

高储能密度钛酸钡基复合材料

王亚军, 武晓娟, 曾庆轩

北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081

摘要 高介电常数介电材料在储能方面的特殊作用使其在电工、电子技术领域有着重要的应用。随着电子工业的发展, 高储能密度介电材料受到越来越多的关注, 出现了一些新型的高储能密度介电材料。高储能密度介电材料具有高的介电常数和击穿强度, 其发展的关键是提高储能密度。本文对近年来高储能密度介电材料的研究发展进行了概述, 主要讨论了通过对钛酸钡的改性(即掺杂改性、表面包覆改性和复合材料制备)来提高介电材料的储能密度。分析了钛酸钡/聚合物复合材料的制备方法及其介电性能的影响因素, 其中, 陶瓷填料和聚合物基体 2 相界面的相容性是复合材料介电性能的重要影响因素。同时, 指出了解决 BaTiO₃ 粒子在聚合物基体中的分散问题、填料和聚合物基体的选择以及制备过程中工艺条件的控制都是研究兼具高介电强度和 高介电常数复合材料的发展方向。

关键词 钛酸钡; 储能密度; 介电材料; 改性

中图分类号 TB34

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.10.010

Review on Barium Titanate Based Composites with High Energy Storage Density

WANG Yajun, WU Xiaojuan, ZENG Qingxuan

State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract Dielectric materials with high dielectric constant are widely used because of their excellent properties in energy storage, and play an important role in the area of electrical and electronic technologies. With the development of electronic industry, high energy density dielectric materials attract more and more attentions, and various novel dielectric materials with high energy storage density were developed. Dielectric materials with high energy storage density have high dielectric constants and high breakdown strength. It is an important issue to improve the energy storage density of dielectric materials. This paper reviews the latest development of high energy storage density dielectric materials, and discusses the modification of barium titanate to improve the energy storage density. Three approaches are adopted to achieve high electric energy density, namely, doping modification, surface coating and composite materials preparation. The main discussion is focused on the preparation of barium titanate/polymer composites, and the factors affecting dielectric properties, of which the compatibility of interface between barium titanate and polymer is of great importance. The developing direction of the composites is in the improvement of the dispersity property of particles in the polymer matrix, the selection of filling particles and polymer matrix and the control of preparation process conditions.

Keywords barium titanate; energy storage density; dielectric material; modification

0 引言

与常规电池及超级电容器相比, 储能电容器具有充放电速度快的优良性能, 此外, 储能电容器储能密度高、抗循环老化、性能稳定^[1], 在电力、电子系统中扮演着重要的角色。随着材料科学的发展, 电容器逐渐向高储能、小型化、轻质量、低成本、高可靠性等方向发展^[2], 这对电介质材料的介电性能提

出了越来越高的要求。50 多年前, 研究者就对高储能密度介电材料进行了开发和应用, 到目前为止, 高储能密度介电材料可应用于混合动力汽车、坦克电磁炮、电磁发射平台等高负载工作环境中。新技术的发展和新的应用对提高介电材料的储能特性也提出了更高的要求。作为主要的电介质材料, 钛酸钡 (BaTiO₃) 陶瓷因具有高介电常数和低介电损耗, 被广

收稿日期: 2012-01-12; 修回日期: 2012-02-16

作者简介: 王亚军, 讲师, 研究方向为光催化、纳米材料等, 电子信箱: yajunwang@bit.edu.cn

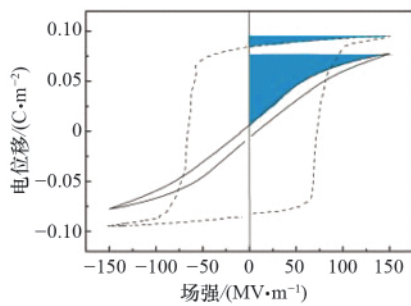
泛应用于电子工业中。近年来,随着环境保护的呼声越来越高,含铅材料受到了极大的限制,传统的PZT基压电陶瓷由于含有大量的Pb,其制造和使用已经被限制,BaTiO₃基陶瓷材料再次成为研究的热点。本文即对近年来BaTiO₃基材料的研究和发展进行综述。

1 高储能密度介电材料

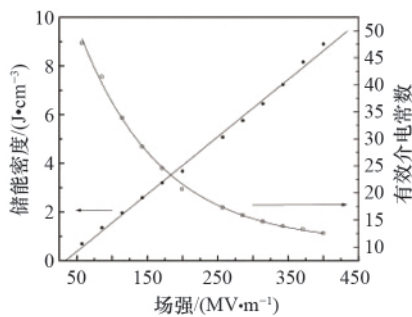
对于普通介电材料而言,介电常数与电场无关,储能密度可表示为

$$W_e = \frac{1}{2} \epsilon E_0^2 \quad (1)$$

其中, ϵ 为介电常数, E_0 为击穿强度。因此,材料要有尽可能高的击穿强度和介电常数值,才能获得较高的储能密度。但对于BaTiO₃等铁电陶瓷材料和某些具有铁电性的聚合物而言,介电常数与电场有关,储能密度与击穿强度、剩余极化强度和饱和极化强度的差值以及电滞回线的闭合面积有关,要获得较高的储能密度,首先要有尽可能高的击穿强度。此外,适中的介电常数更有利于获得较高的储能密度,如图1所示^[3],



