

柔性 PMIA 复合电介质的制备及其储能特性

段广宇^{1,2}, 胡凤英¹, 吴齐³, 张延辉³, 胡祖明²

(1. 河南工程学院 材料工程学院, 河南 郑州 450007; 2. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 3. 平顶山神马帘子布发展有限公司 联合研发中心, 河南 平顶山 467000)

摘要: 为了抑制由于钛酸钡 (BT) 纳米粒子和聚间苯二甲酰间苯二胺 (PMIA) 介电常数差异引起的 PMIA 复合电介质内部局部电场畸变, 分别将 TiO₂ 和聚多巴胺 (PDA) 包裹在 BT 纳米粒子表面形成双核壳结构 PDA@TiO₂@BT 复合粒子 (PTBP), 随后将 PTBP 与 PMIA 浆料复合制备了 PTBP/PMIA 复合膜。采用 FTIR、XRD、SEM 对样品进行了表征, 测试了 PTBP/PMIA 复合膜的介电性能、击穿强度及储能特性。结果表明, 随着 PTBP 含量 (以 PMIA 固体质量计, 下同) 的增加, PTBP/PMIA 复合膜的介电常数明显提升; 当 PTBP 含量为 10% 时, PTBP/PMIA 复合膜在 1×10³ Hz 时的介电常数比 PMIA 基体提高了 57.1%, 在高温环境中 (>150 °C), 其介电性能保持稳定。此外, PTBP 还明显改善了 PTBP/PMIA 复合膜的储能特性; 当 PTBP 含量为 10% 时, PTBP/PMIA 复合膜在室温、电场强度为 250 MV/m 时的储能密度和放电能量密度分别为 1.91 和 1.23 J/cm³, 比 PMIA 基体分别提升了 103.2% 和 61.8%。

关键词: 聚间苯二甲酰间苯二胺; 钛酸钡; 二氧化钛; 电介质; 储能特性; 功能材料

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 07-1447-07

Preparation and energy storage performance of flexible poly(*m*-phenyleneisophthalamide) dielectric composites

DUAN Guangyu^{1,2}, HU Fengying¹, WU Qi³, ZHANG Yanhui³, HU Zuming²

(1. College of Materials Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, Henan, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Joint Research and Development Center, Pingdingshan Shenma Cord Fabric Development Co., Ltd., Pingdingshan 467000, Henan, China)

Abstract: In order to suppress the local electric field distortion caused by the dielectric constant difference between barium titanate (BT) nanoparticles and poly(*m*-phenyleneisophthalamide) (PMIA) dielectric composites, TiO₂ and polydopamine (PDA) were coated on the surface of BT to generate core-double-shell structured PDA@TiO₂@BT nanoparticles (PTBP), which were then added to PMIA paste to fabricate PTBP/PMIA dielectric composite films. The composite films obtained were characterized by FTIR, XRD and SEM, and analyzed for their dielectric properties, breakdown strength and energy storage characteristics. The results showed that the dielectric constant of PMIA dielectric composite significantly increased with the increase of PTBP content (based on the mass of PMIA, the same below). When PTBP content reached up to 10%, the dielectric constant of PTBP/PMIA composite film was increased by 57.1% compared with that of PMIA matrix at 1×10³ Hz, and that also maintained stable at high temperature (>150 °C). Moreover, the energy storage properties of PTBP/PMIA dielectric composite films were significantly improved by the addition of PTBP. When PTBP content was 10%, the energy storage density and discharge energy density of PTBP/PMIA composite film were 1.91 and 1.23 J/cm³ at room temperature and 250 MV/m, respectively, which were 103.2% and 61.8% higher than those of PMIA matrix.

Key words: poly(*m*-phenyleneisophthalamide); barium titanate; titanium dioxide; dielectric; energy storage properties; functional materials

收稿日期: 2023-03-28; 定用日期: 2023-05-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230244

基金项目: 河南工程学院博士培育基金项目 (D2021009); 河南省科技攻关项目 (222102240033)

作者简介: 段广宇 (1991—), 男, 博士, E-mail: duanguangyu@haue.edu.cn。

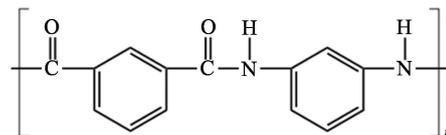
随着混合电动汽车、油气勘探技术、航天电力系统的发展及应用环境的复杂化,对聚合物基电介质电容器的极限使用温度提出更高要求($>150\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[1-3]。目前,商用聚合物基电介质材料主要为双向拉伸聚丙烯(BOPP),由于BOPP的热学稳定性欠佳,当温度超过 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,其储能特性迅速下降^[4]。为了制备能够满足高温应用的聚合物基电介质材料,具有高玻璃化转变温度的聚酰亚胺(PI)、聚醚醚酮(PEEK)、氟化聚酯(FPE)等芳香族聚合物成为研究热点^[5]。虽然芳香族聚合物具有良好的热学稳定性,但较低的介电常数以及高温下形成的高电导损耗限制了其储能特性的改善。

