

## 特邀综述

## 聚偏氟乙烯基复合材料储能特性优化策略\*

查俊伟<sup>1)2)†</sup> 查磊军<sup>1)</sup> 郑明胜<sup>1)</sup>

1) (北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

2) (北京科技大学北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

(2022年10月21日收到; 2022年11月10日收到修改稿)

介质电容器具有充放电速率快、低损耗以及柔性易加工等优点, 广泛应用于电子电力系统中的关键储能器件, 但介质电容器储能密度较低, 难以适用于现阶段电气工程更高的应用需求, 聚偏氟乙烯 (PVDF) 基聚合物因具有较高的介电常数与较高的击穿强度得到广泛关注, 因此本文着重介绍了以 PVDF 为基体的储能复合材料, 归纳和讨论包括介电常数、击穿强度和充放电效率 3 个提高储能密度的机理及其优化策略. 最后对高储能 PVDF 基复合材料现阶段存在的问题以及将来所需要研究的重点进行总结与展望.

**关键词:** 介质电容器, 聚偏氟乙烯, 复合材料, 储能密度

**PACS:** 84.60.Ve, 42.70.Mp, 77.84.Lf, 77.55.F-

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222012

## 1 引言

随着不可再生能源日益减少, 人类社会正面临巨大的能源挑战, 促使人们必须寻找有效的能源转换与储存系统. 我国已将储能作为重点研究和发领域之一, “十四五”能源领域规划中明确指出集中攻关功率型/备用型储能技术装备与系统集成技术. 研究者对电能储存单元进行了大量的探索工作, 如电池<sup>[1-6]</sup>、介质电容器<sup>[7-9]</sup>、超级电容器<sup>[10,11]</sup>. 相对于电池和超级电容器等电化学元件, 介质电容器具有高的功率能量密度, 这是基于其通过局部偶极的旋转来存储和释放能量的物理变化, 具备超快充放电速度 ( $\mu\text{s}$ — $\text{ms}$ ), 并且能够在高温高压等特殊环境下工作, 循环寿命长, 制备工艺较简单, 是其他电能储存元件所不具备的优点, 因此介质电容器被广泛应用于输变电工程, 新能源汽车, 电磁弹射, 航空航天等先进电力系统, 如图 1 所示. 但因电容器中的介质聚合物介电常数较低, 导致能量

存储密度始终在一个较低的水平, 例如双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 因其具有高击穿强度 (室温下大于 700 MV/m) 和低介电损耗 (1 kHz 下  $\tan\delta$  约为 0.0002), 是当前商业市场上应用最广泛的聚合物电介质, 然而, 由于聚丙烯作为非极性电介质其介电常数低 (1 kHz 时为 2.2), 导致能量密度难以提升, 目前已经工业应用的储能电容器储能密度仅为 1—2 J/cm<sup>3</sup><sup>[12]</sup>, 与电池这类电化学器件储能密度相差 3—4 个数量级, 难以满足现阶段日益增长的储能需求, 限制了介质电容器的进一步发展. 因此如何提高电介质材料的储能性能, 成为当前电气工程研究热点之一.

一般情况下电介质材料的储能密度  $U_c$  可由以下方程式可得<sup>[13]</sup>:

$$U_c = \int_D^0 E dD, \quad (1)$$

其中 (1) 式中  $E$  为外加电场,  $D$  为电位移, 电位移与外加电场的关系为<sup>[13]</sup>

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E, \quad (2)$$

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51977114) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhajw@ustb.edu.cn



查俊伟, 北京科技大学教授, 博导, 国家优秀青年科学基金获得者, 北京市科技新星计划及香江学者计划入选者, IET Fellow, IEEE Senior Member, 获 2019 年教育部自然科学一等奖及 2021 中国复合材料学会青年科学家奖. 长期从事电介质储能材料、绝缘导热、智能柔性电工材料等领域的应用基础研究工作, 在 *Adv Mater*、*Energy Environm Sci* 等期刊共发表论文 160 篇, 其中 SCI 论文 120 余篇, 他引 6800 余次; 已授权发明专利 13 项; 合著英文书籍 4 部, 中文书籍 1 部. 现担任 *IET Nanodielectrics* 期刊主题编辑以及 *Energy & Environmental Materials*、*Chinese Physics Letters*、*Chinese Physics B*、《物理学报》和《物理》等多个期刊客座主编、青年编委, CIGRE WG D1.73 委员, IEEE/DEIS 纳米电介质技术委员会委员, 中国复合材料学会介电高分子复合材料与应用专委会秘书长、青工委执行委员, 中国电工技术学会储能系统与装备专委会委员、工程电介质专委会委员及青工委先进储能科学与应用学组副主任等.

(2) 式中,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F/m 为真空介电常数,  $\epsilon_r$  为相对介电常数, 也称介电常数, 对于线性电介质而言, 例如 BOPP, 介电常数与外加电场无关, 因此能量密度也可表示为

$$U_e = 1/2\epsilon_0\epsilon_r E^2. \quad (3)$$

对于非线性介质, 例如 PVDF 及其共聚物,  $D$  与  $E$  的充放电曲线不重叠, 因为在释放能量的过程中会出现能量损失问题, 如图 2 所示<sup>[14]</sup>, 其中红色阴影部分  $U_{\text{loss}}$  为充放电过程中未释放的能量

密度, 也就是能量损失, 绿色部分为去极化过程中释放的储能密度, 在一次充放电过程中, 充放电效率 ( $\eta$ ) 可以被定义为去极化过程中释放的能量密度 (绿色区域面积) 与极化过程中存储的能量密度 (绿色加红色区域面积之和) 的百分比 (说明释放的能量越大, 充放电效率越大), 如 (4) 式所示:

$$\eta = U_e / (U_e + U_{\text{loss}}) \times 100\%. \quad (4)$$

根据 (1)—(4) 式可知, 提升介电常数, 击穿强度以及充放电效率, 是提升储能密度的重要途径<sup>[15]</sup>, 本文将围绕上述 3 个参数相关的结构设计及其机理进行展开介绍.

## 2 聚合物电介质材料简介

根据聚合物电介质分子结构的不同, 将其分为如图 3 所示的不同的类型<sup>[16]</sup>, 对于线性介质聚合物而言, 如聚丙烯 (PP)、聚 (对苯二甲酸乙二酯) (PET)、聚酰亚胺 (PI), 它们的  $D$ - $E$  环是线性的, 由于没有极性基团和相对较低的介电常数, 它们对电场的位移呈线性增大. 对于含有偶极子的聚合物, 通过改变偶极子的数量或畴的大小可以得到 4 种不同类型的弛豫铁电体聚合物, 在 10 Hz 到几 GHz 的范围内 (具体取决于晶体或非晶结构、温度和偶极子的极性), 电场会引起与偶极极化相关的偶极子旋转, 这种非线性电介质偶极极化响应幅度高于线性电介质的电子极化机制, 因此, 非线性

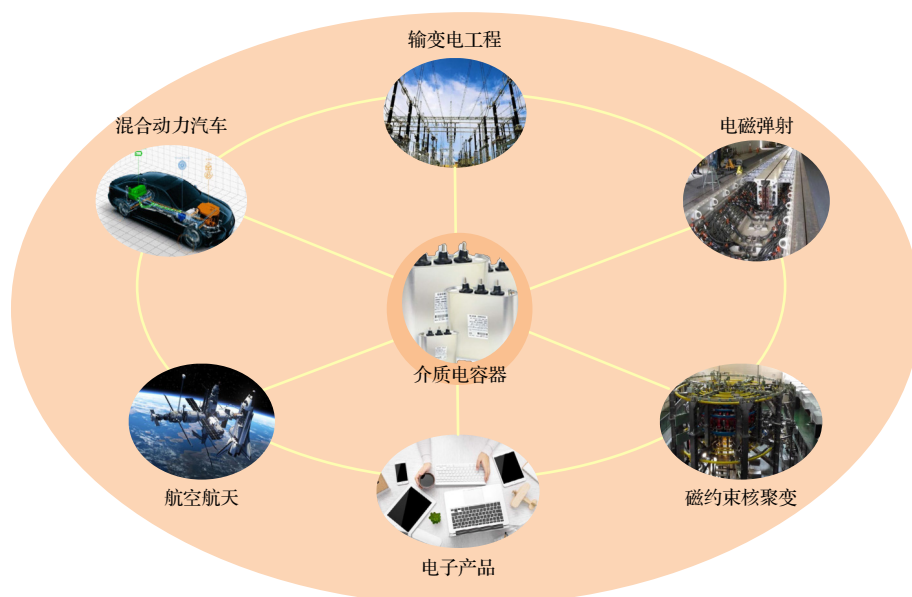


图 1 介质电容器的应用

Fig. 1. Application of Dielectric Capacitors.

