文章编号: 1007－4252(2024)06－0330－06 DOI: 10.20027/j.gncq.2024.0047

铝氧簇合物对聚合物薄膜电容器介电性能的影响

王国平

（福建国光新业科技股份有限公司，福建 350000）

摘要：电容器是现代电子设备的核心组件之一，其中介电层的性能对电容器的整体表现至关重要。填料掺杂量的增加通常会提高聚合物基复合电介质的介电常数，但过高的掺杂会导致界面极化和团聚，从而加剧介电损耗，导致高频电场下电容迅速降低。本研究采用含有高极性氨基异烟酸的 AlOC-58NC 作为聚合物掺杂剂，考察了其掺杂量对薄膜电容器介电性能的影响。结果显示，随着 AlOC-58NC 掺杂量的增加，薄膜电容逐渐增大，增幅可达 2.7 倍（25 Hz）。AlOC-58NC 的巨型分子尺寸（约 2.5 nm）提供了更强的极化作用和介电响应，使高频下薄膜电容相对于低频的下降幅度最低仅为 23.6%，且介电损耗维持在较低水平（D < 0.1）。本研究成功突破了介电常数与损耗之间的固有平衡，为设计聚合物复合介电材料提供了新的思路。

关键词：聚合物纳米复合材料；铝氧簇合物；薄膜电容器；介电性能；PMMA

中图分类号：TM533 **文献标志码：**A

The effect of aluminum oxo clusters on the dielectric properties of polymer film capacitors

WANG Guoping

(Fujian Guoguang Xin Ye Science & Technology, Fujian 350000, China)

Abstract: Capacitor is one of the essential components in modern electronic devices, with the performance of the dielectric layer being critical to overall functionality. Increasing the doping of filler usually enhances the dielectric constant of polymer-based composite dielectrics; however, excessive doping can lead to interfacial polarization and agglomeration, resulting in increased dielectric losses and rapid reduction of capacitance under high-frequency electric fields. In this study, AlOC-58NC containing highly polar amino isonicotinate was used as a polymer dopant, and its effect on the dielectric performance of film capacitors was investigated. The results show that as the doping amount of AlOC-58NC increases, the capacitance of the film gradually rises, with a magnitude of increase of up to 2.7 times (25 Hz). The large molecular size of AlOC-58NC (approximately 2.5 nm) contributes to stronger polarization and dielectric response, resulting in a minimal decrease of the capacitance at high frequency of only 23.6% as compared with that at low frequency and maintaining dielectric losses at a low level (D < 0.1). This study successfully breaks the inherent balance between dielectric constant and loss,

收稿日期：2024−11−04； **修订日期：**2024−12−20

作者简介：王国平（1982— ），男，硕士，高级工程师，主要研究方向为高分子电容器及薄膜电容器（E-mail: wang.guoping@fjgg.cn）

providing a novel approach for the design of polymer composite dielectric materials.

Key words: polymer nanocomposites; aluminum oxo clusters; thin film capacitors; dielectric properties; PMMA

0 引言

电介质材料以其独特的介电性能, 在电容器、传感器、存储器以及显示器等领域扮演着至关重要的角色。近年来, 聚合物电介质由于具有轻质、易制备、稳定性好、加工灵活等优点, 已成为储能用薄膜电容器[1]、场效应晶体管[2]等光电器件的理想电介质材料[3, 4]。

为了开发高性能的储能聚合物电介质, 研究人员通常以聚合物为基体材料, 通过引入纳米颗粒、小分子等填料, 构建聚合物复合电介质层[5-8]。研究者们不仅对填料种类和填料方式进行了广泛研究和实践, 还通过调节填料的掺杂含量来提高材料介电常数或击穿场强, 并借助表面处理技术改善填料的分散性, 从而在电介质性能方面取得了诸多提升, 有效促进了储能性能的优化[3, 9, 10]。

其中在聚合物纳米复合材料的研究中, 基于较高介电强度的聚合物以及纳米填料制得的复合材料表现出可观的应用前景[11, 12]。然而, 纳米填料的掺入可能会导致复合介电层的缺陷增加从而产生界面极化, 影响介电性能。因此, 选用合适的纳米填料, 能够较好地打破材料缺陷导致的介电损耗与介电性能之间的平衡, 得到具有理想性能的纳米复合电介质。目前, 该方向已经成为新的研究热点。

