

钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的界面改性与储能性能

王娇 刘少辉 陈长青 郝好山 翟继卫

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

Wang Jiao Liu Shao-Hui Chen Chang-Qing Hao Hao-Shan Zhai Ji-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217702 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201031

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201031>

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

多孔钛酸钡陶瓷制备及其增强的压电灵敏性

Preparation of porous barium titanate ceramics and enhancement of piezoelectric sensitivity

物理学报. 2019, 68(5): 057701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181790>

Cu-Ag协同表面改性TiO₂的第一性原理研究

Surface modification in Cu-Ag codoped TiO₂: the first-principle calculation

物理学报. 2017, 66(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.117101>

SiC纤维增强Ti17合金复合材料轴向残余应力的拉曼光谱和X射线衍射法对比研究

Comparison between axial residual stresses measured by Raman spectroscopy and X-ray diffraction in SiC fiber reinforced titanium matrix composite

物理学报. 2018, 67(19): 197203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181157>

改善Te基热电材料与复合电极界面性能

Improving interface properties of Te based thermoelectric materials and composite electrodes

物理学报. 2020, 69(14): 146801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200436>

钛酸钡的光学性质及其体积效应

Optical properties of BaTiO₃ and its volume effects

物理学报. 2019, 68(8): 087801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182087>

氧化铟/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)复合材料的微结构及其热电性能研究

Microstructure and thermoelectric properties of In₂O₃/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) composites

物理学报. 2018, 67(19): 197201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180382>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的
界面改性与储能性能*王娇^{1)2)†} 刘少辉¹⁾ 陈长青¹⁾ 郝好山¹⁾ 翟继卫^{2)‡}

1) (河南工程学院理学院, 郑州 451191)

2) (同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

(2020 年 6 月 30 日收到; 2020 年 9 月 25 日收到修改稿)

随着功率型电子器件设备向小型化和高性能化方向发展, 迫切需要高储能密度、高充放电效率、易加工成型、性能稳定的介质材料. 目前 BaTiO_3 基介电陶瓷具有较高的介电常数, 但耐击穿场强低、柔性差, 而聚合物基电介质材料具有超高功能密度、超快的充放电响应时间、良好的柔韧性、高耐击穿场强、质量轻等优点, 但聚合物材料本身存在介电常数较低、极化强度低等问题, 因此导致两者储能密度较低, 限制了在小型化功率型电容器元件中的应用. 为了获得高储能性能材料, 科学家提出通过复合的方式将高介电常数无机陶瓷填料加入到聚合物中, 提高材料的储能性能, 界面在材料的性能中扮演着至关重要的角色, 本文综述了钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合电介质材料界面设计和控制的最新研究进展. 总结了偶联剂、表面活性剂表面改性、聚合物壳层表面修饰、无机壳层表面改性、有机-无机壳层协同改性等界面改性方法对复合材料极化和储能性能的影响, 探讨了现有的界面模型与理论研究方法, 概述了存在的挑战和实际局限性, 展望了未来的研究方向.

关键词: 钛酸钡, 复合材料, 表面改性, 储能密度**PACS:** 77.22.-d, 77.84.-s**DOI:** 10.7498/aps.69.20201031

1 引言

电介质电容器因具有超快的充放电速度、极高的功率密度、高工作电压、低损耗等特点, 成为重要的功率型储能器件, 在脉冲功率系统、新能源交直流变换、智能配网储能、油气深井勘探、综合全电力推进舰艇等领域发挥了重要的作用^[1-9]. 图 1 归纳了电介质薄膜电容器的主要应用, 在民用方面, 介质储能电容器是新能源发电系统及新能源汽车逆变器设备不可或缺的部分, 但因为电容器介质材料储能密度较低, 导致电容器体积较大, 约占逆变器设备体积的 40%; 在军事应用方面, 电磁炮、综

合全电力推进舰艇等设备运行时需要高达 100 kA 的工作电流, 脉冲功率设备需要高达 1000 kV/cm 的高压电场, 需要持续时间小于 0.1 s 的高能脉冲, 这些工作条件只能由电介质储能电容器提供; 在航空航天方面, 电介质电容器也有广泛的应用. 随着功率型电力电子设备运行负荷的不断增长以及小型化集成化的发展趋势, 地下资源勘探、航空航天、新能源汽车及电磁武器等领域的快速发展对新一代电介质电容器提出了更高的要求, 迫切需要具有储能密度高、充放电速度快、容易加工成型、性能稳定的介质材料来满足电子元器件设备的轻量化、微型化的需求. 由此可见, 为了实现设备的轻量化、微型化和满足一些特殊用途, 对电容器的储

* 国家自然科学基金 (批准号: 51902088) 和河南省科技攻关计划 (批准号: 202102210002, 202102210041) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangjiao_1203@163.com

‡ 通信作者. E-mail: apzhai@tongji.edu.cn

能性能提出了更高的要求. 而实现电容元件向高储能化的转变, 其根本在于提高材料的储能密度.



图 1 电介质薄膜电容器的主要应用
Fig. 1. Application of dielectric film capacitor.

目前研究最多的高储能电容器材料主要有高介电陶瓷、玻璃陶瓷、聚合物材料等, 常见的高介电陶瓷材料如 BaTiO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 等, 虽然具有较高的介电常数, 但制备过程中耗能较大 (需要高温烧结)、耐击穿场强低、可加工性差、难以与有机基板和印刷电路板兼容. 相对于介电陶瓷材料, 玻璃陶瓷的击穿性能有所改善, 但同样存在可加工性差、制备过程中能耗大等缺点; 而聚合物材料由于具有良好的柔韧性、耐击穿场强度高、质量轻、与有机基板的相容性好、可大面积成膜等优点, 被广泛应用, 然而传统纯聚合物介质材料普遍存在介电常数小 (通常小于 10)、极化强度低等问题, 限制了其储存电能的能力 (商用最为广泛的双向拉伸聚丙烯 BOPP 薄膜的介电常数为 1—2, 储能密度仅为 1.2 J/cm^3). 面对产品的微型化、轻型化, 单独的介电陶瓷材料已经很难满足要求, 为了制备高储能密度材料, 研究者提出了通过材料的复合效应, 可以将聚合物基体良好的柔韧性、耐击穿特性和陶瓷的高介电性能结合起来, 在显微结构层次上利用复合效应将粒状、纤维状、片状无机介电材料填充入聚合物中, 即分别形成 0-3, 1-3, 2-3 型复合材料, 在实际工作中被证明是一种行之有效的途径. 目前很多铁电陶瓷材料如 BaTiO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 等, 均具有较高的介电常数, 环境友好型的无铅介电材料-

BaTiO_3 具有高介电常数高、低损耗、居里温度可调、易烧结和稳定性好的优点, 因而受到了研究者的广泛关注. 为了获得高储能密度介质材料, 研究者将 BaTiO_3 基填料添加到聚合物中, 提高聚合物的介电常数, 提升材料的储能性能.

本文主要从钛酸钡基/聚偏氟乙烯 (PVDF) 复合电介质材料界面设计和控制方面出发, 总结了有机表面修饰、无机功能化和有机无机协同改性等界面改性方法改善复合材料储能性能方面取得的研究进展, 并对钛酸钡基/PVDF 复合电介质材料的发展进行了展望.

2 储能原理

电容器作为一类可以存储静电荷的无源电子元器件, 最基本的结构由两块平行的金属板和中间的绝缘介质材料组成, 当采用一定的电压对电容器进行充电时, 电极上就会存储电荷, 电容器储能容量的大小和电容器的电容成正比, 和电容器所施加的电压的平方成正比, 而电容器电容的大小, 由其几何尺寸和两极板间电介质的介电性能来决定 [10,11]. 电介质的储能密度是指单位体积所能存储的能量. 储能密度的定义公式为

$$U = \int_0^{D_{\max}} E dD, \quad (1)$$

其中, U 为储能密度, E 为所加的电场强度, D 为电位移, $D_{\max}$ 是在最高的电场强度下的电位移. 由电介质理论可知, 电位移可用电场和介电常数表示:

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E, \quad (2)$$

其中 ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为相对介电常数. 因此可以得到以下的储能密度公式:

$$U = \int_0^{E_{\max}} \epsilon_0 \epsilon_r E dE. \quad (3)$$

对于线性电介质而言, ϵ_r 一般不随电场的变化而变化, 储能密度可以用以下公式计算:

$$U = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2. \quad (4)$$

由 (4) 式可以看出, 电介质材料的储能密度与其介电常数成正比, 与其所能承受的最大耐击穿场强的平方成正比. 提高电介质材料的储能密度, 要从同时提高电介质材料的介电常数和耐击穿强度方面入手.

