

计及陷阱演变的高介电芳香族聚脲老化特性及机理*

冯阳 张硕 周彬 刘培焱 杨心如 李盛涛†

(西安交通大学, 电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049)

(2024 年 11 月 11 日收到; 2025 年 1 月 24 日收到修改稿)

采用热氧老化方式模拟聚脲 (polyurea, PU) 薄膜在高温工况下的老化行为, 根据 PU 薄膜介电储能特性的变化规律将其老化过程划分为 3 个阶段. 结果表明: 老化初期, 氧气的桥接作用促使分子链规整排列, 相邻脲基团之间的氢键作用稍有增强, 分子链间距减小, 介电常数减小, 而击穿场强变化较小; 老化中期, 醚键断裂并诱导形成联苯结构, 体系无定形程度加剧, 介电常数增大, 但联苯结构加深了陷阱深度, 导致载流子迁移率降低, 这提高了薄膜的击穿场强; 老化后期, 氧气促使脲基分解, 造成贡献深陷阱能级的基团数量减少, 同时主链发生裂解, 并释放 CO_2 与 H_2O 等小分子物质, 这些因素共同导致了 PU 的击穿场强显著降低. 热氧老化过程中 PU 的储能密度表现出与击穿场强相同的时间依赖性, 证明了计及陷阱演变的 PU 储能性能退化机理: 氧气对醚键和脲基的分解作用分别诱发了联苯结构的形成和主链的裂解, 这改变了陷阱深度, 其中陷阱深度越浅, PU 性能退化越显著.

关键词: 聚脲, 储能特性, 热氧老化, 退化机理**PACS:** 77.22.-d, 77.22.Gm, 77.84.Jd, 83.80.-k**DOI:** 10.7498/aps.74.20241579**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241579

1 引言

介电薄膜电容器作为重要的功率型储能器件, 是助力“双碳”战略目标实现的关键技术之一^[1-3]. 在大功率、大电流等运行工况下, 薄膜电容器内部的工作介质长期处于高温环境, 将不可避免地发生热氧老化, 导致内部产生缺陷, 进而加速性能老化甚至劣化^[4]. 因此, 开展介质薄膜热氧老化特性及机理研究, 掌握薄膜材料在热氧老化条件下的性能变化, 对于评估其稳定性和耐久性, 指导材料的选择和设计, 提高电容器的使用寿命和可靠性具有重要意义^[5].

目前已有大量研究通过模拟实际应用条件下材料的老化过程, 探索材料宏观性能的变化规律. Wang 等^[6]利用 Dissado-Hill 模型分析了热老化对

聚偏氟乙烯共聚物薄膜介电响应行为的影响, 基于松弛过程的温度依赖性评估了薄膜的老化状态. Ye 等^[7]以聚丙烯基纳米复合薄膜、国产和进口双向拉伸聚丙烯薄膜为研究对象, 研究了热老化过程中薄膜结构的演变及其对介电性能的影响, 发现老化时间延长, 介电常数和损耗的变化规律不一致, 但三者的储能特性都逐渐降低. 目前通过观察材料宏观性能参数的变化趋势来评估绝缘老化状态已有不少研究成果, 但老化过程中微观结构演变及其与宏观性能的相互作用机理还亟待研究.

Jiang 等^[8]研究了热老化时间对双层聚酯薄膜直流击穿强度的影响, 采用等温弛豫电流和脉冲电声方法分析了介质中的陷阱及其空间分布特性, 结合双极电荷输运模型, 建立了介质陷阱特性、空间电荷分布与直流击穿性能之间的关联. Li^[9]研究了电热老化条件下 Nomex 绝缘纸的陷阱特性

* 国家自然科学基金 (批准号: 52207030) 和电工材料电气绝缘全国重点实验室 (批准号: EIP22311) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn

演变规律, 结合局部放电现象、介电性能和微观形貌的变化, 分析了陷阱对电荷迁移及绝缘纸劣化的影响机理. 因此, 研究材料陷阱演变特性和机理是建立老化过程中微观结构与宏观性能关联的关键.

聚脲 (polyurea, PU) 是一类由脲基团结构单元组成的强极性聚合物, 脲基团之间能够形成强氢键作用, 这使得 PU 具备良好的介电储能特性, 是一种具有应用前景的储能薄膜电介质^[10-16]. 大量研究通过改变 PU 的结构组成或共混改性, 以同时提高材料的介电常数或击穿场强^[17-21]. 尽管已有部分学者围绕老化腐蚀对 PU 环保涂层力学性能的影响展开研究^[22-23], 但热氧老化对 PU 介电性能的影响尚未开展. Lu 等^[24]采用反应分子动力学模拟研究了聚酰亚胺 (PI) 的热氧老化过程, 发现酰亚胺环的 C—N 键断裂后会形成 CO₂ 等小分子, 导致 PI 高温下性能裂化. 因此, 结合反应分子动力学模拟研究热氧老化作用下 PU 的结构演变, 对于深入了解薄膜材料高温储能特性的老化机理具有重要意义.

本文以 PU 为研究对象, 考虑电容器电介质随运行温度和时间的退化状态, 研究热氧老化作用下 PU 薄膜微观结构与储能特性的变化规律, 结合反应分子动力学分析, 查清老化过程中 PU 微观结构的演变规律, 建立陷阱特性与微观结构的关联, 阐明计及陷阱演变的高介电芳香族 PU 老化特性及退化机理.

2 试样制备与实验

2.1 试样制备与处理

本研究利用 1, 4-苯二异氰酸酯和 2, 2-双 [4-(4-氨基苯氧基) 苯基] 丙烷 (化学当量比 1:1) 合成 PU, 反应类型为加成聚合反应, 反应过程如图 1 所示. 溶液在氮气氛围下室温反应 24 h, 随后将反应溶液在甲醇中进行沉淀处理, 过滤后获得白色 PU 产物. 将产物溶解于 N, N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 中, 以洗净的玻璃为基板, 采用流延法制备 PU 薄膜. 在此基础上, 搭建加速热氧老化平台. 基于薄膜电容器用双轴拉伸聚丙烯的最高允许运行温度, 设置老化温度为 80 °C^[25,26]. 并将独立的 PU 薄膜置于烘箱内, 80 °C 热氧老化处理不同天数, 获得 PU 热氧老化试样.

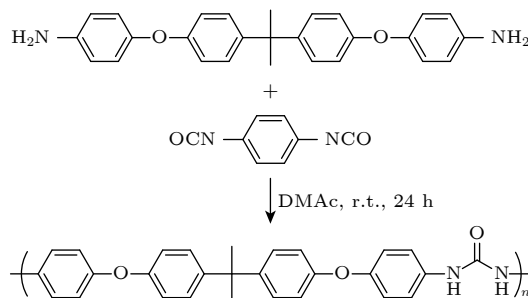


图 1 PU 合成过程

Fig. 1. PU synthesis process.

2.2 实验测试

本研究涉及结构表征和介电储能特性研究两个方面. 有关 PU 的结构表征, 第一种是对其特征官能团的测试, 采用的是红外光谱法 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), 使用了美国厂家 Thermo Scientific 生产的型号为 Nicolet iN10 的 FTIR 光谱仪进行试验, 测量光谱区域的波数范围为 500—4000 cm⁻¹; 第二种是对试样结晶特性的测试, 采用的是 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 进行测试, 其中 2 θ 角度扫描范围为 5°—25°, 扫描速率为 2(°)/min.