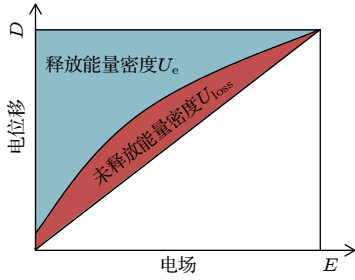


图 2  $D$ - $E$  曲线示意图<sup>[14]</sup>

Fig. 2. Schematic illustration of electric displacement ( $D$ )-electric field ( $E$ ) loop<sup>[14]</sup>.

性介电材料通常具有比线性介电材料更高的储能密度, 但与此同时, 铁电体内部铁电畴在施加电场时发生转向, 而撤去电场后仍有部分铁电畴保持转向 (未还原至初始状态), 此时的极化强度称为剩余极化, 较高的剩余极化, 使其很容易在低电场下发生饱和, 从而影响充放电效率.

在已知的聚合物中, 聚偏氟乙烯 (PVDF)<sup>[17-19]</sup> 及其共聚物<sup>[20-24]</sup> 和三元共聚物<sup>[25-27]</sup> 是最典型的铁电聚合物, 具有较高的介电常数和击穿强度, 是制备高能量密度材料的理想材料. PVDF 的结构式很简单, 其重复单元为  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ , 且通常具有 3—6 mol% 的头-头/尾-尾键, 因这些结构缺陷的存在, 其结晶度质量分数经常被控制在 50% 附近, 因此 PVDF 是一种半结晶聚合物, 其结晶相至少有 4 种形态, 分别为  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  和  $\delta$  形式, 如图 4 所示<sup>[28]</sup>. 这些晶体结构中,  $\alpha$  相为非极性形式,  $\beta$ ,  $\gamma$  和  $\delta$  相为铁电性形式. 其中  $\alpha$  型 PVDF 晶体结

构属于 TGTG 构象, 每个晶胞包含两个高分子链, 两个链的偶极距方向相反, 相互抵消, 因此宏观上没有铁电压电性能, 也不存在极化现象. 由于这种构象的二级近程排斥力小, 因此能量最低, 是最稳定的晶相, 也是 PVDF 加工过程中最容易生成的晶型, 所以一般的成膜工艺得到的 PVDF 以  $\alpha$  相为主.  $\delta$  相与  $\alpha$  相的构象和单元胞是一致的, 但偶极矩的堆叠方式相反, 导致它们的极性不同,  $\alpha$  相的 PVDF 上通过施加电场可将相邻链的偶极子对齐到相同的方向, 产生净偶极矩将  $\alpha$  相转变为  $\delta$  相.  $\beta$  相属于全反式 TTTT 构象, 即氟原子全在碳链的一侧, 此时偶极子垂直于高分子链, 导致具有较大的偶极矩, 因此为 4 种形态中偶极子密度最高的一种,  $\beta$  相可以通过拉伸、在较低成膜温度及快速冷却等条件下得到.  $\gamma$  相具有 TTTGTTTG 构象, 一般通过溶液浇铸或在高温下退火/结晶获得, 由于碳氟偶极子是倾斜的, 具有一定的偶极矩, 但其数值较小, 因此其铁电性不高<sup>[29,30]</sup>.

### 3 介电常数提升策略

近年来学者们在提升 PVDF 介电常数工作上进行了大量的探索<sup>[31,32]</sup>, 并取得显著成果. 据研究填料的种类使得复合材料展现出了不同的特性, 因此根据填料种类的不同, 可将聚偏氟乙烯基复合材料分为三大类: 有机填料复合、陶瓷填料复合、导电填料复合.

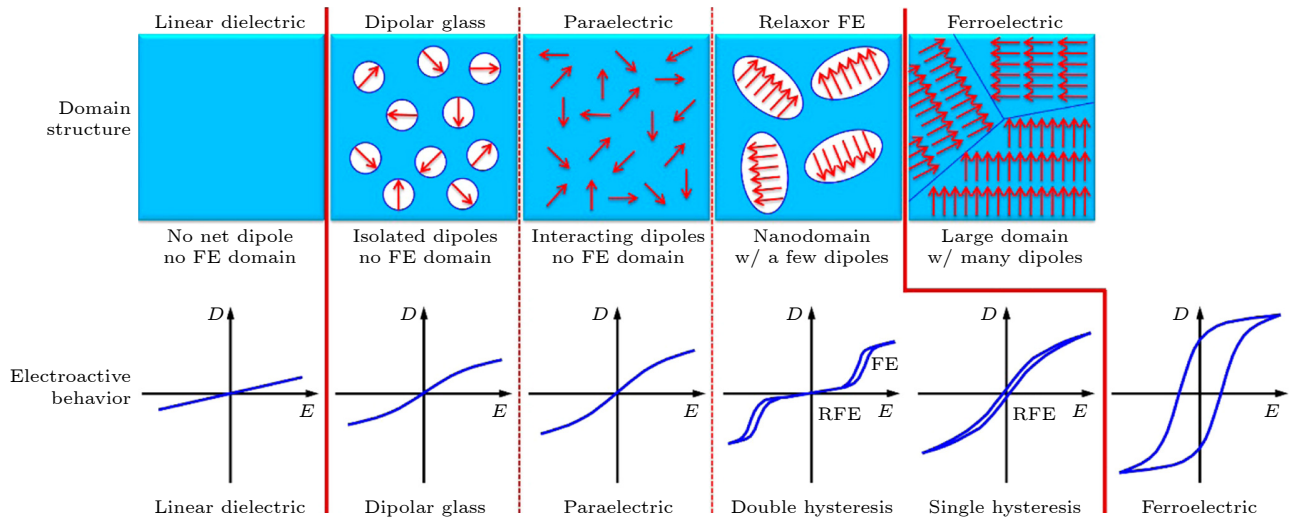


图 3 不同铁电结构电介质及其  $D$ - $E$  曲线<sup>[16]</sup>

Fig. 3. Dielectrics with different ferroelectric structures and their  $D$ - $E$  curves<sup>[16]</sup>.

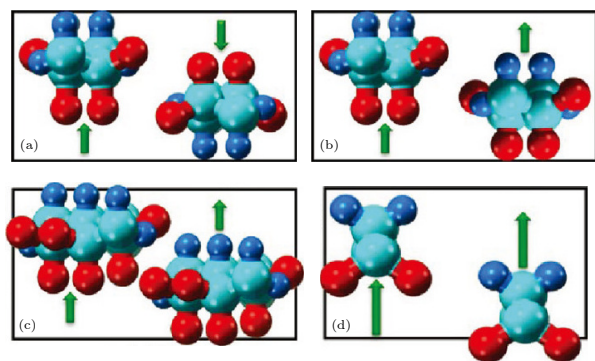
图 4 沿  $c$  轴观察的 PVDF 四种相的单元<sup>[28]</sup>

Fig. 4. Unit cells of four PVDF phases observed along the  $c$ -axis<sup>[28]</sup>.

### 3.1 有机填料复合体系

全有机与其他复合体系相比优势在于填料与聚合物基体之间具有良好的相容性,可极大改善无机填料复合体系因与聚合物基体相容性差导致的团聚现象,同时能够维持聚合物本身较好力学性能.例如 Li 等<sup>[33]</sup>将芳香聚硫脲 (ArPTU) 与 PVDF 进行溶液共混,当两者配比 ArPTU: PVDF = 10:90 时,复合体系的介电常数为 9.2,较于纯 PVDF 介电常数 (8.4) 有略微的提升,由于 ArPTU 有效地提升了复合材料的击穿强度,因此获得了优异的储能特性.除此之外,有机导电材料也引起了学者的注意, Wang 等<sup>[34]</sup>将高介电材料酞菁铜与 P(VDF-TrFE-CFE) 复合,复合材料在 1 kHz 下介电常数可高达 120 左右,是纯聚合物的两倍. Zhang 等<sup>[35]</sup>将二维的聚吡咯 (PPy) 与 P(VDF-TrFE) 复合,在 1 kHz 下,复合薄膜介电常数可高达 1000 左右,为纯聚合物介电常数的 100 倍,介电常数的大幅度提升主要归因于复合材料内部新弛豫过程.

由于介电常数高于 PVDF 的有机填料较少,对于 PVDF 体系,较为常见的有机填料复合方式提升介电常数幅度有限,而采用酞菁铜、聚吡咯等具有半导体特性的有机填料虽然可以有效提升材料的介电常数,但是同时也使得材料介电损耗大幅上升和击穿强度显著下降,因此寻找合适的有机填料仍是目前需要解决的重要问题.

