

无机颗粒形状对高储能密度有机复合材料介电性能的影响

钟少龙¹, 郑明胜¹, 邢照亮², 陈新², 黄河³, 张翔宇³, 许振波³, 党智敏^{*1}

(1. 清华大学 电机工程与应用电子技术系 电力系统国家重点实验室, 北京 100084; 2. 全球能源互联网研究院有限公司 先进输电技术国家重点实验室, 北京 102209; 3. 国网山西省电力公司经济技术研究院, 太原 030000)

摘 要: 通过在有机基体内添加无机陶瓷颗粒形成二相复合材料是当前研究高储能密度的热点和难点, 材料的静电储能特性由其内部电场分布决定。对于纯高聚物材料在均匀外电场环境中其内部电场分布均匀, 但当填充无机颗粒形成复合材料时, 材料局部电场会发生畸变, 进而影响复合材料的介电性能。本文通过有限元方法系统研究了不同形状颗粒, 包括球型、纤维状和圆片状颗粒及其空间分布的电响应特性, 进而分析其对复合材料储能特性的影响。结果表明, 颗粒形状及空间分布的不同均会产生不同的局部电场分布, 对于球型颗粒其顶端和低端会出现明显的电场集中现象; 对于纤维状颗粒, 当其长径比较小时, 其端部束缚电荷产生的电场畸变不能被忽略。最后, 本文建立了不同形状颗粒填充复合材料三维有限元模型, 计算结果表明, 在相同填充浓度下, 一维纤维状颗粒填充复合材料的介电常数最大, 二维圆片状颗粒填充复合材料介电常数最小, 而球型颗粒填充复合材料介于二者之间。本文对理解复合材料储能特性的微观机制具有重要的意义。

关键词: 复合材料; 颗粒形状; 局部电场畸变; 高储能密度; 有效介电常数

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2020)11-2760-09

Effect of shape of inorganic particles on dielectric properties of polymer composites with high energy density

ZHONG Shaolong¹, ZHENG Mingsheng¹, XING Zhaoliang², CHEN Xin², HUANG He³,
ZHANG Xiangyu³, XU Zhenbo³, DANG Zhimin^{*1}

(1. State key Laboratory of Power System, Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. State key Laboratory of Advanced Transmission Technology, Global Energy Intconnection Research Institute, Beijing 102209, China; 3. State Grid Shanxi Electric Power Company Economic and Technological Research Institute, Taiyuan 030000, China)

Abstract: The formation of two-phase composite materials by adding inorganic ceramic particles in the organic matrix is a hot and difficult point in the current study of high energy storage density. The electrostatic energy storage characteristics of the material are determined by its internal electric field distribution. For pure polymer materials, the internal electric field is uniformly distributed in a uniform external electric field environment, but when the inorganic particles are filled to form a composite material, the local electric field of the material will be distorted, which will affect the dielectric properties of the composite material. In this paper, the electric response properties of particles with different shape, including sphere, fiber and disk and its special arrangement has been systematically studied. The results show that both the shape and the spatial arrangement of the particles in the polymer matrix affect the local distribution of electric field. For spherical particles, there will exist be field concentration up and below the particle. For fibers, the field caused by the terminal surface bound charge should not be neglected when the

收稿日期: 2020-05-18; 录用日期: 2020-07-13; 网络首发时间: 2020-07-28 16:58:55

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200728.001>

基金项目：国家电网欧洲院项目 (SGRIDGKJ[2017]634)

通信作者: 党智敏, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为先进能源电工材料与器件 E-mail: dangzm@tsinghua.edu.cn

引用格式: 钟少龙, 郑明胜, 邢照亮, 等. 无机颗粒形状对高储能密度有机复合材料介电性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(11): 2760-2768.

ZHONG Shaolong, ZHENG Mingsheng, XING Zhaoliang, et al. Effect of shape of inorganic particles on dielectric properties of polymer composites with high energy density[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(11): 2760-2768(in Chinese).

aspect ratio is not large enough. At last, three three-dimensional simulation models of composites with spherical, fiber and disk particles have been established. It is indicated that composites with fiber particle possess the highest effective permittivity, while the disk particle is the lowest under the same concentration. The investigation of this paper is of great significance to understand the microscopic mechanism of energy storage.

Keywords: composites; particles shape; local electric field distortion; high energy density; effective permittivity

高储能密度薄膜材料被广泛应用于电容型储能设备,是当前研究的热点和难点之一^[1-3]。与当前商业化的双向拉伸聚丙烯薄膜(1.2 J/cm³)相比,提高薄膜材料的储能密度不仅可以显著减小电容设备的体积和重量,且可以在部分领域取代其他储能设备,发挥其高功率密度的优势。通过在有机基体内填充无机纳米颗粒形成二相复合材料可以发挥不同性能组分的优势,成为提升材料性能的一条有效便捷的途径^[4-5]。大量试验研究表明,当改变无机颗粒的几何属性,如几何形状包括球型^[6]、纤维状^[7-8]、平板状^[9-10],及改变颗粒在有机基体内的空间分布如取向分布^[11]、阵列分布^[12]或多相共存^[13],复合材料的宏观介电性能将发生明显变化。Tang等^[14]比较了一维纤维状BaTiO₃颗粒和球型BaTiO₃颗粒填充聚偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯(P(VDF-TrFE-CFE))复合材料,研究发现,纤维状BaTiO₃颗粒填充P(VDF-TrFE-CFE)复合材料具有更大的介电常数。Zhu等^[15]通过铺设二维BN纳米片,利用其阻挡特性显著提高了复合材料的击穿场强,进而提高了复合材料的储能密度。Tang等^[16]还系统研究了一维纤维状锆钛酸铅(PZT)颗粒长径比对PZT/聚偏氟乙烯(PVDF)复合材料介电性能的影响。结果表明,提高一维纤维状PZT颗粒的长径比,PZT/PVDF复合材料的介电常数和储能密度均显著增大。Tang等^[17]进一步通过机械拉伸的方法改变纤维PZT在有机基体中的取向,制备了一维纤维平行、随机和垂直外施电场的三种PZT/PVDF复合材料。结果表明,相比于颗粒随机杂乱地分布在基体内,当纤维平行于外电场方向时,PZT/PVDF复合材料的介电常数会增大,而当垂直于外施电场时,PZT/PVDF复合材料的介电常数会减小,表明纤维取向会对复合材料的介电性能产生明显影响。但目前的研究往往停留在试验测试阶段,对影响复合材料介电性能的微观机制研究相对不足。复合材料的储能大小与内部电场分布息息相关^[18],其大小为

