

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-热输运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

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: $U_e = \int_{D_i}^{D_m} E dD$, $\eta = \frac{U_e}{U}$ (如图 1(b) 所示, 对于线性介质材料, 其储能密度为 $U = U_e = \frac{1}{2} \epsilon_r \epsilon_0 E^2$)^[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的关键^[11]. 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, 多层介质极化过程存在的 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 抑制了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.

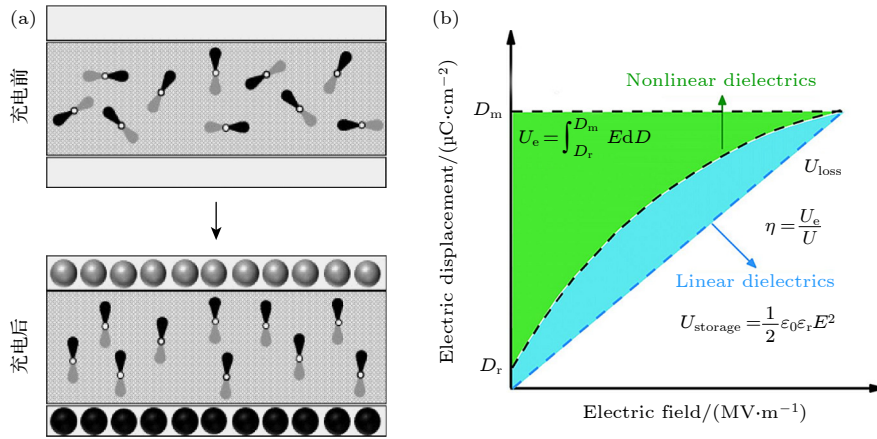


图 1 (a) 介质材料极化储能过程^[5]; (b) 介电材料的 D - E 曲线^[6]

Fig. 1. Schematic diagram of (a) polarization^[5] and (b) D - E loop of dielectric materials^[6].

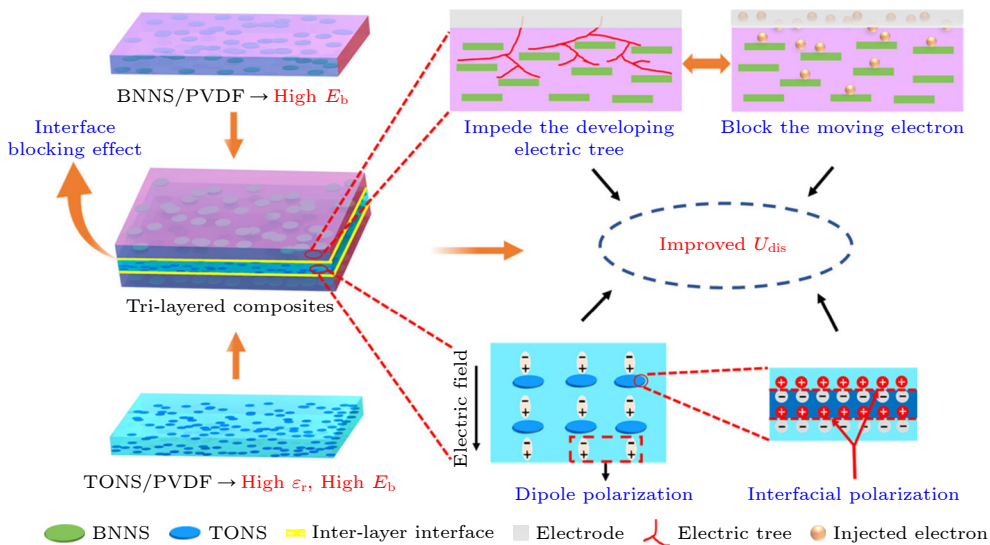


图 2 BN 和 TiO₂ 协同提升三明治结构电介质材料储能机理^[19]

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,向各层面内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($\omega_{\text{BN}} = 6\%$,质量分数)和高介电常数的Sr₂Nb₂O₇纳米片($\omega_{\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7} = 5\%$,质量分数),中间层仅添加BN($\omega_{\text{BN}} = 6\%$,质量分数)(如图3(c)所示).

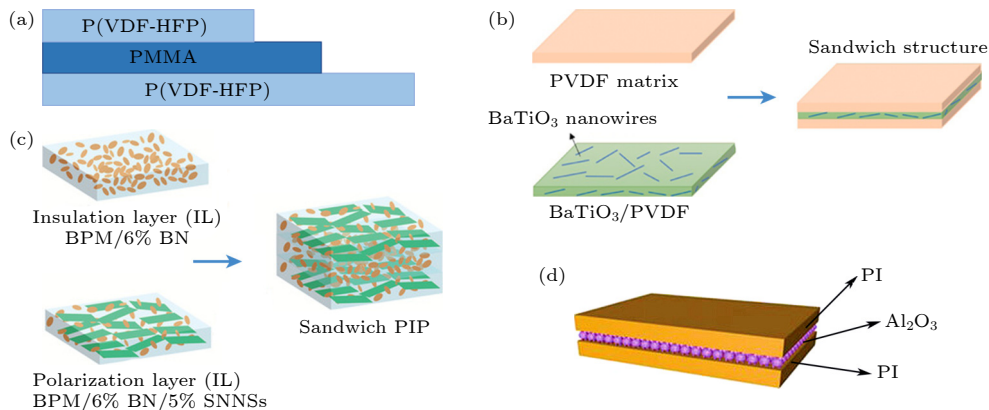


图3 三明治结构 (a) 全有机P(VDF-HFP)-PMMA-P(VDF-HFP)薄膜^[21]; (b) 有机/无机PVDF-BT/PVDF-PVDF薄膜^[22]; (c) BN, Sr₂Nb₂O₇协同增强PMMA/PVDF电介质薄膜^[23]; (d) PI-Al₂O₃-PI薄膜示意图^[25]

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. 可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 $\text{BT@SiO}_2\text{@PDA}$, 将其引入 PVDF 中制备了 PVDF- $\text{BT@SiO}_2\text{@PDA}$ /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 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 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行设计, 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 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ /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 型三明治电介质的介电性能

Table 1. Dielectric properties of A-B-A type sandwich dielectric materials.

材料构成	A-B-A 三明治 (25 °C, 1 kHz)									
	A层(含量, 厚度)	B层(含量, 厚度)	ϵ_r	$\tan\delta$	$E/(MV\cdot m^{-1})$	$U/(J\cdot cm^{-3})$	$\eta/\%$	制备方法	$U/U_{\text{绝缘}}$	文献
全有机复合	PVDF (3 μm)	P(VDF-TrFE-CTFE) (3 μm)	12.06	0.35	599	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]
	Parylene (1 μm)	PI (17 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]
有机/无机杂化	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]
	BT/PVDF (3%, weight percent, 4 μm)	PVDF (4 μm)	13.3	<0.025	505	15	60	溶液浇筑	1.6	[22]
	PVDF (4 μm)	BT/PVDF (3%, 4 μm)	12.9	<0.025	519.7	19.1	68.6	溶液浇筑	2.3	[22]
BT/PVDF (20%, volume percent, 5 μm)	BT/PVDF (1%, volume percent, 10 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-B-A 三明治 (25 °C, 1 kHz)							文献	
	A层(含量, 厚度)	B层(含量, 厚度)	ϵ_r	$\tan\delta$	$E/(MV \cdot m^{-1})$	$U/(J \cdot cm^{-3})$	$\eta/\%$		制备方法
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 /P(VDF-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, 14 μm)	~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	—	逐层流延	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%, 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 %, weigh percent, 4 μm)	BST/PVDF (8%, weigh percent, 8 μm)	12	0.025	588	20.5	60	溶液浇筑	4	[54]

注: N_{a0.5}Bi_{0.5}TiO₃@TiO₂=NBT@TO, hollow porous carbon=HPC, BT-np (nf)=BT纳米颗粒(纳米片), Polypyrrole=PPy, 0.5 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_{3-0.5}(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃=BZCT, polyacrylate elastomer=DE.

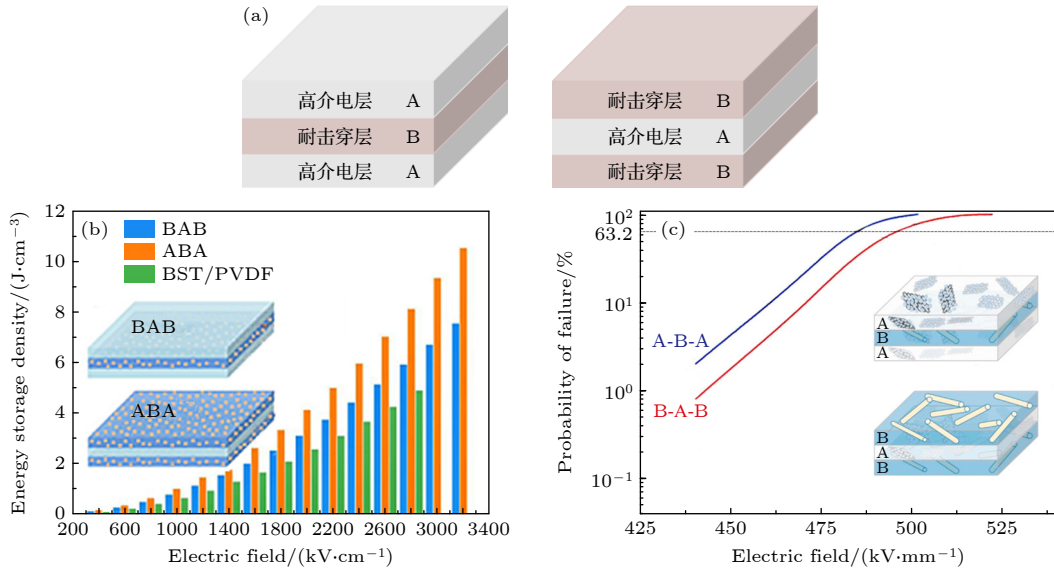


图 4 (a) 对称型 A-B-A 和 B-A-B 三明治结构电介质材料示意图; (b) 不同结构电介质材料的储能密度^[45]; (c) 相场模拟不同结构复合电介质材料的失效概率与场强关系^[50]

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^[50] of A-B-A and B-A-B types of structure.

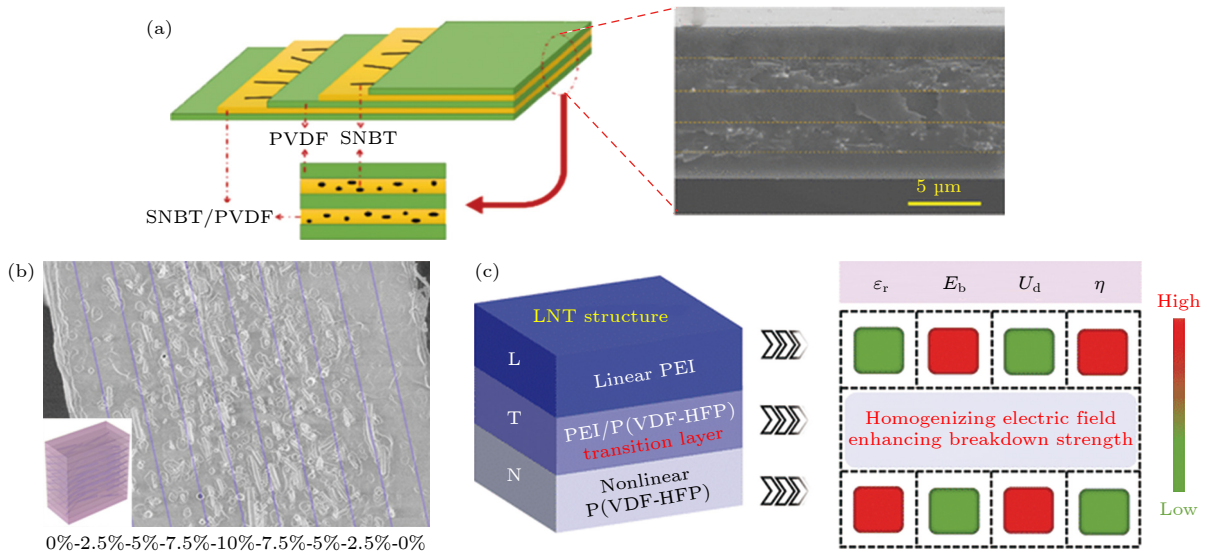


图 5 (a) 五层结构 PVDF-SNBT/PVDF-PVDF 复合薄膜结构示意图^[62]; (b) 对称梯度结构 BZCT/PVDF 多层膜材料示意图^[66]; (c) 非对称梯度结构 PEI-PEI/P(VDF-HFP)-P(VDF-HFP) 薄膜示意图^[67]

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 ($\omega_{\text{BT@HPC}}=1\%$, 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

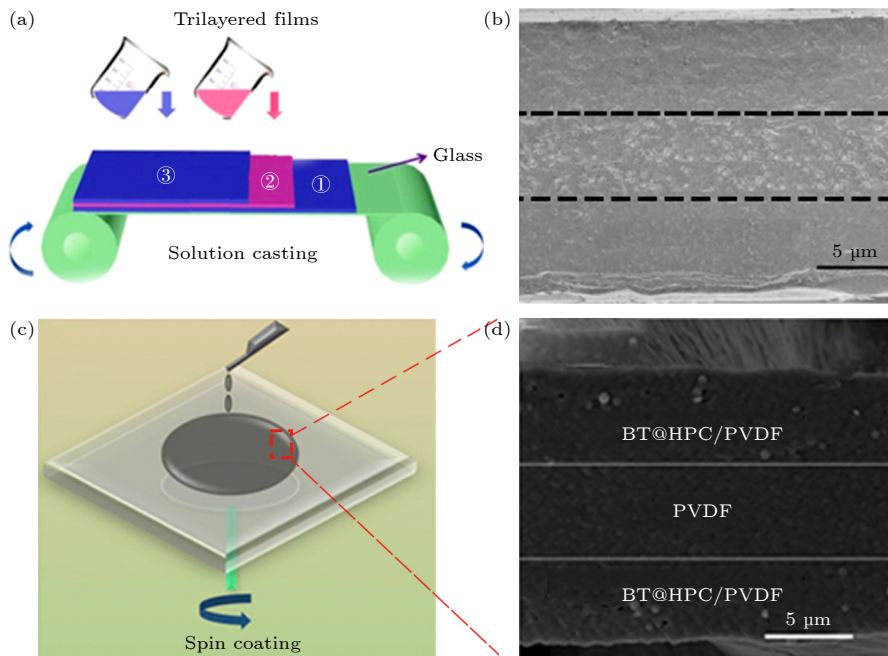


图 6 (a) 流延工艺^[21]及其 (b) PMMA/PVDF-BCZT/PVDF-PMMA/PVDF 薄膜扫描电镜图^[68]; (c) 旋涂工艺及其 (d) BT@HPC/PVDF-PVDF-BT@HPC/PVDF 薄膜扫描电镜图^[42]

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].

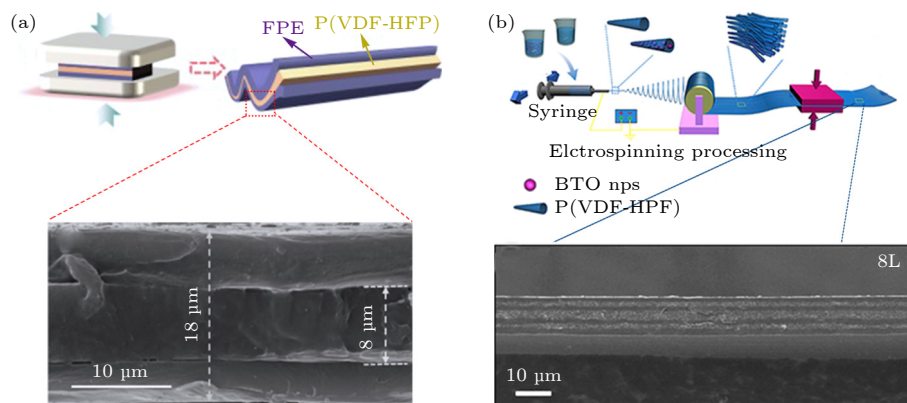


图 7 (a) 热压法制备 FPE-P(VDF-HFP)-FPE 三明治结构薄膜的制备过程和扫描电镜图^[36]; (b) 静电纺丝制备 P(VDF-HFP) 和 BT/P(VDF-HFP) 多层膜结构及其扫描电镜图^[71]

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难度大. 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茚聚酯 (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 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 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. Electrochem. 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, Ramprasad R, Sotzing 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, 王暄, 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. C122* 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. Interfaces* **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 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

* 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@lzu.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 闵道敏[†] 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

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 可简化为 $U = 1/2 \epsilon_0 \epsilon_r E^2$, 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 $\eta = U_e / (U_e + U_{\text{loss}})$, 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

SiO₂ 核壳结构的 BT-2@SiO₂/PEI 纳米复合电介质. 当 BT NFs 的直径为 500 nm 左右时, BT-2@SiO₂/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 ZrO₂ 纳米复合材料显示出较高的 U_e , 掺杂有体积分数为 3% 的 ZrO₂/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 Al₂O₃ 纳米粒子 (nanoparticles, 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 Al₂O₃ NPs/PEI 纳米复合材料. 掺杂了质量分数为 3% Al₂O₃ 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, 以双极性电荷运输 (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运输的储能与释能模型. 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运输、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运输的储能与释能模型

图 1 给出了考虑指数分布陷阱电荷跳跃运输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运输过程中会受到陷阱的束缚, 当陷阱能级较深时, 载流子不能很轻易脱陷, 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运输

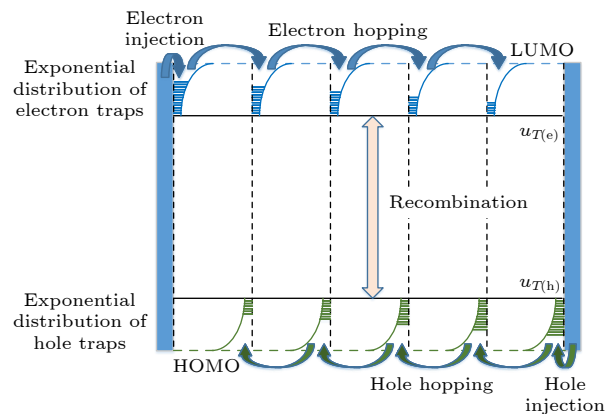


图 1 指数分布陷阱电荷跳跃运输过程的储能与释能模型示意图

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

过程下,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 $j_{in(e)}$ 和 $j_{in(h)}$ 分别可以表示为^[18]

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

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

其中, A 为理查德森常数, T 为温度, $u_{in(e)}$ 和 $u_{in(h)}$ 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 $u_{sch} = (eE/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r))^{1/2}$.

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]

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

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

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]:

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

$$u_{T(e,h)} \geq u_{Tmax(e,h)}, \quad (5)$$

其中, $u_{T(e)}$ 和 $u_{T(h)}$ 分别为电子陷阱和空穴陷阱的能级, $u_{Tmax(e)}$ 和 $u_{Tmax(h)}$ 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]:

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

其中, $u_{hop(e)}$ 和 $u_{hop(h)}$ 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]

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

其中, $\lambda_{hop(e)}$ 和 $\lambda_{hop(h)}$ 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]

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

其中, $\mu_{hop(e)}$ 和 $\mu_{hop(h)}$ 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]

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

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

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: $R_{e,h} = e(\mu_{hop(e)} + \mu_{hop(h)}) / (\epsilon_0 \epsilon_r)$.

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]

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{e(n_{T(h)} - n_{T(e)})}{\epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (12)$$

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

$$\begin{aligned} j_{total}(x, t) &= e(n_{M(e)}(x, t)\mu_{hop(e)} + n_{M(h)}(x, t)\mu_{hop(h)})E(x, t) \\ &+ \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \partial E(x, t) / \partial t. \end{aligned} \quad (13)$$

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到 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.

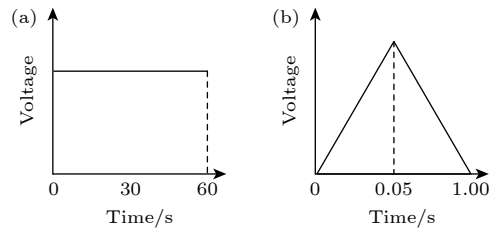


图 2 (a) 恒定电压波形; (b) 三角电压波形

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 $^{\circ}\text{C}$ 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.

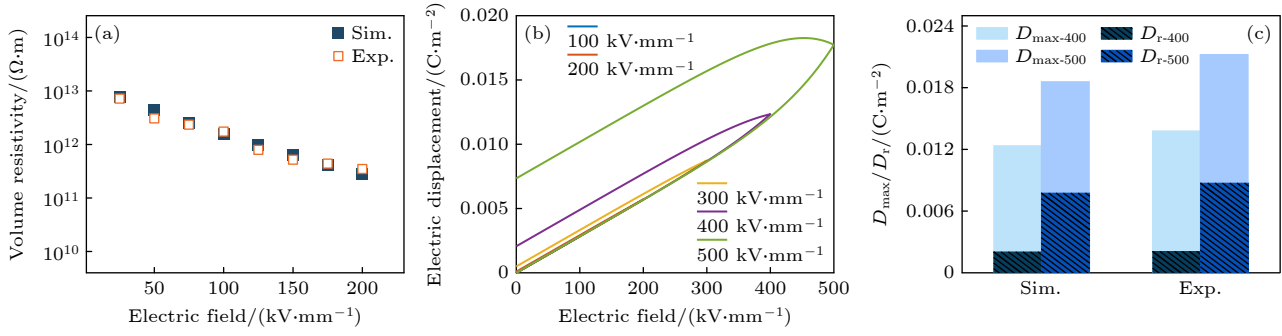


图3 (a) 纯PEI薄膜的实验测量^[10,22]与仿真计算的体积电阻率; (b) 仿真计算出纯PEI薄膜在不同电场下的电位移矢量-电场强度回线; (c) 最大电位移和残余电位移仿真结果与实验结果^[10,22]对比

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 $3 \times 10^{26} - 1 \times 10^{27} m^{-3}$, 最深陷阱能级设置为 $0.8 - 1.0 eV$. 然后将温度设置为 $100 - 150 \text{ }^\circ C$, 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运输的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/ $^\circ C$	100—150
总陷阱密度/ m^{-3}	$3 \times 10^{26} - 1 \times 10^{27}$
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/ $(kV \cdot mm^{-1})$	100—650 (100 $^\circ C$) 100—600 (125 $^\circ C$) 100—550 (150 $^\circ C$)

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 $^\circ C$ 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

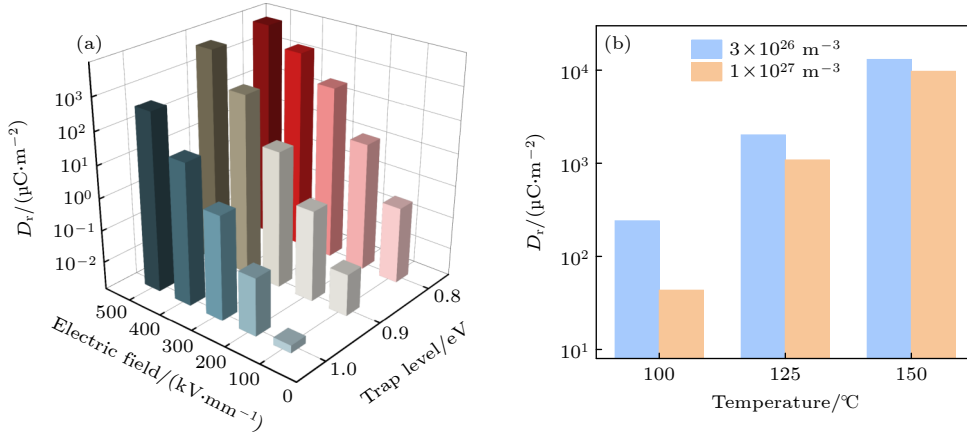


图 4 (a) 在 150 $^{\circ}\text{C}$ ，总陷阱密度为 $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 、具有不同最深陷阱能级 PEI 纳米复合电介质下的 D_r 随外施电场变化关系；(b) 在 550 kV/mm ，最深陷阱能级为 0.8 eV、具有不同总陷阱密度 PEI 纳米复合电介质的 D_r 随温度变化关系

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 $^{\circ}\text{C}$; (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 $^{\circ}\text{C}$ ，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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ ，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 $j_{\epsilon} = \epsilon_0 \epsilon_r dE/dt$ 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/m^2 。对比图 5(a3) 和图 5(b3) 可以发现，在 150 $^{\circ}\text{C}$ 和 550 kV/mm 时，电流密度最大值则从 1.179 增至 1.254 A/m^2 。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

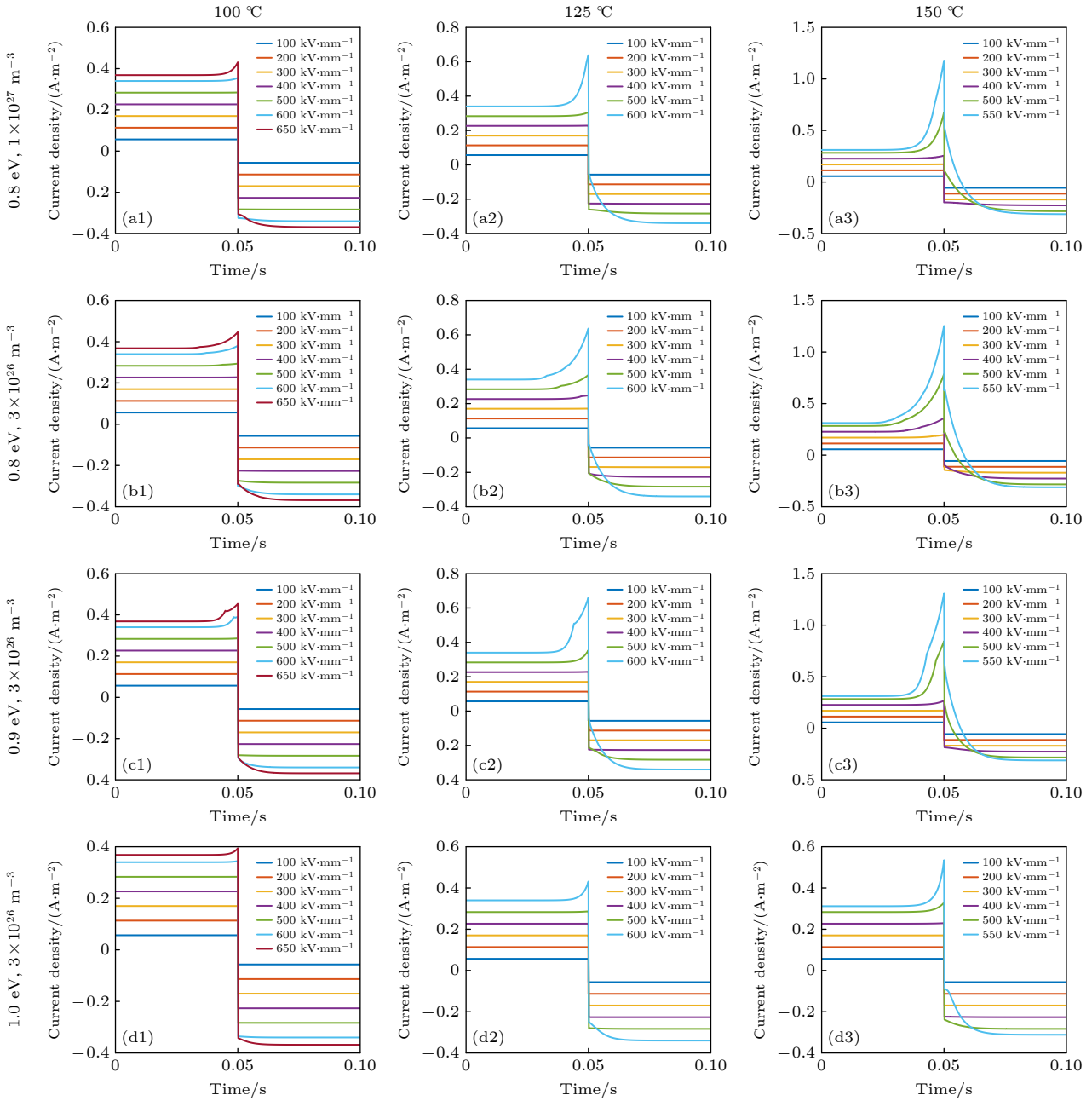


图 5 各温度下, 不同陷阱参数 PEI 纳米复合电介质的电流密度-时间特性

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/m^2 . 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/m^2 . 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运输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).

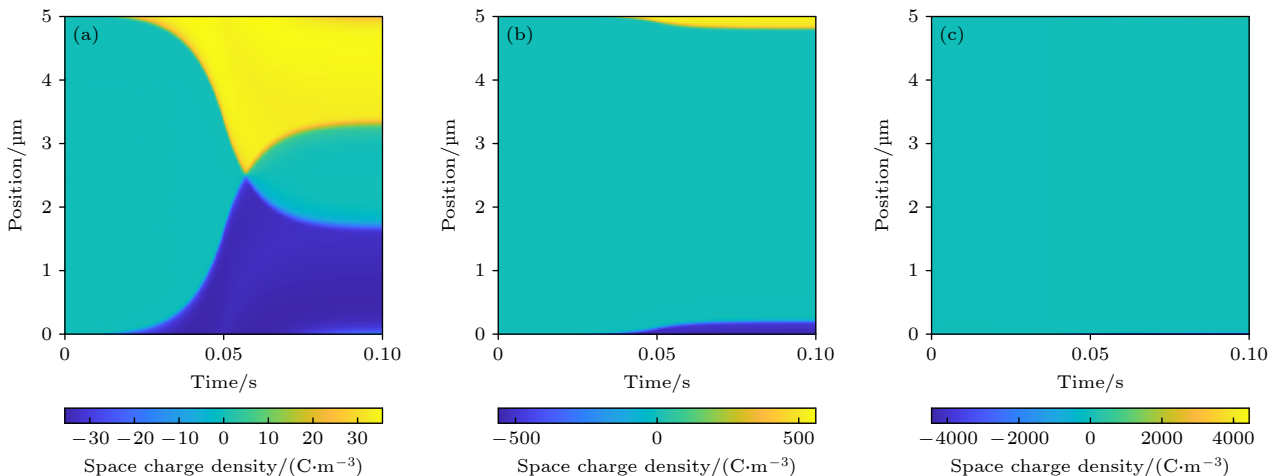


图 6 在 150 °C, 外施电场为 200 kV/mm 和总陷阱密度为 $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 下, 最深陷阱能级分别为 0.8 eV (a), 0.9 eV (b) 和 1.0 eV (c) 的空间电荷分布

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.

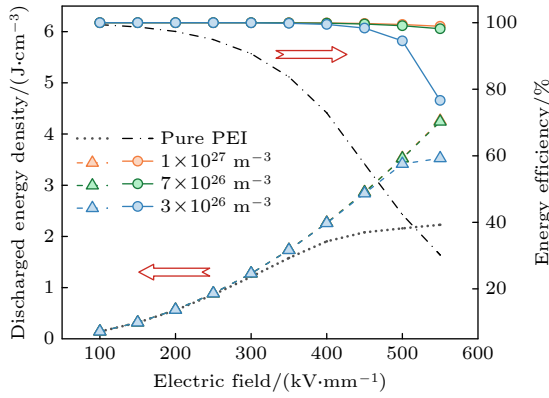


图 7 在 150 °C, 最深陷阱能级分别为 1.0 eV 的放电能量密度-电场强度和充放电效率-电场强度特性

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

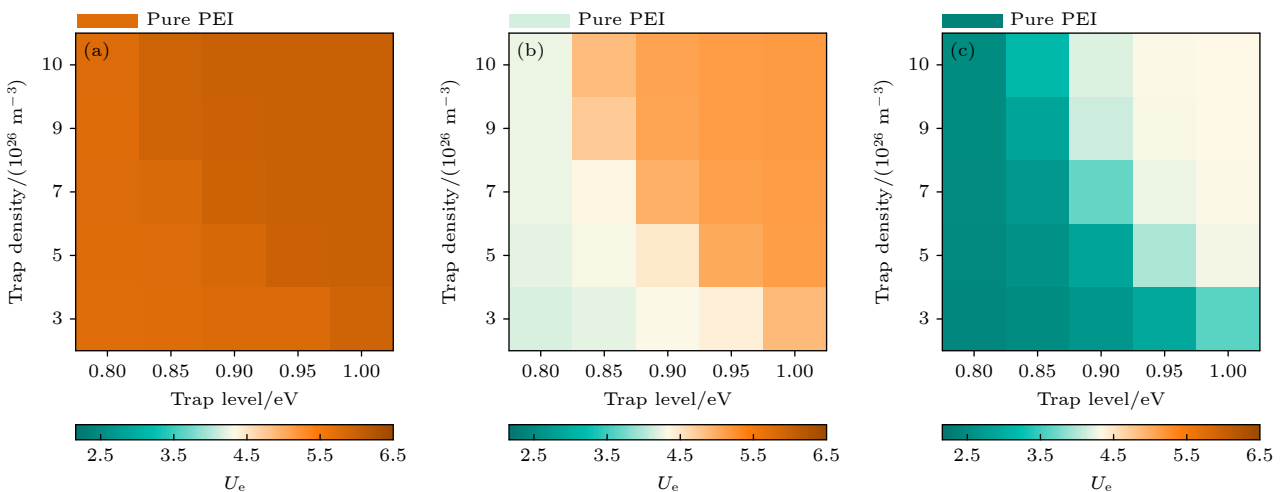


图 8 不同陷阱参数下 PEI 纳米复合电介质的放电能量密度 (a) 100 °C, 650 kV/mm; (b) 125 °C, 600 kV/mm; (c) 150 °C, 550 kV/mm

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.

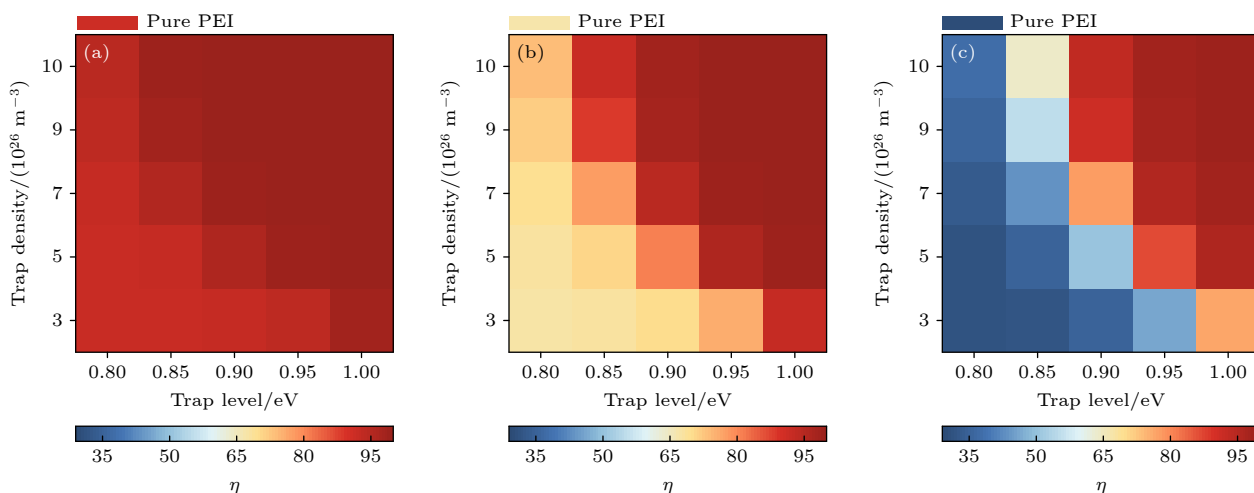


图9 不同陷阱参数下PEI纳米复合电介质的充放电效率 (a) 100 °C, 650 kV/mm; (b) 125 °C, 600 kV/mm; (c) 150 °C, 550 kV/mm

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运输的储能与释能模型,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/cm^3 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运输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] Zhai 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, Wetzelaer 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, 闵道敏, 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, Teyssède G, Laurent C, Le Roy S, Dissado L A, Ségur 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 J·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 ($m\text{SiO}_2$), 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, $m\text{SiO}_2$ 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: jia Shenli@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.

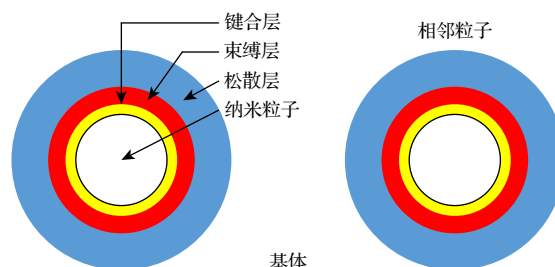


图 1 Tanaka 多核模型示意图

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. 具体如下, 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

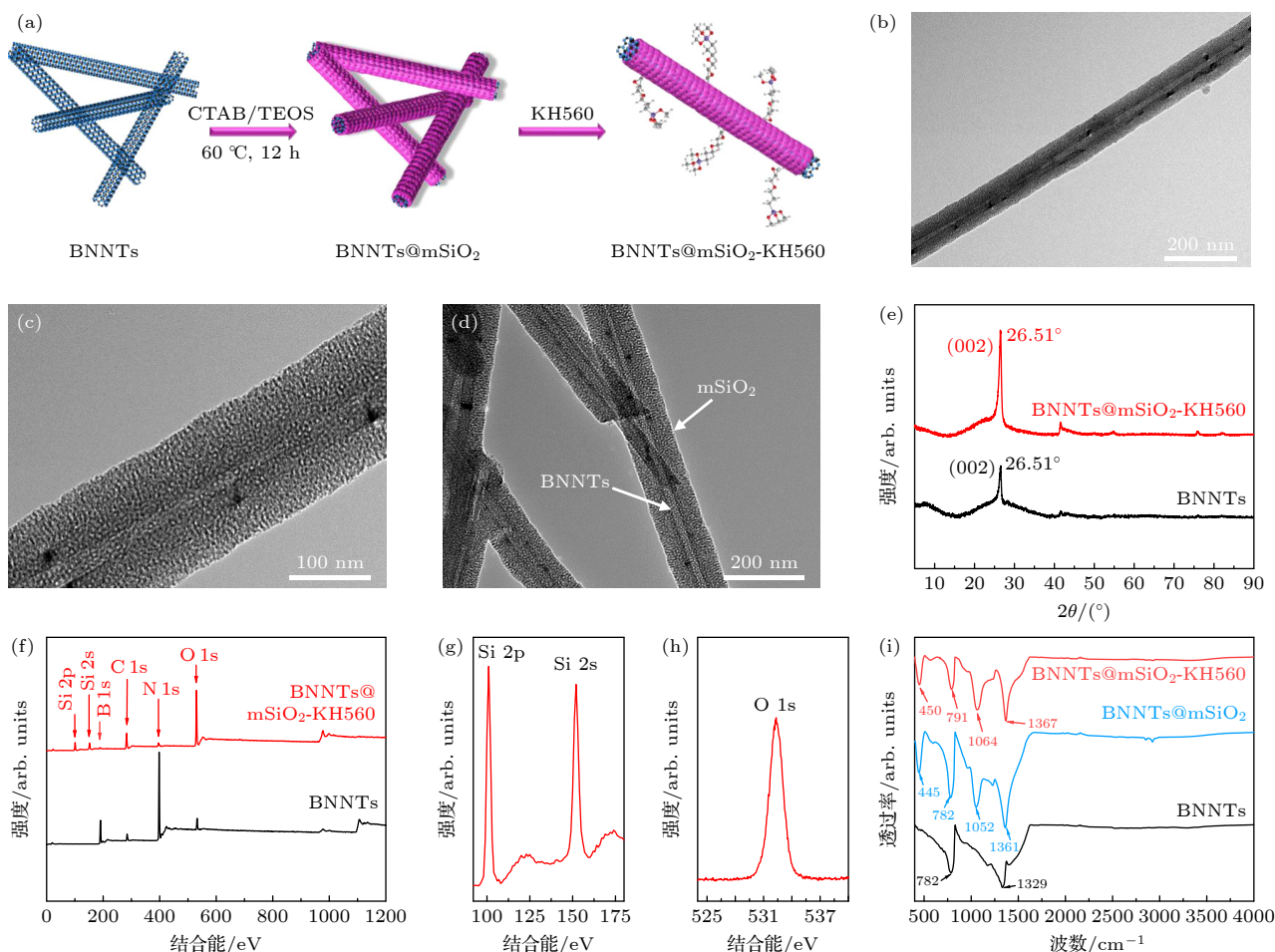


图 2 BNNTs@mSiO₂-KH560 纳米颗粒的制备及表征: (a) BNNTs@mSiO₂-KH560 纳米颗粒的制备流程; (b)–(d) BNNTs@mSiO₂-KH560 的 TEM 图像; (e) BNNTs 与 BNNTs@mSiO₂-KH560 在 5°–90° 的 XRD 图谱; (f)–(h) BNNTs 与 BNNTs@mSiO₂-KH560 的 XPS 图谱; (i) BNNTs 与 BNNTs@mSiO₂-KH560 的 FT-IR 图谱

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

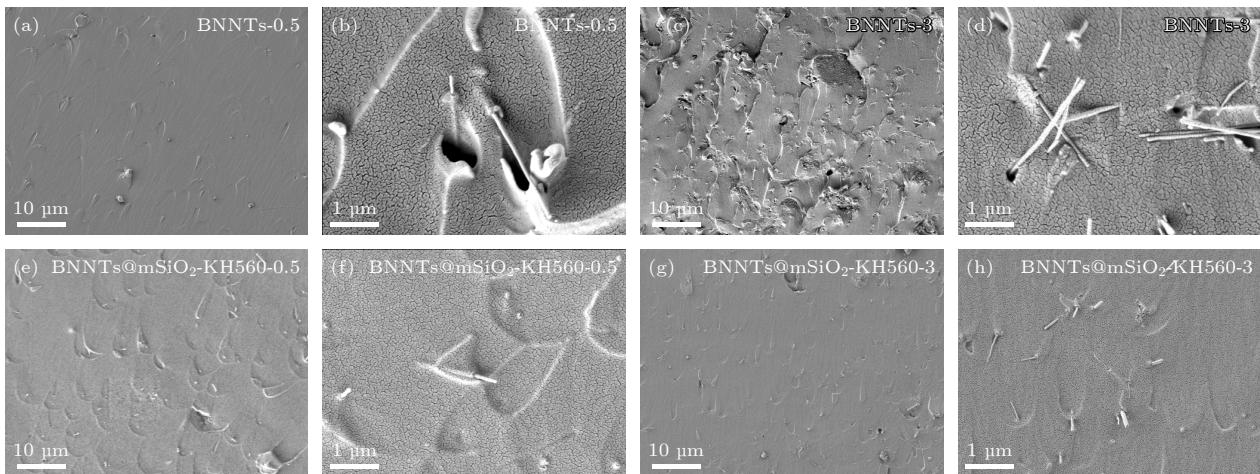


图 3 (a)–(d) 不同 BNNTs 含量的复合电介质 SEM 图像; (e)–(h) 不同 BNNTs@mSiO₂-KH560 含量的复合电介质 SEM 图像
Fig. 3. (a)–(d) SEM images of composite dielectric with different BNNTs contents; (e)–(h) SEM images of composite dielectric with different BNNTs@mSiO₂-KH560 contents.

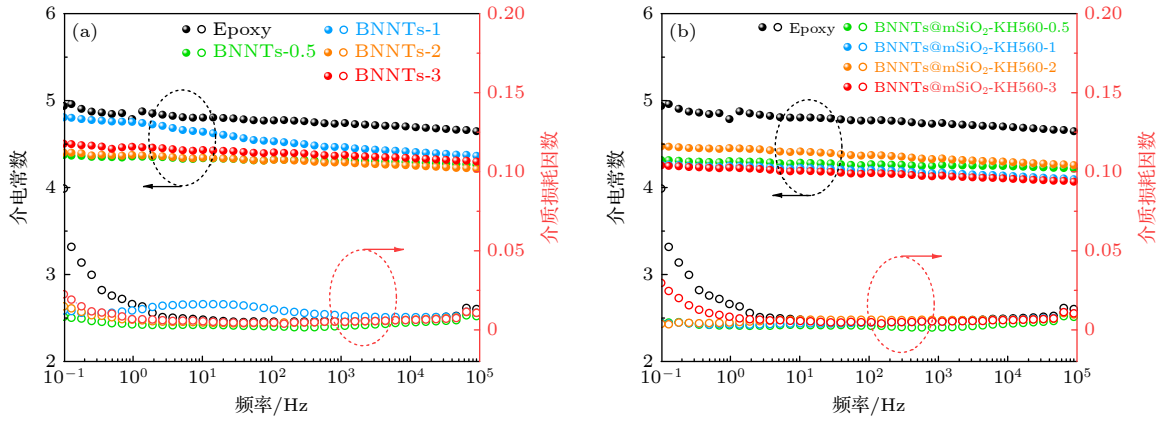


图4 复合电介质的介电性能 (a) 不同BNNTs含量的复合电介质介电常数、介质损耗因数频谱图; (b) 不同BNNTs@mSiO₂-KH560含量的复合电介质介电常数、介质损耗因数频谱图

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:

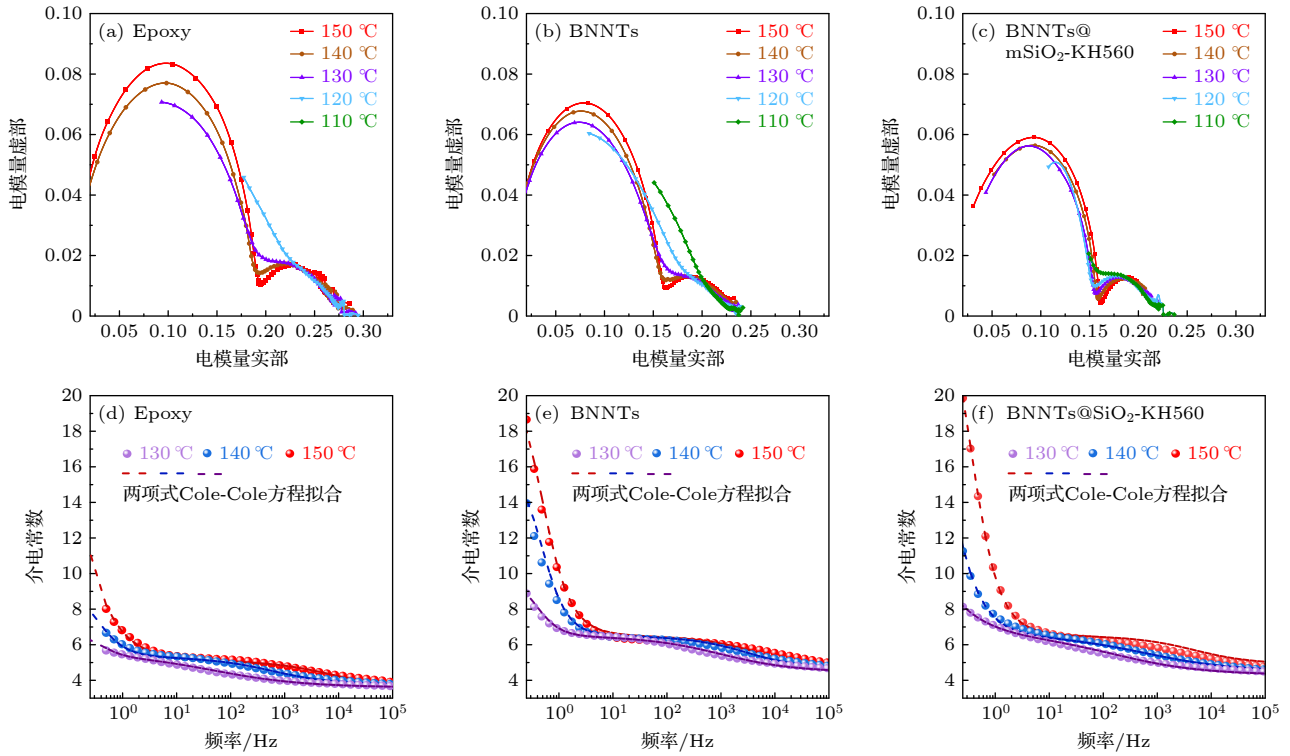


图5 (a)–(c) 不同填料复合电介质的 Cole-Cole 图; (d)–(f) 不同填料复合电介质介电常数两项式 Cole-Cole 方程拟合图
 Fig. 5. (a)–(c) Cole-Cole diagram of composite dielectric with different fillers; (d)–(f) two-term Cole-Cole equation fit diagram of dielectric constant of composite dielectric with different fillers.

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

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/°C	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

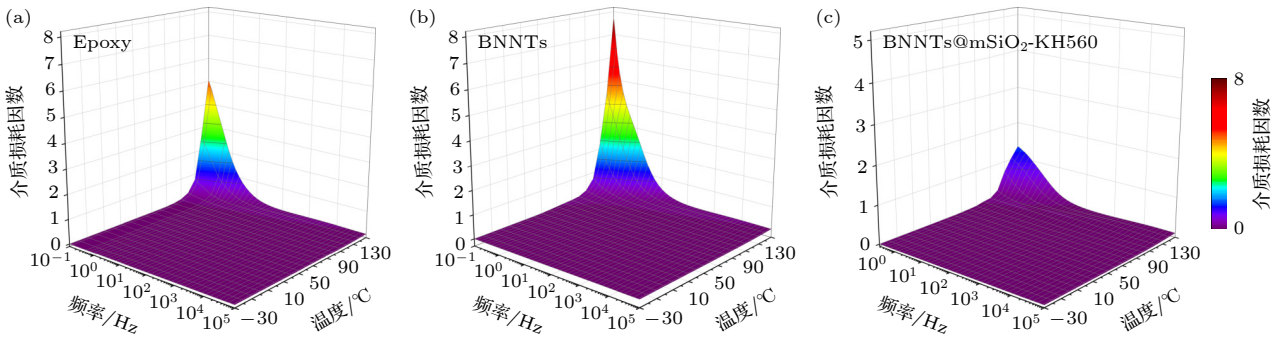


图 6 不同填料复合电介质的介质损耗因数温谱图

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, 难以形成阻碍电子运输的有效屏障 [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

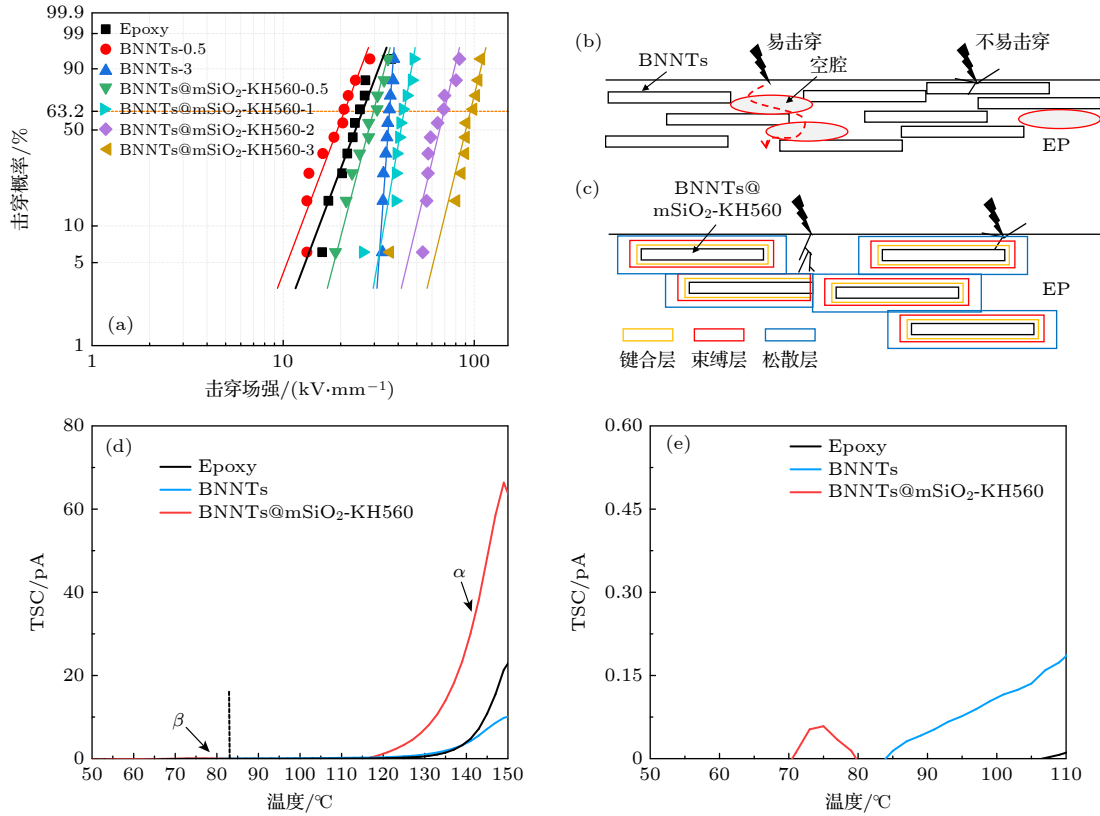


图 7 复合电介质电击穿性能和去极化热刺激电流曲线 (a) 不同填料含量的复合电介质电击穿测试威布尔概率分布图; (b) 复合电介质电击穿通道示意图; (c) 复合电介质良好界面结合阻碍放电发展示意图; (d) 不同填料复合电介质全温谱去极化热刺激电流曲线; (e) 不同填料复合电介质 β 峰去极化热刺激电流曲线

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

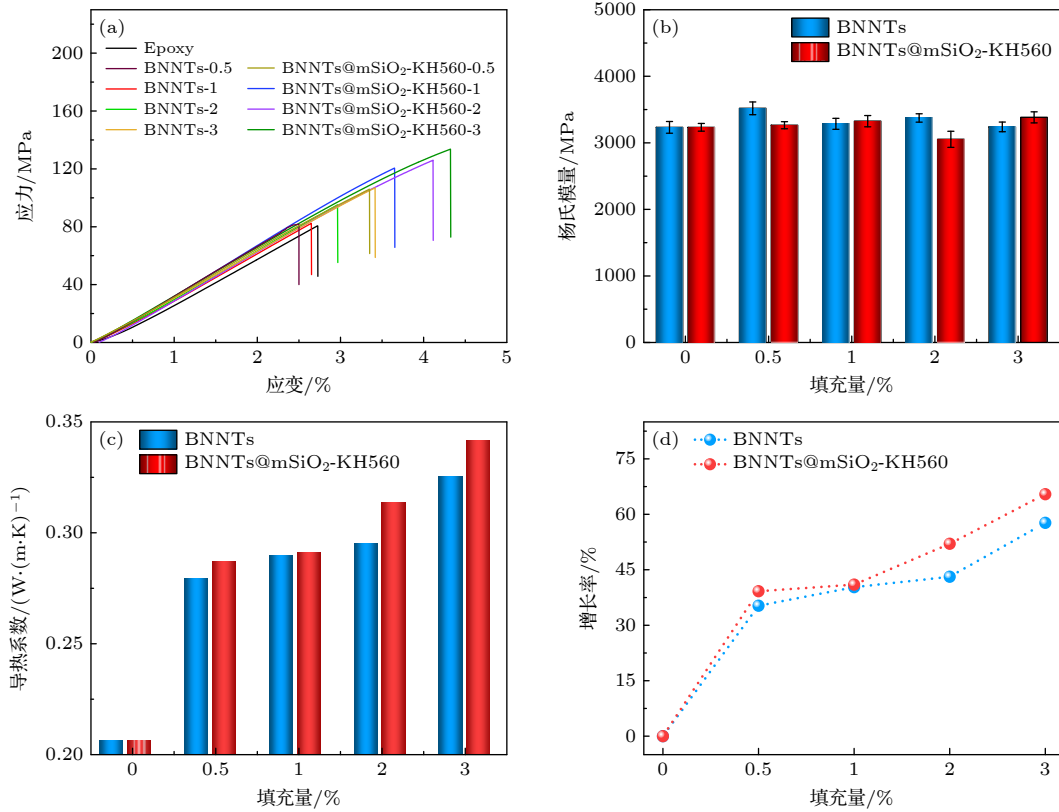


图 8 不同填料复合电介质的韧性与导热性能 (a) 不同填料复合电介质的应力-应变曲线; (b) 不同填料复合电介质的杨氏模量; (c), (d) 不同填料复合电介质的导热系数及其增长率

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 $m\text{SiO}_2$ 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 ($0.34 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 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, 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, 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

专题: 纳米电介质电-热特性

面向高性能摩擦纳米发电机的电介质材料*

邓浩程^{1) #} 李祎^{1) #} 田双双²⁾ 张晓星²⁾ 肖淞^{1) †}

1) (武汉大学电气与自动化学院, 电网环境保护全国重点实验室, 武汉 430072)

2) (湖北工业大学电气与电子工程学院, 新能源及电网装备安全监测湖北省工程研究中心, 武汉 430068)

(2024年1月21日收到; 2024年3月5日收到修改稿)

摩擦纳米发电机 (triboelectric nanogenerator, TENG) 作为微纳电源或自取能传感器近年来在多领域表现出广阔的应用潜力. TENG 的输出性能提升与作为摩擦起电层的电介质材料接触起电特性密切相关. 本文首先介绍了 TENG 及其电介质摩擦起电层的相关基础理论和模型; 其次, 阐述了 TENG 电介质材料的选材、改性 (表面改性、体改性) 和结构设计策略, 其中表面改性和体改性涉及表面粗糙度控制、官能团调控、电介质材料介电参数优化, 在电介质的结构设计方面, 重点介绍了电荷传输层、捕获层、阻挡层的原理及通过多层结构来提高 TENG 介电性能的典型方法; 最后, 强调了本领域发展面临的挑战和未来发展趋势, 为面向高性能 TENG 的纳米电介质材料开发提供参考.

