

DOI: 10.19595/j.cnki.1000-6753.tces.240796

氮化铝/氮化硼复配改性 间位芳纶绝缘纸的使役性能及机理分析

王齐斌¹ 范晓舟^{1,2} 高宇轩^{1,3} 庾翔^{1,2} 刘云鹏^{1,2}

(1. 华北电力大学电气与电子工程学院 北京 102206
2. 河北省输变电安全防御重点实验室(华北电力大学) 保定 071003
3. 北方工业大学电气与控制工程学院 北京 100144)

摘要 为增强间位芳纶绝缘纸的电绝缘及导热性能, 该文选取了球形氮化铝(AIN)和片形氮化硼(BN)两种填料, 采用聚多巴胺和硅烷偶联剂对填料表面进行化学修饰后, 将填料掺入间位芳纶基体中。利用湿法抄造技术, 制备了 AIN/BN 复配改性的间位芳纶绝缘纸试样, 对其微观形貌、击穿场强、体积电导率以及面外热导率进行表征测试。结果表明, 在复配改性体系中, 当 AIN 和 BN 的复配质量比为 3:7 时, 样品出现最优的击穿场强为 186 kV/mm, 较纯芳纶纸提升 66.07%; 而当复配质量比为 7:3 时, 其面外热导率高达 0.671 W/(m·K), 较纯芳纶纸提升 213.6%。基于密度泛函理论对基体和填料的能带结构进行计算分析发现, AIN 和 BN 的引入在基体和填料界面形成了“阶梯陷阱”, 进一步提高了电子跃迁势垒, 抑制了击穿时漏电流的形成和发展。此外, 借助相场法分析了不同复配比例下填料对基体电流密度和电场畸变的影响, 发现 AIN/BN 的复配结合有助于均化电场分布, 提高复合体系的绝缘强度。

关键词: 间位芳纶 氮化硼 氮化铝 击穿场强 面外热导率

中图分类号: TM215.6

0 引言

换流变压器是特高压直流输电系统中的关键设备, 其中油纸绝缘结构中绝缘纸的耐压性能是影响变压器安全稳定运行的重要因素之一^[1-2]。间位芳纶(Meta-Aramid, PMIA)作为一种兼具优异绝缘强度和热力学稳定性的特种纤维^[3], 被认为是下一代绝缘纸的理想基材。然而, 其本征面外热导率小于 0.21 W/(m·K), 无法满足在高温环境下的长期服役, 局部热量积聚往往会加速材料老化^[4], 使得设备损耗^[5]甚至引发热击穿等故障危害^[6], 严重影响变压器的使役性能。

目前, 在聚合物基体中掺杂陶瓷填料通常被认为是提高材料导热性能的有效方法^[7-8], 常用的陶瓷填料包括 Al₂O₃、AIN、SiC 及 BN 等^[9-11]。其中, AIN 作为一种具有高导热性能的陶瓷微粒, 其击穿场强

超过 400 kV/mm, 面外热导率高达 150 W/(m·K), 近年来被广泛用作高聚物导热性能的增强相^[12]。Wu Guanglei 等采用粉末加工技术制备了改性氮化铝颗粒/聚苯乙烯(Polystyrene, PS)复合材料(AIN/PS), 研究了不同质量分数下 AIN 复合材料的导热性能和介电性能。与纯 PS 相比, AIN/PS 复合材料的热导率从 0.189 W/(m·K)提高至 0.418 W/(m·K)^[13]。律方成等将表面进行抗水解处理后的 AIN 填料掺入芳纶基体中, 当填料质量分数为 40%时, 改性芳纶纸的面外热导率提升至 0.277 W/(m·K)^[14]。Yang Rui 等将不同偶联剂修饰后的 AIN 微粒掺入芳纶纤维中, 以期加强填料与基体的界面作用, 结果表明经硅烷偶联剂 KH560 修饰后的 AIN 对芳纶基体致密程度提升效果最明显, 面外热导率达到 0.302 W/(m·K)^[15]。然而上述改性方法仍存在一定的局限性。一方面, AIN 的微粒形貌使其在聚合物中大多呈现“孤岛”态聚集分布, 较难形成完整的导热路径, 这对面外热导率的提升十分有限。此外, 提升面外热导率对填料掺杂含量具有较高要求, 过量掺杂往往会诱发

中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2023MS106, 2023MS002)。

收稿日期 2024-05-16 改稿日期 2024-06-13

团聚效应,破坏聚合物基体结构,损伤基体本征绝缘性能与力学性能^[16-17];另一方面,AlN 的相对介电常数为 7~9,芳纶基体的相对介电常数为 2~3,存在较大的差异,两种物质介电常数的失配在交变电场下将引发电场畸变,不利于复合材料绝缘强度的提升。因此,亟须寻求一种能够协同提升绝缘性能和导热性能的改策策略。考虑到填料的掺杂效果与其含量、形貌以及基体性质有关,研究人员开展了单一填料间的粒径复配、形貌复配及定向分布等掺杂研究^[18-19],而对不同类型填料间的复配和掺杂设计鲜有报道。六方氮化硼(BN)纳米片作为一种高纵横比的片形填料,易在聚合物基体中形成导热路径,且其宽禁带特性能够在界面相中形成更高的电子跃迁势垒,进一步限制载流子迁移,从而提升复合材料的绝缘性能^[20-21]。

本文选取 AlN 和 BN 两种填料对芳纶纸进行复配掺杂改性,首先分别对两种填料表面进行聚多巴胺(Polydopamine, PDA)包覆和硅烷偶联剂 KH550 修饰,以提升其分散性;然后,通过调控掺杂比例,制备了不同掺杂含量的 AlN-BN/PMIA 复合绝缘纸,进行微观结构表征并测试其击穿场强、面外热导率等性能,研究两种填料复配比例对材料绝缘性能及导热性能的影响;最后,基于密度泛函理论进行能带结构计算分析,提出一种“阶梯电荷陷阱”的复配设计理念,同时借助相场法构建复合击穿模型,解释性能提升的内在机理,可为今后复合绝缘纸的掺杂设计提供新思路。

1 试验样品及平台

1.1 材料

间位芳纶纤维由赣州龙邦材料科技有限公司提供;AlN(六方氮化铝(球形),1 μm)、BN(六方氮化硼(片形),1 μm)购自上海超威有限公司;无水乙醇购自上海阿拉丁生物化学技术有限公司;磷酸购自上海益恩化工科技有限公司;盐酸多巴胺(DA)和 Tris-氨基甲烷盐酸盐(Tris-HCl)购自合肥博美生物技术有限公司;硅烷偶联剂 KH550 购自广州龙凯化工有限公司;聚氧乙烯粉末(PEO)购自住友化学株式会社,并配置质量分数为 0.052%的水溶液。上述试剂的纯度均为分析纯(Analytical Reagent, AR),可直接使用。

1.2 填料改性

由于 AlN 在水中易发生水解,为避免其在后续的改性过程中水解失效,首先对其进行磷酸钝化处

理^[19]。取 10 g 磷酸钝化后的 AlN 粉末与 200 mL 去离子水在烧杯中混合,超声分散 5 min。然后向悬浊液中先后加入 0.1 g DA 和 0.3 g Tris-HCl,在 25℃ 下以 800 r/min 的转速磁力搅拌 12 h。将得到的悬浮液进行抽滤,并用去离子水多次洗涤,随后在 120℃ 下烘干 5 h 取出备用。