$$W = \iint \frac{1}{2} \varphi D dS + \iiint \frac{1}{2} E D dV \tag{1}$$

式中: W 为储存静电能(J); E 和 D 分别为点空间

电场强度矢量(V/m)和电位移矢量(C/m²); φ 为电位值(V); S 和 V 分别为求解区域的外表面面积(m²)和体积(m³)。对于纯聚合物介质,在外施均匀电场环境下,其内部电场也可近似认为均匀分布。但当加入无机颗粒时,由于无机颗粒和有机基体二者具有显著不同的介电属性,导致局部电场在颗粒附近发生畸变,而畸变的程度和分布又会进一步影响复合材料的宏观介电性能。

本文通过有限元方法^[19-20]研究了不同颗粒形状,包括球型、纤维状和圆片状,及其空间分布对外电场的响应特性。同时建立无机颗粒/有机基体微观结构与宏观性能之间的关系。对理解影响有机复合材料宏观介电性能的微观机制具有重要意义。

1 球型、纤维状和圆片状无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料局部电场畸变特性

对于高储能无机颗粒/有机复合材料,无机颗粒均匀分布在有机基体中,当外施均匀电场时,由于无机陶瓷颗粒与有机基体二者具有不同的极化能力,导致在无机/有机界面产生一定数量的束缚电荷,造成局部电场发生畸变,如图1所示。

相比于有机高分子材料,无机陶瓷颗粒往往具有较强的极化强度,使其表面产生更为明显的束缚电荷。此时复合材料内部电场强度为外施电场与束缚电场的叠加。在无机颗粒内部,束缚电荷产生的电场与外施电场方向相反,减弱了无机颗粒内部的电场强度。而在颗粒外部,束缚电荷

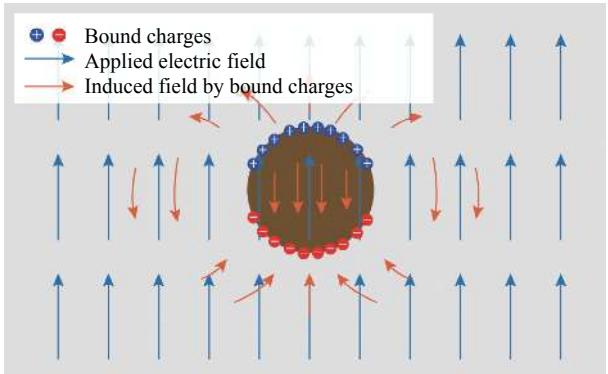


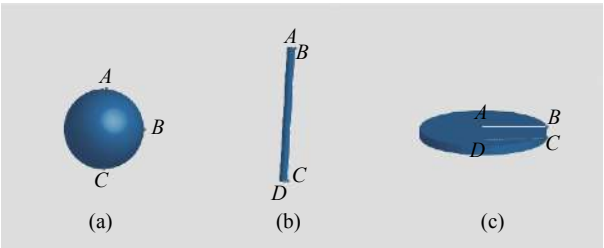
图1 无机颗粒/有机复合材料局部电场分布示意图
Fig. 1 Illustration of local electric field in ceramic particles/polymer composites

