

多尺度柔性钛酸钡/聚二甲基硅氧烷复合材料的制备及介电性能优化

胡海龙, 孟令晗, 约索夫

(中南大学航空航天技术研究院, 长沙 410083)

摘 要: 介电电容器具有重量轻、充放电速度快、功率密度高等优点, 在航空航天储能器件领域的作用日益凸显。采用模板法与电泳沉积法相结合制备了多尺度结构的柔性复合电介质材料钛酸钡/聚二甲基硅氧烷(BTO/PDMS), 研究了其微观无序、有序结构对介电性能的影响, 并通过理论模拟对其介电与介电强度性能进行了系统分析, 为提高复合电介质储能密度的研究提供了理论铺垫。结果表明: 当 BTO 含量达到 10.16% (质量分数) 时, 复合材料的相对介电常数在 1000 Hz 时提升到 85 (纯 PDMS 的相对介电常数仅为 2.75); 当 BTO 的体积分数在 5%~20% 之间变化时, 介电常数随 BTO 含量的增加呈线性增加; 此外, 通过调控 BTO 形貌的有序定向结构(如四方或蜂窝定向结构), 介电性能得到提升, 某些特定方向的介电强度性能显著提高; 将聚偏氟乙烯(PVDF)和 PDMS 复合形成核壳结构, 常数略有提升, 填料与基体的介电性能差异减小, 介电强度性能得到提升。

关键词: 复合材料; 多尺度结构; 介电性能; 有限元理论; 柔性器件

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1288-13

网络出版时间: 2024-03-11



多尺度柔性介电储能材料通过调控或设计介电颗粒、纳米填料的类型、填料的含量和尺寸, 实现介电性能的优化。这些材料适用于电子器件、柔性传感和电容器等领域。近年来, 储能器件在航空航天、通讯元件、移动设备等领域的关键作用日益凸显, 因此高效储能材料成为研究的热点。具体而言, 需要开发具有优异的储能密度、良好的柔韧性和耐化学腐蚀性的介电材料^[1-2]。目前主要的电能储存器件主要包括电池和电容器两种。电池作为目前使用最普遍的储能器件^[3], 具有电压稳定和储能密度大等优点, 广泛应用于低电压和小功率的工作环境中。然而, 电池也存在功率密度低、充放电速度慢等缺陷^[4], 无法满足现代电子系统对于储能器件的要求。相比之下, 电容器具备充放电速度快、耐高电压和使用寿命长的优势, 在电力储存和电子工程中得到了广泛应用^[5]。然而, 目前电容器普遍存在储能密度较低等问题, 因而开发可靠性高、储能密度高的新型电容器具有非常广泛的需求和应用前景。制备高储能密度的电介质材料是研发新型电容器的重要手段之一^[6]。电介质材料的储能

密度与其介电常数和绝缘性能密切相关, 具有高介电常数和抗击穿场强的电介质材料往往具有更高的储能密度。因此, 近年来围绕这两方面优化电介质的储能性能已经成为研究热点^[7]。

电介质材料的储能密度, 指材料单位体积内能够储存的电能, 用来表征材料储存电能的能力。电介质材料的储能密度 W_e 可以由公式(1)得到:

$$W_e = \int E dD \quad (1)$$

其中: E 表示外电场电场强度; D 表示电位移, 又被称为电通量密度, 表示电介质材料中的电荷分布情况, 和外电场场强以及材料的极化程度有关。

电介质材料可以分为线性和非线性电介质, 而对于线性电介质而言, 其储能密度可以由公式(2)表示:

$$W_e = \frac{1}{2} ED = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \quad (2)$$

其中, ϵ_0 表示真空介电常数; ϵ_r 表示相对介电常数。

目前, 应用广泛的固态储能电介质主要包括陶瓷基电介质和聚合物基电介质。陶瓷基电介质在电

收稿日期: 2023-07-31。 修订日期: 2023-09-19。

基金项目: 长沙自科基金项目(kq2202093); 湖南省自科面上项目(2022JJ30722); 中南大学人才基金项目(202045007)。

第一作者: 胡海龙(1989—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-07-31. Revised date: 2023-09-19.

First author: HU Hailong (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: hailonghu@csu.edu.cn

子工业中已经得到广泛应用, 其中铁电陶瓷通常具有稳定性高、使用寿命长和介电常数高的优点, 被广泛应用与低频电容器电介质^[8]。钛酸钡(BaTiO_3)作为典型的铁电陶瓷, 在储能电介质领域备受关注^[9-10]。钛酸钡具有钙钛矿结构, 室温下稳定为四方晶系, 具有很高的介电常数, 可达 $1\,500\sim 2\,000$ ^[11]。然而, 单独的铁电陶瓷作为储能电介质存在绝缘强度普遍不高的问题(例如 BaTiO_3 的抗击穿场强只有不到 10 kV/mm ^[12]), 这在很大程度上限制了其储能密度的提升。聚合物基电介质可以分为极性聚合物、陶瓷/聚合物介电复合材料和导体/聚合物介电复合材料。其中, 极性聚合物是指含有较强极性基团的聚合物, 带有强极性基团的聚合物在电场作用下容易产生诱导偶极, 因此具有较高的介电常数相对非极性聚合物。

在陶瓷/聚合物介电复合材料中, 两相界面性质对材料的介电性能有很大影响, 这种影响被称为 Maxwell-Wagner 效应^[13]。即当两种电介质的介电常数和电导率差异较大时, 电荷会在其界面处有更多积累, 界面处的电荷密度可由公式(3)表示。

$$q_s = \nabla \left(\frac{\varepsilon}{\sigma} \right) \vec{j} \quad (3)$$

其中: q_s 是材料界面处电荷密度; ε 和 σ 分别为电介质介电常数和电导率; j 为电流密度。因此, 当两种电介质电导率和介电常数差异越大, 复合材料界面处电荷密度也越大, Maxwell-Wagner 效应越明显。对于聚合物基电介质的 Maxwell-Wagner 效应, 已经提出了一些界面模型以推测和解释其对材料介电性能的影响。Lewis 提出的“介电双层”模型是一种典型理论, 认为在陶瓷/聚合物介电复合材料中, 聚合物分子链和陶瓷颗粒通过物理或化学相互作用彼此连接并形成无机/有机相界面^[14]。当纳米填料/纳米颗粒被引入聚合物基质中时, 电荷载流子的传输趋于减慢, 导致传导电流减少。研究表明, 纳米粒子掺入的影响取决于纳米粒子在聚合物网络内的相容性和分散性^[15-16]。较强的界面极化可以提高复合材料的介电常数, 但是如果填料和基体间存在过大的介电性能差异, 将很容易使得电荷在界面处聚集积累, 使电场分布集中, 导致复合介质在较低电场下就发生击穿。此外, 由于无机相与有机体之间物理混合过程的影响, 两者相容性普遍较差, 容易在聚合物基体内引入大量缺陷^[17]。因此, 通过表面改性等手段增强无机相与有机体之间的相容性、减小二者间介电性能的差异也是一种重要的多尺度材料

复合策略^[18]。在导电填料表面进行化学接枝虽然可以有效改善复合材料的介电损耗, 但这种表面包覆结构也会降低导电填料在基体中的极化能力, 使得复合材料的介电常数有所降低。因此, 在导电填料表面进行包覆的方法还具有进一步改进。郑明胜等^[19]将离子液体(IL)作为聚合物基体的填料, 形成单一微结构的多尺度 IL/聚合物体系。研究发现, 随着 IL 的含量的提高, 可以有效提高复合材料的介电性能。例如, 制备的 PVDF 基复合薄膜材料在 100 Hz 下的介电常数达到 3.3×10^4 , 而介电损耗仅有 0.65 , 同时可以保持良好的柔性。研究表明, IL/聚合物体系的介电性能得到改善的原因是由于 IL 中游离的阴阳离子发生离子跃迁而显著提升了复合薄膜的极化。然而, 迄今为止, 关于不同微结构设计的柔性复合电介质还没有进行系统的介电与抗场强击穿对比分析。因此, 研究 BTO/PDMS 的微结构设计及介电性能优化具有重要的科学意义。

