

层状结构聚合物纳米复合材料的绝缘与介电性能优化

张 涛¹, 缪 金^{1*}, 任 明², 梁 云³, 张志峰³, 秦 军¹, 费 彬¹

(1. 国网江苏省电力有限公司无锡供电分公司, 江苏 无锡 214000;

2. 西安交通大学 电气工程学院, 陕西 西安 710049;

3. 中国电力科学研究院, 国家电网公司电力智能传感技术实验室, 北京 100192)

摘 要: 为了提高 PVDF 基聚合物电介质薄膜的储能性能, 本文采用溶液浇铸法制备层状结构聚合物纳米复合材料。中间层使用体积分数为 30% 的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 抑制能量损失, 外层为聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (P(VDF-HFP)) 提供高介电常数, 无机 BaTiO₃ (BT) 纳米陶瓷颗粒填料均匀分散在外层中。通过调控填料比例, 研究其对复合材料介电常数、电气强度和储能密度的影响, 以及不同循环次数、不同区域下薄膜储能性能的耐久性和稳定性。结果表明: 添加低含量 BT 可以提高薄膜的介电常数, 抑制介质损耗, 且降低泄漏电流密度。添加质量分数为 5% 纳米填料的复合材料在 425 kV/mm 电场下的放电能量密度高达 15.5 J/cm³, 高于大部分文献报道的 PVDF 及其共聚物基复合材料的储能密度。10 000 次循环和在 8 个不同区域的放电能量密度变化率分别不超过 19% 和 7%。

关键词: 层状结构; 聚合物纳米复合材料; 纳米陶瓷颗粒; 放电能量密度; 储能密度; 电容器

Optimization of insulation and dielectric properties in layered structure polymer nanocomposites

ZHANG Tao¹, MIAO Jin^{1*}, REN Ming², LIANG Yun³, ZHANG Zhifeng³, QIN Jun¹, FEI Bin¹

(1. Wuxi Electric Power Supply Company, State Grid Jiangsu Electric Power Co., Ltd., Wuxi 214000, China;

2. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. Electric Power Intelligent Sensing Technology Laboratory of State Grid Corporation, China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China)

Abstract: To enhance the energy storage performance of PVDF-based polymer dielectric films, layered structured polymer nanocomposites were prepared by solution casting method. The middle layer utilized poly(methyl methacrylate) (PMMA) with a volume fraction of 30% to suppress energy loss, while the outer layers employed poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (P(VDF-HFP)) to provide high dielectric constant. Inorganic BaTiO₃ (BT) nano-ceramic particles were uniformly dispersed as fillers in the outer layers. By adjusting the filler content, its effects on the dielectric constant, electric strength, and energy density of the composites were investigated, along with the durability and stability of the films' energy storage performance under different cycle numbers and in different regions. The results show that the addition of a low content of BT increases the dielectric constant, suppresses the dielectric loss, and reduces the leakage current density of the films. The composite with 5% mass fraction of nano-fillers achieves a discharge energy density as high as 15.5 J/cm³ at an electric field of 425 kV/mm, which is higher than the energy storage densities of most reported PVDF and its copolymer-based composites. The variations in discharge energy density after 10 000 cycles and across eight different regions do not exceed 19% and 7%, respectively.

Key words: layered structure; polymer nanocomposites; nano-ceramic particles; discharge energy density; energy storage density; capacitor

0 引言

能源是社会发展的基石, 为了满足许多工业和

民用行业对储能的需求, 储能技术在 21 世纪显得尤为重要^[1-3]。随着介质电容器元件向小型化、集成化快速发展, 迫切需要开发具有高放电能量密度 (U_d) 的介质电容器^[4-7]。聚合物基电容器因其轻便、柔韧性好、电气强度 (E_b) 高和介质损耗低等优点, 在微电子和新能源汽车等领域得到了广泛应用^[8-10]。然而,

基金项目: 国家电网有限公司科技项目 (5500-202218131A-1-1-ZN); 国网江苏省电力有限公司无锡供电分公司面向生产一线科技项目 (B7103024866G)。

与电化学电容器相比,聚合物薄膜电容器的储能密度和介电常数较低,导致其小型化和集成化发展受到阻碍^[11-14]。目前广泛使用的是双向拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene, BOPP)薄膜,但其在 1 kHz 下的介电常数仅为 2.2,因此其存储能量密度较低,在电场强度为 700 kV/mm 时仅为 2 J/cm³^[15-17]。对于线性聚合物而言,其放电能量密度定义为 $U_d=0.5\epsilon_0\epsilon_rE_b^2$,其中 ϵ_0 和 ϵ_r 分别为真空介电常数和相对介电常数^[18-19]。由公式可知,从提高储能性能的角度出发,需要同时提高 E_b 和 ϵ_r 。

