

专题: 纳米电介质电-热特性

纳米电介质电-热特性专题编者按

DOI: [10.7498/aps.73.020101](https://doi.org/10.7498/aps.73.020101)

21世纪以来,我国经济社会持续快速发展,电力和电气化需求进入了高速增长期,这前所未有地使介电材料成为世界舞台上的焦点。介电材料是电容器、电力电子、微电子、嵌入式集成电路、电缆和发电机等的关键组成部分。其中,纳米电介质属于一类“具有纳米结构的多组分电介质材料”,自1994年Lewis教授首次提出纳米电介质理论以来,在近三十年的时间里发展迅猛且被誉为“未来的绝缘材料”。纳米介电工程的出现,推动了电工绝缘与微(光)电子器件绝缘材料的创新性发展。具有先进介电功能的纳米电介质材料的开发是驱动国家能源战略实施、维护电网系统运行及国家安全的重中之重。

当下,器件的微型化、集成化极大地带动了以集成电路为代表的微电子制造业的发展。但是,器件的高集成度必然伴随着高的功耗和发热,导致电介质材料出现严重变形、老化、损伤、碳化,极大地破坏电工装备及封装等的稳定性和可靠性。此外,高场下绝缘系统中空间电荷的积聚会引起局部电场畸变,加快绝缘老化甚至造成电击穿,产生严重的电气事故。而纳米电介质的介于宏观和微观之间界面区域的电介质行为,具有独特的时空多层次结构和优良的性质,在提高设备效能、缩小部件尺寸、节约能源和材料等方面效果显著。对于一些特定的领域,如特高压输电、高性能电机中的主绝缘材料、薄膜电容器中的储能材料、微电子行业中的低介电材料、电子设备中的导热材料,必须利用纳米电介质才能达到所需的性能指标。因此,为满足微电子、电力电气行业快速发展的需求,研究在多物理场下具有优异电-热运输特性的纳米电介质材料具有重要意义。

近年来,基于量子/尺寸效应、密度泛函、有限元模拟等理论方法,辅以新材料设计理念,科研人员通过研究纳米电介质的微观特殊结构、独特的表面化学和宏观界面工程逐步实现了对纳米电介质的电老化性能、短期击穿增强、介电、储能、导热等电-热特性的协同优化和提高。然而,目前关于纳米电介质材料电热特性的综合调控仍处于开发的初级阶段,纳米电介质的智能化转型与多功能化发展速度也相对迟缓。

为进一步提升纳米电介质研究领域的影响力,推动本领域专家学者的沟通与交流,《物理学报》组织出版“纳米电介质电-热特性”专题,重点关注纳米电介质电-热特性调控,从理论分析、材料设计及计算学等多角度介绍本领域的最新研究进展和未来发展趋势。鉴于纳米电介质电-热特性涉及物理、材料、电气等多学科的交叉,研究方向丰富,本专题只能重点介绍其中的部分研究成果,包括:纳米电介质物化特性,纳米电介质界面与表面,组成、结构与性能,纳米电介质智能化与多功能化(高/低介电、导热绝缘等),电介质测试、计算与模拟,纳米电介质材料应用等,与读者和同行共享。

(客座编辑: 查俊伟 北京科技大学)

SPECIAL TOPIC—Electrical/thermal properties of nanodielectrics

Preface to the special topic: Electrical/thermal properties of nanodielectrics

DOI: [10.7498/aps.73.020101](https://doi.org/10.7498/aps.73.020101)

专题: 纳米电介质电-热特性

三明治结构柔性储能电介质材料研究进展^{*}

李雨凡¹⁾ 薛文清¹⁾ 李玉超^{1)†} 战艳虎¹⁾ 谢倩¹⁾ 李艳凯¹⁾ 查俊伟^{2)‡}

1) (聊城大学材料科学与工程学院, 聊城 252059)

2) (北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

(2023 年 4 月 16 日收到; 2023 年 6 月 24 日收到修改稿)

聚合物电介质材料因其高功率密度、耐击穿、安全柔韧、易加工和自愈性等特点, 被广泛应用于智能电网、新能源汽车、航空航天、国防科技等领域。其中, 基于三明治结构设计获得具有更高储能密度和储能效率的柔性电介质材料成为近年来聚合物储能电介质领域的研究热点和常用策略。本文从电介质的材料构成、结构设计以及制备方法等角度综述了基于三明治结构聚合物电介质薄膜在储能密度提升方面的研究进展, 阐述了三明治结构电介质材料性能调控的微观机制和协同增强机理, 并展望了其发展趋势和应用前景。

关键词: 柔性, 三明治, 储能, 电介质, 研究进展

PACS: 77.55.F-, 77.22.Jp, 77.84.Lf, 84.60.Ve

DOI: [10.7498/aps.73.20230614](https://doi.org/10.7498/aps.73.20230614)

1 引言

介质电容器作为一种无源储能器件, 具有损耗低、功率密度大、工作电压高以及循环稳定性好等优势, 在脉冲电源、电网调频、医疗器械、电磁武器等设备上发挥着重要作用, 被广泛应用于电力电气、新能源汽车、5G 通讯和国防科技等领域^[1-4]。随着储能器件集成化、小型化和轻量化的发展, 要求开发具有更高储能密度、更高充放电效率以及绿色清洁的新型储运体系。其中, 传统陶瓷介质材料具有高介电常数, 但较低的击穿强度和较大的脆性限制了其微型化发展。聚合物材料具有高的击穿强度、低的介电损耗、质轻柔韧和易加工等特殊优势, 在介质电容器领域受到广泛重视和开发。然而, 目前大多数聚合物电介质材料受其较低的能量密度和较低的工作温度限制(例如商用双轴拉伸聚丙烯(BOPP)仅有 1—2 J/cm³, 工作温度低于 85 °C),

仍无法满足现代电子器件的微小型化和轻量化要求, 开发具有更高柔性, 更高储能密度的聚合物电介质材料具有重要的现实意义。

根据电介质储能理论, 介质材料的储能是在外电场作用下介质极化的过程, 如图 1(a) 所示。其放电能量密度(U_e)和效率(η)可由其电位移(D)和电场强度(E)曲线得到: $U_e = \int_{D_r}^{D_m} E dD$, $\eta = \frac{U_e}{U}$ (如图 1(b) 所示, 对于线性介质材料, 其储能密度为 $U = U_e = \frac{1}{2} \varepsilon_r \varepsilon_0 E^2$)^[5,6]。理论可知, 提高介质极化, 增大介质材料的介电常数, 同时抑制损耗, 提高材料的耐击穿性能, 有利于获得更大储能密度的电介质材料。例如, 向聚合物中引入极性基团、柔性分子链, 改变聚合物的结晶度以及控制聚合物分子在空间中的排列方式和取向等^[7-9], 可以增强聚合物本身偶极极化及偶极子迁移率, 提高其本征介电常数。向聚合物中填充易极化的填料, 由于强的界面极化, 亦可显著增强复合材料的介电常数^[10]。然而, 介质极化过程中所产生的能量损耗和漏电

* 国家自然科学基金(批准号: 52177020, 52277022) 和大学生创新创业训练计划(批准号: CXCY2022184) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: liyuchao@lcu.edu.cn

‡ 通信作者。E-mail: zhajw@ustb.edu.cn

流,往往导致介质损耗的增加和击穿场强的下降,进而影响材料的实际储能密度和储能效率.因此,解决电介质材料介电常数与击穿强度倒置矛盾是获得高性能介质电容器的关键和主要技术瓶颈.

控制电荷分布和载流子传输、抑制电荷注入是提升电介质储能特性关键^[1].近年,科研工作者多从结构设计和界面修饰角度出发,引入宽带隙、深陷阱填料,多元杂化,构筑核壳结构、表面刷结构、三明治结构、三维网络结构等^[12-17],将载流子限制在异质界面,减少载流子跃迁是提高聚合物介质储能密度的有效方法.其中,多层次介质极化过程中存在的Maxwell-Wagner效应,会在异质层间界面处累积电荷,界面电荷的极性可以通过改变极化电压的极性来调控,而界面电荷的累积也强烈依赖于外界温度和极化电场的影响^[18].因此,通过选用不

同材质、不同电导率以及不同玻璃化转变温度的聚合物电介质材料,设计并调控多层次膜的堆叠顺序、层厚及界面相容性,在同时抑制电荷注入和促进极化方面表现出突出优势和高度可设计性.Yin等^[19]设计的三明治结构BN/PVDF-TiO₂/PVDF-BN/PVDF电介质薄膜,如图2所示,宽带隙的BN抑制载流子传输和电树枝生长,易极化的TiO₂促进了偶极子转向和界面极化.与单层聚合物介质材料相比,三明治结构介质薄膜表现出良好的协同效应,获得了10.17 J/cm³的能量密度(是纯PVDF的5倍).本文从电介质的材料构成、结构设计和制备角度出发,综述了近年基于三明治结构提升聚合物电介质材料介电和储能特性的研究进展,阐述了三明治结构电介质薄膜性能提升的主要机理和协同增强机制,并展望了其发展趋势和应用前景.

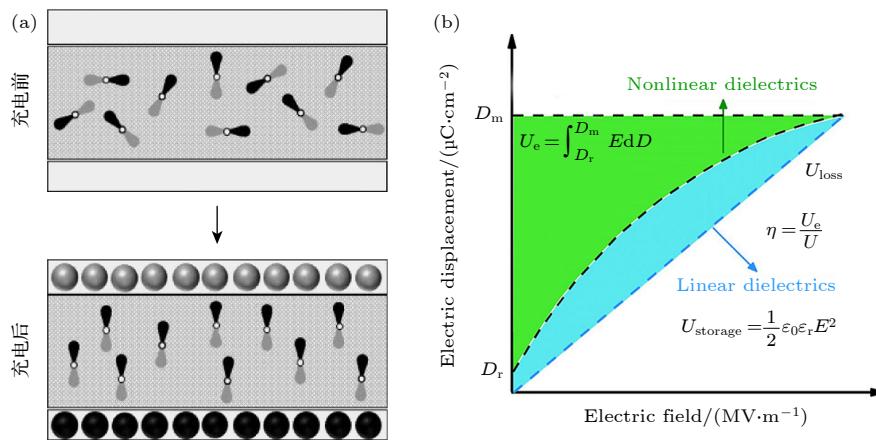


图1 (a) 介质材料极化储能过程^[5]; (b) 介电材料的 D - E 曲图^[6]
Fig. 1. Schematic diagram of (a) polarization^[5] and (b) D - E loop of dielectric materials^[6].

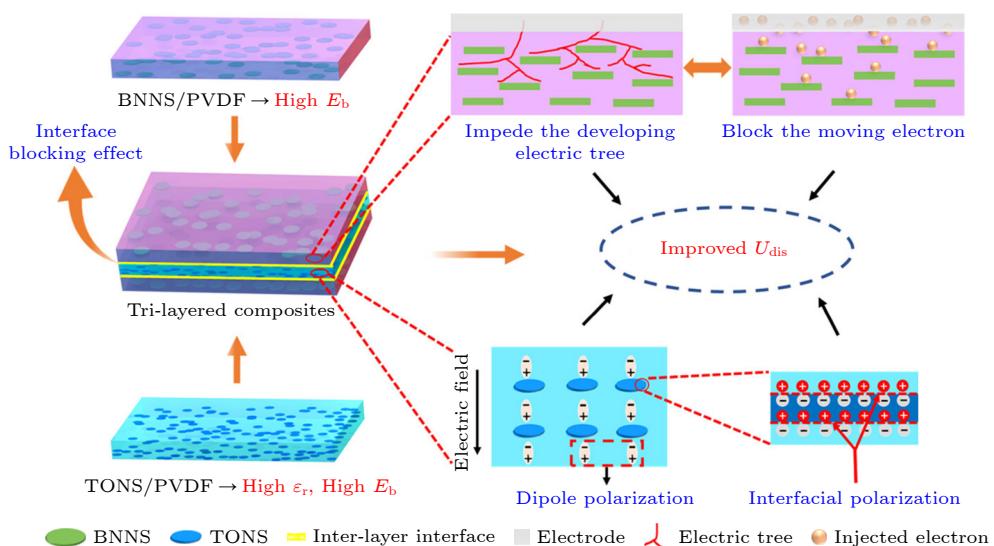


图2 BN 和 TiO₂ 协同提升三明治结构电介质材料储能机理^[19]
Fig. 2. Synergistic enhancement of energy storage mechanism of sandwich structure composite by BN and TiO₂^[19].

2 三明治结构聚合物电介质的材料构成

2.1 全有机复合体系

研究表明, 将不同特性聚合物层层叠加制备的三明治结构全有机聚合物电介质材料, 可协同提升电介质材料的储能特性。通常三明治薄膜由耐击穿层和易极化层交替叠加而成, 例如, Wang 等^[20]设计了一种全有机的 PVDF-P(VDF-TrFE-CTFE)-PVDF 复合薄膜, 其中, P(VDF-TrFE-CTFE) 具有较高的极化能力, 其介电常数高达 50, 在三明治中间作为极化层。相对而言, PVDF 具有较低的损耗, 用于减少电极的电荷注入, 保持较高的击穿强度。在相同场强下, 放电能量密度随 P(VDF-TrFE-CTFE) 的含量(厚度)增加而增大, P(VDF-TrFE-CTFE) 的体积分数为 25% 夹层结构的电介质薄膜表现出最大的击穿强度, 在 660 MV/m 电场强度下, 放电能量密度最大为 20.86 J/cm³, 充放电效率为 60%。铁电聚合物虽具有较高的电位移极化, 但偶极子取向过程中的电滞损耗以及过高的剩余极化在储能过程中会带来高能量损失。为了缓解铁电材料剩余极化带来的介电损耗, 进一步提高储能效率, 汪宏教授课题组^[21]将具有低损耗的线性 PMMA 引入到铁电聚合物 P(VDF-HFP) 的夹层中, 制备了 P(VDF-HFP)-PMMA-P(VDF-HFP) 复合薄膜, 其结构示意图如图 3(a) 所示。当 PMMA 体积分数为 30% 时, 三明治薄膜材料提供最大放

电能量密度为 20.3 J/cm³, 同时实现了 84% 的高充放电效率。全有机三明治结构聚合物电介质材料具有工艺简单、成本低、柔韧性好等特点。然而, 其介电性能、力学强度及耐热性受限于高分子材料本身, 总的储能密度受介电常数的影响提升有限。因此, 在材料选择上一方面要考虑不同聚合物的介质极化和电气绝缘性能, 另一方面要兼顾两者的界面相容性。

2.2 有机/无机杂化体系

在全有机三明治薄膜基础上, 向各层面上引入易极化或宽带隙的无机增强相, 可进一步增强界面极化, 设计更多综合性能优异的柔性电介质材料。Guo 等^[22]将高介电常数的 BT 引入到三明治结构 PVDF 夹层中(如图 3(b) 所示), 当 BT 质量分数为 3% 时, PVDF-BT/PVDF-PVDF(0-3-0) 复合体系的介电常数为 13 (1 kHz), 比纯 PVDF 提高了 50%。由于界面势垒效应的存在, 三明治结构有效抑制了电树的生长, 增大了电树扩展的路径, 导致其击穿强度高达 519.7 MV/m, 比纯 PVDF (436.1 MV/m) 增加了 19%。最终, 其放电能量密度达 19.1 J/cm³, 分别是纯 PVDF 和质量分数为 3% BT/PVDF 薄膜的 2.3 和 1.7 倍。Bai 等^[23]以 PVDF 和 PMMA 共混物(BPM)为基体制备了三明治结构的电介质材料, 外层同时添加宽带隙耐击穿的 BN($\omega_{BN} = 6\%$, 质量分数)和高介电常数的 Sr₂Nb₂O₇ 纳米片 ($\omega_{Sr_2Nb_2O_7} = 5\%$, 质量分数), 中间层仅添加 BN($\omega_{BN} = 6\%$, 质量分数)(如图 3(c) 所示)。

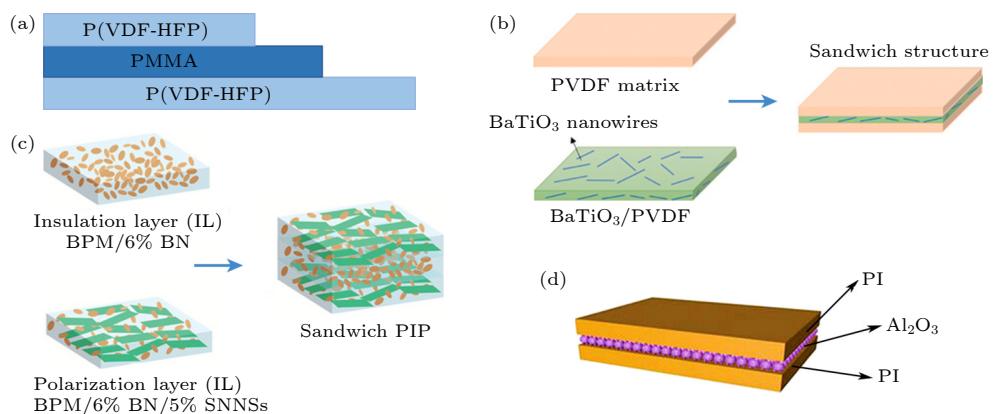


图 3 三明治结构 (a) 全有机 P(VDF-HFP)-PMMA-P(VDF-HFP) 薄膜^[21]; (b) 有机/无机 PVDF-BT/PVDF-PVDF 薄膜^[22]; (c) BN, Sr₂Nb₂O₇ 协同增强 PMMA/PVDF 电介质薄膜^[23]; (d) PI-Al₂O₃-PI 薄膜示意图^[25]

Fig. 3. Diagram of sandwich structure: (a) All-organic composite film of P(VDF-HFP)-PMMA-P(VDF-HFP)^[21], (b) organic/inorganic composite film of PVDF-BT/PVDF-PVDF^[22], (c) BN, Sr₂Nb₂O₇ synergistically reinforced PMMA/PVDF dielectric film^[23] and (d) PI-Al₂O₃-PI composite film^[25].