采用 Novocontrol Concept 80 型宽频介电谱仪对 PU 薄膜的介电特性进行测试, 介电测量系统如图 2 所示, 测试前先采用标样电容进行误差校正, 测试过程中采用的 PU 试样厚度 15—20 μ m, 试样两面的喷金圆域直径分别为 22 mm 和 25 mm, 上下两片附加电极的直径为 20 mm, 测试频率为 10⁻¹—10⁶ Hz; 采用 GJW-100 E 击穿实验仪进行直流击穿测试. 每组试样至少进行 10 次测试, 并通过双参数威布尔分布函数进行分析; 采用 6517B

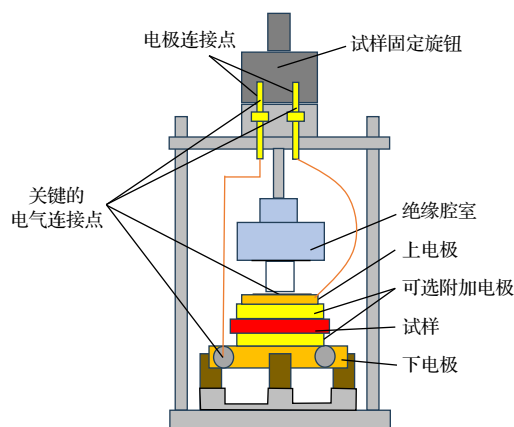


图 2 介电测量系统

Fig. 2. Dielectric measurement systems.

高阻计, 使用三电极系统测试 PU 薄膜的高场电导, PU 薄膜厚度 15—20 μm , 测试时电场范围为 10—100 MV/m; 采用 Novocontrol TSDC 型热刺激去极化电流 (thermally stimulated depolarization current, TSDC) 测试设备, 通过升温/降温的热刺激方法测量去极化电流, 从而获得 PU 薄膜的体陷阱参数, 测试时温度范围为 173.15—403.15 K.

3 结构表征

3.1 红外光谱分析

热氧老化前后 PU 薄膜的红外光谱图如图 3 所示. 在 3300 cm^{-1} 处观察胺基 ($-\text{NH}$) 的伸缩振动特征吸收峰. 结合文献可知, PU 中的脲基团以反式/反式 (*trans/trans*) 构型为主, 因而脲基中 $-\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰呈现单峰形式 [27–30]. *trans/trans* 构型的相邻脲基团在氢键作用下倾向于线性定向排列, 形成双氢键结构. 随着老化天数的增加, $-\text{N}-\text{H}$ 特征吸收峰的峰形和波数几乎不变, 而峰强度发生显著变化, 且与老化天数呈现非单调关系: 老化天数小于 8 d, 峰强度随老化天数增加逐渐增强, 表明在此阶段相邻脲基之间的氢键作用增强; 老化天数超过 8 d, 峰强度会随着老化天数的增加逐渐降低, 表明此阶段氢键作用被削弱.

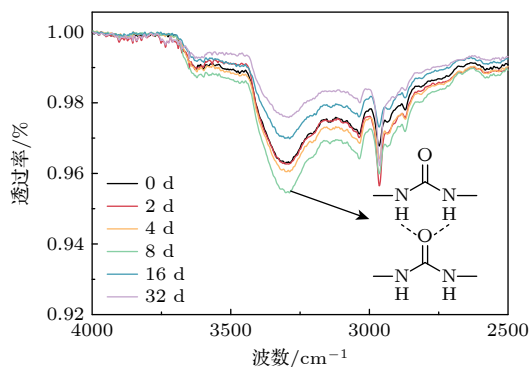


图 3 红外光谱图

Fig. 3. FTIR spectra.

3.2 X 射线衍射分析

热氧老化前后 PU 的 XRD 谱图如图 4(a) 所示. 所有试样的 XRD 谱图都显示出单一的宽衍射峰, 表明 PU 属于无定形材料, 而宽的衍射峰则是由短程有序分子链段堆积排列衍射形成. 这源自于 PU 中 *trans/trans* 构型脲基的定向规整排列,

保证了局部链段的对称性和规整性. 由于热氧老化会改变 PU 的微观结构, 因此老化试样的衍射峰的峰值位置和强度都发生了改变.

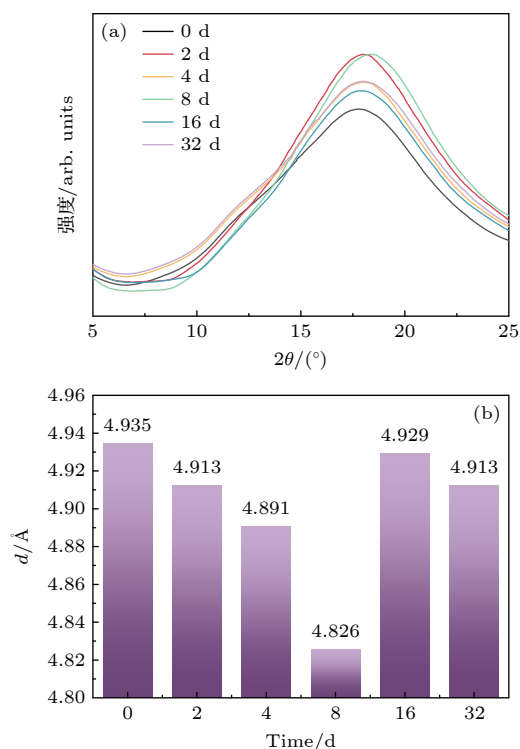


图 4 (a) XRD 图谱; (b) 分子链间距

Fig. 4. (a) XRD pattern; (b) molecular chain spacing.

PU 内部短程有序排列的链间距可以根据布拉格公式计算:

$$d_1 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (1)$$

式中, d_1 是链间距, 单位为 nm; λ 是铜靶 X 射线波长, 为 0.154 nm; θ 是入射 X 射线与相应晶面的夹角, 单位为 ($^\circ$). 基于 (1) 式, PU 分子的链间距如图 4(b) 所示. 由图 4(b) 可以发现, 随着热氧老化天数的增加, PU 分子的链间距呈现先减小后增大的趋势, 这说明热氧老化会改变 PU 内部分子链的堆积情况, 当老化天数较短时, 有利于促进分子链的紧密堆积, 而当老化天数较长时, 则会造成分子链松散排列.

3.3 PU 多级结构随老化天数的变化

为了研究 PU 在热氧老化过程中多级结构的演变过程, 在 353.15 K 条件下对所建的 PU 分子体系进行了反应分子动力学模拟: 以聚合度为 2 的 PU 分子为例, 应用基于 ReaxFF 的分子动力学模

拟方法, 结合 OVITO 可视化分析方法, 对高温下 PU 的链运动、初始裂解、裂解过程中微观动态反应路径以及主要产物形成机理进行了模拟分析.

模拟初期, PU 分子中各原子由于受热而振动加剧, 使得整个 PU 分子链在空间位置上出现扭动, 但由于化学键的束缚, 原子始终无法脱离 PU 分子. 随着时间的推移, 脲基团中键能较低的 C—N 键首先发生断裂, 并处于一种断开与重连的动态变化过程. 如图 5(a)—(c) 所示, 其中, 图 5(a) 是变化前的分子链结构, 红色虚线代表断裂的位置, 图 5(b) 是断裂后的分子链结构, 图 5(c) 是重新连接后的分子链结构. 动态变化示意图如图 5(d) 所示, 此时 PU 分子的聚合度并未改变.