填料改性示意图如图 1 所示。首先对填料进行 PDA 包覆。DA 在 Tris-HCl 缓冲液中发生水解,自聚合形成 PDA,包覆在填料表面,形成表面 PDA 薄层,进而得到 PDA-AlN。然后对填料进行硅烷偶联剂接枝。将 KH550、去离子水、无水乙醇以 1:10:90 的质量比例混合,在 60℃ 下以 800 r/min 的转速搅拌 10 min。再将 PDA-AlN 以 20 份质量比加入混合溶液中,在 80℃ 下以 800 r/min 的转速磁力搅拌 12 h。最后使用去离子水洗涤、过滤、干燥后得到经硅烷偶联剂修饰的 AlN 粉末。对 BN 粉末进行同样的 PDA 包覆与硅烷偶联剂接枝处理,流程参数与 AlN 相同^[22-25]。

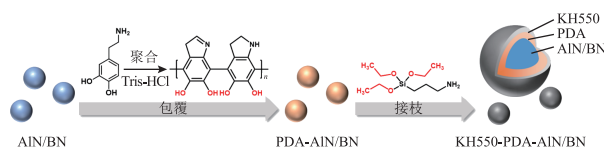


图 1 填料改性示意图

Fig.1 Schematic diagram of filler modification

1.3 复合纸制备

AlN/BN 复配改性芳纶纸的制备流程如图 2 所示。首先,将 2 000 mL 去离子水、130 mL PEO 溶液及 2.8 g 干燥的沉析纤维倒入纤维解离器中,以 3 000 r/min 的速度解离 5 min;其次,加入 1.2 g 短切纤维,继续解离 25 min;然后加入不同质量比的复配填料,各纸张样品试剂用量见表 1。表 1 中,P-6 是在总填料质量分数为 40%的条件下,AlN/BN 质量配比为 7:3 的复配改性。充分搅拌后进行抽滤和

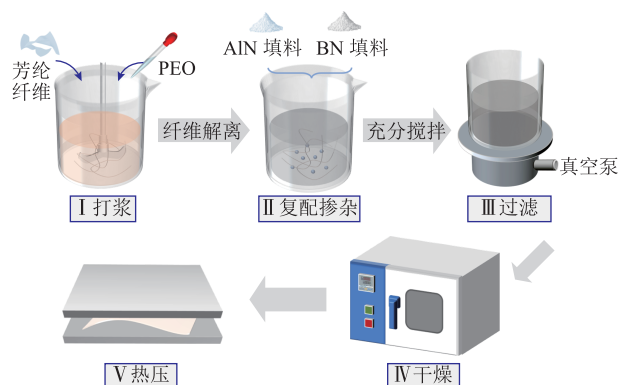


图 2 AlN/BN 复配改性芳纶纸的制备流程

Fig.2 Preparation process of AlN-BN/PMIA papers

表1 各纸张样品试剂用量

Tab.1 Reagent usage for each paper sample

样本编号	试剂用量/g		
	AlN	BN	PMIA
P-0	0	0	4
P-1	0.444	0	4
P-2	1	0	4
P-3	1.714	0	4
P-4	2.667	0	4
P-5	2.134	0.533	4
P-6	1.867	0.8	4
P-7	1.6	1.067	4
P-8	1.333	1.333	4
P-9	1.067	1.6	4
P-10	0.8	1.867	4
P-11	0.533	2.134	4
P-12	0	2.667	4

抄纸, 将抄造制备的芳纶纸放置在真空干燥箱中, 在 110℃ 下干燥 20 min。最后对芳纶纸进行热压处理, 参数为 270℃、10 MPa 和 30 s。所制备的复合改性芳纶纸尺寸为: 直径为 (200±2) mm, 厚度为 (0.16±0.02) mm。

1.4 表征与测试

用 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 表征修饰后 AlN 与 BN 粉末的元素组分。使用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 对复合材料的微观形貌及填料分散情况进行观察。用 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 表征复合芳纶纸的组分, 以确定两种填料均被成功地掺杂到复合芳纶纸中。击穿场强测试使用如图 3 所示的柱电极平台, 测试环境为 25 号变压

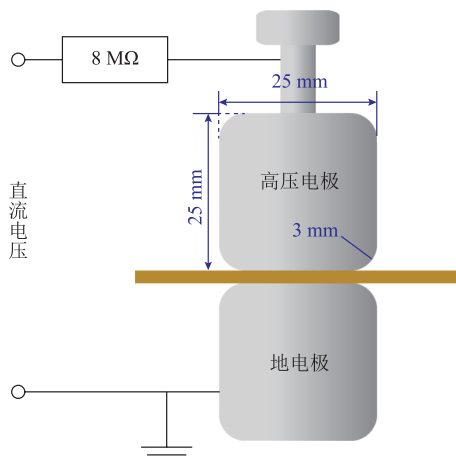


图3 击穿场强测试平台

Fig.3 Breakdown strength test platform

器油。对样品施加直流电压, 电压以 0.2 kV/s 的速率匀速增加直至样品被击穿产生漏电流, 记录此时电压即为样品的击穿电压。击穿场强为击穿电压除以样品厚度。每个样品取 8 组数据, 采用 Weibull 分布对测试所得击穿场强数据进行综合分析。

体积电导率测试平台如图 4 所示, 测试采用三电极法。使用皮安表 (Keithley 6517b) 记录体积电流 I_v , 体积电导率 δ_v 计算式^[26]为

$$\delta_v = \frac{t}{\pi r^2} \cdot \frac{I_v}{U} \quad (1)$$

式中, t 为样品厚度; r 为三电极中的中心电极半径, 在本实验中 $r=30$ mm; U 为测试电压, 在本实验中 $U=1.8$ kV。每个样品取 10 组数据计算平均值。

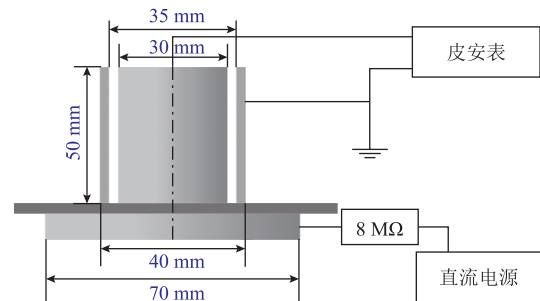


图4 体积电导率测试平台

Fig.4 Volume conductivity test platform

材料的面外热导率由激光闪热法测试得到, 通过激光导热仪对热扩散系数 α 进行表征, 使用差示量热分析仪获得比热容 c , 则面外热导率 λ 计算式为

$$\lambda = \alpha c \rho \quad (2)$$

式中, ρ 为样品密度。每个样品取 3 组数据计算平均值。

2 形貌及性能测试

2.1 样品组分表征

硅烷偶联剂水解生成的硅醇与填料表面包覆层 PDA 的羟基发生脱水缩合反应, 生成的 C—O—Si 将硅烷偶联剂中的有机官能团接枝到填料表面, 从而引入了硅元素。改性后球形 AlN 与片形 BN 粉末的 XPS 图谱分别如图 5a 和图 5b 所示。经偶联剂处理后的 AlN 和 BN 粉末分别在 102.54 eV 和 102.32 eV 处出现了 Si_{2p} 的特征峰, 表明硅烷偶联剂 KH550 接枝成功^[27]。

