

# 基于界面结构调控硅粒子/聚偏氟乙烯 复合材料介电性能

周文英<sup>\*1</sup>, 张财华<sup>1</sup>, 李旭<sup>1</sup>, 张帆<sup>1</sup>, 张祥林<sup>2</sup>

(1. 西安科技大学 化学与化工学院, 西安 710054; 2. 咸阳天华电子科技有限公司, 咸阳 721000)

**摘 要:** 为降低硅粒子/聚偏氟乙烯 (Si/PVDF) 复合材料体系的介电损耗 ( $\tan\delta$ ) 及提高其击穿强度 ( $E_b$ ), 采用高温氧化及聚苯乙烯 (PS) 包覆法, 制备出两种分别具有  $\text{SiO}_2$  单壳及  $\text{SiO}_2$ @PS 双壳的  $\text{Si@SiO}_2$  和  $\text{Si@SiO}_2$ @PS 核壳结构粒子。采用 FTIR、XRD 和 TEM 分析测试了核壳粒子的壳层结构。分析测试证明, Si 粒子表面存在  $\text{SiO}_2$  和 PS 壳层。结果表明, 相比未改性 Si/PVDF 复合材料,  $\text{SiO}_2$  外壳显著降低和抑制了  $\text{Si@SiO}_2$ /PVDF 复合材料的  $\tan\delta$  和漏导电流; PS 层改进了 Si/PVDF 复合材料的界面相容性, 促进其在基体中均匀分散。双壳结构  $\text{Si@SiO}_2$ @PS/PVDF 复合材料呈现出最低  $\tan\delta$  和最高  $E_b$ 。  $\text{Si@SiO}_2$ /PVDF 和  $\text{Si@SiO}_2$ @PS/PVDF 复合材料介电性能的改善归因于 Si 表面  $\text{SiO}_2$  及  $\text{SiO}_2$ @PS 绝缘界面层有效阻止了半导体 Si 粒子间的直接接触, 极大抑制了损耗。此外, Si/PVDF 复合材料相界面缺陷减少及界面相容性改善均有效降低了局部电场畸变, 提高了体系的  $E_b$ 。  $\text{Si@SiO}_2$ @PS/PVDF 复合材料在 1 kHz 下介电常数高达 48,  $\tan\delta$  低至 0.07,  $E_b$  约为 6 kV/mm, 在微电子器件及电力设备领域具有潜在的应用价值。

**关键词：**Si；聚偏氟乙烯；界面结构；核壳结构；复合材料；介电性能

中图分类号:TM 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2020)09-2137-07

## Tailoring the dielectric properties of silicone particles/poly(vinylidene fluoride) composites based on interface structures

ZHOU Wenying<sup>\*1</sup>, ZHANG Caihua<sup>1</sup>, LI Xu<sup>1</sup>, ZHANG Fan<sup>1</sup>, ZHANG Xianglin<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China;

2. Xianyang Tianhua Electronics Technology Co. Ltd., Xianyang 721000, China)

**Abstract:** To reduce the dielectric loss( $\tan\delta$ ) and increase the dielectric breakdown strength( $E_b$ ) of silicon particles/poly(vinylidene fluoride)(Si/PVDF) composites, two kinds of core-shell structured Si particles, i.e., Si@SiO<sub>2</sub> and Si@SiO<sub>2</sub>@PS were prepared by high temperature oxidation and polystyrene(PS) coating. The FTIR, XRD and TEM measurements were used to characterize the formed shell structure. The measurements results verify the existence of SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>@PS shells on the surface of Si. The results show that the Si@SiO<sub>2</sub> interlayer significantly suppresses the  $\tan\delta$  and reduces the leakage conductivity of the Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF composites compared with Si/PVDF composites, and the double-shell Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF composites exhibit the lowest  $\tan\delta$  and the highest  $E_b$  among the three composites because the organic PS interlayer enhances the interfacial compatibility and promotes the fillers' homogeneous dispersion in PVDF. The improvement in dielectric properties of Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF and Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF composites can be ascribed to the facts that the insulating SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>@PS shells effectively prevent the semi-conducting Si particles from direct contacting, thereby remarkably reducing the  $\tan\delta$ . The enhanced phase interfacial compatibility between the Si@SiO<sub>2</sub> or Si@SiO<sub>2</sub>@PS and PVDF matrix reduces the inter-

收稿日期: 2019-10-30; 录用日期: 2020-01-06; 网络首发时间: 2020-02-10 10:52:26

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.001>

基金项目: 国家自然科学基金(51937007; 51577154)

通信作者: 周文英, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为导热电子封装与电气绝缘聚合物电介质材料 E-mail: [wyzhou2004@163.com](mailto:wyzhou2004@163.com)

引用格式: 周文英, 张财华, 李旭, 等. 基于界面结构调控硅粒子/聚偏氟乙烯复合材料介电性能 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(9): 2137-2143.  
ZHOU Wenyong, ZHANG Caihua, LI Xu, et al. Tailoring the dielectric properties of silicone particles/poly(vinylidene fluoride) composites based interface structures[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2137-2143(in Chinese).

face defects and suppresses the local electrical field distortion, thereby improving  $E_b$  of the core-shell structured Si/PVDF composites. The prepared Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF composites with a high dielectric constant of 48 and  $\tan\delta$  of 0.07,  $E_b$  of 6 kV/mm, have potential applications in the field of microelectronic devices and power equipment.

