展

沈忠慧 江彦达 李宝文 张鑫

Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density

Shen Zhong-Hui Jiang Yan-Da Li Bao-Wen Zhang Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217706 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201209

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201209>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展

Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage

物理学报. 2020, 69(21): 217701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201006>

钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的界面改性及储能性能

Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/ polyvinylidene fluoride composite

物理学报. 2020, 69(21): 217702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201031>

钛酸锶纳米纤维表面羟基化处理对聚偏氟乙烯复合材料介电性能和储能性能的影响

Effects of surface hydroxylated strontium titanate nanofibers on dielectric and energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites

物理学报. 2020, 69(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200592>

$(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 无铅弛豫铁电陶瓷的介电、铁电和高储能行为

Dielectric, ferroelectric and high energy storage behavior of $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ lead free relaxor ferroelectric ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200213>

低维铁电材料研究进展

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials

物理学报. 2018, 67(15): 157701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180483>

铁电材料光催化活性的研究进展

Research progress on photocatalytic activity of ferroelectric materials

物理学报. 2017, 66(16): 167702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.167702>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展*

沈忠慧¹⁾ 江彦达¹⁾ 李宝文¹⁾ 张鑫^{1)2)†}

1) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 智能材料与器件研究中心, 武汉 430070)

2) (武汉理工大学材料科学与工程国际化示范学院, 武汉 430070)

(2020年7月28日收到; 2020年9月12日收到修改稿)

介电电容器具有超高功率密度、低损耗以及高工作电压等优点, 是广泛应用于电子电力系统的核心储能器件. 铁电聚合物是发展高储能密度电介质薄膜材料的理想选择, 而基于铁电聚合物的纳米复合材料则兼具了聚合物的高击穿场强、柔性、易加工等特点以及陶瓷的高介电性能, 是近年来电介质储能材料研究的前沿与热点. 本文首先介绍了铁电聚合物材料的制备、铁电性能以及极化特性的调控方法, 随后总结了铁电聚合物纳米复合材料中纳米填料、复合结构以及界面三个关键调控策略对复合材料介电与储能性能的影响, 并探讨了基于相场方法的纳米复合材料中介电与储能特性的微观机制研究, 最后对高储能密度铁电聚合物纳米复合材料现存问题以及未来发展方向进行了总结与展望.

关键词: 铁电聚合物, 纳米复合材料, 储能密度, 介电材料**PACS:** 77.84.-s, 77.84.Lf, 77.55.F-**DOI:** 10.7498/aps.69.20201209

1 引言

化石能源快速消耗引发的能源危机及环境污染为人类社会带来巨大压力, 亟需发展先进的能源储存技术来促进风能、太阳能等清洁能源的充分、高效利用. 在各种储能器件中, 基于电介质材料的介电电容器具有超高功率密度、低损耗、全固态结构以及高工作电压等优点, 是一类重要的基础电子元件, 同时也是广泛应用于电力系统、脉冲功率系统、混合动力汽车以及尖端武器系统等方面的重要储能器件^[1-4]. 然而, 同超级电容器、锂电池等电化学储能器件相比, 介电电容器虽然具有更高的功率密度, 但其能量密度较低, 这也导致介电电容器在集成系统中占据过于庞大的体积^[5]. 因此, 需要开发具有更加优异介电性能(高介电常数、高击穿场强)与更高储能密度的电介质材料来满足电力

系统、电子信息、先进国防武器等高新技术领域的快速发展对高功率大容量电容器提出的迫切需求. 电介质材料的能量密度(U_e)可以通过对材料的电位移(D)-电场强度(E)曲线进行积分计算:

$$U_e = \int_{D_{\max}}^0 E dD. \quad (1)$$

图1中 D - E 曲线的橙色阴影部分即为其可释放的能量密度($U_{\text{discharge}}$), 绿色阴影部分为损耗(无法释放)的能量密度(U_{loss}). 电位移和电极化强度(P)之间存在 $D = P + \epsilon_0 E$ 的关系(其中 ϵ_0 为真空介电常数), 所以电极化强度越高电位移也越高. 对于介电常数不随电场强度变化的线性电介质而言, 其能量密度可以表示为 $U_e = 1/2 \epsilon_r \epsilon_0 E_b^2$ (其中 ϵ_r 为材料的相对介电常数, E_b 为其击穿场强), 由此可见, 提升电介质材料储能密度的关键是同时提升其介电常数与击穿场强.

* 国家自然科学基金(批准号: 51802237, 52072280, 41180991)、中国科学技术协会青年人才托举工程(批准号: 2018QNRC001)和中央高校基本科研业务费(批准号: 193201002, 183101005, 182401004)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhang-xin@whut.edu.cn

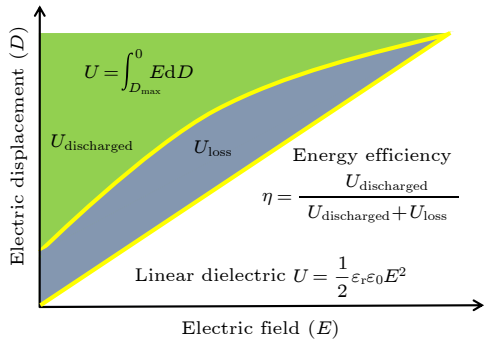


图 1 D - E 曲线示意图

Fig. 1. Schematic illustration of electric displacement (D)-electric field (E) loop.

相较于陶瓷电介质材料, 聚合物电介质的本征击穿场强更高 (> 500 MV/m), 具有易于加工、柔性好、重量轻、与有机基材和印刷电路板相容性好等优点. 但是聚合物较低的介电常数限制了其储能密度的提升, 使得电容器的体积无法进一步缩小. 如目前商业应用最为广泛的纯有机薄膜电容器材料双向拉伸聚丙烯 (BOPP), 具有高达 700 MV/m 的击穿场强, 但由于较低的介电常数 (2.2), 其储能密度仅有 2 J/cm^3 [6,7]. 铁电聚合物具有聚合物材料中最为优异的介电性能, 是发展大容量薄膜电容器的理想介质. 在维持铁电聚合物优良的机械性能与高击穿场强的基础上, 通过引入高介电纳米填料进一步提升其介电常数, 可获得兼备高介电常数与高击穿场强的铁电聚合物纳米复合材料, 有望获得更高的储能密度.

本文介绍了高储能密度铁电聚合物纳米复合材料的研究进展, 主要内容包括: 铁电聚合物材料的制备、铁电特性以及储能性能; 铁电聚合物纳米复合材料中纳米填料、复合结构以及界面三个关键调控策略对复合材料介电与储能性能的影响; 基于相场方法的纳米复合材料介电与储能的微观机制研究; 对高储能密度铁电聚合物纳米复合材料现存问题以及未来发展方向的总结与展望.

2 铁电聚合物材料

铁电聚合物具有优异的介电常数与介电强度, 是发展高储能密度薄膜电介质材料的理想选择. 铁电聚合物中偶极子同向有序排列形成具有自发极化的铁电畴结构, 目前已被报道具有铁电性的聚合物包括聚偏氟乙烯 (PVDF)、二氟乙烯-三氟乙

共聚物 (P(VDF-TrFE))、奇数尼龙 (odd-numbered nylon) 以及聚脲 (polyurea) 等, 其中 PVDF 及其共聚物 P(VDF-TrFE) 是目前应用最为广泛的铁电聚合物材料. 近年来, 研究人员又在 PVDF 基二元及三元系列聚合物材料中发现了弛豫铁电性以及类反铁电性, 进一步拓展了铁电聚合物的应用范围. PVDF 最早于 1969 年被发现具有优异的压电效应 [8], 20 世纪 70 年代其铁电性被进一步证明. PVDF 分子结构式为 $(\text{CF}_2-\text{CH}_2)_n$, 其中 F 原子具有非常高的电负性以及非常小的原子半径, 使得分子链中 C—F 键同时具有大偶极矩以及高堆积密度, 最终赋予 PVDF 高极化强度与高介电常数 [9]. PVDF 是一类半结晶聚合物, 不同的分子链构象会引发多种晶相结构, 一般可分为 α 相、 β 相、 γ 相以及 δ 相. 如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 四种晶相结构中, β 相结构的分子链呈全反式构象 TTTT, 偶极矩取向一致且垂直于聚合物主链, 这些晶体中一致取向的偶极矩可以形成铁电畴, 从而使具有 β 相的 PVDF 表现出最高的极化强度以及最强的铁电性 [10,11]. α 相中分子链为 TG+TG 构象, 相邻链呈反向平行排列导致偶极矩相互抵消,

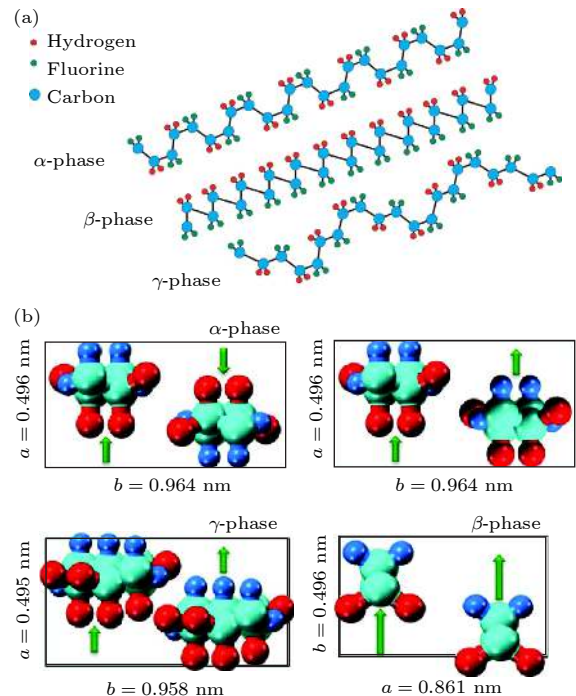


图 2 (a) PVDF 晶体链构象示意图 [10]; (b) 沿 c 轴观察的 PVDF 晶体四个不同相的单元 [11]

Fig. 2. (a) Schematic chain conformations [10]; (b) unit cells of PVDF crystals with four different phases viewed along c -axis [11].