而对于非线性电介质, 介电常数 ϵ_r 随电场的变化而变化, 储能密度要对非线性电介质的电滞回线进行积分^[12], 非线性电介质材料的储能密度的公式为

$$U = \int_{P_r}^{P_{\max}} E dP, \quad (5)$$

其中 $P_{\max}$ 为饱和极化强度, P_r 为剩余极化强度, E 为所加的电场强度, P 为极化强度.

2.1 钛酸钡基/PVDF 复合材料的理论模型

聚合物材料具有柔软性、易加工成型和优异的耐击穿强度等优点, 但介电系数较低^[13,14], 目前常用的储能电容器的电介质材料主要为聚合物介电材料, 表 1 列举了一些主要聚合物材料的储能性能. 其中以双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 薄膜电容器的综合性能最好, 已广泛应用于脉冲功率系统等民用及军事设备, 最新数据显示, BOPP 的耐击穿强度高达 7000 kV/m, 且介电损耗极低^[15–17], 在充放电过程中几乎没有能量损失, 同时在薄膜穿刺时具有自愈性能, 因此可在击穿电压附近工作, 且具有长期的可靠性, 不足之处在于 BOPP 的介电常数太低 (仅 2.2), 储能密度小于 2 J/cm³, 储能密度太低不利于电容器件的小型化. 而相比较其他的聚

合物基体, PVDF 具有较高的介电常数, 同时具有较高的耐击穿场强, 从而受到人们的广泛关注.

2.2 钛酸钡基/PVDF 复合材料介电常数的理论模型

提高聚合物材料的介电常数对制备高储能密度材料有着重要的影响, 目前主要有两种方法来提高聚合物的介电常数. 一种是向聚合物中添加高介电常数的陶瓷粉体, 通过材料的复合效应形成陶瓷/聚合物复合材料; 另外一种是在向聚合物中添加导电填料, 利用渗流阈理论将导电粒子加入到聚合物基体中, 特别是在渗流阈值处, 导电填料/聚合物复合材料会出现超高介电常数.

前期的研究表明, 影响钛酸钡基/PVDF 复合材料的介电性能的主要因素包括以下几方面: 1) 钛酸钡基填料的长径比和形状; 2) 钛酸钡基填料和聚合物基体的介电性能; 3) 钛酸钡基填料在聚合物基体中的分布情况; 4) 加入钛酸钡基填料的体积分数比; 5) 钛酸钡基填料与聚合物基体之间的界面结构. 目前用来解释复合材料介电常数提高的理论主要有 Maxwell-Garnet 近似理论、Bruggeman 自洽场近似理论、渗流阈理论等. 表 2 汇总了提高复合材料介电常数的方法及理论.

表 1 不同聚合物介电性能、储能性能的比较

Table 1. Comparison of dielectric properties and energy storage properties of different polymers.

薄膜材料	1 kHz介电常数	最高使用温度/℃	击穿电压/kV·m ⁻¹	损耗/%	储能密度/J·cm ⁻³
聚丙烯 (PP)	2.2	105	6400	<0.02	1—1.2
聚酯 (PET)	3.3	125	5700	<0.50	1—1.5
聚碳酸酯 (PC)	2.8	125	5280	<0.15	0.5—1
聚乙烯 (PEN)	3.2	125	5500	<0.15	1—1.5
聚苯硫醚 (PPS)	3.0	200	5500	<0.03	1—1.5
聚偏氟乙烯 (PVDF)	12	125	5900	<1.80	2.4

表 2 提高复合材料介电常数的方法及理论

Table 2. Methods and theories of improving dielectric constant of composite materials.

理论名称	渗流理论	Lichtenecher模型	Bruggeman模型	Maxwell-Garnett模型
公式	$\sigma_c \propto (f - f_c)^t$ $\sigma_c \propto (f_c - f)^{-q}$	$\epsilon_{\text{eff}}^n = f_1 \epsilon_1^n + f_2 \epsilon_2^n$	$f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{eff}}}{2\epsilon_{\text{eff}} + \epsilon_1} + (1-f) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_2} = 0$	$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_1}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_1} = f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}$
字母的含义	f_c 表示渗流阈值, σ_c 为电导率, t 和 q 分别为临界参数	ϵ_{eff} 为复合材料的介电常数, ϵ_1 为基相的介电常数, ϵ_2 为分散相的介电常数, f_2 为填料的体积分数, $n = 1, -1, 0$	ϵ_{eff} 为复合材料的介电常数, ϵ_1, ϵ_2 分别为填料和基体的介电常数, f 为填料的体积分数	ϵ_{eff} 为复合材料的介电常数, ϵ_1, ϵ_2 分别为填料和基体的介电常数, f 为填料的体积分数
适用条件	将体系的微观结构与宏观性能联系起来	可以判断两材料复合并联或者串联模型	可以成功解释复合材料由绝缘体向导体的转变	可以模拟两种绝缘体构成的复合材料的介电常数
不足之处	影响渗流值的因素众多, 如填料的尺寸、形貌等	填料含量较高时, 利用此模型与测量值有明显的差距.	仅当填料浓度小于渗流阈值时公式才成立	没有考虑到填料相的电阻率, 预测的介电常数比实际值大

填充物的形貌、取向也是影响复合材料介电性能的重要因素^[18–20], 颗粒状铁电材料由很多晶粒无规则排列而成, 其介电性能为各个方向的平均, 往往低于相同成分、各向异性的铁电材料. 大量的国内外研究表明, 持续增加填充粒子在聚合物基体中的体积分数 ($> 60\%$), 室温介电常数的增加并不明显 ($< \sim 100$). 为了改善这个问题, 已有研究表明: 将具有各向异性的材料分散到聚合物基体中, 因其高的长径比 (各向异性尺寸), 能在较低的体积分数下建立填充物间的有效连接, 增强颗粒间的相互作用, 从而能有效降低单独颗粒的去极化作用, 可使复合材料在较小的填充量下达到相互作用, 获得高的介电性能, 同时保持聚合物基体优良的机械性能^[21–23]; 南策文教授课题组^[24–26]已采用电纺丝的方法获得了高长径比的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 纳米纤维, 添加到高聚物基体中 (PVDF), 显著增加了复合材料的耐击穿特性, 同时具有较好的柔韧性. 一维填料在聚合物基体中的排列对应

三种模型, 如图 2 所示: 串联模型 (填料的排列分布与电场垂直)、并联模型 (阵列填料的排列分布与电场平行) 以及混合模型. 蓝色代表填料, 黄色代表聚合物, 上线红颜色代表电极. 三种模型中, 并联模型电极化率最高, 但耐击穿能力最低, 相反串联模型中耐击穿场强最高, 电极化率最低.

研究发现填料的高取向排列使储能性能更加优异, Tang 等^[27]利用单轴拉伸的方法合成在聚合物基体中高取向排列的锆钛酸铅一维线状 (串联模型), 储能密度是任意分散 (混合模型) 在聚合物的锆钛酸铅纤维的 0.36 倍. Jiang 课题组^[28]以钛酸钡为填料合成了并联以及串联模型复合材料, 图 3 为钛酸钡纤维串联模型与并联模型的储能密度对比图, 并联模型在 2400 kV/cm 的电场下储能密度高达 10.8 J/cm^3 , 而串联模型在 3400 kV/cm 下的储能密度为 10.1 J/cm^3 , 均远高于纯聚合物的储能性能.

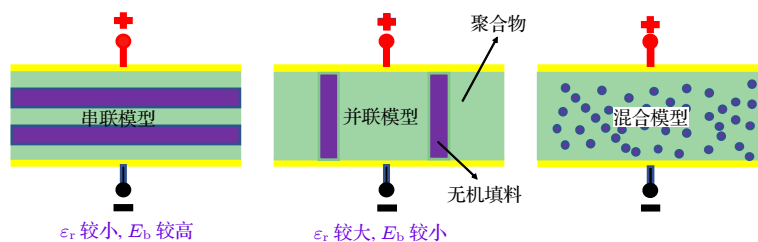


图 2 有机-无机复合材料模型

Fig. 2. Model of organic-inorganic composite material model.