与线性聚合物相比,聚偏氟乙烯(PVDF)基共聚物(如聚偏氟乙烯-六氟丙烯(P(VDF-HFP))、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯(P(VDF-TrFE))和三元共聚物 P(VDF-TrFE-CFE)由于存在大量的 CF₃ 基团,具有相对较高的 ϵ_r 和铁电极化^[20]。然而,PVDF 相对较低的 E_b (200~350 kV/mm)、高的剩余极化和介质损耗因数 ($\tan\delta$, 1 kHz 下大于 0.05) 限制了其放电能量密度 ($U_d<10$ J/cm³)^[21-27]。在 PVDF 基体中添加高介电常数纳米填料后,PVDF 复合材料的 ϵ_r 有所提高,但实验中出现的团聚现象和电场分布不均会降低材料的 E_b ,使 U_d 变差。例如,HU P H 等^[28]将经过改性剂处理的 mBT-2 纳米颗粒作为填充剂加入至 PVDF 溶液中,得到 mBT-2/PVDF。在 mBT 体积分数为 4%~10% 的复合材料中,随着填料含量的增加,材料的 E_b 和 U_d 降低,其中纳米复合材料的 E_b 从 mBT-2 体积分数为 4% 时的 517 kV/mm 显著降低到 mBT-2 体积分数为 10% 时的 400 kV/mm 以下。这是因为填料含量过高时难以在基体中分散均匀,容易发生团聚,团聚后的填料颗粒之间形成导电路径,使得电场分布不均,在填料界面处产生极高的局部电场,从而引发局部击穿,使材料的 E_b 显著降低。PAN Z B 等^[29]将 NDZ 101 修饰的 BST NF (N-h-BST NF) 加入 PVDF 中制备纳米复合材料。与填料体积分数为 2.5% 的复合材料相比,填料体积分数为 7.5% 的复合材料的 E_b 和 U_d 降低。CHEN J 等^[30]以 PVDF 为基体,加入 ST@SiO₂ 制备了复合薄膜。当填料体积分数为 1% 时,复合薄膜的 E_b 为 400 kV/mm,当填料体积分数增加到 4% 时,复合薄膜的 E_b 仅为 200 kV/mm。

传统的多层膜通常侧重于单界面效应,而对称三明治结构通过 P(VDF-HFP)-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)界面的协同效应形成双电荷散射势垒,阻

断载流子迁移路径,抑制电树枝的发展。同时,P(VDF-HFP)-PMMA 界面的能带偏移方向相反,可形成对称的势垒,进而有效阻挡了注入电极的电子,减少了空间电荷的积累,使薄膜能够承受更高的电场强度。因此,对称夹层结构的设计策略可以显著提高介电储能薄膜的性能。

本研究选择添加钛酸钡(BT)的铁电材料 P(VDF-HFP)作为外层,利用 BT 和 P(VDF-HFP)间的界面耦合来增加极化,选择线性材料 PMMA 作为中间层以抑制损耗,其超低的剩余极化且与 P(VDF-HFP)良好的相容性使复合材料具有优秀的储能效率^[31-33]。通过控制 BT 填料的含量,以提高复合材料的电气强度和介电常数,从而使复合薄膜具有良好的储能密度稳定性和可靠性,为提高聚合物基纳米复合材料的性能提供新的方向。

1 实验

1.1 原材料

聚偏氟乙烯-六氟丙烯(P(VDF-HFP)),阿科玛投资有限公司;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、钛酸钡(BaTiO₃,金属含量为 99.9%,粒径为 50~200 nm),上海麦克林生化科技有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),天津天利化学试剂有限公司;无水乙醇(C₂H₆O),天津河东红岩试剂厂。

1.2 层状结构聚合物纳米复合材料的制备

采用溶液浇铸工艺制备层状结构聚合物纳米复合材料。将钛酸钡分散在 *N,N*-二甲基甲酰胺中,在 30℃ 下超声混合 3 h,得到均匀分散的悬浮液。然后将 P(VDF-HFP)粉末加入到悬浮液中,在 40℃ 下搅拌 12 h,使其均匀分散,得到 P(VDF-HFP)/BT 悬浮液。将 PMMA 颗粒溶解在 *N,N*-二甲基甲酰胺中,在 40℃ 下搅拌 12 h。使用实验室浇铸设备将 P(VDF-HFP)/BT 悬浮液浇铸在干净的玻璃板上,然后在 60℃ 鼓风干燥箱中干燥 3 h,形成最初的外层。当初始外层完全干燥后,浇铸 PMMA 溶液,在 60℃ 下干燥 3 h 得到中间层。将剩余的 P(VDF-HFP)/BT 溶液浇铸在中间层上,形成另一个外层,得到层状结构聚合物纳米复合材料,将其在 60℃ 下干燥 4 h,在此过程中溶剂完全挥发。最后将干燥后的复合材料在 200℃、0.08 MPa 的真空干燥箱中放置 5 min,再在冰水中快速冷却,得到致密的层状结构聚合物纳米复合薄膜。待薄膜冷却到室温后,将薄膜从玻璃基板上脱离。各复合膜用缩写符号表示,分

别为 0-30S-0、1-30S-1、5-30S-5、10-30S-10、15-30S-15, 例如 1-30S-1 中的第 1 个数字 1 和第 3 个数字 1 均表示外层中 BT 占 P(VDF-HFP) 的质量分数为 1%, 第 2 个数字 30 表示 PMMA 在总纳米复合材料中的体积分数为 30%, 以此类推。此外, 按照上述溶液浇铸法同样制备 P(VDF-HFP) 薄膜用于对照。

1.3 表征与性能测试

将复合材料浸泡在液氮中, 低温脆断获得平坦的截面, 并在扫描电镜 (SEM, Gemini 300 型, 蔡司公司) 上观察切片形貌特征。将薄膜样品固定到放有橡皮泥的托盘上, 通过 X 射线衍射仪 (XRD, X'pert PRO Holland 型, PANalytical 公司) 确定复合材料的晶相结构。将薄膜用夹具固定在傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, S50-FTIR 型, Thermo Fisher 公司) 中, 以确定复合材料中的官能团, 扫描波数范围为 $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。使用离子溅射仪 (JFC-1 600 型, JEOL 公司) 在样品的两侧溅射金层, 从而形成厚度为 100 nm、直径为 2 mm 的电极, 然后进行储能性能测试。在 $1\text{ kHz} \sim 10\text{ MHz}$ 的频率范围内, 利用阻抗分析仪 (4 990 A 型, Agilent 公司) 研究复合材料介电特性的频率依赖性。复合材料的 D-E 环通过极化测试仪 (Premier II 型, Radiant 公司) 获得。

