

专题: 纳米电介质电-热特性

氮化硼纳米管表面结构设计及其对
环氧复合电介质性能调控机理*

任俊文 姜国庆 陈志杰 魏华超 赵莉华 贾申利†

(四川大学电气工程学院, 成都 610065)

(2023 年 5 月 2 日收到; 2023 年 7 月 18 日收到修改稿)

向环氧树脂基体中加入纳米填料是实现其多功能化的常用手段, 其中拥有一维纳米结构的氮化硼纳米管 (BNNTs), 因具有超高导热系数、宽能级带隙、高长径比、高力学强度而备受关注. 然而, 表面惰性、易团聚、与环氧树脂之间界面作用弱等缺点极大地制约了 BNNTs 进一步应用. 基于此, 本文提出采用表面包覆介孔二氧化硅 ($mSiO_2$), 并接枝硅烷偶联剂功能分子的方法, 优化 BNNTs 表面特性. 结果表明, 通过表面结构设计及功能化, 可显著改善 BNNTs 的分散特性, 提升其与环氧树脂的界面作用. 以此所制备的环氧复合电介质可实现力学韧性和导热系数的同步提升, 并兼具较低的介电常数与损耗. 此外, $mSiO_2$ 独特的纳米介孔结构赋予复合电介质大量的深陷阱, 有效阻碍了电子的迁移, 进而提高复合电介质的电气强度. 本文为环氧树脂的多功能化提供了新思路, 亦对揭示纳米填料表面特性-复合电介质微观结构-宏观性能之间的关联关系提供了一定实验数据支撑.

关键词: 环氧树脂, 氮化硼纳米管, 介电性能, 界面调控

PACS: 77.84.Lf, 77.22.-d, 51.20.+d

DOI: 10.7498/aps.73.20230708

1 引言

环氧树脂材料作为一种优良的绝缘介质, 具有绝缘强度高、力学性能优异、耐化学腐蚀性强、轻质、易加工等优点, 在电力变压器、高压开关柜、高压电缆、饱和电抗器等电气设备中应用广泛. 当前, 电气设备正朝着高电压、大容量、高功率、集成化等方向发展, 要求介质材料需经受长期高温、强电场、机械应力以及环境因素的考验, 对绝缘系统中环氧树脂的电气特性、导热性能以及力学韧性等提出了更高要求^[1,2]. 譬如, 电气设备体积减小、容量增加, 在工作过程中易产生大量的热量, 要求作为绝缘介质的环氧树脂材料不仅要具备优异的绝缘

强度和力学性能, 同时应拥有较好的导热特性以实现热量的快速消散. 尽管利用具有一定结构规整性的液晶环氧单体, 可提升环氧树脂材料的导热系数^[3]. Chen 等^[4]近期的突破性工作也证实通过构建分子规整排列的阵列化区域, 并引入亲电陷阱基团, 可在大幅提升聚合物薄膜导热性能的基础上使其电阻率提升 1 个数量级. 但是, 由于电、热、力学性能之间的物理弱相关性甚至互斥性, 很难通过本征分子调控实现环氧树脂材料的多目标性能协同提升.

向环氧树脂基体中加入纳米填料是实现其多功能化的常用手段^[5], 其中氮化硼纳米管 (BNNTs) 因具有超高的导热系数 ($\sim 3000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、宽能级间隙 ($\sim 5.5 \text{ eV}$)、低介电常数 (~ 3.9) 以及高长

* 国家自然科学基金 (批准号: 52107020)、四川省重点研发项目 (批准号: 2023YFG0236)、电力设备电气绝缘国家重点实验室开放基金 (批准号: EIP23210) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2018M643475) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jiashenli@scu.edu.cn

径比而备受关注^[6]. 然而, 强 π - π 以及 lip-lip 相互作用, 导致 BNNTs 在环氧树脂基体中较难分散, 易发生团聚. 此外, 由于 BNNTs 表面光滑, 呈现强化学惰性, 很难与环氧树脂基体之间建立强界面作用^[7], 以至于无法通过将 BNNTs 与环氧树脂简单共混实现复合电介质性能的有效提升. 为了充分利用 BNNTs 优异的物理特性, 常需要对 BNNTs 进行表面改性, 以提升其分散特性, 优化 BNNTs 与聚合物基体之间的相互作用. Zhang 等^[8] 利用 C 掺杂在 BNNTs 表面构建化学活性位点, 并进一步接枝 NH_2 功能基团, 发现功能化后的 BNNTs 可有效提高环氧复合电介质的导热系数. Huang 等^[9] 利用多面体低聚倍半硅氧烷对 BNNTs 进行功能化, 以此制备出具有低介电常数、介电损耗和较高导热系数的环氧复合电介质. 然而, 相关研究中鲜有提及 BNNTs 界面作用的引入对复合电介质性能的影响. 在聚合物基复合电介质中, 填料与基体的界面作用在复合电介质性能的提升中扮演着重要角色, 各相在界面处结合强度的不同将会显著影响复合电介质的电、热、力学等性能^[10].

针对这一问题, 研究者提出不同的界面模型来研究填料与基体间界面作用对复合电介质性能的影响机理. 其中 Tanaka 在传统核壳结构模型基础上提出的三层界面模型, 被广泛应用于分析纳米微观层面上界面作用对复合电介质电、热、力学等性能的影响^[11,12]. Tanaka 多核模型示意图如图 1 所示. 在 Tanaka 多核模型中, 键合层相当于过渡层, 通过偶联剂使无机和有机物质紧密结合, 并在第 2 层 (束缚层) 和第 3 层 (松散层) 形成一个良好的界面. 束缚层是一个界面区域, 由与第 1 层和无机颗粒表面紧密结合或相互作用的聚合物链组成. 松散层是一个与第 2 层松散耦合和相互作用的区域. 由于纳米填料高能表面的存在, 阻止了填料与聚合物基体之间的接触, 导致低密度夹层的出现. 与内部两层相比, 其体积分数更大. 尽管近些年关于复合电介质界面作用与性能之间的关系时有报道, 但是 BNNTs 与基体间界面作用对复合电介质宏观性能的影响仍缺乏系统的研究, 这大大限制了 BNNTs 在复合电介质制备上的实际应用.

基于此, 为了明晰 BNNTs 表面特性对复合电介质微观界面结构的建立及宏观性能的影响, 本文从界面结构设计调控出发, 利用介孔二氧化硅 (mSiO_2) 以及硅烷偶联剂功能分子 (KH560) 对

BNNTs 进行表面结构构筑, 优化 BNNTs 与环氧树脂基体之间的界面作用, 将 BNNTs 优异的绝缘性能、导热性能、力学性能充分应用到复合电介质中. 并在此基础上利用 Tanaka 多核模型系统研究 BNNTs 表面结构设计及功能化对复合电介质介电弛豫及陷阱分布的界面作用机理.

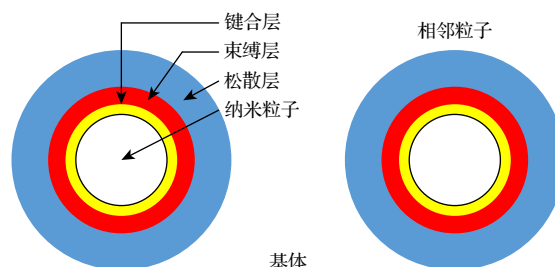


图 1 Tanaka 多核模型示意图

Fig. 1. Schematic diagram of Tanaka multicore model.

2 实验方法

以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为介孔模板剂, 采用改进的 Stöber 溶胶-凝胶法, 通过控制正硅酸四乙酯 (TEOS) 的浓度及其水解和缩合, 在 BNNTs 表面包覆 mSiO_2 , 并进一步利用 KH560 进行二次改性, 具体流程如图 2(a) 所示. 详细如下, 将 60 mg BNNTs, 0.3 g CTAB, 16.7 mg 氢氧化钠加入 300 mL 去离子水中, 超声 10 min 形成均匀分散的溶液. 将所得 BNNTs 分散液 60 °C 油浴加热搅拌 30 min 以后, 分 3 批加入 1.5 mL 的 TEOS 的乙醇溶液 (0.186 g/mL), 完成上述流程后保持 60 °C 油浴加热 12 h. 将获得的产物通过高速离心收集, 并使用无水乙醇反复清洗 3 次, 将所得固体在 60 °C 真空烘箱中干燥 48 h, 得到 mSiO_2 包覆的 BNNTs, 记为 BNNTs@mSiO_2 . 将 1 g BNNTs@mSiO_2 均匀分散于无水乙醇/去离子水 (4/5) 的混合溶剂中, 然后加入适量的 KH560, 室温反应 24 h. 将获得的产物通过高速离心收集, 并使用无水乙醇反复清洗 3 次, 将所得固体在 45 °C 真空烘箱中干燥 72 h, 得到 KH560 改性的 BNNTs@mSiO_2 , 记为 $\text{BNNTs@mSiO}_2\text{-KH560}$.