(a) 频率为10Hz时P(VDF-TrFE)75/25(物质的量比)(虚线)和P(VDF-TrFE-CFE)58.3/34.2/7.5(物质的量比)(实线)的D-E电滞回线
(a) D-E loops for P(VDF-TrFE)75/25 (dotted lines) and P(VDF-TrFE-CFE)58.3/34.2/7.5 (solid lines) measured at 10Hz



(b) 储能密度和有效介电常数与场强的关系
(b) Discharged energy density measured from the D-E loops and effective dielectric constant as a function of the field amplitude

图1 介电常数、场强、储能密度的关系
Fig. 1 Relationship among dielectric constant, electric field and energy density

图中阴影部分表示储能密度。

1.1 铁电陶瓷介电材料

一般来说,铁电陶瓷材料具有介电常数高、击穿强度低、热稳定性好等特点,可以应用于中压^[4]、温度变化不太大的环境中。BaTiO₃就是典型的铁电陶瓷材料。纯BaTiO₃陶瓷介电材料在室温时的介电常数约为1400,储能密度约为2J/cm³,主要通过掺杂改性来提高其储能密度。Pu等^[5]采用不同稀土金属Y、Dy、Ho和Er掺杂BaTiO₃陶瓷,使BaTiO₃陶瓷的居里峰展宽。试验表明,在稀土金属临界浓度以下,电子补偿取代Ba²⁺位;在临界浓度以上,稀土金属离子逐渐取代Ti⁴⁺位。在细晶粒的BaTiO₃陶瓷中掺杂质量分数为0.6%的Dy后,陶瓷颗粒细化、分布均一,击穿强度增大,介电常数增大到4100。Dong等^[6]在Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃陶瓷中添加ZnO,得到了细颗粒、高密度的陶瓷材料,其介电常数和击穿强度增大,介电损耗减少,储能密度达到3.9J/cm³。另外,也有研究者通过改进制备工艺来提高储能密度,如采用掺杂助烧剂进行液相烧结。Young等^[7]在BaTiO₃中添加BaO-SiO₂-Al₂O₃-H₃BO₃-ZrO₂-SrO,研究了液相烧结对制备陶瓷的介电击穿强度的影响,发现液相烧结使烧结温度降低、颗粒尺寸减小、击穿强度增大,当玻璃相体积分数为20%时,其击穿强度达779kV/cm,是纯BaTiO₃陶瓷的2.8倍。

1.2 聚合物介电材料

目前,常用的储能电容器电介质材料主要是聚合物介电材料,表1列举了一些电容器用聚合物介电材料^[8]。聚偏氟乙烯(PVDF)是最主要的聚合物介电材料,PVDF及其共聚物和三聚物都具有较高的储能密度。在较早的研究中,P(VDF-CTFE)91/9(物质的量比)共聚物的储能密度可达到17J/cm³,

表1 各种电容器用聚合物介电材料的比较

Table 1 Comparisons of some dielectric polymers for capacitors

介电材料	1kHz下 介电常数	击穿强度 /(MV·m ⁻¹)	储能密度 /(J·cm ⁻³)
双向拉伸聚丙烯薄膜 BOPP	2.2	720	5
聚对苯二甲酸乙二酯 PET	3.3	570	1.0—1.5
聚碳酸酯 PC	2.8	528	0.5—1.0
聚苯硫醚 PPS	3	550	1.0—1.5
聚偏氟乙烯 PVDF	12	590	2.4
聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯 P(VDF-CTFE)	13	620	25
聚偏氟乙烯-六氟丙烯 P(VDF-HFP)	15	700	25
聚偏氟乙烯-三氟乙烯- 三氟氯乙烯 P(VDF-TrFE-CFE)	52	400	10

而通过改进工艺并选择质量较好的原材料时,可使共聚物击穿强度增大 ($>700\text{MV/m}$), 储能密度增加到 25J/cm^3 ^[8]。Rahimabady 等^[9]用化学溶液沉积法制备了 VDF/PVDF 复合薄膜,其介电常数不大 (<12),但击穿强度很大 ($>850\text{MV/m}$),储能密度可达 27.3J/cm^3 。Guan 等^[10]在聚合物 P(VDF-CTFE) 的主链上嫁接 PS 侧链,发现 PS 在 PVDF 片状晶体周围形成介电层, P(VDF-CTFE)-*g*-PS 接枝共聚物的放电时间缩短,储能密度降低 ($<4\text{J/cm}^3$)。

1.3 陶瓷-聚合物复合介电材料

铁电陶瓷具有很高的介电常数,但是击穿强度不大(约 226kV/cm);而聚合物具有很高的击穿强度,但介电常数很小,储能特性受到限制。通过适当工艺制备的铁电陶瓷-聚合物复合材料能同时具有较大的介电常数和击穿强度,可获得较高的储能密度。Siddabattuni 等^[11]用氨基乙基哌嗪(AEP)改性后的 BaTiO_3 粒子与环氧树脂制备了 BaTiO_3 /环氧树脂复合材料,发现 BaTiO_3 粒子在环氧树脂中分散情况良好,当 BaTiO_3 粒子的体积分数为 5% 时,其介电常数为 6.3,击穿强度为 406MV/m ,理论储能密度可达 4.6J/cm^3 。Xia 等^[12]将用 KH550 改性的 BaSrTiO_3 与 P(VDF-CTFE) 复合,制备了 BaSrTiO_3 /P(VDF-CTFE) 复合材料,发现改性后的 BaSrTiO_3 粒子表面活化,有利于提高复合材料的击穿强度,当 BaSrTiO_3 质量分数为 10% 时,复合材料击穿强度可达 250MV/m ,储能密度达到 6.5J/cm^3 。