复合薄膜的放电能量密度高达 31.42 J/cm^3 , 是纯 BPM 的 2.5 倍, 起到了很好的协同增强效果。然而, 有机/无机材料界面相容性差异也会导致界面处产生缺陷, 导致电场集中, 增加漏电流密度。同时, 填料含量和分布极易产生团聚, 引入局部放电和载流子传输, 降低材料的击穿强度和储能密度。通过对无机填料表面改性, 减少材料内部缺陷, 提高电介质聚合物的陷阱能级和抑制载流子的跃迁, 稳步提升电介质材料介电和储能特性。Wang 等^[24]将 PDA 和 SiO_2 包覆在 BT 纳米颗粒表面形成双壳结构的 $\text{BT}@\text{SiO}_2@\text{PDA}$, 将其引入 PVDF 中制备了 PVDF-BT@ SiO_2 @PDA/PVDF-PVDF 电介质薄膜。当填料质量分数仅为 1% 时, 该材料表现出优异的放电能量密度 (15.3 J/cm^3), 是纯 PVDF 的 3.85 倍, 介电损耗仅为 0.023 (比纯 PVDF 降低了 34%)。此外发现, 在全有机聚合物夹层表面构筑无机纳米粒子层, 也是提高储能和效率的有效策略。例如: Dong 等^[25]在 PI 夹层中原位生成宽带隙的 Al_2O_3 无机粒子层 (如图 3(d) 所示), 复合薄膜在 150°C 时的储能密度和储能效率分别从 1 J/cm^3 和 60% 提升至 2.19 J/cm^3 和 90%。有机/无机复合构筑的三明治结构电介质材料具有更广泛的可设计行, 协调发挥各层性能的优势, 是当前储能聚合物电介质领域极具研究和实用价值方向之一。

表 1 汇总了部分三明治电介质薄膜的介电和储能特性, 可以看出, 全有机三明治结构电介质薄膜材料的储能密度和充放电效率主要是通过提升复合材料的耐击穿性能获得的。有机/无机复合的三明治结构电介质材料的界面极化和本征极化共同提升了体系的介电常数, 其界面势垒和深陷阱的存在同时促进了材料的耐击穿性能。因此, 在设计和制备三明治结构电介质材料时, 需充分考虑不同材料的极化效应, 相界面的电荷分布, 电极的电荷注入等复杂因素, 通过优化材料组分、结构设计和制备工艺等实现材料性能的协同增强。

3 三明治结构聚合物电介质材料的结构设计

3.1 对称结构

A-B-A 型是一种典型的对称结构, A, B 层承担不同功能时 (通常称高介电层为“软层”、耐击穿

层为“硬层”) (图 4(a)), 复合材料呈现出不同的储能效果^[55]。例如, Guo 等^[45]将 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3/\text{PVDF}$ (A) 与 PVDF(B) 复合制备了 A-B-A 和 B-A-B 两种夹层结构电介质薄膜。其中, 当高介电 A 层为外层时, 其储能密度为 10.54 J/cm^3 , 是 B-A-B 结构薄膜的 1.4 倍 (图 4(b))。Chen 等^[46]设计了高介电的 GO/P(VDF-HFP)(A) 为中间层, 耐绝缘的 PMMA (B) 为外层的三明治结构电介质薄膜。该 B-A-B 电介质薄膜的击穿强度达到 286 MV/m (而 A-B-A 结构薄膜的击穿强度仅为 27 MV/m), 能量密度为 10.17 J/cm^3 。通过对对称型三明治电介质材料的相场分布和击穿路径进行模拟, 可获知内外层电介质材料的电学特性对三明治电介质材料储能性能的影响规律^[56-58]。Li 等^[18]通过模拟 PP/FEP 双层结构的电荷分布, 讨论了异质界面的电荷特性, 证明异质层状界面存在势垒, 能有效地抑制电荷注入。此外, Shen 等^[59]设计了 GO@ TiO_2/PVDF (A) 和 BST/PVDF(B) 交替堆叠的三明治结构电介质材料 (图 4(c)), 通过仿真模拟该介质薄膜的电场分布和击穿行为, 得到了夹层结构在不同失效概率下的击穿场强, 认为耐击穿层 (B) 作外层, 高介电层 (A) 作内层的夹层结构有助于获得更高的储能密度。从众多对称结构三明治电介质材料实际性能来看, 硬层在外有助于提升体系的击穿强度, 软层在外有助于提升材料的介电常数, 各层膜间的厚度、致密性和界面相容性皆对储能特性产生不同程度影响。

3.2 多层结构

多层结构通过进一步排列多相体系中的电场分布, 从而优化和调控材料整体的综合性能。此外, 构筑的多层结构介质薄膜可有效避免三层介质间由于物相贯穿而导致的漏电流, 进一步延长电树生长路径, 增加介质薄膜的击穿过程^[60,61]。Zhang 等^[62]将 SNBT/PVDF 与 PVDF 交替涂覆制备了五层结构复合薄膜 (如图 5(a) 所示), 其在 640 MV/m 电场下储能密度最高可达 20.82 J/cm^3 , 是单层 PVDF 薄膜的 3.86 倍。Jiang 等^[63]将 P(VDF-HFP) 和 P(VDF-TrFE-CTFE) 交替堆叠制备多层结构复合电介质薄膜, 当复合薄膜为 16 层时, 其击穿强度高达 637 MV/m , 能量密度达 20 J/cm^3 , 放电效率为 85% (纯 P (VDF-HFP) 和 P (VDF-TrFE-CTFE) 放电效率分别为 77.5% 和 80.2%)。

表 1 不同材料构成 A-B-A 型三明治电介质材料的介电性能
Table 1 Dielectric properties of A-B-A type sandwich dielectric materials.

材料构成	A层(含量, 厚度)	B层(含量, 厚度)	A-B-A三明治(25 °C, 1 kHz)					
			ε_r	$\tan\delta$	$E/(MV \cdot m^{-1}) U/(J \cdot cm^{-3})$	$\eta/\%$	制备方法	$U/U_{基体}$
PVDF (3 μm)	P(VDF-TrFE-CTFE) (3 μm)	12.06	0.35	59.9	20.86	60	溶液涂膜	1.3 [20]
P(VDF-HFP) (6.5 μm)	PMMA (6 μm)	7	0.03	440	20.3	84	溶液浇筑	1.3 [21]
PVDF (4 μm)	P(VDF-TrFE)-PVDF (70% PVDF, volume percent, 10 μm)	12	0.03	582	23.4	65.5	溶液浇筑	1.5 [26]
P(VH-HFP) (3 μm)	P(VDF-HFP)-PMMA (25% PMMA, weight percent, 4 μm)	9	0.25	680	28	74	热压、拉伸	1.8 [27]
P(VDF-TrFE-CFE) (4 μm)	PMMA (13 μm)	5	0.05	399.1	9.7	78	静电纺丝、热压	1.7 [28]
P(VDF-TrFE-CFE) (2 μm)	PVDF (2 μm)	10.2	0.02	550.9	18.3	60	溶液涂覆	2.44 [29]
PMMA-P(VDF-TrFE-CFE) (20% PMMA, weight percent, 4 μm)	DE-P(VDF-TrFE-CFE) (15% DE, weight percent, 4 μm)	7	0.05	790	20.1	66	溶液浇筑	2.5 [30]
全有机复合	Parylene (1 μm)	5.04	0.43	460	4.72	44.8	CVD	2.9 [31]
DE-P(VDF-HFP) (30% DE, weight percent, 2.5 μm)	PMMA (14.5 μm)	—	—	300	11.8	89	溶液浇筑	1.45 [32]
PEI (4.5 μm)	P(VDF-TrFE-CFE) (3 μm)	~7	0.03	504	8	81	溶液浇筑	2.6 [33]
P(VDF-TrFE-CFE) (3.4 μm)	PEI (6.7 μm)	~5	0.01	275	4	80	溶液浇筑	1.3 [33]
PVDF (6.5 μm)	DE (4 μm)	10.4	0.03	438	20.92	72	溶液浇筑	1.3 [34]
PET (2 μm)	P(VDF-HFP) (5 μm)	4.5	0.01	583.2	8.2	86.4	溶液浇筑	1.17 [35]
Fluorene polyester (7 μm)	P(VDF-HFP) (4 μm)	4	0.014	564	8	86.7	溶液浇筑、热压	1.1 [36]
PMMA (4 μm)	P(VDF-TrFE-CFE) (9 μm)	4.5	0.05	—	7.03	78	溶液浇筑	1.55 [37]
PVDF (9 μm)	P(VDF-TrFE-CFE) (16 μm)	16	0.03	408	8.7	60	溶液浇筑、热压	2 [38]
BN/PVDF (2%, weight percent, 4 μm)	TiO ₂ /PVDF (3%, weight percent, 4 μm)	11.42	0.03	369.9	10.17	56	溶液浇筑、热压	5 [19]
PVDF (3 μm)	BT@SiO ₂ @PDA/PVDF (3 μm)	12	0.023	634	15.3	64	溶液浇筑	3.85 [24]
有机/无机杂化	PVDF (4 μm)	13.3	<0.025	505	15	60	溶液浇筑	1.6 [22]
	BT/PVDF (3%, 4 μm)	12.9	<0.025	519.7	19.1	68.6	溶液浇筑	2.3 [22]
	BT/PVDF (1%, volume percent, 5 μm)	17.5	0.05	470	18.8	—	溶液浇筑	4.5 [39]

表 1(续) 不同材料构成 A-B-A 型三明治电介质材料的介电性能
Table 1 (continued). Dielectric properties of A-B-A type sandwich dielectric materials

材料构成	A层(含量, 厚度)	B层(含量, 厚度)	A-B-A三明治(25 °C, 1 kHz)						
			ε_r	$\tan\delta$	$E/(MV \cdot m^{-1})$	$U/(J \cdot cm^{-3})$	$\eta/\%$	制备方法	$U/U_{\text{基体}}$
BT/P(VDF-HFP) (10%, weight percent, 5 μm)	BNNs (3 μm)	10.99	0.05	414.76	8.37	50	溶液浇筑	2.26	[40]
h-BN (70 nm)	PVDF (12 μm)	~9.5	0.024	464.7	19.26	52.2	CVD、热压	2.7	[41]
BT@HPC/PVDF (1%, weight percent, 5 μm)	PVDF (5 μm)	15	0.02	360	10.2	77	旋涂	5.1	[42]
h-BN (2 μm)	PC (12 μm)	3.15	0.015	—	5.01	80.82	静电纺丝、热压	1.16	[43]
P(VDF-CTFE)/PMMA (3 μm)	Ag@SrTiO ₃ /PVDF-CTFE) (1.5%, weight percent, 5 μm)	7.2	0.041	635.4	24.6	86.3	溶液浇筑	6.15	[44]
PVDF (8 μm)	BST/PVDF (40%, volume percent, 14μm)	~15	0.025	230.8	7.56	68.59	溶液浇筑、热压	1.89	[45]
BST/PVDF (20%, volume percent, 8 μm)	PVDF (8 μm)	17.3	0.025	224.5	10.54	72.02	溶液浇筑、热压	2.63	[45]
PMMA (6.6 μm)	P(VDF-HFP)/GO (2%, weight percent, 12 μm)	10	0.01	286	10.17	77	溶液浇筑	6.78	[46]
BN/PVDF (8 μm)	BT/PVDF (8 μm)	12	0.02	370	6.2	55	溶液浇筑	1.55	[47]
BT-np/PVDF (10%, volume percent, 3.5 μm)	BT-nf/PVDF (2%, volume percent, 5.5 μm)	10.5	0.015	453	9.72	—	逐层延流	2.43	[48]
BT/PMMA (1%, weight percent, 5 μm)	BT/PMMA (9%, weight percent, 10 μm)	7.15	0.05	501.4	6.08	—	溶液浇筑	4.05	[49]
P(VDF-HFP) (5 μm)	Ag@BN/PEI (5%, weight percent, 5 μm)	5.9	0.018	510	11	80	热压法	—	[50]
PVDF (5 μm)	NBT@TO/PVDF (6%, weight percent, 10 μm)	12	0.025	304	15.42	66.12	逐层浇筑	3.8	[51]
PVDF (10 μm)	PPy/TiO ₂ (30%, weight percent, 20 μm)	16	0.02	99	2.68	66.7	静电纺丝、热压	1.1	[52]
BZCT/PVDF (3 1/2%, volume percent, 10 μm)	Fe ₃ O ₄ @BNNs/PVDF (5%, volume percent, 10 μm)	16	0.03	350	8.9	—	溶液浇筑、热压	2.3	[53]
BN/PVDF (10 %, weight percent, 4 μm)	BST/PVDF (8%, weight percent, 8 μm)	12	0.025	588	20.5	60	溶液浇筑	4	[54]

注: Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃@TiO₂=NBT@TO, hollow porous carbon=HPC, BT-np (np)= BT纳米颗粒(纳米片), Polypprole=PPy, 0.5 Ba_x(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃=BZCT, polyacrylate elastomer=DE.

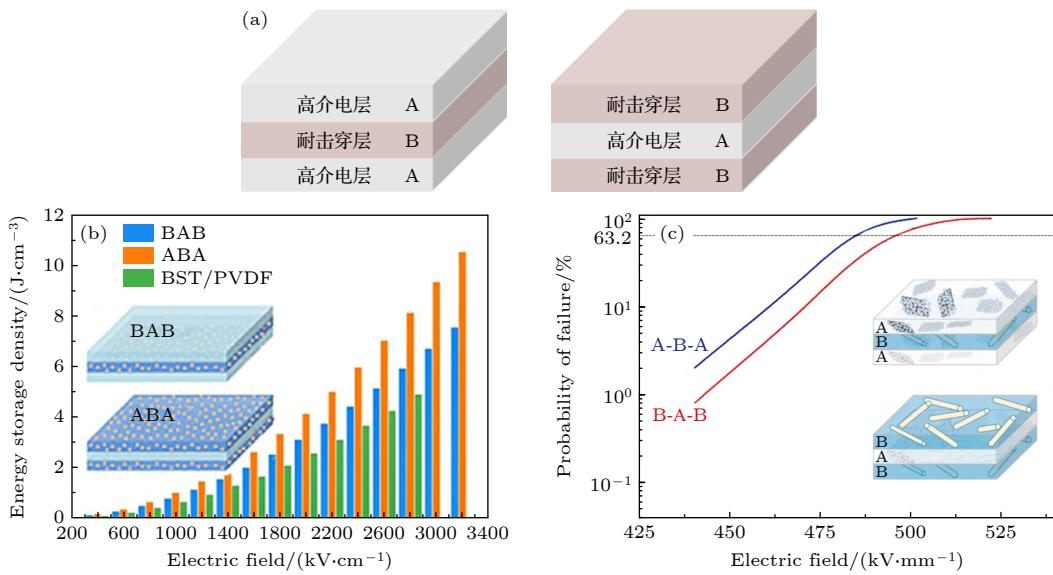


图 4 (a) 对称型 A-B-A 和 B-A-B 三明治结构电介质材料示意图; (b) 不同结构电介质材料的储能密度^[45]; (c) 相场模拟不同结构复合电介质材料的失效概率与场强关系^[59]

Fig. 4. (a) Schematics of symmetric A-B-A and B-A-B types of sandwich structure; (b) different energy storage density^[45] and (c) failure probability versus electric field^[59] of A-B-A and B-A-B types of structure.

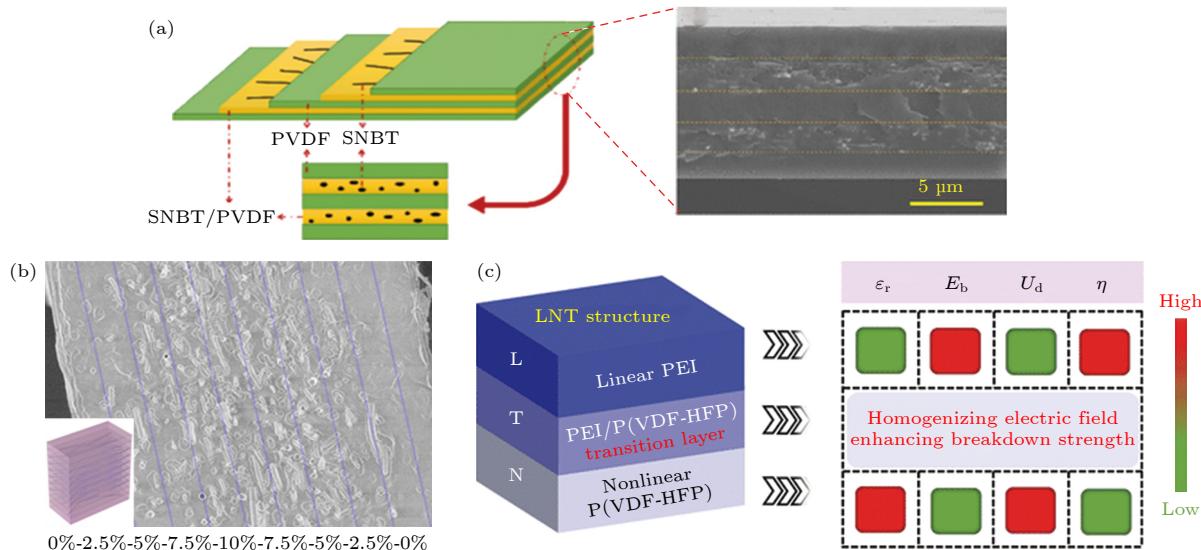


图 5 (a) 五层结构 PVDF-SNBT/PVDF-PVDF 复合薄膜结构示意图^[62]; (b) 对称梯度结构 BZCT/PVDF 多层膜材料示意图^[66]; (c) 非对称梯度结构 PEI-PEI/P(VDF-HFP)-P(VDF-HFP) 薄膜示意图^[67]

Fig. 5. Schematic of (a) a five-layer dielectric composite film^[62], (b) a symmetrically gradient dielectric film^[66], and (c) an asymmetrically gradient PEI-PEI/P(VDF-HFP)-P(VDF-HFP) film^[67].

