第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250351

纳米钛酸钡填充三明治结构复合材料的储能性能

王嘉其，刘腾岳，周余粮，贾 犇，郑 鹏

(杭州电子科技大学电子科学与技术系纳米电子学与纳电子器件实验室，杭州 310018)

摘 要：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关键储能器件。三明治结构复合材料是发展高储能密度电介质材料的理想选择。然而三明治结构复合材料的设计复杂度明显提升，仅仅依靠实验很难获得最佳的组分。以聚醚酰亚胺作为外层，以聚偏二氟乙烯为中间层，以钛酸钡($BaTiO_3$，BT)为纳米填料构筑三明治结构复合薄膜，利用相场模拟探究了 BT 颗粒体积分数和分散度对三明治结构复合材料储能性能的影响。研究发现，随着 BT 体积分数的提高，复合薄膜的储能性能先提高后减少。此外，BT 纳米颗粒的分散度对复合薄膜的储能性能有着明显的影响，纳米填料分布得越均匀，储能性能越好。最后，研究结果为三明治结构复合材料的设计提供了有价值的参考。

关键词：纳米复合材料；相场模型；介电击穿；三明治结构
中图分类号：TM215.92　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0235–08
网络出版时间：2025–10–27

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发展带来巨大压力，亟须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因其卓越的超快充放电能力，加上其超高功率密度，在电子和电气系统中得到了广泛的应用[1–6]。然而，目前介电电容器的能量密度与超级电容器、锂电池等电化学储能器件相比仍然较低，急需开发具有更高储能密度的电介质材料来满足现如今对于高功率大容量电容器的迫切需求。在施加电场的情况下，介电材料的能量密度可以通过电场和位移乘积的积分来计算。在线性近似下，最大能量密度与电场强度的平方成正比，同时取决于材料的介电常数(ε_r)和击穿强度(E_b)。然而，这两种特性之间存在权衡：随着介电常数的增加，击穿强度往往会降低，这意味着纯陶瓷或纯聚合物的材料不能同时实现高介电常数和高击穿强度[7]。人们普遍认为，对于聚合物材料，引入合适的纳米填料和构建分层结构是两条实现介电材料高能量密度的有前景的途径[8–10]。

对于第 1 种策略，通常将具有高介电常数的材料掺入聚合物基体中，以提高纳米复合材料的介电性能。例如加入陶瓷纳米粒子，如 $BaTiO_3$、$SrTiO_3$、$Ba(Sr_xTi_{1-x})O_3$ 和 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$[11–14]，可以大幅度提高介电常数，但其代价是击穿强度和储能效率严重下降。这主要是由于陶瓷填料和聚合物基质之间的界面失配，并且当纳米颗粒负载过量时，会出现分散性差和相容性弱等问题，通常会导致纳米复合材料中的孔隙等结构缺陷。这些缺陷会破坏局部电场分布，在重叠的纳米粒子界面上形成导电通路，促进载流子运动。因此，复合材料的击穿强度和能量密度性能受到损害[15–17]。在最近的研究中表明少量的填料可以同时提高介电常数和击穿强度[18]。

另一种策略是构建分层结构，如三明治结构和多层结构材料[19–24]。分层结构可以解决复合材料击穿强度和介电性能之间的协同关系。三明治结构或多层结构介电材料的独特优点是在相邻层之间构建界面，不同的聚合物基体之间除了微观界面外，还存在介观尺度的非均相界面，介观界面的非均相

收稿日期：2025–05–06。　修订日期：2025–06–12。
基金项目：浙江省自然科学基金(LY22E020006，LQ22A040012)；浙江省属高校基础研究基金。
第一作者：王嘉其(1999—)，男，硕士研究生。
通信作者：郑 鹏(1983—)，男，博士，副教授。

Received date: 2025–05–06.　**Revised date:** 2025–06–12.
First author: WANG Jiaqi (1999–), male, Master candidate.
E-mail: 19705010393@163.com
Correspondent author: ZHENG Peng (1983–), male, Ph.D, Associate Professor.
E-mail: zhengpeng@hdu.edu.cn

不仅可以引起 Maxwell-Wagner 界面极化的显著增强，而且由于电树枝沿着水平方向的扭转和扭曲，阻碍了电击穿路径，这些界面极化和势垒效应有助于提高介电常数和电击穿强度，从而共同促进能量密度的提高。

基于上述的研究现状，近年来人们提出了三明治结构的纳米复合材料的设计策略，以期望获得更高的储能性能[24–32]。例如 Wang 等[33]开发了 $BaTiO_3$/PVDF 三明治结构复合材料，其中“20–10–1”(数字代表每层中的 $BaTiO_3$ 体积分数)纳米复合材料在 390 kV/mm 的电场下达到 16.5 J/cm^3 的高能量密度，并且在另一种“20–1–20”复合材料中在 470 kV/mm 的电场下实现了 18.8 J/cm^3 的进一步增强的能量密度[31]。这些结果表明这一方法的有效性。然而相比于单纯的三明治结构材料或者复合材料，三明治结构复合材料的设计复杂度明显提升，仅仅依靠实验很难获得最佳的组分。

