

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.05.028

高储能密度 PI 基纳米复合材料研究进展

张兆鑫¹, 张迅韬¹, 黄娇¹, 严磊¹, 郭怡¹, 蔺海兰¹, 陈代强², 卞军¹

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039; 2. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要:综述了采用溶液共混法、原位聚合等方法将纯聚酰亚胺(PI)与各类功能性填料进行掺杂。分别概述了陶瓷、纳米碳材料等填料填充制备的 PI 基介电纳米复合材料,极大地提升了复合材料的介电储能性。对近年来国内外 PI 基复合材料体系、制备方法及其介电性能的研究进行了系统的综述,对其研究和应用趋势进行了展望。

关键词:聚酰亚胺; 纳米复合材料; 介电性能; 研究进展

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)05-0149-04

Progress of Polyimide Nanocomposites with High Energy Storage Density

Zhang Zhaoxin¹, Zhang Xuntao¹, Huang Jiao¹, Yan Lei¹, Guo Yi¹, Lin Hailan¹, Chen Daiqiang², Bian Jun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;

2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The doping of pure polyimide (PI) with various functional fillers by solution blending and in-situ polymerization was reviewed. The PI based dielectric nanocomposites filled with ceramic, nano carbon and other fillers were summarized, which greatly improved the dielectric energy storage properties of the composites. In addition, the research on the system, preparation methods and dielectric properties of PI matrix composites at home and abroad in recent years were systematically reviewed, and the research and application trends were prospected.

Keywords: polyimide; nanocomposite; dielectric property; progress

随着世界经济和社会的不断发展,化石能源遭遇储备危机,清洁环保的可再生能源不能随取随用,促使人们对高储能技术进行进一步探索。当前大容量、高效能量储存是能源领域变革的关键技术,具有全固态、损耗低、超快充放电速率和超高的功率密度等优点的电介质材料电容器已经在储能器件中扮演着重要角色,因其具有最高的功率密度,是先进电子和电力系统的主要实现技术之一^[1-2]。普通陶瓷电容器有着很高的介电常数,但其介电损耗较高,击穿场强较低,加工成型和微型化设计困难而面临着诸多挑战^[3]。相比之下,聚合物基电介质材料拥有较多优势,较高的击穿场强、极低的介电损耗、优异的力学性能和易加工成型等优点,在很多应用方面逐渐赶超陶瓷介电材料^[4-6]。已有研究表明,线性聚合物电介质材料的储能密度满足公式(1):

$$U = 1/2 \epsilon_0 \epsilon_r E_b^2 \quad (1)$$

式中: U ——储能密度;

ϵ_0 ——真空介电常数 ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$);

ϵ_r ——相对介电常数;

E_b ——击穿强度。

由以上公式可以看出,提高聚合物基电介质材料的储能密度关键在于提高材料的介电常数和击穿强度^[7-9]。

聚酰亚胺(PI)是目前综合性能最佳的有机高分子材料之一,其分子链是由含酰亚胺环的重复单元组成,可通过采用不同的二酐、二胺单体对分子结构进行调控。PI薄膜因其质量较轻,易于加工以及较高的物理力学性能和优异的耐热稳定性能在工程上得到广泛应用^[10-12]。近年来,为拓展 PI 在电介质储能领域的应用开发 PI 基电介质材料已经引起了

基金项目: 国家教育部春晖计划合作项目(Z2018088),西华大学大健康促进中心开放课题基金项目(DJKG2019-002),西华大学 Interface 创新研究工作室重点建设项目,西华大学西华杯大学生创新创业训练项目(2020133,2020137),西华大学研究生创新基金项目(SA2000002910)

通信作者: 卞军,教授,硕士生导师,主要研究方向为聚合物基结构与功能复合材料 E-mail: bianjun2003@163.com

收稿日期: 2021-02-23

引用格式: 张兆鑫,张迅韬,黄娇,等. 高储能密度 PI 基纳米复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用,2021,49(5): 149-152.

Zhang Zhaoxin, Zhang Xuntao, Huang Jiao, et al. Progress of polyimide nanocomposites with high energy storage density[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5): 149-152.