团簇材料在历经近百年研究发展后, 由于其具有明确的化学结构、精确的几何尺寸、可调节的电子性质以及可溶液加工等传统纳米颗粒或框架材料不具有的优点, 已经被广泛应用于催化、光电等众多领域。铝元素作为地壳中含量最丰富的金属元素, 广泛存在于自然界铝土矿、刚玉、铝硅酸盐和磷酸铝酯中。其纳米级晶态氧化物应用在碘捕获[13]、三阶非线性光学[14]、催化[15]、电容器件[4]等领域。将尺寸、电子性质可调谐的铝氧簇作为聚合物复合纳米材料的填料, 在保障聚合物纳米复合材料轻质的同时, 使得人们能够从微观层面进行材料结构的精确调控, 定向设计介电性能优异的功能材料, 以优化传统聚合物纳米复合材料。

本文以 AlOC-58NC/PMMA 复合电介质材料为研究对象, 探究了以薄膜电容器为载体, 不同铝氧团簇纳米笼结构掺杂量对 AlOC-58NC/PMMA 复合电介质材料介电性能的影响。AlOC-58NC 的簇核外围存在大量高极性氨基异烟酸有机配体, 这使得其在溶液中具有优良的溶解性 (~30 mg/mL), 并能均匀分散在聚合物基体中。研究发现, 随着 AlOC-58NC 团簇掺杂量的增加, 薄膜电容逐渐增大, 掺杂后的复合物薄膜电容增幅高达 2.7 倍(25 Hz)。同时, AlOC-58NC 巨大的分子尺寸(~2.5 nm)提供了更高的极化作用和介电响应, 使得薄膜电容下降幅度较低(最低可达 23.6%), 并且介电损耗能够维持较低水平(D<0.1)。这些结果不仅延伸了铝氧团簇在器件功能化领域的应用范围, 还拓宽了复合物介电材料掺杂剂选择的思路。

1 正文

1.1 铝氧簇与薄膜电容器的制备

铝氧簇的制备: 本研究所用的铝氧簇合物复合纳米填料 $[Al_8(OH)_4(OBu^n)_8(NH_2\text{-}IN)_{12}]$(AlOC-58NC)(在剑桥晶体学数据中心编号为 2214966), 是以异丙醇铝与 3-氨基异烟酸(NH_2-IN)为原料, 在正丁醇(n-BuOH)与 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合溶剂中, 在 100 ℃ 得温度下反应 5 天制得的。

薄膜电容器的制备: 将高掺杂的硅衬底用肥皂水漂洗 20 min, 分别在去离子水、丙酮和异丙醇中超声处理 15 min 后, 用 N_2 吹干。将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, Mn=35 000, 20 mg·mL^{-1} 的二甲亚砜溶液)与 AlOC-58NC(20 mg·mL^{-1} 的二甲亚砜溶液)以精确的质量比 2∶8、3∶7、4∶6、5∶5、6∶4 充分混合后, 立即以 2000 rpm 的转速在 Si 基底上旋涂 30 s, 然后在 80 ℃ 下退火 15 min。最后, 以 0.5 Å·s^{-1} 的速率在介电层上通过掩膜板沉积 50 nm 厚的金电极, 便制得具有不同铝氧团簇掺杂浓度的聚合物复合电介质薄膜电容器, 其结构示意图如图 1 所示。

1.2 测试表征

在配备 Ga-Kα 辐射 (λ=1.3405 Å) 的 Hybrid Pixel Array 探测器上采集 100 K 温度下的 AlOC-

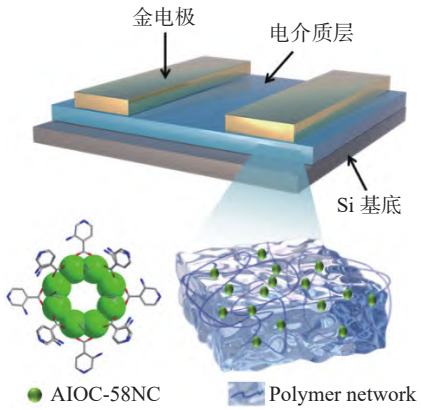

图 1 聚合物薄膜电容器结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the film capacitor structure