3.3 梯度结构

具有梯度分布的电介质材料同样可以减少电极注入的电荷量, 阻碍电树枝生长, 实现击穿强度和储能密度的大幅提高^[64]. Wang 等^[65]将质量分数分别为 0%, 4% 和 15% 的 BT 依次填充到 P(VDF-HFP) 基三层介质薄膜中, 制备了梯度结构 (0-4-15) 电介质薄膜. 该薄膜在 510 MV/m 时表现出 17.6 J/cm³ 的能量密度, 与单层含质量分数 4% BT/P(VDF-HFP) 和市售 BOPP 相比分别

提高了 109% 和 780%. Zhang 等^[66]通过逐层静电纺丝和热压法制备了不同梯度结构 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃(BZCT)/PVDF 基复合薄膜, 如图 5(b) 所示. BZCT 体积含量按照 0%-2.5%-5%-7.5%-10%-7.5%-5%-2.5%-0% 梯度构造的对称结构电介质多层膜材料, 介电常数和击穿强度得到了同步提升, 最终储能密度高达 9.8 J/cm³, 是纯 PVDF 的 2.3 倍, 是目前多层膜结构电介质材料的最优报道之一. 梯度电介质复合材料中电场

分布随填料含量的变化呈现出梯度变化, 在相邻层之间的界面处形成梯度电场和势垒。当电树通过层间界面时, 其生长概率大大降低, 使复合材料难以被击穿。此外, Sun 等^[67] 报道了一种非对称梯度结构的三明治薄膜, 以线性的 PEI 和铁电的 P(VDF-HFP) 作为外层, 不同 PEI 含量的 PEI/P(VDF-HFP) 复合薄膜在中间作为过渡层(如图 5(c) 所示)。过渡层的存在有效均匀了电场, 从而提高了 PEI-PEI/P(VDF-HFP)-P(VDF-HFP) 薄膜的击穿场强。当过渡层中含有体积分数为 20% 的 PEI 时, PEI-PEI/P(VDF-HFP)-P(VDF-HFP) 薄膜的击穿强度高达 758 MV/m, 储能密度为 12 J/cm³, 分别是纯 P(VDF-HFP) 和 PEI 的 171.4% 和 141.1%。

4 三明治结构聚合物电介质薄膜制备方法

4.1 溶液流延法

如表 1 所列, 溶液流延法是实验室制备电介质薄膜材料常用的方法^[32–40], 其工艺如图 6(a) 所示^[21]。图 6(b) 为利用流延法制备的厚度均匀的 PMMA/PVDF-BCZT/PVDF-PMMA/PVDF 三明治结构

电介质薄膜^[68], 可见, 流延法工艺简单, 易成膜, 获得的复合薄膜厚度可控, 层间结合紧密, 薄膜材料的制备效率高、成本低, 但获得的薄膜材料易存在微观结构上的缺陷, 如孔洞贯穿或层间的相互融合, 通常辅助以后续的热处理, 又增加了能耗。此外, 溶剂的使用不可避免地会造成环境污染。

4.2 旋涂法

旋涂法是另外一种形式的流延法, 该法通过离心力实现溶液的流延成膜。图 6(c) 为旋涂法制备复合电介质薄膜的示意图, 具有厚度精度可控、成膜速度快等优点。Liang 等^[42] 通过旋涂法制备了 BT@HPC/PVDF-PVDF-BT@HPC/PVDF 三明治结构电介质薄膜(图 6(d)), 在 360 MV/m 的电场下储能密度达到 10.2 J/cm³($\omega_{BT@HPC}=1\%$, 质量分数)。旋涂法可获得更薄更为均匀的聚合物膜, 缺点是该法只适用于小型基材成膜, 不适合大规模生产, 且旋涂过程中会造成原料的浪费。

4.3 熔融拉伸和热压取向法

BOPP 材料主要是通过熔融拉伸取向法制备, 是目前主要的商用产品。熔融拉伸法制备聚合物薄

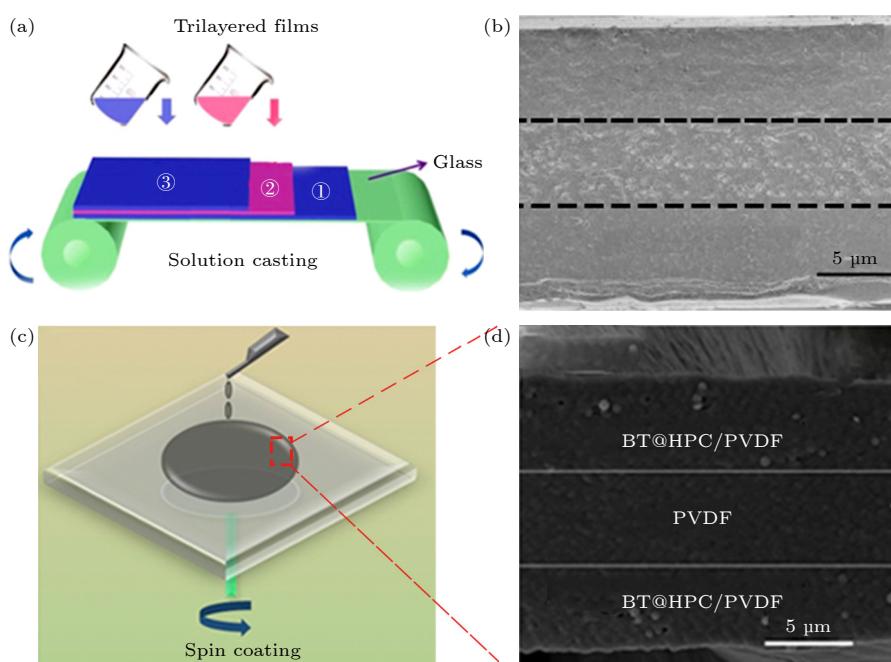


图 6 (a) 流延工艺^[21] 及其 (b) PMMA/PVDF-BCZT/PVDF-PMMA/PVDF 薄膜扫描电镜图^[68]; (c) 旋涂工艺及其 (d) BT@HPC/PVDF-PVDF-BT@HPC/PVDF 薄膜扫描电镜图^[42]

Fig. 6. Sandwich structure composite films prepared by (a) flow casting^[21] and (b) representative SEM image of PMMA/PVDF-BCZT/PVDF-PMMA/PVDF dielectric film^[68], (c) spin coating process and (d) representative SEM image of BT@HPC/PVDF-PVDF-BT@HPC/PVDF film^[42].

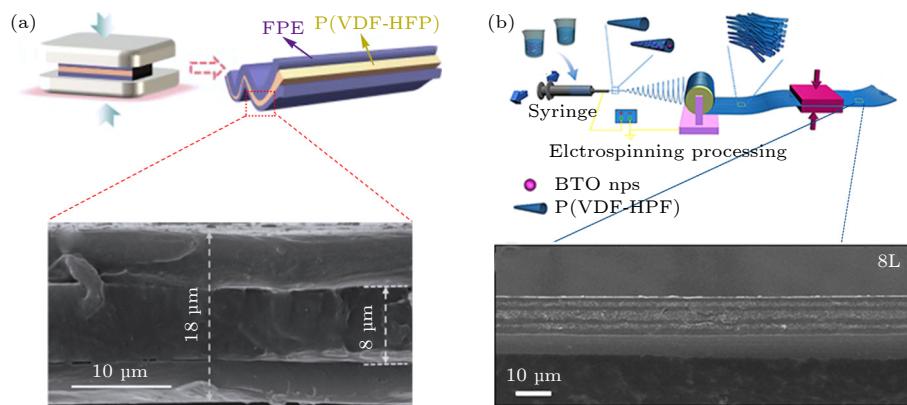


图 7 (a) 热压法制备 FPE-P(VDF-HFP)-FPE 三明治结构薄膜的制备过程和扫描电镜图^[36]; (b) 静电纺丝制备 P(VDF-HFP) 和 BT/P(VDF-HFP) 多层膜结构及其扫描电镜图^[71]

Fig. 7. (a) Hot-compression molding process of FPE-P(VDF-HFP)-FPE sandwich film and SEM image^[36]; (b) electrostatic spinning preparation of P(VDF-HFP) and BT/P(VDF-HFP) multilayer film and its SEM image^[71].

膜过程简单、生产效率高，可应用于大规模生产。该法获得的薄膜质量可靠、透明度高且机械性能强，但其对设备要求较高，生产工艺和设备维护力度大。实验室中也采用简单的热压法制备柔性电介质薄膜，熔融热压法工艺相对简单，可实现产业化。例如，Zhang 等^[36]利用简单的热压法以聚氟乙烯(FPE)为外层，P(VDF-HFP)为内层制备了 FPE-P(VDF-HFP)-FPE 三明治结构电介质薄膜，如图 7(a) 所示。由 FPE-P(VDF-HFP)-FPE 的扫描电镜图可看出，热压法获得的电介质材料结构更加致密，该复合薄膜的最大能量密度为 11.0 J/cm^3 ，充放电效率高达 86.7%。

4.4 静电纺丝法

静电纺丝制备的电介质薄膜厚度均匀，溶剂在纺丝过程中快速蒸发，可有效避免溶剂残留和填料聚集引起的电场集中^[69,70]。如图 7(b) 所示，Jiang 等^[71]利用静电纺丝法制备了 P(VDF-HFP) 和 BT/P(VDF-HFP) 交替堆叠的多层电介质薄膜，在静电纺丝过程中溶液快速蒸发使 BT 纳米颗粒“冻结”在基体中，实现了填料的均匀分散，同时制备的多层薄膜层状结构明显，无明显缺陷。

4.5 气相沉积法

为更高效地获得更薄且均匀的薄膜电介质材料，Meng 等^[41]利用化学气相沉积法在 PVDF 两侧沉积了耐击穿的六方氮化硼(h-BN)，获得的薄膜表面平整、厚度均匀。与纯 PVDF 薄膜相比，h-BN-PVDF-h-BN 三明治结构复合薄膜的击穿场强

从 346.3 MV/m 提高到 464.7 MV/m ，放电能量密度最大可达到 19.26 J/cm^3 。化学气相沉积法一般用来沉积无机填料层，沉积速度快、薄膜成分和厚度易控，但需在高温下进行，对基材要求较高。

5 总结与展望

本文综述了基于三明治结构设计提升聚合物电介质材料储能特性的研究进展。其中，全有机三明治结构电介质材料工艺简单、柔韧稳定，但其介电性能、力学强度及耐热性受限于高分子材料本身，可从其本征结构入手进一步改善材料的介电和储能特性；有机/无机复合可在全有机三明治薄膜基础上，通过引入易极化、宽带隙、深陷阱等填料，协同提升夹层结构介质薄膜的介电和击穿性能，具有更大的可设计性和调控性。研究表明，将耐击穿的硬层作为外层，可更有效地减少电荷注入，更易获得高储能密度的电介质薄膜材料。此外，选择具有高长径比的一维和二维无机纳米填料有利于阻碍击穿路径的生长，提高材料的击穿强度，并能保持聚合物良好柔韧性和强度。

控制电荷分布和载流子传输、抑制电荷注入是提升电介质储能特性的关键。三明治多层膜结构耦合了各膜层的极化行为，构筑了异质界面和势垒，利用膜层间异质界面效应以及电场分布调控，限制了载流子迁移，协同提高了储能性能。三明治结构设计在保持电介质材料本身柔性，介电稳定性方面具有特殊优势，但未来仍然有许多问题需要进一步探究，基于三明治结构电介质材料的研究仍具有

很大潜力。

1) 实现高温储能和效率, 需要将介电高分子低电导率和高导热率结合起来, 绝缘和导热的矛盾依然是现有聚合物电介质材料面临的挑战。提高三明治结构电介质材料的导热性和高温稳定性可有效地避免因温度升高产生的漏电流, 维持较高的储能密度和充放电效率^[72,73]。上海交通大学黄兴溢研究组^[74]在最新的 *Nature* 报道中, 通过等规链段层状排列构建阵列化纳米区域, 并引入亲电陷阱基团, 大幅提升了柔性聚合物电介质薄膜的本征导热系数 ($1.96 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 是目前报道的最高的本征导热电介质)。该聚合物电介质薄膜在 200°C 下的放电效率高达 90%, 放电能量密度为 $5.34 \text{ J}/\text{cm}^3$, 在 50000 次充-放电循环后储能性依然稳定, 极具应用前景。

2) 研究可回收、自修复性的三明治绝缘薄膜材料有助于进一步扩大介电聚合物的应用, 提升电子元器件的使用寿命和安全性。近期, Wan 等^[75]利用动态交联键实现了具有可修复可回收的聚酰亚胺绝缘薄膜材料, 该薄膜在受到机械/电损伤后表现出良好的自愈能力, 同时具有良好的力学和热学性能。

3) 通过仿真建模和理论分析, 对三明治电介质材料内部相场变化进行评估, 弄清三明治结构异质界面所产生的电荷分布特性和电荷累计行为, 可以揭示三明治材料的耐击穿机理及热失效机制, 从理论上指导聚合物电介质材料的设计, 具有重要意义。Chen 课题组^[18]研究了高电场和高温作用下双层介质界面间的电荷特性, 验证了其与 Maxwell-Wagner 效应的一致性, 为设计和制造高性能电介质材料提供理论指导。

参考文献

- [1] Palneedi H, Peddigari M, Hwang G T, Jeong D Y, Ryu J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803665
- [2] Feng Q K, Zhong S L, Pei J Y, Zhao Y, Zhang D L, Liu DF, Zhang Y X, Dang Z M 2022 *Chem. Rev.* **122** 3820
- [3] Cheng S, Li Y S, Liang J J, Li Q 2020 *Acta Polym. Sin.* **51** 469 (in Chinese) [成桑, 李雨抒, 梁家杰, 李琦 2020 *高分子学报* **51** 469]
- [4] Zha J W, Zha L J, Zheng M S 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 018401 (in Chinese) [查俊伟, 查磊军, 郑明胜 2023 *物理学报* **72** 018401]
- [5] Zheng M S, Zha J W, Dang Z M 2017 *Trans. Chin. Electrotechn. Soc.* **32** 37 (in Chinese) [郑明胜, 查俊伟, 党智敏 2017 *电工技术学报* **32** 37]
- [6] Yang Z J, Yue D, Yao Y H, Li J L, Chi Q G, Chen Q G, Min D M, Feng Y 2022 *Polymers* **14** 1160
- [7] Li Z J, Treich G M, Tefferi M, Wu C, Nasreen S, Scheirey S K, Rampasad R, Sotzingc G A, Cao Y 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 15026
- [8] Hu H L, Zhang F, Luo S B, Chang W K, Yue J L, Wang C H 2020 *Nano Energy* **74** 104844
- [9] Zhu Y F, Zhang Z B, Litt M H, Zhu L 2018 *Macromolecules* **51** 6257
- [10] Zha J W, Zheng M S, Fan B H, Dang Z M 2021 *Nano Energy* **89** 106438
- [11] Sessler G M 1997 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **4** 614
- [12] Wang Z, Yang L, Yang Y Z, Li Y C, Zhan Y H, Li Y K 2023 *J. Liaocheng Univ.* **36** 67 [王振, 杨柳, 杨永志, 李玉超, 战艳虎, 李艳凯 2023 *聊城大学学报* **36** 67]
- [13] Wei J J, Zhu L 2020 *Prog. Polym. Sci.* **106** 101254
- [14] Chen G J, Zhang J F, Shi X Y, Peng H L, Chen X 2020 *IET Nanodielectrics* **3** 81
- [15] Yang C, Hao S J, Dai S L, Zhang X Y 2017 *Carbon* **117** 301
- [16] Liu F H, Li Q, Li Z Y, Dong L J, Xiong C X, Wang Q 2018 *Composites Part A* **109** 597
- [17] Shen Z H, Jiang Y D, Li B W, Zhang X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217706 (in Chinese) [沈忠慧, 江彦达, 李宝文, 张鑫 2020 *物理学报* **69** 217706]
- [18] Li C S, Chen G J, Qiu X L, Lou Q W, Gao X L 2021 *AIP Adv.* **11** 065227
- [19] Yin L, Wang Q, Zhao H, Bai J B 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 16079
- [20] Wang L, Luo H, Zhou X F, Yuan X, Zhou K C, Zhang D 2019 *Composites Part A* **117** 369-376
- [21] Chen J, Wang Y F, Yuan Q B, Xu X W, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2018 *Nano Energy* **54** 288
- [22] Guo R, Luo H, Yan M Y, Zhou X F, Zhou C K, Zhang D 2021 *Nano Energy* **79** 105412
- [23] Bai H R, Zhu K, Wang Z, Shen B, Zhai J W 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2102646
- [24] Wang R, Xie C Z, Luo S K, Xu H S, Gou B, Zhou J G, Yang H 2021 *ACS Appl. Energy Mater.* **4** 6135
- [25] Dong J F, Hu R C, Xu X W, Chen J, Niu Y J, Wang F, Hao J Y, Wu K, Wang Q, Wang H 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2102644
- [26] Wei W T, Huang C, Zhang L Y, Wang Y, Xu M Y, Deng Y 2020 *Chem. Eng. J.* **394** 125052
- [27] Sun Z Q, Shi B F, Zhang T R, Yang W J, Wang J P, Zhang L X, Xue D Z, Wang Z P, Kang F, Zhang X X 2022 *ACS Appl. Energy Mater.* **5** 8211
- [28] Feng M J, Zhang T D, Song C H, Zhang C H, Zhang Y, Feng Y, Chi Q G, Chen Q G, Lei Q Q 2020 *Polymers (Basel)* **12** 1972
- [29] Li X J, Yang Y, Wang Y P, Pang S T, Shi J J, Ma X C, Zhu K J 2021 *RSC Adv.* **11** 15177
- [30] Wang C, He G H, Chen S H, Luo H, Yang Y, Zhang D 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 9103
- [31] Ahmad A, Liu G H, Cao S M, Liu X P, Luo J P, Han L, Tong H, Xu J 2023 *Macromol. Rapid Commun.* **44** 2200568.
- [32] Chen J, Wang Y F, Xu X W, Yuan Q B, Niu Y J, Wang Q, Wang H, 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 3729
- [33] Wang C, He G H, Chen S H, Zhai D 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 8674
- [34] Chen J, Wang Y F, Xu X W, Yuan Q B, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 24367
- [35] Feng K Q, Zhang Y X, Liu D F, Song Y H, Huang L, Dang Z M 2022 *Mater. Today Energy* **29** 101132