对 AlN/BN 典型复配比例为 7:3 (P-6)、5:5 (P-8) 和 3:7 (P-10) 的样品分别进行了 XRD 表征, 结果如图 6 所示。三个样品均出现了 BN 和 AlN 的特征峰, 其中 $2\theta=26.78^\circ$ 对应 BN 的 (002) 晶相, $2\theta=33.22^\circ$ 、

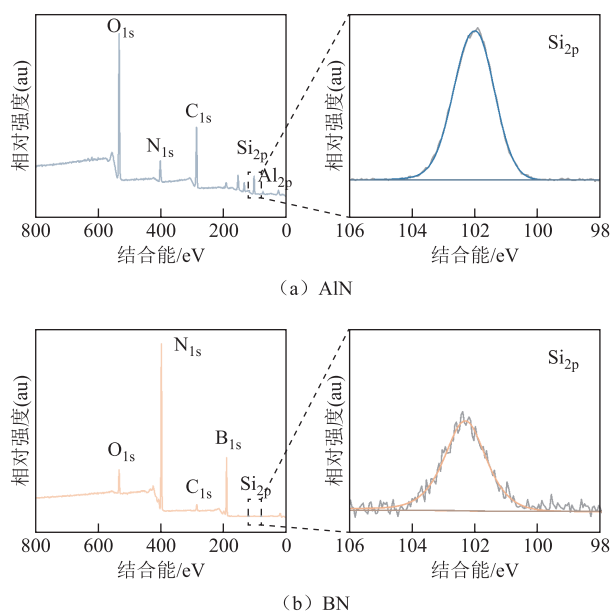


图 5 AlN 和 BN 表面修饰后的 XPS 图谱

Fig.5 XPS of modified AlN and BN

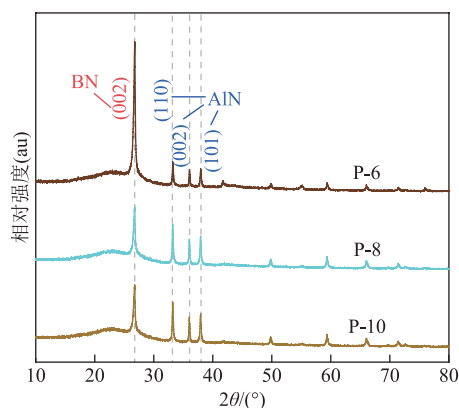


图 6 典型复合芳纶纸的 XRD 图谱

Fig.6 XRD of typical composite PMIA papers

36.06° 和 37.94° 分别对应 AlN 的(110)、(002)与(101)晶相。由此可见,两种填料被成功地引入复合芳纶纸样品中,并且 AlN 的特征峰清晰可见,表明 AlN 晶相完整,在整个制备过程中并未发生水解。

2.2 样品微观形貌

AlN/PMIA 复合绝缘纸的表面形貌如图 7 所示。随着 AlN 填料的掺杂含量逐渐增大,材料表面由平整变为粗糙。当填料质量分数为 20%时,材料的表面形貌较为平整,且填料在芳纶纤维中分布均匀;当填料质量分数为 30%时,填料出现团聚现象,对芳纶纤维表面产生损伤;当填料质量分数达到 40%时,单一填料过量掺杂时产生的大块团聚体使得复合芳纶纸基体中纤维与纤维间的间隙显著增大,进而降低了复合芳纶纸的平整性和致密性。这些间隙区域的存在影响了复合芳纶纸的绝缘性能,同时填料的严重团聚也使得其导热性能难以进一步提升。

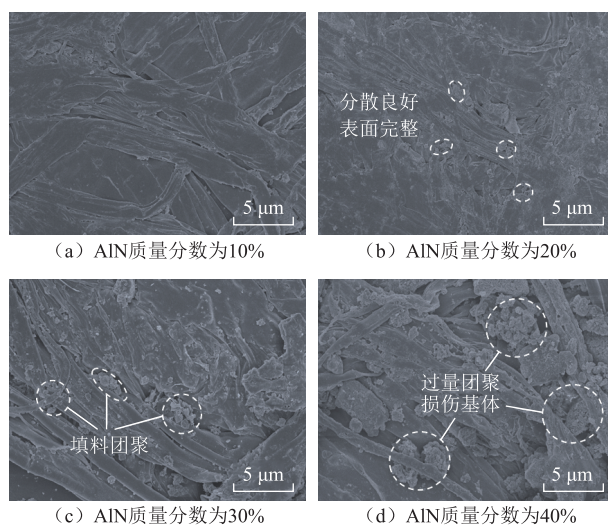


图 7 不同 AlN 质量分数下复合芳纶纸的表面形貌

Fig.7 Surface morphology of AlN-PMIA papers

为了提高芳纶纸的导热性能,填料的掺杂含量通常是越大越好。但依据 AlN 掺杂情况分析,当掺杂含量较高时,填料不会均匀地分散在基体中,而是会产生团聚现象,进而影响复合材料的整体结构。因此,为了有效地提高芳纶纸的导热性能,将填料的质量分数设置为 40%,与此同时引入 BN 填料,与 AlN 进行有效复配,以缓解整体结构的损伤,达到复配改性的效果。将质量分数为 40%的 AlN 与 BN 按不同复配比例与芳纶纤维进行掺杂,其中典型配比复合材料的表面形貌如图 8 所示。当 AlN/BN 的复配比例为 7:3 时(P-6),材料表面较为粗糙,此时掺杂填料仍以 AlN 为主,过量的 AlN 颗粒在热压过程中仍对芳纶纤维基体产生了损伤作用,可见较为明显的纤维间隙缺陷。当复配比例为 5:5 时(P-8),AlN 填料比例降低,材料表面逐渐趋于平整,且能

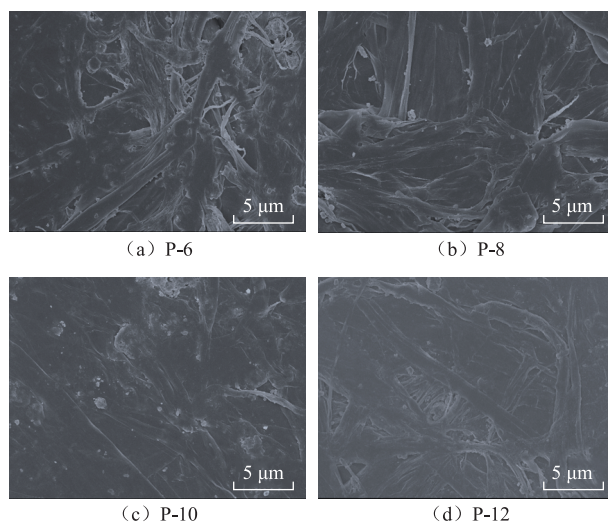


图 8 AlN/BN 典型复配比例下复合芳纶纸的表面形貌

Fig.8 Surface morphology of AlN-BN/PMIA papers

够观察到片形的 BN 填料。当复配比例为 3:7 时 (P-10), 材料表面平整度较好, 表面呈现光滑、紧实的状态。当复配比例为 0:10, 即全部以 BN 填料进行掺杂时 (P-12), 芳纶纸表面 μm 级纤维清晰可见, 有明显的纤维间隙。

2.3 击穿场强

分别对 13 组样品进行直流电压击穿测试。根据双参数 Weibull 分布, 统计复配改性复合芳纶纸的击穿概率如图 9a 所示, 当击穿概率为 63.2% 时, 获得各样品的击穿场强如图 9b 所示。