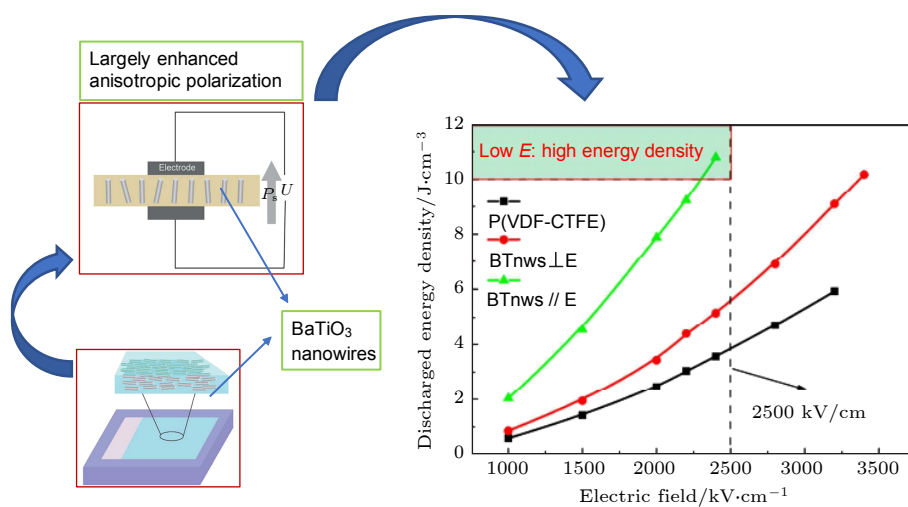


图 3 钛酸钡纤维串联模型与并联模型的储能密度对比图^[28]

Fig. 3. Comparison of energy storage density of barium titanate nanofibers in series and parallel models (BTnws, BaTiO_3 nanowires)^[28].

2.3 有机无机复合材料的界面模型

当钛酸钡填料加入到 PVDF 聚合物基体中时, 由于钛酸钡填料和 PVDF 聚合物之间的化学性质和电学性质的显著差异, 填料与聚合两相之间会产生新的界面区域. 特别是加入高比表面积的钛酸钡纳米填料会产生更多的界面区域, 这些界面相互作用会影响钛酸钡填料在 PVDF 基体中的分散、结合情况, 引起局部极化电荷分布的重新分布、内部电场的重新分布, 影响复合材料的介电性能、耐击穿性能, 进而影响复合材料的储能性能. 界面结构对复合材料介电性能和储能性能影响很大, 界面改性可以显著提高复合材料的介电性能和击穿场强, 可以归因于以下四个方面: 1) 界面改性会影响两相界面电荷的移动性, 从而提高复合材料的极化强度, 改善复合材料的介电性能; 2) 界面改性后的钛酸钡填料影响复合材料内电场分布, 并作为散射中心延长载流子的路径长度, 提高复合材料的击穿场强; 3) 通过对钛酸钡填料进行表面改性, 可以改变复合材料内部的空穴和电子的肖特基势垒, 抑制空间电荷的注入, 优化电荷传输特征, 从而提高复合材料的击穿场强; 4) 在聚合物基体中引入表面改性后的钛酸钡填料, 形成非晶态-结晶界面, 导致聚合物形貌、链迁移率和结晶度的变化, 改善复合材料的介电和储能性能. 为了进一步阐明界面对复合材料介电、储能性能的影响, 研究者建立了一些界面模型, 其中最典型的模型为 Lewis's 模型和 Tanaka's 模型.

当钛酸钡填料加入到 PVDF 聚合物基体中时会产生大量的界面, 填料和聚合物基体两相的费米能级、化学势不同, 由于库仑吸引力的作用, 导致在复合材料界面处会产生电荷的集聚, 在复合材料中带电纳米填料导致电荷重新分布, 为了研究复合材料内的电荷分布情况, Lewis^[12] 构建了界面区域附近的扩散双层结构, 即 Stern 层和 Gouy-Chapman 扩散层. 在纳米颗粒的表面形成 Stern 层或 Helmholtz 双层. Stern 层附近通过正负离子的相互作用而形成. 这一层决定了纳米复合材料的介电性能, 并在填料的渗滤阈值附近变得更为优越, 而在 Helmholtz 电子双层结构中, 电势分布函数和电荷密度紧密相关, 在双层结构中高的电导率层会改善复合材料电荷密度. 在高电场作用下, 高电导率层扮演了一个重要的角色, 可以通过电场有效地转

换, 诱导纳米颗粒填料的极化.

为了进一步解释界面结构对复合材料的性能影响, Tanaka 等^[29] 构建了多核模型, 根据模型复合材料两相之间的相互作用的界面区域可以分为结合层 (bonded layer)、约束层 (bound layer) 和松散层 (loose layer) 三层. 结合层指经偶联剂、表面改性剂等对填料表面改性后, 紧密结合填料与聚合物之间的过渡层. 该层结构对聚合物基体在界面区域的运动有限制作用. 约束层指与结合层或无机纳米颗粒有强的相互作用的聚合物层. 该层的厚度与纳米颗粒和聚合物基体之间的相互作用密切相关, 二者之间的相互作用越强, 该层厚度越厚. 约束层的结合强度、厚度对复合材料的界面电荷电性能有重要的影响. 松散层是指与约束层之间相互作用的一层聚合物层. 复合材料中两相界面的自由体积, 主要与松散层相关联, 影响复合材料介电性能的提高. 结合层是填料与聚合物之间直接接触的过渡层, 约束层和松散层对复合材料的介电性能有直接影响.

3 钛酸钡基/PVDF 复合材料存在的问题

当前大量的研究集中于通过简单变换复合材料中基体和填料的种类来调节复合材料的介电性能, 此手段制备出的高介电常数的复合材料常常存在损耗大幅升高、耐击穿强度低、机械性能差等问题, 没有很好地解决高密度储能介质材料实际应用存在的问题, 只能获得某一方面的理想参数, 严重影响了复合材料的实际应用. 这一类材料面临着诸多需要解决的问题: 一方面, 钛酸钡填料在 PVDF 聚合物基体中的分散性和兼容性. 高比表面纳米钛酸钡填料不均匀分布在 PVDF 基体中, 导致复合材料内部电场严重畸变而影响复合材料的击穿场强和储能性能; 另一方面, 钛酸钡填料和 PVDF 聚合物基体之间较大的物理性能 (力、电、热) 的差异, 在强电场作用下, 致使纳米复合材料中存在高度不均匀的电场而发生畸变, 导致复合材料的耐击穿场强和储能性能难以有效提升. 因此如何提高复合材料介电常数同时考虑复合材料其他的性能成为急需解决的问题, 而通过微结构的调控 (即如何改善陶瓷纳米颗粒的表面性能, 提高其在聚合物基体中的分散性, 增强陶瓷-界面层-聚合物间的键合

作用), 进而改善复合材料的储能性能及综合性能^[30–35], 被认为是制备高储能密度聚合物基复合材料的主要研究内容。

4 钛酸钡基/PVDF 复合材料储能材料界面改性研究进展

高储能密度复合介质通常由无机纳米颗粒和聚合物复合制备得到, 但由于两者之间的性质差异较大, 聚合物和无机颗粒间会形成一些特殊的界面。界面问题是高储能复合材料的难点和热点, 是进一步提升高储能密度复合介质综合性能的关键所在。当前存在的问题主要也是和界面相关, 研究者在界面的调节方面做了大量的工作从而改善复合材料的电性能。Dang 等^[10]详细介绍了高分子结构和性能对复合材料的影响、复合材料的界面问题、颗粒分散问题、多层次结构问题、及其制备工艺和应用中存在的问题以及解决途径。Wang 课题组^[36]开发设计出一种具有高储能密度、高储能效率与优异稳定性的三明治结构全聚合物电介质储能材料。不同于传统的复合电介质材料, 该工作在铁电聚合物中引入低介电常数聚合物层, 形成三层构型, 系统研究了建立多个层间界面和调控构成聚合物比率在介电性能、宏观极化、储能以及快速充放电等方面的影响, 从而成功实现了铁电聚合物的储能密度和储能效率的共同提高。Liu 团队^[37]对电介质及其储能性能的研究进展进行了综述。Zhang 课题组^[5]系统介绍了复合材料中不同界面类型及其构建方法, 包括核壳结构、多级界面、三明治/多层结构等; 总结了复合材料中界面模型、界面极化机制及其对介电常数、抗击穿电场和储能性能的影响规律; 归纳了高性能电介质材料的制备策略, 包括填料形貌优化、取向优化、复合材料三维结构设计等; 展望了电介质复合材料的未来前景和发展方向。其主要的方法为: 偶联剂、表面活性剂表面改性、聚合物壳层表面修饰、无机壳层表面改性、有机-无机壳层协同改性。