关键词: 摩擦纳米发电机, 电介质材料, 微纳复合材料, 电荷调控**PACS:** 07.10.Cm, 52.25.Mq, 62.23.Pq, 72.20.Jv**DOI:** 10.7498/aps.73.20240150

1 引言

随着“碳达峰、碳中和”目标的提出以及可持续发展的要求, 从自然环境中收集多元、杂散的机械能已成为富有前景的解决方案之一. 同时, 将自然环境中收集的微纳能源转化为微瓦、毫瓦级的电能, 并为分布式感知系统提供能源已经成为当前的研究热点. Wang 等^[1-4]于 2012 年发明了基于接触起电 (contact electrification, CE) 和静电感应原理的摩擦纳米发电机, 凭借其结构简单、选材多样、功能丰富等优点引起了学者的广泛关注. 尽管其输出能量密度与传统的电磁感应式发电机 (electromagnetic nanogenerator, EMG) 存在较大的差距, 但是摩擦纳米发电机 (triboelectric nanogenerator, TENG) 对于低频、分散式的能量收集与转化存在着巨大的优势. 由于物联网、数字孪生的快速发展需要各种类型的分布式传感器来

进行多元信息的提取和感知, 基于 TENG 等能量收集装置实现的自供电传感已被公认为未来的可再生能源解决方案^[5-7].

作为 TENG 工作的基础物理原理, CE 是一个高度复杂的物理和化学过程, 主要通过电介质材料界面电荷的转移来实现, 同时伴随着电荷的存储、消散等过程并最终建立动态平衡. 因此, 高效的 CE 和对摩擦电荷的高效利用是实现 TENG 性能提升的关键, 而电介质材料的选择和改性在其中扮演着重要的角色^[8-10]. 电介质材料改性的主要目的在于调节电介质的物理和化学性质, 包括表面粗糙度、官能团、相对介电常数、介电损耗、极化、绝缘强度等^[11]. 此外, 对于电介质结构的优化也有助于赋予 TENG 优异的输出性能. 因此, TENG 的发展离不开高性能纳米电介质材料的设计、制备及应用^[12].

本文系统总结了面向高性能摩擦纳米发电机的电介质材料的最新研究进展, 特别是对其物理机制、改性策略和优化方法给出了深入总结和阐释,

* 国家自然科学基金 (批准号: 52207169) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: xiaosong@whu.edu.cn

如图 1 所示^[13-18]. 具体地, 首先介绍了 TENG 及电介质材料相关的基础理论和模型, 为后续电介质的改性提供重要的理论指导. 随后, 依次介绍了面向高性能 TENG 电介质材料的表面改性(包括表面粗糙度、官能团调控)、体改性(包括相对介电常数、介电损耗、介电强度)和结构设计(包括中间层、多层结构)的典型方法, 并重点强调了改性过程中涉及的物理原理和模型. 最后, 阐述了高性能

TENG 纳米电介质材料现阶段发展所面临的挑战和未来发展的前景.

2 基础理论

2.1 TENG 的基本物理模型

TENG 的基本工作原理是接触起电和静电感应的耦合. 依据不同的电极排布方式和运动形式,

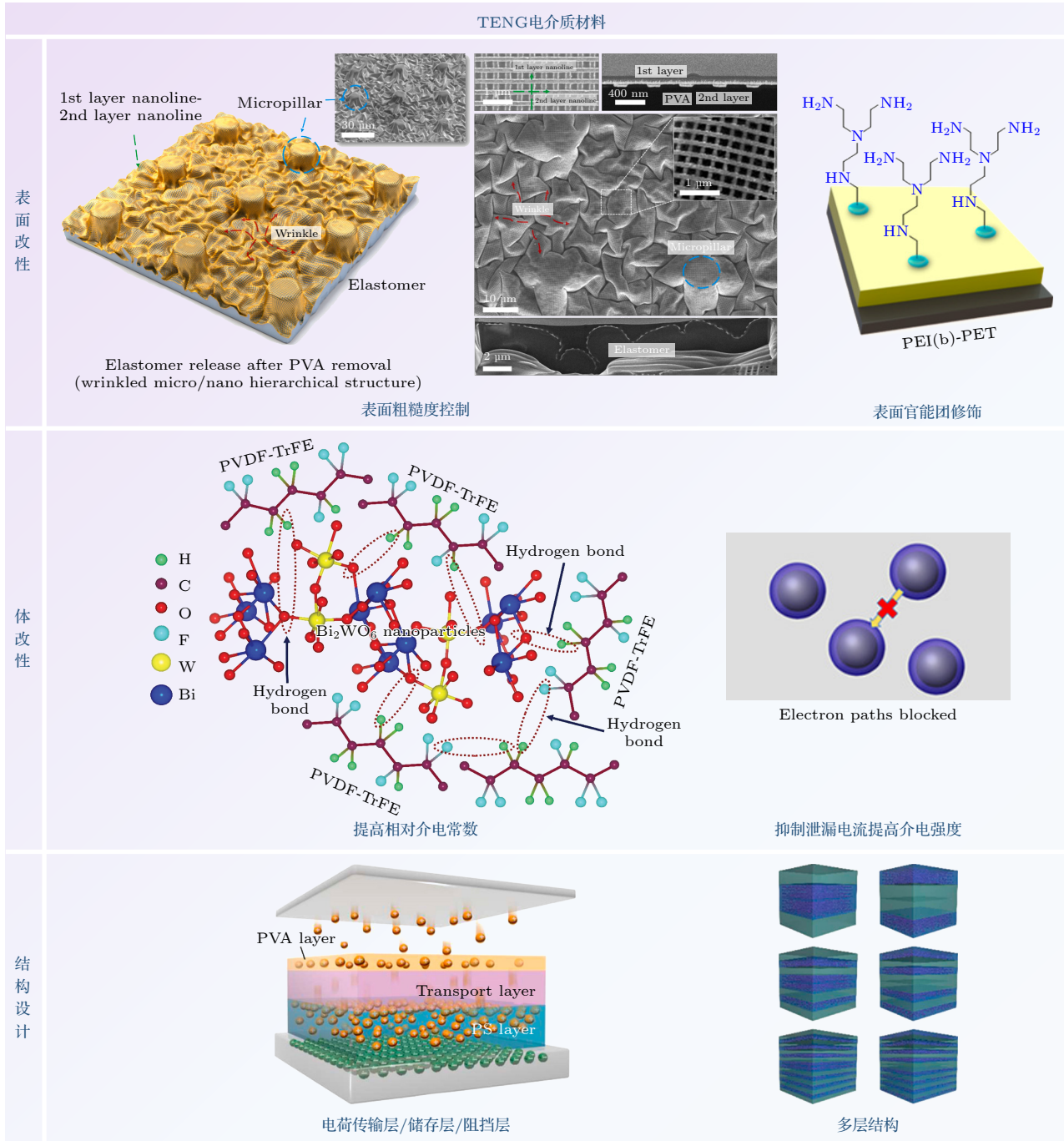


图 1 高性能摩擦纳米发电机的电介质材料改性与设计策略^[13-18]

Fig. 1. Schematic diagram of dielectric modification and design strategies for high-performance triboelectric nanogenerator^[13-18].

TENG 大致可分为 4 种工作模式: 垂直接触-分离 (contact separation, CS) 模式^[19]、水平滑动 (lateral sliding, LS) 模式^[20]、单电极 (single electrode, SE) 模式^[21]、独立层 (freestanding, FS) 模式^[22], 从而适应不同环境下微纳能源收集的需求. 由于垂直接触-分离模式的 TENG 应用最广泛、工作机制最简单、瞬时功率密度很高, 且几种模式的 TENG 具有相近的工作原理和性能提升方法, 本节主要以 CS-TENG 为例进行讨论.

CS-TENG 通常由两层背面附有金属电极的电介质材料面对面地堆叠而成. TENG 受到外部施加的垂直方向的周期性机械力后, 具有不同电子俘获能力的电介质材料 (摩擦起电层) 将周期性地接触、分离. 在此过程中, 电介质材料表面带有等量异号的摩擦电荷, 背面的金属电极由静电感应分别产生异号的感应电荷. 将两电极分别与外电路负载连接, 外电路将在摩擦电荷的静电势差下形成周期性交变的电流. 目前, 学者对 CS-TENG 的工作机制和物理模型展开了广泛的研究, 建立了基于

一阶集总参数的等效电路, 通过 CS-TENG 的电容模型建立了理论上的 $V-Q-x$ 关系, 并提出了材料品质因数 (figure-of-merit, FOM)、性能品质因数以及结构品质因数等参数作为衡量 TENG 性能的重要工具^[23,24].

$V-Q-x$ 关系作为 CS-TENG 的控制方程, 在器件的理论设计、性能优化等方面具有重要的作用. CS-TENG 的理论模型根据不同的摩擦起电材料主要分为两类, 即电介质-电介质型和导体-电介质型^[22], 如图 2(a) 所示.

假设模型中的金属电极尺寸无限大, 则电极上的电荷将均匀分布在两种金属的内表面上. 此外, 电场在电介质和分离间隙的内部只有垂直于表面方向的法向分量. 根据高斯定理, 可以推导出电介质-电介质型 CS-TENG 两电极之间的电压为

$$V = E_1 d_1 + E_2 d_2 + E_{\text{air}} x(t) = -\frac{Q}{S\epsilon_0} \left(\frac{d_1}{\epsilon_{r1}} + \frac{d_1}{\epsilon_{r2}} + x(t) \right) + \frac{\sigma x(t)}{\epsilon_0}, \quad (1)$$

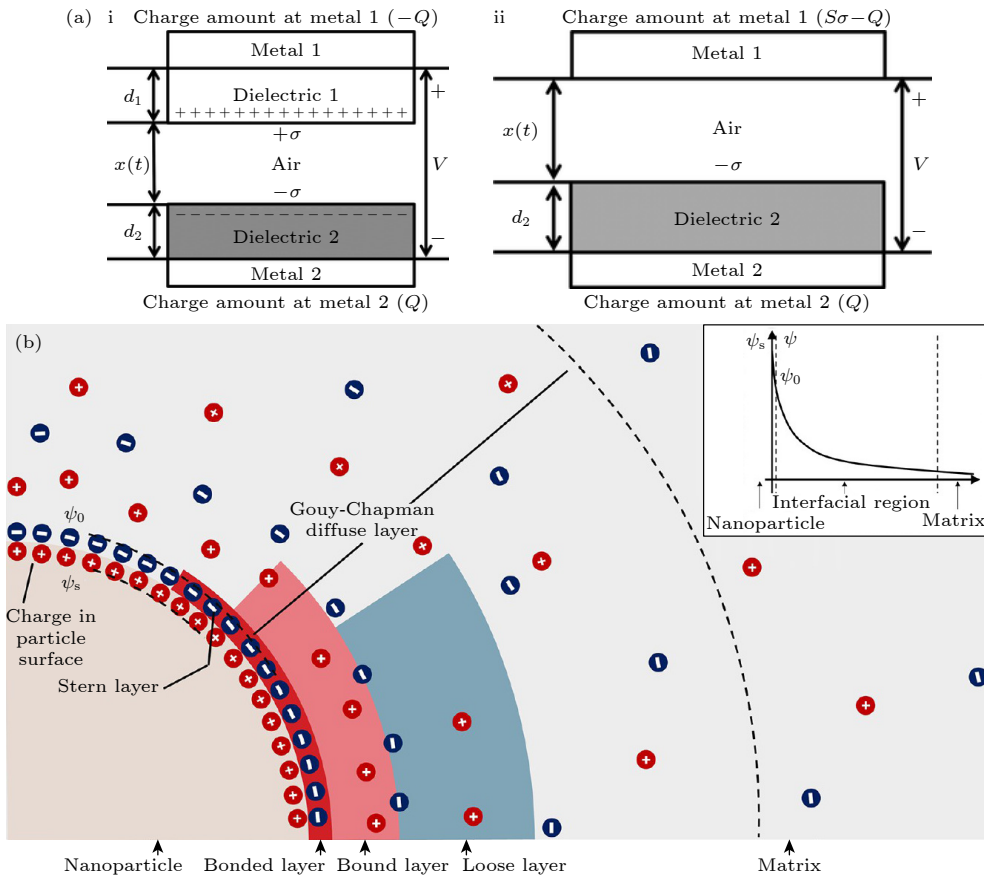


图 2 (a) CS-TENG 的理论模型^[22], 电介质-电介质型 (i) 和导体-电介质型 (ii); (b) 纳米电介质的界面模型^[25]

Fig. 2. (a) Theoretical models for CS-TENG^[22], dielectric-to-dielectric mode (i), and conductor-to-dielectric mode (ii); (b) interface model of nanodielectrics^[25].

式中, d_1 和 d_2 分别为电介质 1, 2 (摩擦起电层) 的厚度, ε_0 为真空介电常数, ε_{r1} 和 ε_{r2} 分别为电介质 1, 2 的相对介电常数, Q 由感应电压驱动的两电间的转移电荷量 (或每个电极上的瞬时电荷量), E_1 , E_2 分别为电介质 1, 2 中的电场强度, E_{air} 为电介质间隙中的空气电场强度, σ 为电介质 1, 2 内表面携带的相反的表面电荷 (摩擦电荷) 密度, S 为电介质的面积, x 为外部机械力作用下两个摩擦起电层随时间变化的分离距离.

对于导体-电介质型 CS-TENG 而言, 金属 1 既充当顶部的摩擦起电层, 又充当器件的一个电极, 因此需要将电极间的电压修正为

$$V = E_2 d_2 + E_{\text{air}} x(t) = -\frac{Q}{S\varepsilon_0} \left(\frac{d_1}{\varepsilon_{r2}} + x(t) \right) + \frac{\sigma x(t)}{\varepsilon_0}. \quad (2)$$

可以看出, 表面电荷密度 (σ) 对于 TENG 的输出起着关键性作用. 同时, σ 与应用于 TENG 的电介质材料高度相关, 即摩擦起电层的电荷密度直接决定 TENG 输出性能的大小, 这也为电介质的改性、修饰提供了理论依据.

2.2 电介质材料的基础理论

聚合物电介质一直以来被广泛用作 TENG 的摩擦起电材料, 学者们根据不同材料 CE 能力的强弱给出了摩擦序列表 (triboelectric series), 用于指导 TENG 的选材^[12]. 另外, 由纳米尺度填料均匀分散于聚合物体系中而形成的纳米电介质材料具有独特的物理和化学性质, 近年来被广泛关注并用作 TENG 的摩擦起电层^[25]. 利用一维纳米线、纳米管、纳米纤维, 以及二维纳米片等可以实现聚合物材料介电和摩擦电性能的大幅度提升^[12,26,27]. 本节主要介绍应用于 TENG 的纳米电介质材料的基础理论和模型, 讨论宏观参数、微观界面模型和基本表征方法.

2.2.1 纳米电介质的宏观参数

评估纳米电介质性能的宏观物理参数主要有极化、损耗和击穿场强.

电介质的极化主要有电子式极化、离子式极化、偶极子极化 (取向极化) 和界面极化 4 类^[28-30]. 其中, 电子极化是由电子云在外加电场作用下发生变化引起的, 离子极化是指离子晶体中的离子在外电场作用下移动导致正负电荷分离的现象, 偶极子

极化是由纳米电介质中的分子永久偶极矩重新取向引起的. 此外, 在由多层结构组成的复合纳米电介质材料中, 层间界面处空间电荷的重组会引起界面极化, 对于材料整体介电性能具有显著影响. 除了层间的界面效应外, 纳米填料与聚合物基体的界面处也广泛存在着界面极化. 本质上, 在 2.1 节中叙述的 TENG 平行板电容器模型中, 表面电荷密度 σ 与电介质的电容 C_d 存在如下关系^[22]:

$$\sigma = C_d V / S, \quad (3)$$

$$C_d = S\varepsilon_0\varepsilon_r / d. \quad (4)$$

由此可见, 电介质电容 C_d 是影响 TENG 中表面电荷密度 σ 的关键因素, 而提高 TENG 的电介质电容及摩擦电输出的一种可靠方法是提高电介质的相对介电常数 ε_r . 增强电介质材料在 TENG 电场下的极化效应是应用于 TENG 的纳米电介质的研究重点.

介电损耗指的是纳米电介质在摩擦电荷产生的或外加交变电场的作用下, 材料内部由于漏导电流和弛豫极化产生热能所造成的能量损耗, 或由于共振效应引起的能量吸收. 根据产生原因的不同, 对 TENG 性能产生主要影响的介电损耗主要来源于弛豫损耗与电导损耗. 极化弛豫是指外电场作用下, 偶极子在转向过程中受到周围原子 (分子) 的阻碍, 宏观表现为电介质材料的慢极化滞后于电场变化, 从而使极化强度与电场强度之间产生相位差. Debye 通过引入衰变函数和弛豫时间 τ , 提出了 Debye 弛豫方程, 即复介电常数与电场频率的关系式. 当电介质材料表现出 Debye 弛豫行为, 满足 Cole-Cole 半圆弧规律方程:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2, \quad (5)$$

式中, ε' , ε'' 分别为复介电常数的实部和虚部, ε_s , ε_∞ 分别为静态介电常数和高频介电常数.

在实际电介质材料中, 由于可能存在多个弛豫时间, 加之漏导的影响, 需要对 (3) 式进行部分修正, 修正后的圆弧呈梨形. 在对电介质的 Debye 弛豫行为进行实验判断时, 所绘制的 Cole-Cole 图能否满足规律是重要的依据. 此外, 电导损耗则主要来源于载流子 (电子、空穴或离子) 在电场下的定向移动或输运, 形成传导电流, 遵循欧姆定律:

$$\sigma' = qn\mu, \quad (6)$$

其中, σ' 为电导率, n 为载流子浓度. 载流子的迁移率 μ 则是反映材料导电能力的重要参数, 其取决于载流子的质量和散射弛豫时间. 电导损耗功率 W_c 和损耗角正切值 $\tan \delta$ 是衡量外电场 E 作用下电导损耗的指标, 其表达式为

$$W_c = \frac{1}{2} qn\mu E^2, \quad (7)$$

$$\tan \delta = \frac{qn\mu}{2\pi f \epsilon'}. \quad (8)$$

对于摩擦电介质而言, 高介电损耗将导致表面积累的摩擦电荷流入电介质材料内部而非流向外部电路, 影响静电感应过程, 也降低了对电介质改性后输出性能的提升幅度. 因此, 对介电损耗的抑制对提升 TENG 的输出至关重要. 另外, 也有部分学者提出利用泄漏电流耦合感应电流, 实现整体输出的提升, 这一方案在电荷泵结构、独立层式的 TENG 性能提升中获得了一定应用.

此外, 在 TENG 中, 摩擦电荷积聚在电介质材料表面产生的高界面电荷密度往往会诱发电介质的击穿, 但在电介质材料的设计中很容易被忽视^[31]. 纳米电介质的击穿是指介质内部漏导电急剧增大使电介质丧失绝缘性能的现象, 主要分为本征击穿、热击穿、局部放电击穿等, 目前电介质的击穿场强常用双参数威布尔分布进行分析^[32,33]. 此外, 有限元仿真分析也可用于纳米电介质中电树枝的生长路径模拟等, 对材料的设计及微观机理的阐释具有重要的指导意义. 根据 TENG 的电容模型可以推断, 如果可以确保在摩擦电荷产生的高电压下不发生电介质的击穿, 就有可能通过降低电介质的厚度 d 来进一步增加表面电荷密度 σ ^[34].

事实上, 纳米电介质中许多调控方法的宏观目标在于提高介电常数、降低介电损耗、提高击穿场强等方面, 这也是提高摩擦电性能的关键因素.

2.2.2 纳米电介质中的微观界面模型

在纳米电介质材料中, 聚合物相与嵌入的纳米填料紧密接触, 形成了一个过渡区域, 其组成、密度、性能等相对于两个原本的均匀相而言发生了重大变化. 这种纳米级的过渡区域称为界面, 这些界面在纳米尺度上的物理和化学性质对电介质材料的宏观参数和整体性能有重要影响^[25], 也有助于对纳米电介质调控方法的深入理解.

1994 年, Lewis^[35] 首次提出了纳米电介质界面

的 Lewis 模型, 该模型认为纳米填料与聚合物基体通过物理、化学作用相结合, 并共同构成复杂的无机-有机相界面, 这种界面在材料的结构和功能上扮演着关键角色. 一旦施加外部电场, 纳米填料的表面就会因为与聚合物基体间的费米能级或化学势存在差异而产生电荷聚集的现象. 电荷的聚集将进一步导致聚合物基体在纳米填料附近区域感应出相反的电荷, 感应电荷可能来自周围聚合物基体中存在的移动离子或由于聚合物的极化产生, 在这一过程在纳米电介质材料形成了一种介电双层结构. 这个双层结构由两部分组成: 一是直接与纳米粒子表面相邻的紧密层, 二是在紧密层的外围形成的扩散层, 如图 3 所示. 当纳米填料的浓度达到足够高的水平后 (即渗滤阈值), 介电双层发生相互重叠, 在外电场的作用下将促成导电通道的形成, 也有助于材料内部载流子的输运. 此时, 纳米电介质材料的介电性能将会出现显著变化, 这在高性能电介质材料的设计和优化中需要尤为注意.

此外, Tanaka 和 Sackmann^[36] 提出了多核模型, 该模型认为界面区域由以下几个部分组成: 键合层 (第 1 层)、束缚层 (第 2 层)、松散层 (第 3 层). 键合层厚度约为 1 nm, 作为聚合物与纳米填料的过渡层, 由范德瓦耳斯力将两者连接. 在实际应用中, 常通过硅烷等偶联剂的键合作用增强两者的结合力. 束缚层厚度为 2—9 nm, 其包含的聚合物分子链由于键合层的存在和纳米填料表面牢固束缚. 此外, 深电荷陷阱被认为主要位于该层. 松散层厚度为几十纳米, 与束缚层以一种较为松散的方式耦合到一起. 松散层的分子链构象、可动性、自由体积和结晶度等与聚合物基体不同. 目前, 该模型被广泛用于解释聚合物纳米复合电介质的特殊性质, 如介电响应等.

基于上述界面模型, 电荷陷阱参数在纳米电介质的设计和改性中成为了得到了研究者的广泛关注. 电荷陷阱是一种在能带中能量水平处于禁带的局域态, 是影响介电材料电荷输运特性的最重要因素之一. 事实上, 在聚合物电介质的生产制造的过程中, 本身便会出现包括自由体积、空隙在内的物理缺陷及残留元素等化学缺陷, 产生各种能级和密度的电荷陷阱; 当掺杂纳米填料后, 填料/基质界面的存在也会引入许多电荷陷阱. 载流子可以被电荷陷阱捕获而在电介质内部形成空间电荷, 导致内部电场分布的改变, 而入陷电荷的脱陷和迁移往往

还伴随能量的释放过程. 对 TENG 而言, 摩擦电荷的表面分布、消散特性以及输出特性在很大程度上

也会受到电荷陷阱的影响. 因此, 电荷陷阱同样应当成为评估 TENG 使用的纳米电介质的关键参数.

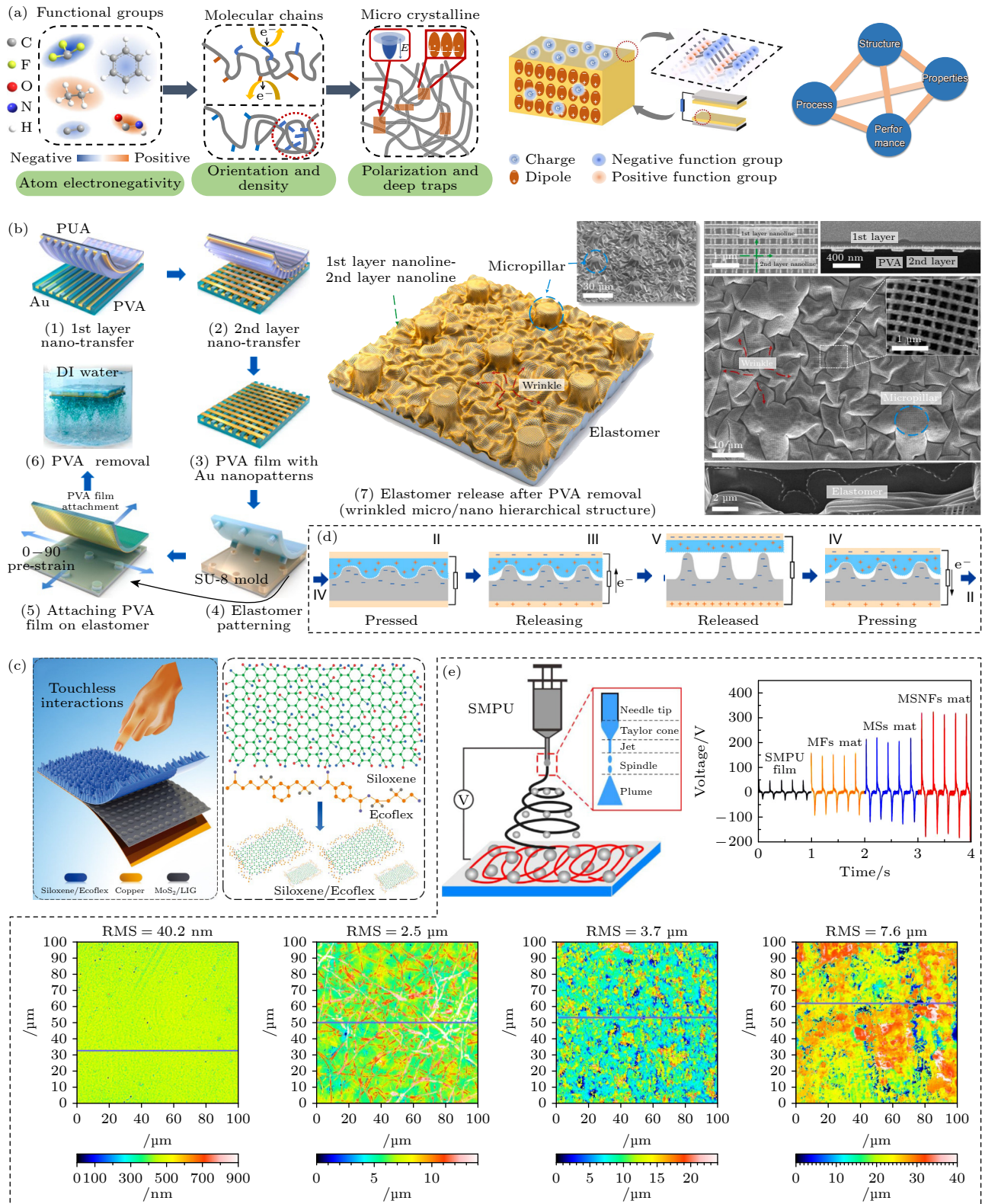


图 3 表面粗糙度控制策略 (a) 表面改性机制^[41]; (b) 表面图案化^[13]; (c) 砂纸模板法^[44]; (d) 静电纺丝 ZnO/PAN 纤维膜^[46]; (e) 静电纺丝 SMPU 纤维膜^[47]

Fig. 3. Surface roughness control strategy: (a) Surface modification mechanism^[41]; (b) surface patterning^[13]; (c) sandpaper template method^[44]; (d) electrospun ZnO/PAN fiber membrane^[46]; (e) electrospun SMPU fiber membrane^[47].

2.2.3 表征纳米电介质的基本方法

在评估纳米电介质的宏观性能方面, 通过在 10^6 — 10^{12} Hz 的宽频率范围内施加交变电场, 宽频介电谱 (broadband dielectric spectrum, BDS) 是分析聚合物分子弛豫过程和测量整体介电参数的强大工具. 在微观层面, 测量聚合物基体与纳米填料之间的相互作用时, 主要测量对象为分子间作用力和化学键参数. 傅里叶变换红外光谱 (Fourier-transform infrared spectrometer, FTIR) 和 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 常用于测量聚合物链中的官能团、表面元素的能量状态, 同时揭示纳米填料在基质中的分散程度和结合力 (如氢键). 此外, 界面层的厚度和纳米填料附近的密度与材料的自由体积和陷阱参数密切相关, 可以采用小角 X 射线散射 (small angle X-ray scattering, SAS) 来进行评估, 其原理在于利用了填料、基质和界面区域散射长度密度的差异.

目前, 还开发了许多基于原位探测界面区域的纳米级高空间分辨率表征技术, 如压电力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM)、开尔文探针力显微镜 (Kelvin probe force microscopy, KPFM) 等基于原子力显微镜的扫描探针的分析方法, 在局部结构的检测上更为直接. 在测量纳米电介质的电荷输运行为时, 可采用基于外部电流的热刺激电流法 (thermally stimulated current, TSC)、基于内部电荷振动的脉冲电声法 (pulsed electroacoustic, PEA) 或基于材料表面电位的等温表面电位衰减法 (isothermal surface potential decay, ISPD) 进行分析. 此外, 分子模拟技术能够从聚合物微观结构层面计算聚合物纳米电介质的结构、能量等理化参数, 主要基于分子动力学和密度泛函理论, 是探索机理的另一项重要工具. 当聚合物中掺杂的填料尺寸小至纳米级别时, 分子模拟技术通过综合分析纳米填料的尺寸、形状、界面作用等特性, 快速、直观的得到传统实验表征无法测量的参数, 如均方位移、结合力、自由体积等微观参数都可以由仿真计算获得. 此外, 介电常数、介电损耗、弹性模量等宏观参数也能够通过仿真计算获得, 以便于在实验前进行筛选和预测.

3 电介质的表面改性

3.1 表面改性机制

表面电荷密度 σ 对于 TENG 的输出起着关键

性作用, 其数值主要受到四个因素的共同限制, 即摩擦起电的能力 σ_{CE} 、最大空气击穿电荷密度 σ_{AB} 、介电材料的最大击穿电荷密度 σ_{DB} 以及材料间的接触效率 η ^[31]:

$$\sigma_{\max, \text{output}} = (\sigma_{CE}, \sigma_{AB}, \sigma_{DB}) \cdot \eta. \quad (9)$$

从 (9) 式可知, 想要获得高表面电荷密度的输出, 首先需要使材料具有强大的摩擦起电能力. 增大摩擦电介质材料间的接触面积以增强接触效率是一种便捷的方法, 通过在电介质表面构筑微/纳米结构的图案, 并且采用模板、光刻等制造技术来实现^[37-40]. 此外, 研究人员通常在摩擦序列中选择具有较大差距的电子吸引力的电介质材料进行配对, 以获得更大的摩擦起电能力. 对于具有一定粗糙度纳米电介质而言, 其电子吸引能力受到各种参数的影响, 例如官能团、分子链取向、宏观结晶等^[12]. 如图 3(a) 所示, 在原子水平上, 元素的电负性决定了在分子主链上的官能团的电子俘获能力, 从而进一步决定了摩擦电荷的极性和密度^[41]. 在分子水平上, 分子链的取向决定了暴露在接触界面的官能团种类及密度, 因此需要尽可能提高这些官能团的电子俘获能力, 或尽可能让具有高电子俘获能力的官能团排列于接触界面以提高电子云重叠的概率. 此外, 分子链堆积或缺陷产生的深陷阱对电荷的捕获和存储起着关键性作用, 同时结晶度的差异也影响着摩擦电荷诱导的电介质极化. 因此, 在纳米电介质表面的改性能够在原子和分子的水平上显著提高其摩擦起电能力和材料间的接触-分离效率.

3.2 表面粗糙度控制

对电介质材料表面粗糙度的控制, 通常可以采用图案化加工、掩模板微结构引入、多孔结构构建等简单易处理、便于大规模制备的方法^[42]. 例如, Ahn 等^[13] 采用一种结合纳米转移、成型和屈曲效应的方法将微米图案、纳米图案和褶皱集成在单个电介质上, 且能够独立调控 3 种不同的结构, 从而制造出褶皱的微/纳米 3D 分层结构, 如图 3(b) 所示. 这些结构不仅提供了电介质的高粗糙度和大表面积, 还可以根据 3D 分层结构赋予器件所需的不同性能, 如疏水性/亲水性、可拉伸性等. 除此之外, 利用砂纸打磨聚合物薄膜构筑微/纳米沟壑, 或利用砂纸模版制备纳米电介质材料是一种更为简单经济的方法^[43]. 例如, Shrestha 等^[44] 制备了一种

基于硅氧烷/Ecoflex 纳米复合介质的 TENG, 如图 3(c) 所示. 硅氧烷被添加到 Ecoflex 聚合物基体中, 增加了聚合物的介电性能和电子俘获能力. 同时, 采用砂纸模板形成微观结构以增大表面积, 协同提高 TENG 的整体输出性能.

在表面粗糙度控制的策略中, 静电纺丝也是一种简单、经济且用途广泛的纳米电介质材料制备方法, 以获得具有高表面积、高表面粗糙度、高孔隙率的具有均匀微纳结构的聚合物纤维并作为 TENG 的摩擦起电层^[45]. 静电纺丝制备的纳米纤维通常具有随机网络和均匀直径, 同时可以通过改变聚合物溶液特性 (如分子量、黏度、挥发性等)、静电纺丝参数 (如直流电压、收集距离、纺丝时间等) 和环境条件 (湿度、温度等) 制备串珠纤维、核壳纤维和中空纤维等结构, 以获得不同的摩擦起电性能.

Sun 等^[46] 开发了一种基于氧化锌 (ZnO)/聚丙烯腈 (PAN) 混合纳米纤维膜和 PDMS 薄膜的全封闭 TENG, 无需任何额外的支撑结构即可实现

封闭器件内部的接触分离. 静电纺丝技术和 ZnO NRs 的生长为 ZnO/PAN 纤维膜提供了较高的表面粗糙度和接触面积, 与单一 PAN 纳米纤维膜相比, ZnO/PAN 的表面粗糙度从 1.59 μm 提高到 3.07 μm . 图 3(d) 展示了高粗糙度纳米电介质材料在外力作用下接触-分离的过程, 由于 ZnO/PAN 纤维膜被 3D 结构的 PMDS 挤压, 材料间的接触起电效率大大提高. Xiong 等^[47] 通过调节 SMPU 电纺溶液的黏度, 制备了 3 种具有不同形貌的热刺激恢复性能的形状记忆聚氨酯 (shape memory polyurethane, SMPU) 纳米薄膜, 即微纤维、微球和微球-纳米纤维聚合物薄膜, 如图 4(e) 所示. 微结构赋予的高粗糙度增强了接触面积和 CE 效应, 与光滑的 SMPU 膜相比, 输出电压大约从 50 V 提高到了 150—320 V, 输出电流密度从 0.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 提高到了 $\sim 2.5\text{--}4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 此外, SMPU 纳米垫的自恢复性能使其能够通过热触发来恢复表面的微结构, 避免了重复机械脉冲导致的 TENG 输出性能的下降.

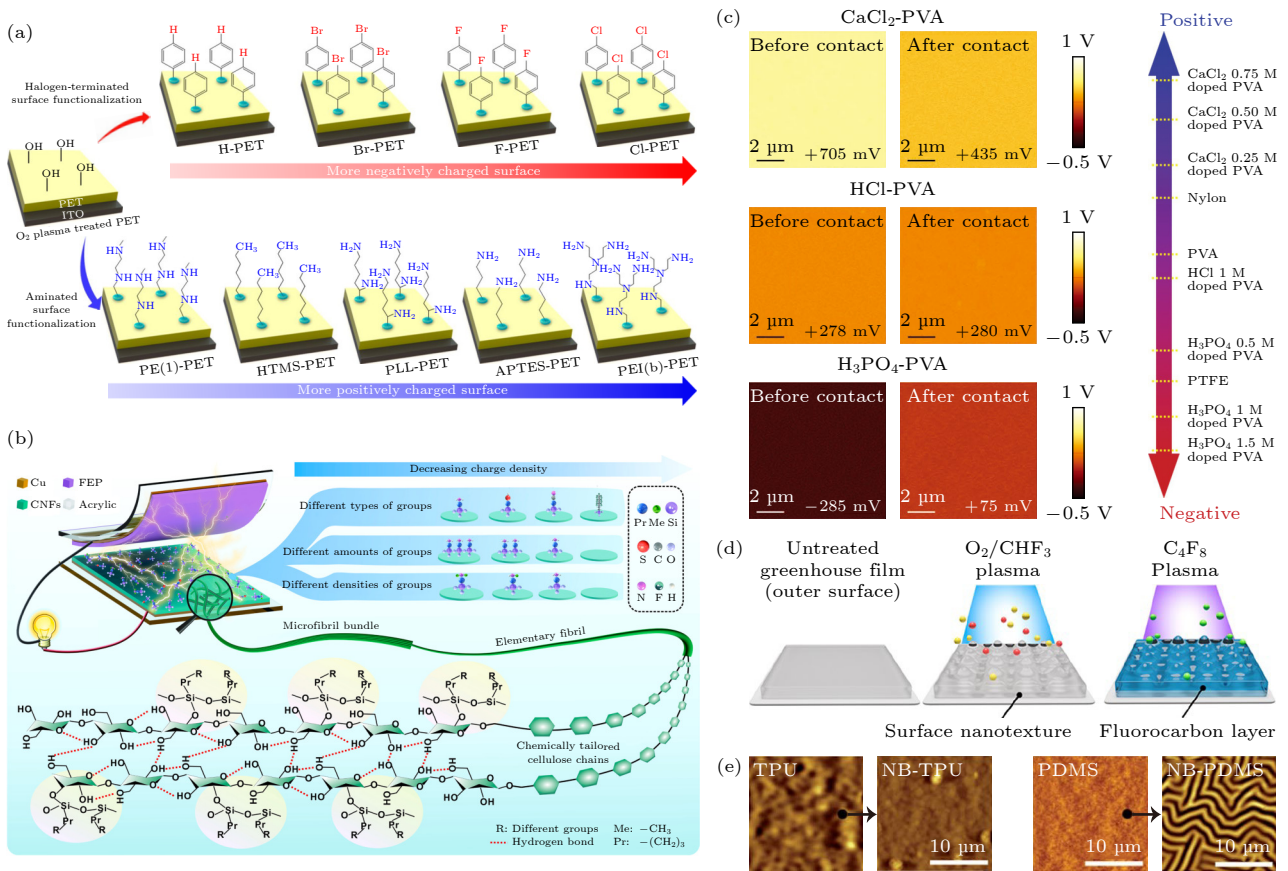


图 4 表面官能团修饰策略 (a) 原子层面修饰^[14]; (b) 纤维素分子修饰^[51]; (c) 离子改性^[52]; (d) 等离子体处理^[54]; (e) 中性束处理^[55]
 Fig. 4. Surface functional group modification strategy: (a) Atomic level modification^[14]; (b) cellulose molecule modification^[51]; (c) ion modification^[52]; (d) plasma treatment^[54]; (e) neutral beam treatment^[55].

尽管通过增大电介质材料表面粗糙度能够提升 TENG 的输出, 但这一方案也存在一定局限性. 一方面, 粗糙度提升对 CE 表面电荷密度的提升往往是有限的; 另一方面, 微纳结构引入或构筑的高粗糙度电介质表面也存在长期接触-分离或滑动引发的磨损问题, 进而导致输出性能的降低.

3.3 表面官能团修饰

电介质的化学结构与介电性能密切相关. 聚合物电介质分子链的重复单元中表面官能团的类型和密度可以决定宏观的接触起电行为, 包括摩擦电荷的密度和极性^[48]. 目前, 已经采用了多种物理参数来阐述电介质分子结构和宏观接触起电行为的关联性, 主要包括功函数、界面势垒、电子亲和能、能带结构 (最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 和最高占据原子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO))、结晶度、缺陷等^[12]. 因此, 通过在电介质表面引入具有不同电子俘获能力的官能团, 能够有效地改变表面电荷密度. 同时, 通过调整官能团的数量和密度, 可以更精确地控制电荷密度的范围^[49,50].

例如, Shin 等^[14]展示了一种原子层面的表面官能团化学修饰方法, 如图 4(a) 所示. 结果表明, 用三乙氧基 (4-氯苯乙基) 硅烷和支链聚乙烯亚胺功能化的表面分别具有最强的摩擦电负性和摩擦电正性. 如图 4(b) 所示, Liu 等^[51]选择了具有相同主链但具有不同端基的硅烷偶联剂, 包括 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (3-Aminopropyltriethoxysilane, APTES)、3-巯基丙基三乙氧基硅烷 (3-Mercaptopropyltriethoxysilane, MPTES)、3-氰基丙基三乙氧基硅烷 (3-Cyanopropyltriethoxysilane, CPTES)、三乙氧基-1H, 1H, 2H, 2H-十三氟辛基硅烷 (triethoxy-1H, 1H, 2H, 2H-tridecafluoro-n-octylsilane, PFOTES)、N-甲基氨丙基三甲氧基硅烷 (N-Methylaminopropyltrimethoxysilane, NMAPS) 和 (N, N-二甲基氨丙基) 三甲氧基硅烷 ((N, N-dimethylaminopropyl) trimethoxysilane, NNMAPS), 来修饰纤维素纳米纤维 (cellulose nanofibrils, CNFs) 的表面. 结果表明, CF_2CF_3 -CNFs 和 CN-CNFs 对应的摩擦电输出有所下降, 而 NH_2 -CNFs 和 SH-CNFs 对应的摩擦电输出增加. 此外, 离子掺杂也是用于增强摩擦电输出的有效的表面修饰技术. 阴离子和阳离子可以在固体聚合物电解质 (solid

polymer electrolytes, SPEs) 中创建额外的未占据电子状态, 使电介质成为更正极性或更负极性的摩擦电材料. 例如, Ryu 等^[52]提出了向 TENG 聚合物电介质中添加不对称离子配对电解质的策略, 如图 4(c) 所示. 当添加阳离子多于阴离子的磷酸 (H_3PO_4) 时, 聚乙烯醇 (PVA) 可能成为最负极性的摩擦电介质之一, 而当添加阴离子多于阳离子的氯化钙 (CaCl_2) 时, PVA 可能成为最正极性的摩擦电介质之一.

等离子体处理可以促进电介质表面分子化学键的断裂和生成, 具有低成本、操作简单、加工时间短等优点, 近年来被应用于高性能摩擦电介质的开发. 具体地, 等离子体表面改性可以通过消融、交联、活化和沉积等形式实现. 其中, 等离子体消融主要利用高能活性粒子使聚合物表面弱共价键断裂并形成洁净且具有活性的电介质表面; 等离子体交联则利用等离子体活性粒子诱发交联反应并构建耐腐蚀、耐磨损的表面, 有助于高性能摩擦电材料的开发; 等离子体活化则是利用等离子体中高活性的羰基、羧基、和羟基等替换电解质表面弱键合结构; 等离子体聚合多应用于将单体可交联小分子结合成大分子并形成聚合物薄膜^[53].

例如, Zhang 等^[54]采用电感耦合等离子体 (inductively coupled plasma, ICP) 刻蚀方法, 利用碳氟类化合物 (三氟甲烷 (CHF_3) 和八氟环丁烷 (C_4F_8)) 分两个步骤来化学修饰聚乙烯 (PE) 的表面, 如图 4(d) 所示. 这种方法丰富了 PE 薄膜的氟元素含量, 同时增强了其疏水性, 并增大了表面粗糙度. 此外, 中性束 (neutral beam, NB) 技术是一种先进的基于等离子体刻蚀的电介质表面处理技术. 由于该方法在目标电介质表面上几乎不会形成自由基、电荷或缺陷, 因此可以通过 NB 处理形成薄而致密的氧化物或氮化物, 从而创建具有电气稳定性的精细表面. Kim 等^[55]利用基于 N_2 和 O_2 气体的 NB 工艺对聚二甲氧基硅烷 (PDMS) 和热塑性聚氨酯 (TPU) 的表面进行了化学修饰, 如图 4(e) 所示. 结果表明, 低能量的 O_2 -NB 处理对于摩擦电负性的 PDMS 材料有效, 而高能量的 N_2 -NB 处理增强了摩擦电正性的 TPU 材料的性能. 通过配对这两种经过 NB 处理的聚合物电介质, 能够显著提高 TENG 的输出性能. 需要指出的是, 等离子体表面改性或处理涉及复杂的物理化学过程, 通过对等离子体放电参数的调控能够实现聚合物界面特性的改性, 是一种高效、可控的处理策略.

4 纳米电介质的体改性

4.1 提高相对介电常数

2.2.1 节中提到, 理想电介质材料的极化形式主要包括电子位移极化、离子位移极化和偶极取向极化等; 对于工程电介质材料, 通常还存在着界面极化、空间电荷极化和热离子极化等其他形式的极化. 由于摩擦电荷产生电场的影响, TENG 中使用的电介质材料通常会同时受到多种类型极化的作用. 利用各种极化机制提高纳米电介质的相对介电常数是体改性的重要方法.

掺杂纳米填料能有效的诱导铁电聚合物中更高的极性相含量. 与非极性相相比, 极性相由于其更强的静电势、偶极子-偶极子相互作用以及更为离域的 LUMO, 在电介质材料的宏观层面上能够

展现出更大的相对介电常数^[56]. 如图 5(a) 所示, 铁电聚合物如聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 和聚偏氟乙烯-三氟乙烯 (PVDF-TrFE) 等是 TENG 中常用的负极性摩擦电介质, 具有 5 个不同的相: α , β , γ , δ 和 ϵ ^[56-58], 其中 β 相是具有最高电活性的极性相. 同时, 热塑性聚合物如聚酰胺 6 (PA6)、聚酰胺 66 (PA66) 和聚酰胺 11 (PA11) 是 TENG 中常用的正极性摩擦电介质, 具有 4 个不同相: α/α' , β , γ 和 δ' , 其中 δ' 相是极性相. 在众多能够合成高极性相含量聚合物的工业制造方法中, 静电纺丝由于制造成本低、工序简单而最为常用. 通过原位电场极化和高压直流电场下的机械拉伸的共同作用, 在纺丝过程中, 聚合物重复单元中极性官能团产生的偶极子将沿着聚合物骨架的一侧 (平行于纤维轴) 重新排列, 从而产生净非零偶极子.

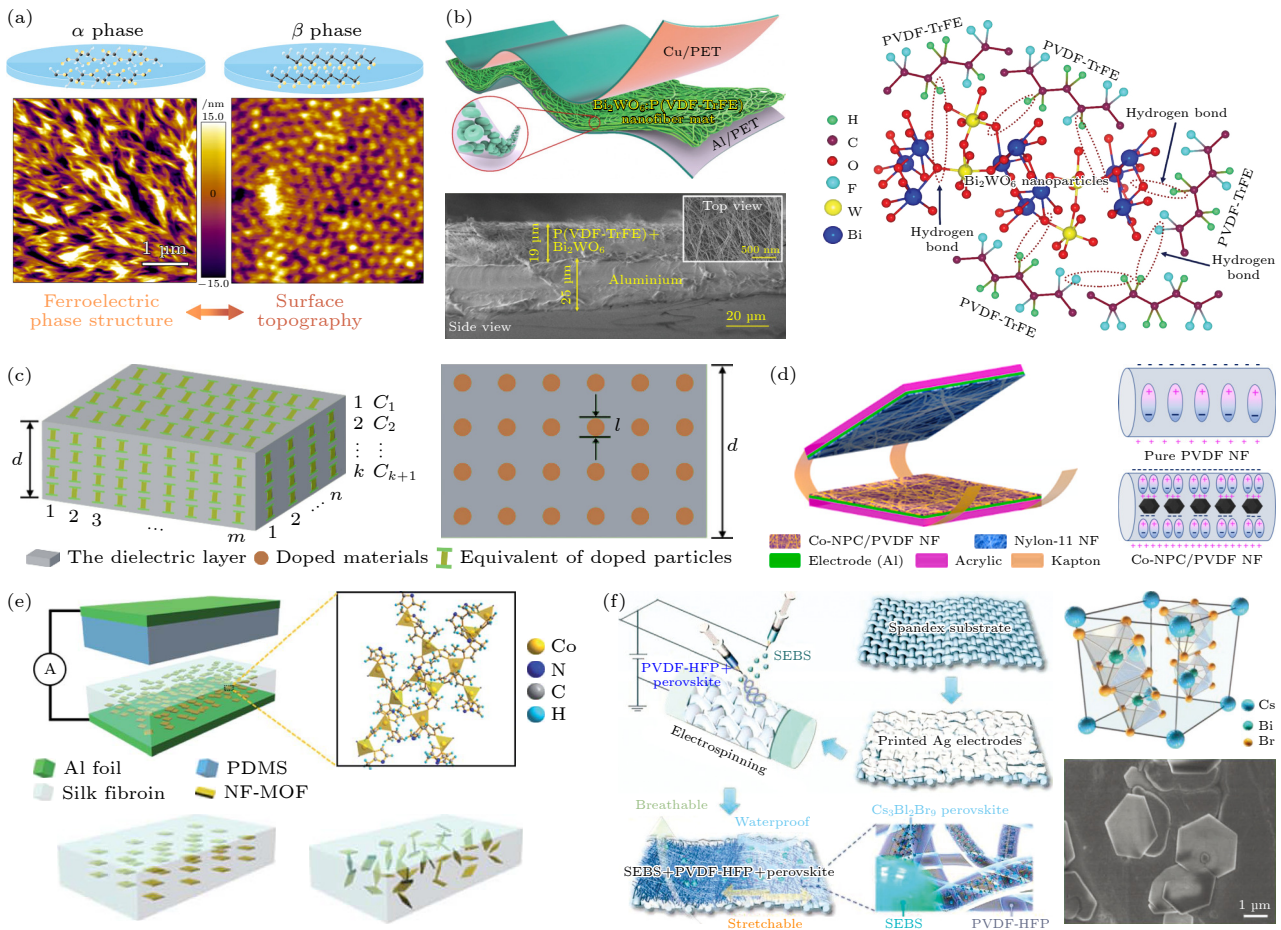


图 5 提高相对介电常数的策略 (a) 极性相诱导示意图^[57]; (b) Bi_2WO_6 :PVDF-TrFE 纳米纤维膜^[15]; (c) 微电容器模型示意图^[67]; (d) Co-NPC/PVDF 介质形成的微电容器^[69]; (e) MOF 纳米片/丝素蛋白复合膜^[70]; (f) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ /PVDF-HFP 纳米纤维膜^[72]

Fig. 5. Strategies for improving relative permittivity: (a) Schematic diagram of polar phase induction^[57]; (b) Bi_2WO_6 :PVDF-TrFE nanofiber membrane^[15]; (c) schematic diagram of the microcapacitor model^[67]; (d) microcapacitor formed by Co-NPC/PVDF dielectric^[69]; (e) MOF nanoflakes/silk fibroin composite membrane^[70]; (f) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ /PVDF-HFP nanofiber membrane^[72].

此外,与在制造工艺方面的改进相比,掺杂改性可以在更大程度上增大极性相的含量,例如在聚合物基质中掺入有机或无机的高介电常数压电填料(例如钛酸钡(BaTiO_3)^[59,60]和锆钛酸铅压电陶瓷(PZT)^[31]等)或导电填料(例如石墨烯(graphene)^[61]、碳纳米管(CNT)^[62,63]和过渡金属碳/氮/碳氮化物(MXene)^[64-66]等).掺杂后电活性极性相晶体形成的机制可归因于强界面相互作用,导致聚合物分子链和纳米填料之间形成氢键或其他的静电相互作用(范德瓦耳斯吸引力),诱导二次极化.在掺杂过程中,纳米填料充当用于结晶聚合物的排列的成核剂,因此纳米填料中表面官能团的含量越高,界面相互作用力就越强,聚合物电介质中的偶极取向就越明显.如图5(b)所示,Bharti等^[15]制备了一种基于钨酸铋(Bi_2WO_6):PVDF-TrFE的无毒、柔性的高性能 TENG.直接带隙的 Bi_2WO_6 具有高光催化活性、窄带隙(~ 3 eV)、高介电常数(80)等卓越的化学、物理和机械性能,掺入聚合物基质后, Bi_2WO_6 :PVDF-TrFE 纳米纤维膜的相对介电常数高达44,所制备的 TENG 约在 0.15 kgf (1 kgf = 9.8 N) 下能产生 205 V 的输出电压和 11.91 mA/m² 的电流密度.纳米电介质极化的增强主要是因为 Bi_2WO_6 纳米颗粒与 PVDF-TrFE 聚合物之间的相互作用, Bi_2WO_6 中存在的孤电子对为 PVDF-TrFE 提供了成核位点,大大提高了 PVDF-TrFE 中的 β 相含量.PVDF-TrFE 的氢(H)原子和 Bi_2WO_6 的氧(O)原子之间由于电负性差异,带负电的 O 原子被带正电的 H 原子吸引从而形成氢键,导致 O 原子和 H 原子发生位移,使 Bi_2WO_6 :PVDF-TrFE 纳米电介质具有高度非中心对称性.

用于 TENG 摩擦层的聚合物电介质通常具有柔韧、耐磨和易于加工等优点,但它们的相对介电常数普遍较低,如 PVDF 在 $f = 100$ Hz 时介电常数约为 8.相比之下,无机陶瓷介电材料具有较高的介电常数,但其抗冲击性能和介电强度较差,不适合直接作为需要承受长时间、周期性外部机械力的摩擦电介质^[59].因此,将具有高介电常数的纳米颗粒(或导电纳米颗粒)掺入聚合物基质,是提高介电材料整体相对介电常数的最为直接和简单的方法,有助于实现不同类型介电材料的优势互补.此时,纳米填料中的载流子会在摩擦电荷产生的电场的作用下重新分布,导致空间电荷的积累以及界面极化,这将在一定程度上提高电介质的电荷存储

能力.当纳米填料以适量比例均匀分散在聚合物电介质薄膜中时,可以将这些填料视为嵌入在大电容器中的若干小电容器,如图5(c)所示^[67].纳米填料掺杂后,电介质等效电容 C' 由于微型电容器的存在得到了提高,其表达式为

$$C' = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{d} + \varepsilon_0 \varepsilon_r m n \pi \left(\frac{l}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{d - kl} - \frac{1}{d}\right), \quad (10)$$

式中, l 表示单个微电容器的直径, m , n 和 k 分别表示电介质沿 x 、 y 和 z 轴方向排列的微电容器的数量.可以看出,掺杂后电介质的内部相当于引入了大量的电荷捕获位点.掺杂纳米填料的类型、形状(孔径)、数量和均匀程度等都会对电介质的性能产生显著的影响,这为后续电介质的掺杂改性提供了充足的理论依据^[68].

金属有机物框架(MOF)是一类由无机金属离子和有机配体通过强配位键连接而成的晶体纳米材料,具有优异的纳米级孔隙率、高比表面积和可调节的孔径,是一类用于提高 TENG 输出性能的高效填料.如图5(d)所示,MOF 衍生的钴基纳米多孔碳(Co-NPC)材料在掺入 PVDF 基质后,在聚合物电介质内部形成了微型电容器,将摩擦电介质表面捕获电荷的能力提高了 9.5 倍^[69].同时,由于 Co-NPC 与 PVDF 溶液之间介电性能不匹配引起的介电泳力的综合作用,在静电纺丝过程中 Co-NPC 纳米颗粒能够与 PVDF 纳米纤维同轴排列,提高了 PVDF 中电活性 β 相的形成.通过与 Nylon-11 纳米纤维配对,协同提高了输出功率密度(19.24 W/m²).对于正极性材料,Chen 等^[70]将窄带隙、高纵横比的二维 MOF 纳米片掺入丝素蛋白(silk fibroin, SF)中制备了一种复合薄膜,并研究了二维填料排列程度对微电容器和输出性能的影响,如图5(e)所示.结果表明,质量分数为 0.2% 的 MOF 纳米片以平面排列的方式分散在 SF 基体中,能够获得最大的等效电容值,相应的 TENG 输出功率密度提升了 9 倍.相比随机排列,平面排列方式能更好地构建微电容器网络,即充当微电容器电极的 MOF 纳米片可以由 SF 绝缘介质均匀隔开.此外,Li 等^[71]制备了一种 TPU/云母纳米纤维来增强相对介电常数及摩擦电正性,输出功率密度从纯 TPU 的 88 mW/m² 提高到了 1458 mW/m².