1.4 玻璃陶瓷介电材料

玻璃陶瓷具有较高的介电常数,由于其孔隙率低、致密度高,击穿强度可达 800kV/cm ,是一种新型高密度储能材料。与聚合物基体相比,玻璃基体具有更好的热稳定性,玻璃相可提高介电材料的机电稳定性。Mao 等^[13]发现, Nb_2O_5 - BaO - Na_2O - SiO_2 玻璃陶瓷的理论储能密度可达 $1.87 \times 10^6\text{J/m}^3$ 。Gorzowski 等^[14]发现,向 BST 陶瓷中添加 Al_2O_3 后,其介电常数可达 1000,击穿强度达到 800kV/cm ,理论储能密度为 5 — 10J/cm^3 ,但是由于树枝晶和孔洞的出现,其实际储能密度只有 0.3 — 0.9J/cm^3 。Zhang 等^[15]研究了玻璃添加量为 5%—20% (体积分数) 时, $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 陶瓷能量密度的变化,其结果表明,玻璃相的添加使孔隙率降低、颗粒尺寸减小、剩余极化减少;当样品中玻璃含量为 5% (体积分数) 时,储能密度为 0.89J/cm^3 ,与纯 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 陶瓷相比提高 2.4 倍。

1.5 导体/陶瓷/聚合物复合介电材料

近年来,研究者对聚合物基复合材料的研究多集中在陶瓷-聚合物复合材料。另外,有研究者对三组分聚合物基复合材料进行了研究。Jiang 等^[16]研究了新型三组分聚合物基复合材料,以 PVDF 为聚合物基体、 BaTiO_3 为高介电常数填料,将纳米 Ag 粒子加入到 BaTiO_3 /PVDF 复合材料中,同时对 BaTiO_3 /PVDF 复合材料和 Ag- BaTiO_3 /PVDF 复合材料的介电性能进行了研究,结果表明,由于库仑阻塞效应,Ag- BaTiO_3 /PVDF 复合材料的储能密度可达 10J/cm^3 。

2 钛酸钡改性研究

由于具有很高的介电常数,自从 BaTiO_3 被发现以来即被用作电容器介电材料,它已经成为电子工业中不可或缺的材料。近年来,随着对纳米复合材料研究的深入, BaTiO_3 粒子的研究也已经集中到纳米尺度 (1 — 100nm),纳米 BaTiO_3 被广泛应用于制造陶瓷敏感元件、多层陶瓷电容器、压电陶瓷及聚合物基复合材料。而纳米 BaTiO_3 作为催化材料是它的另一个重要应用,也有研究发现 BaTiO_3 粒子还具有生物医学效应^[17]。

2.1 掺杂改性

BaTiO_3 的居里点在 120°C 附近,随着温度 T 的变化 BaTiO_3 有 4 种晶型: $T > 120^\circ\text{C}$ 为立方相, T 在 0 — 120°C 之间为四方相, T 在 -80 — 0°C 之间为正交相, $T < -80^\circ\text{C}$ 为菱形相。 $T < 120^\circ\text{C}$ 时, BaTiO_3 晶体会发生自发极化,温度不同时纯 BaTiO_3 介电性能变化很大,因此需要进行掺杂改性来控制其微观结构和物理性能,提高其介电常数,改善其介电温度稳定性,以满足电容器的应用要求。Pu 等^[18]用 Dy 掺杂 BaTiO_3 ,结果表明, Dy 的添加量对 BaTiO_3 陶瓷的颗粒尺寸和介电性能有影响。试验表明,当 Dy 的添加量为 0.75% (物质的量分数) 时,由于最低空位机制,颗粒异常生长受到抑制,晶格参数增大到最大值; 25°C 时,介电常数达 4100,击穿强度达 3.2kV/mm 。Shen 等^[19]对 BaTiO_3 陶瓷进行了掺杂改性研究,结果表明,由于掺杂剂形成的点缺陷,当在烧结前用 SiO_2 掺杂 BaTiO_3 时, BaTiO_3 陶瓷的介电常数会发生明显改变, SiO_2 的摩尔分数每增加 1%, BaTiO_3 的居里温度增加 2.5°C ,泄漏电流也显著增加。然而,用 SiO_2 和 BaO 一起掺杂 BaTiO_3 陶瓷时, BaTiO_3 的居里温度并没有明显的变化。