58NC 单晶 X 射线衍射数据。采用 OLEX^2 直接求解，并采用 SHELXL 全矩阵最小二乘法进行基于 F^2 的结构精修[16]。氢原子在理论上被加入，基于相关原子并以固定的热因子进行精修。所有吸收校正均使用多扫描程序进行。但其结构中正丁醇分子严重无序，相关的氢原子不在其中。

将簇合物 AlOC-58NC 的单晶样品放在研钵中进行研磨，并用 200 目钼筛筛分后用于粉末 X 射线衍射（PXRD）测试。PXRD 数据在 Rigaku Smart LabX 射线薄膜衍射仪上采集，使用的是 Cu K_α 辐射 (λ=1.54 Å)。使用 Accelrys 公司的 Materials Studio (version 4.4) 软件进行粉末衍射数据精修。结果显示 AlOC-58NC 属 *I*432 空间群。在精修过程中使用 Tomandl Pseudo-Voigt 函数进行整体轮廓拟合，使用 Berrar-Baldinozzi 函数进行不对称校正。

采用 TH 2827 LCR 测量仪对薄膜电容器的电容和介电损耗进行了测量，频率范围是 25 Hz-10^5 Hz。电学特性测量均在黑暗中进行，以避免在通道中产生任何光电流或激发光子。

1.3 铝氧簇的结构与稳定性

$[Al_8(OH)_4(OBu^n)_8(NH_2\text{-IN})_{12}]$（AlOC-58NC）分子环上含有 8 个 ^{n}BuO$^-$ 和 12 个 NH_2-IN 配体，8 个 ^{n}BuO$^-$ 配体轴向分立在圆环中心的上下平面。如图 2(a)所示，12 个 NH_2-IN 配体中，除了 8 个 H_2N-IN

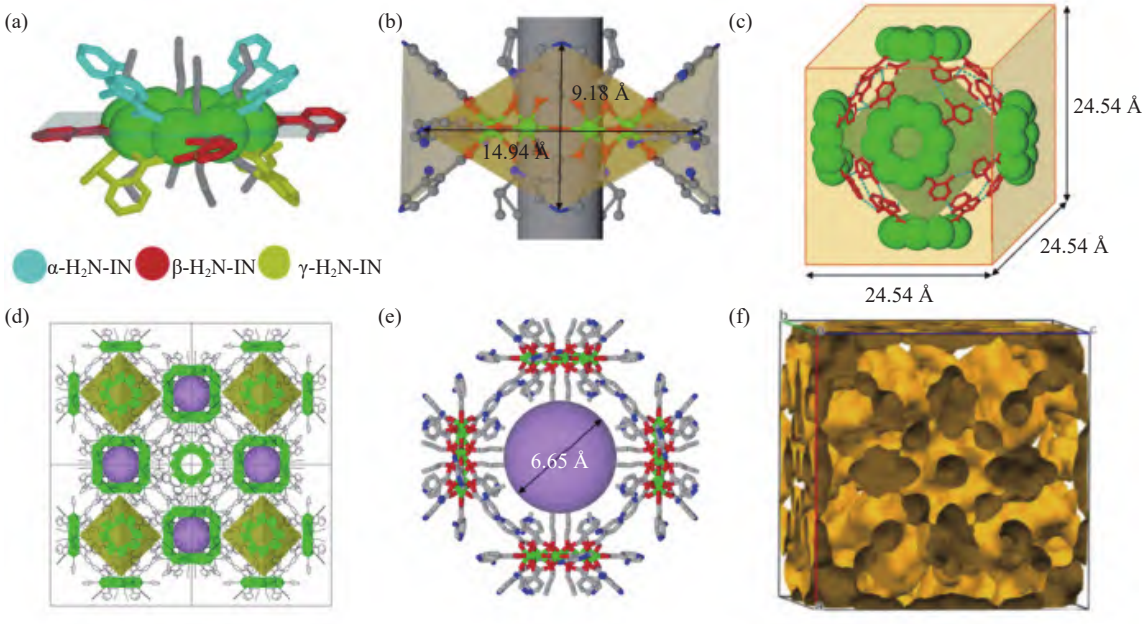

图 2 AlOC-58NC 的超分子结构。(a)环结构的侧视图(位于 Al_8 环赤道平面上方、上和赤道平面下方的 NH_2-IN 分别标记为 α、β 和 γ)；(b)开放四方腔由两个 β、一个 α 和一个 γ 位置配体构成(尺寸：9.18 Å×14.94 Å)；(c)由 N-H···N 氢键(3.00 Å)连接的八面体纳米笼(尺寸：24.54×24.54×24.54 Å)。为了清楚起见，省略了一些碳、氢原子；(d)-ABAB-交替排列的纳米笼堆叠图；(e) AlOC-58NC 的微孔组成；(f)沿 b 轴的空隙空间的透视图。