- [36] Zhang W C, Guan F, Jiang M, Li Y P, Zhu C C, Yue D, Li J L, Liu X X, Feng Y 2022 *Composites Part A* **159** 107018
- [37] Zhu K, Jiang P K, Huang X Y 2018 *IET Nanodielectrics* **1** 127
- [38] Zhang Y, Chi Q G, Liu L Z, Zhang C H, Chen C, Wang X, Lei Q Q 2017 *APL Mater.* **5** 076109
- [39] Wang Y F, Jin C, Yan Q B, Niu Y J, Bai Y Y, Wang H 2015 *Adv. Mater.* **27** 6658
- [40] Chen F J, Zhou Y J, Guo J M, Sun S, Zhao Y T, Yang Y J, Xu J H 2020 *RSC Adv.* **10** 2295
- [41] Meng G D, She J Y, Wang C L, Wang W K, Pan C, Cheng Y H 2022 *Front. Chem.* **10** 910305
- [42] Liang X W, Yu X C, Lü L L, Zhao T, Luo S B, Yu S H, Sun R, Wong C P, Zhu P L 2020 *Nano Energy* **68** 104351
- [43] Liu G, Zhang T D, Feng Y, Zhang Y Q, Zhang C H, Zhang Y, Wang X B, Chi Q G, Chen Q G, Lei Q Q 2020 *Chem. Eng. J.* **389** 124443
- [44] Cheng L, Liu K, Gao H Y, Fan Z M, Takesue N, Deng H M, Zhang H B, Hu Y M, Tan H, Yan Z L, Liu Y 2022 *Chem. Eng. J.* **435** 135064
- [45] Guo Y T, Wu S H, Liu S H, Xu J, Pawlikowska E, Szafran M, Rydosz A, Gao F 2022 *Mater. Lett.* **306** 130910
- [46] Chen J, Li Y, Wang Y F, Dong J F, Xu X W, Yuan Q B, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2020 *Compos. Sci. Technol.* **186** 107912
- [47] Chi Q G, Chen C, Zhang Y, Zhang C H, Wang X, Lei Q Q 2017 *High Volt. Eng.* **43** 2204 (in Chinese) [迟庆国, 陈辰, 张月, 张昌海, 王瑄, 雷清泉 2017 高电压技术 **43** 2204]
- [48] Hu P H, Shen Y, Guan Y H, Zhang X H, Lin Y H, Zhang Q M, Nan C W 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3172
- [49] Marwat M A, Xie B, Zhu Y W, Fan P Y, Ma W G, Liu H M, Ashtar M, Xiao J Z, Salamon D, Samart C, Zhang H B 2019 *Composites Part A* **121** 115
- [50] Marwat M A, Yasar M, Ma W G, Fan P Y, Liu K, Lu D J, Tian Y, Samart C, Ye B H, Zhang H B 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 6591
- [51] Yin L, Zhao H, Wang Y Z, Zhao S N, Ding X Y, Wang Q, Wei X P, Miao Z Y, Yang F, Yin X Q, Bai J B 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 39311
- [52] Qiu J Y, Weng L, Zhang X R, Su Y 2022 *IET Nanodielectrics* **5** 85
- [53] Zhang Y, Zhang T D, Liu L Z, Chi Q G, Zhang C H, Chen Q J, Cui Y, Wang X, Lei Q Q 2018 *J. Phys. C* **122** 1500
- [54] Liu F H, Li Q, Cui J, Li Z Y, Yang G, Liu Y, Dong L J, Xiong C X, Wang H, Wang Q 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606292
- [55] Wang H, Wang Y, Wang B Y, Li M Q, Li M T, Wang F, Li C L, Diao C L, Lou H, Zheng H W 2022 *ACS Appl. Mater.* **14** 55130
- [56] Wang Z Z, Feng Z P, Tang H S, Wang J H, Cai Z M, Bi K, Hao Y A 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 42513
- [57] Li W X, Yang T N, Liu C S, Huang Y H, Chen C X, Pan H, Xie G Z, Tai H L, Jinag Y D, Wu Y J, Kang Z, Chen L Q, Su Y J, Hong Z J 2022 *Adv Sci.* **9** 2105550
- [58] Shen Z H, Wang J J, Jiang J Y, Huang S R, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 1843
- [59] Shen Y, Hua Y H, Chen W W, Wang J J, Guan Y H, Dua J W, Zhang X, Ma J, Lia M, Lin Y H, Chen L Q, Nan C W 2015 *Nano Energy* **18** 176
- [60] Zhang K Y, Ma Z Y, Fu Q, Deng H 2022 *Mater. Today Energy* **29** 101093
- [61] Xie H R, Wang L, Gao X, Lou H, Liu L H, Zhang D 2020 *ACS Omega* **5** 32660
- [62] Zhang Y J, Yang H B, Dang Z N, Zhan S L, Sun C, Hu G L, Lin Y, Yuan Q B 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 22137
- [63] Jiang J Y, Shen Z H, Qian J F, Dan Z K, Guo M F, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Energy Storage Mater.* **18** 213
- [64] Jiang Y D, Zhang X, Shen Z H, Li X H, Yan J J, Li B W, Nan C W 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1906112
- [65] Wang Y F, Li Y, Wang L X, Yuan Q B, Chen J, Niu Y J, Xu X W, Wang Q, Wang H 2020 *Energy Storage Mater.* **24** 626
- [66] Zhang Y, Chi Q G, Liu L Z, Zhang T D, Zhang T D, Zhang C H, Chen Q G, Wang X, Lei Q Q 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 6320
- [67] Sun L, Shi Z C, He B L, Wang H L, Liu S, Huang M H, Shi J, Dastan D, Wang H 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100280
- [68] Cui Y, Zhang T D, Feng Y, Zhang C H, Chi Q G, Zhang Y Q, Chen Q G, Wang X, Lei Q Q 2019 *Composites Part B* **177** 107429
- [69] Lin B, Chen G D, He F A, Li Y, Yang Y, Shi B, Feng F R, Chen S Y, Lam K H 2023 *Diamond Relat. Mater.* **131** 109556
- [70] Hu J, Zhang S F, Tang B T 2021 *Energy Storage Mater.* **37** 530
- [71] Jiang J, Shen Z H, Qian J F, Dan Z K, Guo M F, He Y, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nano Energy* **62** 220
- [72] Dong J F, Deng X L, Niu Y J, Pan Z Z, Wang H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217701 (in Chinese) [董久锋, 邓星磊, 牛玉娟, 潘子钊, 汪宏. 2020 物理学报 **69** 217701]
- [73] Hassan Y A, Hu H L 2020 *Composites Part A* **138** 106064
- [74] 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
- [75] Wan B Q, Zheng M S, Yang X, Dong X D, Li Y C, Mai Y W, Chen G, Zha J W 2023 *Energy Environ. Mater.* **6** e12427

SPECIAL TOPIC—Electrical/thermal properties of nanodielectrics

Research progress of flexible energy storage dielectric materials with sandwiched structure*Li Yu-Fan¹⁾ Xue Wen-Qing¹⁾ Li Yu-Chao^{1)†} Zhan Yan-Hu¹⁾Xie Qian¹⁾ Li Yan-Kai¹⁾ Zha Jun-Wei^{2)‡}1) (*Department of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China*)2) (*School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

(Received 16 April 2023; revised manuscript received 24 June 2023)

Abstract

Polymer dielectric materials show wide applications in smart power grids, new energy vehicles, aerospace, and national defense technologies due to the ultra-high power density, large breakdown strength, flexibility, easy processing, and self-healing characteristics. With the rapid development of integration, miniaturization and lightweight production of electronic devices, it is required to develop such a storage and transportation dielectric system with larger energy storage density, higher charge and discharge efficiency, good thermostability and being environmentally friendly. However, the contradiction between dielectric constant and breakdown strength of dielectric materials is the key factor and bottleneck to obtain a high performance dielectric material. It is accepted that controlling charge distribution and inhibiting charge carrier injection are important to improve the energy storage characteristics of polymer dielectrics. In recent years, the materials with sandwiched or stacking structures have demonstrated outstanding advantages in inhibiting charge injection and promoting polarization, allowing polymer dielectrics to have increased permittivity and breakdown strength at the same time. Therefore, from the perspectives of material composition, structural design, and preparation methods, this study reviews the research progress of polymer dielectric films with sandwiched structure in improving the energy storage performance. The influence of dielectric polarization, charge distribution, charge injection, interfacial barrier and electrical dendrite growth on the energy storage performance and the synergistic enhancement mechanisms in such sandwich-structured dielectric materials are systematically summarized, showing good development and vast application prospects.

In brief, introducing easy polarization, wide-gap and deep-trap nanofillers has greater designability and regulation in the dielectric and breakdown properties. In addition, using the hard layer as the outer layer can reduce charge injection more effectively, resulting in a high breakdown resistance performance that is easy to achieve. The sandwiched structure design also possesses advantages over other methods in maintaining good flexibility and dielectric stability of dielectric materials, thus having become a hot-topic research area in recent years. In the future, it is necessary to combine low conductivity and high thermal conductivity of dielectric polymers to realize high temperature energy storage and efficiency. Researches on recyclable, self-repairing sandwiched insulating films are good for the service life and safety of electronic components and will further expand the application scope of dielectric polymers. Finally, effective evaluation of dielectric with sandwiched structure and energy storage performances through simulation and theoretical modeling is very helpful in revealing the breakdown mechanism and thermal failure mechanism, and also in theoretically guiding the design of polymer dielectric materials.

Keywords: flexible, sandwich, energy storage, dielectric, research progress

PACS: 77.55.F-, 77.22.Jp, 77.84.Lf, 84.60.Ve

DOI: [10.7498/aps.73.20230614](https://doi.org/10.7498/aps.73.20230614)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52177020, 52277022) and the College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program, China (Grant No. CXCY2022184).

† Corresponding author. E-mail: liyuchao@lcu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhajw@ustb.edu.cn

专题: 纳米电介质电-热特性

聚醚酰亚胺纳米复合电介质中指数分布 陷阱电荷跳跃输运对储能性能的影响*

宋小凡 阎道敏[†] 高梓巍 王泊心 郝予涛 高景晖[‡] 钟力生

(西安交通大学, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(2023年4月8日收到; 2023年7月26日收到修改稿)

目前常见聚合物电介质电容器的储能性能在高温下会急剧劣化, 难以满足航空航天和能源等领域的需求。为提高介质高温储能性能, 常掺杂纳米填料对电介质改性, 通过改变电介质内部陷阱参数来调控电荷输运过程, 但其内部陷阱的能级和密度与储能性能间的定量关系仍需进一步研究。本文构建线性聚合物纳米复合电介质中指数分布陷阱电荷跳跃输运的储能与释能模型并进行了仿真。纯聚醚酰亚胺在150 °C的体积电阻率和电位移矢量-电场强度回线的仿真结果与实验符合, 证明了模型的有效性。不同陷阱参数纳米复合电介质的仿真结果表明, 增大总陷阱密度和最深陷阱能级, 会降低载流子迁移率、电流密度和电导损耗, 提升放电能量密度和充放电效率。在150 °C和550 kV/mm外施场强下, 1.0 eV最深陷阱能级和 $1 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ 总陷阱密度的纳米复合电介质放电能量密度和充放电效率分别为4.26 J/cm³和98.93%, 相比纯聚醚酰亚胺提升率分别为91.09%和227.58%, 显著提升了高温储能性能。本研究为耐高温高储能性能电容器的研发提供了理论和模型支撑。

关键词: 陷阱能级和密度, 储能密度, 充放电效率, 纳米复合电介质**PACS:** 73.50.Gr, 82.47.Uv, 88.05.Bc, 81.07.Pr**DOI:** [10.7498/aps.73.20230556](https://doi.org/10.7498/aps.73.20230556)

1 引言

随着科技的不断发展, 聚合物电介质电容器在能源、电子、运输和航空航天等领域的应用越来越广泛。在众多应用中, 人们对电能储存和控制的要求也越来越高^[1-3], 然而聚合物电介质电容器的性能会随着温度的升高而急剧劣化^[4,5]。因此, 开发能够在高温下保持高储能性能的聚合物电介质电容器具有重要意义, 其中能量密度和充放电效率是评价电容器储能性能的重要参数。电介质的能量密度 U 可以用 $U = \int E dD$ 表示, 其中 E 是外施电场,

D 是电位移。对于线性聚合物电介质, U 可化简为 $U = 1/2\epsilon_0\epsilon_r E^2$, 其中 ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为电介质的相对介电常数。电介质的充放电效率 $\eta = U_e/(U_e + U_{loss})$, 其中 U_{loss} 是损耗能量密度, U_e 是放电能量密度。而 U_e 和 U_{loss} 可以通过计算电介质的电位移矢量-电场强度($D-E$)回线的积分得出。因此, 提升电容器的能量密度一方面可以通过提高电介质的介电常数或外施电场强度^[6-8]; 另一方面可以通过降低放电过程中的能量损耗。

目前增强电容器的储能密度和充放电效率成为了领域内的研究热点, 许多学者已做出突出贡献。Chi等^[9]以聚醚酰亚胺(polyetherimide, PEI)为基体, 制备了掺杂BaTiO₃纳米纤维BT NFs-

* 国家自然科学基金(批准号: 52077162)、国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(批准号: U1830131)和电力设备电气绝缘国家重点实验室(批准号: EIPE22301)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: forrestmin@foxmail.com

‡ 通信作者。E-mail: gaojinghui@xjtu.edu.cn

SiO_2 核壳结构的 BT-2@ SiO_2/PEI 纳米复合电介质。当 BT NFs 的直径为 500 nm 左右时, BT-2@ SiO_2/PEI 复合材料的击穿场强为 629 kV/mm, 放电能量密度为 15.4 J/cm³, 充放电效率为 86.1%, 展现出优异的储能性能。Yuan 等^[10]在聚合物中混合具有高电子亲和力的分子半导体制备出 PEI 复合电介质, 其中高电子亲和力的分子半导体会通过强静电吸引力俘获载流子。这将在复合电介质中形成较大的陷阱能级(约 1.5 eV), 可以有效提升复合电介质的储能性能。在 150 °C, η 大于 90% 时, 其 U_e 在 3.4—4.5 J/cm³ 之间, 在 200 °C, η 大于 90% 时, 复合电介质的 U_e 仍然高达 3.0 J/cm³。并且这些分子半导体具有热稳定性, 通过调整分子半导体和聚合物之间的组合, 可以进一步提高复合电介质在高温下的储能性能。Ren 等^[11]通过溶液铸造法制备了不同纳米填料掺杂的 PEI 复合材料。研究发现, 基于 PEI 纳米复合材料的储能特性取决于纳米填料的带隙和介电常数。具有较高介电常数的纳米填料往往具有较窄的带隙, 而窄带隙会产生较大的电导损耗, 使得纳米复合电介质的 η 在高电场迅速下降。但是具有较低介电常数的纳米填料会限制纳米复合材料获得较高 U_e 的能力。因此, 具有中等介电常数和宽带隙的 ZrO_2 纳米复合材料显示出较高的 U_e , 掺杂有体积分数为 3% 的 ZrO_2/PEI 纳米复合材料表现出 6.15 J/cm³ 的最大放电能量密度, 比纯 PEI 高 57.7%。由于 Al_2O_3 纳米粒子(nano-particles, NPs)具有良好的导热性和热稳定性, Fan 等^[12]通过溶液铸造法制备了 Al_2O_3 NPs/PEI 纳米复合材料。掺杂了质量分数为 3% Al_2O_3 NPs 的 PEI 纳米复合材料表现出 6.68 J/cm³ 的超高 U_e , 并且在 150 °C 时, 仍有 84.77% 的高充放电效率。Chen 等^[13]将二维氮化硼纳米片(h -BNNS)化学气相沉积到 PEI 上。 h -BNNS 具有较宽的带隙, 可以有效形成势垒, 抑制来自电极/电介质界面的电荷注入, 降低纳米复合膜的泄漏电流密度, 从而降低电导损耗。而且还具有优异的导热性, 可以有效促进电容其内部的热耗散。因此 h -BNNS/PEI 纳米复合材料表现出卓越的储能性能和热稳定性。在 500 kV/mm 和 150 °C 下, 放电能量密度为 3.43 J/cm³, 而 η 为 90.1%。

本文以成熟的商用耐高温 PEI 纳米复合电介质为仿真对象, 以双极性电荷输运(bipolar charge transport, BCT)^[14]为基础, 综合考虑电荷俘获-脱

陷-复合动力学过程^[15], 建立线性聚合物纳米复合电介质中指数分布陷阱电荷跳跃输运的储能与释能模型。仿真分析总陷阱密度和最深陷阱能级对纳米复合电介质中电荷输运、放电能量密度和充放电效率的影响机理, 为耐高温高储能性能电容器的研发提供了理论和模型的支撑。

2 考虑指数分布陷阱电荷跳跃输运的储能与释能模型

图 1 给出了考虑指数分布陷阱电荷跳跃输运的纳米复合电介质的储能与释能模型示意图。在外施电场的作用下, 肖特基效应会在电极处激发电荷, 所产生的电荷迅速移动并注入电极/电介质界面, 导致电介质内部空间电荷密度发生改变, 使得电介质内部的电流密度和电导损耗增大。当电介质的工作温度过高时, 肖特基效应所激发的电荷会显著增加, 导致更多电荷注入到电极/电介质界面, 此时电介质内部的电导损耗会大幅增大, 电容器的储能性能明显下降。而载流子在电介质内部的输运过程中会受到陷阱的束缚, 当陷阱能级较深时, 载流子不能轻易脱陷, 此时电介质内部的载流子迁移率会下降。并且当被俘获的载流子达到一定数量时, 会在电介质内部形成一个与外施电场方向相反的电场, 该反电场会有效抑制电极激发的电荷注入, 从而减小电介质的电导损耗。因此可以通过增大电介质内部的总陷阱密度和最深陷阱能级来提升高温下电容器的储能性能^[16,17]。本文以 BCT 模型为基础, 在考虑指数分布陷阱电荷跳跃输运

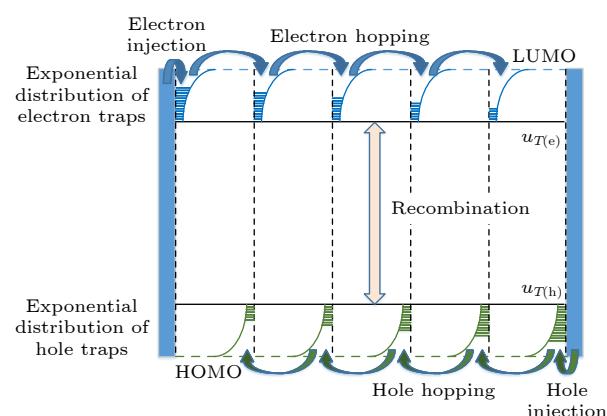


图 1 指数分布陷阱电荷跳跃输运过程的储能与释能模型示意图

Fig. 1. Schematic diagram of energy storage and release model.

过程中, 对高温下 PEI 纳米复合电介质储能与释能过程进行仿真研究.