**Keywords:** Si; poly(vinylidene fluoride); interface structure; core-shell structure; composites; dielectric properties

高介电常数( $\epsilon'$ )及低介电损耗因子( $\tan\delta$ )聚合物电介质在电力设备、储能器件、生物工程及电磁武器等领域具有重要用途<sup>[1-4]</sup>。聚合物具有综合的优越性能,但其自身 $\epsilon'$ 非常低,因此,常采用金属<sup>[5-7]</sup>、碳等导体粒子<sup>[8-10]</sup>、无机铁电粒子及其他无机粒子填充聚合物来制备高介低耗的聚合物基复合电介质,降低介电材料的损耗,同时保持其高 $\epsilon'$ 及击穿强度( $E_b$ ),依然是当今介电高分子领域面临的重要挑战<sup>[11-17]</sup>。与传统的导体或无机铁电粒子等相比,半导体Si具有廉价、原料易得,较高热导率和低密度等特性,将Si粒子与聚偏氟乙烯(PVDF)复合可获得具有高 $\epsilon'$ 电介质<sup>[18-20]</sup>,但在填料临界用量下,体系的高 $\epsilon'$ 伴随着高 $\tan\delta$ ,当前有关Si/PVDF复合材料的介电性能研究相对较少。为有效降低Si/PVDF复合材料损耗,提高 $E_b$ ,本文首先于高温空气下在Si粒子表面形成绝缘SiO<sub>2</sub>层,改变Si粒子电性能;为进一步降低损耗和促进Si@SiO<sub>2</sub>在基体内均匀分散,再在Si@SiO<sub>2</sub>表面包覆一层聚苯乙烯(PS),借助于绝缘PS层与基体间的界面相容性降低界面缺陷,改善填料均匀分散,提高体系介电强度的同时,进一步抑制介电损耗。考察了单壳SiO<sub>2</sub>及双壳SiO<sub>2</sub>@PS界面层结构、填料用量及频率对Si/PVDF复合材料的微结构和介电性能影响及调控机制,期望在Si表面构筑不同界面层,以达到调控复合材料介电性能的目的,为制备高介低耗的聚合物电介质开辟新途径。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

聚偏氟乙烯(PVDF), Solef 6008, 聚合度为200 000, 上海特种塑料苏威公司; Si粒子, 1~2  $\mu\text{m}$ , 上海巷田纳米材料有限公司; 苯乙烯、聚乙烯醇, 试剂级, 天津福晨化学试剂厂; N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 天津化工试剂厂; 偶氮二异丁腈(AIBN), 分析纯, 阿拉丁; 其他药品市场采购。

### 1.2 核壳Si粒子制备

Si@SiO<sub>2</sub>核壳粒子的制备: 将装有Si粉的石英舟置于管式炉内, 通入O<sub>2</sub>, 排除空气30 min;

在O<sub>2</sub>流速为100 cm<sup>3</sup>/min下升温至700℃, 保温30 min后, 冷却至室温, 得到Si@SiO<sub>2</sub>核壳粒子。

Si@SiO<sub>2</sub>@PS双壳复合粒子的制备: 将一定量Si@SiO<sub>2</sub>和苯乙烯分散在120 mL去离子水中, 超声20 min后, 依次加入8%聚乙烯醇(PVA)水溶液6 mL及一定比例偶氮二异丁腈引发剂, 磁力搅拌10 min, 升温至60℃, 苯乙烯开始聚合, 沉积在Si粒子表面, 持续搅拌约5 h, 反应完毕, 经过滤后的包覆粒子使用去离子水和无水乙醇多次洗涤, 随后在烘箱中100℃下恒温干燥12 h, 得Si@SiO<sub>2</sub>@PS双壳结构Si粒子。

### 1.3 复合材料制备

称取不同质量的三种填料粒子(Si、Si@SiO<sub>2</sub>、Si@SiO<sub>2</sub>@PS), 用N,N-二甲基甲酰胺分散后, 超声1 h。将所需PVDF用DMF溶解。将填料分散液加入到PVDF溶液中, 经10 min超声, 室温24 h快速搅拌后, 蒸发掉溶剂, 所得试样在110℃烘箱中放置10 h。随后在热压机上热压, 温度为200℃, 压力为10 MPa, 获得不同含量及种类的Si/PVDF复合材料。

### 1.4 测试与表征

采用美国Perkin-Elmer公司的Paragon 1000型红外光谱仪表征样品的化学结构, 样品预先在100℃干燥2 h, 后与KBr粉末研磨混合压片, 进行测试。

