

# 聚酰亚胺复合储能电介质材料研究进展

万宝全<sup>1</sup>, 郑明胜<sup>1</sup>, 查俊伟<sup>1,2</sup>

(1. 北京科技大学, 北京 100083; 2. 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

**摘要:** 具有高击穿、低损耗、高柔性、低成本等优点的介电高分子材料在薄膜电容器产业中发挥着重要作用。然而, 偏低的储能密度以及较差的热稳定性限制了其在高温工作环境中的应用。本文着重介绍了以聚酰亚胺为基体的介质储能材料及提高储能特性的研究方法, 包括具有高介电常数、高绝缘特性的无机填料, 多功能复合填料的结构和形貌对复合薄膜性能的影响以及界面微区特性的研究, 并探讨了高温介质储能复合材料界面设计的未来研究方向。

**关键词:** 聚酰亚胺; 无机填料; 界面设计; 介质储能

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)11-0023-11

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.11.003

## Progress of Polyimide-based Composite Dielectrics for Energy Storage Applications

WAN Baoquan<sup>1</sup>, ZHENG Mingsheng<sup>1</sup>, ZHA Junwei<sup>1,2</sup>

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Dielectric polymer materials with high breakdown, low loss, high flexibility, and low cost play an important role in film capacitor industry. However, low energy storage density and poor thermal stability limit its applications in high-temperature working environments. In this paper, the polyimide-based dielectric energy storage materials and the research methods to improve energy storage property were introduced emphatically, including the influences of the structure and morphology of inorganic fillers with high dielectric constant and high insulation properties or multifunctional composite fillers on the performance of composite films, and the studies on the property of interface micro-area. The future research direction of interface design for high-temperature medium energy storage composite materials was discussed.

**Key words:** polyimide; inorganic filler; interface design; dielectric energy storage

## 0 引言

随着电力、电子系统的发展, 电介质储能技术成为当前最具吸引力的领域之一, 介电高分子材料作为一种特殊的绝缘材料, 因其具有优异的击穿特性而受到广泛的研究, 并且应用于嵌入式电容器、

高能量密度脉冲功率器件等先进电力系统中<sup>[1-6]</sup>, 如图1所示。但是介电高分子材料较低的介电常数将其能量密度限制在一个较低的水平。例如, 商业化双向拉伸聚丙烯(BOPP)的电气强度高于500 MV/m, 介质损耗因数低于0.02%, 因其介电常数偏低(约2.2), BOPP电容器的储能密度仅有1~3 J/cm<sup>3</sup>[7]。对于线性介质高分子材料, 其储能密度可定义为 $U_c = \epsilon_r \epsilon_0 (E_b)^2 / 2$ , 其中 $\epsilon_r$ 为相对介电常数,  $\epsilon_0$ 为真空介电常数( $8.85 \times 10^{-12}$  F/m),  $E_b$ 为电气强度。显然, 高 $U_c$ 需要协同提升介质材料的 $\epsilon_r$ 和 $E_b$ 。因此, 将具有高介电的填料(如钛酸钡)以及高击穿特性的绝缘填料(如氮化硼)与具有优异热稳定性的高分子

收稿日期: 2021-04-20 修回日期: 2021-07-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51977114); 中央高校基本科研业务费(FRF-TP-20-02B2)

作者简介: 万宝全(1994-), 男(蒙古族), 河北承德人, 博士生, 研究方向为功能性聚酰亚胺复合材料; 通信作者: 查俊伟(1982-), 男(汉族), 安徽望江人, 教授, 博士, 主要从事功能与绝缘纳米复合电介电/热特性领域的应用基础研究。

聚合物(如聚酰亚胺)复合制备出具有优异性能的薄膜是提高复合材料储能特性的有效措施<sup>[8]</sup>。



图1 介电高分子材料的应用

Fig.1 Application of dielectric polymer material

为了得到高储能、高热稳定性的介电高分子复合材料,引入多功能性的零维(0D)、一维(1D)、二维(2D)或多维填料时,基体与填料之间的界面调控问题就会变得更加重要。图2展示了多种填料的微观结构设计及其与聚合物复合的拓扑结构。聚合物复合材料的性能并不仅仅依赖于单个组分的结构和性能,基体和填料之间的界面相互作用在决定整体性能方面也有重要作用,在这种复合体系中,增加了第三相:界面相。由于纳米级填料的高比表面积,界面相的体积分数可高达50%~70%<sup>[9]</sup>。因此,界面作用对纳米复合材料及其器件的整体性能有重要影响。对于聚合物基纳米复合材料体系,通常采用有机改性剂对无机填料进行表面改性,以增强填料与聚合物基体的界面相互作用、材料相容性和分散性。此外无机填料与聚合物基体之间的介电常数或电导率的不匹配将导致复合材料的电场分布不均匀,进而降低介电复合材料的电气强度。实验证明,通过构建无机壳层、接枝多功能有机壳层、在填料表面使用多层壳层、构建拓扑结构(包括夹层或多层结构),可以在一定程度上克服这种情况<sup>[10]</sup>。

由于聚合物热导率较低,高分子绝缘材料在长时间使用或过载使用时容易产生热积累,使得高分子绝缘材料性能容易劣化,如热膨胀、热降解、绝缘和介电性能降低等,给材料的使用寿命和设备的安全带来了严重的负面影响。随着科学技术的不断进步,对材料的要求越来越高,很多高分子绝缘材料在电子封装、电子元器件等方面已经无法满足当前应用需要<sup>[11]</sup>。比如目前对于薄膜电容器高温工作

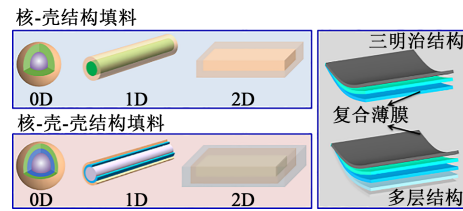


图2 核壳结构填料及多层结构复合薄膜

Fig.2 Core-shell structure filler and multilayer structure composite film

环境需求(大约为140℃)和聚丙烯薄膜最高工作温度(大约为105℃)之间的不匹配成为其应用的限制。在这种情况下,科学家们对高温介电高分子材料如聚苯二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚苯硫醚(PPS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚酰亚胺(PI)进行了大量的基础性研究<sup>[12-15]</sup>,具体的聚合物性能见表1,其中聚酰亚胺(PI)以其优异的电气、力学及耐高温性能被广泛应用于电子器件等领域。为了进一步提升PI的介电性能以满足现代电气系统能量密度的需求,一般在基体中加入高介电、高导热填料,制备性能优异的PI复合材料,例如金属或金属氧化物(银纳米线、氧化锌、氧化铝等)、碳质材料(碳纳米管、石墨烯等)和陶瓷材料(氮化硼、碳化硅等)<sup>[16-22]</sup>,其结构如图3所示。