值得注意的是,部分高介电常数的纳米填料具有高缺陷密度,有助于更好地发挥微电容器在电荷

的存储方面的作用. 例如, Jiang 等^[72]将一种高介电常数的无铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 嵌入 PVDF-HFP 纳米纤维或附着在 PVDF-HFP 纳米纤维的表面进行掺杂改性, 如图 5(f) 所示. 由于钙钛矿的高缺陷密度, 成功地引入了大量的电荷捕获位点, 并提高了 PVDF-HFP 的极性 β 相含量, 从而协同提高纤维膜的相对介电常数. 然而, 这种向聚合物基质中直接掺杂的改性方法面临着填料分散性较差的重大挑战, 这是目前许多已报道工作中普遍存在的问题. 这可能导致在高比例掺杂的情况下纳米颗粒发生严重团聚, 从而降低了电介质材料的综合性能, 也降低了 TENG 的电气输出.

4.2 抑制介电损耗

根据 4.1 节中的讨论, 掺杂改性已经被证明是一种提高纳米电介质介电常数的有益方法. 然而, 通过将纳米填料与聚合物溶液直接混合制备的纳米电介质材料, 由于其填料与聚合物基质之间存在显著的物理和化学性质差异 (如表面能、化学键等), 导致填料/基质界面的兼容性和黏附性较差. 因此, 纳米颗粒在聚合物中很难实现均匀分散, 在高比例掺杂的情况下极易发生团聚, 对电介质的宏观性能产生不利影响, 如电介质的泄漏电流密度急剧增大^[73].

Ghosh 等^[73]报道的 TPU/BaTiO₃/MXene 纳米电介质薄膜除了具有较高电荷捕获能力, 其介电损耗也得到了有效的抑制. 在 TPU/BaTiO₃ 纳米电介质中, 具有铁电性的 BaTiO₃ 能够通过降低费米能级捕获注入的电荷, 同时能够阻碍大分子链的移动, 最终阻碍了空间电荷在纳米电介质中的迁移和积聚, 因此其介电损耗主要是弛豫损耗而非电导损耗. 而在 TPU/MXene 纳米电介质中, 介电损耗源于导电 MXene 纳米片的高载流子迁移率导致的电导损耗, 其数值 ($\tan\delta \approx 0.77$) 高于 TPU/BaTiO₃ 中的弛豫损耗 ($\tan\delta \approx 0.026$). 然而, 在 TPU/BaTiO₃/MXene 纳米复合电介质中, 由于 BaTiO₃ 纳米颗粒能够从 MXene 纳米片的界面捕获了大量空间电荷, 从而能够在提高电介质整体相对介电常数 ($\epsilon_r \approx 30$) 的同时大大降低其电导损耗 ($\tan\delta \approx 0.24$).

对纳米填料和聚合物基质之间的界面进行修饰以增强其相互耦合是一种实现平衡高介电常数和低介电损耗的有效策略. 如图 6(a) 所示, 为降低介电损耗, Peng 等^[16]于 2022 年在银纳米颗粒

(AgNPs)-PDMS 的界面上引入了第 3 相, 即在 AgNPs 外部包裹一层无定形碳壳. 所制备的 Ag@C@PDMS 纳米复合电介质与纯 AgNPs 嵌入 PDMS 基质 (Ag@PDMS) 相比, 介电损耗降低了 50%, 同时保持了较高的相对介电常数, 相比 PDMS 提高了 2.6 倍. 这主要是因为 AgNPs 外部的碳壳层具有较低的表面自由能、适中的介电常数和较低电导率, 从而在摩擦电荷产生的电场作用下, 纳米电介质内部电场分布均匀, 纳米填料之间的导电路径也得到了阻碍.

事实上, 对于核壳结构纳米填料掺杂的电介质, 在导电填料或高介电常数填料外部涂覆一层绝缘壳可以大大降低介电损耗. 即使在高填料浓度下, 在纳米颗粒表面构建无机或有机的绝缘涂层也可以充当夹层 (缓冲区), 抑制相邻纳米颗粒之间载流子的迁移, 从而减弱在纳米复合电介质上形成的泄漏电流. 然而, 涂覆绝缘壳后整体介电常数通常也会发生下降, 且通过降低纳米填料的浓度可能可以达到相同的效果 (降低介电常数和介电损耗). 为进一步探究核壳结构纳米填料的本质优势, Zhou 等^[74]将不同厚度和结晶度的 Al₂O₃ 包裹 Al 纳米颗粒 (Al@Al₂O₃) 掺入 PVDF 基质以深入了解极化机制, 如图 6(b) 所示. 结果表明, 纳米填料中绝缘壳的作用不仅是简单地降低介电损耗, 其能够实现粒子内极化 (单个粒子内的电子极化) 和粒子间极化 (电子在若干相近粒子间的迁移) 的独立或解耦控制. 换言之, 粒子间的极化可以通过绝缘壳的厚度来进行调控, 而粒子内的极化可以通过纳米填料的质量分数来调控, 因此具有合适壳厚与填料浓度的纳米电介质可以同时获得高介电常数和低介电损耗, 有助于实现电介质综合性能的提升.

4.3 提高介电强度

将高介电常数的纳米颗粒掺杂到聚合物基质中会引入大量的缺陷, 引起纳米颗粒团聚并在界面中形成空隙. 特别是当掺杂纳米填料的数量接近渗滤阈值时, 极易引发强界面电场下摩擦电材料的击穿^[67]. 这主要是因为聚合物基质与纳米填料间具有显著的介电特性差异, 界面相互作用较弱, 且在界面处出现明显的局部电场扭曲现象, 降低了电介质的击穿场强. 因此, 在对摩擦电介质进行掺杂改性时, 应采取额外的手段尽可能提高其击穿场强.

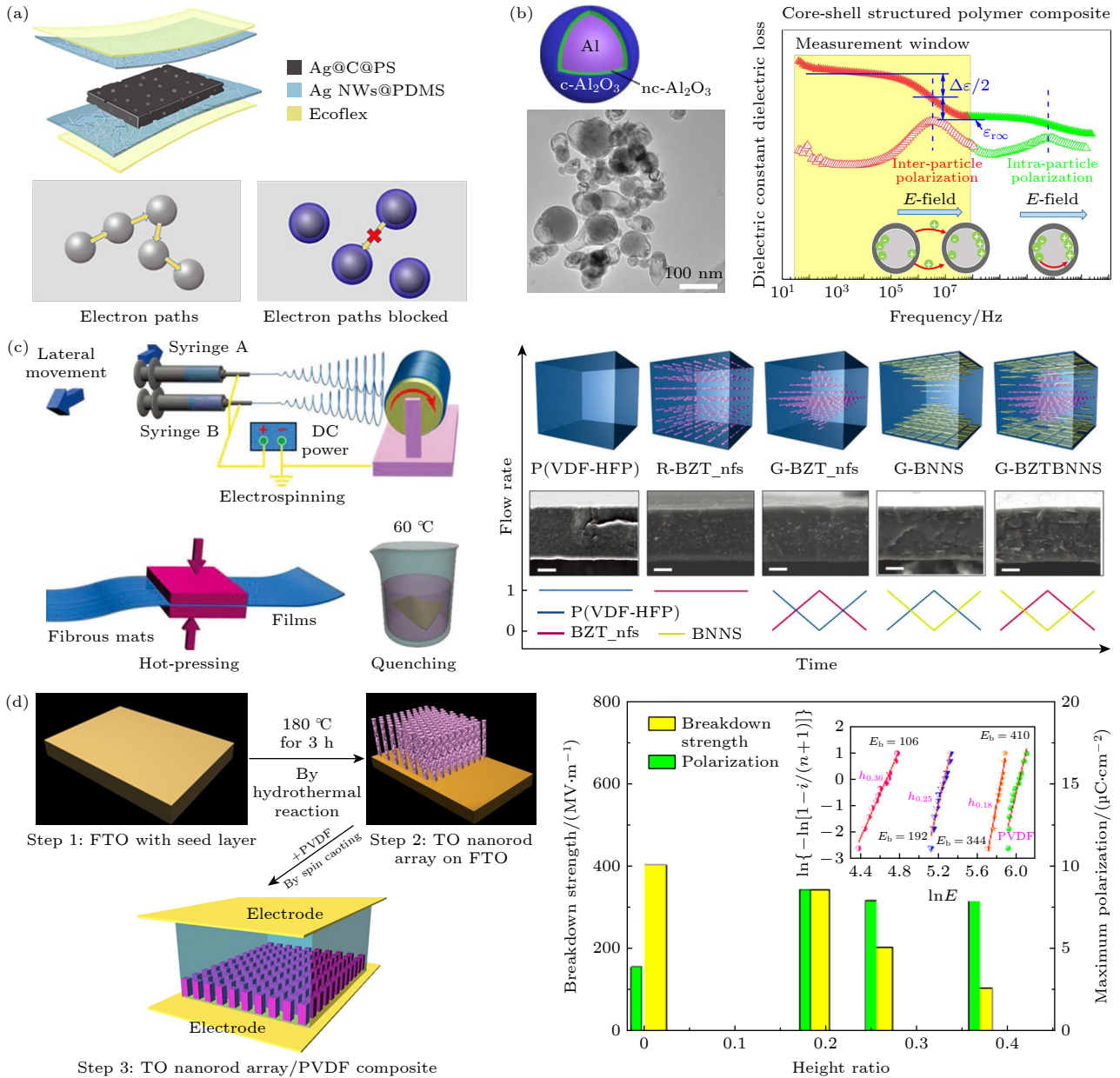


图 6 抑制相对介电损耗、提高介电强度的策略 (a) Ag@C 纳米颗粒掺入 PDMS 基质^[16]; (b) Al@Al₂O₃ 纳米颗粒掺入 PVDF 基质^[74]; (c) Ba(Zr_{0.21}Ti_{0.79})O₃ 和 BNNs 共同掺入 PVDF 基质^[76]; (d) TiO₂ 纳米棒阵列掺入 PVDF 基质^[75]

Fig. 6. Strategies to suppress relative dielectric loss and improve dielectric strength (a) Ag@C nanoparticles incorporated into PDMS matrix^[16]; (b) Al@Al₂O₃ nanoparticles incorporated into PVDF matrix^[74]; (c) Ba(Zr_{0.21}Ti_{0.79})O₃ and BNNs incorporated into PVDF matrix^[76]; (d) TiO₂ nanorod array incorporated into PVDF matrix^[75].

从掺杂改性的角度, 已经开发出了许多高效的技术来提高击穿场强. 首先, 可以在聚合物基质中添加具有优秀的绝缘和耐压性能的纳米填料, 以阻碍导电路径和电树枝的形成. 例如, 氮化硼纳米片(BNNS)是一种宽禁带(高达 6 eV)且具有高电气击穿强度(高达 800 kV/mm)的二维材料, 可以有效地抑制电介质中载流子的输运^[75]. 另一方面, 可以通过改变纳米填料的形状及其在聚合物基质中的分布和取向, 从而弯曲、延长载流子的迁移路径,

增加触发电介质整体击穿所需的临界电场.

例如, Luo 等^[76]提出了一种具有高介电强度的混合纳米填料, 由 BaTiO₃ 纳米颗粒紧密镶嵌在 BNNS 中构成, 并将其掺杂在 PVDF 电介质薄膜中. 其中, BNNS 在填料中充当 BaTiO₃ 纳米颗粒的载体, 以在高电场下同时提高电介质的绝缘性能和介电常数. 结果表明, 质量分数为 5% 的纳米填料能够显著提高介电击穿强度, 击穿场强 E_b 约为 580 kV/mm, 是纯 PVDF 薄膜的 1.76 倍. 2019 年,

Jiang 等^[77] 基于静电纺丝、热压和热淬火的非平衡加工方法制造了一种锆钛酸钡 ($\text{Ba}(\text{Zr}_{0.21}\text{Ti}_{0.79})\text{O}_3$) 纳米纤维和六方氮化硼纳米片共同填充 PVDF 基质的复合电介质材料, 并采用互相穿插的梯度结构, 如图 6(c) 所示. 两种纳米填料在 PVDF 中的合理分布增大了电荷注入的势垒高度, 提高了击穿场强而不损害纳米复合材料的相对介电常数, 有助于在更高的电场下实现更高的极化. 此外, Yao 等^[75] 制备了一种一维 TiO_2 纳米棒阵列为填料、PVDF 为基体的纳米电介质材料, 如图 6(d) 所示. 大高宽比的一维纳米线或纳米纤维可以用相对较低的掺杂率来提高介电常数, 同时聚合物基质中 TiO_2 纳米棒的高度取向和均匀分散能够显著减少填料团聚的问题, 在介电击穿的过程中电树枝的生长路径扭曲并延长, 从而实现了介电常数和击穿强度之间的平衡.

5 纳米电介质的结构优化

5.1 电荷传输层、储存层、阻挡层

在 TENG 的运行过程中, 摩擦电荷在产生后还会经历电荷的储存和衰减等阶段, 最终建立摩擦电荷的动态平衡, 从而使器件达到稳定的输出^[34]. 电荷的消散机制主要分为气体中和、体中和以及表面中和. 因此在消散过程产生了多种路径, 例如在电介质表面发生切向消散, 以及在环境气氛和湿度影响下向周围空气扩散. 此外, 电荷还可能垂直消散到本体中, 在电场的驱动力下朝着电极的方向漂移, 并由于电荷的浓度梯度而发生扩散, 这些漂移或扩散的电荷最终可能与电极上感应的相反极性电荷中和^[78-80]. 其中, 电荷的垂直扩散程度和速率与电荷陷阱的深度和密度密切相关. 因此, 通过限制摩擦电荷的衰减来增强输出性能与提高摩擦电荷的产生同样重要. 对摩擦电荷衰减的抑制需要增加摩擦电介质内的电荷陷阱位点数量, 而单一摩擦电介质材料能够存储的摩擦电荷量是有限的. 因此, 可以通过对电介质进行合理的结构设计, 例如在摩擦电介质与电极间引入额外的电荷捕获层来存储更多的摩擦电荷并阻碍其逃逸. 此外, 还有必要设计电荷阻挡层以构建能量势垒, 防止存储的电荷穿过电荷捕获层/电极界面^[81-85].

首先, 对于充当电荷捕获层的电介质材料, 其通常具有更多的物理或化学缺陷 (例如交联点、残

余极性基团、晶格缺陷等), 有助于提高对电荷的捕获能力. 聚苯乙烯 (PS) 和聚酰亚胺 (PI) 是典型的用于电荷捕获层的聚合物介质, 主要是因为其分子链上的苯环提供了丰富的电荷捕获位点^[34]. 许多二维纳米材料由于其具有可调节的带隙宽度和独特的晶体结构属性, 使它们同样成为充当电荷捕获层的重要电介质. 例如, Jiang 等^[86] 在 PVDF 薄膜上抽滤了一层氧化还原石墨烯-银纳米颗粒 (rGO-AgNPs) 混合材料作为 TENG 的中间电荷捕获层, 如图 7(a) 所示. rGO 中碳原子的 sp^2 杂化结构引起的电荷捕获效应与 AgNPs 增强的极化效应相结合, 用于防止界面电荷扩散和漂移, 相较于无中间层的传统 TENG 表面电荷密度提高了约 500%. Lü 等^[87] 发现摩擦电介质的体积电导率显著影响着电荷捕获层捕获电荷的深度及输出性能的提升程度, 如图 7(b) 所示. 这项工作采用 TPU 作为摩擦电介质, 在其下方添加了一层 PI 介质作为电荷捕获层, 同时采用多壁碳纳米管 (MWCNTs) 作为调节摩擦电介质 TPU 体积电导率的导电纳米填料. 当电介质中没有 PI 层且未掺杂 MWCNTs 时, 生成的摩擦电荷被捕获在 TPU 的浅陷阱中, 很容易发生电荷的衰减. 当 TPU 下方存在 PI 层时, 摩擦电荷将被捕获在 PI 层的深陷阱中, 其脱陷、逸出的速率大大降低. 此外, 在没有电荷捕获层的情况下, 在 TPU 中添加 MWCNTs 会导致摩擦电介质的体积电导率提高, 而摩擦电荷将轻松从 TPU 的浅陷阱中逸出并引发电荷损失. 最后, 当使用 MWCNTs/TPU 作为摩擦电介质、PI 作为电荷捕获层时, TPU 的体积电导率得到提高, 使新产生的摩擦电荷更容易到达 PI 层并被捕获, 也就是允许更多的摩擦电荷从浅陷阱中运输到深陷阱, 从而最大限度地抑制了摩擦电荷的衰减. 从上述机制可以看出, 通过协同优化摩擦电介质的体积电导率, 可以显著增强中间层捕获电荷的能力, 进而改善 TENG 的输出性能.

其次, 在摩擦电介质和电荷捕获层之间再添加一层额外的电荷传输层作为中间层, 可以进一步抑制表面电荷衰减并提高输出电荷密度. 电荷传输层将在摩擦电介质产生摩擦电荷后, 将更多表面电荷传递到用于电荷捕获的中间层内部的深陷阱. 摩擦层、电荷传输层、电荷捕获层 3 层电介质协同作用, 显著增强了电荷的输运效率, 并提高了电极上诱导电荷的数量. 因此, 在设计中间层的过程中应综合

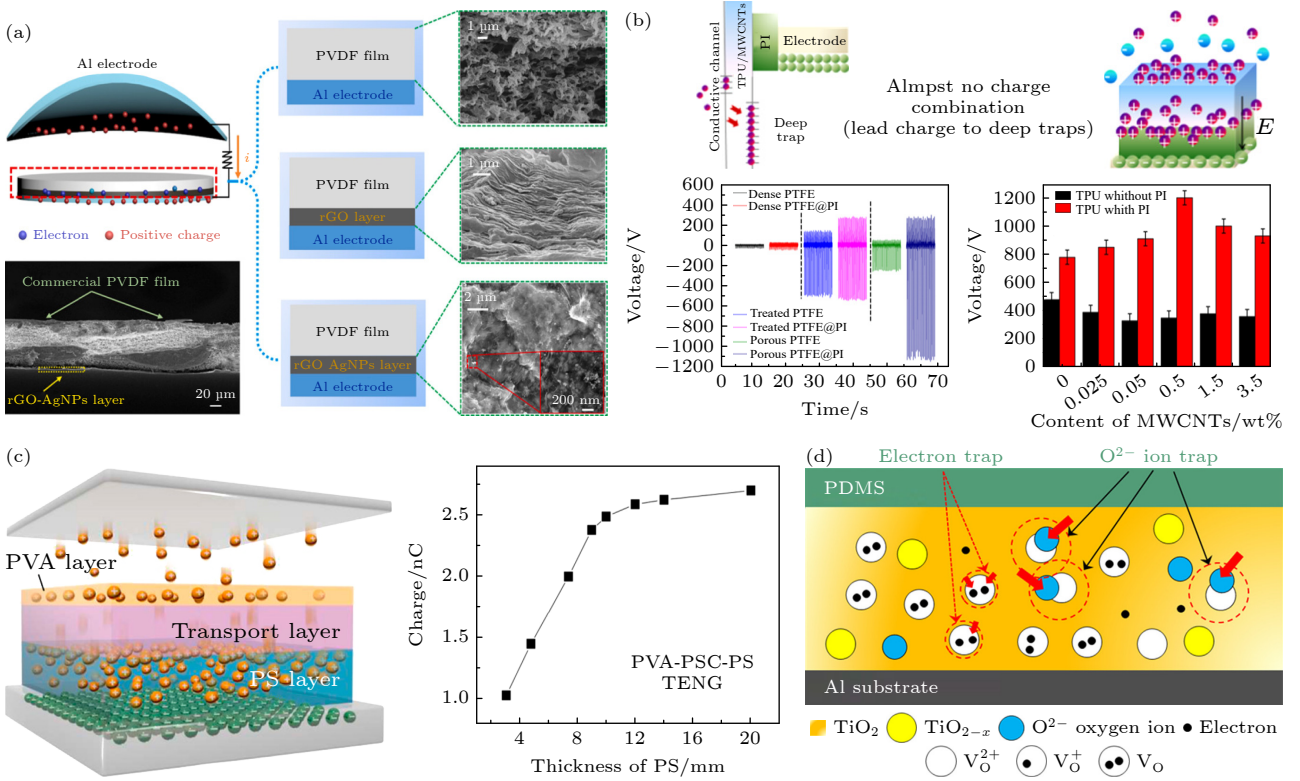


图 7 电荷传输层、储存层、阻挡层 (a) rGO-AgNPs 充当电荷捕获层^[86]; (b) 摩擦电介质体积电导率对电荷捕获的影响^[87]; (c) PVA-PVA/CNT-PS 充当电荷收集层、传输层和储存层^[17]; (d) TiO_x 充当电荷阻挡层^[84]

Fig. 7. Charge transport-storage-blocking layer: (a) rGO-AgNPs functioning as charge trapping layer^[86]; (b) effect of tribo-layer volume conductivity on charge trapping^[87]; (c) PVA-PVA/CNT-PS functioning as charge transport, transfer, and storage layer^[17]; (d) TiO_x functioning as charge blocking layer^[84].

考虑静电感应、电子漂移速率和陷阱位点等多方面因素,以充分发挥各层介质的性能优势。如图 7(c) 所示, Cui 等^[17] 提出了一种 3 层复合结构作为正极性摩擦层的 TENG, 从最外层到底部堆叠电荷收集层(摩擦层)、电荷传输层以及电荷存储层。其中,摩擦层为 PVA 材料,电荷传输层为掺杂 CNT 的 PVA 材料(PVAC),而电荷存储层为 PS 材料。当这种多层复合结构同时应用于负极性摩擦层和正极性摩擦层时,总摩擦电荷密度从 0.97 nC/cm² 提高到了 16 nC/cm²。

最后,与介质内部富含电荷捕获位点的电荷捕获层不同,还可以采用具有高介电常数的电介质作为电荷阻挡层来阻止摩擦电介质中摩擦电荷向电极迁移或扩散的过程。适合用于电荷阻挡层的电介质材料应当具备较高的相对介电常数、较低的缺陷密度、较大的禁带宽度等特性^[88]。例如, Park 等^[84] 在 CS-TENG 中添加了一层基于 TiO_x 的高介电常数电荷阻挡层,用于在 Al 电极和 PDMS 摩擦电层之间建立起能量屏障(图 7(d))。此外,添加 TiO_x 后,电子和氧负离子捕获的程度会发生变化。TiO_x

的添加成功减少了泄漏电流路径的形成, TENG 的输出峰值功率达到了 2.5 mW (3 Hz 和 5 N), 相比改性前的 TENG 提高了 25 倍。

5.2 多层结构

在纳米电介质中,纳米填料与聚合物基质之间普遍存在着微观的界面,这些界面对电介质的整体性能产生着重大的影响。而对于多层结构的纳米电介质薄膜,还存在另一种类型的界面,即相邻电介质层与层之间的宏观界面。当外加电场时,与纳米填料/聚合物基质之间会发生界面极化的现象类似,电导率及相对介电常数存在差异的层间界面,同样会发生空间电荷的积累(夹层极化),这将导致电介质内部局部电场的扭曲,并进一步诱导偶极子转向^[89]。

在多层电介质薄膜中,夹层极化的效果可以看作是在电介质内部引入额外的电荷捕获位点,这对于复合薄膜的整体介电性能具有显著影响。MWS (Maxwell-Sillar-Wagner) 模型是一种典型的用于解释夹层极化机制的物理模型,如图 8(a) 所示^[90]。

假设 σ_f 和 P_f 分别表示层间界面处的电荷密度和极化强度, 其表达式为

$$\sigma_f = \frac{(\sigma_1 \varepsilon_2 - \sigma_2 \varepsilon_1)U}{(\sigma_1 + \sigma_2)d}, \quad (11)$$

$$P_f = \frac{(\sigma_1 \varepsilon_2 - \sigma_2 \varepsilon_1)U}{2(\sigma_1 + \sigma_2)d}, \quad (12)$$

式中, U 表示由摩擦电荷产生的电压, σ_1 和 σ_2 分别表示上层电介质和下层电介质的体电导率, ε_1 和 ε_2 分别表示上层电介质和下层电介质的相对介电常数. 当 $\sigma_1 \varepsilon_2 = \sigma_2 \varepsilon_1$ 时, 层间界面处没有电荷积累, 界面极化强度为 0. 当 $\sigma_1 \varepsilon_2 \neq \sigma_2 \varepsilon_1$ 时, 界面电荷密度和极化强度会随着 $|\sigma_1 \varepsilon_2 - \sigma_2 \varepsilon_1|$ 的增大而增大. 因此, 通过对电介质的多层结构进行介电常数和电导率的差异化调控也是提高电介质整体相对介电常数以及表面电荷密度的有效策略. 然而, 多层电介质薄膜界面处积累的电荷可能会导致

介质损耗的增大, 进而影响 TENG 的输出性能.

例如, Park 等^[91] 制备了一种具有增强极化效应和应力集中的铁电多层纳米复合电介质, 其结构为交替的 PVDF-TrFE 基质和 BaTiO₃ 纳米颗粒层, 如图 8(b) 所示. 与 BaTiO₃ 纳米颗粒随机分散在 PVDF-TrFE 基质中相比, 具有交替的有机/无机多层结构可以有效地将 TENG 外部施加的垂直应力传递到无机纳米粒子, 并增大有机和无机材料之间的有效应力, 从而进一步诱导极化, 因此在 10 kHz 时多层结构薄膜的相对介电常数 (17.06) 高于纯 PVDF-TrFE 薄膜的介电常数 (13.9) 和单层 PVDF-TrFE/BaTiO₃ 纳米复合电介质 (15.9). 此外, Kim 等^[90] 提出了一种由双层薄膜构成的摩擦电介质, 其中一层是具有不同官能团的聚对二甲苯衍生物, 另一层是 MWCNT-PDMS 复合介质层. 由于聚对二甲苯衍生物和 MWCNT-PDMS 之

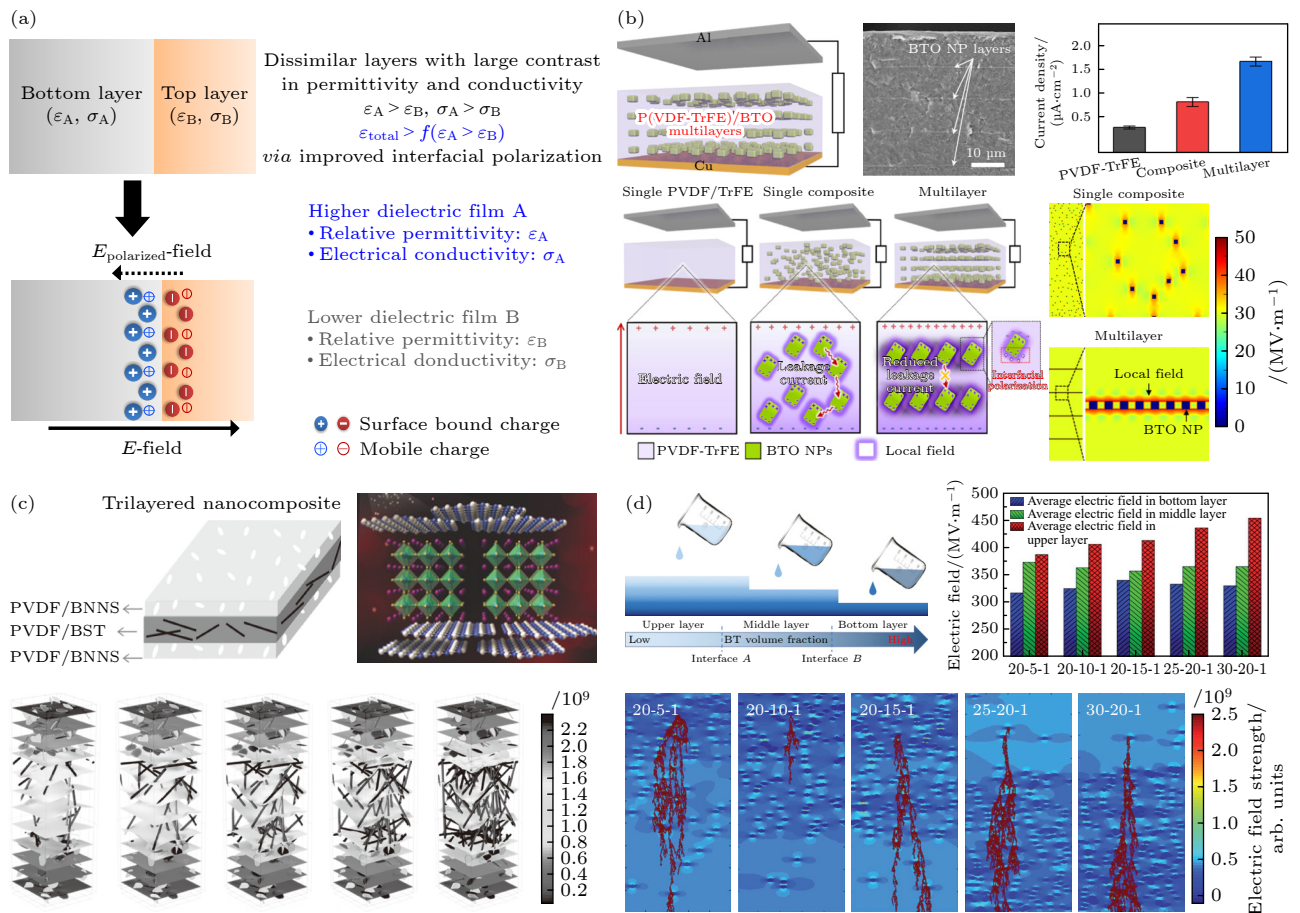


图 8 多层电介质结构设计 (a) Maxwell-Sillar-Wagner 模型^[90]; (b) 铁电多层纳米复合电介质^[91]; (c) PVDF/BNNS-PVDF/BST-PVDF/BNNS 三层结构电介质^[92]; (d) 梯度浓度的 PVDF/BaTiO₃ 三层结构电介质^[94]

Fig. 8. Multilayered dielectric structure design: (a) Maxwell-Sillar-Wagner model^[90]; (b) ferroelectric multilayer nanocomposite dielectric^[91]; (c) PVDF/BNNS-PVDF/BST-PVDF/BNNS three-layer structure dielectric^[92]; (d) PVDF/BaTiO₃ three-layer structure dielectric with gradient concentration^[94].

间的显著的介电常数差异, 双层薄膜可以有效地诱导界面极化, 从而显著提高 TENG 输出. 在另一项工作中, Zhong 等^[68]提出了一种双层聚己内酯 (PCL) 纳米纤维膜作为正极性的摩擦电介质, 包括位于外层的 PCL 纳米纤维和位于内层的 PCL/CNTs 纳米纤维. 当 PCL/CNTs 纤维膜具有质量分数为 3% 的 CNT 掺杂量, 且两层纳米纤维膜的厚度比为 1:1 时, TENG 的短路转移电荷可以达到 $84 \mu\text{C}/\text{m}^2$ (1 Hz), 是采用 PCL 作为摩擦介质的 TENG 的 8.4 倍.

通常, 多层电介质的异质界面不仅能够提高整体的介电常数, 其对于电树枝的生长也具有一定的阻挡作用. 多层电介质的突出优点是高度可调控性, 合理设计的多层结构可以有效抑制电介质/电极和电介质/电介质界面对电荷的注入及迁移, 构建阻断击穿路径的界面势垒, 从而提高多层电介质的击穿强度. 事实上, 多层电介质的每一层都可以作为高击穿场强层或高介电常数层, 前者有助于抑制导电通道的形成, 而后者有助于在高场强下提供更高的极化强度. 如图 8(c) 所示, Liu 等^[92]采用热压法制备了一种 3 层结构的纳米电介质, 其外层由分散在 PVDF 基体中的氮化硼纳米片组成 (PVDF/BNNS) 以提高高击穿场强, 而 PVDF 与钛酸钡纳米线形成中间层 (PVDF/BST) 以提高高介电常数, 材料整体击穿强度达到了 588 MV/m. 2019 年, Jiang 等^[18]提出了一种 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP/BaTiO₃ 多层堆叠的电介质薄膜, 并优化了其堆叠顺序和数量 (至多 16 层). 对于单层 PVDF-HFP/BaTiO₃ 介质, BaTiO₃ 纳米颗粒的高掺杂浓度会促进电荷注入介质内部, 并为电荷在介质中建立更高效的迁移通道, 而相比之下纯 PVDF-HFP 介质具有更高的绝缘性能. 因此, 在多层 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP/BaTiO₃ 堆叠的介质中, 层间界面处的极化电荷将诱导与电场方向相反的强去极化电场 E_d 的产生, 这将降低介质界面的局域电场并提高电荷迁移的势垒高度. 因此, 介质的击穿场强被提高到了 862 MV/m.

此外, 基于梯度浓度掺杂的多层电介质也得到了广泛的研究^[93]. 如图 8(d) 所示, Wang 等^[94]将不同掺杂浓度的 PVDF/BaTiO₃ 电介质薄膜依次排列 (浓度从上层到下层逐渐增大), 形成梯度浓度的 3 层结构纳米电介质, 同时形成两个梯度界面. 通过调整 BaTiO₃ 填料含量的梯度, 可以形成一个

弱电场区域作为有效的绝缘屏障以阻碍电树枝的发展, 避免了电介质的完全击穿. 基于梯度浓度掺杂策略的多层电介质对于材料整体的相对介电常数影响相对较小, 但由于杨氏模量的增大和界面效应的改善, 大大提高了介质的击穿强度和泄漏电流密度, 并通过连续改变掺杂浓度成功地调节了介质内的电场梯度分布. 上述方法为应用于高性能 TENG 的摩擦电介质设计、制备提供了重要参考.

6 总结与展望

高性能的电介质材料是提升 TENG 器件输出的基础和核心. 近年来, 研究人员围绕电介质材料的表面改性、体改性和功能层结构优化等开展了大量工作, 并围绕聚合物纳米电介质的介电性能调控开展广泛研究, 推动了面向 TENG 的高性能电介质材料研发与应用. 然而, 目前仍存在一些亟待解决的问题.

1) 完善高性能摩擦电介质的设计理论

利用第一性原理计算、数值仿真模拟等方法, 结合先进的微观表征方法, 国内外学者初步揭示了不同类型电介质接触起电的电荷来源, 尤其是肯定了电子作为主导载流子的重要结论. 然而, 目前针对聚合物化学结构与摩擦电性能的关系仍缺乏统一、全面的认识, 高性能摩擦电介质的设计与改性指导方法仍需要进一步探索, 不同调控手段对电介质摩擦电性能的耦合贡献及作用机制仍不明确.

2) 对摩擦电介质材料进行多维融合调控

TENG 的高性能输出与摩擦电介质材料的表面电荷密度及其动态行为密切相关, 不仅需要考虑表面电荷密度产生与消散间的动态平衡, 还需要抑制空气击穿和电荷消散. 结合基于偶极子极化、界面极化、夹层极化等原理的表面改性、体改性, 以及功能层引入、器件结构适应性优化等策略, 进一步实现摩擦电介质的电荷转移、捕获和储存能力的协同增强, 有望进一步提升电介质的高电荷存储密度及 TENG 的输出能效.

3) 实现摩擦电介质的规模化生产和商业化应用

现阶段, 围绕高性能摩擦电介质材料的研发在实验室层面取得了诸多进展, 未来应致力于开发耐用、高效、低成本的规模化材料制备方法, 以推动 TENG 的商业化应用. 另外, 考虑 TENG 集成组网应用需求, 摩擦电介质材料的高性能配合、单元

间冗余设计等也是未来提升网络可靠性与能量收集效率所面临的重要挑战。

参考文献

- [1] Fan F R, Tian Z Q, Lin Wang Z 2012 *Nano Energy* **1** 328
- [2] Kim W G, Kim D W, Tcho I W, Kim J K, Kim M S, Choi Y K 2021 *ACS Nano* **15** 258
- [3] Chang A, Uy C, Xiao X, Xiao X, Chen J 2022 *Nano Energy* **98** 107282
- [4] Wang Z L 2021 *Rep. Prog. Phys.* **84** 096502
- [5] Deng H C, Xiao S, Yang A J, Wu H Y, Tang J, Zhang X X, Li Y 2023 *Nano Energy* **115** 108738
- [6] Fan Y Y, Zhang L, Li D C, Wang Z L 2023 *Nano Energy* **118** 108959
- [7] Chen G, Wang J, Xu G Q, Fu J J, Gani A B, Dai J H, Guan D, Tu Y P, Li C Y, Zi Y L 2023 *EcoMat* **5** e12410
- [8] Liang Y, Xu X Y, Zhao L B, Lei C Y, Dai K J, Zhuo R, Fan B B, Cheng E, Hassan M A, Gao L X, Mu X J, Hu N, Zhang C 2023 *Small* **2308469**
- [9] Zhou L L, Liu D, Wang J, Wang Z L 2020 *Friction* **8** 481
- [10] Jiang F, Zhan L X, Lee J P, Lee P S 2023 *Adv. Mater.* **36** 2308197
- [11] Liu Y H, Mo J L, Fu Q, Lu Y X, Zhang N, Wang S F, Nie S X 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2004714
- [12] Tao X L, Chen X, Wang Z L 2023 *Energy Environ. Sci.* **16** 3654
- [13] Ahn J, Zhao Z J, Choi J, Jeong Y, Hwang S, Ko J, Gu J, Jeon S, Park J, Kang M, Del Orbe D V, Cho I, Kang H, Bok M, Jeong J H, Park I 2021 *Nano Energy* **85** 105978
- [14] Shin S H, Bae Y E, Moon H K, Kim J, Choi S H, Kim Y, Yoon H J, Lee M H, Nah J 2017 *ACS Nano* **11** 6131
- [15] Bharti D K, Veeralingam S, Badhulika S 2022 *Mater. Horiz.* **9** 663
- [16] Peng Z H, Xiao X, Song J X, Libanori A, Lee C, Chen K, Gao Y, Fang Y S, Wang J, Wang Z K, Chen J, Leung M K H 2022 *ACS Nano* **16** 20251
- [17] Cui N Y, Liu J M, Lei Y M, Gu L, Xu Q, Liu S H, Qin Y 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 2891
- [18] Jiang J Y, 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
- [19] Wang S, Lin L, Wang Z L 2012 *Nano Lett.* **12** 6339
- [20] Wang S H, Lin L, Xie Y N, Jing Q S, Niu S M, Wang Z L 2013 *Nano Lett.* **13** 2226
- [21] Mallineni S S K, Behlow H, Dong Y, Bhattacharya S, Rao A M, Podila R 2017 *Nano Energy* **35** 263
- [22] Niu S, Wang Z L 2015 *Nano Energy* **14** 161
- [23] Liu D, Zhou L L, Cui S N, Gao Y K, Li S X, Zhao Z H, Yi Z Y, Zou H Y, Fan Y J, Wang J, Wang Z L 2022 *Nat. Commun.* **13** 6019
- [24] Wang H B, Huang S Y, Kuang H Z, Zhang C, Liu Y L, Zhang K H, Cai X Y, Wang X Z, Luo J K, Wang Z L 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2300529
- [25] Wang S J, Luo Z, Liang J J, Hu J, Jiang N S, He J L, Li Q 2022 *ACS Nano* **16** 13612
- [26] Khandelwal G, Maria Joseph Raj N P, Kim S 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2101170
- [27] Wang Z L, Wang A C 2019 *Mater. Today* **30** 34
- [28] Kim M P, Um D S, Shin Y E, Ko H 2021 *Nanoscale Res. Lett.* **16** 35
- [29] Liu Z Q, Huang Y Z, Shi Y X, Tao X L, Yang P, Dong X Y, Hu J, Huang Z X, Chen X Y, Qu J P 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2302164
- [30] Wang Z, Cheng L, Zheng Y B, Qin Y, Wang Z L 2014 *Nano Energy* **10** 37
- [31] Wu H Y, He W C, Shan C C, Wang Z, Fu S K, Tang Q, Guo H Y, Du Y, Liu W L, Hu C G 2022 *Adv. Mater.* **34** 2109918
- [32] Li X, Tung C H, Pey K L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 072903
- [33] Baird M E 1975 *Phys. Bull.* **26** 54
- [34] Wang C Y, Guo H Y, Wang P, Li J W, Sun Y H, Zhang D 2023 *Adv. Mater.* **35** 2209895
- [35] Fradera X, Austen M A, Bader R F W 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 304
- [36] Tanaka M, Sackmann E 2005 *Nature* **437** 656
- [37] Feng H F, Li H Y, Xu J, Yin Y M, Cao J W, Yu R X, Wang B X, Li R W, Zhu G 2022 *Nano Energy* **98** 107279
- [38] Muthu M, Pandey R, Wang X, Chandrasekhar A, Palani I A, Singh V 2020 *Nano Energy* **78** 105205
- [39] Sun X, Liu Y J, Luo N, Liu Y, Feng Y G, Chen S G, Wang D A 2022 *Nano Energy* **102** 107691
- [40] Li Y, Xiao S, Zhang X X, Jia P, Tian S S, Pan C, Zeng F P, Chen D C, Chen Y Y, Tang J, Xiong J Q 2022 *Nano Energy* **98** 107347
- [41] Liu Z Q, Huang Y Z, Shi Y X, Tao X L, He H Z, Chen F D, Huang Z X, Wang Z L, Chen X Y, Qu J P 2022 *Nat. Commun.* **13** 4083
- [42] Aazem I, Walden R, Babu A, Pillai S C 2022 *Results in Engineering* **16** 100756
- [43] Mule A R, Dudem B, Yu J S 2018 *Energy* **165** 677
- [44] Shrestha K, Sharma S, Pradhan G B, Bhatta T, Maharjan P, Rana S S, Lee S, Seonu S, Shin Y, Park J Y 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2113005
- [45] Li Y, Xiao S, Luo Y, Tian S S, Tang J, Zhang X X, Xiong J Q 2022 *Nano Energy* **104** 107884
- [46] Sun Y, Zheng Y D, Wang R, Lei T D, Liu J, Fan J, Shou W, Liu Y 2022 *Nano Energy* **100** 107506
- [47] Xiong J Q, Luo H S, Gao D C, Zhou X R, Cui P, Thangavel G, Parida K, Lee P S 2019 *Nano Energy* **61** 584
- [48] Li S Y, Nie J H, Shi Y X, Tao X L, Wang F, Tian J W, Lin S Q, Chen X Y, Wang Z L 2020 *Adv. Mater.* **32** 2001307
- [49] Lin S Q, Zheng M L, Luo J J, Wang Z L 2020 *ACS Nano* **14** 10733
- [50] Luo N, Feng Y G, Li X J, Sun W X, Wang D A, Ye Q, Sun X J, Zhou F, Liu W M 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 15344
- [51] Liu Y H, Fu Q, Mo J L, Lu Y X, Cai C C, Luo B, Nie S X 2021 *Nano Energy* **89** 106369
- [52] Ryu H, Lee J, Kim T, Khan U, Lee J H, Kwak S S, Yoon H, Kim S 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700289
- [53] Sundriyal P, Pandey M, Bhattacharya S 2020 *Int. J. Adhes. Adhes.* **101** 102626
- [54] Zhang Q, Jiang C M, Li X J, Dai S F, Ying Y B, Ping J F 2021 *ACS Nano* **15** 12314
- [55] Kim W, Okada T, Park H W, Kim J, Kim S, Kim S W, Samukawa S, Choi D 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 25066
- [56] Li L Z, Wang X L, Hu Y Q, Li Z H, Wang C F, Zhao Z R 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2109949
- [57] Yu S Y, Tai Y Y, Milam-Guerrero J, Nam J, Myung N V 2022 *Nano Energy* **97** 107174
- [58] Li L Z, Wang X L, Hu Y Q, Li Z H, Zhao Z R, Zheng G 2023 *Nano Energy* **115** 108724
- [59] Xi B B, Wang L L, Yang B, Xia Y F, Chen D L, Wang X 2023 *Nano Energy* **110** 108385

- [60] Min G, Pullanchiyodan A, Dahiya A S, Hosseini E S, Xu Y, Mulvihill D M, Dahiya R 2021 *Nano Energy* **90** 106600
- [61] Shi L, Jin H, Dong S R, Huang S Y, Kuang H Z, Xu H S, Chen J, K Xuan W P, Zhang S M, Li S J, Wang X Z, Luo J K 2021 *Nano Energy* **80** 105599
- [62] Tang Y, Xu B G, Gao Y Y, Li Z H, Tan D, Li M Q, Liu Y F, Huang J X 2022 *Nano Energy* **103** 107833
- [63] Sun Q Z, Ren G Z, He S H, Tang B, Li Y J, Wei Y W, Shi X W, Tan S X, Yan R, Wang K L, Yu L Y Z, Wang J J, Gao K, Zhu C C, Song Y X, Gong Z Y, Lu G, Huang W, Yu H D 2023 *Adv. Mater.* **36** 2307918
- [64] Salauddin Md, Rana S M S, Sharifuzzaman Md, Song H S, Reza Md S, Jeong S H, Park J Y 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2203812
- [65] Cao V A, Kim M, Lee S, Van P C, Jeong J R, Park P, Nah J 2023 *Nano Energy* **107** 108128
- [66] Bhatta T, Maharjan P, Cho H, Park C, Yoon S H, Sharma S, Salauddin M, Rahman M T, Rana S S, Park J Y 2021 *Nano Energy* **81** 105670
- [67] Suo X, Li B, Ji H F, Mei S L, Miao S, Gu M W, Yang Y Z, Jiang D S, Cui S J, Chen L G, Chen G Y, Wen Z, Huang H B 2023 *Nano Energy* **114** 108651
- [68] Zhong J X, Hou X J, He J, Xue F, Yang Y, Chen L, Yu J B, Mu J L, Geng W P, Chou X J 2022 *Nano Energy* **98** 107289
- [69] Rahman M T, Rana S S, Zahed M A, Lee S, Yoon E S, Park J Y 2022 *Nano Energy* **94** 106921
- [70] Chen Z, Cao Y, Yang W, An L, Fan H, Guo Y 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 799
- [71] Li W J, Lu L Q, Yan F, Palasantzas G, Loos K, Pei Y T 2023 *Nano Energy* **114** 108629
- [72] Jiang F, Zhou X R, Lü J, Chen J, Chen J T, Kongcharoen H, Zhang Y H, Lee P S 2022 *Adv. Mater.* **34** 2200042
- [73] Ghosh S K, Kim J, Kim M P, Na S, Cho J, Kim J J, Ko H 2022 *ACS Nano* **16** 11415
- [74] Zhou W Y, Li T, Yuan M X, Li B, Zhong S L, Li Z, Liu X R, Zhou J J, Wang Y, Cai H W, Dang Z M 2021 *ESM* **42** 1
- [75] Yao L M, Pan Z B, Liu S H, Zhai J W, Chen H H D 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 26343
- [76] Luo S B, Yu J Y, Yu S H, Sun R, Cao L Q, Liao W H, Wong C P 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803204
- [77] Jiang J Y, Shen Z H, Cai X K, Qian J F, Dan Z K, Lin Y H, Liu B L, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803411
- [78] Xie X K, Chen X P, Zhao C, Liu Y N, Sun X H, Zhao C Z, Wen Z 2021 *Nano Energy* **79** 105439
- [79] Pérez A T, Castellanos A 1989 *Phys. Rev. A* **40** 5844
- [80] Shi K, Chai B, Zou H, Min D, Li S, Jiang P, Huang X 2022 *Research* **2022** 2022/9862980
- [81] Cui N Y, Gu L, Lei Y M, Liu J M, Qin Y, Ma X H, Hao Y, Wang Z L 2016 *ACS Nano* **10** 6131
- [82] Feng Y G, Zheng Y B, Zhang G, Wang D A, Zhou F, Liu W M 2017 *Nano Energy* **38** 467
- [83] Li Z L, Zhu M M, Qiu Q, Yu J Y, Ding B 2018 *Nano Energy* **53** 726
- [84] Park H W, Huynh N D, Kim W, Lee C, Nam Y, Lee S, Chung K B, Choi D 2018 *Nano Energy* **50** 9
- [85] Salauddin M, Rana S S, Sharifuzzaman M, Lee S H, Zahed M A, Do Shin Y, Seonu S, Song H S, Bhatta T, Park J Y 2022 *Nano Energy* **100** 107462
- [86] Jiang H X, Lei H, Wen Z, Shi J H, Bao D Q, Chen C, Jiang J X, Guan Q B, Sun X H, Lee S T 2020 *Nano Energy* **75** 105011
- [87] Lü S S, Zhang X, Huang T, Yu H, Zhang Q H, Zhu M F 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 2566
- [88] Xie X, Fang Y, Lu C, Tao Y, Yin L, Zhang Y, Wang Z, Wang S, Zhao J, Tu X, Sun X, Lim E G, Zhao C, Liu Y, Wen Z 2023 *Chem. Eng. J.* **452** 139469
- [89] Feng M J, Feng Y, Zhang T D, Li J L, Chen Q G, Chi Q G, Lei Q Q 2021 *Adv. Sci.* **8** 2102221
- [90] Kim M P, Lee G, Noh B, Kim J, Kwak M S, Lee K J, Ko H 2024 *Nano Energy* **119** 109087
- [91] Park Y, Shin Y E, Park J, Lee Y, Kim M P, Kim Y R, Na S, Ghosh S K, Ko H 2020 *ACS Nano* **14** 7101
- [92] 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
- [93] 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
- [94] Wang Y F, Wang L X, Yuan Q B, Niu Y J, Chen J, Wang Q, Wang H 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 10849

SPECIAL TOPIC—Heat conduction and its related interdisciplinary areas

Dielectric materials for high-performance triboelectric nanogenerators^{*}

Deng Hao-Cheng^{1) #} Li Yi^{1) #} Tian Shuang-Shuang²⁾
Zhang Xiao-Xing²⁾ Xiao Song^{1) †}

1) (*State Key Laboratory of Power Grid Environmental Protection, School of Electrical Engineering and Automation, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

2) (*Hubei Engineering Research Center for Safety Monitoring of New Energy and Power Grid Equipment, School of Electrical and Electronic Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*)

(Received 21 January 2024; revised manuscript received 5 March 2024)

Abstract

Triboelectric nanogenerator (TENG), as a micro-nano power source or self-powered sensor, has shown great prospects in various industries in recent years. The TENG output performance is closely related to the contact electrification characteristics of the triboelectric dielectric material. Herein, we first introduce the relevant fundamental theory and models of TENG and tribo-dielectrics. Then, we introduce the material selection, modification method (including surface modification and bulk modification) and structural design strategy of TENG dielectric material. Surface and bulk modification mainly involve surface roughness control, surface functional group regulation, and optimization of dielectric parameters. In terms of dielectric structural design, the principle of charge transport, trapping, and blocking layers as well as typical techniques to improve the dielectric properties of TENGs through multi-layer structures are highlighted. Finally, challenges and directions for future research are discussed, which is conducive to the fabricating of high-performance TENG dielectric materials.

Keywords: triboelectric nanogenerator, dielectric material, micro-nano composite materials, charge control

PACS: 07.10.Cm, 52.25.Mq, 62.23.Pq, 72.20.Jv

DOI: [10.7498/aps.73.20240150](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240150)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52207169).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: xiaosong@whu.edu.cn

专题: 纳米电介质电-热特性

电缆绝缘材料交联聚乙烯的老化及寿命调控*

王江琼¹⁾ 李维康^{2)†} 张文业¹⁾ 万宝全¹⁾ 查俊伟^{1)3)‡}

1) (北京科技大学化学与生物工程学院, 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

2) (北京智慧能源研究院, 北京 102211)

3) (北京科技大学顺德创新学院, 佛山 528300)

(2024年1月30日收到; 2024年2月26日收到修改稿)

交联聚乙烯 (cross-linked polyethylene, XLPE) 因其优异的力学性能和绝缘性能广泛应用于电力电缆领域中, 但在高压电缆的运行过程中 XLPE 不可避免会受到电老化、热老化和电-热联合老化的影响, 使得材料的性能和寿命下降, 因此需要对 XLPE 的老化性能和使用寿命进行调控. 本文介绍了 XLPE 的结构特性和交联机理, 系统分析了其老化过程及影响机制, 并概述了接枝、共混和纳米粒子改性等调控策略, 同时基于寿命评估模型探究了 XLPE 因老化而导致的寿命衰减问题. 最后, 展望了调控 XLPE 电缆绝缘材料使用寿命策略的未来方向, 为 XLPE 电缆绝缘材料的进一步改进和长期稳定运行提供理论指导.

关键词: 交联聚乙烯, 交联机理, 耐老化性能, 长寿命**PACS:** 88.80.hj, 84.70.+p, 61.82.Ms**DOI:** 10.7498/aps.73.20240201

1 引言

高压直流 (high voltage direct current, HVDC) 电缆是柔性直流输电的核心元件, 在远距离供电、跨海传输以及新能源并网等方面具有十分重要的意义^[1-3]. 与交流输电相比, 直流输电在容量大、电压高、距离远等方面具有很多优点^[4]. 现如今, HVDC 电缆的发展重点是如何提高输电效率、减少能源损耗以及提高电缆的使用寿命和可靠性. 同时, 随着可再生能源的快速发展, 如风能和太阳能, HVDC 电缆正被广泛应用于这些能源的输电. 未来, HVDC 电缆的发展还将继续推动电力传输技术的进步.

聚乙烯 (polyethylene, PE) 因其高击穿场强、低介电损耗、耐低温以及易于成型加工等优异的电气绝缘特性, 已被广泛应用于电力电缆生产中^[5].

Wang 等^[6-8] 分别采用熔融共混法和层层热压法制备了一系列低密度聚乙烯 (low-density polyethylene, LDPE)/纳米氧化铝 (Al_2O_3) 复合材料, 所制备的 Al_2O_3 /LDPE 纳米复合材料呈现出优异的绝缘性能, 这些工作为电力电缆绝缘材料的发展奠定了基础. 然而, PE 存在两个主要缺点: 一是 PE 无法承受较高的工作温度 (最高使用温度限制为 70 °C); 二是 PE 的生产过程中必须添加抗氧剂, 以避免聚合物绝缘材料劣化.

为解决以上问题, 通过交联 PE 生成具有三维网状结构的交联聚乙烯 (cross-linked polyethylene, XLPE), XLPE 具有耐电压性能好、机械强度高和介电损耗低等优点, 综合性能得到了显著提升^[9-11]. 在满足使用条件的前提下, XLPE 的耐热温度可达到 90 °C 以上, 使用寿命可延长至 10 年以上, Zhang 等^[12] 提出了真实非均匀情况下的修正德拜模型, 并通过非均匀和均匀老化材料的极化/去极

* 广东省基础与应用基础研究基金 (批准号: 2022A1515240005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: li_weikang@sina.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhajw@ustb.edu.cn

化曲线 (PDC) 测试结果对比, 证明了修正德拜模型的有效性, 反映出了电缆非均匀老化的真实情况, 这对于电缆安全可靠运行具有重要的工程应用价值. 其次, PE 在自由基结合的作用下生成了 XLPE, 交联后的 XLPE 为三维网络结构, 其绝缘层中不存在交联过程中的自由基, 不会因高温而分解. 因此, XLPE 是 HVDC 电缆的首选绝缘材料.

然而, XLPE 电缆绝缘材料在复杂的工作环境下, 其绝缘老化性能容易受电、热、力、化学等因素的影响^[13]. 由于 XLPE 绝缘材料的结构特征, 其内部存在大量陷阱来捕获电荷^[14-16], 当电荷积累量足够多时, 可能会产生局部放电, 导致聚合物链断裂甚至降解, 从而引起电缆的绝缘性能在宏观层面上的失效, 造成重大的断电事故^[17]. 根据电缆的运行年限, 电缆的寿命一般为 30 年, 但许多电缆的运行年限已经接近甚至超过了服役年限^[18]. 而产生这种现象的原因是电缆在使用过程中的运行工况和所受到的外界条件不同, 因而其绝缘性能也会存在差异. 针对上述问题, 如何提高 XLPE 电缆绝缘材料的耐老化性能和长寿命已成为当前国内外研究的热点与难点. 本文首先介绍了 XLPE 的结构特性和合成机理, 但由于 XLPE 较差的老化性能不利于电缆的实际应用, 因而有必要分析电缆绝缘材料的三种老化形式及其对应的老化模型, 论述相关老化模型在实际应用中的寿命评估情况, 并从结构设计方面来调控 XLPE 的使用寿命, 最后提出了 XLPE 电缆绝缘材料未来研究面临的挑战和问题.