通过超声、高速搅拌的方式, 将 $\text{BNNTs@mSiO}_2\text{-KH560}$ 均匀分散在环氧树脂基体中, 通过真空脱气 (60 °C)、加热固化 (120 °C 固化 2 h, 130 °C 固化 2 h) 等制备出 $\text{BNNTs@mSiO}_2\text{-KH560/Epoxy}$ 复合电介质, 并按照填料含量分别命名为 BNNTs

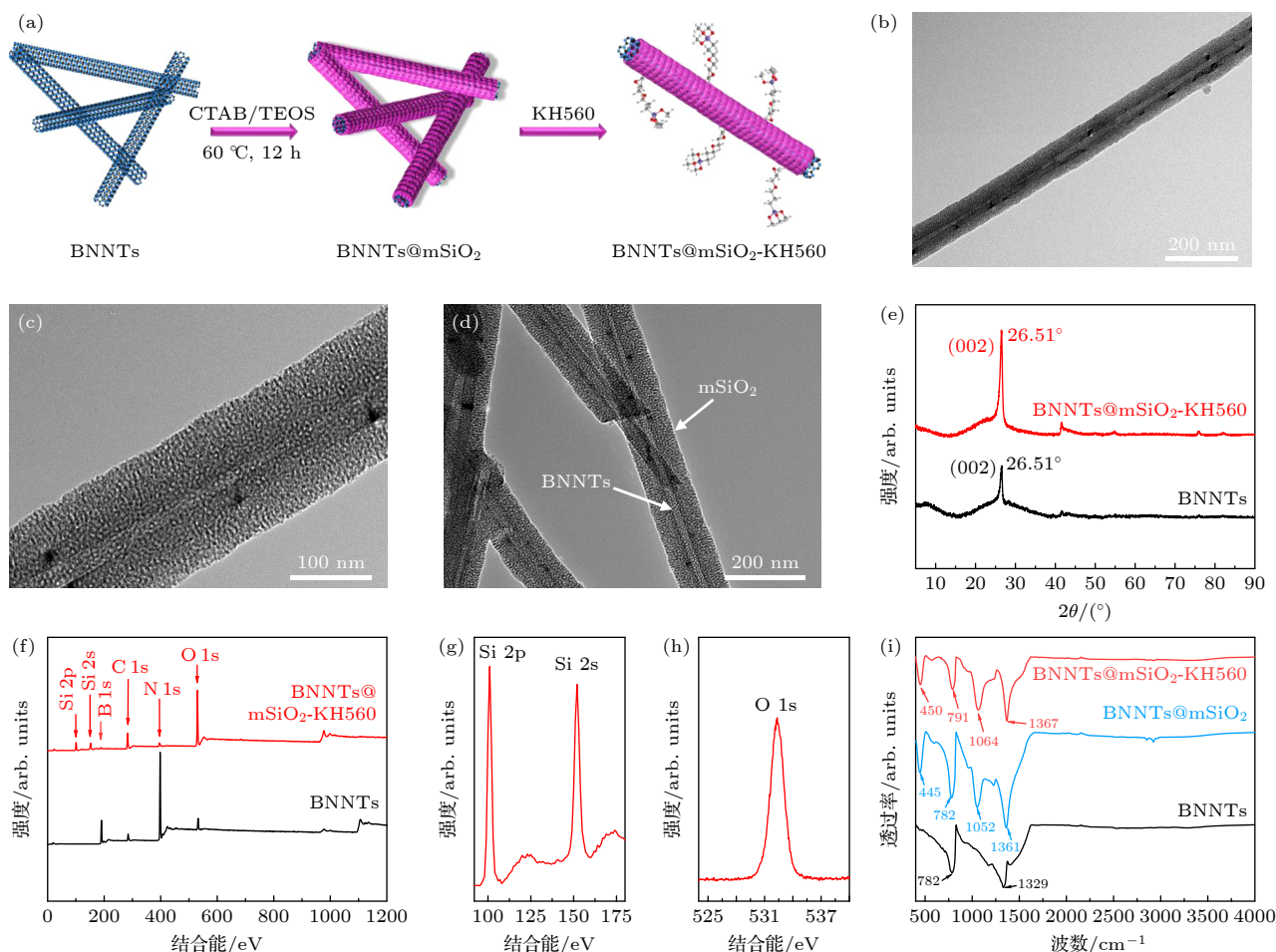


图2 BNNTs@mSiO₂-KH560 纳米颗粒的制备及表征 (a) BNNTs@mSiO₂-KH560 纳米颗粒的制备流程; (b)–(d) BNNTs@mSiO₂-KH560 的 TEM 图像; (e) BNNTs 与 BNNTs@mSiO₂-KH560 在 5°–90° 的 XRD 图谱; (f)–(h) BNNTs 与 BNNTs@mSiO₂-KH560 的 XPS 图谱; (i) BNNTs 与 BNNTs@mSiO₂-KH560 的 FT-IR 图谱

Fig. 2. Preparation and characterization of BNNTs@mSiO₂-KH560 nanoparticles: (a) Preparation process of BNNTs@mSiO₂-KH560 nanoparticles; (b)–(d) TEM images of BNNTs@mSiO₂-KH560; (e) XRD patterns of BNNTs and BNNTs@mSiO₂-KH560 at 5°–90°; (f)–(h) XPS patterns of BNNTs and BNNTs@mSiO₂-KH560; (i) FT-IR patterns of BNNTs and BNNTs@mSiO₂-KH560.

@mSiO₂-KH560-0.5, BNNTs@mSiO₂-KH560-1, BNNTs@mSiO₂-KH560-2, BNNTs@mSiO₂-KH560-3. 为了对比分析 BNNTs 表面结构设计及功能化对复合电介质性能的影响, 按照相似的流程制备出 BNNTs/Epoxy 复合电介质, 并按照填料含量分别命名为 BNNTs-0.5, BNNTs-1, BNNTs-2, BNNTs-3.

分别利用 X 射线衍射图谱 (XRD, 型号为 PANalytical X Pert Pro)、X 射线光电子能谱 (XPS, 型号为 Kratos AXIS Ultra DLD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR, 型号为 Nicolet-5700) 分析 BNNTs 与 BNNTs@mSiO₂-KH560 的晶型、元素价态、表面功能基团吸收峰. 利用透射电子显微镜 (TEM, 型号为 Tecnai G2 F20 S-TWIN) 观察 BNNTs@mSiO₂-KH560 的结构, 利用场发射扫

描电镜 (SEM, 型号为 Nova Nano SEM 450) 观察复合电介质的微观形貌. 通过 Concept 80 型宽频介电阻抗谱仪获取复合电介质的介电性能. 通过 HJC-100 KV 击穿场强测试机对复合电介质进行电击穿测试, 测试前将试样处理成长宽为 10 mm, 厚度为 500 μm 的片状. 测试电极采用直径为 6 mm 的柱状电极, 测试时浸入变压器油中, 在工频电压作用下使试样击穿, 升压速度为 500 V/s. 每个含量的试样进行 10 次有效击穿试验, 并使用威布尔分布进行电击穿性能分析. 利用三点弯曲断裂测试表征复合电介质的韧性. 通过 DRL-III 高精度材料导热系数测试仪, 利用热流法获取复合电介质的导热系数. 使用 TOYO SEIKI 测试仪与高灵敏度静电计获取复合电介质去极化电流随温度的变化关系.