2.2 表面包覆改性

在 BaTiO_3 粒子的表面均匀包覆 1 层其他物质的膜,可以使 BaTiO_3 性质发生变化。Chen 等^[20]采用熔融共混法将厚度约为 20nm 的 MgTiO_3 薄膜均匀包覆在 BaTiO_3 粒子的表面,当 MgCl_2 在 800°C 熔融后, Mg^{2+} 取代 Ba^{2+} 位,形成 MgTiO_3 薄膜包覆在 BaTiO_3 粒子的表面,介电常数可达 130。崔爱莉等^[21]采用溶胶-凝胶法成功地在超细 BaTiO_3 粉体表面包覆了厚度约 5nm 的均匀薄膜,发现包覆 SiO_2 的 BaTiO_3 陶瓷晶粒由于表面 SiO_2 的抑制作用,晶粒尺寸为亚微米级;而该尺寸范围的 BaTiO_3 陶瓷由于晶粒单畴化和四方相的消失,介电常数为 2300,可见包覆工艺不仅改善了 BaTiO_3 粉体的介电性能,而且使介温曲线变平坦。Kobayashi 等^[22]将 BaTiO_3 混合醇盐溶解在 2-甲基乙醇/乙醇混合溶剂中,再加入 BaTiO_3 粒子形成前躯体,用旋转涂膜法在 Pt 电极表面成膜,在 150°C 的 N_2 气氛中干燥后 BaTiO_3 粒子表面包覆了 1 层均匀的 BaTiO_3 薄膜。当混合溶剂中 2-甲基乙醇的体积分数从 0 增加到 100% 时,颗粒尺寸从 13.4nm 增大到 30.2nm ,晶粒尺寸由 15.8nm 增大到 31.4nm ,粒子分散性提高。随着 2-甲基乙醇体积分数的增大,损耗因子降低。当 BaTiO_3 粒子在膜中的体积分数为 30%,混合溶剂中 2-甲基乙醇的体积分数为 25% 时,其介电常数可

达 94.5, 损耗因子为 0.11。

2.3 复合材料

由于 BaTiO_3 的成型温度较高、制备工艺较复杂, 它的应用受到了很大的限制。在研究过程中, 利用陶瓷材料的高介电常数和聚合物材料的击穿强度高、成膜性好、介电损耗小等优点, 可以制备出具有高介电性能、易加工的高储能密度复合介电材料。因此, BaTiO_3 等高介电常数的陶瓷材料与聚合物复合成为制备柔性高介电常数、高击穿强度薄膜的主要手段, 也是目前该研究领域关注的热点。

在一些特殊场合, 如高温环境中, 某些陶瓷/聚合物复合材料的聚合物基体容易发生热分解或变形^[23]。若要得到具有良好耐热性能的高储能密度复合介电材料, 首先要选择耐热的聚合物基体, 一般这类聚合物应该有高于 150°C 的软化温度。只有选择介电常数在温度变化时稳定性好、高低温时介电损耗低的聚合物基体材料, 才能研制出耐热、介电性能良好的复合介电材料。

在广泛采用的基体聚合物中, 聚酰亚胺 (PI) 具有优良的介电特性, 良好的耐热、耐寒特性, 并且容易实现分子结构的优化设计, 满足不同的性能要求。PI 是一类以酰亚胺环为特征结构的高性能聚合物材料, 具有优良的介电性能、力学性能、热稳定性、耐辐射性能和耐溶剂性能等^[24], 在微电子工业中得到了广泛的应用。近年来, 随着高新技术的发展, 聚酰亚胺薄膜已广泛应用于航空航天工业、信息和电气电子产业等领域^[25]。Park 等^[26]用 CHF_3/Ar 等离子体对聚酰亚胺进行改性, 在聚酰亚胺分子上引入氟官能团, 结果表明, 随着处理时间的延长, 聚酰亚胺 F_{1s}/C_{1s} 比增加, 因此, 聚酰亚胺薄膜表面自由能和介电常数降低。Wang 等^[27]将聚酰亚胺与 BaTiO_3 复合, 当扫描频率为 10kHz、复合薄膜中 BaTiO_3 质量分数为 90% 时, 复合材料的介电常数为 46.5, 介电损耗为 0.015; 随着 BaTiO_3 填充量的增大, 复合薄膜吸湿率降低; 当 BaTiO_3 质量分数由 10% 增加到 90% 时, 复合薄膜吸湿率由 0.9% 降到 0.52%。

3 BaTiO_3 陶瓷/聚合物复合材料

3.1 BaTiO_3 陶瓷/聚合物复合材料的制备方法

以聚合物为基体的复合材料研究始于 20 世纪 50 年代, 其制备工艺比较复杂, 其中如何将填料与聚合物基体实现均匀混合是问题的关键所在。目前, 陶瓷/聚合物复合材料的制备方法主要有以下几种。

(1) 溶液共混法。将聚合物基体溶解于适当的溶剂中, 然后加入陶瓷纳米粒子, 充分搅拌使粒子在溶液中均匀分散, 经真空干燥或萃取除去溶剂后进行热处理得到均匀薄膜。Popielarz 等^[28]采用溶液共混法制备了几种不同极性的聚合物与 BaTiO_3 陶瓷复合材料, 并在频率 100Hz—10GHz、温度 -140 — 150°C 时进行了性能测试。试验发现, 极性聚合物在低频时介电常数较高, 但其介电损耗也增大, 特别是在中频和

高频范围, 且在高频时复合材料介电常数与聚合物种类无关。

(2) 熔融共混法。以陶瓷和聚合物为原料, 将两者按一定比例混合均匀后, 先将聚合物放在流变仪中进行混炼, 直到聚合物完全软化, 再将称好的陶瓷粉体加入进行熔融混合。董丽杰等^[29]用钛酸酯和钛酸丁酯偶联剂对 BaTiO_3 粒子进行表面处理, 采用熔融法制备 $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ 复合材料, 研究结果表明, 经过偶联剂表面处理, BaTiO_3 在 PVDF 中的分散情况得到改善。当钛酸钡质量分数为 60% 时, $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ 复合材料介电常数达到最大值。