因此具有 α 晶相的 PVDF 一般表现为非极性. δ 相可以理解为 α 晶相的极性相, 其分子链构象与 α 晶相一致, 但相邻链同向排列. γ 相中分子链为螺旋排列的 TTTG+TTTG 构象, 也具有一定极性但比 β 相极性小. 通过向 PVDF 分子链中引入三氟乙烯 (trifluoroethylene, TrFE), 可以增加聚合物中 β 相的结晶度与稳定性, 从而获得铁电性更强的二氟乙烯-三氟乙烯 P(VDF-TrFE) 共聚物. 值得注意的是, 具有强铁电性的聚合物 D - E 曲线表现出典型的电滞现象 (如图 3 所示), 虽然其具有非常高的电位移极化, 但同时也伴随着高剩余极化, 偶极子取向过程中的电滞损耗以及过高的剩余极化在储能过程中会带来高能量损失以及低储能效率, 而具有更低剩余极化的弛豫铁电及反铁电则更有利于获得较高的储能密度.

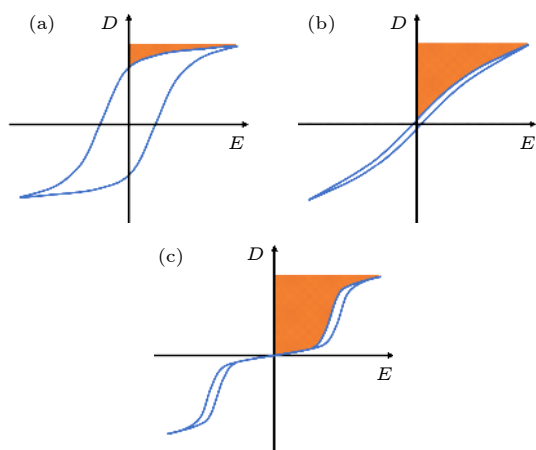


图 3 D - E 曲线示意图 (阴影区域代表释放的能量密度) (a) 铁电; (b) 弛豫铁电; (c) 反铁电

Fig. 3. Schematic D - E hysteresis loops for (a) normal ferroelectric; (b) relaxor ferroelectric; (c) antiferroelectric behaviors. The shaded areas represent the released energy density.

为了抑制铁电聚合物的剩余极化与电滞损耗, 获得更加优异的储能性能, 常用的方法是对聚合物进行分子尺度的结构改性. 高能电子辐照是改性铁电聚合物分子结构与性能的有效途径^[12-15], 例如 P(VDF-TrFE) 经过高能电子辐照改性后, 其铁电特性可以转变为弛豫铁电特性, 这是因为电子辐照后产生的缺陷可以将连续的铁电畴纳米化. 研究表明, 随着电子辐照强度的增加, P(VDF-TrFE) 中的铁电畴可以从 15 nm 减小为 5 nm^[13]. 此外, 向 P(VDF-TrFE) 聚合物分子链中引入具有更大尺寸的二氟氯乙烯 (chlorotrifluoroethylene, CTFE) 及氯氟乙烯 (chlorofluoroethylene, CFE) 也可以充

当缺陷来获得纳米化的铁电畴, 因此在 poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) (P(VDF-TrFE-CTFE)), poly(vinylidene difluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) (P(VDF-TrFE-CFE)) 三元共聚物中也可获得弛豫铁电性^[16-18]. 这些弛豫铁电聚合物具有非常低的剩余极化以及显著提升的介电常数, 但较高的介电常数会导致过低电场下电位移的过早饱和, 限制其储能密度的进一步提升. 比如 P(VDF-TrFE-CFE) 的介电常数可以高达 50, 但其储能密度在 400 MV/m 电场下只有 9 J/cm³^[18]. 与弛豫铁电聚合物相比, 采用具有较大尺寸的 CTFE 改性 PVDF 得到的 P(VDF-CTFE) 共聚物, CTFE 可增大分子链间距并降低晶区的有序度, 从而更有利于形成稳定的 α 晶相. 与 PVDF 相比, P(VDF-CTFE) 的铁电性更弱且剩余极化更小, 其较低的介电常数也可以规避电位移极化的过早饱和, 在 575 MV/m 电场强度下储能密度达 17 J/cm³^[18], 通过适当的工艺提升薄膜质量后其储能密度可高于 25 J/cm³^[19]. 与 P(VDF-CTFE) 性能类似的 P(VDF-HFP) 共聚物也可以有效抑制电位移极化的过早饱和, 在 700 MV/m 的电场强度下其储能也可以达到 25 J/cm³^[20]. 除引入缺陷, 在铁电聚合物基础上制备接枝或者嵌段共聚物^[21-24], 也可以有效抑制其剩余极化. 如美国宾州州立大学的王庆课题组^[21]制备了 P(VDF-CTFE)-g-PS 接枝共聚物, 共聚物薄膜中的微相分离会导致 PS 侧链聚集在铁电聚合物晶体外围并形成界面限制层, 具有较低极化率的 PS 层可通过降低补偿极化来调节铁电晶体内部的极化电场与退极化电场, 进而调控偶极子的翻转 (图 4(a)), 最终共聚物具有类反铁电特性的 D - E 曲线 (图 4(b)). 与 P(VDF-CTFE) 相比, P(VDF-CTFE)-g-PS 共聚物虽然储能密度有所降低, 但其介电与铁电损耗可得到明显的抑制.

上述通过改性聚合物本征分子结构的方法一般都较为复杂, 而聚合物共混则是一种更为简单的调控铁电聚合物铁电与极化特性的途径^[25-28]. 在聚合物共混复合材料中, 不仅可综合叠加单相聚合物各自的优点, 多相之间的交互作用及相界面处存在的界面增强效应还可以进一步增强聚合物的结晶性、机械性等性能特点. 本课题组^[29]曾将非极性相的 PVDF 与弛豫铁电体的 P(VDF-TrFE-CFE) 进行共混, 制备出了 P(VDF-TrFE-CFE)/PVDF