在过去的几十年里，相场模拟已成为介观尺度下各类功能材料微观结构模拟与性能预测的有效手段[34–35]，材料性能除了和分子结构有关外，还与材料微观结构密切相关，相场模拟在介观尺度下为材料设计提供了有效方法。例如 Shen 等[36]利用相场模拟不同微观结构的复合电介质击穿过程，在此基础上设计了一种新型叠层复合电介质，其利用平行纳米片作为高击穿层，承担更多电场来增加击穿场强，而中间层掺有垂直纳米纤维，作为高极化层来提高有效介电常数。设计合成具有优异介电特性的电介质材料需要合理设计复合材料的结构，但是仅仅依靠高成本和反复的试错试验很难完成这项工作，而通过相场模拟研究各个结构参数对储能性能的影响，为相应的实验提供理论支持。本工作选择一种具有代表性的三明治结构复合材料，以聚醚酰亚胺(PEI)作为外层， 以聚偏二氟乙烯(PVDF)为中间层，以钛酸钡($BaTiO_3$，BT)为纳米填料构筑的三明治结构复合薄膜，利用相场模拟，探讨了 BT 体积分数和分散度对三明治结构复合薄膜储能性能的影响，为开展相应的实验设计提供指导。

1 相场模型方法

1.1 击穿场强计算

采用的相场模型通过连续的空间序参量 s 来表征介质的击穿状况。s 的取值范围为 0 到 1，其中 s=0 表示击穿相，s=1 表示未击穿相，0-1 表示过渡界面相。当材料达到完全击穿时(s=0)，该区域介质将转变为导电体，但这一突变过程在数值模拟中难以直接捕捉到。实际计算中，损伤区域采用大而有限的介电常数 ε_1/η(其中 ε_1 为初始介电常数，η 为足够小的参数)。对于中间状态，介电常数通过插值函数确定：

$$\varepsilon(s)=\frac{\varepsilon_1}{f(s)+\eta} \tag{1}$$

其中：$f(s)=4s^3-3s^4$，当 s=1 时，$f(s)=1$，介电常数 $\varepsilon(s)=\varepsilon_1/1+\eta$，用于模拟介质没有击穿；当 s=0 时，$f(s)=0$，介电常数 $\varepsilon(s)=\varepsilon_1/\eta$ 用于模拟介质已经完全击穿并转变为导电体，当 s 在 0-1 的过渡界面相时，$f(s)$ 是连续且可微的，并且其导数 $f'(s)$ 在 s=0 或 1 时都为 0，保证了函数在端点处是“平坦的”，并且在 s=0 附近变化缓慢，这可以更好地模拟实际材料界面的“软过渡”，避免介电常数的突变。从热力学角度，击穿行为的发生可解释为：当系统总自由能密度减小时，材料击穿将会发生。其中总自由能 $\Pi[s,\phi]$ 可以表示为：

$$\Pi[s,\phi]=\int_{\Omega}[W_{\mathrm{es}}(E,s)+W_{\mathrm{d}}(s)+W_i(\nabla s)]\mathrm{d}V \tag{2}$$

式中：$W_{\mathrm{es}}(E,s)=-\frac{\varepsilon}{2}E$，其中 E 表示静电能量密度。$W_{\mathrm{d}}(s)=W_{\mathrm{c}}[1-f(s)]$ 为击穿能密度，其中 W_{c} 为击穿能系数。$W_i(\nabla s)=\frac{\Gamma}{4}\nabla s\cdot\nabla s$ 为击穿相与未击穿相之间界面的梯度能密度。值得注意的是，材料参数 Γ 近似等于击穿能。基于 Ginzburg-Landau 方程 $\frac{\partial s}{\partial t}=-m\frac{\delta\Pi}{\delta s}$，将各能量函数具体形式代入后可推导出空间序参量 s 的演化方程：

$$\frac{1}{m}\frac{\partial s}{\partial t}=\frac{\varepsilon'(s)}{2}\nabla\phi\cdot\nabla\phi+W_{\mathrm{c}}f'(s)+\frac{\Gamma}{2}\nabla^2 s \tag{3}$$

其中：迁移率 m 是表征电介质损伤演化速率的材料参数。通过归一化处理，得到无量纲化控制方程：

$$\overline{\nabla}\cdot\left[\frac{\varepsilon_0}{f(s)+\eta}\overline{\nabla\phi}\right]=0 \tag{4}$$

$$\frac{\partial s}{\partial\bar{t}}=-\frac{f'(s)}{2\left[f(s)+\eta\right]^2}\overline{\nabla\phi}\cdot\overline{\nabla\phi}+f'(s)+\frac{1}{2}\nabla^2 s \tag{5}$$

式中：带横杠符号表示无量纲量。在给定边界条件和初始条件后，可通过求解式(4)和式(5)获得电击穿、标称电场等随时间的演化规律。

由于模型通过电荷控制的方式加载，其中一个电极上的总电荷随时间线性上升。加载速率被设置为足够慢以表示准静态行为。因此击穿过程中使用

的时间步可以用于表示标称电荷，而当材料的击穿路径没有延伸时，电荷都位于一个电极上，而另一个电极上没有任何电荷，从而在电极上产生标称电场，在标称电场强度无法击穿材料之前，击穿路径无法延伸。而当标称电场强度足够之后，击穿路径开始形成。在标称电场开始下降时，材料已经损坏，因此在标称电场开始下降这一时刻的电场强度就是材料的击穿电场强度。