国内外的广泛关注。表1列出了典型聚合物基体的介电常数和介电损耗值。PI的介电常数为3.5,介电常数相对较低,使储能密度相对较低,难以满足高储能密度电介质材料的要求^[13],因此,提高PI介电常数从而获得兼具优异介电性能、力学性能和耐热性能的PI基复合材料备受关注。近年来,在高储能密度PI基纳米复合材料的研究方面已经开展了大量工作并已取得可喜的进展,笔者系统综述了近年来国内外关于PI基纳米复合材料在材料体系、制备技术及其介电性能研究方面的进展,并对其研究和应用趋势进行了展望。

表1 常见聚合物的介电性能

聚合物	介电常数	介电损耗值
聚乙烯	2.3	0.000 2
聚丙烯	2.2	0.000 3
聚乙二烯	9.5	0.08
聚苯乙烯	3.0	0.000 3
PI	3.5	0.002 ~ 0.015
酚醛树脂	5.5	0.06
聚氯乙烯	4.2	0.03

1 PI基介电纳米复合材料的研究进展

1.1 PI/陶瓷高介电纳米复合材料

通过将具有高介电常数的介电陶瓷材料引入PI基体制备PI基纳米复合材料,可以显著提高PI基体的介电常数。在众多的介电陶瓷材料中,钛酸钡是目前研究最多的高介电陶瓷填料^[14-16]。徐文辉等^[17]将静电纺丝技术应用于钛酸钡粒子分散于PI溶液中,随后通过热压法制备出PI/钛酸钡复合薄膜,并研究了钛酸钡的含量对PI/钛酸钡复合薄膜介电性能的影响。研究发现,当钛酸钡的质量分数达到50%时,该复合材料的介电常数达29.66,为PI薄膜介电常数的9倍,同时介电损耗只有0.009,同时介电常数可以通过钛酸钡含量进行调控。通过机理研究发现,钛酸钡本身具有较高的介电常数,在经过改性后与PI基体有很好的相容性,这是制备具有粒子分布稳定、均匀的复合膜重要保障。

类似于钛酸钡,其它陶瓷粒子通过改性同样可以制备出具有优异介电性能的复合材料。Qian Chao等^[18]为了改善粒子在PI基体中的界面相容性和分散性,对陶瓷粒子 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 进行表面羟基化得到钛酸铜钙(CCTO)填料,实验结果表明,PI/CCTO-OH复合薄膜表现出极高的介电常数(76.9102 Hz)并保持较低的介电损耗(0.2102 Hz),同时具有优异的耐热性和较低的热膨胀系数。Yue Shuangshuang等^[19]将取向板状 $\text{Na}_0.5\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉末作为填料制备了一种新型PI基复合材料。随着板状填料的加入,使介电常数明显增加,当填料质量分数为5%时,制得的PI复合材料薄膜的介电常数是纯PI薄膜的4.03倍,同时保持相对较低的介电损耗($\tan\delta=0.0061$)和较高的击穿强度(1412 kV/cm)。

Chi Qingguo等^[20]系统地研究了将低体积分量的高介电一维陶瓷引入PI基体中,构建了核壳结构锆钛酸钡钙

(BCZT)和二氧化硅(SiO_2)复合纤维($\text{SiO}_2@\text{BCZT}$),并采用硅烷偶联剂(KH550)对其进行改性,研究结果表明, $\text{SiO}_2@\text{BCZT}$ 无机填料有利于提高PI基复合材料的介电常数,并且大幅度提高了材料的击穿强度,极大地提升了储能密度。研究发现,复合材料的击穿强度是影响其储能性能的关键因素,通过添加保温层来构建夹层结构的复合材料,从而进一步提高复合材料的储能性能,该研究为提高PI基复合薄膜的储能性能提供了一条有效途径。

众多研究中将PI与纳米陶瓷颗粒复合显著提高PI基体的介电性能、击穿强度,从而提升材料的储能能力。显然储能能力随着陶瓷纳米颗粒的掺杂量逐步提高,但陶瓷纳米颗粒的表面能过大,易发生团聚现象,使掺杂颗粒难以均匀地分散在PI基体,所以随着掺杂颗粒含量逐渐增加到一定值,材料的力学性能和加工性能会逐步下降。

1.2 PI/纳米碳材基介电纳米复合材料

在PI基体中加入纳米碳材料同样可增加PI复合材料的介电常数^[21]。石墨烯是一种单原子厚度的二维碳纳米材料,其具有优异的光、电、热和力学性能^[22-24],添加石墨烯可明显改善聚合物基复合材料的力学、热性能及介电性能^[25-26]。刘会等^[27]制备了一种高介电常数PI/还原氧化石墨烯(rGO)复合材料。季铵盐能够吸附在氧化石墨烯(GO)纳米片层表面,阻止rGO的紧密堆积现象发生,从而可以获得石墨烯的分散液或者石墨烯与季铵盐的插层复合物。加入到PI基体中的季铵盐不仅作为表面活性剂抑制了石墨烯的聚集,而且作为还原剂,消除了GO表面的含氧官能团,恢复了石墨烯的共轭结构,从而提高了复合材料的介电常数,介电常数最高可达到186,是纯PI的40多倍,同时介电损耗也控制在1以下,最终可得到介电性能优越的PI/rGO复合材料。