本工作将采用 BTO 作为陶瓷填料, 通过电泳沉积在镍金属泡沫表面沉积 BTO 颗粒。烧结固化后, 在 FeCl_3 溶液中除去镍泡沫模板, 从而制备一种具有三维网络状结构的 BTO。接着将其作为填料, 填入聚二甲基硅氧烷(PDMS)基体中, 制备一种新型柔性介电复合材料, 并测试其介电性能。研究不同形貌介电陶瓷填料对复合材料介电储能特性的影响。以高电介质常数的铁电材料钛酸钡(BTO)为基础, 选择具有生物相容性良好及击穿性能优异的高弹性 PDMS 作为复合材料基体, 制备多尺度介电储能复合材料。创新性地使用模板法在镍泡沫上以电泳沉积的方法制备具有多孔网络状骨架的 BTO 填料, 与 PDMS 形成复合材料。相比普通 BTO 颗粒为填料的复合材料, 这种复合材料具有更高的相对介电常数和有更好的储能能力。建立相应的几何模型, 利用 COMSOL 多物理场仿真软件进行模拟分析, 并与试验测试结果对比印证。分析试样介电性能提升的原因及其介电储能机理。此外, 基于无序的 BTO 网络骨架模型, 提出了结构设计优化方案, 包含 BTO/PVDF 核壳结构骨架模型、四方结构有序网络模型、蜂窝结构有序网络模型。通过有限元模拟方法对介电常数和击穿性能进行了数值分析, 为复合电介质储能密度的提升提供材料与物理研究基础。

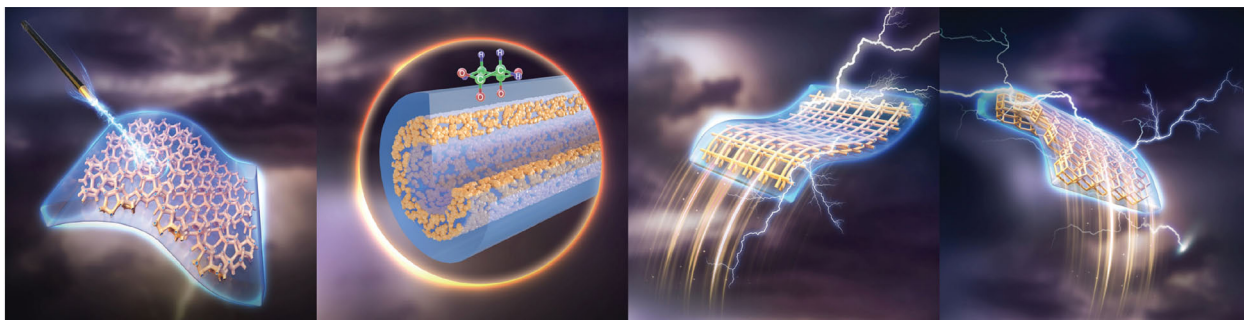
1 实验

1.1 有限元理论模拟方法

图 1 为建立的网络 BTO 几何模型, 多尺度网络

结构以 BTO 作为填料、PDMS 为基体；同时分别建立了 BTO/PVDF/PDMS 多尺度结构的无序网络结

构、核壳结构、有序网络结构模型(包含四方结构、蜂窝结构)。



(a) Disordered hollow network structure (b) Core-shell network structure (c) Ordered tetrahedral structure model (d) Ordered honeycomb structure model

图 1 无序中空与有序网络结构模型构建

Fig. 1 Model construction of disordered hollow and ordered network structure

选择 COMSOL 中的 AC/DC 模块，建立频域研究，定义材料属性，仿真材料模型在交变电压作用下的情况。模型满足电荷守恒，即满足式(4)和式(5)的静态方程：

$$E = -\nabla V \quad (4)$$

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}) = \rho_v \quad (5)$$

其中： ρ_v 表示体电荷密度。该方程表示静电场是有源场。

定义材料模型为固体， $D-E$ 本构关系满足式(6)：

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (6)$$

然后在上表面施加电势，下表面设置接地(零电势)，四周满足零电荷边界条件，如式(7)所示：

$$\vec{n} \cdot \vec{D} = 0 \quad (7)$$

复合材料的相对介电常数可以用式(8)表示^[20]：

$$\epsilon_r = d \int \frac{DE}{\epsilon_0 AU^2 dV} \quad (8)$$

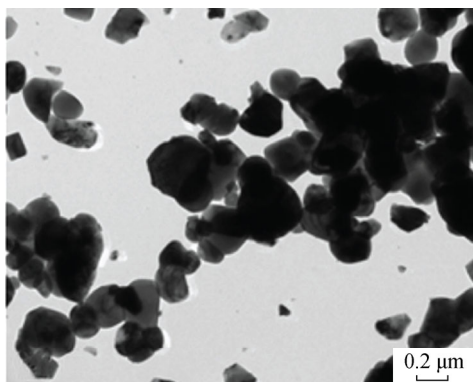
其中： A 是上、下表面面积； d 表示极板上下表面间距； D 、 E 分别表示电位移和电场强度； U 为极板之间的电势差； dV 表示体积微元。

进行网格划分和计算研究，采用 COMSOL 中

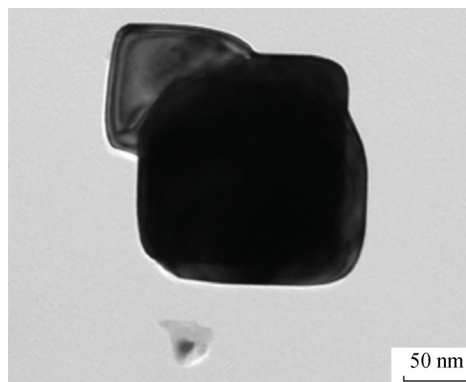
的自动网格划分，划分完成后检查网格单元质量，若生成较多低质量单元，则需要继续调试修改参数，以确保计算的顺利运行和计算结果的准确性。

1.2 BTO/PDMS 柔性储能电介质复合材料的制备与表征

制备电介质复合材料的主要原料为 BTO(纳米颗粒，四方结构，Sigma)和 PDMS(Sylgard 184，道康宁公司)。BTO 是经典的陶瓷类介电化合物，具有很高的介电常数，被广泛应用于介电储能领域。BTO 的稳定晶体结构与温度息息相关，当温度在 130 °C 以上时为立方晶；5~130 °C 时为四方晶系；-90~5 °C 时为斜方晶系；小于 -90 °C 时为菱方晶系。本次实验采用的四方晶系 BTO 具备较好的介电性能，在室温下相对介电常数可达 1 500~2 000^[21-22]。聚二甲基硅氧烷(PDMS)是一种柔性有机硅聚合物，具有良好的绝缘性，作为电介质复合材料基体时可带来较好的击穿性能，其相对介电常数为 2.75~2.85^[23]。图 2 为 BTO 颗粒的 TEM 照片，由图 2 可见，BTO 颗粒的粒径分布范围大约在 150~200 nm 范围内。



(a) Low magnification SEM



(b) High magnification SEM

图 2 BTO 颗粒 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of BTO particles

准备好一块的泡沫镍, 首先将其在丙酮中超声清洗 10 分钟, 然后用去离子水清洗几次, 以去除表面的杂质。之后以异丙醇为溶剂, 加入适量酚醛树脂为稳定剂, 同时加入适量九水硝酸铝使 BTO 带正电。经过机械搅拌和超声处理, 直到静置无明显沉淀, 形成均匀稳定的钛酸钡悬浮液。然后, 通过电泳沉积工艺 (EPD) 在预处理泡沫镍的孔壁上沉积一层 BTO 涂层。将两块铜板作为电泳沉积的两极, 把镍金属泡沫模板固定在负极上, 浸入含有稳定 BTO 悬浮液的 EPD 槽中, 调节电压为 40 V, 板间距离为 10 mm, 电泳 60 min。若要制备不同 BaTiO_3 含量的样品, 可以通过调节电泳时间来控制 BTO 骨架孔筋直径的大小来实现。然后, 将样品在 1 200 °C 氩气氛下烧结 2 h, 再浸入 1 mol/L 的 FeCl_3 溶液中, 完全去除泡沫镍。最后, 将样品在空气中 700 °C 烧结 2 h 去除碳, 形成 BTO 骨架。为了确定 BTO 的质量分数, 对环氧树脂渗透前后的钛酸钡骨架进行称重。接着将 PDMS (含固化剂) 填充到多孔结构中, 室温固化 24 h, 最后得到 BTO/PDMS 介电复合材料。共计制备 3 种试样, 其中包括: 1) 纯 PDMS, 即空白样本; 2) 含 10.16% (质量分数) BTO 中空网络骨架填料的复合材料; 3) 含 6.24% (质量分数) BTO 中空网络骨架填料的复合材料。