4.1 偶联剂、表面活性剂表面改性改善复合材料的界面

由于陶瓷与聚合物两者相容性较差, 高含量的陶瓷粉体 (尤其纳米粉体) 极易团聚, 在复合材料内部形成大量的孔洞, 显著降低复合材料的介电常

数和耐击穿场强。如何改善无机纳米材料的表面性能, 改善其在聚合物基体中的分散性, 增强陶瓷-聚合物间的键合作用, 已成为陶瓷-聚合物复合领域中一个重要的研究方向和研究热点。Dang 等^[38]采用硅烷偶联剂 KH550 对 BaTiO_3 进行界面改性处理, 发现 1% 的 KH550 明显改善了 BaTiO_3 /PVDF 复合材料中 BaTiO_3 与基体之间的结合情况, 复合材料的介电性能明显提高。Zhang 课题组^[39]采用偶联剂处理 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 粉体, 改善了复合材料中陶瓷和聚合物的界面相容性, 制备出 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 质量含量为 10% 的复合材料样品, 得到 250 MV/m 的耐击穿场强, 储能密度达到 6.8 J/cm^3 。Zhou 等^[40]通过对 BaTiO_3 粒子的表面进行羟基化处理, 从而改善了 BaTiO_3 粉体与 PVDF 的结合性, 制备出的复合材料显示出较好的频率稳定性及温度稳定性。其中 BaTiO_3 的表面与聚合物链之间的氢键作用和良好的分散性是其形成的主要原因。Dou 等^[41]采用钛酸酯包覆 BaTiO_3 与 PVDF 共混制备 BT/PVDF 复合材料, 改善了 BaTiO_3 与 PVDF 之间的结合性, 且发现经过钛酸酯包覆改性的 BaTiO_3 与 PVDF 复合材料的击穿场强明显升高。偶联剂的使用对复合材料的结合情况有很大的改善, 但是偶联剂的成本较高, 同时偶联剂的使用会引起复合材料损耗的增加。Kim 等^[42]采用不同取代基磷酸酯表面改性的 BaTiO_3 填充到 P(VDF-HFP) 和 PC 聚合物基体中, 改善了 BaTiO_3 在聚合物基体中的分散性, 使复合材料的介电常数和击穿场强有一定程度的提高。Yu 等^[43]采用 PVP 对钛酸钡表面进行改性, 发现改性后的钛酸钡粉体在聚合物基体中分散良好, 同时发现改性后的粉填料/PVDF 复合材料具有更低的漏电流, 更高的储能密度。Siddabattuni 等^[44]研究了有机官能团修饰对复合材料的储能密度、击穿场强、漏电流密度以及介电损耗的影响, 结果表明: 有机官能团修饰附着于填料表面, 与未修饰纯 TiO_2 纳米颗粒复合材料相比, 有机官能团修饰的 TiO_2 纳米颗粒复合材料显示出更低的漏电流密度和更低的介电损耗、更高的击穿场强和储能密度。性能改善最可能的机制是有机官能团修饰致使 TiO_2 与聚合物更好地结合, 有效地降低了 TiO_2 纳米颗粒的表面电导。Wang 等^[45]利用钛酸酯偶联剂和双氧水对 BaTiO_3 纳米颗粒表面进行修饰, 有效地改善了 BaTiO_3 填料和聚合物基体之间的界面结合能力, 制备出储能性能

良好的 BaTiO_3 /聚合物复合材料. 与未修饰的复合材料相比, 表面修饰后 BaTiO_3 /聚合物复合材料的介电常数提高了 20%, 复合材料的介电常数提高归因于纳米复合材料的界面极化的改善. Kim 等^[42] 通过磷酸酯表面改性的 BaTiO_3 填充到偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物基体中, 改善了 BaTiO_3 在聚合物基体中的分散性, 使复合材料的介电常数和耐击穿场强有了一定程度的提高. Zhai 课题组^[46,47] 通过对纤维状、管状 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 粉体的表面羟基化处理, 改善了 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 粉体与 PVDF 的结合性, 制备的复合材料显示出较好的频率稳定性及温度稳定性, 其中 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 粉体表面与聚合物链段间的氢键作用以及良好的分散性是其形成的主要原因, 同时发现将具有大长径比的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 填料分散到聚合物基体中, 因其高的长径比, 能在较低的体积分数下建立填充物间的有效连接, 增强颗粒间的相互作用, 从而能有效提高复合介质薄膜介电常数, 且依然保持较高的耐击穿场强, 进而提高复合材料的储能密度. 众多的研究学者在对陶瓷聚合物复合材料的制备工艺、复相组分、结构及性能的研究中发现, 使用合适的偶联剂、分散剂或表面活性剂 (如功能硅烷、有机钛酸酯、磷酸酯等) 对陶瓷粉体进行表面修饰, 能够提高陶瓷/聚合物复合材料的储能性能和机械性能. 偶联剂、表面活性剂对钛酸钡填料进行表面改性处理有以下两方面优势: 1) 方法简单、易大规模实施; 2) 通过在钛酸钡表面引入分子链、共价键, 减少钛酸钡填料的团聚可以降低两相界面处的气孔、裂纹等微结构缺陷, 实现钛酸钡填料均匀分散的纳米填料, 减小强电场作用下复合材料界面区域的电场畸变, 在提高材料的储能性能方面有一定的作用, 但它们本身并不能促进复合材料储能性能的提高. 在某些情况下, 偶联剂、表面改性剂甚至通过诱导局部电场的非连续变化, 从而导致漏电流密度、介电损耗增加和耐击穿场强的降低, 从而对其储能性能产生不利影响.

4.2 聚合物壳层结构改善复合材料界面

为了解决偶联剂、表面活性剂表面改性存在的问题, 研究者提出在钛酸钡纳米颗粒表面引入一个或多个聚合物壳层, 合成核壳结构的钛酸钡纳米颗粒, 改善填料在聚合物基体中的分散情况, 防止纳米填料集聚形成渗流通道, 通过降低复合材料的漏

电流和降低击穿路径的延展来改善复合材料的耐击穿场强. 聚合物壳层结构的构筑是指在填料表面生长出一层新的有特殊功能的聚合物层, 从而达到显著的表面改性效果, 改善填料的表面极性, 使其易于在基体中分散, 从而改善无机与有机的界面相容性^[48,49]. 构筑核壳结构策略对调控钛酸钡填料与 PVDF 基体之间的界面提供了新的思路, 具有以下优点: 1) 在钛酸钡纳米颗粒表面引入功能化聚合物形成核壳结构填料, 聚合物壳层可以改变钛酸钡表面的极性, 从而显著提高钛酸钡填料的分散性; 2) 聚合物壳层可以改善钛酸钡填料在 PVDF 基体之间强的界面连接, 减少两相界面处的结构缺陷; 3) 聚合物壳层直接通过共价键、化学交联等方式增强钛酸钡填料在 PVDF 基体界面的结合性. 聚合物壳层结构有利于改善钛酸钡无机填料在聚合物中的分散性及两相界面的结合情况, 从而提高复合材料的介电常数、耐击穿场强、降低复合材料的损耗及漏电流, 从而改善复合材料的储能密度及放电效率. 为了获得具有聚合物壳层结构的钛酸钡填料, 研究者提出利用原位聚合法、“grafting from” 和 “grafting to” 实现核壳层的调控, 包括界面材料、界面层 (壳) 厚度、界面相互作用和界面电性能匹配等^[30,50,51].

Jiang 课题组^[30,50,51] 通过原子转移自由基聚合方法制备出核壳结构超支化聚酰胺@ BaTiO_3 , 并作为无机填料引入聚合物基体 (图 4 为核壳结构填料合成的示意图及透射电子显微镜 (TEM) 图). 结果表明: 改性后的 BaTiO_3 纳米颗粒在聚合物基体分散、结合情况有所改善, 复合材料的介电常数明显提高, 而介电损耗依然如聚合物基体一样在宽温度、频率范围保持较低水平, 当填料填充量为 40 vol% 时, 复合材料的介电常数高达 206.3, 远高于相同含量 BaTiO_3 复合材料的介电常数. 这是因为在复合材料中, BaTiO_3 纳米颗粒和聚合物之间引入一层高电导率的超支化聚酰胺, 可以通过增加两相界面层的厚度提高电荷在界面区域的迁移能力, 促使空间电荷在界面处聚集, 增强界面极化, 从而提高复合材料的介电常数. 同时通过原子转化自由基聚合法原位制备一核双壳结构的纳米复合材料, 以高介电常数的纳米 BaTiO_3 为核, 超支化聚酰胺作为第一壳层, 聚甲基丙烯酸甲酯作为第二壳层, 双壳层在复合材料内部不仅将高介电常数的 BaTiO_3 颗粒隔离, 还会将聚合物有效隔离, 使