1.2　储能密度计算

在模型的电极上的总电荷 Q 随时间线性上升。加载速率被设置为足够慢以表示准静态行为。把求解模型看成一个电容器整体，可以得到体系的储存能量 W 与材料的电容值 C 和外施电压 U 之间关系：

$$W = \frac{1}{2} C \cdot U^2 \tag{6}$$

外施电压 U 可以表示为：

$$U = E \cdot d \tag{7}$$

式中：E 为计算过程中的标称电场，可以由计算中直接得到；d 为计算模型中沿电场方向长度。由于对于电容器而言 $Q = C \cdot U$，因此体系的标称能量密度 W 可以改写为：

$$W = \frac{1}{2} Q \cdot U \tag{8}$$

在材料的标称电场达到最大值的时刻，对应的储能密度就是材料的储能密度。

对三明治结构复合材料的电击穿路径演化，本工作所有模拟均在二维空间进行。

2　结果与讨论

2.1　填料体积分数对三明治结构复合材料性能的影响

图 1 为在相同外电场下，不同体积分数的三明治结构复合材料的电场分布。可以观察到，外层承受的电场较大，中间层承受的电场较小，填料消耗的局部电场更多。这是由 PVDF 的介电常数高于 PEI，而 BT 颗粒的介电常数更高引起的。聚合物区域的电场分布出现不均匀现象，尤其是在 PVDF 层中的界面区域，沿外电场方向的聚合物局部电场强度较高，而垂直于外电场方向的界面区域电场强度相对较低。而在三明治结构复合材料中，与电极直接接触的外部电场的大小在击穿相的初始生长阶段起着重要作用。然而，可以观察到不同体积分数纳米填料的三明治结构复合材料最外层的电场几乎没有变化，因此对击穿相的初始阶段影响很小。

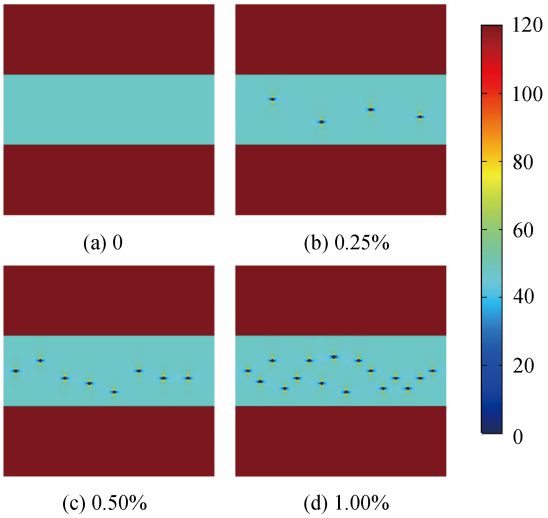


图 1　不同填料体积分数的材料中的电场分布

Fig. 1　Electric field distribution in materials with different filler volume fractions

图 2 给出了不同体积分数的三明治结构复合材料的击穿演化，击穿路径在外施电场方向呈现典型的树枝状扩展特征。值得注意的是，不同填料体积分数体系的击穿路径在初始阶段呈现相近的扩展速率，这源于最外层在均匀电场下的电场都比较接近。然而在击穿后期，各组间出现显著差异：体积分数为 0 的模型击穿速率最快；体积分数为 0.25%的模型击穿速率最慢，显示出填料对击穿速率的抑制作用。

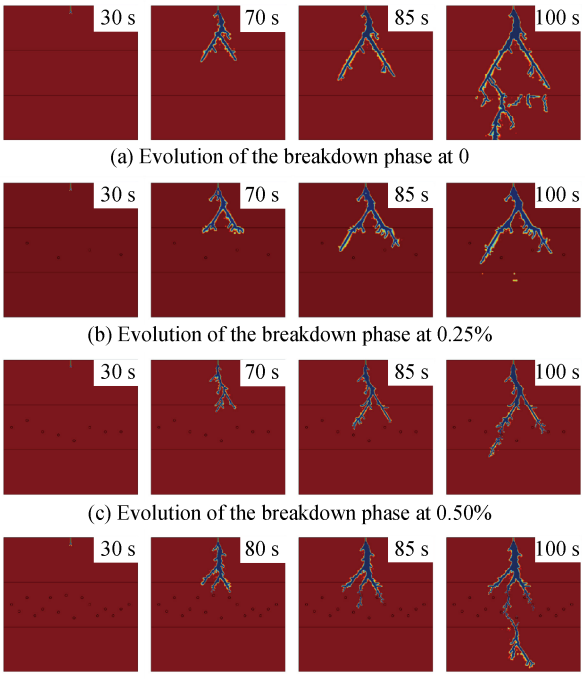


图 2　不同填料体积分数电场作用下相同时间击穿相的演化过程

Fig. 2　Evolution of breakdown phase under electric field with different filler volume fractions at the same time

通过图 3 的不同体积分数的三明治结构复合材料电场分布演化图发现，填料界面区域存在显著的电场畸变效应。当填料体积分数达到 0.25%时，界面处的局域电场强度达到最大。数值模拟结果表明，击穿路径在延伸过程中受尖端电场强度影响，当与填料颗粒相遇时，会产生路径偏转和停滞现象。此时，填料颗粒作为势垒结构将承受较大的电场，导致击穿尖端电场显著降低，构成了击穿速率下降的主要机制。值得注意的是，当填料体积分数超过 0.5%时，相邻颗粒间耦合效应导致电场畸变区域产生叠加效应，形成贯穿性导电通道的概率增加，这种现象使击穿路径加速延伸速率加快。

图 4a 绘制了顶部电极上的标称电荷密度和标称电场之间的结果关系，其中标称电荷密度为设计中预设的电荷密度值，而标称电场为在模型中计算出的理论电场强度，标称电场开始下降的时刻就是材料的击穿电场。不同体积分数的材料击穿电场如图 4b 所示，可以发现其临界击穿场强随填料体积分数变化呈现单峰分布特征。其中体积分数为 0.25%

