

DOI: 10.19595/j.cnki.1000-6753.tces.161780

新型高储能密度聚合物基绝缘材料

郑明胜¹ 查俊伟¹ 党智敏²

(1. 北京科技大学化学与生物工程学院 北京 100083
2. 清华大学电机系 北京 100084)

摘要 新型高储能密度聚合物基绝缘材料由于应用潜力巨大，在近些年来发展速度很快。本文简单介绍该材料的重要性，解释电介质材料的储能机理、介电常数、电位移、击穿场强与储能密度之间的关系，以及计算储能密度和充放电效率的方法，然后分别对聚合物电介质和复合电介质材料研究进展进行概述，重点讨论材料的制备策略、加工工艺、微观/宏观机理分析和性能表征，并在文章最后对高储能密度聚合物基绝缘材料进行总结和展望。

关键词：介电常数 击穿场强 储能密度 电介质

中图分类号：TM21

Advanced Polymer-Based Insulating Materials with High Energy Storage Density

Zheng Mingsheng¹ Zha Junwei¹ Dang Zhimin²

(1. College of Biological and Chemical Engineering University of Science & Technology Beijing
Beijing 100083 China)

2. Department of Electrical Engineering Tsinghua University Beijing 100084 China)

Abstract Due to the huge potential of application, the advanced polymer-based insulating materials with high energy storage density have developed fast in the recent years. This paper briefly introduced the importance of these materials, and explained the mechanism of energy storage for dielectrics. The connections between energy density and the properties of these materials were also introduced, such as dielectric permittivity, electric displacement and breakdown strength. The ways to calculate energy density and charge-discharge efficiency were discussed too. Then the recent research developments of dielectric polymers and the dielectric nanocomposites were summarized respectively, focusing on the strategies of fabrication, processing procedure, the microcosmic and macroscopic mechanism analyses and the characterization of materials. Finally, the progress and future perspectives of the polymer-based insulating materials with high energy density were summarized.

Keywords: Permittivity, breakdown strength, energy density, dielectrics

0 引言

随着科学技术的发展，电气和电子设备越来越多，人类的生活需要海量的电能并对其的使用质量

要求越来越高，同时随着化石能源的日渐消耗，开发新能源成为必然的选择，然而自然中存储丰富的新能源，例如风能、太阳能、潮汐能等，这些新能源具有分散程度高、不稳定、间歇性等缺点，成为它们被充分利用的障碍，发电厂中常用的大型电能存储技术（比如飞轮储能、抽水储能、超导电磁储能等）显然难以应用，因此发展更高效便捷的电能

储存技术势在必行。日常生活中常用的电池由于本质上是将电能储存为化学能，因此难以克服功率密度小的缺点，无法应用到需要快速充放电领域^[1]。超级电容器具有较高的功率密度和能量密度，但是受限于电解质的化学稳定性和电化学稳定性，工作电压一般不超过 3.0V，工作温度也较低，难以在高电压、高温等特殊环境下应用^[2]。介质电容器具有极高的功率密度，制备工艺简单，且能耐受很高的电压，然而储能密度较小^[3,4]，严重阻碍了它在储能方面的应用，要解决这个问题，就需要开发新型高储能密度绝缘材料，即高储能的电介质材料^[5]。对于线性电介质材料来说，由于目前相对介电常数 ϵ_r 和击穿场强 E 相对较小，致使储能密度较低，从理论上来说如果储能介质材料介电常数达到 100、击穿场强达到 500kV/mm，则储能密度可以超过 110J/cm³（约为 15~30W·h/kg），远大于目前电容器中常用的双向拉伸聚丙烯（BOPP）膜（介电常数在 2.2 左右，击穿场强为 500~750kV/mm，储能密度在 1~4J/cm³ 之间）^[6]，因此解决问题的关键在于发展同时具备高介电常数和高击穿场强的电介质材料。研究发现铁电、反铁电和弛豫铁电陶瓷材料具有非常高的介电常数，温度稳定性好，漏电流小，不易老化及耐磨损的优点，然而陶瓷在烧结成型过程中会产生各种缺陷比如孔隙、杂质等，使得单相陶瓷电介质材料的击穿场强不高，而且单相陶瓷材料在制成薄膜的过程中存在成本高、易碎裂等缺点^[7]，因此目前商用的电容器绝大部分是用 BOPP 做电介质材料。以聚丙烯为代表的聚合物电介质具有柔性好、易大规模加工、击穿场强高、成本低等优点。因此，研究具有高介电常数、低介电损耗和高击穿场强的聚合物基介电材料将可以极大地减小电容器的体积、质量和使用成本，但是因为聚合物本身的介电常数不高（一般在 2~6 之间），使得材料的储能密度难以提高，目前如何制备高储能密度聚合物基绝缘材料已经成为国内外科学家的一个研究热点^[8]。