3 实验结果分析

图2为BNNTs与BNNTs@mSiO₂-KH560的结构及光谱分析图. 从图2(b)–(d)可以观察到, BNNTs经过功能化以后, 在其表面成功包覆了一层厚度均一, 且介孔结构清晰的分子层^[13]. 此外, BNNTs的管状结构保持完好, 说明利用溶胶-凝胶法进行表面结构构筑, 并未破坏BNNTs原始结构. 这一结论在XRD图谱表征中也得到了进一步证实. 如图2(e)所示, 与BNNTs类似, BNNTs@mSiO₂-KH560在26.51°也具有明显的(002)特征衍射峰, 说明表面包覆mSiO₂以后, BNNTs仍然保持完整的六方晶型. 图2(f)–(h)为BNNTs与BNNTs@mSiO₂-KH560的XPS图谱. 可以看出, BNNTs主要为B 1s (187.4 eV)与N 1s (395.0 eV)价态峰, 而在BNNTs@mSiO₂-KH560图谱中明显出现了Si 2p (103.5 eV), Si 2s (152.5 eV)以及O 1s (532.9 eV)价态峰^[14], 充分说明BNNTs外部包覆的介孔分子层为SiO₂. BNNTs与BNNTs@mSiO₂-KH560的FT-IR光谱图, 如图2(i)所示. BNNTs出现在782 cm⁻¹和1329 cm⁻¹处的特征峰主要为B-N垂直面外振动峰和面内伸缩振动峰^[15]. 经mSiO₂包覆后, 新增445 cm⁻¹, 1052 cm⁻¹两处特征峰, 分别对应Si—O键弯曲振动峰和Si—O—Si键反对称伸缩振动峰^[16]. 在经过KH560改性后, 特征峰整体出现了红移, 这是由于KH560水解后附着在mSiO₂表面引起晶格振动的轻微变化所导致的. 以上结果充分表明成功制备出BNNTs

@mSiO₂-KH560 纳米颗粒.

图3给出BNNTs与BNNTs@mSiO₂-KH560加入环氧树脂后所形成复合电介质的断面结构形貌. 可以发现, BNNTs与环氧树脂基体之间存在明显的孔隙, 且BNNTs在断面处具有明显拔出现象, 表明BNNTs与环氧树脂基体之间界面结合效果较差. BNNTs与环氧树脂基体之间的界面缺陷, 导致很难将BNNTs优异的本征性能集成到复合电介质中, 甚至这些缺陷易成为结构薄弱点导致复合电介质性能劣化. 与之相反, BNNTs@mSiO₂-KH560在环氧树脂基体中均匀分散, 且与环氧树脂基体连接处没有出现明显分离现象. 即使在3%的高填充含量下, 仍未观察到明显团聚现象. 这主要是因为BNNTs@mSiO₂-KH560表面的环氧功能基团与环氧树脂基体发生共交联固化反应, 形成强界面键合作用, 优化了界面结构, 避免了因BNNTs表面惰性而与环氧树脂基体界面相容性差的问题.

图4给出BNNTs和BNNTs@mSiO₂-KH560加入环氧树脂所制备复合电介质的介电频谱图. 可以看出, 二者的介电常数和损耗均随着频率降低而呈缓慢上升的趋势, 这主要归结于低频率下环氧树脂基体偶极极化的增强^[17]. 相较于纯环氧树脂, 随着BNNTs与BNNTs@mSiO₂-KH560的引入, 所得复合电介质的介电常数和损耗在整个测试频段内均有所降低. 产生这一现象的原因主要包括以下两个方面: 其一, BNNTs较低的本征介电常数和高绝缘强度, 对复合电介质介电常数和损耗的降低

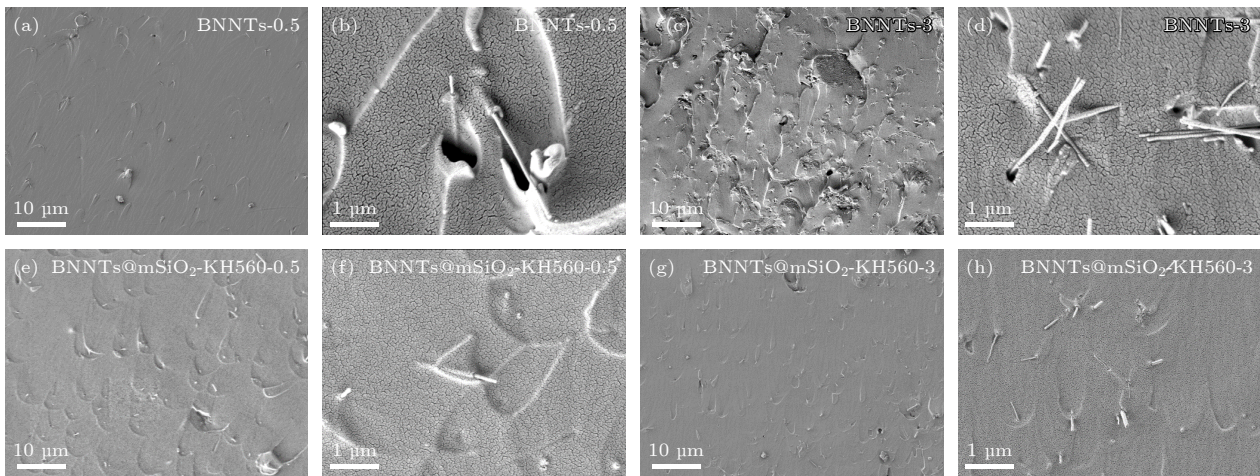


图3 (a)–(d)不同BNNTs含量的复合电介质SEM图像; (e)–(h)不同BNNTs@mSiO₂-KH560含量的复合电介质SEM图像
Fig. 3. (a)–(d) SEM images of composite dielectric with different BNNTs contents; (e)–(h) SEM images of composite dielectric with different BNNTs@mSiO₂-KH560 contents.

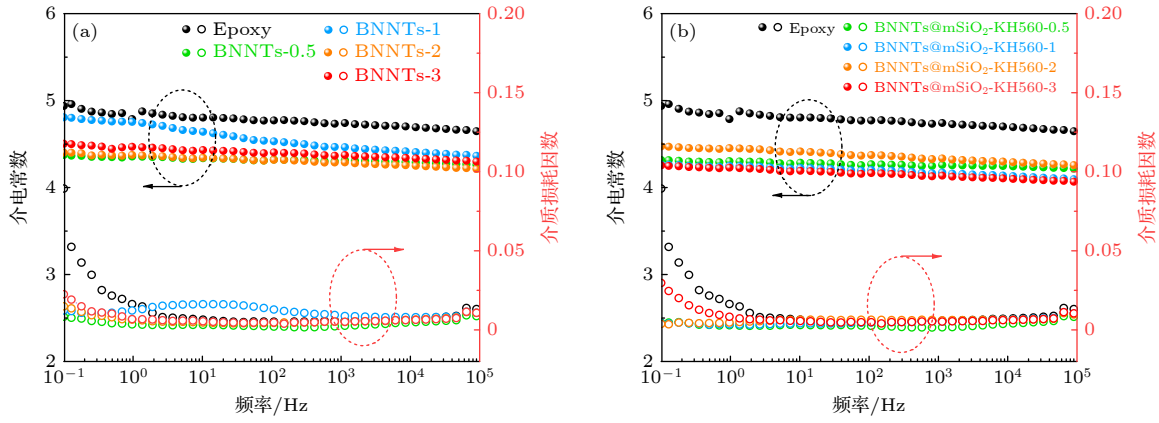


图4 复合电介质的介电性能 (a) 不同BNNTs含量的复合电介质介电常数、介电损耗因数频谱图; (b) 不同BNNTs@mSiO₂-KH560含量的复合电介质介电常数、介电损耗因数频谱图

Fig. 4. Dielectric properties of composite dielectric: (a) Dielectric constant, dielectric loss spectrum of composite dielectric with different BNNTs contents; (b) dielectric constant, dielectric loss spectrum of composite dielectric with different BNNTs@mSiO₂-KH560 contents.

有一定贡献; 其二, mSiO₂ 独特的介孔结构, 亦有利于降低复合电介质的介电常数和损耗. 然而, 随着 BNNTs 含量的增加, 复合电介质的介电常数和损耗呈现出先降低再升高的趋势. 这主要是因为 BNNTs 在环氧树脂基体中分散性较差, 在高填充含量下 (3%), 易出现团聚现象, 并在界面处形成大量的空间电荷堆积, 引起界面极化, 导致介电常数和损耗升高 [18,19]. 对填充 BNNTs@mSiO₂-KH560 的复合电介质而言, 在工频下, BNNTs@mSiO₂-KH560-3 复合电介质的介电常数与损耗达到最低, 分别为 4.1 和 0.005, 显著低于纯环氧树脂. 这源于 KH560 含有的环氧功能基团的接枝, 在 BNNTs@mSiO₂-KH560 与环氧树脂之间形成强键合作用, 有效抑制了环氧树脂偶极子的运动. 同时, 得益于 mSiO₂ 较低的介电常数, 且其具有的特殊介孔结构充盈着空气 (介电常数接近 1), 也可有效降低复合电介质的介电常数和损耗 [20,21].