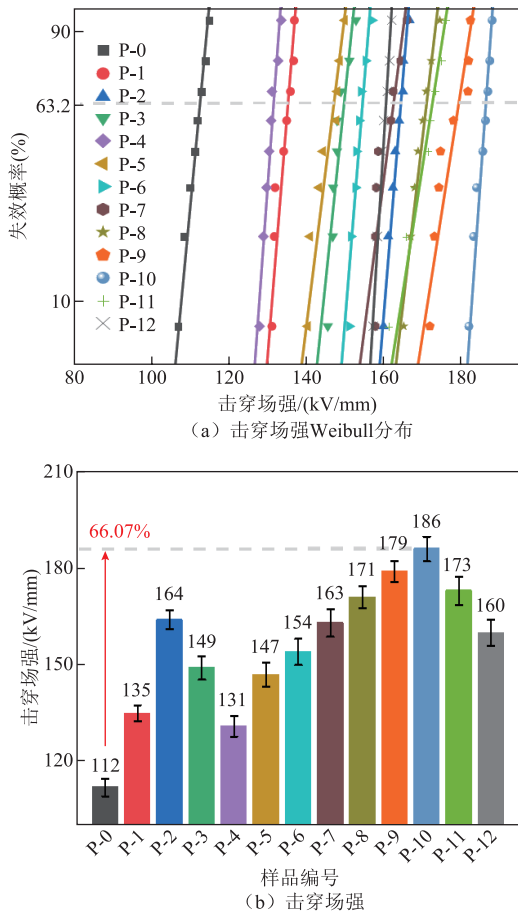


图9 各复合芳纶纸的击穿场强 Weibull 分布和击穿场强
Fig.9 Weibull distribution and breakdown field strength of each PMIA composite paper

对于未掺杂的纯芳纶纸 (P-0), 其击穿场强仅为 112 kV/mm。对于仅掺杂 AIN 的复合芳纶纸 (P-1、P-2、P-3 和 P-4), 其击穿场强随着掺杂含量的增多呈现先提高后降低的趋势, 并在填料质量分数为 20% 时 (P-2) 达到最大值 164 kV/mm。这是因为适当地引入填料会对材料的击穿起到阻碍作用, 而随着掺杂含量的提升, 填料团聚对芳纶纤维基体产生损伤, 材料的整体绝缘性能受到破坏, 体现为击穿场强的下降。当填料质量分数为 40% 时, 相

于仅掺杂 AIN 的芳纶纸 (P-4), 仅掺杂 BN 的芳纶纸 (P-12) 具有更大的击穿场强。由此表明, BN 填料对于击穿场强的提升和击穿路径的抑制明显强于 AIN。因此, 采用 BN 填料进行复配, 对复合芳纶纸的绝缘性能提高具有强化作用。对于 AIN/BN 复配改性的芳纶纸 (P-5~P-11), 当复配比例为 AIN:BN=3:7 (P-10) 时, 击穿场强达到最大值 186 kV/mm, 较纯芳纶样品提升 66.07%。由 SEM 图 8c 可知, 该复配比例使芳纶纸的结构更加平滑、致密, 缺陷比例降低, 纤维间隙减小, 故对总体绝缘效果的提升最为明显。

2.4 体积电导率

体积电导率直接反映了绝缘介质内部载流子的浓度和迁移率。图 10 给出了各复合芳纶纸的体积电导率, 其中纯芳纶纸的体积电导率为 6.1×10^{-16} S/m。在仅掺杂 AIN 的复合芳纶纸 (P-1、P-2、P-3 和 P-4) 中, 随着 AIN 掺杂含量的增加, 样品体积电导率呈现先降低后升高的趋势。当掺杂质量分数为 20% 时 (P-2), 复合芳纶纸的体积电导率达到最小值为 2.1×10^{-16} S/m, 说明引入填料极大地限制了体系中载流子的迁移。在复配体系中, 复合芳纶纸呈现与击穿场强相似的变化趋势, 载流子迁移在 AIN:BN=3:7 (P-10) 样品中得到进一步抑制, 达到最小值 1.2×10^{-16} S/m。

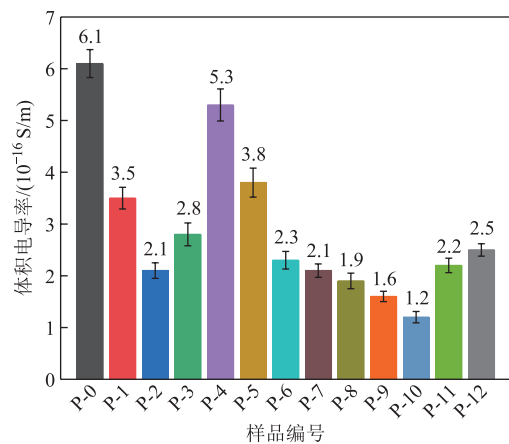


图10 各复合芳纶纸的体积电导率
Fig.10 Electrical conductivity of each composite PMIA paper

2.5 面外热导率

AIN-BN/PMIA 复合芳纶纸的面外热导率测试结果如图 11 所示。由图 11 可知, 纯芳纶纸的面外热导率仅为 0.214 W/(m·K)。对于填料质量分数为 40% 的芳纶纸 (P-4~P-12), 其面外热导率明显高于质量分数为 10% (P-1)、20% (P-2) 和 30% (P-3)

的芳纶纸。由此验证了面外热导率与填料含量之间的正反馈关系。当填料质量分数为 40% 时，仅掺杂 AlN 芳纶纸 (P-4) 的面外热导率高于仅掺杂 BN 芳纶纸 (P-12) 的面外热导率。由此表明，AlN 填料对于导热性能的提升和导热网络的形成具有重要作用。而采用 BN 填料进行复配后，还可以有效地弥补掺杂 AlN 后对击穿性能提升不足的缺点，使改性后的芳纶纸兼具更加优异的使役性能。对于 AlN/BN 复配改性的芳纶纸 (P-5~P-11)，复配比例为 AlN:BN=7:3 的芳纶纸 (P-6) 表现出了最高的法向导热性能，面外热导率达到了 0.671 W/(m·K)，较纯芳纶样品提升了 213.6%。

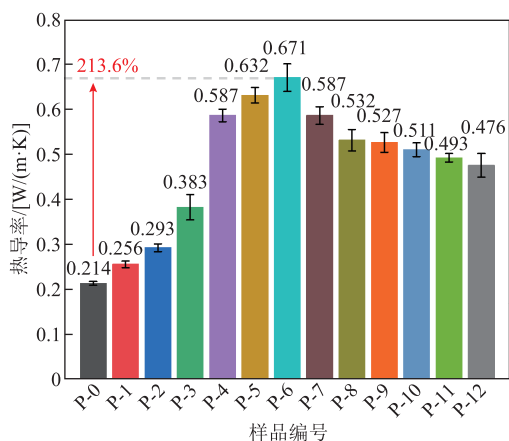
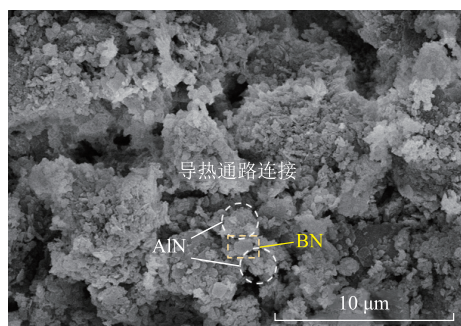