2 结果与讨论

2.1 层状结构聚合物纳米复合材料的结构表征

试样 5-30S-5 的截面 SEM 图如图 1 所示。从 SEM 图中可以观察到明显的边界和外层的堆积颗粒。复合膜的厚度为 $(14 \pm 1)\mu\text{m}$, 其中内层厚度约为 $4\mu\text{m}$, 约占总厚度的 30%, 与实验计划相符。图 2(a) 和 (b) 分别为 5-30S-5 薄膜的元素能谱图 (EDS) 和 F、Ti 和 Ba 元素分布图。从元素能谱图中可以发现, 外层的 BT 纳米填料分布均匀, 且与内层分界明显。两种材料界面处存在的界面势垒可以有效地阻挡电荷载流子在层间的迁移和积聚, 防止电荷载流子在某一区域过度集中, 延缓电树枝的产生及发展, 从而提高 E_b 和降低泄漏电流^[34]。

图 3 展示了复合薄膜的 FTIR 光谱图。从图 3 可以看出, P(VDF-HFP) 在实验条件下的结晶受到了影响, 形成不同的晶相 (α 、 β 和 γ), P(VDF-HFP) 主要由 α 相组成, 吸收峰出现在 620 、 886 、 $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处。与 β 相对应的吸收峰为 840 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2$ 振动和 $-\text{CF}_2$ 伸缩振动。 $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰属于 PMMA 酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 在 $2\ 950\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 840\text{ cm}^{-1}$ 处的

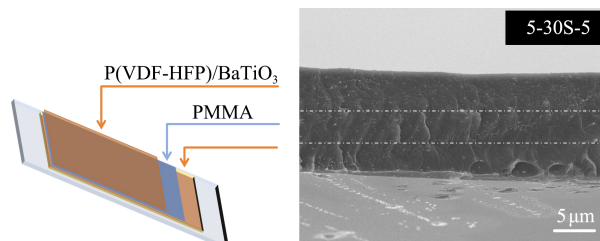
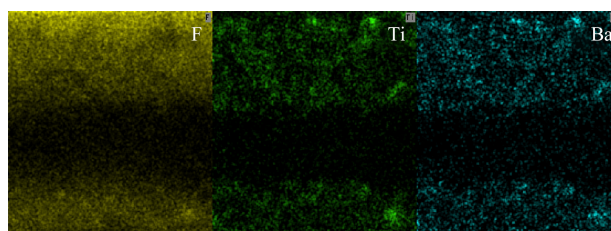
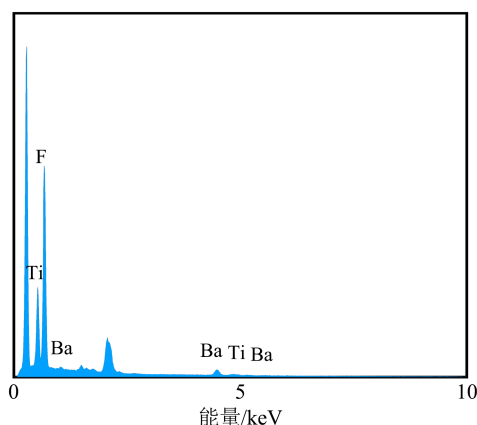


图 1 试样 5-30S-5 的 SEM 图

Fig.1 SEM image of sample 5-30S-5



(a) 元素能谱图



(b) 元素分布图

图 2 试样 5-30S-5 的元素映射分布图

Fig.2 The elemental mapping distribution diagram of sample 5-30S-5

吸收峰分别对应 PMMA 的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动, $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动^[35]。BT 的特征吸收峰在 470 cm^{-1} 处被观察到。此外, 复合膜中没有出现新的化学键, 说明聚合物基体与纳米填料之间只是简单的物理混合, 在制备过程中没有产生新的物质。

此外, 通过淬火过程, 发现可以促进 P(VDF-HFP) 产生少量的 γ 相, 有利于提高复合膜的致密性, 抑制损耗。利用 XRD 进一步分析了层状结构聚合物纳米复合材料的晶相, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在 2θ 为 18.5° 和 20.1° 处的衍射峰分别属于 P(VDF-HFP) 的 $\alpha(020)$ 和 $\gamma(110)$ 晶面, 说明层状结构聚合物纳米复合材料中存在 P(VDF-HFP) 的非极性峰 $\alpha(020)$ 相和 $\gamma(110)$ 相。 γ 相比 α 相具有更高

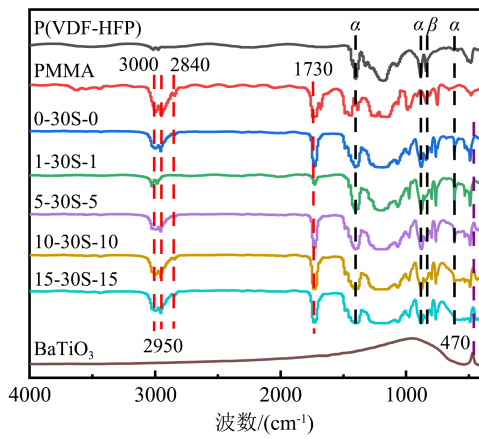


图3 试样的FTIR谱图

Fig.3 FTIR spectra of samples

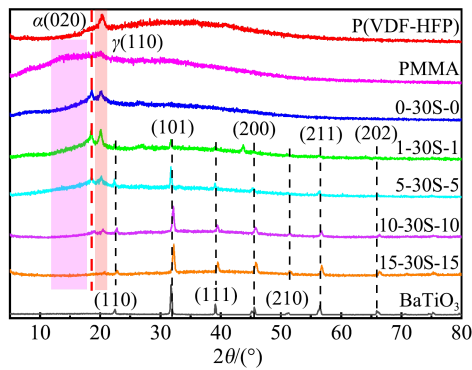


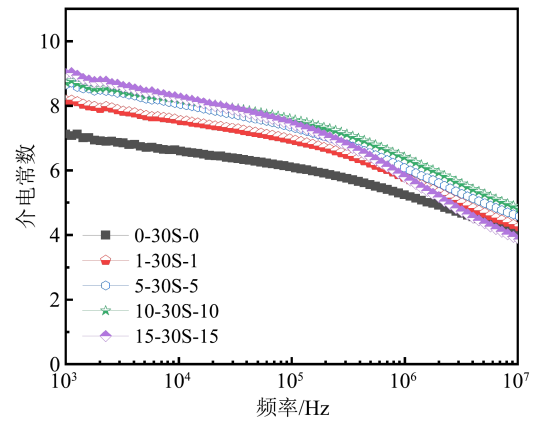
图4 试样的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of samples