(3) 原位聚合法。将陶瓷颗粒与聚合物按照一定比例混合, 使陶瓷颗粒在聚合物中均匀分散, 然后在一定条件 (如热、光、等离子体处理等) 下引发单体聚合, 得到产物后通过真空干燥除去溶剂及剩余单体, 热处理后成膜。原位聚合法包括悬浮聚合、分散聚合和乳液聚合等, 该法实现了填充颗粒的均匀分散。另外, 在原位聚合过程中可以保证基体性能的稳定。Dang 等^[30]采用原位聚合法将聚合物单体直接与填料混合, 在一定条件下引发单体聚合。由于聚酰胺酸与 BaTiO_3 粒子表面的静电吸引和氢键作用, 纳米 BaTiO_3 粒子表面包覆 1 层厚约 5nm 的聚合物薄膜, 形成核-壳结构, 从而实现了纳米 BaTiO_3 粒子与聚酰亚胺之间均匀的混合。核-壳结构对复合材料介电性能产生影响, 使其介电常数达 20, 击穿强度达 67MV/m。

(4) 溶胶-凝胶法。将无机前驱体溶解在聚合物溶液中, 在酸或碱的作用下前驱体发生水解、缩聚反应, 形成半互穿网络或全互穿网络。采用溶胶-凝胶法合成纳米复合材料的优势在于成膜容易、面积大, 聚合物与纳米无机组分之间形成互穿网络, 2 组分能实现分子层次上的均匀混合。Tong 等^[31]采用 BaCO_3 、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 和乳酸为原料制备了前驱体溶胶并与聚酰胺酸混合, 经成膜和热处理制备出了 BaTiO_3 /聚酰亚胺纳米复合薄膜。温度高于 650°C 时, 前驱体转变为 BaTiO_3 。试验发现, BaTiO_3 粒子分散均匀, 复合薄膜具有高热稳定性、光学透明度和良好的机械性能。与纯 PI 薄膜相比, 含 10% BaTiO_3 的复合薄膜介电常数从 3.5 增加至 4.0。

3.2 复合材料介电性能的影响因素

在制备高储能密度的陶瓷/聚合物复合材料时, 需要了解陶瓷/聚合物复合材料介电常数的影响因素。陶瓷/聚合物复合材料的介电性能受很多因素影响, 主要包括以下几个。

(1) 聚合物基体。

聚合物基体对复合材料的介电性能和机械性能都有很大影响。基体相起连接的作用, 它的各项性能参数直接影响复合材料的电学、力学性能。要得到高介电常数的复合材料, 应尽可能选择高介电常数的基体聚合物^[32]。

(2) 陶瓷颗粒的填充量。

聚合物/无机复合材料的介电常数随无机物填充量的增加而增大, 但填充量太高会使复合材料的综合性能降低, 这也是制备高储能密度的陶瓷/聚合物复合材料时有待解决的

问题。Chen 等^[33]发现,随着 BaTiO₃ 含量的增大,介电常数和介电损耗增大,击穿强度降低。当 BaTiO₃ 质量分数增大到 70% 时,BT/PI 复合材料的介电常数为 15,介电损耗为 0.0137,击穿强度为 50kV/mm,综合性能降低。

(3) 陶瓷颗粒的形态。

陶瓷颗粒的大小、形状、分散情况以及粒子表面吸附的水分都对陶瓷/聚合物复合材料的介电常数和综合性能有很大影响。

① 陶瓷填料粒子的大小。陶瓷填料粒子的大小对陶瓷/聚合物复合材料的介电常数和综合性能有很大影响,也有研究者采用不同大小的 2 种粒子进行双形态填充^[34],从而提高材料的介电常数。

② 陶瓷填料粒子的形状。各种形状的无机粒子对无机/聚合物复合材料的介电常数有不同影响。目前,研究者已经提出了很多关于形状因素的理论模型^[35],如表 2^[35]是用有限元方法模拟得到的将圆形、三角形和环形粒子加入到同一方形基体中形成的复合材料的介电常数。填料粒子形状产生影响主要是因为它影响了复合材料中的电场分布。

表 2 计算得到的不同形状粒子复合材料的介电常数

Table 2 Calculated dielectric constants of composites consisting of particles with different shapes

试验号	基体介电常数 ϵ_1	不同形状粒子介电常数 ϵ_2	复合材料介电常数 ϵ
1	7	圆形 80	11.4
2	80	圆形 7	49.2
3	7	三角形 80	12.4
4	80	三角形 7	45.5
5	7	环形 80	15.2
6	80	环形 7	36.8

注:粒子的体积分数为 28%。

Note: The volume fraction of the particles is 28%.