Fig. 2 Supermolecular structure of AlOC-58NC. (a) Side view of the ring structure with the Al_8 ring equator plane above, above and below the equator plane of NH_2-IN marked as α, β, and γ; (b) open tetragonal cavity consisting of two β, one α, and one γ ligands (size: 9.18 Å×14.94 Å); (c) octahedral nanocage connected by N-H···N hydrogen bonds (3.00 Å) (size: 24.54×24.54×24.54 Å). Carbon and hydrogen atoms are omitted for clarity; (d) schematic diagram of the stacking of ABAB-alternating nanocages; (e) pore composition of AlOC-58NC; (f) perspective view of the void space along the b axis.

分立于环(记为 α 和 γ)赤道面的上、下方外, 还有 4 个位于赤道平面的配体(记为 β)。相近的 2 个 β 位配体和对应 β 位之间的 1 个 α 位和 1 个 γ 位配体在铝环上形成了四个开放的四方空腔, 如图 2(b)所示。这三类配体在该铝氧簇超分子结构的形成中起到了不同的作用: α 位 NH_2-IN 相互连接形成介孔纳米笼, 24 个$^{n}BuO^{-}$配体朝向笼内部, 如图 2(c)所示; 位于 β 位的 NH_2-IN 与两个纳米笼之间存在相互作用, 而 γ 位的 NH_2-IN 通过相互作用与相邻纳米笼上的两个环连接, 如图 2(d)所示。AlOC-58NC 中纳米笼的堆积方式为-ABAB-交替(6.65 Å), 如图 2(e)所示。通过 PLATON[17] 计算, 该纳米笼化合物具有相当高的孔隙率(40.5%)。对应孔道环境, 如图 2(f)所示。

AlOC-58NC 具有良好的空气稳定性, 可在空气中稳定存在一年时间。利用 Pawley 算法对化合物的 PXRD 实验数据进行了重新分析, 得到了良好的一致性因子(R_p=3.96%, R_{wp}=5.91%), 如图 3(a)所示; 在不同极性有机溶剂(如甲醇、乙醇和 DMF 等)中浸泡 24 h 后, PXRD 数据保持良好, 进一步佐证了其结构稳定的普适性[15], 如图 3(b)所示。其在聚合物基体中能保持稳定并很好地分散, 对聚合物复合材料的粘度影响较小, 保障了材料优异的可加工性能。将 AlOC-58NC 引入至纳米复合电介质材料中, 便为电介质提供大量新的取向无序电偶极子和新的界面层, 从而增强了电介质的极化性。

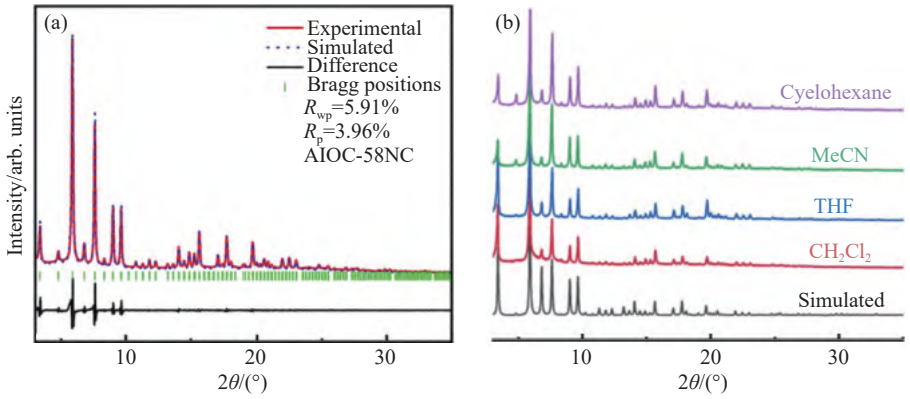

图 3　AlOC-58NC 的 PXRD 图。(a)基于 AlOC-58NC 的 PXRD 进行 Pawley 精修; (b)AlOC-58NC 在有机溶剂中室温作用 24 h 的 PXRD 图谱。

Fig. 3 PXRD pattern of AlOC-58NC. (a) PXRD pattern of AlOC-58NC was refined by Pawley based on the PXRD of AlOC-58NC. (b) PXRD pattern of ALOC-58NC at room temperature in organic solvent for 24 h.