为了提升芳香族聚合物的介电常数,常用方法是将具有高介电常数的填料,如钛酸钡(BaTiO_3)、钛酸锶钡($\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$)、钛酸锶(SrTiO_3)等填充到聚合物基体中^[6]。需要指出的是,虽然高介电常数填料能够提升聚合物的介电常数,但由于其与聚合物的介电常数差异过大,易引起电场在聚合物/填料两相界面处发生畸变,导致电介质材料在较低电场下发生局部击穿,仅通过添加高介电常数填料并不能有效改善聚合物电介质的储能密度^[7]。有学者提出对高介电常数填料进行表面改性以抑制聚合物/填料界面处的电场畸变。CHEN等^[8]制备了具有核壳结构的介电填料,其中高介电常数填料为“核”,低介电常数填料为“壳”,这种结构有效降低了聚合物/填料界面处的电场畸变,提升了复合电介质的击穿强度。

除了考虑聚合物电介质的介电常数和击穿强度外,其在高温下的漏电流密度也会显著影响其高温储能特性。查俊伟等^[9]研究发现,随着温度的升高,电极/电介质界面处电子注入(肖特基传导)以及电介质内部电子热激发形成的载流子(Poole-Frenkel传导)均会显著增大漏电流密度,引起高温充放电效率迅速下降。因此,降低聚合物电介质高温电导损耗对于改善其高温储能特性至关重要。

聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)是一种芳香族聚酰胺(PMIA的化学结构式如下所示),特殊的化学结构赋予了PMIA出众的高温稳定性,可在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中长时间稳定工作^[10]。因此,本文以高介电常数钛酸钡(BT)纳米粒子为填料,以PMIA为高温聚合物基体用于制备新型高温聚合物基电介质。为了抑制BT与PMIA的介电常数差异引起的局部电场畸变并改善两相界面的相容性,本文将二氧化钛(TiO_2)和聚多巴胺(PDA)分别包裹在BT纳米粒子表面,形成具有双核壳结构的PDA@ TiO_2 @BT复合粒子(PTBP),并研究了PTBP含量对PTBP/PMIA复合电介质介电性能、击穿强度和储能特性

的影响。本研究有望为设计新型高温聚合物基电介质提供新思路。



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)浆液,固含量为18.5%,圣欧芳纶(江苏)股份有限公司;钛酸钡(BT)纳米粒子(粒径 $<50\text{ nm}$),钛酸四丁酯(分析纯)、氢氧化钡 $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$,质量分数 $\geq 98\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三(羟甲基)氨基甲烷(Tris),分析纯,上海沪试实验室器材股份有限公司;多巴胺盐酸盐(质量分数 $\geq 98\%$),上海百灵威科技有限公司;盐酸(HCl)、 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国赛默飞世尔科技有限公司;D/Max-2550PC型X射线衍射仪(XRD),日本Rigaku公司;TG 209 F1型热重分析仪(TGA),德国耐驰仪器制造有限公司;S4800型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;JEM-2100型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;Concept 40型宽频介电阻抗谱仪,德国Novocontrol公司;ZJD-500型介电击穿强度测试仪,北京中航时代仪器设备有限公司;Multiferroic型铁电分析仪,美国Radiant公司。

1.2 试样的制备

1.2.1 TiO_2 @BT的制备

首先,将 0.5 g BT纳米粒子加入 200 mL 无水乙醇中超声分散均匀(480 W , 1 h)后,加入 1 mL 三乙胺,得到分散液A;其次,将 4 mL 钛酸四丁酯加至 40 mL 无水乙醇中,搅拌 0.5 h ;然后加入分散液A,室温下搅拌 12 h ,抽滤,所得固体于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h ,并在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 5 h ,得到 TiO_2 @BT粒子。

1.2.2 PDA@ TiO_2 @BT的制备

将 1.0 g TiO_2 @BT粒子加入到 150 mL 去离子水中超声分散均匀(480 W , 1 h)后,向其中加入 1.8 g Tris,并用 HCl 将分散液pH调至 8.5 ;然后加入 0.3 g 多巴胺盐酸盐并在室温有氧环境下搅拌 5 h ,采用孔径为 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜过滤得到PDA@ TiO_2 @BT复合粒子;先后用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次,于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h 后得到PDA@ TiO_2 @BT复合粒子(PTBP)。

1.2.3 PTBP/PMIA 复合膜的制备

首先, 将 0.37 g PTBP 加入到 13.00 g DMAc 中超声分散均匀 (480 W, 1 h) 得到 PTBP 分散液; 随后, 将 PTBP 分散液加入到 40 g PMIA 浆液中 (PMIA 固含量从 18.5% 稀释至约 14%), 升温至 80 °C 搅拌 6 h, 得到 PTBP/PMIA 混合浆液; 在真空条件下静置 24 h 脱泡, 随后在干净的玻璃板上涂覆 PTBP/PMIA 混合浆液得到湿膜, 并在 100 °C 下干燥 12 h 得到 PTBP/PMIA 复合膜, 标记为 PTBP-5。所制备 PTBP/PMIA 复合膜的厚度约为 50 μm , 其中 PTBP 含量 (以 PMIA 固体质量计, 下同) 分别为 0、3%、5%、7%、10%。根据 PTBP 含量将复合电介质分别标记为 PTBP-0 (PMIA)、PTBP-3、PTBP-5、PTBP-7、PTBP-10。PTBP/PMIA 复合膜的制备流程示意图如图 2 所示。

