

# 高储能PVDF基纳米复合材料研究进展

谢蕊颖, 刘雷鹏, 吕生华, 刘锦茹, 张康宁

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**随着电子技术的不断进步,目前商业化应用最为广泛的双向拉伸聚丙烯(BOPP)因其较小的储能密度已不能满足电子产品的要求。在众多可作为电介质薄膜的材料中,聚偏氟乙烯(PVDF)基纳米复合材料因其介电常数高、加工性能好等优点受到广泛关注。本文在介绍电介质复合材料理论模型的基础上系统综述了目前PVDF基纳米复合材料的主要制备策略:填料改性、多相共混及构建新颖结构,并对PVDF基复合储能材料的发展前景进行了展望。

**关键词:**PVDF基聚合物;纳米复合材料;储能密度;介电常数

中图分类号:TM215 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2022)03-0001-09

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2022.03.001

## Research Progress of PVDF-based Nanocomposites for High Energy Storage

XIE Ruiying, LIU Leipeng, LÜ Shenghua, LIU Jinru, ZHANG Kangning

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering,

Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** With the continuous advancement of electronic technology, the oriented polypropylene (BOPP), which is currently the most widely used in commercial applications, cannot meet the requirements of electronic products due to its small energy storage density. Among many dielectric film materials, polyvinylidene fluoride (PVDF)-based nanocomposites have received widespread attention due to their high dielectric constant and good processing properties. In this paper, the theoretical model of dielectric composites was introduced, the main preparation strategies of PVDF-based nanocomposites: filler modification, multi-phase blending, and construction of novel structures, were reviewed systematically, and the development of PVDF-based composite energy storage materials was prospected.

**Key words:** PVDF-based polymer; nanocomposite; energy storage density; dielectric constant

## 0 引言

随着科学技术的不断更新换代,人类社会正面临巨大的能源挑战。解决能源问题的关键在于能量储存与管理。电容器由于能够极快地进行能量储存和释放、具有极高的充放电效率而成为研究热点,在混合电力汽车、医药仪器和电力武器系统等

电子行业有着广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。而电容器存在的普遍问题是储能密度偏低,这严重阻碍了其在储能方面的应用,因此亟需开发储能性能优异的新型电容器<sup>[3]</sup>。介电材料是电容器中的核心组成部分,对制备高储能电容器有决定性影响。传统的介电材料有无机陶瓷介电材料和聚合物介电材料两种,其中无机陶瓷介电材料具有很高的介电常数,但成型温度高、加工难度大且抗冲击性能低;而聚合物介电材料具有加工性能好、电气强度高、介电损耗低等特点,但其介电常数小,导致储能密度低。将纳米粒子加入到聚合物基体中制备复合材料可有效提高其介电常数进而改善储能性质,这在高储能电介

收稿日期:2021-08-22 修回日期:2021-10-11

基金项目:中国博士后科学基金特别资助(站前)(2019TQ0257);陕煤联合基金(2019JLM-33)

作者简介:谢蕊颖(1996-),女(汉族),陕西西安人,硕士生,研究方向为电介质功能材料;通信作者:刘雷鹏(1990-),男(汉族),陕西榆林人,副教授,研究方向为电介质功能材料。

质材料领域备受关注。常见的聚合物基体主要有聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯、聚乙烯和环氧树脂等<sup>[4]</sup>,其中PVDF基聚合物相比其他材料具有更高的介电常数<sup>[5-8]</sup>,且电气强度较高,因此受到了广泛关注。本文主要综述PVDF基纳米复合材料在储能领域的研究进展,并对其发展前景进行展望。

## 1 电介质复合材料的理论模型

### 1.1 Lewis模型

Lewis模型认为纳米颗粒和聚合物基体之间通过物理或化学作用彼此连接并形成无机-有机相界面<sup>[9]</sup>。当施加外加电场时,纳米粒子的表面由于与聚合物基体之间费米能级的不同而聚集电荷,并且基体在靠近纳米粒子附近的区域会感应出相反电荷<sup>[9]</sup>。纳米颗粒表面聚集的电荷会使聚合物基体内的离子进行迁移进而形成介电双层结构——紧密层和松散层,如图1所示。当填料含量接近渗流阈值时,这种双电层结构会对复合材料的介电性能产生很大影响。

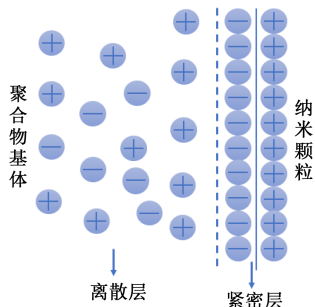


图1 Lewis模型图

Fig.1 Lewis model diagram

### 1.2 渗流理论

渗流理论认为将导体填料添加进聚合物基体中,会在其内部形成微电容。刚开始加入导体填料时,由于填料含量少,聚合物基体占主导;随着填料含量增加,聚合物基体逐渐被填料占据;当填料含量增加到渗流阈值时,颗粒间无限接近,形成了微电容<sup>[10]</sup>。微电容共同作用,造成介电常数的显著增加;当填料含量继续增加,由于导电网络的形成,复合材料由绝缘体变为导体,渗流网络的形成如图2所示<sup>[10]</sup>。

### 1.3 Tanaka模型

Tanaka模型认为纳米颗粒和聚合物基体之间的界面区域由内向外可以分为键合层、边界层和松散层三层结构<sup>[11]</sup>,如图3所示。键合层厚度约为

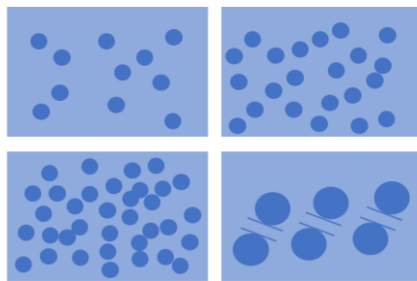


图2 渗流网络形成图

Fig.2 Percolation network formation diagram

1 nm,通过范德华力将纳米颗粒的无机层紧紧连接在有机层;边界层厚度为2~9 nm,其受到键合层和纳米颗粒表面的强烈相互作用;松散层厚度为几十纳米,它与边界层松散地结合到一起<sup>[9]</sup>。在复合材料中,作用强度不同、界面层厚度不同,会使得界面区域的电性能发生改变,进而影响复合材料的介电性能。