采用日本Shimadzu公司的XRD-6000型XRD对样品的晶体结构进行分析表征。

采用日本JEOL公司的JSM-7000F型SEM观察填料的微观形貌, 样品先于液氮环境中进行脆断, 然后对断面喷金, 置于扫描电镜室中观察。

采用日本JEOL公司的JEM-2100型TEM观察样品的微观形貌。

采用美国安捷伦公司的Agilent-4294A型阻抗分析仪对复合材料进行介电性能测量。

采用北京北广精仪仪器有限公司BDJC-50kV型电击穿试验仪测试复合材料的击穿强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Si@SiO<sub>2</sub>和Si@SiO<sub>2</sub>@PS粒子的微观结构

图1为Si、Si@SiO<sub>2</sub>粒子和Si@SiO<sub>2</sub>@PS粒子

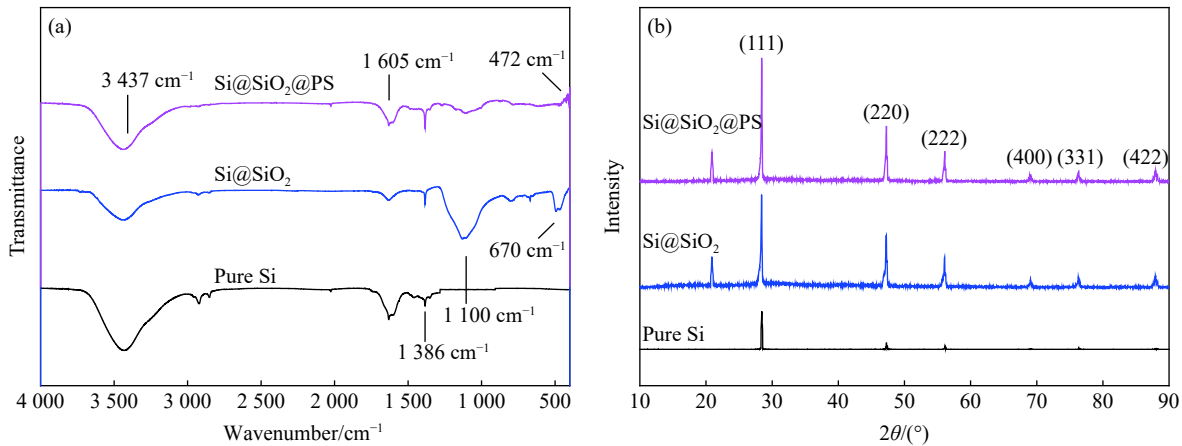


图 1 Si、Si@SiO<sub>2</sub>、Si@SiO<sub>2</sub>@PS 粒子的 FTIR(a) 和 XRD(b) 图谱

Fig. 1 FTIR spectra(a) and XRD patterns(b) of Si, Si@SiO<sub>2</sub> and Si@SiO<sub>2</sub>@PS particles

的 FTIR 和 XRD 图谱。由图 1(a) 可见，3 425 cm<sup>-1</sup> 处为 Si 表面羟基基团伸缩振动峰，1 376 cm<sup>-1</sup> 处为 Si—OH 伸缩振动吸收峰。1 116 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O—Si 不对称伸缩振动峰，670 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O—Si 对称伸缩振动峰，472 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O—Si 弯曲振动峰，表明 Si 表面高温氧化生成了 SiO<sub>2</sub>。此外，在 1 612 cm<sup>-1</sup> 处归属于苯环特征吸收峰，2 936 cm<sup>-1</sup> 处为苯环 C—H 伸缩振动吸收峰，表明 PS 包覆在 Si@SiO<sub>2</sub> 粒子表面。从图 1(b) 可以看出，28.44°、47.30°、58.86°、76.38°附近分别对应 (111)、(220)、(222)、(331) 晶面的 Si 特征衍射峰，而 Si@SiO<sub>2</sub> 粒子则出现了对应 SiO<sub>2</sub> 的 (400) 和 (422) 晶面特征衍射峰，表明生成了 Si@SiO<sub>2</sub> 粒子。Si@SiO<sub>2</sub>@PS 粒子的 XRD 图谱与 Si@SiO<sub>2</sub> 特征峰位置一样，表明 PS 属于非晶结构，包覆不影响 Si@SiO<sub>2</sub>@PS 晶体结构。

2.2 Si@SiO<sub>2</sub> 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS 粒子及其复合材料微观形貌

图 2 为核壳结构 Si@SiO<sub>2</sub> 粒子和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS 复合粒子的 TEM 图像。由图 2(a) 可以看出，高温氧化后 Si 核表面存在厚度约为 20 nm 的 SiO<sub>2</sub> 层，即 Si@SiO<sub>2</sub> 核壳粒子。图 2(b) 可以看到，PS 厚度约为 5 nm，可清晰观察到 Si 核表面的双壳结构，即单核双壳 Si@SiO<sub>2</sub>@PS 复合粒子。