表1 聚合物基电介质电容器用聚合物基体的性能概述  
Tab.1 Overview of the performance of polymer matrix for polymer-based dielectric capacitors

介质材料	介电常数 (1 kHz)	工作温度 /℃	热导率 /(W/(m·K))	能量密度 /(J/cm <sup>3</sup> )
BOPP <sup>[12]</sup>	2.2	105	2.1-2.35	1~1.2
PEN <sup>[13]</sup>	3.2	125	~0.26	1~1.5
PPS <sup>[14]</sup>	3.0	200	~0.3	1~1.5
PET <sup>[13]</sup>	3.6	125	0.29	1~1.5
PI <sup>[15]</sup>	3.4	~200	6.58~11.7	1.4

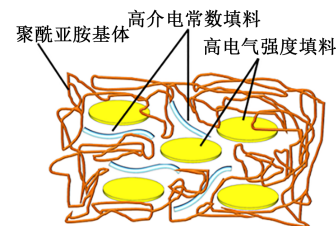


图3 聚酰亚胺复合材料结构示意图

Fig.3 Schematic diagram of polyimide composite structure

本文主要介绍以聚酰亚胺为基体的介电高分子复合材料介电及储能特性的研究进展,简要分析填料结构以及改性工艺对其储能性能的影响。此外还介绍纳米复合材料界面微区的系列研究,通过对界面微区理论的分析以及实例的验证,确定界面结构是影响PI复合薄膜介电储能特性的关键因素。

## 1 聚酰亚胺介质储能材料

### 1.1 聚酰亚胺简介

聚酰亚胺(polyimide,简称PI)具有优异的耐低温性能、耐热氧化性、尺寸稳定性、力学性能、电绝缘性能、耐溶剂性和生物相容性,是综合性能最佳的有机高分子材料之一<sup>[23-25]</sup>,结构简式如图4所示。PI可以通过丰富多样性的共聚单体和不同合成方法制备,分子结构和聚集态结构具备可设计性,因此研究PI合成是一个广阔的领域。分子结构和聚集态结构的变化导致不同PI具备显著的性能差异,因此适当的分子结构调控有利于高性能PI材料的设计和制备。

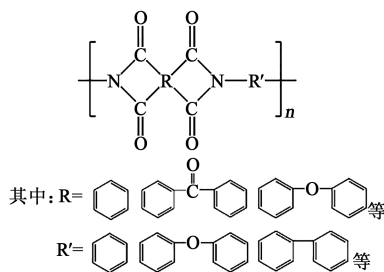


图4 聚酰亚胺结构简式

Fig.4 Simplified structure of polyimide

### 1.2 聚酰亚胺的合成

目前合成聚酰亚胺的方法有熔融缩聚法、溶液缩聚法、界面缩聚法等。熔融缩聚法生产工艺过程简单、成本低、可连续生产;溶液缩聚法由于溶剂的存在,可降低反应温度,避免单体和聚合物分解,反应平稳易控制,并且所形成的聚酰胺酸溶液可直接亚胺化,该方法特别适合制备芳香族聚酰亚胺;界面缩聚法是指在两种互不相溶,分别溶有两种单体溶液的界面附近进行的缩聚反应,可用于制备特殊性能的PI。

## 2 二元聚酰亚胺复合材料

向聚酰亚胺基体内掺杂高介电的无机纳米填料可以得到介电常数高于纯聚酰亚胺的纳米复合材料。这种方法设计简单、效果显著、操作容易,因此是提升聚酰亚胺复合材料储能特性的重要方法。

但是,纳米填料表面的高能性、不饱和性、易团聚特性,使得在有机-无机界面处产生大量的物理缺陷,降低了材料的力学性能和绝缘性能。此外,由于纳米填充材料与聚合物基体间介电常数存在显著的差异性,导致两者接触界面区域的局部电场强度增大,形成击穿弱点,造成复合材料的电气强度下降。因此,需要对无机纳米填料与聚酰亚胺基体之间的界面微区进行设计改进,从而尽量减小缺陷与介电常数差对复合材料储能特性的不利影响。下面主要从填料的表面改性以及填料与基体之间的界面区进行讨论,总结并分析提升复合材料性能的主要方法。

### 2.1 界面模型的建立

在固有均匀相的填料A与基体相B中建立界面。整个系统中,两相的每个原子或者分子都会通过一组短距离和长距离的力与周围的环境保持平衡的状态,在每个相的内部,力虽然在原子距离上波动,但基本上是恒定的,随着不同相的大范围相互接近,在界面处,力会发生积累。根据在不同区域内力的作用不同的情况,可定义一个两相之间的界面AB,在该界面上任何与力相关的属性强度M都会改变,随后界面的范围可由属性强度M定义,这可能是系统组成的浓度,例如分子、原子或离子种类或电子浓度,但也可能是任何物理或化学性质,例如能量密度或介电极化率。强度特性M的分布图如图5(a)所示,其中在有效距离 $t_1$ 上,它从A中的 $M_{1A}$ 变为B中的 $M_{1B}$ ,具有某种表面活性性质的组分可以由 $t_2$ (不同轮廓和厚度的)所定义的 $M_2$ 来代表。如果B包含流动离子,则会发生第二种屏蔽作用,该离子在库仑力的作用下会迁移以在粒子A周围建立一个扩散的双电层,当A具有密度为 $\sigma$ 的正电荷时的情况如图5(b)所示。双电层由电势分布函数决定的正、负离子组成,平均场的近似值确定势能分布函数,从而形成聚合物基复合材料体系中较有说服力的弥漫电双层模型。类似于聚合物基复合材料,如果A相代表有限大小的粒子,B相代表基体,并且A被B包围,它们之间具有AB界面,则界面性质将变得越来越突出。也就是说,在复合电介质的情况下,随着粒径的减小,总界面的贡献会变得非常重要。纳米复合介质材料的制备通常涉及在基体B的液相中混合纳米粒子A,如果粒子保持电中性,则粒子间范德华力将促进聚结,使得纳米结构的均匀性受损。但是,如果它们带电并被屏蔽

双层包围,则当颗粒彼此接近时,会在干扰双层之间产生排斥力,如图5(c)所示。根据范德华力和双层力的相对强度,可以看出合力可以使复合材料稳定在一个间距上,该间距对应于 $Q$ 处的最小能量。随后B固化可能会生成均匀的复合材料,其中A上的电荷和周围的双层保留下来,并将继续稳定该体系。当然,它们也会影响复合材料的介电性能,并且吸引极化和双层斥力之间的平衡是DLVO(derjaguin, landau, verwey and overbeek)模型的核心,能够保证最低能量稳定。由此可知通过对填料表面进行有机改性、接枝,制备核壳结构可能是调控界面能量最低值的有效方法,能够制备出均匀的高性能复合材料<sup>[26-27]</sup>。