本文总结了国内外最近在高储能密度聚合物基绝缘材料的研究进展，在科学家们的努力下，电介质材料内在性质和机理的研究越来越深入，储能密度越来越大，相信高储能密度聚合物基绝缘材料的实际应用通过精心设计聚合物的分子结构和聚合物基复合材料的微观结构终将会实现。

1 储能机理及储能密度

电池储能是将电能以化学能的形式储存起来，

而电介质储能不涉及化学变化，其实质是以物理形式进行储能。图 1 是电介质电容器充放电的示意图。图中，上下两端是电容器的极板，中间夹的阴影部分是电介质，阴影中的端子代表的是电介质中的偶极子，灰色和黑色的球分别代表不同的电荷。在充电前，极板上没有电荷的存在，电介质中的偶极子方向随机分布。电源接通电容器后，与电源正极相连的极板上的电子在电场力的作用下，流向与电源负极相连的极板，与电源正极相连的金属极板失去电子带正电，与电源负极相连的金属极板得到电子带负电，随着上下两个极板上电荷的不断增多，两极板间的电场强度逐渐增大，原本随机排布的偶极子在电场作用下逐渐进行定向排布，定向排布的偶极子有储存能量的作用，并会在放电的过程中以电能的形式释放出来，然后电介质的偶极子又重新回到随机分布的状态，直到再次充电。

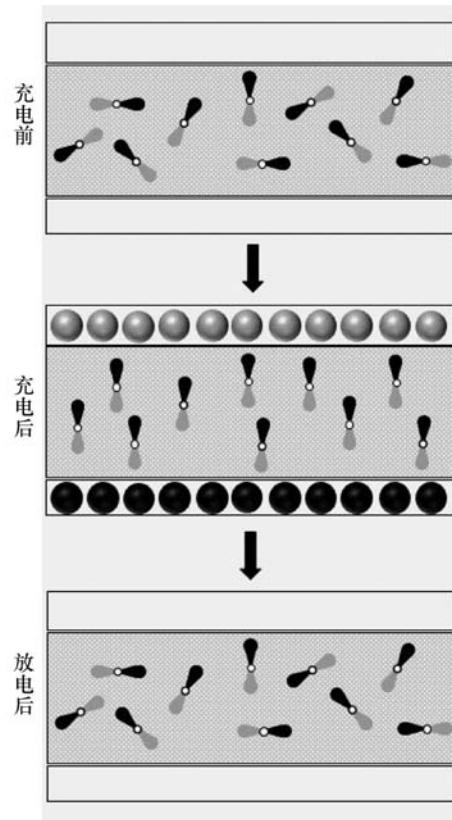


图 1 电介质电容器充放电示意图

Fig.1 Schematic diagram of charge and discharge process for dielectric capacitor

储能密度是指单位体积的材料所容纳的能量，对于电介质材料储能来说，存储在电介质中的能量一般不能全部释放，只有释放出的能量才有使用的价值，电介质材料的储能密度一般是指单位体积下电介质可释放的电能，一般用 J/cm³ 来表示^[4,9]。

根据经典电磁学理论, 材料的电位移 D 在电场强度为 E 的电场下所引起的微小变化量 dD , 产生的储能密度变化量为 EdD , 则储能公式可表示为^[5]

$$W = \int EdD \quad (1)$$

对于线性电介质而言, 介电常数不受电场强度的影响, 则有 $D=\epsilon_0\epsilon_r E$, 因此可得

$$W = \frac{1}{2}DE = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_r E^2 \quad (2)$$