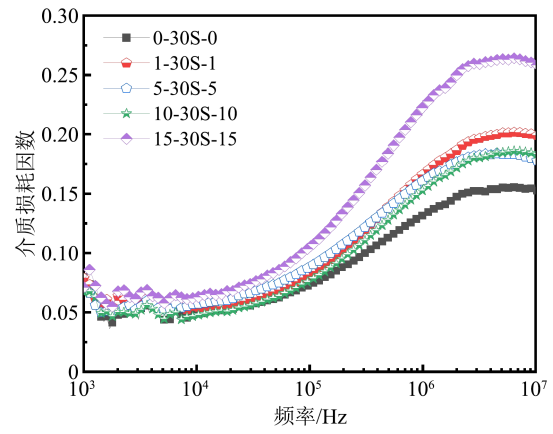
的 E_b ^[36],并且PMMA的加入可以有效降低复合材料的介质损耗^[37],有利于改善层状聚合物共混基复合材料的电气和储能性能。同时,在构建的复合膜中还可以看到BT颗粒的衍射峰(110)、(101)、(111)、(200)、(210)、(211)、(202)和(301),且引入填料后复合材料的晶体结构不受影响。

2.2 层状结构聚合物纳米复合材料的介电特性

由于偶极子的极化和弛豫依赖于时间,介电常数和介质损耗因数通常随电场频率而变化^[38]。图5为样品的介电图谱,从图5(a)可以看到介电常数随频率的增加呈下降趋势。这是因为在低频时所有极化机制都可以跟随外加电场的变化而变化,随着频率的升高各种极化机制逐渐跟不上电场的变化速度。例如,在低频下空间电荷极化最先失效,频率继续增加后偶极子取向极化也无法跟上电场的变化,表现为滞后于电场变化。频率的增加伴随着极化机制的失效,使介电常数下降。在 10^3 Hz频率下未添加填料的试样0-30S-0具有较低的 ϵ_r ,约为7.1。相比之下,层状结构聚合物纳米复合材料的 ϵ_r



(a) 介电常数



(b) 介质损耗因数

图5 试样的介电频谱

Fig.5 The dielectric spectra of samples

值随着BT纳米填料含量的增加而增加,试样1-30S-1的 ϵ_r 为8.1,试样15-30S-15的 ϵ_r 为8.9,这主要源于BT超高的 ϵ_r (1 kHz时为2000),以及填料与铁电聚合物基体之间的界面极化效应。

图5(b)为样品的介质损耗因数,从图中可以看出层状结构聚合物纳米复合材料的 $\tan\delta$ 值处于较低水平。这是因为中间层聚合物PMMA和层间界面共同抑制偶极子取向极化,从而降低取向极化损耗,使 $\tan\delta$ 值处于较低水平^[37]。例如,在 10^7 Hz频率下,试样0-30S-0、1-30S-1、5-30S-5、10-30S-10、15-30S-15的 $\tan\delta$ 分别为0.15、0.19、0.17、0.18、0.25。与试样0-30S-0相比,当BT质量分数不超过10%时,复合材料的 $\tan\delta$ 增幅受到抑制,当BT质量分数达到15%时,由于畴壁的移动消耗能量和局部电场集中,复合材料的 $\tan\delta$ 快速增加。