最后对试样进行封装, 为介电常数测试做准备。对制备好的 3 组试样上下表面涂抹导电银胶, 将导电铜线和铝箔极板固定在试样上下表面, 放入烘箱烘干 24 h, 待导电银胶粘接完全后得到具有电容器结构的测试样品, 并进行介电常数测试。

通过 ZEISS Gemini SEM 300 场发射扫描电子显微镜观察复合材料的切面形貌以及 BTO 在 PDMS 基体中的分布情况。由于试样本身不导电, 测试前要先对样品切面进行喷金 (Pt) 处理, 以改善其表面导电性, 避免过多负电荷累积导致成像质量下降。

对五组试样进行介电常数扫频测试, 研究 BTO 填料结构以及填料含量对复合材料介电常数随频率变化的影响。对试样进行扫频测试频率为 100 Hz~1 MHz, 测试试样电容随频率的变化。进而通过试样电容量及尺寸计算其相对介电常数, 计算方法可由式 (9) 表示:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (9)$$

其中: C 为电容; ϵ_0 为真空介电常数, 且有 $\epsilon_0 = 8.8538 \times 10^{-12}$ F/m; ϵ_r 为相对介电常数 (无量纲); S

表示电容器极板面积; d 表示两极板间间距。

2 结果与讨论

2.1 填料含量对无序网络结构复合材料介电性能的影响

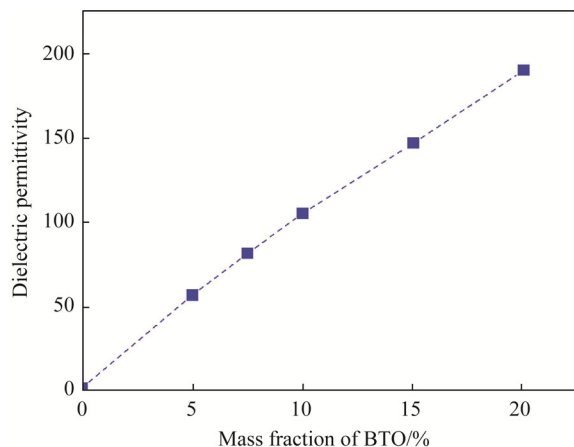
填料含量对复合材料的介电性能有直接的影响。为了研究 BTO 含量对无序网络模型相对介电常数的影响, 利用有限元法计算了 1 kHz 频率下 BTO 含量分别为 5.0%、7.5%、10.0%、15.0%、20.0% 时复合材料模型的相对介电常数, 结果如图 3a 可见。随着填料含量的增加, 复合材料介电常数呈线性提升, 这表明与颗粒状填料相比, 具有连续网络状填料的复合材料在较低填充度下就可以具备较高的介电常数。这一点也与实验样品的介电常数测试相吻合。值得注意的是, 仿真结果相对于与实验测得的相对介电常数偏大, 尤其是在含量较低时更为明显。这可能是由于实际制备的样品中存在缺陷导致的。通过微观结构表征发现, 试样中存在部分未被 PDMS 填充的空腔, 这些都会对复合材料的介电性能产生消极影响。因此, 如何避免上述问题将会成为后续研究的重要方向。

同样地, 针对核壳结构无序网络复合材料进行了研究, 以探究 BTO 含量一定时, 包覆的 PVDF 含量对复合材料介电常数的影响。当 BTO 含量为 10% 时, 计算了 1 kHz 频率下 PVDF 含量分别为 5%、10%、15%、20% 时核壳结构复合材料模型的相对介电常数, 并绘制了介电常数随 PVDF 含量变化的图, 如图 3b 可见。随着 PVDF 含量增加, 复合材料介电常数也有所提升, 但提升幅度较小。结合之前对核壳结构对无序网络模型介电常数影响的研究可以得出结论: 核壳结构对无序网络模型介电常数提升不大, 而测试中相对介电常数的提升主要来源于 PVDF 自身较强的极化作用。

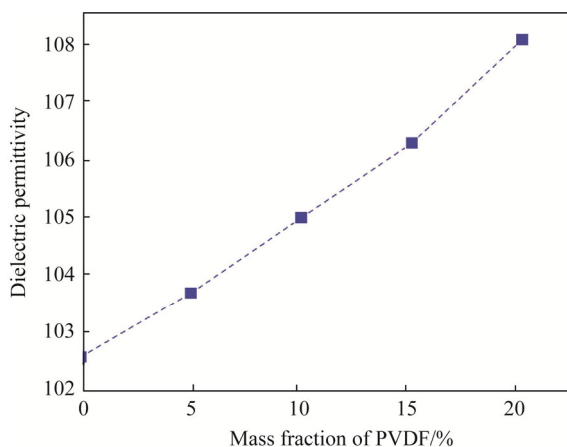
通过对比中空网络结构和实心网络结构的介电常数差异, 发现中空网络结构由于具有更显著的界面极化, 其相对介电常数比后者更高, 尤其在填料含量较低时更为明显。此外, 比较了普通网络结构和加入 PVDF 过渡层的核壳网络结构的介电常数和电场分布情况。研究结果表明, 在连续网络结构中引入核壳结构对复合材料介电常数提升效果有限, 但可以明显降低复合材料界面处的局部电场强度, 从而减少电荷累积, 提高复合材料的击穿性能。研究了 BTO 含量以及在核壳结构中 PVDF 含量对复合材料介电常数的影响。结

果显示,复合材料的相对介电常数都随二者含量的增加而增加,且几乎呈线性增加。这进一步说

明相对介电常数的提升主要来源于填料自身的极化作用。



(a) Dielectric permittivity for BTO/PDMS



(b) Dielectric permittivity for core-shell

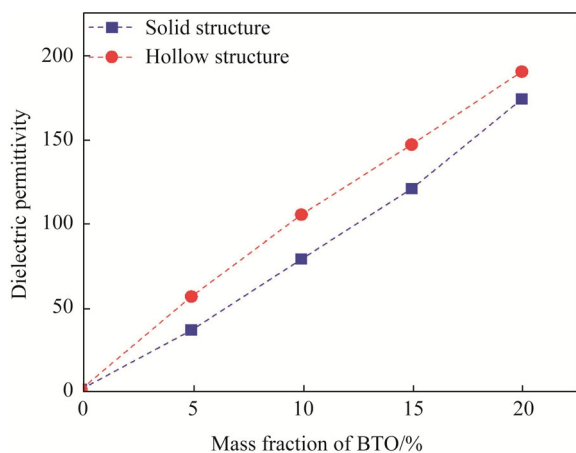
图3 介电常数随 BTO 或 PVDF 含量的变化曲线

Fig. 3 Curve of dielectric permittivity changing with contents of BTO or PVDF

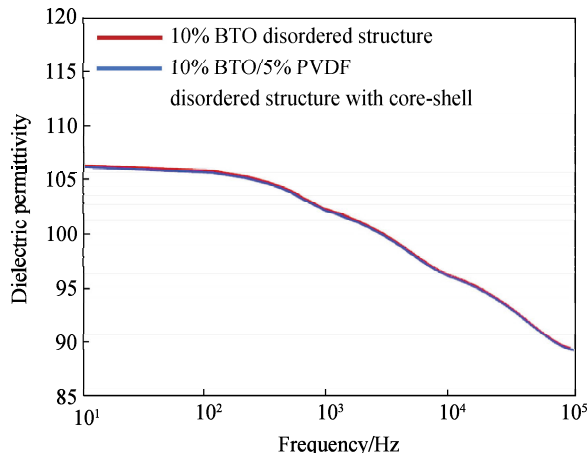
2.2 实心与空心无序网络结构复合材料介电性能理论模拟对比分析

通过 COMSOL 有限元模拟计算了 PDMS 作为基体材料时,几组不同 BTO 含量(5.0%、7.5%、10.0%、15.0%、20.0%)实心三维网络结构与中空三维网络结构的复合材料的介电常数。由图 4a 可见,在不同 BTO 含量下,除了对照样品(纯 PDMS)外,具有中空网络结构填料的模型相对介电常数总高于