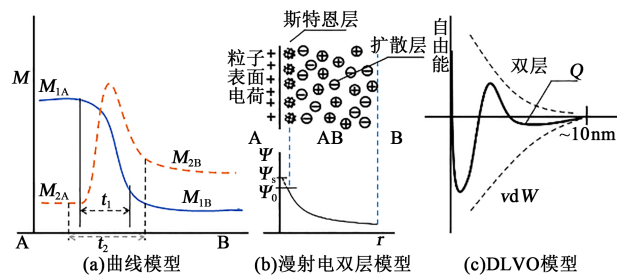


图5 界面模型原理图

Fig.5 Schematic diagram of interface model

## 2.2 填料的界面表面能理论

聚酰亚胺复合材料的界面是指聚酰亚胺基体与纳米填料之间的过渡区域。根据对大量文献和研究工作分析可知,对于电介质复合材料而言,填料与基体之间的界面特性是理解问题的关键。利用形态尺寸的不同,有多种填料能与PI形成二元复合材料<sup>[28-29]</sup>,即零维(0D)纳米填料,包括球形纳米颗粒、纳米立方体和不规则形貌的纳米颗粒;一维(1D)纳米填料,包括纳米线、纳米纤维、纳米管和纳米带;二维(2D)纳米填料,包括纳米片和纳米板等。像钛酸钡( $BaTiO_3$ )、二氧化钛( $TiO_2$ )、钛酸锶钡( $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ )等陶瓷纳米颗粒以及石墨烯和碳纳米管(CNT)等碳基材料通常与PI等高分子聚合物基体不相容,这是由于其表面能与基体的显著差异以及聚合物-填料界面相互作用差导致的<sup>[30]</sup>。无机填料容易在聚合物基体中形成团聚体,导致相分离,因此进行填料与基体之间界面的设计改性是非常必要的。填料的外表面可涂覆一系列改性剂,用于调整填料与基体之间的界面关系,如图6所示。常用改性方法有吸附法、表面接枝、偶联剂改性和溶

胶凝胶/水热法等<sup>[31]</sup>。

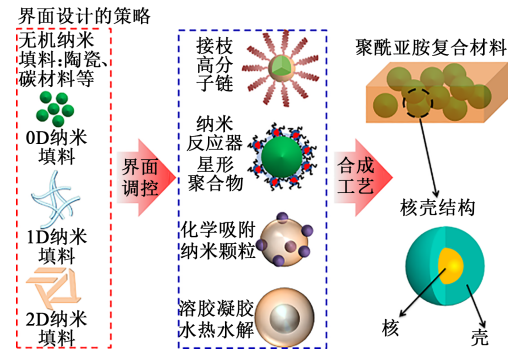


图6 聚酰亚胺复合材料中填料以及界面处理方法

Fig.6 Filler used in polyimide composite material and interface treatment methods

由于填料表面存在着较高的表面能、范德华力或者是静电相互作用,使得无机填料在聚酰亚胺等高分子材料基体中容易发生团聚和层积化,目的是为了形成更稳定的低能级状态<sup>[32]</sup>。通过填料与基体之间的界面表面能理论的介绍,核壳结构填料在表面改性以及复合材料的多功能性应用上起到重要的作用,并且这方面的研究工作也在不断的深入<sup>[33-36]</sup>。在聚合物基纳米复合材料中,增强纳米填料分散性和调整界面性能是重要技术挑战,而采用有机改性剂对填料进行表面改性是解决这些问题的有效途径。改性剂可以通过静电作用或氢键作用物理吸附在填料表面,包括多巴胺、硅烷、磷酸、乙二醇、聚乙烯醇、链烷烃<sup>[37-42]</sup>等,如图7所示。这些有机物可以通过简单的工艺就能修饰无机纳米粒子的表面,因此被研究者广泛关注,比如可以通过溶液共混合的方法;有的有机外壳还可以经过沉淀水解原位聚合在颗粒表面。然而物理吸附有机改性剂的使用导致复合材料中存在游离残留物种,这可能导致泄漏电流增加和介质损耗增加。接枝法是通过聚合物分子链端基与纳米颗粒表面的官能团发生反应,将制备的聚合物分子链接枝到纳米颗粒表面,从而形成核-壳结构。由于共价键相比较物理吸附而言具有更高的界面强度,使得这种方法具有更好的分散性。并且有机外壳不仅可以改善聚合物基体与无机填料的界面相容性,还可以防止内芯团聚,从而进一步提高填料的分散性。例如,多巴胺由于其独特的粘附性能,在自然条件下容易通过自聚合形成聚多巴胺层的特性,已被用于各种填料颗粒的表面改性。多巴胺改性的 $BaTiO_3$ 纳米纤维具有一定厚度的非晶态层,与基体材料相

比,其相对介电常数提高了20%,电气强度提高了100%<sup>[43]</sup>。

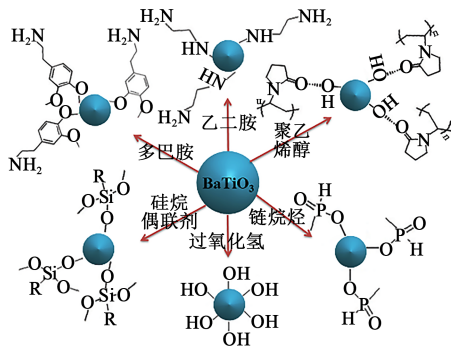


图7 陶瓷填料表面的几种改性方法  
Fig.7 Several modification methods of ceramic filler surface

### 2.3 二元聚酰亚胺复合薄膜的介电储能特性

对于二元复合体系来说,无机填料的表面改性极为重要,通过填料接枝,可对界面问题进行有益调控,使得填料与聚酰亚胺基体形成的复合薄膜介电性能有所提升。为了解释纳米复合材料的性能并研究复合材料界面的作用机理,研究者们提出了多种界面模型。例如,T J LEWIS提出了介电双层(electric double layer)模型。通过根据LEWIS等提出的聚合物基复合材料中的弥漫电双层模型<sup>[44-45]</sup>,WAN B等<sup>[46]</sup>对多巴胺改性后的钛酸钡纳米纤维与聚酰亚胺形成的复合薄膜界面进行分析,得到了介电性能提升的原因以及进一步改进的方法。