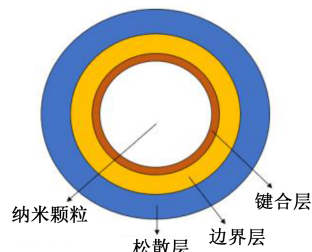


图3 多核模型结构示意图

Fig.3 Schematic diagram of multi-core model structure

## 2 PVDF基电介质复合材料的最新研究进展

PVDF是一种线型半结晶极性聚合物,结构式为 $-(CH_2-CF_2)_n-$ ,含氟量为59%,结晶度为50%~80%<sup>[12-13]</sup>。由于PVDF分子链的结构规整度高、氟原子半径比较小,碳碳单键可以通过内旋转使得氟原子和氢原子在空间上的几何排布呈现多样化即分子链段表现出不同的构象<sup>[14]</sup>,造成PVDF具有较多的晶相,即 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 和 $\epsilon$ 相。独特的分子和晶体结构使PVDF具有相对较高的介电常数(10~12)、较低的介电损耗和优异的耐压能力,因此成为近年来高储能密度、低损耗介电材料的研究热点。

随着纳米技术的发展,通过添加性能优异的纳米填料到PVDF基体中可进一步提高储能密度和降低损耗,近年来制备PVDF基复合材料的主要策略有填料改性、多相共混和构建新颖结构等。

### 2.1 填料改性

界面对复合材料的性能有着重要影响。在

PVDF 基纳米储能复合材料中,通过对填料的改性可以有效提高其分散性,减小介电损耗,进而提高储能密度与储能效率。对于填料的改性主要分为有机改性与无机改性两种方法,有机改性的主要目的在于改善填料的分散性进而降低介电损耗;而无机改性的主要目的则在于降低电场畸变提高电气强度。

### 2.1.1 有机改性

硅烷偶联剂被广泛应用于纳米颗粒的表面修饰,它与填料紧密连接的过渡层对应 Tanaka 模型的键合层。

LUO H 等<sup>[15]</sup>利用水溶性的乙内酰胺环氧树脂对钛酸钡(BT)表面进行改性,然后分散在聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)(P(VDF-HFP))中,形成了很强的界面结合力。结果表明,复合材料的介电常数随 BT 含量的增加而增加,但介电损耗变化不大,储能密度也在相同电场下得到提高。当 BT 体积分数为 20% 时,储能密度为  $8.13 \text{ J/cm}^3$ ,较纯 P(VDF-HFP) 有很大提高。

ZHANG X H 等<sup>[16]</sup>通过静电纺丝工艺制备 BT 纳米纤维,然后利用 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三甲氧基硅烷对其进行改性,再将 PVDF 和改性 BT 纳米纤维混合制备成 BT/PVDF 复合材料,制备过程如图 4 所示。结果表明,利用含氟硅烷偶联剂改性后的 BT 纳米纤维与 PVDF 基体之间具有强大的界面相互作用,可有效改善 BT 纤维在 PVDF 基体中的分散性,随着改性 BT 纳米纤维体积分数的增加,复合材料的介电常数显著增加,介电损耗减小。当改性 BT 的体积分数为 20% 时,复合材料在 100 kHz 频率下的介电常数为 22,介电损耗为 0.06。

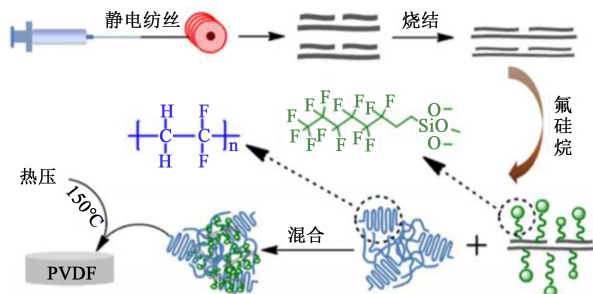


图 4 BT/PVDF 复合材料的制备

Fig.4 Preparation of BT/PVDF composite materials

ZHANG Y 等<sup>[17]</sup>以 PVDF 为基体, $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷(KH-550)为改性剂来改性 BT 填料。由于 KH-550 特殊的结构,可以有效改善填料在基体中的

分散性和相容性。当 KH-550 的质量分数为 1.0% 时,纳米复合材料在 1 kHz 的介电常数为 27.74,而介电损耗仅为 0.039,电气强度为 245 MV/m,相应的储能密度高达  $7.4 \text{ J/cm}^3$ 。

V TOMER 等<sup>[18]</sup>用(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷对高岭土进行表面修饰,然后与 P(VDF-HFP)复合制备了复合薄膜。结果表明,HFP 共聚单体和高岭土纳米填料的加入有效减小了复合材料的介电损耗,电气强度也大幅提高,当高岭土质量分数为 5% 时,复合材料的电气强度为 780 MV/m,储能密度达到  $19 \text{ J/cm}^3$ 。

YANG C 等<sup>[19]</sup>通过双[3-(三乙氧基硅)丙基]四硫化物硅烷偶联剂(Si69)对钛酸铜钙(CCTO)进行改性(图 5),进而制备 CCTO@Si69/PVDF 复合材料。当 Si69 的添加量为 0.1 mL 时(相对于 1 g CCTO),复合材料的介电常数达到 84,是 CCTO/PVDF 复合材料的 5.25 倍,且复合材料在很宽的温度范围( $20 \sim 160^\circ\text{C}$ )下具有非常稳定的介电性能。