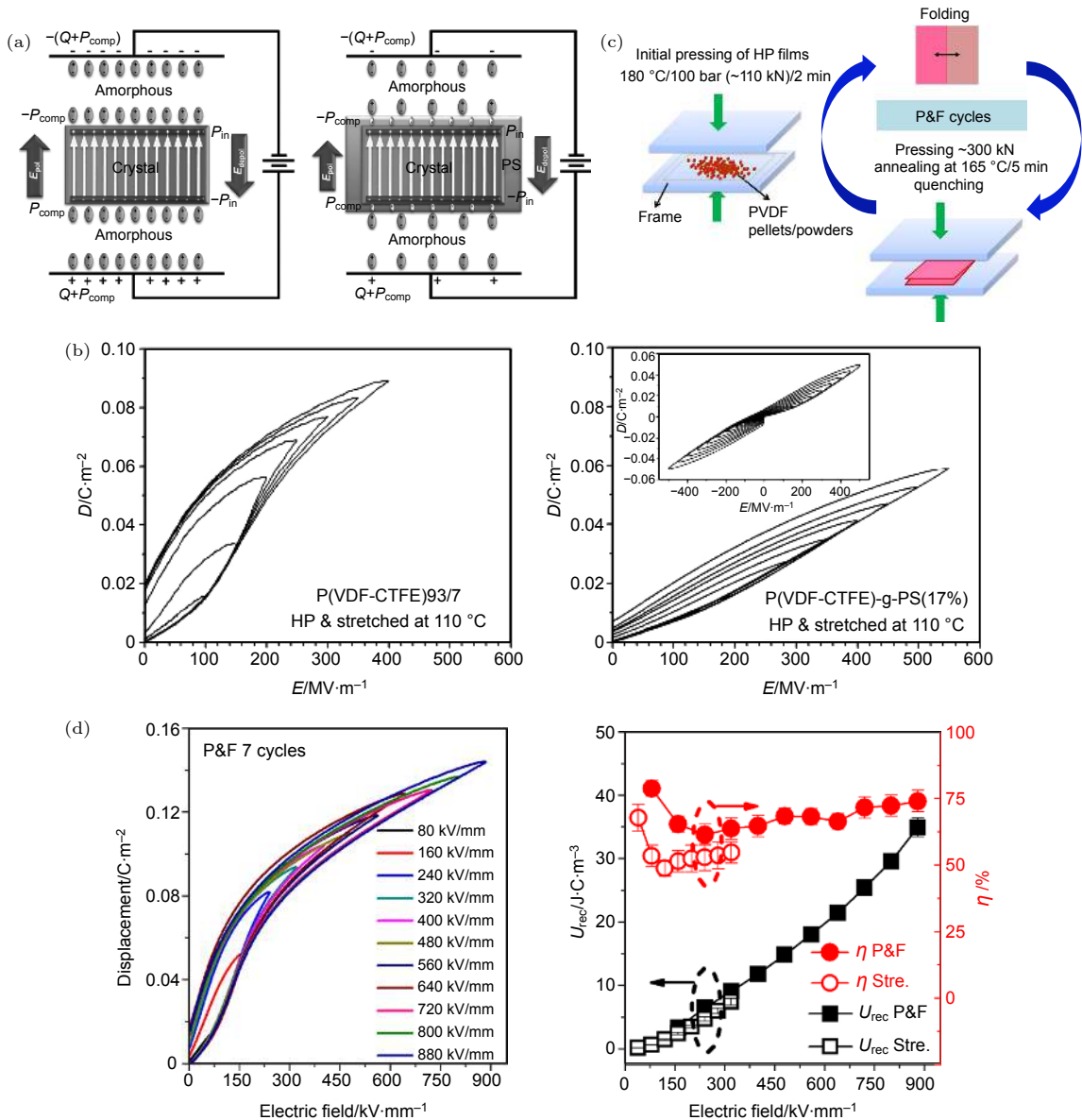


图 4 (a) PVDF 和 P(VDF-CTFE)-g-PS 接枝共聚物的极化机制示意图; (b) P(VDF-CTFE) 和 P(VDF-CTFE)-g-PS 接枝共聚物的 $D-E$ 曲线^[21]; (c) PVDF 的压折工艺图解; (d) 压折和拉伸 PVDF 薄膜储能性能的比较^[30]

Fig. 4. (a) Schematic models of polarization mechanisms for PVDF and P(VDF-CTFE)-g-PS; (b) $D-E$ loops for the hot-pressed and stretched films of P(VDF-CTFE) and P(VDF-CTFE)-g-PS graft copolymers^[21]; (c) schematic demonstration of pressed-and-folding technique for PVDF; (d) a comparison of electric energy storage properties of pressed-and-folded and stretched films^[30].

复合电介质薄膜, 在复合效应以及界面增强的作用下, 在共混薄膜中获得了高于纯聚合物基体的低场介电常数以及高场电位移值, P(VDF-TrFE-CFE) 的过早饱和及极化得到了抑制, 从而在相同的电场强度下共混薄膜具有更高的能量密度, 最终在 P(VDF-TrFE-CFE)/PVDF 组分比例为 60/40 vol% 的共混薄膜中获得高达 19.6 J/cm³ 的能量密度. 近期, 英国伦敦玛丽女王大学的 Bilotti 课题组^[30] 研究发现, 通过一种特殊的压-折简单制备工艺可以获得具有超高 β 相含量以及高分子量的 PVDF 薄膜

(图 4(c)), 其中 PVDF 铁电晶体尺寸经过多次热压后可以减小至 4 nm 并形成不稳定的极性微区. 在电场作用下, 这些极性微区的可逆翻转诱导了聚合物的弛豫铁电行为, 并最终在 880 MV/m 的电场强度下获得了 35 J/cm³ 的储能密度 (图 4(d)), 为目前聚合物电介质材料中报道的最高值.

3 铁电聚合物纳米复合材料

虽然铁电聚合物材料具有极高的耐压强度、柔

性和易加工等诸多特点,但其介电常数(10—50)远比陶瓷介电材料(100—10000)的低,制约了其储能密度的进一步提高.因此基于复合原理,研究者希望将铁电聚合物的高击穿场强和无机陶瓷材料的高介电常数结合,制备铁电聚合物纳米复合材料,进一步提升储能密度.目前,研究者对于铁电聚合物纳米复合材料已经展开了广泛的研究与探索,本部分将分别从纳米填料调控、复合结构调控和界面调控三个角度对其进行归纳总结.

3.1 纳米填料调控

在铁电聚合物纳米复合材料中,对纳米填料的调控是提高其储能密度的一种手段,按维度可分为零维、一维和二维填料.不同的纳米填料,由于存在本征介电特性、颗粒形貌、空间分布与取向等方面的差异,在改善介电性能方面也呈现出不同效果.

由于纳米颗粒制备工艺简单且成本低,纳米颗粒成为纳米复合材料中填料的首选,包括钛酸钡、钛酸锶和锆钛酸铅等纳米颗粒,主要用于提升纳米复合材料的介电常数.例如西安交通大学的汪宏

课题组^[31]将 100 nm 的 BaTiO₃ 颗粒与 PVDF 基体进行复合,介电常数最高可达 77,且当体积分数为 10 vol% 和击穿场强为 336 MV/m 时,得到 6.8 J/cm³ 的储能密度.清华大学王晓慧课题组^[32]将 6.9 nm 超小 BaTiO₃ 纳米颗粒与 P(VDF-HFP) 进行复合,实现 10 vol%—40 vol% 的高体积分数的复合量,且在 330 MV/m 下实现高达 9.7 J/cm³ 的储能密度.虽然高介电常数填料的大量引入可以在一定程度上提升有效介电常数,但有机无机材料介电常数的巨大差异,会导致局域电场聚集严重,致使纳米复合材料的击穿场强降低.最近,宾州州立大学的张启明课题组^[33,34]发现一个普适性的新奇现象:低介电常数的纳米填料(5—20 nm),在超低填料含量下(通常 < 1%),既可以保持高击穿场强,又可大幅提高介电常数.如图 5(a) 中所示,在线性电介质 PEI 基体中添加 5 nm 的氧化铝 Al₂O₃,在 0.32% 的体积分数下,实现介电常数从 3.2 提升到 5,在保证储能效率的同时,实现储能密度的成倍增长.该发现为纳米复合材料的设计提供了全新的思路,是将来值得深入研究的一个方向.

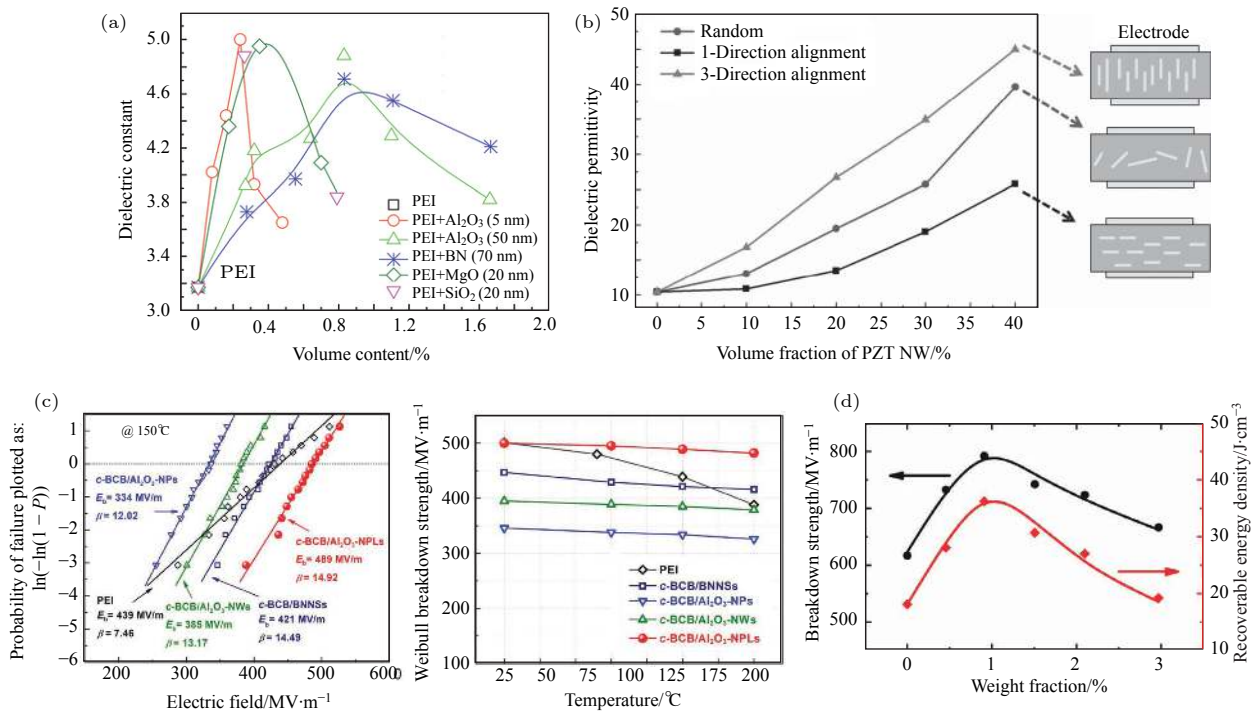


图 5 (a) PEI 中超细纳米颗粒的体积分数与介电常数的关系^[33]; (b) 不同取向的纳米纤维填料对介电常数的影响^[37]; (c) 不同尺寸的 Al₂O₃ 与 c-BCB 复合后的击穿场强与温度稳定性^[40]; (d) PVDF/Ca₂Nb₃O₁₀ 复合材料的击穿场强和储能密度^[41]

Fig. 5. (a) Relationship between volume fraction of ultrafine nanoparticles and dielectric constant in PEI^[33]; (b) influence of nanofiber fillers with different orientations on dielectric constant^[37]; (c) breakdown field strength and temperature stability of Al₂O₃ with different dimensions and c-BCB composites^[40]; (d) breakdown field strength and energy storage density of PVDF/Ca₂Nb₃O₁₀ composites^[41].