图8给出了在氢气气氛下处理的钛酸钡纳米纤维(BT-fiber)与聚酰亚胺形成的复合材料(BT-fiber(H<sub>2</sub>)/PI)界面上的电荷分布。由于纤维填料与PI之间的费米能级或化学势不同,BT-fiber表面被充满电荷,同时BT-fiber的带电表面会引起聚合物中填充剂周围离子的运动,从而抑制了BT-fiber的电荷积累。一般来说,聚合物中的离子电荷通过两种方式产生,一方面来自于聚合物的极化,包括电子极化和永久偶极子的取向;另一方面,移动电荷在聚合物侧的迁移和重新分配可能导致所谓的电双层的形成。基于上述机理,BT-fiber(H<sub>2</sub>)/PI复合薄膜介电性能的改善可以从以下3个方面来解释:①钛酸钡纳米纤维具有大的比表面积和各向异性的特性;②PI具有较强的力学性能、电性能和很高的热稳定性;③将在氢气中烧结的表面具有一定缺陷的钛酸钡纳米纤维引入到PI基体中形成复合材料,许多极化、偶极作用发生在BT-fiber与PI之间的接口处,并

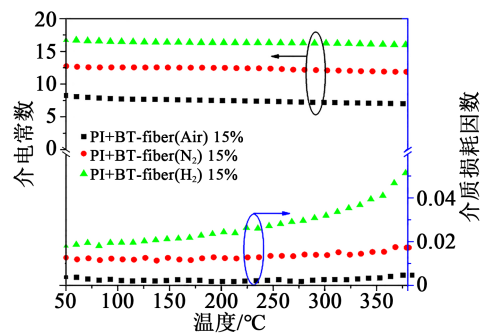
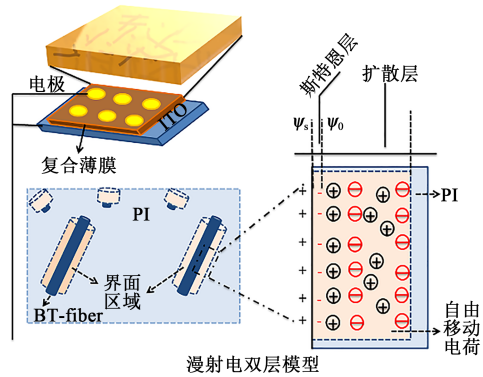


图8 PI复合薄膜的界面电荷示意图及温谱图  
Fig.8 Interface charge and thermogram of the PI composite film

且形成一定的浓度梯度,从而有利于复合薄膜材料介电性能的改进。该实验证明可以利用静电相互作用、氢键作用或偶极-偶极相互作用来改善填料与聚合物基体之间的相容性,如图9所示。为了缓解聚合物基体与无机填料表面能的差异,提升复合材料的性能,通常在无机填料高能表面包覆/接枝低能量的表面材料,如羟硅氧烷偶联剂等聚合物。如图10所示,QIAN C等<sup>[47]</sup>通过简单的改性方法,将钛酸铜钙(CCTO)的表面进行羟基化处理后与PI复合

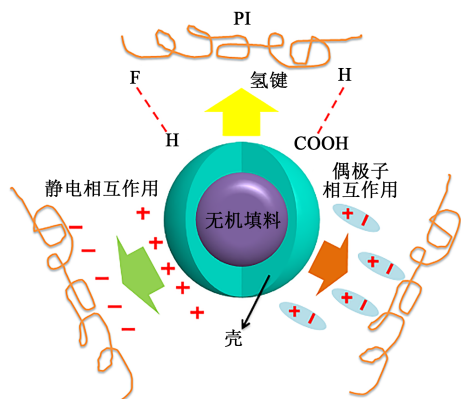


图9 核-壳结构与PI基体的相互作用  
Fig.9 The interaction between core-shell structure and PI matrix

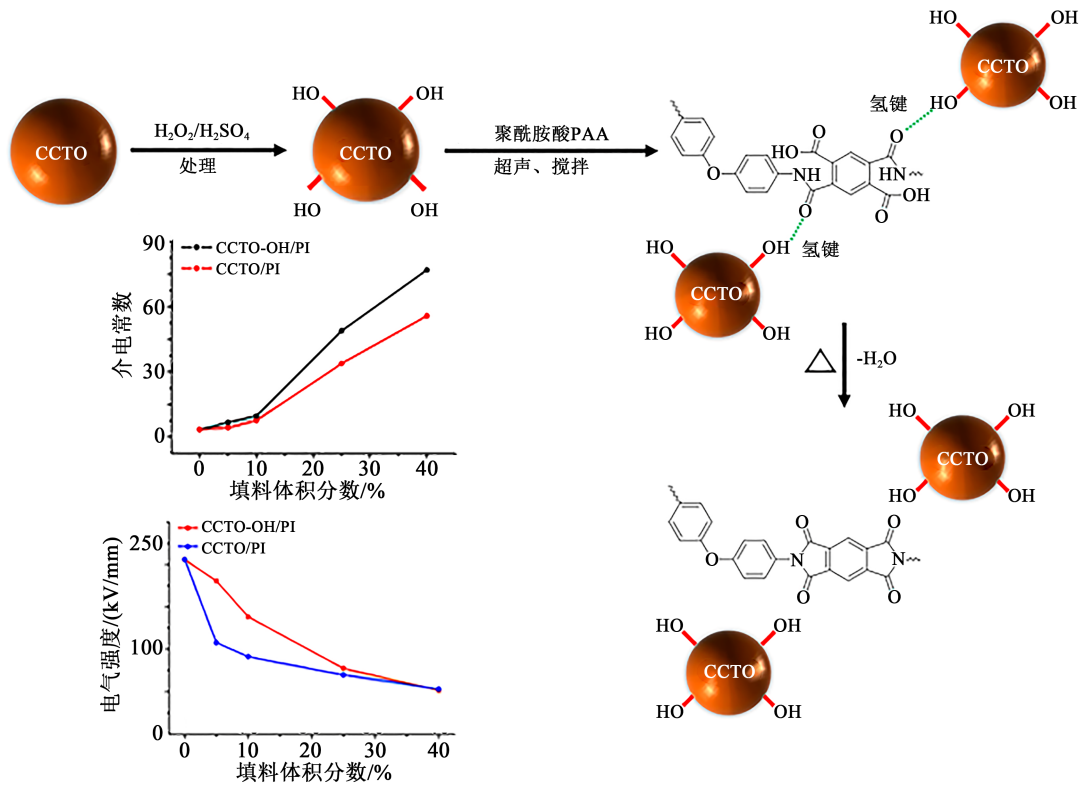


图10 CCTO的羟基化过程以及改性后的性能对比

Fig.10 The hydroxylation process of CCTO and the performance comparison after modification