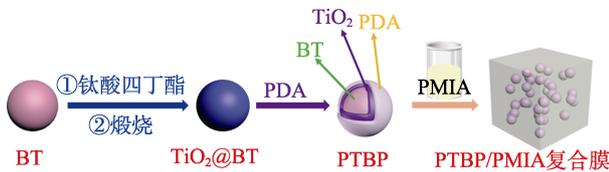


图 1 PTBP/PMIA 复合膜的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fabrication procedure of PTBP/PMIA dielectric composites

1.3 结构表征与性能测试

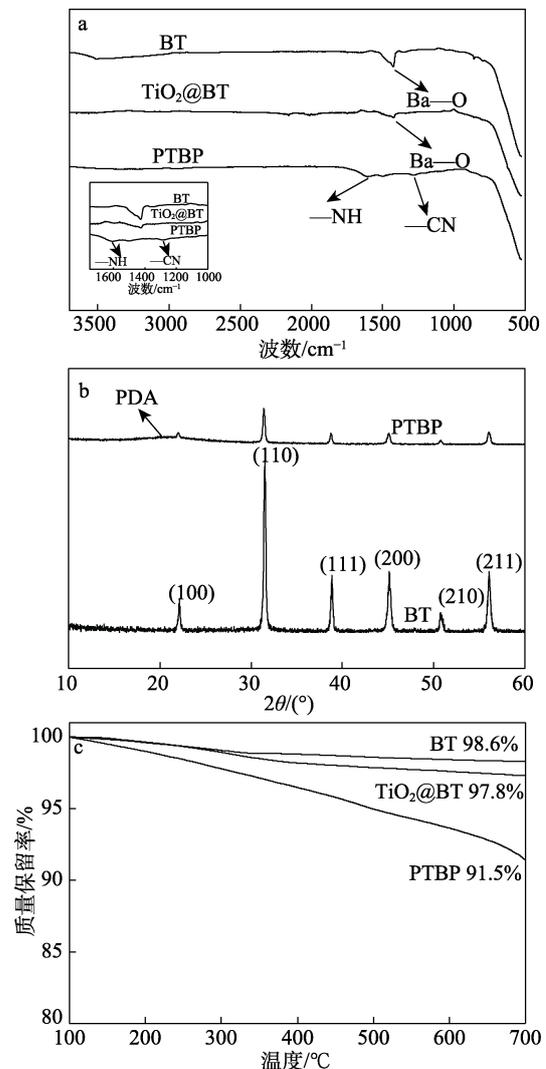
FTIR 测试: 采用衰减全反射 (ART) 模式, 波数范围为 3750~500 cm^{-1} 。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, 扫描范围为 10°~60°, 扫描速率为 4 (°)/min。SEM 测试: 液氮脆断, 而后黏附于样品台上喷金处理, 真空条件下进行测试。介电性能测试: 采用宽频介电阻抗谱仪在室温下测试, 频率范围 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ Hz, 测试样品为圆形, 直径为 20 mm。击穿强度测试: 采用介电击穿强度测试仪, 每个样品测试 7 次, 并通过 Weibull 分布来拟合得到击穿强度。铁电性能测试: 采用铁电分析仪测试, 镀金厚度为 60 nm。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

BT、TiO₂@BT 和 PTBP 粒子的红外谱图、XRD 谱图及热失重分析曲线, 见图 2。图 2a 中, BT 在 3500 cm^{-1} 处为—OH 的特征峰, 500 cm^{-1} 处为 Ti—O 键的特征吸收峰; 在 TiO₂@BT 的红外谱图中, 750 cm^{-1} 处出现了宽的吸收峰, 对应 Ti—O 键的特征峰; 而在 PTBP 复合粒子的红外谱图中, 除了具有 Ti—O 键的特征吸收峰外, 还在 1631 和 1214 cm^{-1} 处出现对应于—NH 和—CN 的吸收峰, 说明 PDA 包裹在 BT 表面^[11]。由图 2b 可以看出, 在 BT 的 XRD 谱图

中 $2\theta=22.1^\circ$ 、 31.5° 、 38.9° 、 45.1° 、 51.7° 和 57.1° 处出现了 BT 中 (100)、(110)、(111)、(200)、(210) 和 (211) 晶面的衍射特征峰 (JCPDS No.75-0462)。而 PDA 包裹后的 PTBP 复合粒子在 $2\theta=21.0^\circ$ 处出现了宽而弱的信号峰, 这是因为采用钛酸四丁酯水解+煅烧方法制备的 TiO₂ 为无定形结构, 一般为宽而弱的特征峰, 这在之前的研究中已得到证实^[12]。同时, TiO₂ 层被 PDA 层包裹后衍射峰强度受到影响。因此, 在 XRD 谱图中, $2\theta=21.0^\circ$ 处既有 PDA 的特征峰, 又包含了 TiO₂ 的特征峰。由图 2c 可以看到, BT 在 700 °C 时的质量损失率为 1.4%, TiO₂@BT 在 700 °C 时的质量损失率为 2.2%, 这可能是由于在制备 TiO₂@BT 过程中表面吸附了有机污染物; 而 PTBP 在 700 °C 时的质量损失率为 8.5%, 这是由于复合粒子表面包裹的 PDA 在高温下发生热分解, 进一步表明 PDA 成功包裹在 TiO₂@BT 粒子表面。