功能填料与基体间的界面相互作用可从介电弛豫中体现, 为进一步探明 BNNTs@mSiO₂-KH560 与环氧树脂基体间的界面作用, 在 -30—150 °C 下对复合电介质进行定温扫频测试, 并引入德拜方程对复合电介质的介电弛豫特性进行分析.

引入德拜方程后介电弛豫可描述为 [22]

$$\begin{aligned}\varepsilon^* &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau), \\ \varepsilon' &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2), \\ \varepsilon'' &= (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2), \\ \tan \delta &= (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau/(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2),\end{aligned}\quad (1)$$

式中, ε^* 为复介电常数, ε_s 为静态介电常数, ε_∞ 为光频介电常数, ω 为电场频率, τ 为弛豫时间, $\tan \delta$ 为介电损耗因数.

消去 $\omega\tau$, 可得到 Cole-Cole 方程:

$$\left[\varepsilon' - \frac{1}{2}(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)\right]^2 + (\varepsilon'')^2 = \frac{1}{4}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)^2. \quad (2)$$

为了避免低频区域直流电导以及电极极化损耗的干扰, 本文进一步通过介电模量来探究复合电介质的介电弛豫特性 [23]. 介电模量 M^* 在数值上为复介电常数的倒数, 即

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*}. \quad (3)$$

图 5(a)–(c) 为基于电模量的环氧树脂及其复合电介质的 Cole-Cole 图. 可以发现, 环氧树脂及其复合电介质均为非理想德拜弛豫, 呈现出“大圆-小圆”连接关系. 随着温度的升高, Cole-Cole 图中的圆半径逐渐增大, 说明环氧树脂及其复合电介质弛豫时间变短, 弛豫现象更为明显. 图中直观地体现出 BNNTs@mSiO₂-KH560 的引入使 Cole-Cole 圆半径显著缩小, 表明复合电介质介电弛豫现象得到抑制.

由于高温下复合电介质出现两个介电弛豫, 因此采用两项式 Cole-Cole 方程进行进一步分析 [24]:

$$\varepsilon' = \frac{A_1 C_1}{A_1^2 + B_1^2} + \frac{A_2 C_2}{A_2^2 + B_2^2} + \varepsilon_\infty, \quad (4)$$

式中:

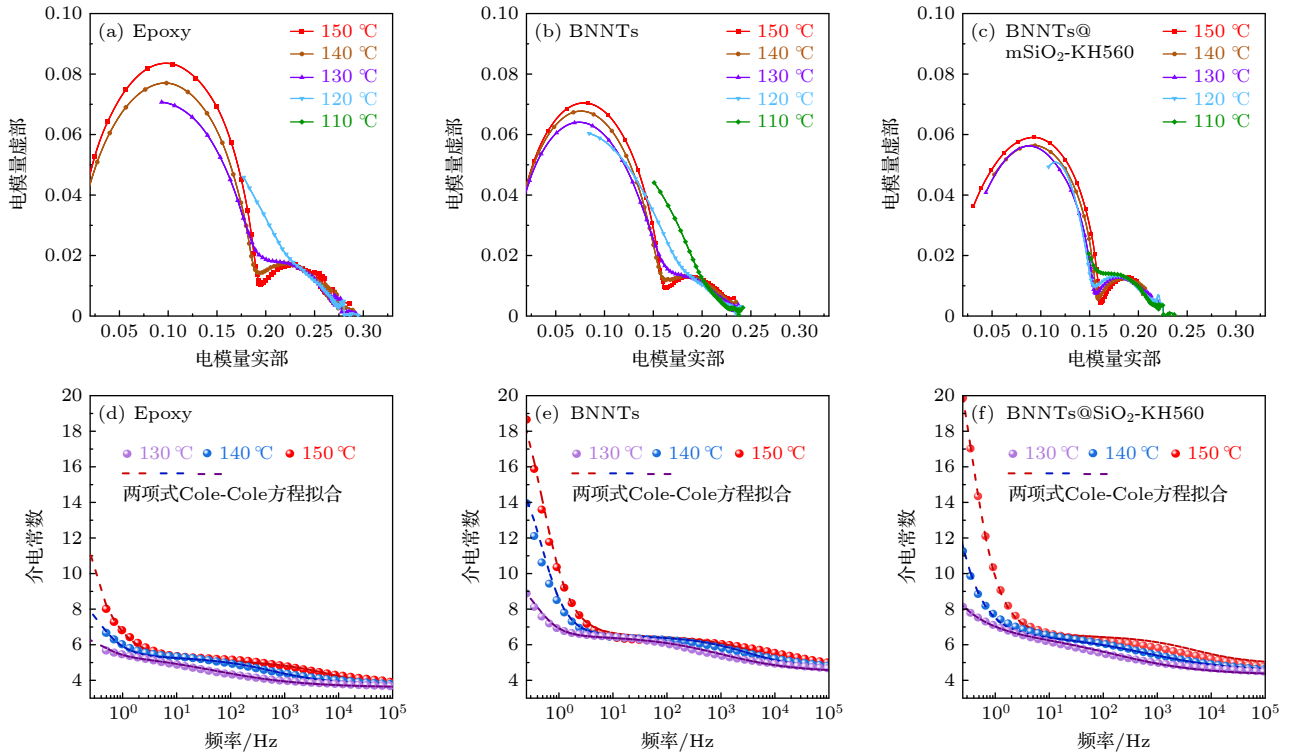


图 5 (a)–(c) 不同填料复合电介质的 Cole-Cole 图; (d)–(f) 不同填料复合电介质介电常数两项式 Cole-Cole 方程拟合图
Fig. 5. (a)–(c) Cole-Cole diagram of composite dielectric with different fillers; (d)–(f) two-term Cole-Cole equation fit diagram of dielectric constant of composite dielectric with different fillers.

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \omega_1^{\gamma_1} + \omega_1^{\gamma_1} \cos(\pi\gamma_1/2), \\
 A_2 &= \omega_2^{\gamma_2} + \omega_2^{\gamma_2} \cos(\pi\gamma_2/2), \\
 B_1 &= \omega_1^{\gamma_1} \sin(\pi\gamma_1/2), \quad B_2 = \omega_2^{\gamma_2} \sin(\pi\gamma_2/2), \\
 C_1 &= \Delta\epsilon_1 \omega_1^{\gamma_1}, \quad C_2 = \Delta\epsilon_2 \omega_2^{\gamma_2},
 \end{aligned} \quad (5)$$

其中, 介电弛豫增量 $\Delta\epsilon_1 + \Delta\epsilon_2 = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, 介电弛豫对应的特征电场频率分别为 ω_1 和 ω_2 , 介电弛豫分布系数分别为 γ_1 和 γ_2 .

图 5(d)–(f) 为不同填料复合电介质介电常数两项式 Cole-Cole 方程拟合图, 相应拟合参数如表 1 所示. 由于 BNNTs 在复合电介质中引入了界面, 键合层和束缚层厚度的不同将显著影响复合电介质的弛豫水平^[25,26]. 当温度升高时, 环氧树脂偶极子的热运动能量增大, 弛豫时间缩短, 逐渐与外加电场变化相匹配, 建立起相应的弛豫. 当温度进一步升高时, 弛豫时间显著降低, 复合电介质介电常数急剧增大^[27]. 由表 1 可以发现, 随着复合电介质温度的升高, ω_1 和 ω_2 对应的弥散区域明显向高频方向移动. 相比于纯环氧树脂, 填充 BNNTs@mSiO₂-KH560 的复合电介质在大于 130 °C 时 ω_1 减小, 说明其弛豫时间对应的特征电场频

率左移, 对应弛豫时间变长. 此外, 填充 BNNTs@mSiO₂-KH560 的复合电介质的分布系数 γ_1 呈现更为明显的线性关系, 表明在 BNNTs@mSiO₂-KH560 作用下, 复合电介质介电弛豫建立过程中的剧烈程度得到明显约束.