实验表明^[28],引入rGO能够有效增强PI的介电性能,但必须面对两个基本问题:(1)rGO在聚合物基体中的分散问题;(2)rGO与聚合物之间的界面相互作用^[29]。因此需要对rGO进行修饰以阻止其团聚,同时增加与聚合物的界面粘结力,达到增强聚合物性能的目的。但修饰后的石墨烯表面将会增加新的官能团,使石墨烯化学结构发生一定改变,从而会使复合材料性能受到一定影响,因此寻找最适宜的改性制备方法还需要做更多研究。

与石墨烯相似,加入导电碳纳米管并在基体材料中良好分散时提高复合材料的介电常数。Chen Yaqin等^[30]通过逐步浇注法制备了一种新型的氨基改性碳纳米管($\text{NH}_2\text{-MWNT}$)改性PI,制得PI/ $\text{NH}_2\text{-MWNT}$ 夹层结构复合薄膜。底层和顶层均为PI,并在两层绝缘层之间嵌入介电层(PI/ $\text{NH}_2\text{-MWNT}$ 复合材料)。实验结果表明,当介电层 $\text{NH}_2\text{-MWNT}$ 材料质量分数达到10%,多层复合薄膜的介电

常数为 31.3(1 kHz),同时介电损耗仅仅为 0.0016,获得的多层复合薄膜具有较高的击穿强度和极大的储能密度。

1.3 多层PI基纳米复合电介质材料

与单层共混复合材料相比,近年来“三明治”复合结构逐步被证实性能更加优异。不仅在提高介电常数的同时,通过不同层间介电常数的差异来调节电场分布,可以更有效地抑制漏电流,界面处的势垒较高,可以阻碍击穿通道的扩展从而提高击穿场强,调整各层聚合物的厚度和复合薄膜中纳米填料的含量来综合调节复合薄膜的介电性能,使复合薄膜的储能密度达到最高,极大地提高储能密度^[31-36]。

Ru Jiasheng 等^[3]提出一种新型多层复合材料方法,以取代文献中常用的单层PI纳米复合材料的制备方法,从而进一步提高其储能性。通过建立由高钛酸钡含量的中间极化层和低钛酸钡含量的外绝缘层组成的三层结构PI/钛酸钡纳米复合材料,提高击穿场强度,获得了极强的储能密度。

多层结构不仅仅局限于“三明治”结构,杨瑞青等^[37]采用浸胶法制备出一系列PI/二氧化硅-三氧化二铝($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)的五层耐电晕薄膜。研究表明,五层PI/纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合薄膜具备优异的介电性能和力学性能。该结果也验证了新型三相多层复合材料结构显著提高了击穿强度、热稳定性和能量密度。该研究成果受到越来越多研究者的重视,可以预见在未来具有多层结构的复合薄膜同样适合作为介电材料用于储能设备。

2 PI基电纳米复合材料的制备技术

2.1 溶液共混法

溶液共混法是将聚合物溶解于良性溶剂中,再加入功能化填料,在搅拌或超声分散的作用下使功能化填料均匀地分散到高分子基体中,最后再热压成型。Fang Dan 等^[38]采用锂的有机盐制成高介电常数和高耐热性的PI薄膜。实验将有机盐双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)直接与PI的前驱体(PAA)共混,后进行薄膜浇铸和热亚胺化后得到PI/LiTFSI复合膜。实验结果表明,含15%LiTFSI的PI/LiTFSI复合膜表现出优异的综合性能,材料具有较高的介电常数(8.44),随着LiTFSI质量分数升高,介电常数随之升高,储能能力随之提高。孔梦乐等^[34]通过溶液共混的方式,在PI基体中掺杂其有较好相容性的钙钛矿(CsPbBr_3),从而制备了一系列高介电PI基复合薄膜,并对其性能进行表征。通过介电性能的测试发现,该复合薄膜的介电常数随 CsPbBr_3 粉末含量的增加而增加,当 CsPbBr_3 质量分数达到10%时,该复合薄膜的介电常数为5.58,约为纯PI的2倍,同时其介电损耗小于0.018。Mao Xin 等^[39]将采用聚偏氟乙烯(PVDF)与PI共混制备高介电常数,低介电损耗材料。热分析表明,复合材料介电常数随着反应温度的升高而升高,同时PVDF用量