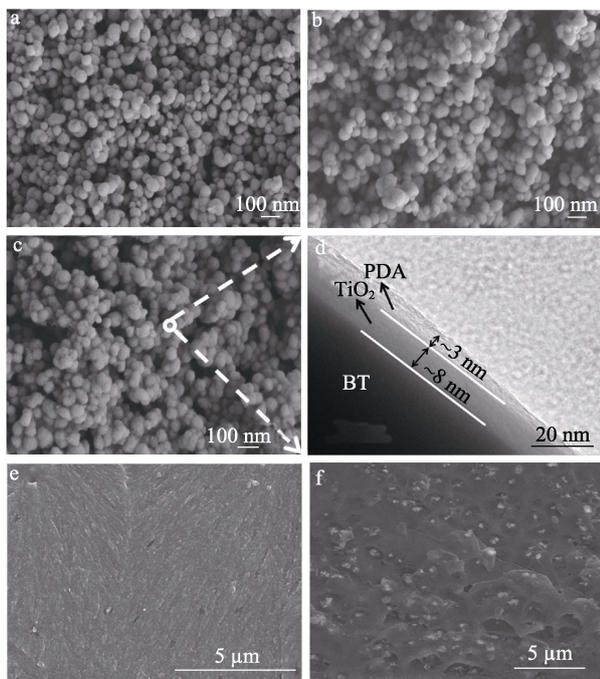
插图为局部放大区域

图 2 BT、TiO₂@BT 和 PTBP 粒子的 FTIR (a)、XRD 谱图 (b) 及 TGA 曲线 (c)

Fig. 2 FTIR spectra (a), XRD patterns (b) and TGA curves of BT, TiO₂@BT and PTBP particles (c)

2.2 微观形貌

BT、TiO₂@BT、PTBP 以及 PTBP-0 和 PTBP-10 复合膜的微观形貌如图 3 所示。相较于 BT(图 3a), 改性后的 TiO₂@BT(图 3b) 和 PTBP(图 3c) 的形貌没有出现明显变化。而从图 3d 中可以看到, PTBP 呈现明显的双核壳结构, 其中 PDA 层厚度约为 3 nm, TiO₂ 层厚度约为 8 nm; PDA 不但能降低 TiO₂@BT 的表面能, 还可改善 PTBP 与 PMIA 基体的界面相容性, 增强两相间界面极化强度, 提升 PMIA 复合电介质的介电常数^[13]。从图 3e 中可以看到, PTBP-0 的横截面光滑平整; 而在图 3f 中, PTBP-10 的横截面变得粗糙, 同时 PTBP 紧紧镶嵌在 PMIA 基体中, 并且分布均匀, 这有利于抑制 PTBP/PMIA 复合材料内部电导损耗和介电损耗, 改善其储能特性。



a~c、e、f 为横截面; d 为切面

图 3 BT (a)、TiO₂@BT (b)、PTBP (c、d)、PTBP-0 (e) 和 PTBP-10 (f) 的微观形貌

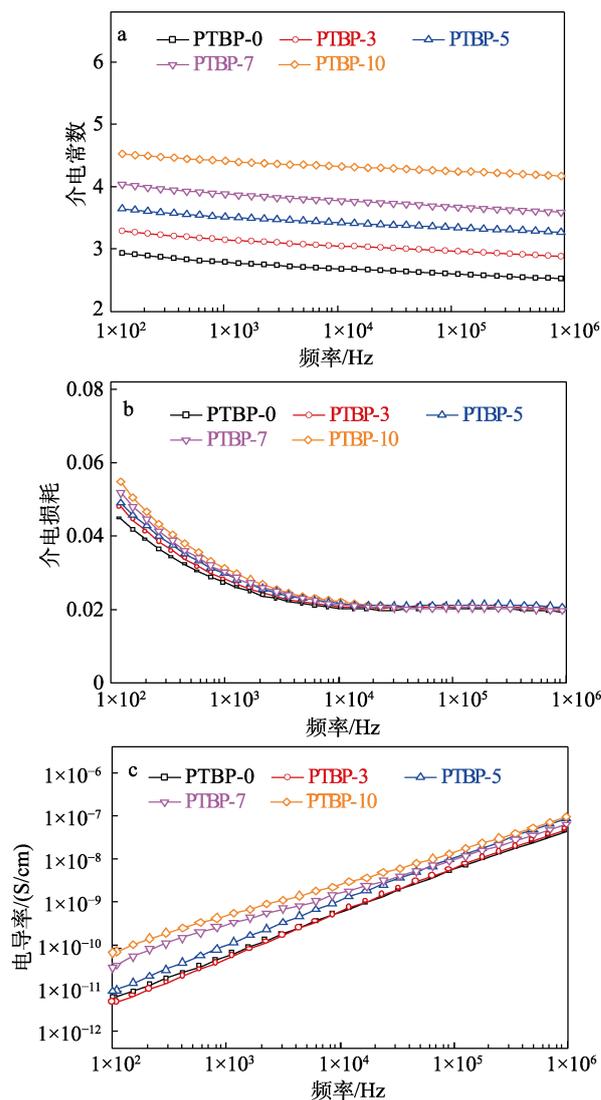
Fig. 3 Morphologies of BT (a), TiO₂@BT (b), PTBP (c, d), PTBP-0 (e) and PTBP-10 (f)