对于非线性电介质材料来说, 由于介电常数受电场强度的影响, 电场强度与电位移呈非线性关系。以铁电材料为例, 因为材料存在剩余极化现象和电滞效应, $D-E$ 曲线中的充电曲线和放电曲线不能重合, 如图 2 所示, 存储在材料中的一部分能量(闭合曲线所包围的区域 W_2) 不能被释放出来, 仅有 W_1 所代表的阴影部分才是有效储能密度, 是所需要的储能密度。

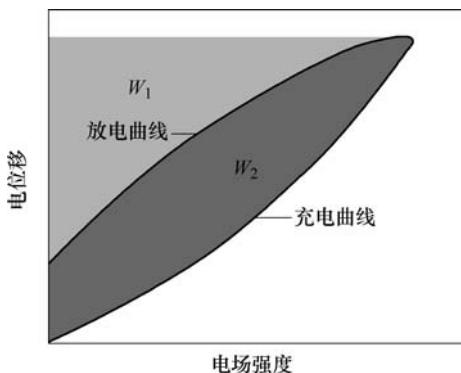


图 2 铁电材料的 $D-E$ 曲线

Fig.2 $D-E$ loop of ferroelectric materials

此外, 充放电效率也是衡量电介质材料储能性能的一项指标, 它代表着电容器能量转换的效率, 而且不能以电能释放出来的能量一般会转化成热能, 不仅造成了能源的浪费, 由于聚合物的导热性能较差, 积累的热量会使电容器的温度升高, 一旦温度超过电容器的使用温度, 电容器很容易就会损坏。充放电效率计算式为^[5]

$$\eta = \frac{W_1}{W_1 + W_2} \times 100\% \quad (3)$$

2 高储能密度聚合物基绝缘材料

研究发现, 聚合物具有优异的加工性能和高的击穿场强, 因此许多科学家致力于对聚合物进行改性, 通过调控聚合物的微结构来提高材料的介电常数和击穿场强, 从而获得高的储能密度。此外, 近些年蓬勃发展的复合材料也为聚合物基电介质材料

的发展指出了一条可行的道路, 通过在聚合物基体中添加具有特殊性质的填料使材料得到聚合物原来所没有的特性, 因此可以协同调控聚合物的介电性能和击穿场强, 从而获得高储能密度的复合材料。下面将对这两个方向分别进行探讨。

2.1 高储能密度纯聚合物绝缘材料

纯聚合物电介质材料具有很多优点, 加工温度低、成本低、柔性好、易拉膜、击穿场强高和制备电容器的工艺简单等, 目前的电容器绝大部分是 BOPP 制成的聚合物薄膜电容器, 但是聚合物的低介电常数, 成为影响材料储能密度的主要障碍, 铁电聚合物聚偏氟乙烯(PVDF)的高介电常数(在 9~13 之间)就显得尤为珍贵。很多基于 PVDF 的研究工作表明, 聚合物的储能密度确实可以得到很大的改善, 宾州州立大学的 Zhang 报道^[10], PVDF 共聚物的理论储能密度可以达到 $30J/cm^3$ 。在 PVDF 介电性能探讨过程中, 晶型变化对储能的影响很大, 以热力学稳定的 α 晶型和热力学不稳定的 β 晶型为例, 如图 3 所示。在高电场下顺电性的 α 晶型也会被转变为具有铁电性的 β 晶型, 而 β 晶型在交变电场下会造成巨大的电滞损耗, 图 2 中的 W_2 增大, 使得充放电效率进一步减小, 因此对 PVDF 进行缺陷修饰, 稳定 α 晶型, 减小剩余极化有利于提高其储能密度^[11]。