增加也会一定程度地提高介电常数。溶液共混法是制备聚合物基介电复合材料最常用的方法,但纳米填料具有较大的比表面积和表面能,从而导致有机溶剂中的分散性较差,在聚合物基体中容易出现团聚的现象,从而在一定程度上影响复合材料的介电性能。

2.2 原位聚合法

原位聚合法是首先让无机粒子在聚合物单体溶液中均匀分散,然后在其表面进行聚合的方法,这是制备具有良好分散性纳米复合材料的另一种重要方法。此法可一次聚合成型,反应条件温和,制备出的复合材料中纳米粒子分布均匀。马朗等^[33]分别采用原位聚合法及溶液混合法两种方法制备出PI/rGO复合材料,通过溶液混合法制备出的复合材料断面粗糙,rGO出现团聚现象,在基体中分散不均匀。与溶液混合法相比,原位聚合法制备出的复合材料中rGO没有出现明显的团聚现象,rGO在基体中分散程度更加均匀和致密。通过对比表明,制备PI/rGO复合材料采用原位聚合法更有利于rGO充分发挥优异的性能。Wan Baoquan 等^[9]研究采用静电纺丝技术制备了一种新型片状氮化硼和钛酸钡复合纳米纤维(BN@BT),也同样通过原位聚合的方法将其引入PI基体中形成PI/BN@BT纳米复合薄膜。结果表明,填充BN@BT-纤维后的复合材料具有高介电常数、低介电损耗、增强击穿强度、高热稳定性和散热性、抑制泄漏电流密度等优点。

张鹏图等^[40]将制备的氨基化还原氧化石墨烯($\text{NH}_2\text{-CRG}$)以不同比例,通过原位聚合的方式制备了PI/ $\text{NH}_2\text{-CRG}$ 复合材料薄膜。研究发现,复合材料薄膜的介电性能显著提高,介电常数最高达到76(1 kHz),约为纯PI薄膜的30倍左右,使复合材料薄膜储能能力大大提高。谢曙辉等^[41]分别采用前驱体溶液共混法与原位聚合两种方法制备PI/钛酸钡复合薄膜。结果对比两种不同方法获得的复合材料介电常数发现,原位聚合法获得的PI/钛酸钡复合薄膜介电常数要明显高于溶液共混法得到的复合薄膜。

与溶液共混方法相比,原位聚合法能使填料均匀分散在基体中,并确保较强的界面相互作用从而可得到性能更优异的聚合物复合材料薄膜。填料的存在有时会影响单体的聚合,特别是有大量的改性填料存在时,会造成聚合物聚合度的降低,在采用原位聚合法制备复合材料应该注意这一点,同时这种制备工艺相对比较复杂,成本较高。

3 结语

近年来,具有高介电常数、低介电损耗的PI基电介质材料在储能电容器及电子封装领域具有突出的应用价值而获得广泛的关注和研究。研究发现,通过各种技术手段在PI基体中掺杂无机纳米粒子或引入导电性碳材料等均可提高

PI基体的介电常数,但每种方法不可避免地存在不足,特别是如何通过改进制备技术以促进填料在基体中的分散性及提升填料与基体的界面结合强度方面,还需做深度的研究。其次对影响介电与储能性能的因素缺少系统而深入的研究,如界面和应力对性能的影响机制等方面还有待加强。笔者所在团队将在实验研究的基础上结合有限元模拟等理论计算,进一步探讨PI基介电储能纳米复合材料的结构与性能之间的关系,研究结果将为PI基介电储能纳米复合材料的进一步开发和应用提供技术参考。