具有相同含量实心三维网络结构填料的模型,相对提升幅度大约在 12%~54%。特别是在 BTO 含量较低时,中空网络结构对介电常数有明显的提升,这主要与界面极化有关。界面极化是由可移动的带正电粒子和带负电粒子在外加电场作用下分离产生的,这些粒子在材料本体中或在不同材料之间的界面处形成正负空间电荷。这些空间电荷反过来又改变了场分布^[24]。



(a) BTO with solid or hollow structure



(b) Disordered structure vs core-shell structure

图4 网络结构复合材料相对介电常数随频率变化

Fig. 4 Variation of dielectric permittivity of network structure composites as a function of frequency

中空网络模型具有 PDMS/BTO/PDMS 结构,与实心三维网络骨架相比增加了无机相/有机相界面面积,能够在界面处有可能积累更多电荷,从而增强了界面极化效应,有利于介电常数提升。

虽然中空结构带来的界面面积增加受 BTO 填料含量的影响较小,但随着填料含量的增加,高介电常数填料自身的电子、离子极化对复合材料介电常数提升的贡献也不断增加。因此,中空网络结

构相对于实心网络结构的介电常数优势随着填料含量的增加而减小。但是,在填料含量达 20% (质量分数)时,中空网络结构带来的介电常数提升也可达 12%。由此可见,中空结构的填料相比实心网络结构填料而言对复合材料相对介电常数提升有明显贡献。

对于陶瓷颗粒/聚合物复合材料,在填料和基体之间加入介电性能介于二者之间的过渡层组成核壳结构是优化复合材料介电性能的有效方法之一。常见的壳层材料有 SiO_2 、 TiO_2 等。形成核壳结构可以提高填料颗粒在基体中的分散性,抑制填料颗粒的团聚,有利于复合材料介电常数的提升;另一方面作为过渡层减小了填料和基体间的介电性能差异,从而减弱了界面上的电荷聚集,降低了界面处发生击穿的几率,最终提高复合材料的介电强度^[25]。应用于 BTO 中空网络骨架复合材料,若在浸渍 PDMS 前先用一定浓度的 PVDF 浸渍 BTO 网络骨架,烘干后便可得到具备核壳结构的 PVDF@BTO 网络骨架填料,再用基体材料 PDMS 完成浸渍及固化成型后就可以制备出 PVDF@BTO/PDMS 核壳结构复合材料。

为了探究核壳结构对复合材料介电性能的影响,通过有限元定量地仿真计算了普通 BTO 网络结构与具有核壳结构的 BTO 网络在不同频率下介电常数,并且通过分析二者间电场分布差异,定性判断核壳结构对 BTO 无序网络击穿性能的影响。

保持 BTO 含量不变(10%, 质量分数),在 10~100 000 Hz 频率范围内,测试 BTO 无序网络复合材料和额外含 5% (质量分数) PVDF 的核壳结构复合材料相对介电常数随频率的变化情况(图 4b)。由图

可见:BTO 无序网络结构和含 5% (质量分数) PVDF 的核壳结构的相对介电常数都随频率上升而下降,变化范围约为 90.0~106.5,但相对介电常数差异极小,呈现为两条近乎重合的曲线,说明核壳结构的形成对具有三维网络结构填料的复合材料介电常数影响很小。

对比核壳结构在颗粒填料复合材料中的作用可以发现,核壳结构的引入主要是通过抑制填料颗粒的团聚,从而提高复合材料的介电常数。而在 BTO 无序网络复合材料中不存在明显的颗粒团聚问题,因此加入 PVDF 形成核壳结构对复合材料介电常数提升极为有限得以解释。

为了分析核壳结构对 BTO 无序网络复合材料击穿性能的影响,采用有限元模拟绘制了上述两模型在相同外电场作用下的电场强度分布图。从图中可以直观地看到,高电场集中分布在施加电压的表面和内部填料/基体界面的尖锐处。参与模拟计算的模型只是基于实验复合材料中建立的,实验复合材料可以看作由模型部分向外无限延伸构成的。因此,在研究材料内部电场分布情况时,可以忽略边界处的高场强。除了在填料/基体界面的尖锐处有集中分布,沿 z 轴纵向的填料骨架往往比横向部分具有更高的局部场强。

对比无序网络模型和核壳结构无序网络模型的电场分布图(图 5 和图 6),可以发现:核壳结构无序网络模型的内部电场有明显减小,内部的高电场区域场强由无序网络模型的约 120 V/m 减小到 40 V/m 左右。这表明在无序网络模型中,核壳结构依然可以很好地起到填料、基体间过渡层的作用,减小二者介电性能巨大差异带来的电荷集中,有效降低具备电场强度,提升复合材料介电强度。

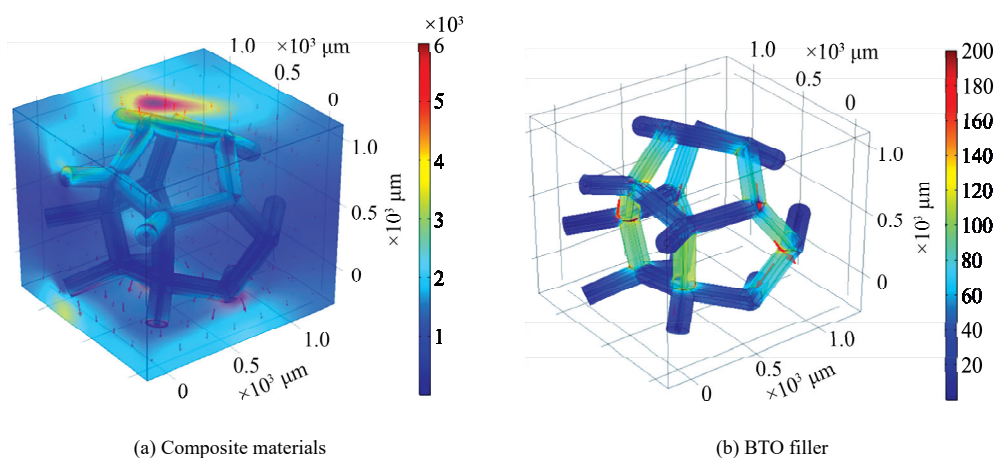


图 5 无序网络模型电场分布图

Fig. 5 Electric field distribution diagram of disordered network model

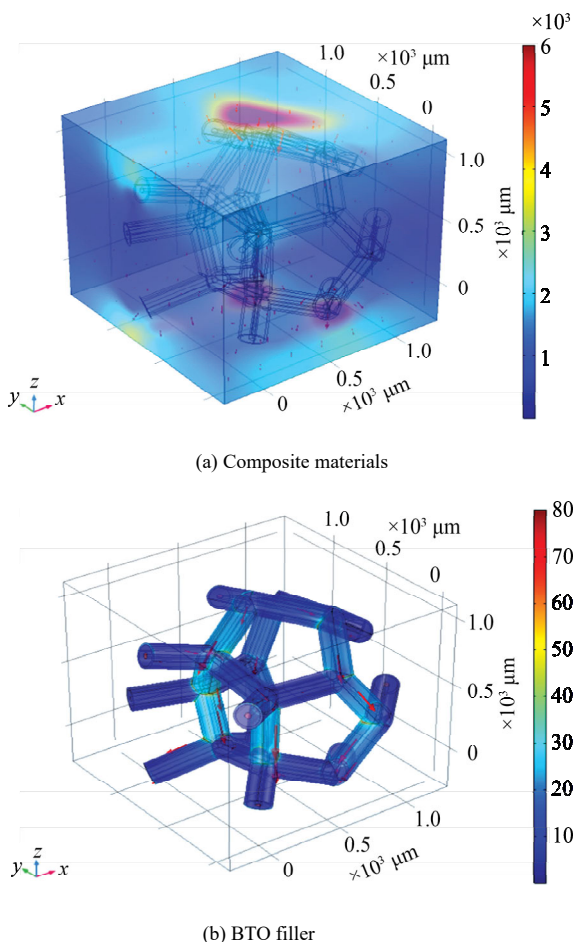


图6 核壳结构网络模型电场分布

Fig. 6 Electric field distribution of the core-shell structure disordered network model