相比于零维材料,一维材料具有高的长径比,在调控介电性能方面展现出更多的维度空间^[35,36].例如,佛罗里达大学的 Sodano 课题组^[37]将大长径比的 PZT 纤维进行取向,大幅提升了复合薄膜的介电常数.如图 5(b)所示,在基体介电常数约为 10 的情况下,当垂直取向的纤维体积分数为 40% 时,其有效介电常数可以达到约 45,而随机分布的纤维在同等体积分数下,只能将介电常数提高至大约 25.但是高体积分数和垂直取向的纤维会降低复合材料的耐压性能,导致其储能密度仍然较低.而面内随机分布的纳米纤维能够在适当提高介电常数的同时也维持较高的耐压强度,因此可以通过一维填料的取向来调控介电性能的需求.上海交通大学的黄兴溢课题组^[38]分别研究了掺有四种纳米纤维 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, TiO_2 , BaTiO_3 和 SrTiO_3 的纳米复合材料,结果发现纳米纤维在一定体积分数范围内(1%—2.5%)均能提高击穿场强,揭示了一维填料的取向对于提高击穿场强的一般规律.近期,本课题组利用改进的静电纺丝和热压工艺,实现了纤维的三维空间分布取向调控^[39].该工作中分别制备了六种具有不同复合结构的薄膜,其填料结构分别为随机分布的颗粒填料、正梯度分布和反梯度分布的颗粒填料、面内平行取向分布的纳米纤维、面内随机分布的纳米纤维和面内正交分布的纳米纤维.相比于其他几种复合电介质,具有面内正交分布的纳米纤维复合材料,杨氏模量高达 2.38 GPa,击穿场强为 691.9 MV/m,且具有较好的击穿稳定性和绝缘性.因此面内正交分布的结构,不仅可以改善力学性能、提高耐压强度,而且能够降低漏电流.本工作利用三维空间分布取向调控的手段, $\text{P}(\text{VDF-HFP})/\text{BaTiO}_3$ 复合薄膜的最大储能密度可达 25.5 J/cm³.该制备方法和设计思想也为后续的多维复合结构设计提供了重要的参考^[39].

二维材料作为近年来新兴的研究热点,在纳米复合材料中也得到了广泛的关注与研究.由于特殊的形貌及性能各向异性的特点,二维填料在提高击穿场强、降低损耗等介电性能调控或提高热稳定性方面展现出巨大的潜力.近期,宾州州立大学的王庆课题组^[40]利用溶液法制备了不同形态的 Al_2O_3 填料,将其与交联的二乙烯基硅氧烷-双苯并环丁烯(c-BCB)基体复合用于研究高温储能特性.如图 5(c)中所示,相比于 Al_2O_3 纳米颗粒和纳米纤维,纳米片能够更大程度地提高击穿场强和热稳定性,最终在 150 °C 和外加电场为 450 MV/m 时,储

能密度可达 3.31 J/cm³且充放电效率保持在 90% 以上.同样地,宾州州立大学的王庆课题组^[4]利用六方氮化硼纳米片(BNNS)作为填料,制备了 c-BCB/BNNS 复合电介质.其中高热导和高度绝缘的 BNNS 二维填料大幅提高了其散热能力和耐压特性,在 250 °C 时仍能保持较高的击穿场强(403 MV/m).该研究是高温储能领域取得的突破性进展,进一步推动了铁电聚合物纳米复合材料在高温下的应用.此外,二维钙钛矿材料除具备良好的绝缘性外,仍保持高介电常数,这类二维材料有可能对提升储能密度有很大的帮助.最近,本课题组与中国科学技术大学的李晓光课题组^[41]合作,选取 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 二维钙钛矿材料作为填料,与 PVDF 铁电聚合物基体(图 5(d))和 PS 线性基体复合,均实现了超高的击穿场强(792 MV/m)和储能密度(36.2 J/cm³),揭示了二维钙钛矿材料在改善储能密度方面的巨大潜力,为该领域的进一步发展提供了全新的体系和思路.

3.2 复合结构调控

在简单两相复合的基础上,对多级结构或多组分复合结构的设计有可能叠加或耦合效应,进一步提升储能密度.随着制备工艺的不断发展与成熟,对复合结构的调控也逐步成为铁电聚合物纳米复合材料中的手段之一.例如,在单相多级空间结构调控方面,本课题组^[42]提出了一种将纳米颗粒在基体中梯度分布的思想(图 6(a)),利用静电纺丝技术在 $\text{P}(\text{VDF-HFP})$ 基体中实现了 BaTiO_3 纳米颗粒的梯度分布.这种梯度结构的存在能够改善力学性能和提升击穿场强,在击穿场强为 676.3 MV/m 时其最高储能密度可达 18.0 J/cm³.在多相复合的实验进展中,为结合纳米片和纳米纤维填料二者的优势,本课题组^[43]利用 BZT 纤维和 BN 纳米片实现了互穿的梯度分布,如图 6(b)所示.其两端的纳米片能够抑制电荷注入并降低漏导,进而提升击穿场强,而在中间分布的纤维能够提供高的极化,最终经过工艺优化后,可实现 23.4 J/cm³ 的最高储能密度和 83% 的充放电效率.此外,深圳先进技术研究院的于淑会课题组^[44]将 BaTiO_3 颗粒与 BN 纳米片作为混合填料,与 PVDF 基体制备了新型多相的复合电介质,如图 6(c)所示.混合填料的引入,保证了在提高电位移的同时,实现较高的耐击穿特性,最终在 580 MV/m 的外加电场下,实现了 17.6 J/cm³ 的储能密度.