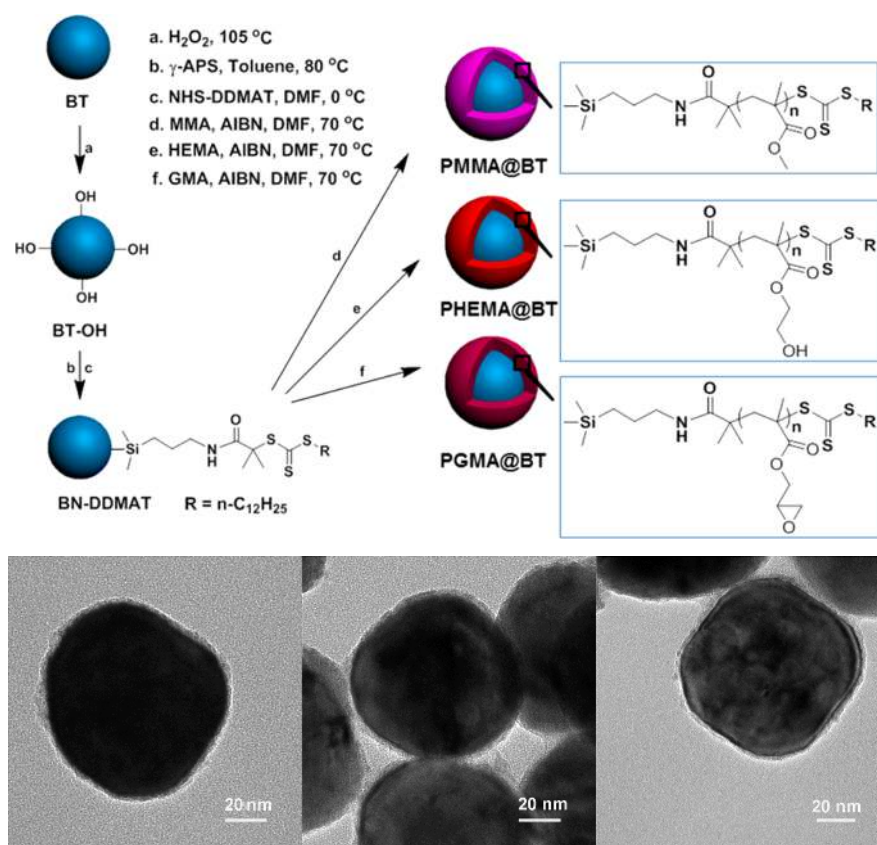


图 4 核壳结构填料合成的示意图及 TEM 图 [51]

Fig. 4. Schematic diagram and TEM diagram of core-shell structure fillers [51].

得高电场作用下载流子无法在聚合物相内自由穿越, 得到高介电常数、低损耗、高储能密度的复合材料 [52]. Jung 等 [53] 研究了 BaTiO_3 纳米颗粒/聚苯乙烯复合材料的介电性能和储能性能, 利用聚(苯乙烯-氯甲基苯乙烯)对 BaTiO_3 纳米颗粒进行表面改性, 制备出的聚苯乙烯复合材料包含了核壳结构 BaTiO_3 纳米颗粒和二嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚(苯乙烯-氯甲基苯乙烯). 复合材料展现出了一个较高的介电常数和较高的耐击穿场强. 可以归因为: 聚(苯乙烯-氯甲基苯乙烯)作为电荷层增强两相界面极化, 从而提高复合材料的介电常数, 而聚苯乙烯层作为绝缘屏蔽层主要为了减小击穿路线的延展和漏电流密度. Pan 等 [54] 采用接枝的方法将聚丙烯酰四乙烯五胺 (PATP) 枝接到锆钛酸钡钙 (BCZT) 纳米纤维填料的表面形成核壳结构, 有效改善了 BCZT 纳米纤维在 PVDF 基体中的分散性和界面结合能力. 实验结果表明, 当 PATP@BCZT 纳米纤维填料的填充量为 2.1 vol% 时, 复合材料具有最大的储能密度 8.31 J/cm^3 , 并且具

有快的放电时间 $0.189 \mu\text{s}$, 较高的功率密度 2.21 MW/cm^3 . Dang 课题组 [55] 通过原位聚合法制备了性能稳定的 CCTO/PI 纳米复合薄膜, 在 10^6 Hz 下介电常数达 18, 介电损耗低于 0.01. Wang 课题组 [56] 采用多巴胺包覆锆钛酸钡钙填料与 PVDF 共混制备出的复合材料, 发现多巴胺包覆层改善了锆钛酸钡钙与 PVDF 的结合性, 因此经过多巴胺包覆改性的锆钛酸钡钙填料与 PVDF 复合材料的介电性能得到明显提高. Zhang 课题组 [57] 设计了 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米纤维与聚合物基体之间的界面区域, 制备了一系列不同厚度核壳结构的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ @聚 2,5-双[(4-甲氧基苯基)氧羰基]苯乙烯 (PMPC) 纳米纤维 (图 5). 上述诸多研究结果表明: 聚合物壳层表面改性可改善无机粉体与聚合物间的相容性及界面间的键合作用, 采用绝缘性能良好的聚合物壳层包覆在填料表面, 可提高电子在相邻颗粒间传输所需克服的“隧穿”势垒, 抑制聚合物电介质材料在高电场下的泄漏电流, 同时可有效降低复合材料中的界面极化, 从而提高复合材料的储能性能.

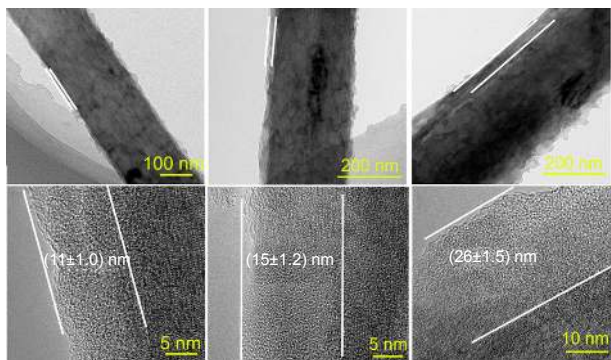


图 5 不同厚度核壳结构的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ @PMPC 纳米纤维^[57]

Fig. 5. Core-shell structure $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ @PMPC nanofibers with different thickness^[57].

4.3 无机壳层改善复合材料界面极化

在复合材料中, 由于钛酸钡基填料和聚合物基体介电性能差异明显, 因此在外电场作用下, 钛酸钡基填料和聚合物两相的极化程度也不一样, 为了平衡这两种极化的差异, 局部的离子和电荷将会向界面处转移^[58,59], 界面处电荷增加会导致复合材料介电常数的增加, 但同时会引起材料中的电场发生畸变, 导致复合材料内部出现不均匀电场, 从而降低复合材料的击穿场强; 同时界面极化电荷的放电时间较长, 造成材料内部的电能在电场撤掉之后并不能完全释放出来, 导致能量损耗. 界面极化 (慢极化或低频极化) 引起的电荷在两相界面处聚集, 不利于高储能密度材料的应用, 也会降低器件的可靠性和循环操作特性^[60–62].

为了降低复合材料的界面极化, 研究组提出利用无机壳层包覆钛酸钡, 形成逐渐变化的界面层, 减小界面极化对复合材料储能性能的影响. Liu 等^[63,64]制备了具有核壳结构的 BaTiO_3 @ SiO_2 , BaTiO_3 @ Al_2O_3 纳米纤维填料, 并对其进行了表面改性, 研究了 SiO_2 , Al_2O_3 包覆前后对复合材料储能特性的影响. 结果表明: SiO_2 , Al_2O_3 包覆层可以降低填料和 PVDF 聚合物基体介电性能的差异, 减小界面处的 MWS 界面极化, 降低界面处的极化电荷, 同时 SiO_2 , Al_2O_3 包覆层可以有效阻止纳米纤维之间的相互接触, 抑制高电场下的漏电流, 使复合材料具有较高的耐击穿场强, 改善了复合材料的储能性能. 该现象可以通过复合材料的界面极化状态进行说明, 界面极化影响复合材料能量存储和释放的示意图 (如图 6 所示)^[65]. 对于没有界面极化的材料来说 (如图 6(a) 所示), 储存在材料内部的电荷在电场撤掉之后将会快速地全部释放出来. 对

于存在较强界面极化的陶瓷/聚合物复合材料而言 (如图 6(b) 所示), 陶瓷填料和聚合物基体两相介电性能差异明显, 在充电过程中, 陶瓷填料和聚合物两相的极化程度也不一样, 为了平衡这两种极化的差异, 局部的电荷将会向界面处转移, 造成界面极化、空间电荷极化, 在放电过程中, 因为空间电荷极化的放电时间较长, 这些空间电荷并不能快速地全部释放, 从而导致陶瓷/聚合物复合材料在放电过程中, 由于界面极化电荷的放电时间较长, 造成储存在材料内部的电能在电场撤掉之后并不能完全释放出来^[66,67], 导致陶瓷/聚合物复合材料放电效率降低. 对于存在界面极化较弱的陶瓷/聚合物复合材料而言 (如图 6(c) 所示), 仅仅少量的空间极化电荷被限制在陶瓷填料和聚合物两相界面, 大部分的电荷在电场撤掉之后将会快速地全部释放出来. 而包覆 BT NF 表面的 SiO_2 层可以减少两相介电性能的差异, 从而降低 MWS 界面极化及空间电荷极化, 减少电导损耗, 提高复合材料的储能密度和放电效率.