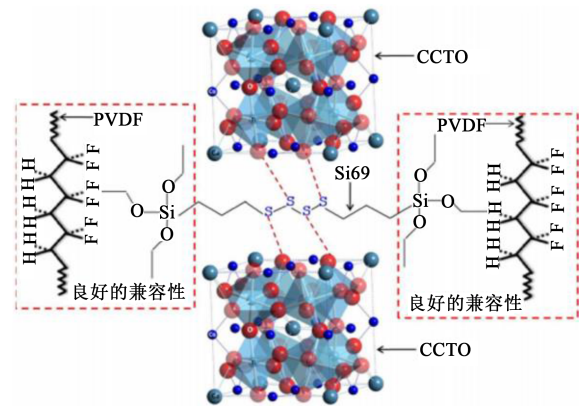


图 5 Si69 桥联作用示意图

Fig.5 Schematic diagram of Si69 bridging

### 2.1.2 无机改性

将核壳结构的纳米颗粒用于电介质复合材料中,不仅可以有效改善填料与基体之间的相容性,还可有效提高纳米复合材料的电气强度,介电损耗也会被有效抑制,同时实现高介电常数<sup>[20]</sup>。

ZHA J W 等<sup>[21]</sup>将  $\text{SnO}_2$  纳米粒子包覆在 BT 表面,随着  $\text{BT}@\text{SnO}_2$  的引入, $\text{BT}@\text{SnO}_2/\text{PVDF}$  复合材料的介电常数在  $10^3 \text{ Hz}$  时提高到 90,比  $\text{BT}/\text{PVDF}$  复合材料高约 40%。这是由于添加了  $\text{SnO}_2$  纳米点,增强了 BT 和 PVDF 之间的界面极化。

ZHANG Y 等<sup>[22]</sup>选择具有优异绝缘性能的  $\text{SiO}_2$  来改性高介电常数  $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})$

TiO<sub>3</sub>(BZCT NFs),以静电纺丝技术和改进的溶胶-凝胶法制备得到 BZCT@SiO<sub>2</sub>/PVDF 纳米复合材料(图6),通过控制 BZCT NFs 一维纳米结构的取向,调节 BZCT NFs 与 PVDF 基体的相互作用,发现 3% 体积分数填充下 BZCT@SiO<sub>2</sub>/PVDF 复合材料的介电常数为 15.8,在 10 Hz 时介电损耗仅为 0.03,电气强度可达 576 kV/mm。同时,放电能量密度增加至 18.9 J/cm<sup>3</sup>,储能效率提高至 53.3%。

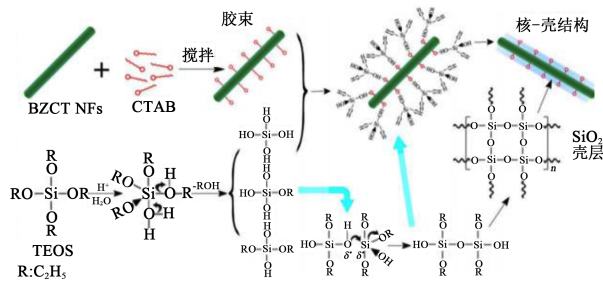


图6 静电纺丝技术和改进的

溶胶-凝胶法制备 BZCT@SiO<sub>2</sub>/PVDF 纳米复合材料

Fig.6 Electrospinning technology and improved sol-gel method to prepare BZCT@SiO<sub>2</sub>/PVDF nanocomposites

YU K 等<sup>[23]</sup>介绍了一种核壳结构的纳米填料 SiO<sub>2</sub>@BT,并制备了 SiO<sub>2</sub>@BT/PVDF 纳米复合材料(图7)。结果表明,BT 纳米颗粒表面上的 SiO<sub>2</sub>层通过减少极化来降低纳米复合材料的能量损失,从而进一步增强了纳米复合材料的能量密度。当 SiO<sub>2</sub>@BT 的体积分数为 2% 时,复合材料的电气强度为 340 MV/m,储能密度为 6.28 J/cm<sup>3</sup>。

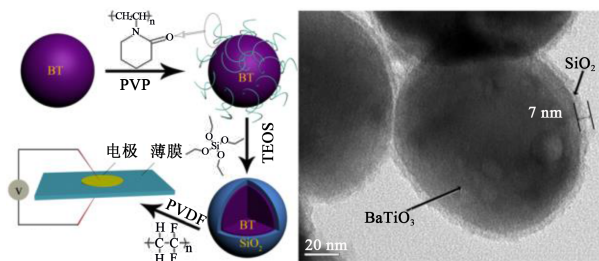


图7 核壳结构的 BT/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备以及核壳 BT/SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 TEM 形态

Fig.7 Preparation of core-shell structure BT/SiO<sub>2</sub> nanocomposite and TEM morphology of core-shell BT/SiO<sub>2</sub> nanoparticles

M RAHIMABADY 等<sup>[24]</sup>在 BT 表面包裹了一层 TiO<sub>2</sub>,并制备得到 TiO<sub>2</sub>@BT/P(VDF-HFP) 复合材料。结果表明,超薄层 TiO<sub>2</sub> 可有效促进纳米粒子分散,极化明显改善。填充 TiO<sub>2</sub>@BT 的纳米复合材料介电常数比没有 TiO<sub>2</sub> 壳层的纳米复合材料高出 3 倍

(介电常数>110),同时仍保持较高的电气强度。当 TiO<sub>2</sub>@BT 的体积分数为 30% 时,复合材料的电气强度可达 340 MV/m,储能密度为 12.2 J/cm<sup>3</sup>。

PAN Z 等<sup>[25]</sup>以 BT@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为填料,PVDF 为基体制备了 BT@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVDF 纳米复合材料。结果表明,绝缘 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 壳层有效改善了 BT 纳米纤维的界面性能,限制了电荷载流子的迁移,通过减少填料与聚合物基体之间的界面极化和电荷极化减少了能量损失,有效改善了复合材料的电气强度。当 BT@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数为 5% 时,复合材料的电气强度可达 400 MV/m,储能密度达 12.18 J/cm<sup>3</sup>。

张强等<sup>[26]</sup>采用水热法合成一维 CCTO,并在其表面包覆一层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜,制备得到 CCTO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P(VDF-HFP) 纳米复合材料。结果表明,表面包覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 CCTO 在 P(VDF-HFP) 基体中能较好地分散,可以有效提高复合材料的介电常数且保持较低的介电损耗,当 CCTO@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数为 5% 时,复合材料的最大储能密度达到 1.67 J/cm<sup>3</sup>。与颗粒状 CCTO 复合材料相比,一维 CCTO 复合材料在介电性能和储能性能方面更加优异。