### 3.2 陶瓷填料复合体系

常见的陶瓷粒子有钛酸钡 (BT)、钛酸锶钡 (BST) 及各种掺杂陶瓷粒子,对复合体系的介电常数的提升也有着显著的效果<sup>[36,37]</sup>. Zhang 等<sup>[38]</sup>将  $\text{SiO}_2$  修饰后的  $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})$

$\text{TiO}_3(\text{BZCT NFs})$  与 PVDF 进行复合,其高绝缘的  $\text{SiO}_2$  起到抑制电导率,提升击穿强度的作用,而高介电 BCZT NFs 的引入,使复合材料介电常数提升到 22,较于纯 PVDF 有很大提升. Xia 等<sup>[39]</sup>将 BST 与 P(VDF-CTFE) 进行复合,在 BST 含量为 30% 时,复合材料介电常数为 68,相较于纯 P(VDF-CTFE) 的 12 有着明显提高. Yu 等<sup>[40]</sup>将用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 修饰后的 BT 粒子与 PVDF 进行复合,修饰后的 BT 粒子在基体中的分散度得到提高,在 1 kHz 时 55%BT@PVP/PVDF 体系的介电常数为 77,相对于纯 PVDF,复合体系介电性能得到一定程度增强. Luo 等<sup>[41]</sup>对锆钛酸钙钡 (BCZT) 进行了多巴胺表面改性,复合材料介电常数较于纯 PVDF 有着明显提升. Feng 等<sup>[42]</sup>制备了 BT@C 核壳结构填料,并与 PVDF-HFP 进行复合.在体积分数为 30% 时, BT/PVDF-HFP 介电常数为 23, BT@C/PVDF-HFP 介电常数为 1044,较于纯 PVDF-HFP 介电常数 8.8 均有明显提升,核壳结构中表面 C 层为电荷的产生提供了条件,产生了较大的界面极化.

陶瓷填料的引入,对于复合体系介电常数巨大提升一方面是因为引入高介电常数粒子,导致基体平均电场增强;另一方面由于陶瓷粒子与 PVDF 基体之间的差异在两相界面处积累了大量电荷,形成了界面极化.随着填料含量的增大,界面电荷量增大,导致界面极化密度增强,从而提高了整体复合材料的介电常数.

### 3.3 导电填料复合体系

导电填料一般分为金属材料与碳材料,如金银纳米粒子、石墨烯、碳纳米管等,对于该体系来说,将填料量控制在低于体系的渗流阈值,即可大幅度提升复合材料介电常数. Cho 等<sup>[43]</sup>将 PVDF 与氨基化处理后的石墨烯纳米点 (GNDs)、还原氧化石墨烯 (RGOs) 进行多元复合 (见图 5(a)),研究发现  $\text{NH}_2\text{-GNDs/RGO/PVDF}$  纳米复合材料显示出更高的介电常数 (约 60.6,为纯 PVDF 有效介电常数的 6 倍) 如图 5(b) 所示,介电常数的大幅度提升归因于加入不同电导率的填料与 PVDF 之间的界面相互作用,且复合材料介电损耗有所降低,这是因为加入的填料阻碍了 PVDF 分子链的运动. Zhang 等<sup>[44]</sup>将还原氧化石墨烯 (rGO) 添加到 PVDF 基体中, rGO 含量为 1.5% 时,复合体系的介电常数为

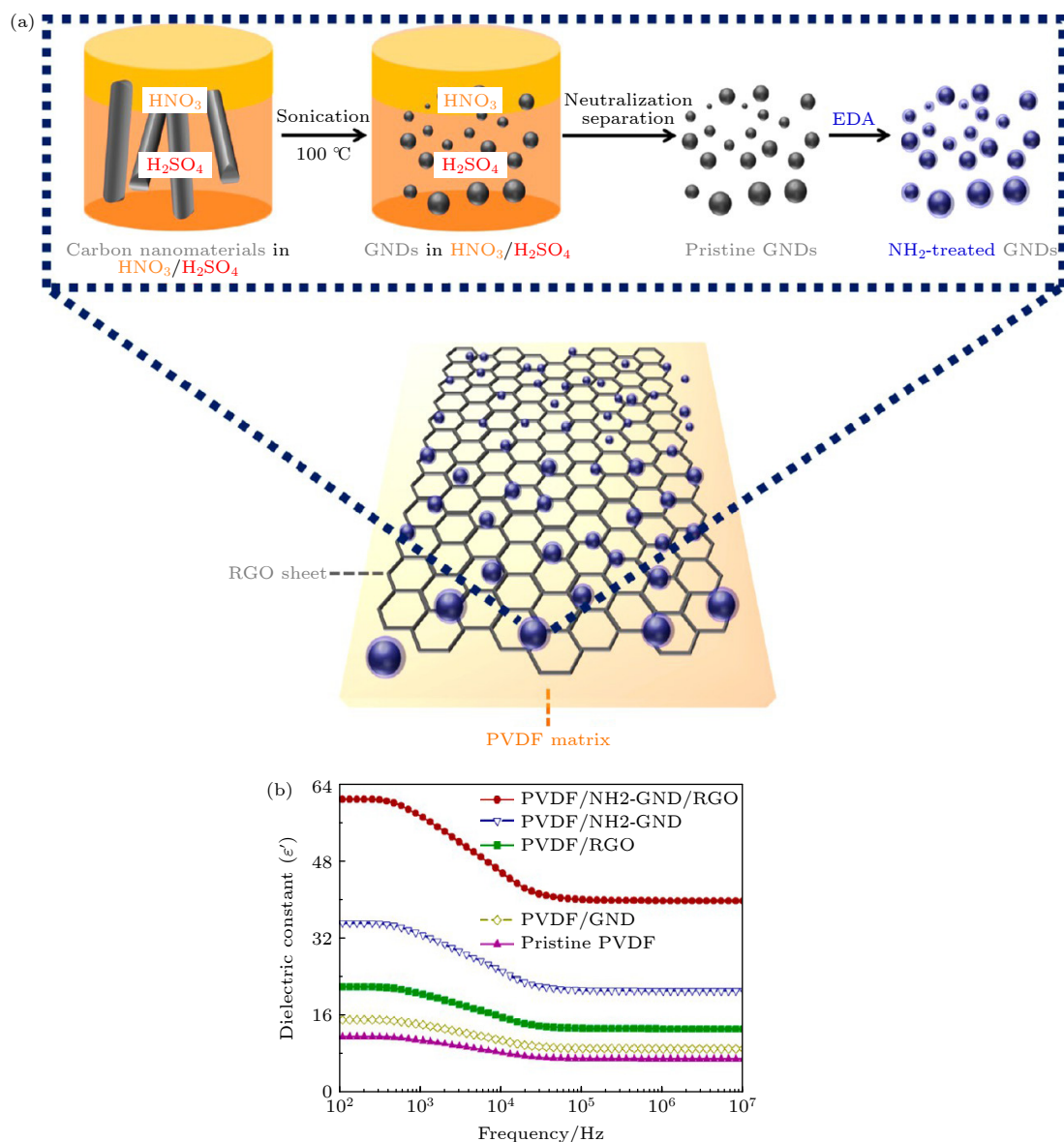


图 5 (a)  $\text{NH}_2$ -GNDs/RGO/PVDF 三元复合物制备流程; (b) 不同 PVDF 基复合材料介电常数<sup>[43]</sup>

Fig. 5. (a)  $\text{NH}_2$ -GNDs/RGO/PVDF ternary complex preparation process; (b) different PVDF-based composite dielectric constants<sup>[43]</sup>.

380, 约为 PVDF 有效介电常数的 38 倍. Dang 等<sup>[45]</sup> 选择了廉价且容易获得的金属镍粉与 PVDF 进行复合来提升聚合物介电常数, Ni-PVDF 复合材料的有效介电常数显著提高, 室温下, 该复合材料的有效介电常数可约达 400, 为 PVDF 有效介电常数的 40 倍. He 等<sup>[46]</sup> 将聚吡咯 (PPy) 粒子修饰后的 rGO 与 PVDF 进行复合, PPy@rGO / PVDF 体系的介电常数和损耗分别为 1550 和 1.5, 介电常数得到巨大提升, 与之同时因 PPy 的修饰使得 rGO 分散性得到优化, 损耗与纯 PVDF 相比也得到一定程度的降低. Tu 等<sup>[47]</sup> 将 MXene 纳米片与 P(VDF-TrFE-CTFE) 复合, Mxene 质量分数为 15% 时, 复合体系的介电常数高达  $10^5$ , 该体系介电常数的

大幅提升主要由于在外电场作用下, MXene 纳米片与 PVDF 之间的界面处形成微观偶极子而导致电荷累积. 对导电粒子进行表面修饰, 不仅可以达到提高填料在基体中的分散性, 还可以降低复合薄膜的损耗, 具体损耗相关理论将在第 5 节具体讨论.