图 3 为 40wt% 填料用量下 Si/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的 SEM 图像。可见，Si 粒子表面光滑，与 PVDF 界面作用弱。Si@SiO<sub>2</sub> 表面的 SiO<sub>2</sub> 表面羟基和基体间较强的作用力改善了相界面作用力<sup>[21]</sup>，相比无机粒子，有机 PS 层和 PVDF 基体间的界面相容性进一步减少了界面缺陷，促进 Si 粒子的均匀分散<sup>[22]</sup>。相比

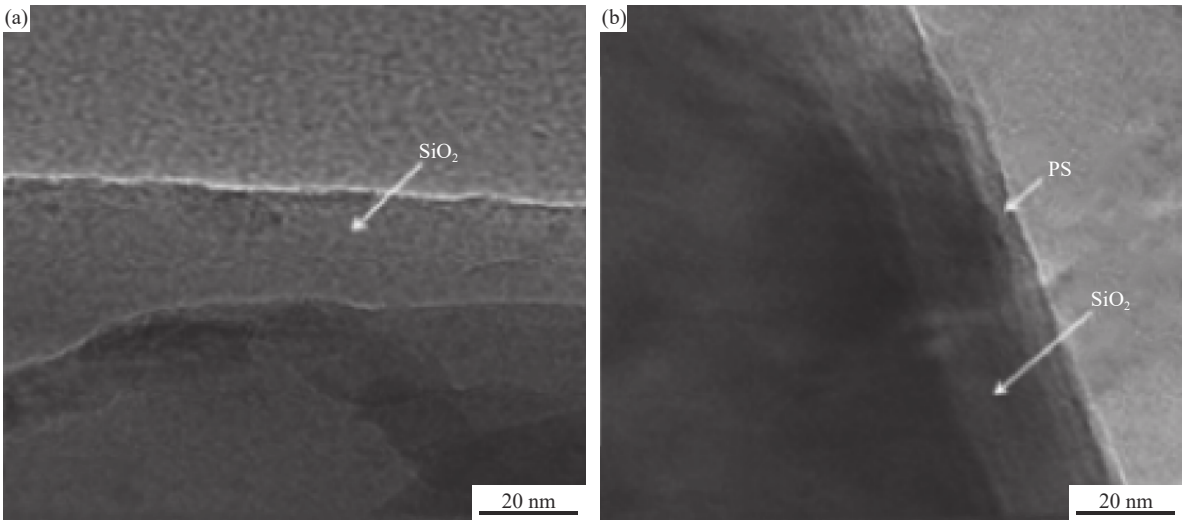


图 2 核壳结构 Si@SiO<sub>2</sub> 粒子 (a) 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS 复合粒子 (b) 的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of Si@SiO<sub>2</sub> particles (a) and Si@SiO<sub>2</sub>@PS composite particles with core-shell structure (b)

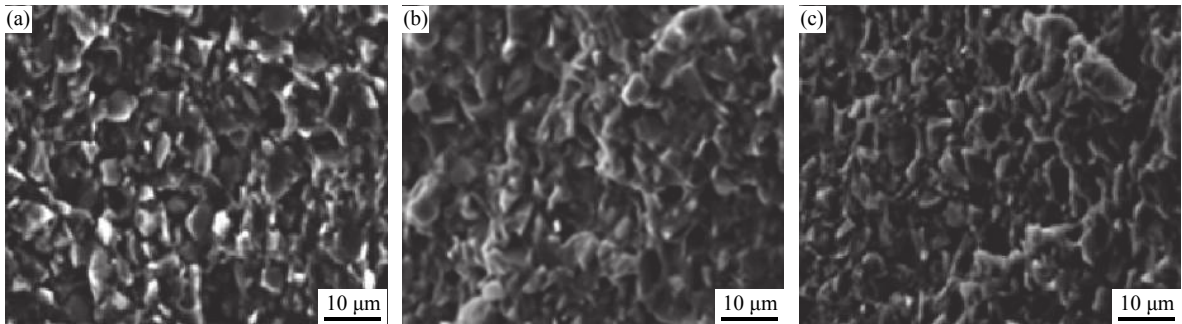


图 3 40wt% Si/PVDF(a)、40wt% Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF(b) 和 40wt% Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF(c) 复合材料的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of 40wt% Si/PVDF(a), 40wt% Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF(b) and 40wt% Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF(c) composites

Si/PVDF 复合材料，具有单壳的 Si@SiO<sub>2</sub> 和双壳结构的 Si@SiO<sub>2</sub>@PS 与 PVDF 相界面作用增强。因此，通过设计和构筑不同界面结构及界面作用力利于改善复合材料的介电及其他性能。

2.3 Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料介电性能

图 4 为 Si/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的介电性能。可见，室温下 Si/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的介

电常数均随不同结构的填料用量 ( $f$ ) 增加而增大，随频率增加而减小，为典型 Maxwell-Wager-Sillars (MWS) 极化特性。由图 4(a) 可知，Si/PVDF 复合材料的介电常数  $\epsilon'$  随  $f$  演化过程可分为 3 个阶段：(1) 起始  $f < f_c$  (填料临界用量) 时，分散在 PVDF 内少量 Si 粒子彼此分离，形成的微电容数量较少， $\epsilon'$  较 PVDF 略有增加， $\epsilon'$  与频率几乎无关，表明 Si/PVDF 复合材料内部没有大量空间电荷积累；(2) 当  $f > f_c$ ，大量 Si 粒子被非常薄的基体层隔开，