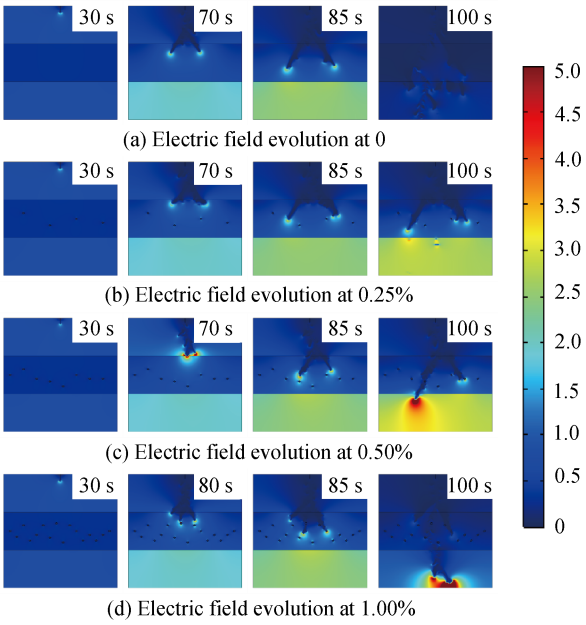


图 3 不同填料体积分数电场作用下相同时间电场的演化过程

Fig. 3 Evolutionary process of electric field under effects of different filler volume fractions at identical time durations

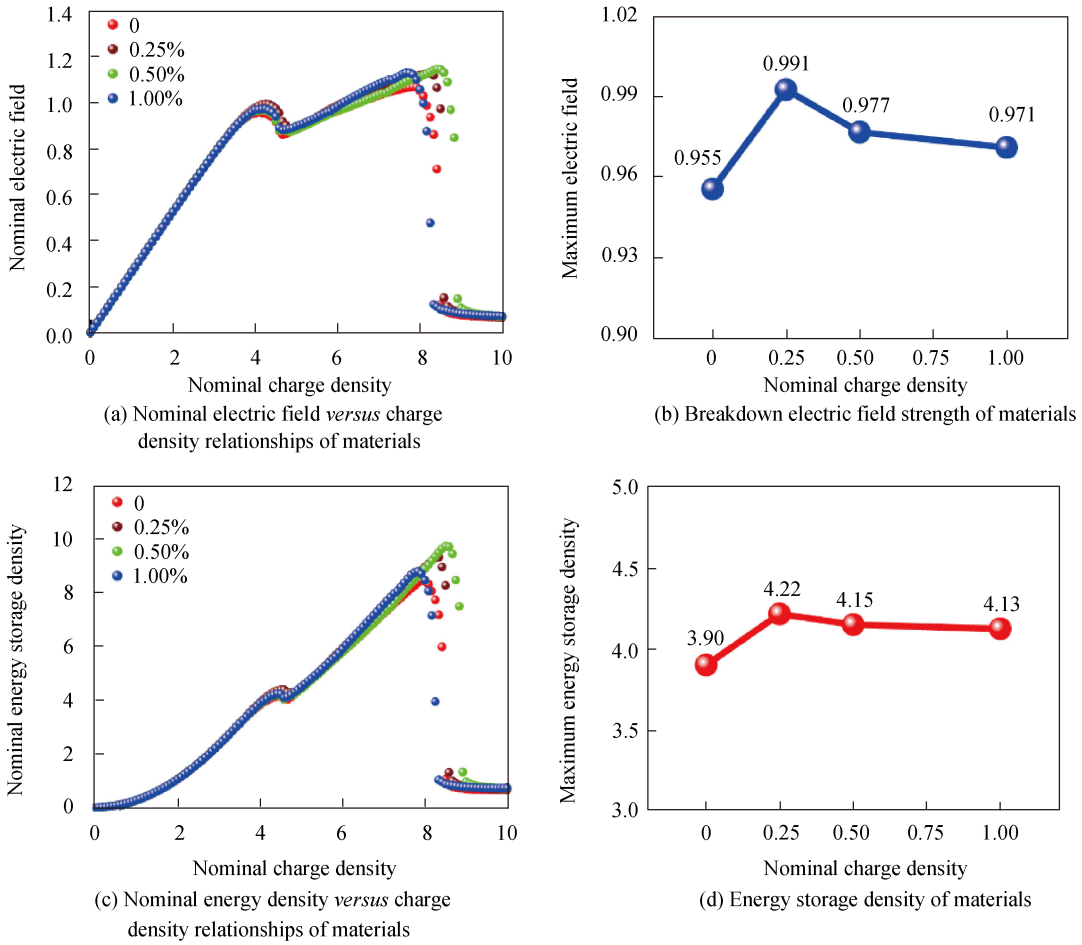


图 4 不同颗粒填料体积分数的材料性能对比

Fig. 4 Comparison of material properties with varying particulate filler volume fractions

的三明治结构复合材料展现出最优的击穿强度。根据公式计算得到击穿过程中不同填料体积分数的标称能量密度，如图 4c 所示。在标称电场达到材料的击穿电场时的标称能量密度就是材料的储能密度，图 4d 绘制了材料的储能密度随填料体积分数的变化。从图 4d 中发现积分数为 0.25%的三明治结构复合材料展现出最优的储能密度。本工作建立的模型为三明治结构复合薄膜的性能优化提供了重要的理论指导，证实通过精确调控填料体积分数可实现介电强度与储能密度的提升。

2.2　填料分散度对三明治结构复合材料性能的影响

图 5 给出了不同填料分散度的三明治结构复合材料的电场分布。可以发现，填料聚集程度对材料外层的电场分布影响可以忽略，但中间层因填料的高度聚集而呈现出显著的电场集中现象。具体而言，$BaTiO_3$ 颗粒界面处的电场叠加效应会导致贯穿性导电通道的形成，这种现象将显著加速击穿路径的延伸进程。通过对比不同分散体系发现，填料聚集程度与中间层电场集中强度呈现正相关关系，具体表现为填料空间分布密度越高，其界面电场强度越大，这将直接影响材料的最终击穿场强。