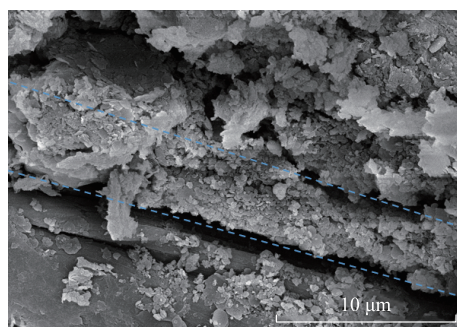
图 11 各复合芳纶纸的面外热导率

Fig.11 Thermal conductivity of each composite PMIA paper

然后，对 P-6 与 P-10 复合芳纶纸的截面微观形貌进行了表征，其 SEM 图像如图 12 所示。由图 12a 可知，具有高纵横比的片形 BN 有效地连接了球形 AlN 团簇，使得复合体系中的导热通路连贯并延长，更易组成“导热网络”，进而可有效地提升复合芳纶纸的面外热导率。图 12b 中，在热压处理过程中，具有高纵横比的片形 BN 在复合体系中会受力倾向于水平分布，使得在片形 BN 含量较高的复合芳纶纸中形成如图中蓝色虚线所示的水平倾向层状结构，



(a) P-6 (AlN:BN=7:3)



(b) P-10 (AlN:BN=3:7)

图 12 AlN/BN 复配比为 7:3 与 3:7 的复合芳纶纸截面 SEM 图像

Fig.12 SEM images of composite PMIA papers with AlN/BN ratios being 7:3 and 3:7

限制了垂直方向导热通路的发展，致使面外热导率提升受限。但此类层状结构有利于限制电击穿过程中电树枝的生长以提高绝缘性能，因而虽然其面外热导率下降但击穿场强增大。

对于高分子聚合物来说，其热量传递主要通过晶格振动产生的声子进行。在纯间位芳纶纸中，短切纤维与沉析纤维共存。在晶区与非晶区的两相界面上，缺陷会导致声子散射，进而使得声子平均自由程变小，热量传导受阻。掺杂无机陶瓷填料后，填料分散在间位芳纶基体中，形成导热通路，有助于加速热量运输。典型 AlN/BN 复配掺杂 (P-6 和 P-10) 芳纶纸的热流传递路径分析如图 13 所示。在 P-6 中，复配体系以 AlN 为主、BN 为辅。片形的二维 BN 具有极高的纵横比，可以有效地连接分散的 AlN 球形颗粒，使得导热通路连贯并延长，更易形成“导热网络”，提高面外热导率。而在 P-10 中，BN 大多倾向于水平分布，限制了垂直方向导热通路的发展，使得面外热导率难以提升。

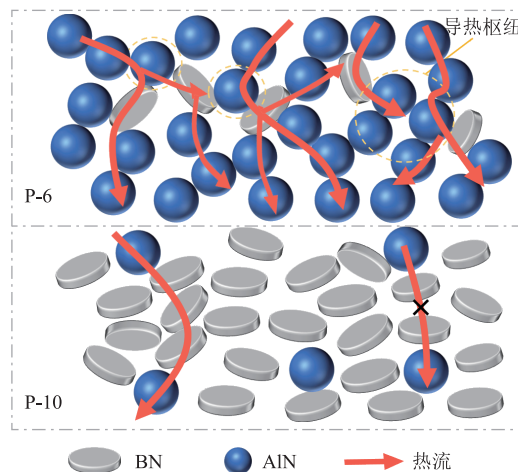


图 13 P-6 与 P-10 复合芳纶纸热流传递路径分析

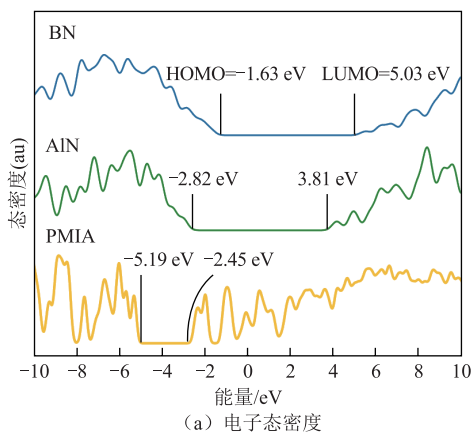
Fig.13 Heat flux transfer analysis of P-6 and P-10

3 讨论分析

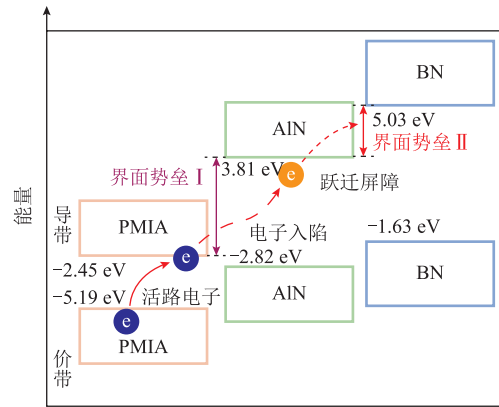
3.1 基于密度泛函理论的能带结构计算分析

为探究复合材料击穿场强提升的机理，采用密度泛函理论分析了 PMIA、AlN 以及 BN 三种物质的能带结构。首先，在 Materials Studio (MS) 软件中构建三种物质的单体晶胞。对于 PMIA，依据其化学结构式构建相应的分子模型。对于 AlN 和 BN，分别从 MS 晶体结构数据库中导入其晶胞模型，并将其设置为原胞。然后，在 DMol3 计算模块中选择 Geometry Optimization 任务对三种模型进行几何优化使晶胞结构弛豫至最优态，选择 GGA-PBE 为交换关联泛函，优化过程中设定原子最大受力收敛精度为 0.01 eV/Å (1 Å=1×10⁻¹⁰ m)，能量收敛精度为 5×10⁻⁶ eV，位移收敛精度为 5×10⁻⁶ Å，最大迭代次数为 200。几何优化完成后，选择 Energy 任务继续对三种模型开展单点能计算，设置自洽场 (Self-Consistent Field, SCF) 收敛阈值为 1.0×10⁻⁶，最大迭代循环为 200。同时在 Properties 模块中勾选 Band structure (能带结构)、Density of states (电子态密度)、Orbitals (电子轨道) 以及 Population analysis (布局分析) 计算任务进行后续分析。最终得到三种物质的电子态密度投影如图 14a 所示。

其中，PMIA 的禁带宽度为 2.74 eV (与实验值基本相同^[28])，AlN 与 BN 的禁带宽度分别为 6.63 eV 和 6.66 eV，与其宽禁带半导体属性一致。三种物质的能带结构如图 14b 所示。PMIA、AlN 和 BN 的最低未占有分子轨道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 能级或导带边缘能级分别为 -2.45 eV、3.81 eV 和 5.03 eV，呈现阶梯上升趋势。单一 PMIA 基体中，最高占有分子轨道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 中的电子只需要克服 PMIA 的禁带宽度或从电子陷阱中脱陷，直接激发进入 LUMO，即可完成电子跃迁、载流子迁



(a) 电子态密度



(b) 能带结构

图 14 PMIA、AlN 和 BN 的能带结构计算分析

Fig.14 Energy band structures of PMIA, AlN, and BN

移和漏电路径形成。掺入 AlN 填料后，在 PMIA/AlN 界面会形成势垒 I，电子落入界面深陷阱后，需要更大的激发能量才能逸出。与此同时，掺入 BN 填料会在 AlN/BN 界面形成势垒 II，进一步提高了电子跃迁势垒，使得一部分电子被“禁锢”在界面深陷阱中，从而在 AlN/BN 复配改性芳纶绝缘纸中，有效地形成阶梯陷阱，势垒拾级而上。PMIA 中的电子则需要获得更多的能量才能克服界面势垒，完成电子激发。由此界面势垒可以有效地阻止电子跃迁，抑制漏电路径形成，增强复合材料的绝缘强度^[29-30]。