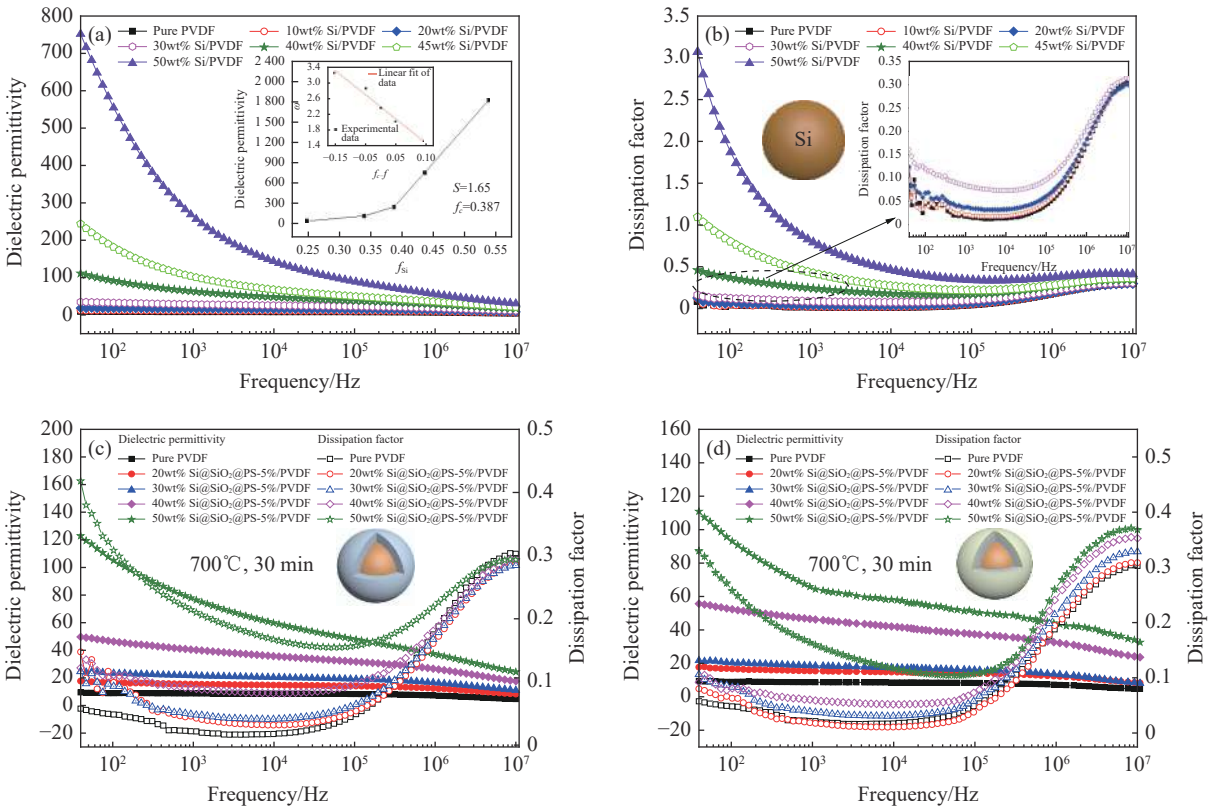


图 4 Si/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的介电性能 (内图分别为 Si/PVDF 复合材料介电常数 渗流理论计算及不同结构的核壳粒子结构示意图)

Fig. 4 Dielectric properties of Si/PVD SiO<sub>2</sub>/PVDF and Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF composites(Insets in Fig. 4 show the theoretical calculation diagram of permittivity of Si/PVDF composites and the schematic diagram of core-shell particles with different structures)

MWS效应致使电荷集聚在 Si 与基体界面, 产生大量微电容, 引起低频介电常数突然增大, 低频范围内  $\epsilon'$  明显依赖于频率。随频率增加, 界面极化落后于外部电场变化,  $\epsilon'$  降低。当频率超过  $10^4$  Hz 时,  $\epsilon'$  主要由微电容结构模型 (与频率无关) 决定; (3) 当  $f > f_c$  时, 极化效应显著增强, 微电容数目激增, 在低频范围内表现出显著频率依赖性, 低频  $\epsilon'$  显著增大。由图 4(b) 可见, 低频下 Si/PVDF 复合材料的介电损耗  $\tan\delta$  随  $f$  增加而增大, 当  $f > f_c$  时, 半导体 Si 趋于相互接触, 损耗急剧增大, 出现漏导电流。