2.3 介电性能

图 4 为 PTBP/PMIA 复合膜在 1×10²~1×10⁶ Hz 频率范围内的介电性能。

图 4a 为 PTBP/PMIA 复合膜在 1×10²~1×10⁶ Hz 频率范围内的介电常数。可以看到, 随着 PTBP 含量的增加, PTBP/PMIA 复合膜的介电常数逐渐提升; 在 1×10³ Hz 时, PTBP-0 的介电常数为 2.8, 而 PTBP-10 的介电常数提升至 4.4, 提高了 57.1%。一方面是因为, BT 的介电常数高达 1×10³, 有助于改

善 PTBP/PMIA 复合材料的介电常数; 另一方面是因为, PTBP 的双核壳结构进一步增强了内部 Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) 界面极化, 进而提升了 PTBP/PMIA 复合膜的介电常数^[8]。此外, 通过对比发现, PTBP 有助于改善 PTBP/PMIA 复合膜介电常数的稳定性。PTBP-0 在 1×10² Hz 时的介电常数为 2.95, 在 1×10⁶ Hz 时介电常数为 2.52, 其变化率(绝对值)为 14.6%; 而 PTBP-10 在相同条件下介电常数的变化率仅为 8.1%。



a—介电常数; b—介电损耗; c—电导率

图 4 PTBP/PMIA 复合膜的介电性能和电导率

Fig. 4 Dielectric properties and conductivity of PTBP/PMIA dielectric composites

介电损耗会将聚合物电介质电容器储存的电能转化为焦耳热, 不但降低电介质电容器的充放电效率, 同时还会形成热效应, 引起局部热击穿^[14-15]。因此, 抑制聚合物电介质的介电损耗对于改善其储能特性至关重要。图 4b 为 PTBP/PMIA 复合膜在 1×10²~1×10⁶ Hz 频率范围内的介电损耗。可以看到,

在 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ Hz 范围内, PTBP/PMIA 复合膜的介电损耗随着 PTBP 含量的增加而略微增大, 这是由于 PTBP 中 TiO_2 和 BT 电导率的差异, 导致大量电子聚集在 TiO_2/BT 界面处; 同时, PTBP 内部以及 PTBP/PMIA 界面处的 MWS 界面极化也会引起介电损耗增大。而随着频率的增加, PTBP/PMIA 复合膜的介电损耗迅速下降, 这可归因于高频率下, 界面极化损耗和电导损耗对于介电损耗的贡献率降低^[16]。

图 4c 为 PTBP/PMIA 复合膜的电导率。可以看到, 复合电介质的电导率与测试频率基本成线性关系, 表明其均具有良好的绝缘性能^[17]。但随着 PTBP 含量的增加, 复合电介质的绝缘性能逐渐下降, 如 1×10^2 Hz 时, PTBP-0 的电导率为 6.7×10^{-11} S/cm, 而 PTBP-10 增加至 8.9×10^{-10} S/cm。这是因为, 当 PTBP 含量较低时, 其于 PMIA 基体中分散均匀, 内部载流子运动受到限制; 但当 PTBP 含量超过 7% 后, PTBP 开始相互接触, 形成电导通路, 进而导致 PTBP/PMIA 复合膜的绝缘性能下降^[18]。对于高温聚合物电介质, 分析温度对其介电性能的影响至关重要。

本研究选用 PTBP-10 为样品, 研究了其介电性能在 $-20 \sim 250$ °C 范围内的变化, 结果如图 5 所示。由图 5a 可以看到, 样品的介电常数在所测温度范围内保持稳定, 没有出现明显的突变。在 $-20 \sim 20$ °C 范围内, PTBP-10 的介电常数有一个上升台阶, 这可能是因为 PMIA 次级玻璃化转变引起的内部偶极子运动增强^[19]。而在 $20 \sim 250$ °C 范围内, 随着温度的升高 PTBP-10 的介电常数逐渐增大, 这是由于随着温度的升高, PMIA 内部以及 PTBP 中偶极子极化和界面极化逐渐增强^[20]。此外, 通过对比发现, 在相同温度下, 高频率时的介电常数相较于低频率时有所下降, 这是因为内部偶极子在低频率下提升介电常数的效果优于高频率^[19]。图 5b 为 PTBP-10 在 $-20 \sim 250$ °C 温度范围内的介电损耗。在低频率 (1×10^2 Hz) 时, 介电损耗谱图中出现了 3 个损耗峰, 分别对应 γ 松弛、 β 松弛和 α 松弛^[21]。其中, α 松弛是由于 PMIA 在高温发生玻璃化转变引起聚合物分子链长程有序运动, 进而引起偶极子运动加剧, 导致偶极子内部以及偶极子与分子链间摩擦增大, 同时 PTBP 中界面电荷吸收热能也会提升电导损耗。 β 松弛是由 PMIA 分子链中的酰胺键以及 PTBP 中 PDA 的氨基、羟基热运动引起。 γ 松弛源于 PMIA 分子链中链节、链段的次级玻璃化转变^[22]。对比发现, PTBP-10 的 γ 松弛随着频率的增加向更高温度范围移动并且逐渐变宽, 当频率增加到 1×10^6 Hz 时, 在测试温度范围内只出现了 γ 松弛损耗峰。