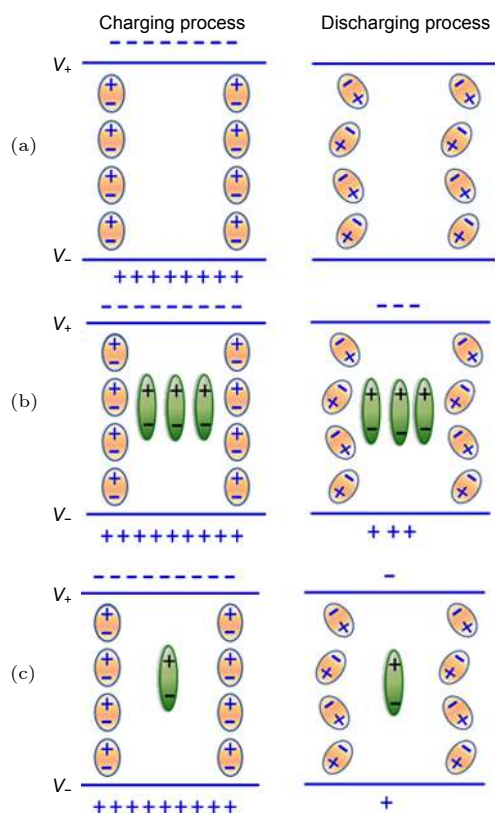


图 6 复合材料能量存储和释放的示意图 (a) 没有界面极化; (b) 界面极化较强; (c) 界面极化较弱^[65]

Fig. 6. Schematic diagram of energy storage and release of composites: (a) No interfacial polarization; (b) stronger interfacial polarization; (c) weaker interfacial polarization^[65].

Yu 研究团队^[68]将氮化硼纳米片与钛酸钡纳米颗粒的分散液进行混合和抽滤后,在较高温度下处理,一定程度上熔融的氮化硼纳米片将钛酸钡颗粒紧密包覆,形成复合颗粒钛酸钡@氮化硼.结合氮化硼的高绝缘性和钛酸钡的高介电常数,降低PVDF复合材料的空间电荷密度和电流密度,增强钛酸钡的极化得到高储能密度电介质储能材料. Hao 课题组^[69]使用直径小于 10 nm 的超细晶核-壳 $\text{BaTiO}_3\text{@SiO}_2$ 结构制备新型聚合物/陶瓷纳米复合材料.这种超细核-壳纳米结构不仅具备高绝缘的 SiO_2 层来优化薄膜的微观结构和介电响应,而且还具有比传统 100 nm 填料大十倍的比表面积以实现高的界面极化,因此能够同时提高复合材料的击穿强度和电位移极化.通过简单通用的 0—3 型结构,即 0 维纳米粒子嵌入三维连接的聚合物基质中,复合薄膜表现出了优异的储能性能. Zhai 课题组^[54]制备出一维单核双壳结构 BaTiO_3 基纳米纤维,通过无机填料的形貌以及无机填料与聚合物之间的界面进行调控,利用多层界面协同作用提高储能性能以及器件充放电特性,利用同轴静电纺丝法制备了一维核壳结构 $\text{BaTiO}_3\text{@Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维以及一维异质结结构 $\text{BaTiO}_3\text{@Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维(BaTiO_3 纳米颗粒均匀分散在 Al_2O_3 纳米纤维中),并采用有限元方法研究了钛酸钡基填料对复合材料局域性电场分布、局域性漏电流密度的影响,复合材料的储能性能与有限元模拟结果如图 7 所示,结果表明:当一维异质结结构 $\text{BaTiO}_3\text{@Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维填料为 3.6 vol% 时,复合材料的储能密度为 10.58 J/cm^3 ,击穿场强为 4200 kV/cm .当一维核壳结构 $\text{BaTiO}_3\text{@Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维填料为 5 vol% 时,复合材料储能密度为 12.18 J/cm^3 ,是 BOPP 薄

膜储能密度的 10.15 倍 (1.2 J/cm^3 , 6400 kV/cm).储能性能的提高归因于以下两方面:一方面 Al_2O_3 包覆层有效地改善了 BaTiO_3 填料与 PVDF 基体之间的介电性能的差异,降低了复合材料内的空间电荷极化,改善复合材料内电场的分布;另一方面绝缘性较好的 Al_2O_3 包覆层可以改善强电场作用下复合材料内的漏电流,从而显著提高了复合材料的耐击穿性能和储能性能. He 课题组^[70]提出采用等离子体增强化学气相沉积技术在聚合物薄膜表面快速沉积具有宽能带隙的纳米绝缘层,以提高电极/介质界面处的电荷注入势垒,从而抑制聚合物电介质薄膜在高温下的泄漏电流,大幅提高了聚合物电介质薄膜在高温、高电场下的储能特性.以上结果表明:无机壳层的引入在低介电常数的聚合物基体之间形成了一个介电常数过渡层,从而有效改善了复合材料的介电常数、漏电流密度、介电损耗、击穿场强以及储能密度.

4.4 有机-无机壳层协同改善复合材料界面

采用合适介电常数的无机物包覆无机填料在聚合物基体形成无机界面,可以有效地降低复合材料界面处的电场浓度和电流分布,提高复合材料击穿场强和储能密度.但是无机界面与基体聚合物之间存在较大的表面能而导致无机填料在复合材料中不好的分散性.因此,在无机填料表面同时利用合适介电常数包覆层和有机物共同改性来改善复合材料的电性能,从而起到一个良好的协同作用.为了进一步降低从中心到边界的聚合物纳米复合材料介电常数和导电性的差异而实现较高的击穿场强和储能密度, Nan 团队^[71]提出分级界面调控新途径,采用电纺丝方法将 BaTiO_3 纳米粒子嵌入

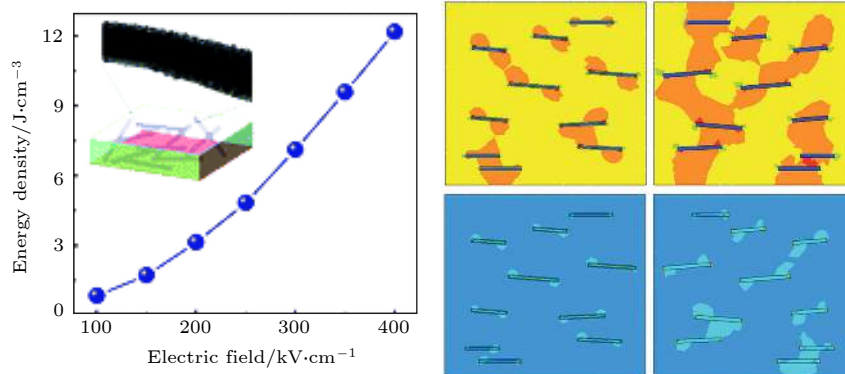
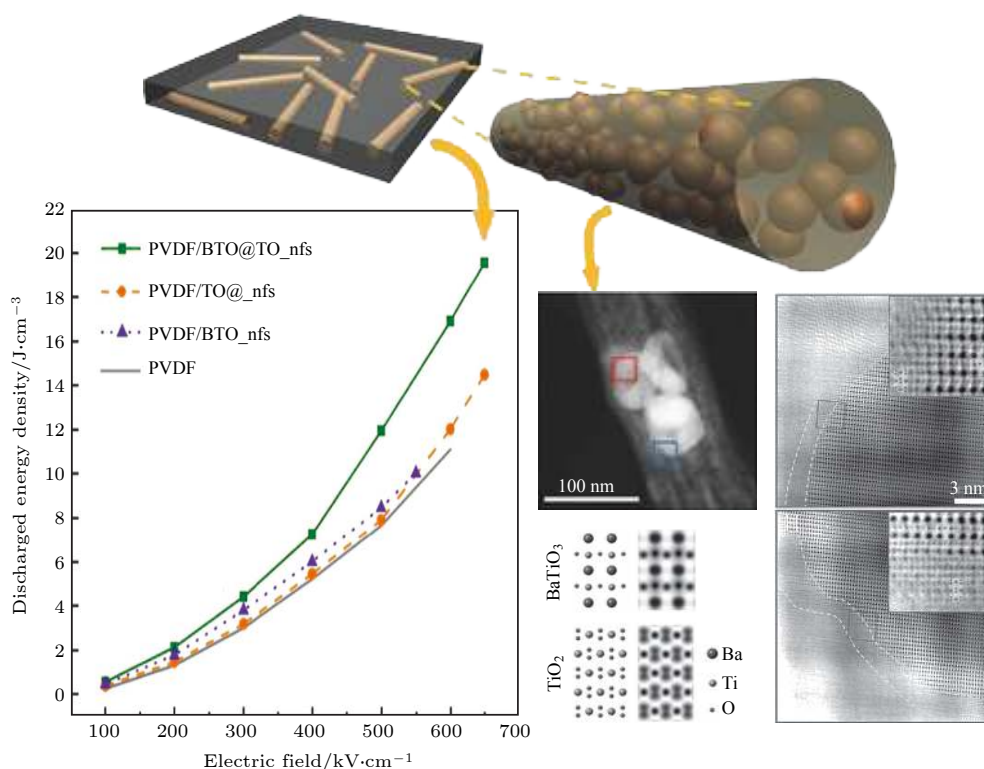