从图 4(c) 和图 4(d) 可以看出, 在 Si 表面构筑不同结构绝缘层后, 同等填料含量下的 Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的  $\epsilon'$  低于 Si/PVDF 复合材料, 这是由于 SiO<sub>2</sub> 及 SiO<sub>2</sub>@PS 绝缘层降低了半导体 Si 的电导率, 抑制了 Si/PVDF 复合材料界面极化, 因此  $\epsilon'$  减小。此外, 相比于 Si, 绝缘 SiO<sub>2</sub> 及 SiO<sub>2</sub>@PS 外壳不仅增大了 Si 的绝缘电阻, 还有效阻挡了 Si 粒子之间的直接接触, 极大降低了体系的损耗<sup>[22]</sup>, 有效提高了  $f_c$ 。PS 层进一步降低了体系损耗, 因此 Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料具有最低  $\tan\delta$ , 如当填料用量为 50wt%、频率为  $10^2$  Hz 时, Si/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的  $\tan\delta$  分别为 2.4、0.33、0.27; 当填料用量为 40wt%、频率为  $10^3$  Hz 时, Si/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的  $\tan\delta$  分别为 0.3、0.12、0.07。当填料用量为 40wt% 时, Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料在  $10^3$  Hz 下介电常数高达 48, 而  $\tan\delta$  低至 0.07。

对于复合材料, 损耗  $\epsilon''$  可以表示为

$$\epsilon'' = \epsilon''_{DC} + \epsilon''_{MW} + \epsilon''_D \tag{1}$$

式中:  $\epsilon''_{DC}$  和  $\epsilon''_{MW}$  分别为电导和界面极化引起的损耗;  $\epsilon''_D$  为偶极损耗因子。而电导损耗为

$$\epsilon''_{DC} = \sigma_{DC}/2\pi F \tag{2}$$

式中,  $\sigma_{DC}$  和  $F$  分别为直流电导和频率。

单壳 Si@SiO<sub>2</sub> 及双壳 Si@SiO<sub>2</sub>@PS 的引入显著降低了 Si/PVDF 复合材料的电导损耗, 因此总损耗和电导率迅速下降。可见, 绝缘外壳有效阻止了 PVDF 内半导体 Si 粒子间直接接触, 避免了漏导电流产生, 相比单壳 Si@SiO<sub>2</sub>, Si@SiO<sub>2</sub>@PS 更进一步降低了 Si/PVDF 复合材料的  $\tan\delta$ , 极大地抑制了漏导电流, 降低了电导率。Si、Si@SiO<sub>2</sub> 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS 粒子在 PVDF 内部分布结构示意图如

图 5 所示。

图 6 为 Si/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的击穿强度  $E_b$  及 Weibull 分布曲线。由图 6(a) 可见, 随填料量的增加, Si/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的  $E_b$  均减小, 这是由于填料量增加, 体系载流子浓度增大, 泄露电流升高; 此外, 随填料量增加, 相界面缺陷增多。同等填料含量下, 与 Si/PVDF 复合材料相比, Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的  $E_b$  均大于 Si/PVDF 复合材料, 表明 Si 粒子表面绝缘层一方面提高了 Si 绝缘强度, 另一方面有效减少了 Si 与 PVDF 间的介电常数失配现象, 利于抑制局域电场畸变, 增大复合材料的  $E_b$ 。双壳结构 Si@SiO<sub>2</sub>@PS 比单壳结构 Si@SiO<sub>2</sub> 更明显改善 Si/PVDF 复合材料的  $E_b$ , 如当填料量为 40wt% 时, Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的  $E_b$  达 6 kV/mm, 远高于 Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料。介电强度的改善归因于 PS 与 PVDF 基体之间良好的界面相容性及较强界面作用力, 促进了 Si 粒子在基体内的均匀分散, 减少了填料粒子与基体相界面缺陷, 进一步降低了 Si/PVDF 复合材料内部界面处的局部电场畸变, 促进了界面区域空间电荷的均匀分布, 增大了击穿过程的活化能, 因此复合材料的  $E_b$  增大。

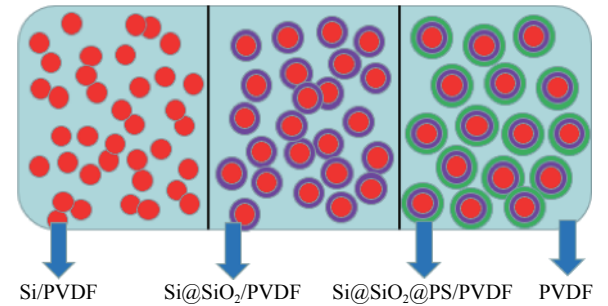


图 5 Si、Si@SiO<sub>2</sub> 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS 粒子在 PVDF 基体内的分布结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of distribution structures of Si, Si@SiO<sub>2</sub> and Si@SiO<sub>2</sub>@PS particles in PVDF matrix

Weibull 分布函数为

$$P(E) = 1 - \exp[-(E/E_b)^\beta] \tag{3}$$

$$\ln\{\ln[1/(1 - P(E))]\} = \beta(\ln E - \ln E_b) \tag{4}$$

特征击穿强度 ( $E_b$ ) 定义为破坏概率 ( $P$ ) 累积到 63.2% 的电场, 威布尔模量 ( $\beta$ ) 是曲线斜率, 量化了实验数据的散射。由图 6(b)~6(d) 可知, Si/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合