FENG Y 等<sup>[27]</sup>制备了核壳结构的 BT@C 填料,并与 PVDF-HFP 复合成 BT@C/PVDF-HFP 复合材料。随着 BT@C 体积分数的增加,复合材料的介电常数显著提高。当 BT@C 体积分数为 30% 时,在 1 kHz 下介电常数为 1044,比 PVDF-HFP(8.8) 高 118 倍。介电性能的增加归因于碳壳中的界面极化。

YANG K 等<sup>[28]</sup>首先制备了具有核壳结构的聚多巴胺(PDA)包覆 BT 纳米粒子(PDA-BT),并使用纳米银对其修饰,然后加入到 P(VDF-HFP) 中制成复合材料(图8)。结果表明,表面改性的 BT 纳米颗粒与 P(VDF-HFP) 基体之间的相容性大幅提高,这归因于 PDA 壳层与基体之间形成氢键。同时所得 P(VDF-HFP) 基纳米复合材料在介电和储能应用中显示出许多优点,包括减少残余极化和显著提高电气强度,有助于提高纳米复合材料的能量密度和能量效率。

此外,也可通过接枝的方法在纳米粒子的表面构筑聚合物壳层来提高纳米电介质复合材料的分散性和界面相容性<sup>[29]</sup>。杨科<sup>[30]</sup>制备了不同接枝密度的 PS@BT 和 PMMA@BT 核壳结构纳米复合材料。测试结果表明,在较宽的频率范围内,与纯聚合物相比,所有的 PS@BT、PMMA@BT 纳米复合材料的介电常数都显著提高,而介电损耗仍保持在较低的

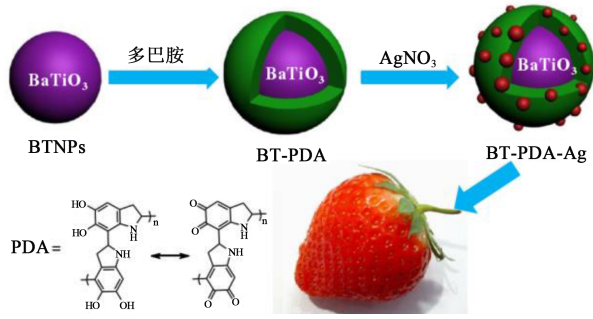


图8 BT-PDA-Ag草莓结构示意图  
Fig.8 Schematic diagram of BT-PDA-Ag strawberry structure

水平,并且都具备相对较高的储能效率(>80%)。更重要的是,这项工作提出核壳结构聚合物纳米复合材料的储能效率与接枝聚合物的分子量和纳米颗粒表面聚合物的接枝密度密切相关。GUO N等<sup>[31-32]</sup>将BT接枝到聚丙烯上,得到BT/聚丙烯复合材料,BT颗粒的接枝显著提高了材料无机-有机相界面相容性。当BT的体积分数为13.6%时,储能密度可达9.4 J/cm<sup>3</sup>,与纯聚丙烯相比提高了200%。

### 2.2 多相共混复合材料

多相共混复合是指将两种及以上的填料同时加入到某一聚合物基体中或将纳米粒子加入到多种聚合物共混物中,制备成多相复合材料。多相共混可以结合多种填料优势,有效改善复合材料的性能。此法在提高材料介电性能、电气强度方面具有很大潜力<sup>[33]</sup>。

S CHO等<sup>[34]</sup>通过过度氧化碳纳米管(CNT)并对其氨基化得到纳米填料NH<sub>2</sub>-GNDs,然后制备得到NH<sub>2</sub>-GNDs/RGO/PVDF复合材料(图9)。与原始的PVDF(介电常数约为11.6、储能密度约为1.8 J/cm<sup>3</sup>)相比,NH<sub>2</sub>-GNDs/RGO/PVDF纳米复合材料显示出更高的介电常数(约60.6)和更大的能量密度(约14.1 J/cm<sup>3</sup>)。

氮化硼纳米片(BNNS)是一种二维材料,禁带宽度达6 eV,电气强度高达800 kV/mm,可以有效抑制泄漏电流和空间电荷的传输,从而降低复合材料的介电损耗,是一种绝缘性能和耐电压性能优异的二维纳米材料<sup>[35-37]</sup>。在BNNS-高介电陶瓷/聚合物三元复合体系中,BNNS的作用在于提高电气强度,降低损耗,而高介电陶瓷颗粒的作用在于提高介电常数。

LUO S等<sup>[38]</sup>设计了一种杂化颗粒BT@BN(图10),并制备得到BT@BN/PVDF复合材料。结果表

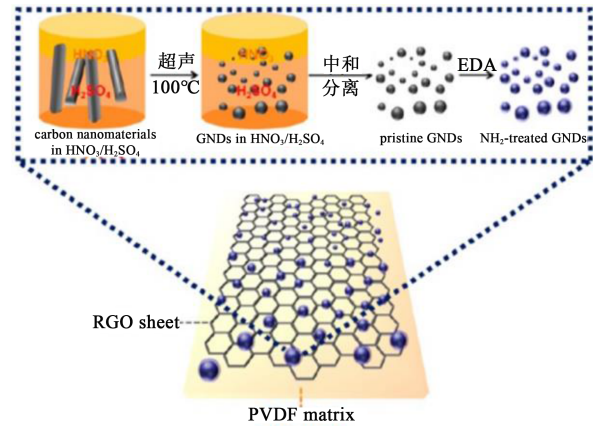


图9 NH<sub>2</sub>-GND/RGO/PVDF复合材料的制备  
Fig.9 Preparation of NH<sub>2</sub>-GND/RGO/PVDF composite materials