当外施电场作用时, 电极/电介质界面电荷注入势垒会影响电荷注入量, 当电荷注入势垒较高时, 电荷注入量会减少. 电荷注入后会在电介质内部会形成电子电流密度和空穴电流密度. 所形成的两种电流密度均会受到样品厚度、温度和施压时间等的影响, 因此, 电极注入到电介质内部的电子和空穴电流密度 $j_{\text{in}(e)}$ 和 $j_{\text{in}(h)}$ 分别可以表示为^[18]

$$j_{\text{in}(e)}(0, t) = AT^2 \exp\left(-\frac{u_{\text{in}(e)}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{u_{\text{sch}}(0, t)}{k_B T}\right), \quad (1)$$

$$j_{\text{in}(h)}(d, t) = AT^2 \exp\left(-\frac{u_{\text{in}(h)}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{u_{\text{sch}}(d, t)}{k_B T}\right), \quad (2)$$

其中, A 为理查德森常数, T 为温度, $u_{\text{in}(e)}$ 和 $u_{\text{in}(h)}$ 分别为阴极和阳极与电介质界面的势垒, k_B 为玻尔兹曼常数, u_{sch} 为肖特基势垒降低, t 为施加电压时间, d 为试样厚度. 肖特基势垒降低的表达式为 $u_{\text{sch}} = (eE/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r))^{1/2}$.

在电介质内部存在一部分未被陷阱束缚的可动载流子, 这些载流子在电介质内部可以自由流动, 并且一些由浅陷阱控制的载流子脱陷后也可以自由流动. 在载流子浓度较高的地方, 自由流动的载流子会自发向浓度低的地方扩散. 并且, 这些载流子也会在电场的作用下发生漂移. 考虑以上两种情况, 可将载流子因扩散和漂移形成的电流密度表示为^[19]

$$j_{C(e)}(x, t) = en_{M(e)}\mu_{\text{hop}(e)}E(x, t) - eD_{(e)}\frac{\partial n_{M(e)}}{\partial x}, \quad (3)$$

$$j_{C(h)}(x, t) = en_{M(h)}\mu_{\text{hop}(h)}E(x, t) - eD_{(h)}\frac{\partial n_{M(h)}}{\partial x}, \quad (4)$$

其中, $j_{C(e)}$ 和 $j_{C(h)}$ 分别为电子和空穴的传导电流密度, $n_{M(e)}$ 和 $n_{M(h)}$ 分别为指数陷阱中可动电子和可动空穴密度, $\mu_{0(e)}$ 和 $\mu_{0(h)}$ 分别为浅陷阱控制电子和空穴的迁移率, $D_{(e)}$ 和 $D_{(h)}$ 分别为可动电子和可动空穴的扩散速率. 通过爱因斯坦定律可以得到 $D_{(e,h)} = \mu_{0(e,h)}k_B T/e$.

假设在载流子输运过程中, 从最深的陷阱开始填充, 深能级陷阱被填充满后载流子开始填充更浅能级的陷阱. 在载流子填充陷阱后, 会得到一个未被载流子填充的最深陷阱能级, 在最深陷阱能级以下没有未被填充的陷阱. 任意陷阱能级的陷阱密度

与总陷阱密度和陷阱能级有关, 因此指数分布陷阱的表达式如下^[20]:

$$N_{T(e,h)}(u_{T(e,h)}) = N_{T0(e,h)} \exp\left(-\frac{u_{T(e,h)}}{k_B T_{C(e,h)}}\right), \\ u_{T(e,h)} \geq u_{T\max(e,h)}, \quad (5)$$

其中, $u_{T(e)}$ 和 $u_{T(h)}$ 分别为电子陷阱和空穴陷阱的能级, $u_{T\max(e)}$ 和 $u_{T\max(h)}$ 分别为最深的电子陷阱和最深空穴陷阱的能级. $N_{T0(e)}$ 和 $N_{T0(h)}$ 分别为总电子陷阱密度和总空穴陷阱密度, $N_{T(e)}$ 和 $N_{T(h)}$ 分别为能级 $u_{T(e)}$ 和 $u_{T(h)}$ 处的电子陷阱密度和空穴陷阱密度, $T_{C(e)}$ 和 $T_{C(h)}$ 分别为电子陷阱和空穴陷阱的指数分布形状参数.

载流子注入到电极/电介质界面, 在电介质内部输运过程中被陷阱俘获, 使得载流子迁移率下降. 载流子入陷-脱陷的过程与电介质内部的陷阱参数有关. 假设最深陷阱能级为跳跃势垒, 可以得到跳跃势垒与指数分布陷阱中电子密度和空穴密度 $n_{T(e)}$ 和 $n_{T(h)}$ 的关系^[20]:

$$u_{\text{hop}(e,h)} = \min\left(-k_B T_{C(e,h)} \ln\left(\frac{n_{T(e,h)}}{N_{T0(e,h)}}\right)\right. \\ \left.\frac{\sin(\pi T/T_{C(e,h)})}{\pi T/T_{C(e,h)}}\right), u_{T\max(e,h)}, \quad (6)$$

其中, $u_{\text{hop}(e)}$ 和 $u_{\text{hop}(h)}$ 分别为电子和空穴的跳跃势垒.

载流子的平均跳跃间距也与电介质内部的陷阱密度有关, 因此载流子的平均跳跃间距可以表示为^[21]

$$\lambda_{\text{hop}(e,h)} = \left\{ N_{T(e,h)} \left[1 - \exp\left(-\frac{u_{T\max(e,h)}}{k_B T_{C(e,h)}}\right) \right] \right\}^{-1/3}, \quad (7)$$

其中, $\lambda_{\text{hop}(e)}$ 和 $\lambda_{\text{hop}(h)}$ 分别为电子和空穴的平均跳跃间距.

载流子迁移速率与载流子的跳跃势垒和跳跃间距有关, 因此, 根据跳跃电导理论可以得到载流子的迁移速率为^[21]

$$\mu_{\text{hop}(e,h)} = 2v_0 \lambda_{\text{hop}(e,h)} \exp\left(-\frac{u_{\text{hop}(e,h)}}{k_B T}\right) \\ \times \sinh\left(\frac{eE\lambda_{\text{hop}(e,h)}}{2k_B T}\right), \quad (8)$$

其中, $\mu_{\text{hop}(e)}$ 和 $\mu_{\text{hop}(h)}$ 分别为电子和空穴的迁移速率.

总电子密度和总空穴密度中, 会有一部分随着电场作用而迁移, 这部分电子和空穴被称为可动电子和可动空穴。指数分布陷阱中可动电子和可动空穴密度与陷阱中总电子和总空穴密度的关系如下:

$$n_{M(e,h)} = \frac{n_{T(e,h)}}{1 + T_{C(e,h)}/T}. \quad (9)$$

当足够量的电荷被陷阱俘获后, 这些电荷会获得足够多的能量来挣脱陷阱的束缚继续迁移。在整个载流子输运过程中, 电子和空穴也会发生复合, 因此, 考虑电荷复合动力学过程的电荷守恒方程表示为^[19]

$$\frac{\partial n_{T(e)}}{\partial t} + \frac{1}{e} \frac{\partial j_{C(e)}}{\partial x} = -R_{e,h} n_{T(e)} n_{T(h)}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial n_{T(h)}}{\partial t} + \frac{1}{e} \frac{\partial j_{C(h)}}{\partial x} = -R_{e,h} n_{T(e)} n_{T(h)}, \quad (11)$$

其中, $R_{e,h}$ 是电子和空穴之间的复合系数。复合系数表达式: $R_{e,h} = e(\mu_{hop(e)} + \mu_{hop(h)}) / (\varepsilon_0 \varepsilon_r)$.

当电极激发的电荷大量注入到电极/电介质界面时, 在电介质内部会积累大量的电荷, 形成稳定的反向电场, 这会导致电介质内部的电场发生畸变。为得到电介质内部的电场情况, 采用有限元法对泊松方程进行求解, 泊松方程表示为^[19]

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{e(n_{T(h)} - n_{T(e)})}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}. \quad (12)$$

求解电位的负梯度可以得到电场强度: $E = -\nabla \varphi$. 电介质中的总电流密度为

$$\begin{aligned} & j_{\text{total}}(x, t) \\ &= e \left(n_{M(e)}(x, t) \mu_{hop(e)} + n_{M(h)}(x, t) \mu_{hop(h)} \right) E(x, t) \\ &+ \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \partial E(x, t) / \partial t. \end{aligned} \quad (13)$$

三角波形电压其形状类似于等腰三角形, 从 0 逐渐上升到最大值, 然后再从最大值逐渐下降至 0, 在这个过程中, 电介质会经历充电-放电过程, 因此在电介质两端施加三角波形电压, 可以仿真得到 D-E 回线, 通过计算 D-E 回线可以得到储能密度、放电能量密度、能量损耗。由放电能量密度与储能密度的比值可以计算得到充放电效率。

3 电阻率和 D-E 回线仿真结果与实验结果对比

为验证指数分布陷阱电荷跳跃输运模型的可靠性, 并确定纯 PEI 的电荷输运参数, 将纯 PEI 的

体积电阻率和 D-E 回线的仿真结果与实验结果进行对比。为保持与文献实验条件一致, 在试样两侧施加如图 2(a) 所示的恒定电压仿真体积电阻率, 施加如图 2(b) 所示的三角电压仿真 D-E 回线。本文在仿真过程中将电子与空穴、阳极与阴极的参数设置为相同数值。试样厚度设置为 5 μm, 并通过网格法将试样厚度平均分为 200 份。由于电荷守恒方程需遵循 CFL 定律, 即计算步长 Δt 与载流子迁移率的乘积需小于剖分厚度 Δx , 否则易出现数值发散, 因此将 Δt 设置为 1×10^{-6} s。通过数值仿真可以得到纯 PEI 的在不同电场强度下的电阻率和 D-E 回线。

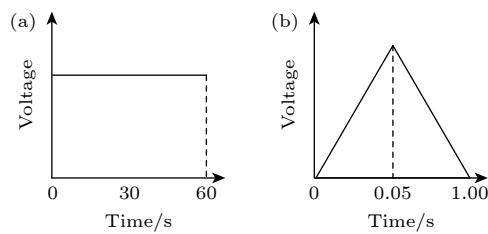


图 2 (a) 恒定电压波形; (b) 三角电压波形
Fig. 2. (a) Constant voltage waveform and (b) external triangular voltage waveform.

根据文献 [10, 22] 实验数据, 分别通过 (6) 式可以计算得纯 PEI 内部的最深陷阱能级为 0.62 eV, 通过 (7) 式可以计算得总陷阱密度为 $1.605 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 。实验测量和仿真计算结果见图 3。图 3(a) 为 150 °C 下, 纯 PEI 体积电阻率随外施电场强度的变化, 图 3(b) 为纯 PEI 的 D-E 回线的仿真结果, 图 3(c) 为最大电位移 (D_{\max}) 和残余电位移 (D_r) 对比结果。图 3(a) 中, 随着电场的增大, PEI 的体积电阻率呈现逐渐下降的趋势, 同时, 计算结果与实验结果一致, 也证明了该指数分布陷阱电荷跳跃输运模型的可靠性。图 3(b) 中, 随着电场不断增大, D-E 回线所包围的面积不断增大, 这说明在高场条件下, PEI 的储能性能会大幅下降。图 3(c) 选取了 400 kV/mm 和 500 kV/mm 时 PEI 的 D_{\max} 和 D_r 的计算结果与实验结果进行对比。对比结果为, 在 400 kV/mm 时, D_{\max} 仿真值与实验值的误差小于 10.45%, D_r 的仿真值与实验值的误差小于 2.13%。在 500 kV/mm 时, D_{\max} 仿真值与实验值的误差小于 12.42%, D_r 的仿真值与实验值的误差小于 11.04%。结果表明, 本模型提供了一种研究聚合物电介质高温储能性能的准确有效方法。

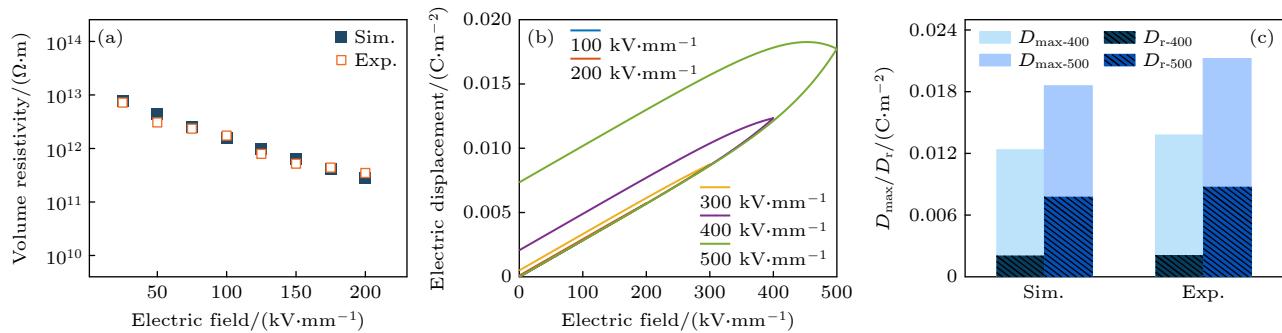


图 3 (a) 纯 PEI 薄膜的实验测量^[10,22]与仿真计算的体积电阻率; (b) 仿真计算出纯 PEI 薄膜在不同电场下的电位移矢量-电场强度回线; (c) 最大电位移和残余电位移仿真结果与实验结果^[10,22]对比

Fig. 3. (a) Comparison of experimental volume resistivities^[10,22] and simulation results of pure PEI film; (b) simulation results of the D - E loops of pure PEI film under different electric fields; (c) comparison of simulation results of D_{max} and D_r and experiments^[10,22].

由电介质的能量密度公式可知, 提高电介质的介电常数或外施电场强度可以增大电介质的能量密度。由于纳米填料一方面可以提供较大的比表面积, 在电介质内部形成较大范围的界面区域, 从而提升纳米复合材料的极化程度, 提高电介质的介电常数^[23,24], 另一方面可以抑制电荷注入和迁移, 提高电介质的击穿场强, 可施加更高的工作电场强度^[25]。因此, 在电介质中掺杂高介电常数的纳米填料可以明显改进电介质的储能性能。现有研究表明, 在电介质材料中掺杂纳米填料会增大电介质内部的陷阱能级和陷阱密度^[26,27]。改变纳米填料的类型可以调控陷阱能级, 并且改变纳米填料的掺杂含量可以调节陷阱密度。通过将载流子迁移速率(8)式与可动的电荷密度(9)式相乘可以得到电流密度。然后通过分析电流密度随温度和电场强度的变化关系结合(6)式和(7)式, 可以得出 PEI 纳米复合电介质内部最深陷阱能级和总陷阱密度的大致范围。随着温度的上升, 电介质的击穿场强会出现明显的下降。因此, 在低温条件下, 可以施加更高的电场强度。综合分析现有研究中的测试结果^[10,22,24], 总结参数变化范围如下: 总陷阱密度设置为 3×10^{26} — $1 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$, 最深陷阱能级设置为 0.8—1.0 eV。然后将温度设置为 100—150 °C, 外施电场强度设置为 100—600 kV/mm, 施加如图 2(b) 所示的三角电压波形, 仿真研究电介质的储能特性。通过调节总陷阱密度和最深陷阱能级两个参数, 对不同温度和不同电场强度下 PEI 纳米复合电介质的高温储能性能进行仿真研究。综上所述, 如表 1 所示进行仿真参数设置, 开展高温下 PEI 纳米复合电介质电流密度、 D - E 回线、放电能量密度和充放电效率的仿真研究。

表 1 指数分布陷阱电荷跳跃输运的 PEI 纳米复合电介质储能与释能模型参数设置

Table 1. Parameter setting of energy storage and release model for PEI nanocomposite dielectric with exponentially distributed trap jump transport.

参数	值
温度 / °C	100—150
总陷阱密度 / m^{-3}	3×10^{26} — 1×10^{27}
最深陷阱能级 / eV	0.8—1.0
指数分布形状参数 / K	1200
外施电场强度 / ($\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$)	100—650 (100 °C) 100—600 (125 °C) 100—550 (150 °C)

4 陷阱能级和陷阱密度对储能性能的影响规律

4.1 纳米复合电介质陷阱参数对三角电压下 D - E 回线的影响

为进一步分析具有不同陷阱参数 PEI 纳米复合电介质的储能性能的变化规律, 需要分别研究最深陷阱能级和总陷阱密度对高温下 PEI 纳米复合电介质 D - E 回线的影响机制。图 S1 给出了在 100、125 和 150 °C 下 PEI 纳米复合电介质在不同陷阱参数作用下 D - E 回线的变化关系, 其中 D - E 回线所包含的区域表示电介质充放电循环过程中的能量损耗。由图 S1(online) 可知, 在高温高电场情况下, 电介质在充放电循环过程中会产生巨大的能量损耗, 导致电介质的储能性能显著劣化。而随着电介质内部最深陷阱能级的不断增加, 在同等温度和外施电场的条件下, D - E 回线所包含的区域越来越小。更高的最深陷阱能级会增加电介质内部的陷阱对于载流子的束缚能力, 阻碍载流子的正常输运过

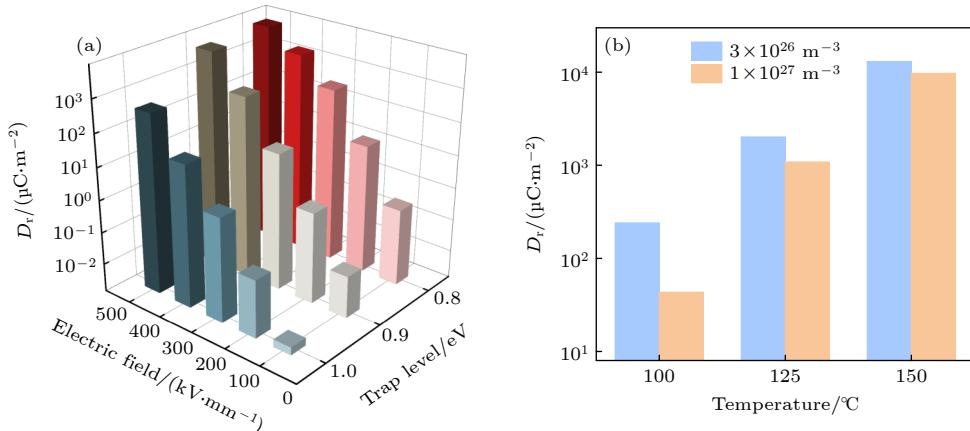


图 4 (a) 在 150 °C, 总陷阱密度为 $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 、具有不同最深陷阱能级 PEI 纳米复合电介质下的 D_r 随外施电场变化关系; (b) 在 550 kV/mm, 最深陷阱能级为 0.8 eV、具有不同总陷阱密度 PEI 纳米复合电介质的 D_r 随温度变化关系

Fig. 4. (a) Dependence between D_r and applied electric fields in PEI nanocomposite dielectrics with different deepest trap levels at the total trap density of $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ and 150 °C; (b) dependence between D_r and temperatures in PEI nanocomposite dielectrics with different total trap densities at the deepest trap level of 0.8 eV and 500 kV/mm.