1.4　薄膜电容器电容与团簇掺杂量关系讨论

对不同团簇掺杂量的 AlOC-58NC/PMMA 薄膜电容器进行了测试, 以考察其电容容量与电场频率之间的关系。如图 4 所示, 在 25 Hz~10^5 Hz 频率范围内, 薄膜电容随着 AlOC-58NC 团簇的掺杂量(W)的增加逐渐增大。基于对介电常数和介电损耗之间的权衡, 掺杂量的提升会加剧界面极化, 增加介电损耗。由于掺杂量达到 60% 时, 虽然介电损耗尚处于较低水平, 但进一步增加掺杂量不利于性能的提升, 因此本研究中最高掺杂量定为 60%。在 25 Hz 的低频电场下, 掺杂量为 20%~60% 的 AlOC-58NC/PMMA 薄膜电容比纯 PMMA 薄膜提高了 1.4~2.7 倍。处于 10^5 Hz 的高频电场时, 不同掺杂量的薄膜电容相比低频情况的下降幅度为 23.6%~34.3%, 而纯 PMMA 电容器的下降率为 18.6%。

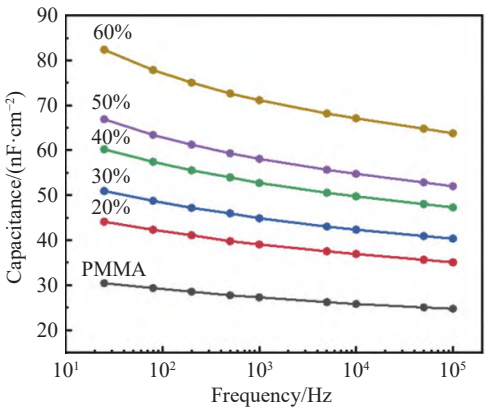

图 4　AlOC-58NC/ PMMA 复合薄膜电容器的电容随 AlOC-58NC 掺杂量的变化

Fig. 4 The capacitance of AlOC-58NC/ PMMA composite film capacitor as a function of the doping amount of AlOC-58NC

对实验结果进行分析，我们认为该薄膜电容器电容得到改善主要源于以下几点因素。第一，由于AlOC-58NC 簇合物的大小约为 2.5 nm，其与 PMMA 之间有较大界面面积，可以通过偶极界面层促进交换耦合效应，从而提供更高的极化作用和介电响应。第二，簇合物的引入提供了大量与聚合物基质偶极矩不同的电偶极子，使得电介质内电偶极子排列更加无序，在极化过程中显著地改变了整个电介质的电场分布，如图 5(a)所示。第三，参考经典的随机电阻-电容网络理论模型，如图 5(b-c)所示，PMMA 聚合物基质可以分隔 AlOC-58NC 簇合物。可将每两个相邻的 AlOC-58NC 视为电容器，中间 PMMA 作为电阻器，这些相邻的电容器串联后提供一个非常大的电容，因此掺杂 AlOC-58NC 的器件电容增大[18]，如图 5 所示。第四，界面极化(MWS)也是使电容增大的主要原因[18-20]。局域电场强度的增加促进了 AlOC-58NC/PMMA 界面载流子的迁移和积累。这种行为称为界面极化效应，是器件在低频时介电常数显著增加的原因[19]。