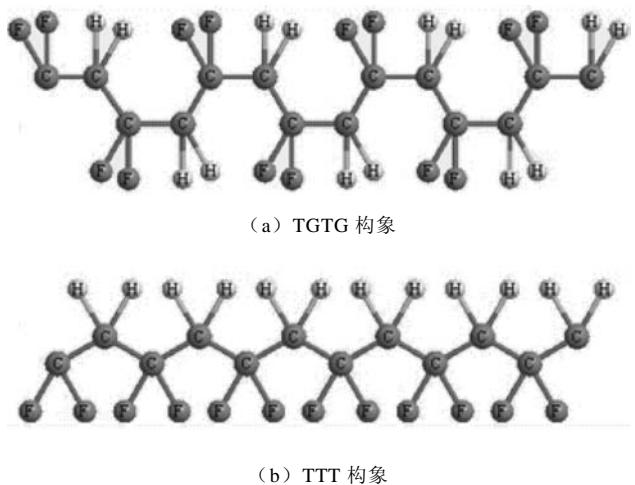


图 3 PVDF 的 (a) TGTG 构象和 (b) TTT 构象

Fig.3 The TGTG conformation and the TTT conformation of PVDF chain

Zhang 发现可以利用共聚在 PVDF 分子链上引入第二甚至第三单体的方法, 来对其进行缺陷修饰^[12-14], 由于空间体积较大的第二甚至第三单体的加入, 使得分子链上无规度增加, 分子链间距增大, 稳定了 α 晶型^[15], 减小了 PVDF 的电滞损耗, 从而

得到了高达 $17\sim25\text{J}/\text{cm}^3$ 的储能密度。

研究发现，拉伸或挤压成型会使 PVDF 的分子链在薄膜平面的方向上产生取向排列，因此也会引起材料的 α 晶型转变为 β 晶型^[16,17]。但是经过缺陷改性后的 PVDF，例如 PVDF 的二元共聚物聚（偏氟乙烯-三氟氯乙烯）((PVDF-CTFE)) 拉伸后仍能保持 α 晶型^[12]，而且由于拉伸后的击穿场强有了明显增强，从而极大地提高了储能密度。M. Rahimabady 发现偏氟乙烯的低聚物 (o-VDF) 添加到 PVDF 后^[18]，制备出来的薄膜非极性的 α 相占优势，材料的介电常数降低，但是由于加入的 o-VDF 使 PVDF 基体的非晶区更紧实，因此大幅提升了击穿场强，在 o-VDF 含量为 20% 时，可以达到 820kV/mm ，因此储能密度最高可达 $27.3\text{J}/\text{cm}^3$ 。在外加电场时，由于铁电聚合物存在不可逆的非极性相转化为极性相的过程，材料的剩余极化很大，使得在充放电过程中产生较大的能量损耗，即如图 2 中的 W_2 的值，降低了电介质的充放电效率，Zhang 等通过缺陷修饰来减小 PVDF 的极化滞后现象^[16-18]，他们结合聚合物极性和非极性分子结构的变化来避免极化饱和，从而获得高达 $17\sim25\text{J}/\text{cm}^3$ 的储能密度。Guan F. 和 V. K. Thakur 发现用原子转移自由基聚合法将苯乙烯接枝在聚偏氟乙烯三氟氯乙烯 (P (VDF-CTFE)-g-PS) 上可以获得 600kV/mm 的击穿场强，储能密度可达 $10\text{J}/\text{cm}^3$ ，最重要的是，材料的介电损耗在 1kHz 时仅有 0.006 ^[19,20]。Zhang 报道了一种新型的高介电聚合物-芳香型聚硫脲 (ArPTU)^[21,22]，ArPTU 是一种无定形的玻璃态聚合物，偶极子之间的耦合很弱，因此即使在极高的电场下 (1.1MV/mm) 也几乎没有极化滞后损耗，充放电效率超过 90%，而且硫脲基有很高的偶极矩 (约为 4.89D)，介电常数较高(为 4.5)，所以 ArPTU 的储能密度高达 $24\text{J}/\text{cm}^3$ 。

2.2 高储能密度复合绝缘材料

该策略是在聚合物基体中添加具有特殊性质的填料使材料在获得高介电常数的同时维持或提高击穿场强，从而提高储能密度。

高介电陶瓷材料就是一类常用的填料，例如 BaTiO_3 (BT)、 BaSrTiO_3 (BST)、 TiO_2 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 等铁电、反铁电和弛豫铁电材料。高介电陶瓷纳米颗粒在聚合物基体中的含量一般都较高 (体积百分数为 $10\%\sim50\%$)，然而介电常数却都很小，一般不超过 100，加入过多填料的还会大幅度降低材料的击穿场强，因此高介电填料的含量不宜过高。基体与陶瓷纳米颗粒之间界面