产生电场的大小及方向均随空间位置变化而发生明显改变。

对于不同形状的无机颗粒，在相同外施电场下，其产生束缚电荷的大小及分布并不相同。因此，造成局部电场畸变的程度也会发生变化。

当含有不同形无机状颗粒(如图2所示)复合材料施加均匀外电场时，其内部电场分布云图及无机颗粒表面束缚电荷密度如图3所示。

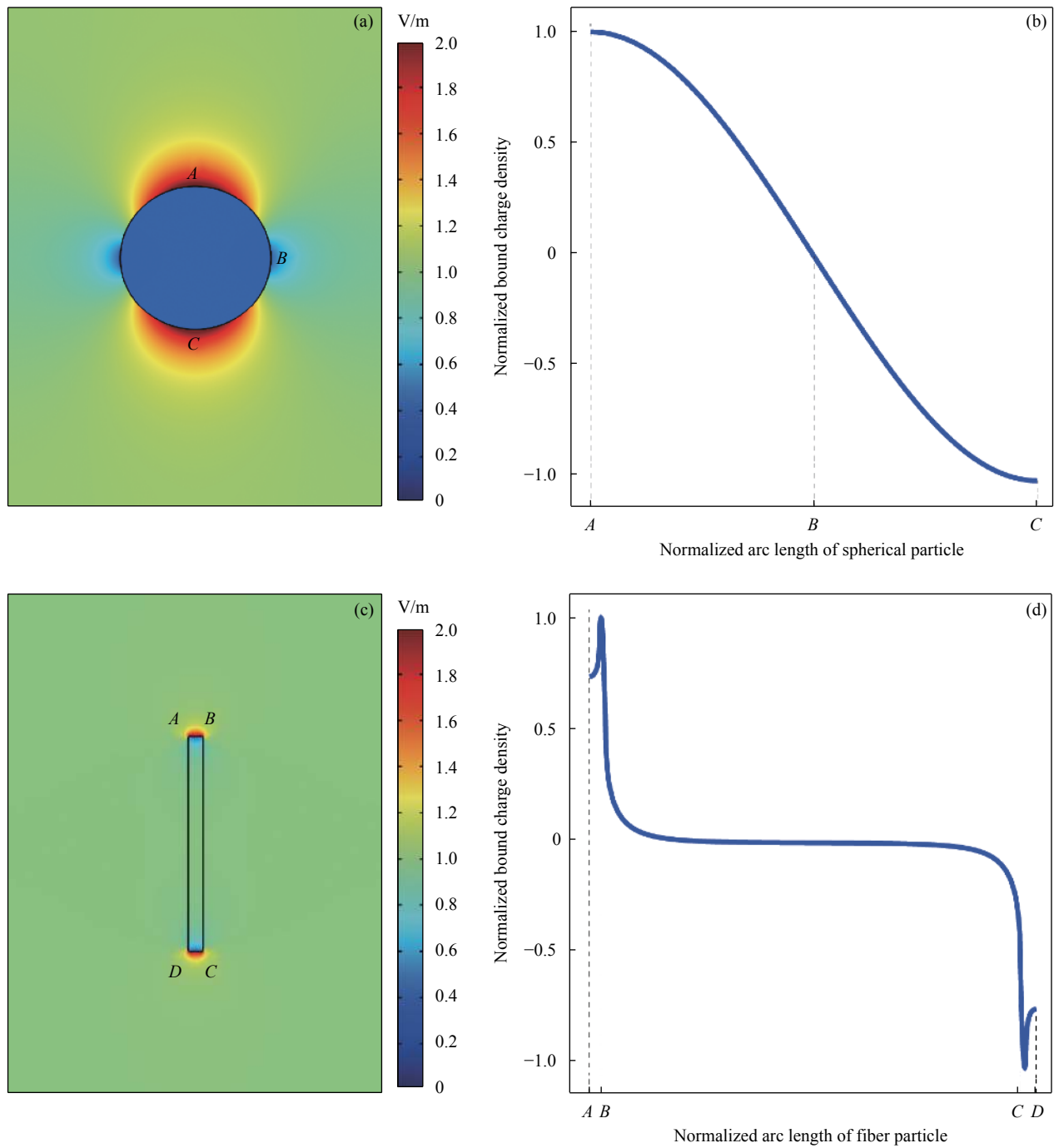
可知，在相同的外施电场环境下，不同形状无机颗粒表现出完全不同的介电响应特性，对于



A, B, C, D—Key structural points of particles

图2 典型高储能密度复合材料的无机颗粒

Fig. 2 Common ceramic particles for high energy density composites
((a) Spherical particle; (b) Fiber particle; (c) Disk particle)



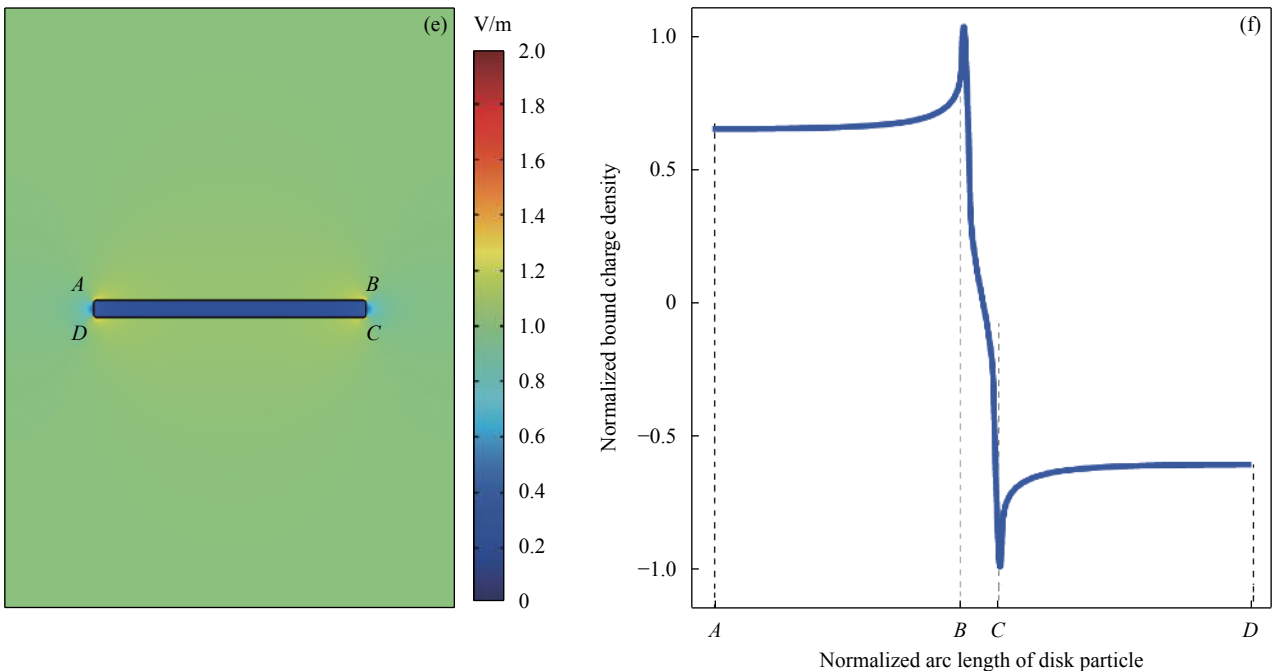


图 3 均匀外电场作用下不同形状颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料内部电场分布云图及颗粒表面束缚电荷密度:
((a)、(b)) 球型颗粒; ((c)、(d)) 纤维状颗粒; ((e)、(f)) 圆片状颗粒

Fig. 3 Local electric field distribution and corresponding bound charge density of inorganic particles/polymer composites with different shape of inorganic particles in a uniform external electric field environment: ((a), (b)) Spherical particle; ((c), (d)) Fiber particle; ((e), (f)) Disk particle

球型无机陶瓷颗粒，由于其介电常数往往大于有机基体，因此在颗粒附近会产生显著的电场畸变，如图 3(a) 所示，在颗粒内部，电场分布均匀，其电场强度为

$$E_{\text{sphere}} = \frac{3\varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon_{\text{f}} + 2\varepsilon_{\text{m}}} E_{\text{ex}} \tag{2}$$