复合电介质介质损耗因数温谱图进一步证实了上述分析, 如图 6 所示. 可以发现, 随着 BNNTs 的引入, 复合电介质低频下介质损耗明显高于纯环氧树脂. 然而, 当引入 BNNTs@mSiO₂-KH560 后, 复合电介质低频下介质损耗得到显著降低. 这源于 KH560 功能化引入环氧基团后, BNNTs 与环氧树脂基体界面作用水平得到增强, 键合层作用范围变大且束缚层出现部分重合, 一定程度上抑制界面极化, BNNTs 优异的本征介电性能得到发挥^[28]. 同时, 受益于良好的界面结合效果, 键合层增厚将会使 BNNTs@mSiO₂-KH560 周围产生更高密度的聚合物链, 同时束缚层的作用范围也将进一步增加, 有效阻碍环氧树脂偶极子在交变电场中的运动^[11,27]. 以上强有力的说明了 BNNTs@mSiO₂-KH560 与环氧树脂基体间良好的界面作用能有效提升复合电介质的介电性能.

表 1 两项式 Cole-Cole 方程拟合参数表
Table 1. Table of parameters for fitting the two-term Cole-Cole equation.

复合电介质	温度/℃	ω_1 /Hz	γ_1	ω_2 /Hz	γ_2	ε_∞	ε_s
Epoxy	150	0.32	0.79	8000	0.60	3.50	22.0
	140	0.3	0.91	600	0.60	3.75	10.0
	130	0.34	0.99	50	0.45	3.6	7.0
BNNTs	150	0.5	0.9	8000	0.60	4.60	22.0
	140	0.5	0.95	5000	0.60	4.60	16.5
	130	0.38	0.97	1500	0.50	4.45	10.0
BNNTs@mSiO ₂ -KH560	150	0.25	0.9	8000	0.60	4.90	28.0
	140	0.13	0.85	1000	0.45	4.50	24.0
	130	0.05	0.65	260	0.45	4.30	15.0

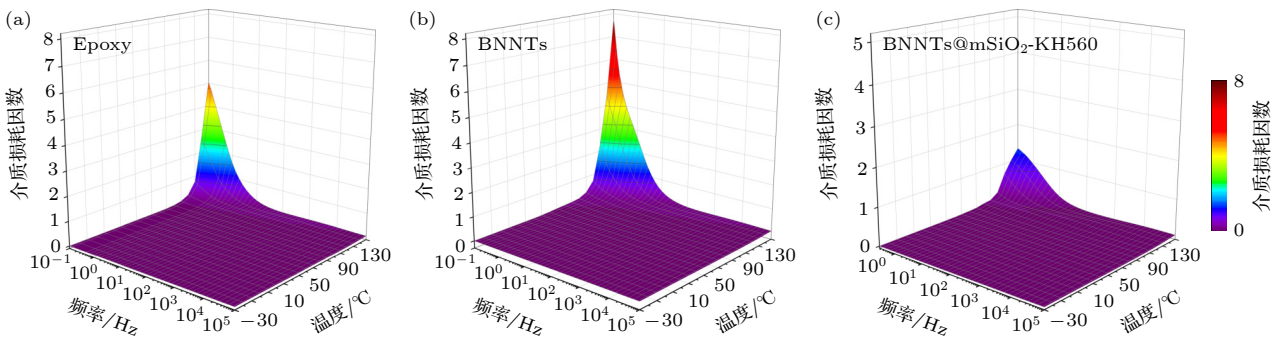


图 6 不同填料复合电介质的介质损耗因数温谱图
Fig. 6. Temperature spectrum of dielectric loss factor of composite dielectric with different fillers.

图 7(a) 为交流工频下复合电介质的威布尔概率分布图, 其标准击穿场强及形状参数如表 2 所示. 相较于纯环氧树脂, 低 BNNTs 填充浓度下的复合电介质击穿场强更低. 这主要是因为 BNNTs 与环氧树脂之间的弱相互作用所产生的界面缺陷, 在强电场作用下, 易导致电场畸变, 形成电场集中, 促使其发生局部放电, 进而发展为整个复合电介质的击穿破坏. 此外, 在低填充浓度下, BNNTs 之间间隔距离较大, 难以形成阻碍电子输运的有效屏障 [29,30]. 根据 Tanaka 界面结构的多核模型, 由于 BNNTs 与环氧树脂之间界面作用较差, 难以形成良好的键合层与束缚层, 故键合层及束缚层对电子运动的束缚或减速效果不佳, 电子更多的在具有较大自由体积的松散层中运动. 如果该区域中存在许多缺陷, 将会使电子平均自由程变短, 进而利于电子的迁移, 导致复合电介质击穿强度的下降. 在高填充含量下, 大量的 BNNTs 存在, 有效阻碍了复合电介质内部电树枝的发展路径, 因此表现出高于纯环氧树脂的击穿场强. 相较于 BNNTs, BNNTs@mSiO₂-KH560 的加入有效提升了复合电

介质的击穿场强, 最高达到 95.4 kV/mm, 远高于纯环氧树脂, 且形状参数保持在较小的范围. 这主要归功于 BNNTs@mSiO₂-KH560 与环氧树脂基体间更强的界面结合作用, 克服 BNNTs 与环氧树脂孱弱的界面, 有效抑制了电子在复合电介质内部的迁移. 同时, 均匀分散在环氧树脂基体中的 BNNTs@mSiO₂-KH560 有效抑制了电树枝的生长, 阻碍了击穿路径的发展. 相关机理示意图如图 7(b), (c) 所示.

表 2 复合电介质的标准击穿场强和形状参数
Table 2. Standard breakdown field strength and shape parameters of composite dielectric.

复合电介质	标准击穿场强/ (kV·mm ⁻¹)	形状参数
Epoxy	26.02	4.31
BNNTs-0.5	20.92	4.30
BNNTs-3	36.04	22.89
BNNTs@mSiO ₂ -KH560-0.5	29.69	6.25
BNNTs@mSiO ₂ -KH560-1	42.90	7.35
BNNTs@mSiO ₂ -KH560-2	69.50	6.73
BNNTs@mSiO ₂ -KH560-3	95.42	6.67

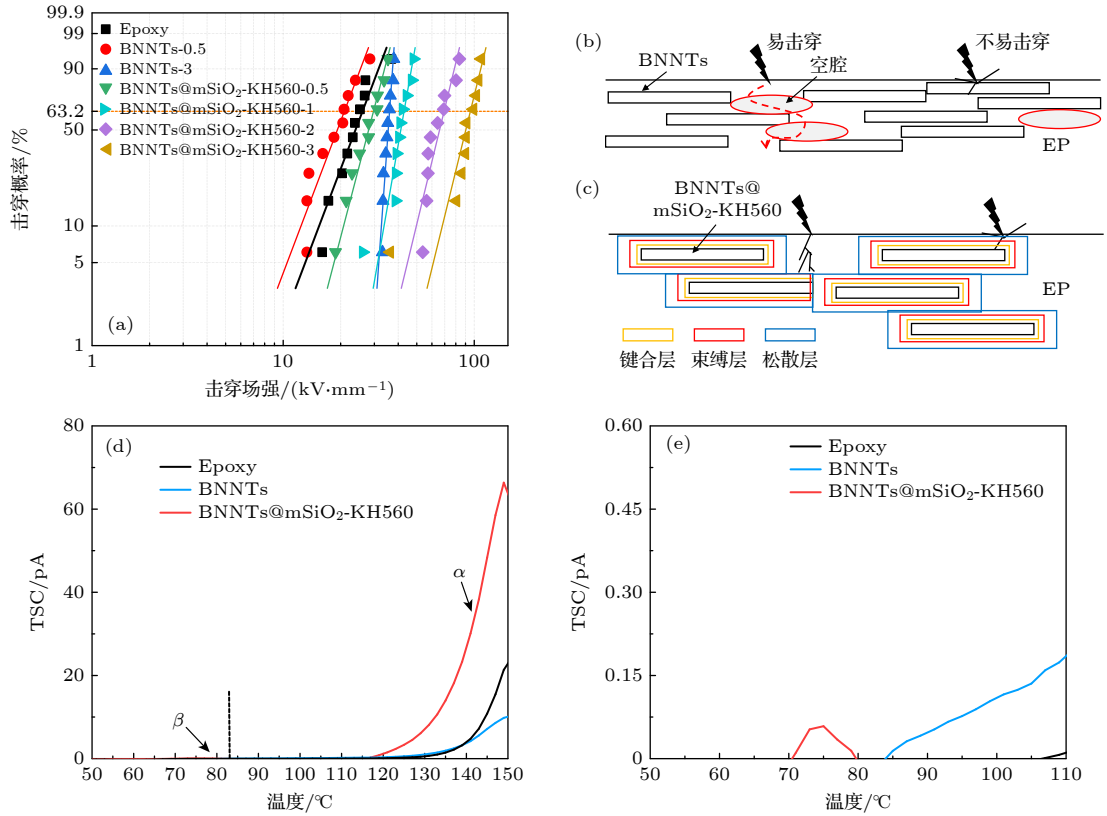


图 7 复合电介质电击穿性能和去极化热刺激电流曲线 (a) 不同填料含量的复合电介质电击穿测试威布尔概率分布图; (b) 复合电介质电击穿通道示意图; (c) 复合电介质良好界面结合阻碍放电发展示意图; (d) 不同填料复合电介质全温谱去极化热刺激电流曲线; (e) 不同填料复合电介质 β 峰去极化热刺激电流曲线