得到了填料均匀分散、介电常数和电气强度双重提高的复合薄膜。因此,利用不同功能性质的改性剂设计和构建界面层是提高无机纳米填料分散性能的一个强有力的途径。

此外,还有研究人员制备了氨基化碳填料,目的是能与聚酰亚胺基体进行接枝,形成具有优良储能特性以及热稳定性的复合材料。如图11所示,CHEN Y等<sup>[48]</sup>通过逐步浇筑法制备了一种新型的氨基改性碳纳米管(CNT)/聚酰亚胺(NH<sub>2</sub>-MWNT/PI)夹层结构柔性复合薄膜,在两层绝缘层(纯PI,底层和顶层均为PI)之间嵌入介电层(NH<sub>2</sub>-MWNT/PI复合材料)。由于介电层的高电容和绝缘层对导电路径的有效阻隔,夹层结构复合薄膜具有高介电常数和超低介质损耗,介电常数在1~1 000 kHz之间具有超强的频率稳定性,并且具有较高的电气强度和储能密度。

还可以通过在高介电常数纳米填料表面引入低介电常数陶瓷壳层来实现减轻填料颗粒和聚合物基体之间的介电常数不匹配的问题。如图12所示,WANG J等<sup>[49]</sup>采用溶液铸造法制备了含有核-壳结构的钛酸钡@二氧化硅纳米纤维(BT@SiO<sub>2</sub>)的PI

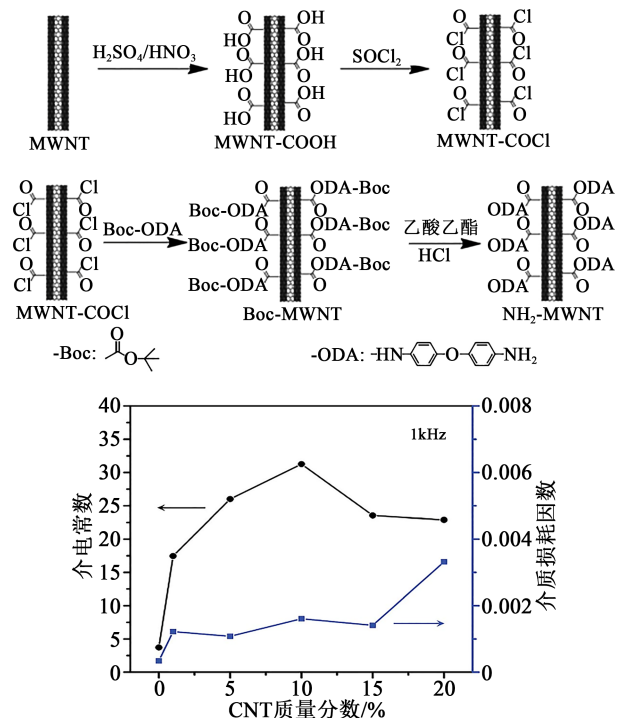


图11 氨基化碳纳米管过程以及聚酰亚胺复合薄膜的介电性能图

Fig.11 The process of amination of carbon nanotubes and the dielectric properties of the polyimide composite film

基纳米复合薄膜,其介电常数和电气强度均显著提高。这是因为具备中等介电常数的SiO<sub>2</sub>壳层可以有效地缓解BT和PI之间介电常数不匹配引起的局域场崎岖,有助于提高PI纳米复合薄膜的电气强度。填充3%的BT@SiO<sub>2</sub>纳米纤维的PI纳米复合薄膜在346 kV/mm场强下的最大能量密度为2.31 J/cm<sup>3</sup>,比纯PI(308 kV/mm时为1.42 J/cm<sup>3</sup>)高出62%,比商业聚合物薄膜BOPP高约200%。

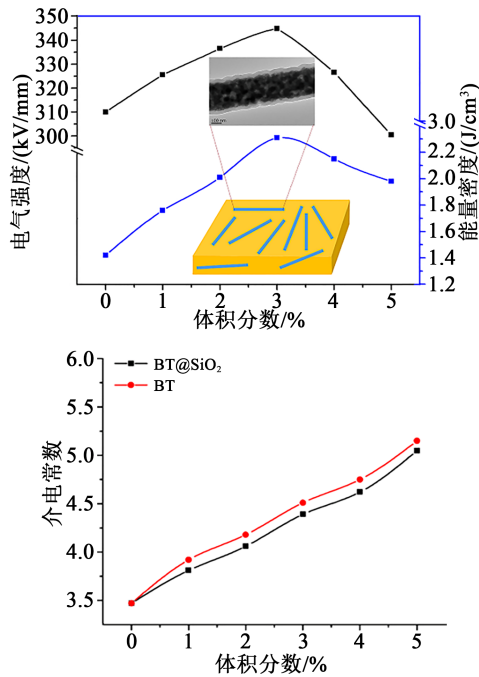


图12 BT@SiO<sub>2</sub>纳米纤维核-壳结构与聚酰亚胺复合薄膜的介电及储能特性

Fig.12 The dielectric and energy storage properties of the BT@SiO<sub>2</sub> nanofiber core-shell structure and the polyimide composite film

### 3 多元聚酰亚胺复合材料

#### 3.1 双重界面效应

对于以聚酰亚胺为基体的三元复合薄膜,常见的复合结构填料有0D/0D、0D/1D、0D/2D、1D/2D等模式,如图13所示。对于多元复合材料来说,目前大多数研究主要集中在填料或填料与聚合物的界面相互作用对介电和储能特性的影响上<sup>[50-51]</sup>。然而,不同填料(如1D/2D)之间的界面效应通常被忽略。因此,系统研究不同填料之间的界面相互作用对多元聚酰亚胺复合材料介电和储能特性的影响也是十分必要的。由于不同维度的纳米填料具有自己独特的作用,0D填料尺寸足够小,多量掺杂后

能起到更大的填充效果;1D填料具有较高的比表面积,不容易团聚,能够与基体更好的结合发挥更高界面效应;由于2D填料本身的独特形貌,研究人员通常将其作为提升电气强度的首选材料。与此同时,填料与填料、填料与基体之间的双重界面效应也同时起到重要作用。