2.3 层状结构聚合物纳米复合材料的击穿特性

图6为P(VDF-HFP)和不同复合膜的电气强度Weibull分布及形状参数。通过比较P(VDF-HFP)和

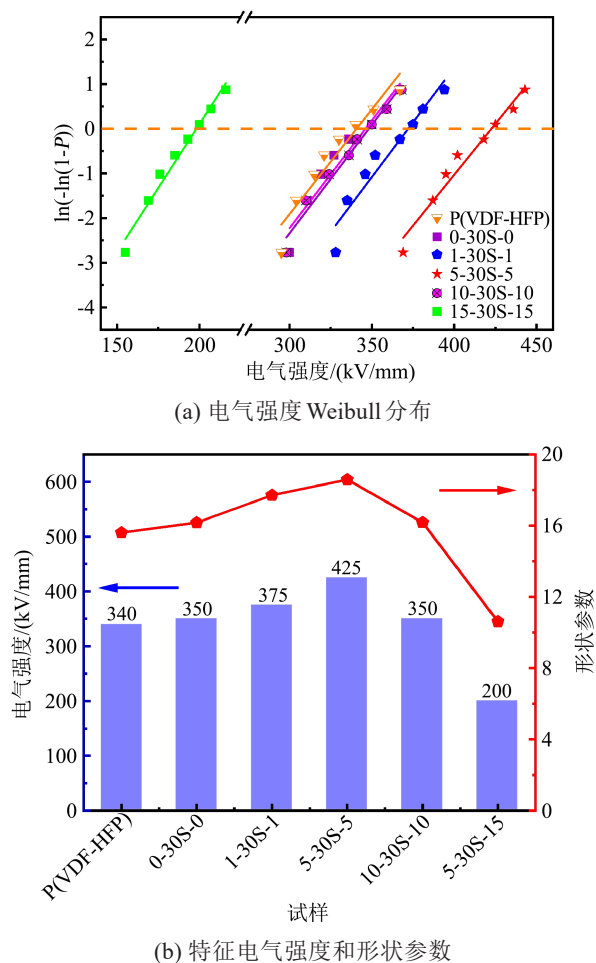


图 6 试样的电气性能

Fig.6 The electrical properties of samples

试样 0-30S-0 的电气强度 (340 kV/mm 和 350 kV/mm)，发现加入 PMMA 层构建了强阻挡界面，有效抑制了击穿过程中电树枝的生长，从而避免了层状结构聚合物纳米复合材料的完全击穿，使其具有更高的电气强度。随着填料质量分数增加到 5%，复合膜的电气强度达到最大值 425 kV/mm。当填料质量分数为 15% 时，复合膜电气强度降低至 200 kV/mm。这是因为随着填料含量的增加，填料易发生团聚，导致填料和基体之间的界面处形成微孔、裂纹或弱结合区。这些缺陷成为电场的局部集中点，对应于在高填充物含量下的低击穿场强。从图 6(b) 可以看出，不同复合膜的形状参数 (β 值) 相对较大，表明电介质的可靠性有所提高，其中试样 5-30S-5 的 β 值为 18.5，高于 P(VDF-HFP) 的 15.6、试样 0-30S-0 的 16.1、试样 1-30S-1 的 17.7、试样 10-30S-10 的 16.1、试样 15-30S-15 的 10.6。以上结果表明，层状结构聚合物纳米复合材料具有较高的介电可靠性。

泄漏电流密度指单位有效面积上流过的泄漏电流，可以反映材料的绝缘性能。在低频段时 ($\leq 10^3$ Hz)，泄漏电流密度与 $\tan\delta$ 呈正比关系，泄漏损耗主导材料的 $\tan\delta$ 大小。在高频段时 ($\geq 10^5$ Hz)，极化滞后是损耗的主要来源，泄漏电流密度对 $\tan\delta$ 的影响变得不明显^[39]。对层状结构聚合物纳米复合材料在低电场强度下 (0~100 kV/mm) 的泄漏电流密度进行测试，结果如图 7 所示。从图 7 可以看出，随着电场强度逐渐增加，泄漏电流密度增大。在 100 kV/mm 场强下，不同填料含量的纳米复合材料的泄漏电流密度为 10^{-8} ~ 10^{-6} A/cm²。与试样 0-30S-0 相比，纳米复合材料的泄漏电流密度随填料含量增加先减小后增大，对应材料的电气强度先增大后减小。这是因为加入少量 BT 后，增多的晶界使得陷阱密度增大，进而阻碍载流子传输，泄漏电流密度减小；继续增加填料含量后，填料团聚等原因导致材料的表面缺陷增多，泄漏电流密度增大，同时材料的耐击穿性能也受影响而降低。

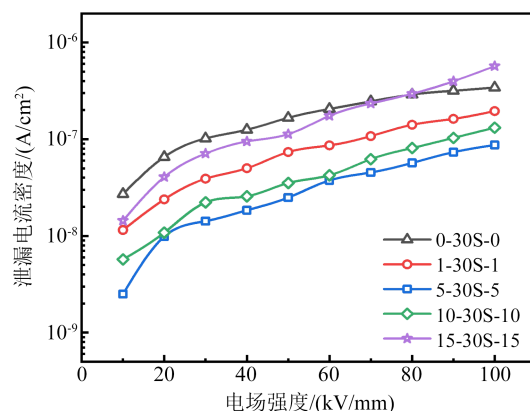


Fig.7 The leakage current density of samples

2.4 层状结构聚合物纳米复合材料的储能特性

通过计算 P(VDF-HFP) 和层状结构聚合物纳米复合材料的 D-E 环，得到其充放电能量密度和充放电效率，如图 8 所示。

从图 8(a) 和 (b) 可以看出，当填料质量分数为 5% 时，复合膜的充放电能量密度达到最大值，最大充电和放电能量密度在 425 kV/mm 场强下分别达到 30.5 J/cm³ 和 15.5 J/cm³，与 P(VDF-HFP) 在 340 kV/mm 场强下的 15.7 J/cm³ 和 9.3 J/cm³ 相比分别高出 94.3% 和 66.7%。继续增加填料含量，试样 15-30S-15 的放电能量密度降低到 3.4 J/cm³。从图 8(c) 可以看出，在相同的电场强度下 (≤ 300 kV/mm)，层状结构聚合

物纳米复合材料的充放电效率均高于P(VDF-HFP)。在高电场作用下,层状结构聚合物纳米复合材料的充放电效率可保持在50%以上。进一步表明,试样5-30S-5具有优异的综合储能能力。