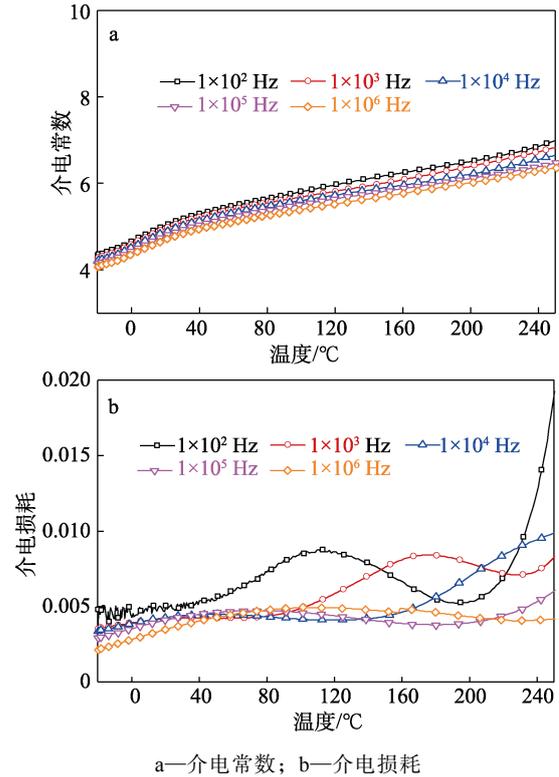


图 5 PTBP-10 在 $-20 \sim 250$ °C 范围内的介电性能
Fig. 5 Dielectric properties of PTBP-10 in the range of $-20 \sim 250$ °C

2.4 击穿强度

对于聚合物电介质, 击穿强度是影响其储能特性的重要参数之一。因此, 通过威布尔分布分析了 PTBP/PMIA 复合膜的击穿强度, 其中威布尔分布采用公式 (1) 计算得到^[23]。

$$P(E) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{E}{E_b} \right)^\beta \right] \quad (1)$$

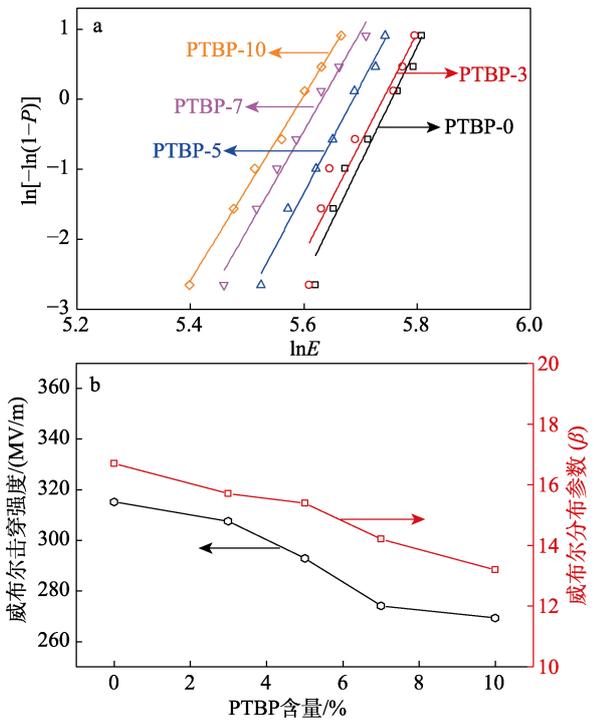
式中: $P(E)$ 是击穿概率, %; E 为样品实验测试威布尔击穿强度, MV/m; E_b 为样品击穿概率为 63.20% 时的威布尔击穿强度, MV/m; β 为威布尔分布参数。通常来说, β 值越高, 击穿强度数值的可靠度越高。对于每个样品实验测试威布尔击穿强度 (E), 其相应的 $P(E)$ 可用公式 (2) 计算得到^[24]。

$$P_i = \frac{i - 0.44}{n + 0.25} \quad (2)$$

式中: i 为按样品实验测试威布尔击穿强度升序排列的第几个数值; n 为每个样品总测试次数。为了更准确地拟合得到威布尔击穿强度, 每个样品分别测试 7 次, 相关拟合结果及威布尔击穿强度分布如图 6 所示。

从图 6a 中可以看到, 随着 PTBP 含量的增加, PTBP/PMIA 复合膜的威布尔击穿强度逐渐降低。而在图 6b 中, PTBP/PMIA 复合膜的威布尔击穿强度从 PTBP-0 的 315.3 MV/m 降低至 PTBP-10 的

269.4 MV/m, 同时威布尔分布参数也从 16.7 降低至 13.2。上述结果表明, 虽然在 BT 表面包裹 TiO₂ 有助于降低填料与聚合物两相界面处的电场畸变, 但由于 PTBP 的双核壳结构引起空间电荷分布不均, 同时随着 PTBP 含量的增加, 复合电介质内部缺陷也随之增多, 进而引起 PTBP/PMIA 复合膜的击穿强度下降^[25]。