同时追踪氧气中的氧原子, 探究热氧老化过程中氧气对 PU 分子结构的影响. 如图 5(e) 所示, 在氧气参与下, 分子链之间会短暂形成以氧原子为桥梁的连接现象, 其中黑色箭头指出了氧气连接的具

体位置. 示意图如图 5(f) 所示, 全程氧气不参与反应, 仅发挥催化剂的作用. 由此可知, 热氧老化初期, 氧气的桥接作用促使分子链重新排列, 分子链排列趋向于规整排列, 分子链间距缩小, 相邻脲基团之间的氢键作用增强, 与红外光谱结果一致.

模拟中期, PU 分子中的能量逐渐累积, 观察到醚键 (苯环间 C—O 键) 以及脲基团中 C—N 键逐步断裂, 导致分子主链开始裂解. 醚键键能较低, 为初始断键, 部分醚键断裂后, 相邻苯环自由基经过演变生成共价键, 形成了联苯结构, 如图 6(a) 所示. 由于醚键断裂的概率较低, 脲基团中 C—N 键的断裂是 PU 分子主链断裂的主要原因. 具有较高能量的 PU 分子链逐渐卷曲以降低体系能量, 体系无序化程度加深, 分子链间距增大. 该阶段分子结构变化示意图如图 6(b) 所示. 由此可知, 在热氧老化中期, PU 分子主链上 C—N 键的初始断裂以及联苯结构的形成, 使得 PU 分子链间距逐渐增大.

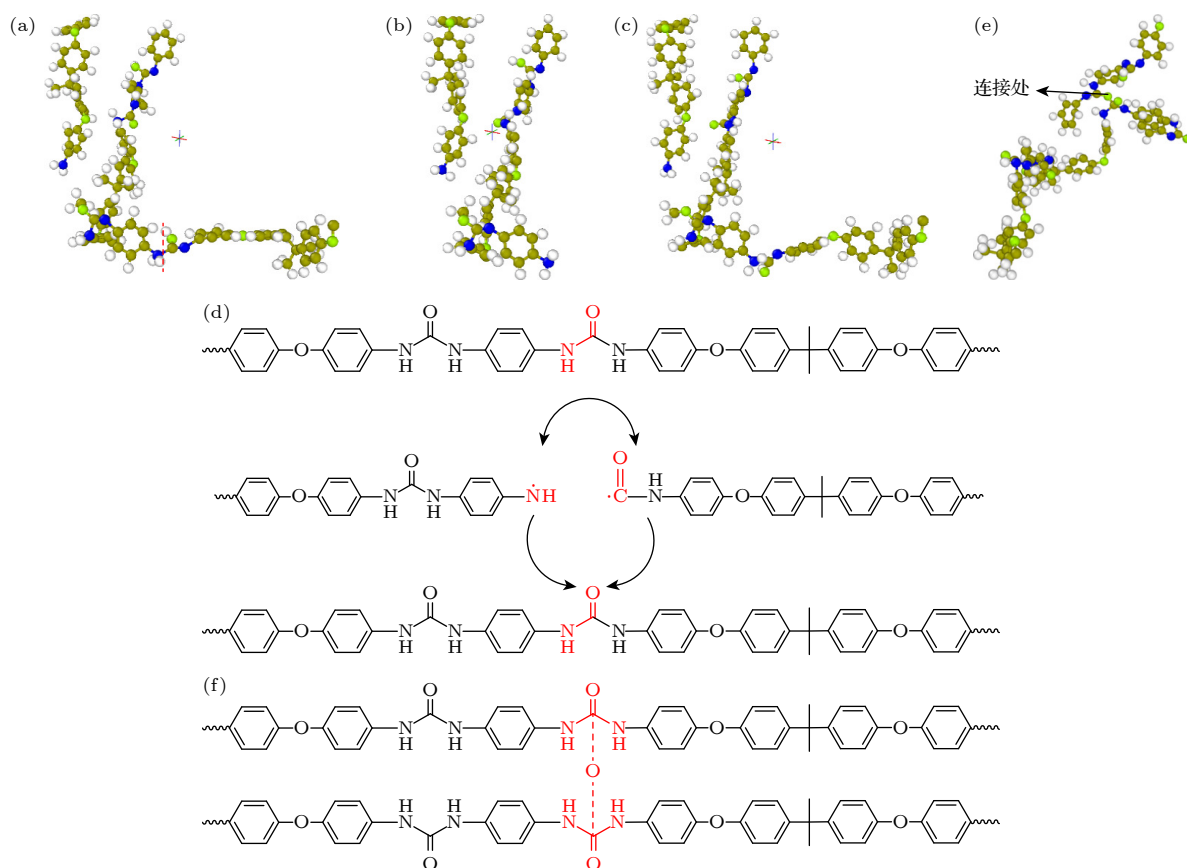


图 5 脲基中 C—N 键 (a) 断裂前; (b) 断裂时; (c) 断裂后重新连接; (d) 动态变化示意图; (e) 氧气桥接作用; (f) 示意图 (OVITO 可视化图像中的原子: 氢原子、氧原子、碳原子和氮原子分别用白色、绿色、金色和蓝色球体表示)

Fig. 5. C—N bonds in the urea group: (a) Before breakage; (b) during breakage; (c) reconnection after breakage; (d) schematic representation of the dynamics; (e) oxygen bridging; (f) schematic diagrams (atoms in the OVITO visualization image: hydrogen, oxygen, carbon and nitrogen atoms are represented by white, green, gold and blue spheres, respectively).

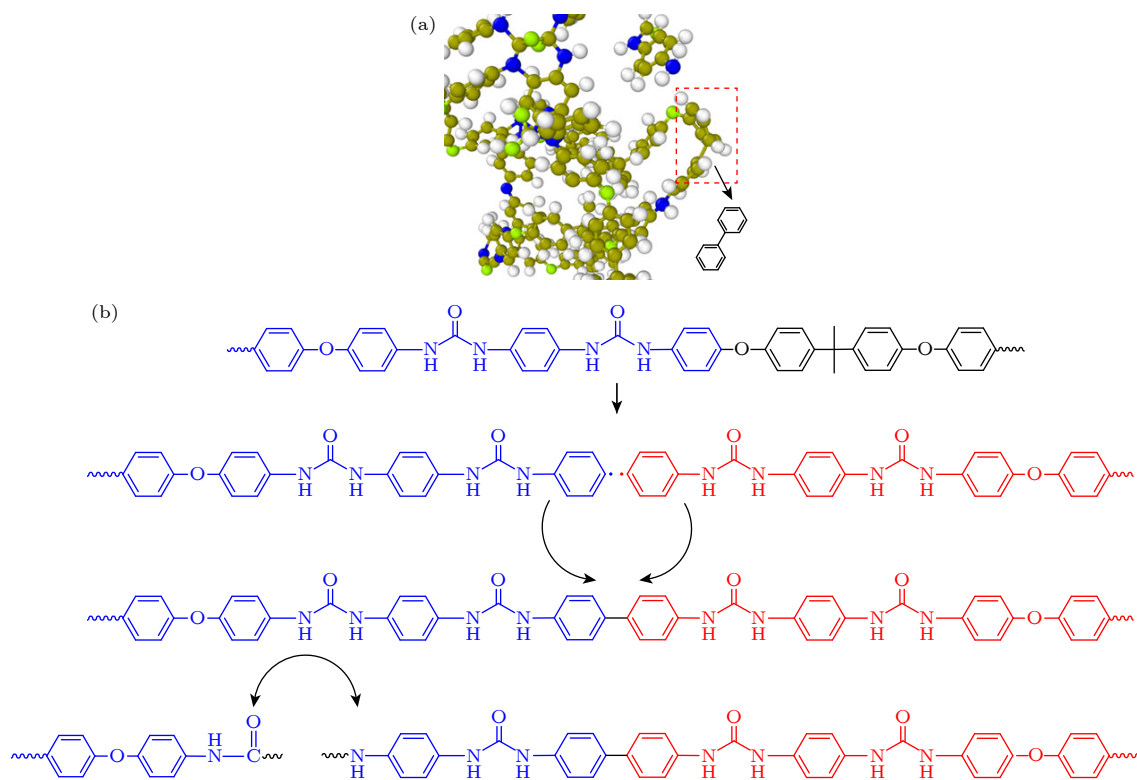


图6 (a) 联苯结构; (b) 老化中期分子结构变化示意图

Fig. 6. (a) Biphenyl structure; (b) schematic representation of molecular structure changes in the mid-aging period.