从上述相关研究可知在陶瓷及导电粒子与聚合物的复合体系可以大幅度提升复合材料介电性能, 但与之同时, 击穿强度的下降是不能忽略的, 因纳米填料介电常数要比聚合物高两个数量级, 与之复合会导致介电失配, 造成局部电场畸变, 并且会在聚合物基体中带来大量的缺陷, 从而导致击穿场强下降过快, 结合 (2) 式可知, 对于提升储能密度来说, 击穿强度的提升带来的效果是要高于介电

常数, 综合考虑在不顾及击穿强度前提下, 只提升介电常数来说, 很难达到提升储能密度的效果. 虽然研究普遍认为引入少量的纳米粒子有助于提高聚合物的击穿场强, 但这种整体上对于储能密度提升就不够显著, 即下文将着重介绍关于提升击穿强度的理论基础与手段.

## 4 击穿强度提升策略

若以提升介电常数为主, 采用掺入的大量高介电常数纳米填料方法会有很严重的团聚现象, 且伴随着介电失配等现象都会造成绝缘性能的破坏. 对此, 可通过一定的化学表面修饰来避免纳米填料的团聚及其造成的介电失配, 是达到更高击穿强度的关键. 另一方面, 在高场强下, 纯聚合物中的电树枝是直线生长, 而纳米复合电介质中的电树枝出现了很多分支, 附近的电场强度降低, 导致电树枝的生长变慢, 击穿的时间增长, 也就是击穿强度增强, 这与复合填料在聚合物基体中的形貌与分布密切相关, 因此选择合适的纳米填料以及在聚合物基体中定向排布也有助于击穿强度的提升.

### 4.1 无机纳米填料表面修饰

将纳米填料与 PVDF 进行复合可用于制备 PVDF 基纳米电介质材料, 但是通常纳米填料与 PVDF 相容性较差, 直接共混制备复合材料, 往往会导致填料颗粒团聚、空隙或相分离, 这种非均匀区域在高压作用下易引起局部电场畸变, 导致局部

放电, 最后造成击穿强度下降, 此外, 聚集还可能在界面引入气孔和缺陷, 导致局部放电问题. 因此研究人员关注填料与基体界面区的物理化学特性, 试图通过物理化学方法来对纳米填料进行表面修饰, 从而调整纳米颗粒界面, 以提高纳米颗粒在基体中的分散性和纳米颗粒和 PVDF 的相互作用, 以此来缓解团聚现象以及纳米颗粒的引入对 PVDF 基体的破坏<sup>[48]</sup>.

Xie 等<sup>[49]</sup> 制备了末端含有氨基的改性钛酸钡 (BT-APS), 利用甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 将聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 与纳米粒子键合起来, 通过功能化聚合物和纳米粒子, 同时增强纳米粒子的分散和纳米粒子/聚合物的相互作用. 因此复合材料的储能密度随改性 BT 纳米颗粒含量的增大而显著增大. Xie 等<sup>[50]</sup> 将聚多巴胺 (PDA) 修饰的 BaSrTiO<sub>3</sub> (mBST) 纳米粒子与 PVDF 复合, 结果表明, BST/PVDF 复合材料击穿显著提高, 为 466 MV/m,  $U_c$  最高可达 11.0 J/cm<sup>3</sup>, PDA 进行表面改性是提高填料和基体之间相容性的关键, 且界面上强大的结合力会大大降低沿界面的电荷流动性, 有助于消除界面上电荷集中, 从而降低在高电场下观察到的漏电电流, 如图 6(a) 所示. Zhang 等<sup>[51]</sup> 采用多巴胺对钛酸钡 (BT) 进行表面改性, 制备了含有少量填充改性后 BT 的 PVDF 复合膜. 研究发现, 在低负载下, 复合薄膜的击穿强度与储能密度较于纯 PVDF 而言, 均有明显提升, 其中当 BT 含量为 3% 时, 试样的击穿强度最高为 525 MV/m, 储能密度最高为 18.12 J/cm<sup>3</sup>.

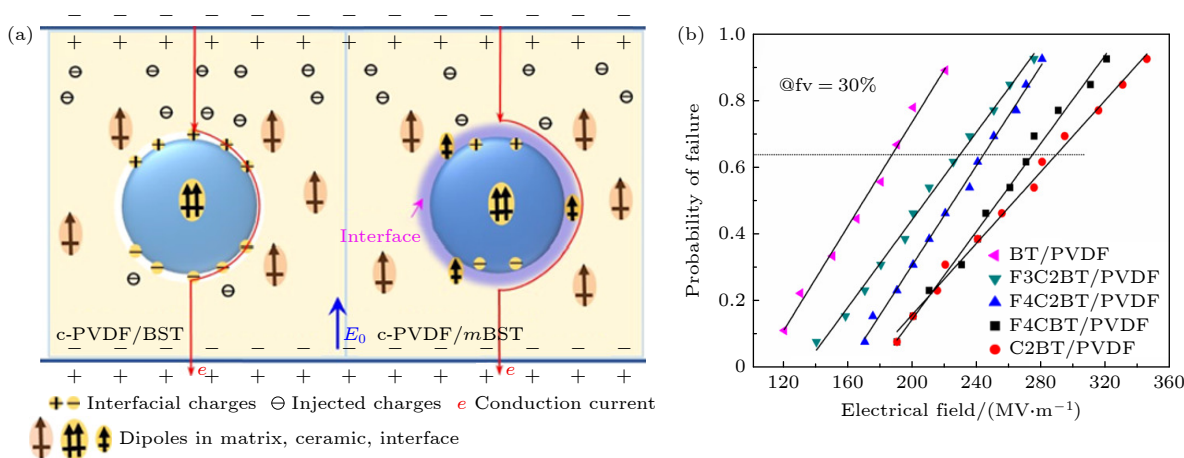


图 6 (a) PDA 表面改性减少漏电电流示意图<sup>[50]</sup>; (b) 不同小分子改性剂改性后击穿强度<sup>[52]</sup>

Fig. 6. (a) schematic diagram of PDA surface modification to reduce leakage current<sup>[50]</sup>; (b) breakdown strength after modification with different small molecule modifiers<sup>[52]</sup>.

Niu 等<sup>[52]</sup>采用 4 种小分子改性剂 (2, 3, 4, 5-四氟苯甲酸、4-(三氟甲基)邻苯二甲酸、四氟邻苯二甲酸和邻苯二甲酸对 BT 纳米颗粒进行表面改性, 制备了改性后的聚偏氟乙烯基纳米复合材料. 4 种小分子因结构的不同 (包括分子中官能团的类型、数量和位置), 对纳米复合材料介电性能影响也各不相同, 但都均显著提高了纳米复合材料的击穿强度 (图 6(b)).

综上所述都是采用有机表面活性剂来减缓纳米填料的团聚, 但即使团聚现象有所改善, 由于有机表面活性剂与聚偏氟乙烯基聚合物基体的介电常数不匹配, 依旧会造成局部电场的畸变. 因此除了在复合填料处提升界面强度外, 另一种方法是通过引入无机陶瓷材料构筑核壳结构来对纳米填料进行改性. 例如通过引入介电常数如  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等接近聚合物基体的陶瓷外层对纳米填料进行包覆, 以此来减轻因介电失配导致的电场分布不均, 减缓击穿强度下降的趋势.

Peng 等<sup>[53]</sup>将导电钼 (Mo) 颗粒通过热煅烧方式包覆一层宽带隙的半导体三氧化钼 ( $\text{MoO}_3$ ), 将得到核壳结构的  $\text{Mo@MoO}_3$  颗粒与 PVDF 复合,

随着  $\text{MoO}_3$  壳层厚度的增加, 其电导率和损耗显著降低. Pan 等<sup>[54]</sup>制备了芯-多壳纳米纤维, 依次在钛酸钡上包覆一层二氧化钛与氧化铝, 在体积分数为 3.6% 时, 击穿强度为 450 MV/m, 比 PVDF/BTO 复合材料有明显上升, 且能量密度高达  $14.84 \text{ J/cm}^3$ . 这主要归因于分层结构的纳米纤维的设计可以逐步缓解注入的电场, 抑制载流子迁移率, 并且分层纳米纤维内部的界面极化促进介电常数的增大. Zhang 等<sup>[55,56]</sup>将 BTO 粒子嵌入  $\text{TiO}_2$ (TO) 纤维基体中, 与 PVDF 进行复合, 如图 7(a) 所示. 由于外层 TO 的介电常数较低, 因此 TO 与 PVDF 界面处的电场畸变较小. 加入  $\text{BTO@TO}$  纳米纤维的 PVDF 薄膜的击穿强度可提高到 650 MV/m, 远高于 PVDF/BTO 的 550 MV/m (图 7(b)), 采用击穿强度较高的 P(VDF-HFP) 作为聚合物基体, 可以进一步提高纳米复合材料的储能性能 (图 7(c)).