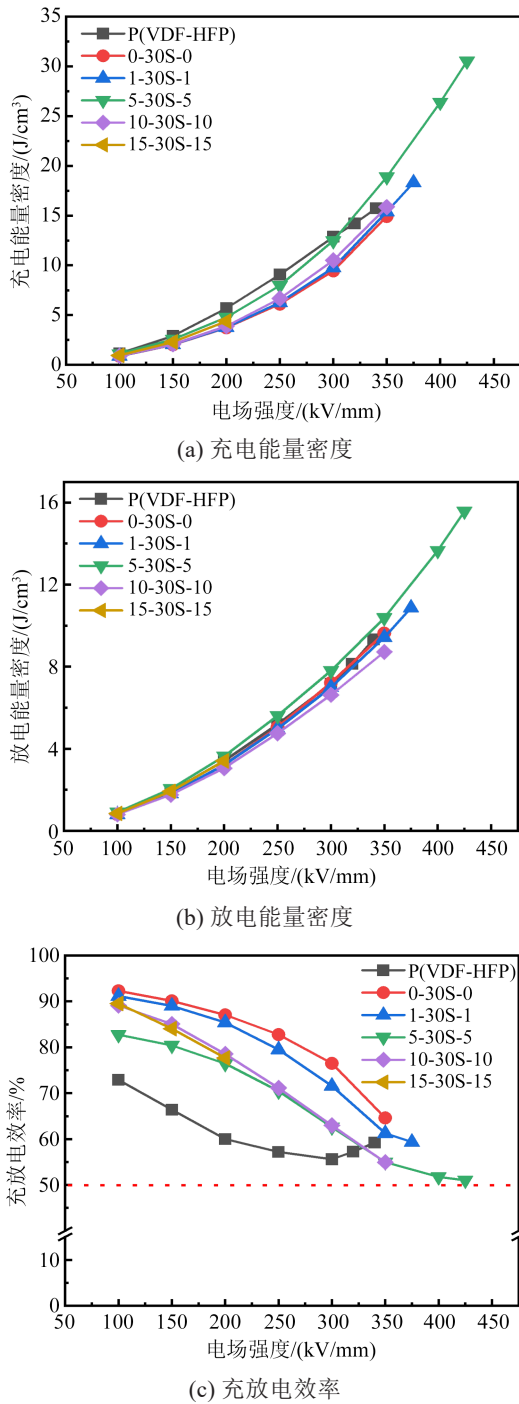


图8 试样的储能性能

Fig.8 The energy storage performance of samples

介电复合薄膜不仅需要具有较高的放电能量密度和充放电效率,在实际应用中还应同时具有一定可靠性和稳定性。将试样5-30S-5分为8个不同

的区域,探究复合膜的性能稳定性,如图9所示。从图9可以看出,在400 kV/mm场强下,试样5-30S-5不同区域的放电能量密度和充放电效率变化具有高度的一致性,放电能量密度变化小于7%,体现了优异的稳定性和可靠性。

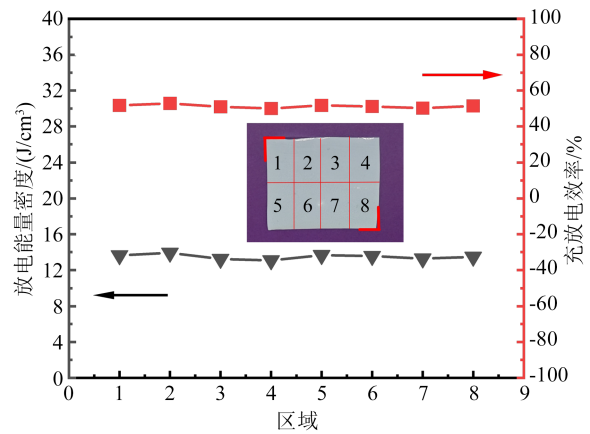


图9 试样5-30S-5不同区域在400 kV/mm下的放电能量密度和充放电效率

Fig.9 The discharge energy density and charge-discharge efficiency of sample 5-30S-5 in different regions at 400 kV/mm

为了验证试样5-30S-5的循环稳定性,在300 kV/mm场强下对试样5-30S-5进行了10 000次充放电循环测试,其放电能量密度和充放电效率的衰减情况如图10所示。

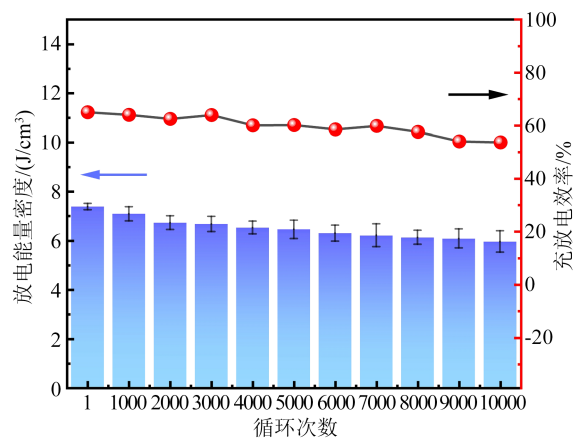


图10 试样5-30S-5在300 kV/mm下经10 000次循环后的放电能量密度和充放电效率

Fig.10 The discharge energy density and charge-discharge efficiency of sample 5-30S-5 after 10 000 cycles at 300 kV/mm

从图10可以看出,试样5-30S-5经过10 000次充放电循环后,储能性能衰减率低于19%,处于合理范围,最终放电能量密度约为5.9 J/cm³,充放电效

率保持 53% 以上,进一步证明试样 5-30S-5 具有良好的稳定性和可靠性。

将试样 5-30S-5 与其他论文的 PVDF 及其共聚物基复合材料和 PMMA 进行了比较^[29,31,40-44],如表 1 所示。从表 1 可以看出,本文的层状结构聚合物纳米复合材料性能优异,具有最高的电气强度(425 kV/mm)和最高的放电能量密度(15.5 J/cm³),高于大部分文献报道 PVDF 及其共聚物基复合材料的储能性能和电气性能数值。

表 1 储能与电气性能比较

Table 1 Comparison of energy storage and electrical performance

样品	电气强度 /(kV/mm)	放电能量密度 /(J/cm ³)
试样 5-30S-5	425	15.5
P(VDF-HFP)	340	9.3
N-h-BST NF ^[29]	380	6.95
PMMA ^[31]	320	4.2
P(VDF-HFP)-BNNS ^[40]	325	5.6
P(VDF-TrFE-CTFE)/BNNS ^[41]	380	12.9
PVDF/BT@HPC ^[42]	360	10.2
P(VDF-HFP)/BST ^[43]	295	9.6
BT@SO/PVDF ^[44]	420	11.5

3 结论

本文采用溶液浇铸法制备了由提供高介电常数的 BT/P(VDF-HFP)外层和抑制损耗的 PMMA 中间层组成的聚合物纳米复合材料。探究了 BT 含量对复合材料介电、电气及储能性能的影响,主要得到以下结论:

(1)与纯 P(VDF-HFP)和不含 BT 纳米填料的复合膜相比,掺杂 BT 质量分数为 5% 的 5-30S-5 复合膜具有更高的电气强度,达到 425 kV/mm。5-30S-5 复合膜在 425 kV/mm 场强下的最高放电能量密度为 15.5 J/cm³,超过了大部分文献中报道的 PVDF 及其共聚物基复合材料的放电能量密度。

(2)5-30S-5 复合膜不同区域的放电能量密度测量结果具有高度一致性,放电能量密度变化率小于 7%,并且经过 10 000 次充放电循环后,放电能量密度约为 5.9 J/cm³,充放电效率保持 53% 以上,放电能量密度衰减率小于 19%,具有优秀的循环稳定性和可靠性。

参考文献 References

- [1] PEI J Y, YIN L J, ZHONG S L, et al. Suppressing the loss of polymer-based dielectrics for high power energy storage[J]. *Advanced Materials*,2023,35(3):2203623.
- [2] DONG J F, LI L, QIU P Q, et al. Scalable polyimide-organosilicate hybrid films for high-temperature capacitive energy storage[J]. *Advanced Materials*,2023,35(20):2211487.
- [3] 宋文兰,宋文行,李冰,等. 电容器用 BOPP 薄膜在介电和储能性能提高中的研究进展[J]. *中国塑料*,2024,38(7):138-142.
SONG W L, SONG W X, LI B, et al. Research progress of BOPP films for capacitors in improving dielectric and energy storage performance[J]. *Chinese plastics*,2024,38(7):138-142.
- [4] LI H, ZHOU Y, LIU Y, et al. Dielectric polymers for high-temperature capacitive energy storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021,50(11):6369-6400.
- [5] ZHANG M, LI B, WANG J J, et al. Polymer dielectrics with simultaneous ultrahigh energy density and low loss[J]. *Advanced Materials*,2021,33(22):2008198.
- [6] WANG G, LU Z L, LI Y, et al. Electroceramics for high-energy density capacitors: current status and future perspectives[J]. *Chemical Reviews*,2021,121(10):6124-6172.
- [7] FAN B H, ZHOU M Y, ZHANG C, et al. Polymer-based materials for achieving high energy density film capacitors[J]. *Progress in Polymer Science*,2019,97:101143.
- [8] YUAN Q Y, LI G, YAO F Z, et al. Simultaneously achieved temperature-insensitive high energy density and efficiency in domain engineered BaTiO₃-Bi(Mg_{0.5}Zr_{0.5})O₃ lead-free relaxor ferroelectrics[J]. *Nano Energy*,2018,52:203-210.
- [9] GUO M F, JIANG J Y, SHEN Z H, et al. High-energy-density ferroelectric polymer nanocomposites for capacitive energy storage: enhanced breakdown strength and improved discharge efficiency[J]. *Materials Today*,2019,29:49-67.
- [10] WEI J J, ZHU L. Intrinsic polymer dielectrics for high energy density and low loss electric energy storage[J]. *Progress in Polymer Science*,2020,106:101254.
- [11] 钟少龙,党智敏. 高储能密度低损耗介电高分子功能复合材料的研究进展[J]. *绝缘材料*,2016,49(12):13-18.
ZHONG S L, DANG Z M. Research progress of high energy storage density and low loss dielectric polymer functional composites[J]. *Insulating Materials*,2016,49(12):13-18.
- [12] WANG Y F, CHEN J, LI Y, et al. Multilayered hierarchical polymer composites for high energy density capacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2019,7(7):2965-2980.
- [13] CHENG R, WANG Y F, MEN R J, et al. High-energy-density polymer dielectrics via compositional and structural tailoring for electrical energy storage[J]. *Iscience*,2022,25(8):104837.
- [14] FENG M J, FENG Y, ZHANG T D, et al. Recent advances in multilayer-structure dielectrics for energy storage application[J]. *Advanced Science*,2021,8(23):2102221.
- [15] MAO P, SUN Q Z, ZHANG L X, et al. Multilayer-structured nanocomposite films with enhanced energy storage performance