模拟后期, 脲基团中的 C—N 键持续断裂. 高温下分子链运动特性与氧气活性增强, 氧气与分子主链上脲基中的氢、碳原子反应, 导致脲基团发生不可逆的断裂, 部分脲基被氧化分解, 最终生成 CO_2 与 H_2O 等小分子产物, 如图 7 所示. 由此可知, 主链断裂引起了聚合度减小, 脲基断裂产生了 CO_2 与 H_2O 等小分子物质.

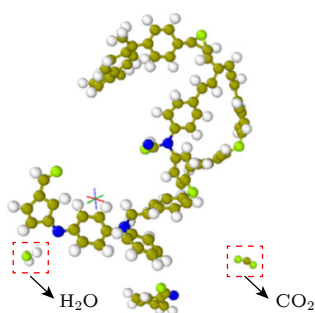


图7 部分脲基分解成小分子

Fig. 7. Partial decomposition of the urea group into small molecules.

4 介电及储能特性测试

PU 试样热氧老化过程中多级结构的变化会对介电储能特性产生影响. 本节主要关注热氧老化过

程中 PU 试样的介电松弛行为、直流击穿场强、高场电导、陷阱特性和储能密度, 分析并获取 PU 的介电储能特性随热氧老化天数的变化规律.

4.1 介电特性

图 8(a)—(c) 给出了热氧老化不同天数 PU 试样在常温下的介电常数 ϵ' (或复介电常数实部)、介电损耗 ϵ'' (或复介电常数虚部) 和电导率 σ' (或复电导率实部). 已有研究表明, PU 的偶极极化过程由高频脲基团转向和低频局部链段运动引起 [16,31,32]. 从图 8(a) 中可以看出, 所有试样的 ϵ' 随着频率的降低逐渐增大, 但在低频处表现出不同的频率依赖性: 未老化试样的低频 ϵ' 显著增大, 而老化试样的低频 ϵ' 变化较小.

从图 8(b) 中可以看出, 热氧老化前后试样的 ϵ'' 表现出不同的频率响应特性. 所有试样在高频区 (10^5 — 10^6 Hz) 均出现了一个松弛损耗峰, 松弛时间短, 命名为 β 松弛过程, β 松弛过程由脲基团沿电场方向定向运动的偶极极化过程贡献. 观察 β 松弛峰频率, 发现当老化天数不超过 8 d 时, 松弛峰频率随老化天数的增加逐渐向低频方向移动, 松弛时间增长; 当老化天数超过 8 d 时, 松弛峰频

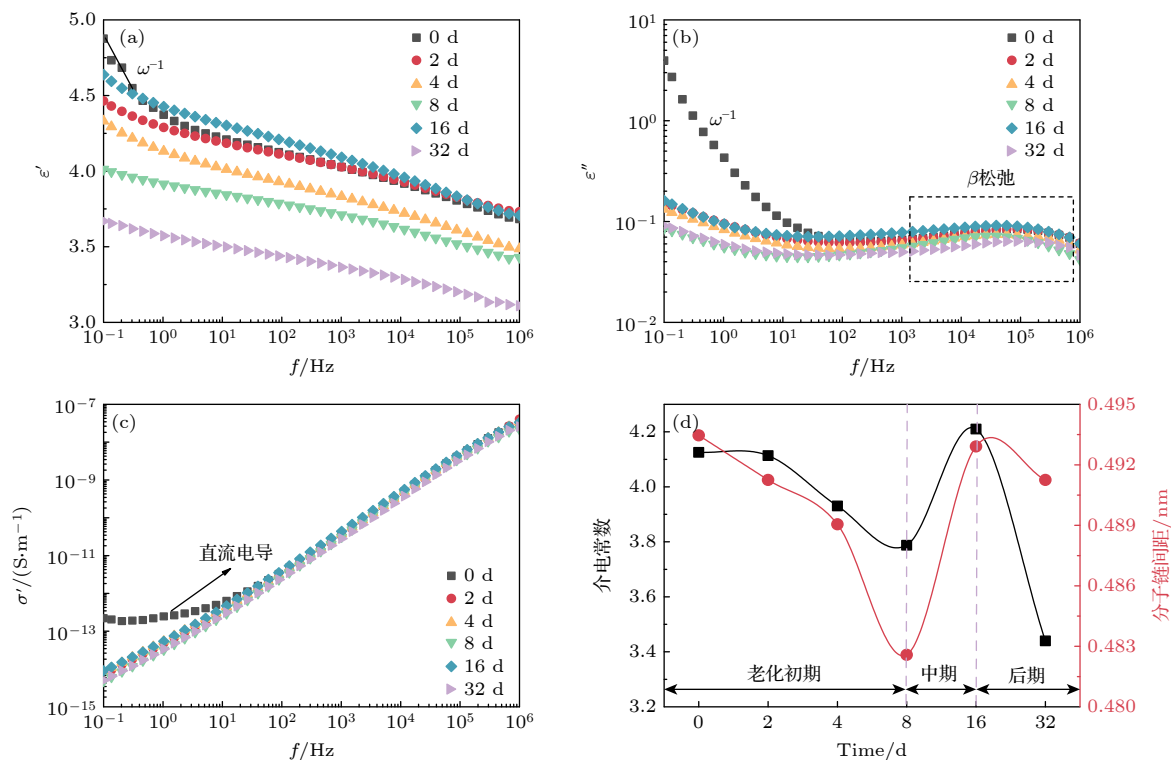


图 8 (a) 介电常数; (b) 介电损耗; (c) 电导率; (d) 介电常数和链间距的关联

Fig. 8. (a) Dielectric constant; (b) dielectric loss; (c) electrical conductivity; (d) correlation between dielectric constant and chain spacing.

率逐渐向高频方向移动, 即松弛时间缩短. 由此可知, 试样内部脲基团的转向难易程度与热氧老化天数密切相关. 当频率降低至 10^{-1} Hz 时, 新的松弛过程逐渐建立起来, 低频 ϵ'' 增大, 但老化试样的低频 ϵ'' 与复电导率实部 σ' (图 8(c)) 并没有呈现正相关关系. 因此, 老化试样中的极化过程均以偶极极化为主. 结合图 8(a)、图 8(b) 和图 8(c), 发现未老化试样表现出了不同的介电响应行为: ϵ' 与 ϵ'' 在低频区随频率降低急剧增大, 呈现典型的低频弥散现象, 意味着此时材料中出现了可观的载流子迁移现象. 这与图 8(c) 中未老化试样出现的“类直流”现象一致, 可能是由残留极性溶剂的杂质电离引起.