程, 从而降低电介质的能量损耗. 由 $D-E$ 回线得出来的 D_r 结果如图 4 所示. D_r 越小, $D-E$ 回线所包含的区域也越小, 因此可以用 D_r 的变化趋势来研究电介质能量损耗的变化. 由图 4(a) 可得, 在温度、外施电场和总陷阱密度固定的条件下, 随着最深陷阱能级的增加, D_r 逐渐减小, 也就是 $D-E$ 回线的面积逐渐缩小, 充放电过程中的电介质的能量损耗降低. 因此提升最深陷阱能级是降低高温下电介质能量损耗的重要措施. 从图 4(b) 可以发现, 同等温度和外施电场条件下, 固定最深陷阱能级, 随着总陷阱密度下降, 电介质的 D_r 增大, 能量损耗增加. 在 100 °C, 这种下降更明显. 因此总陷阱密度和最深陷阱能级的增加均会导致电介质的 D_r 减小, 能量损耗降低. 众所周知, D_r 基本上是由高温高场下的电导损耗引起的. 因此寻找切实有效的方法来降低电流密度, 从而降低电导损耗对于提升电介质储能性能是十分必要的^[28].

4.2 纳米复合电介质陷阱参数对三角电压下暂态电流密度的影响

为探究不同陷阱参数对降低电导损耗的作用机制, 在 100, 125 和 150 °C 时, 图 5 给出了不同陷阱参数 PEI 纳米复合电介质在三角电压作用下电流密度随时间的变化关系. 如图 5(a1) 所示, 在 100 °C, 最深陷阱能级为 0.8 eV, 总陷阱密度为 $1 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ 时, 在 0.05 s 之前, 不同三角电压作用下的电介质内部电流密度随时间的增长基本保持

稳定. 而在 0.05 s 附近, 出现电流密度的明显上升. 这是因为在充电时间较短的时候, 有损耗的电介质可以等效为一个有效电阻和一个理想电容并联. 当电压较低时, 有效电阻阻值极大, 此时阻性电流 $j_\sigma = \sigma E$ 可以忽略不计, 容性电流 $j_c = \varepsilon_0 \varepsilon_r dE/dt$ 占据主导地位. 由于在 0.05 s 之前 dE/dt 为常数, 则容性电流也为常数, 因此这时的电流密度基本不变. 在充电后期, 较高的外施电场强度会使电极/电介质界面处的热电子发射增强, 导致大量电荷注入到电极/电介质界面, 使得电介质内部的载流子迁移率大幅增大, 所以电流密度会明显增大^[29].

固定最深陷阱能级不变, 将总陷阱密度从 1×10^{27} 减小至 $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, 结果如图 5(b1) 所示. 在充电前期, 电流密度随时间增长仍然保持稳定, 但在 0.05 s 附近的电流密度明显增大. 对比图 5(a1) 和图 5(b1) 可以发现, 当外施电场为 650 kV/mm 时, 电流密度最大值从 0.431 增至 0.446 A/m². 对比图 5(a3) 和图 5(b3) 可以发现, 在 150 °C 和 550 kV/mm 时, 电流密度最大值则从 1.179 增至 1.254 A/m². 这说明当电介质内部的总陷阱密度降低时, 电介质内的载流子被陷阱俘获的概率会下降, 导致电介质内部的载流子密度上升, 载流子迁移率增加, 从而引起电流密度的升高. 而随着温度的上升, 这种电流密度的升高会变得更加剧烈. 这说明, 在高温下, 增加电介质内部的总陷阱密度对于抑制电流密度的升高效果显著. Ren 等^[30] 制备了 HfO_2/PEI 的纳米复合电介质. 由于 HfO_2 与 PEI

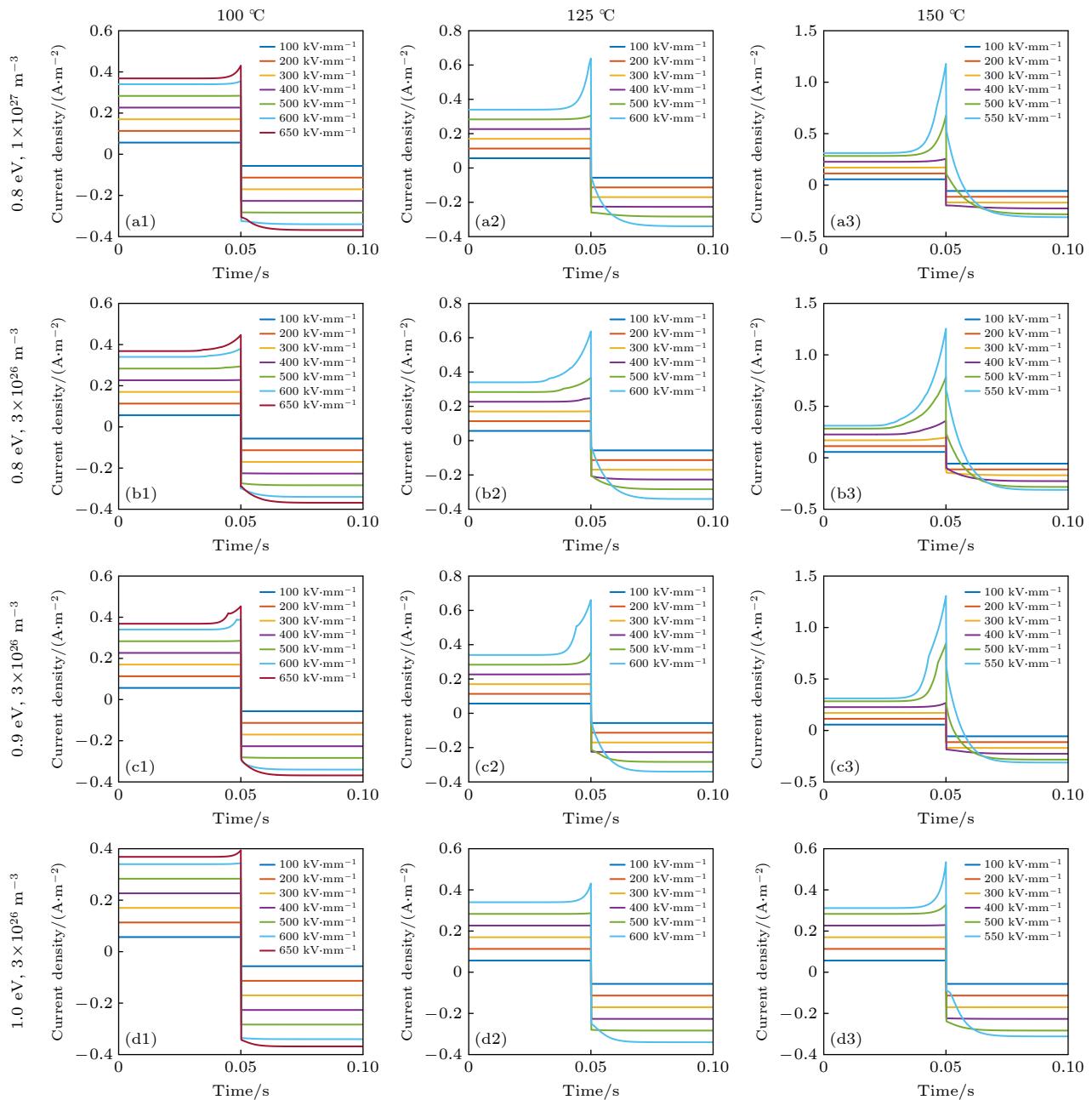


图 5 各温度下, 不同陷阱参数 PEI 纳米复合电介质的电流密度-时间特性

Fig. 5. Current density time characteristics of PEI nanocomposite dielectric with different trap parameters at various temperatures.

巨大的带隙差异, 使复合电介质内部产生了更多的深陷阱, 这些陷阱会阻碍电荷载流子的传输, 降低纳米复合材料的传导电流密度. 这与仿真结果是一致的.

接下来固定电介质内部的总陷阱密度为 $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, 分别将最深陷阱能级调整为 0.9 和 1.0 eV. 从图 5 可以看出, 在同一温度和外施电场强度下, 随着电介质内部的最深陷阱能级的增大, 电流密度最大值整体呈下降趋势. 以 150 °C 和 550 kV/mm 为例, 当深陷阱能级为 0.8、0.9 和 1.0 eV 时, 电流

密度最大值分别为 1.254、1.308 和 0.535 A/m². 可以发现, 当最深陷阱能级从 0.8 eV 增至 0.9 eV 时, 电流密度最大值出现略微增大, 这是因为从电极注入到电极/电介质界面的电荷是以衰减波的形式往对面电极运动. 当电荷快要到达对面电极时, 会导致对面电极的电场增大, 此时会造成更多的电荷注入, 从而引起电流密度的升高. 以图 5 为例, 当最深陷阱能级为 0.8 eV, 外施电场强度为 600 kV/mm 时, 在 0.04 s 左右, 有两个小尖峰. 当最深陷阱能级增至 0.9 eV 时, 电荷波包的形状会大于最深陷

阱能级为 0.8 eV 时的电荷波包，两者在对面电极附近导致的电场增强幅度也有很大差异，从而对电荷注入造成的影响也有所不同。指数能级陷阱的跳跃电导不仅与电场强度有关，还与电荷密度相关。当陷阱底部被电荷填充以后，跳跃势垒会大幅上升，导致电导率升高^[31]。当最深陷阱能级为 0.8 eV 时，电荷注入速率与迁移速率相差不多，因此在电介质内部积聚的电荷较少，电荷对于跳跃电导率的影响较小。当最深陷阱能级为 0.9 eV 时，低场下电荷注入速率远大于电荷迁移速率，因此电荷会在介质内部积累，从而影响电导率，导致跳跃电导率的大幅上升。因此会出现在三角电压下，当最深陷阱能级从 0.8 eV 增至 0.9 eV 时，电流密度最大值的略微增大。而当最深陷阱能级继续增至 1.0 eV 时，由于较高的陷阱能级，陷阱对于载流子的束缚能力大幅提升，大量载流子被束缚在陷阱内，导致载流子迁移率下降，电流密度最大值减小。

在 150 °C，外施电场强度为 200 kV/mm 和总陷阱密度为 $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 下，不同最深陷阱能级的空间电荷分布如图 6 所示。在最深陷阱能级为 0.8 eV 时，正负电荷在试样中分布很广，说明陷阱并未束缚大量电荷，此时电流密度最大值为 0.114 A/m²。较低的外施电场强度导致电极处电荷注入速率不高，将最深陷阱能级提升至 0.9 eV，可以发现大量电荷被束缚在电极附近。陷阱对电荷的束缚大于电极对电荷的注入，因此电流密度最大值减小至 0.113 A/m²。Yan 等^[32] 证明了超低体积分数（0.25%—0.75%）高绝缘氮化物纳米粒子（BNNPs）

可以在 PEI 纳米复合电介质内部产生深层陷阱俘获移动的电荷并阻碍它们的传输，从而降低电流密度，抑制电导损耗。该实验结果与本文仿真结果相符合，证明了仿真模型的准确性。

4.3 纳米复合电介质陷阱参数对三角电压下放电能量密度和充放电效率的影响

通过对 D-E 回线进行计算，可以得到不同条件下 PEI 纳米复合电介质的放电能量密度和充放电效率。图 7 给出了在 150 °C，最深陷阱能级为 1.0 eV，不同总陷阱密度的 PEI 纳米复合电介质的放电能量密度和充放电效率随外施电场的变化关系。由图 7 可知，随着外施电场强度的增大，电介质的放电能量密度不断增大，但是充放电效率逐渐下降。这是由于外施电场较大时，肖特基发射更为剧烈，金属电极所发射到电极/电介质处的电荷增多，同时高场强也会导致电介质内部载流子迁移率明显提高。这些都会导致电介质内部的电流密度明显上升，因此产生的电导损耗显著增加，最终导致充放电效率的下降。而掺杂纳米填料会使电介质内部的总陷阱密度和最深陷阱能级的增加，PEI 纳米复合电介质内部陷阱对于干扰载流子正常输运过程的概率和能力均上升，从而降低电流密度和电导损耗，最终导致放电能量密度和充放电效率的大幅上升。在其他温度和陷阱条件下，PEI 纳米复合电介质的放电能量密度和充放电效率结果均高于纯 PEI，详见图 S2、S3 和 S4 (online)。

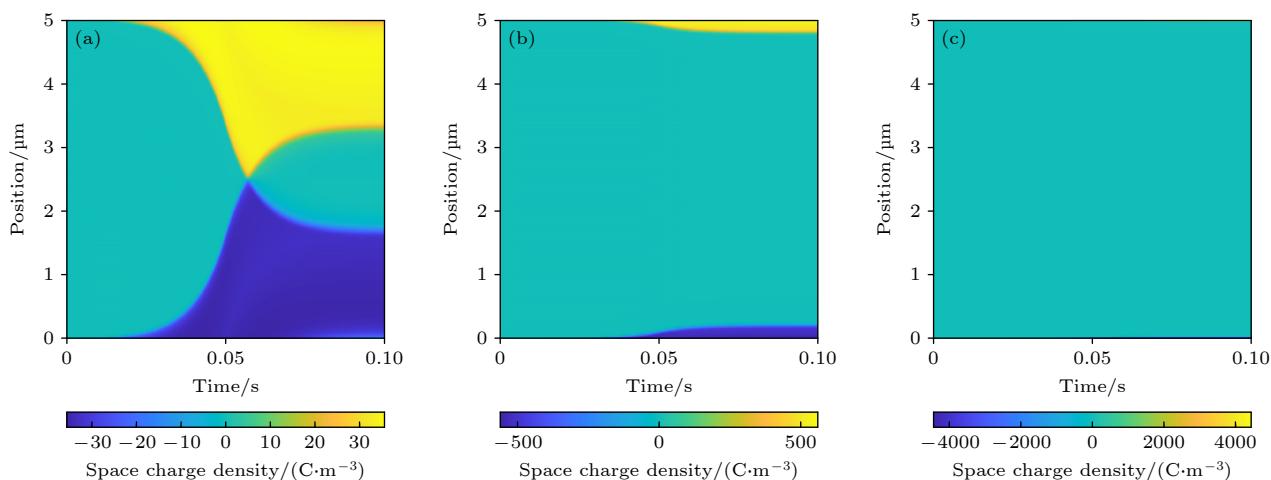


图 6 在 150 °C，外施电场为 200 kV/mm 和总陷阱密度为 $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 下，最深陷阱能级分别为 0.8 eV (a), 0.9 eV (b) 和 1.0 eV (c) 的空间电荷分布

Fig. 6. Space charge distribution with the deepest trap energy levels of 0.8 eV (a), 0.9 eV (b), and 1.0 eV (c) at 150 °C, 200 kV/mm, and the total trap density of $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, respectively.

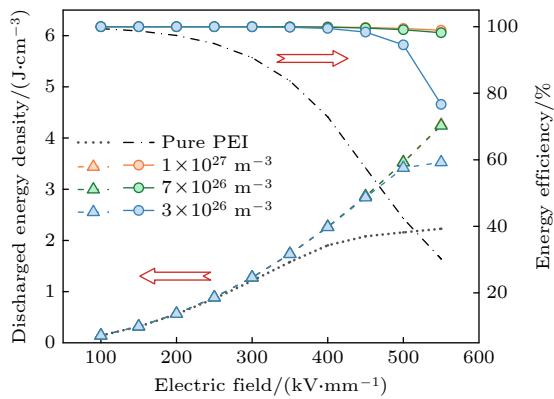


图 7 在 150 °C, 最深陷阱能级分别为 1.0 eV 的放电能量密度-电场强度和充放电效率-电场强度特性

Fig. 7. The discharged energy density and the energy efficiency characteristics at 150 °C and the deepest trap level of 1.0 eV.