2 交联聚乙烯

2.1 交联聚乙烯的结构特性

交联是指聚合物链之间的分子内或分子间的化学键合, 其反应机理是利用高能射线/交联剂

的作用, 使 C—H 键断裂, 生成自由基, 从而实现 C—C 交联. PE 经交联后可以得到 XLPE, 如图 1 所示, XLPE 是一种半结晶聚合物, 链段的相对致密和规则部分构成结晶相, 链段的无序部分构成非晶相^[19]. 用 XLPE 替代 LDPE 增强了电力电缆绝缘层的热机械性能、热稳定性, 以及长期使用温度从 70 °C 提高到 90 °C, 同时 XLPE 能够在导体温度超过 200 °C 的情况下承受几秒钟的短路条件^[20].

XLPE 能够承受较高的电压和电场强度, 保证电缆系统的安全可靠运行. 但 XLPE 中含有较多的副产物, 并且 XLPE 的分子链及聚集态结构显著影响其绝缘性能. 目前, XLPE 电缆绝缘材料主要是以改善电缆的电气绝缘性能为目的, 通过抑制电荷注入、调控导电性能等方法来提高其电气绝缘性能. Xing 等^[21]将茂金属聚乙烯 (metallocene polyethylene, MPE) 作为成核剂与 XLPE 共混, 材料共混后的晶体结构更致密, 分子间相互作用更强, 而材料内部自由体积的减小和载流子平均自由程的缩短, 可以减弱高能电子对分子链的损伤, 从而抑制电树枝退化过程. Zhao 等^[22]分析了 XLPE 接枝氯乙酸烯丙酯 (CAAE) 对介电性能的显著提高及其改性机制, XLPE-g-CAAE 材料表现出优异的绝缘性能, 例如抑制空间电荷积累、降低传导电流密度、增强 E - J 曲线临界电场以及提高介电击穿强度.

XLPE 具有良好的热稳定性, 能在高温环境下长时间工作而性能不发生明显的衰减, 使其更好地应用于复杂的工作环境中. Liu 等^[23]探究了 XLPE 在热老化过程中的密度、比热、热扩散率和导热系数, 如图 2 所示, XLPE 的上述参数在达到老化寿命之前没有明显变化, 这对于电缆正常使用寿命期间绝缘层稳定的工作温度至关重要.

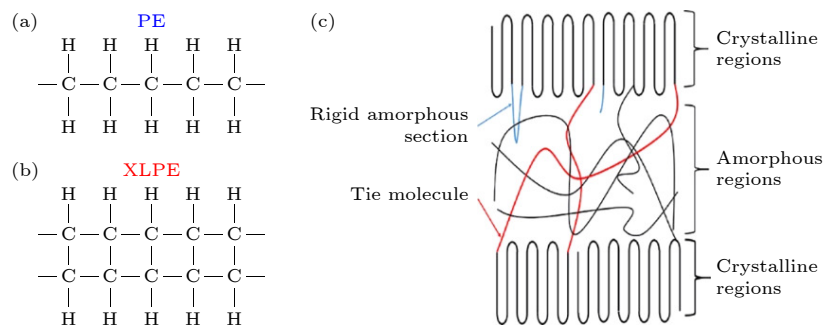


图 1 (a) PE 的分子结构; XLPE 的 (b) 分子结构和 (c) 相结构^[19]

Fig. 1. (a) Molecular structure of PE; (b) molecular structure and (c) phase structure of XLPE^[19].

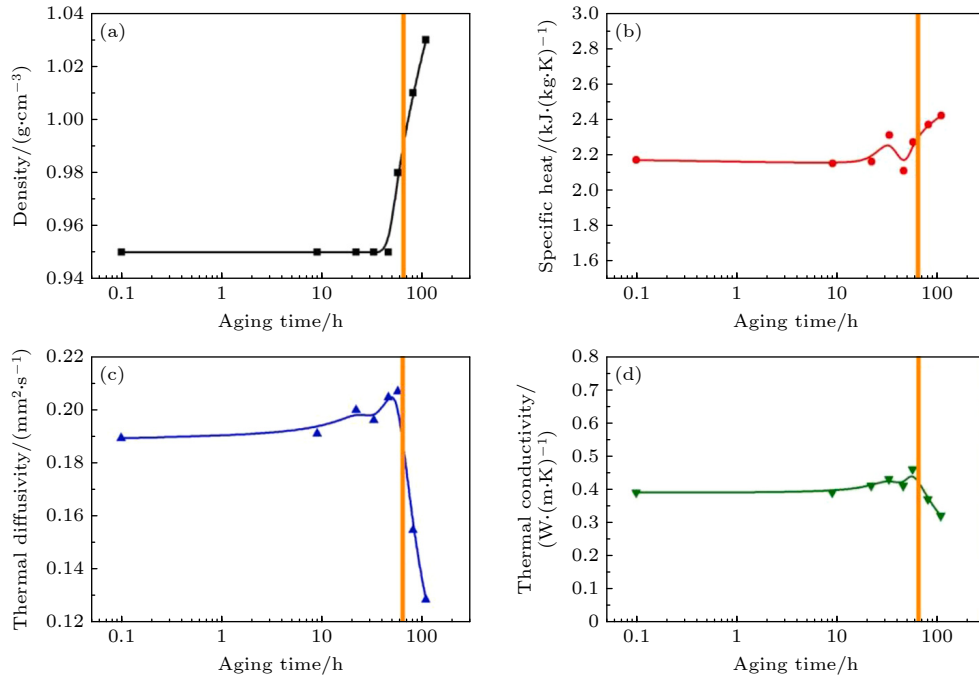


图2 XLPE的密度、比热、热扩散率和导热系数随老化时间的变化^[23]

Fig. 2. Variation of density, specific heat, thermal diffusivity and thermal conductivity of XLPE with aging time^[23].

2.2 交联聚乙烯的合成机理

2.2.1 辐照交联

辐照交联的反应机理是在辐照作用下, PE 生成的活泼氢原子持续进行攻击, 形成自由基, 使其与大分子链的自由基位点上发生反应, 从而实现交联的过程, 如图 3(a) 所示^[24]. 紫外辐射交联工艺是利用光引发剂使紫外线穿透绝缘壁, 并在材料内部诱导交联, 从而可应用于高压电缆绝缘材料的交联过程中, 与传统交联法相比, 具有加工速度快、节约能源、产品不再热敏等优点. Zhang 等^[25] 在二苯甲酮引发剂的作用下, 研究了 PE 紫外辐射交联的反应机理, 副产物、光引发剂、电压稳定剂和抗氧化剂可以提高材料的击穿强度, 其中芳香酮电压稳定剂和受阻酚抗氧化剂与 PE 具有较好的相容性, 能够有效地接枝到 PE 链上.

2.2.2 硅烷交联

硅烷交联首先是由过氧化物在加热条件下分解生成自由基, 而后夺取 PE 链上的氢原子, 生成长链自由基, 再由长链自由基与硅烷上的双键发生反应, 生成接枝 PE, 在含有水分的条件下, 接枝 PE 上的硅烷基团水解, 随后水解官能团发生缩合反应, 并生成稳定的硅氧烷键, 如图 3(b) 所示^[24]. Chen 等^[26] 通过硅烷交联法制备交联超高分子量

聚乙烯 (ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE), 接枝到链上的烷氧基硅烷通过水解和缩合反应在聚合物链间产生 Si-O-Si 化学交联点, 交联材料表现出比纯 UHMWPE 更好的形状记忆效果.

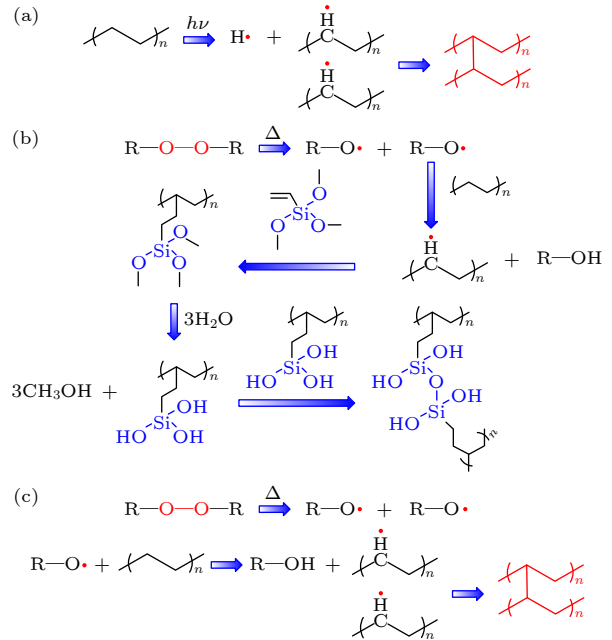


图3 交联聚乙烯的合成机理^[24] (a) 辐照交联; (b) 硅烷交联; (c) 过氧化物交联

Fig. 3. Synthetic mechanism of cross-linked polyethylene^[24]: (a) Irradiation cross-linking; (b) silane cross-linking; (c) peroxide cross-linking.

2.2.3 过氧化物交联

过氧化物交联法是三种交联方法中最为常见的,如图 3(c) 所示,通过将过氧化物在加热条件下分解为两个自由基,过氧化物自由基能够从 PE 链上提取氢原子,从而将自由基位点转移至 PE,这种情况就能使 PE 链交联在一起^[24]. Backens 等^[27]研究了过氧化物交联时间和温度对 XLPE 的机械性能、物理性能和热学性能的影响,较高的反应温度和较长的保温时间有利于 PE 交联,材料的综合性能得到了显著提升. Ahmed 等^[28]采用过氧化二异丙苯 (DCP) 交联得到 XLPE,随着 DCP 的增大, XLPE 的断裂伸长率、击穿强度和电阻率增大. 因此, DCP 含量对提高 XLPE 的直流介电性能、内部材料特性和力学性能至关重要.

3 交联聚乙烯的老化特性

限制高压电缆发展的主要因素是绝缘厚度的优化,除此之外,绝缘材料的老化问题也制约了高压电缆的进一步发展. 在长时间的运行中,长期处于高温状态的绝缘材料会加速老化,从而在绝缘薄弱部位产生局部放电. 因此,研究 HVDC 电缆的绝缘老化特征是保障电网安全、稳定、可靠运行的关键. XLPE 电缆绝缘材料主要有热老化、电老化和电-热联合老化这三种老化形式.

3.1 热老化

由于高压电缆在长期运行过程中会受到外界因素的影响,导致绝缘材料的整体和表面化学成分发生改变. 因此,绝缘材料的电气和机械性能会逐步下降,其使用寿命大大缩短^[29,30],若这种现象以温度为主导因素,则称为热老化. 近年来,研究者通过 XLPE 电缆绝缘材料的结晶度、交联度、官能团等理化性能分析了热老化对 XLPE 微观结构的影响^[31]. 同时,针对电缆介电性能和耐压性能的变化,对其宏观电气特性进行研究^[32].

热老化寿命模型^[33]是根据 Arrhenius 方程建立的,通过将绝缘材料的活化能、反应温度和反应速率等物理量之间的关系进行分析,从而评估绝缘材料的老化程度. Arrhenius 公式为

$$\frac{\partial M}{\partial t} = k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (1a)$$

由上式可以推出:

$$M = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)t = \exp\left(\ln A_0 + b\frac{1}{T}\right)t, \quad (1b)$$

其中, k 为化学反应速率 (mol/s); E_a 为化学反应的活化能 (kJ/mol); R 为气体常数; T 为绝对温度 (K); A_0 为指前因子; $b = E_a/R$; M 为电缆绝缘的某特性老化量. 上式表明老化寿命的对数和老化温度的倒数呈线性相关,从而可以实现不同老化温度下材料热老化寿命的预测.

王兆琛等^[34]研究了不同老化程度下样品的电阻特性、介电性能和击穿性能,老化后样品的介电常数增大,击穿场强下降,主要是由于热老化破坏了分子结构,加速了材料老化性能的下降. Kim 等^[35]探究了 XLPE 电缆在不同温度下的威布尔统计参数的变化规律, XLPE 在耐高温老化时的耐压破坏特征符合威布尔统计分布,且威布尔统计参数的变化与热老化程度密切相关,可用于分析 XLPE 的绝缘性能及其老化机制.

3.2 电老化

电老化模型^[36]是由高压电场的作用,电缆发生电老化的原理建立的,电老化定律为

$$E^n t = C, \quad (2a)$$

其中, E 为电场强度; t 为击穿时间,即寿命; C 为常数.

由此可以将某一电场强度 E 下电缆绝缘的电老化模型描述成:

$$t = CE^{-n}. \quad (2b)$$

对其两边取对数:

$$\ln t = -n \ln E + \ln C, \quad (2c)$$

其中, n 为电缆寿命指数, n 越大,电缆承受电应力的能力越强.

随着电力电缆传输电压水平的提高,电应力对 XLPE 绝缘性能的影响日益突出^[37]. 在长时间的电应力作用下, XLPE 的分子结构被破坏,绝缘性能逐步降低. 当线缆内部存在诸如空气间隙、微孔洞等缺陷时,线缆缺损部位的电场将发生畸变,从而引起缺陷部位的局部放电. 在强电场或湿度的影响下,绝缘内部可能会产生“电树枝”或“水树枝”,从而导致绝缘材料的损伤^[38]. Hedir 等^[39]探究了 XLPE 绝缘材料在电老化过程中物理化学性能的演变, XLPE 的性能损失与老化时间成正比. 沈智飞等^[40]通过对 10 kV XLPE 电缆进行加

速电老化实验,证实了电老化后 XLPE 的结晶区受到破坏,理化性能和介电性能均有所下降.

3.3 电-热联合老化

绝缘材料在多种应力共同作用下的老化机理与单一作用下存在明显差异,因此有必要研究电缆绝缘材料在实际运行过程中的多应力联合老化,其中电-热联合老化一直是国内外研究学者的关注重点^[41].通过引入附加量构建新的老化模型,能够充分反应电、热两种应力的协同老化作用,从而可以有效避免因参数不同而导致的误差,同时能够准确描述两种应力间的相互关系^[42],具体如下.

1) Simoni 模型.根据逆幂定律和 Arrhenius 方程建立的模型,如下所示:

$$L = L_0 \left(\frac{E}{E_0} \right)^{-N} e^{-b\Delta T}, \quad (3a)$$

$$N = n - B\Delta T, \quad (3b)$$

$$\Delta T = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}, \quad (3c)$$

式中, L 为老化寿命; L_0 为在室温 T_0 和 $E < E_0$ 条件下的寿命; T 为绝对温度 (K); E 为外加电场场强; E_0 为阈值场强; b 为 Arrhenius 热老化寿命方程中的常数; B 为材料系数; n 为逆幂定律的寿命指数.

2) Ramu 模型. Ramu 模型主要是将逆幂定律的常数项换为温度相关的函数:

$$L = c(T) E^{-n(T)} e^{-b\Delta T}, \quad (4)$$

式中, $c(T) = \exp(c_1 - c_2\Delta T)$; $n(T) = n_1 - n_2\Delta T$; 其中, c_1 , c_2 , n_1 , n_2 是常数.将 (4) 式两侧都取自然对数,可以发现,当温度或电场强度中有一个为常数时,其寿命与温度的双对数存在线性关系,并且生命周期和生命周期的半对数也都是线性的,如果引进 L_0 ,那么 Simoni 模型与 Ramu 模型就是一致的.

Simoni 模型概述了电和热因素与绝缘寿命的关系,还描述了场强随时间变化的规律,其特征是与单因素老化模型之间存在着兼容性.朱健^[43]通过电-热联合老化模型预测了聚酰亚胺材料的寿命.其次, Ramu 模型是建立在逆幂定律的基础上,将逆幂定律的常数与温度相关联,以此来说明电-热联合老化效应.廖瑞金等^[44]对电-热联合老化模型进行了多元回归分析,计算出了绝缘材料的理论预

测寿命.

Xu 等^[19]研究了 XLPE 样品在 1500 h 老化后的太赫兹域介电性能. XLPE 在电-热老化过程中,其介电性能的退化和微观组分的变化引起了自由基与氧之间的链式反应.在老化初期,分子链中的弱 C—C 键断裂,这部分带有自由基的小分子成为链式反应的起点.由于过氧自由基极易分解,从而引起了自由基与 XLPE 之间发生持续的氧化还原反应,如图 4(a), (b) 所示. He 等^[45]研究了在电和热两种因素的共同作用下, 10 kV XLPE 电缆 (图 4(c)) 在 34.8 kV 工频交流电压和 90 °C, 103 °C, 114 °C 和 135 °C 四种温度下加速电-热老化的机械和介电性能.在这四种温度下,样品总体上的击穿电压与老化程度的曲线呈轻微下降趋势.

4 交联聚乙烯的寿命评估及调控

在电力系统中, XLPE 材料要求能够承受高电压和高温的应力,其老化主要表现为分子结构的破坏、物理性能降低和化学性质的变化.特别是在高温条件下,热老化会导致材料的劣化,如机械强度下降、介电性能降低等.因此,如何提高 XLPE 材料的热老化稳定性和长期耐久性成为研究的重点.

4.1 交联聚乙烯寿命评估

XLPE 绝缘材料在运行过程中一旦超过其使用寿命,就会带来一定的安全隐患,因此对于其寿命的评估是电缆绝缘材料中不可缺少的部分.一般来说,对于电力电缆的长期寿命评估,采用电压逆幂定律和温度 Arrhenius 方程的方法.典型的加速寿命 $L(t)$ 如下:

$$L(t) = L_0 \cdot \exp \left[\left(-\frac{\Delta E}{k} \right) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-n}, \quad (5)$$

其中, L_0 为预期寿命; ΔE 为材料的活化能 (kJ/mol); k 为玻尔兹曼系数; T_0 为最高工作温度; T 为加速实验温度 (K); $V_0(E_0)$ 为工作电压 (V); $V(E)$ 为加速实验电压 (V); n 为寿命指数.作为一种电气劣化条件,如果电场太高,绝缘击穿就会很快发生,但实际现场情况并非如此.如果太低,则不会发生绝缘击穿. Kim 等^[46]探究了不同电场和温度下材料的极性反转寿命,在不同的低电场条件下,外加

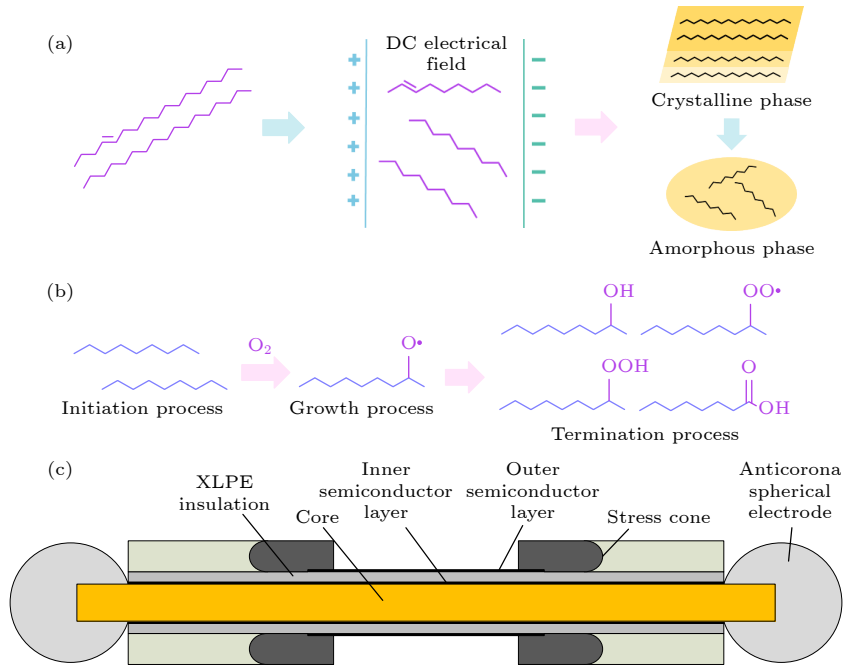


图 4 电-热老化过程中的物理反应 (a), 化学反应 (b) 和电缆结构 (c)^[19,45]

Fig. 4. Physical reactions (a), chemical reactions (b) and structure of the cable (c) for electro-thermal aging process^[19,45].

电场与极性反转周期特性的寿命指数非常大, 表明电场温度和大小对极性反转寿命的影响不大. Roy 等^[47]采用一种深度学习框架来自动检测 HVDC 电缆绝缘材料中的空间电荷, 均匀电场分布可以有效提高材料的使用寿命.

Li 等^[48]基于 WOA-SVR 模型, 对不同温度、湿度和电场条件下的绝缘性能进行了准确评估, 其评估精度分别为 92%, 97% 和 98%. 其中, WOA 能够模拟鲸鱼的捕猎行为, 智能识别各种数据之间的关系. WOA 的相关计算如下:

$$D = |CX_{\text{rand}} - X(t)|, \quad (6a)$$

$$X(t+1) = X_{\text{rand}} - AD, \quad (6b)$$

其中, $X(t)$ 为当前鲸鱼的实际位置; t 为当前迭代次数; X_{rand} 表示随机选择的鲸鱼位置; A, C 为系数.

SVR 是一种具有特殊计算损失的线性回归模型, 可表示为

$$f(x) = \sum_{i=1}^m (\alpha_i^* - \alpha_i) k(x, x_i) + b, \quad (7)$$

其中, α_i 和 α_i^* 为拉格朗日系数.

Alghamdi 等^[49]采用 Arrhenius 模型和加速热老化相结合的方法估算了 XLPE 电缆绝缘材料的使用寿命, 其额定寿命为 7—30 年. 孙建宇等^[50]预测了 XLPE 电缆绝缘材料在不同温度下的使用寿命, 寿命评估准确率达到了 100%. Li 等^[51]在加速

热老化条件下建立了正态线性回归, 基于 Arrhenius 公式推导出热老化寿命预测方程, 并验证了该方程的合理性. 通过该方程计算可知, HVDC 电缆 XLPE 绝缘材料在 70 °C 下的热老化寿命终点约为 65 年. 而当温度较高时在热和氧的双重作用下, XLPE 电缆的老化程度增大, 氧的存在导致 C—H 键断裂, XLPE 分子链与氧结合生成羰基等官能团, 提高了 XLPE 分子的极性 (图 5(a)). 随着热老化的持续进行, XLPE 的晶区结构遭到严重的破坏, 导致其介电常数和介电损耗增加 (图 5(b), (c)), 进而降低其击穿性能, 缩短其使用寿命.

4.2 交联聚乙烯寿命调控策略

XLPE 电缆绝缘材料在实际使用过程中, 由于受到各种因素影响产生绝缘老化现象, 从而影响其使用寿命以及可靠性, 因此提高 XLPE 的耐老化性能对于电力绝缘材料来说显得尤为重要. XLPE 寿命提高的目标包括提高材料的热稳定性、抗氧化性能和抗热老化性能等, 常见的研究方法包括加入添加剂、改变交联方式、调整材料结构和化学组成等.

在 PE 基体中掺入少量纳米填料可以提高聚合物的机械性能和热学性能^[52]. Li 等^[53]采用天然胶乳辅助分散自制纳米氧化锌材料, 制备得到的 PE 基纳米复合材料具有优异的耐热氧化老化性能、力学性能和电绝缘性能. Wang 等^[54]发展了一

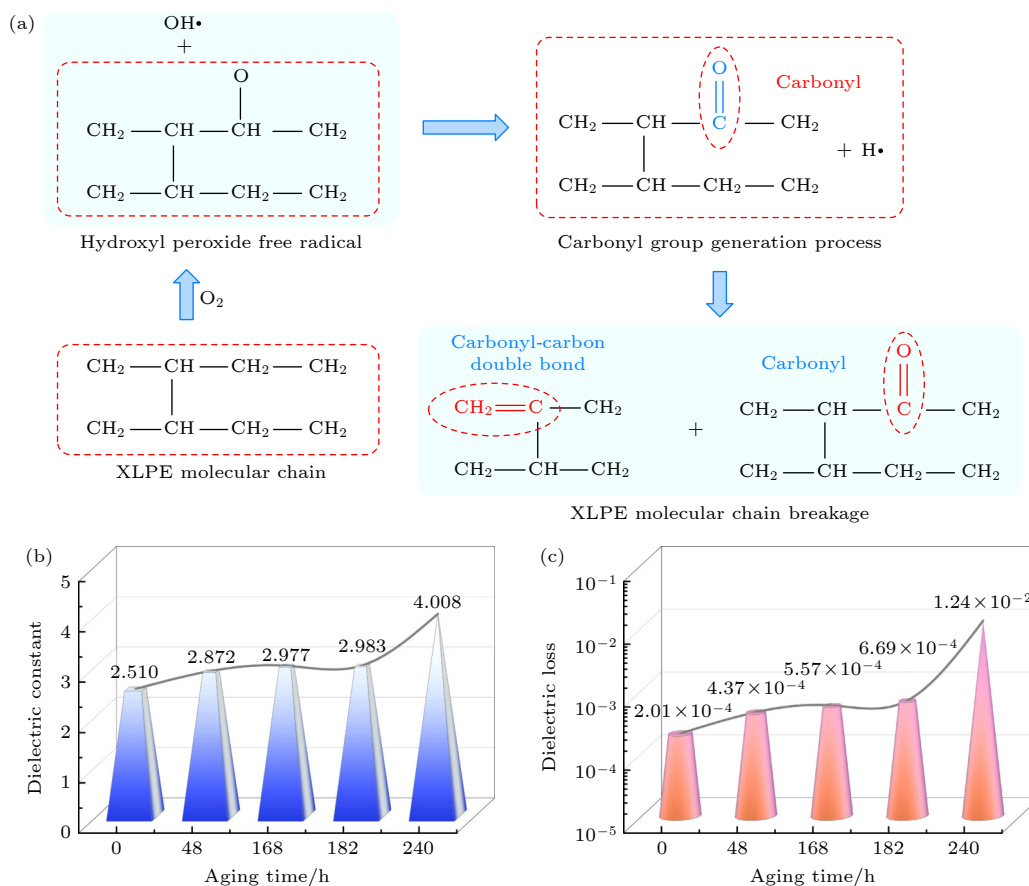


图 5 (a) 热-氧化老化过程; (b), (c) XLPE 在不同老化时间下介电常数和介电损耗的变化^[51]

Fig. 5. (a) Thermal-oxidative aging process; (b), (c) changes in dielectric constant and dielectric loss of XLPE at different aging times^[51].

种具有出色抗热老化能力的 LDPE/氧化镁纳米复合材料, 与纯 LDPE 相比, 该复合材料的起始降解温度更低, 并且热稳定性更为优异. 其次, 纳米颗粒的引入有效保护了材料在热老化后的基本结构和电学性能 (图 6), 使其老化后的介电常数及直流电导率基本无变化, 表现出远优于纯 LDPE 的电绝缘特性和使用寿命.

Zhang 等^[55] 将抗氧剂 N-(4-苯胺基苯基) 马来酰亚胺 (MC) 接枝到 XLPE 大分子链上 (图 7), 系统研究了不同温度下接枝 XLPE 的空间电荷特性和直流击穿强度. 抗氧剂 MC 的接枝通过引入均匀而致密的陷阱可以捕获杂质电离产生的电荷, 有效抑制了空间电荷的累积和电场畸变, 进而提高了接枝改性 XLPE 的直流击穿强度, 特别是其高温击穿强度. 因此, 通过在 XLPE 上接枝抗氧剂可有效改善 XLPE 在高温下的电绝缘性能和耐热氧化老化性能, 延长其使用寿命, 适用于较高电压等级的直流电缆绝缘.

Zych 等^[56] 将脲基嘧啶酮 (UPy) 引入各种侧

链含羟基的 PE 中, 通过多重氢键使 PE 产生交联, 交联后的材料可以在 150 °C 以下反应挤出加工, 显著改善了 PE 的热学、流变和力学性能. 然而, UPy 具有较差的热稳定性, 不利于大规模工业应用. Caffy 和 Nicolay^[57] 将用于自由基接枝的硝基氧化化学和作为缔合交换反应的硼酸酯复分解相结合, 采用反应挤出法制备了具有不同交联度的类玻璃化 PE, 证实了该聚合物具有良好的热稳定性, 并且力学性能不会产生明显变化. 此外, Mao 等^[58] 通过聚乙烯接枝马来酸酐 (PE-g-MAH) 与 3-氨基-1, 2, 4-三唑 (ATA) 反应熔融共混, 成功制备了具有酰胺三唑环-羧酸单元的聚合物, 如图 8 所示. 氢键交联的引入使复合材料的力学性能和抗蠕变性能明显提高, 同时保持了良好的热性能. 更重要的是, 由于酰胺替唑-羧酸单元中不含脲基, 相比 UPy 接枝的 PE 具有更好的热稳定性.

Zhao 等^[59] 通过聚乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PE-GMA) 与癸二酸的反应工艺制备了基于 β -羟基酯键的类玻璃化 LDPE, 如图 9(a) 所示.

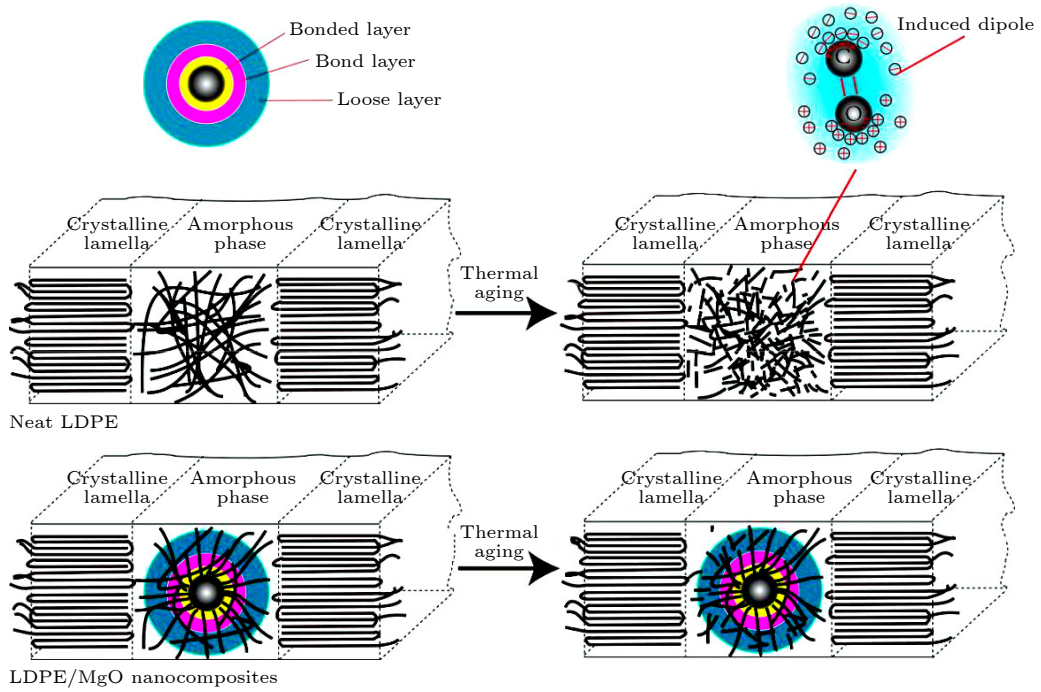


图 6 纯 LDPE 和纳米复合材料热老化前后的图示^[54]

Fig. 6. Illustration of neat LDPE and nanocomposites before and after thermal aging^[54].

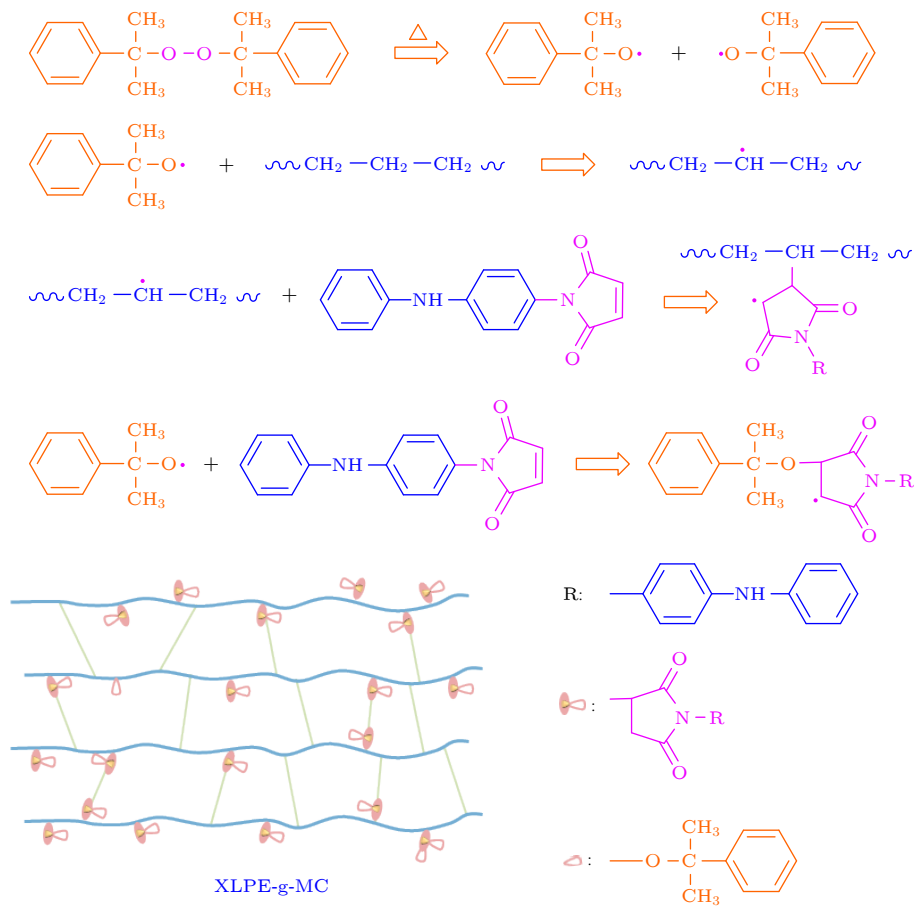


图 7 XLPE-g-MC 的接枝交联反应方案^[55]

Fig. 7. Grafting and cross-linking reaction scheme of XLPE-g-MC^[55].

β -羟基酯键的引入能显著提高 PE-GMA 的机械性能 (图 9(b)), 改善了 PE-GMA 的绝缘性能 (图 9(c)), 综合性能的提升主要源于环氧基和羧基之间的

交联反应以及 β -羟基酯键的形成可能会降低 PE-GMA 的极性, 基于 β -羟基酯键的 LDPE 聚合物在电缆绝缘领域具有很大的应用潜力。

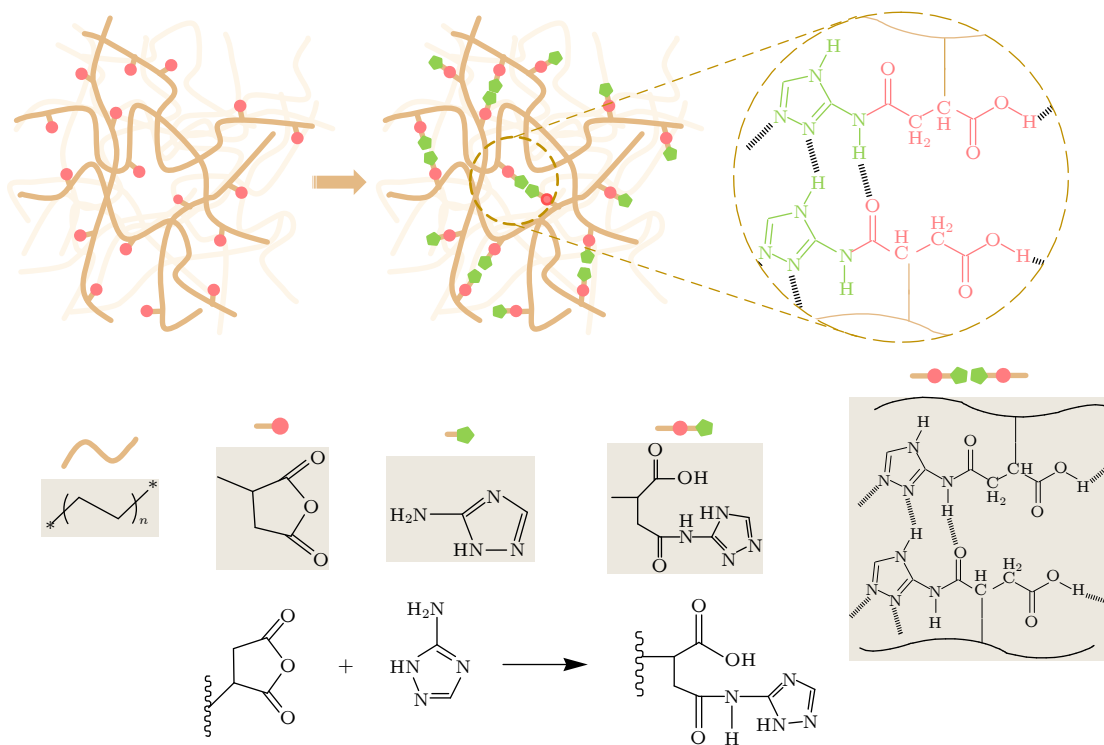


图 8 PE 中通过酰胺三唑环-羧酸单元形成氢键交联的示意图 [58]

Fig. 8. Schematic illustration of formation of H-bonds cross-linking via amide triazole ring-carboxylic acid units in PE [58].

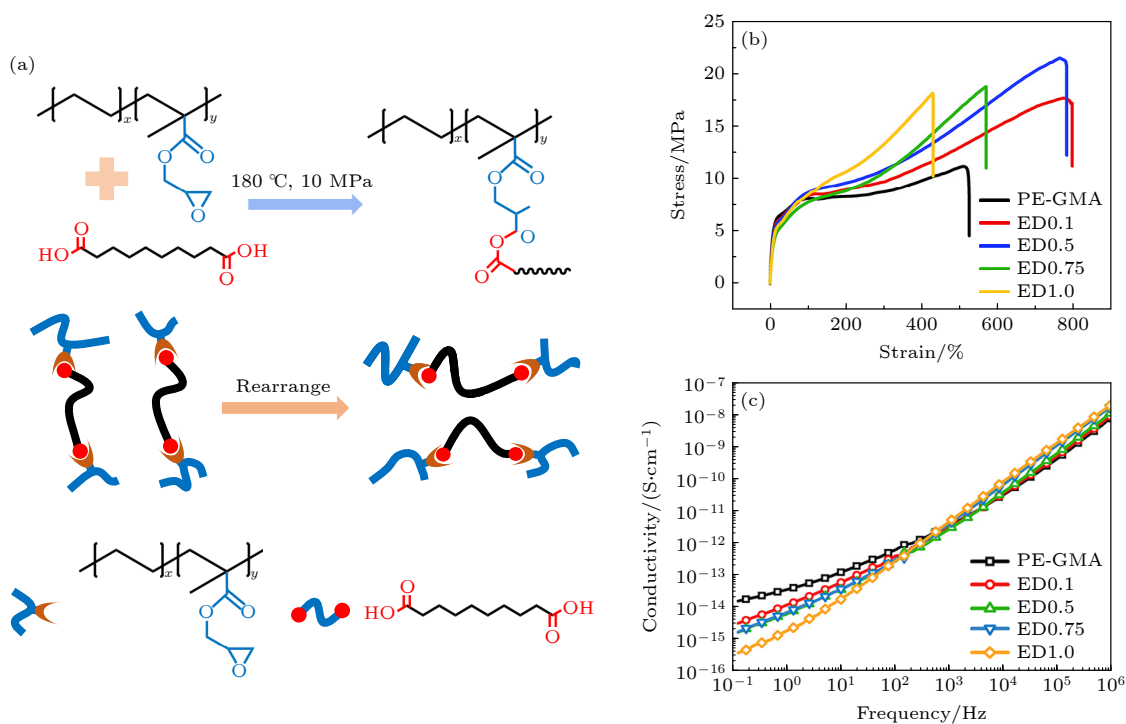


图 9 (a) 类玻璃化 LDPE 的制备示意图; PE-GMA 和 EDx 的 (b) 机械性能和 (c) 电导率 [59]

Fig. 9. (a) Schematic diagram of preparation of LDPE vitrimers; (b) mechanical properties and (c) conductivity of PE-GMA and EDx [59].

5 总结与展望

HVDC 电缆在城市电网、输电塔和变电站等领域中起着关键性的作用, PE 因其优良的绝缘性能和较强的机械性能而广泛应用于电线电缆的绝缘层和护套料中, 然而 PE 存在着耐高温性能差、耐老化性能差等缺点, 不利于电缆绝缘材料的发展. 相比较而言, XLPE 具有更高的工作温度且绝缘性能优异, 更适用于极端环境, 但 XLPE 在实际应用过程中仍存在一些关键性问题.

1) 在生产制造过程中, 为了提高 XLPE 电缆绝缘材料的高温力学性能、耐化学腐蚀性能和耐变形性能, 需要添加抗氧剂、交联剂以及交联助剂等成分, 但在这个过程中不可避免地会出现副产物, 造成空间场强畸变、局部绝缘劣化等问题. 尽管脱气过程可以减少交联过程中产生的副产物, 但由于高压直流电缆绝缘材料的厚度大, 这样不仅耗时长、成本高, 而且不能完全除去副产物.

2) XLPE 绝缘材料在暴露于各种环境中, 如温度、污染、湿度、阳光或电离辐射等因素的作用下, 会引起 XLPE 电缆绝缘材料的化学组成和结构产生变化, 这种电缆的老化现象会严重导致 XLPE 电缆失效.

3) 由于 XLPE 是一种热固性材料, 在其老化后难以回收利用, 并且在达到 XLPE 的使用寿命后, XLPE 电缆绝缘材料的处理方式是填埋或焚烧, 造成了严重的环境污染和资源浪费.

针对上述问题, 我们对 XLPE 后续的发展给出以下几点建议.

1) 在当前电力需求增长及新能源不断发展的形势下, XLPE 具更好的绝缘性能和更高的耐温等级, 未来的目标是提高 XLPE 绝缘材料的生产技术, 通过共混、添加纳米粒子等技术, 研究出纯度更高的 XLPE 电缆绝缘材料, 向着高绝缘、高可靠、长寿命等关键问题而发展, 为我国电力设备与电力行业的高质量发展提供新的思路.

2) 目前的研究主要集中在 XLPE 的寿命评估方面, 此外, 还可以通过改变 XLPE 的交联方式、调整材料结构和化学组成, 能够有效提升其老化性能, 但该方法存在着成本较高等问题, 因此 XLPE 在保持高绝缘、高可靠以及长寿命的同时, 降低成本对于其发展来说也有着重要意义.

3) XLPE 是一种高性能的电缆绝缘材料, 通过对材料自身的分子结构进行设计, 在聚合物结构中引入动态可逆键, 从而实现 XLPE 的可回收和再加工特性, 有利于促进其在环保型 HVDC 电缆绝缘材料中的发展.

参考文献

- [1] Pourrahimi A M, Kumara S, Palmieri F, Yu L Y, Lund A, Hammarström T, Hagstrand P O, Scheblykin I, Fabiani D, Xu X D, Müller C 2021 *Adv. Mater.* **33** e2100714
- [2] Chen G, Hao M, Xu Z Q, Alum V, Cao J Z, Wang H T 2015 *CSEE J. Power Energy Syst.* **1** 9
- [3] Zhang C, Zha J W, Wang S J, Wu Y H, Yan H D, Li W K, Chen X, Dang Z M 2016 *Insul. Mater.* **49** 1 (in Chinese) [张翀, 查俊伟, 王思蛟, 巫运辉, 闫轰达, 李维康, 陈新, 党智敏 2016 *绝缘材料* **49** 1]
- [4] Zheng Y H 2022 *M. S. Thesis* (Qingdao: Qingdao University Science & Technology) (in Chinese) [郑元浩 2022 硕士学位论文 (青岛: 青岛科技大学)]
- [5] D'Auria S, Pourrahimi A M, Favero A, Neuteboom P, Xu X D, Haraguchi S, Bek M, Kádár R, Dalcanele E, Pinalli R, Müller C, Vachon J 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2301878
- [6] Wang S J, Zha J W, Wu Y H, Ren L, Dang Z M, Wu J 2015 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 3350
- [7] Wang S J, Zha J W, Li W K, Dang Z M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 092902
- [8] Wang S J, Zha J W, Li W K, Zhang D L, Dang Z M 2017 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **24** 1365
- [9] Zhang Y R, Shao Q, Li J, Yuan H, Li Q, He J L 2022 *Petrochem. Technol.* **51** 587 (in Chinese) [张雅茹, 邵清, 李娟, 袁浩, 李琦, 何金良 2022 *石油化工* **51** 587]
- [10] Yu B Q, Xia B, Yang X Y, Wan B Q, Zha J W 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 068402 (in Chinese) [俞葆青, 夏兵, 杨晓砚, 万宝全, 查俊伟 2023 *物理学报* **72** 068402]
- [11] Zha J W, Yan H D, Li W K, Dang Z M 2018 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **25** 1088
- [12] Zhang Y Y, Gu G F, Liu J F, Jiang F Y, Fan Y F, Zha J W 2022 *Front. Mater.* **9** 838792
- [13] Li H, Li J Y, Li W W, Zhao X T, Wang G L, Alim M A 2013 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **24** 1640
- [14] Zha J W, Wu Y H, Wang S J, Wu D H, Yan H D, Dang Z M 2016 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23** 2337
- [15] Liang C B, Song P, Gu H B, Ma C, Guo Y Q, Zhang H Y, Xu X J, Zhang Q Y, Gu J W 2017 *Compos. A: Appl. Sci. Manufact.* **102** 126
- [16] Nie Y J, Zhao X P, Li S T 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 227201 (in Chinese) [聂永杰, 赵现平, 李盛涛 2019 *物理学报* **68** 227201]
- [17] Zha J W, Qin Q Q, Dang Z M 2019 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **26** 868
- [18] Zhang C, Li H F, Yang Y B, Wang W D, Ren C Y, Huang X Y, Jiang P K 2020 *Insul. Mater.* **53** 19 (in Chinese) [张成, 李洪飞, 杨延滨, 王卫东, 任成燕, 黄兴溢, 江平开 2020 *绝缘材料* **53** 19]
- [19] Xu N, Zhong L S, Sui R, Ahmed M, Li F, Liu Y B, Gao J H 2022 *Macromolecules* **55** 8186
- [20] Green C D, Vaughan A S, Stevens G C, Pye A, Sutton S J, Geussens T, Fairhurst M J 2015 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 639

- [21] Xing Y Q, Liu J H, Su J G, Zha J W, Li G C, Guo Z, Zhao X Z, Feng M J 2023 *High Volt.* 1–11
- [22] Zhao X D, Sun W F, Zhao H 2019 *Polymers* **11** 592
- [23] Liu Y X, Sun J Y, Chen S P, Sha J J, Yang J K 2022 *Thermochim. Acta* **713** 179231
- [24] Pleşa I, Nořingher P V, Stancu C, Wiesbrock F, Schlögl S 2018 *Polymers* **11** 24
- [25] Zhang H, Shang Y, Li M X, Zhao H, Wang X, Han B Z 2016 *RSC Adv.* **6** 110831
- [26] Chen T H, Li Q Y, Fu Z W, Sun L W, Guo W H, Wu C F 2018 *Polym. Bull.* **75** 2181
- [27] Backens S, Ofc S, Schmidt S, Glück N, Flügge W 2022 *Mater. Test.* **64** 186
- [28] Ahmed M, Zhong L S, Li F, Xu N, Gao J H 2022 *Materials* **15** 5857
- [29] Kim C, Jin Z J, Jiang P K, Zhu Z S, Wang G L 2006 *Polym. Test.* **25** 553
- [30] Li G C, Guo K Y, Zhang J H, Sun W X, Zhu Y W, Li S T, Wei Y H 2024 *Acta Phys. Sin.* **7** 070701 (in Chinese) [李国倡, 郭孔英, 张家豪, 孙维鑫, 朱远惟, 李盛涛, 魏艳慧 2024 物理学报 **7** 070701]
- [31] Ding M, He W F, Wang J H, Wang J P 2022 *Polymers* **14** 2282
- [32] Wan D, Qi F, Zhou Q, Zhou H Y, Zhao M, Duan X J 2021 *J. Electr. Eng. Technol.* **16** 2885
- [33] He Y, Lin K, Liang H Y, Li Z Z 2023 *Guangdong Chem. Ind.* **50** 79 (in Chinese) [何勇, 林凯, 梁汉远, 李振展 2023 广东化工 **50** 79]
- [34] Wang Z C, Duan Y B, Wei Y H, Li G C, Lan R, He C C, Lei Q Q 2023 *High Volt. Appar.* **59** 56 (in Chinese) [王兆琛, 段玉兵, 魏艳慧, 李国倡, 兰锐, 郝春成, 雷清泉 2023 高压电器 **59** 56]
- [35] Kim C, Jiang P K, Liu F, Hyon S, Ri M G, Yu Y, Ho M 2019 *Polym. Test.* **80** 106045
- [36] Liao Y Q, Feng B, Luo P, Zhang L J, Lu Z H, Xu Y 2016 *Insul. Mater.* **49** 1 (in Chinese) [廖雁群, 冯冰, 罗潘, 张连杰, 卢志华, 徐阳 2016 绝缘材料 **49** 1]
- [37] Hu Y Z, Dong M, Xie J C, He W L, Wang K, Li J Z 2020 *Power Syst. Tech.* **44** 1276 (in Chinese) [胡一卓, 董明, 谢佳成, 何文林, 汪可, 李金忠 2020 电网技术 **44** 1276]
- [38] Zheng S S, Zhang Z H, Kong J, Zhao Y, Yan X H, Wu S Y 2023 *Insul. Mater.* **56** 70 (in Chinese) [郑书生, 张宗衡, 孔举, 赵岩, 闫泉虎, 吴诗优 2023 绝缘材料 **56** 70]
- [39] Hedir A, Slimani F, Moudoud M, Lamrous O, Durmus A, Fofana I 2022 *Eng. Res. Express* **4** 015038
- [40] Shen Z F, Liu B K, Wang G D, Li S Y, Wang J, Huang J, Zhang H W, Zhou K 2021 *Insul. Mater.* **54** 60 (in Chinese) [沈智飞, 柳宝坤, 王国栋, 李诗雨, 王娟, 黄静, 张恒玮, 周凯 2021 绝缘材料 **54** 60]
- [41] Wang C F 2021 *M. S. Thesis* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [王春逢 2021 硕士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [42] Zhang Y H 2019 *M. S. Thesis* (Shanghai: Donghua University) (in Chinese) [张宇涵 2019 硕士学位论文 (上海: 东华大学)]
- [43] Zhu J 2017 *M. S. Thesis* (Chengdu: Southwest Jiaotong University) (in Chinese) [朱健 2017 硕士学位论文 (成都: 西南交通大学)]
- [44] Liao R J, Xie B, Yang L J, Liang S W, Cheng H C, Sun C X, Xiang B 2006 *Trans. China Electr. Soc.* **21** 17 (in Chinese) [廖瑞金, 解兵, 杨丽君, 梁帅伟, 程涣超, 孙才新, 向彬 2006 电工技术学报 **21** 17]
- [45] He D X, Gu J F, Wang W, Liu S Y, Song S, Yi D H 2017 *Polym. Adv. Technol.* **28** 1020
- [46] Kim J, Yoon S, Kim D 2021 *J. Electr. Eng. Technol.* **16** 1
- [47] Roy S S, Paramane A, Singh J, Meng F, Dai C, Das A K, Chatterjee S, Chen X R, Tanaka Y 2022 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **30** 377
- [48] Li L, Ma X M, Guo W 2022 *Secur. Commun. Netw.* **2022** 1
- [49] Alghamdi A S, Desuqi R K 2020 *Heliyon* **6** e03120
- [50] Sun J Y, Chen S P, Sha J J, Gao J G, Liu Y X, Yang J K, Ni Z H 2022 *Electric Machines and Control.* **26** 31 (in Chinese) [孙建宇, 陈绍平, 沙菁葵, 高俊国, 刘焱鑫, 杨决宽, 倪中华 2022 电机与控制学报 **26** 31]
- [51] Li G C, Wang Z C, Lan R, Wei Y H, Nie Y J, Li S T, Li Q Q 2023 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **30** 761
- [52] 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, 闵道敏, 李盛涛, 郑旭, 李西育, 闵超, 湛海涯 2017 物理学报 **66** 067701]
- [53] Li J L, Mou W J, Zhu J X, Hu C Q 2023 *J Appl. Polym. Sci.* **140** e54420
- [54] Wang Y Y, Wang C, Zhang Z X, Xiao K 2017 *Nanomaterials* **7** 320
- [55] Zhang C C, Wang T T, Li C Y, Zhao H, Wang X 2023 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **30** 56
- [56] Zych A, Verdelli A, Soliman M, Pinalli R, Vachon J, Dalcanale E 2019 *Polym. Chem.* **10** 1741
- [57] Caffy F, Nicolař R 2019 *Polym. Chem.* **10** 3107
- [58] Mao H D, Zhang T T, Guo Z Y, Bai D Y, Wang J, Xiu H, Fu Q 2023 *Chin. J. Polym. Sci.* **41** 1104
- [59] Zhao Y B, Mao H D, Zhang T T, Guo Z Y, Bai D Y, Bai H W, Zhang Q, Xiu H, Fu Q 2022 *Ind. Eng. Chem. Res.* **61** 13126

SPECIAL TOPIC—Heat conduction and its related interdisciplinary areas

Aging and life control of cross-linked polyethylene as cable insulation material*

Wang Jiang-Qiong¹⁾ Li Wei-Kang^{2)†} Zhang Wen-Ye¹⁾Wan Bao-Quan¹⁾ Zha Jun-Wei^{1)3)‡}

1) (*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

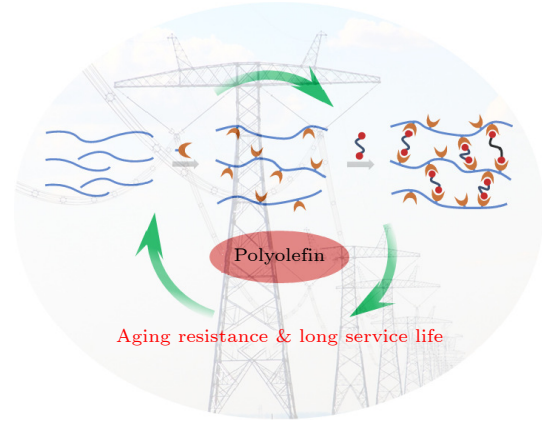
2) (*Beijing Institute of Smart Energy, Beijing 102211, China*)

3) (*Shunde Innovation School, University of Science and Technology Beijing, Foshan 528300, China*)

(Received 30 January 2024; revised manuscript received 26 February 2024)

Abstract

Cross-linked polyethylene (XLPE) has been widely used in the field of power cables due to its excellent mechanical properties and insulating properties. However, during the manufacturing of high voltage cables, XLPE will inevitably be affected by electrical aging, thermal aging and electro-thermal combined aging, which makes the resistance and life of the material decline. Therefore, it is necessary to enhance the aging resistance of XLPE without affecting its mechanical properties and insulating properties, so as to extend its service life. In this work, the structural characteristics and cross-linking mechanism of XLPE are introduced, the aging process and influencing mechanism are systematically analyzed, and the life decay problems of XLPE due to aging are explored by using methods such as the temperature Arrhenius equation and the inverse power law of voltage. The improvement strategies such as grafting, blending, and nanoparticle modification can be used to enhance the thermal stability, antioxidant properties, and thermal aging resistance of XLPE, thereby extending its service life. Finally, the strategies of adjusting and controlling the service life of XLPE cable insulation materials in the future are discussed, which provide theoretical guidance for further improving long-term stable operation of XLPE cable insulation materials.



Keywords: cross-linked polyethylene, cross-linking mechanism, aging resistance, long service life

PACS: 88.80.hj, 84.70.+p, 61.82.Ms

DOI: 10.7498/aps.73.20240201

* Project supported by the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation, China (Grant No. 2022A1515240005).