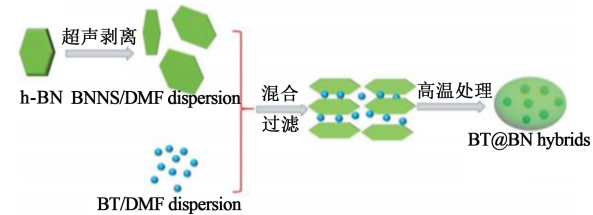


图10 BT@BN杂化颗粒的制备示意图  
Fig.10 Schematic diagram of the preparation of BT@BN hybrid particles

明,当填料质量分数为5%时,BT@BN/PVDF复合材料的电气强度约为580 kV/mm,放电能量密度为17.6 J/cm<sup>3</sup>,是PVDF膜的2.8倍。

LI Q等<sup>[39]</sup>通过溶液浇铸法制备得到BT/P(VDF-CTFE)/BNNS三元纳米复合材料,结果表明,BNNS的二维纳米结构可有效防止BT聚集,从而帮助BT分散。当BNNS的质量分数为12%,BT质量分数为15%时,三元纳米复合材料的电气强度为552 MV/m,介电常数为12,放电能量密度为21.2 J/cm<sup>3</sup>,远大于原始P(VDF-CTFE)的放电能量密度(7.1 J/cm<sup>3</sup>)。

ZHANG X等<sup>[40]</sup>通过改进的静电纺丝工艺制备了BT@TiO<sub>2</sub>纳米粒子并用多巴胺进行了改性,用于增强PVDF纳米复合材料的界面极化。由于BT和TiO<sub>2</sub>之间的界面渗透,导致界面极化大幅增强,聚合物复合材料获得高介电常数41时,填料的体积分数仅为10%。更重要的是,通过利用纳米纤维的大长径比,可以提高能量密度。填充3%体积分数BT@TiO<sub>2</sub>纳米纤维的纳米复合材料可达到超高的能量密度(约为21.2 J/cm<sup>3</sup>),如图11所示。继此工作之后,由于P(VDF-HFP)的介电常数和电气强度

比 PVDF 高,使用 P(VDF-HFP)作为聚合物基体制备了 P(VDF-HFP)/BT@TiO<sub>2</sub> 纳米纤维复合材料<sup>[41]</sup>。结果表明,填充 3% BT@TiO<sub>2</sub> 纳米纤维的纳米复合材料在 797.7 kV/mm 处的能量密度高达 31.2 J/cm<sup>3</sup>,比 BOPP (2 J/cm<sup>3</sup>) 提高了约 1 400%。另外,还实现了约 78% 的高放电效率。

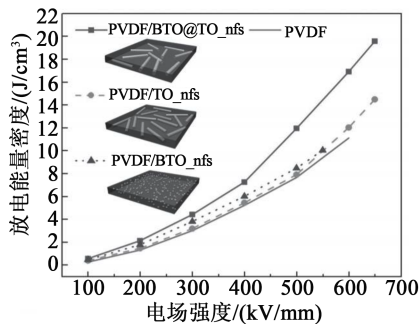


图 11 嵌入了 BT@TiO<sub>2</sub> 纳米纤维、TiO<sub>2</sub> 纳米纤维、BT 纳米颗粒和原始 PVDF 薄膜的 PVDF 纳米复合材料的能量密度与电场的关系(3 种纳米夹杂物的体积分数固定为 3%)

Fig.11 The relationship between electric field and energy density of PVDF nanocomposites embedded with BT@TiO<sub>2</sub> nanofibers, TiO<sub>2</sub> nanofibers, BT nanoparticles, and pristine PVDF films (The volume fraction of three nano-inclusions is fixed at 3%)

YANG D D 等<sup>[42]</sup>通过溶液共混和热压工艺制备得到 PVDF/PMMA/羟基化多壁碳纳米管(MWNT-OH)三相复合材料。结果表明,复合材料的渗流阈值为 2.79%,远低于常见的两相复合材料。当 MWNT-OH 填料的体积分数为 3.12% 时,复合材料的介电常数为 300,当 MWNT-OH 填料的体积分数为 4.24% 时,复合材料在 1 kHz 下的介电常数达到最大值 320。

YU K 等<sup>[43]</sup>将聚丙烯酸酯弹性体引入到 BT/PVDF 纳米复合材料中。结果表明,当 BT 和聚丙烯酸酯弹性体的体积分数分别为 5%、3% 时,三相纳米复合材料的放电能量密度为 8.8 J/cm<sup>3</sup>,比未添加聚丙烯酸酯弹性体的纳米复合材料高约 11%。

### 2.3 新颖结构纳米复合材料

材料的结构对其性能有很大的影响,在 PVDF 基储能纳米复合材料领域的结构调控主要有调控填料取向与构筑多层结构。通过结构调控不仅可以调节材料的电场分布,同时可以发挥各层的优势,实现介电常数和介电损耗的同步优化<sup>[44]</sup>。

#### 2.3.1 填料取向调控纳米复合材料

填料的取向会影响复合材料的性能,可通过机

械拉伸、诱导生长等方法来调控复合材料中填料的取向,进而优化其性能。

TANG H X 等<sup>[45]</sup>通过单轴应变实现了锆钛酸铅(PZT)纳米线在 PVDF 中的取向。重点研究了 PZT 纳米线的取向对纳米复合材料介电常数、电气强度和能量密度的影响,发现当 PZT 纳米线体积分数为 40% 时(长径比约为 14),纳米复合材料的能量密度为 1.28 J/cm<sup>3</sup>。结果表明控制填料取向可以大幅提高纳米复合材料的能量密度。

XIE B 等<sup>[46]</sup>通过物理辅助铸造的方法调整 BT 纳米线在 P(VDF-CTFE)基体中的取向。与原始 P(VDF-CTFE)相比(3 200 kV/cm 电场下的储能密度为 5.9 J/cm<sup>3</sup>、储能效率为 47.1%),X-Y 取向纳米复合材料的极化强度、电气强度同时增强,储能性能得到改善(3 400 kV/cm 电场下的储能密度为 10.1 J/cm<sup>3</sup>、储能效率为 56.8%)。Z 取向排列的纳米复合材料的性能得到进一步提高,通过在极化方向排列 3% 体积分数的 BT 纳米线,可以在 2 400 kV/cm 的低电场下得到 10.8 J/cm<sup>3</sup> 的储能密度和 61.4% 的储能效率。