3.2 基于相场法的击穿路径仿真模拟

针对上述复配掺杂的复合芳纶绝缘纸，其中 PMIA、AlN 与 BN 三相物质的介电常数差异显著，这种差异会导致电场在不同物相界面处发生畸变，并且畸变程度直接受介电常数差异程度的影响。当复合芳纶纸样品中掺杂比例不同时，即便在相同的外加电场下，材料内部的电场畸变情况也会有所不同，这进一步影响了介电击穿的发展路径。

为深入探究不同填料复配比例对复合芳纶纸绝缘性能的影响，本文基于相场法构建了具有典型复配比例的复合芳纶纸相场击穿模型^[31-33]，通过击穿路径的发展情况，总结填料复配比例对于复合芳纶纸介电性能的影响规律。采用长为 100 μm、宽为 50 μm 的长方形模拟 PMIA 基体，并在长方形基体顶端中间位置放置一个长为 5 μm、宽为 0.2 μm、倒角半径为 0.1 μm 的区域代表针电极。按照表 1 中的复配比例，将两种填料随机且均匀地分散到基体当中并保证填料之间互不交叠，分别构建了 P-4、P-6、P-8、P-10 以及 P-12 共 5 个典型样品的相场击穿有限元模型。依照材料尺寸采用直径为 1 μm 的圆形

和长为 1 μm 、宽为 0.2 μm 的矩形分别模拟 AIN 和 BN 两种复配填料，为上述三种物质分别赋予其本征属性，具体参数见表 2。

表 2 相场模型中的材料参数设置

Tab.2 Material parameter settings in phase field models

材料	密度/(g/cm ³)	击穿场强/(kV/mm)	相对介电常数
PMIA	1.26	150	2.5
BN	2.29	600	4.2
AIN	3.25	200	8.8

通过 COMSOL 中静电场 (es) 和对流扩散场 (scdeq) 模块，计算并观察模型的介电击穿路径发展情况。图 15a 记录了五个模型在 40 s 内电树枝的生长

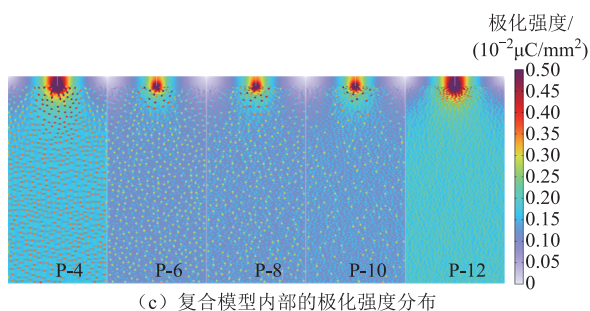
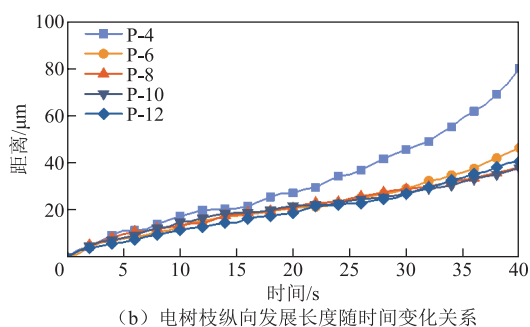
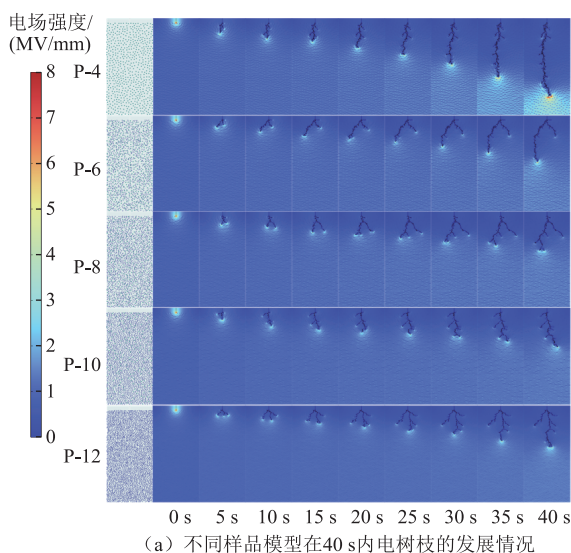


图 15 基于相场法的击穿路径仿真模拟分析

Fig.15 Simulation and modeling analysis of breakdown paths based on the phase field method

长演变情况。其中，每 5 s 获取一次电树枝纵向发展长度，绘制电树枝纵向发展长度随时间的变化关系如图 15b 所示。在电树枝发展过程中，P-4 模型（仅 AIN 掺杂）的击穿路径发展最快，说明单一 AIN 填料对基体绝缘性能的提升有限。随着 BN 填料含量的逐渐增加，击穿路径发展速度呈现先减缓后增加的趋势，在 P-10 模型中（AIN:BN = 3:7）发展速度最缓慢，表明 BN 的引入和复配掺杂能够有效地抑制漏电流发展，延缓材料被击穿时间。图 15c 展示了在同一时刻下，复合模型内部的极化强度分布。可以看出，P-4 和 P-12 两种单一填料掺杂模型的极化强度较高，表明单一填料与芳纶基体间的极化现象严重，这是由于单一填料与芳纶基体间相对介电常数失配造成的。其中，AIN 的相对介电常数更高，引发的极化程度也更剧烈。两种填料复配后，模型内部的电流密度明显降低，且在 P-10 模型中呈现较低的极化程度和相对均匀的电场分布。三相材料的相对介电常数关系为 $\text{AIN} > \text{BN} > \text{PMIA}$ 。当高介电常数填料 AIN 在复合芳纶纸中过度掺杂时，会导致复合材料在外加电场作用下更易于被极化。然而，通过在复合材料中引入 BN 填料，可以有效地缓解这一问题。BN 的加入降低了复合体系在同一电场强度下的极化强度，减轻了介电常数失配的问题，进而均化了电场分布，显著地提升了材料的绝缘性能。

4 结论

本文选用 AIN 和 BN 两种填料，经 PDA 和 KH550 联合修饰后制备了不同复配比例的 AIN-BN/PMIA 复合芳纶绝缘纸试样，对其击穿场强、体积电导率及面外热导率等使役性能进行了探究和机理分析，得出如下结论：

1) 相较于单一填料，复配填料可以降低填料过量时对芳纶基体产生的损伤，进一步优化复合体系结构。当 AIN/BN 复配比例为 3:7 时，复合芳纶纸表面最为致密、紧实，纤维间隙明显减小，缺陷比例大幅下降。

2) 得益于显著改善的复合体系结构，复合芳纶纸的击穿场强在 AIN/BN 复配比例为 3:7 时达到最大值 186 kV/mm，较纯芳纶纸样品提升 66.07%，同时复合芳纶纸的体积电导率降到最低值，这表明优化的填料复配比例可以进一步抑制漏电流的发展路径，提高绝缘强度。

3) 当 AIN/BN 复配比例为 7:3 时，复合芳纶纸

的面外热导率最优,较纯芳纶样品提升了213.6%。片形二维BN具有极高的纵横比,可以与球形AlN填料相互连接形成导热网络,提供更多的热传导路径,实现导热性能的提升。