为了进一步分析陷阱参数对于放电能量密度和充放电效率的影响, 选取了不同温度的最高外施电场强度绘制热图, 如图 8 和图 9 所示。图 8 中, 100 °C 下的 PEI 纳米复合电介质显现出最高的放电能量密度。根据肖特基热激发作用, 高温下更快速的电荷注入速率使得电介质内部电流密度显著增大, 因此出现储能性能的显著下滑, 150 °C 下的纯 PEI 放电能量密度降低至 2.23 J/cm³。当最深陷阱能级为 0.8 eV 时, 陷阱对于载流子的束缚能力不强, 此时提高总陷阱密度对于放电能量密度的提升并不明显。只有在总陷阱密度和最深陷阱能级均进一步提升后, 才可以得到更高的放电能量密度。以 150 °C 为例, 最深陷阱能级为 0.8 eV, 总陷阱

密度为 $1 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ 的 PEI 纳米复合电介质放电能量密度为 2.36 J/cm^3 , 与纯 PEI 相比仅仅提高了 5.83%。当深陷阱能级提高至 1.0 eV 时, 总陷阱密度为 $1 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ 的 PEI 纳米复合电介质放电能量密度比纯 PEI 提高了 91.03%。掺杂纳米填料通常会同时提升复合电介质内部的陷阱能级和陷阱密度, 因此掺杂纳米填料是提升电介质放电能量密度的重要措施。

不同陷阱参数下 PEI 纳米复合电介质的充放电效率如图 9 所示。图 9(a) 为 100 °C 下的充放电效率, 可以发现这时所有陷阱参数下的 η 均在 90% 以上, 相比纯 PEI 均有所提高。当温度升高至 125 °C 时, 由于肖特基效应, 电介质的 η 下降。但具有最深陷阱能级为 1.0 eV, 总陷阱密度为 $1 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ 的 PEI 纳米复合电介质的 η 仍高达 99.79%, 与同等条件下纯 PEI 相比, 提升率为 49.10%。并且当最深陷阱能级保持在 1.0 eV 时, 所有陷阱密度下的复合电介质均保持 90% 以上的 η 。温度进一步升高至 150 °C 时, 此时最深陷阱能级低于 0.9 eV 或者总陷阱密度低于 $5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 时, PEI 纳米复合电介质的 η 均无法达到 90% 以上。只有进一步增大最深陷阱能级或总陷阱密度才能获得储能性能更加优异的电介质材料。当总陷阱密度取最大值 $1 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$, 最深陷阱能级取最大值 1.0 eV 时的 PEI 纳米复合电介质的充放电效率能达到 98.93%, 与相同条件下的纯 PEI 相比, 提升率为 227.58%。以上分析以及文献实验结果表明, 纳米

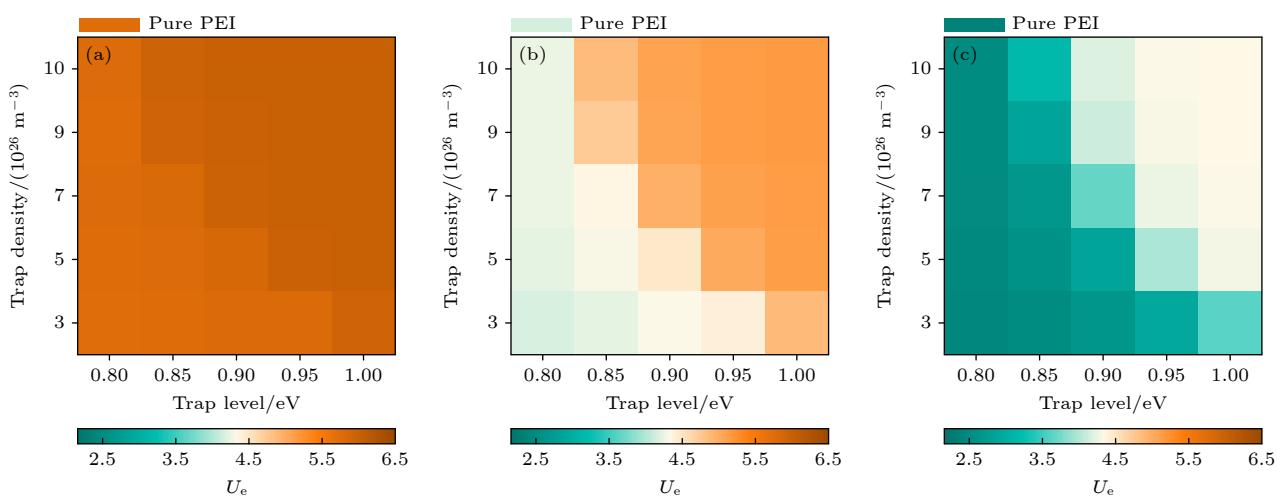


图 8 不同陷阱参数下 PEI 纳米复合电介质的放电能量密度 (a) 100 °C, 650 kV/mm; (b) 125 °C, 600 kV/mm; (c) 150 °C, 550 kV/mm

Fig. 8. The discharge energy density of PEI nanocomposite dielectric under different trap parameters: (a) 100 °C, 650 kV/mm; (b) 125 °C, 600 kV/mm; (c) 150 °C, 550 kV/mm.

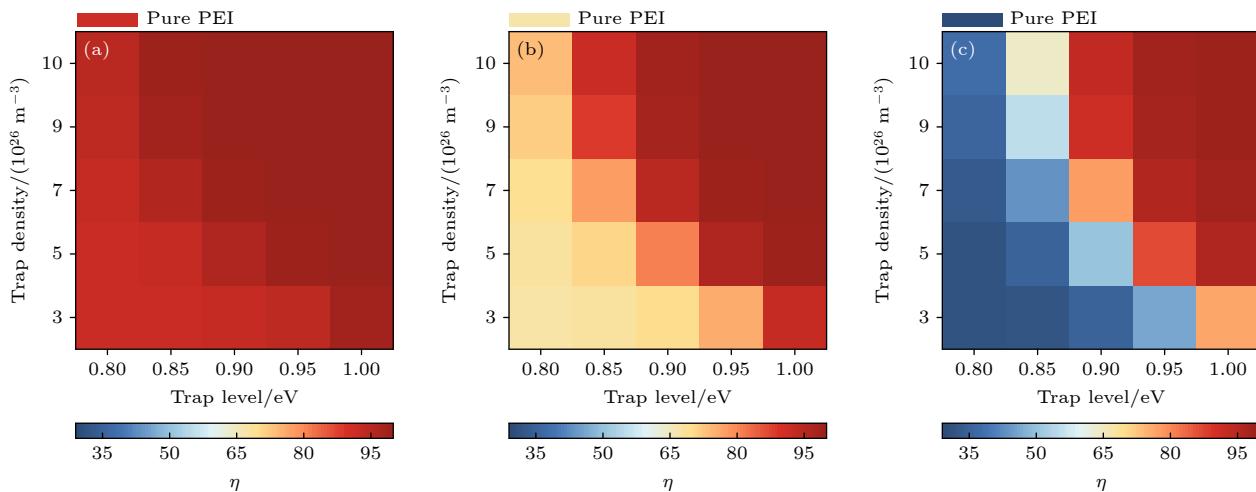


图 9 不同陷阱参数下 PEI 纳米复合电介质的充放电效率 (a) 100 °C, 650 kV/mm; (b) 125 °C, 600 kV/mm; (c) 150 °C, 550 kV/mm

Fig. 9. The energy efficiency of PEI nanocomposite dielectric under different trap parameters: (a) 100 °C, 650 kV/mm; (b) 125 °C, 600 kV/mm; (c) 150 °C, 550 kV/mm.

复合电介质中产生的更深陷阱能级和更高总陷阱密度均可以改善电介质材料在高温高场下的储能性能,使其在实际应用中可以适应更恶劣的工况。

5 结 论

本文建立了纳米复合电介质中指数陷阱电荷跳跃输运的储能与释能模型,以 PEI 纳米复合电介质为研究对象,分析了不同温度下,陷阱参数对 PEI 纳米复合电介质高温储能性能的影响。仿真结果表明,在同一温度下,随着最深陷阱能级和总陷阱密度的增加,电介质内部载流子迁移率减小,电流密度逐渐减小,因此产生的电导损耗也会降低, $D-E$ 回线面积逐渐减小。在高温高场条件下,随着最深陷阱能级和总陷阱密度的升高,放电能量密度和充放电效率均得到明显提升。且温度越高,对于储能性能的提升越明显。当温度为 150 °C,外施场强为 550 kV/mm 时,最深陷阱能级取 1.0 eV 和总陷阱密度取 $1 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ 的 PEI 纳米复合电介质放电能量密度和充放电效率分别为 4.26 J/cm³ 和 98.93%,相比纯 PEI 提升率分别为 91.09% 和 227.58%。建立了聚醚酰亚胺纳米复合电介质指数分布陷阱电荷跳跃输运与电阻率和储能性能之间的定量关系,为研发高性能高温储能纳米复合电介质电容器提供了理论和模型的支撑。

参考文献

- [1] Miao W J, Chen H X, Pan Z B, Pei X L, Li L, Li P, Liu J J,

- Zhai J W, Pan H 2021 *Compos. Sci. Technol.* **201** 108501
[2] Zhou Y, Yuan C, Wang S J, Zhu Y J, Cheng S, Yang X, Yang Y, Hu J, He J L, Li Q 2020 *Energy Stor. Mater.* **28** 255
[3] Ren W B, Pan J Y, Dan Z K, Zhang T, Jiang J Y, Fan M Z, Hu P H, Li M, Lin Y H, Nan C W, Shen Y 2021 *Chem. Eng. J.* **420** 127614
[4] Li H, Ai D, Ren L L, Yao B, Han Z B, Shen Z H, Wang J J, Chen L Q, Wang Q 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900875
[5] LI Q, LI M Q 2021 *High Volt. Eng.* **47** 3105 (in Chinese) [李琦, 李曼茜 2021 高电压技术 **47** 3105]
[6] Li Z Z, Treich G M, Tefferi M, Wu C, Nasreen S, Scheirey S K, Ramprasad R, Sotzing G A, Cao Y 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 15026
[7] Li H, Liu F H, Fan B Y, Ai D, Peng Z R, Wang Q 2018 *Small Methods* **2** 1700399
[8] 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]
[9] Chi Q G, Zhou Y H, Feng Y, Cui Y, Zhang Y, Zhang T D, Chen Q G 2020 *Mater. Today Energy* **18** 100516
[10] Yuan C, Zhou Y, Zhu Y J, Liang J J, Wang S J, Peng S M, Li Y S, Cheng S, Yang M C, Hu J, Zhang B, Zeng R, He J L, Li Q 2020 *Nat. Commun.* **11** 3919
[11] Ren L L, Qiao J Q, Wang C, Zheng W Y, Li H, Zhao X T, Yang L J, Liao R J 2022 *Mater. Today Energy* **30** 101161
[12] Fan Z H, Zhang Y Y, Jiang Y, Luo Z M, He Y B, Zhang Q F 2022 *J. Mater. Res. Technol.* **18** 4367
[13] Chen H X, Pan Z B, Wang W L, Chen Y Y, Xing S, Cheng Y, Ding X P, Liu J J, Zhai J W, Yu J H 2021 *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **142** 106266
[14] Min D M, Ji M Z, Li P X, Gao Z W, Liu W F, Li S T, Liu J 2021 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **28** 2011
[15] Kuik M, Koster L J, Wetzelaeer G A, Blom P W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 256805
[16] Sun B Z, Hu P H, Ji X M, Fan M Z, Zhou L, Guo M F, He S, Shen Y 2022 *Small* **18** e2202421
[17] Ding X P, Pan Z B, Cheng Y, Chen H X, Li Z C, Fan X, Liu J J, Yu J H, Zhai J W 2023 *Chem. Eng. J.* **453** 139917
[18] Hoang A T, Serdyuk Y V, Gubanski S M 2016 *Polymers* **8** 103

- [19] Kao K C 2004 *Dielectric Phenomena in Solids* (San Diego: Elsevier Academic Press)
- [20] Jakobs A, Kehr K W 1993 *Phys. Rev. B* **48** 8780
- [21] Jin W F 1997 *Dielectric Physics* (Beijing: China Machine Press) (in Chinese) [金维芳 1997 电介质物理学 (北京: 机械工业出版社)]
- [22] Li Q, Chen L, Gadinski M R, Zhang S H, Zhang G Z, Li H U, Iagodkine E, Haque A, Chen L Q, Jackson N T, Wang Q 2015 *Nature* **523** 576
- [23] Lewis T J 1994 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **1** 812
- [24] Yang M Z, Ren W B, Guo M F, Shen Y 2022 *Small* **18** e2205247
- [25] Li H, Ren L L, Ai D, Han Z B, Liu Y, Yao B, Wang Q 2019 *InfoMat* **2** 389
- [26] Akram S, Yang Y, Zhong X, Bhutta S, Wu G N, Castellon J, Zhou K 2018 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **25** 1461
- [27] Ma C, Min D M, Li S T, Zheng X, Li X Y, Min C, Zhan H X 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 067701 (in Chinese) [马超, 阎道敏, 李盛涛, 郑旭, 李西育, 闵超, 湛海涯 2017 物理学报 **66** 067701]
- [28] Zha J W, Zha L J, Zheng M S 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 018401 (in Chinese) [查俊伟, 查磊军, 郑明胜 2023 物理学报 **72** 018401]
- [29] Ding X P, Pan Z B, Zhang Y, Shi S H, Cheng Y, Chen H X, Li Z C, Fan X, Liu J J, Yu J H, Zhai J W 2022 *Adv. Mater. Interfaces* **9** 2201100
- [30] Ren L L, Yang L J, Zhang S Y, Li H, Zhou Y, Ai D, Xie Z L, Zhao X T, Peng Z R, Liao R J, Wang Q 2021 *Compos. Sci. Technol.* **201** 108528
- [31] Boufayed F, Teyssièdre G, Laurent C, Le Roy S, Dissado L A, Séguir P, Montanari G C 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 104105
- [32] Yan J J, Wang J, Zeng J Y, Shen Z H, Li B W, Zhang X, Zhang S J 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 13157

SPECIAL TOPIC—Electrical/thermal properties of nanodielectrics

Effect exponentially distributed trapped charge jump transport on energy storage performance in polyetherimide nanocomposite dielectric*

Song Xiao-Fan Min Dao-Min[†] Gao Zi-Wei Wang Po-XinHao Yu-Tao Gao Jing-Hui[‡] Zhong Li-Sheng

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 8 April 2023; revised manuscript received 26 July 2023)

Abstract

With the development of science and technology, polymer dielectric capacitors are widely used in energy, electronics, transportation, aerospace, and many other areas. For polymer dielectric energy storage capacitors to remain effective in practical applications, excellent charge and discharge performance is essential. However, the performance of the common polymer dielectric capacitors will deteriorate rapidly at high temperature, which makes them fail to work efficiently under worse working conditions. Dielectric trap energy levels and trap densities increase when nanoparticles are incorporated into the dielectric. The change in trap parameters will affect carrier transport. Therefore, the high temperature energy storage performance of polymer nanocomposite dielectric can be improved by changing the trap parameters to regulate the carrier transport process. However, the quantitative relationship between trap energy level and trap density and the energy storage properties of nanocomposite dielectric need further studying. In this paper, the energy storage and release model for exponentially distributed trapped charge jump transport in linear polymer nanocomposite dielectrics is constructed and simulated. The volume resistivity and electric displacement-electric field loops of pure polyetherimide are simulated at 150 °C, and the simulation results match the experimental results, which demonstrates the validity of the model. Following that, under different temperatures and electric fields, the current density, electric displacement-electric field loops, discharge energy density and charge-discharge efficiency of polyetherimide nanocomposite dielectric are simulated by using different trap parameters. The results show that increasing the maximum trap energy level and the total trap density can effectively reduce the carrier mobility, current density and conductivity loss, and enhance the discharge energy density and the charge-discharge efficiency of the nanocomposite dielectric. On condition that temperature is 150 °C and applied electric field is 550 kV/mm, the polyetherimide nanocomposite dielectric with a maximum trap energy level of 1.0 eV and a total trap density of $1 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$, has $4.26 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ of discharge energy density and 98.93% of energy efficiency. Compared with pure polyetherimide, the rate of improvement is 91.09% and 227.58%, respectively. The energy storage performance under high temperature and high electric field is obviously improved. It provides theoretical and model support for the research and development of capacitors with high temperature resistance and energy storage performance.

Keywords: trap energy level and density, energy storage density, charge and discharge efficiency, nanocomposites dielectric

PACS: 73.50.Gr, 82.47.Uv, 88.05.Bc, 81.07.Pr

DOI: [10.7498/aps.73.20230556](https://doi.org/10.7498/aps.73.20230556)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52077162), the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. U1830131), and the State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, China (Grant No. EIPE22301).

† Corresponding author. E-mail: forrestmin@foxmail.com

‡ Corresponding author. E-mail: gaojinghui@xjtu.edu.cn

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](https://doi.org/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($\sim 3000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、宽能级带隙($\sim 5.5 \text{ eV}$)、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: EIPED23210)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.

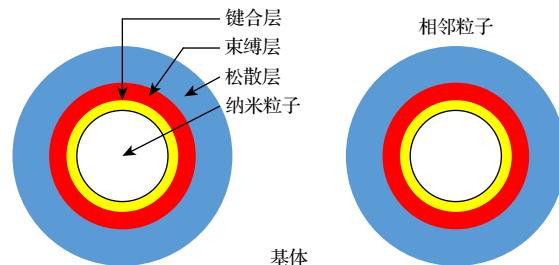


图 1 Tanaka 多核模型示意图

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 BNNTs@ mSiO_2 -KH560.