图 7 复合材料的储能性能与有限元模拟结果^[54]

Fig. 7. Energy storage performance and finite element simulation results of composite materials^[54].

图 8 钛酸钡@TiO₂/聚合物复合材料储能密度与电场强度的关系^[71]Fig. 8. Relationship between energy storage density and electric field of BaTiO₃@TiO₂/polymer composites^[71].

到了 TiO₂ 纳米纤维中 (BaTiO₃@TiO₂), 设计并制备了具有分级界面结构的纳米复合纤维. 并利用多巴胺对纳米纤维进行表面改善, 之后将此纳米复合纤维与 PVDF-六氟丙烯共聚物进行复合, 采用低成本的室温流延工艺制备了柔性聚合物复合膜, 实现了介电强度和介电常数的协同提升, 复合材料储能密度与电场强度的关系如图 8 所示. 优化后的复合材料获得最大储能密度为 31.2 J/cm³, 其击穿场强为 7977 kV/cm. 复合材料性能的改善归于: 一方面具有多相无机包覆层钛酸钡无机填料具有大的长径比, 在较少填充量下可以有效提升复合材料的极化强度与介电常数, 同时多相无机包覆层的界面效应可以提升复合材料内界面极化、减小复合材料内漏电流、改善复合材料内电场分布, 从而提升复合材料的储能性能.

Zhai 课题组^[54] 采用同轴静电纺丝技术制备出一核双壳的 BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 纳米纤维, 并利用多巴胺对其表面进行改性处理, 之后与 PVDF 聚合物进行复合, 实验结果表明: 一核双壳结构的 BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 在 PVDF 聚合物基体中形成一个逐级递变的异质界面层, 改善了强电场作用下复合材料界面区域的电荷集聚以及漏电

流密度, 同时利用多巴胺原位聚合的方式聚合在一核双壳结构的 BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 表面, 改善了两相之间的界面结合情况. 同时利用有限元模拟了强电场作用下, 复合材料内电场分布、漏电流等情况, 有限元模拟结果表明一核双壳结构的 BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 形成一个逐级递变的异质界面层, 有效改善了复合材料界面处的局域性电荷以及漏电流密度, 有利于改善复合材料的击穿场强和储能密度, 实验和理论模拟均表明: 一核双壳结构的 BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 填料具有过渡的异质界面, 有利于改善复合材料的耐击穿场强和储能性能, 当 BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 填料为 3.6 vol% 时, 复合材料的耐击穿场强达 4500 kV/cm, 具有最大的储能密度 14.84 J/cm³.

5 结 论

钛酸钡基/PVDF 复合介质材料具有高储能密度、高功能密度、快速充放电响应时间、良好柔韧性、高耐击穿场强、质量轻等优点受到人们的广泛关注, 本文综述了高储能密度钛酸钡基/PVDF 复合介质材料界面改性研究的最新进展. 科研人员通

过有机表面修饰、无机功能化和有机无机协同改性等界面改性方法调控两相之间的界面,改善钛酸钡基填料的分散性和与聚合物基质的相容性,讨论了这种界面结构对复合极化和储能能力的影响.同时研究了钛酸钡基填料的形貌、尺寸、长径比、取向、体积分数等变量对复合介质材料介电性能、储能性能的影响.从而实现了在较少填充量的情况下,有效提升复合介质材料介电常数的同时,充分抑制介电损耗,保持并提高其耐击穿场强,获得高储能性能的复合材料.但复合介质材料仍存在耐击穿强度不高、储能密度较低等问题,今后提高钛酸钡基/PVDF复合介质材料储能性能的研究可以从以下四方面进行:

1) 设计特殊的界面结构,界面特性是影响陶瓷/聚合物复合材料性能的重要因素,通过新的表面改性方法或自组装方法改善陶瓷粉体的表面特性,提高其在聚合物基体中的分散性,增强陶瓷-界面层-聚合物间的键合作用,合理利用高分辨电子显微镜和原位测试直观地确定键接枝到填料与聚合物的界面需要进一步的探索和研究.

2) 将理论研究与计算模拟相结合,针对强电场作用下复合介质材料电、热耦合的特殊联系,基于有限元模拟和相场模拟的方法,理论计算高工作电场下复合材料内漏电流、温度分布、击穿路径等信息,探索强电场下电介质复合材料失效破坏的物理机理,为解决复合介质材料内热量积聚与漏电流激增的问题提供思路.

3) 开发应用于超宽温度范围的高储能密度柔性复合介质材料,特别是耐高温、高储能密度、高效率的柔性复合薄膜,以满足功率型电子器件设备向小型化、集成化和高性能化方向的发展的迫切需求.

4) 将科研成果与商业应用相结合,加快推进高储能密度、高功率密度柔性复合介质材料及其储能元件和器件的技术改造和产业化发展.

参考文献

- [1] Guo F, Shen X, Zhou J, Liu D, Zheng Q, Yang J, Jia B, Lau A K, Kim J K 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1910826
- [2] Zhu Y, Zhu Y, Huang X, Chen J, Li Q, He J, Jiang P 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901826
- [3] Zhang Y, Zhang C, Feng Y, Zhang T, Chen Q, Chi Q, Liu L, Li G, Cui Y, Wang X, Dang Z, Lei Q 2019 *Nano Energy* **56** 138
- [4] Huang X, Jiang P 2015 *Adv. Mater.* **27** 546
- [5] Luo H, Zhou X, Ellingford C, Zhang Y, Chen S, Zhou K, Zhang D, Bowen C R, Wan C 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 4424
- [6] Liu J, Li M, Zhao Y, Zhang X, Lu J, Zhang Z 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 19407
- [7] Dun C, Kuang W, Kempf N, Saeidi-Javash M, Singh D J, Zhang Y 2019 *Adv. Sci.* **6** 1901788
- [8] Chen J, Huang X, Sun B, Jiang P 2019 *ACS Nano* **13** 337
- [9] Bi J, Gu Y, Zhang Z, Wang S, Li M, Zhang Z 2016 *Mater. Design* **89** 933
- [10] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, Liao R J 2013 *Adv. Mater.* **25** 6334
- [11] Chu B J, Zhou X, Ren K L, Neese B, Lin M R, Wang Q, Bauer F, Zhang Q M 2006 *Science* **313** 334
- [12] Lewis T J 2005 *J. Phys. D Appl. Phys.* **38** 202
- [13] Dang Z M, Yu Y F, Xu H P, Bai J 2008 *Compos. Sci. Technol.* **68** 171
- [14] Fan B H, Zha J W, Wang D R, Zhao J, Zhang Z F, Dang Z M 2013 *Compos. Sci. Technol.* **80** 66
- [15] Zhou Z, Lin Y R, Tang H X, Sodano H A 2013 *Nanotechnology* **24** 095602
- [16] Tang H X, Lin Y R, Andrews C, Sodano H A 2011 *Nanotechnology* **22** 015702
- [17] Hu P H, Shen Y, Guan Y H, Zhang X H, Lin Y H, Zhang Q M, Nan C W 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3172
- [18] Guo N, DiBenedetto S A, Tewari P, Lanagan M T, Ratner M A, Marks T J 2010 *Chem. Mater.* **22** 1567
- [19] Dang Z M, Wang H Y, Zhang Y H, Qi J Q 2005 *Macromol. Rapid Commun.* **26** 1185
- [20] Zhang Y, Wang Y, Deng Y, Guo Y J T, Bi W C, Li M, Luo Y, Bai J B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 192904
- [21] Tang H X, Zhou Z, Sodano H A 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 5450
- [22] Wang Z P, Nelson J K, Miao J J, Linhardt R J, Schadler L S, Hillborg H, Zhao S 2012 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **19** 960
- [23] Wang Z P, Nelson J K, Hillborg H, Zhao S, Schadler L S 2013 *Compos. Sci. Technol.* **76** 29
- [24] Song Y, Shen Y, Liu H Y, Lin Y H, Li M, Nan C W 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 8063
- [25] Song Y, Shen Y, Hu P H, Lin Y H, Li M, Nan C W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 152904
- [26] Hu P H, Song Y, Liu H Y, Shen Y, Lin Y H, Nan C W 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 1688
- [27] Tang H X, Lin Y R, Sodano H A 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 469
- [28] Xie B, Zhang H, Zhang Q, Zang J, Yang C, Wang Q, Li M Y, Jiang S 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 6070
- [29] Tanaka T, Kozako M, Fuse N, Ohki Y 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 669
- [30] Xie L Y, Huang X Y, Wu C, Jiang P K 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 5897
- [31] Wu C, Huang X Y, Wu X F, Xie L Y, Yang K, Jiang P K 2013 *Nanoscale* **5** 3847
- [32] Wu C, Huang X Y, Wang G L, Lv L B, Chen G, Li G Y, Jiang P K 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 506
- [33] Huang X Y, Zhi C Y, Jiang P K, Golberg D, Bando Y, Tanaka T 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 1824
- [34] Huang X Y, Zhi C Y, Jiang P K, Golberg D, Bando Y, Tanaka T 2012 *Nanotechnology* **23** 455705
- [35] Liu S, Shen B, Hao H, Zhai J 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 15118
- [36] Chen J, Wang Y, Yuan Q, Xu X, Niu Y, Wang Q, Wang H