## 4.2 无机纳米填料形貌优化

根据与 PVDF 复合的填料形态不同, 可分为零维 (0D)、一维 (1D) 与二维 (2D), 其中 0D 纳米颗粒填料因有足够小的尺寸, 很容易达到较大的填

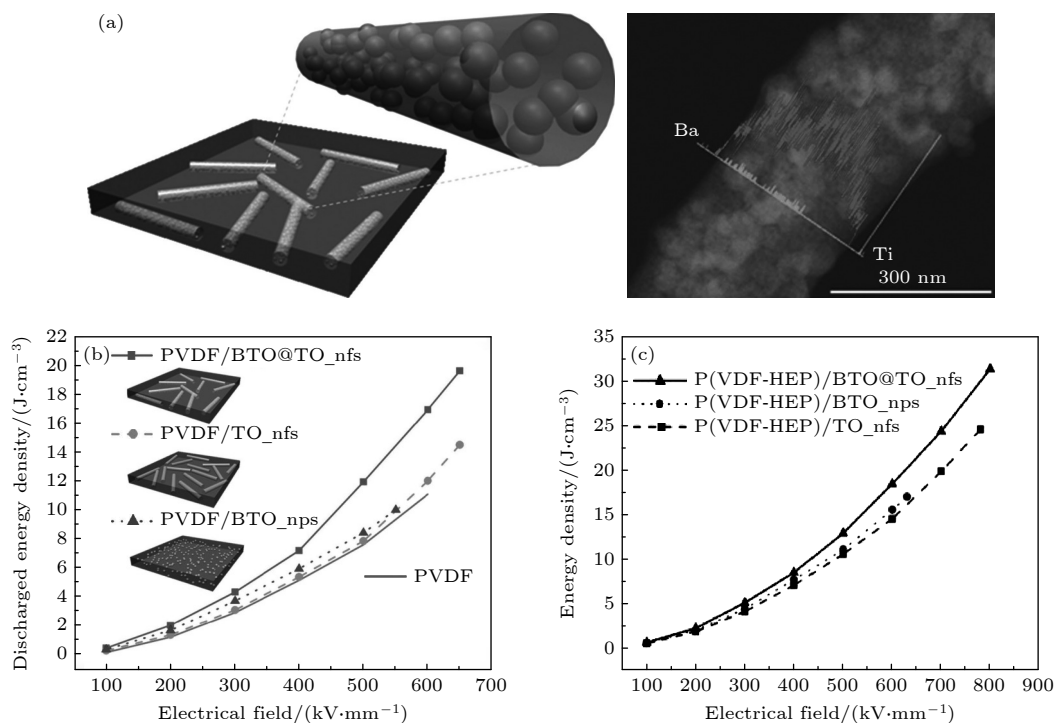


图 7 (a) BTO@TO 纳米纤维及其与聚合物复合材料示意图与元素图; (b) PVDF 基复合材料能量密度; (c) P(VDF-HFP) 基复合材料能量密度<sup>[55,56]</sup>

Fig. 7. (a) schematic and elemental diagrams of BTO@TO nanofibers and their composites with polymers; (b) energy density of PVDF-based composites; (c) energy density of P(VDF-HFP)-based composites<sup>[55,56]</sup>.

充效果, 因引入更多的界面, 在提升介电常数上具有很大优势, 界面极化效应的增大导致介电常数的提升, 而 1D 与 2D 填料具有较高的比表面积, 可在一定的程度上阻碍电树生长, 仅针对聚合物发生体击穿时, 随着施加电压逐渐升高, 金属电极势垒降低, 向介质中注入的载流子急剧增加, 当电压增大到一定程度时, 会出现树枝状的导电路径, 电树枝的出现是聚合物发生击穿的前兆, 这种电树枝的增长在遇到 0D 如纳米颗粒填料时, 会选择绕过纳米颗粒, 形成一段较为弯曲的导电通路, 而 1D 与 2D 这种长直径比的填料能够充当作为导电路径延伸的阻挡层, 阻碍电树的发展, 使得击穿路径沿着填料表面传播, 大幅度延长击穿路径, 如图 8, 从而延缓绝缘介质的击穿时间, 达到相对显著提升击穿强度的效果 [57,58].

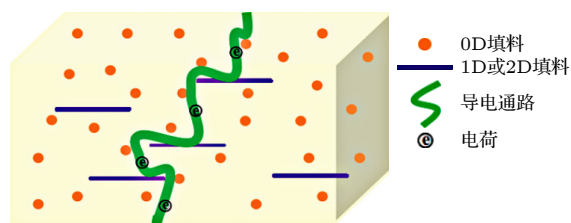


图 8 复合材料阻挡效应模型示意图

Fig. 8. Schematic diagram of barrier effect model of composite material.

Feng 等 [59] 制备了 PVDF/二维 MXene/二维 BN 纳米复合材料的夹层结构, 优化后的夹层复合材料在 140 °C 高温下的击穿强度依旧保持 235 MV/m, 高带隙二维 BN 可减缓电子移动, 再加上层与层之间的界面阻挡效应, 进一步阻碍电树的生长, 从而获得了较高的击穿性能. Xie 等 [60] 将剥离后的氮化硼纳米片 (BNNS) 引入 BaTiO<sub>3</sub>(mBT)/PVDF 复合材料中, 负载为 BNNS(质量分数为 6%) 的三元复合材料的击穿强度约为 400 MV/m, 储能密度为 5.2 J/cm<sup>3</sup>, 比未掺 BNNS 的分别提高 40% 和 30%. 因 BNNS 的掺入, 大幅度延长了电流通过路径, 对漏电流和电荷传导起到了有效的绝缘屏障作用. Luo 等 [61] 将二维 MoS<sub>2</sub> 纳米片上负载一维聚吡咯纳米线 (PPynws) 的新型杂化填料与 PVDF 复合. 其中二维 MoS<sub>2</sub> 纳米片的引入可以形成一个垂直于电场的绝缘屏障, 从而延长和阻碍了电树的生长, 复合材料的击穿强度为 422 MV/m, 比纯 PVDF(击穿强度为 302 MV/m)有较大提高. Sun

等 [62] 将 BNNSs/PVDF-PMMA 做为三明治层状结构的最外层, BN 纳米片的引入, 可进一步提高绝缘层的耐压性能. 在 507 MV/m 的电场下, 层状结构纳米复合材料同时表现出 20.1 J/cm<sup>3</sup> 的高放电密度和 76% 的高充放电效率.

综上, 对纳米填料合理的表面改性以及形态选择, 可有效增强纳米填料与基体的相容性, 且可起到消除电荷集中及抑制电荷长距离传输, 达到提升击穿强度与储能密度的作用.

## 5 充放电效率提升策略

如何抑制聚合物基介质损耗已成为薄膜电容器获得高充放电效率的关键. 下文将从损耗来源的角度归纳了抑制损耗方面取得的一些成果. 介质损耗一般包括电导损耗和极化损耗两种类型, 在带电电容器中, 电导损耗不可避免地发生在自由电荷在运动过程中碰撞、捕获期间. 整个电荷传导可以分为聚合物与电极的界面处与聚合物内部两个过程中, 因此对于抑制电导损耗, 这两个过程都是值得注意的. 极化损耗是在极化和去极化过程中, 不同极性的束缚电荷的相对位移产生的能量损失. 与线性电介质材料极化方式不同, PVDF 这类铁电材料在此基础上还存在一种称为自发极化的机制, 在极化过程中, 体积庞大且相互作用强的铁电畴会引起严重的能量损失, 即使在电场被去除后, 仍会储存大量未释放的能量, 这是 PVDF 类铁电材料极化损耗主要来源, 通过减少铁电结晶、减小铁电畴尺寸和抑制不同畴间的相互作用, 可以有效地抑制这类能量损失. 损耗较高不仅影响着电容器效率低下, 而且未释放的能量在聚合物内部积聚, 在聚合物基体中转化为击穿路径的表面能和高局域焦耳热, 而介质的电阻具有负的温度系数, 即温度上升时电阻变小, 这又会使电流进一步增大, 即产生的热量会进一步提升, 介质温度将不断上升, 热量传递给周围固体介质分子, 这些分子受热加快运动, 并在电场作用下电导加快, 将会造成介质分解、炭化, 使其绝缘特性完全丧失即发生热击穿. 如何抑制介质损耗则变得极为关键, 下文将介绍关于抑制极化损耗和电导损耗的相应策略.