通过超声、高速搅拌的方式, 将 BNNTs@ mSiO_2 -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 BNNTs@ mSiO_2 -KH560/Epoxy 复合电介质, 并按照填料含量分别命名为 BNNTs

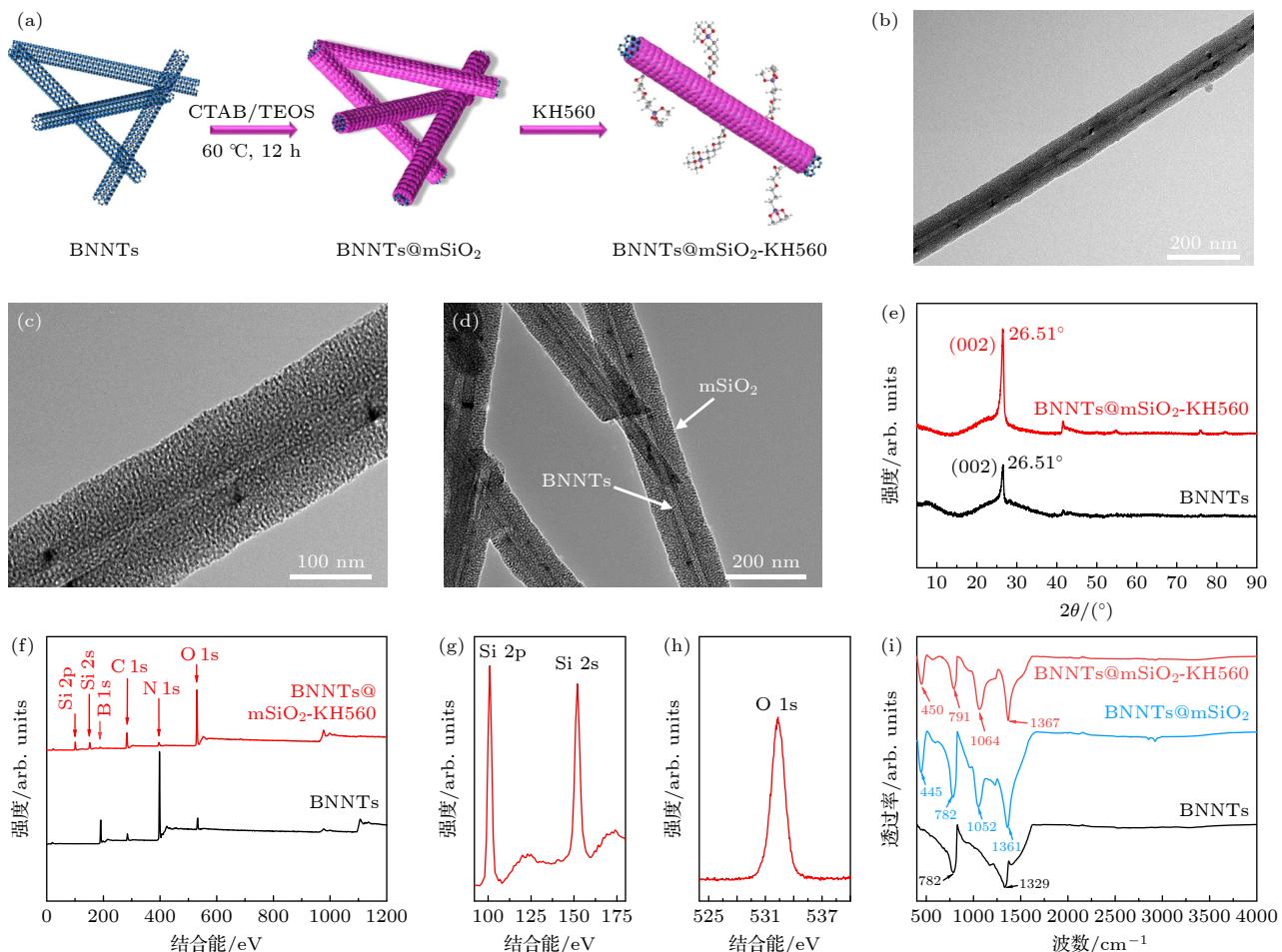


图 2 BNNTs@mSiO₂-KH560 纳米颗粒的制备及表征 (a) BNNTs@mSiO₂-KH560 纳米颗粒的制备流程; (b)–(d) BNNTs@mSiO₂-KH560 的 TEM 图像; (e) BNNTs 与 BNNTs@mSiO₂-KH560 在 5°–90° 的 XRD 图谱; (f)–(h) BNNTs 与 BNNTs@mSiO₂-KH560 的 XPS 图谱; (i) BNNTs 与 BNNTs@mSiO₂-KH560 的 FT-IR 图谱

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 型宽频介电抗阻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

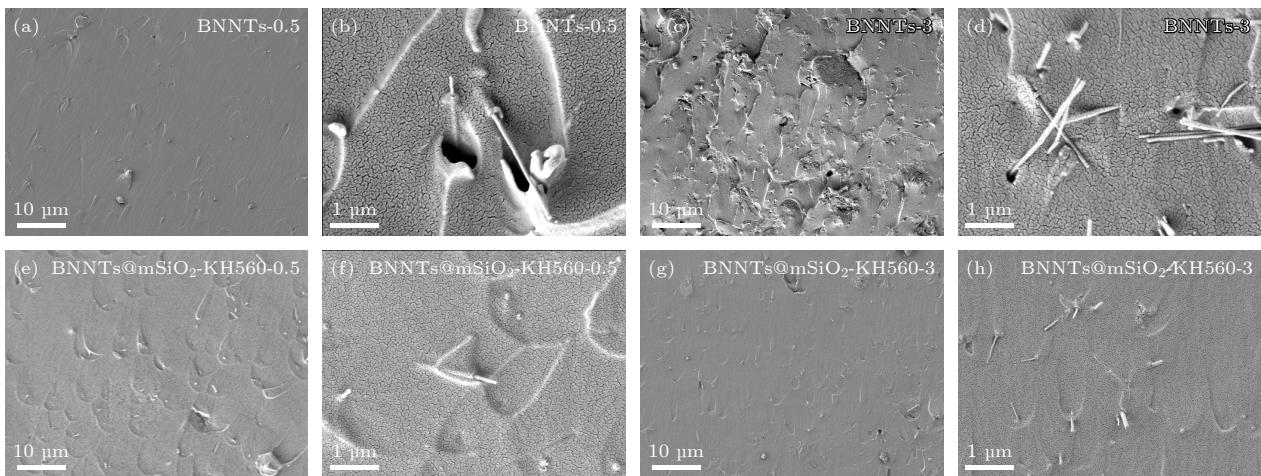


图 3 (a)–(d) 不同 BNNTs 含量的复合电介质 SEM 图像; (e)–(h) 不同 BNNTs@mSiO₂-KH560 含量的复合电介质 SEM 图像

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.

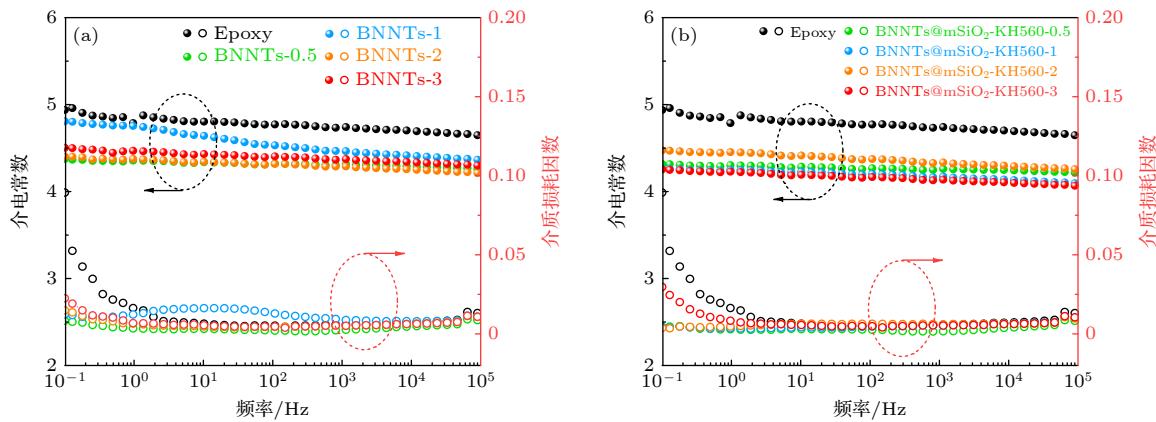


图 4 复合电介质的介电性能 (a) 不同 BNNTs 含量的复合电介质介电常数、介质损耗因数频谱图; (b) 不同 BNNTs@mSiO₂-KH560 含量的复合电介质介电常数、介质损耗因数频谱图

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, $\tan \delta$ 为介质损耗因数.

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:

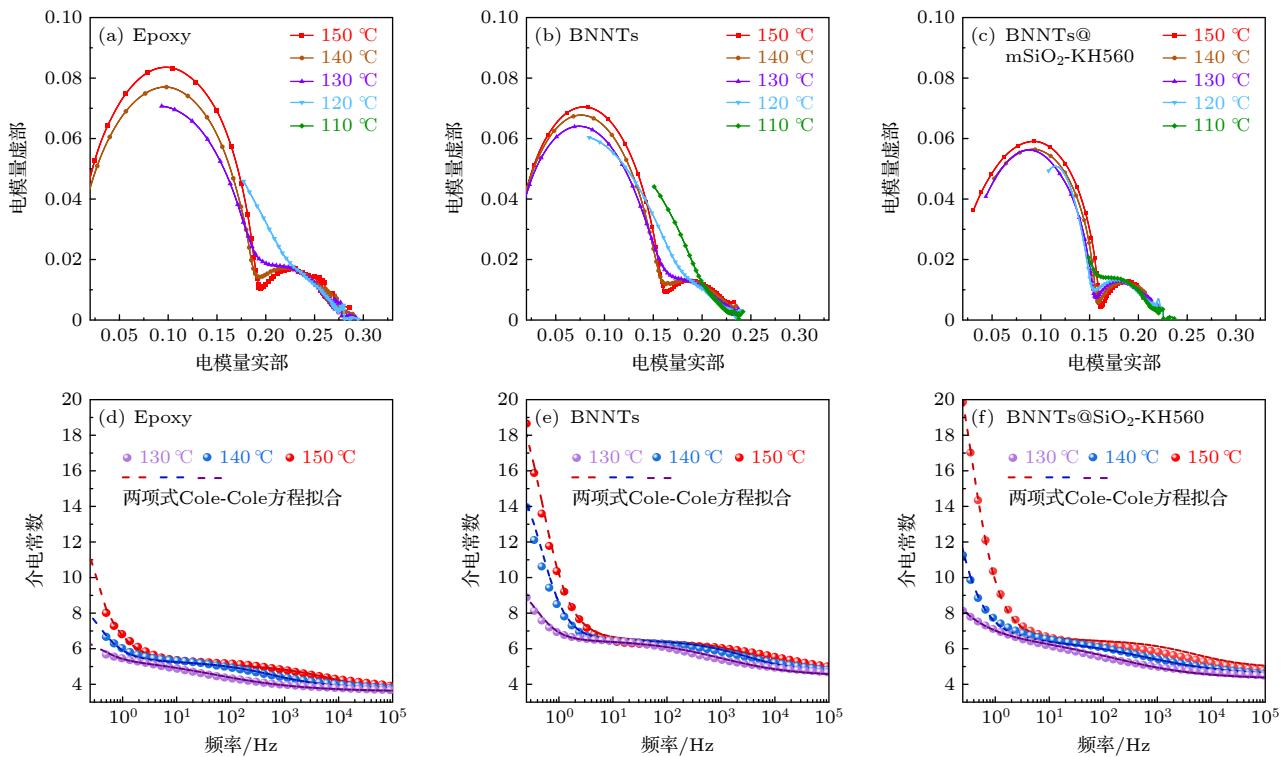


图 5 (a)–(c) 不同填料复合电介质的 Cole-Cole 图; (d)–(f) 不同填料复合电介质介电常数两项式 Cole-Cole 方程拟合图

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.

$$\begin{aligned} A_1 &= \omega_1^{\gamma_1} + \omega^{\gamma_1} \cos(\pi\gamma_1/2), \\ A_2 &= \omega_2^{\gamma_2} + \omega^{\gamma_2} \cos(\pi\gamma_2/2), \\ B_1 &= \omega^{\gamma_1} \sin(\pi\gamma_1/2), \quad B_2 = \omega^{\gamma_2} \sin(\pi\gamma_2/2), \\ C_1 &= \Delta\varepsilon_1 \omega_1^{\gamma_1}, \quad C_2 = \Delta\varepsilon_2 \omega_2^{\gamma_2}, \end{aligned} \quad (5)$$

其中, 介电弛豫增量 $\Delta\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, 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

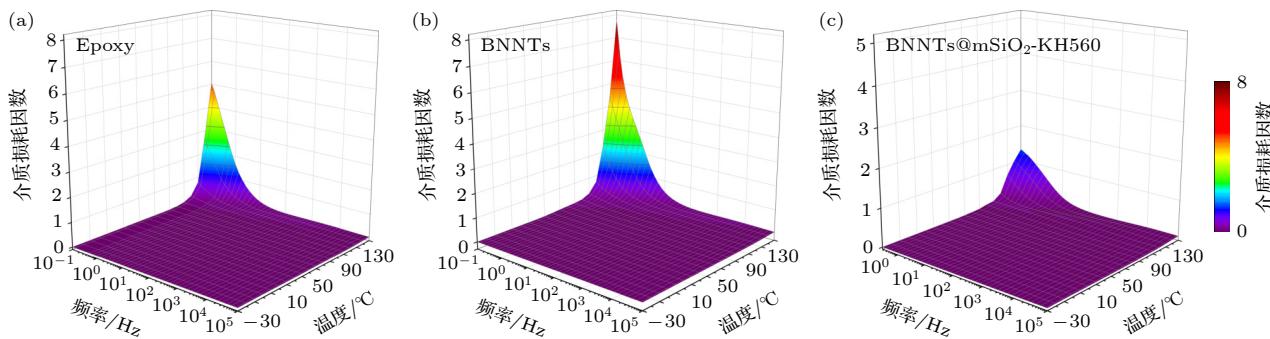


图 6 不同填料复合电介质的介质损耗因数温谱图

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

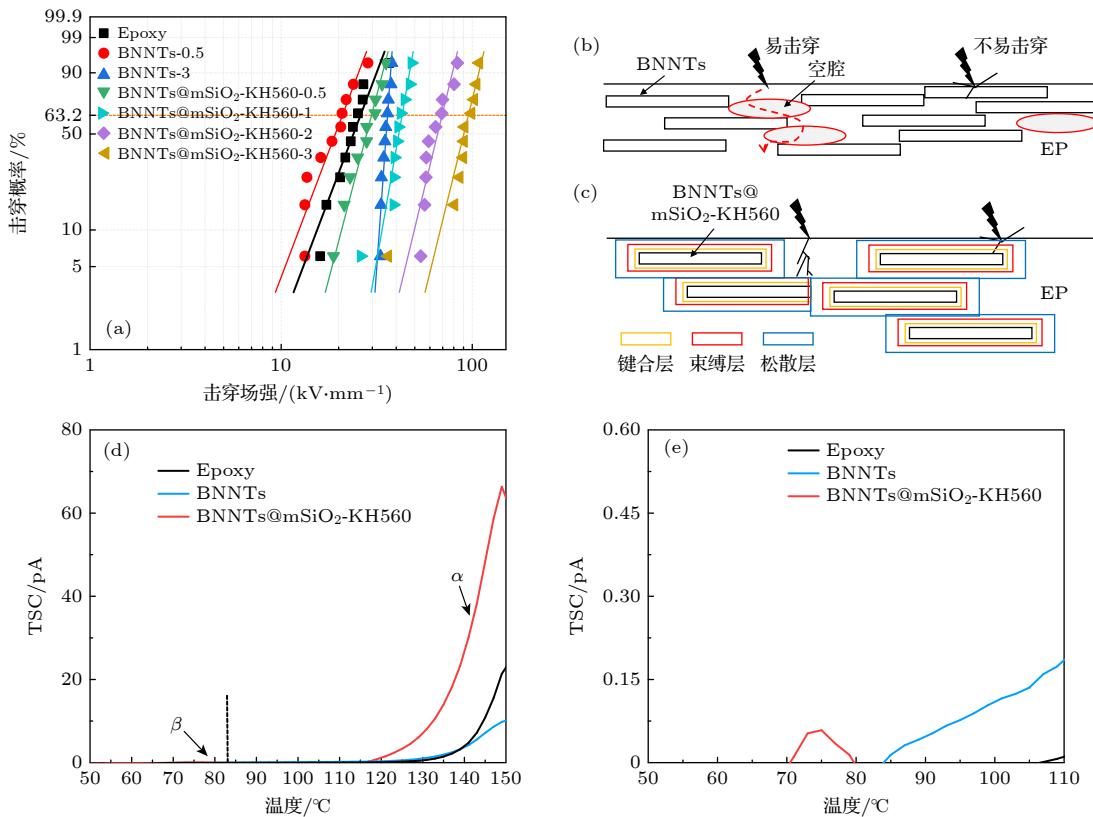


图 7 复合电介质电击穿性能和去极化热刺激电流曲线 (a) 不同填料含量的复合电介质电击穿测试威布尔概率分布图; (b) 复合电介质电击穿通道示意图; (c) 复合电介质良好界面结合阻碍放电发展示意图; (d) 不同填料复合电介质全温谱去极化热刺激电流曲线; (e) 不同填料复合电介质 β 峰去极化热刺激电流曲线

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

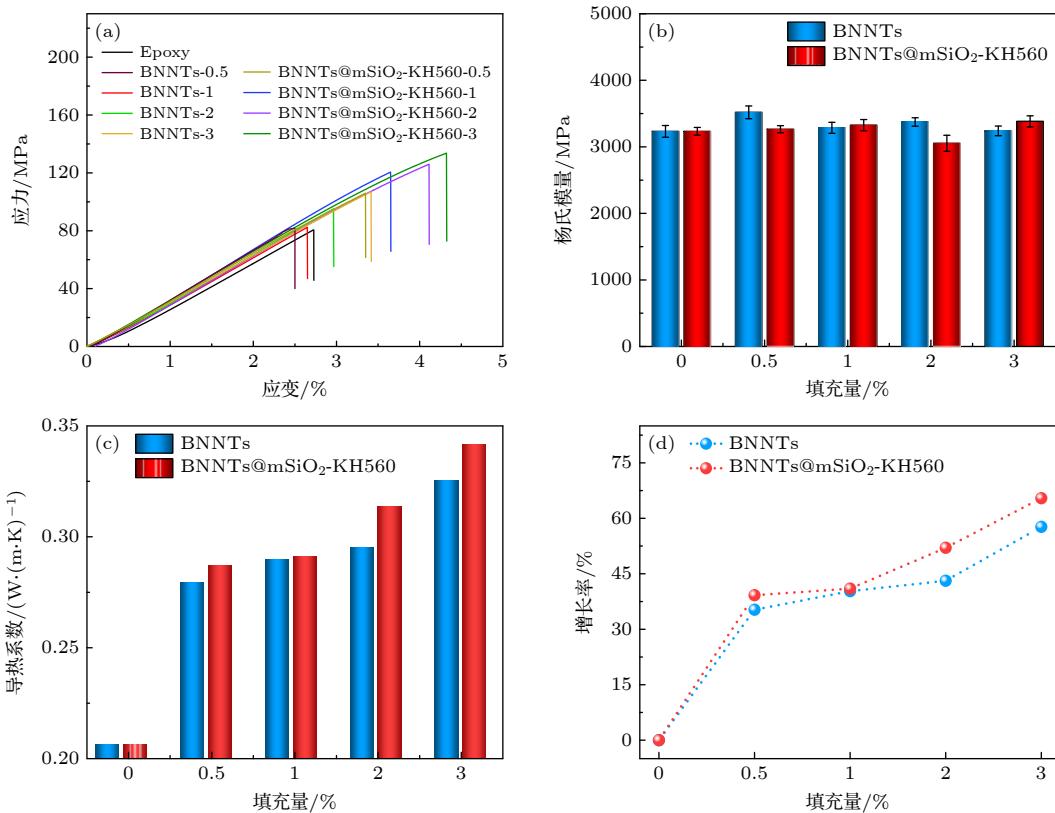


图 8 不同填料复合电介质的韧性与导热性能 (a) 不同填料复合电介质的应力-应变曲线; (b) 不同填料复合电介质的杨氏模量; (c), (d) 不同填料复合电介质的导热系数及其增长率

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 mSiO₂ 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/m³) 和导热系数 (0.34 W/(m·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, Schneider M, Macutkevic 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, Schneipp 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, Ramazanova 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, 宣年平, 王子锐, 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](https://doi.org/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