Fig. 7. Electrical breakdown performance and depolarization heat stimulation current curves of composite dielectrics: (a) Weibull probability distribution diagram for electrical breakdown test of composite dielectric with different filler contents; (b) schematic diagram of composite dielectric electrical breakdown channel; (c) schematic diagram of composite dielectric possessing excellent interface combination hinders the intention of discharge emitting; (d) depolarization heat stimulation current curves with full temperature spectrum of composite dielectrics with different fillers; (e) β peak depolarization heat stimulation current curves of composite dielectrics with different fillers.

为了进一步探明 BNNTs@mSiO₂-KH560 的引入对复合电介质内部电荷陷阱分布情况 (陷阱深度、密度) 的影响, 采用去极化热刺激电流 (TSDC) 对复合电介质进行分析, 结果如图 7(d) 和图 7(e) 所示. 可以发现, 温度由高到低的区间中分别出现了 α 与 β 陷阱, 在规模上以 α 陷阱为主. 在 α 陷阱对应的峰区间内, 峰值最高的为填充 BNNTs@mSiO₂-KH560 的复合电介质. 陷阱的形成与聚合物中分子链以及链段的局部排列状态相关. 其中 α 陷阱的形成与环氧树脂晶区内分子链的运动有关, β 陷阱的形成与环氧树脂晶区及非晶区界面处分子链的运动有关, 提示两者间的界面联系 [31,32]. 在 TSDC 升温过程中, 不同区域与排列方式的分子链或链段将开始运动并呈现出不同的电流峰. 电流 I 可用 (6) 式描述 [33]:

$$I = D \exp \left[- \left(\frac{E}{kT} \right) - H \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) dT \right], \quad (6)$$

其中, T 为温度, k 为玻尔兹曼常数, E 为陷阱深度, D 和 H 是独立于 T 和 E 的系数. E 可用 (7) 式求得,

$$E = 2.47 T_{\max}^2 k / \Delta T, \quad (7)$$

式中, $T_{\max}$ 为峰值温度, ΔT 为温度半峰值宽度. 去极化阶段产生的电荷陷阱密度 (Q_{TSC}) 可以通过 TSDC 曲线积分来计算:

$$Q_{\text{TSC}} = \frac{1}{d} \int_{T_0}^T I(T) dT, \quad (8)$$

(8) 式中 d 为加热速率, 为 2 °C/min. α 陷阱、 β 陷阱和总陷阱密度分别记为 Q_{α} , Q_{β} , Q .

通过 (7) 式和 (8) 式获得复合电介质的 E 和 Q_{TSC} , 结果如表 3 所示. 可以发现, 随着 BNNTs@

表 3 复合电介质的陷阱深度及密度
Table 3. Trap depth and density of composite dielectric.

复合电介质	α 陷阱		β 陷阱		Q/pC
	E/eV	Q_α/pC	E/eV	Q_β/pC	
Epoxy	0.14	134	—	—	134
BNNTs	0.07	94	—	—	94
BNNTs@mSiO ₂ -KH560	0.20	652	0.82	0.32	652.32

mSiO₂-KH560 的引入, 复合电介质中出现了 β 陷阱, 其陷阱深度约为 0.8 eV, 是 α 陷阱深度的 4 倍. 但其密度低于 1 pC, 远低于 α 陷阱.

强电场作用下高能量电子对固体电介质晶格的破坏是导致固体电介质击穿的主要原因. 陷阱的引入可有效削弱电子在强电场作用下所具有的能量, 进而抑制对晶格的破坏 [34,35]. 由表 3 可知, mSiO₂ 层的引入明显提高了复合电介质 α 陷阱深度与密度, 这意味着电子在迁移过程中将产生更大的能量损失. 同时, α 陷阱密度的提高有利于增强复合电介质在强电场下对电子的捕获能力, 进而抑制其在复合电介质内部的迁移. 另外, 由于 β 陷阱密度很小, 提示非晶区体积较小, 说明松散层的厚度发展不大, 复合电介质内部界面缺陷较少. 以上的分析表明, 随着 BNNTs@mSiO₂-KH560 的引入, 界面处的键和层与束缚层区域得到发展, 引入了深陷阱俘获高能电子, 削弱高场强下电子所具有的能量, 从而减少电子对晶格的破坏, 复合电介质的电气强度得到提升, 这与复合电介质电击穿测试结果相佐证.

采用三点弯曲断裂测试对复合电介质的韧性进行表征, 并根据杨氏模量方程获取复合电介质对应的杨氏模量 [36]:

$$Y = \frac{\sigma}{\eta}, \quad (9)$$

式中, Y 为杨氏模量, σ 为单轴应力, η 为应变.

图 8(a), (b) 为复合电介质三点弯曲测试结果. 利用应力-应变曲线积分获取复合电介质的韧性, 如表 4 所示. 可以看出, 相较于纯环氧树脂, 随着 BNNTs 与 BNNTs@mSiO₂-KH560 的引入, 所制备的复合电介质的韧性呈现增大的趋势, 表明 BNNTs 作为一维增强体可以显著影响复合电介质的韧性. 此外, 所得复合电介质的杨氏模量变化不明显, 表明其弹性变化不大. 然而, 填充 BNNTs@mSiO₂-KH560 的复合电介质的韧性表现明显优于填充 BNNTs 的复合电介质. 当 BNNTs@mSiO₂-

KH560 填充含量达到 3% 时, 复合电介质断裂处的应变、应力分别达到 4.33%, 133.65 MPa, 相比纯环氧树脂增长明显. 这源于 BNNTs@mSiO₂-KH560 表面功能分子与环氧树脂分子之间的强键合作用, 有效抑制了界面缺陷的产生, 提升了界面应力的传输特性 [37].

图 8(c) 和图 8(d) 显示了复合电介质的导热系数与其增长率. 可以看出, 相较于纯环氧树脂, 随着 BNNTs 与 BNNTs@mSiO₂-KH560 的引入, 所得复合电介质的导热系数呈现上升趋势, 且填充 BNNTs@mSiO₂-KH560 的复合电介质导热系数的增长率明显高于填充 BNNTs 的复合电介质. 在声子导热理论中, 复合材料界面间结合强度是界面热阻的决定条件之一, 由于 BNNTs 表面缺少官能团, 随着填充含量的升高, 其与环氧树脂基体的界面结合强度会出现劣化, 出现结构上的缺陷, 进而导致复合电介质中界面热阻的增大, 最终表现为 BNNTs 对复合电介质导热系数有限的增长贡献 [38]. 相比于 BNNTs, BNNTs@mSiO₂-KH560 的引入使复合电介质的导热系数最高达到 0.34 W/(m·K), 增长率为 61.8%. 这主要归功于 BNNTs@mSiO₂-KH560 与环氧树脂基体间界面作用水平得到优化, 界面热阻减小. 同时具有良好分散性的 BNNTs 在复合电介质内部形成众多导热通路, 为声子的高效传输提供了便利条件 [39,40].

表 4 复合电介质的韧性
Table 4. Toughness of composite dielectric.