式中： E_{sphere} 和 E_{ex} 分别为球形颗粒及外施均匀电场强度； ε_{f} 和 ε_{m} 分别为无机颗粒和有机基体的相对介电常数。当 $\varepsilon_{\text{f}} \gg \varepsilon_{\text{m}}$ 时，无机颗粒内部电场强度会显著减小，而在颗粒外部，电场发生明显畸变。在无机颗粒顶端和底端电场增强，相反在无机颗粒侧端电场减弱。电场强度最大值出现在无机颗粒顶端和底端的有机基体内部。这主要是由于无机颗粒表面积聚有束缚电荷造成的，如图 3(b) 所示。在无机颗粒上半部分，束缚电荷密度为正，而下半部分电荷密度为负。电荷密度在顶端和底端分别达到最大极值，在侧端电荷密度为零，球型颗粒表面束缚电荷密度为

$$\sigma_{\text{sphere}} = P \hat{n} = P \cos \theta \tag{3}$$

式中： σ_{sphere} 为球型颗粒表面束缚电荷密度； P 为无机颗粒极化强度； $\hat{n}$ 为无机颗粒外法向方向； θ 为求解点与外电场方向的夹角。

对于纤维状无机颗粒，当其轴向平行于外电

场方向时，相比于无机颗粒的体积大小，其上下表面积小，如图 3(c) 所示。在外施电场下，无机颗粒发生电子位移极化或固有偶极子在电场力的作用下发生取向，导致在无机颗粒表面出现束缚电荷分布，由于纤维状无机颗粒上下表面积较小，导致其表面束缚电荷总量较小，且分布在狭小区域，如图 3(d) 所示。当纤维状无机颗粒直径远远小于其长度，即具有较大长径比时，可以近似认为束缚电荷为 0，此时纤维状无机颗粒的存在不会改变外电场的分布，颗粒内的电场强度分布均匀，且为

$$E_{\text{fiber}} = E_{\text{ex}} \tag{4}$$

但对于实际应用的纤维状无机颗粒，其上下表面积大小及其表面积累束缚电荷不能被完全忽略，此时颗粒内部电场分布不再完全均匀，在纤维端部区域电场强度较小，而在纤维中部较大区域电场仍然分布均匀且与外电场值相同，如图 3(c) 所示。

与纤维状无机颗粒相反，圆片状无机颗粒具有较大的表面积，因此在其表面均匀分布大量的束缚电荷，导致其内部电场强度被显著减弱。当圆片状无机颗粒的厚度远远小于其表面积时，颗粒内部电场强度分布均匀，且为

$$E_{\text{disk}} = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_f} E_{\text{ex}} \tag{5}$$

但在实际应用中，圆片状无机颗粒厚度引起的边缘效应往往不能被忽略，此时在颗粒中部区域电场及表面束缚电荷密度分布均匀，而在端部局部电场发生畸变，表面分布较大的束缚电荷密度，如图 3(f) 所示。

2 无机颗粒尺寸及分布属性对无机颗粒/有机复合材料局部电场畸变的影响

大量试验研究表明，通过填充不同尺寸的无机颗粒，如不同半径的球型颗粒、不同长径比的纤维状和圆片状颗粒，都会改变复合材料的宏观介电性能。此外，控制无机颗粒在基体中的分布，如纤维状和圆片状无机颗粒的取向角度，复合材料的宏观性能同样也会发生明显变化，因此，研究无机颗粒尺寸及空间分布属性对无机颗粒/有机复合材料局部电场的影响具有重要的实际意义。

2.1 球型无机颗粒直径对无机颗粒/有机复合材料局部电场分布的影响

当改变球型无机颗粒的半径时，无机颗粒/有机复合材料内部电场分布云图如图 4 所示，其中外施单位均匀电场，球型无机颗粒和有机基体归一化介电常数分别设为 5 和 1。可知，不论增大或减小球型无机颗粒的半径，其内部电场均均匀分布。

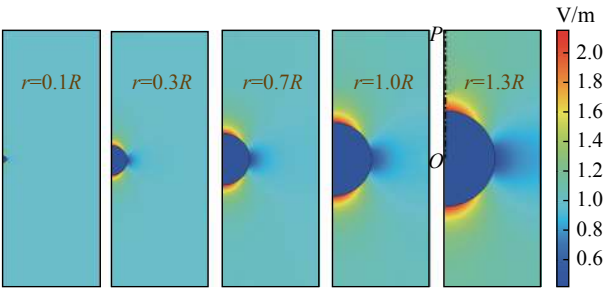


图 4 不同半径的球形无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料电场分布云图

Fig. 4 Electric field distribution of inorganic particles/polymer composites with different radius of sphere particles

图 5 为无机颗粒/有机复合材料电场强度沿轴线 OP 分布。可知，最大电场强度出现在球型无机颗粒与有机基体分界面处，在颗粒内部电场分布均匀。且颗粒半径的改变并不影响颗粒内部及表面最大电场强度的大小。

2.2 纤维状无机颗粒长径比对无机颗粒/有机复合材料局部电场的影响

Tang 等 [21] 采用不同长径比的纤维状钛酸钡

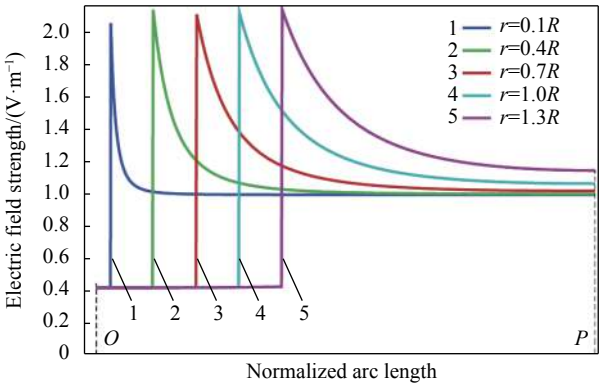


图 5 无机颗粒/有机复合材料电场强度沿轴线 OP 分布

Fig. 5 Electric field distribution along axis OP of inorganic particles/polymer composites