### 5.1 抑制极化损耗

剩余极化导致 PVDF 类铁电材料具有较大极



化损耗且造成严重能量损失,抑制剩余极化是提升充放电效率的关键手段之一,调控介质晶体取向、晶粒大小和结晶度可对铁电聚合物的损耗有所改善,与 PVDF 相比,采用较大尺寸 CTFE 改性后的 P(VDF-CTFE) 分子链间间距增大,并降低晶区的有序度,从而更有利于形成稳定的  $\alpha$  相,其铁电性更弱且剩余极化更小.对于聚合物本征分子结构进行改性来抑制剩余极化,如通过拉伸、高能辐射等加工技术或化学修饰来降低自发极化损耗往往操作较为复杂<sup>[63-67]</sup>,与之相比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,Wu 等<sup>[68]</sup>将聚(偏氟乙烯-三氟氯乙烯)(P(VDF-CTFE))与低损耗聚(乙烯-氯三氟乙烯)(ECTFE)共混,共混膜在高电压下损耗仅为 3%,远低于纯聚合物 35% 的损耗.Zhang 等<sup>[69]</sup>将 PVDF 与 P(VDF-TrFE-CFE) 进行共混,在 640 MV/m 时,可获得 19.6 J/cm<sup>3</sup> 的超高能量密度,当外加电场固定在 500 MV/m 时,共混膜充放电效率为 65%,远高于纯 PVDF 的 50% 效率(图 9(a)),P(VDF-TrFE-CFE) 的加入可以显著抑制电位移极化的过早饱和,从而减小能量损失.Zhu 等<sup>[70]</sup>还发现 PMMA 与聚(偏氟乙烯-三氟氯乙烯-氯氟乙烯)(P(VDF-TrFE-CFE)) 聚合物链之间的相互作用可以抑制介电损耗、减小晶粒尺寸和限制泄漏电流密度.在 10 Hz 下,共混膜介电损耗为 0.05,较于纯聚合物损耗的 0.075 有一定的降低,在电场高达 520 MV/m 时,共混膜效率仍能保持 73%.

## 5.2 抑制电导损耗

针对电导损耗,目前主要有两种解决策略.一种是将纳米颗粒或分子簇引入聚合物电介质中,以捕获和/或分散载流子,从而减轻电导损耗.另一种是通过在聚合物薄膜表面沉积纳米级绝缘层,通过调控电荷注入的界面势垒改善电导损耗<sup>[71-73]</sup>.

对于聚合物内部电荷传输产生的电导损耗,Thakur<sup>[74]</sup>等发现含有质量分数为 1% (体积分数小于 0.5%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米填料的半结晶聚(四氟乙烯-六氟丙烯-偏氟乙烯)(P(TrFE-HFP-VDF)) 三元共聚物的导电性能下降超过两个量级,这归因于移动载流子浓度的降低和陷阱深度的增大.Wang 等<sup>[75]</sup>在 P(VDF-HFP) 体系中引入生物物质小分子葡萄糖 (GLC) 构筑氢键网络,在 GLC 质量分数为 5% 负载下,300 MV/m 电场下电导损耗仅为 4%,

远低于纯聚合物的 14%,在 750 MV/m 时储能密度可达 37.7 J/cm<sup>3</sup>,充放电效率为 71.2%,远高于纯聚合物 8.2 J/cm<sup>3</sup> 的储能密度与 52% 的充放电效率.其原因在于氢键增强了聚合物的陷阱能级,深陷阱可削弱电荷传输,显著抑制体系的电导损耗并提高放电效率.在聚合物内部,还存在由如表面活性剂、杂质分子、纳米粒子掺杂不当等造成的电导损耗.Nie 等<sup>[76]</sup>在 BST/PVDF 中间引入一层聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA).中间层的 PMMA 可以很大程度上抑制介电损耗,多层膜损耗值仅为 0.15,远低于纯聚合物的 5.06,如图 9(b) 所示.多层膜中介电损耗的明显降低可以从以下两个方面进行分析,一方面,PVDF 和 PMMA 组分之间的界面区域诱导了取向晶体的形成,另一方面 PMMA 层的阻塞效应降低了杂质离子的迁移率,与此同时,取向  $\alpha$  晶体也限制了非晶态链的迁移,在界面上形成了一个刚性区域,一定程度上降低了杂质离子的迁移损失(图 9(c)).Huang 等<sup>[77]</sup>制备了内层为 PVDF,外层为聚砜 (PSF) 的三明治结构,采用高温单极性电场极化,将杂质离子从 PVDF 层极化到 PSF 层,当温度下降时,杂质离子大量停留在 PSF 层,多层结构损耗系数为 0.003,与纯 PVDF 相比有大幅度下降.由此可见不同层间的界面屏障可以阻挡聚合物内部杂质离子的迁移,从而抑制电导损耗.

对于聚合物界面处产生的电导损耗,引入宽带薪隙无机层如 BN, SiO<sub>2</sub> 可有效减小电荷注入与迁移.Yang 等<sup>[78]</sup>构建了二维石墨烯核壳纳米片 (GO@SiO<sub>2</sub>) 作为 PVDF 夹层结构,GO@SiO<sub>2</sub> 纳米片紧密排列并沿垂直于电场的方向定向,在一定程度上提升了击穿,降低了损耗.Chen 等<sup>[79]</sup>将 BN 转移到 P(VDF-CTFE) 薄膜上,其损耗值 0.028 低于纯聚合物的 0.031,在 80 °C 时,最大能量密度可达 6.38 J/cm<sup>3</sup>,是原始 P(VDF-CTFE) (0.78 J/cm<sup>3</sup>) 的近 8 倍,充放电效率也提升了近 1 倍.Li 等<sup>[80]</sup>制备了含 4 层 MXene 和 5 层 PVDF 多层结构,多层结构具有极低的介电损耗 (0.028,远小于纯 PVDF),多层结构最大储能密度可达 7.4 J/cm<sup>3</sup>,充放电效率为 75%,高于纯 PVDF 的 3.2 J/cm<sup>3</sup> 的储能密度与 65% 的充放电效率.Zhu 等<sup>[81]</sup>制备了夹层为沿面内方向排列的纳米级 BNNS 的 PVDF 复合薄膜,损耗值 0.069 较于纯 PVDF 的 0.057 有所降低,复合膜最大储能密度为 14.3 J/cm<sup>3</sup>,

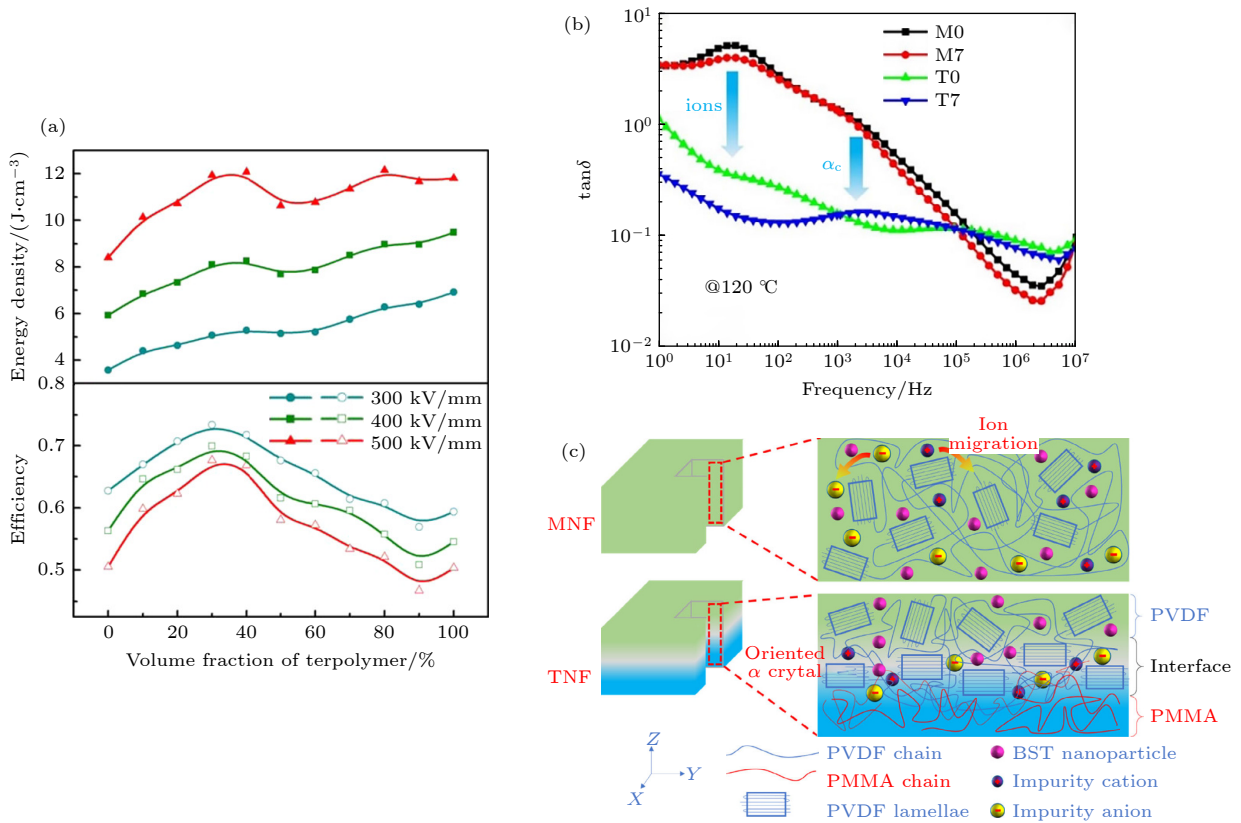


图 9 (a) PVDF/ P(VDF-TrFE-CFE) 共混膜的储能密度与充放电效率<sup>[69]</sup>; (b) 不同钛酸锶钡含量下单层膜与 3 层膜介电损耗; (c) TNF 介电损耗降低示意图<sup>[76]</sup>

Fig. 9. (a) Energy storage density and charge/discharge efficiency of PVDF/ P(VDF-TrFE-CFE) blended films<sup>[69]</sup>; (b) dielectric loss of monolayer and trilayer films with different barium strontium titanate content; (c) schematic diagram of TNF dielectric loss reduction<sup>[76]</sup>.