YAO L 等<sup>[47]</sup>首先通过水热反应合成 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列,然后通过旋涂法将 PVDF 嵌入纳米棒阵列中制备得到 TiO<sub>2</sub>/PVDF 纳米复合材料。当纳米棒高宽比为 18% 时,复合材料在 340 MV/m 下的能量密度为 10.62 J/cm<sup>3</sup>,放电效率为 70%。此法工艺简单、成本低,为改善材料能量密度提供了新思路。

TANG H X 等<sup>[48]</sup>将表面功能化、高横纵比的 BT 纳米棒与 P(VDF-TrFE-CFE)复合制备成 BT/P(VDF-TrFE-CFE)纳米复合材料。当纳米填料体积分数为 17% 时,BT/P(VDF-TrFE-CFE)纳米复合材料在 300 MV/m 电场下的能量密度(10.48 J/cm<sup>3</sup>)比纯 P(VDF-TrFE-CFE)聚合物(7.21 J/cm<sup>3</sup>)高出 45.3%。这种具有快速放电速度的高能量密度电容器的简单制备方法也可适用于其他铁电纳米线,例如锆酸铅、钛酸锶钡和钛酸铅。

#### 2.3.2 多层结构的纳米复合材料

构筑具有多层结构的薄膜来提高其储能性能是近年兴起的一种方法,该方法可充分发挥各层的物理特性,有效结合各层的优点,同步实现介电常数与电气强度的提高,是一种很有前景的高性能聚合物基电介质薄膜的制备方法。

YAO L 等<sup>[49]</sup>以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为中心层,PET/PVDF 为上下两个夹层制备三明治结

构的复合薄膜。将单层结构改为夹层结构后,含有 20%PVDF 的 PET/PVDF 混合物电气强度增大了 6% (从 378 kV/mm 增大到 400 kV/mm),相对介电常数由 4.70 增至 5.88,储能密度增加了 42%。

YIN K 等<sup>[50]</sup>制备了 PET、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和 PVDF-HFP 的三元多层膜结构 (图 12 (a)), 多层膜经过双向拉伸 (图 12(b)) 后,可以在 P(VDF-HFP) 和 PET 中形成排布有序的纤维状晶体,其介电性能得到增强。当 PET/PMMA/P(VDF-HFP) 为 65 层膜 (PMMA 占 8%) 时,其储能密度高达 17.4 J/cm<sup>3</sup>。

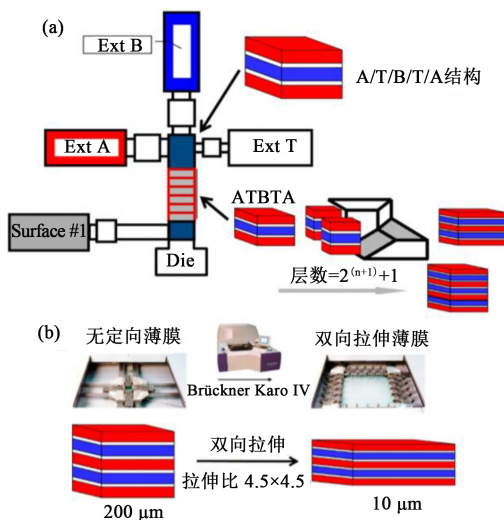


图 12 PET、PMMA 和 PVDF-HFP 的三元多层膜结构及经双向拉伸的复合薄膜

Fig.12 Ternary multilayer film structure of PET, PMMA, and PVDF-HFP and biaxially stretched composite film

LI Q 等<sup>[51]</sup>制备了三明治结构的纳米复合材料,其中中间层为二乙烯基四甲基二硅氧烷-双(苯并环丁烯)(BCB)/BT,上下两层均为 BCB/BNNS,三层聚合物纳米复合材料厚度比为 1:2:1,外层中 BNNSs 的体积分数固定为 10%,中间层中 BT 的体积分数系统性的改变。结果表明,当 BT 体积分数为 25% 时,在 150℃ 和 200 MV/m 下,夹层结构聚合物纳米复合材料的放电能量密度为 1.1 J/cm<sup>3</sup>,充放电效率为 93%。值得注意的是,除了在高温下具有优异的充放电效率外,夹层结构纳米复合材料的放电功率和微秒放电速度在 25~150℃ 的工作温度保持稳定。

LIU F 等<sup>[52]</sup>设计了一种新型的三层结构介电复合材料,该三层结构的外层为 BNNS/PVDF,中间层为 BaSrTiO<sub>3</sub>/PVDF。测试结果表明,这种新型的三

层结构复合材料在 588 MV/m 下的放电能量密度为 20.5 J/cm<sup>3</sup>,功率密度为 0.91 MW/cm<sup>3</sup>,是 BOPP 的 9 倍。

JIANG J Y 等<sup>[53]</sup>结合静电纺丝和快速热处理的非平衡工艺制备了 P(VDF-HFP)/P(VDF-TrFE-CFE) 多层纳米复合材料,复合材料的每一层都具有相同的厚度,且每一层纳米复合材料的体积分数相同。结果表明,通过优化 PVDF 基聚合物纳米复合材料的拓扑结构和相组成,可显著提高 PVDF 基聚合物纳米复合材料的充放电效率。相场模拟的结果表明,在多层纳米复合材料层之间的界面处,局部电场明显减弱,泄漏电流得到抑制,从而降低传导损耗并增强电气强度。在 600 MV/m 时,放电效率可高达 85%,能量密度可达 20 J/cm<sup>3</sup>。

JIANG Y 等<sup>[54]</sup>以 P(VDF-HFP) 为基体,通过改进的静电纺丝法制备了具有梯度结构的 BT/P(VDF-HFP) 纳米复合膜 (图 13),BT 在纳米复合膜中的梯度分布通过逐层纺丝和调整每层中 BT 的体积分数来实现。将收集的纤维膜热压后即可得到 BT 梯度分布的纳米复合薄膜 (膜厚度方向)。相比 BT 随机分布的纳米复合膜,梯度结构的纳米复合薄膜具有更高的电气强度和储能密度。当薄膜为 7 层,BT 的体积分数为 5% 时,P(VDF-HFP)/BT 纳米复合薄膜的电气强度可达到 676.3 kV/mm 和能量密度为 18.0 J/cm<sup>3</sup>。