4)能带结构分析表明,AlN和BN的宽禁带属性使其在PMIA界面处形成“阶梯陷阱”,大幅提高了电子跃迁所需克服的能量势垒,限制了载流子在基体中的迁移。基于相场法对漏电流的发展路径进行模拟可以发现,引入BN填料能够进一步均化电场分布,降低局部极化程度,从而增强复合体系的绝缘性能。

参考文献

- [1] 刘云鹏,来庭煜,刘嘉硕,等.特高压直流换流阀饱和和电抗器振动声纹特性与松动程度声纹检测方法[J].电工技术学报,2023,38(5):1375-1389.
Liu Yunpeng, Lai Tingyu, Liu Jiashuo, et al. Vibration voiceprint characteristics and looseness detection method of UHVDC converter valve saturable reactor [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(5): 1375-1389.
- [2] 刘道生,周春华,丁金,等.变压器纳米改性油纸复合绝缘研究综述[J].电工技术学报,2023,38(9):2464-2479,2490.
Liu Daosheng, Zhou Chunhua, Ding Jin, et al. Research overview of oil-paper composite insulation modified by nano particles for transformer[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(9): 2464-2479, 2490.
- [3] 张文琦,范晓舟,李宇轩,等.基于分子动力学的芳纶/功能化碳纳米管复合材料体系热力学性能模拟[J].电工技术学报,2024,39(5):1510-1523.
Zhang Wenqi, Fan Xiaozhou, Li Yuxuan, et al. Simulation of thermodynamic properties of aramid/functionalized carbon nanotubes composites based on molecular dynamics[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(5): 1510-1523.
- [4] 陈学军,方亚楠,聂文鹏,等.牵引变压器油纸绝缘热老化及仿真模拟研究[J].电气工程学报,2023,18(3):109-116.
Chen Xuejun, Fang Yanan, Nie Wenpeng, et al. Study on thermal aging and simulation of oil-paper insulation for traction transformers[J]. Journal of Electrical Engineering, 2023, 18(3): 109-116.
- [5] 刘琦,付楚璐,于鲜莉,等.基于变压器绝缘劣化降级时间预测的绝缘老化评估方法[J].高压电器,2023,59(3):116-122.
Liu Qi, Fu Chujun, Yu Xianli, et al. Predicted insulation aging assessment method based on insulation deterioration degradation time of transformer[J]. High Voltage Apparatus, 2023, 59(3): 116-122.
- [6] 律方成,杨瑞,宋景萱,等.极不均匀电场中叠层间位芳纶纸和纤维素纸的局部放电特性对比分析[J].华北电力大学学报(自然科学版),2024,51(5):35-44.
Lü Fangcheng, Yang Rui, Song Jingxuan, et al. Comparison of insulation and partial discharge characteristics of PMIA paper and cellulose paper[J]. Journal of North China Electric Power University (Natural Science Edition), 2024, 51(5): 35-44.
- [7] 律方成,路修权,刘贵林,等.纳米Al₂O₃-STPP@HACC核壳填料的制备及其对间位芳纶绝缘纸性能的影响[J].华北电力大学学报(自然科学版),2024,51(2):112-122.
Lü Fangcheng, Lu Xiuquan, Liu Guilin, et al. Preparation of nano-Al₂O₃-STPP@HACC core-shell filler and its effect on properties of meta-aramid insulating paper[J]. Journal of North China Electric Power University, 2024, 51(2): 112-122.
- [8] 李亚莎,孟凡强,章小彬,等.纳米SiO₂掺杂对有水环境下间位芳纶绝缘纸性能影响的研究[J].原子与分子物理学报,2020,37(3):371-377.
Li Yasha, Meng Fanqiang, Zhang Xiaobin, et al. Study on the influence of nano-SiO₂ doping on the performance of meta-aramid insulation paper in water environment[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2020, 37(3): 371-377.
- [9] 张重远,范名琳,赵涛,等.纤维素颗粒和水分对天然酯绝缘性能影响试验研究[J].华北电力大学学报(自然科学版),2020,47(3):41-48.
Zhang Zhongyuan, Fan Minglin, Zhao Tao, et al. Effect of cellulose particle and moisture content on insulation characteristics of natural ester[J]. Journal of North China Electric Power University (Natural Science Edition), 2020, 47(3): 41-48.
- [10] Ruan Haoou, Lü Fangcheng, Song Jingxuan, et al. Enhanced thermal conductance and electrical insulation of AlN/PMIA composite paper via nano splitting of

- matrix and size grading of fillers[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 224: 109477.
- [11] 方立军, 王绪成. 纳米复合掺杂对高温二元熔融盐传热性能影响[J]. *华北电力大学学报(自然科学版)*, 2022, 49(5): 118-126.
Fang Lijun, Wang Xucheng. Effect of nano-composite doping on heat transfer performance of binary molten salt at high temperature[J]. *Journal of North China Electric Power University (Natural Science Edition)*, 2022, 49(5): 118-126.
- [12] 陈向荣, 王启隆, 黄小凡, 等. 硅烷偶联剂改性纳米 AlN 对碳化硅器件封装用有机硅弹性体耐电及老化特性的影响[J]. *电工技术学报*, 2022, 37(16): 4235-4249.
Chen Xiangrong, Wang Qilong, Huang Xiaofan, et al. Effect of silane coupling agent modified nano-AlN on electrical and aging properties of silicone elastomer for SiC device packaging[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2022, 37(16): 4235-4249.
- [13] Wu Guanglei, Wang Yiqun, Wang Kuikui, et al. The effect of modified AlN on the thermal conductivity, mechanical and thermal properties of AlN/polystyrene composites[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(104): 102542-102548.
- [14] Lü Fangcheng, Yang Rui, Ruan Haoou, et al. Effect of anti-hydrolysis AlN microspheres on the electrical insulation and thermal conductivity of PMIA paper[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2023, 30(4): 1674-1680.
- [15] Yang Rui, Ruan Haoou, Fan Sidi, et al. High thermal conductivity insulating AlN/poly(m-phenylenediacarbonyl-m-phenylenediamine) paper realized by enhanced compatibility: a selection of appropriate coupling agent[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2023, 56(44): 445501.
- [16] 范勇, 韩笑笑, 陈昊, 等. 氧化锆复配纳米氧化铝杂化聚酰亚胺薄膜的介电性能研究[J]. *绝缘材料*, 2013, 46(4): 63-66.
Fan Yong, Han Xiaoxiao, Chen Hao, et al. Dielectric property study of zirconia/nano-alumina hybrid polyimide film[J]. *Insulating Materials*, 2013, 46(4): 63-66.
- [17] 杜伯学, 孔晓晓, 肖萌, 等. 高导热聚合物基复合材料研究进展[J]. *电工技术学报*, 2018, 33(14): 3149-3159.
Du Boxue, Kong Xiaoxiao, Xiao Meng, et al. Advances in thermal performance of polymer-based composites[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2018, 33(14): 3149-3159.
- [18] 律方成, 宋景萱, 宋曼青, 等. C₄F₇N/CO₂ 混合气体中粗糙度对环氧树脂表面闪络特性的影响[J]. *华北电力大学学报(自然科学版)*, 2023, 50(1): 1-8.
Lü Fangcheng, Song Jingxuan, Song Manqing, et al. Influence of roughness on epoxy resin surface flashover characteristics in C₄F₇N/CO₂ mixed gas[J]. *Journal of North China Electric Power University (Natural Science Edition)*, 2023, 50(1): 1-8.
- [19] 倪艳荣, 郭永亮, 李承斌, 等. 纳米掺杂交联聚乙烯复合材料的空间电荷特性研究[J]. *绝缘材料*, 2023, 56(3): 33-40.
Ni Yanrong, Guo Yongliang, Li Chengbin, et al. Study on space charge characteristics of nano-doped cross-linked polyethylene composites[J]. *Insulating Materials*, 2023, 56(3): 33-40.
- [20] Guerra V, Wan Chaoying, McNally T. Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 100: 170-186.
- [21] Liu Zhan, Li Junhui, Liu Xiaohe. Novel functionalized BN nanosheets/epoxy composites with advanced thermal conductivity and mechanical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5): 6503-6515.
- [22] Yang Dan, Kong Xinxin, Ni Yufeng, et al. Novel nitrile-butadiene rubber composites with enhanced thermal conductivity and high dielectric constant[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 124: 105447.
- [23] Li Gang, Liu Xiaonan, Zhang Daohai, et al. Preparation and properties of polylactide/hydroxyapatite/polydopamine composites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2018, 58(12): 2256-2263.
- [24] Wang Huaiyuan, Sun Liyuan, Wang Rui, et al. Dopamine modification of multiwalled carbon nanotubes and its influences on the thermal, mechanical, and tribological properties of epoxy resin composites[J]. *Polymer Composites*, 2017, 38(1): 116-125.
- [25] 何金秀, 胡继林, 陈博, 等. AlN 粉体水解行为及