(BT) 颗粒制备了高储能密度的 BT/PVDF 复合材料。结果表明，在相同填充浓度下，当纤维状无机颗粒的长径比为 45.8 时，BT/PVDF 复合材料的有效介电常数较纤维状无机颗粒长径比为 9.3 的 BT/PVDF 复合材料提高了 30.7%。由此可见，不同长径比纤维状无机颗粒对局部电场具有不同的响应特性，进一步影响复合材料的宏观介电性能。本文在保持纤维长度恒定的情况下，通过调节纤维状无机颗粒的直径，研究纤维状颗粒长径比变化对局部电场强度的影响。

图 6 为不同长径比纤维状无机颗粒的无机颗粒/有机复合材料电场分布云图。可知，随着纤维状无机颗粒长径比的减小，纤维状无机颗粒内部电场分布变得越来越不均匀，纤维端部电场强度小于中部电场强度。

图 7 为无机颗粒/有机复合材料电场强度沿轴线 OP 分布。可知，当纤维状无机颗粒长径比较大时，纤维端部具有较小的电场强度，而由端点至中心 O 点的电场强度逐渐增大至外电场强度大

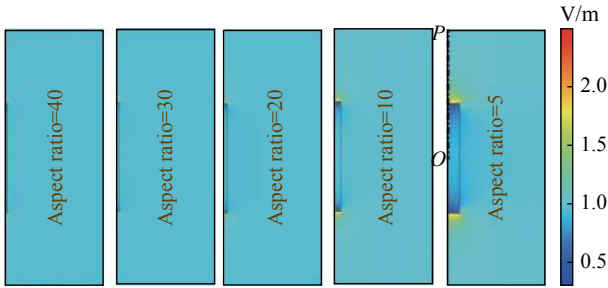


图 6 不同长径比纤维状无机颗粒填充的无机/有机复合材料电场分布云图

Fig. 6 Electric field distribution of inorganic particles/polymer composites with different aspect ratios of fibers particle

小，且纤维内部较大区域电场保持均匀分布。但随着纤维状无机颗粒长径比的减小，电场强度不均匀区域增加，此时纤维状无机颗粒表面束缚电荷产生较为明显的电场，改变了原电场的分布。

2.3 纤维状无机颗粒取向对无机颗粒/有机复合材料局部电场的影响

在纤维状无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料实际制备过程中，颗粒会受到各种方向外力的综合作用，很难实现完全取向。纤维状无机颗粒杂乱无章地分布在有机基体中。当纤维状无机颗粒偏离外施电场强度方向，其内部电场强度分布将变得非常复杂^[22]，如图 8 所示。可知，当纤维状无机颗粒平行或垂直于外施电场时，纤维内部电场分布可近似认为均匀。但当纤维状无机颗粒与外电场成一定角度时，纤维内电场变的不再均匀，且大小也随偏转角度的变化而改变。

3 无机颗粒形状对无机颗粒/有机复合材料介电性能的影响

在实际无机颗粒/有机复合材料中，许多无机颗粒随机均匀分布在有机基体中。对于任意一个无机颗粒，其所受的外部电场环境是外施电场与临近颗粒束缚电荷产生电场叠加作用的结果，已不再均匀分布。此时，无机颗粒表面束缚电荷的分布已不再如图 3 所示规律分布，但颗粒形状仍是影响复合材料介电性能的一个至关重要因素。通过 Matlab 和 COMSOL Multiphysics 联合仿真方

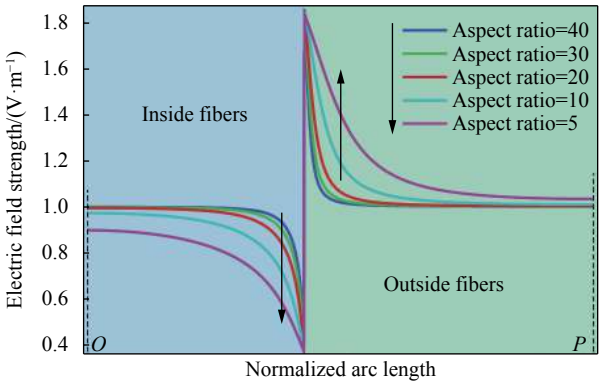


图 7 无机颗粒/有机复合材料电场强度沿轴线 OP 分布

Fig. 7 Electric field distribution along axis OP of inorganic particles/polymer composites

法建立不同形状无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料三维有限元模型，如图 9 所示。

当在复合材料上端和下端施加恒定电势差时，复合材料内部符合静电场分布条件，电势满足 Laplace 方程为

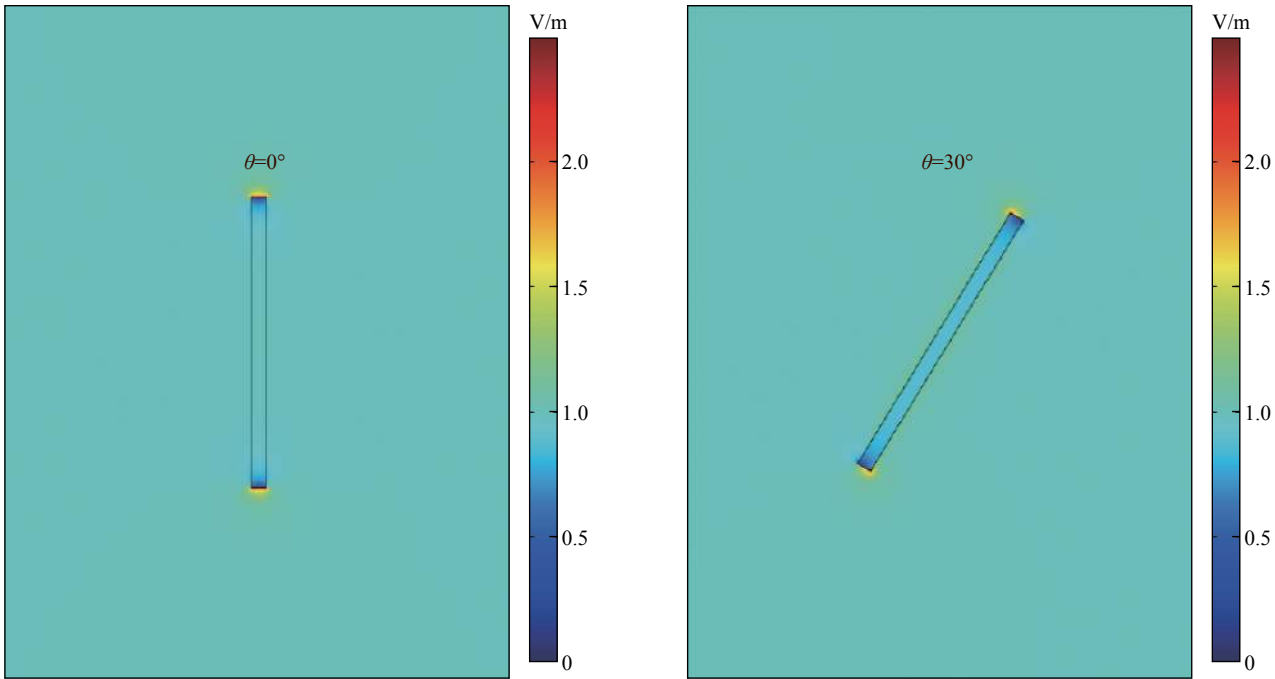
$$\nabla(\epsilon \nabla \varphi) = 0 \tag{6}$$