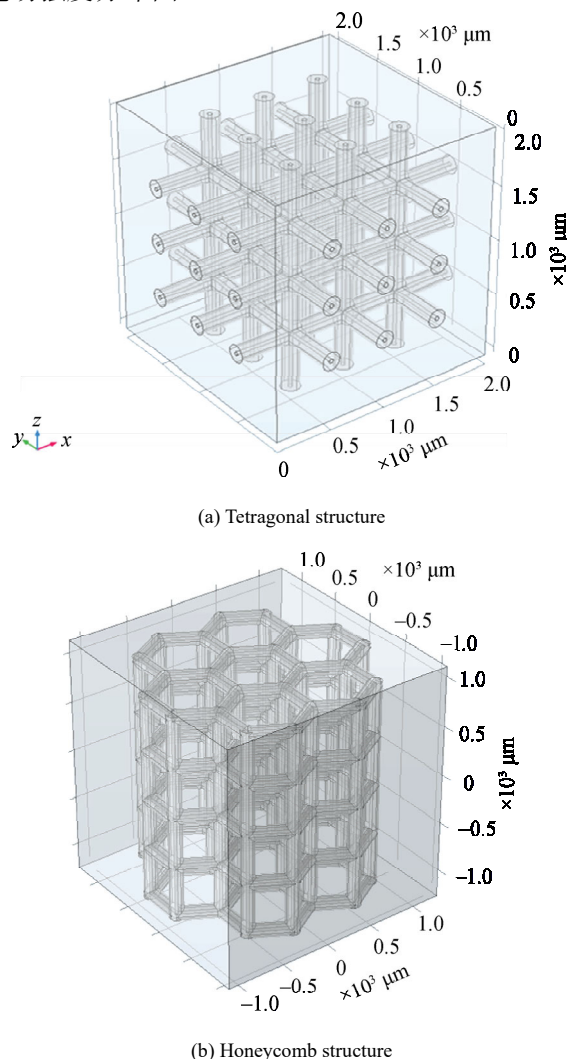
2.3 有序网络结构复合材料介电性能理论模拟对比分析

图 7a 和图 7b 为建立的四方结构网络和蜂窝结构网络几何模型。以 BTO 和 PDMS 填料和基体材料，以此为例计算两模型的相对介电常数。保持 BTO 含量不变(10%，质量分数)，在 10~100 000 Hz 频率范围内，探究 BTO 四方网络复合材料 and 蜂窝网络结构复合材料相对介电常数随频率的变化情况，并将其与无序网络结构的介电常数随频率变化曲线相对比，结果如图 7c 所示。

由图可见：有序网络结构模型的相对介电常数在 10~100 000 Hz 的研究频率下都比无序网络结构模型有所提升，其中四方网络结构复合材料拥有最高的介电常数，在频率为 10 Hz 下达到了 113。

为了分析有序网络结构对复合材料击穿性能的影响，利用有限元模拟绘制了四方网络模型在外电场作用下的电场强度分布图，如图 8 所示。由于蜂窝网络结构具有各向异性，因此在 3 个不同方向上

分布施加平行于 x 、 y 、 z 轴方向的外电场，以测试、对比其电场分布情况和击穿性能差异，得到在相互垂直的三个不同方向外电场作用下蜂窝网络结构的电场强度分布图。



(c) Dielectric permittivity comparison

图7 网络结构复合材料相对介电常数随频率变化

Fig. 7 Variation of dielectric permittivity of network structure composites as a function of frequency

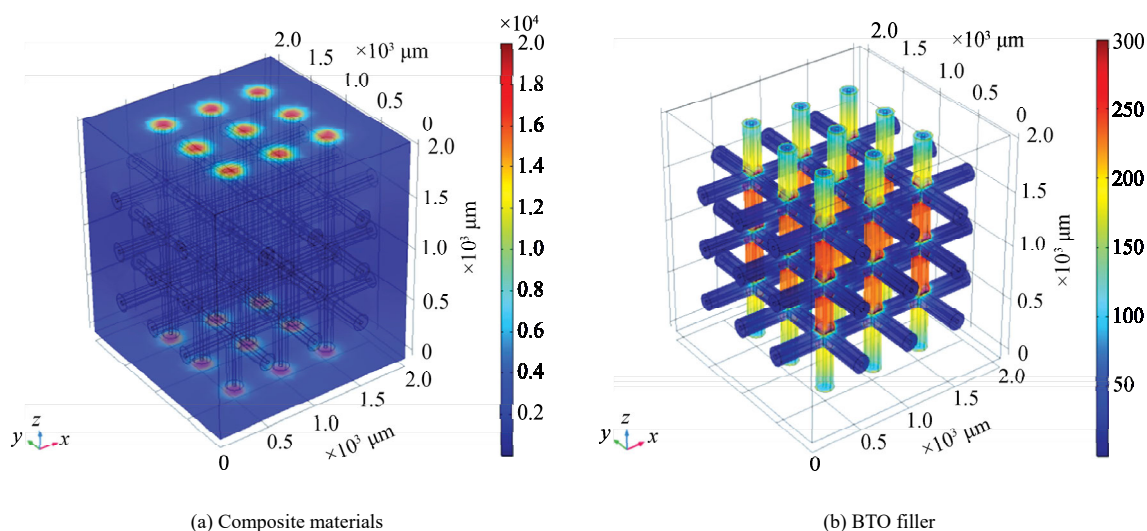


图 8 四方网络模型电场分布图

Fig. 8 Electric field distribution of the tetragonal network model

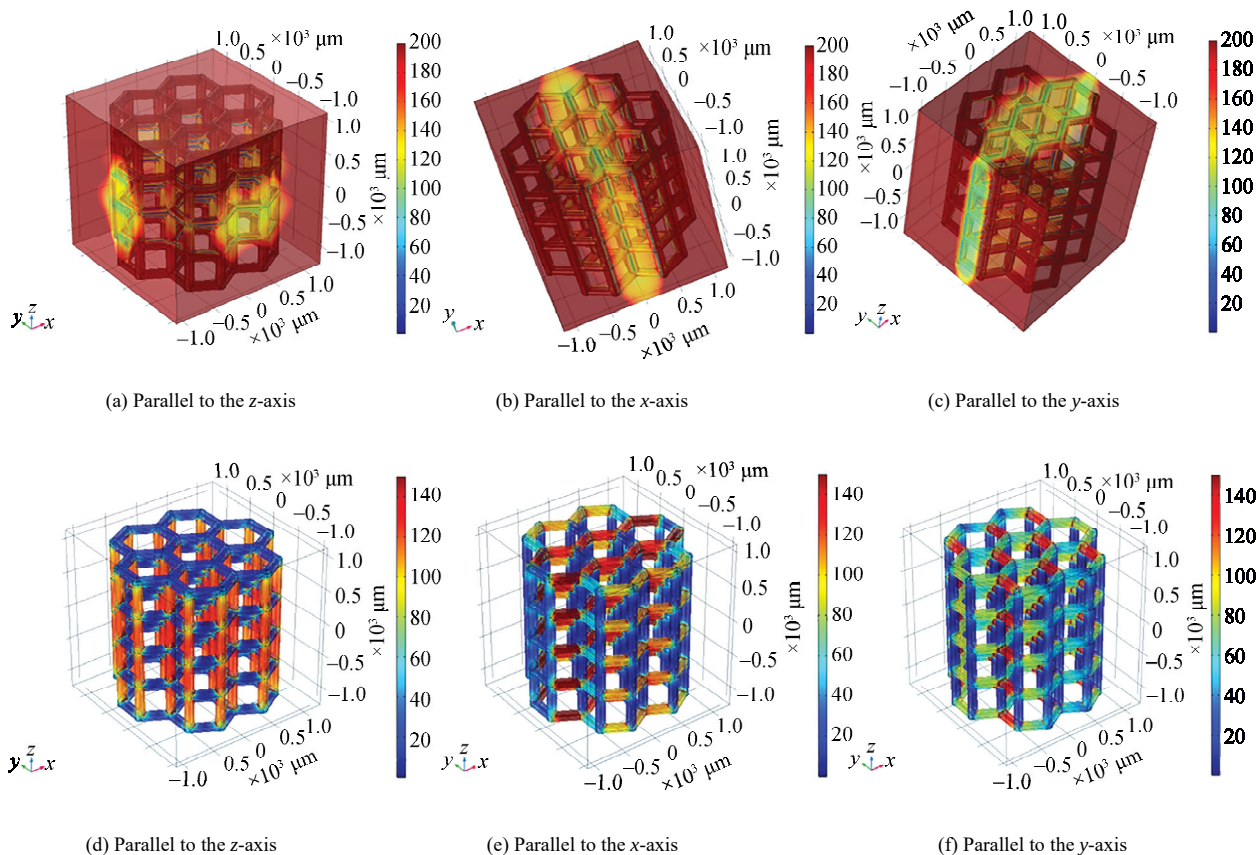


图 9 分别在沿 x、y、z 轴方向外电场作用下蜂窝网络模型电场分布图

Fig. 9 Graphs of electric field distribution in the honeycomb network model under the external electric field along x, y, and z axes