- 其抗水解改性的研究进展[J]. 中国陶瓷工业, 2022, 29(2): 39-43.
- He Jinxiu, Hu Jilin, Chen Bo, et al. Research progress on hydrolysis behavior and hydrolysis resistance modification of AlN powder[J]. China Ceramic Industry, 2022, 29(2): 39-43.
- [26] Ruan Haoou, Xie Qing, Lü Fangcheng, et al. Enhanced breakdown strength of BN/ER by the 2D ordinal tiled structure of fillers[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(2): 423-430.
- [27] Ruan Haoou, Xie Qing, Song Jingxuan, et al. Effect of organophilic group of coupling agent on the electrical performance of Boron Nitride/meta-aramid composite paper[J]. High Voltage, 2023, 8(4): 760-771.
- [28] Ruan Haoou, Yu Xiang, Liu Yunpeng, et al. Fluorinated interface engineering targeting high-performance multifunctional composites of BN/aramid nanofibers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2024, 178: 107975.
- [29] Yang Kerong, Chen Weijiang, Zhao Yushun, et al. Enhancing dielectric strength of epoxy polymers by constructing interface charge traps[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(22): 25850-25857.
- [30] Zhao Yushun, Xu Yufan, Shen Hao, et al. Introducing chlorine into epoxy resin to modulate charge trap depth in the material[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(5): 1666-1674.
- [31] Cai Ziming, Wang Xiaohui, Luo Bingcheng, et al. Nanocomposites with enhanced dielectric permittivity and breakdown strength by microstructure design of nanofillers[J]. Composites Science and Technology, 2017, 151: 109-114.
- [32] Shen Zhonghui, Wang Jianjun, Jiang Jianyong, et al. Phase-field modeling and machine learning of electric-thermal-mechanical breakdown of polymer-based dielectrics[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1843.
- [33] Shen Zhonghui, Wang Jianjun, Lin Yuanhua, et al. High-throughput phase-field design of high-energy-density polymer nanocomposites[J]. Advanced Materials, 2018, 30(2): 1704380.

作者简介

王齐斌 男, 1999年生, 硕士研究生, 研究方向为新型电工绝缘材料。

E-mail: w540375999@163.com

庾翔 男, 1991年生, 特聘副教授, 研究方向为新型电介质材料与储能应用。

E-mail: xiangyu@ncepu.edu.cn (通信作者)

Service Performance and Mechanism of Aluminum Nitride/Boron Nitride Co-Modified Meta-Aramid Insulation Papers

Wang Qibin¹ Fan Xiaozhou^{1,2} Gao Yuxuan^{1,3} Yu Xiang^{1,2} Liu Yunpeng^{1,2}

(1. College of Electrical and Electronic Engineering North China Electric Power University

Beijing 102206 China

2. Hebei Key Laboratory of Power Transmission Equipment Security Defense

North China Electric Power University Baoding 071003 China

3. College of Electrical and Control Engineering North China University of Technology

Beijing 100144 China)

Abstract Meta-aramid (PMIA) is a unique fiber that possesses exceptional insulation strength and thermodynamic stability. It is widely regarded as an ideal material for the development of the next generation of insulation paper. However, its intrinsic thermal conductivity of 0.21 W/(m·K) is relatively low and may not meet the long-term service requirements in high-temperature environments. To enhance the thermal conductivity and insulation of the PMIA paper, AlN and BN fillers are selected for composite doping modification of PMIA paper. The surfaces of the two fillers are coated with polydopamine (PDA) and modified with a KH550 silane coupling agent to improve the dispersibility of the two fillers. By adjusting the doping ratio, AlN-BN/PMIA composite insulation paper with different concentrations was prepared. The microstructure was characterized and the breakdown strength, conductivity, and thermal conductivity were tested. The effect of two different filler ratios on

the insulation and thermal conductivity of the material was studied.

Firstly, the surfaces of the two fillers are coated with polydopamine (PDA) and modified with a KH550 silane coupling agent to enhance their dispersibility. By adjusting the doping ratio, AlN-BN/PMIA composite insulation paper with different concentrations is prepared. Secondly, the microstructure of samples is characterized and the breakdown voltage, conductivity, and thermal conductivity are tested. The influence of the ratio of two fillers on the insulation and thermal conductivity of the material was studied. Thirdly, based on density functional theory, band structure calculation and analysis are conducted, and a design concept of a “stepped charge trap” is proposed. In addition, the composite breakdown model is constructed using the phase field method, explaining the inherent mechanism of performance improvement.

According to the test results, adding BN to the AlN filler can further improve the matrix structure and fix the damage caused by the high concentration aggregation of AlN. The surface of the composite material appears relatively dense when the AlN/BN ratio is 3:7, with only a small amount of PMIA fibers and fillers precipitated. At a mass fraction of 40%, the breakdown strength of the composite gradually increases as the BN doping ratio increases. At a ratio of AlN/BN of 3:7, the composite paper exhibits its maximum breakdown strength of 186 kV/mm, which is 66.07% higher than that of the pure PMIA sample. Additionally, the conductivity of the composite is at its lowest value during this ratio. On the other hand, at an AlN/BN ratio of 7:3, the thermal conductivity of the composite is optimal, increasing by 213.6% compared to pure PMIA samples. The high aspect ratio structure of BN links it with AlN fillers to form an “thermal conductivity network”, which increases the thermal conductivity.

Energy band structure analysis based on density functional theory suggests that the wide bandgap properties of AlN and BN result in the formation of “stepped traps” at the PMIA interface. This leads to an increased energy barrier for charge transitions and limits the migration of charge carriers. In addition, a phase field simulation model indicates that the introduction of BN can further homogenize the electric field distribution, reduce the degree of local polarization, and thus enhance the insulation performance of the composite system.

Keywords: Meta-aramid, boron nitride, aluminum nitride, breakdown strength, thermal conductivity

(编辑 李冰)