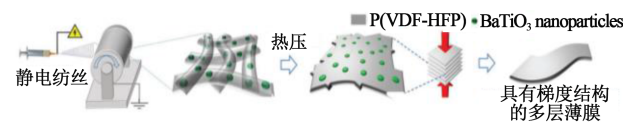


图 13 通过逐层工艺制备具有梯度结构的 P(VDF-HFP)/BT 纳米复合薄膜的示意图

Fig.13 Schematic diagram of P(VDF-HFP)/BT nanocomposite film with gradient structure prepared by layer-by-layer process

### 3 结束语

本文主要综述了 PVDF 基纳米复合材料的研究进展,主要包括对填料进行改性(有机改性、无机改性)、多相共混复合、构建新颖结构(调控填料取向、构筑多层结构)等方法,可以提高聚合物的介电常数,从而有效提高材料的储能密度。在纳米复合材料方面,如何实现纳米填料在聚合物基体中的均匀分散将会是长期存在的问题,因此仍需开发新的合成方法和加工工艺。

此外,目前 PVDF 基电介质复合材料储能特性的研究多数为室温下的特性,关于其在高温下的储能性能研究较少,无法满足电动汽车、航空航天系统和电网等在极端条件下对电能存储日益增长的需求,因此高温聚合物电介质材料是后续的一个研究方向。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 李圆.改性聚偏氟乙烯复合材料的制备与储能性能研究[D].武汉:武汉理工大学,2019.
- [3] 曲鹏.PVDF 基储能电介质材料的性能与界面微观调控研究[D].北京:北京化工大学,2019.
- [4] 陈林,肖文强,严磊,等.PVDF 基介电复合材料的研究进展[J].功能材料,2018,49(6): 6064-6072.
- [5] 匡锡文.PVDF 基介电复合膜的研究[D].北京:北京化工大学,2013.
- [6] ZHOU J G, ZHU X L, ZHANG L, et al. Mechanical and dielectric properties of mesoporous carbon microsphere/phenolic resin composites[J]. Carbon,2016,110:519.
- [7] 宋洪松,杨程,刘大博.石墨烯/环氧树脂复合材料的介电性能研究[J].功能材料,2012,43(9):1185-1188.
- [8] 贾红娟,尹训茜,查俊伟,等.低介电常数聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[J].功能材料,2011,42(9):1646-1648.
- [9] 查俊伟,郑明胜,党智敏.铁电聚合物基纳米复合电介质储能材料研究进展[J].高电压技术,2017,43(7):2194-2203.
- [10] 吕路路.聚偏氟乙烯介电复合材料的制备及其性能研究[D].成都:成都理工大学,2018.
- [11] TANAKA T, KOZAKO M, FUSE N, et al. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2005,12(4): 669-681.
- [12] 叶芸.聚偏氟乙烯薄膜及超薄膜的制备及特性研究[D].成都:电子科技大学,2007.
- [13] 宋玉明.聚偏氟乙烯纳米复合材料的形态结构及聚偏氟乙烯压电薄膜在心音心电监测仪中的应用[D].长春:吉林大学,2007.
- [14] 赵小佳.PVDF 基有机复合薄膜的介电储能性能及其松弛行为研究[D].秦皇岛:燕山大学,2016.
- [15] LUO H, ZHANG D, JIANG C, et al. Improved dielectric properties and energy storage density of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanocomposite with hydantoin epoxy resin coated BaTiO<sub>3</sub>[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2015,7(15):8061-8069.
- [16] ZHANG X H, MA Y H, ZHAO C W, et al. High dielectric constant and low dielectric loss hybrid nanocomposites fabricated with ferroelectric polymer matrix and BaTiO<sub>3</sub> nanofibers modified with perfluoroalkylsilane[J]. Applied Surface Science,2014, 305:531-538.
- [17] ZHANG Y, LI L, WANG B, et al. Influence of coupling agent on microcosmic morphology and dielectric properties of energy-storage nanocomposite[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics,2014,25(2):805-810.
- [18] TOMER V, MANIAS E, RANDALL C A. High field properties and energy storage in nanocomposite dielectrics of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)[J]. Journal of Applied Physics,2011,110(4):044107.
- [19] YANG C, SONG H S, LIU D B. Effect of coupling agents on the dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/PVDF composites[J]. Composites Part B: Engineering,2013,50:180-186.
- [20] HUANG G X, JIANG P. Core-shell structured high-*k* polymer nanocomposites for energy storage and dielectric applications [J]. Advanced Materials,2015,27(3):546-554.
- [21] ZHA J W, MENG X, WANG D, et al. Dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites filled with surface coated BaTiO<sub>3</sub> by SnO<sub>2</sub> nanodots[J]. Applied Physics Letters, 2014,104(7):072906.
- [22] ZHANG Y, ZHANG C H, FENG Y, et al. Excellent energy storage performance and thermal property of polymer-based composite induced by multifunctional one-dimensional nanofibers oriented in-plane direction[J]. Nano Energy,2019,56:138-150.
- [23] YU K, NIU U Y, BAI Y, et al. Poly(vinylidene fluoride) polymer based nanocomposites with significantly reduced energy loss by filling with core-shell structured BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Applied Physics Letters,2013,102(10):102903.
- [24] RAHIMABADY M, MIRSHEKARLOO M S, YAO K, et al. Dielectric behaviors and high energy storage density of nanocomposites with core-shell BaTiO<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)[J]. Physical Chemistry Chemical Physics,2013,15(38):16242-16248.
- [25] PAN Z, YAO L, ZHAI J, et al. Excellent energy density of polymer nanocomposites containing BaTiO<sub>3</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers induced by moderate interfacial area[J]. Journal of Materials Chemistry A,2016,4(34):13259-13264.
- [26] 张强,江平开,黄兴溢.氧化铝@钛酸铜钙/聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)复合材料的制备与介电性能研究[J].绝缘材料,2019,52(4): 1-6.
- [27] FENG Y, LI W L, WANG J, et al. Core-shell structured BaTiO<sub>3</sub>@carbon hybrid particles for polymer composites with enhanced dielectric performance[J]. Journal of Materials Chemistry A,2015,3(40):20313-20321.
- [28] YANG K, HUANG Y X, HE J L, et al. Strawberry-like core-shell Ag@polydopamine@BaTiO<sub>3</sub> hybrid nanoparticles for high-*k* polymer nanocomposites with high energy density and low dielectric loss[J]. Advanced Materials,2015,2(17):1500361.
- [29] 张慧龙,张木华,卢红伟,等.PVDF 基薄膜电容器介电复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2020,48(12):144-150.
- [30] 杨科.高介电低损耗聚合物纳米复合材料的可控制备与性能调控[D].上海:上海交通大学,2015.
- [31] GUO N, DIBENEDETTO S A, KWON D K, et al. Supported