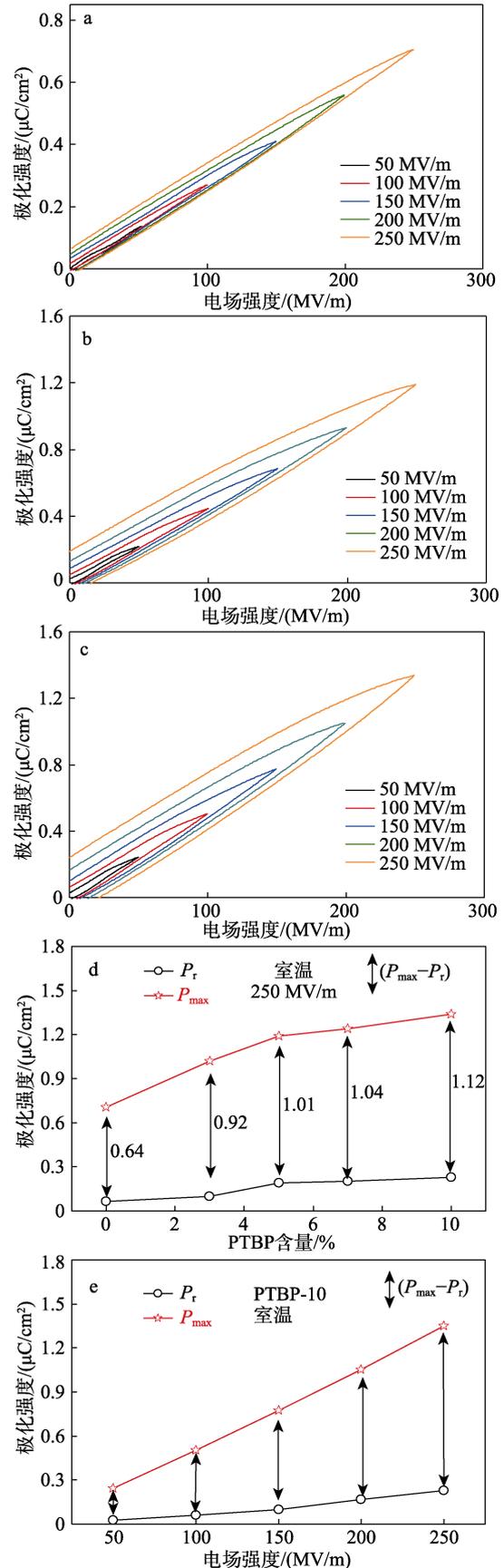
a—威布尔分布; b—威布尔击穿强度及分布参数

图 6 PTBP/PMIA 复合膜的击穿强度

Fig. 6 Breakdown strength of PTBP/PMIA composite films

2.5 储能特性

图 7 为 PTBP/PMIA 复合膜的电滞回线和极化特性。随着 PTBP 含量的增加, 复合电介质的最大极化值也随之增大; 室温下, 电场强度为 250 MV/m 时, PTBP-0 (图 7a) 的最大极化强度 (P_{max}) 仅为 $0.71 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 而 PTBP-5 (图 7b) 和 PTBP-10 (图 7c) 的 P_{max} 分别增加至 1.19 和 $1.34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 与 PMIA 基体相比分别提升了 67.6% 和 88.7%。这是由于 PTBP 具有双核壳结构, 其会显著提升复合电介质内部界面极化强度; 此外, BT 的高介电常数也有利于增强复合电介质的最大极化值, 而极化强度的提升有助于提高 PTBP/PMIA 复合膜的储能密度。从图 7d 中可以看到, 复合电介质的有效极化值 [即 P_{max} 与剩余极化强度 (P_r) 的差值] 随着 PTBP 含量的增加而逐渐增大, 从 PTBP-0 的 $0.64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增加至 PTBP-10 的 $1.12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。而在图 7e 中, PTBP-10 的有效极化值也随着电场强度的增大而提升, 能够进一步提升电介质的储能密度。



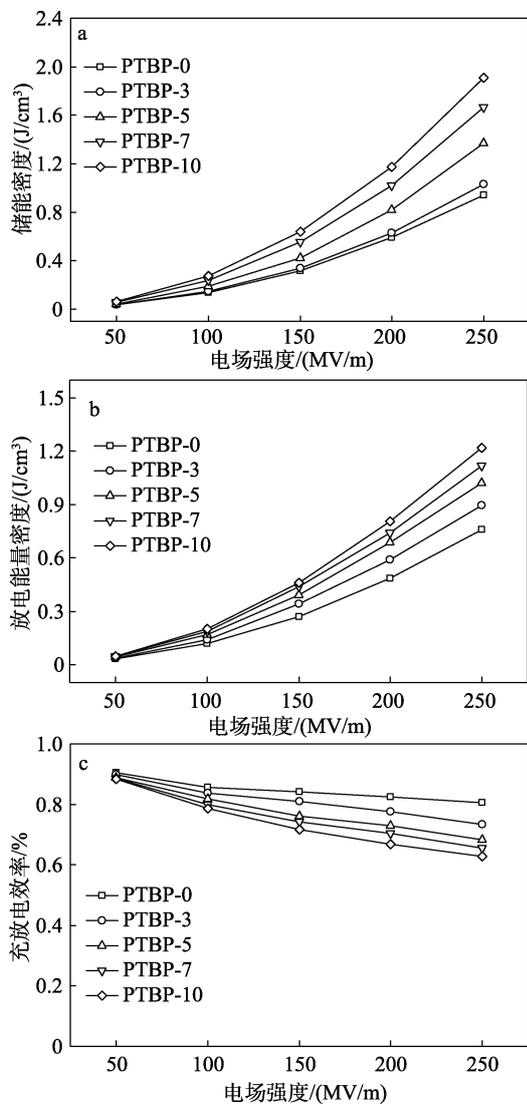
a—PTBP-0; b—PTBP-5; c—PTBP-10; d—有效极化值与 PTBP 含量的关系; e—PTBP-10 有效极化值与电场强度的关系