性能不仅会严重影响复合材料的使用寿命和力学性能，而且是提高材料储能密度的关键，因此对填料表面进行改性是很有必要的。实验证明，在聚合物基体中加入高介电陶瓷填料可以提高材料在电场下的电位移，可以在较低电场下得到较好的储能密度。比如在聚(偏二氟乙烯-三氟氯乙烯-氯代三氟乙烯)(P (VDF- TrFE-CTFE)) 中加入体积分数为 10% 的改性 TiO_2 纳米颗粒 (如图 4a 所示)^[23]，电位移可以达到纯聚合物的 1.2 倍，因此在 200kV/mm 的电场下，其储能密度可以达到 $8\text{J}/\text{cm}^3$ 。Li J. 在 PVDF 的共聚物中加入 20% (体积分数) 的经过表面改性的 BaTiO_3 纳米颗粒^[24]，发现电位移得到了极大的提高，在电场强度仅有 150kV/mm 的情况下，就可以得到比纯聚合物大 2 倍的储能密度 (约 $7\text{J}/\text{cm}^3$)。另外，在复合材料的基础上添加少量的金属纳米颗粒，比如 Ni、Ag 等，在外电场作用下，基体中的金属纳米颗粒形成库仑岛，已经隧穿进入金属纳米颗粒的电子将阻止另一个电子的进入，产生了库仑阻塞效应，从而提高了击穿场强，比如在 PVDF/ BaTiO_3 复合材料中加入纳米 Ni，可以使击穿场强达到 200kV/mm ，理论上复合材料的储能密度提高到将近原来的 5 倍^[25]。西安交通大学的 Wang Y. 制备了一种三明治结构的多层薄膜^[26]，中间层的薄膜仅加少量的 BaTiO_3 ，以提高击穿时电树枝生长的难度，上、下两层加入大量的 BaTiO_3 纳米颗粒以提高介电常数，并且同时改善了材料的击穿场强和介电常数，储能密度最高可达 $18.8\text{J}/\text{cm}^3$ 。

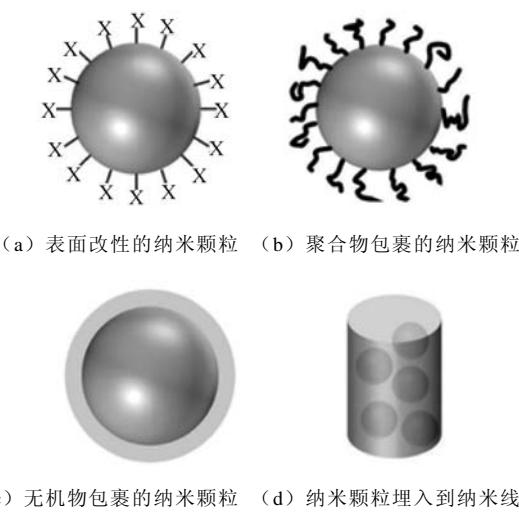


图 4 几种纳米颗粒的示意图

Fig.4 Schematic diagrams

经过特殊设计的核壳结构的无机纳米颗粒可以更进一步改善纳米颗粒与聚合物基体之间的界面性

能,因此吸引了很多科学家的注意。Jung H. M.通过核壳结构的 BaTiO_3 纳米颗粒(用二嵌段聚合物 PS-b-PSVBC 作为壳层)研究了聚合物壳层在介电绝缘和储能上的作用^[27],如图 4b 所示,他们发现绝缘的非极性的聚苯乙烯(PS)嵌段作为最外层将极性的含有氨基基团嵌段包裹起来,这种特殊结构不仅提高了纳米颗粒在基体中的分散性,而且由于氨基基团在纳米颗粒表面可以产生极化。另外最外层的聚合物绝缘层改善了界面性能,阻止了击穿路径的发展和减小了漏电电流,使得纳米颗粒的添加量得到了提高,比如含有质量百分比为 75% BaTiO_3 纳米颗粒的复合材料在 10kHz 时介电常数约为 44,而漏电流仅有 $10\text{nA}/\text{cm}^2$,击穿场强达到 $222\text{kV}/\text{mm}$,储能密度高达 $9.7\text{J}/\text{cm}^3$ 。壳层不仅可以是有机物,也可以是无机物,比如 Yao 和 M. Rahimabady 制备了核壳结构的 $\text{TiO}_2@\text{BaTiO}_3$,如图 4c 所示,他们发现与 PVDF/ BaTiO_3 复合材料相比,PVDF/ $\text{TiO}_2@\text{BaTiO}_3$ 复合材料的介电性能更好^[28],作者认为由于 TiO_2 的介电常数介于 PVDF 和 BaTiO_3 之间, TiO_2 壳层成为两者之间的缓冲区,减小了在电场作用下材料内部由于 PVDF 和 BaTiO_3 介电常数差异过大而引起的电场扭曲,因此介电常数和击穿场强都有所增加,在填料的体积分数为 30% 时,击穿场强高达 $340\text{kV}/\text{mm}$,储能密度约为纯 PVDF 的 3 倍 ($12.2\text{J}/\text{cm}^3$)。