效率最高可达 73%，分别比纯 PVDF 提高了 175% 和 152%。Zhu 等<sup>[82]</sup> 制备了由 2 层 BN 层与 3 层 PVDF 层构成的多层结构膜，多层结构膜损耗为 0.067，相比于纯 PVDF 的 0.094 有一定程度的下降，其最大储能密度为 14.3 J/cm<sup>3</sup>，充放电效率为 75%，分别为纯 PVDF ( $U_e = 4.2 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 25\%$ ) 的 340% 与 300%。这种多层结构可以有效地阻止整个薄膜形成导电网络，从而抑制电导损耗。

然而，需要注意的是，填料本身的结构设计以及在复合介质中的分布和取向等都会对能量损耗有很大影响，进一步优化制备工艺，实现规模化生产，对复合介电材料的发展具有重要意义。而在构建多层结构方面，如线性电介质有机层种类的选择，宽带薪无机层制备工艺的选择，都需要综合考虑仔细比较，以进一步降低介电损耗，提升充放电效率。

## 6 总结与展望

本文综述了以 PVDF 及其共聚物为基体的介

质储能复合材料，针对实现超高储能密度这一目标，围绕提升介电常数、击穿强度与充放电效率这三参数相关的结构设计及其理论机理进行了展开介绍，总结如下：

1) 将未改性的高介电填料与 PVDF 进行复合，在界面极化的作用下可大幅度提升介电常数，但往往复合填料会导致介电失配，造成局部电场畸变，并且会在聚合物基体中带来大量的缺陷，从而导致击穿场强大幅下降。

2) 对填料进行包括表面改性、核壳结构设计等多种界面调控，可有效降低纳米填料的团聚，并且显著抑制空间电荷的积累与迁移，可以在提升介电常数的同时，保持聚合物基体本身的优异绝缘性能。

3) 剩余极化导致 PVDF 类铁电材料具有较大极化损耗，且造成严重能量损失，不仅导致介质电容器效率低下，并且损失的能量在聚合物内部积聚，在聚合物基体中转化为击穿路径的表面能和高

局域焦耳热, 严重时甚至会造成热击穿. 因此抑制 PVDF 这类铁电聚合物在充放电过程中产生的介电损耗, 以提升充放电效率来进一步得到更高的能量密度, 是超越目前商用市场中 BOPP 材料的关键所在.

为了使 PVDF 为基体的高储能复合材料在介电电容器中快速发展, 对未来研究方向及其重点, 展望如下:

1) 对于 PVDF 纳米复合材料中界面效应的机制还没有很好地理解, 需要研究人员更深入的研究来解释这一现象. 相场模拟等理论建模方法与实验研究相结合的策略有望成为未来开发新型高能量密度介质的主要手段.

2) PVDF 耐热性在介质聚合物中不算出众, 目前 PVDF 基电介质复合材料关于高温储能性能的研究较少. 电介质电容器作为重要的能量转换元器件, 在电动汽车、航空航天和电网等领域对高温下的储能特性提出新的要求, 针对复合体系来说, 发展可以显著提升复合材料的导热性能与击穿强度的二维陶瓷材料 (如 BN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 可成为后续耐高温聚合物电介质材料研究的重要方向.

3) PVDF 复合介质储能密度依旧远低于电池、超级电容器等电化学同类产品, 针对复合体系来说, 需要研究者继续发展新型纳米填料以及对填料结构、尺寸、分布等进行设计优化, 使复合材料介电常数与击穿场强的大幅协同增强, 实现超高能量密度这一目标. 未来介质电容器向低成本、小型化、小型化、集成化和智能化方向发展是大势所趋, 需要在进行复合材料结构设计时, 除考虑储能密度外还需综合考虑电、热、力等多种因素.

## 参考文献

[1] Yu M P, Wang A J, Tian F Y, Song H Q, Wang Y S, Li C, Hong J D, Shi G Q 2015 *Nanoscale* **7** 5292  
 [2] Yu M P, Li R, Tong Y, Li Y R, Li C, Hong J D, Shi G Q 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 9609  
 [3] Wang X L, Shi G Q 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 790  
 [4] Zhao Z H, Li M T, Zhang L P, Dai L M, Xia Z H 2015 *Adv. Mater.* **27** 6834  
 [5] Sengodan S, Choi S, Jun A, Shin T H, Ju Y W, Jeong H Y, Shin J, T J, Irvine S, Kim G 2015 *Nature Mater.* **14** 205  
 [6] Doan-Nguyen V V T, Zhang S, Trigg E B, Agarwal R, Li J, Su D, Winey K I, Murray C B 2015 *ACS Nano* **9** 8108  
 [7] Ho J, Ramprasad R, Boggs S 2007 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **14** 1295  
 [8] Yin K, Zhou Z, Schuele D E, Wolak M, Zhu L, Baer E 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 13555

[9] Xu Y, Shi G, Duan X 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 1666  
 [10] Wu Q, Xu Y, Yao Z, Liu A, Shi G Q 2010 *ACS Nano* **4** 1963  
 [11] Yuan K, Xu Y, Uihlein J, Brunklaus G, Shi L, Heiderhoff R, Que M M, Forster M, Chasse T, Pichler T, Riedl T, Chen Y W, Scherf U 2015 *Adv. Mater.* **27** 6714  
 [12] Starkweather Jr H W, Avakian P, Matheson Jr R R 1992 *Macromolecules* **25** 6871  
 [13] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, Liao R J 2013 *Adv. Mater.* **25** 6334  
 [14] Han K, Li Q, Chanthad C, Gadinski M R, Zhang G Z, Wang Q 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 3505  
 [15] Diao C L, Liu H X, Lou G H, Zheng H W, Yao Z H, Hao H, Cao M H 2019 *J. Alloys Compd.* **781** 378  
 [16] Zhu L 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3677  
 [17] Lim J Y, Park S Y, Kwak S, Kim H J, Seo Y 2016 *Polymer* **97** 465  
 [18] Claude J, Lu Y Y, Li K, Wang Q 2008 *Chem. Mater.* **20** 2078  
 [19] Guan F X, Wang J, Pan J L, Wang Q, Zhu L 2010 *Macromolecules* **43** 6739  
 [20] Han R, Jin J, Khanchaitit P, Wang J K, Wang Q 2012 *Polymer* **53** 1277  
 [21] Gadinski M R, Han K, Li Q, Zhang G Z, Reainthippayasakul W, Wang Q 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 18981  
 [22] Gadinski M R, Chanthad C, Han K, Dong L J, Wang Q 2014 *Polym. Chem.* **5** 5957  
 [23] Guan F X, Pan J L, Wang J, Wang Q, Zhu L 2010 *Macromolecules* **43** 384  
 [24] Chen X Z, Li X Y, Qian X S, Lu S G, Gu H M, Lin M, Shen Q D, Zhang Q M 2013 *Polymer* **54** 2373  
 [25] Gadinski M R, Li Q, Zhang G Z, Zhang X S, Wang Q 2015 *Macromolecules* **48** 2731  
 [26] Yang L Y, Tyburski B A, Dos Santos F D, Endoh M K, Koga T, Huang D, Wang Y J, Zhu L 2014 *Macromolecules* **47** 8119  
 [27] Neese B, Chu B J, Lu S G, Zhang Q M 2008 *Science* **321** 821  
 [28] Zhu L, Wang Q 2012 *Macromolecules* **45** 2937  
 [29] Naegel D, Yoon D Y, Broadhurst M G 1978 *Macromolecules* **11** 1297  
 [30] Lovinger A J 1983 *Science* **220** 1115  
 [31] Huang X Y, Sun B, Zhu Y K, Li S T, Jiang P K 2019 *Prog. Mater. Sci.* **100** 187  
 [32] Li H, Liu F, Fan B, Ai D, Peng Z, Wang Q 2018 *Small Methods* **2** 1700399  
 [33] Li W P, Jiang L, Zhang X, Shen Y, Nan C W 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 15803  
 [34] Wang J W, Shen Q D, Bao H M, Yang C Z, Zhang Q M 2005 *Macromolecules* **38** 2247  
 [35] Zhang L, Liu Z, Lu X, Yang G, Zhang X Y, Cheng Z Y 2016 *Nano Energy* **26** 550  
 [36] Zhao X T, Liao R J, Li J Y, Wang F P 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 127701 (in Chinese) [赵学童, 廖瑞金, 李建英, 王飞鹏 2015 物理学报 **64** 127701]  
 [37] Wang J, Liu S H, Chen C Q, Hao W S, Zhai J W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217702 (in Chinese) [王娇, 刘少辉, 陈长青, 郝好山, 翟继卫 2020 物理学报 **69** 217702]  
 [38] Zhang Y, Zhang C H, Feng Y, Zhang T D, Chen Q G, Chi Q G, Liu L Z, Li G F, Cui Y, Wang X, Dang Z M, Lei Q G 2019 *Nano Energy* **56** 138  
 [39] Xia W M, Xu Z, Wen F, Zhang Z C 2012 *Ceram Int.* **38** 1071  
 [40] Yu K, Niu Y J, Zhou Y C, Bai Y Y, Wang H 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 2519  
 [41] Luo B C, Wang X H, Wang Y P, Li L T 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 510  
 [42] Feng Y, Li W L, Wang J P, Yin J H, Fei E D 2015 *J. Mater.*