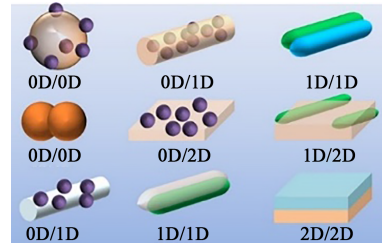


图13 常见的几种复合结构填料模式

Fig.13 Several common composite structure packing modes

通常情况下,可以把界面区域看成是填料表面包裹着一层壳结构,如图14(a)所示<sup>[10]</sup>。以0D纳米填料为例,则界面区域所占的体积分数( $f_{\text{界面}}$ )的计算如式(1)所示<sup>[52]</sup>。

$$f_{\text{界面}} = f_{\text{填料}} [(1+2t/d)^3 - 1] \quad (1)$$

式(1)中: $d$ 为0D填料的直径; $t$ 为填料与基体界面区域的厚度; $f_{\text{填料}}$ 为填料在复合体系中所占的体积比。

对于复合结构填料而言,能够通过调控填料的组合方式实现更容易的界面改性。如图14(b)所示,ZHANG X等<sup>[52]</sup>通过示意图与曲线图展示出随着界面区域厚度的增加以及纳米粒子填料直径的减小,界面区域所占的体积分量不断提升。如果仅通过短距离力确定界面且厚度为1 nm,则当粒径减小到5 nm以下时,界面的体积将超过整体的50%。如果界面厚度增加到10 nm或更大,则当 $d$ 小于20 nm时,界面将占主导。因此,界面性能会极大地影响复合材料的整体介电性能。由此WAN B等<sup>[53]</sup>通过同时调控钛酸钡纳米纤维(BT-fiber)与氮化硼(BN)之间的界面,以及复合填料与聚酰亚胺之间的界面实现了介电常数和电气强度的同时提升。当BT-fiber与BN形成复合填料时,原有的界面区域厚度没有大的改变,而填料的体积可以通过1D与2D填料的填充量以及复合模式进行调控,从而通过调控界面区域达到改善性能的目标。需要注意的是,聚酰亚胺复合薄膜介电常数的提高,除复合效应外,还归因于填料与聚合物基体之间界面极化的增加。

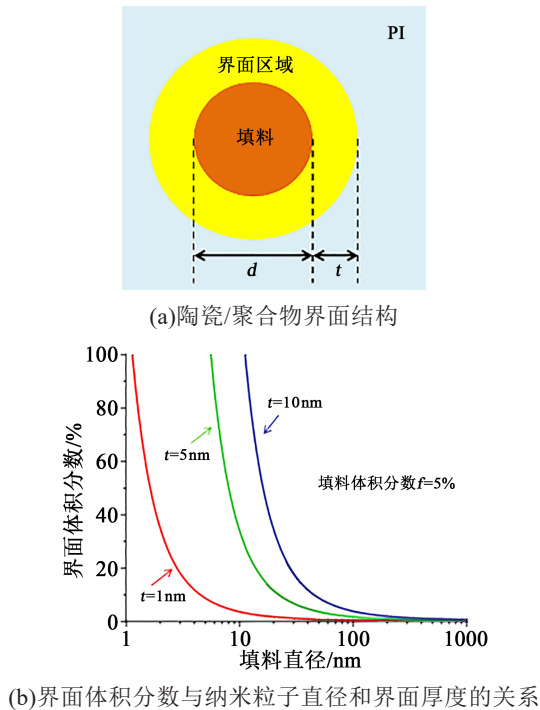


图 14 纳米复合材料界面结构示意图

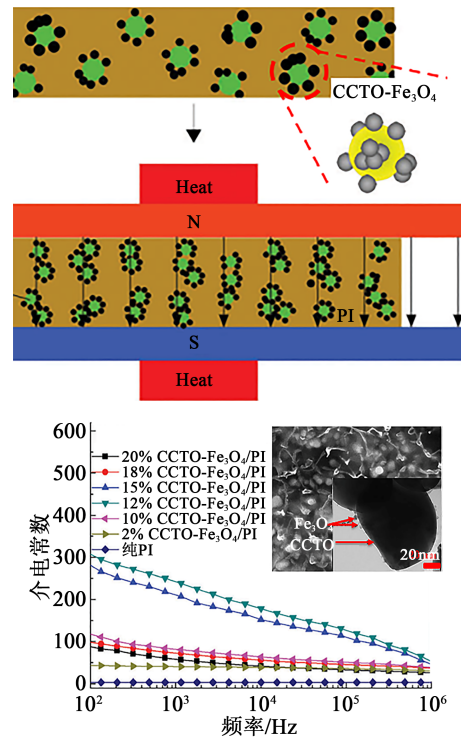
Fig.14 Interfacial structure of nanocomposites

此外 BT-fiber 与 BN 形成复合填料的过程中导致界面区的穿透,使得 BT-fiber 与 BN 的极化显著增加,也大幅提高了介电常数。当复合填料被引入 PI 中时,填料表面生成的电荷由于费米能级或化学势的差异,引起 PI 表面的离子电荷运动,包括永久偶极子取向和电子极化,产生的移动电荷和 PI 聚合物周围诱导的离子电荷促进了所谓的双电层的形成。

### 3.2 多元聚酰亚胺复合薄膜的介电储能特性

区别于传统的单一填料填充,目前多相复合填料也迅速发展,多功能填料被研究者用于制备聚酰亚胺复合薄膜,使得复合薄膜能够实现介电性能及储能特性的协调提升。如图 15 所示,CHI Q G 等<sup>[54]</sup>报道了外磁场诱导下铁氧化物沉积纳米钛酸铜钙 (nano CCTO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/PI 杂化膜的介电特性,通过制备纯钙钛矿立方结构、无杂质相的纳米 CCTO 颗粒,然后将纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒作为离散单元沉积在 CCTO 表面,制备纳米 CCTO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 杂化颗粒,详细研究了磁场影响的界面改进对复合膜介电性能的作用,在外加磁场作用下,经过退火以后的纳米 CCTO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PI 复合膜的介电常数显著提高,并且具有较低的介质损耗。当 nano CCTO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 体积分数为 12% 时,经过 90℃ 磁场处理 30 min,复合膜的介电常数可达 308,介质损耗因数仅为 0.6。利用渗滤理

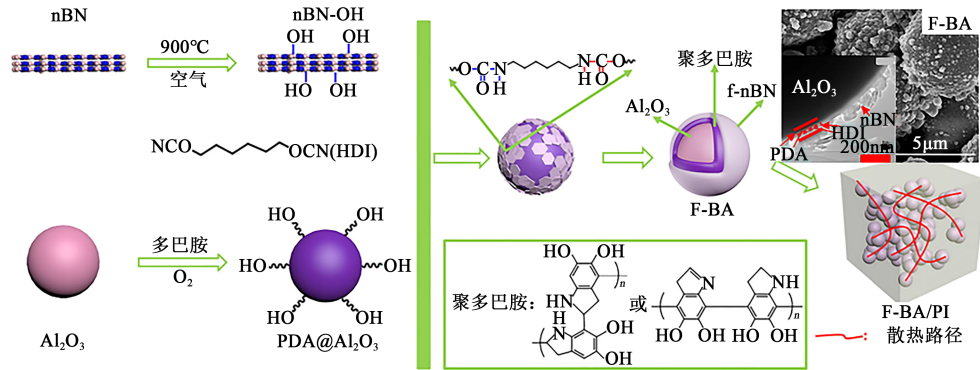
论可以解释实验结果:PI 杂化膜增强的介电性能主要来源于巨大界面区域面积和外部磁场引起的界面极化。