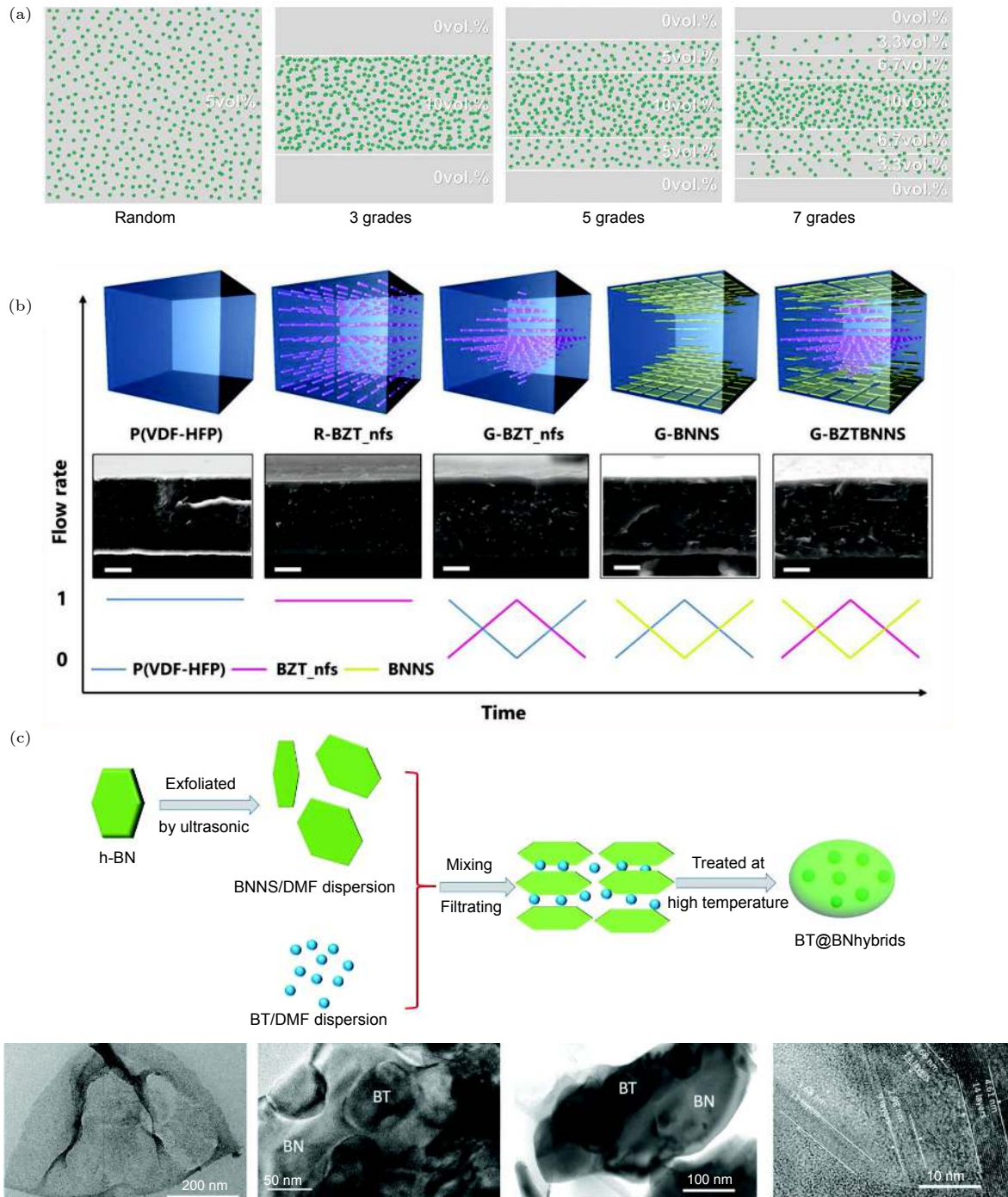


图 6 (a) P(VDF-HFP)/BaTiO₃ 复合材料中不同梯度分布的示意图^[42]; (b) BNNS 和 BZT 填料互穿结构的示意图^[43]; (c) BN 和 BT 共混填料的制备过程和电镜图^[44]

Fig. 6. (a) Schematic diagram of different gradient distributions in P(VDF-HFP)/BaTiO₃ composites^[42]; (b) schematic diagram of interpenetrating structure of BNNS and BZT fillers^[43]; (c) preparation process and electron micrograph of BN and BT blend filler^[44].

除了微纳尺度上的复合结构调控,介观乃至宏观尺度的结构调控对储能性能的提升同样至关重要,其中层状结构的薄膜复合材料已被广泛研究^[45].例如,西安交通大学的汪宏课题组^[46]制备了类似于三明治结构的夹层复合电介质(图 7(a)),

其中外侧两层是含有 20% 体积分数的 BTO 颗粒,中间层为纯 PVDF.这种三明治结构的设计,能够形成层间的界面区域,从而阻挡电树枝的生长,提升击穿场强,实现了 18.8 J/cm³ 的最大储能密度.同样,利用层状结构和多相复合的思想,宾州州立

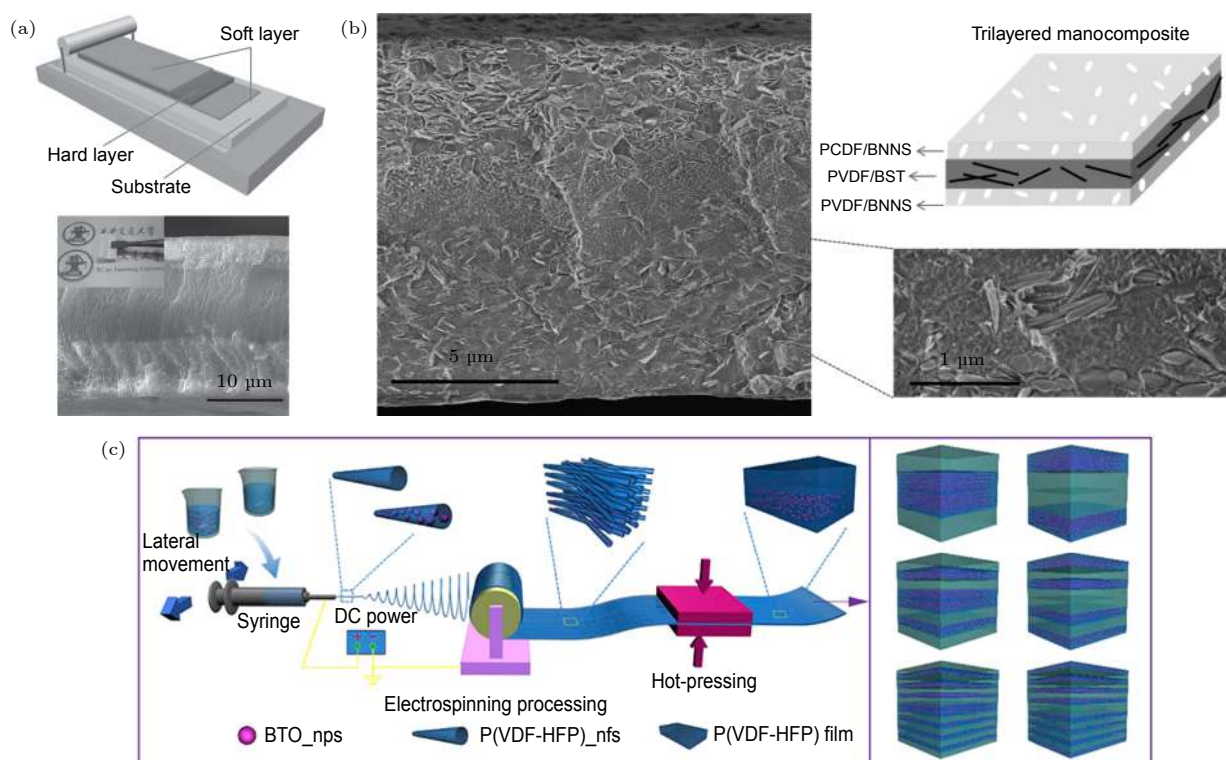


图 7 (a) 三明治结构复合薄膜的示意图和断面电镜图^[46]; (b) 分别掺有 BNNS 和 BST 的叠层结构示意图和电镜图^[47]; (c) 多层复合材料的制备流程图和示意图^[48]

Fig. 7. (a) Schematic diagram and sectional electron microscope of sandwich composite film^[46]; (b) schematic diagram and electron micrograph of laminated structure doped with BNNS and BST respectively^[47]; (c) preparation flow chart and schematic diagram of multilayer composite materials^[48].

大学的王庆课题组^[47]设计了一种以 PVDF 为基体的三明治结构, 如图 7(b) 所示, 其外侧两层为 BN 纳米片填料, 中间层为 BST 纤维填料, 最终在 588 MV/m 的电场下实现了 20.5 J/cm^3 的储能密度. 得益于制备工艺的改进, 除了三层的夹层结构, 研究者可高质量制备出多层结构的复合电介质, 这对于介电性能的改善更加显著. 近期, 本课题组利用静电纺丝和热压工艺结合的方法, 制备了具有不同层数的多层复合材料, 其叠层结构为含有 BTO 纳米颗粒的复合层和 P(VDF-HFP) 纯聚合物层交替分布, 如图 7(c) 所示. 这种结构在保证引入 BTO 颗粒提升介电常数的同时, 通过引入更多的层间界面, 来改善耐压强度和抑制漏电流等介电性能^[48]. 结合相场模拟与实验的结果发现, 层间的界面处存在着大量的陷阱, 可阻碍载流子的输运. 随着复合材料中层数的增加, 界面阻碍作用逐步叠加, 当层数为 16 层时, 该薄膜在较高的储能效率下实现了高达 35.4 J/cm^3 的储能密度, 比商业 BOPP 薄膜电介质的储能密度提升了约 10 倍. 综上所述, 纳米复合材料中复合结构的调控, 对改善介电储能特性举足轻重.

3.3 界面调控

在纳米复合材料中, 由于填料的尺寸一般都是纳米或者微米尺度, 填料与基体之间相互作用的过渡区域即界面区域, 占据着大量的面积, 因此界面往往成为影响复合材料宏观性能的关键因素之一, 将直接影响纳米复合材料的宏观介电行为. 因此, 对于界面的认识是探索纳米复合材料中复合效应的研究基础, 逐渐形成了一些经典的物理模型能够帮助人们认识和理解界面的作用, 其中以 Lewis 的双电层模型^[49]和 Tanaka 的多核模型^[50]最为经典, 对于人们理解空间电荷效应、老化或局域放电和渗流效应具有重要的指导意义. 但是目前的界面理论均只局限于定性的认识, 对于部分物理现象仍无法合理解释, 因此对于界面效应的研究任重道远. 近年来, 随着高精度微纳表征技术的发展, 例如开尔文探针力显微镜^[51]和静电力显微镜^[52]等, 研究者可逐步对界面区域进行原位探测与表征, 为研究界面效应提供直接的参考依据^[53,54].