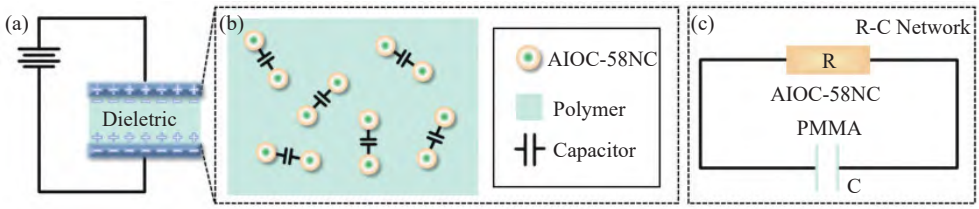

图 5 AlOC-58NC/PMMA 薄膜的随机电阻-电容网络模型。(a)电容结构；(b)微型电容器模型；(c)AlOC-58NC/PMMA 薄膜的电阻-电容网络模型。

Fig. 5 Random resistance-capacitance network model of AlOC-58NC/PMMA thin film. (a) capacitance structure; (b) Miniature capacitor model; (c) resistor-capacitance network model of AlOC-58NC/PMMA thin films.

1.5 薄膜电容器介电损耗与团簇掺杂量关系讨论

图 6 描述了薄膜电容器在 25 Hz~10^5 Hz 范围内的介电损耗，从中可见 AlOC-58NC/PMMA 薄膜电容器的介电损耗随团簇掺杂比例的增加而缓慢增加。

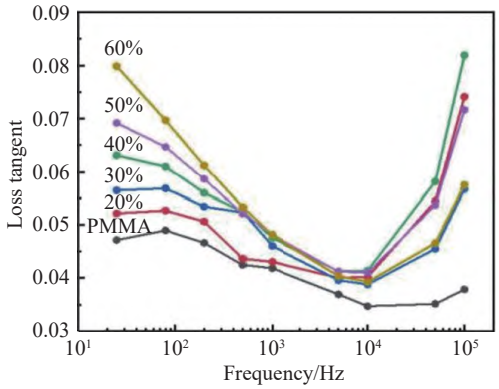

图 6 AlOC-58NC/PMMA 复合薄膜电容器的介电损耗随 AlOC-58NC 掺杂量的变化

Fig. 6 The dielectric loss of AlOC-58NC/PMMA composite film capacitor as a function of the doping amount of AlOC-58NC

其变化则主要归因以下几个方面。其一，新引入的偶极子在电场作用下会发生取向极化或位移极化，从而消耗电能。随着掺杂比例的升高，极化中心的数量增加，极化过程中消耗的能量也随之增加，导致介电损耗增大。其二，AlOC-58NC 的引入，增加了电介质薄膜中的导电载流子数量，这些导电载流子在电场作用下会发生迁移，形成电流，从而消耗电能并产生热量。随着掺杂比例的升高，导电载流子的数量增加，电流增大，介电损耗也随之增大。其三，在高频区域介电损耗快速的攀升可以归结为 AlOC-58NC 的团聚程度增大，致使 AlOC-58NC/PMMA 界面的相对面积减小，导致介电损耗骤增且偶极子的取向极化可能无法跟上电场的变化速度，进而导致了极化滞后和能量损耗[21]。随着掺杂比例的升高，这种滞后效应可能更加明显，从而进一步增大了介电损耗。

总体而言，在该电场频率范围内 AlOC-58NC/PMMA 薄膜电容器的介电损耗略高于纯 PMMA 薄膜，但不超过 0.083，仍处于一个较低的介电损耗水平。

2 结论

本文研究了不同铝氧簇掺杂量对聚合物复合纳米电介质材料制备的薄膜电容器的电容和介电

损耗的影响。当铝氧簇掺杂量为 60% 时, 薄膜电容在低频电场下比纯 PMMA 薄膜提升了 2.7 倍, 而在高频电场中电容相对低频下降 25.6%。在该掺杂量下, 薄膜的介电损耗虽略高于纯 PMMA 薄膜, 但仍未超过 0.083, 保持在较低水平。通过多重微观机理和数据分析, 本文解释了不同铝氧簇掺杂量造成器件电容和介电损耗变化的原因, 表明掺杂量提高能够有效增加器件的电容, 但也会导致低频电场下偶极子极化能垒的提高及高频电场中填料团聚的加剧, 从而增加介电损耗。综上所述, 本文验证了铝氧簇作为聚合物纳米复合材料填料的可行性, 为未来聚合物复合纳米电介质材料的合成提供了宝贵的实践参考。

参考文献:

[1] Tan Daniel, Zhang Lili, Chen Qin, et al. High-Temperature Capacitor Polymer Films[J]. Journal of Electronic Materials, 2014, 43(12): 4569-4575.