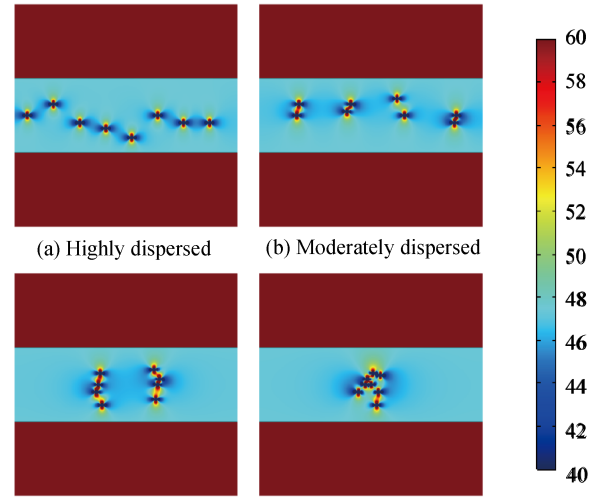


图 5　不同填料分散度的材料中的电场分布

Fig. 5　Electric field distribution in materials with different filler dispersion levels

图 6 和图 7 给出了击穿路径和电场分布的演化过程，可以发现填料聚集程度与击穿速率呈显著正相关：在高度聚集的模型中，击穿路径呈现连续贯穿特征。这种差异源于填料空间分布诱发的电场重构，聚集的填料形成的局域场强叠加显著提升了路径尖端的电场强度。当击穿通道扩展至填料界面时，

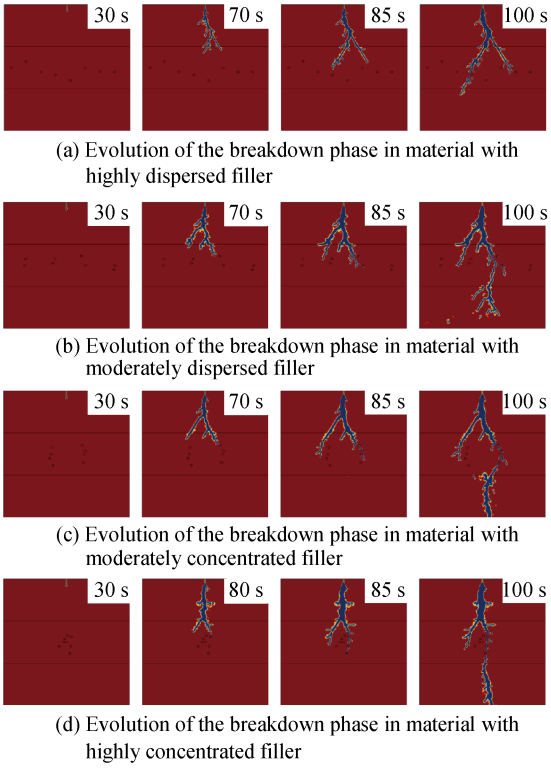


图 6　不同填料分散度电场作用下相同时间击穿相的演化过程

Fig. 6　Evolution of breakdown phase under electric field with different filler dispersion levels at the same time