图 15 CCTO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合填料的制备过程及聚酰亚胺复合薄膜的形貌和介电性能Fig.15 The preparation process of the CCTO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite filler and the morphology and dielectric properties of the polyimide composite film

此外,填料之间的界面还可以经过有机官能团之间的化学键进行紧密的结合,形成新型复合填料以后与聚酰亚胺基体进行复合,得到性能优异的杂化膜。目前,DUAN G 等<sup>[55]</sup>利用核-双壳结构的 F-BA 填料,首次制备了具有 3D 导热网络结构和高电气强度的 PI 杂化膜,如图 16 所示。这种 F-BA 颗粒由改性的纳米氮化硼 (nBN) 和多巴胺包覆的球形氧化铝 (PDA@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 组成。为改善 F-BA 填料与 PI 基质之间的界面相容性并抑制声子在传播过程中的扩散,他们创新地使用了六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 作为“桥联剂”,以连接 nBN 和 PDA@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 并使其功能化从而形成双核-双壳结构。这种结构使得复合以后的 PI 杂化膜具有较高的电气强度和导热性能以及稳定的介电性能。

## 4 总结与展望

本文综述了以聚酰亚胺为基体的高温介质储

图 16 BN@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI复合薄膜的制备过程以及复合填料形貌Fig.16 The preparation process of the BN@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI composite film and the morphology of the composite filler

能复合材料,主要阐明了填料与基体之间的界面区域在提升复合薄膜性能时起到的重要作用,突出强调了二元复合与多元复合材料中界面效应的异同及调控机理,其中包括核-壳结构、有机改性、无机壳层等多种界面设计,总结如下:

(1)以聚酰亚胺为基体的介质高分子复合材料具有广阔的研究和应用前景,其中技术的关键是调控填料的结构、形貌,以及填料与基体之间的界面微区设计。

(2)简单高效的填料表面改性、接枝,能够有效改进聚酰亚胺基复合材料的介电及储能特性。

(3)多尺度、多结构、多功能化复合结构填料能够高效、全面改善聚酰亚胺基复合材料的结构和性能,实现多种性能的协同提升。

在此基础上,对高温介质储能界面设计的未来研究方向展望如下:

(1)传统的填料表面修饰方法已经不能满足当前高温介质储能复合材料的需求,需要研究者进行复合结构设计,制备多相复合材料,充分发挥多种填料的功能性。

(2)使用无机填料填充高分子基体前都应该进行表面修饰改性,并且界面区域的厚度对复合材料的性能具有重要影响,因此,进一步要调控界面效应以及界面区域的体积大小,使其对复合材料性能产生正面促进作用。

(3)填料在聚合物基体中的定向分布可以提高介电常数和绝缘性能,并且显著提升材料的电气强度和储能特性。

## 参考文献:

[1] ZHENG M S, ZHENG Y T, ZHA J W, et al. Improved dielectric, tensile and energy storage properties of surface rubberized

BaTiO<sub>3</sub>/polypropylene nanocomposites[J]. *Nano Energy*,2018,48: 144-151.

- [2] 鄂士平,刘东超,熊慕文,等.多重老化下纳米复合PI薄膜介电及耐局放性能分析[J].*绝缘材料*,2021,54(3):18-23.
- [3] ZHA J W, ZHU T X, DANG Z M, et al. Tuning of thermal and dielectric properties for epoxy composites filled with electrospun alumina fibers and graphene nanoplatelets through hybridization [J]. *Journal of Materials Chemistry C*,2015,3(27):7195-7202.
- [4] RU J, MIN D, LANAGAN M, et al. Energy storage properties of polyimide/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposite films and their breakdown mechanism in a wide content range[J]. *Applied Physics Letters*, 2019,115(21):213901.
- [5] DANG Z M, ZHOU T, YAO S H, et al. Advanced calcium copper titanate/polyimide functional hybrid films with high dielectric permittivity[J]. *Advanced Materials*,2009,21(20):2077-2082.
- [6] ZHA J W, FAN B H, DANG Z M, et al. Microstructure and electrical properties in three-component (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>)/polyimide nanocomposite films[J]. *Journal of Materials Research*, 2010, 25 (12):2384-2391.
- [7] HO J, RAMPRASAD R, BOGGS S. Effect of alteration of antioxidant by UV treatment on the dielectric strength of BOPP capacitor film[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*,2007,14(5):1295-1301.
- [8] 曹诗沫,佟辉,范涛,等.本征高介电常数聚酰亚胺电介质研究进展[J].*绝缘材料*,2020,53(10):1-9.
- [9] YANG C, WEI H, GUAN L, et al. Polymer nanocomposites for energy storage, energy saving, and anticorrosion[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2015,3(29):14929-14941.
- [10] LUO H, ZHOU X, ELLINGFORD C, et al. Interface design for high energy density polymer nanocomposites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(16):4424-4465.
- [11] 查俊伟,董晓迪,刘雪洁,等.多孔聚酰亚胺电材料研究现状[J].*高电压技术*,2020,46(9):3164-3176.
- [12] 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]. *Chemical Reviews*,2016,116(7):4260-4317.
- [13] YANG P, TIAN F, OHKI Y. Dielectric properties of poly(ethyl-