在实验上, 由于有机材料与无机材料在电学与力学等性能方面存在差异, 导致二者界面的结合情

况有待改善,而这将直接影响宏观介电性能.因此,对于界面的改善与设计也是提高储能密度的重要手段之一.最初,为了能够达到均匀分散纳米颗粒、提高介电常数或降低损耗等目的,研究者一般基于核壳结构的思想,对界面层进行设计和改性^[55].主要包括表面接枝、引发剂或包覆等方法.如图 8(a)所示,上海交通大学的黄兴溢课题组^[56]利用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)功能化 P(VDF-HFP),进而改善基体与 BTO 颗粒之间的界面,实现了 BTO 纳米颗粒的均匀分布,提升了介电常数并降

低损耗.此外,清华大学的沈洋课题组^[57]利用原位聚合的方法,如图 8(b)所示,合成了三种不同核壳结构的 BTO 颗粒形态:PTFEMA, PHFBMA 和 PDFHMA.得益于改性后 BTO 颗粒在 P(VDF-HFP)基体中的均匀分布和紧密结合的界面,其填料体积分数在 15 wt% 时,仍能达到 609 MV/m 的击穿场强,最高储能密度可达 16.8 J/cm³.

随着研究者对于界面极化认识的不断深入,人为设计界面来改善储能特性成为了一种行之有效的新方法.不同于界面改性多是基于有机溶剂或有

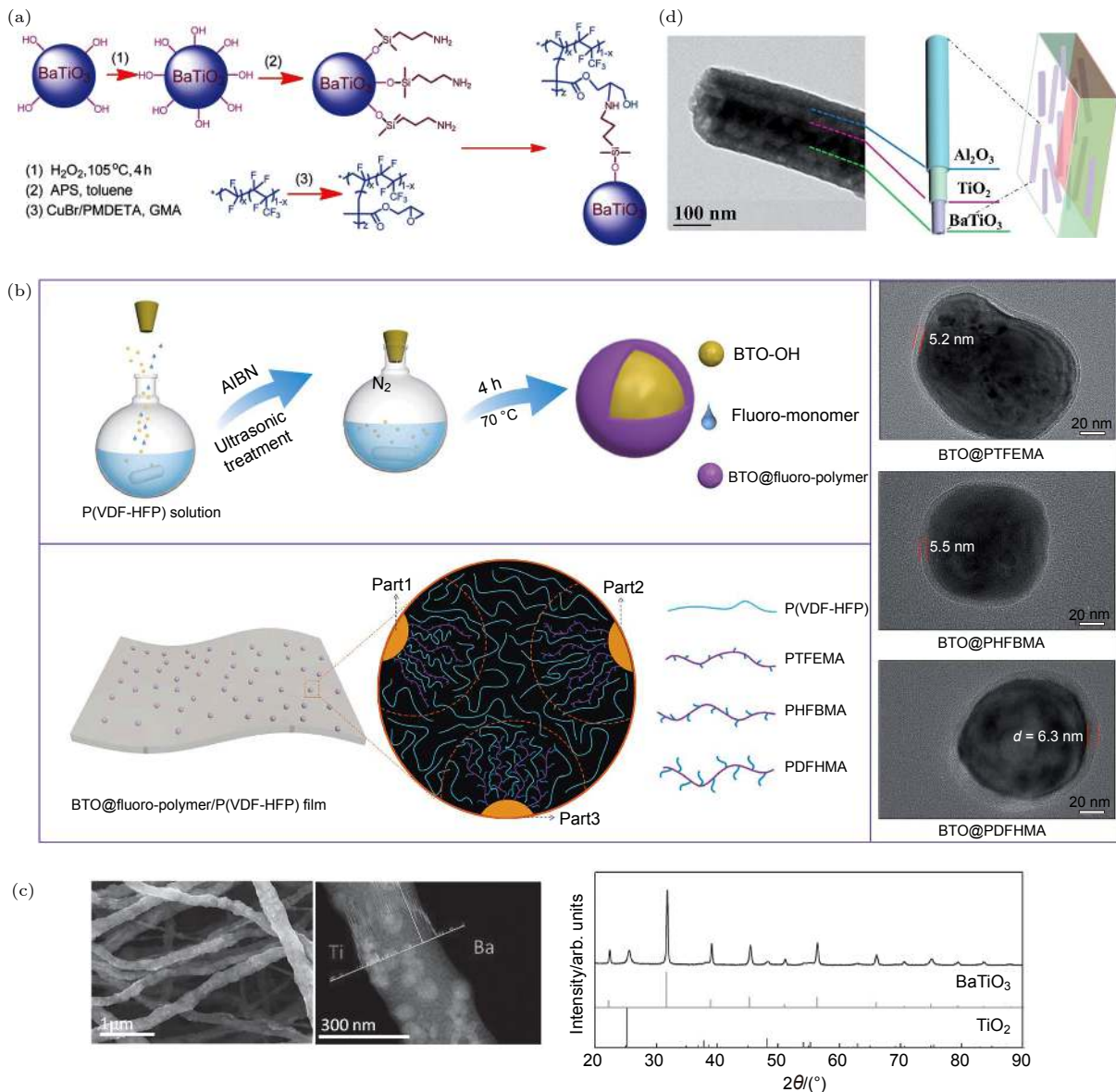


图 8 (a) GMA 功能化 PVDF-HFP 的流程^[56]; (b) PTFEMA, PHFBMA 和 PDFHMA 原位聚合的示意图和电镜图^[57]; (c) BaTiO₃@TiO₂ 多级结构的电镜图^[58]; (d) BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 同轴纤维的电镜图和示意图^[59]

Fig. 8. (a) Flow chart of GMA functionalized PVDF-HFP^[56]; (b) schematic diagram and electron micrograph of *in-situ* polymerization of PTFEMA, PHFBMA and PDFHMA^[57]; (c) electron micrograph of BaTiO₃@TiO₂ multilevel structure^[58]; (d) electron micrograph and schematic diagram of BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ coaxial fiber^[59].

机物等手段来改善有机无机界面, 目前人为设计的界面工程较多集中在无机与无机材料之间的界面构筑. 例如, 本课题组在 TiO_2 纤维中引入 BTO 颗粒, 构筑了大量的无机界面 (图 8(c)). 与 P(VDF-HFP) 基体复合后, 在保证高击穿的同时, 介电常数可提升近一倍, 在 797.7 MV/m 的外加电场下, 实现了 31.2 J/cm^3 的储能密度, 且充放电效率为 78%^[58]. 同济大学的翟继卫课题组^[59] 构筑了多层的同轴纤维 $\text{BaTiO}_3@ \text{TiO}_2@ \text{Al}_2\text{O}_3$ (图 8(d)), 其多层纤维不仅提供了大量的界面, 还能够缓解局域电场聚集降低漏导. 最终, 与 PVDF 复合后, 在 3.6% 体积分数时, 击穿场强能够达到 450 MV/m, 最大储能密度为 14.84 J/cm^3 . 因此, 在纳米复合材料中, 界面往往成为决定宏观性能的关键区域, 也是该领域一直以来研究的重点和难点.

4 纳米复合材料介电性能的相场模拟

如前文中所总结, 经过十几年的努力, 铁电聚合物纳米复合材料在介电存储方面取得了诸多进展. 与此同时, 人们也在借助各类实验表征手段来加深对复合效应的认识与理解, 然而仍然有较多的微观复合效应及机理得不到较好地理解, 制约该领域的发展. 尤其是高能瞬态的介电击穿过程, 目前的实验表征手段难以对其进行原位观测与解析. 在材料基因组计划的推动下, 计算模拟正逐步发展为一种与实验表征互补的研究手段, 协助研究者加深对微观物理机理的认识与理解, 并对实验设计提供指导和帮助. 其中相场法作为一种在介观尺度上模拟微观结构演化及其外场响应的研究方法, 已经广泛应用于铁电/铁磁畴结构的演化与翻转、合金相分离和锂枝晶生长等诸多领域^[60,61]. 近年来, 相场法逐渐被用于研究纳米复合材料体系中的构效关系, 对实验上复合效应的理解和复合材料的设计提供了重要的参考. 本小节将对近年来该领域的相场模拟进展进行简单总结与展望.

由于有机、无机材料之间介电常数的巨大差异, 纳米复合材料中局域电场会发生畸变, 影响局域电极化和击穿过程, 是影响储能特性的重要因素之一. 在局域电场分布和极化等方面的研究中, 密歇根科技大学的 Wang 等^[62,63] 通过构建相场模型来研究填料尺寸、大小和分布取向等诸多因素对局域电场的影响, 进而研究其对有效介电性能的影响.