③ 陶瓷填料粒子的分散状况。陶瓷粒子在聚合物基体中的分散情况对获得高储能密度的陶瓷/聚合物复合材料是非常重要的。粒子的分散不仅影响材料的介电常数和击穿强度,而且影响材料的机械性能。目前,常用偶联剂、表面活性剂以及氧化还原剂等对填料表面进行处理,表 3 列出了相关的研究。

大量研究表明,分散剂可以改善陶瓷粒子在聚合物基体中的分散情况,进而改善复合材料的综合性能。但是,随着分散剂含量的增加,材料漏电电流和介电损耗也增大。此外,分散剂与无机粒子表面连接的稳定性是影响分散效果至关重要的因素。Kim 等^[36]采用具有不同官能团的分散剂对 BaTiO₃ 粒子进行改性研究,发现磷酸基团与 BaTiO₃ 粒子表面连接最稳定,分散效果最好。因此他们又选取了 2 种不同磷酸分散剂和 2 种不同聚合物为研究对象,研究了不同分散剂改性前

表 3 分散剂对陶瓷粒子表面的改性

Table 3 Surface modification of ceramic particles by different dispersing agents

分散剂	复合材	研究结果	文献
两嵌段共聚物	陶瓷/环氧树脂	分散效果良好,介电常数达到 55	[36]
ATPS	BT/PI	介电常数和介电损耗随着 BaTiO ₃ 含量的增加而增大,介电常数可达 35,介电损耗为 0.0082	[37]
KH550	BT/PI	分散效果良好,复合材料的介电常数高达 51	[38]
KH550	BT/PI	分散效果良好,介电常数可达到 35	[39]
丙二醇甲醚醋酸酯	BT/PI	分散效果良好,介电常数为 46.5,介电损耗为 0.015	[27]
三乙氧基硅烷	BT/环氧树脂	介电性能良好,三乙氧基硅烷含量较低时有助于维持复合材料良好的介电性能	[40]
脂肪羧酸	BST/ER	介电性能提高	[41]

后 BaTiO₃ 粒子在不同聚合物基体中的介电性能,而表 4^[42]是不同分散剂改性后 BaTiO₃ 粒子在不同聚合物基体中的介电性能。

表 4 BT 复合薄膜的介电特性

Table 4 Dielectric characteristics of BT nano-composite thin films

介电特性	50% PEGPA-BT/PC	50% PFBPA-BT/P(VDF-HFP)
1kHz 下介电常数	20±2	37±2
击穿强度/(MV·m ⁻¹)	210±20	210±50
1kHz 下介电损耗	<0.01	<0.07
最大储能密度/(J·cm ⁻³)	3.9	6.1

注:BaTiO₃ 粒子直径为 30—50nm,计算储能密度所用的数值是 1MHz 时测得的。

Note: Diameter of BT particle is 30—50nm, and frequency is 1MHz in the energy density calculation.

④ 粒子表面吸附的水分。Chao 等^[43]研究了 BaTiO₃ 粒子表面吸附的水分对氰酸酯 (CE)/BaTiO₃ 复合材料性能的影响,发现采用干燥后的 BaTiO₃ 粒子制备的 CE/BaTiO₃ 复合材料的介电常数和介电损耗较高,介电性能在很大温度范围内比较稳定;吸附水分会使复合材料的初始分解温度和最大分解温度分别降低 27℃和 15℃。可见,除去 BaTiO₃ 粒子表面的水分后杨氏模量降低、弹性模量增大、玻璃化转变温度显著增大。这些性质和形态差异主要归因于固化过程中氰酸基团的水解作用、聚合物结构的变化和界面互动聚合物与填料的界面作用。

(4) 制备工艺。

Iijima 等^[44]采用 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS) 对 BaTiO_3 粒子进行表面处理, 将改性后的 BaTiO_3 粒子在不同溶剂中溶解, 制备了 $\text{BaTiO}_3/\text{EPOXY}$ 复合材料。试验发现, 乙醇中 BaTiO_3 粒子表面的环氧基减少, 水中 BaTiO_3 粒子表面的环氧基消失, 只有二甲苯中 BaTiO_3 粒子表面的环氧基保持不变; 表面结构的不同对 $\text{BaTiO}_3/\text{EPOXY}$ 复合材料的介电性能有显著的影响, 如图 2 所示^[44], 改性后的 BaTiO_3 粒子用水或乙醇溶解时介电常数降低, 而用二甲苯溶解时介电常数增大。Schumacher 等^[45]在 500—1200℃下对 BaTiO_3 粒子进行热处理, 然后将 BaTiO_3 粒子与聚酯苯乙烯活性树脂复合, 由于粒子主晶格结构的变化, 室温下复合材料的介电常数为 9.2—25.0(频率为 1kHz, BT 质量分数为 60%时), 介电损耗可低至 0.005。

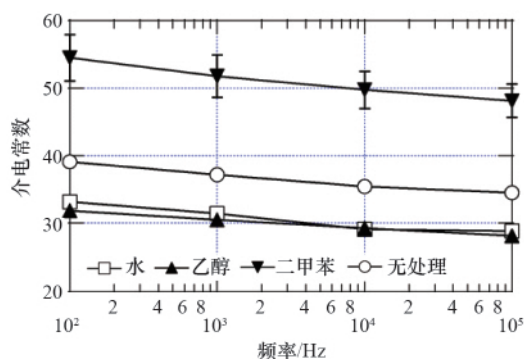


图 2 BaTiO_3 粒子表面改性前后 $\text{BaTiO}_3/\text{环氧}$ 树脂复合材料的介电常数

Fig. 2 Dielectric constant of $\text{BaTiO}_3/\text{epoxy}$ composites prepared by using BaTiO_3 nanoparticles before and after surface modification in various solvents