- ene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalate)[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(5):2310-2317.
- [14] HO J S, GREENBAUM S G. Polymer capacitor dielectrics for high temperature applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(35):29189-29218.
- [15] CHEN Q, SHEN Y, ZHANG S, et al. Polymer-based dielectrics with high energy storage density[J]. Annual Review of Materials Research, 2015, 45:433-458.
- [16] ZHOU Y, LIU F. High-performance polyimide nanocomposites with core-shell AgNWs@BN for electronic packagings[J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(8):082901.
- [17] UCHIDA S, MURAKAMI T, IWAMURA T, et al. Enhanced thermal conductivity in immiscible polyimide blend composites with needle-shaped ZnO particles[J]. RSC advances, 2017, 7(25): 15492-15499.
- [18] XIA J, ZHANG G, DENG L, et al. Flexible and enhanced thermal conductivity of a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ @ polyimide hybrid film via coaxial electrospinning[J]. RSC Advances, 2015, 5(25):19315-19320.
- [19] LI S, FENG Y, LI Y, et al. Transparent and flexible films of horizontally aligned carbon nanotube/polyimide composites with highly anisotropic mechanical, thermal, and electrical properties [J]. Carbon, 2016, 109:131-140.
- [20] WU Y, ZHA J, YAO Z, et al. Thermally stable polyimide nanocomposite films from electrospun  $\text{BaTiO}_3$  fibers for high-density energy storage capacitors[J]. RSC Advances, 2015, 5: 44749-44755.
- [21] ZHA J, JIA H, WANG H, DANG Z. Tailored ultralow dielectric permittivity in high-performance fluorinated polyimide films by adjusting nanoporous characteristics[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116:23676-23681.
- [22] DAI W, YU J, WANG Y, et al. Enhanced thermal conductivity for polyimide composites with a three-dimensional silicon carbide nanowire@graphene sheets filler[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(9):4884-4891.
- [23] 查俊伟, 党智敏. 无机纳米/聚酰亚胺复合杂化膜的绝缘特性研究[J]. 绝缘材料, 2008, 41(6):4-7, 13.
- [24] DING Y, HOU H, ZHAO Y, et al. Electrospun polyimide nanofibers and their applications[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 61:67-103.
- [25] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, et al. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(7):907-974.
- [26] LEWIS T J. Nanometric dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1994, 1(5):812-825.
- [27] LEWIS T J. Interfaces and nanodielectrics are synonymous[C]// Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics. Toulouse, France:IEEE, 2004, 2:792-795.
- [28] CAO G. Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications[M]. London: Imperial College Press, 2004.
- [29] RAMAKRISHNA S. An introduction to electrospinning and nanofibers[M]. Singapore: World Scientific, 2005.
- [30] BOUHARRAS F E, RAIHANE M, AMEDURI B. Recent progress on core-shell structured  $\text{BaTiO}_3$ @polymer/fluorinated polymers nanocomposites for high energy storage: Synthesis, dielectric properties and applications[J]. Progress in Materials Science, 2020, 113:100670.
- [31] LYU W, ZHANG W, LIU H, et al. Conjugated microporous polymer network grafted carbon nanotube fibers with tunable redox activity for efficient flexible wearable energy storage[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(19):8276-8285.
- [32] LEWIN M, MEY-MAROM A, FRANK R. Surface free energies of polymeric materials, additives and minerals[J]. Polymers for advanced technologies, 2005, 16(6):429-441.
- [33] SCHARTL W. Current directions in core-shell nanoparticle design[J]. Nanoscale, 2010, 2(6):829-843.
- [34] GHOSH CHAUDHURI R, PARIJA S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications[J]. Chemical reviews, 2012, 112(4):2373-2433.
- [35] GAWANDE M B, GOSWAMI A, ASEFA T, et al. Core-shell nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(21): 7540-7590.
- [36] 查俊伟, 田妮妮, 刘雪洁, 等. 本征型耐高温聚酰亚胺储能电介质研究进展[J]. 高电压技术, 2021, 47(5):1759-1770.
- [37] LUO H, CHEN C, ZHOU K, et al. Enhancement of dielectric properties and energy storage density in poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) by relax or ferroelectric ceramics [J]. RSC Advances, 2015, 5(84):68515-68522.
- [38] DANG Z M, WANG H Y, XU H P. Influence of silane coupling agent on morphology and dielectric property in  $\text{BaTiO}_3$ /polyvinylidene fluoride composites[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(11):112902.
- [39] 白晓飞, 查俊伟, 党智敏. 嵌入式电容用钛酸钡/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能研究[J]. 绝缘材料, 2012, 45(4):14-16, 21.
- [40] LI J, CLAUDE J, NORENA-FRANCO L E, et al. Electrical energy storage in ferroelectric polymer nanocomposites containing surface-functionalized  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(20):6304-6306.
- [41] JIANG C, ZHANG D, ZHOU K, et al. Significantly enhanced energy storage density of sandwich-structured  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ /P(VDF - HFP) composites induced by PVP-modified two-dimensional platelets[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(46):18050-18059.
- [42] ZHANG D, WU Z, ZHOU X, et al. High energy density in P(VDF-HFP) nanocomposite with paraffin engineered  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2017, 260: 228-235.
- [43] SONG Y, SHEN Y, LIU H, et al. Enhanced dielectric and ferroelectric properties induced by dopamine-modified  $\text{BaTiO}_3$  nanofibers in flexible poly(vinylidene fluoride-trifluoro ethylene) nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(16):

- 8063-8068.
- [44] LEWIS T J. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2004,11(5):739-753.
- [45] LEWIS T J. Interfaces: Nanometric dielectrics[J]. Journal of Physics D: Applied Physics,2005,38(2):202-212.
- [46] WAN B, LI H, XIAO Y, et al. Enhanced dielectric and energy storage properties of BaTiO<sub>3</sub> nanofiber/polyimide composites by controlling surface defects of BaTiO<sub>3</sub> nanofibers[J]. Applied Surface Science, 2020, 501:144243.
- [47] QIAN C, ZHU T, ZHENG W, et al. Improving dielectric properties and thermostability of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/polyimide composites by employing surface hydroxylated CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> particles[J]. ACS Applied Polymer Materials,2019,1(6):1263-1271.
- [48] CHEN Y, LIN B, ZHANG X, et al. Enhanced dielectric properties of amino-modified-CNT/polyimide composite films with a sandwich structure[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(34):14118-14126.
- [49] WANG J, LONG Y, SUN Y, et al. Enhanced energy density and thermostability in polyimide nanocomposites containing core-shell structured BaTiO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> nanofibers[J]. Applied Surface Science,2017,426:437-445.
- [50] FENG Y, WU Q, DENG Q, et al. High dielectric and breakdown properties obtained in a PVDF based nanocomposite with sandwich structure at high temperature via all-2D design[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019,7(22):6744-6751.
- [51] ZHA J W, DANG Z M, YANG T, et al. Advanced dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene-fluoride nanocomposites with sandwich multi-layer structure[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2012,19(4):1312-1317.
- [52] ZHANG X, LI B W, DONG L, et al. Superior energy storage performances of polymer nanocomposites via modification of filler/polymer interfaces[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(11):1800096.
- [53] WAN B, LI H, XIAO Y, et al. Improved breakdown strength and energy density of polyimide composites by interface engineering between BN and BaTiO<sub>3</sub> fibers[J]. Journal of Materials Science & Technology,2021,74:1-10.
- [54] CHI Q G, DONG J F, ZHANG C H, et al. Nano iron oxide-deposited calcium copper titanate/polyimide hybrid films induced by an external magnetic field: Toward a high dielectric constant and suppressed loss[J]. Journal of Materials Chemistry C,2016,4(35):8179-8188.
- [55] DUAN G, CAO Y, QUAN J, et al. Bioinspired construction of BN@polydopamine@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fillers for preparation of a polyimide dielectric composite with enhanced thermal conductivity and breakdown strength[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(19):8170-8184.