† Corresponding author. E-mail: li_weikang@sina.cn

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

专题: 纳米电介质电-热特性

电缆附件用硅橡胶力-热老化特性及电-热-力多物理场耦合仿真研究*

李国倡¹⁾ 郭孔英¹⁾ 张家豪¹⁾ 孙维鑫¹⁾
朱远惟²⁾ 李盛涛²⁾ 魏艳慧^{1)†}

1) (青岛科技大学先进电工材料研究院, 高压绝缘系统与先进电工材料山东省工程研究中心, 青岛 266042)

2) (西安交通大学, 电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049)

(2023年11月28日收到; 2023年12月23日收到修改稿)

长期运行过程中, 高温及界面压力作用会导致电缆附件硅橡胶 (silicon rubber, SIR) 绝缘发生老化, 影响附件材料的电-热-力综合性能, 易引发放电故障. 该文采用实验和仿真结合的方法, 研究力-热联合老化作用下硅橡胶材料的电-热-力综合性能变化规律; 进一步仿真研究了 SIR 材料参数变化引起的电缆附件电场、热场和力场变化. 实验结果表明, 随着老化程度的不断加深, SIR 的交联程度和分子运动体系会发生变化, 导致材料的电-热-力性能发生不同程度的改变. 相对介电常数呈现先下降后上升的趋势, 体积电阻率、击穿场强和闪络电压等均呈现先上升后下降的趋势; 此外, 随着老化时间的延长, 材料拉伸强度和断裂伸长率逐渐下降. 仿真结果表明, 力-热联合老化引起的电缆附件应力锥根部电场强度变化较小, 维持在 2.2 kV/mm 左右; 不同老化程度下绝缘层内外侧温差较为明显, 最大温度梯度为 9.15 °C; 应力锥根部界面压力从 0.263 MPa 下降到 0.230 MPa, 下降约 12.5%. 该工作对于配电网电缆附件绝缘性能评价和故障分析具有指导意义.

关键词: 电缆附件, 硅橡胶, 力-热老化, 电-热-力场耦合仿真

PACS: 61.82.Ms, 07.05.Tp, 06.60.Ei, 88.80.H-

DOI: 10.7498/aps.73.20231869

1 引言

电缆中间接头和终端等附件在电缆线路中起着承接和过渡的重要作用, 是电力系统的重要组成部分^[1-5]. 电缆附件的运行状态直接影响配电网整体安全, 根据相关统计^[6], 电缆附件破坏引起的故障约占配电网故障的 70%, 其中绝缘故障率高达 97%. 电缆附件运行过程中, 绝缘材料长期受到电场、温度和应力的作用, 容易发生老化或劣化, 导致其绝缘性能下降^[7-10]; 此外, 为了满足电气强度和安装要求, 电缆附件与主绝缘之间需保持一定的

界面压力^[11], 而绝缘材料长期承受界面压力会进一步加剧绝缘材料的老化^[12-16]. 因此, 研究电缆附件在热老化和力-热联合老化过程中的电-热-力综合性能的变化规律, 对电力系统的安全稳定运行有着重要意义.

热老化是引起高压电缆绝缘材料性能下降的主要原因之一. 目前, 部分学者针对电缆附件硅橡胶热老化特性和机理展开了一系列研究. 周远翔等^[17]研究发现电缆附件硅橡胶长期处于高温下, 起树电压随老化时间的增加先增大后减小, 分析表明硅橡胶交联网络破坏是起树电压及电树枝形态变化的重要因素. Kashi 等^[18]通过对硅橡胶加

* 国家自然科学基金 (批准号: 52107154) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: Weiyhui@126.com

速热老化,发现拉伸性能逐渐劣化,撕裂强度和硬度先增加后降低,而官能团没有发生明显变化. Ito 等^[19]研究发现硅橡胶的硅氧烷键在老化后形成交叉连接结构,提升了介电性能,但导致其力学性能下降.

电缆附件硅橡胶材料在实际运行过程中还会承担一定的压力作用并加剧绝缘材料的老化,因此部分学者也开展了界面压力对电缆附件硅橡胶性能影响的研究. 杜伯学等^[20]研究发现材料拉伸会提高电树枝的起始概率,促进电树枝的生长,材料压缩会降低电树枝的起始概率,延缓电树枝的生长. 刘昌等^[21]研究发现材料承受界面压力过大会提高电树枝发生的概率,过小会导致界面发生放电. Liu 与 Wang^[4]搭建多应力实验装置对绝缘界面进行模拟,研究发现对硅橡胶施加多重应力会使其电学和力学性能受到破坏.

综上所述,目前的研究更多针对单应力老化对硅橡胶电学性能的影响,高温与压力共同作用对硅橡胶电-热-力综合性能影响规律研究较少,并且材料老化引起的电缆附件内部电-热-力场分布规律尚不明确.

本文设计开展了热老化与力-热联合老化对电缆附件硅橡胶电-热-力综合性能影响规律研究,测试并对比分析了两种老化形式下及老化前后硅橡胶理化性能、电学性能、热学性能、力学性能的变化规律与机理. 通过建立多物理场仿真模型,分析了不同老化时间及老化形式对电缆附件内部电-热-力场分布的影响. 该工作为电缆附件综合性能评价

与故障分析提供了理论依据.

2 试样制备与表征

2.1 试样制备方法

采用商用 10 kV 配电电缆附件材料,通过熔融共混法制备 SIR 试样,试样制备流程如图 1 所示. 采用无水乙醇清洁试样表面,根据国家标准 GB/T3512,将用于热老化的试样放入真空干燥箱. 力-热联合老化试样采用自制压力夹具,使用的压力传感器型号为 FlexiForce HT201. 将压力传感器置于 SIR 试样和夹具之间,使试样和夹具完全覆盖压力传感器,调整夹具使压力传感器输出压力为 0.25 MPa^[11,22,23],以模拟附件内部压力工作环境,并将夹具以及压力传感器整体置于烘箱中,同步进行热和力-热加速老化试验.

根据国家标准 GB/T2941-2006,选取 150 °C 作为 SIR 加速热老化与加速力-热老化温度点;取样时间分别为: 168, 720, 1440 和 2160 h. 取样后进行理化、电学、热学及力学性能测试,并将试验结果与未老化试样性能进行对比.

2.2 表征方法及性能测试

1) 扫描电子显微镜 (SEM) 测试

测试前,采用无水乙醇对试样表面进行清洁,干燥处理后将试样放置于液氮中冷却脆断,使用离子溅射仪对试样断面进行喷金处理后,采用台式电子显微镜观测不同老化方式及不同老化阶段 SIR 试样的微观形貌变化.

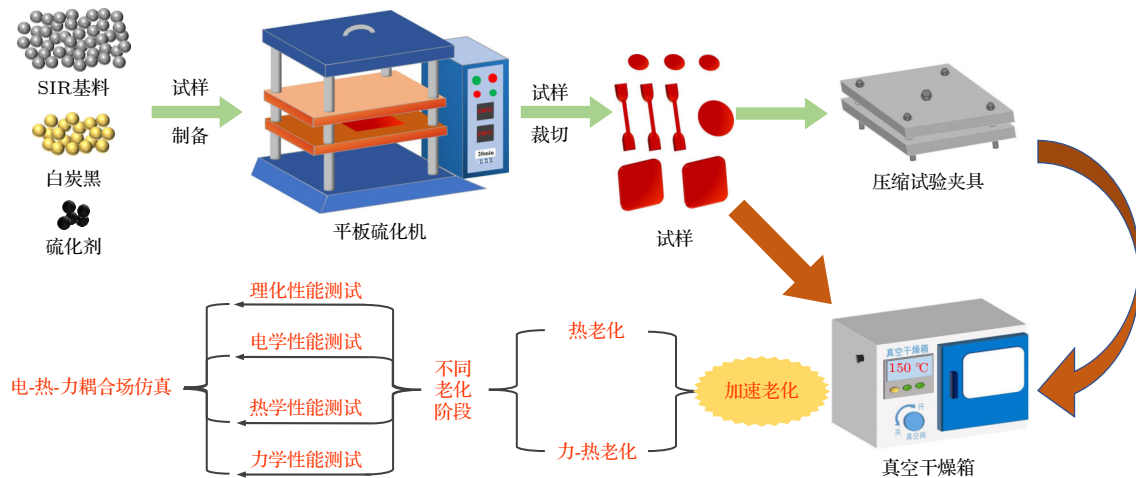


图 1 试样制备与老化试验流程图

Fig. 1. Flow chart of specimen preparation and aging test.

2) 傅里叶红外光谱 (FTIR) 测试

采用傅里叶红外光谱仪对不同老化方式及不同老化阶段的 SIR 试样进行测试, 分析试样在不同老化时间下官能团的变化. 测试扫描波数范围为 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

3) 介电性能测试

采用宽频介电谱系统测量不同老化方式及不同老化阶段 SIR 试样的介电性能, 分析试样相对介电常数随温度的变化. 温度范围设置为 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 测试频率采用工频 50 Hz .

4) 电阻率性能测试

采用三电极系统, 分别测试不同老化方式及不同老化阶段 SIR 试样在室温下的体积电阻率. 测试环境湿度保持在 $30\%\text{ Rh}$ 以下, 测试电压为 1 kV/mm .

5) 交流击穿性能测试

采用击穿测试仪在室温条件下对不同老化方式及不同老化阶段的 SIR 试样进行击穿测试试验. 测试时将电极与试样完全浸没于硅油中, 以防发生沿面放电.

6) 沿面闪络性能测试

采用沿面闪络测试装置在常温常压下对不同老化方式及不同老化阶段的 SIR 试样进行沿面闪络测试试验. 闪络测试主要由高压源以及指型电极组成, 闪络电极为直径 20 mm 的指型电极, 电极间距为 5 mm , 试样直径为 40 mm , 将上表面紧贴电极的样品置于绝缘托盘上. 匀速加压至试样发生闪络, 记录发生闪络时的电压值, 每个数据取 10 次闪络电压平均值.

7) 导热性能测试

采用激光闪射仪测量不同老化方式及不同老

化阶段 SIR 试样的导热系数. 测试闪射电压为 240 V , 脉冲宽度为 400 ms , 选择 $25\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 9 个温度点进行测试, 测试前对试样两面进行喷涂石墨处理.

8) 力学性能测试

采用拉伸试验机在室温条件下对不同老化方式及不同老化阶段 SIR 试样进行拉伸试验, 并采用邵氏硬度计进行硬度测试试验. 试样根据国家标准 GB/T528-2009 制备, 拉伸试验试样为哑铃状, 并参照标准规定方法进行拉伸性能与断裂伸长率测试, 拉伸速率 500 mm/min , 数据参数取 5 个试验结果平均值.

3 试验结果与分析

3.1 理化特性

3.1.1 微观形貌分析

不同老化阶段的硅橡胶试样断面微观形貌如图 2 所示, 红色代表团聚物, 蓝色代表孔洞. 为清晰展示两种老化方式以及不同老化阶段试样微观形貌的变化, 选取未老化试样与老化时间为 720 h 和 2160 h 的试样进行比对分析. 从图 2(a) 可看出, SIR 在没有老化的情况下断面形貌光滑平整, 无孔洞结构出现, 表明添加剂与填料等在橡胶基料中分散效果较好. 随着老化时间的增加, 热老化 720 h 的 SIR 断面形貌如图 2(b) 所示, SIR 断面开始出现凸起, 基体逐渐有小尺寸团聚物析出. 热老化 2160 h 后试样断面形貌如图 2(c) 所示, SIR 断面出现大块团聚物凸起并有微小孔洞产生. 由此可以看出, 在热老化方式下, 随着老化时间的延长, SIR 填料与橡胶基体的相容性逐渐变差, 小分子填料逐渐团聚并析出橡胶基体.

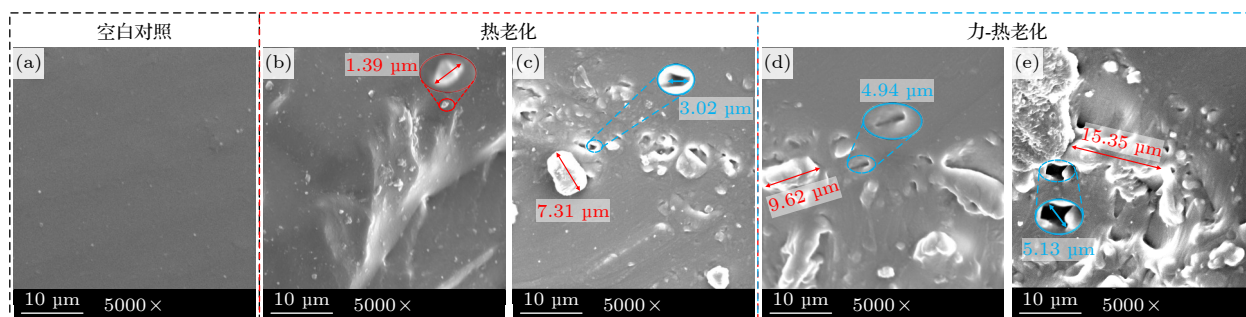


图 2 老化后 SIR 试样断面微观形貌图 (a) 0 h 空白对照组; (b) 热老化 720 h; (c) 热老化 2160 h; (d) 力-热老化 720 h; (e) 力-热老化 2160 h

Fig. 2. Microscopic morphology of the section of the aged SIR specimens: (a) Unaged 0 h; (b) thermal aging 720 h; (c) thermal aging 2160 h; (d) force-thermal aging 720 h; (e) force-thermal aging 2160 h.

试样在经过力-热老化 720 h 后的断面形貌如图 2(d) 所示, SIR 在老化的过程中有较大块团聚物析出, 并且在受力的情况下基体破裂产生大约 $4.94 \mu\text{m}$ 孔洞. 力-热老化 2160 h 试样断面形貌如图 2(e) 所示, 随着老化时间的增加, 截面上的团聚物体积逐渐增大, 并伴随大量孔洞结构出现, 这是由于 SIR 在老化和受力的老化过程中, 分子链逐渐断裂并相离, 填料呈现出片状析出的现象. 以上现象表明, 相较于热老化方式, SIR 在力-热老化方式下发生的破坏更加严重.

3.1.2 官能团分析

不同老化方式及不同老化阶段 SIR 试样的红外光谱图如图 3 所示. 由图 3 可知, SIR 主要存在 4 种官能团特征峰, 分别为 2958 cm^{-1} 附近 $-\text{CH}_3$ 中的一 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 1260 cm^{-1} 附近的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 伸缩振动峰, 1003 cm^{-1} 附近的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动峰, 786 cm^{-1} 附近的 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 伸缩振动峰. 由图 3 可看出, 两种老化方式的 SIR 试样官能团特征峰仅透过率有所变化, 波数位置并未发生变化, 表明老化后试样并未产生新的官能团.

两种老化方式下, 主链基团 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的吸光度均随着老化时间的增加后趋于稳定, 表明 SIR 试样内部发生了交联反应, 随着老化程度的加深, 交联反应逐渐饱和; $-\text{CH}_3$ 中的一 $\text{C}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 键吸光度均随老化时间的增加而减少, 表明随热老化时间的增加, SIR 侧链各有机基团含量减少, 橡胶在老化的过程中有机成分减少. 由图 3(a) 与图 3(b) 对比可知, 力-热老化方式下, 912 cm^{-1} 附近的烯炔亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 特征峰随

着老化的进行逐渐消失, 而热老化方式下该特征峰仅透过率有所下降, 这是由于在高温环境下, 高分子链段上的薄弱环节易被破坏, 使得侧链上的烯炔亚甲基脱落, 进而形成新的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 交联节点, 而力-热老化方式对 SIR 施加载荷抑制了分子链运动, 使得分子链运动空间受到压缩阻碍, 导致更易发生分子链断裂脱落.

3.2 电学特性

3.2.1 介电性能分析

不同老化方式及不同老化阶段 SIR 试样的相对介电常数变化规律如图 4 所示. 由图 4 分析可知, 两种老化方式下的 SIR 试样相对介电常数均随老化时间的增加呈现出先降低后升高的趋势, 这是由于在高温环境下材料分子热运动剧烈, 削弱了其在外电场作用下的电子与原子极化. 此外, 残余的交联剂使得橡胶基体内发生重交联反应, 在一定程度上削弱了分子链运动, 使得相对介电常数降低; 随着老化时间的增加, SIR 试样在高温作用下侧链发生断裂, 脱落增加, 产生多种在电场作用下发生极化现象的小分子游离基团, 进而使得 SIR 试样的相对介电常数升高.

对比两种老化方式下 SIR 试样的相对介电常数可知, 力-热老化方式下介电常数在老化 168 h 后开始升高, 而热老化方式下介电常数在老化 720 h 后才开始增加, 这是由于试样在承受高温-力载荷的情况下, 橡胶基体内的自由体积被压缩, 分子链更易发生断裂, 产生较多的游离基团, 导致电场作用下极化过程加剧.

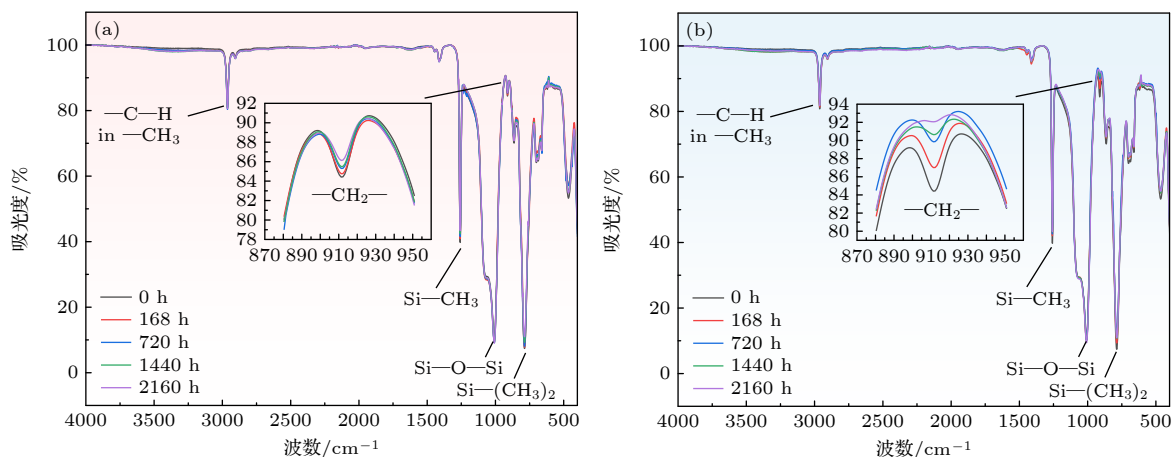


图 3 老化后 SIR 试样 FTIR 图谱 (a) 热老化 SIR 试样 FTIR 图谱变化规律; (b) 力-热老化 SIR 试样 FTIR 图谱变化规律

Fig. 3. FTIR spectra of the aged SIR specimens: (a) Changes of FTIR spectra of heat-aged SIR samples; (b) changes of FTIR spectra of force-thermal aging SIR samples.

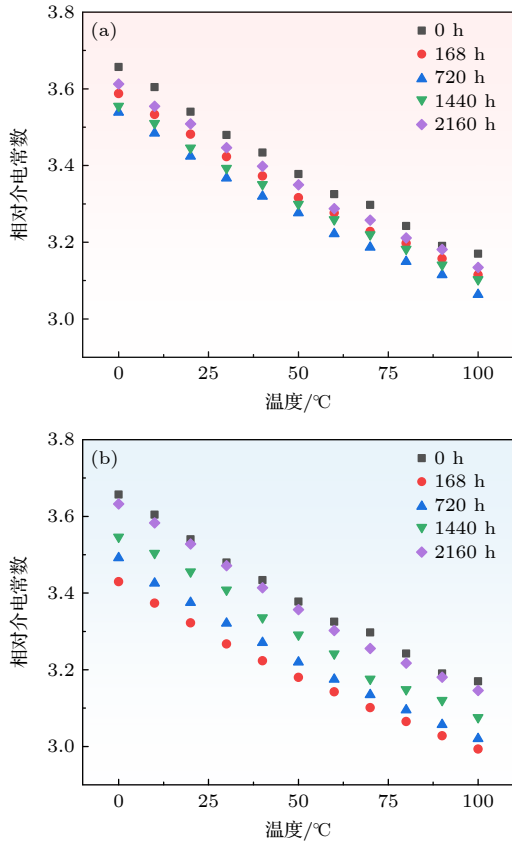


图4 老化后 SIR 试样相对介电常数 (a) 热老化 SIR 试样介电常数变化; (b) 力-热老化 SIR 试样介电常数变化
Fig. 4. Relative permittivity of the aged SIR specimens: (a) Changes in dielectric constant of SIR samples after thermal aging; (b) changes in the dielectric constant of SIR samples during strength-thermal aging.

3.2.2 电阻率分析

不同老化方式及不同老化阶段 SIR 试样的体积电阻率变化规律如图 5 所示. 由图 5 分析可知, SIR 的体积电阻率随老化时间的延长均呈现出先升高后下降的趋势, 且热老化试样的体积电阻率要大于力-热老化试样. 当高聚物结构发生变化时, 会伴随着超分子结构、聚合物链以及离子迁移率的变化, 在体积电阻率上升阶段, 由于橡胶内部残余交联副产物的挥发, 并且两种老化方式使得 SIR 的交联密度增大, 材料内部网络结构更加紧密, 降低了介质内部电荷的扩散与迁移, 致使体积电阻率增大; 随着老化时间的延长, SIR 内部交联密度逐渐趋于稳定, 氧化反应破坏分子链结构, 材料晶区和非晶区界面产生较浅能级陷阱, 有利于电场作用下载流子的迁移, 使得 SIR 体积电阻率逐渐降低. 而力-热老化对于 SIR 造成的破坏更为严重, 因此体积电阻率更低.

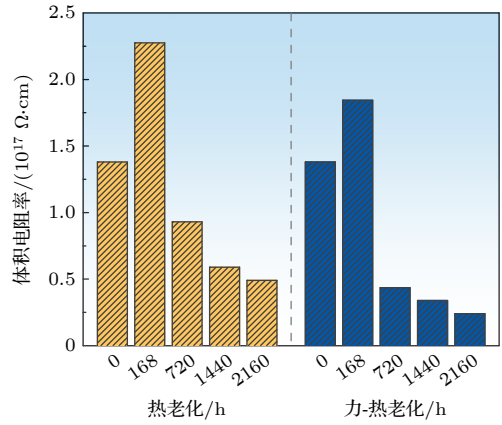


图5 老化后 SIR 试样体积电阻率变化

Fig. 5. Volume resistivity variations of the aged SIR specimens.

3.2.3 体击穿与沿面闪络分析

不同老化方式及不同老化阶段 SIR 试样 (厚度为 1 mm) 击穿场强变化规律如图 6 所示. 分析可知, 在一定老化时间内, 两种老化方式 SIR 交流击穿场强逐渐增大, 未老化的试样击穿场强为

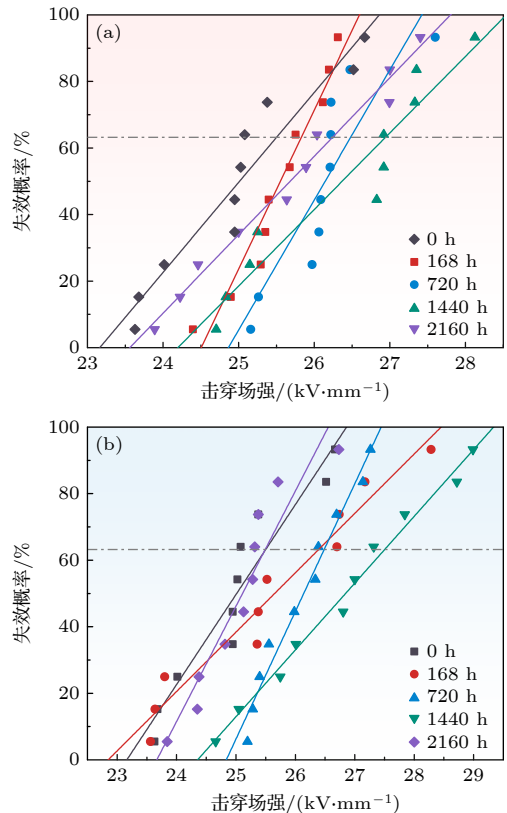


图6 老化后 SIR 试样击穿场强变化 (a) 热老化 SIR 试样击穿场强变化; (b) 力-热老化 SIR 试样击穿场强变化
Fig. 6. Breakdown strength variations of the aged SIR samples: (a) Change of breakdown field strength of thermally-aged SIR samples; (b) changes in breakdown field strength of force-thermal aging SIR samples.

25.49 kV/mm, 热老化 1440 h 后击穿场强增大到 26.95 kV/mm, 老化 2160 h 后减小到 25.83 kV/mm; 力-热老化 1440 h 后击穿场强增大到 27.51 kV/mm, 老化 2160 h 后减小到 25.45 kV/mm, 力-热老化方式的 SIR 击穿电压略低于热老化. 老化后 SIR 击穿场强 (α 值) 和 β 值如表 1 所列.

表 1 老化后 SIR 试样击穿场强的 α 和 β
Table 1. Breakdown strength α and β of SIR specimens after aging.

老化时间/h	热老化		力-热老化	
	$\alpha/(kV \cdot mm^{-1})$	β	$\alpha/(kV \cdot mm^{-1})$	β
0	25.49	26.20	25.49	26.20
168	25.83	48.98	26.39	17.50
720	26.48	41.33	26.48	37.82
1440	26.95	23.27	27.51	20.89
2160	25.83	23.30	25.45	34.53

影响高聚物击穿场强的因素包括游离极性基团、分子链交联程度等, 高聚物材料的老化一般包含交联反应与降解反应, SIR 老化前期主要是硅氧烷高分子发生的交联反应, 提高了交联密度, SIR 内部网络结构更为致密, 但降低了橡胶自由体积. 因此 SIR 在被击穿时需要破坏更多的交联键, 并且电子自由加速行程缩短, 电子的破坏能量降低, 导致需要更高的电压及能量才能形成击穿通道, 最终使得击穿电压上升. 一方面, 交联反应达到一定程度后, 侧链上的甲基不再大量脱离, 也不再产生新的交联点; 另一方面, 氧化分解反应破坏分子链结构, 导致击穿场强降低. 由于力-热老化施加载荷对分子链的破坏更为严重, 因此击穿场强相对较低.

不同老化方式及不同老化阶段 SIR 试样的闪络电压变化规律在表 2 列出. 由表 2 分析可知, 两种老化方式下 SIR 闪络电压均呈现出先升高后下降的趋势, 在 0—720 h 的老化阶段, 闪络电压逐渐增大, 这可能是由于老化初期材料发生重交联反应, 介质表面结构更加规整有序, 表面缺陷数量减少, 削弱了表面电荷运动, 从而抑制了闪络过程的发展, 提高了闪络电压.

在 720—2160 h 的老化阶段, 老化试样闪络电压逐渐降低并低于未老化的试样, 这可能是由于老化过程中 SIR 分子链结构发生破坏, 表面缺陷不断增加, 被陷阱捕获电荷逐渐增多, 在一定电场作用下表面积聚电荷大量脱陷, 促进了沿面闪络过程

的发展, 导致闪络电压降低. 老化 SIR 样品的孔洞和分解颗粒物越多、橡胶主链和侧链断裂程度越大, 则陷阱能级越大、数量越多, 导致闪络电压也越低, 因此力-热老化试样闪络电压更低.

表 2 老化后 SIR 试样闪络电压变化
Table 2. Flashover voltage variations of aged SIR specimens.

老化时间/h	老化类型	
	热老化/kV	力-热老化/kV
0	6.25	6.25
168	6.39	6.52
720	7.36	6.84
1440	5.76	5.55
2160	5.55	5.31

3.3 热学性能

不同老化方式及不同老化阶段 SIR 试样的导热系数变化规律如图 7 所示. 由图 7 分析可知, SIR 的导热系数在 25—100 °C 的范围内呈现出先升高

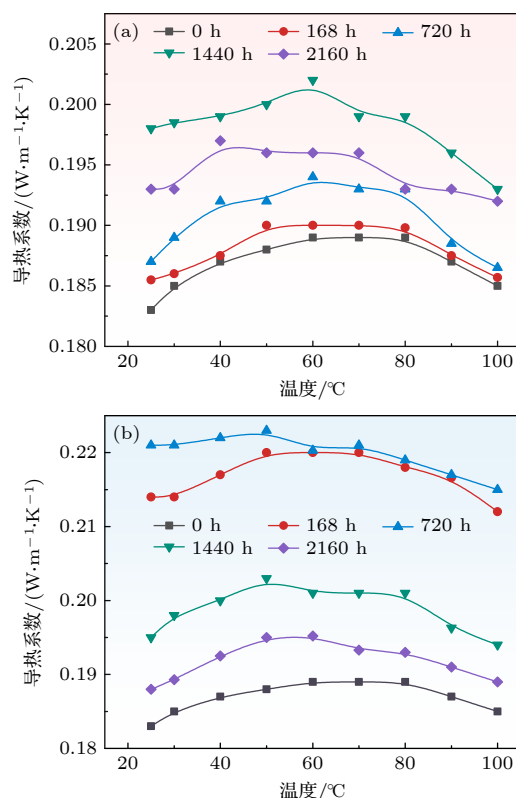


图 7 老化后 SIR 试样导热系数 (a) 热老化 SIR 试样导热系数变化; (b) 力-热老化 SIR 试样导热系数变化
Fig. 7. Thermal conductivity of the aged SIR specimens: (a) Changes of thermal conductivity of SIR samples during thermal aging; (b) changes in thermal conductivity of SIR samples during force-thermal aging.

后下降的趋势;两种老化方式下 SIR 导热系数均呈现出随老化时间的增加先上升后下降的趋势,这是由于导热系数上升阶段残留在 SIR 中的交联助剂、抗氧化剂等小分子在高温环境下逐渐挥发,并且橡胶的交联密度逐渐增加引起的;随着老化时间的增加, SIR 交联反应达到饱和,氧化断键反应导致橡胶交联密度减小, SIR 导热系数降低. 力-热老化方式对施加的载荷导致橡胶基体内的填料接触更加紧密,易形成导热回路通道,使得导热系数更高.

3.4 力学特性

不同老化方式及不同老化阶段 SIR 试样的拉伸强度变化规律如图 8 所示. 由图 8 分析可知,两种老化方式下 SIR 拉伸强度均随老化时间的增加而降低,老化后期拉伸强度下降幅度较老化初期明显. 这是在老化的过程中交联反应与氧化反应共同作用的结果,老化初期在交联反应的作用下,橡胶交联密度继续增大, SIR 分子链之间的相对滑动难度也不断提高,提高了 SIR 抗拉能力,相对减弱了分子链断裂造成的破坏;随着老化时间的增加,高温有氧环境持续破坏 SIR 侧链,造成侧链的断裂游离,因此老化的 SIR 拉伸强度持续降低. 整体上力-热老化试样拉伸强度低于热老化,表明其破坏程度高于热老化,这是由于施加的载荷会改变 SIR 分子链取向,约束分子链的松弛行为,降低了拉伸强度. 另一方面,施加的载荷压缩了 SIR 的自由体积,使得分解脱落的自由基团更容易破坏橡胶主链,加速断链反应,使得力-热老化试样拉伸强度更低.

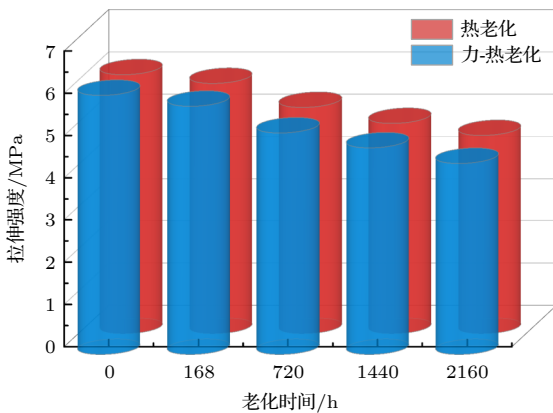


图 8 老化后 SIR 试样拉伸强度变化

Fig. 8. Tensile strength variations of the aged SIR specimens.

不同老化方式及不同老化阶段 SIR 试样的断裂伸长率变化规律如图 9 所示. 由图 9 分析可知,两种老化方式下 SIR 断裂伸长率均呈现逐渐降低的趋势,且老化前期下降较为显著,这是由于老化前期交联反应产生的交联点较多,导致断裂伸长率下降较快;而随着老化时间的延长,橡胶氧化断键反应逐渐占主导,断裂伸长率下降明显. 力-热老化方式断裂伸长率整体上低于热老化,这与拉伸强度的作用效果相同,这是由于力-热老化方式施加的载荷使橡胶分子链取向发生改变,约束分子链的松弛行为,导致其断裂伸长率更低.

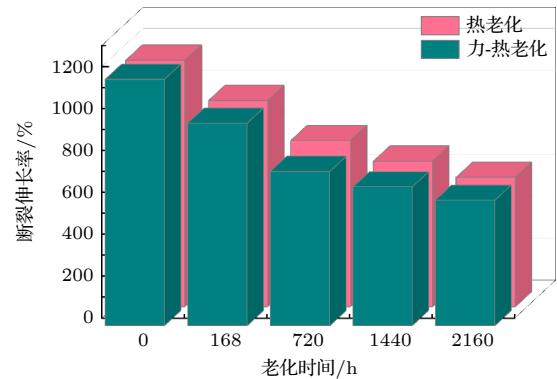


图 9 老化后 SIR 试样断裂伸长率变化

Fig. 9. Elongation at break variations of the aged SIR specimens.

4 电-热-力耦合仿真结果与分析

4.1 仿真模型建立

电缆主绝缘 XLPE 与附件绝缘 SIR 复合界面是绝缘的薄弱环节. 电缆附件运行过程涉及电场、热场、力场等多个物理场. 为了研究电缆附件界面运行过程的绝缘水平,研究中按照配电电缆附件实际尺寸建立二维仿真模型,采用多物理场耦合方法研究电缆附件的运行状态.

根据配电电缆附件实际运行条件,设置应力锥与接地部位为零电位,线芯导体的额定电流设置为 300 A,电位为 10 kV 电压. 电场控制方程如下:

$$\mathbf{E} = -\nabla V, \quad (1)$$

$$\nabla^2 V = -\rho_0/\epsilon_r, \quad (2)$$

式中, \mathbf{E} 为电场强度矢量; V 为电势; ρ_0 为源电荷密度; ϵ_r 为相对介电常数.

电缆附件热源主要包括导体损耗与介质损耗,在配电网电压下,介质损耗产生的热量可近似忽

略. 因此本文电缆附件的热源主要计算为线芯导体发热, 一段时间内单位长度电缆线芯的产热量由下式计算:

$$Q = I^2 R t, \quad (3)$$

式中, Q 为电缆线芯产热量, I 为电缆线芯载流量, R 为线芯导体电阻值, t 为电缆接头运行时间.

设置电缆附件外部温度为室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 与空气接触的绝缘层传热系数取 $7.5\text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$. 电缆附件内部温度分布计算方程如下:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q, \quad (4)$$

$$\mathbf{q} = -k \Delta T, \quad (5)$$

式中, ρ 为电缆材料的密度; C_p 为常压热容; \mathbf{u} 为位移; \mathbf{q} 为热流密度; k 为导热系数.

电缆主绝缘与附件复合界面初始面压取 0.18 MPa , 附件表面设置为自由域. 力场控制方程如下:

$$\rho = \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot \boldsymbol{\rho} + \mathbf{f}, \quad (6)$$

$$\boldsymbol{\kappa} = \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T], \quad (7)$$

式中, $\boldsymbol{\sigma}$ 为应力, \mathbf{f} 为体积力, $\boldsymbol{\kappa}$ 为应变.

4.2 SIR 材料本构模型参数

橡胶是具有非线性应变特征的超弹性材料, 在仿真模拟计算中材料参数的设置对于计算的效率与收敛有着很大的影响. 为了更好地描述超弹性材料本构关系, 提高计算的效率, 在具备单轴拉伸试验的条件下, 选择使用 Yeoh 模型对不同老化方式及老化阶段的 SIR 拉伸曲线进行拟合计算.

Yeoh 模型的变能密度函数如下所示:

$$W = \sum_{i=1}^N C_{i0} (I_1 - 3)^i + \sum_{i=1}^N \frac{1}{D_i} (J - 1)^{2i} \quad (8)$$

选取典型的三项参数模型形式如下所示:

$$W = C_{10} (I_1 - 3) + C_{20} (I_1 - 3)^2 + C_{30} (I_1 - 3)^3, \quad (9)$$

式中, C_{10} , C_{20} , C_{30} 为 Yeoh 模型参数; I_1 为第一阶应变不变量, 其表达式为: $I_1 = \lambda_{12} + \lambda_{22} + \lambda_{32}$, λ_1 , λ_2 , λ_3 为主伸长比; 结合应力、应变与变能密度函数之间的关系推导得如下关系式:

$$\frac{\sigma}{2(\lambda - \lambda^{-2})} = [C_{10} + 2C_{20}(I_1 - 3) + 3C_{30}(I_1 - 3)^2]. \quad (10)$$

根据 (10) 式对图 10 中 SIR 的拉伸应力-应变曲线进行拟合, 得到 Yeoh 模型中未老化拟合参数 C_{10} , C_{20} , C_{30} , 在表 3 列出. 表 4 给出了两种老化方式及不同老化阶段下, SIR 的 Yeoh 模型中拟合参数 C_{10} , C_{20} , C_{30} 的变化. 此结果作为后续仿真模拟所用的力学参数.

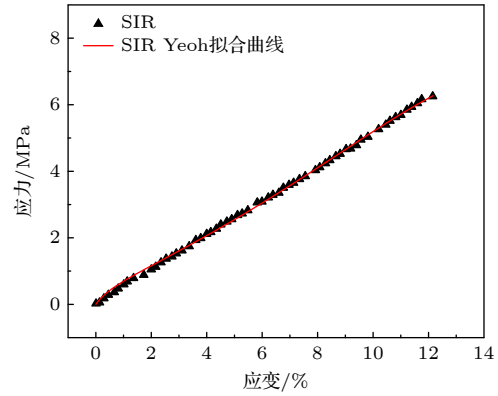


图 10 橡胶材料拉伸应力-应变曲线及 Yeoh 拟合曲线
Fig. 10. Tensile stress-strain curve and Yeoh fitting curve of rubber materials.

表 3 Yeoh 模型拟合参数

Table 3. Fitting parameters of Yeoh model.

材料类型	Yeoh模型拟合参数/MPa		
	C_{10}	C_{20}	C_{30}
空白对照	0.21	2.21×10^{-4}	-4.11×10^{-7}

表 4 老化后 SIR 试样 Yeoh 模型参数

Table 4. Yeoh model parameters of the aged SIR specimens.

老化类型	C_{10}	$C_{20}/10^{-4}$	$C_{30}/10^{-6}$
空白对照	0.21	2.12	-0.411
热老化 168 h	0.23	2.24	-0.913
热老化 720 h	0.25	0.356	-1.81
热老化 1440 h	0.32	8.26	-5.30
热老化 2160 h	0.25	1.45	-0.224
力-热老化 168 h	0.22	1.63	-0.644
力-热老化 720 h	0.26	4.59	-2.48
力-热老化 1440 h	0.31	7.03	-4.82
力-热老化 2160 h	0.24	1.75	-1.53

4.3 电缆终端电场分布

按照 10 kV 配电电缆附件实际尺寸, 根据电缆附件实际运行工况与材料性能建立多物理场耦合模型, 在电缆附件未受到老化的情况下, 内部最大电场强度随运行时间变化如图 11 所示, 其中插图为运行稳定后附件内部电场强度分布.

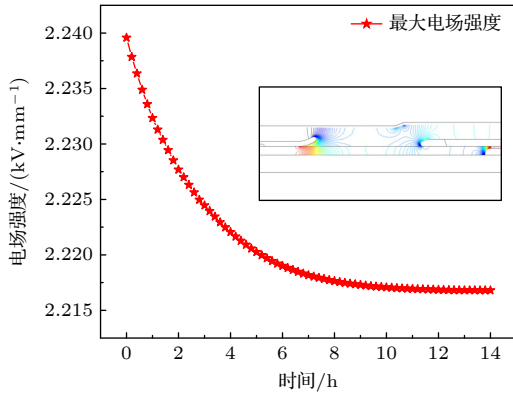


图 11 电缆附件最大畸变电场随时间的变化

Fig. 11. Variation of the maximum electric field of the cable accessory with time.

如图 11 插图所示, 电缆附件应力锥根部和接管头部电场线分布较为密集, 表面此处承担的电场强度较大, 是易发生放电危害的薄弱区域. 由图可知, 分布在应力锥根部的最大电场强度随着运行时间的延长不断降低, 在运行 12 h 后达到基本稳定, 最大电场强度从 2.239 kV/mm 下降到 2.217 kV/mm. 分析原因是随着运行时间的延长, 电缆附件温度不断升高, XLPE 与 SIR 的相对介电常数不断减小, 削弱电场的能力降低, 从而导致材料所承受的最大畸变电场强度逐渐减小^[24]. 因此应力锥根部与电缆主绝缘电场大小需要密切关注, 预防电缆附件运行过程中发生安全问题.

材料老化后的电缆附件内部最大电场强度随老化时间变化如图 12 所示. 在两种老化方式下, 电缆附件应力锥根部最大电场强度均随时间的增加呈先增大后减小趋势. 在热老化方式下, 最大电场强度在老化 720 h 时达到最大值 2.225 kV/mm,

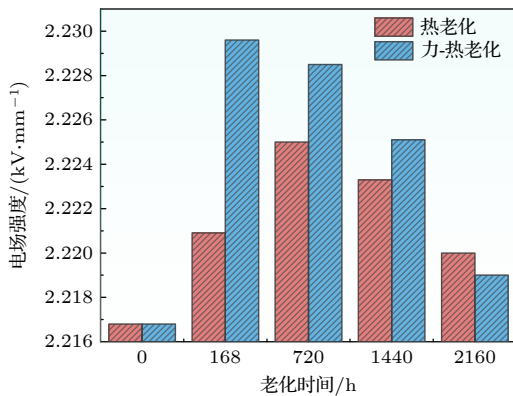


图 12 最大电场强度随老化时间变化

Fig. 12. Variation of the maximum electric field with aging time.

在老化 2160 h 时下降到 2.220 kV/mm; 在力-热老化方式下, 最大电场强度在老化 168 h 时达到最大值 2.230 kV/mm, 在老化 2160 h 时下降到 2.219 kV/mm. 这是由于在力-热老化方式下 SIR 试样的介电常数下降较快且低于热老化试样, 使得应力锥根部承受电场强度较高.

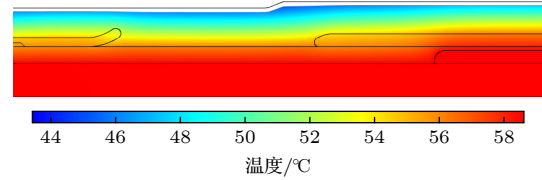


图 13 电缆附件温度场分布

Fig. 13. Temperature field distribution of the cable accessories.

4.4 电缆终端温度场分布

电缆附件室温下运 12 h 后达到稳定, 温度场仿真结果如图 13 所示. 由图 13 可知, 电缆附件内部最高温度分布在附件与电缆的交界面, 最高温约为 58.04 °C; 最低温分布在绝缘 SIR 与空气交界处, 温度约为 47.69 °C, 温差为 10.35 °C 左右. 材料老化后的电缆附件应力锥根部温度与附件内外温差随老化时间变化如图 14 所示.

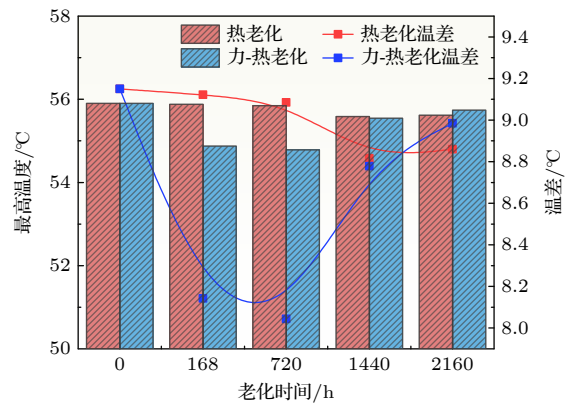


图 14 应力锥根部温度与内外侧温差随老化时间变化

Fig. 14. Variation of the stress cone root temperature and temperature difference with aging time.

由图 14 可知, 老化前后应力锥根部最高温度变化不大, 热老化方式下由 55.9 °C 下降到 55.6 °C, 力-热老化方式下应力锥根部温度由 55.9 °C 下降到 54.7 °C, 后升高到 55.7 °C. 电缆附件内外侧温差较大, 两种老化方式下温差均呈现出先降低后升高的趋势, 在热老化方式下, 温差由 9.15 °C 下降到 8.81 °C, 后升高到 8.86 °C; 在力-热老化方式下,

温差由 9.15 °C 下降到 8.04 °C, 后升高到 8.98 °C. 温度变化会改变材料的介电常数、电导率、导热系数、弹性模量及热膨胀系数等, 使得电缆附件内部电场、力场分布发生变化与畸变.

4.5 电缆终端力场分布

通常, 电缆附件与电缆主绝缘的复合界面是较为薄弱的绝缘部位, 材料老化会导致界面应力变化, 而界面压力变化会反作用导致电场分布改变. 以附件应力锥左端为原点, 向右为正方向, 采集电缆附件与主绝缘结合界面上的界面压力, 得到初始与运行 12 h 达到稳定后界面压力分布如图 15 所示.

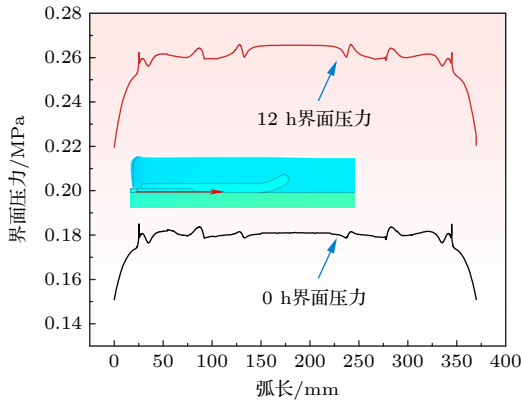


图 15 电缆附件界面压力分布
Fig. 15. Interface stress distribution of the cable accessory.

电缆附件两端为应力锥结构, 应力锥界面压力由半导电橡胶压缩形变产生. 由图 15 可知, 附件外端口初始界面压力为 0.151 MPa, 在运行 12 h 后升高到 0.219 MPa; 在应力锥根部, 界面压力从 0.184 MPa 上升到 0.262 MPa; 附件屏蔽管端口界面压力从 0.182 MPa 上升到 0.266 MPa. 电缆附件为轴对称结构, 因此两端界面压力变化趋势一样. 由于应力锥和屏蔽管为半导电橡胶材料弹性模量大于绝缘 SIR, 并且其结构的特殊性, 使得该处界面压力产生畸变.

图 16 为应力锥根部界面压力与过盈量的关系图, 可以看出, 界面压力随过盈量线性增加, 过盈量每增加 0.2 mm, 应力锥根部界面压力增加 0.038 MPa. 橡胶材料形变量越大, 其力学性能下降越快, 即应力松弛更快. 因此, 在满足电缆附件长期稳定运行的界面压力范围内, 可以适当减小过盈量, 即能使得电缆附件安装更为方便, 又能保证

附件内部界面结合紧密, 减少放电击穿事故的发生. 材料老化后的电缆附件应力锥根部界面压力随老化时间的变化, 如图 17 所示.

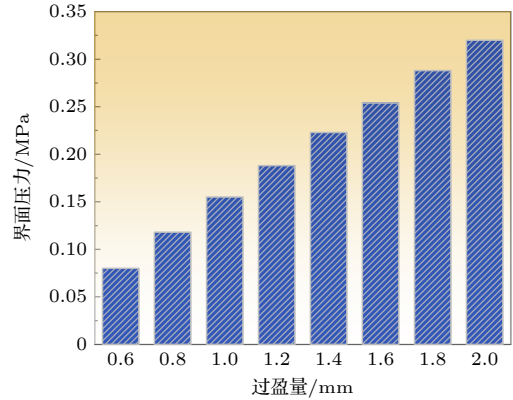


图 16 电缆附件界面压力随过盈量变化
Fig. 16. Interface stress variation with the interference.

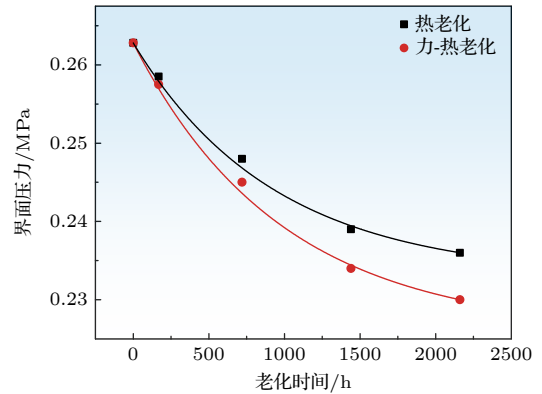


图 17 应力锥根部界面压力随老化时间变化
Fig. 17. Stress cone root interface stress variation with the aging time.

从图 17 可以看出, 随着老化时间的增加, 两种老化方式下电缆附件应力锥根部界面压力逐渐减小, 且随着老化的进行呈现出先快后慢的变化规律, 应力锥根部界面压力从 0.263 MPa 下降到 0.236 MPa, 下降了 10.3%; 在相同老化时间内, 力-热老化方式下, 应力锥根部界面压力从 0.263 MPa 下降到 0.230 MPa, 下降了 12.5%. 由图 17 可知, 压力是影响老化速率的重要因素, 存在界面压力时, 应力锥根部界面压力受到的影响明显.

由于 SIR 试样在热老化初期发生了交联反应, 使得 SIR 内部形成了更加紧密的网络结构, 而交联度的增加会抑制聚合物链间的滑动, 降低聚合物的柔顺性, 破坏了 SIR 原有的高弹性, 从而导致绝缘 SIR 的根部界面压力降低. SIR 分子链长时间高

温的作用受到后运动加剧,超过分子键的离解能时后则会引起热降解;另外在老化后期,热降解反应逐渐占据主导地位,造成 SIR 分子链大量断裂,导致其力学性能下降,导致硅橡胶弹性不断减小,甚至失去弹性.而力-热老化方式对于 SIR 材料的破坏更为严重,因此其应力锥根部界面压力更小.

5 结 论

本文对比研究了电缆附件用 SIR 材料加速热老化和力-热老化性能,分析了老化过程中理化、电学、热学和力学性能变化规律.通过开展多物理场耦合仿真研究了不同老化方式对电缆附件内部电场、热场和力场分布的影响,得到以下结论.

1) 对比研究了 SIR 加速热老化和力-热老化的理化性能.随着老化程度的加深, SIR 内部出现明显的团聚物和微小孔洞,但并未产生新的官能团,对比发现力-热老化造成的破坏更为严重,且造成的电学性能和力学性能变化相对较大.

2) 由于 SIR 内部网络结构和游离基团等因素影响下,老化后 SIR 体积电阻率、击穿场强和沿面闪络电压均随着老化时间的延长先增大后减小.综合各项电学性能,力-热老化对于 SIR 的破坏更为严重,这是由于施加的载荷对 SIR 分子链破坏程度更深,且力载荷的存在会导致自由体积减小,导致电荷运动的自由行程减小.

3) SIR 老化会对电缆附件内部电场、热场、力场的分布产生了不同程度的影响.两种老化方式下电缆附件应力锥根部电场强度变化较小;老化前后电缆附件内部最高温度相差不大,但内外侧温差变化较大,呈现出先降低后升高的趋势,力-热老化方式下温差变化较为明显;两种老化方式下电缆附件应力锥根部界面压力逐渐减小,力-热老化引起的界面压力下降程度更为明显.

参考文献

[1] Zhang Z P, Zhao J K, Zhao W, Zhong L S, Hu L X, Rao W B, Zheng M, Meng S X 2022 *High Voltage* **5** 69

- [2] Li Z R, Zhou K, Meng P F, Yuan H, Wang Z K, Chen Y D, Li Y, Zhu G Y 2021 *High Voltage* **7** 802
- [3] Wang X, Wang C, Wu K, Tu D M, Liu S, Peng J K 2014 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **21** 5
- [4] Liu Y, Wang X 2019 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **26** 2027
- [5] Du B X, Han T, Su J G 2014 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **21** 503
- [6] Wei Y H, Zhang J H, Li G C, Hu K, Nie Y J, Li S T, Hao C C, Lei Q Q 2023 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **30** 359
- [7] Zhou Y X, Zhang Z H, Zhang Y X, Zhu X Q, Huang M 2022 *Trans. Chin. Electrotech. Soc.* **37** 4474 (in Chinese) [周远翔, 张征辉, 张云霄, 朱小倩, 黄猛 2022 *电工技术学报* **37** 4474]
- [8] Cheng Z X, Liu C, Zhang Y X, Zhou Y X, Zhang L, Sha Y C 2019 *High Voltage Eng.* **45** 470 (in Chinese) [程子霞, 刘杰, 张云霄, 周远翔, 张灵, 沙彦超 2019 *高电压技术* **45** 470]
- [9] Wang R C, He Y Y, Kang H W, Wang Z, Jin H Y 2021 *High Voltage Eng.* **47** 3181 (in Chinese) [王若丞, 贺云逸, 康洪玮, 王昭, 金海云 2021 *高电压技术* **47** 3181]
- [10] Zhang Y Y, Deng Y K, Wei W C, Xu W C, Zha J W 2023 *Cellulose* **30** 5321
- [11] Wang P L 2011 *Electric Wire Cable* **10** 1 (in Chinese) [王佩龙 2011 *电线电缆* **10** 1]
- [12] Li G C, Li X J, Liu M Y, Wei Y H, Lei Q Q, Zhou Z Q, Hu L X, Wang S H 2022 *High Voltage Appar.* **58** 31 (in Chinese) [李国倡, 李雪静, 刘明月, 魏艳慧, 雷清泉, 周自强, 胡列翔, 王少华 2022 *高压电器* **58** 31]
- [13] Du B X, Zhang M M, Han T, Zhu L W 2016 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23** 104
- [14] Zuidema C, Kegerise W, Fleming R, Welker M, Boggs S 2011 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **4** 45
- [15] Fang C H, Liu H C, Ren Z G, Guo W, Li J, Zhang S, Zhou Y Q 2019 *High Voltage Appar.* **55** 65 (in Chinese) [方春华, 刘浩春, 任志刚, 郭卫, 李景, 张帅, 周雨秋 2019 *高压电器* **55** 65]
- [16] Barber K, Alexander G 2013 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **29** 27
- [17] Zhou Y X, Zhang Y X, Zhang X, Liu R, Wang M Y, Gao S Y 2014 *High Voltage Eng.* **40** 979 (in Chinese) [周远翔, 张云霄, 张旭, 刘睿, 王明渊, 高胜友 2014 *高电压技术* **40** 979]
- [18] Kashi S, Varley R, De Souza M, Al-Assafi S, Di Pietro A, De Lavigne C, Fox B 2018 *Polym. Plast. Technol. Eng.* **57** 1687
- [19] Ito S, Hirai N, Ohki Y 2020 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **27** 722
- [20] Du B X, Su J G, Xu H, Han T 2016 *Proc. CSEE* **36** 6627 (in Chinese) [杜伯学, 苏金刚, 徐航, 韩涛 2016 *中国电机工程学报* **36** 6627]
- [21] Liu C, Hui B J, Fu M L, Liu T, Hou S, Wang X Y 2018 *High Voltage Eng.* **44** 518 (in Chinese) [刘昌, 惠宝军, 傅明利, 刘通, 侯帅, 王晓游 2018 *高电压技术* **44** 518]
- [22] Wang C J, Guo M R, Zhang Y, Zeng H P, Zhang J, Zhu M Y 2022 *Insul. Mater.* **55** 94 (in Chinese) [王成江, 郭鸣锐, 张扬, 曾洪平, 张婧, 祝梦雅 2022 *绝缘材料* **55** 94]
- [23] Zhu H, He J X, Zheng Y S, Cao Y F, Guo W 2023 *Trans. Chin. Electrotech. Soc.* **139** 65 (in Chinese) [祝贺, 何峻旭, 郑亚松, 曹煜锋, 郭维 2023 *电工技术学报* **139** 65]
- [24] Wei W C, Chen H Q, Zha J W, Zhang Y Y 2023 *Front. Chem. Sci Eng.* **17** 991

SPECIAL TOPIC—Heat conduction and its related interdisciplinary areas

Stress-thermal aging properties of silicone rubber used for cable accessories and electric-thermal-stress multiple fields coupling simulation*

Li Guo-Chang¹⁾ Guo Kong-Ying¹⁾ Zhang Jia-Hao¹⁾ Sun Wei-Xin¹⁾
Zhu Yuan-Wei²⁾ Li Sheng-Tao²⁾ Wei Yan-Hui^{1)†}

1) (*Shandong Engineering Research Center of High Voltage Insulation System and Advanced Electrical Materials, Institute of Advanced Electrical Materials, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

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

(Received 28 November 2023; revised manuscript received 23 December 2023)

Abstract

During the long-term operation of a cable, the electrical field, high temperature, and interface stress may age or deteriorate the silicon rubber (SIR) insulation of the cable accessories, affecting the combined electrical-thermal-force performance of the accessories, and easily causing discharge faults. In this work, the electrical-thermal-force properties of silicone rubber for cable accessories under thermal aging and combined force-thermal aging are studied experimentally and numerically. The changes and mechanisms of physical and chemical properties, electrical properties, thermal properties and mechanical properties of silicone rubber are tested and compared before and after aging. The changes of electric, thermal and force field of cable accessories, caused by the change of SIR material parameters under different aging time and aging form, are further simulated. The experimental results show that the crosslinking degree and molecular motion system of SIR will change with the deepening of the aging degree, which will change the electrical-thermal-force properties of the material to different degree. After aging, large agglomeration protrudes and small cavities appear in SIR section, and the damage is more serious under force-thermal aging. The relative dielectric constant first decreases and then increases with the aging time increasing. The volume resistivity, breakdown strength and flashover voltage all first increase and then decrease. The thermal conductivity first increases and then decreases with aging time increasing. In addition, with the increase of aging time, the tensile strength and elongation at break decrease gradually. Considering the change of properties after aging, the destruction of SIR material by force-thermal aging is more serious. The simulation results show that under the two aging modes, the maximum electric field strength at the stress cone root of the cable accessories first increases and then decreases with the increase of time. The electric field strength at the stress cone root of the cable accessories, caused by the force-thermal aging, changes little, maintaining about 2.2 kV/mm. The difference in temperature between the inside and the outside of the insulation layer is obvious under different aging degree, and the temperature difference shows a first decreasing and then increasing trend under both aging modes, and the maximum temperature gradient is 9.15 °C. The interface stress at the stress cone root decreases from 0.263 to 0.230 MPa, which is about 12.5% lower. This work has guiding significance in evaluating the insulation performance and analyzing the fault of distribution cable accessories.