式中： ϵ 为空间介电常数分布； φ 为电位分布，进一步可计算获得电场强度矢量 $\mathbf{E}$ 和电位移矢量 $\mathbf{D}$ 的空间分布，分别为

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi \tag{7}$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E} \tag{8}$$

式中： ϵ_r 为材料组成成分的相对介电常数； ϵ_0 为真空介电常数。图 10 为不同形状无机颗粒填充的



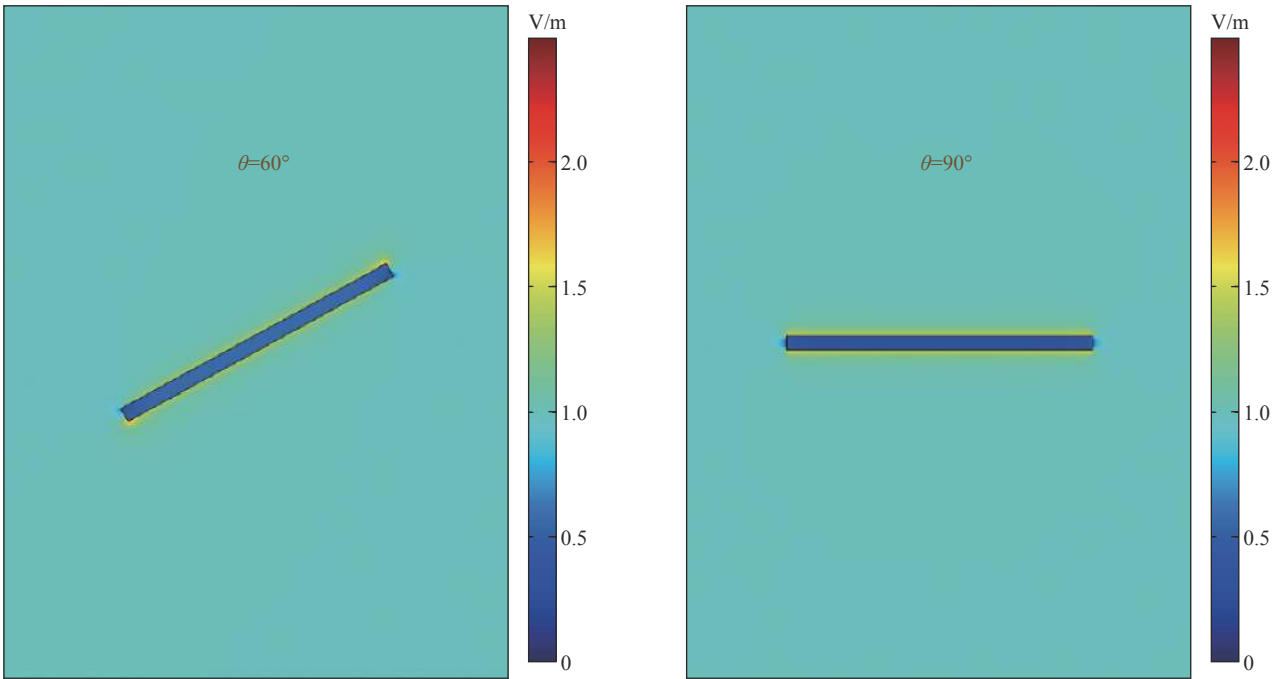


图 8 不同取向角度的纤维状无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料电场分布云图

Fig. 8 Electric field distribution of inorganic particles/polymer composites with different orientation angles of fibers particles

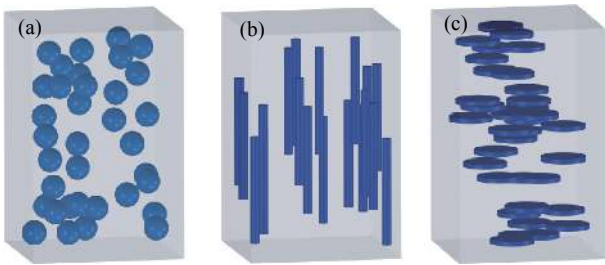


图 9 不同形状无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料的几何模型
Fig. 9 Geometry models of inorganic particles/polymer composites with different shapes of inorganic particles ((a) Spherical particle; (b) Fiber particle; (c) Disk particle)

无机颗粒/有机复合材料电场分布云图，其中相关仿真参数如表 1 所示。

可知，在维持体积分数为 15vol% 不变的情况下，不同形状无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料内部电场具有显著差异。在无机颗粒内部，对于纤维状无机颗粒，其电场强度近似等于外施电场强度；对于二维圆片状无机颗粒，其颗粒内部电场强度被显著削弱；球型无机颗粒内部电场强度介于一维纤维状无机颗粒与二维圆片状无机颗粒之间，但仍保持均匀分布。在一维纤维状无机颗粒端部的有机基体中出现显著的局部电场强度集中现象，即出现了强电场区域。电应力集中会使材料内部出现提前电离等现象，而显著降低