参考文献

- [1] Ai Ding, et al. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(16):10. DOI:10.1002/aenm.201903881.
- [2] He Zian, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151:10. DOI:10.1016/j.porgcoat.2020.106030.
- [3] Ru Jiasheng, et al. *Materials and Design*, 2021, 197(1):1–10.
- [4] Hao Xihong, et al. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2013, 3(1):13–18.
- [5] Zhi Mingjia, et al. *Nanoscale*, 2013, 5(1):72–88.
- [6] Chen Yaqin, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2:14 118–14 126.
- [7] 李玉超,等. *材料导报 A*, 2017, 31(8):19–23.
Li Yuchao, et al. *Materials Review A*, 2017, 31(8):19–23.
- [8] 胡立,等. *化肥设计*, 2020, 58(1):13–16.
Hu Li, et al. *Chemical Fertilizer Design*, 2020, 58(1):13–16.
- [9] Wan Baoquan, et al. *Materials Research Bulletin*, 2019, 10. DOI:10.1016/j.materresbull.2019.110573.
- [10] 郭海泉,等. *高分子学报*, 2015, 5(3):356–362.
Guo Haiquan, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2015, 5(3):356–362.
- [11] 李玉邯,等. *高分子学报*, 2014, 3(8):1 096–1 102.
Li Yuhuan, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2014, 3(8):1 096–1 102.
- [12] 杨婷婷,等. *高分子学报*, 2017, 4(3):411–428.
Yang Tingting, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2017, 4(3):411–428.
- [13] Wang Junchuan, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789(1):785–791.
- [14] 孙瑞瑞,等. *广州化学*, 2020, 45(5):41–44.
Sun Ruihui, et al. *Guangzhou Chemistry*, 2020, 45(5):41–44.
- [15] 马翠英,等. *硅酸盐学报*, 2020, 48(9):1 405–1 413.
Ma Cuiying, et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 48(9):1 405–1 413.
- [16] 李欣童,等. *塑料工业*, 2015, 43(4):119–123.
Li Xintong, et al. *China Plastics industry*, 2015, 43(4):119–123.
- [17] Xu Wenhui, et al. *Polymer Composites*, 2016, 37(3):794–801.
- [18] Qian Chao, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(6):1 263–1 271.
- [19] Yue Shuangshuang, et al. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(2):2 049–2 062.
- [20] Chi Qingguo, et al. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2019, 30(22):19 956–19 965.
- [21] Xu Wenhui, et al. *European Polymer Journal*, 2014, 59:129–135.
- [22] Gao Lin, et al. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(12):1 344–1 353.
- [23] Liu Jin, et al. *Integrated Ferroelectrics*, 2020, 209(1):98–109.
- [24] Li Yan, et al. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 31(3):3 597–3 604.
- [25] Xing Jinghao, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 207(1):447–459.
- [26] Zhang Qian, et al. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2017, 251(11):909–917.
- [27] 刘会,等. *高等学校化学学报*, 2017, 38(7):1 264–1 269.
Liu Hui, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2017, 38(7):1 264–1 269.
- [28] 王鸣玉,等. *粉末冶金材料科学与工程*, 2017, 22(1):63–69.
Wang Mingyu, et al. *Powder metallurgy Materials Science and Engineering*, 2017, 22(1):63–69.
- [29] Fang Xinliang, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18):10 005–10 012.
- [30] Chen Yaqin, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2:14 118–14 126.
- [31] 张圆圆,等. *聊城大学学报*, 2020, 33(3):82–86.
Zhang Yuanyuan, et al. *Journal of Liaocheng University*, 2020, 33(3):82–86.
- [32] 李为平,等. *东华理工大学学报*, 2019, 42(3):296–300.
Li Weiping, et al. *East China University of Technology*, 2019, 42(3):296–300.
- [33] 马朗,等. *新型炭材料*, 2016, 31(2):130–132.
Ma Lang, et al. *New Carbon Materials*, 2016, 31(2):130–132.
- [34] 孔梦乐. *钙钛矿/还原氧化石墨烯/聚酰亚胺高介电复合材料的制备及其性能研究* [D]. 南昌:江西师范大学, 2020:1–53.
Kong Mengle. *Preparation and properties of perovskite / reduced graphene oxide / polyimide high dielectric composites* [D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2020:1–53.
- [35] 迟庆国,等. *高电压技术*, 2017, 43(7):2 204–2 210.
Chi Qingguo, et al. *High Voltage Technology*, 2017, 43(7):2 204–2 210.
- [36] 王志强,等. *绝缘材料*, 2017, 50(3):23–27.
Wang Zhiqiang, et al. *Insulating Material*, 2017, 50(3):23–27.
- [37] 杨瑞霄,等. *复合材料学报*, 2018, 35(5):1 050–1 058.
Yang Ruixiao, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(5):1 050–1 058.
- [38] Fang Dan, et al. *Composites Communications*, 2019, 14(1):29–33.
- [39] Mao Xin, et al. *Materials Science Inc Nanomaterials & Polymers*, 2019, 4(14):4 159–4 162.
- [40] 张鹏图,等. *现代化工*, 2020, 40(4):84–88.
Zhang Pengtu, et al. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(4):84–88.
- [41] 谢曙辉. *聚酰亚胺基高介电常数复合材料的设计、制备与性能研究* [D]. 杭州:浙江大学, 2005:30–54.
Xie Shuhui. *Design, preparation and properties of polyimide based high dielectric constant composites* [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005:30–54.