提取热氧老化不同天数 PU 试样在 100 Hz 下的介电常数, 建立介电常数与分子链间距的关系, 如图 8(d) 所示. 由图 8(d) 可以发现, 随着老化天数的增加, PU 的介电常数与分子链间距正相关, 均呈现先降低、后增大、最后降低的变化趋势. 结合复介电常数的频率响应特性可知, 100 Hz 处的介电常数主要由电子位移极化、原子位移极化与高频脲基团的偶极极化贡献. 考虑到热氧老化前后 PU 试样的元素组成和化学结构基本不变, 脲基团转向

极化引起的 β 松弛过程是决定介电常数的关键^[33].

建立 PU 热氧老化过程中多级结构与介电性能的关联, 具体为: 老化初期 (0—8 d), 氧气的桥接作用促使分子链排列更加规整, 分子链间距缩小, 结合图 3 红外光谱可知, 该阶段脲基团间易形成双氢键阵列, 氢键作用增强, 导致脲基团转向受阻, 介电常数减小; 老化中期 (8—16 d), PU 主链 C—N 键发生初始断裂并形成联苯结构, 使得分子链间距增大, 由红外光谱可知, 该阶段氢键作用减弱, 促使脲基团易于转向, 介电常数增大; 老化后期 (16—32 d), 部分极性脲基被氧化分解成 CO_2 与 H_2O 等小分子产物, 介电常数减小.

4.2 击穿特性与储能密度

热氧老化不同天数 PU 试样的直流击穿场强如图 9(a) 所示. 采用双参数威布尔分布进行分析, 其与击穿场强的关系式如下:

$$F(E_b; \alpha, \beta) = 1 - \exp \left\{ - (E_b / \alpha)^\beta \right\}, \quad (2)$$

E_b 是击穿场强, MV/m; α 是尺度参数, MV/m, 表示击穿概率为 63.2% 时的击穿场强; β 是形状参数, 表示数据的分散性. 结合 PU 试样的介电常数

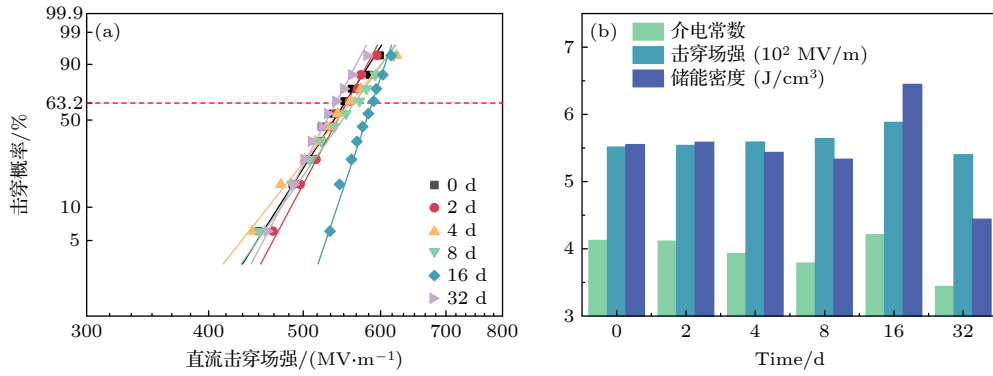


图 9 (a) 直流击穿场强; (b) 介电储能特性

Fig. 9. (a) Direct current breakdown strength; (b) dielectric energy storage characteristics.

和直流击穿场强测试结果, 依据 (3) 式计算各试样的储能密度, 如图 9(b) 所示.

$$U_e = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E_b^2, \quad (3)$$

式中, U_e 是储能密度, J/cm³; ε_0 是真空介电常数, F/m; ε_r 是相对介电常数, 无量纲; E_b 是击穿场强, MV/m. 随着老化天数的增加, PU 的直流击穿场强呈现先升高再降低的变化趋势. 而 PU 的储能密度呈现先降低、后增大、最后显著降低的变化趋势. 与介电常数相比, 热氧老化影响击穿场强是引起储能密度变化的根本原因. 当热氧老化天数为 16 d 时, PU 的介电常数和击穿场强同时达到最大值, 储能密度高达 6.45 J/cm³.

4.3 高场电导与陷阱特性

热氧老化不同天数 PU 试样的高场电导测试结果如图 10(a) 所示. 高场电导测试结果显示, 在测试场强范围内, 电导机制存在 2 个阶段.

1) 固体介质在弱电场作用下, 主要是离子电导, 由于电场的作用, 电极间由外电离源产生的离子一部分在空间复合, 另一部分运动到电极上复合, 构成电流. 此时, 电流密度随电场强度呈正比增加, 符合欧姆定律:

$$J = \sigma E, \quad (4)$$

式中, J 是电流密度, 单位为 A/m²; σ 是体积电导率, 单位为 S/m; E 是施加的电场, 单位为 MV/m.

2) 固体介质在强场作用下, 主要是电子电导. 当从阴极向介质中注入电子形成的电极注入电流大于电介质体内的电子电流时, 在阴极附近会形成负的空间电荷, 引起空间电荷限制电流, 此时空间

电荷限制电流密度与电压的平方成正比, 满足卡尔德定律:

$$J_s = \frac{9}{8} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu U^2}{d^3}, \quad (5)$$

式中, J_s 是空间电荷限制电流密度; μ 是载流子迁移率; U 是施加的电压; d 是试样厚度. 基于上述分析, 提取了热氧老化不同天数 PU 试样的载流子迁移率, 如图 10(b) 所示. 由图 10(b) 可以看出, 随着老化天数的增加, PU 介质内部载流子的迁移率呈现先降低再增大的趋势.

采用热刺激去极化电流 (Thermally stimulated depolarization current, TSDC) 实验获得绝缘介质的体陷阱参数. 本文主要研究由陷阱电荷引起的热刺激电流, 考虑数个陷阱松弛峰的热刺激去极化电流密度可以用 (6) 式表示:

$$j(T) = A \exp \left[-\frac{E_a}{k_B T} - \frac{1}{\beta_T \tau_0} \int_{T_0}^{T'} \exp \left(-\frac{E_a}{k_B T} \right) dT \right], \quad (6)$$

式中, $j(T)$ 为电流密度; A 为常数; E_a 为弛豫过程的活化能; k_B 为玻尔兹曼常数; β_T 为升温速率; τ_0 为弛豫时间常数; T_0 和 T' 分别是起始温度和终止温度.

根据 (6) 式, 采用全电流法对实验曲线进行数值拟合, 实验曲线及其拟合曲线如图 10(c)–(h) 所示. 由图 10(c)–(h) 可以发现, 在 197, 289, 326, 362 K 处存在明显的峰. 结合宽带介电光谱测试结果可知, 这些峰值分别归因于形成氢键阵列的脲基团的偶极极化、“游离”脲基团的偶极极化、局部链段运动与大分子链运动; 而位于 388 K 高温处的峰则是由脱陷电荷引起的, 这表明在相对高温处的陷阱松弛峰 1(Peak 1) 可视作深陷阱中心.