总体电场分布情况仍然满足前文所述规律,但通过对比多组算例发现,网络状复合材料的电场分布与外电场和填料骨架的相对方向(夹角)有关。高场强区域总是分布在填料骨架与外电场方向夹角较小的部位。随着填料骨架与电场夹角的增大,局部

电场就越小;反之,局部电场增大。当夹角为 0° 时,理论上在这一部分填料骨架上电场强度会达到最大;而夹角为 90° 时电场强度有最小值。由图 8 和图 9 可见,高场强集中在与外电场平行(夹角等于 0°)的骨架处,形成连续的高场强区域。这种连续的高

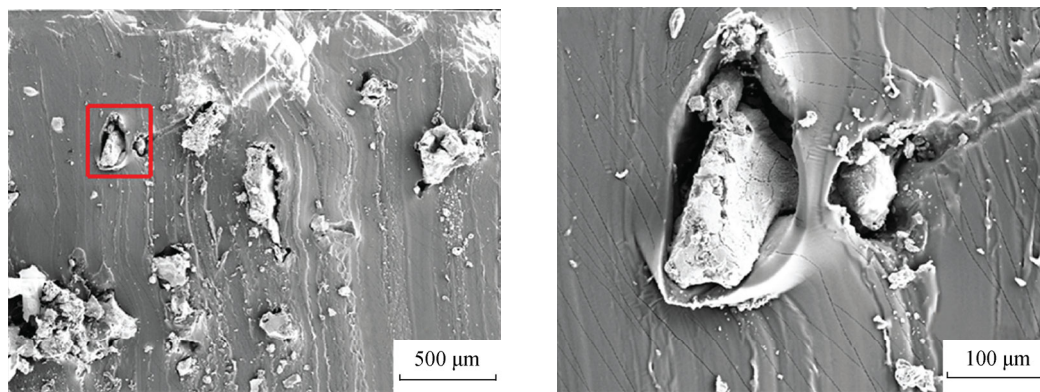
场强区域在较高的外电压作用下很容易形成击穿通路, 从而发生电击穿。然而, 对于有序网络结构, 在某些特定方向上可能获得非常优异的耐击穿性能。由图 9f 可见, 填料骨架平行于外电场的高场强区域被与外电场夹角较大的填料部分所阻隔, 没有电荷的连续聚集, 且高场强区域非常均匀地分布在基体中。理论上, 在无限大结构中各处发生击穿的几率完全相等, 这将有利于提高复合材料的击穿电压。而无序网络结构的击穿性能介于二者之间, 既不易出现连续的高场强区域, 但也可能出现易发生击穿的薄弱点。因此可以得知, 有序网络结构的击穿性能呈现出显著的各向异性。在实际使用中, 选择合适的填料排列方向对提升复合材料的介电强度起到至关重要的作用。

基于原本的无序中空网络结构复合材料, 提出了有序网络填料构型, 并以四方网络结构和蜂窝网络结构为例, 利用有限元模拟法研究了有序网络结构对复合材料介电常数和介电强度的影响。得到如下结论: 有序网络模型可以在一定程度上提高复合材料的介电常数, 其中, 四方网络结构的提升更为明显; 此外, 有序网络结构的击穿性能往往会呈现出各向异性, 因此选择合适的网络填料取向可以进

一步提升复合材料的击穿性能。

2.4 实验验证

图 10 为泡沫骨架 BTO/PDMS 复合材料切面的扫描电镜照片。其中, 图 10a 为复合材料切面放大倍率为 50 倍的 SEM 照片, 而图 10b 为放大 250 倍时图 10a 中标记局部区域的 SEM 照片。由图 10a 可见, 在嵌入 BTO 网络骨架的基体附近截面上出现了孔洞, 这可能由以下几个原因引起: 1) 制备 BTO 网络骨架时使用了模板法, 通过 FeCl_3 溶液去除镍泡沫模板后会留下空隙, 从而形成中空 BTO 骨架。在使用 PDMS 浸渍时, 由于是在常压下进行的, 因此 PDMS 可能无法充分浸渍到填料的中空部分而形成孔隙; 2) 由于柔性 PDMS 基体与 BTO 骨架填料刚度差距很大, 在切割截面时可能导致 BTO 填料从基体中拔出, 从而在表面形成空腔。此外, 在浸渍 PDMS 时, 可能在 PDMS 基体与 BTO 之间产生气孔, 不过这种空隙一般较小, 故此时不予考虑。为了观察 BTO/PDMS 复合材料基体与填料间的结合情况, 将图 10a 中方框区域进一步放大。从图 10b 可以清晰地看到存在环状孔隙, 但孔隙内的骨架成分还需结合其他手段进一步分析。



(a) Low magnification SEM

(b) High magnification SEM

图 10 BTO/PDMS 复合材料扫描电镜照片

Fig. 10 Scanning electron microscope images of BTO/PDMS composite materials

图 11 展示了上述区域的 EDS 表面能谱, 可以直观地反映各类元素在截面上的分布情况。从图 11 中可以看出, Si 元素只存在于 PDMS 基体中, Ba 和 Ti 则存在于填料中, O 元素则同时存在于二者中。结合 Si 和 O 元素的分布情况, 可以推断出 SEM 图像中空隙中间的实体应为 PDMS, 这部分 PDMS 在浸渍过程中填充到了中空 BTO 网络骨架填料的空腔中。然而, 在试样切割时, BTO 填料从基体中拔出, 形成了环状空腔。

同时, 对试样截面的整体元素分布进行分析, 发现 Ba 和 Ti 元素本应集中在空隙周围, 但其含量非常稀少, 如图 12a 所示。相比之下, PDMS 基体元素和喷金过程中引入的 Pt 有明显的峰, 而 Ba 和 Ti 由于量较少, 对应的峰不明显且主要弥散在基体中。这种弥散型分布可能是由于检测精度不足导致。结合表 3 列出的表面元素原子百分占比可以看出, Ba 和 Ti 元素的含量较少。