Keywords: cable accessories, silicone rubber, stress-thermal aging, electric-thermal-stress coupling simulation

PACS: 61.82.Ms, 07.05.Tp, 06.60.Ei, 88.80.H–

DOI: 10.7498/aps.73.20231869

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52107154).

† Corresponding author. E-mail: Weiyhui@126.com

专题: 纳米电介质电-热特性

纳米氧化锌改性纤维素绝缘纸力学和热学性能的分子动力学模拟*

张钰业¹⁾²⁾ 张懿议^{1)2)†} 韦文厂¹⁾ 苏至诚¹⁾ 兰丹泉¹⁾ 罗世豪¹⁾

1) (广西大学电气工程学院, 广西电力输配网防雷工程技术研究中心, 南宁 530004)

2) (广西大学, 省部共建特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室, 南宁 530004)

(2024年1月31日收到; 2024年4月19日收到修改稿)

随着电力负荷激增和电压水平不断提高, 绝缘纸的力学性能和热稳定性面临着严峻挑战. 然而, 由于缺乏直接的科学理论或模拟指导, 传统低效的“试错性”试验难以快速高效地研发新型纤维素复合绝缘纸. 针对这一问题, 本文提出通过分子动力学模拟, 研究纳米氧化锌 (nano-ZnO) 对纤维素的力学和热学性能的提升效果. 首先设计了 nano-ZnO/纤维素复合材料模型, 然后从微观角度分析了不同 nano-ZnO 含量的改性纤维素的力学性能和热稳定性, 从而确定 nano-ZnO 和纤维素的最佳配比. 结果表明, 相比于未改性模型, nano-ZnO 改性纤维素模型的力学性能、内聚能密度、玻璃化转变温度和导热系数均有提升, 弹性模量最高提升了 45.31%, 导热系数最高提升了 41.49%. 因为 nano-ZnO 的加入能够有效填充纤维网络中的空隙, 并增强纤维素链之间的作用力和导热通道, 从而提升纤维素的热力学性能. 本工作为可快速制备出具有优良热力学性能的改性纤维素绝缘纸提供有价值的理论参考.

关键词: 绝缘纸, 纳米氧化锌, 力学性能, 热稳定性**PACS:** 77.22.Gm, 77.84.Lf**DOI:** 10.7498/aps.73.20240208

1 引言

变压器作为电网中电能传输和转换的核心部件, 其安全稳定运行保证着电力的有效传输^[1]. 绝缘纸是油浸式变压器的关键绝缘材料, 其性能关乎变压器的安全稳定运行. 电力变压器在运行过程中, 油纸绝缘系统的温度一般长期维持在 60—80 °C 左右, 绝缘纸长期处于此条件下极易发生热老化导致性能下降甚至失效^[2]. 绝缘纸的力学性能是确保电气设备在各种工作条件下稳定运行的关键, 不仅保证了纸张的耐久性和可靠性, 也直接影响着设备的安全性和性能表现. 因此提升绝缘纸的力学性能对于保护电气设备、确保电气安全以及延长设备使

用寿命都至关重要. 因此, 绝缘纸具有良好的热力学性能是决定电力变压器长期可靠运行的主要因素^[3]. 纤维素绝缘纸作为变压器的主要绝缘材料已有近 80 年的历史^[4], 相比于合成纤维绝缘纸, 纤维素绝缘纸因具有良好的机械性能和电学特性, 可再生性、可生物降解性和来源丰富性等特点^[5-9], 长期被广泛应用于电力变压器油纸绝缘系统^[10,11]. 然而, 纯纤维素绝缘纸的热力学性能相对较低, 已难以满足电压等级不断提升的变压器的需求, 急需开发具有优良热力学性能的改性纤维素绝缘纸, 以确保变压器的安全可靠运行.

为提升纤维素绝缘纸的热力学及电气性能, 向其引入纳米材料已被证明是一种理想的方法. 吕程^[12]制备了掺杂纳米二氧化钛的改性绝缘纸, 研究表明

* 国家自然科学基金 (批准号: 52277138) 和广西壮族自治区研究生教育创新计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yiyizhang@gxu.edu.cn

经纳米二氧化钛改性的绝缘纸与未改性的绝缘纸相比,工频下击穿场强、局部放电、起始放电电压都有提高;张松等^[13]发现,在绝缘纸中加入纳米氧化铝,其会与纤维素的表面发生相互作用,结果表明经纳米氧化铝改性的绝缘纸热稳定性有了较好的提升;Huang等^[14]将纳米二氧化钛空心微球加入到绝缘纸中,然后对其进行浸油处理,研究结果表明,改性绝缘纸的介电常数相比未改性绝缘纸,降低了34%,油纸绝缘系统的击穿电压提升了15.5%。其他纳米颗粒,如纳米碳化硅^[15]、纳米聚酰亚胺^[16]等掺杂纤维素对绝缘纸进行改性也有报道。与其他纳米颗粒相比,nano-ZnO具有独特的化学和物理性质,是一种多功能性的新型无机材料。因其表面活性高,比表面积大,具备较高的导热性和良好的热稳定性,使其在陶瓷、化工、电子、光学、生物、医药等许多领域有重要的应用价值和前景,已成为许多科研人员关注的焦点^[17-19]。Banerjee等^[20]在聚丙烯材料中加入了nano-ZnO颗粒,研究表明,随着nano-ZnO颗粒的加入,聚丙烯的介电性能得到了改善,nano-ZnO填料的表面疏水性好,漏电流小,材料的热稳定性和紫外吸收都得到了提升。Lu等^[21]发现nano-ZnO膜具有较高的湿度敏感性和良好的重现性,研究了经六甲基二氮杂烷(HMDS)处理的nano-ZnO的感湿性能,实验结果表明,HMDS处理后的nano-ZnO可用于高湿环境下的乙醇检测。Moumita等^[22]制备了醋酸乙烯酯(EVA)/氧化锌(ZnO)纳米复合材料,对其绝缘性能进行了研究,结果表明,在EVA基体中加入nano-ZnO后,体积电阻增大,复合材料的热稳定性上限温度提高了52℃。

近年来,随着高分子理论和计算模拟技术的发展,分子动力学模拟已成为开发新材料最重要的方法之一,具有效率高、成本低、环境干扰小等优点,可以有效预测材料的性能参数与微观作用机理,有助于减少实验试错次数,降低实验成本,对真实实验具有指导意义,已被广泛应用于新材料开发^[23,24]。研究人员通过分子动力学模拟对聚合物的热分解、力学性能和介电特性^[25-27]等进行了广泛的研究。然而,目前以nano-ZnO作为纤维素绝缘纸的改性添加剂并配合分子动力学模拟对纤维素绝缘纸进行研究还未见报道。

为可快速制备出具有优良热力学性能的改性

纤维素绝缘纸实验提供理论方案,本工作以nano-ZnO颗粒作为纳米填料对纤维素进行改性,通过分子动力学模拟软件(materials studio, MS),讨论不同nano-ZnO添加量对纤维素力学性能、内聚能密度、均方位移、玻璃化转变温度、导热系数等性能参数的影响,预测最佳的nano-ZnO添加量,旨在将模拟结果作为真实实验的科学性理论指导。

2 模型的建立与仿真

2.1 模型建立

绝缘纸的主要成分是纤维素,占比约90%,其在绝缘纸中以两种状态存在:结晶区和无定形区。纤维素分子在结晶区呈现致密有序结构,而在无定形区则表现为不规则分布。在分子内部,相互作用力较小,特别是分子间的相互作用力较为微弱,导致空隙较多。在油浸式变压器的运行过程中,绝缘纸的热老化绝大部分是从无定形区域开始的^[28]。本文定义纤维素分子链中葡萄糖残基的数目为聚合度(degree of polymerization, DP),且Mazeau和Heux^[29]的模拟和实验结果表明,不同长度的纤维素链的分子构象和物理化学性质没有明显差异。因此,本文采用DP为10的纤维素链建立无定形区模型,每个无定形区由两条纤维素链组成,从而可以考虑纤维素链之间存在的相互作用。所有的模拟过程在Materials Studio 2019软件中包含的“Build Polymers”和“Amorphous Locator”模块中进行的。首先,在MS软件的“Build”模块中建立DP为10的纤维素链模型,然后在“Build”模块中从数据库中导入ZnO超级晶体,形成纳米结构,nano-ZnO的半径为5Å。最终在“Amorphous Locator”模块中构建纤维素和nano-ZnO的复合模型,根据nano-ZnO所占质量分数,分别表示为纯纤维素(P0)、2%-nano-ZnO/纤维素(P2)、4%-nano-ZnO/纤维素(P4)、6%-nano-ZnO/纤维素(P6)、8%-nano-ZnO/纤维素(P8)和10%-nano-ZnO/纤维素(P10)。最终模型在“Amorphous Locator”模块中构建,如图1所示。

2.2 仿真参数设置

为使仿真的过程更贴近现实中绝缘纸在油浸式变压器中工作的模型,使仿真的结果更加合理,

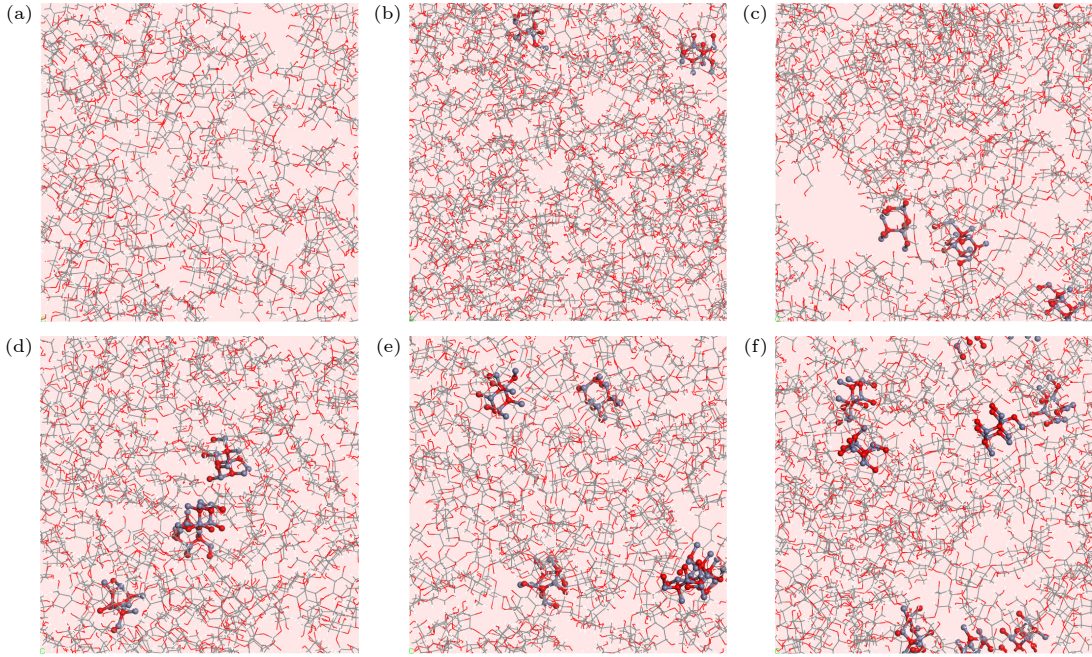


图 1 nano-ZnO 和纤维素的复合模型 (a) P0; (b) P2; (c) P4; (d) P6; (e) P8; (f) P10

Fig. 1. Composite model of nano-ZnO and cellulose: (a) P0; (b) P2; (c) P4; (d) P6; (e) P8; (f) P10.

对已建立的纤维素非晶态区 nano-ZnO/纤维素复合模型进行结构和能量优化. 优化的工序主要为结构几何优化, 循环退火以及模型弛豫三个循序渐进的步骤. 首先在“Forcite”模块中, 使用共轭梯度法和 COMPASS 力场对复合模型的几何形状进行优化. 接着对所构建的模型进行循环退火, 每 50 K 对模型进行两个退火循环, 从 650 K 冷却到 250 K, 然后再次加热到 650 K, 并在每个阶段对能量最小化结构进行优化, 持续 5 个循环. 经过此处理, 模型的内应力减小, 系统变得稳定, 更趋于真实材料. 最后是进行模型弛豫, 在分子模拟中, 每个目标温度都是基于弛豫后得到的模型, 这就需要在 NVT 正则系综下进行 200 ps 的平衡模拟, 然后在相同温度下进行 200 ps 的 NPT 等压 (1 GPa) 等温系综下的分子动力学模拟, 每个积分步骤为 1 fs. 在这个系统平衡后, 下一阶段的起始构象取自上一阶段模拟的最终平衡构象, 接着在 NPT 系综中模拟 0.0001 GPa 下的 200 ps 分子运动, 最后进行各种性能计算和数据分析.

整个模拟过程中使用了 COMPASS 力场^[30]. 压力控制采用 Berendsen 方法, 温度控制采用 Nose-Hoover 方法^[31], 初始速度采用玻尔兹曼分布随机分配, 范德瓦耳斯力采用 Atom Based 方法. 经过以上优化, 模型的密度和能量高度收敛^[5], 使得模型接近真实的 nano-ZnO/纤维素复合绝缘纸材料.

3 仿真实验结果与分析

3.1 力学性能分析

油浸式变压器中的绝缘纸长期处于强机械振动和机械冲击的工作环境中, 对绝缘纸的机械强度和抵抗变形的能力造成巨大挑战^[32]. 力学性能也是衡量材料宏观机械强度的重要指标, 在分子动力学的模拟过程中, 可以在模型平衡的状态下, 通过持续施加较小的应力, 从而在仿真计算过程中计算材料的力学性能相关的参数. 微观强度参数如弹性模量 (E)、剪切模量 (G)、体积模量 (K)、体积模量与剪切模量之比 (K/G) 等. E 是应力与应变的比值, 一般用来度量材料的刚性, 材料的刚性与弹性模量成正比, 刚性越强意味着材料抵抗变形的能力就越强. G 是剪切应力与应变的比值. K 是描述均质各向同性固体的弹性参数, K 越大, 则表征材料的不可压缩性更好. 体系的韧性可以用 K/G 值来衡量, 通常 K/G 值越大则材料具有较强的韧性.

绝缘纸属于固体材料, 广义的胡克定律可以用于定义固体材料的应力与应变关系^[33], 因而可以借助广义的胡克定律来分析绝缘纸的应力与应变关系:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j, \quad i = 1, 2, \dots, 6, \quad (1)$$

式中, σ_i 为应力, C_{ij} 为计算得到的 6 阶弹性刚度系数矩阵, ε_j 为应变张量.

本文是采用 MS 软件中“Forcite”模块的 Mechanical Properties 功能, 在设定的条件下进行分子动力学模拟, 计算材料的晶体结构和原子间相互作用从而得到弹性刚度系数矩阵. 首先建立模拟系统, 在 MS 软件中建立与目标材料相应的分子动力学模拟系统. 其次设置仿真参数, 在已建立的绝缘纸非晶态区 nano-ZnO/纤维素复合模型进行结构和能量优化, 接着进行分子动力学仿真, 系统平衡后在 NPT 系综中模拟标准大气压下进行仿真时长 200 ps 的分子运动机械性能测试. 利用模拟过程中得到的原子位移和应力信息, 采用 MS 软件中用于提取弹性常数的算法计算 C_{ij} 弹性刚度系数矩阵, 计算误差率小于 3%.

λ 和 μ 为 Lamé 常数, 表达式分别为

$$\lambda = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (2)$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}). \quad (3)$$

根据 (2) 式和 (3) 式, 可以求出固体材料的力学参数:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \quad (4)$$

$$G = \mu, \quad (5)$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad (6)$$

式中 E 为弹性模量, G 为剪切模量, K 为体积模量.

通过分子动力学仿真模拟, 计算得到 6 组不同 nano-ZnO 含量模型的力学参数 E , G , K , K/G 值, 分别取 10 次模拟结果的平均值, 结果如表 1 所列.

表 1 分子动力学计算纯纤维素绝缘纸和改性纤维素绝缘纸的力学参数

Table 1. Mechanical parameters of pure cellulose insulating paper and modified cellulose insulating paper calculated by molecular dynamics.

模型	λ	μ	E/GPa	G/GPa	K/GPa	K/G
P0	1.7942	2.7210	6.5232	2.7210	3.6082	1.3261
P1	2.6659	3.9442	9.4791	3.9442	5.2954	1.3426
P2	1.1556	3.8840	8.6586	3.8840	3.7449	0.9642
P3	2.2157	2.7362	6.6967	2.7362	4.0398	1.4764
P4	0.5645	2.7983	6.0663	2.4300	2.7983	0.8684
P5	2.6101	2.3187	5.8653	4.1559	2.3187	1.7923

为了方便比较, 更直观地得出结论, 给出了模拟中得到的弹性模量、剪切模量、体积模量与不同 nano-ZnO 含量的关系, 如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 添加 nano-ZnO 可增强纤维素的体积模量、剪切模量和弹性模量, 表明材料刚度和抗变形能力有所提升. 当 nano-ZnO 质量分数为 2% 时, 无论是弹性模量或是其他参数, 力学性能的提升最明显, 表明 2% 的 nano-ZnO 含量是最优添加量. 在最优含量的 nano-ZnO 粒子填充下, 纳米粒子可以补充纤维素网络, 填充空隙, 提高纸张的紧密度; 同时由于 nano-ZnO 具有较大的比表面积和许多活性位点, 可与纤维素之间产生了范德瓦耳斯力, 与纤维素之间有着良好的界面结合, 从而提高了绝缘纸的抗拉强度. 然而, 随着 nano-ZnO 含量的进一步增大, 会导致形成更多的界面缺陷而产生不连续性结构, 从而降低了复合材料的力学性能. 这是因为过量的纳米粒子在纤维表面及内部出现了团聚现象, 造成纳米粒子与纤维素纤维之间的界面结合减弱, 使得材料结构变得更为疏松, 从而导致绝缘纸的力学性能下降. 然而, 剪切模量 G 在 P10 出现了增大, 这可能是因为随着纳米颗粒增加到一定的量, 导致纤维结构中纳米颗粒密集填充, 使得整体复合结构出现刚性增强的现象, 导致模型的抗剪切应变能力增强.

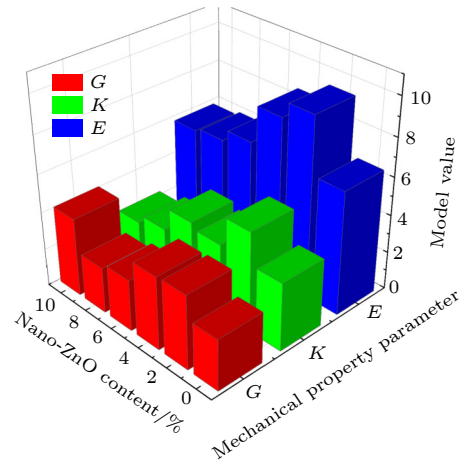


图 2 不同 nano-ZnO 含量的 nano-ZnO/纤维素模型的体积模量、剪切模量和弹性模量

Fig. 2. Volume modulus, shear modulus, and elastic modulus of nano-ZnO/cellulose model with different nano-ZnO content.

3.2 内聚能密度

内聚能密度通常用来表征聚合物分子间相互

作用能的大小, 是单位体积液体蒸发所需要的内能. 因为材料内部分子间的反应会对材料本身的性质产生巨大的影响, 尤其对于纤维素材料而言, 分子链之间的作用力对纤维素复合材料的热力学性能有着重要的影响. 内聚能密度越大, 分子间作用力就越大, 分子链越紧密, 纤维素复合材料的抗变形能力 (弹性模量) 就会越强, 纤维素复合材料的玻璃化转变温度也会越高. 内聚能密度的计算表达式为

$$\rho_{\text{CED}} = \frac{E_{\text{coh}}}{V} = \frac{E_{\text{inter}}}{V} = \frac{E_{\text{total}} - E_{\text{intra}}}{V}, \quad (7)$$

式中, E_{coh} 为系统的内聚能, V 为系统的摩尔体积, E_{inter} 为系统分子间的能量, E_{total} 为系统的总能量, E_{intra} 为系统分子链的内能.

对不同含量的 nano-ZnO/纤维素复合模型分别进行内聚能密度的分子动力学模拟计算, 对应的结果如图 3(a) 所示. 由图 3(a) 可以看出, 与未改性的纤维素模型相比, 复合材料的内聚能密度随着掺入 nano-ZnO 含量增加呈现先增大后减小的变化趋势. 当添加量为 2% 时, 体系的内聚能密度达到最大值. 这是因为 nano-ZnO 填充了纤维素绝缘纸无定形区域的一些空隙, 并与周围的纤维素分子

形成氢键. 系统中氢键数量的增加增强了与纤维素的结合, 从而在微观尺度上提高了纤维素链的内聚能密度. 在这里, 本文强调氢键数量指的是纤维素链之间的氢键以及 Nano-ZnO 与纤维素链之间的氢键, 形成的氢键位置如图 3(b), (c) 中蓝色虚线所示, 所计算出的氢键数量如图 3(d) 所示, 氢键数量的变化趋势与图 3(a) 的内聚能密度相一致. 因此可以从微观尺度上归因于添加适量的 nano-ZnO 后纤维素的力学性能和热稳定性得到提升. 但当 nano-ZnO 过量, 则会造成纳米粒子与纤维素之间的相容性下降. 该计算结果与前面的力学性能参数的计算结果展现的趋势相一致.

3.3 均方位移

在构建的聚合物模型中, 每个原子和分子段的迁移率可用均方位移 (MSD) 表示. 分子链运动越强, MSD 值越高. 在热应力的作用下, 分子链会更容易发生旋转和位移. 具有 N 个原子系统的 MSD 计算式为

$$\text{MSD} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (|\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(0)|^2), \quad (8)$$

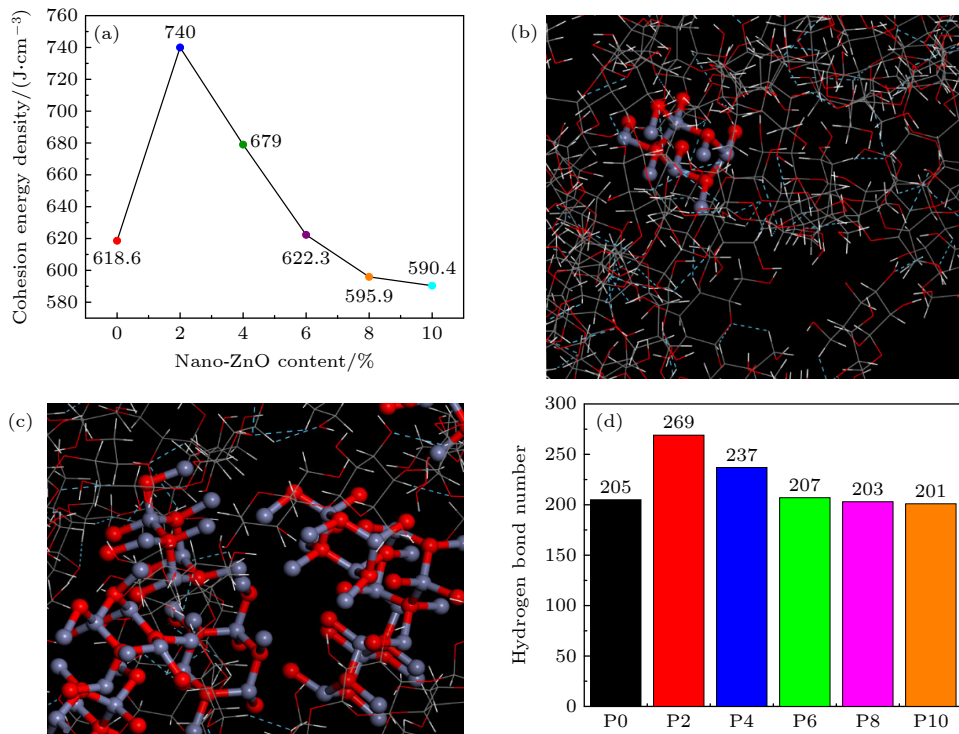


图 3 (a) 不同 nano-ZnO 含量的 nano-ZnO/纤维素模型的内聚能密度; (b) Nano-ZnO 填充无定形区域空隙时产生的氢键; (c) Nano-ZnO 出现团聚现象时产生的氢键; (d) 6 种模型的氢键数量

Fig. 3. (a) Cohesion energy density of nano-ZnO/cellulose models with different nano-ZnO contents; (b) hydrogen bonding when Nano-ZnO fills voids in amorphous regions; (c) hydrogen bonds generated when Nano-ZnO is agglomerated; (d) the number of hydrogen bonds in the six models.

式中, N 为系统中的原子数, $\mathbf{R}_i(t)$ 和 $\mathbf{R}_i(0)$ 分别表示系统中任意原子 i 在时刻 t 和初始时刻的位移矢量.

对 nano-ZnO/纤维素复合材料模型在 NPT 等温等压系综下 (温度设为 363 K) 进行了时长为 200 ps 的集成模拟, 然后计算模型的 MSD 值. 模拟结果如图 4 所示, 随着时间的增加, 添加不同 nano-ZnO 含量的复合模型的 MSD 与纯纤维素模型相比, 呈现下降趋势. nano-ZnO/纤维素复合模型的 MSD 小于纯纤维素模型, 其中, P2 模型具有最小值. 因此, 可以认为当 nano-ZnO 的添加量为 2% 时, 可以很好地抑制 nano-ZnO/纤维素复合材料的原子和分子链的迁移性, 从而提高材料的热力学性能.

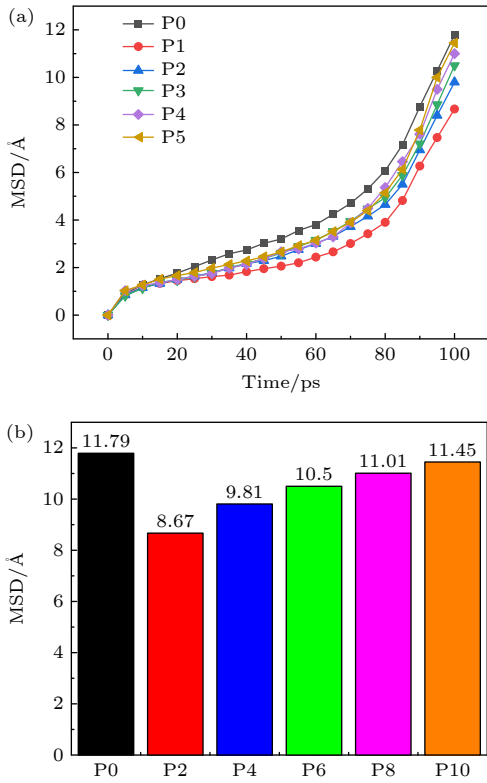


图 4 (a) 6 种模型的 MSD 曲线; (b) 各模型样品的最大 MSD 值

Fig. 4. (a) MSD curves for six models; (b) the maximum MSD value of each model sample.

总体而言, 低温区域相邻温度下的 MSD 曲线差异不显著, 但随着温度的升高, 出现了不同程度的跳跃. 这是因为温度的升高有助于克服分子链之间的相互作用力, 加剧了分子链的运动, 符合热力学定律. 此外, 修正模型的 MSD 值低于未修正模型的 MSD 值. 在改进后的模型中, 跳跃发生的温

度高于未改进的模型, 这表明 nano-ZnO 的加入可以减弱分子链的运动, 提高纤维素的热稳定性.

3.4 玻璃化转变温度

当温度升高到一定值时, 高分子材料的非晶态区域发生玻璃化转变. 玻璃化转变温度 (T_g) 是材料从坚硬和相对脆的状态转变为熔融或橡胶状状态的温度. 在相变过程中, 发生二级相变以及材料热容的连续变化. 材料的强度在达到 T_g 之前是相对稳定的. 而当温度升高到 T_g 以上时, 分子的运动、自由度、硬度等都发生明显的变化, 从而使其力学、热力学、电磁和光学性质发生变化^[34]. 因此, 将 T_g 作为评价材料稳定性的标准. 在 MS 软件的分子动力学计算中, 可以从材料的比容温关系曲线中得到绝缘纸的玻璃化转变温度 (T_g). 在 650—250 K 范围内, 对所建立的纤维素复合材料模型进行了分阶段冷却的 NPT 分子动力学模拟, 每段冷却温度降低 50 K. 前一阶段 (较高温度) 的最后一个平衡构象作为下一阶段 (较低温度) 的起始构象, 共进行 9 个阶段的分子动力学模拟. 首先在每个温度段进行 100 ps 的 NPT 系综模拟, 以进一步放松聚合物链. 然后进行 200 ps NPT 标准大气压 (0.0001 GPa) 下的模拟, 对各种性能进行了数据分析和计算.

以比体积拐点为边界点, 分别在边界点前后进行线性拟合. 边界点是材料模型玻璃化状态转变的过渡点. 玻璃化转变温度 (T_g) 的模拟曲线如图 5 所示. 从图 5 可以看出, P0 模型的 T_g 为 443 K, 这结果与 Wang 等^[35] 测得的纯纤维素绝缘纸的 T_g 几乎一致, 验证了本文构建模型的准确性. 在 nano-ZnO/纤维素复合模型中, 当 nano-ZnO 添加量为 4% 时对应的 T_g 为 473 K, 相比与纯纤维素的模型提升了 30 K, 其次是添加量为 2% 的 P2 复合模型, 为 472 K, 与提升最大的模型相近. 然而, 随着纳米材料含量超过 4%, 玻璃化转变温度开始降低, 这是因为过量的纳米颗粒会增强填料与纤维基质之间的相互作用, 加速了纤维素链的运动和重排, 从而降低了玻璃化转变温度. 结果表明, 在纤维素中加入 nano-ZnO 可以提高 T_g . 复合材料的力学特性和热稳定性与 T_g 有着密不可分的关联. nano-ZnO 具有较高的比表面积和优良的分散性, 当其添加到纤维素中时, 可以形成均匀分布的纳米颗粒, 并填充在纤维素纸的纤维网状结构之间. 这种

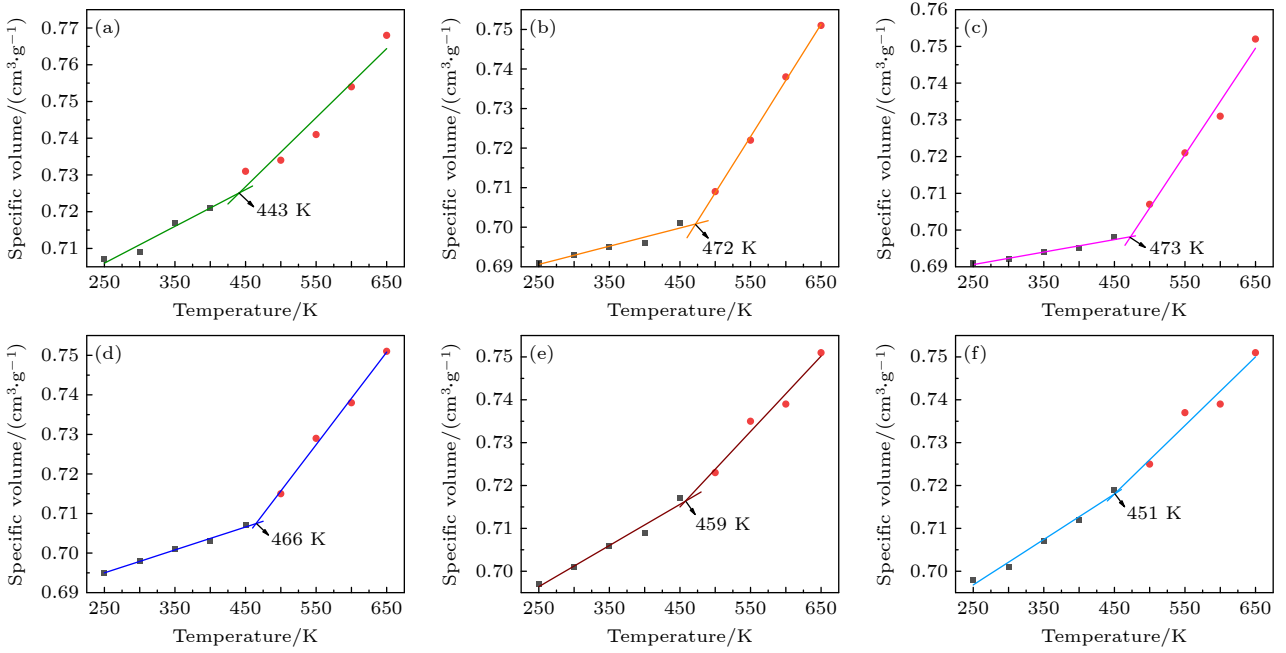


图 5 nano-ZnO/纤维素复合模型的玻璃化转变温度 (a) P0; (b) P2; (c) P4; (d) P6; (e) P8; (f) P10

Fig. 5. Glass transition temperature of nano-ZnO/cellulose models: (a) P0; (b) P2; (c) P4; (d) P6; (e) P8; (f) P10.

填充效应可以增大纤维素纸的整体密度和结构的紧致程度,从而提高纤维素纸的玻璃化转变温度.因此,可以认为 nano-ZnO 能够改善纤维素绝缘纸的热力学性能.

3.5 热导率

分子动力学已经被广泛应用于计算聚合物材料的导热系数.反向非平衡分子动力学方法(RNEMD)因为其温度梯度收敛时间较快而得到广泛应用^[36].导热系数的计算基于傅里叶导热定律,如下式所示:

$$k = -\frac{dQ_x}{dT/dx}, \quad (9)$$

式中 k 为导热系数, dQ_x 为 x 方向的能量通量, dT/dx 为温度梯度,负号表示与梯度相反方向的能量通量.

能量通量是通过在系统中两个固定层在每个时间间隔 Δt 之间交换能量 ΔE 施加的,计算公式为

$$dQ_x = \frac{1}{2A} \frac{\Delta E}{\Delta t}, \quad (10)$$

式中, dQ_x 为 x 方向的能量通量, A 为垂直于通量方向的面积, Δt 为时间间隔, ΔE 为时间间隔交换的能量.

如图 6 所示, RNEMD 是将模型在一个方向上

划分成 20 个区域.热层位于左右边界层,冷层位于中间层.热量是通过冷热层之间的动能交换传递的.经过多次交换,最终在体系中形成稳定的温度梯度.为了计算一个方向的导热系数,该模型首先在 NVT 正则系综中模拟了时长为 100 ps 的分子运动,然后在 NPT 等温等压系综中模拟了时长为 100 ps 的分子运动.为了计算复合结构的整体导热系数,需要计算模型在 x, y, z 三个方向的导热系数,取平均值作为模型的导热系数.由于工作环境和负载变化等诸多因素,变压器某些部位的温度有时会升至 393 K 左右.因此,本文选择 363 K 的平均值来研究 nano-ZnO/纤维素的导热系数.

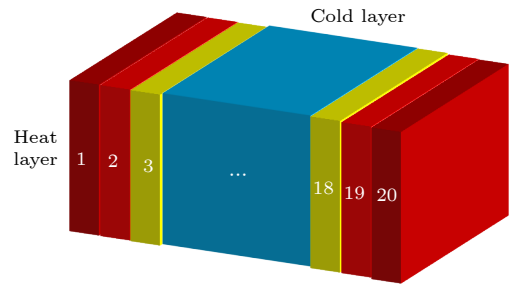


图 6 反向非平衡分子动力学 (RNEMD) 方法模型图

Fig. 6. Model diagram of reverse non-equilibrium molecular dynamics (RNEMD) method.

本文分别计算了 6 种复合模型在 x, y, z 方向上的导热系数.取各方向 3 次计算的平均值作为最

终的导热系数. 纤维素复合材料模型的总导热系数为这 3 个方向的平均值, 最终各模型的导热系数模拟结果如图 7 所示. 从图 7 可以看出, 随着 nano-ZnO 含量增加, nano-ZnO/纤维素复合材料的导热系数呈现先增大后减小的趋势. 当添加量为 2% 时, 复合材料的导热系数达到最大值, 比未改性绝缘纸的导热系数高 41.49%. nano-ZnO 改性纤维素复合模型的导热系数均高于未改性的纯纤维素模型, 说明添加 nano-ZnO 可以提高纤维素绝缘纸的导热系数.

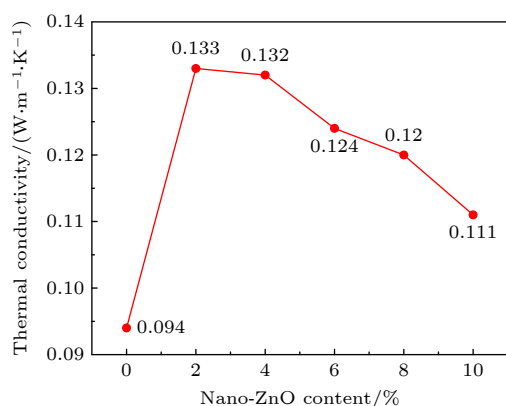


图 7 不同添加量下的 nano-ZnO/纤维素模型的导热系数模拟结果

Fig. 7. Thermal conductivity simulation results of nano-ZnO/cellulose models with different doping ratios.

根据导热路径理论, 随着导热填料的加入, 由于氧化锌的高导热性, 一些导热填料开始相互接触, 形成局部导热链或网络, 加速了纸张内部的热扩散, 导致导热系数增加^[37]. 当填料的添加量超过 4% 时, 随着填料含量的不断增大, 导热结构内部逐渐出现团聚现象, 增加了复合结构的热阻, 阻碍了声子在结构内部的传播, 从而导致模型的面内热导率降低. 氧化锌颗粒的团聚同时会在复合结构中增加热阻, 导致整体结构抗热能力不均, 从而降低了复合材料整体的热稳定性.

4 结 论

本文采用 nano-ZnO 对纤维素绝缘纸进行改性, 借助分子动力学模拟, 从微观角度分析了不同 nano-ZnO 的含量下对新型绝缘纸热力学性能影响的模拟计算. 结果表明, nano-ZnO 可以提高绝缘纸的热力学性能.

在现有的研究中, 当复合材料模型中的 nano-

ZnO 含量达到 2% 时, 其热力学的综合性能达到最佳. 其中, 力学性能的弹性模量相比于未改性的纤维素绝缘纸提高了 45.31%, 剪切模量提高了 44.95%, 体积模量提高了 46.76%; 内聚能密度相比于未改性的绝缘纸提高了 19.62%, 均方位移的最大值降低了 26.46%, 玻璃化转变温度提高了 6.55%, 导热系数提高了 41.49%. 这些分子动力学模拟的结果有望将“模拟设计直接指导试验探究”的方法应用到对高性能绝缘纸的研发当中, 对绝缘纸改性起到理论指导性的作用, 改变以往的绝缘纸改性研究依靠大量“尝试性”重复试验, 多偏向试错、摸索性的实验研究手段, 其过程繁琐且缺乏足够的科学理论依据的现状, 有利于推动电工新材料研发进程. 未来研究将更侧重于贴合可行性研究试验的模拟工作, 以期对真实试验提供更有价值的理论指导.

参考文献

- [1] Shadfar H, Pashakolaei M G, Foroud A A 2021 *Int. T. Electr. Energy* **31** 24
- [2] Chen Q G, Li C P, Cheng S, Sun W, Chi M H, Zhang H 2022 *IEEE T. Dielect. El. In.* **29** 591
- [3] Tang C, Chen R, Zhang J Z, Peng X, Chen B H, Zhang L S 2022 *IET Nanodielectrics* **5** 63
- [4] Yang L, Gao J, Peng X, Qin J S, Tang C 2021 *Cellulose* **28** 6023
- [5] Tang C, Zhang S, Wang X B, Hao J 2018 *Cellulose* **25** 3619
- [6] Chen Q J, Kang M C, Xie Q H, Wang J H 2020 *Cellulose* **27** 7621
- [7] Ji D Y, Li T, Hu W P, Fuchs H 2019 *Adv. Mater.* **31** 19
- [8] Sun X, Chi M H, Weng L, Shi J H, Zhang X R 2021 *J. Mater. SCI-Mater. El.* **32** 26548
- [9] Gao F, Zhang X R, Weng L, Cheng Y J, Shi J H 2022 *Pigm. Resin Technol.* **51** 441
- [10] Han Z Q, Qi S L, Liu W, Han L, Wu Z P, Wu D Z 2013 *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** 3042
- [11] Wei W C, Chen H Q, Zha J W, Zhang Y Y 2023 *Front. Chem. Sci. Eeg.* **17** 991
- [12] Lv C 2014 *Ph. D. Dissertation* (Chongqing: Chongqing University) (in Chinese) [吕程 2014 博士学位论文 (重庆: 重庆大学)]
- [13] Zhang S, Tang C, Chen G, Zhou Q, Lv C, Li X 2015 *Sci. Sin. Tech.* **45** 1167 (in Chinese) [张松, 唐超, Chen G, 周渠, 吕程, 李旭 2015 中国科学: 技术科学 **45** 1167]
- [14] Huang M, Han Q B, Lv Y Z, Wang L, Shan B L, Ge Y, Qi B, Li C R 2018 *IEEE T. Dielect. El. In.* **25** 1135
- [15] Zhang Y Y, Xu C Q, WEI W C, Deng Y K, Nie S X, Zha J W 2023 *High Volt.* **8** 599
- [16] Wei W C, Zhang Y Y, Chen H Q, Xu C Q, Zha J W, Nie S X 2023 *Mater. Design* **233** 11
- [17] Wang J L, Liu K, Qin X J, Shao G J 2004 *J. Harbin Instit. Tech.* **02** 226 (in Chinese) [王久亮, 刘宽, 秦秀娟, 邵光杰 2004 哈尔滨工业大学学报 **02** 226]
- [18] Li Y, Li J, Chen L L, Lian X X, Zhu J W 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 140701 (in Chinese) [李骅, 李娇, 陈丽丽, 连晓雪, 朱俊

- 武 2018 物理学报 **67** 140701]
- [19] Li Y, Zhang L B, Li J, Lian X X, Zhu J W 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 070701 (in Chinese) [李酏, 张琳彬, 李娇, 连晓雪, 朱俊武 2019 物理学报 **68** 070701]
- [20] Banerjee A, Bose N, Lahiri A 2023 *IEEE T. Ind. Appl.* **59** 479
- [21] Lu J Y, Jiang Q S, Zhang J 2009 *21st Chinese Control and Decision Conference* Guilin, China, June 17–19, 2009 p4823
- [22] Naskar M, Dharmendra H M, Meena K P 2021 *5th International Conference on Condition Assessment Techniques in Electrical Systems* Kozhikode, India, December 3–5, 2021 p186
- [23] Kong Y, Li L B, Fu S Y 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 14451
- [24] Du D Y, Tang C, Tang Y J, Yang L, Hao J 2021 *Compos. Struct.* **261** 6
- [25] Zhang Z X, Zhou H B, Li W T, Tang C 2021 *Processes* **9** 9
- [26] Zhang Y Y, Li Y, Zheng H B, Zhu M Z, Liu J F, Yang T, Zhang C H, Li Y 2020 *Cellulose* **27** 2455
- [27] Mo Y, Yang L J, Yin F, Gao Y Y 2022 *Polym. Composite* **43** 1698
- [28] Inagak T, Siesler H W, Mitsui K, Tsuchikawa S 2010 *Biomacromolecules* **11** 2300
- [29] Mazeau K, Heux L 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 2394
- [30] Wang X B, Tang C, Wang Q, Li X P, Hao J 2017 *Energies* **10** 11
- [31] Bond S D, Leimkuhler B J, Laird B B 1999 *J. Comput. Phys.* **151** 114
- [32] Lv J, Zhan H Y, Jin H C 2008 *China Pulp Paper* **5** 54 (in Chinese) [吕健, 詹怀宇, 晋华春 2008 中国造纸 **5** 54]
- [33] Tanaka F, Okamura K 2005 *Cellulose* **12** 243
- [34] Chang K S, Chung Y C, Yang T H, Lue S J, Tung K L, Lin Y F 2012 *J. Membrane Sci.* **417** 119
- [35] Wang Y Y, Yang T, Liao R J, Zhang D W, Liu Q, Tian M 2012 *High Volt. Eng.* **38** 1199 (in Chinese) [王有元, 杨涛, 廖瑞金, 张大伟, 刘强, 田苗 2012 高电压技术 **38** 1199]
- [36] Liu X J, Rao Z H 2019 *Int. J. Heat. Mass Tran.* **132** 362
- [37] Wang Z H, Lu Y L, Zhang L Q 2009 *China Rubber Ind.* **56** 581 (in Chinese) [王振华, 卢咏来, 张立群 2009 橡胶工业 **56** 581]

SPECIAL TOPIC—Electrical/thermal properties of nanodielectrics

Molecular dynamics simulation of mechanical and thermal properties of nano-zinc oxide modified cellulose insulating paper*

Zhang Yu-Ye¹⁾²⁾ Zhang Yi-Yi^{1)2)†} Wei Wen-Chang¹⁾ Su Zhi-Cheng¹⁾
Lan Dan-Quan¹⁾ Luo Shi-Hao¹⁾

1) (*Guangxi Power Transmission and Distribution Network Lightning Protection Engineering Technology Research Center, School of Electrical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

2) (*State Key Laboratory of Featured Metal Materials and Life-cycle Safety for Composite Structures, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

(Received 31 January 2024; revised manuscript received 19 April 2024)

Abstract

With the surge in electrical loads and increasing voltage levels, the mechanical performance and thermal stability of insulating paper are facing severe challenges. However, due to the lack of direct scientific theories or simulation guidance, traditional inefficient “trial-and-error” experiments are difficult to effectively develop new types of cellulose composite insulating papers. For solving this problem, in this work we are to enhance the effects of nanoscale zinc oxide (nano-ZnO) on the mechanical and thermal properties of cellulose through molecular dynamics simulations. Initially, we model the nano-ZnO/cellulose composite material, then carry out a microscopic analysis of the mechanical performance and thermal stability of modified cellulose with varying nano-ZnO content, thus determining the optimal ratio of nano-ZnO to cellulose. The results indicate that compared with the outcomes from the unmodified model, the mechanical performance, cohesive energy density, glass transition temperature, and thermal conductivity of the nano-ZnO-modified cellulose model are all improved, with the highest increase in elastic modulus reaching 45.31% and the highest increase in thermal conductivity attaining 41.49%. The addition of nano-ZnO effectively fills the gaps in the fiber network and enhances the interactions between cellulose chains and thermal conduction channels, thereby improving the thermodynamic performance of cellulose. This work provides valuable theoretical references for rapidly preparing modified cellulose insulating papers with excellent thermodynamic performance.

Keywords: insulating paper, nano-ZnO, mechanical properties, thermal stability

PACS: 77.22.Gm, 77.84.Lf

DOI: [10.7498/aps.73.20240208](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240208)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52277138) and the Innovation Project of Guangxi Zhuang Autonomous Region Graduate Education, China.

† Corresponding author. E-mail: yiyizhang@gxu.edu.cn

专题: 纳米电介质电-热特性

界面电子结构对核壳量子点/聚乙烯纳米复合绝缘电导与空间电荷特性的影响*

王赫宇 李忠磊[†] 杜伯学[‡]

(天津大学电气自动化与信息工程学院, 智能电网教育部重点实验室, 天津 300072)

(2023年12月29日收到; 2024年4月1日收到修改稿)

为研究核壳量子点的界面电子结构对聚乙烯绝缘电导与空间电荷特性的影响, 分别制备了 CdSe@ZnS/LDPE, ZnSe@ZnS/LDPE 两种核壳量子点纳米复合绝缘, 研究了复合绝缘的直流电导和空间电荷的演变规律, 并分析了核壳量子点的界面电子结构对电荷陷阱分布特性的影响机理. 研究发现, 相比于 LDPE 绝缘, ZnSe@ZnS/LDPE 复合绝缘在高温强场条件下直流电导率可降低 47.2%, 空间电荷积累量降低了 40.3%, 且陷阱能级增大, 表现出对载流子更强的捕获作用. 基于密度泛函理论, 计算了核壳量子点与聚乙烯绝缘的能带特征. 结果表明, 核壳纳米量子点的核层-壳层界面、壳层-绝缘界面的能带偏移导致导带底与价带顶发生突变, 分别对电子和空穴具有有限域作用, 且限域效应随着量子点核层与壳层带隙差异增大而逐渐增强, 从而限制高温强场下载流子迁移、抑制空间电荷积聚.

关键词: 纳米复合绝缘, 核壳量子点, 空间电荷, 载流子迁移**PACS:** 77.84.Lf, 73.21.La, 77.22.Jp, 72.20.-i**DOI:** 10.7498/aps.73.20232041

1 引言

高压直流输电是海上新能源并网、大容量远距离输电和跨区域电网互联的重要手段, 是推进我国能源结构转型的关键支撑, 是实现“碳达峰、碳中和”战略目标的首要举措^[1]. 作为高压直流输电工程中的关键装备, 高压直流电缆决定了输电系统可靠性与稳定性. 高压电缆绝缘性能直接影响了电能传输的效率与安全性^[2]. 聚乙烯 (polyethylene, PE) 绝缘具有良好的耐电性能, 并且经过交联反应后形成交联聚乙烯可进一步提升耐热性能与机械性能, 聚乙烯已成为当今高压电缆挤包式绝缘的主要材料^[3]. 然而, 高压直流电缆绝缘层电场分布由材料

的电导率决定, 通常情况下电导率随温度升高呈指数级增大, 导致直流电缆正常运行时发生电场反转现象^[4]; 另一方面, 绝缘长期在直流应力下将发生空间电荷积聚现象, 进一步使绝缘内部电场发生畸变, 可导致绝缘失效^[5]. 因此, 降低聚乙烯电缆绝缘高温强场下电导率、抑制空间电荷积聚现象, 是提升聚乙烯电缆绝缘性能的关键.

纳米电介质改性方法自 1994 年被提出^[6], 成为了对聚合物绝缘载流子迁移行为进行调控的有效手段^[7]. 通过金属氧化物纳米颗粒向聚合物绝缘引入深陷阱能级, 形成对电子具有捕获效果的局域态, 对聚合物绝缘中的电荷迁移形成抑制作用^[8]. 通过向 XLPE 绝缘中添加质量分数为 0.5% 的纳米 MgO 颗粒, 纳米颗粒形成的电荷屏蔽层削弱了

* 国家自然科学基金 (批准号: 52077148)、国家自然科学基金-智能电网联合基金 (批准号: U1966203) 和云南省科技厅重大科技专项 (批准号: 202202AC080002) 资助课题.

[†] 通信作者. E-mail: lizhonglei@tju.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: duboxue@tju.edu.cn

绝缘缺陷部位的电场强度,抑制了局部放电对绝缘的破坏过程^[9].对于填充 TiO₂ 纳米颗粒的 PE/TiO₂ 纳米复合材料的研究指出, TiO₂ 纳米颗粒通过界面极化起到了对电荷的捕获作用,有效地降低了 PE 绝缘空间电荷密度^[10].

低维纳米材料具有一系列独特的效应,包括量子限域效应、表面效应、量子隧道效应、库伦阻塞效应等^[11],因此受到学者的广泛关注.二维层状纳米填充物由于具有更高的比表面积,形成了更强的量子限域效应,使其具有微填充、强性能的特点.以氧化石墨烯 (GO) 为代表的二维量子阱结构已被应用于提升聚乙烯绝缘直流电气性能,向聚乙烯绝缘中添加质量分数为 0.01% 的 GO 使得绝缘直流击穿场强提升 19.9%,并且可向绝缘中引入中心能级约 0.89 eV 的深陷阱^[12].利用低维纳米材料的量子尺寸效应,可实现聚合物绝缘能带间隙与缺陷调控,通过金属氧化物团簇结构,向聚合物绝缘中引入了更深的陷阱能级,有效地降低了高温条件下的直流电导^[13].量子点 (quantum dots, QDs) 的粒径尺寸与德布罗意波长相近,电子能级呈现出简并态,被称为零维纳米材料.量子点具有显著的电荷限域效应与库伦阻塞效应^[14],因此应用于聚合物绝缘性能提升^[15].通过向聚苯乙烯绝缘中添加质量分数为 0.1% CdSe@ZnS 核壳量子点,研究发现在 50 kV/mm 强场下的空间电荷积聚得到抑制^[16].因此,核壳纳米量子点的界面结构可对绝缘的载流子迁移与空间电荷积聚行为产生影响.

密度泛函理论计算可从原子与分子角度揭示电子结构对性质的影响规律.通过对聚乙烯半结晶结构模型进行计算获得电子结构特征,揭示了聚乙烯中空穴迁移率显著低于电子迁移率,并指出相较于载流子沿聚乙烯链迁移,载流子在链间迁移更为困难^[17].通过对聚乙烯与金属电极之间的异质结构能级特征进行计算,发现空穴载流子的注入势垒

显著地高于电子载流子,揭示了强场作用下的金属电极发射与载流子迁移机理^[18].因此,基于密度泛函理论计算可获得核壳纳米量子点/聚乙烯绝缘之间异质结构能级特征,揭示界面电子结构对绝缘载流子迁移的影响.

本文选取了 CdSe@ZnS 和 ZnSe@ZnS 两种典型 II-VI 型核壳量子点,制备了核壳量子点/聚乙烯纳米复合绝缘材料,研究了复合绝缘的直流电导、空间电荷和陷阱特性的演变规律,并建立了核壳量子点/聚乙烯界面结构模型,计算获得了界面电子结构特征,分析了核壳量子点的界面电子结构对电子、空穴载流子迁移特性的影响机理.

2 核壳量子点/聚乙烯复合绝缘制备方法表征

2.1 试样制备方法

选用低密度聚乙烯 (low-density polyethylene, LDPE) 基料为中国石油兰州石化公司生产,牌号 2420H,密度为 0.920 g/cm³,重均分子量 1.594×10⁵.选取两种不同组分的核壳量子点,分别为 CdSe@ZnS 和 ZnSe@ZnS,阿拉丁试剂提供.两种核壳量子点均具有表面油溶性配体十八烷胺,具有良好的非极性试剂溶解性,以 1 mg/mL 浓度分散于甲苯溶剂.