4 结论与展望

目前, 国内在小型电容器介电常数方面的研究已取得一定的研究成果, 但其储能密度还有待进一步提高。 BaTiO_3 陶瓷作为主要的无机介电材料, 通过掺杂改性来提高其介电性能发展空间有限, 而将 BaTiO_3 陶瓷与聚合物的优良性能综合是提高介电材料储能密度的有效途径。由于陶瓷填料和聚合物基体 2 相界面的相容性是复合材料介电性能的重要影响因素, 因此, 解决 BaTiO_3 在聚合物基体中的分散问题是获得高储能密度复合材料的关键所在。此外, 填料和聚合物基体的选择和制备过程中工艺条件的控制也是研究兼具高介电强度和高中介电常数的复合材料的发展方向。

参考文献 (References)

- [1] 黄佳佳, 张勇, 陈继春. 高储能密度介电材料的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(S2): 307-312, 321.
Huang Jiajia, Zhang Yong, Chen Jichun. *Materials Review*, 2009, 23(S2):

307-312, 321.

- [2] Sigman J, Brennecke G L, Clem P G, *et al.* Fabrication of perovskite-based high-value integrated capacitors by chemical solution deposition [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(6): 1851-1857.
- [3] 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.
- [4] Dai L, Lin F, Zhu Z, *et al.* Electrical characteristics of high energy density multilayer ceramic capacitor for pulse power application[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2005, 41(1): 281-284.
- [5] Pu Y, Yang W, Chen S. Influence of rare earths on electric properties and microstructure of barium titanate ceramics[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(S1): 154-157.
- [6] Dong G, Ma S, Du J, *et al.* Dielectric properties and energy storage density in ZnO-doped $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Ceramics International*, 2009, 35(5): 2069-2075.
- [7] Young A, Hilmas G, Zhang S C, *et al.* Effect of liquid-phase sintering on the breakdown strength of barium titanate [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(5): 1504-1510.
- [8] Wang Y, Zhou X, Chen Q, *et al.* Recent development of high energy density polymers for dielectric capacitors [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2010, 17(4): 1036-1042.
- [9] Rahimabady M, Shuting C, Kui Y, *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): 142901-1-142901-3.
- [10] Guan F, Yuan Z, Shu E W, *et al.* Fast discharge speed in poly (vinylidene fluoride) graft copolymer dielectric films achieved by confined ferroelectricity [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94 (5): 052907-1-052907-3.
- [11] Siddabattuni S, Schuman T P, Dogan F. Improved polymer nanocomposite dielectric breakdown performance through barium titanate to epoxy interface control[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2011, 176(18): 1422-1429.
- [12] Xia W, Xu Z, Wen F, *et al.* Electrical energy density and dielectric properties of poly (vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene)/ BaSrTiO_3 nanocomposites[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(2): 1071-1075.
- [13] Mao C, Sun X, Du J, *et al.* Preparation and dielectric properties of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-BaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ glass-ceramic for energy storage capacitors[C]. Chongqing: MRS International Materials Research Conference, 2009.
- [14] Gorzkowski E P, Pan M J, Bender B, *et al.* Glass-ceramics of barium strontium titanate for high energy density capacitors [J]. *Journal of Electroceramics*, 2007, 18(3-4): 269-276.
- [15] Zhang Q, Wang L, Luo J, *et al.* Improved energy storage density in barium strontium titanate by addition of $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(8): 1871-1873.
- [16] Jiang S L, Yu Y, Zeng Y K. Novel $\text{Ag-BaTiO}_3/\text{PVDF}$ three-component nanocomposites with high energy density and the influence of nano-Ag on the dielectric properties [J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9(5): 956-959.
- [17] Ciofania G, Dantib S, Moscatoc S, *et al.* Preparation of stable dispersion of barium titanate nanoparticles: Potential applications in biomedicine [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 76(2): 535-543.
- [18] Pu Y, Chen W, Chen S, *et al.* Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics [J]. *Ceramica*, 2005, 51 (319): 214-218.