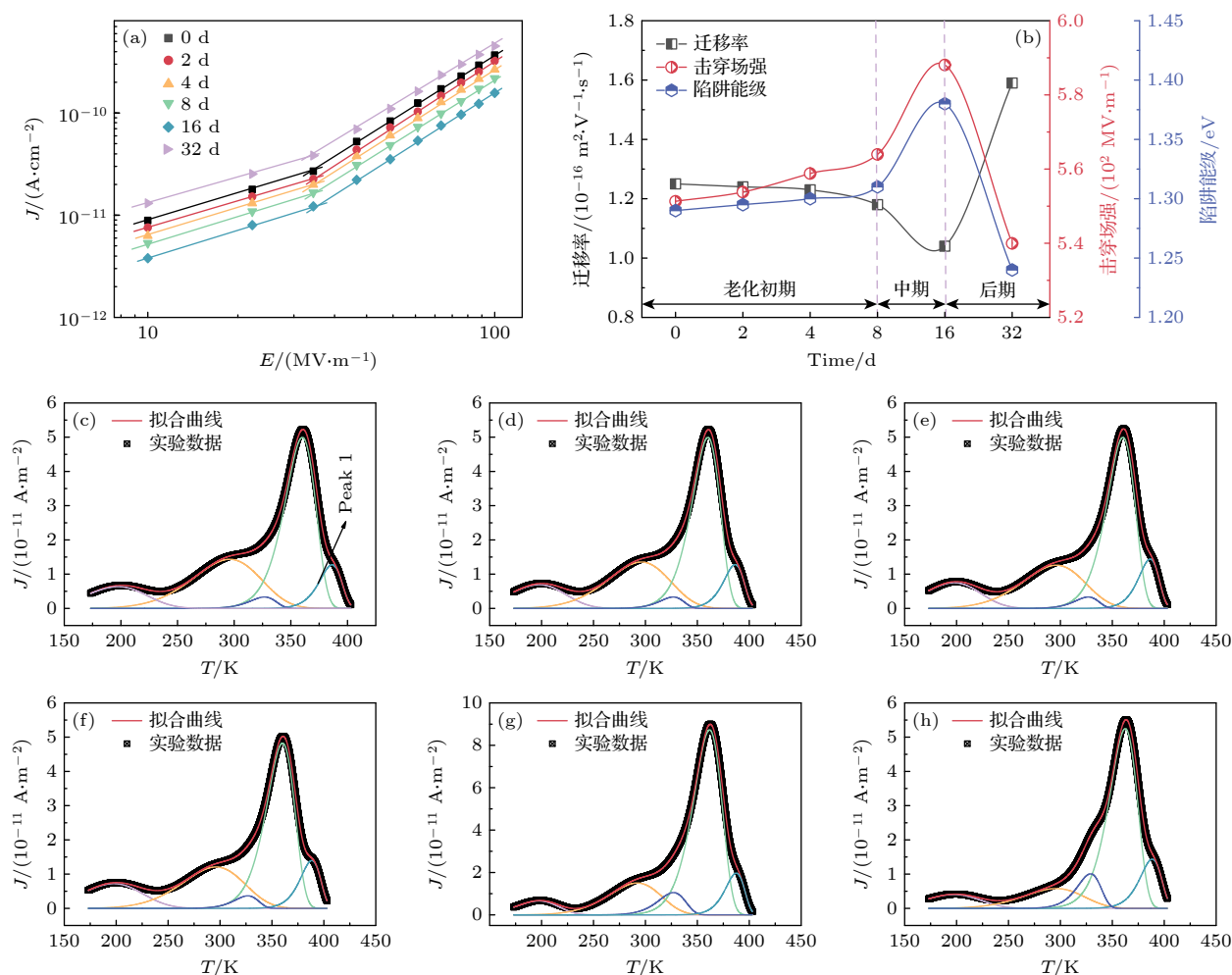


图 10 (a) 高场电导; (b) 载流子迁移率、击穿强度和深陷阱能级的关系图; TSDC 曲线 (其中图 (c), (d), (e), (f), (g), (h) 分别对应 0, 2, 4, 8, 16, 32 d)

Fig. 10. (a) High-field conductance; (b) plot of carrier mobility, breakdown strength and deep trap energy levels; TSDC curves (where (c), (d), (e), (f), (g), and (h) correspond to 0, 2, 4, 8, 16, and 32 days, respectively).

深陷阱中心会对介质内的电荷输运以及宏观击穿场强产生影响. 因此, 提取热氧老化不同天数 PU 试样的陷阱参数 (E_a)、载流子迁移率以及击穿场强, 如图 10(b) 所示, 建立载流子迁移率、击穿场强与陷阱深度之间的关系. 结果表明, 陷阱能级越深, 对电荷的捕获作用越强, 载流子迁移率越小, 击穿场强越大.

4.4 PU 多级结构演变对陷阱特性的影响

为理解热氧老化过程中 PU 多级结构演变对陷阱特性的影响, 基于反应分子动力学计算结果, 追踪并提取高温下 PU 热氧老化的微观动态反应路径以及主要分子结构. 采用密度泛函理论计算各特征结构的电子能级结构和态密度 (density of electronic states, DOS), 分析陷阱特性的时空演

变机制. 图 11 展示了在费米能级附近 $-6 \sim 1$ eV 能量处, 热氧老化过程中 PU 结构模型的能级结构、DOS 和未占有电子的能级最低轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 分布. PU 的禁带宽度大于 3 eV, 为典型的绝缘体. 未老化时 PU 分子能级结构如图 11(a) 所示, 结果显示, 其中存在陷阱能级, 且主要由苯环与脲的原子轨道贡献. PU 的 DOS 中出现孤立尖峰, 这些局域态远离导带底端, 认为是陷阱, 陷阱深度约 1.80 eV, 属于深陷阱, 如图 11(d) 所示.

热氧老化初期, 在氧气桥接作用下, PU 分子链排列更为规整, 分子链间距缩小. 与未老化时 PU 的典型结构相比, 此时体系的深陷阱仍由苯环与脲基的原子轨道贡献 (图 11(b)), 但陷阱能级加深, 深陷阱能级距离导带底约 1.82 eV, 如图 11(e)

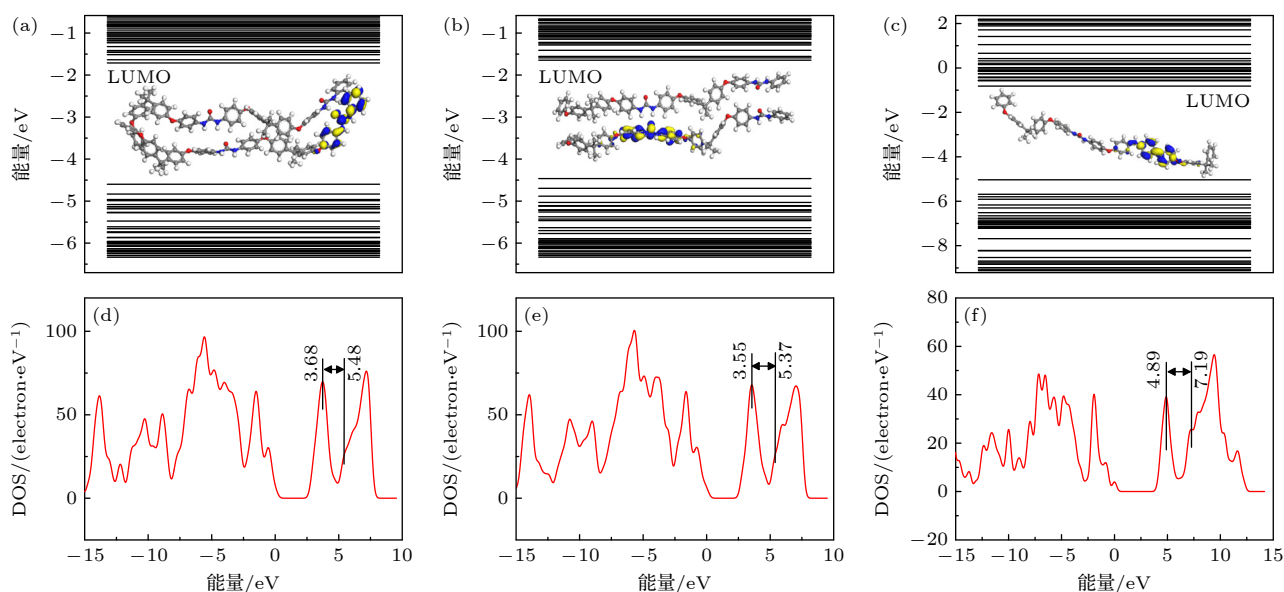


图 11 PU 能带结构与 LUMO 轨道能级分布 (a) 未老化; (b) 老化初期; (c) 老化中期. DOS (d) 未老化; (e) 老化初期; (f) 老化中期

Fig. 11. Energy band structure and LUMO orbital energy level distribution: (a) Unaged, (b) early aged, (c) mid aged of PU. DOS: (d) Unaged; (e) early aged; (f) mid aged of PU.