- metallocene catalysis for in situ synthesis of high energy density metal oxide nanocomposites[J]. *Journal of the American Chemical Society*,2007,129(4):766-767.
- [32] GUO N, DIBENEDETTO S A, TEWARI P, et al. Nanoparticle, size, shape, and interfacial effects on leakage current density, permittivity, and breakdown strength of metal oxide-polyolefin nanocomposites: Experiment and theory[J]. *Chemistry of Materials*,2015,22(4):1567-1578.
- [33] DANG Z M, ZHENG M S, ZHA J W. 1D/2D carbon nanomaterial-polymer dielectric composites with high permittivity for power energy storage applications[J]. *Small*,2016,12(13):1688-1701.
- [34] CHO S, LEE J S, JANG J. Poly(vinylidene fluoride)/NH<sub>2</sub>-treated graphene nanodot/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced dielectric performance for ultrahigh energy density capacitor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2015,7(18):9668-9681.
- [35] DEAN C R, YOUNG A F, MERIC I, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics[J]. *Nature Nanotechnology*,2010,5(10):722-726.
- [36] YOUNG A F, DEAN C R, MERIC I, et al. Electronic compressibility of layer-polarized bilayer graphene[J]. *Physical Review B*, 2012,85(23):235458.
- [37] 陈雪松. 二维钛酸钡/聚偏氟乙烯复合介质的制备与性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2020.
- [38] LUO S, YU J, YU S, et al. Significantly enhanced electrostatic energy storage performance of flexible polymer composites by introducing highly insulating-ferroelectric microhybrids as fillers [J]. *Advanced Energy Materials*,2019,9(5):1803204.
- [39] LI Q, HAN K, GADINSKI M R, et al. High energy and power density capacitors from solution-processed ternary ferroelectric polymer nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(36): 6244-6249.
- [40] ZHANG X, SHEN Y, ZHANG Q, et al. Ultrahigh energy density of polymer nanocomposites containing BaTiO<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> nanofibers by atomic-scale interface engineering[J]. *Advanced Materials*,2015,27(5):819-824.
- [41] ZHANG X, SHEN Y, XU B, et al. Giant energy density and improved discharge efficiency of solution-processed polymer nanocomposites for dielectric energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2016,28(10):2055-2061.
- [42] YANG D D, XU H P, WU Y H, et al. Effect of hydroxylated multiwall carbon nanotubes on dielectric property of poly (vinylidene fluoride)/poly (methyl methacrylate)/hydroxylated multiwall carbon nanotubes blend[J]. *Journal of Polymer Research*, 2013,20(9):236.
- [43] YU K, BAI Y Y, ZHOU Y C, et al. Poly(vinylidene fluoride) polymer based nanocomposites with enhanced energy density by filling with polyacrylate elastomers and BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*,2014,104(8):469.
- [44] 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):13-18,27.
- [45] TANG H X, LIN Y R, SODANO H A, et al. Enhanced energy storage in nanocomposite capacitors through aligned PZT nanowires by uniaxial strain assembly[J]. *Advanced Energy Materials*,2012,2(4):469-476.
- [46] XIE B, ZHANG H, ZHANG Q, et al. Enhanced energy density of polymer nanocomposites at a low electric field through aligned BaTiO<sub>3</sub> nanowires[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017,5(13):6070-6078.
- [47] YAO L, PAN Z, LIU S, et al. Significantly enhanced energy density in nanocomposite capacitors combining the TiO<sub>2</sub> nanorod array with poly(vinylidene fluoride)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2016,8(39):26343-26351.
- [48] TANG H X, LIN Y R, SODANO H A. Synthesis of high aspect ratio BaTiO<sub>3</sub> nanowires for high energy density nanocomposite capacitors[J]. *Advanced Energy Materials*,2013,3(4):451-456.
- [49] YAO L, WANG D R, HU P H, et al. Synergetic enhancement of permittivity and breakdown strength in all-polymeric dielectrics toward flexible energy storage devices[J]. *Advanced Materials Interfaces*,2016,3(13):1600016.
- [50] YIN K, ZHOU Z, SCHUELE D E, et al. Effects of interphase modification and biaxial orientation on dielectric properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) multilayer films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2016,8(21):13555-13566.
- [51] 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]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016,113(36):9995-10000.
- [52] LIU F, LI Q, CUI J, et al. High-energy-density dielectric polymer nanocomposites with trilayered architecture[J]. *Advanced Functional Materials*,2017,27(20):1606292.
- [53] JIANG J Y, SHEN Z H, QIAN J F, et al. Ultrahigh discharge efficiency in multilayered polymer nanocomposites of high energy density[J]. *Energy Storage Materials*,2019,18:213-221.
- [54] JIANG Y, ZHANG X, SHEN Z, et al. Ultrahigh breakdown strength and improved energy density of polymer nanocomposites with gradient distribution of ceramic nanoparticles[J]. *Advanced Functional Materials*,2020,30(4):1906112.