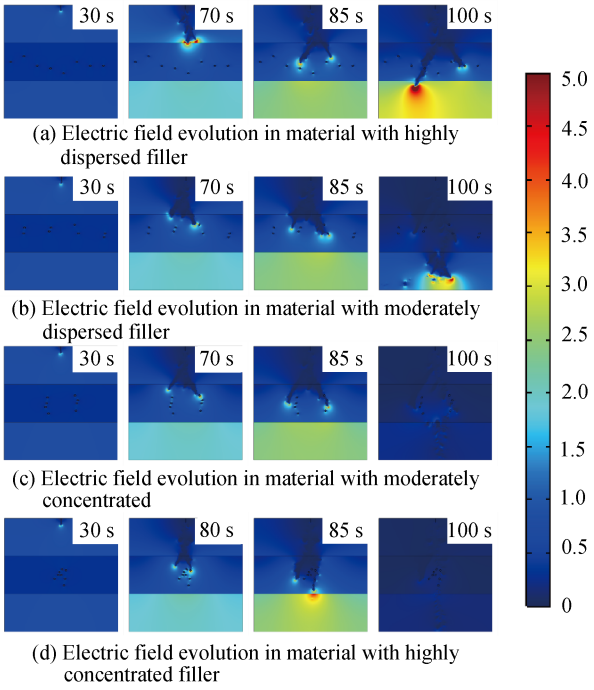


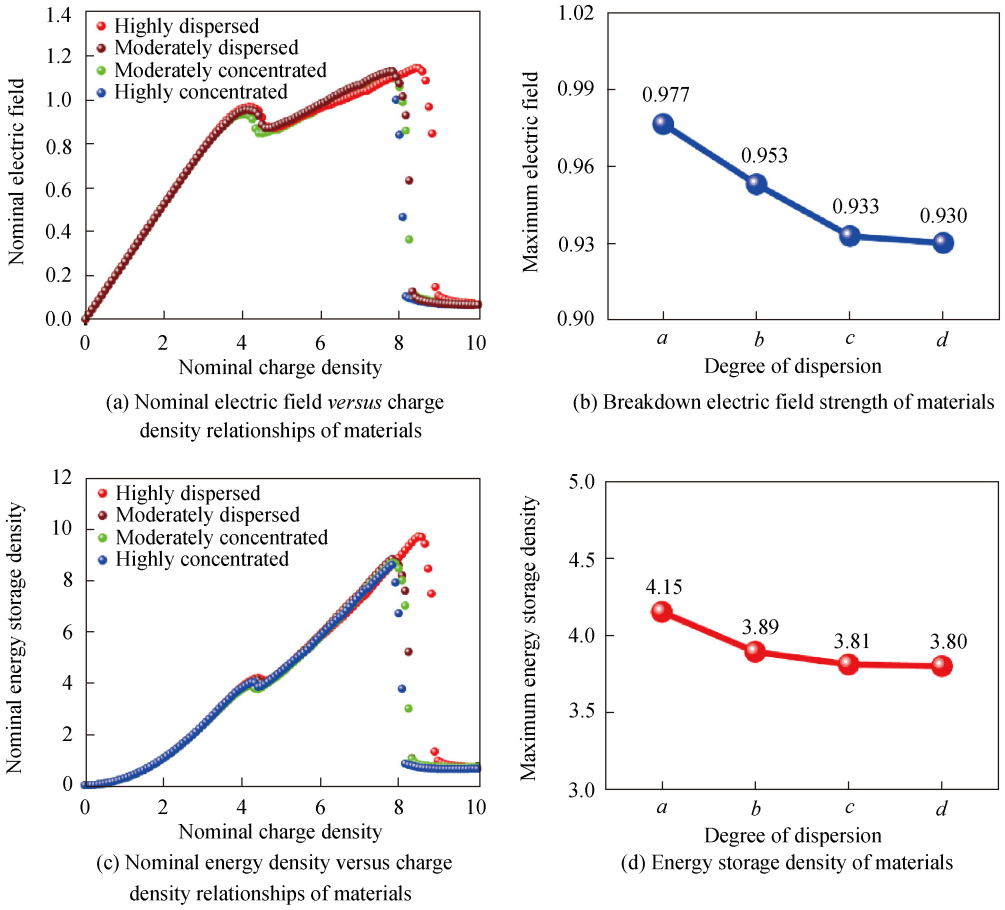
图 7　同填料分散度电场作用下相同时间电场的演化过程

Fig. 7　Evolutionary process of electric field under effects of different filler dispersion levels at identical time durations

未击穿颗粒对于击穿路径延伸的阻碍作用在聚集的模型中因邻近颗粒的场强叠加而被部分抵消，导致

路径停滞时间显著缩短。相场模拟结果进一步证实，即便填料尚未完全击穿，聚集的模型中增强的尖端场强仍能驱动击穿路径的快速延伸。本研究发现，高度分散的模型中，孤立填料可有效延缓路径扩展；而聚集的模型内形成的导电通道则加速了击穿路径延伸的速率。

图 8a 绘制了顶部电极上的标称电荷密度和标称电场之间的结果关系。其中击穿电场随填料分散度的变化如图 8b 所示，图 8b 横坐标的 a、*b*、*c* 和 *d* 分别表示分散、较为分散、较为集中和高度集中。由图 8b 可以发现，材料分布越聚集，击穿电场强度越低。标称能量密度随标称电荷密度的变化通过计算之后如图 8c 所示。其中储能密度随填料分散度的变化如图 8d 所示，从图 8d 能发现随着填料的集中，材料的能量密度在降低。这为优化填料空间分布以提高三明治结构复合材料的击穿电场强度与储能密度提供了理论依据，表明适度调控填料分散状态可实现三明治结构复合薄膜介电性能的提升。



(a) Nominal electric field *versus* charge density relationships of materials

(b) Breakdown electric field strength of materials

(c) Nominal energy density versus charge density relationships of materials

(d) Energy storage density of materials

In Fig. 8b and Fig. 8d, the *x*-axis labels *a*, *b*, *c*, and *d* correspond to the following categories: high dispersed, moderately dispersed, moderately concentrated, and highly concentrated.

图 8 不同颗粒填料分散度的材料性能对比

Fig. 8 Comparison of material properties with different filler dispersion levels

3 结论

针对三明治结构复合材料，通过改变填料体积分数和分散度，利用相场模拟来研究纳米颗粒填充三明治结构复合材料的储能性能。根据计算的结果，在以 PEI 作为外层，以 PVDF 为中间层，以 BT 为纳米填料构筑的三明治结构复合薄膜中，随着纳米填料体积分数的提高，储能性能先提高后降低，而纳米填料分布的越均匀，储能性能越好，这为三明治结构复合材料的设计提供有价值的参考。

参考文献:

[1] DANG Z M, YUAN J K, ZHA J W, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites[J]. Prog Mater Sci, 2012, 57(4): 660–723.

[2] ZHU L, WANG Q. Novel ferroelectric polymers for high energy density and low loss dielectrics[J]. Macromolecules, 2012, 45(7): 2937–2954.

[3] ZHU L. Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics[J]. J Phys Chem Lett, 2014, 5(21): 3677–3687.

[4] PRATEEK, THAKUR V K, GUPTA R K. Recent progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: Synthesis, dielectric properties, and future aspects[J]. Chem Rev, 2016, 116(7): 4260–4317.

[5] CHEN Q, SHEN Y, ZHANG S, et al. Polymer-based dielectrics with high energy storage density [J]. Annu Rev Mater Res, 2015, 45: 433–458.

[6] SHEN Y, LIN Y H, ZHANG Q M. Polymer nanocomposites with high energy storage densities[J]. MRS Bull, 2015, 40(9): 753–759.