响. 如图 9(a) 所示, 当颗粒能够相互连通时, 可以缓解退极化效应, 从而实现较高的有效介电常数. 对于介电击穿的研究, 本课题组借鉴裂纹拓展的思想, 构建了动态模拟击穿过程的相场模型, 并结合机器学习, 在能量层面对多物理场下的介电击穿机理展开了研究 (图 9(b)), 并对不同填料的纳米复合材料其击穿场强的差异给出了理论解释^[64,65]. 研究结果发现, 垂直取向的纳米纤维电场聚集严重, 且击穿路径可沿界面拓展, 从而降低击穿场强, 但平行纳米片由于电场分布缓和且与击穿路径垂直, 从而起到了阻碍作用. 如图 9(c) 中所示, 实验和模拟结果均表明平行纳米片在提升击穿场强方面呈现出巨大优势. 近期, 本课题组^[66] 在该模型的基础上利用高通量计算的方法, 对实验上核壳结构的设计提出了优化方案, 并为界面效应的认识提供了理论参考. 除此之外, 我们还对纳米复合材料中空间电荷的响应展开了研究 (图 9(d)), 研究发现, 当界面处存在空间电荷时, 能够在低频区域贡献非常大的介电常数, 但同样不可避免地带来损耗的升高, 该模型的构建为认识空间电荷提供了理论参考^[67]. 综上所述, 相场法在认识纳米复合材料和指导实验设计方面发挥着越来越重要的作用, 其与实验制备与表征手段的紧密结合, 将有助于攻克该领域的难点. 但相场法受限于模拟尺度的局限性, 难以考虑到电子、原子和分子等特性, 因此将相场法与第一性原理计算和分子动力学等方法结合, 构建多尺度的综合模型, 将更有助于全面理解纳米复合材料中的微观机制, 这也是该领域计算模拟致力于发展的一个重要方向.

5 结论与展望

铁电聚合物具有聚合物材料中最为优异的介电性能, 而向铁电聚合物中添加高介电无机纳米填料, 并采用适当的调控策略可以进一步提升其介电常数与击穿场强, 有利于获得更高的储能密度. 经过研究人员多年对纳米填料、复合材料空间结构以及界面等关键调控因素的研究与优化, 目前铁电聚合物纳米复合材料的储能密度相较于商用薄膜电介质材料已经获得了超出一个数量级的提升, 在高功率大容量薄膜电容器储能应用方面表现出极大的潜力.

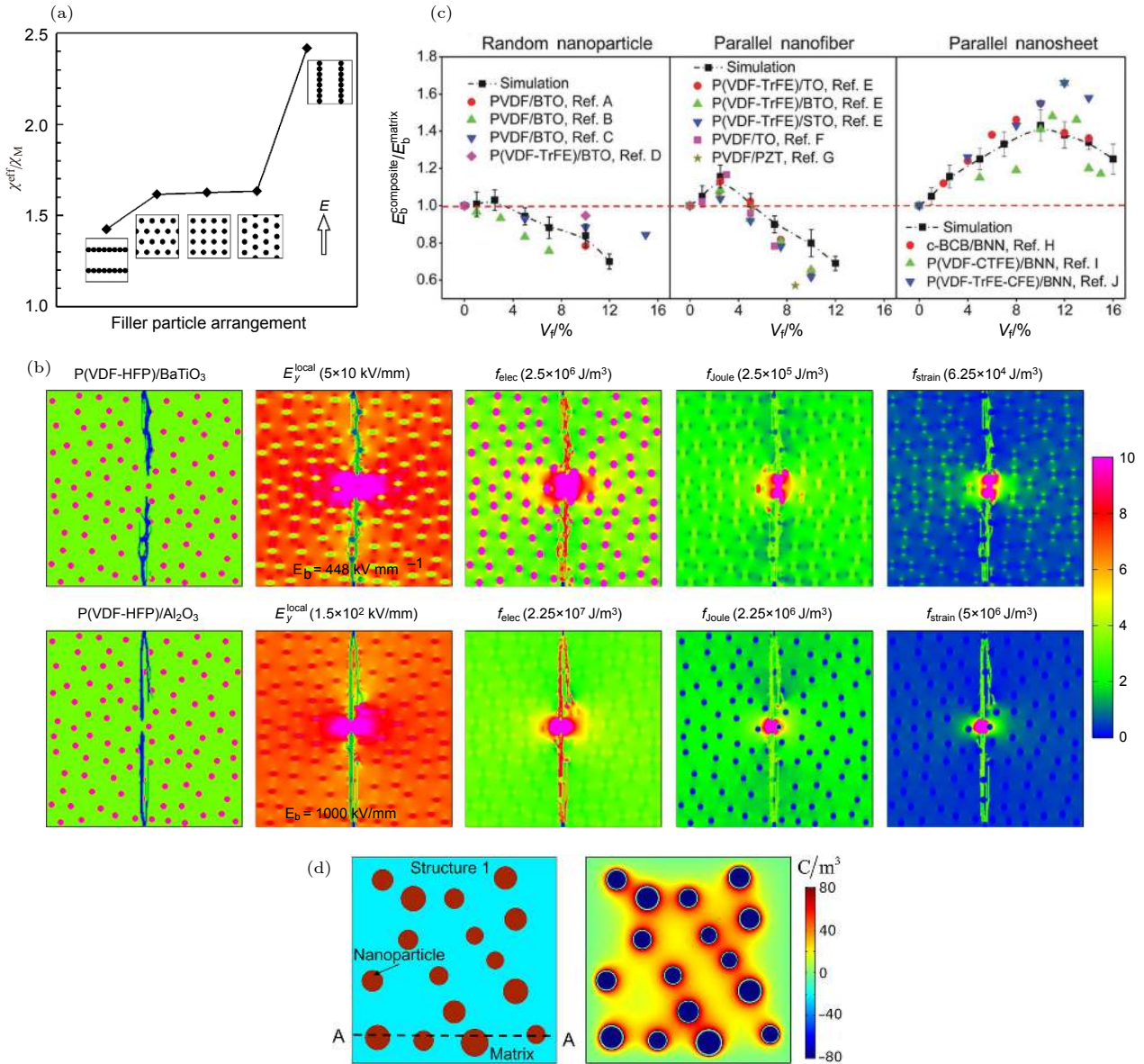


图 9 (a) 颗粒填料取向分布与介电常数的关系^[62]; (b) 多物理场协同击穿的路径演化及能量分布^[65]; (c) 不同填料种类的体积分数与击穿场强的关系^[64]; (d) 空间电荷分布的示意图^[67]

Fig. 9. (a) Relationship between orientation distribution of particulate filler and dielectric constant^[62]; (b) path evolution and energy distribution of multi-physical field cooperative breakdown^[65]; (c) the relationship between the volume fraction of different fillers and the breakdown field strength^[64]; (d) schematic diagram of space charge distribution^[67].

尽管如此, 铁电聚合物纳米复合材料在薄膜电容器中的实际应用仍然存在一些问题与挑战: 1) 铁电聚合物本征过高的介电损耗以及高电场下的高剩余极化会带来过高的能量损耗, 损耗的能量主要以热的形式累积, 难以满足电容器长期稳定运行; 2) 与陶瓷电介质材料相比, 铁电聚合物及纳米复合材料的高储能密度依然很大程度依赖于高击穿场强, 这需要制备薄膜电容器时尽可能提升使用电压或者减小聚合物薄膜厚度; 3) 铁电聚合物一般热稳定性较差, 无法满足薄膜电容器高温场景下

的应用. 此外, 铁电聚合物纳米复合材料中还存在一些需要进一步探索的关键理论机制, 尤其对界面微区结构与特性以及界面极化机制缺少清晰的认知, 这需要发展更为直观、实时、原位的先进界面表征测试方法, 来揭示复合材料中界面介电物理模型与机理.

针对上述问题, 为了获得综合性能更加优异的高储能密度铁电聚合物纳米复合材料并促进其工程应用, 总结了几点亟需解决的研究领域供研究人员参考: 1) 在提升纳米复合材料介电常数与击穿

场强的同时还需要进一步降低其损耗,一方面可以通过分子结构改性降低铁电聚合物本征损耗,另一方面可以利用高绝缘性纳米填料等策略降低复合材料的漏电流与损耗;2)通过发展新型纳米填料以及优化复合材料界面、空间结构等关键构效因素,实现纳米复合材料介电常数与击穿场强的大幅协同增强,继续提升铁电聚合物纳米复合材料的储能密度;3)提升铁电聚合物纳米复合材料的热导率以及热稳定性,使其具有更优异的高温储能性能;4)利用第一性原理、相场模拟等跨尺度的理论计算方法对铁电聚合物纳米复合材料进行分子尺度到介观尺度的结构设计并对其性能进行预测,更高效地制备高性能铁电聚合物纳米复合材料。