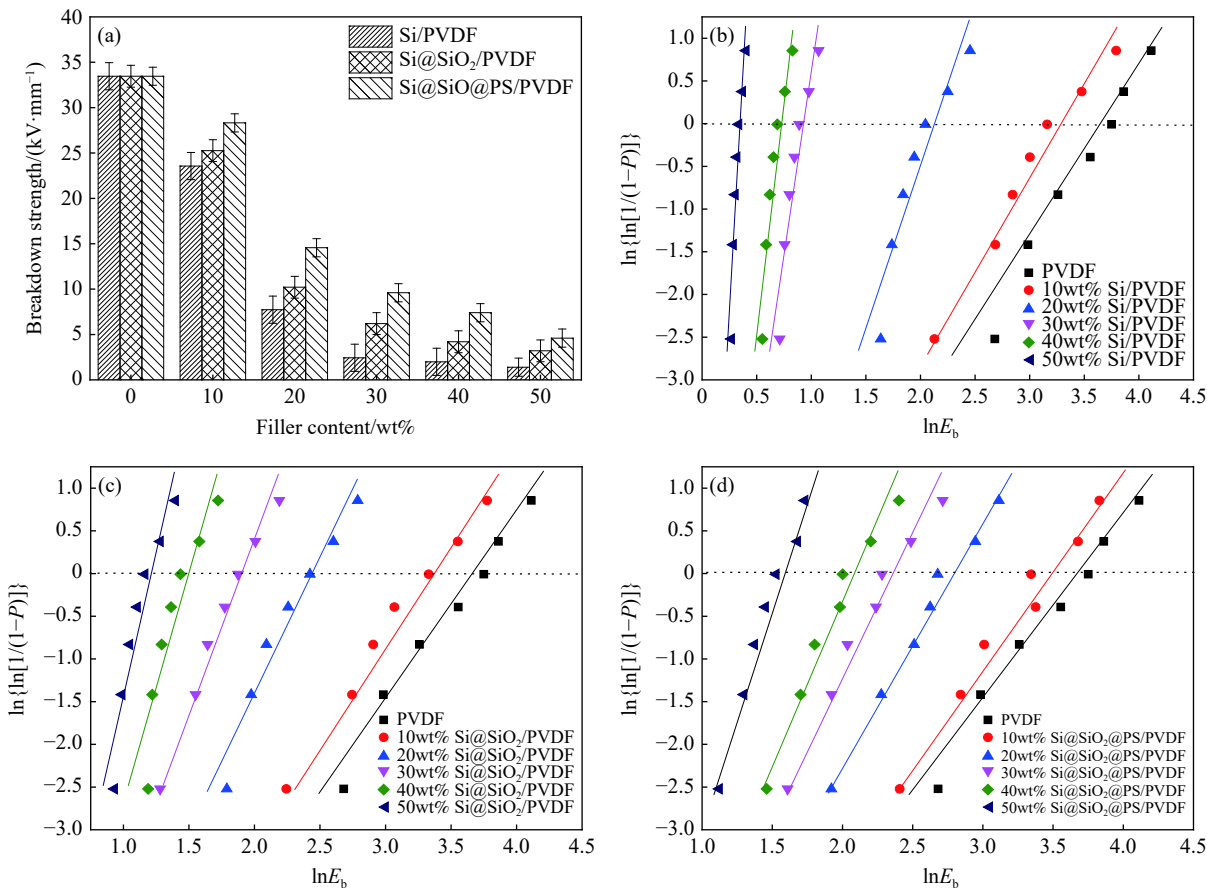


图6 Si/PVDF、Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的击穿强度 ( $E_b$ )(a) 和 Weibull 分布曲线 ((b)-(d))

Fig. 6 Dielectric breakdown strength( $E_b$ )(a) and Weibull distribution curves((b)-(d)) of Si/PVDF, Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF and Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF composites

材料的击穿电压随填料含量增加而减小，与 Si/PVDF 和 Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF 复合材料相比，Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料具有最高的  $E_b$ 。

3 结论

选用 Si 粒子为填料，利用直接氧化法和悬浮聚合法分别对 Si 进行表面改性，制备了 Si@SiO<sub>2</sub> 和 Si@SiO<sub>2</sub>@聚苯乙烯 (PS) 复合粒子，与聚偏氟乙烯 (PVDF) 复合获得 Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF 及 Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料。

(1) 高温氧化后在 Si 粒子表面形成了 SiO<sub>2</sub> 薄层，PS 成功包覆于 Si@SiO<sub>2</sub> 表面。相比未包覆 Si/PVDF 复合材料，Si@SiO<sub>2</sub> 和 Si@SiO<sub>2</sub>@PS 与 PVDF 界面作用力得到改善，均匀地分散在 PVDF 基体中。