[2] 崔浩然, 宋健, 王越林, 等. 柔性可拉伸场效应晶体管器件的材料选择和器件制备 [J]. 功能材料与器件学报, 2021, 27(4): 254-266.

[3] Rao Yingli, Chortos Alex, Pfattner Raphael, et al. Stretchable Self-Healing Polymeric Dielectrics Cross-Linked Through Metal–Ligand Coordination[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(18): 6020-6027.

[4] Chen Xiaowei, Sun Yifan, Wu Xiaosong, et al. Breaking the Trade-Off Between Polymer Dielectric Constant and Loss via Aluminum Oxo Macrocycle Dopants for High-Performance Neuromorphic Electronics[J]. Advanced Materials, 2023, 35(49): e2306260.

[5] 贠浩辰, 吉喆, 张康宁, 等. PMMA 基高储能电介质材料研究进展 [J]. 绝缘材料, 2023, 56(8): 11-21.

[6] Zhang Changhai, Zhang Tongqin, Feng Mengjia, et al. Significantly Improved Energy Storage Performance of PVDF Ferroelectric Films by Blending PMMA and Filling PCBM[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(48): 16291-16303.

[7] Wei Junji, Meng Xiaojuan, Chen Xinyue, et al. Facile synthesis of fluorinated poly(arylene ether nitrile) and its dielectric properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135: 46837.

[8] 柳晓燕, 王晓花, 杨盼盼, 等. 纤维添加量对玻璃纤维@PVDF 复合电介质介电性能的影响 [J]. 功能材料与器件学报, 2023, 29(1): 41-45.

[9] Luo Suibin, Shen Yanbin, Yu Shuhui, et al. Construction of a 3D-BaTiO3 network leading to significantly enhanced dielectric permittivity and energy storage density of polymer composites[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(1): 137-144.

[10] 张亚军, 王乐, 祖帅, 等. PMMA 分子量对其电学特性的影响 [J]. 功能材料与器件学报, 2012, 18(2): 116-121.

[11] Yu Xinge, Zeng Li, Zhou Nanjia, et al. Ultra-flexible, "invisible" thin-film transistors enabled by amorphous metal oxide/polymer channel layer blends [J]. Advanced Materials, 2015, 27(14): 2390-2399.

[12] Cheng Lian, Gao Huayun, Liu Kai, et al. Research Progress on Multilayer - Structured Polymer - Based Dielectric Nanocomposites for Energy Storage[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307: 2100822.

[13] Yao Shuyang, Fang Weihui, Sun Yayong, et al. Mesoporous Assembly of Aluminum Molecular Rings for Iodine Capture[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(5): 2325-2330.

[14] Liu Yajie, Li Qiaohong, Li Dejing, et al. Designable Al(32) - Oxo Clusters with Hydrotalcite-like Structures: Snapshots of Boundary Hydrolysis and Optical Limiting[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(9): 4849-4854.

[15] Luo Dan, Xiao Han, Zhang Minyi, et al. Accurate binding of porous aluminum molecular ring catalysts with the substrate[J]. Chemical Science, 2023, 14(20): 5396-5404.

[16] Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL [J]. Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry, 2015, 71(Pt 1): 3-8.

[17] Spek A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors [J]. Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry, 2015, 71(Pt 1): 9-18.

[18] Wu Shan, Li Weiping, Lin Minren, et al. Aromatic polythiourea dielectrics with ultrahigh breakdown field strength, low dielectric loss, and high electric energy density[J]. Advanced Materials, 2013, 25(12): 1734-1738.

[19] Pradhan N. R. , Garcia C. , Chakrabarti B. , et al. Insulator-to-metal phase transition in a few-layered MoSe(2) field effect transistor [J]. Nanoscale, 2023, 15(6): 2667-2673.

[20] Qin Jian, Li Jiyuan, Lee V, et al. A theory of interactions between polarizable dielectric spheres[J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 469: 237-241.

[21] Baeg Kang-Jun, Khim Dongyoon, Kim Juhwan, et al. Controlled Charge Transport by Polymer Blend Dielectrics in Top-Gate Organic Field-Effect Transistors for Low-Voltage-Operating Complementary Circuits[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(11): 6176-6184.