本文制备核壳量子点/聚乙烯复合绝缘方法如图 1 所示.取 5 g 低密度聚乙烯粒料置于 50 g 二甲苯溶剂,在 80 °C 温度下充分溶解.随后加入 2 mL 量子点溶剂 (即 2 mg CdSe@ZnS 或 2 mg ZnSe@ZnS),经过在 80 °C 水浴条件下进行 10 min 超声振荡,使量子点纳米颗粒均匀分散.在 80 °C 温度下保持磁力搅拌 15 min,并将核壳量子点/聚乙烯/二甲苯溶液体系转移至旋转蒸发仪,在 70 °C, 0.1 atm (1 atm=1×10⁵ Pa) 条件下进行减压蒸馏.待减压

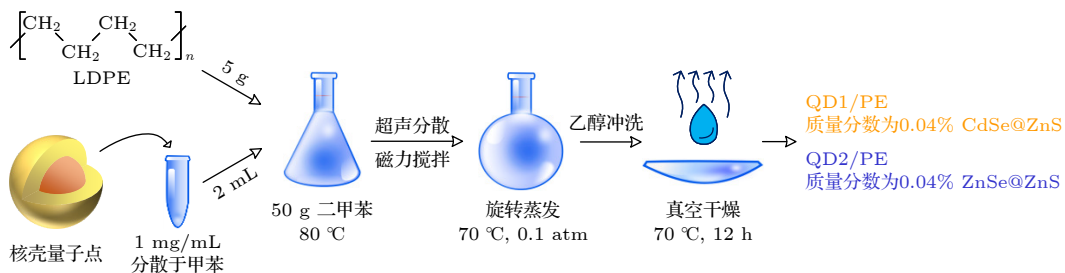


图 1 核壳量子点/聚乙烯纳米复合绝缘制备流程

Fig. 1. Preparation method of quantum dots/PE composite insulation.

蒸馏完成后,使用无水乙醇冲洗析出产物.将析出产物在 70 °C, 0.1 atm 条件下持续 12 h 真空干燥,以充分去除残留的有机试剂,得到核壳量子点/聚乙烯复合绝缘材料.质量分数为 0.04% CdSe@ZnS/LDPE 和质量分数为 0.04% ZnSe@ZnS/LDPE 两种试样名称分别记为 QD1/PE 和 QD2/PE.

2.2 纳米复合绝缘表征

采用透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai G2 F20) 分别表征了核壳量子点和复合绝缘材料的微观形貌特征.图 2(a) 与图 2(c) 分别为 CdSe@ZnS 核壳量子点和 ZnSe@ZnS 核壳量子点微观形貌,图中可观察到明显的晶格条纹形貌,晶格间距分别为 3.50 Å 和 3.51 Å,与壳层 ZnS 纤锌矿的晶格常数 a 相匹配.图 2(b) 与图 2(d) 分别统计了两种核壳量子点的粒径分布情况,基于正态分布对两者粒径分布进行拟合,结果表明 CdSe@ZnS 量子点平均粒径为 (91.98 ± 8.95) Å, ZnSe@ZnS 量子点平均粒径为 (92.10 ± 10.54) Å.

将溶解于二甲苯的纳米复合绝缘涂抹与碳膜铜网,基于 TEM 观测了量子点在绝缘中的分散情况,图 2(e) 与图 2(g) 分别展示了 CdSe@ZnS 量子点分散于 QD1/PE 复合绝缘和 ZnSe@ZnS 量子点分散于 QD2/PE 复合绝缘的微观形貌,可见核壳量子点纳米颗粒在聚乙烯绝缘基体中的分散均匀性良好.在图 2(f) 和图 2(h) 中,采用能量色散光谱 (EDS, Bruker Nano Esprit 2) 表征了复合绝缘材料中的元素分布情况,可见在 QD1/PE 复合绝缘中存在明显的 Cd, Zn, Se 和 S 元素特征能谱峰,而在 QD2/PE 复合绝缘中存在明显的 Zn, Se 和 S 元素特征能谱峰.

采用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha) 表征了经过热压成型的薄片状复合绝缘试样中的元素特征, XPS 全谱如图 2(i) 所示,各元素精细谱经过 10 次扫描如图 2(j)—(m) 所示.复合绝缘在 XPS 全谱中在 284.1 eV 处显示出明显的 C1s 元素峰,表征了聚乙烯分子链的主碳链.根据图 2(j) 所示,对于 QD1/PE 绝缘在 404.1 eV 和 410.8 eV 处可见明显的 Cd 元素峰,分别对应于 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2} 轨道,对应了 QD1/PE 中添加核壳量子点的核层 CdSe 结构.根据图 2(k),对于两种复合绝缘均在 1021.2 eV 和 1044.3 eV 出现明显的 Zn 元素峰,分别对应于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn

2p_{1/2} 轨道.由图 2(l) 可见,在 53.8 eV 处存在明显的 Se 3d 轨道特征峰.图 2(m) 展示了 S 2p 轨道在 167.9 eV 处的特征峰,对应于核壳量子点中壳层 ZnS 结构.基于 XPS 谱图,证明了核壳量子点/聚乙烯复合绝缘经过热压成型后,其中核壳量子点仍然稳定存在.

采用紫外-可见光 (UV-Vis, Hitachi U4150) 吸收谱表征了核壳量子点/聚乙烯复合绝缘的光学特征,结果如图 2(n) 所示.由图 2(n) 可见,聚乙烯绝缘在可见光波段没有明显的吸收峰,其特征吸收峰均出现于 300 nm 及以下的波段.对于 QD1/PE 和 QD2/PE 两种复合绝缘,在可见光波段出现了明显的特征吸收峰.QD1/PE 绝缘在 520 nm 处出现特征吸收峰,而 QD2/PE 绝缘在 485 nm 处出现特征吸收峰.采用吸收峰前沿切线方法,分别计算了聚乙烯绝缘和核壳量子点/聚乙烯复合绝缘的光学带隙特征,结果如图 2(o)—(q) 所示.由于激子结合能的存在,因此光学带隙将势必低于能带间隙.QD1/PE 绝缘和 QD2/PE 绝缘分别具有 2.085 eV 和 2.780 eV 的光学带隙,而 PE 绝缘的光学带隙为 4.902 eV.

2.3 实验方法

采用三电极实验系统测试了复合绝缘在不同直流电场强度 (5—70 kV/mm) 与不同温度 (10—70 °C) 下的直流电导特征.实验方法如下:制备厚度 150 μm 的薄片绝缘试样,采用无水乙醇清除试样表面,将绝缘试样放置于电极夹具;待实验环境温度稳定后,对绝缘试样施加直流电场;采用皮安表记录 30 min 极化过程的电流,选取稳态电流得到电流密度.

采用脉冲电声 (pulsed electro-acoustic, PEA)^[19] 法测试了绝缘试样在 50 kV/mm 直流电场强度、25 °C 温度下的空间电荷特性.实验方法如下:制备厚度 150 μm 的薄片绝缘试样,采用无水乙醇清除试样表面,将绝缘试样放置于电极夹具;在 5 kV/mm 的直流电场强度下对空间电荷测量基线进行校准;将直流场强升高至 50 kV/mm 持续 30 min,在此场强作用下载流子可向聚乙烯绝缘中明显发生注入现象^[19],以此获得极化过程中绝缘空间电荷动态特性;随后关闭高压直流电源,使绝缘试样两侧电极接地,持续 30 min,获得去极化过程中绝缘内部空间电荷消散特性.

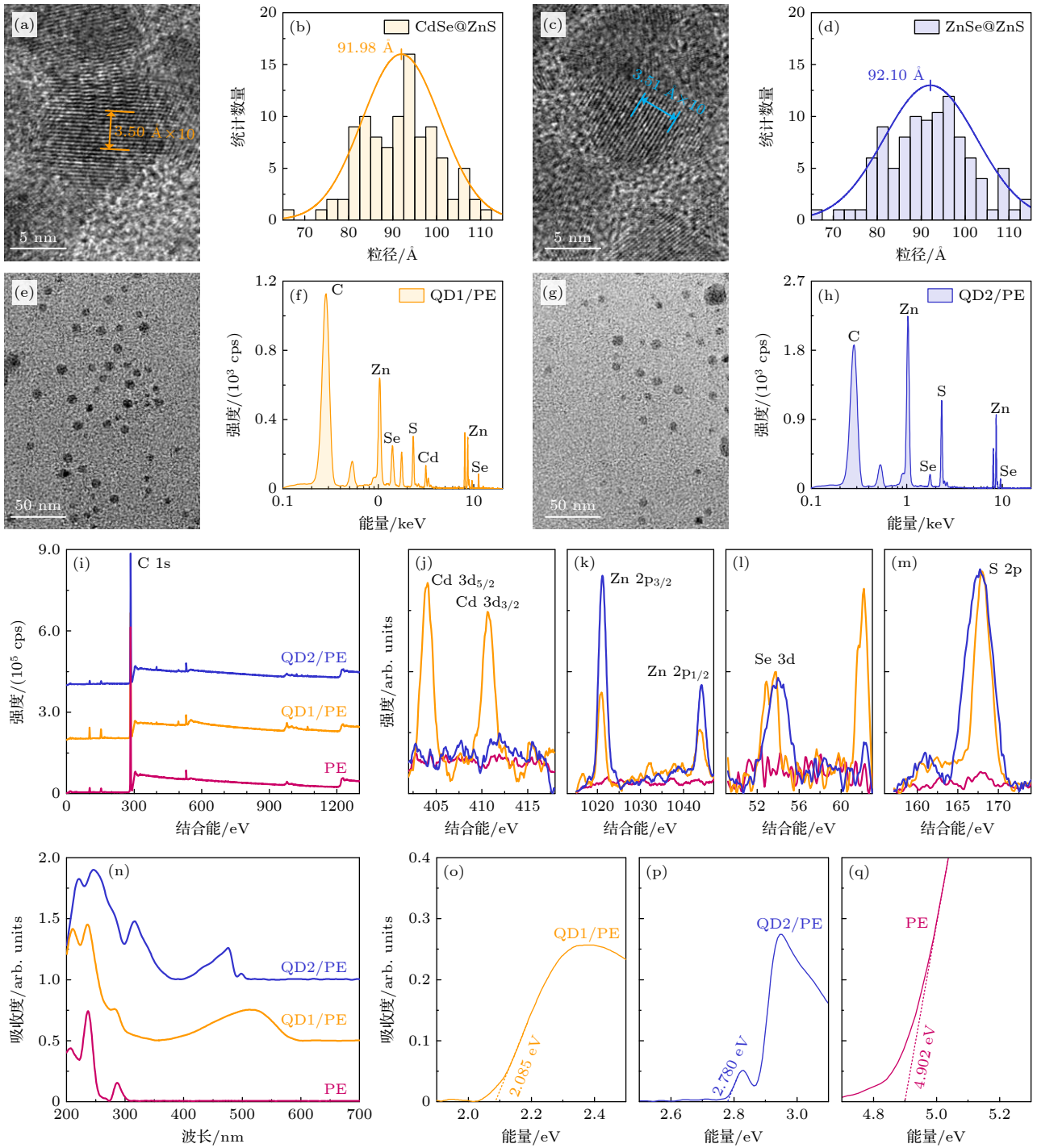


图2 核壳量子点/聚乙烯复合绝缘的理化性能表征 (1 cps = 1 counts/s) (a) CdSe@ZnS 量子点 TEM 图; (b) CdSe@ZnS 量子点粒径分布; (c) ZnSe@ZnS 量子点 TEM 图; (d) ZnSe@ZnS 量子点粒径分布; (e) QD1/PE 绝缘 TEM 图; (f) QD1/PE 绝缘 EDS 谱图; (g) QD2/PE 绝缘 TEM 图; (h) QD2/PE 绝缘 EDS 谱图; (i) 核壳量子点/聚乙烯复合绝缘 XPS 全谱; (j)–(m) Cd, Zn, Se 和 S 元素精细谱; (n) 核壳量子点/聚乙烯复合绝缘 UV-Vis 吸收谱; (o)–(q) 核壳量子点/聚乙烯复合绝缘光学带隙

Fig. 2. Characterization of physical and chemical properties of core-shell quantum dots/polyethylene composite insulation: (a) TEM of CdSe@ZnS QDs; (b) particle size distribution of CdSe@ZnS QDs; (c) TEM of ZnSe@ZnS QDs; (d) particle size distribution of ZnSe@ZnS QDs; (e) TEM of QD1/PE insulation; (f) EDS of QD1/PE insulation; (g) TEM of QD2/PE insulation; (h) EDS of QD2/PE insulation; (i) XPS full spectra of composite insulation; (j)–(m) XPS fine spectra of Cd, Zn, Se, and S; (n) UV-Vis absorption spectra of composite insulation; (o)–(q) optical gap of composite insulation.

采用等温放电电流 (isothermal discharge current, IDC) 方法表征复合绝缘的电荷陷阱能级深

度与陷阱密度分布. 实验方法如下: 制备厚度 150 μm 的薄片绝缘试样, 采用无水乙醇清除试样表面, 将

绝缘试样放置于电极夹具; 在 50 kV/mm 直流场强、25 °C 温度下极化 30 min; 随后关闭高压直流电源, 使绝缘试样两侧电极接地, 保持 25 °C 恒温, 持续 60 min, 利用皮安表记录去极化过程中的释放电流, 获得绝缘试样的等温放电电流特性。

等温放电电流方法考虑了存在陷阱分布的固体绝缘能带模型, 当绝缘在高电场下充分注入载流子, 使得绝缘中的陷阱能级被充分填充; 当去除外施电场后, 在等温条件下释放电流随时间的衰减过程。根据 Simmons 模型, 等温放电电流 I 与陷阱密度-能级分布函数 $N_t(E)$ 之间存在如下关系^[20]:

$$I = \frac{eLSk_B T}{2t} N_t(E), \quad (1)$$

其中 I 为等温放电电流, $N_t(E)$ 为陷阱密度-能级分布函数, e 为电子电荷量, L 为试样厚度, S 为电极面积, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度, t 为时间。

陷阱能级深度与去极化时间满足如下关系^[20]:

$$E_t = k_B T \ln(vt), \quad (2)$$

其中 E_t 为陷阱能级深度; v 为入陷电子逃逸速率, 取值 10^{12} s^{-1} 。

因此, 可以得到陷阱密度与陷阱能级之间的关系为

$$\frac{N_t(E)}{E_t} = \frac{I}{\frac{eLSk_B T}{2t} k_B T \ln(vt)}. \quad (3)$$

3 实验结果

3.1 电导特性

聚乙烯绝缘和核壳量子点/聚乙烯复合绝缘的电流密度 J 随外施直流场强 E 和温度 T 的变化关系如图 3(a)—(c) 所示。随着温度或外施场强的增加, 电导电流密度明显增大。相较于常温低场条件 (30 °C, 5 kV/mm), 在高温强场条件下 (90 °C, 55 kV/mm) 绝缘试样的电流密度可增大 5 个数量级的差异。

在 90 °C 温度、10 kV/mm 场强条件下, PE 绝缘体积电导率为 $6.43 \times 10^{-13} \text{ S/m}$; 而 QD1/PE 和 QD2/PE 的分别具有 $3.78 \times 10^{-13} \text{ S/m}$ 和 $3.26 \times 10^{-13} \text{ S/m}$ 的体积电导率, 两者均明显低于 PE 绝缘, 说明了核壳量子点对聚乙烯绝缘内部的载流子迁移起到抑制作用。在低电场强度下, 量子点难以发挥对载流子的限域作用, 而仅充当了载流子散射

中心的效果^[15]。载流子受外施电场影响的迁移过程受到量子点的散射, 使载流子迁移率降低, 因此降低了纳米复合绝缘在低电场强度下电导率。

对于聚乙烯绝缘, 绝缘体内载流子迁移机理主要包括欧姆电导、跳跃电导、Poole-Frenkel (P-F) 发射效应和肖特基发射效应。本文重点研究纳米复合绝缘在高温强电场条件下的电导特性, 此时电导机制受到空间电荷限制作用, 因此主要包含跳跃电导机制和 P-F 发射效应^[21]; 另外, 载流子在高温强场条件下可克服金属电极与绝缘基体的接触势垒, 发生注入现象, 因此肖特基发射效应也是影响高温强场条件下绝缘电导的关键因素。

对于聚乙烯绝缘, 由于内部聚集态结构的差异, 导致禁带中存在局域态, 在电场调制作用下载流子在局域态之间以“跳跃”的形式发生迁移行为, 在绝缘内部形成跳跃电导。绝缘内部以跳跃电导形式主导的电流密度 J 随电场强度 E 的变化规律可表示为^[22]

$$J = 2nq\lambda\nu \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\lambda q E}{2k_B T}\right), \quad (4)$$

其中 n 为载流子浓度, q 为电荷量, λ 为平均跳跃距离, ν 为热振动频率, E_a 为跳跃电导活化能, T 为绝对温度。在一定温度条件下, 可将 (4) 式简化描述为

$$J \propto \alpha_1 \sinh(\alpha_2 E), \quad (5)$$

其中 α_1 和 α_2 均为常数。

基于跳跃电导模型, 拟合了 PE, QD1/PE 和 QD2/PE 绝缘的电导特性, 结果如图 3(d)—(f) 所示。PE 绝缘在 10 °C 温度条件下, 当外施电场强度低于 35 kV/mm 时, 其跳跃电导的形式较为显著; 随着温度升高至 90 °C, PE 绝缘在外施场强低于 25 kV/mm 时电导机制呈现明显的跳跃电导形式。但对于 QD1/PE 和 QD2/PE 两种复合绝缘, 在 10—90 °C 的温度范围内, 跳跃电导机制均呈现在场强低于 25 kV/mm 的区域。

在更高的电场作用下, 绝缘能带结构受到外施电场的调制作用更为显著, 绝缘内部陷阱捕获的载流子受热激发至绝缘导带中形成电导电流, 即为 P-F 发射效应。外施电场的增加, 使得载流子跃迁至导带的能量降低。因此, 在高电场条件下, 由 P-F 发射效应导致的电导电流将更为显著。P-F 发射的电流密度可表示为^[22]

$$J = q\mu N_c E \exp\left(-q \frac{\varphi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon}}{k_B T}\right). \quad (6)$$

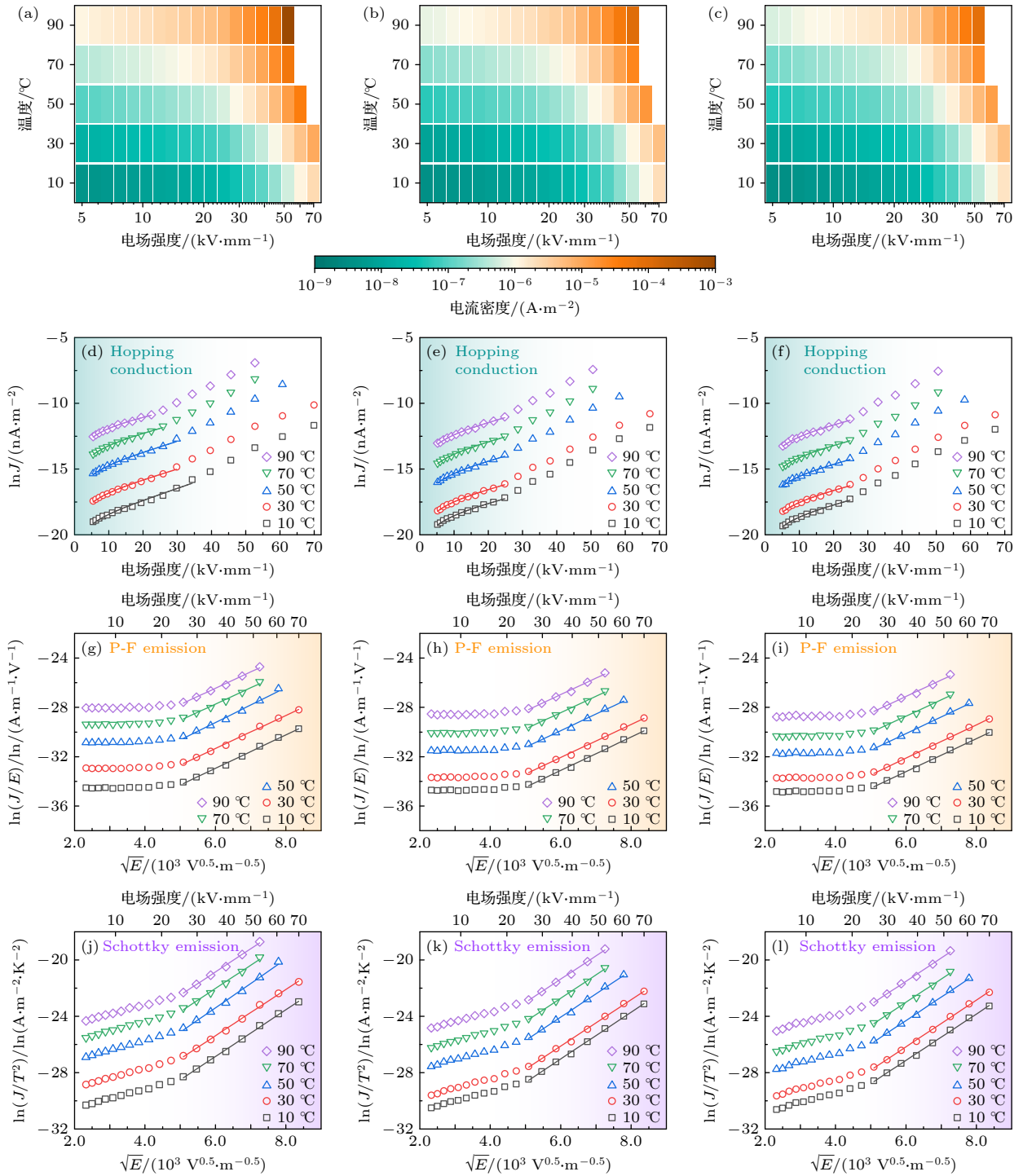


图3 聚乙烯绝缘和核壳量子点/聚乙烯复合绝缘的导电特性 (a)–(c) PE, QD1/PE 和 QD2/PE 绝缘导电特性; (d)–(f) 基于跳跃导电模型的 PE, QD1/PE 和 QD2/PE 绝缘导电特性; (g)–(i) 基于 P-F 发射效应的 PE, QD1/PE 和 QD2/PE 绝缘导电特性; (j)–(l) 基于肖特基发射效应的 PE, QD1/PE 和 QD2/PE 绝缘导电特性

Fig. 3. Conductivity characteristics of polyethylene insulation and core-shell quantum dot/polyethylene composite insulation: (a)–(c) Current density characteristics of PE, QD1/PE and QD2/PE insulation; (d)–(f) conductivity characteristics of PE, QD1/PE and QD2/PE insulation based on hopping conductivity model; (g)–(i) conductivity characteristics of PE, QD1/PE and QD2/PE insulation based on P-F emission effect; (j)–(l) conductivity characteristics of PE, QD1/PE and QD2/PE insulation based on Schottky emission effect.

在一定温度条件下, 可简化描述为

$$\ln(J/E) \propto \beta_1 \sqrt{E} + \beta_2, \quad (7)$$

其中 μ 为载流子迁移率, N_c 为绝缘导带态密度, $q\varphi_T$ 为陷阱能级, ε 为介电常数, β_1 和 β_2 均为常数.

另一方面,在高温强场条件下,电极与绝缘之间存在肖特基发射效应.这是由于载流子受热激发获得足够的能量以克服界面势垒,从而产生注入的过程.肖特基发射产生的电流密度可表示为^[23]

$$J = AT^2 \exp \left[\frac{-q \left(\varphi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon} \right)}{k_B T} \right]. \quad (8)$$

(8)式可被简化描述为

$$\ln(J/T^2) = \gamma_1 \sqrt{E} + \gamma_2, \quad (9)$$

其中 A 为理查德常数, $q\varphi_B$ 为金属电极-绝缘基体接触势垒, γ_1 和 γ_2 均为常数.

基于 P-F 发射模型,拟合了 PE, QD1/PE 和 QD2/PE 绝缘的电导特性,结果如图 3(g)—(i) 所示.基于肖特基发射模型,同样对 PE, QD1/PE 和 QD2/PE 绝缘的电导特性进行了拟合,结果如图 3(j)—(l) 所示.可见在 10—90 °C 的温度范围内, P-F 发射效应和肖特基发射效应均出现在高于 25 kV/mm 的区域.说明在更高的场强下,电场对绝缘能带结构的调制作用促进了载流子越过势垒;一方面载流子更容易越过金属电极-绝缘基体之间的接触势垒,以肖特基发射的形式进行迁移;另一方面,载流子更容易越过绝缘基体内陷阱势垒,以 P-F 发射的形式进行迁移.关于聚乙烯绝缘在高场下的电导机制,是难以通过单一模型进行描述^[24],强电场下的电流以 P-F 发射效应和肖特基发射效应为主^[25],同时跳跃电导的机制也可能参与到其中^[26].基于图 3(g)—(l) 的拟合结果,也同样可以验证这一观点,高电场下的聚乙烯绝缘受到空间电荷的影响作用,形成了 P-F 发射效应与肖特基发射效应共同作用的电导电流.对于 QD1/PE 和 QD2/PE 纳米复合绝缘,在高电场强度的作用下,电导电流密度仍明显小于 PE 绝缘.说明在高场强条件下,核壳量子点对载流子起到了限域作用,可视为向绝缘中引入能级更深的局域态.在相同条件下,纳米复合绝缘内的载流子更难以跨越势垒,抑制了载流子迁移,使得纳米复合绝缘电导低于未改性的 PE 绝缘.

3.2 空间电荷特性

聚乙烯绝缘和复合绝缘在 50 kV/mm 直流电场下的空间电荷特性如图 4(a)—(c) 所示.根据图 4(a),对于 PE 绝缘试样,在施加直流电压后阴

极与阳极附近均出现异极性极化电荷;阴极位置的正电荷进一步增强了阴极附近的电场强度,加剧了载流子向绝缘内的注入;随着极化时间的增加,阴极侧的正极性电荷逐渐减少,表明阴极发生了负极性电荷注入现象,极化电荷与注入电荷发生复合,表现为正极性电荷逐渐减少.根据图 4(b),对于 QD1/PE 绝缘,在施加直流电压后,在阳极和阴极附近同样出现异极性极化电荷,这与 PE 绝缘现象相一致;随着极化时间的增加,阴极侧的极化电荷同样具有减少的趋势,表明同极性电荷注入发生复合.根据图 4(c),对于 QD2/PE 绝缘,其内部的空间电荷积聚情况明显减弱,在持续 30 min 的极化过程中,没有观察到显著的电荷注入现象.为研究绝缘内部空间电荷的积聚与消散特性,绝缘试样内部平均空间电荷密度随时间的变化情况表示为

$$\rho(t) = \frac{1}{d} \int_0^d q(x, t) dx, \quad (10)$$

其中 $\rho(t)$ 为绝缘试样内平均空间电荷密度随时间的变化, d 为试样厚度, $q(x, t)$ 为试样内 x 位置、 t 时刻的空间电荷密度.

聚乙烯绝缘和复合绝缘在极化过程和去极化过程中试样内部的平均空间电荷密度变化情况分别如图 4(d) 和图 4(h) 所示. PE 绝缘在极化过程中,负极性空间电荷量不断增加,说明了电子由阴极向绝缘内的注入现象显著,在 25 min 后逐渐趋近稳定于 -6.4 C/m^3 .而 QD1/PE 和 QD2/PE 绝缘中空间电荷量显著低于 PE 绝缘,说明了 CdSe@ZnS 量子点或 ZnSe@ZnS 量子点可捕获电极注入的同极性电荷,形成的反向电场削弱了电极附近的整体电场强度,使得电荷注入过程受到抑制.在 30 min 时刻, QD1/PE 和 QD2/PE 绝缘内部的空间电荷积累量分别较 PE 绝缘降低了 40.3% 和 34.1%.

图 4(e)—(g) 为 PE, QD1/PE 和 QD2/PE 绝缘试样在去极化过程中的空间电荷分布情况.图 4(h) 为去极化过程中平均空间电荷密度的变化情况. PE 绝缘内部空间电荷在 30 min 的去极化过程中电荷平均电荷密度由 -4.6 C/m^3 衰减至 -1.5 C/m^3 ,其电荷消散速率高于 QD1/PE 绝缘和 QD2/PE 绝缘.三种绝缘试样中, QD2/PE 在经过 30 min 的去极化后,具有最低的平均空间电荷密度为 -1.0 C/m^3 .纳米复合绝缘中的空间电荷消散速率较慢,可归因于量子点壳层对核层所捕获的载流子

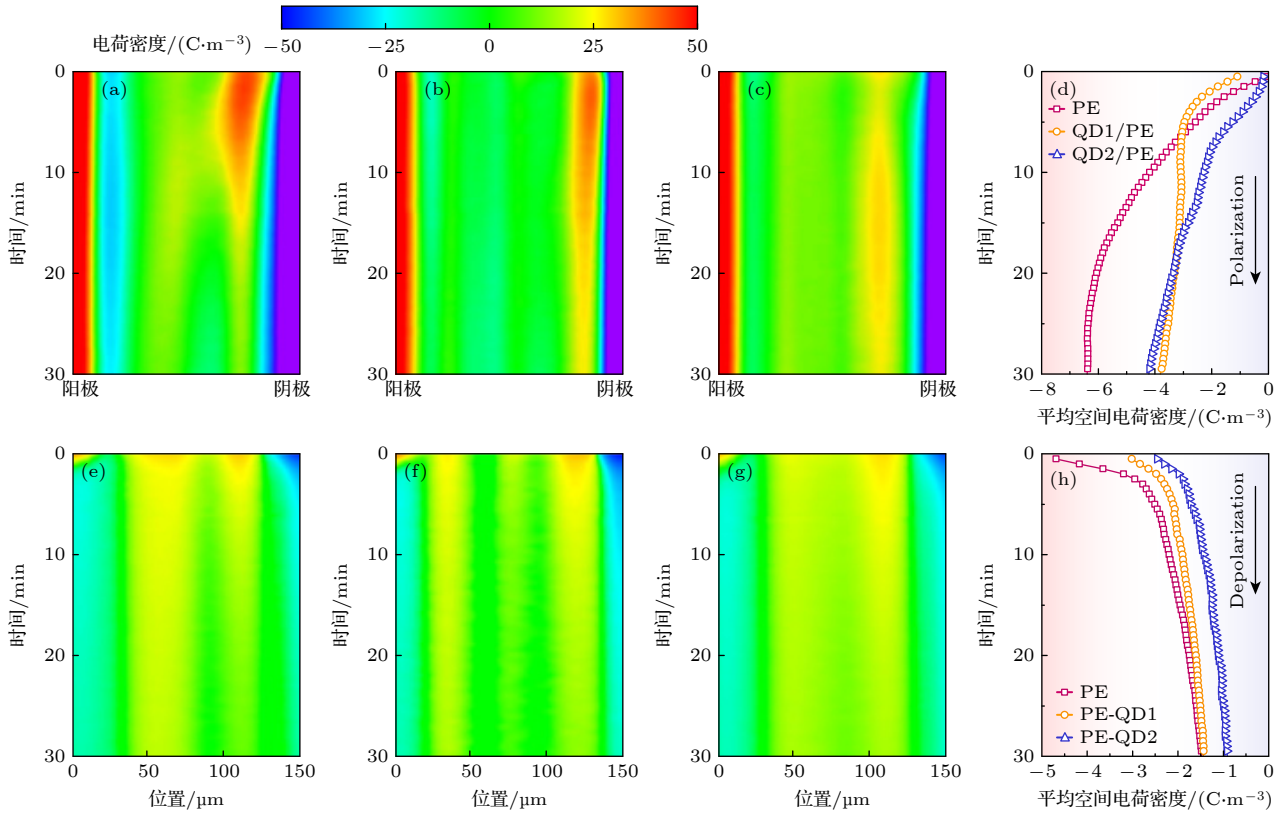


图 4 聚乙烯绝缘和核壳量子点/聚乙烯复合绝缘的空间电荷特性 (a) PE 绝缘极化过程; (b) QD1/PE 绝缘极化过程; (c) QD2/PE 绝缘极化过程; (d) 极化过程平均空间电荷密度变化情况; (e) PE 绝缘去极化过程; (f) QD1/PE 绝缘去极化过程; (g) QD2/PE 绝缘去极化过程; (h) 去极化过程平均空间电荷密度变化情况

Fig. 4. Space charge characteristics of polyethylene insulation and core-shell quantum dot/polyethylene composite insulation: (a) Polarization of PE insulation; (b) polarization of QD1/PE insulation; (c) polarization of QD2/PE insulation; (d) average space charge density during the polarization process; (e) depolarization process of PE insulation; (f) depolarization process of QD1/PE insulation; (g) depolarization process of QD2/PE insulation; (h) average space charge density during the depolarization process.

的限制作用, 壳层结构抑制了核层与绝缘基体之间的相互作用, 对内部载流子起到了限域作用, 表现出了空间电荷消散速率减慢的现象.

因此, 核壳量子点/聚乙烯复合绝缘展现出更强的对空间电荷注入的抑制作用, 注入的同极性电荷形成反向电场, 阻止了电荷进一步注入与积聚; 而受到核壳量子点捕获的载流子需要更长的脱陷时间, 使得纳米复合绝缘的电荷消散速率低于 PE 绝缘.

3.3 电荷陷阱特性

基于等温放电电流方法获得了核壳量子点/聚乙烯复合绝缘的陷阱能级与陷阱密度特性, 并与 PE 绝缘进行对比, 如图 5 所示. 图 5 分别表示了每种绝缘试样的深陷阱与浅陷阱特征. PE 绝缘在能级深度为 0.831 eV 处具有 $6.60 \times 10^{20} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 的陷阱密度. 核壳量子点/聚乙烯复合绝缘最为显著的陷阱能级明显较 PE 绝缘更深. QD1/PE 绝

缘的深陷阱特性更为显著, 深陷阱中心能级为 0.889 eV, 陷阱密度达到 $9.50 \times 10^{20} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$. 相较于 QD1/PE 绝缘, QD2/PE 的深陷阱也同样显著,

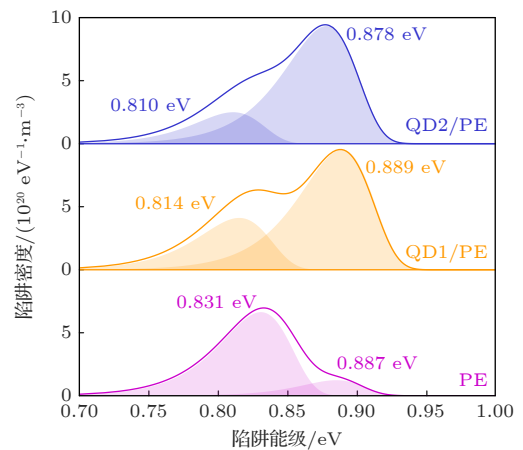


图 5 聚乙烯绝缘和核壳量子点/聚乙烯复合绝缘的陷阱特性

Fig. 5. Trap characteristics of polyethylene insulation and core-shell quantum dots/polyethylene composite insulation.

深陷阱中央能级为 0.878 eV 水平, 陷阱密度为 $9.40 \times 10^{20} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$.

另外, 由图 5 可以发现, QD1/PE 和 QD2/PE 的浅陷阱中央能级分别为 0.814 eV 和 0.810 eV, 均低于 PE 绝缘的浅陷阱中央能级水平. 浅陷阱特征与跳跃电导的活化能有关, 较低的浅陷阱能级反映出更低的温度敏感性^[27]. 纳米复合绝缘中浅陷阱能级的降低与核壳量子点对载流子的散射作用相关^[15]. 载流子在低电场条件下在绝缘基体中的迁移是以浅陷阱中的跳跃行为为主, 而核壳量子点的引入对低电场下的载流子迁移具有抑制作用, 表现为浅陷阱能级变浅. 而另一方面, 深陷阱特征并不会影响到低电场下的跳跃电导活化能^[28], 深陷阱能级的增加与核壳量子点对载流子的限域作用有关. 量子点的核壳捕获的载流子更难以重新被激发至绝缘基体, 体现为深陷阱能级加深.

根据核壳量子点/聚乙烯复合绝缘的陷阱能级与陷阱密度特征可知, 核壳纳米量子点向聚乙烯绝缘中引入了更深的陷阱能级, 对载流子起到了更强的捕获作用. 对于电导特征, 在低场下, 载流子在浅陷阱中跳跃迁移, 而纳米复合绝缘的浅陷阱深度降低, 使得跳跃电导的活化能降低, 降低了电导的温度敏感性以及高温条件下的绝缘电导率; 在高场条件下, 核壳量子点向聚乙烯绝缘内部引入更深的陷阱能级, 使得入陷载流子难以被重新激发脱陷, 因此在相同条件下的核壳量子点/聚乙烯复合绝缘电导电流密度更低. 对于空间电荷积聚特征, 这些深陷阱形成的局域态能级使得载流子更容易从电极进入绝缘体内, 因此, 复合绝缘在极化过程初期平均电荷密度增加速率更高; 但是核壳量子点引入更深的陷阱能级使得载流子难以进一步发生迁移, 因此表现出对电荷注入过程的抑制作用^[29]. 在空间电荷消散过程中, 由于外施电场对能级的影响消失, 入陷载流子主要以跳跃的形式消散, 核壳量子点/聚乙烯复合绝缘中积聚的空间电荷在更深的能级之中, 因此核壳量子点/聚乙烯复合绝缘的电荷消散速率比未改性的绝缘稍慢.

4 仿真计算与讨论

4.1 核壳量子点与聚乙烯绝缘能带结构

基于密度泛函理论, 分别对 CdSe, ZnSe, ZnS 和 PE 的晶体结构进行平面波赝势第一性原理计算.

理论计算基于 CASTEP 程序, 以杂化泛函 PBE0 描述交换-相关势, 使用范数守恒赝势描述电子平面波函数展开, 截断能 650.0 eV, 以 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 作为自洽场收敛条件, k 点设置为 $6 \times 6 \times 6$, 忽略自旋-轨道耦合效应. 对晶体结构模型进行几何结构优化, 能量收敛判据为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 最大受力 0.03 eV/\AA , 最大压力 0.05 GPa , 最大位移 0.001 \AA .

CdSe, ZnSe 和 ZnS 晶体均属于 $F-43M$ 空间群, 经过几何优化处理, 三者的晶格参数分别为 6.037, 5.658, 5.403 \AA ; PE 晶体属于 $PNAM$ 空间群, 晶格参数为 7.380(a), 4.924(b), 2.540(c) \AA . 上述四种晶体结构模型分别如图 6(a)、图 6(c)、图 6(e) 和图 6(g) 所示. 计算获得了上述晶体结构的能带结构与态密度特征, 结果如图 6(b)、图 6(d)、图 6(f) 和图 6(h) 所示. 其中, CdSe, ZnSe 和 ZnS 均为 II-VI 型半导体, 价电子层具有较为相似的结构, 因此三者的 $E-k$ 色散关系较为相似, 价带顶与导带底均在 Gamma 点出现, 呈现直接型带隙特征. 对于这三种 II-IV 型半导体, 外层共有 8 个价电子, 由 4 个 s 轨道电子和 4 个 p 轨道电子以 sp^3 杂化形式形成共价键结合, 成键态形成以 p 轨道为主导的价带顶, 而反键态形成以 s, p 轨道共同主导的导带底. PE 晶体的价带顶与导带底呈现平缓的特征, 说明空穴和电子的迁移行为均较为困难, 呈现出载流子限域效应. 聚乙烯中碳原子均呈现 sp^3 杂化与氢原子 1s 形成共价键, 因此价带顶处 p 轨道态密度高于 s 轨道态密度, 而导带底处 s 轨道态密度高于 p 轨道态密度.

晶体内的载流子迁移率与载流子有效质量和散射概率呈反比关系. 能带结构中的 $E-k$ 色散关系与载流子有效质量可表示为

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{\hbar}{2m^*} \mathbf{k}^2, \quad (11)$$

其中 \mathbf{k} 为波矢量; E_0 为导带底或价带顶能量; \hbar 为约化普朗克常数; m^* 为电子有效质量或空穴有效质量, 电子有效质量记为 m_n^* , 空穴有效质量记为 m_p^* .

核壳量子点与聚乙烯的能带结构特征如表 1 所列. 由表 1 可见, CdSe 具有最低的电子有效质量和空穴有效质量, 分别为 0.14 a.u. 和 0.39 a.u., 说明载流子在其中具有最高的迁移率. ZnSe 和 ZnS 的电子/空穴有效质量依次增大. 而 PE 绝缘的价

带顶和导带底平缓,使得载流子难以发生迁移行为,其电子有效质量和空穴有效质量均大于 10 a.u.

4.2 核壳量子点/聚乙烯界面电子结构对载流子迁移的影响

为了研究核壳量子点/聚乙烯界面电子结构,分别建立了 ZnS-PE, CdSe-ZnS 和 ZnSe-ZnS 三种界面周期性模型,图 7(a)展示了三种不同界面的结合能随层间原子间距的变化情况.对于 ZnS-PE 界面模型,层间结合能以非键相互作用为主导,因此其界面结合能较低,界面间距较大.当界面间距为 3.17 Å 时,界面结合能取得极小值,得到最稳定的界面结构. CdSe-ZnS 和 ZnSe-ZnS 界面存在未配位原子,界面结合能以共价键作用为主,因此界面结合能较高,界面间距与键长相关. CdSe-ZnS 界面间距为 2.90 Å 时, ZnSe-ZnS 界面间距为

2.83 Å 时,两者的界面结合能各自取得最小值,形成稳定的界面结构.另外,由于 ZnSe 的共价键长为 2.44 Å,低于 CdSe 共价键长 2.60 Å,所以 ZnSe-ZnS 界面间距略低于 CdSe-ZnS 界面间距.

采用差分电子密度 (electron density difference) 表征了量子点核壳层之间、量子点与聚乙烯之间由于接触发生的电子转移特性.差分电子密度可表示为

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{12}(\mathbf{r}) - \rho_1(\mathbf{r}) - \rho_2(\mathbf{r}), \quad (12)$$

其中 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ 为实空间 \mathbf{r} 位置的差分电子密度, $\rho_{12}(\mathbf{r})$ 为双层界面模型的电子密度, $\rho_1(\mathbf{r})$ 和 $\rho_2(\mathbf{r})$ 分别为单层模型的电子密度.

量子点壳层 ZnS 与聚乙烯之间的界面差分电子密度如图 7(b) 所示,可见聚乙烯在界面结构中呈现失电子特性,而 ZnS 则呈现出得电子特性,说

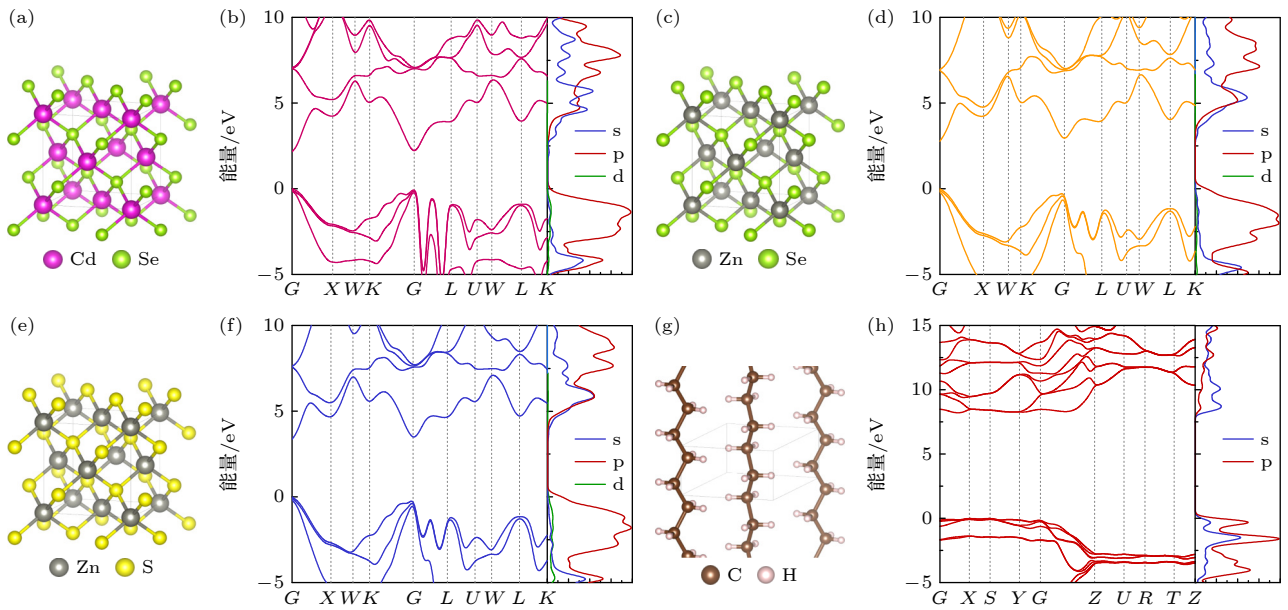


图 6 核壳量子点与聚乙烯绝缘的能带结构与态密度 (a) CdSe 晶体模型; (b) CdSe 能带结构与态密度; (c) ZnSe 晶体模型; (d) ZnSe 能带结构与态密度; (e) ZnS 晶体模型; (f) ZnS 能带结构与态密度; (g) PE 晶体模型; (h) PE 能带结构与态密度

Fig. 6. Band structures and density of states of core-shell quantum dots and polyethylene: (a) CdSe crystal model; (b) CdSe band structure and DOS; (c) ZnSe crystal model; (d) ZnSe band structure and DOS; (e) ZnS crystal model; (f) ZnS band structure and DOS; (g) PE crystal model; (h) PE band structure and DOS.

表 1 核壳量子点与聚乙烯的能带结构特征

Table 1. Band characteristics of core-shell quantum dots and polyethylene.

结构	能带间隙 E_g/eV	带隙类型	电子有效质量 $m_n^*/\text{a.u.}$	空穴有效质量 $m_p^*/\text{a.u.}$	电子亲和能 χ/eV	功函数 W/eV
CdSe	2.06	直接带隙	0.14	0.39	4.85	5.38
ZnSe	2.77	直接带隙	0.18	0.54	4.37	5.10
ZnS	3.44	直接带隙	0.24	0.55	3.96	4.71
PE	8.80	直接带隙	>10	>10	-2.45	5.42

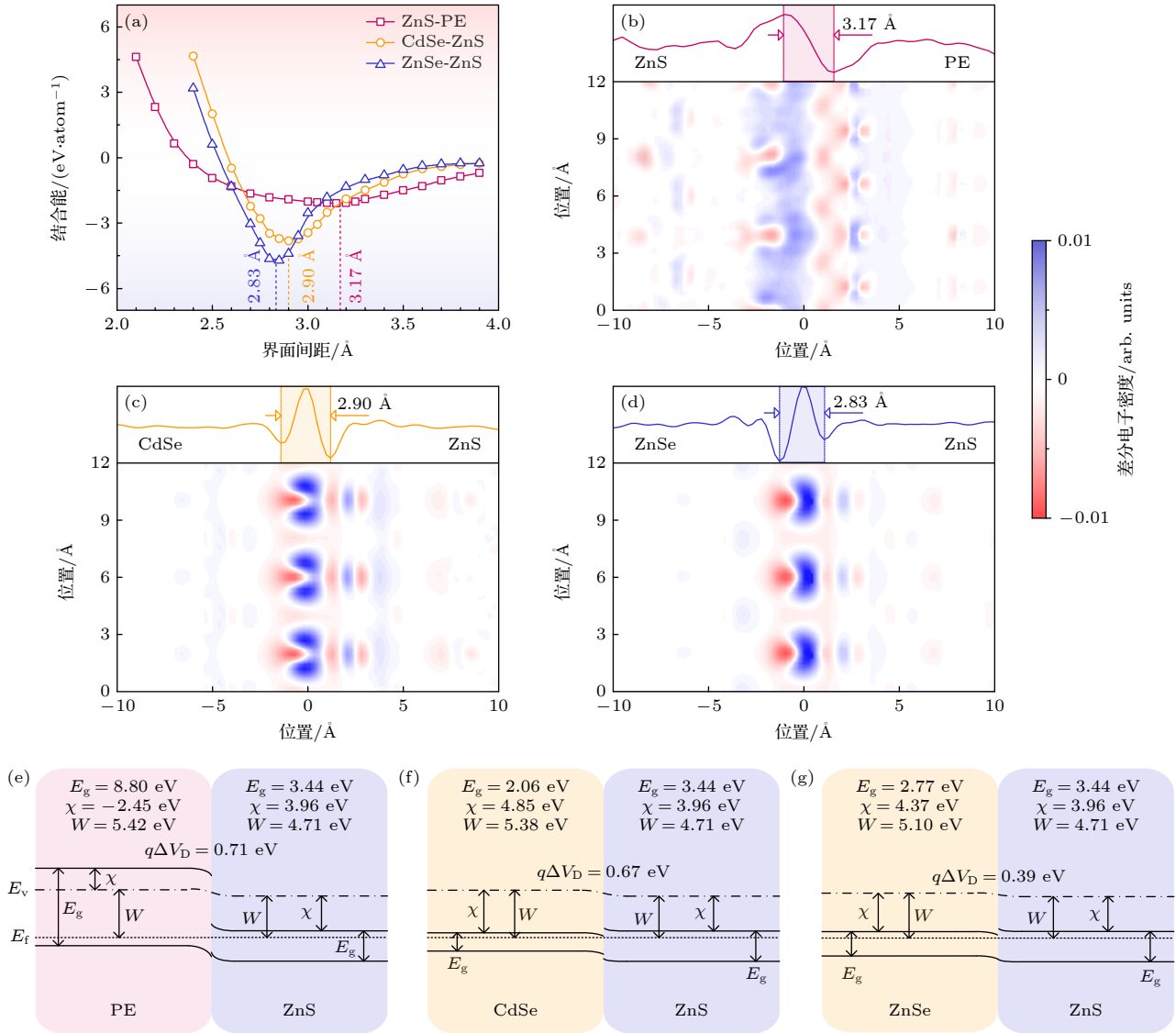


图 7 核壳量子点/聚乙烯绝缘的界面结合能、差分电荷密度与界面能带结构 (a) 不同界面的结合能变化情况; (b) ZnS-聚乙烯界面的差分电子密度; (c) CdSe-ZnS 界面的差分电子密度; (d) ZnSe-ZnS 界面的差分电子密度; (e) PE-ZnS 界面能带结构; (f) CdSe-ZnS 界面能带结构; (g) ZnSe-ZnS 界面能带结构

Fig. 7. Binding energy, electron density difference, and band structure of interface for core-shell quantum dot/polyethylene insulation: (a) Binding energy of different interfaces; (b) electron density difference between ZnS and PE; (c) electron density difference between CdSe and ZnS; (d) electron density difference between ZnSe and ZnS; (e) band structure between PE and ZnS; (f) band structure between CdSe and ZnS; (g) band structure between ZnSe and ZnS.

明了在 ZnS-PE 界面中, 电子倾向于由 PE 转移至 ZnS, 而空穴则 ZnS 转移至 PE. 由于 PE 的空穴有效质量显著高于 ZnS, 因此在界面层形成了载流子限域层, 抑制了载流子在 ZnS-PE 界面的进一步迁移. CdSe-ZnS 和 ZnSe-ZnS 界面的差分电子密度如图 7(c) 和图 7(d) 所示, 由于两种界面结构具有相似的对称性和价电子结构, 界面处的电荷转移特性也较为相似. 界面两侧结构均呈现处出失电子特性, 而电子集中于界面层. 界面处的对称性缺失引入了界面缺陷态, 界面态能级对电子形成了限域作

用^[30], 而且由于 ZnS 的导带能级高于 CdSe 和 ZnSe, 进一步增强了对电子的束缚作用, 使得界面态入陷电子难以脱离.

根据表 1 所列的能带特征参数与图 7 所示的界面电子结构特征, 图 7(e)—(g) 为 PE-ZnS, CdSe-ZnS, ZnSe-ZnS 三种界面结构的能带模型. PE 绝缘基体与壳层 ZnS 形成接触界面, PE 能带结构向下弯曲, 而 ZnS 能带结构向上弯曲. 存在于导带底的电子载流子, 受到能带弯折的影响, 由 PE 绝缘向壳层 ZnS 发生迁移. PE-ZnS 界面价带顶形成不

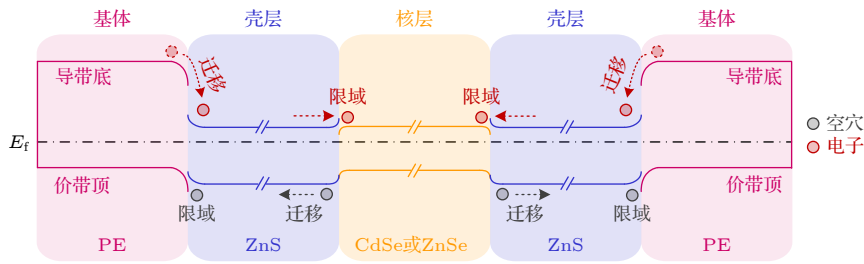


图 8 核壳量子点界面结构对聚乙烯绝缘中载流子迁移的影响

Fig. 8. Effect of interface structure with core-shell quantum dots on carrier migration in polyethylene-based insulation.

连续的“凹口”与“尖峰”结构,对空穴载流子形成了显著的限域作用^[31].建立了核壳量子点界面结构对聚乙烯绝缘载流子迁移的影响模型,如图8所示.图8所示的核壳量子点的核层与壳层形成的接触界面属于n-n型半导体接触,核层能带结构出现下弯,而壳层能带结构出现上弯.导带底电子载流子将会受到此界面的限域作用,而难以继续迁移^[32].价带顶空穴载流子受到内建接触电势的影响而向壳层发生迁移.核壳量子点自身的核壳界面提供了对电子载流子的限域作用,而壳层与绝缘基体的界面提供了对空穴载流子的限域作用.

另外依据Tanaka提出的介电量子点模型^[15],载流子主要以场致发射的形式进入量子点,所以在较低电场强度的条件下,核壳量子点难以对载流子发挥限域作用.在低电场条件下,量子点在聚合物基体的载流子迁移过程中发挥了散射中心的作用.此时聚合物基体中的载流子主要以浅陷阱跳跃迁移的形式形成电导,量子点对载流子的散射作用使得载流子迁移率降低,因此降低了纳米复合绝缘在低电场条件下的体积电导率.

综上所述,核壳量子点对载流子的散射作用,降低了纳米复合绝缘在低电场条件下的载流子迁移率;核壳纳米量子点的核层-壳层界面、壳层-绝缘界面的能带偏移导致导带底与价带顶发生突变,分别对电子和空穴具有限域作用,且限域效应随着量子点核层与壳层带隙差异增大而逐渐增强,从而限制高温强场下载流子迁移、抑制空间电荷积聚.

5 结论

本研究选取了CdSe@ZnS和ZnSe@ZnS两种典型II-VI型核壳量子点,制备了核壳量子点/聚乙烯纳米复合绝缘材料,研究了核壳量子点界面电子结构对绝缘内部载流子迁移的影响规律及机

理.本文结论如下:

1) 在10—90℃温度范围内,当场强低于25 kV/mm时纳米复合绝缘的电导机制为跳跃电导;当场强超过25 kV/mm, P-F发射效应和肖特基发射效应在纳米复合绝缘的电导机制中较为显著.相较于PE绝缘,在温度90℃、场强50 kV/mm条件下, QD1/PE和QD2/PE复合绝缘的直流电导率分别可降低39.2%和47.2%.

2) QD1/PE和QD2/PE纳米复合绝缘的空间电荷积聚量低于PE绝缘,在25℃温度、50 kV/mm场强条件下分别较PE绝缘降低了40.3%和34.1%,这主要归因于核壳量子点可引入电荷深陷阱,PE绝缘的陷阱能级深度为0.831 eV,而QD1/PE和QD2/PE绝缘的深陷阱能级分别增大至0.889 eV和0.878 eV.表明核壳量子点增强了对电极注入同极性电荷的捕获作用,进而削弱了电极-绝缘界面电场,对空间电荷的注入起到抑制作用.

3) 基于密度泛函理论,建立了核壳纳米量子点/聚乙烯复合绝缘中的核层-壳界面模型与壳层-绝缘基体界面模型.理论计算结果表明,壳层与绝缘基体之间的接触界面对空穴载流子起到了限域作用,而电子载流子由绝缘基体向壳层发生迁移;核层与壳层之间形成n-n型半导体接触,对电子载流子起到限域作用,而空穴载流子由核层向壳层发生迁移.核壳量子点对电子和空穴载流子的限域效应,提高了载流子捕获能力,限制了载流子迁移,抑制了空间电荷的注入.