复合电介质	韧性/(MJ·m ⁻³)
Epoxy	1.01
BNNTs-0.5	1.02
BNNTs-1	1.04
BNNTs-2	1.37
BNNTs-3	1.83
BNNTs@mSiO ₂ -KH560-0.5	1.78
BNNTs@mSiO ₂ -KH560-1	2.21
BNNTs@mSiO ₂ -KH560-2	2.61
BNNTs@mSiO ₂ -KH560-3	3.01

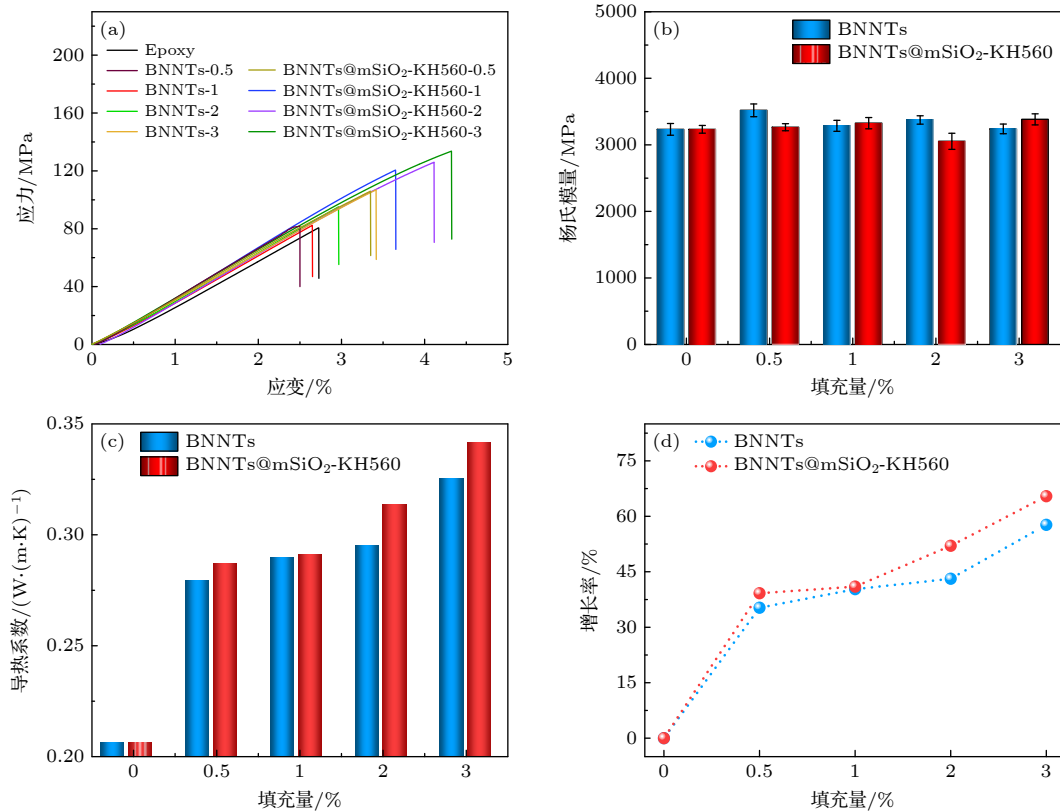


图 8 不同填料复合电介质的韧性与导热性能 (a) 不同填料复合电介质的应力-应变曲线; (b) 不同填料复合电介质的杨氏模量; (c), (d) 不同填料复合电介质的导热系数及其增长率

Fig. 8. Toughness and thermal conductivity of composite dielectric with different fillers: (a) Stress-strain curve of composite dielectric with different fillers; (b) Young's modulus of composite dielectric with different fillers; (c), (d) thermal conductivity and its corresponding growth rate of composite dielectric with different fillers.

4 结 论

本文利用溶胶-凝胶法, 在不对 BNNTs 自身结构产生破坏的情况下进行 mSiO_2 表面结构构筑, 并引入 KH560 获得功能化的 BNNTs 纳米颗粒. 结果表明: BNNTs 表面结构设计及功能化可优化 BNNTs 与环氧树脂基体间界面作用水平, 使其界面联系更为紧密, 内部孔隙现象被消除, BNNTs 优异的本征性能得以发挥, 以此制备的复合电介质介电常数与损耗进一步降低, 在工频下分别达到 4.1 和 0.005, 显著低于纯环氧树脂. 同时, 其力学韧性 (3.01 MJ/m^3) 和导热系数 ($0.34 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) 相较于纯环氧树脂大幅提升. 此外, 良好的界面作用赋予复合电介质大量的深陷阱, 有效抑制了强电场下复合电介质内部电子的迁移, 复合电介质的电气强度显著提高, 击穿场强达到 95.42 kV/mm . 综上所述, BNNTs 与环氧树脂基体间良好的界面作用对复合电介质微观界面结构的建立及宏观性能的提升是至关重要的.

参考文献

- [1] Zhang Z B, Ren M, Song B, Chen R F, Yu J H, Fan W J, Dong M 2022 *Proc. CSEE* **42** 1690 (in Chinese) [张志斌, 任明, 宋波, 陈荣发, 余家赫, 范文杰, 董明 2022 *中国电机工程学报* **42** 1690]
- [2] Zhou Y X, Liu X H, Zhu X Q, Lu Y, Gao Y F 2023 *High Volt. Eng.* **49** 2891 (in Chinese) [周远翔, 刘轩昊, 朱小倩, 卢毅, 高岩峰 2023 *高电压技术* **49** 2891]
- [3] Yuan S J, Peng Z Q, Rong M Z, Zhang M Q 2022 *Mater. Chem. Front.* **6** 1137
- [4] Chen J, Zhou Y, Huang X Y, Yu C Y, Han D L, Wang A, Zhu Y K, Shi K M, Kang Q, Li P L, Jiang P K, Qian X S, Bao H, Li S T, Wu G N, Zhu X Y, Wang Q 2023 *Nature* **615** 62
- [5] Bertasius P, Shneider M, Macutkevicius J, Samulionis V, Banys J, Zak A 2019 *J. Nanomater. Pt.* **4** 5761439
- [6] Golberg D, Bando Y, Tang C, Zhi C 2007 *Adv. Mater.* **19** 2413
- [7] Pan Z, Tao Y, Zhao Y, Fitzgerald M L, McBride J R, Zhu L, Li D 2021 *Nano Lett.* **21** 7317
- [8] Zhang S, Chen W J, Zhao Y, Yang K, Du B, Ding L J, Yang W, Wu S Z 2021 *Compos. B. Eng.* **223** 109106
- [9] Huang X Y, Zhi C Y, Jiang P K, Golberg D, Bando Y, Tanaka T 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 1824
- [10] Lewis T J 2004 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **11** 739
- [11] Tanaka T 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 914