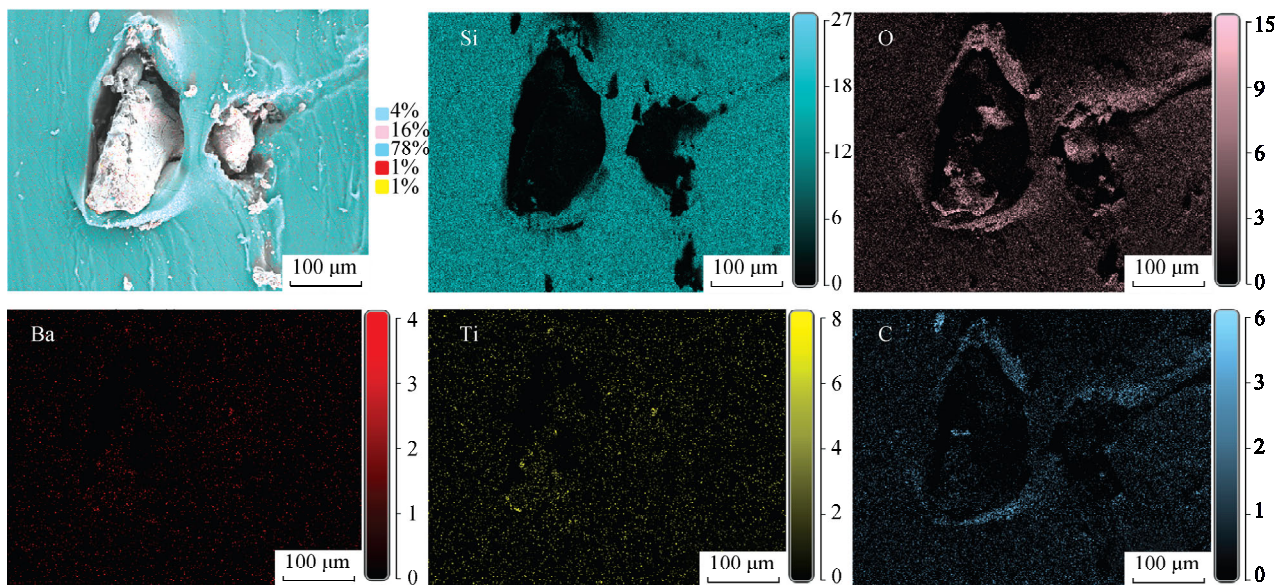


图 11 BTO/PDMS 复合材料 EDS 表面元素分析

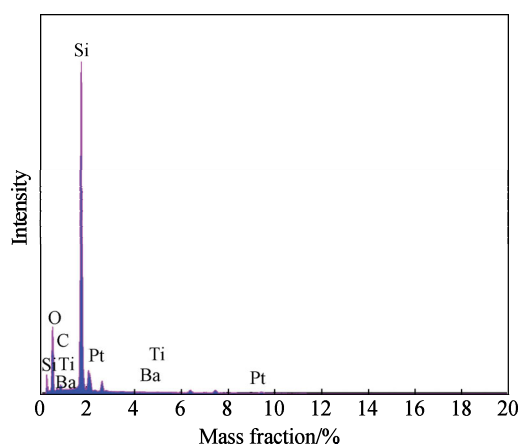
Fig. 11 BTO/PDMS composite material EDS surface element analysis

表 1 表面元素含量表

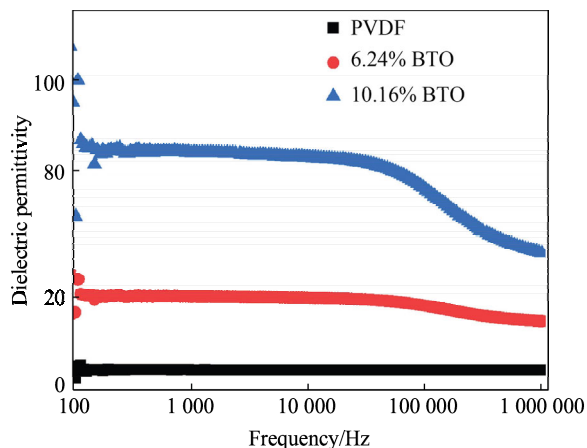
Table 1 Surface element content table

Element	Mass fraction/%	Mole fraction/%	Net strength
C	18.17	29.75	356.45
O	24.94	30.66	1 746.13
Si	56.45	39.52	11 518.98
Ba	0.41	0.06	9.28
Ti	0.03	0.01	1.98

通过将 SEM 照片和表面元素分析结果相结合, 可以得出结论: 以通过电泳沉积方法制备的 BTO 为填料和 PDMS 基体结合而成的 BTO/PDMS 介电复合材料具有连续的填料骨架。在浸渍 PDMS 完成固化后, 中空的 BTO 网络部分被 PDMS 填充, 但仍然存在 BTO 填料与基体结合不够紧密的问题, 需要进一步优化。



(a) Element content



(b) Dielectric permittivity

图 12 表面元素含量分析和不同含量 BTO 的三维网络结构复合材料介电常数随频率变化

Fig. 12 Surface element content analysis and the variation of dielectric permittivity of three-dimensional network structure composites with different BTO contents as a function of frequency

实验测定了 PVDF、6.24%BTO、10.16%BTO(质量分数)试样的相对介电常数随频率变化的情况, 如图 12b 所示。纯 PDMS 的相对介电常数随频率变化

很小, 范围约为 4.5~4.6 之间, 稍大于比理论值 (2.75~2.85), 误差可能由仪器测试条件、试样封装情况等多方面原因造成, 但总体而言在可接受范围

内。从图中可见,当填料含量达到 10.16%时,BTO/PDMS 复合材料的相对介电常数已有较大提升,在 1 kHz 测试频率下可达 85,理论上纯 PDMS 介电常数的 31 倍。而含 6.24%BTO 的试样在 1 kHz 频率下的介电常数也可以达到 20。一般来说,颗粒状填料复合材料存在一个渗流阈值,在填充度低于渗流阈值时,即使使用高介电常数的填料,复合材料的介电常数无法显著提升。然而,本次实验制备的无序网络结构 BTO/PDMS 复合材料中,填料也是连续相,因而在较低的填充度下仍能使复合材料具备相当高的介电常数。

3 结论

采用模板法与电泳沉积法制备了多尺度中空网络结构的 BTO/PDMS 柔性电介质复合材料。通过微观形貌表征和成分分析,在 100 Hz~1 MHz 频率下测试了不同填料含量样品的相对介电常数随频率的变化情况,并利用有限元模拟分析研究了填料形貌和含量对复合材料介电常数和介电强度的影响。进一步设计了四方网络结构和蜂窝网络结构两种有序网络结构的介电复合材料,为制备具有优异储能密度的电介质复合材料提供了理论指导。主要结论如下:1)中空网络结构的 BTO/PDMS 柔性电介质复合材料的大部分空腔被 PDMS 基体填充。2)相比于颗粒填料复合材料,中空网络结构 BTO/PDMS 复合材料在填料低填充度时具有明显的介电常数提升,如 BTO 含量为 10.16%的试样在 1 kHz 测试频率下的相对介电常数可达 85,是纯 PDMS 介电常数的 31 倍。3)填料形貌对复合材料的介电性能具有显著影响。在填料低含量时,中空网络结构复合材料比实心网络结构具有更高的介电常数,当 BTO 含量为 5%时,前者介电常数比后者提高了 56%。此外,利用 PVDF 形成核壳结构(PVDF@BTO/PDMS)对中空网络复合材料的相对介电常数提升有限,但可以很好地改善复合材料的击穿性能。4)基于实验制备出的无序网络结构复合材料,提出了有序网络结构设计,以四方网络结构和蜂窝网络结构为例,研究了有序结构对复合材料介电常数和介电强度的影响。有序网络结构可以在一定程度上提高复合材料的介电常数,并且具有各向异性。填料的局部电场强度与填料骨架与外电场的夹角有关,填料骨架与电场夹角越大,局部电场就越小;反之,局部电场越大。当夹角为 0°时,理论上在这一部分填料骨架上电场强度会达到最大;而夹角为 90°时电场强度有最小值。

充分利用有序网络结构的各向异性可以有效避免形成连续分布的高场强区域,并使高场强区域均匀分布,避免出现易击穿的薄弱点,从而提升复合材料的抗击穿场强。

中空网络结构 BTO/PDMS 柔性电介质复合材料通过介电常数测试发现,该结构电介质复合材料在低填充度时就具有较高的相对介电常数,相对于一般的颗粒填料复合材料有明显提升。由于 BTO 填料含量越低,复合材料的柔性也越好,这意味着网络结构复合材料可以在保持较好柔性的同时具有出色的介电储能特性,在柔性可穿戴设备等领域将具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] ABDULLAHI HASSAN Y, HU H L. Current status of polymer nanocomposite dielectrics for high-temperature applications[J]. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2020, 138: 106064.
- [2] HU H L. Polymer nanocomposite dielectrics with high electrocaloric effect for flexible solid-state cooling devices[J]. J Cent South Univ, 2022, 29(9): 2857–2872.
- [3] ZHOU Y, LIU K, ZHOU Y, et al. Synthesis of a novel hexagonal porous TT-Nb₂O₅ via solid state reaction for high-performance lithium ion battery anodes[J]. J Cent South Univ, 2020, 27(12): 3625–3636.
- [4] LIN T Q, CHEN I W, LIU F X, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage[J]. Science, 2015, 350(6267): 1508–1513.
- [5] LI Q, CHEN L, GADINSKI M R, et al. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites[J]. Nature, 2015, 523(7562): 576–579.
- [6] ABDULLAHI HASSAN Y, CHEN L, GENG X W, et al. Electrocaloric effect of structural configured ferroelectric polymer nanocomposites for solid-state refrigeration[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(39): 46681–46693.
- [7] HU H L, ZHANG F, LUO S B, et al. Recent advances in rational design of polymer nanocomposite dielectrics for energy storage[J]. Nano Energy, 2020, 74: 104844.
- [8] LI D X, SHEN Z Y, LI Z P, et al. P-E hysteresis loop going slim in Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃-modified Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramics for energy storage applications[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(2): 183–192.
- [9] HU H L, AO L, PHAM A, et al. Oxygen vacancy dependence of magnetic behavior in the LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures[J]. Adv Mater Inter, 2016, 3(20): 1600547.
- [10] HU H L, WANG D Y, TSENG A, et al. Thickness dependence of magnetic behavior of LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures[J]. Adv Mater Inter, 2018, 5(13): 1800352.
- [11] WU H H, ZHUO F P, QIAO H M, et al. Polymer-/ ceramic-based dielectric composites for energy storage and conversion[J]. Energy Environ Mater, 2022, 5(2): 486–514.
- [12] LIN Y, ZHANG Y J, ZHAN S L, et al. Synergistically ultrahigh energy storage density and efficiency in designed sandwich-structured poly(vinylidene fluoride)-based flexible composite films induced by doping Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ whiskers[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(44): 23427–23435.