所示. 电子较难从陷阱能级跃迁至导带, 载流子迁移率减小, 击穿场强稍有增大.

热氧老化中期, 由醚键断裂生成的联苯结构也会影响材料的陷阱特性. 此时, 体系的深陷阱由联苯的原子轨道贡献 (图 11(c)), 陷阱能级显著加深, 深陷阱能级距离导带底增大至 2.30 eV, 如图 11(f) 所示, 电子难以从陷阱能级跃迁至导带, 载流子迁移率减小, 击穿场强显著增大. 这与高场电导和 TSDC 测试结果一致.

热氧老化后期, 由于氧气对脬基的分解作用, 能够贡献深陷阱能级的基团数目减少, 进而导致陷阱能级变浅、陷阱密度减少; 与此同时, 主链断裂, PU 聚合度减小, CO_2 与 H_2O 等小分子物质产生, 这些共同导致 PU 的击穿场强显著降低.

5 结 论

本文针对薄膜电容器高温储能特性老化问题, 采用结构表征与反应分子动力学计算相结合的方法, 查清了热氧老化过程中 PU 多级结构的演变过程, 并结合性能测试揭示了多级结构演变对 PU 介电储能特性的影响规律, 发现其储能密度表现出与击穿场强相同的时间依赖性. 基于密度泛函理论建立了 PU 结构、陷阱特性与击穿场强的关联, 进而阐明了计及陷阱演变的 PU 储能特性老化机理.

1) 热氧老化初期, 脬基在高温下处于动态变化状态, 氧气的桥接作用促使分子链趋于规整排列, 分子链间距缩小, 相邻脬基团之间的氢键作用增强; 脬基团难以转向, 介电常数减小, 而由脬基和苯环贡献的陷阱深度加深, 击穿场强稍有提升.

2) 热氧老化中期, 醚键断裂并诱导形成联苯结构, 体系无定形程度加剧, 分子链间距增大, 脬基团易于转向, 介电常数增大; 同时, 联苯结构显著地加深了陷阱深度, 载流子迁移率降低, PU 的击穿场强显著增大至 588 MV/m, 储能密度达到 6.45 J/cm^3 .

3) 热氧老化后期, 氧气促使脬基分解, 释放出 CO_2 与 H_2O 等小分子物质; 体系偶极极化强度降低, 介电常数减小, 同时贡献深陷阱能级的基团数量减少, PU 的击穿场强显著降低, 这导致薄膜储能密度迅速降低, 储能性能明显劣化.

参考文献

- [1] Zhang H, Wei T, Zhang Q, Ma W, Fan P, Salamon D, Zhang S T, Nan B, Tan H, Ye Z G 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 16648
- [2] Palneedi H, Peddigari M, Hwang G T, Jeong D Y, Ryu J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803665
- [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 J C, Wang C L, Zhong W L, Xue X Y, Wang Y X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 776 (in Chinese) [李吉超, 王春雷, 钟维烈,

- 薛旭艳, 王渊旭 2002 物理学报 **51** 776]
- [5] 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]
- [6] Wang Q, Wu C, Gao Y F, Liu S M, Liu S Q, Zuo Z, Liang X D 2022 *High Voltage* **7** 1123
- [7] Ye R F, Pei J Y, Zheng M S, Dang Z M 2020 *Trans. Chin. Electrotech. Soc.* **35** 3529 (in Chinese) [叶润峰, 裴家耀, 郑明胜, 党智敏 2020 电工技术学报 **35** 3529]
- [8] Jiang X W, Wang S H, Wang W H, Han R 2021 *J. Electron. Mater.* **50** 2400
- [9] Li Y X 2021 *M. S. Thesis* (Chengdu: Southwest Jiaotong University) (in Chinese) [李奕萱 2021 硕士学位论文 (成都: 西南交通大学)]
- [10] Wang Y, Zhou X, Lin M R, Lu S G, Lin J H, Furman E, Zhang Q M 2010 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **17** 28
- [11] Wang Y, Zhou X, Lin M R, Zhang Q M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 202905
- [12] Feng Y, Jiang L H, Yang A Q, Liu X, Yang L Q, Lu G H, Li S T 2022 *Macromol. Rapid Commun.* **43** 2100700
- [13] Wu S, Lin M R, Burlingame Q, Zhang Q M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 072903
- [14] Zhao Z H, Zhang S, Li M R, Feng Y, Yang L Q, Li S T 2024 *J. Appl. Phys.* **135** 194103
- [15] Hattori T, Takahashi Y, Iijima M, Fukada E 1996 *9th International Symposium on Electrets (ISE 9)* Shanghai, China, September 25–30, 1996 p819
- [16] Zhao Z H, Feng Y, Yang L Q, Zhang S, Liu X, Zhang Y, Li M R, Li S T 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 232901
- [17] Wu Y J, Zhao H, Zhang N, Wang H Q, Zhang C Y, Yin L, Bai J B 2024 *J. Mater. Chem. C* **12** 2993
- [18] Zhu X D, Chen W X, Pan M, Zhou X, Zhang Y, Dong L J 2024 *ACS Appl. Polym. Mater.* **6** 4808
- [19] Feng Y, Yang L Q, Qu G H, Suga T, Nishide H, Chen G G, Li S T 2020 *Macromol. Rapid Commun.* **41** 2000167
- [20] 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 Storage Mater.* **28** 255
- [21] Hu J, Zhao X C, Xie J H, Liu Y, Sun S L 2022 *J. Polym. Res.* **29** 182
- [22] Zhang J Y, Su A S, Xu L L, Wu Z Q, Li Z Y, Zheng J 2021 *Hydro Science and Cold Zone Engineering* **4** 1 (in Chinese) [张家阳, 苏安双, 徐丽丽, 吴志琴, 李兆宇, 郑健 2021 水利科学与寒区工程 **4** 1]
- [23] Sha G R, Lai B B, Zhao Q L, Sun Y P, Wang X B, Lou W J, Liu X L 2024 *Tribology* **44** 1074 (in Chinese) [沙光荣, 来冰冰, 赵启龙, 孙一平, 王晓波, 姜文静, 刘晓玲 2024 摩擦学学报 **44** 1074]
- [24] Lu X, Han S, Li Q M, Huang X W, Wang X L, Wang G Y 2016 *Trans. Chin. Electrotech. Soc.* **31** 14 (in Chinese) [鲁旭, 韩帅, 李庆民, 黄旭炜, 王学磊, 王高勇 2016 电工技术学报 **31** 14]
- [25] Xiong J, Fan X, Long D J, Zhu B F, Zhang X, Lu J Y, Xie Y C, Zhang Z C 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 24611
- [26] Zhang C S, Zhang C, Ren C Y, Huang B D, Xing Z L, Shao T 2024 *Trans. Chin. Electrotech. Soc.* **39** 2193 (in Chinese) [张传升, 章程, 任成燕, 黄邦斗, 邢照亮, 邵涛 2024 电工技术学报 **39** 2193]
- [27] Li J L, Wang S J, Zhu Y J, Luo Z, Zhang Y R, Shao Q, Quan H, Wang M T, Hu S X, Yang M C, Fu J, Wang R Hu J, Yuan H, He J L, Li Q 2023 *J. Mater. Chem. A* **11** 10659
- [28] Yanagisawa Y, Nan Y, Okuro K, Aida T 2018 *Science* **359** 72
- [29] Sebastian N, Contal C, Sanchez-Ferrer A Pieruccini M 2018 *Soft. Matter* **14** 7839
- [30] Dong R, Ranjan V, Nardelli M B Bernholc J 2015 *Phys. Rev. B* **92** 024203
- [31] Feng Y, Qu G H, Li S T 2024 *High Voltage Eng.* **50** 2363 (in Chinese) [冯阳, 渠广昊, 李盛涛 2024 高电压技术 **50** 2363]
- [32] Jiang L H, Liu X, Hu S C, Li M R, Yang L Q, Feng Y, Li S T 2024 *Macromol. Rapid. Commun.* **45** 2300501
- [33] Feng Y, Qu G H, Li S T 2024 *Proc. CSEE* **44** 3360 (in Chinese) [冯阳, 渠广昊, 李盛涛 2024 中国电机工程学报 **44** 3360]