[7] MCPHERSON J W, KIM J, SHANWARE A, et al. Trends in the ultimate breakdown strength of high dielectric-constant materials[J]. IEEE Trans Electron Devices, 2003, 50(8): 1771–1778.

[8] ALI MARWAT M, XIE B, ZHU Y W, et al. Largely enhanced discharge energy density in linear polymer nanocomposites by designing a sandwich structure[J]. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2019, 121: 115–122.

[9] XIE B, ZHANG Q, ZHANG L, et al. Ultrahigh discharged energy density in polymer nanocomposites by designing linear/ferroelectric bilayer heterostructure[J]. Nano Energy, 2018, 54: 437–446.

[10] LUO H, ZHOU X F, ELLINGFORD C, et al. Interface design for high energy density polymer nanocomposites[J]. Chem Soc Rev, 2019, 48(16): 4424–4465.

[11] LUO H, ROSCOW J, ZHOU X F, et al. Ultra-high discharged energy density capacitor using high aspect ratio $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ nanofibers[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(15): 7091–7102.

[12] GUO R, ROSCOW J I, BOWEN C R, et al. Significantly enhanced permittivity and energy density in dielectric composites with aligned $BaTiO_3$ lamellar structures[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(6): 3135–3144.

[13] LIU K, ALI MARWAT M, MA W G, et al. Enhanced energy storage performance of nanocomposites filled with paraelectric ceramic nanoparticles by weakening the electric field distortion[J]. Ceram Int, 2020, 46(13): 21149–21155.

[14] LU X, ZOU X W, SHEN J L, et al. High energy density with ultrahigh discharging efficiency obtained in ceramic-polymer nanocomposites using a non-ferroelectric polar polymer as matrix[J]. Nano Energy, 2020, 70: 104551.

[15] CHEN J, WANG Y F, XU X W, et al. Ultrahigh discharge efficiency and energy density achieved at low electric fields in sandwich-structured polymer films containing dielectric elastomers[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(8): 3729–3736.

[16] PAN Z B, LIU B H, ZHAI J W, et al. $NaNbO_3$ two-dimensional platelets induced highly energy storage density in trilayered architecture composites[J]. Nano Energy, 2017, 40: 587–595.

[17] WANG Y F, LI Y, WANG L X, et al. Gradient-layered polymer nanocomposites with significantly improved insulation performance for dielectric energy storage[J]. Energy Storage Mater, 2020, 24: 626–634.

[18] HUANG X Y, SUN B, ZHU Y K, et al. High-*k* polymer nanocomposites with 1D filler for dielectric and energy storage applications[J]. Prog Mater Sci, 2019, 100: 187–225.

[19] WANG Y F, CHEN J, LI Y, et al. Multilayered hierarchical polymer composites for high energydensity capacitors[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(7): 2965–2980.

[20] WANG Y, YAO M G, MA R, et al. Design strategy of barium titanate/polyvinylidene fluoride-based nanocomposite films for high energy storage[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(3): 884–917.

[21] JIANG J Y, SHEN Z H, QIAN J F, et al. Synergy of micro-/mesoscopic interfaces in multilayered polymer nanocomposites induces ultrahigh energy density for capacitive energy storage[J]. Nano Energy, 2019, 62: 220–229.

[22] SUN L, SHI Z C, WANG H L, et al. Ultrahigh discharge efficiency and improved energy density in rationally designed bilayer polyetherimide–$aTiO_3$/P(VDF-HFP) composites[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(11): 5750–5757.

[23] HU P H, WANG J J, SHEN Y, et al. Highly enhanced energy density induced by hetero-interface in sandwich-structured polymer nanocomposites[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(39): 12321–12326.

[24] ZHANG Y, CHI Q G, LIU L Z, et al. Enhanced electric polarization and breakdown strength in the all-organic sandwich-structured poly(vinylidene fluoride)-based dielectric film for high energy density capacitor[J]. APL Mater, 2017, 5(7): 076109.

[25] LI Q, LIU F H, YANG T N, et al. Sandwich-structured polymer nanocomposites with high energy density and great charge-discharge efficiency at elevated temperatures[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2016, 113(36): 9995–10000.

[26] PAN Z B, DING Q L, YAO L M, et al. Simultaneously enhanced discharge energy density and efficiency in nanocomposite film capacitors utilizing two-dimensional $NaNbO_3$@Al_2O_3 platelets[J]. Nanoscale, 2019, 11(21): 10546–10554.

[27] HU P H, SHEN Y, GUAN Y H, et al. Topological-structure modulated polymer nanocomposites exhibiting highly enhanced dielectric strength and energy density[J]. Adv Funct Mater, 2014, 24(21): 3172–3178.

[28] WANG Y F, CUI J, WANG L X, et al. Compositional tailoring effect on electric field distribution for significantly enhanced breakdown strength and restrained conductive loss in sandwich-structured ceramic/polymer nanocomposites[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(9): 4710–4718.

[29] WANG Y F, WANG L X, YUAN Q B, et al. Ultrahigh energy density and greatly enhanced discharged efficiency of sandwich-structured polymer nanocomposites with optimized spatial organization[J]. Nano Energy, 2018, 44: 364–370.

[30] SHEN Y, SHEN D S, ZHANG X, et al. High energy density of polymer nanocomposites at a low electric field induced by modulation of their topological-structure[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(21): 8359–8365.

[31] LIU F H, LI Q, CUI J, et al. High-energy-density dielectric polymer nanocomposites with trilayered architecture[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(20): 1606292.

[32] WANG Y F, CUI J, YUAN Q B, et al. Significantly enhanced breakdown strength and energy density in sandwich-structured barium titanate/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites[J]. Adv Mater, 2015, 27(42): 6658–6663.