复合材料的击穿场强。球型无机颗粒端部也存在一定的电应力集中现象，且当颗粒之间的距离不断缩小时，临近颗粒之间的相互作用不断增加，成为影响复合材料介电性能的一个重要因素。当获得了复合材料材料内部电场分布情况时，可以对复合材料的有效介电常数进行计算，计算如下：

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{d \iiint E D dV}{\epsilon_0 S U^2} \tag{9}$$

式中： S 和 d 分别为复合材料的表面积 (m^2) 和厚度 (m)； U 为外施电压 (V)； E 和 D 分别为复合材料内部电场强度 (V/m) 和电位移矢量 (C/m^2)。

图 11 为无机颗粒体积分数对无机颗粒/有机复合材料有效介电常数的影响。可知，随着无机颗粒体积分数的增加，不同形状无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料的有效介电常数均不断增加。但相比而言，在保持体积分数相同情况下，平行于外电场取向的纤维状无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料有效介电常数最大，圆片状无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料有效介电常数最小，而球型无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料有效介电常数介于二者之间。当无机颗粒体积分数为 10vol% 时，球型、纤维状和圆片状无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料有效介电常数分别为 1.2473、1.5890 和 1.1393，与前面分析讨

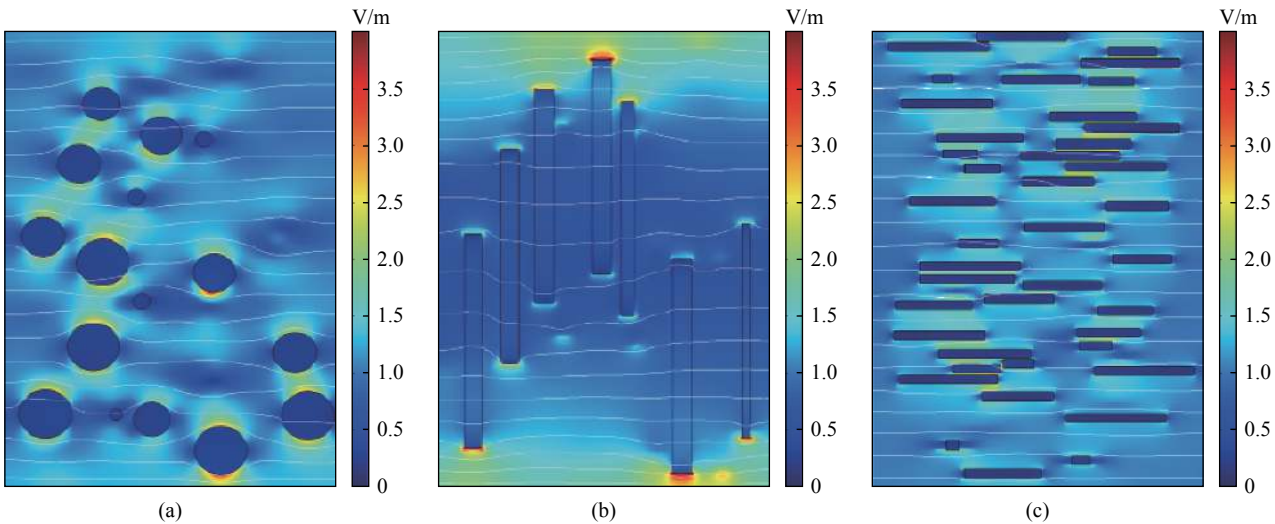


图 10 不同形状无机颗粒 (15vol%) 填充的无机颗粒/有机复合材料电场分布云图

Fig. 10 Electric field distribution of inorganic particles/polymer composites with different shapes of inorganic particles (15vol%)
((a) Spherical particle; (b) Fiber particle; (c) Disk particle)

表 1 无机颗粒/有机复合材料有限元仿真相关几何和介电参数
Table 1 Geometric and dielectric parameters of inorganic particles/polymer composites in FEM simulation

Parameter	Value
Model size/ μm	10 $\times$ 10 $\times$ 15
Applied voltage/ μV	15
Normalized permittivity of organic matrix	1
Normalized permittivity of inorganic particles	10
Radius of spherical particles/ μm	0.8
Length of fiber particles/ μm	7
Radius of fiber particles/ μm	0.3
Radius of disk particles/ μm	1.5
Thickness of disk particles/ μm	0.3

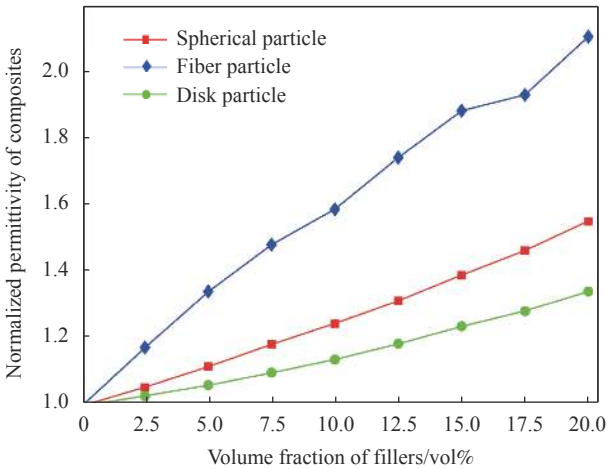


图 11 无机颗粒体积分数对无机颗粒/有机复合材料有效介电常数的影响
Fig. 11 Effects of inorganic particles volume fraction on effective permittivity of inorganic particles/polymer composites