参考文献

[1] Yu B Q, Xia B, Yang X Y, Wan B Q, Zha J W 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 068402 (in Chinese) [俞葆青, 夏兵, 杨晓硯, 万宝全, 查俊伟 2023 物理学报 **72** 068402]
 [2] Li Z L, Du B X 2018 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **34** 30
 [3] Du B X, Han C L, Li J, Li Z L 2019 *Trans. Chin. Electrotech. Soc.* **34** 179 (in Chinese) [杜伯学, 韩晨磊, 李进,

- 李忠磊 2019 电工技术学报 34 179]
- [4] He J L, Dang B, Zhou Y, Hu J 2015 *High Voltage Eng.* **41** 1417 (in Chinese) [何金良, 党斌, 周焱, 胡军 2015 高电压技术 **41** 1417]
- [5] Mazzanti G, Diban B 2021 *IEEE Trans. Power Delivery* **36** 3784
- [6] Lewis T J 2014 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **21** 497
- [7] Tanaka T, Kozako M, Fuse N, Ohki Y 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 669
- [8] Takada T, Hayase Y, Tanaka Y 2008 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **15** 152
- [9] Zhu X, Wu J, Wang Y, Yin Y 2020 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **27** 450
- [10] Li S T, Zhao N, Nie Y J, Wang X, Chen G, Teyssedre G 2015 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 92
- [11] Ye C, Zhang D S, Chen B, Tung C H, Wu L Z 2023 *Chem. Phys. Rev.* **4** 011304
- [12] Han C L, Du B X, Li J, Li Z L, Tanaka T 2020 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **27** 1204
- [13] Yang M, Wang S, Fu J, Zhu Y, Liang J, Cheng S, Hu S, Hu J, He J, Li Q 2023 *Adv. Mater.* **35** 2301936
- [14] Smith A M, Lane L A, Nie S M 2014 *Nat. Commun.* **5** 4506
- [15] Tanaka T 2019 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **26** 276
- [16] Lei Z P, Fabiani D, Bray T, Li C Y, Wang X Y, Andritsch T, Credi A, La Rosa M 2021 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **28** 753
- [17] Moyassari A, Unge M, Hedenqvist M S, Gedde U W, Nilsson F 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 204901
- [18] Chen X, Zhao A X, Li J M, Deng J B, Zhang G J, Zhao X F 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 035101
- [19] Lü Z P, Ma Y T, Zhang C, Peng J Y, Wu K, Dissado L A 2021 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **28** 616
- [20] Simmons J G, Tam M C 1973 *Phys. Rev. B* **7** 3706
- [21] Cheng S, Zhou Y, Li Y, Yuan C, Yang M, Fu J, Hu J, He J, Li Q 2021 *Energy Storage Mater.* **42** 445
- [22] 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]
- [23] Emtage P R, Tantraporn W 1962 *Phys. Rev. Lett.* **8** 267
- [24] Hoang A T, Pallon L, Liu D, Serdyuk Y V, Gubanski S M, Gedde U W 2016 *Polymers* **8** 87
- [25] Zhou L, Wang X, Zhang Y, Zhang P, Li Z 2019 *Materials* **12** 2657
- [26] Akram S, Bhutta M S, Zhou K, Meng P F, Castellon J, Wang P, Rasool G, Aamir M, Nazir M T 2021 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **28** 1514
- [27] Fishchuk I I, Kadashchuk A K, Vakhnin A, Korosko Y, Bäessler H, Souharce B, Scherf U 2006 *Phys. Rev. B* **73** 115210
- [28] Li C, Duan L, Li H, Qiu Y 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 10651
- [29] Tu D M, Wang X, Lv Z P, Wu K, Peng Z R 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 01704 (in Chinese) [屠德民, 王霞, 吕泽鹏, 吴锴, 彭宗仁 2012 物理学报 **61** 01704]
- [30] Zhang R Z, Chen W H, Yang L N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 187201 (in Chinese) [张睿智, 陈文灏, 杨璐娜 2012 物理学报 **61** 187201]
- [31] Hewa-Kasakarage N N, Kirsanova M, Nemchinov A, Schmall N, El-Khoury P Z, Tarnovsky A N, Zamkov M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 1320
- [32] Chen X H, Chen Y T, Ren F F, Gu S L, Tan H H, Jagadish C, Ye J D 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 202101

SPECIAL TOPIC—Electrical/thermal properties of nanodielectrics

Effect of interfacial electronic structure on conductivity and space charge characteristics of core-shell quantum dots/polyethylene nanocomposite insulation*

Wang He-Yu Li Zhong-Lei[†] Du Bo-Xue[‡]

(Key Laboratory of the Ministry of Education on Smart Power Grids, School of Electrical and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Received 29 December 2023; revised manuscript received 1 April 2024)

Abstract

To investigate the effect of the interface electronic structure of core-shell quantum dots on the conductivity and space charge characteristics of polyethylene insulation, nanocomposite insulations, namely CdSe@ZnS/LDPE and ZnSe@ZnS/LDPE, are synthesized. The study focuses on elucidating the evolution patterns of DC conductivity and space charge in the nanocomposite insulation, and analyzing the effect of the interfacial electronic structure of core-shell quantum dots on the distribution of charge traps. Comparative analysis reveals that in contrast to LDPE insulation, ZnSe@ZnS/LDPE nanocomposite insulation demonstrates a substantial reduction in DC conductivity by 47.2% and a decrease in space charge accumulation by 40.3% under the conditions of elevated temperature and strong electric field. The increase of trap energy level means an enhanced trap effect on charger carriers. According to density functional theory, the band structure characteristics of core-shell quantum dots integrated with polyethylene are computationally assessed. The findings underscore that the band misalignment at the core-shell interface and the shell-insulation interface induces shifts in the conduction band bottom and at the valence band top, respectively. These shifts impose a confinement effect on electrons and holes, with the extent of this effect escalating with the augment of the difference in band gap between the core layer and the shell layer. Consequently, this phenomenon curtails carrier migration, thereby inhibiting space charge accumulation under the conditions of elevated temperature and strong electric fields.

Keywords: nanocomposite insulation, core-shell quantum dots, space charge, carrier migration

PACS: 77.84.Lf, 73.21.La, 77.22.Jp, 72.20.-i

DOI: [10.7498/aps.73.20232041](https://doi.org/10.7498/aps.73.20232041)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52077148), the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the Smart Grid (Grant No. U1966203), and the Major Project of Science and Technology Department of Yunnan Province, China (Grant No. 202202AC080002).

[†] Corresponding author. E-mail: lzhonglei@tju.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: duboxue@tju.edu.cn

专题: 纳米电介质电-热特性

表面氟化聚苯乙烯纳米微球提升 环氧树脂绝缘特性*

阴凯¹⁾²⁾ 郭其阳³⁾ 张添胤²⁾ 李静^{1)†} 陈向荣²⁾

1) (浙大城市学院信息与电气工程学院, 杭州 310015)

2) (浙江大学电气工程学院, 杭州 310027)

3) (南通大学化学化工学院, 南通 226019)

(2024年1月31日收到; 2024年3月30日收到修改稿)

环氧树脂纳米复合材料在电气绝缘领域应用广泛, 通过引入纳米介质实现复合材料介电、绝缘性能的调控以满足特殊应用需求. 本文通过五氟苯乙烯与苯乙烯的共聚, 制备了表面氟化的聚苯乙烯纳米微球, 并将其作为填料制备了环氧树脂复合材料. 以纯环氧树脂和填充聚苯乙烯纳米微球环氧复合材料作为参照, 研究了三种复合材料的直流电导率、介电特性、交直流击穿场强、空间电荷行为并计算了材料内部的陷阱能级. 结果表明: 填充氟化聚苯乙烯纳米微球的环氧树脂复合材料表现出优异的电学特性, 其电导率以及介电常数大幅下降、同时交直流击穿场强获得提高. 相比填充无氟聚苯乙烯纳米微球的环氧树脂, 氟化聚苯乙烯纳米微球的引入可降低材料的介电损耗, 限制空间电荷的注入, 并加深基体中的陷阱能级. 研究结果可为环氧树脂复合材料介电性能调控设计以及环氧树脂在电子封装应用提供指导.

关键词: 环氧树脂, 聚苯乙烯纳米微球, 氟化, 介电性能**PACS:** 77.84.Lf, 77.22.-d, 73.50.Gr, 82.35.Np**DOI:** 10.7498/aps.73.20240215

1 引言

1994年, Lewis^[1]首次提出了纳米电介质概念, 并阐述了纳米复合材料在电气绝缘领域的应用前景. 随后, 纳米复合材料在工程应用方面得到了长足的发展, 并成为当今研究热点. 纳米颗粒填充的环氧树脂复合材料因其优异的电绝缘、热、力学特性, 已被广泛用于盆式绝缘子^[2]、高压套管^[3]、电力电子绝缘封装^[4,5]等领域. 近年来, 电力设备集成化发展、设备运行可靠性要求的不断提高, 对环氧树脂复合材料的绝缘性能提出了更高的要求. 同时, 在一些特殊运行场景, 例如电子封装领域^[4], 环氧封装材料不仅需要支撑半导体芯片, 对芯片与接

地端进行绝缘, 还需要具有低介电常数、低介电损耗的特性, 以满足高频下信号高速传输的需求^[6]. 因此, 开发具备高绝缘特性且介电特性可调控的环氧树脂复合材料具有重要意义.

国内外相关研究人员尝试了多种纳米填料改性方案以实现复合材料绝缘性能与低介电特性的同步调控. 例如通过添加无机纳米 SiO₂^[7,8]、多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 改善环氧树脂介电性能^[4]. 研究表明 POSS 的引入可将环氧复合材料的介电常数降低 19%^[4]. 然而, 单一的填料添加只能通过控制填充浓度调控材料特性, 且无机填料在基体中的团聚现象一直是限制复合材料绝缘性能的关键因素^[9]. 当填料与基体的界面进行修饰后, 复合材料宏观特性以及填料分散性可实现更加灵活的调控^[9].

* 中国博士后科学基金 (批准号: 2023M733031) 和浙江省自然科学基金重点项目 (批准号: LZ22E070001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lijing@hzc.edu.cn

氟元素因其高电负性, 可以通过在聚合物中生成具有更深陷阱能级的含 F 基团, 提升复合材料的电绝缘特性^[10]. 已有研究证实对填料进行表面氟化是提升环氧树脂复合材料电学性能的有效手段^[11-15]. 现有的填料氟化方式主要包括等离子体氟化以及氟气 (F₂) 氟化^[10-15]. 文献^[11-13]通过等离子体对纳米氧化物填料进行氟化, 氟化后的填料在环氧基体中的分散性与相容性均得到改善. 段祺君等^[14]通过 CF₄ 等离子体对氧化锌纳米颗粒氟化填充环氧树脂, 结合分子动力学仿真解释了氟化填料提升环氧树脂沿面闪络特性的机理. 章程等^[15]通过 F₂ 氟化氧化铝纳米颗粒填充环氧树脂后, 发现材料的表面电荷消散能力获得明显的提升. 因此, 氟化填料在工程电介质领域具有广泛的应用潜力.

有机填料具有较低介电常数并且可在合成过程中进行修饰, 同时, 有机填料与聚合物基体之间具有良好的相容性, 可改善填料在基体中的团聚问题^[16], 因此, 有机填料聚合物逐渐在低介电聚合物领域引起关注^[17]. 刘云鹏等^[18]通过将有机玻璃微球 (PMMA) 共混环氧树脂后, 得到了体密度、介电常数同时降低的绝缘横担内填充材料. 然而, 对于有机填料的氟化处理目前鲜有报道. 有机纳米微球可通过含 C=C 键的单体直接液相合成, 合成过程中可加入含氟单体实现氟化有机纳米微球直接聚合^[19]. 这种化学合成氟化法是完全针对于有机填料特有的氟化方式, 是一种潜在的可实现复合材料电学特性调控的手段. 然而, 目前并未有该材料在环氧树脂绝缘领域的相关研究. 采用化学合成方法对有机纳米微球表面进行氟化处理填充环氧树脂基体后, 填料与基体间形成的界面相互作用对复合材料绝缘性能的影响规律并不清晰, 对材料理化特性、陷阱能级的影响机理尚不明确. 因此, 有必要开展有机氟化填料合成以及填料填充复合材料后电学特性的相关研究.

综上所述, 本文通过苯乙烯单体与五氟苯乙烯单体的共聚合, 实现表面氟化的聚苯乙烯纳米微球 (F-PS) 合成, 并以无氟的聚苯乙烯纳米微球 (PS) 作为对照, 制备了填料质量分数为 2% 的环氧复合材料, 对氟化填料填充环氧树脂前后的电导率特性、介电性能、交直流击穿场强、电荷分布、陷阱能级的变化进行了测试, 并对氟化填料影响复合材料绝缘性能的机理进行了分析. 研究成果为纳米电介质的电学性能调控提供了一种新的方法.

2 实验

2.1 实验材料

苯乙烯、五氟苯乙烯购自上海麦克林生化科技有限公司, 在使用前用氧化铝纯化以去除阻聚剂. 无水乙醇购自于国药集团化学试剂有限公司, 过硫酸钾 (AR, 纯度 99.5%)、二乙烯基苯 (纯度 80%) 和氧化铝 (纯度 ≥ 75%) 购自上海阿拉丁有限公司. 双酚 A 型环氧树脂 (E51) 购自于中国浙江省杭州市五会港胶黏剂有限公司, 固化剂甲基六氢苯酚 (MHHPA)、促进剂 2, 4, 6-三(二甲氨基甲基) 苯酚 (DMP-30) 购自于江苏省常州润翔化工有限公司.

2.2 F-PS 纳米微球的制备

将 10 g 含有质量分数 2% 二乙烯基苯的苯乙烯、110 mL 去离子水和 165 mL 无水乙醇混合后倒入三口烧瓶中, 然后通过机械搅拌桨以 400 r/min 的转速搅拌均匀. 随后, 将 0.3 g 过硫酸钾加入烧瓶混合液中, 在 75 °C 下反应 3 h 后, 将含有质量分数 2% 二乙烯基苯的五氟苯乙烯用恒压漏斗在 0.5 h 内滴入反应体系中, 反应继续持续 3 h. 反应结束后, 通过离心将交联的氟化改性聚苯乙烯微球分离并使用无水乙醇清洗并离心, 反复三次以完全除去未反应的单体. 最后, 将产物在 60 °C 下真空干燥 24 h. 仅使用苯乙烯单体, 保持一致的合成条件, 即可获得相应的无氟 PS 纳米微球^[19].

2.3 环氧树脂复合材料制备

根据逾渗理论^[20], 纳米电介质的击穿特性随填料浓度的提升呈现先增加后降低的趋势. 因此, 本文中填料质量分数统一为 2%, 体积分数约为 2.2%. 以制备含有 F-PS 纳米微球环氧树脂复合材料为例. 称取一定质量的氟化聚苯乙烯纳米微球干燥研磨后倒入烧杯与无水乙醇混合, 将混合液进行 15 min 的超声分散. 将含有 1 g 氟化聚苯乙烯纳米微球的乙醇溶液与 50 g E51 混合搅拌并超声 15 min, 在 80 °C 烘箱内恒温放置 12 h 以去除乙醇, 分别加入 42.5 g 固化剂、0.75 g 促进剂后机械搅拌 15 min, 在真空烘箱中脱气 0.5 h, 然后浇筑于模具内^[21]. 环氧树脂采用阶梯固化方式, 在 80 °C 和 120 °C 下分别固化 1 h 和 4 h 后得到试样. 试样为厚度为 0.2 mm、直径 6 cm 的圆片. 为便于表

述, 纯环氧树脂、聚苯乙烯环氧树脂、氟化聚苯乙烯环氧树脂复合材料分别标记为 Pure EP, PS-EP, F-PS-EP.

2.4 材料表征测试

采用场发射透射电子显微镜 (TEM, 设备型号 JEOL-JEM 2100F) 观察聚苯乙烯纳米微球形貌以及粒径, 采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, 设备型号日立 SU-8010) 观察填料在环氧树脂基体中的分布情况. 本文采用 Nicolet IS50 红外光谱仪对制备的试样进行傅里叶红外 (FT-IR) 光谱测试, 测试的波段范围为 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

对于复合材料的电学特性, 采用电声脉冲法 (PEA) 对样品加压后内部的电荷分布进行测试, 同时采用三电极法测量样品的直流电导率. 本文采用宽温宽频阻抗分析仪 (设备型号 Novocontrol Concept 50) 对复合材料试样进行介电性能测试, 测试频率范围为 $1\text{ Hz--}1\text{ MHz}$, 测试设置的偏置电压为 1 V . 根据国家标准 GB/T 29310, 对试样的直流 (DC)、 50 Hz 交流 (AC) 击穿场强进行测试, 测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 升压速率为 1 kV/s , 同一种

试样进行 15 次有效测试.

3 实验结果与讨论

3.1 纳米微球及复合材料形貌表征

氟化前后的 PS 纳米微球 TEM 图如图 1 所示. 合成的 PS 纳米微球以及 F-PS 纳米微球具备均匀的粒径分布, 两者直径几乎一致, 约为 400 nm . 能谱测试分析表明, F 元素对应能谱强度比 PS 纳米微球高, 且 F-PS 纳米微球表面的 F 元素分布均匀, 如图 1(g) 所示, 这说明聚苯乙烯纳米微球表面实现氟化.

与此同时, 还针对氟化前后的 PS 纳米微球进行了 FT-IR 测试, 结果如图 2 所示. 图 2 中 3068 cm^{-1} 和 3032 cm^{-1} 处的峰值归因于 C—H 苯环对称拉伸振动^[19]. 1598 cm^{-1} 和 1493 cm^{-1} 处的峰对应于苯环 C=C 平面拉伸振动, 而 $-\text{CH}_2$ 的振动造成 3068 cm^{-1} 处的峰值^[19]. 757 cm^{-1} 与 696 cm^{-1} 的峰则代表 C—H 在单取代苯环上的振动吸收^[19]. 因此, 可以得出结论, PS 纳米微球已经成功合成. 相比 PS 的 FT-IR 图谱, F-PS 纳米微球的光谱显示在

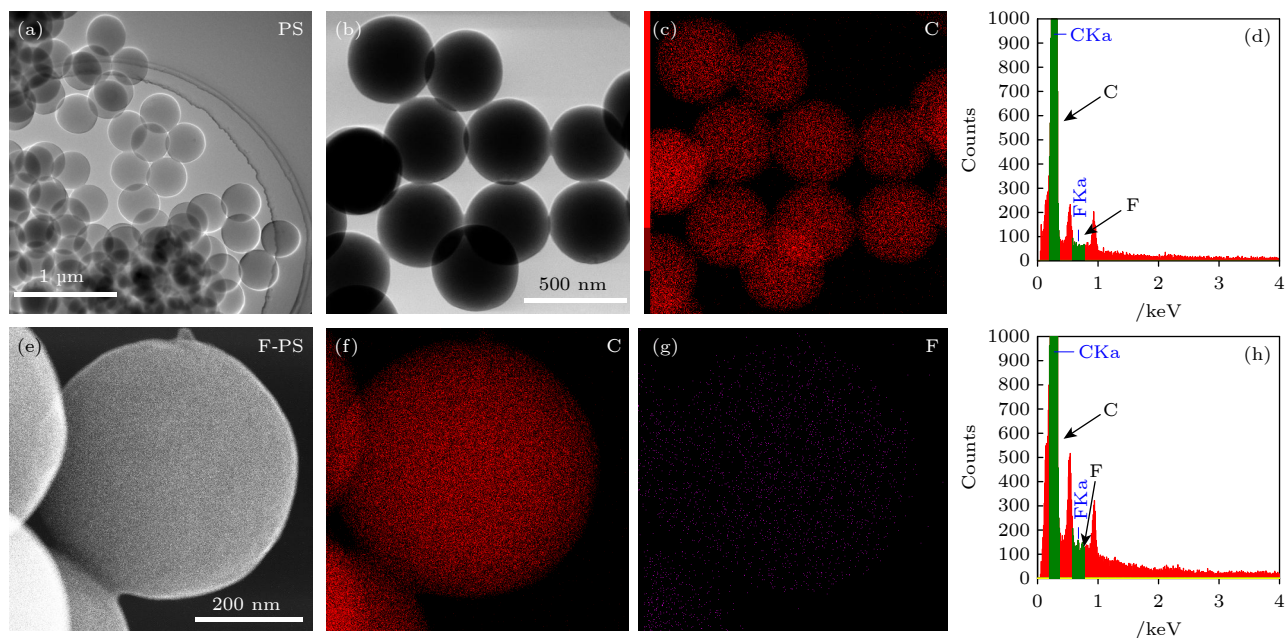


图 1 PS、F-PS 纳米微球及表面 C、F 元素分布 (a)、(b) 不同窗口尺寸下的 PS 纳米微球形貌; (c) PS 纳米微球表面 C 元素分布; (d) PS 纳米微球 C 和 F 元素含量; (e) F-PS 纳米微球形貌; (f)、(g) F-PS 纳米微球表面 C 和 F 元素分布; (h) F-PS 纳米微球表面 C 和 F 元素含量

Fig. 1. PS and F-PS nanospheres and C, F element distribution: (a), (b) Morphology of PS nanospheres at different zoom scale; (c) distribution of C element on the surface of PS nanospheres; (d) the content of C and F elements in PS nanospheres; (e) morphology of F-PS nanospheres; (f), (g) distribution of C and F elements on the surface of F-PS nanospheres; (h) content of C and F elements in F-PS nanospheres.

1645 cm^{-1} 和 1531 cm^{-1} 处有独立的峰以及 1511 cm^{-1} 处出现增强的峰值, 这是五氟苯环 (pentafluorobenzene) 的特征峰, 说明五氟苯乙烯与苯乙烯发生聚合生成纳米微球.

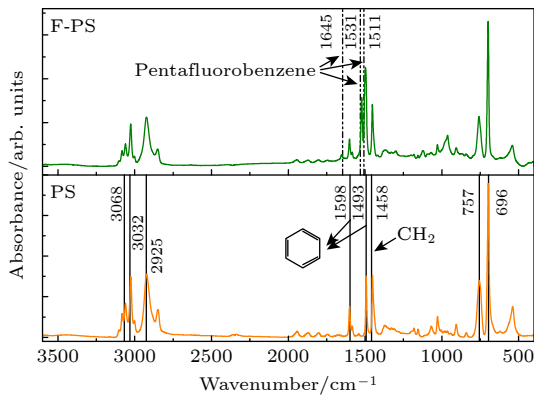


图 2 氟化前后的 PS 纳米微球的 FT-IR 图谱.
Fig. 2. FT-IR spectra of PS and F-PS nanospheres.

Pure EP, 2% PS-EP 和 2% F-PS-EP 复合材料的脆断面的微观形貌如图 3 所示. 未添加填料的环氧树脂材料表面非常光滑, 填充纳米微球后断面表面有很多颗粒状凸起, 且两种复合材料的凸起物尺寸相当, 凸起处纳米微球与界面没有明显的缝隙, 说明纳米微球与环氧树脂基体有很好的相容性. 2% PS-EP 和 2% F-PS-EP 复合材料的 FT-IR 光谱如图 4 所示. 从图 4 可看出, 部分吸收峰的大小与 PS 纳米微球的引入呈现正相关性. 在 1085 cm^{-1} 处透射峰的升高表示 C—O—C 的分子键的增加. 波数为 1508 cm^{-1} 处的吸收峰代表烷基 [22]. 在波数为 1750—2500 cm^{-1} 范围内透射峰的降低代表

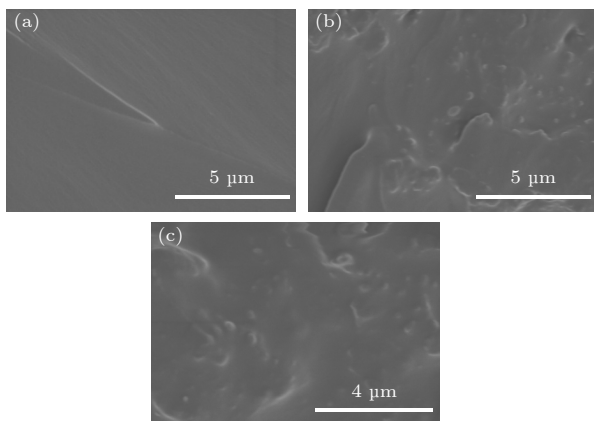


图 3 (a) Pure EP、(b) 填充 PS 和 (c) F-PS 纳米微球后环氧树脂复合材料断面形貌
Fig. 3. Cross-section morphology of (a) Pure EP, (b) filled with PS, and (c) F-PS nanospheres.

C=C 和 C=O 的伸缩振动以及苯环 C—H 基团的面外弯曲振动 [23]. 加入 PS 纳米微球后, 该波段强度得到了抑制. 波数为 2870 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} 和 2960 cm^{-1} 处的特征峰分别代表 —CH, —CH₂ 和 —CH₃ 的伸缩振动.

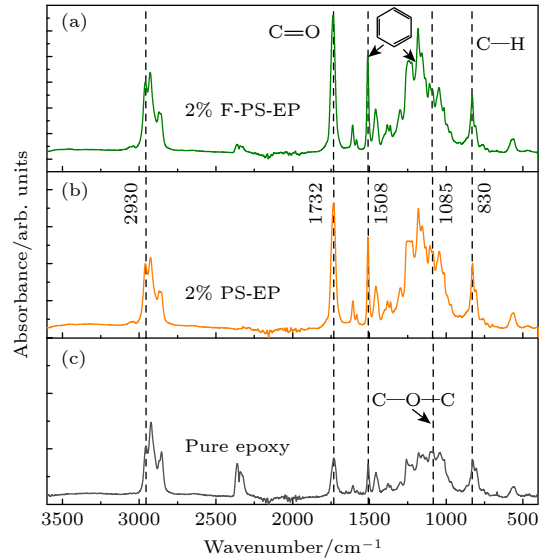


图 4 (a) Pure EP, (b) PS-EP 和 (c) F-PS-EP 的 FT-IR 图谱
Fig. 4. FT-IR spectra of (a) Pure EP, (b) PS-EP, and (c) F-PS-EP composites.

3.2 环氧复合材料电导率特性

通过三电极法测得的三种复合材料电导率如图 5 所示. 2% PS-EP 复合材料的电导率最高, 2% F-PS-EP 复合材料电导率最低. 随着电场强度的增加, 2% PS-EP 和纯环氧树脂都呈现出非线性电导率上升, 而 2% F-PS-EP 材料在 20 kV/mm 以内呈现相对平缓的电导率增加, 但当电场强度 \geq

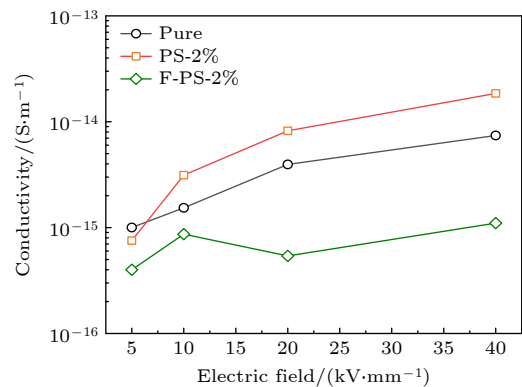


图 5 Pure EP, PS-EP 和 F-PS-EP 在不同场强下的电导率
Fig. 5. Conductivity of Pure EP, PS-EP, F-PS-EP composites at different applied electric fields.

10 kV/mm 时, 2% PS-EP 和纯环氧树脂电导率已经进入非欧姆区. 2% F-PS-EP 具备低的电导率可能归因于 F-PS 纳米微球与树脂优异的界面相容性, 而填料的引入形成的陷阱限制了载流子的迁移速率.

3.3 环氧复合材料介电特性

Pure EP, 2% PS-EP 和 2% F-PS-EP 复合材料的宽频介电谱如图 6(a) 所示. 相比于纯环氧树脂, 添加两种聚苯乙烯纳米微球后的复合材料介电常数都有下降, 这主要归因于聚苯乙烯纳米微球自身较低的介电常数. 当 PS 纳米微球表面氟化后, 由于 C—F 键比 C—H 键极化率更低, 且 F 的取代可以增加聚合物的自由体积, 使得 F-PS 纳米微球的介电常数进一步降低^[24]. 这说明通过对 PS 填料的氟化可以实现复合材料介电常数的调控.

宽频介电谱中介电常数虚部主要反映材料的介电损耗^[25]. 介电虚部可以由 Cole-Cole 模型结合普适介电响应 (universal relaxation) 模型来分析, 介电虚部曲线可以由多条弛豫响应曲线叠加

获得

$$\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\zeta}{\varepsilon_0(j\omega)^{r_1}} + \sum_{i=1}^n \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_i)^{r_{i+1}}}, \quad (1)$$

其中 ε_∞ 是材料光频率下的介电常数, 公式中的第 2 项表示普适介电弛豫, ω 是角频率, ε_0 和 ε_s 是真空介电常数和静态介电常数, ζ 和 r_i ($0 < r_i \leq 1$) 是拟合常数, n 是弛豫次数, τ 是弛豫时间. 拟合后的结果如图 6(b)—(d) 所示. 数据结果表明, 随着 PS 纳米微球的添加, 两种复合材料都出现一定程度的介电损耗增加. 根据拟合结果, 纯净的环氧树脂介电损耗弛豫峰出现在 10 MHz, 这是由于环氧树脂固有弛豫 α 引起的. 随着纳米微球的引入, 复合材料的本征弛豫峰值几乎不变, 但与纯环氧树脂相比, 拟合弛豫峰出现红移, PS-EP 和 F-PS-EP 材料的峰值分别对应频率降至 0.86 MHz 和 3.63 MHz, 且弛豫曲线半峰宽变宽. 纳米微球的引入使得复合材料弛豫时间变长, 这是微球与基体形成的界面造成的^[18]. 而普适介电弛豫反映复合材料的电导损耗^[26], 三种材料中 2% F-PS-EP 最低.

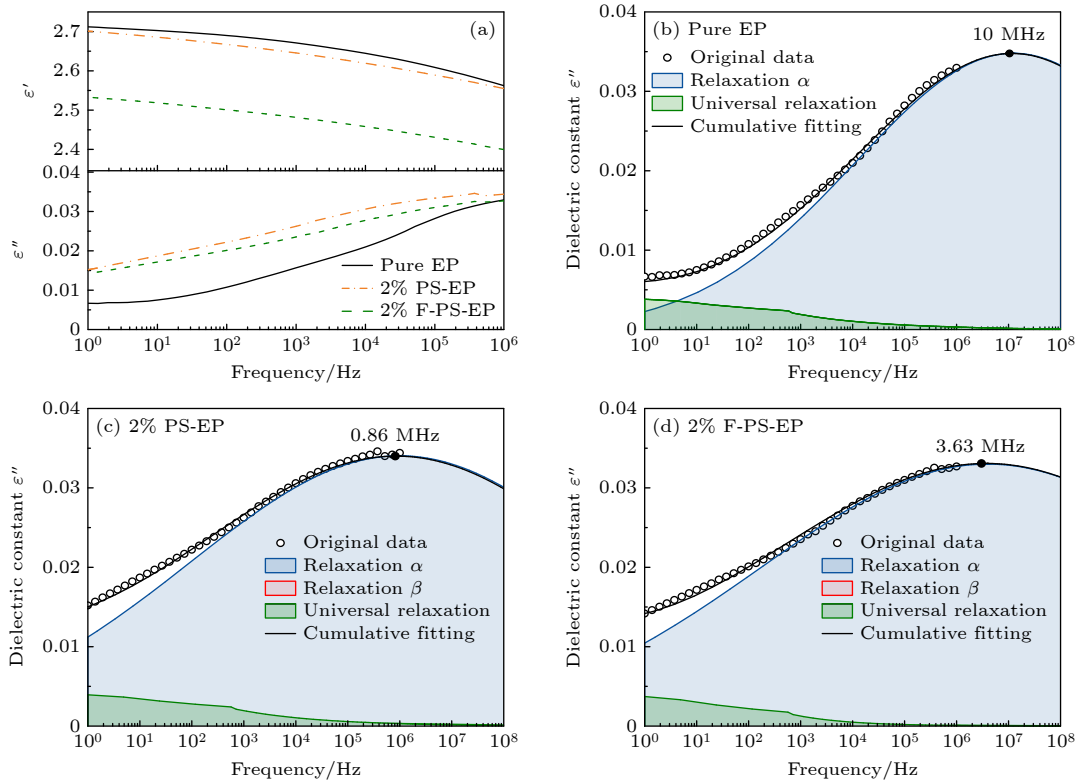


图 6 复合材料宽频介电常数 (a) 实部 ε' 和虚部 ε'' ; (b) Pure EP, (c) 2% PS-EP 和 (d) 2% F-PS-EP 介电虚部弛豫响应分解

Fig. 6. Broadband dielectric spectroscopy (a) real part ε' and imaginary part ε'' of composites; the fitting data of broadband dielectric spectroscopy imaginary part ε'' corresponds to (b) Pure EP, (c) 2% PS-EP, (d) 2% F-PS-EP composites.

3.4 环氧复合材料击穿场强

图 7 显示了 Pure EP, 2% PS-EP 和 2% F-PS-EP 复合材料的交、直流击穿强度 (E), 并根据韦布尔分布公式

$$F(E; \mu, \sigma) = 1 - \exp[-(E/\mu)^\sigma] \quad (2)$$

对击穿特性进行了拟合 (图 7(a) 和图 7(b)), 拟合的尺度参数 (μ) 和形状参数 (σ) 如表 1 所列, 相应的平均击穿场强如图 7(c) 所示.

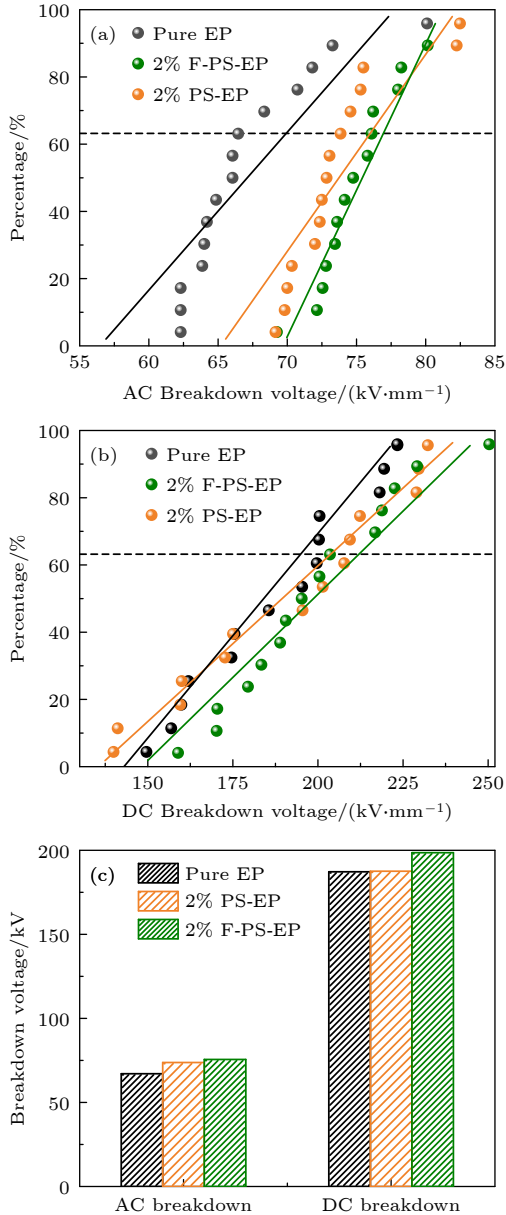


图 7 Pure EP, PS-EP 和 F-PS-EP 的 (a) 交流击穿场强、(b) 直流击穿场强的韦布尔概率分布和 (c) 交、直流平均击穿场强

Fig. 7. Weibull probability distribution for (a) AC, (b) DC breakdown strength and (c) average AC, DC breakdown strength of Pure EP, PS-EP and F-PS-EP composites.

表 1 Pure EP, PS-EP 和 F-PS-EP 韦布尔概率分布参数

Table 1. Weibull distribution parameters for Pure EP, PS-EP and F-PS-EP.

复合材料	AC		DC	
	μ	σ	μ	σ
Pure EP	67.45	5.00	187.20	24.63
2% PS-EP	74.00	4.02	190.41	32.18
2% F-PS-EP	75.54	3.99	198.59	25.20

由图 7 和表 1 可知, 在交流电场下, 2% PS-EP 和 2% F-PS-EP 复合材料均较纯环氧树脂有所提升, 其中 2% F-PS-EP 的击穿强度提升了约 12.6%. 直流场强下, 添加 F-PS 的环氧树脂相较纯环氧树脂提升了约 6%. 直流场强下, 电导率是引发击穿的强相关因素, 而 2% PS-EP 复合材料的电导率较高, 这可以解释为什么该材料在直流场强下击穿强度几乎没有提升. 氟化聚苯乙烯纳米微球的引入可在降低复合材料介电常数的前提下提升材料的击穿场强, 这表明 F-PS-EP 材料在电子封装领域具有很好的应用前景.

3.5 环氧复合材料空间电荷分布

为进一步解释 PS 纳米微球对复合材料电学特性的影响机理, 对三种材料在 20 kV/mm 下的空间电荷行为进行了表征. 每种试样加压极化 1800 s, 然后撤去电压, 让电荷自由消散 600 s (depolarization). 每隔 10 s 测试一次, 可得 240 条全时段的电荷密度 $\rho(x, t)$ 分布数据, 单条数值曲线可用彩色直线表示, 其中红色代表正电荷密度值, 蓝色代表负电荷密度值, 绿色表示电荷密度为零, 再将 240 条曲线根据测试时间先后从下往上“叠加”, 得到彩色 2D 图像, 这样表示可以直观地看出电荷在所有时间段的变化情况. 图 8(a)–(c) 分别表示了三种材料全时段 2D 图以及 10, 600, 900 和 1800 s 对应的电荷分布数值曲线. 纯环氧树脂在整个加压过程中电荷注入的程度很低, 而 2% PS-EP 在前 20 s 内就有明显的电荷注入, 在 600 s 之后电荷注入情况没有进一步加剧, 但整个材料内部的电荷积聚是最严重的. 对于 2% F-PS-EP 复合材料, 电荷注入主要发生在约 1500 s 之后, 但电荷注入的程度较低. 值得注意的是, 2% F-PS-EP 复合材料阳极电荷注入程度高于阴极. 三种复合材

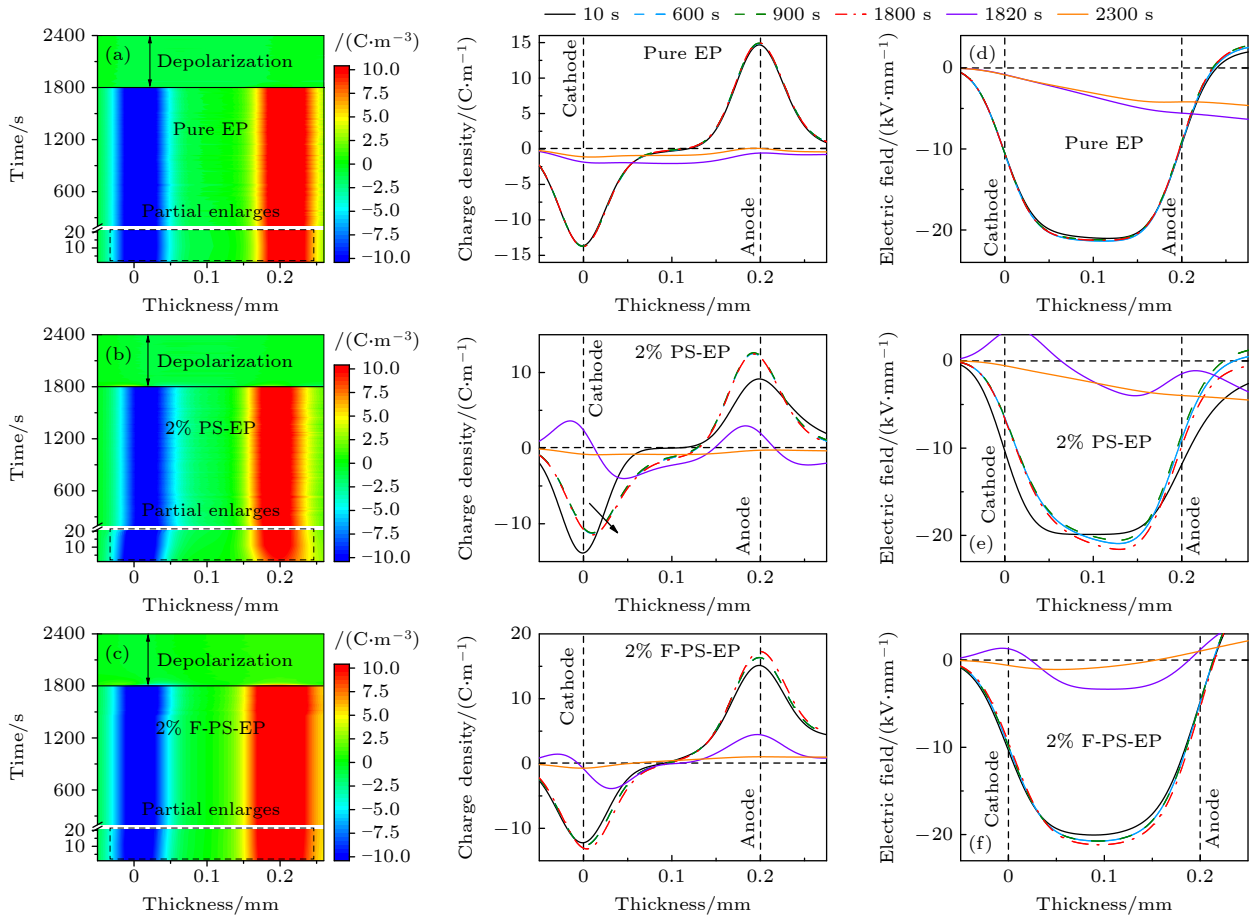


图 8 (a) Pure EP, (b) 2% PS-EP 和 (c) 2% F-PS-EP 的空间电荷分布随时间的变化; (d) 纯环氧树脂、(e) 2% PS-EP 和 (f) 2% F-PS-EP 的空间电场分布随时间的变化

Fig. 8. Space charge distribution of (a) Pure EP, (b) 2% PS-EP, and (c) 2% F-PS-EP with time; space electric field distribution of (d) pure EP, (e) 2% PS-EP, and (f) 2% F-PS-EP with time.

料空间电场随时间的变化如图 8(d)–(f). 同样纯环氧树脂内部场强畸变最小, 而 2% PS-EP 和 2% F-PS-EP 两种材料都出现了双极性电荷注入, 不过 2% PS-EP 负极性电荷注入较多, 所以负电极附近的场强得到了削弱, 而正电极附近的场强得到了增强. 随极化时间增加, 2% F-PS-EP 样品内的平均电场强度一直在增加, 这是因为材料在正负电极处都有与电极同极性电荷注入, 尤其是负电极处电荷注入明显, 如图 8(c) 所示. 此时负极性电荷的注入使得正负电极间等效距离变短, 材料内部相应的场强也就增加.

3.6 环氧复合材料陷阱能级分析

根据材料 PEA 测试结果中的去极化过程, 即电场撤去后的材料体电荷消散过程, 可对材料陷阱能级和密度进行计算. 首先根据 (3) 式计算得到各个时间点对应的材料内部平均电荷密度 q_{av} ^[27]:

$$q_{\text{av}} = \frac{1}{d} \int_0^d |\rho(x, t)| dx. \quad (3)$$

然后绘出复合材料平均电荷密度 q_{av} 随时间的变化, 如图 9(a) 所示. 去极化过程中浅陷阱俘获的电荷会迅速释放, 深陷阱俘获的电荷消散速度较慢. 通过对消散过程的双指数函数拟合, 可根据 (4) 式、(5) 式得到材料的陷阱能级 (E_m) 和陷阱密度 ($N(E_m)$)^[28]:

$$E_m = k_B T \ln(vt), \quad (4)$$

$$N(E_m) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{q d k_B f_0(E_m) \delta T} \left| t \frac{d(q_{\text{av}} C)}{dt} \right|, \quad (5)$$

其中 ε_r , k_B 和 q 分别为材料相对介电常数、玻尔兹曼常数和电子电荷; T 为绝对温度; v 为电子振动频率; d 为试样厚度; $f_0(E_m)$ 是初始电荷占有率, 本文取值为 1; C 是电极与样片形成的电容; 其他参数是拟合常数. 图 9(b) 为三种复合材料陷阱能级的分布曲线. 陷阱能级主要分布在 0.9 eV 以内, 该

能级对应的主要为浅陷阱^[28]. 因此, 三种复合材料都以浅陷阱为主导. 纯环氧树脂材料能级密度最大时的陷阱能级为 0.82 eV, 相比而言, 纳米微球的添加使得两种复合材料的陷阱能级更深, 且陷阱密度大幅提升. 其中 2% PS-EP 复合材料的陷阱能级密度最大, 体电荷消散速率先慢后快, 消散程度最为彻底, 而 2% F-PS-EP 复合材料最高陷阱密度对应的能级深度最大, 为 0.86 eV. 可以推断填料的添加以及微观界面的引入使得材料能级深度和密度同时增加, 但由于填充 F-PS 纳米微球与基体更好的相容性, 使得 2% F-PS-EP 复合材料拥有最深的陷阱能级, 由于深陷阱对电子的强束缚能力, 载流子的“脱陷”过程被限制, 使得材料在交直流电场下的击穿场强提升最为明显^[29].

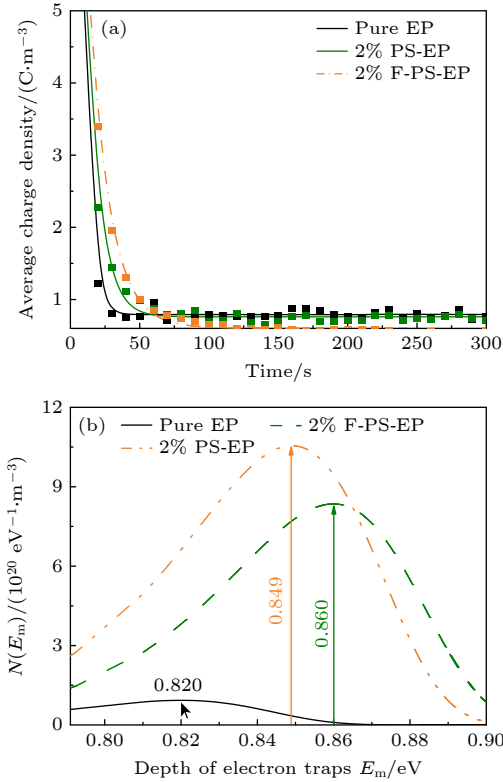


图 9 (a) Pure EP, PS-EP and F-PS-EP 平均电荷密度随时间的衰减和 (b) 陷阱能级

Fig. 9. (a) Decay of average charge density with time and (b) trap energy levels in Pure EP, PS-EP, and F-PS-EP.

3.7 表面氟化 PS 纳米微球对环氧复合材料电学性能影响分析

对于纯环氧树脂而言, 陷阱的主要来源是分子级的交联点, 这种陷阱的体量和性质与纳米复合

材料截然不同. 纳米微球与基体的界面效应对复合材料绝缘性能起着主导作用. 2% PS-EP 材料的电导率随着电场强度的增加而增加, 即电流-电场关系呈现非欧姆定律, 而 2% F-PS-EP 的电导率在 20 kV/mm 内并没有明显的变化, 这可以根据空间电荷限制电流理论解释^[30]. 复合材料电流-电场曲线呈现非欧姆定律是因为空间电荷积聚导致内部电场畸变. F-PS 微球表面的含氟化合物在基体中引入了深陷阱, 提升了环氧树脂界面空间电荷积聚的阈值场强, 而无氟 PS 微球与基体界面的弱相容性反而使得空间电荷畸变加剧, 这与 PEA 测试结果呈现的规律吻合. 填料与基体的界面虽然限制了载流子的迁移, 但是因为界面形成的深陷阱也使得载流子很难脱陷, 成为电荷积聚的中心. 所以两种填充 PS 的复合材料内部电荷积聚程度都高于纯环氧树脂, 而 F-PS 与基体更好的相容性使得 2% F-PS-EP 在电导率和空间电荷积聚程度都低于 2% PS-EP. 电击穿受复合材料微球界面的影响最为明显, 微球界面的存在既引入了深陷阱、也降低了电场下自由电荷的平均自由程, 这使得两种填充微球的复合材料电击穿强度都有一定提升.

纳米有机微球表面氟化后, 氟元素的高电负性使得 C—F 键能比 PS 中的 C—H 键更高, 化学稳定性更好, 且填料表面氟化物与基体有着更强的分子间作用力, 使得填料与基体拥有更好的相容性, 这都有助于复合材料绝缘击穿性能的提升. 制备更小粒径的微球可以进一步发挥纳米粒子界面的优势, 因此, 对微球生长进行阻聚以降低粒径, 是表面氟化纳米微球填料的优化方向.

4 结论

本文提出了一种化学聚合法制备了含五氟苯环的聚苯乙烯纳米微球, 以 2% 质量分数填充环氧树脂制备了复合材料, 并制备纯环氧树脂以及无氟聚苯乙烯/环氧树脂材料作为对照组. 通过系统的理化测试以及电学测试, 可得到如下结论:

1) 本文制得了 400 nm 粒径的表面氟化聚苯乙烯纳米微球, 纳米微球的引入使得环氧树脂复合材料的介电常数降低、击穿场强有提高. 其中添加质量分数 2% 氟化聚苯乙烯纳米微球的环氧复合材料介电常数、直流电导率大幅降低, 交直流击穿强度分别提升了 12.6% 和 6%.

2) 电声脉冲法测得样品电荷分布结果表明, 填料的引入使得材料的电荷注入程度较纯环氧树脂有所提升, 填充未氟化聚苯乙烯纳米微球后的环氧树脂电荷注入最为明显. 根据去极化过程计算材料陷阱能级后可得填料的引入使得复合材料的陷阱密度增多、能级加深, 其中含氟填料填充环氧树脂后陷阱能级最深, 这使得 2% F-PS-EP 复合材料绝缘击穿强度最高.

氟化聚苯乙烯纳米微球/环氧树脂复合材料可在降低介电常数的同时提升绝缘击穿场强, 该材料在电子封装等领域具有应用前景, 未来可在纳米微球的尺寸以及表面氟含量的调控上进行深入研究.

参考文献

- [1] Lewis T J 1994 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **1** 812
- [2] Wang Y H, Chen Z, Li J, Liu Z X, Chen R, Aung H H, Liang H C, Du B X 2024 *IET Nanodielectrics* **7** 26
- [3] Zheng H B, Li Y H, Luo X Q, Zhang E Z, Jing J X 2023 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **30** 1884
- [4] Shen K D, Zhang X L, Qin H M, Ding C W, Nie X X, Chen D, Fan R, Xiong C X 2024 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **35** 21
- [5] Liu X C, Yang Z, Guo H, Chen Y, Luo X L, Chen J Y 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 168102 (in Chinese) [刘秀成, 杨智, 郭浩, 陈颖, 罗向龙, 陈健勇 2023 物理学报 **72** 168102]
- [6] Dong X D, Wan B Q, Qiu L, Zheng M S, Gao J F, Zha J W 2022 *IET Nanodielectrics* **6** 76
- [7] Abusaleh B A, Elimat Z M, Alzubi R I, Juwhari H K 2023 *J. Compos. Sci.* **7** 254
- [8] Liu Y L, Zhao S J, Chen W, Zhou J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 210201 (in Chinese) [刘曰利, 赵思杰, 陈文, 周静 2022 物理学报 **71** 210201]
- [9] Ren J W, Jiang G Q, Chen Z J, Wei H C, Zhao L H, Jia S L 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 027703 (in Chinese) [任俊文, 姜国庆, 陈志杰, 魏华超, 赵莉华, 贾申利 2024 物理学报 **73** 027703]
- [10] Li M R, Shang K, Zhao J H, Jiang L H, Sun J P, Wang X, Niu H, Feng Y, An Z L, Li S T 2023 *ACS Appl. Polym. Mater.* **5** 10226
- [11] Lü F C, Ruan H O, Song J X, Yin K, Zhan Z Y, Jiao Y F, Xie Q 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 155201
- [12] Ruan H O, Xie Q, Lü F C, Zhan Z Y, Yan J Y, Hao L C, Zhu Q S 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 145204
- [13] Yang G Q, Liu Y, Qi X C, Wang D Y, Wang C, Zeng Q W 2021 *High Voltage Eng.* **47** 3144 (in Chinese) [杨国清, 刘阳, 戚相成, 王德意, 王闯, 曾庆文 2021 高电压技术 **47** 3144]
- [14] Duan Q J, Song Y Z, Shao S, Yin G H, Ruan H O, Xie Q 2023 *Plasma Sci. Technol.* **25** 104004
- [15] Zhang C, Ma Y Y, Kong F, Yan P, Chang C, Shao T 2019 *Surf. Coat. Technol.* **362** 1
- [16] 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]
- [17] Wei W C, Chen H Q, Zha J W, Zhang Y Y 2023 *Front. Chem. Sci. Eng.* **17** 991
- [18] Liu Y P, Li L, Liu H C, Zhang M J, Liu A J, Liu L, Tang L, Wang G L, Zhou S S 2020 *Compos. Sci. Technol.* **200** 108418
- [19] Liu Y Y, Yao R X, Tong Y J, Lu Y Q, Guo Q Y 2023 *Polym. Bull.* DOI: 10.1007/s00289-023-05120-w
- [20] 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]
- [21] Zhu G, Chen X, Hong Z, Awais M, Paramane A, Wang X, Zhang J Q, Liu W 2022 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **32** 1
- [22] Turgeman R, Gershevit O, Palchik O, Deutsch M, Ocko B M, Gedanken A, Sukenik C N 2004 *Cryst. Growth* **4** 169
- [23] Shang X J, Zhu Y M, Li Z H 2017 *Appl. Surf. Sci.* **394** 169
- [24] Su Y C, Chang F C 2003 *Polymer* **44** 7989
- [25] Chen J D, Liu Z Y 1982 *Dielectric Physics* (Beijing: China Machine Press) p94 (in Chinese) [陈季丹, 刘子玉 1982 电介质物理学 (北京: 机械工业出版社) 第 94 页]
- [26] Lin Y, Liu Y, Cao B, Xue J, Wang L, Wang J, Ding L 2023 *High Voltage* **8** 283
- [27] Zhou Y X, Huang M, Chen W J, Sun Q H, Sha Y C, Zhang L 2013 *High Voltage Eng.* **39** 1304 (in Chinese) [周远翔, 黄猛, 陈维江, 孙清华, 沙彦超, 张灵 2013 高电压技术 **39** 1304]
- [28] Simmons J G, Tam M C 1973 *Phys. Rev. B* **7** 3706
- [29] Xie Q, Yin G H, Duan Q J, Zhong Y Y, Xie J, Fu K X, Wang P 2023 *Polym. Compos.* **44** 6071
- [30] Chen X, Yu J, Yu L, Zhou H 2018 *IEEE Access* **7** 8226

SPECIAL TOPIC—Electrical/thermal properties of nanodielectrics

Improving insulation properties of epoxy filled with surface fluorinated polystyrene nanospheres*

Yin Kai¹⁾²⁾ Guo Qi-Yang³⁾ Zhang Tian-Yin²⁾
Li Jing^{1)†} Chen Xiang-Rong²⁾1) (*School of Information and Electrical Engineering, Hangzhou City University, Hangzhou 310015, China*)2) (*College of Electrical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)3) (*School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China*)

(Received 31 January 2024; revised manuscript received 30 March 2024)

Abstract

Epoxy resin nanocomposites are widely used in the field of electrical insulation packaging. It is of great significance to regulate the dielectric and insulation properties of composite materials by introducing nano-filler to meet special application requirements. This work proposes a chemical copolymerization method, fluorinated polystyrene nanospheres are synthesized through an addition reaction as filler, and finally the epoxy nanocomposites are prepared. The polystyrene nanospheres have a uniform size and good compatibility with the epoxy resin. The introducing of nanospheres reduces the dielectric constant of the epoxy resin composite material and increases the breakdown strength simultaneously. Although the dielectric loss increases, the composites' imaginary part remains below 0.04 within 1 MHz frequency. In particular, the fluorinated polystyrene/epoxy composite with a mass fraction of 2% exhibits a decrease in dielectric constant and DC conductivity, while the AC breakdown strength and DC breakdown strength increase by 12.6% and 6%, respectively.

The results of the pulse electro-acoustic method indicate that the charge injection of the epoxy resin filled with non-fluorinated polystyrene nanospheres is evident, while the introduction of fluorinated nanospheres significantly reduces the charge injection level. Calculations based on the depolarization process reveal that the introduction of fillers leads to an increase in trap density and depth of energy levels in the composites. Notably, the epoxy resin filled with fluorinated fillers has the deepest trap levels, providing an explanation for the improved insulation breakdown performance. The research can provide guidance for regulating dielectric properties of epoxy composites and material synthesis for the application of electrical insulation packaging.

Keywords: epoxy resin, PS nanospheres, fluorination, dielectric properties**PACS:** 77.84.Lf, 77.22.-d, 73.50.Gr, 82.35.Np**DOI:** [10.7498/aps.73.20240215](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240215)

* Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2023M733031) and the Key Project of Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LZ22E070001).

† Corresponding author. E-mail: lijing@hzcu.edu.cn