- [19] Shen Z J, Chen W P, Qi J Q, *et al.* Dielectric properties of barium titanate ceramics modified by SiO₂ and by BaO-SiO₂ [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, 404(16): 2374-2376.
- [20] Chen R, Cui A, Wang X, *et al.* Barium titanate coated with magnesium titanate via fused salt method and its dielectric property [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2003, 99(1-3): 302-305.
- [21] 崔爱莉, 陈仁政, 尉京志, 等. 超细钛酸钡的表面改性[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(12): 2091-2093.
Cui Aili, Chen Renzheng, Wei Jingzhi, *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, 22(12): 2091-2093.
- [22] Kobayashi Y, Saito H, Kinoshita T, *et al.* Low temperature fabrication of barium titanate hybrid films and their dielectric properties [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(6): 1971-1975.
- [23] Zeng X, Yu S, Sun R, *et al.* Microstructure, thermal and dielectric properties of homogeneous bismaleimide-triazine/barium titanate nanocomposite films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 131(1-2): 387-392.
- [24] Deligöz H, Özgümüş S, Yalçınıyuva T, *et al.* A novel cross-linked polyimide film: synthesis and dielectric properties[J]. *Polymer*, 2005, 46(11): 3720-3729.
- [25] 王伟, 来育梅, 孙琳, 等. 流延法制备聚酰亚胺薄膜工艺研究[J]. 塑料工业, 2006, 34(1): 15-17.
Wang Wei, Lai Yumei, Sun Lin, *et al.* *China Plastics Industry*, 2006, 34(1): 15-17.
- [26] Park S J, Lee E J, Kim B J. A study of atmospheric-pressure CHF₃/Ar plasma treatment on dielectric characteristics of polyimide films [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 319(1): 365-369.
- [27] Wang S F, Wang Y R, Cheng K C, *et al.* Characteristics of polyimide/barium titanate composite films[J]. *Ceramics International*, 2009, 35(1): 265-268.
- [28] Popielarz R, Chiang C K, Nozaki R, *et al.* Dielectric properties of polymer/ferroelectric ceramic composites from 100Hz to 10GHz [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(17): 5910-5915.
- [29] 董丽杰, 熊传溪, 陈娟, 等. 聚偏氟乙烯-钛酸钡复合材料的介电性能[J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 122-126.
Dong Lijie, Xiong Chuanxi, Chen Juan, *et al.* *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(3): 122-126.
- [30] Dang Z M, Lin Y Q, Xu H P, *et al.* Fabrication and dielectric characterization of advanced BaTiO₃/polyimide nanocomposite films with high thermal stability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(10): 1509-1517.
- [31] Tong Y, Li Y, Liu J, *et al.* Preparation and properties of polyimide films codoped with barium and titanium oxides[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(8): 1801-1806.
- [32] Sinha D, Pillai P K C. Ceramic-polymer composites as potential capacitor material [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1989, 8(6): 673-674.
- [33] Chen M, Yin J, Feng Y, *et al.* Effect of content on dielectric performance of barium titanate/polyimide films[C]. Harbin: International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology, 2011.
- [34] Cho S D, Lee J Y, Paik K W. Study on the epoxy/BaTiO₃ embedded capacitors films newly developed for PWB applications [C]. San Diego: IEEE Electronic Components and Technology Conference, 2002, 504-509.
- [35] Ang C, Yu Z, Guo R, *et al.* Calculation of dielectric constant and loss of two-phase composites [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(6): 3475-3480.
- [36] Rao Y, Atsushi T, Wong C P. Di-block copolymer surfactant study to optimize filler dispersion in high dielectric constant polymer-ceramic composite[J]. *Composites: Part A*, 2003, 34(11): 1113-1116.
- [37] 朱宝库, 谢曙辉, 徐又一, 等. 高介电常数聚酰亚胺/钛酸钡复合膜的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2005, 36(4): 546-548.
Zhu Baoku, Xie Shuhui, Xu Youyi, *et al.* *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(4): 546-548.
- [38] 王海燕, 党智敏, 武晋萍, 等. KH550 硅烷偶联剂对复合材料结构和介电性能影响[J]. 功能材料, 2006, 37(7): 1091-1093.
Wang Haiyan, Dang Zhimin, Wu Jinping, *et al.* *Journal of Functional Materials*, 2006, 37(7): 1091-1093.
- [39] 刘卫东, 刘小芬, 朱宝库, 等. 聚酰亚胺/钛酸钡复合膜介电性能及其影响因素的研究[J]. 功能材料, 2007, 38(7): 1106-1109.
Liu Weidong, Liu Xiaofen, Zhu Baoku, *et al.* *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(7): 1106-1109.
- [40] Ramajo L, Castro M S, Reboredo M M. Effect of silane as coupling agent on the dielectric properties of BaTiO₃-epoxy composites [J]. *Composites: Part A*, 2007, 38(8): 1852-1859.
- [41] Sonoda K, Juuti J, Moriy Y, *et al.* Modification of the dielectric properties of 0-3 ceramic-polymer composites by introducing surface active agents onto the ceramic filler surface [J]. *Composite Structures*, 2010, 92(5): 1052-1058.
- [42] Kim P, Jones S C, Hotchkiss P J, *et al.* Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(7): 1001-1005.
- [43] Chao F, Bowler N, Tan X, *et al.* Influence of adsorbed moisture on the properties of cyanate ester/BaTiO₃ composites [J]. *Composites: Part A*, 2009, 40(8): 1266-1271.
- [44] Iijima M, Sato N, Lenggoro I W, *et al.* Surface modification of BaTiO₃ particles by silane coupling agents in different solvents and their effect on dielectric properties of BaTiO₃/epoxy composites [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 352(1-3): 88-93.
- [45] Schumacher B, Geßwein H, Haußelt J, *et al.* Temperature treatment of nano-scaled barium titanate filler to improve the dielectric properties of high- κ polymer based composites[J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87(10): 1978-1983.

(责任编辑 孙秀云,代丽)

《科技导报》“综述文章”栏目征稿

“综述文章”栏目发表对当前自然科学有关学科领域的研究热点、前沿分支发展现状及动向的评述性文章。要求在所属学科领域从事比较深入研究的一线科研人员在研读相当数量文献资料的基础上,全面、深入、系统地论述该领域的问题,并对所综述的内容进行归纳、分析、评价,以反映作者的观点和见解。在线投稿:www.kjdb.org。