宾州州立大学的 Wang 发现氮化硼纳米薄片(BNNSs)不仅可以提高聚合物材料的热导率,由于 BNNSs 的高绝缘性阻碍了聚合物基体中击穿路径的发展还可以提高材料的击穿场强^[29],在加入 12% 的 BNNSs 后, P(VDF-TrFE-CFE) 的击穿场强提高到 $650\text{kV}/\text{mm}$,储能密度达到 $20.3\text{J}/\text{cm}^3$,而且其充放电效率将近 80%,远高于纯聚合物。 BaTiO_3 作为高介电填料也被加入到这个体系中,制备了 BNNSs/ BaTiO_3 /P(VDF-CTFE) 三相复合材料^[30], BaTiO_3 的加入提高了材料的电位移,BNNSs 则提高了材料的击穿场强,在电场强度为 $552\text{kV}/\text{mm}$ 时,材料的储能密度可达 $21.2\text{J}/\text{cm}^3$ 。

尽管上述所讨论的无机纳米颗粒/聚合物复合材料的储能密度因为介电常数(或电位移)的升高而升高,但是减小的击穿场强阻止了储能密度的进一步提高。陶瓷颗粒含量增加的同时也不可避免地出现了柔性变差、颗粒易团聚、气孔率增高、电导和介电损耗增加等问题。填料的分散情况、大小和形状都会在很大程度上影响复合材料的介电和电性

能。最近研究发现,具有高纵横比的高介电陶瓷纳米线在提高聚合物基复合材料的储能密度方面非常有效。Tang H. 将表面改性的 BaTiO_3 纳米线加入到 P(VDF-TrFE-CFE) 中^[31],发现纳米线可以在提高电位移的同时维持较高的击穿场强,储能密度最大可以到 $10\text{J}/\text{cm}^3$,而如果将 BaTiO_3 纳米线换成 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$,还可以将损耗更进一步的降低^[32],并在 $450\text{kV}/\text{mm}$ 的场强下储能密度可达 $15\text{J}/\text{cm}^3$ 。清华大学的 Nan 和 Shen Y. 利用改良的电纺技术将 BaTiO_3 纳米颗粒埋入到 TiO_2 纳米线(BT@TO nfs)中^[33],如图 4d 所示,制备的 BT@TO nfs/PVDF 复合材料由于 BaTiO_3 和 TiO_2 之间的界面极化,在填料含量仅为 10% (体积分数) 时,材料的介电常数就达到了 41,而且由于填料的超高纵横比使材料的陷阱变得更有序、增加了可以注入电荷的散射中心并提升了击穿时电树枝形成的难度,击穿场强大幅度提高到约 $650\text{kV}/\text{mm}$,储能密度达到 $20\text{J}/\text{cm}^3$ 。他们还将 BT@TO nfs 放入到 P(VDF-HFP) 中^[34],发现即使仅加入 3vol% 的填料,击穿场强也可以达到 $797.7\text{kV}/\text{mm}$,电位移 $D \approx 10.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$,储能密度更是高达 $31.2\text{J}/\text{cm}^3$ 。