- Chem. A* **3** 20313
- [43] Cho S, Lee J S, Jang J 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 9668
- [44] Zhang Y, Wang Y Q, Qi S J, Dunn S, Dong H S, Button T 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 202904
- [45] Dang Z M, Lin Y H, Nan C W 2003 *Adv. Mater.* **15** 1625
- [46] He Z Z, Yu X, Yang J H, Zhang N, Huang T, Wang Y, Zhou Z W 2018 *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* **104** 89
- [47] Tu S, Jiang Q, Zhang X X, Alshareef H N 2018 *ACS Nano* **12** 3369
- [48] Wang J, Liu S H, Zhou M, Hao W S, Zhai J W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 218101 (in Chinese) [王娇, 刘少辉, 周梦, 郝好山, 翟继卫 2020 物理学报 **69** 218101]
- [49] Xie L Y, Huang X Y, Yang K, Li S T, Jiang P K 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 5244
- [50] Xie Y C, Jiang W R, Fu T, Liu J J, Zhang Z C, Wang S G 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 29038
- [51] Zhang R R, Li L L, Long S J, Lou H Y, Wen F, Hong H, Shen Y C, Wang G F, Wu W 2021 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **32** 24248
- [52] Niu Y J, Bai Y Y, Yu K, Wang Y F, Xiang F, Wang H 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 24168
- [53] Peng W W, Zhou W Y, Li T, Zhou J J, Yao T, Wu H J, Zhao X T, Luo J, Liu J X, Zhang D L 2022 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **33** 14735
- [54] Pan Z B, Zhai J W, Shen B 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 15217
- [55] Zhang X, Shen Y, Zhang Q H, Gu L, Hu J W, Lin Y H, Nan C W 2015 *Adv. Mater.* **27** 819
- [56] 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
- [57] Mackey M, Hiltner A, Baer E, Flandia L, Wolak M A, Shirk J S 2009 *J. Phys. D Appl. Phys.* **42** 175304
- [58] Wolak M A, Pan M J, Wan A, Shirk J S, Mackey M, Hiltner A, Baer E, Flandin L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 113301
- [59] Feng Y F, Wu Q, Deng Q H, Peng C, Hu J B, Xu Z C 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 6744
- [60] Xie Y C, Wang J, Yu Y Y, Jiang W R, Zhang Z C 2018 *Appl. Surf. Sci.* **440** 1150
- [61] Luo H B, Pan X R, Yang J H, Qi X D, Wang Y 2022 *Chin. J. Polym. Sci.* **40** 515
- [62] Sun Q Z, Wang J P, Sun H N, He L Q, Zhang L X, Mao P, Zhang X X, Kang F, Wang Z P, Kang R R, Zhang L 2021 *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* **149** 106546
- [63] Zhang Q M, Bharti V, Zhao X 1998 *Science* **280** 2101
- [64] Cheng Z Y, Olson D, Xu H S, Xia F, Hundal J S, Zhang Q M, Bateman F B, Kavarnos G J, Ramotowski T 2002 *Macromolecules* **35** 664
- [65] Cheng Z Y, Zhang Q M, Bateman F B 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6749
- [66] Bharti V, Zhang Q M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184103
- [67] Li Z M, Arbatti M D, Cheng Z Y 2004 *Macromolecules* **37** 79
- [68] Wu S, Lin M, Lu S G, Zhu L, Zhang Q M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 132901
- [69] Zhang X, Shen Y, Shen Z H, Jiang J Y, Chen L Q, Nan C W 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 27236
- [70] Zhu Y K, Jiang P K, Huang X Y 2019 *Compos. Sci. Technol.* **179** 115
- [71] Zhou Y, Li Q, Dang B, Yang Y, Shao T, Li H, Hu J, Zeng R, He J L, Wang Q 2018 *Adv. Mater.* **30** 1805672
- [72] Joyce D M, Ouchen F, Grote J G 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600676
- [73] Azizi A, Gadinski M R, Li Q, Alsaud M A, Wang J J, Wang Y, Wang B, Liu F H, Chen L Q, Alem N, Wang Q 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701864
- [74] Thakur Y, Lean M H, Zhang Q M 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 122905
- [75] Wang R, Xu H S, Cheng S, Liang J J, Gou B, Zhou J G, Fu J, Xie C Z, He J L, Li Q 2022 *Energy Storage Mater.* **49** 339
- [76] Nie R P, Li Y, Jia L C, Lei J, Huang H D, Li Z M 2019 *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **57** 1043
- [77] Huang H D, Chen X Y, Yin K Z, Treufeld I, Schuele D E, Ponting M, Langhe D, Baer E, Zhu L 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 775
- [78] Yang F, Zhao H, Zhang C Y, Zhang N, Zhu T G, Yin L, Bai J B 2022 *J. Mater. Sci.* **57** 11824
- [79] Chen C, Xie Y C, Wang J, Lan Y, Wei X Y, Zhang Z C 2021 *Appl. Surf. Sci.* **535** 147737
- [80] Li W Y, Song Z Q, Zhong J M, Qian J, Tan Z Y, Wu X Y, Chu H Y, Nie W, Ran X H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 10371
- [81] Zhu Y K, Zhu Y J, Huang X Y, Chen J, Li Q, He J L, Jiang P K 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1903062
- [82] Zhu Y K, Shen Z H, Li Y, Chai B, Chen J, Jiang P K, Huang X Y 2022 *Nano-Micro Lett.* **14** 1

INVITED REVIEW

# Optimization strategies for energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites\*

Zha Jun-Wei<sup>1)2)†</sup> Zha Lei-Jun<sup>1)</sup> Zheng Ming-Sheng<sup>1)</sup>

1) (*School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

2) (*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

( Received 21 October 2022; revised manuscript received 10 November 2022 )

## Abstract

Dielectric capacitors have been widely used in crucial energy storage systems of electronic power systems because of their advantages such as fast charge discharge rates, long cycle lifetimes, low losses, and flexible and convenient processing. However, the dielectric capacitors have lower energy storage densities than electrochemical energy storage devices, which makes them difficult to meet higher application requirements for electrical engineering at the present stage. Polyvinylidene fluoride (PVDF) based polymers show great potential in achieving improved energy storage properties, which is attributed to their high dielectric constants and high breakdown strengths. This work systematically reviews PVDF-based nanocomposites for energy storage applications. Dielectric constant, breakdown strength and charge discharge efficiency are three main parameters related to energy storage properties, which are proposed to discuss their mechanisms of action and optimization strategies. Finally, the key scientific problems of PVDF-based high energy storage composites are summarized and considered, and the future development trend of dielectric capacitors is also prospected.

**Keywords:** dielectric capacitors, polyvinylidene fluoride, composite materials, energy storage density

**PACS:** 84.60.Ve, 42.70.Mp, 77.84.Lf, 77.55.F-

**DOI:** [10.7498/aps.72.20222012](https://doi.org/10.7498/aps.72.20222012)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51977114).

† Corresponding author. E-mail: [zhajw@ustb.edu.cn](mailto:zhajw@ustb.edu.cn)



## 聚偏氟乙烯基复合材料储能特性优化策略

查俊伟 查磊军 郑明胜

### Optimization strategies for energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites

Zha Jun-Wei Zha Lei-Jun Zheng Ming-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 018401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222012

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222012>

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

#### 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>

#### 高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展

Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density

物理学报. 2020, 69(21): 217706 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201209>

#### 超电容储能电极材料的密度泛函理论研究

Density functional theory study of supercapacitor for energy storage electrode materials

物理学报. 2021, 70(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201988>

#### 高导热聚酰亚胺电介质薄膜研究进展

Research progress of high thermal conductivity polyimide dielectric films

物理学报. 2022, 71(23): 233601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221398>

#### 基于自适应Kalman滤波的平面阵列电容成像

Planar array capacitance imaging based on adaptive Kalman filter

物理学报. 2021, 70(11): 118102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210442>