参考文献

- [1] Li Q, Chen L, Gadinski M R, Zhang S H, Zhang G Z, Li H U, Iagodkine E, Haque A, Chen L Q, Jackson T N, Wang Q 2015 *Nature* **523** 576
- [2] Prateek, Thakur V K, Gupta R K 2016 *Chem. Rev.* **116** 4260
- [3] Chen S, Li Y S, Liang J J, Li Q 2020 *Acta Polym. Sin.* **51** 469 (in Chinese) [成桑, 李雨抒, 梁家杰, 李琦 2020 *高分子学报* **51** 469]
- [4] Barshaw E J, White J, Chait M J, Cornette J B, Rabuffi M 2007 *IEEE Trans. Magn.* **43** 223
- [5] Chen Q, Shen Y, Zhang S, Zhang Q M 2015 *Annu. Rev. Mater. Res.* **45** 433
- [6] Laihonen S J, Gafvert U, Schutte T, Gedde U 2007 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **14** 275
- [7] Rabuffi M, Picci G 2002 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30** 1939
- [8] Kawa H 1969 *Jpn. J. Appl. Phys.* **8** 975
- [9] Lovinger A J 1983 *Science* **220** 1115
- [10] Martins P, Lopes A C, Lanceros-Mendez S 2014 *Prog. Polym. Sci.* **39** 683
- [11] Zhu L, Wang Q 2012 *Macromolecules* **45** 2937
- [12] Cheng Z Y, Zhang Q M, Bateman F B 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6749
- [13] Bharti V, Zhang Q M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184103
- [14] Li Z, Arbatti M D, Cheng Z Y 2004 *Macromolecules* **37** 79
- [15] Forsythe J S, Hill D 2000 *Prog. Polym. Sci.* **25** 101
- [16] Chu B, Zhou X, Neese B, Zhang Q M, Bauer F 2006 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **13** 1162
- [17] Xu H, Cheng Z Y, Olson D, Mai T, Zhang Q M, Kavarnos G 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2360
- [18] Chu B, Zhou X, Ren K, Neese B, Lin M, Wang Q, Bauer F, Zhang Q M 2006 *Science* **313** 334
- [19] Zhou X, Chu B, Neese B, Lin M, Zhang Q 2007 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **14** 1133
- [20] Zhou X, Zhao X, Suo Z, Zou C, Runt J, Liu S, Zhang S H, Zhang Q M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 162901
- [21] Guan F, Yang L, Wang J, Guan B, Han K, Wang Q, Zhu L 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 3176
- [22] Guan F X, Wang J, Yang L Y, Tseng J K, Han K, Wang Q, Zhu L 2011 *Macromolecules* **44** 2190
- [23] Terzic I, Meereboer N L, Accautla M, Portale G, Loos K 2019 *Nat. Commun.* **10** 601
- [24] Li J, Tan S, Ding S, Li H, Yang L, Zhang Z 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 23468
- [25] Bornand V, Vacher C, Collet A, Papet P 2009 *Mater. Chem. Phys.* **117** 169
- [26] Kim E J, Kim K A, Yoon S M 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 075105
- [27] Okabe Y, Murakami H, Osaka N, Saito H, Inoue T 2010 *Polymer* **51** 1494
- [28] Aid S, Eddhahak A, Khelladi S, Ortega Z, Chaabani S, Teharkhtchi A 2019 *Polym. Test.* **73** 222
- [29] Zhang X, Shen Y, Shen Z H, Jiang J Y, Chen L Q, Nan C W 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 27236
- [30] Meng N, Ren X, Santagiuliana G, Ventura L, Bilotti E 2019 *Nat. Commun.* **10** 4535
- [31] Yu K, Niu Y, Zhou Y, Bai Y, Wang H 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 2519
- [32] Hao Y, Wang X, Bi K, Zhang J, Li L 2017 *Nano Energy* **31** 49
- [33] Thakur Y, Zhang T, Iacob C, Yang T, Bernholc J, Chen L Q, Runt J, Zhang Q M 2017 *Nanoscale* **9** 10992
- [34] Zhang T, Chen X, Thakur Y, Lu B, Zhang Q Y, Runt J, Zhang Q M 2020 *Sci. Adv.* **6** eaax6622
- [35] Huang X, Sun B, Zhu Y, Li S, Jiang P 2019 *Prog. Mater. Sci.* **100** 187
- [36] Zhang H, Marwat M A, Xie B, Ashtar M, Ye Z G 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 1
- [37] Tang H X, Lin Y R, Sodano H A 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 469
- [38] Wang G, Huang X, Jiang P 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 18017
- [39] Zhang X, Jiang J Y, Shen Z H, Dan Z K, Shen Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1707269
- [40] Li H, Ai D, Ren L L, Yao B, Han Z B, Shen Z H, Wang J J, Chen L Q, Wang Q 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900875
- [41] Bao Z W, Hou C M, Shen Z H, Sun H Y, Zhang G Q, Luo Z, Dai Z Z, Wang C M, Chen X W, Li L B, Yin Y W, Shen Y, Li X G 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907227
- [42] Jiang Y D, Zhang X, Shen Z H, Li X H, Yan J J, Li B W, Nan C W 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1906112
- [43] Jiang J Y, Shen Z H, Cai X K, Qian Z K, Dan Z K, Lin Y H, Liu B L, Nan C W, C, Chen L Q, Shen Y 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803411
- [44] Luo S B, Yu J Y, Yu S H, Sun R, Cao L Q, Liao W H, Wong C P 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803204
- [45] Wang Y F, Chen J, Li Y, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2019 *J. Mater. Chem.* **7** 2965
- [46] Wang Y F, Cui J, Yuan Q B, Niu Y J, Bai Y Y, Wang H 2015 *Adv. Mater.* **27** 6658
- [47] Liu F H, Li Q, Cui J, Li Z Y, Yang G, Liu Y, Dong L J, Xiong C X, Wang H, Wang Q 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606292
- [48] Jiang J Y, Shen Z H, Qian J F, Dan Z K, Guo M F, He Y, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nano Energy* **62** 220
- [49] Lewis T J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 202
- [50] Tanaka T, Kozako M, Fuse N, Ohki Y 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 669
- [51] Peng S M, Yang X, Yang Y, Wang S J, Zhou Y, Hu J, Li Q, He J L 2019 *Adv. Mater.* **31** e1807722
- [52] Borgani R, Pallon L K H, Hedenqvist M S, Gedde U W, Haviland D B 2016 *Nano Lett.* **16** 5934
- [53] Zhang X, Li B-W, Dong L J, Liu H X, Chen W, Shen Y, Nan C W 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800096

- [54] Pourrahimi A M, Olsson R T, Hedenqvist M S 2018 *Adv. Mater.* **30** 1703624
- [55] Huang X Y, Jiang P K 2015 *Adv. Mater.* **27** 546
- [56] Xie L, Huang X, Yang K, Li S T, Jiang P K 2014 *J. Mater. Chem.* **2** 5244
- [57] Zhang T, Guo M F, Jiang J Y, Zhang X Y, Lin Y H, Nan C W, Shen Y 2019 *RSC Adv.* **9** 35990
- [58] Zhang X, Shen Y, Xu B, Zhang Q H, Gu L, Jiang J Y, Ma J, Lin Y H, Nan C W 2016 *Adv. Mater.* **28** 2055
- [59] Pan Z B, Zhai J W, Shen B 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 15217
- [60] Chen L Q 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 1835
- [61] Wang J J, Wang B, Chen L Q 2019 *Annu. Rev. Mater. Res.* **49** 127
- [62] Wang Y U, Tan D Q 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 104102
- [63] Wang Y U, Tan D Q, Krahn J 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 034115
- [64] Shen Z H, Wang J J, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704380
- [65] Shen Z H, Wang J J, Jiang J Y, Huang S X, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 1843
- [66] Shen Z H, Shen Y, Cheng X X, Lin H X, Chen L Q, Nan C W 2020 *J. Materiomics* **6** 573
- [67] Shen Z H, Wang J J, Zhang X, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 092901

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density*

Shen Zhong-Hui¹⁾ Jiang Yan-Da¹⁾ Li Bao-Wen¹⁾ Zhang Xin^{1)2)†}

1) (*Center of Smart Materials and Devices, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

2) (*International School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

(Received 28 July 2020; revised manuscript received 12 September 2020)

Abstract

Electrostatic capacitors based on dielectrics delivering an ultrahigh power density, low loss and high operating voltage, are widely used in energy storage devices for modern electronic and electrical systems. Dielectric polymers, especially ferroelectric polymers, are preferable for an energy storage medium in film capacitors due to their superiority in ultrahigh breakdown strength, low mass density, flexibility, and easy fabrication process. Ferroelectric polymer nanocomposites combining the advantageous properties of ferroelectric polymer matrix and high dielectric constant of ceramic fillers, show great potential applications in achieving superior energy storage performances and have aroused substantial academic interest. This review focuses on the recent research progress of high-energy-density ferroelectric polymer nanocomposites. First, the synthesis and properties of PVDF-based ferroelectric polymers are introduced. Second, the effects of nanofillers, composite structures and interfaces on the dielectric and energy storage properties of ferroelectric polymer nanocomposites are summarized. Third, the underline mechanism of dielectric and energy storage behaviors in ferroelectric nanocomposites are discussed in the aspect of phase-field simulation. Last, the existing challenges and future directions of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density are summarized and prospected.

Keywords: ferroelectric polymer, nanocomposite, energy storage density, dielectric material

PACS: 77.84.-s, 77.84.Lf, 77.55.F-

DOI: 10.7498/aps.69.20201209

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51802237, 52072280, 41180991), the Young Elite Scientists Sponsorship Program by CAST, China (Grant No. 2018QNRC001), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. 193201002, 183101005, 182401004).

† Corresponding author. E-mail: zhang-xin@whut.edu.cn