- [12] Tanaka T, Kozako M, Fuse N, Ohki Y 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 669
- [13] Han Y D, Han M Y, Yang W S 2021 *Chem. Res. Chin. Univ.* **42** 965 (in Chinese) [韩延东, 韩明勇, 杨文胜 2021 高等学校化学学报 **42** 965]
- [14] Yang G Q, Qi X C, Gao Q Q, Wang D Y 2022 *High Volt. Eng.* **48** 689 (in Chinese) [杨国清, 戚相成, 高青青, 王德意 2022 高电压技术 **48** 689]
- [15] Amin M S, Molin T E, Tampubolon C, Kranbuehl D E, Schniepp H C 2020 *Chem. Mater.* **32** 9090
- [16] Li B, Zeng H C 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 29435
- [17] Li P X, Cui H Z, Xing Z L, Guo N, Min D M 2022 *Trans. CES.* **37** 291 (in Chinese) [李鹏新, 崔浩喆, 邢照亮, 郭宁, 闵道敏 2022 电工技术学报 **37** 291]
- [18] Zha J W, Huang W J, Yang X, Wan B Q, Zheng M S 2023 *High Volt. Eng.* **49** 1055 (in Chinese) [查俊伟, 黄文杰, 杨兴, 万宝全, 郑明胜 2023 高电压技术 **49** 1055]
- [19] Zhao L H, Yan L, Wei C M, Li Q H, Huang X L, Wang Z L, Fu M L, Ren J W 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 12723
- [20] Feng Z Q, Liu X H, Zhang W C, Zeng J J, Liu J M, Chen B F, Lin J M, Tan L Q, Liang L Y 2022 *J. Mater. Sci.* **57** 1156
- [21] Gao M Z, Zhang P H 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 247802 (in Chinese) [高铭泽, 张沛红 2016 物理学报 **65** 247802]
- [22] Zhou Y, Lin J H, He J, Wen Z C, Jin T 2023 *Trans. CES.* **38** 622 (in Chinese) [邹阳, 林锦煌, 何津, 翁祖辰, 金涛 2023 电工技术学报 **38** 622]
- [23] Zhang T, Jiang S J, Zhang N, Ren Q L, Xiao S 2022 *High Volt. Eng.* **48** 1452 (in Chinese) [张涛, 江世杰, 张宁, 任乔林, 肖洒 2022 高电压技术 **48** 1452]
- [24] Heileman K, Daoud J, Tabrizian M 2013 *Biosens. Bioelectron.* **49C** 348
- [25] Achour M E, Brosseau C, Carmona F 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 1277
- [26] Cheng P F, Wang H, Li S T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 057701 (in Chinese) [成鹏飞, 王辉, 李盛涛 2013 物理学报 **62** 057701]
- [27] Ibragimov T D, Ramazanov I S, Yusifova U V, Rzayev R M 2023 *Integr. Ferroelectr.* **231** 1
- [28] Xiao Y Y, Zhou Q K, Yan N P, Wang Z Y, Wu K N, Li H, Li J Y 2017 *Insul. Mater.* **50** 36 (in Chinese) [肖异瑶, 周求宽, 宴年平, 王子悦, 武康宁, 李欢, 李建英 2017 绝缘材料 **50** 36]
- [29] Siddabattuni S, Schuman T P, Dogan F 2011 *Mater. Sci. Eng. B* **176** 1422
- [30] Zhang Y Y, Li H D, Zheng M S, Zha J W, Chen S, Zhu W H, Qing S G 2022 *High Volt. Eng.* **48** 4264 (in Chinese) [张懿议, 李杭东, 郑明胜, 查俊伟, 陈松, 祝晚华, 青双桂 2022 高电压技术 **48** 4264]
- [31] Tu Y P, Zhou F W, Cheng Y, Jiang H, Wang C, Bai F J, Lin J 2018 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **25** 1275
- [32] Tian F Q, Zhang L, Zhang J L, Peng X 2017 *Compos. B. Eng.* **114** 93
- [33] Chen Y, Cheng Y H, Wu K, Nelson J K, Dissado L A, Li S G 2009 *IEEE Trans. Plasma. Sci.* **37** 195
- [34] Yang K, Chen W J, Zhao Y S, He Y, Chen X, Du B, Yang W, Zhang S, Fu Y F 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 25850
- [35] Zha J W, Xiao M Y, Wan B Q, Zheng M S 2023 *Insul. Mater.* **56** 1 (in Chinese) [查俊伟, 肖梦雨, 万宝全, 郑明胜 2023 绝缘材料 **56** 1]
- [36] Zhang X D, Zhang Z T, Wang H Z, Cao B Y 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 3534
- [37] Tang D M, Ren C L, Wei X L, Wang M S, Liu C, Bando Y, Golberg D 2011 *ACS Nano* **5** 7362
- [38] Zeng X, Sun J, Yao Y, Sun R, Xu J B, Wong C P 2017 *ACS Nano* **11** 5167
- [39] Chang H B, Lu M X, Arias-Monje P J, Luo J, Park C, Kumar S 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 6670
- [40] Zha J W, Wang F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 233601 (in Chinese) [查俊伟, 王帆 2022 物理学报 **71** 233601]

SPECIAL TOPIC—Electrical/thermal properties of nanodielectrics

Surface structure design of boron nitride nanotubes and mechanism of their regulation on properties of epoxy composite dielectric^{*}

Ren Jun-Wen Jiang Guo-Qing Chen Zhi-Jie Wei Hua-Chao
Zhao Li-Hua Jia Shen-Li[†]

(College of Electrical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 2 May 2023; revised manuscript received 18 July 2023)

Abstract

Adding nanofillers into epoxy resin matrices is a common method to achieve their multi-function. Boron nitride nanotubes (BNNTs) with one-dimensional nanostructures have attracted much attention because of their ultra-high thermal conductivity, wide energy level band gap, high aspect ratio and mechanical strength. Yet, the strong π - π non-covalent bonding and lip-lip interactions make BNNTs prone to agglomeration in the epoxy resin matrix. Moreover, the different physicochemical properties of BNNTs and epoxy resins as well as the chemical inertness of BNNTs surface lead to the lack of effective interfacial interaction between BNNTs and epoxy resin matrix. Therefore, the performance of the epoxy composite dielectric is not enhanced by simple blending solely, but will even have the opposite effect. To address the problems of BNNTs, in this study, the surface structure of BNNTs is constructed from the perspective of interface modulation by using sol-gel method to coat mesoporous silica ($m\text{SiO}_2$) on BNNTs' surface and further introducing silane coupling agent (KH560). The results indicate that the surface structure of BNNTs can optimize the level of interfacial interaction between BNNTs and epoxy resin matrix, which leads to stronger interfacial connection and elimination of internal pore phenomenon. The dielectric constant and loss of the composite dielectric prepared in this way are further reduced, reaching 4.1 and 0.005 respectively at power frequency, which is significantly lower than that of pure epoxy resin. At the same time, the mechanical toughness (3.01 MJ/m^3) and thermal conductivity ($0.34 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) are greatly improved compared with the counterparts of pure epoxy resin. In addition, the unique nano-mesoporous structure of $m\text{SiO}_2$ endows the composite dielectric with a large number of deep traps, which effectively hinders the migration of electrons, thereby improving the electrical strength of the composite dielectric, and the breakdown field strength reaches 95.42 kV/mm . Furthermore, the interfacial mechanism of BNNTs' surface structure on dielectric relaxation and trap distribution of composite dielectrics is systematically studied by Tanaka multinuclear model. The above results indicate that the good interfacial interaction between BNNTs and epoxy resin matrix is crucial in establishing the micro-interface structure and improving the macroscopic properties of composite dielectrics. This study presents a novel idea for the multifunctionalities of epoxy resin, and also provides some experimental data support for revealing the correlation among surface properties of nano-fillers, microstructure and macroscopic properties of composite dielectric.

Keywords: epoxy resin, boron nitride nanotubes, dielectric properties, interfacial modulation

PACS: 77.84.Lf, 77.22.-d, 51.20.+d

DOI: 10.7498/aps.73.20230708

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52107020), the Key R&D Projects in Sichuan Province, China (Grant No. 2023YFG0236), the State Key Laboratory of Electrical Insulation of Power Equipment Open Fund, China (Grant No. EIPE23210), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2018M643475).

[†] Corresponding author. E-mail: jiashenli@scu.edu.cn

氮化硼纳米管表面结构设计及其对环氧复合电介质性能调控机理

任俊文 姜国庆 陈志杰 魏华超 赵莉华 贾申利

Surface structure design of boron nitride nanotubes and mechanism of their regulation on properties of epoxy composite dielectric

Ren Jun-Wen Jiang Guo-Qing Chen Zhi-Jie Wei Hua-Chao Zhao Li-Hua Jia Shen-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 027703 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20230708

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230708>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

轴压和扭转复合载荷作用下氮化硼纳米管屈曲行为的分子动力学模拟

Buckling behavior of boron nitride nanotubes under combined axial compression and torsion via molecular dynamics simulations

物理学报. 2018, 67(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180641>

碳纳米管与氮化硼纳米管内铝纳米线的形成及其复合结构抗压特性的模拟研究

Simulation research on formation and compressive properties of aluminum nanowires inside carbon nanotubes and boron–nitride nanotubes

物理学报. 2019, 68(18): 186101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190137>

氮化硼纳米带功能化碳纳米管的热自旋输运性质

Thermal spin transport properties in a hybrid structure of single-walled carbon nanotubes and zigzag-edge boron nitride nanoribbons

物理学报. 2019, 68(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181968>

钆掺杂对 $0.7\text{BiFe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的结构、介电性能和多铁性能的影响

Effect of Gd doping on the structure, dielectric and multiferroic properties of $0.7\text{BiFe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$ ceramics

物理学报. 2020, 69(10): 107701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200175>

功能化原子力显微镜在纳米电介质材料性能研究中的应用进展

Progress of application of functional atomic force microscopy in study of nanodielectric material properties

物理学报. 2022, 71(24): 240701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221462>

高温高压下立方氮化硼和六方氮化硼的结构、力学、热力学、电学以及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride at high temperature and high pressure

物理学报. 2019, 68(7): 077102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182030>