4 结论

本文总结了高储能密度聚合物基绝缘材料近些年的发展情况,着重介绍了这种材料的制备策略、机理分析和性能表征。研究发现,对聚合物的微观结构进行改性(接枝、拉伸或挤压成型等)可以显著改善材料的介电性能,如介电常数、介电损耗和击穿场强等,从而提高材料的储能密度。对复合电介质材料来说,基体和纳米颗粒之间的界面性能会严重影响材料的介电特性,因此科学家们采取了各种措施例如对纳米颗粒表面进行改性、制备核壳结构的纳米颗粒、改用纳米线、制备多层结构薄膜等来改善界面,并取得了良好的效果。然而目前对复合材料界面特性和介电性能之间的关系了解还不是很清楚,对作用机理研究不够深入,如何优化材料的微观结构也没有诠释明白,这些问题仍然是今后研究的重点。

参考文献

- [1] 陈美福,赵新,金新民,等. 直流微网中复合储能装置的并联技术研究[J]. 电工技术学报, 2016, 31(增刊 2): 142-149.
Chen Meifu, Zhao Xin, Jin Xinmin, et al. Study on

- parallel technology of composite energy storage device in DC microgrid[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2016, 31(S2): 142-149.
- [2] 李作鹏, 赵建国, 温雅琼, 等. 超级电容器电解质研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(8):1631-1640.
Li Zuopeng, Zhao Jianguo, Wen Yaqiong, et al. Progress in electrolyte of supercapacitors[J]. Progress in Chemical Industry, 2012, 31(8): 1631- 1640.
- [3] 张明艳, 王晨, 吴淑龙, 等. 碳纳米管, 蒙脱土共掺杂环氧树脂复合材料介电性能研究[J]. 电工技术学报, 2016, 31(10): 152-158.
Zhang Mingyan, Wang Chen, Wu Shulong, et al. Study on dielectric properties of carbon nanotubes and montmorillonite co-doped epoxy resin composites[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2016, 31(10): 152-158.
- [4] 刘旭堃, 于歆杰, 刘秀成, 等. 电磁轨道炮运行阶段系统发射效率和电枢出膛动能研究[J]. 电工技术学报, 2017, 32(3): 210-217.
Liu Xukun, Yu Xinjie, Liu Xiucheng, et al. Study on emission efficiency and kinetic energy of armature in electromagnetic track blowing system[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2017, 32(3): 210-217.
- [5] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, et al. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage[J]. Advanced Materials, 2013, 25(44): 6334-6365.
- [6] Huang X, Jiang P. Core-shell structured high-k polymer nanocomposites for energy storage and dielectric applications[J]. Advanced Materials, 2015, 27(3): 546-554.
- [7] 顾逸韬, 刘宏波, 马海华, 等. 电介质储能材料研究进展[J]. 绝缘材料, 2015, 48(11): 1-7, 13.
Gu Yitao, Liu Hongbo, Ma Haihua, et al. Research progress of dielectric energy storage materials[J]. Insulating Materials, 2015, 48(11): 1-7, 13.
- [8] Dang Z M, Zheng M S, Hu P H, et al. Dielectric polymer materials for electrical energy storage and dielectric physics: A guide[J]. Journal of Advanced Physics, 2015, 4(4): 302-313.
- [9] Dang Z M, Zheng M S, Zha J W. 1D/2D carbon nanomaterial-polymer dielectric composites with high permittivity for power energy storage appli- cations[J]. Small, 2016, 12(13): 1688-1701.
- [10] Zhou X, Chu B, Wang Y, et al. Polyvinylidene Fluoride based polymeric dielectrics for high energy density capacitor application[C]//2009 IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials, Harbin, China, IEEE, 2009: 15-19.
- [11] Li Q, Wang Q. Ferroelectric polymers and their energy — related applications[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2016, 217(11): 1228-1244.
- [12] Chu B, Zhou X, Ren K, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed[J]. Science, 2006, 313(5785): 334-336.
- [13] Chen Q, Chu B, Zhou X, et al. Effect of metal-polymer interface on the breakdown electric field of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(6): 062907.
- [14] Zhou X, Chu B, Neese B, et al. Electrical energy density and discharge characteristics of a poly (vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene) copolymer[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2007, 14(5): 1133-1138.
- [15] Ranjan X V, Yu L, Nardelli M B, et al. Phase equilibria in high energy density PVDF-based polymers[J]. Physical Review Letters, 2007, 99(4): 047801.
- [16] Bharti V, Xu H S, Shanthi G, et al. Polarization and structural properties of high-energy electron irradiated poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer films[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87(1): 452-461.
- [17] Zhou X, Zhao X, Suo Z, et al. Electrical breakdown and ultrahigh electrical energy density in poly (vinylidenefluoride-hexafluoropropylene) copolymer[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(16): 162901.
- [18] Rahimabady M, Chen S, Yao K, et al. High electric breakdown strength and energy density in vinylidene fluoride oligomer/poly (vinylidene fluoride) blend thin films[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(14): 142901.
- [19] Guan F, Yang L, Wang J, et al. Confined ferroelectric properties in poly (vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)-graft-polystyrene graft copolymers