(2) Si 粒子表面 SiO<sub>2</sub> 和 PS 绝缘层显著降低了 Si/PVDF 复合材料的介电损耗 ( $\tan\delta$ )，且保留较高介电常数 ( $\epsilon'$ )，这是由于单壳的 Si@SiO<sub>2</sub> 和双壳结构的 Si@SiO<sub>2</sub>@PS 的单绝缘层和双绝缘层有效阻碍了半导体 Si 粒子间的直接接触，抑制了载流子跃迁和漏导电流。相比单一核壳 Si@SiO<sub>2</sub>/PVDF 复

合材料，双壳结构的 Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料的  $\tan\delta$  进一步降低，而  $E_b$  增大。PS 包覆层改善了 Si@SiO<sub>2</sub> 与 PVDF 界面相容性，减少了界面缺陷，降低了 Si@SiO<sub>2</sub> 与 PVDF 界面间的介电常数差异，抑制了界面处的电场畸变，因此，Si/PVDF 复合材料的  $E_b$  明显增大。

(3) Si@SiO<sub>2</sub>@PS/PVDF 复合材料在 1 kHz 下介电常数高达 48，损耗低至 0.07，击穿电压为 6 kV/mm，在电子器件及电力设备领域具有潜在应用。

参考文献：

[1] DANG Z M, ZHENG M S, ZHA J W. 1D/2D carbon nano-material-polymer dielectric composites with high permittivity for power energy storage applications[J]. *Small*, 2016, 12(13): 1688-1701.

[2] WANG Z, HAN N M, WU Y, et al. Ultrahigh dielectric constant and low loss of highly-aligned graphene aerogel/poly(vinyl alcohol) composites with insulating barriers[J]. *Carbon*, 2017, 123: 385-394.

[3] ZHOU W Y, KOU Y J, YUAN M X, et al. Polymer composites

- filled with core@double-shell structured fillers: Effects of multiple shells on dielectric and thermal properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 181: 107686.
- [4] CHEN Y, ZHANG H B, YANG Y B, et al. High-performance epoxy nanocomposites reinforced with three-dimensional carbon nanotube sponge for electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(3): 447-455.
- [5] DANG Z M, WANG L, WANG H Y, et al. Rescaled temperature dependence of dielectric behavior of ferroelectric polymer composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(17): 172905.
- [6] QI L, LEE B I, CHEN S, et al. High-dielectric-constant silver-epoxy composites as embedded dielectrics[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(14): 1777-1781.
- [7] HE F, LAU S, CHAN H L, et al. High dielectric percolation threshold in nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride) and exfoliated graphite nanoplates[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(6): 710-715.
- [8] ZHAO Y H, LUO L, TANG H F, et al. Preparation of high-k composites with low dielectric loss based on the double-layer coaxial structure of inorganic/polymer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(21): 46299.
- [9] WANG L, DANG Z M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(4): 042903.
- [10] WU Y, LIN X, SHEN X, et al. Exceptional dielectric properties of chlorine-doped graphene oxide/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites[J]. *Carbon*, 2015, 89: 102-112.
- [11] ZHOU W Y, GONG Y, TU L, et al. Dielectric properties and thermal conductivity of core-shell structured Ni@NiO/poly(vinylidene fluoride) composites[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 693: 1-8.
- [12] WANG D, BAO Y, ZHA J W, et al. Improved dielectric properties of nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride) and poly(vinyl alcohol)-functionalized graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(11): 6273-6279.
- [13] GONG Y, ZHOU W Y, WANG Z J, et al. Towards suppressing dielectric loss of GO/PVDF nanocomposites with TA-Fe coordination complexes as an interface layer[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(12): 2415-2423.
- [14] LI Y, HUANG X, HU Z, et al. Large dielectric constant and high thermal conductivity in poly(vinylidene fluoride)/barium titanate/silicon carbide three-phase nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(11): 4396-4403.
- [15] WEI H, WU Y, LUN N, et al. Preparation and photocatalysis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles co-doped with nitrogen and lanthanum[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(4): 1305-1308.
- [16] XIE L, HUANG X, HUANG Y, et al. Core@double-shell structured BaTiO<sub>3</sub>-polymer nanocomposites with high dielectric constant and low dielectric loss for energy storage application[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(44): 22525-22537.
- [17] XU X L, YANG C J, YANG J H, et al. Excellent dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) composites based on partially reduced graphene oxide[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 109: 91-100.
- [18] LI Q, HAN K, GADINSKI M R, et al. High energy and power density capacitors from solution-processed ternary ferroelectric polymer nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(36): 6244-6249.
- [19] THAKA T, KOZAKO M, FUSE N, et al. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2005, 12(4): 669-681.
- [20] XU H P, DANG Z M, JIANG M J, et al. Enhanced dielectric properties and positive temperature coefficient effect in the binary polymer composites with surface modified carbon black[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(2): 229-234.
- [21] LIU L P, LV F Z, ZHANG Y H, et al. Enhanced dielectric performance of polyimide composites with modified sandwich-like SiO<sub>2</sub>@GO hybrids[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 99: 41-47.
- [22] DANG Z M, YUAN J K, ZHA J W, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites[J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(4): 660-672.