[33] WANG Y F, WANG L X, YUAN Q B, et al. Ultrahigh electric displacement and energy density in gradient layer-structured $BaTiO_3$/PVDF nanocomposites with an interfacial barrier effect[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(22): 10849–10855.

[34] WHEELER A, BOETTINGER W, MCFADDEN G. Phase-field model for isothermal phase transitions in binary alloys[J]. Phys Rev A, 1992, 45(10): 7424–7439.

[35] CHEN L Q. Phase-field models for microstructure evolution[J]. Annu Rev Mater Res, 2002, 32: 113–140.

[36] SHEN Z H, WANG J J, LIN Y H, et al. High-throughput phase-field design of high-energy-density polymer nanocomposites[J]. Adv Mater, 2018, 30(2): 1704380.

Energy Storage Properties of $BaTiO_3$ Nanoparticle-Filled Sandwich-Structured Composite Films

WANG Jiaqi, *LIU Tengyue*, *ZHOU Yuliang*, *JIA Ben*, *ZHENG Peng*
(Lab for Nanoelectronics and Nanoelectronic Devices, Department of Electronics Science and Technology, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Extended Abstract

Introduction The escalating demand for advanced energy storage systems in modern electronics, electric vehicles, and renewable power grids has propelled the development of high-performance dielectric capacitors. Among various types of capacitors, those based on polymer dielectrics are highly prized for their ultrahigh power density, low loss, and ability to operate at high voltages. However, a fundamental limitation of pure polymers is their relatively low dielectric constant, which constrains their energy storage density. A promising strategy to overcome this is to create composite materials that combine the high breakdown strength of polymers with the high dielectric constant of ceramic fillers. Sandwich-structured composites, in particular, have emerged as an ideal architecture. By strategically layering materials with complementary properties, it is possible to synergistically enhance both the dielectric constant and the breakdown strength, the two key parameters determining energy storage performance. Nevertheless, the design space for such multi-layered composites is vast and complex. Relying solely on experimental trial-and-error to optimize parameters like filler concentration and distribution is inefficient and costly. This study, therefore, aims to systematically design and theoretically investigate a novel sandwich-structured composite film. Using a phase-field model, we seek to elucidate the impact of critical microstructural parameters on the overall energy storage properties, providing a foundational guide for the experimental fabrication of next-generation high-energy-density capacitors.

Methods A comprehensive phase-field model was developed to simulate the polarization response and dielectric breakdown behavior of the proposed sandwich-structured composite films. The modeled structure consisted of a three-layer film: two outer layers of polyetherimide (PEI), a polymer known for its high breakdown strength and thermal stability, and a central layer of polyvinylidene fluoride (PVDF), a polymer with a relatively high intrinsic dielectric constant. Barium titanate ($BaTiO_3$, BT) nanoparticles, a classic ferroelectric ceramic with a very high dielectric constant, were incorporated as fillers exclusively within the central PVDF layer. This design intentionally confines the high-dielectric-constant ceramic phase to the middle layer, shielding it with the high-breakdown-strength PEI outer layers. The phase-field simulations accounted for key physical phenomena, including electric field distribution and the evolution of electrical treeing during breakdown. The primary variables investigated were the volume fraction of BT nanoparticles and their spatial dispersion uniformity within the PVDF matrix. The energy storage density of the materials was subsequently obtained through calculation of the simulation data.

Results and discussion Simulation results revealed a non-monotonic relationship between the energy storage density and the volume fraction of BT nanoparticles. Initially, the energy storage performance enhanced with the addition of BT fillers. This improvement is attributed to the significant increase in the overall dielectric constant of the composite material due to the high dielectric constant of BT nanoparticles, enabling the storage of more charge under a given applied electric field. However, further increase in filler content led to deterioration in energy storage performance. This decline is primarily due to the formation of excessive interfacial areas between the polymer and ceramic phases and the increased likelihood of nanoparticle agglomeration. These interfaces create local field concentrations, which act as hotspots for premature electrical breakdown, thereby limiting the maximum applicable electric field. The trade-off between enhanced permittivity and reduced breakdown strength defines this optimal loading.

Furthermore, the study unequivocally demonstrated that the dispersion uniformity of the BT nanoparticles is a critical factor, often as important as the filler content itself. A heterogeneous, agglomerated distribution of nanoparticles resulted in severe local field distortion around the large clusters. These high-field regions became preferential paths for the initiation and propagation of breakdown channels, drastically reducing the overall dielectric strength of the composite. In contrast, a highly homogeneous dispersion of nanoparticles minimized local field concentrations, leading to a more uniform electric field distribution throughout the material. This uniformity allowed the composite to withstand much higher global electric fields before breakdown occurred, thereby maximizing the energy storage density. The results underscore that achieving a fine and uniform dispersion of nanofillers is paramount in material processing to realize the full potential of the composite design.

Conclusion This work utilizes an advanced phase-field modeling framework to successfully design and analyze the energy storage performance of a PEI/PVDF-BT/PEI sandwich-structured composite film. The key conclusion is that both the volume fraction and the spatial distribution of ceramic nanofillers are decisive in determining the energy storage characteristics. An optimal BT nanoparticle volume fraction exists that balances the benefit of increased permittivity against the detriment of reduced breakdown strength. More significantly, a homogeneous dispersion of nanoparticles is crucial for mitigating local electric field concentrations and achieving a high breakdown strength. The findings provide profound insights and valuable quantitative guidance for the material-by-design of multilayer polymeric composites for high-energy-density capacitor applications.

Keywords nanocomposite; phase field model**;** dielectric breakdown; sandwich structure