- for electric energy storage applications[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(16): 3176-3188.
- [20] Thakur V K, Tan E J, Lin M F, et al. Polystyrene grafted polyvinylidenefluoride copolymers with high capacitive performance[J]. Polymer Chemistry, 2011, 2(9): 2000-2009.
- [21] Wu S, Li W, Lin M, et al. Aromatic polythiourea dielectrics with ultrahigh breakdown field strength, low dielectric loss, and high electric energy density[J]. Advanced Materials, 2013, 25(12): 1734-1738.
- [22] Wu S, Lin M, Burlingame Q, et al. Meta-aromatic polyurea with high dipole moment and dipole density for energy storage capacitors[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(7): 072903.
- [23] Wu S, Burlingame Q, Cheng Z X, et al. Strongly dipolar polythiourea and polyurea dielectrics with high electrical breakdown, low loss, and high electrical energy density[J]. Journal of Electronic Materials, 2014, 43(12): 4548-4551.
- [24] Li J, Claude J, Norena-Franco L E, et al. Electrical energy storage in ferroelectric polymer nanocomposites containing surface-functionalized BaTiO₃ nanoparticles[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(20): 6304-6306.
- [25] 郑晖, 刘晓林, 窦晓亮, 等. 添加 Ni 和 Ag 纳米颗粒对 BaTiO₃/PVDF 复合材料击穿场强的影响[J]. 复合材料学报, 2014, 31(1): 146-151.
Zheng H, Liu X, Dou X, et al. Effects of Ni and Ag nanoparticles on the breakdown field strength of BaTiO₃/PVDF composites[J]. Chinese Journal of Composites, 2014, 31(1): 146-151.
- [26] Wang Y, Cui J, Yuan Q, et al. Significantly enhanced breakdown strength and energy density in sandwich-structured barium titanate/poly (vinylidene fluoride) nanocomposites[J]. Advanced Materials, 2015, 27(42): 6658-6663.
- [27] Jung H M, Kang J H, Yang S Y, et al. Barium titanate nanoparticles with diblock copolymer shielding layers for high-energy density nanocomposites[J]. Chemistry of Materials, 2009, 22(2): 450-456.
- [28] Rahimabady M, Mirshekarloo M S, Yao K, et al. Dielectric behaviors and high energy storage density of nanocomposites with core-shell BaTiO₃@ TiO₂ in poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(38): 16242-16248.
- [29] Li Q, Zhang G, Liu F, et al. Solution-processed ferroelectric terpolymer nanocomposites with high breakdown strength and energy density utilizing boron nitride nanosheets[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(3): 922-931.
- [30] 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.
- [31] Tang H, Lin Y, Sodano H A. Synthesis of high aspect ratio batio3 nanowires for high energy density nanocomposite capacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(4): 451-456.
- [32] Tang H, Sodano H A. Ultra high energy density nanocomposite capacitors with fast discharge using Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO₃ nanowires[J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1373-1379.
- [33] Zhang X, Shen Y, Zhang Q, et al. Ultrahigh energy density of polymer nanocomposites containing BaTiO₃@ TiO₂ nanofibers by atomic-scale interface engineering[J]. Advanced Materials, 2015, 27(5): 819-824.
- [34] 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.

作者简介

郑明胜 男, 1983 年生, 博士研究生, 主要从事高储能电介质材料研究。

E-mail: qubeike@163.com

党智敏 男, 1969 年生, 博士, 教授, 主要从事高储能电介质材料、导热与高压绝缘材料的研究和教学工作。

E-mail: Dangzm@tsinghua.edu.cn (通信作者)

(编辑 郭丽军)