- 2018 *Nano Energy* **54** 288
- [37] Yao Z, Song Z, Hao H, Yu Z, Cao M, Zhang S, Lanagan M T, Liu H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601727
- [38] Dang Z M, Wang H Y, Xu H P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 112902
- [39] Xia W M, Xu Z, Wen F, Zhang Z C 2012 *Ceram. Int.* **38** 1071
- [40] Zhou T, Zha J W, Cui R Y, Fan B H, Yuan J K, Dang Z M 2011 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** 2184
- [41] Dou X L, Liu X L, Zhang Y, Feng H, Chen J F, Du S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 132904
- [42] Kim P, Jones S C, Hotchkiss P J, Haddock J N, Kippelen B, Marder S R, Perry J W 2007 *Adv. Mater.* **19** 1001
- [43] Yu K, Niu Y J, Zhou Y C, Bai Y Y, Wang H 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 2519
- [44] Siddabattuni S, Schuman T P, Dogan F 2011 *Mater. Sci. Eng. B* **176** 1422
- [45] Wang S, Huang X, Wang G, Wang Y, He J, Jiang P 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 25307
- [46] Liu S H, Xue S X, Zhang W Q, Zhai J W, Chen G H 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 18040
- [47] Liu S H, Zhai J W, Wang J W, Xue S X, Zhang W Q 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 1533
- [48] Wang D R, Bao Y R, Zha J W, Zhao J, Dang Z M, Hu G H 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 6273
- [49] Wang D R, Zhou T, Zha J W, Zhao J, Shi C Y, Dang Z M 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 6162
- [50] Xie L Y, Huang X Y, Yang K, Li S T, Jiang P K 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 5244
- [51] Zhu M, Huang X Y, Yang K, Zhai X, Zhang J, He J L, Jiang P K 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 19644
- [52] Yang K, Huang X Y, Huang Y H, Xie L Y, Jiang P K 2013 *Chem. Mater.* **25** 2327
- [53] Jung H M, Kang J H, Yang S Y, Won J C, Kim Y S 2010 *Chem. Mater.* **22** 450
- [54] Pan Z B, Yao L M, Zhai J W, Yao X, Chen H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705662
- [55] Dang Z M, Zhou T, Yao S H, Yuan J K, Zha J W, Song H T, Li J Y, Chen Q, Yang W T, Bai J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2077
- [56] Luo B C, Wang X H, Wang Y P, Li L T 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 510
- [57] Luo H, Ma C, Zhou X, Chen S, Zhang D 2017 *Macromolecules* **50** 5132
- [58] Xu P, Zhang X Y 2011 *Eur. Polym. J.* **47** 1031
- [59] Sencadas V, Lanceros-Mendez S, Serra R S I, Balado A A, Ribelles J L G 2012 *Eur. Phys. J. E* **35** 1
- [60] Li Q, Yao F-Z, Liu Y, Zhang G, Wang H, Wang Q 2018 *Annu. Rev. Mater. Res.* **48** 219
- [61] Li Q, Han K, Gadinski M R, Zhang G, Wang Q 2014 *Adv. Mater.* **26** 6244
- [62] Li Q, Chen L, Gadinski M R, Zhang S, Zhang G, Li H, Haque A, Chen L Q, Jackson T, Wang Q 2015 *Nature* **523** 576
- [63] Liu S, Wang J, Wang J, Shen B, Zhai J, Guo C, Zhou J 2017 *Mater. Lett.* **189** 176
- [64] Liu S, Wang J, Shen B, Zhai J, Hao H, Zhao L 2017 *J. Alloys Compd.* **696** 136
- [65] Liu S, Xue S, Shen B, Zhai J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 032907
- [66] Huang J J, Zhang Y, Ma T, Li H T, Zhang L W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 042902
- [67] Zhang Y, Huang J J, Ma T, Wang X R, Deng C S, Dai X M 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 1805
- [68] Luo S, Yu J, Yu S, Sun R, Cao L, Liao W H, Wong C P 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803204
- [69] Bi K, Bi M, Hao Y, Luo W, Cai Z, Wang X, Huang Y 2018 *Nano Energy* **51** 513
- [70] Zhou Y, Li Q, Dang B, Yang Y, Shao T, Li H, Hu J, Zeng R, He J, Wang Q 2018 *Adv. Mater.* **30** 1805672
- [71] Zhang X, Shen Y, Xu B, Zhang Q, Gu L, Jiang J, Ma J, Lin Y, Nan C W 2016 *Adv. Mater.* **28** 2055

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/polyvinylidene fluoride composite^{*}Wang Jiao^{1)2)†} Liu Shao-Hui¹⁾ Chen Chang-Qing¹⁾Hao Hao-Shan¹⁾ Zhai Ji-Wei^{2)‡}¹⁾ (*School of Science, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China*)²⁾ (*School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China*)

(Received 30 June 2020; revised manuscript received 25 September 2020)

Abstract

With the development of power electronic device equipment towards miniaturization and high performance, the dielectric materials with high energy storage density, high charge and discharge efficiency, easy processing and molding, and stable performance are urgently needed. At present, Barium titanate-based dielectric ceramics have a high dielectric constant, but low breakdown field strength and poor flexibility. Polymer-based dielectric materials have ultra-high functional density, ultra-fast charge and discharge response time, good flexibility, high breakdown field strength, light weight and other advantages, but low dielectric constant and low polarization strength. Their energy storage density is low, which limits the power capacitor component size and application scope. In order to obtain material with high energy storage performance, it was proposed to add high dielectric constant inorganic ceramic fillers to the polymer through a composite method to improve the energy storage performance of the material. The interface plays a vital role in the performance of the composite material. In this article, we review the latest research advance in the interface design and control of barium titanate/polyvinylidene fluoride composite dielectric materials. The effects of interface modification methods such as organic surface modification, inorganic functionalization and organic-inorganic synergistic modification on the polarization and energy storage performance of composite materials are summarized. The existing interface models and theoretical research methods are discussed, and the existing challenges and practical limitations, and the future research directions are prospected.

Keywords: barium titanate, composite, surface modification, energy storage density**PACS:** 77.22.-d, 77.84.-s**DOI:** 10.7498/aps.69.20201031

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51902088) and the Programs for Tackling Key Problems in Science and Technology of Henan Province, China (Grant Nos. 202102210002, 202102210041).

[†] Corresponding author. E-mail: wangjiao_1203@163.com

[‡] Corresponding author. E-mail: apzhai@tongji.edu.cn