Aging characteristics and mechanism of high-dielectric aromatic polyureas considering trap evolutions*

FENG Yang ZHANG Shuo ZHOU Bin LIU Peiyan

YANG Xinru LI Shengtao†

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

(Received 11 November 2024; revised manuscript received 24 January 2025)

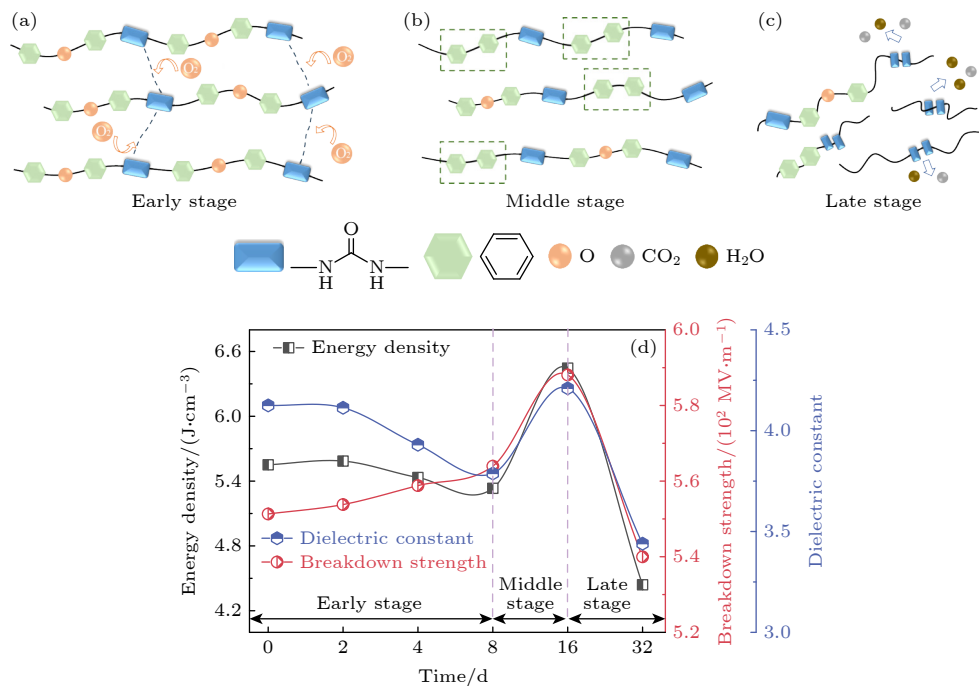
Abstract

Dielectric capacitors are essential energy storage devices with high power density. The dielectric films of capacitors will age at working temperatures, a leading their performance to degrade. Polyurea (PU) is a

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52207030) and the State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, China (Grant No. EIPE22311).

† Corresponding author. E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn

potential working dielectric for capacitors with high energy density and low dielectric loss. However, the aging characteristics and underlying mechanism of PU have not been discussed. Considering the operating temperature of commercial dielectric capacitors, the aging characteristics of PU are investigate by being exposed to 80 °C for different durations. Compared with dielectric constant, breakdown strength changes significantly with aging time which can be used as a characteristic parameter to evaluate the aging degree of PU. Combining experimental method and simulation method, the correlation between molecular structure, trap properties and breakdown strength during thermo-oxidative aging is studied and established. The results show that the thermal-oxidative aging of PU can be divided into three stages. In the early stage of aging, the bridging effect of oxygen promotes the order arrangement of molecular chains. In this stage, the molecular chain spacing decreases, but the H-bonding interaction between adjacent urea groups is enhanced slightly as shown in Fig. (a). As a result, the dielectric constant decreases, while the breakdown strength is almost unchanged. In the middle stage of aging, ether bonds break and inducing the formation of biphenyl structures and resulting in a disordered structure as illustrated in Fig. (b). The enhanced mobility effect increases the dielectric constant. Meanwhile, the biphenyl structures deepen the trap depth, resulting in the decrease of carrier mobility and the increase of the breakdown strength. In the late stage of aging, oxygen promotes the decomposition of urea groups, thereby reducing the number of urea groups that form deep traps. At the same time, the main chain undergoes breakage, releasing small molecules such as CO₂ and H₂O, which is shown in Fig. (c). These factors collectively lead to a significant reduction in the breakdown strength of PU. In addition, the variations of dielectric constant, breakdown strength and energy density in the three stages are summarized in Fig. (d).



Keywords: polyurea, energy storage characteristics, thermal-oxidative aging, degradation mechanism

PACS: 77.22.-d, 77.22.Gm, 77.84.Jd, 83.80.-k

DOI: [10.7498/aps.74.20241579](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241579)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241579](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241579)



计及陷阱演变的高介电芳香族聚脲老化特性及机理

冯阳 张硕 周彬 刘培焱 杨心如 李盛涛

Aging characteristics and mechanism of high-dielectric aromatic polyureas considering trap evolutions

FENG Yang ZHANG Shuo ZHOU Bin LIU Peiyan YANG Xinru LI Shengtao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 087701 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241579

CSTR: 32037.14.aps.74.20241579

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241579>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

物理学报. 2024, 73(7): 070701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231869>

聚偏氟乙烯基复合材料储能特性优化策略

Optimization strategies for energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites

物理学报. 2023, 72(1): 018401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222012>

限域结构热致变色相变环氧复合绝缘陷阱特性的机理

Research on trap characteristic mechanisms of thermochromic phase change epoxy composite with confined structure

物理学报. 2025, 74(1): 017701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241447>

基于电化学老化衰退模型的锂离子动力电池外特性

External characteristics of lithium-ion power battery based on electrochemical aging decay model

物理学报. 2022, 71(3): 038803 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211401>

电缆绝缘材料交联聚乙烯的老化及寿命调控

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

物理学报. 2024, 73(7): 078801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240201>

限域相变对热致变色环氧绝缘材料介电松弛特性的影响

Influence of confined phase transition on dielectric relaxation characteristics of thermochromic epoxy insulating materials

物理学报. 2023, 72(10): 107701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230253>