- [13] ZHA J W, ZHENG M S, FAN B H, et al. Polymer-based dielectrics with high permittivity for electric energy storage: a review[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106438.
- [14] DANG Z M, YUAN J K, YAO S H, et al. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(44): 6334–6365.
- [15] POURRAHIMI A M, HOANG T A, LIU D M, et al. Highly efficient interfaces in nanocomposites based on polyethylene and ZnO nano/hierarchical particles: a novel approach toward ultralow electrical conductivity insulations[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(39): 8651–8657.
- [16] BAHARI A, SADEGHI-NIK A, CERRO-PRADA E, et al. One-step random-walk process of nanoparticles in cement-based materials[J]. *J Cent South Univ*, 2021, 28(6): 1679–1691.
- [17] WEN Q B, QU F M, YU Z J, et al. Si-based polymer-derived ceramics for energy conversion and storage[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(2): 197–246.
- [18] HU H, ZHANG F, LIM S, et al. Surface functionalisation of carbon nanofiber and barium titanate by polydopamine to enhance the energy storage density of their nanocomposites[J]. *Compos Part B Eng*, 2019, 178: 107459.
- [19] 郑明胜. 高储能密度电介质复合材料结构设计和制备[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
- ZHENG Mingsheng. The structure design and preparation of dielectric composites with high energy density[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [20] ZHOU K, BOGGS S A, RAMPRASAD R, et al. Dielectric response and tunability of a dielectric-paraelectric composite[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(10): 102908.
- [21] HU H L, ZENG R, PHAM A, et al. Subtle interplay between localized magnetic moments and itinerant electrons in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(21): 13630–13636.
- [22] NIU X, JIAN X D, CHEN X Y, et al. Enhanced electrocaloric effect at room temperature in Mn^{2+} doped lead-free $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ ceramics via a direct measurement[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(3): 482–492.
- [23] ZHANG F, HU H L, HU S M, et al. Significant strain-rate dependence of sensing behavior in TiO_2 @carbon fibre/PDMS composites for flexible strain sensors[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(6): 1350–1359.
- [24] 陈雷, 胡海龙. 柔性 PDMS 基介电复合材料的电场及击穿损伤形貌演变规律研究[J]. *无机材料学报*, 2023, 38(2): 155–162.
- CHEN Lei, HU Hailong. *J Inorg Mater*, 2023, 38(2): 155–162.
- [25] 查俊伟, 郑明胜, 党智敏. 铁电聚合物基纳米复合电介质储能材料研究进展[J]. *高电压技术*, 2017, 43(7): 2194–2203.
- ZHA Junwei, ZHENG Mingsheng, DANG Zhimin. *High Volt Eng*, 2017, 43(7): 2194–2203.

Preparation of Flexible Barium Titanate/Polydimethylsiloxane Composites with Hierarchical Microstructure and Optimization of Dielectric Performance

HU Hailong, MENG Linghan, HASSAN Yusuf Abdullahi

(Research Institute of Aerospace Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract

Introduction Flexible and stretchable electronics have attracted much attention due to their potential applications in wearable devices, robotics, and healthcare. Among various materials, barium titanate (BTO) is a promising candidate for flexible and stretchable electronics because of its high dielectric constant, piezoelectric property, and superior thermal stability. However, the brittle nature of BTO restricts its application in flexible and stretchable devices. Polymer composites such as polydimethylsiloxane (PDMS) can be used, providing a flexibility and a stretchability for BTO-based devices. In this paper, flexible BTO/PDMS composites with a hierarchical microstructure were prepared and their dielectric performance was optimized. The hierarchical microstructure could enhance the mechanical properties, electrical conductivity, and dielectric performance of the composites. This study could provide valuable insights into the design and fabrication of flexible and stretchable electronic devices based on BTO/PDMS composites.

Methods A piece of foam nickel was prepared, cleaned with acetone under ultrasound for 10 min and then washed with deionized water for several times to remove impurities on the surface. An isopropanol was used as a solvent, an appropriate amount of phenolic resin was used as a stabilizer, and an appropriate amount of aluminum nitrate nonahydrate was added to make the BTO positively charged. Little precipitation occurred after mechanical stirring and ultrasonic treatment. A uniform and stable barium titanate suspension was formed. A layer of BTO coating was deposited on the pore walls of the pretreated foam nickel by an electrophoretic deposition (EPD) process. Two copper plates were used as the poles of the electrophoretic deposition. A nickel metal foam template was fixed on a negative pole, immersing it into the EPD tank with the stable BTO suspension To prepare the samples with different BaTiO_3 contents, the diameter of the BTO framework pore was controlled via adjusting the electrophoresis time. The sample was sintered in an argon atmosphere at 1 200 °C for 2 h, and then immersed in a 1 mol/L FeCl_3 solution to completely remove the foam nickel. Finally, the sample was sintered in air at 700 °C for 2 h to remove carbon, forming a BTO framework. To determine the mass fraction of BTO, a barium titanate framework was weighed before and after penetration by epoxy resin. The PDMS (with curing agent) was filled into the porous structure and cured at room temperature for 24 h to obtain the BTO/PDMS dielectric composite material.

Results and discussion The results indicate that when the BTO content reaches 10.16% (in mass), the relative permittivity of the composite increases up to 85 at 1 000 Hz (compared to only 2.75 for pristine PDMS). Also, the dielectric permittivity increases as the

mass fraction of BTO increases from 5% to 20% (in mass). For the BTO with an ordered morphology, the dielectric permittivity value increases, improving the dielectric strength performance in specific directions. Adding PVDF slightly increases the dielectric permittivity, while reducing the difference between the dielectric properties of filler and substrate, thereby enhancing the dielectric strength performance *via* combining PVDF with PDMS to form a core-shell structure and optimizing the dielectric properties by a finite element method. The hierarchical microstructure of the composites plays an important role in enhancing the dielectric properties. The uniform distribution of BTO particles and the interconnected porous structure of PDMS matrix provide a continuous path for the movement of charge carriers, which contributes to a high dielectric constant and a low dielectric loss of the composites. In addition, the flexible nature of PDMS matrix also makes the BTO/PDMS composites suitable for various applications, such as flexible electronic devices, sensors, and actuators.

Conclusions The BTO/PDMS flexible dielectric composites with a hierarchical microstructure were prepared by a template method and an electrophoresis deposition method with BTO as a filling material and PDMS as a matrix. The influences of filler morphology and content on the dielectric constant and dielectric strength of the composites were investigated *via* finite element simulation analysis. Two kinds of ordered network structures of the composites, *i.e.*, tetrahedral network structure and honeycomb network structure, were designed. This provides a theoretical guidance for the preparation of high-quality dielectric composite materials with superior energy storage density. The main conclusions were as follows: (1) Compared to the particle-filled composites, the BTO/PDMS composites with a hierarchical microstructure have an improved dielectric constant at a low filler content. For instance, the relative dielectric constant of the sample with 10.16% BTO could reach 85 at 1 kHz, which was 31 times higher than that of pure PDMS; (2) The morphology of filler had an impact on the dielectric performance of composites. In the case of a low filler content, the composites with a hierarchical microstructure had a higher dielectric constant rather than those with a solid network structure; (3) PVDF was used to form a nuclear shell structure (PVDF@BTO/PDMS) to improve the relative dielectric constant of the composites to a limited extent and the breakdown performance of composites; (4) The orderly network structures were designed. The ordered network structures with a tetrahedral network structure and a honeycomb network structure could improve the dielectric constant of composites to a certain extent and had the anisotropic characteristics.

Keywords composite materials; hierarchical structure; dielectric properties; finite element analysis; flexible electronics