图 7 PTBP/PMIA 复合膜的电滞回线及极化特性

Fig. 7 Hysteresis loop and polarization characteristics of PTBP/PMIA composite films

需要指出的是, 虽然 PTBP 能够改善复合电介质的储能密度, 但通过对比电滞回线发现, PTBP-10 在不同电场强度时的电滞回线面积均大于 PTBP-0, 表明 PTBP 会引起复合电介质的损耗能量增大^[26]。

PTBP/PMIA 复合膜的储能特性如图 8 所示。



a—储能密度; b—放电能量密度; c—充放电效率

图 8 PTBP/PMIA 复合膜的储能特性

Fig. 8 Energy storage properties of PTBP/PMIA composite films

在图 8a 和 b 中, PTBP/PMIA 复合膜的储能密度 (U_e) 和放电能量密度 (U_d) 均随着电场强度和 PTBP 含量的增加不断提升。当电场强度为 250 MV/m 时, PTBP-0 的 U_e 和 U_d 分别为 0.94 和 0.76 J/cm^3 , 而 PTBP-10 的 U_e 和 U_d 分别提高至 1.91 和 1.23 J/cm^3 , 相较于 PTBP-0 分别提升了 103.2% 和 61.8%; 这表明 PTBP 的加入能够有效改善复合电介质的 U_e 和 U_d 。从图 8c 中可以看到, PTBP/PMIA 复合膜的充放电效率 (η) 随着电场强度的增加不断下降, 这是由于高电场下, PTBP/PMIA 复合膜内部漏电流密度逐渐增大, 而漏电流密度引起的高电导损

耗会将电能转化为焦耳热。此外, 随着 PTBP 含量的增加, η 的下降程度也增大, 这是由于双核壳结构的 PTBP 内部界面电荷以及 PTBP 与 PMIA 两相界面电荷在高电场作用下形成的漏电流密度高于 PTBP-0^[27]。

3 结论

将具有双核壳结构的 PTBP 填充到 PMIA 基体中制备了新型高温聚合物基电介质, 主要结论如下:

(1) PTBP/PMIA 复合膜的介电常数随着 PTBP 含量的增加不断提升, 同时介电损耗和电导率保持在较低范围, 这有利于抑制 PTBP/PMIA 复合膜内部电能的损耗。

(2) TiO_2 和 PDA 不但抑制了 BT 与 PMIA 基体介电常数差异而引起局部电场畸变, 同时 PDA 还改善了 PTBP 与 PMIA 的界面相容性; 不但有助于保持 PTBP/PMIA 复合膜的高击穿强度, 同时还能够减少内部缺陷的形成。

(3) 在相同电场强度下, PTBP/PMIA 复合膜的 U_e 和 U_d 随着 PTBP 含量的增加不断提升; 当 PTBP 含量为 10% 时, 其 U_e 和 U_d 相较于 PMIA 基体分别提升了 103.2% 和 61.8%。

参考文献:

- [1] XIAO P T, XU Y X. Recent progress in two-dimensional polymers for energy storage and conversion: Design, synthesis, and applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(44): 21676-21695.
- [2] LI H, REN L L, ZHOU Y, *et al.* Recent progress in polymer dielectrics containing boron nitride nanosheets for high energy density capacitors[J]. High Voltage, 2020, 5(4): 365-376.
- [3] ZHA J W, ZHENG M S, FAN B H, *et al.* Polymer-based dielectrics with high permittivity for electric energy storage: A review[J]. Nano Energy, 2021, 89: 106438.
- [4] DONG J F (董久锋), DENG X L (邓星磊), NIU Y J (牛玉娟), *et al.* Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage[J]. Acta Physica Sinica (物理学报), 2020, 69(21): 217701.
- [5] DUAN G Y (段广宇), HU F Y (胡凤英), ZHENG X (郑鑫), *et al.* Preparation and energy storage performances of novel cross-linked polyetherimide dielectrics[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(4): 845-851.
- [6] NIU Y J, WANG H. Dielectric nanomaterials for power energy storage: Surface modification and characterization[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(2): 627-642.
- [7] LIU S H, ZHAI J W. A small loading of surface-modified $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ nanofiber-filled nanocomposites with enhanced dielectric constant and energy density[J]. RSC Advances, 2014, 4(77): 40973-40979.
- [8] CHEN S, ZHOU Y, LUO H, *et al.* Core-shell $TiO_2@HfO_2$ nanowire arrays with designable shell thicknesses for improved permittivity and energy density in polymer nanocomposites[J]. Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 137: 106012.
- [9] ZHA J W (查俊伟), TIAN Y Y (田娅娅), LIU X J (刘雪洁), *et al.* Research progress of intrinsic high temperature resistant polyimide for energy storage dielectrics[J]. High Voltage Engineering (高电压技术), 2021, 47(5): 1759-1770.
- [10] DUAN G Y, HU F Y, XIN Z Y, *et al.* High-temperature PMIA dielectric composites with enhanced thermal conductivity utilizing functionalized $BaTiO_3$ nanowires-carbon nanotubes fillers[J]. High Performance Polymers, 2022, 34(1): 54-65.

(下转第 1463 页)