论的结果一致。当改变无机颗粒/有机复合材料内部结构时，局部电场出现差异，从而导致无机颗粒/有机复合材料的宏观性能发生变化。

4 结论

材料的储能特性与其内部电场分布密切相关。在无机颗粒/有机复合材料内部，无机颗粒的加入会破坏基体电场的均匀分布。而不同形状无机颗粒由于其对外电场响应特性不同，会产生不同的局部电场畸变特性，进而影响无机颗粒/有机复合材料的宏观储能特性。对于球型无机颗粒，在均匀外施电场环境中，其内部电场分布均匀，且电场强度与颗粒尺寸无关，束缚电荷密度与偏转角相关，导致在颗粒顶端和底端发生电场集中。对于纤维状无机颗粒，当其直径远小于长度，即具有较大长径比，且平行于外电场分布时，颗粒内部电场分布均匀，且大小与外施电场相同。但当长径比减小时，其表面束缚电场产生的电场不能被忽略，此时颗粒端部电场被削弱。与纤维状无机颗粒相反，当二维圆片状无机颗粒轴向平行于外电场方向时，由于其具有较大的表面积，表面分布有均匀的束缚电荷，导致颗粒内部电场被显著削弱。此外，当纤维状无机颗粒或平板状无机颗粒偏离外电场方向时，其内部电场分布将变得非常复杂。三维仿真模型计算结果表明，在无机颗粒体积分数相同的情况下，纤维状无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料的有效介电常数最大，圆片状无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料的

有效介电常数最小, 而球型无机颗粒填充的无机颗粒/有机复合材料的有效介电常数介于二者之间。

参考文献:

- [1] DANG Zhimin, YUAN Jinkai, ZHA Junwei, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites[J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(4): 660-723.
- [2] HUAN Tran Doan, BOGGS Steve, TEYSSERE Gilbert, et al. Advanced polymeric dielectrics for high energy density applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 83: 236-269.
- [3] 罗莎, 沈佳斌, 郭少云. 高储能密度聚合物基介电复合材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2019(8): 14-21.
LUO Sha, SHEN Jiabin, GUO Shaoyun. Polymer-based dielectric composites with high energy storage[J]. *Polymer Bulletin*, 2019(8): 14-21(in Chinese).
- [4] 雷清泉, 范勇, 王暄. 纳米高聚物复合材料的结构特性、应用和发展趋势及其思考[J]. *电工技术学报*, 2006, 21(2): 1-7, 12.
LEI Qingquan, FAN Yong, WANG Xuan. Structure property applications and developing trends of polymer nanocomposites[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2006, 21(2): 1-7, 12(in Chinese).
- [5] HANEMANN Thomas, SZABO Dorothee Vinga. Polymer-nanoparticle composites: From synthesis to modern applications[J]. *Materials*, 2010, 3(6): 3468-3517.
- [6] BI Meihua, HAO Yanan, ZHANG Jiameng, et al. Particle size effect of BaTiO₃ nanofillers on the energy storage performance of polymer nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(42): 16386-16395.
- [7] 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.
- [8] 王岚, 党智敏. 碳纳米管填充的高介电常数聚合物基复合介电材料[J]. *电工技术学报*, 2006, 21(4): 24-28.
WANG Lan, DANG Zhimin. Carbon nanotube filled polymer-based dielectric composites with high dielectric constant[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2006, 21(4): 24-28(in Chinese).
- [9] CHEN Jianwen, WANG Xiucai, YU Xinmei, et al. Significantly improved dielectric performance of nanocomposites via loading two dimensional core-shell structure Bi₂Te₃@SiO₂ nanosheets[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 447: 704-710.
- [10] 杜嘉雯. 二维无机填料/聚合物基柔性介电复合材料的制备与性能[D]. 北京: 清华大学, 2016.
DU Jiawen. Preparation and properties of two-dimensional inorganic filler/polymer-based flexible dielectric composites[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016(in Chinese).
- [11] XIE Bing, ZHANG Haibo, ZHANG Qi, et al. Enhanced energy density of polymer nanocomposites at a low electric field through aligned BaTiO₃ nanowires[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(13): 6070-6078.
- [12] BATRA Saurabh, CAKMAK Miko. Ultra-capacitor flexible films with tailored dielectric constants using electric field assisted assembly of nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(48): 20571-20583.
- [13] 王旗, 李喆, 尹毅. 微、纳米无机颗粒/环氧树脂复合材料击穿强度性能[J]. *电工技术学报*, 2014, 29(12): 230-235.
WANG Qi, LI Zhe, YIN Yi. The effect of micro and nano inorganic filler on the breakdown strength of epoxy resin[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2014, 29(12): 230-235(in Chinese).
- [14] TANG Haixiong, LIN Yirong, SODANO Henry A. Synthesis of high aspect ratio BaTiO₃ nanowires for high energy density nanocomposite capacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(4): 451-456.
- [15] ZHU Yingke, ZHU Yujie, HUANG Xingyi, et al. High energy density polymer dielectrics interlayered by assembled boron nitride nanosheets[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(36): 1901826.
- [16] TANG Haixiong, LIN Yirong, ANDREWS Clark, et al. Nanocomposites with increased energy density through high aspect ratio PZT nanowires[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(1): 015702.
- [17] TANG Haixiong, LIN Yirong, SODANO Henry A. Enhanced energy storage in nanocomposite capacitors through aligned PZT nanowires by uniaxial strain assembly[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(4): 469-476.
- [18] ZHONG Shaolong, DANG Zhimin, ZHA Junwei. Prediction on effective permittivity of 0-3 connectivity particle/polymer composites at low concentration with finite element method[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2018, 25(6): 2122-2128.
- [19] MYROSHNYCHENKO V, BROSSEAU C. Finite-element method for calculation of the effective permittivity of random inhomogeneous media[J]. *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2005, 71(1): 016701.
- [20] WANG Z P, KEITH-NELSON J, HILLBORG H, et al. Dielectric constant and breakdown strength of polymer composites with high aspect ratio fillers studied by finite element models[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 76: 29-36.
- [21] TANG Haixiong, ZHOU Zhi, SODANO Henry A. Relationship between BaTiO₃ nanowire aspect ratio and the dielectric permittivity of nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, 6(8): 5450-5455.
- [22] ZHONG Shaolong, YIN Lijuan, PEI Jiayao, et al. Effect of fiber alignment on dielectric response in the 1-3 connectivity fiber/polymer composites by quantitative evaluation[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113: 122904.