- under intermediate electric fields via incorporation of BaTiO₃/CaCu₃Ti₄O₁₂@SiO₂ nanofillers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134320.
- [16] JING L, LI W L, GAO C, et al. Excellent energy storage properties achieved in PVDF-based composites by designing the lamellar-structured fillers[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 227: 109568.
- [17] 李君洛, 孟礼, 刘雨杭, 等. 熔融接枝聚丙烯薄膜的接枝工艺与高温储能特性[J]. *绝缘材料*, 2025, 58(4): 1-8.
- LI J L, MENG L, LIU Y H, et al. The grafting process and high-temperature energy storage characteristics of fused grafted polypropylene film[J]. *Insulating Materials*, 2025, 58(4): 1-8.
- [18] ZHANG Y L, LI W L, WANG Z Y, et al. Ultrahigh energy storage and electrocaloric performance achieved in SrTiO₃ amorphous thin films via polar cluster engineering[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(30): 17797-17805.
- [19] 李琳, 郑楷川, 马海鑫, 等. 掺杂电压稳定剂改性聚偏氟乙烯基介电薄膜的储能性能研究[J]. *绝缘材料*, 2025, 58(4): 16-23.
- LI L, ZHENG K C, MA H X, et al. Research on the energy storage performance of polyvinylidene fluoride dielectric films modified with doped voltage stabilizers[J]. *Insulating Materials*, 2025, 58(4): 16-23.
- [20] ZHANG Y L, LI W L, WANG Z Y, et al. Perovskite Sr_{1-x}(Na_{0.5}Bi_{0.5})_xTi_{0.99}Mn_{0.01}O₃ thin films with defect dipoles for high energy-storage and electrocaloric performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(41): 37947-37954.
- [21] MARTINS P, LOPES A C, LANCEROS-MENDEZ S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): determination, processing and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(4): 683-706.
- [22] LI H, LIU F H, FAN B Y, et al. Nanostructured ferroelectric-polymer composites for capacitive energy storage[J]. *Small Methods*, 2018, 2(6): 1700399.
- [23] 刘喆. 高储能PVDF基介电复合薄膜材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- LIU Z. Research on high energy storage PVDF-based dielectric composite film materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [24] CHI Q G, MA T, ZHANG Y, et al. Significantly enhanced energy storage density for poly(vinylidene fluoride) composites by induced PDA-coated 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ nanofibers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(32): 16757-16766.
- [25] PAN Z B, YAO L M, ZHAI J W, et al. Ultrafast discharge and enhanced energy density of polymer nanocomposites loaded with 0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃-0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ one-dimensional nanofibers[J]. *ACS applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(16): 14337-14346.
- [26] YAO L M, PAN Z B, ZHAI J W, et al. High-energy-density with polymer nanocomposites containing of SrTiO₃ nanofibers for capacitor application[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 109: 48-54.
- [27] CHI Q G, MA T, ZHANG Y, et al. Excellent energy storage of sandwich-structured PVDF-based composite at low electric field by introduction of the hybrid CoFe₂O₄@BZT-BCT nanofibers[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 403-412.
- [28] HU P H, GAO S M, ZHANG Y Y, et al. Surface modified BaTiO₃ nanoparticles by titanate coupling agent induce significantly enhanced breakdown strength and larger energy density in PVDF nanocomposite[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 156: 109-116.
- [29] PAN Z B, YAO L M, ZHAI J W, et al. Fast discharge and high energy density of nanocomposite capacitors using Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ nanofibers[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(13): 14667-14674.
- [30] CHEN J, ZHANG X Y, YANG X, et al. High breakdown strength and energy storage density in aligned SrTiO₃@SiO₂ core-shell platelets incorporated polymer composites[J]. *Membranes*, 2021, 11(10): 756.
- [31] CHI Q G, ZHOU Y H, YIN C, et al. A blended binary composite of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate) exhibiting excellent energy storage performances[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(45): 14148-14158.
- [32] CHEN J, WANG Y F, YUAN Q B, et al. Multilayered ferroelectric polymer films incorporating low-dielectric-constant components for concurrent enhancement of energy density and charge-discharge efficiency[J]. *Nano Energy*, 2018, 54: 288-296.
- [33] SHIN E Y, CHO H J, JUNG S, et al. A high-*k* fluorinated P(VDF-TrFE)-*g*-PMMA gate dielectric for high-performance flexible field-effect transistors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(4): 1704780.
- [34] 沈忠慧, 江彦达, 李宝文, 等. 高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展[J]. *物理学报*, 2020, 69(21): 105-117.
- SHEN Z H, JIANG Y D, LI B W, et al. Research progress on high energy storage density ferroelectric polymer nanocomposites[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(21): 105-117.
- [35] CHEN J, WANG Z, ZHANG X Y, et al. Enhanced energy density at low operating field strength of laminated multicomponent polymer-based composites via regulation of electrical displacement[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2023, 56(13): 134003.
- [36] LI W J, MENG Q J, ZHENG Y S, et al. Electric energy storage properties of poly(vinylidene fluoride)[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96: 19.
- [37] CHEN J, WANG Z, WANG P S, et al. Superior electric displacement and energy storage density in dielectric polymer via inserting thermoplastic polyurethane[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024(86): 111365.
- [38] LI Q, YAO F Z, LIU Y, et al. High-temperature dielectric materials for electrical energy storage[J]. *Annual Review of Materials*

- Research,2018,48(1):219-243.
- [39] 杨如霞,卢玉明,曾丽竹,等. 钆掺杂对 $0.7\text{BiFe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ - 0.3BaTiO_3 陶瓷的结构、介电性能和多铁性能的影响[J]. 物理学报,2020,69(10):234-243.
- YANG R X, LU Y M, ZENG L Z, et al. The influence of gadolinium doping on the structure, dielectric properties and multiferroic properties of $0.7\text{BiFe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ - 0.3BaTiO_3 ceramics[J]. Acta Physica Sinica,2020,69(10):234-243.
- [40] YE H J, LU T M, XU C F, et al. Enhanced energy density and thermal conductivity in poly(fluorvinylidene-co-hexafluoropropylene) nanocomposites incorporated with boron nitride nanosheets exfoliated under assistance of hyperbranched polyethylene[J]. Nanotechnology,2018,29(9):095702.
- [41] SHANG Y N, FENG Y, LI C M, et al. Energy storage properties of P(VDF-TrFE-CTFE)-based composite dielectrics with uniform and gradient-doped boron nitride nanosheets[J]. IET Nanodielectrics,2022,5(1):50-61.
- [42] LIANG X W, YU X C, LU L L, et al. BaTiO_3 internally decorated hollow porous carbon hybrids as fillers enhancing dielectric and energy storage performance of sandwich-structured polymer composite[J]. Nano Energy,2020,68:104351.
- [43] LUO W, XU L, ZHANG G Z, et al. Sandwich-structured polymer nanocomposites with $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ nanofibers networks as mediate layer inducing enhanced energy storage density[J]. Composites Science and Technology,2021,204:108628.
- [44] BI K, BI M H, HAO Y A, et al. Ultrafine core-shell $\text{BaTiO}_3@\text{SiO}_2$ structures for nanocomposite capacitors with high energy density[J]. Nano Energy,2018,51:513-523.

收稿日期:2025-06-06;修回日期:2025-10-14。

作者简介:

张涛(1979-),男(满族),吉林辽源人,高级工程师,主要从事电工材料的研究;

通信作者:缪金(1988-),男(汉族),江苏无锡人,高级工程师,主要从事电力设备的研究。