

项目公示信息（技术发明奖）

一、项目名称：功能聚合物基电介质的可控构筑与表征技术

二、提名者及提名意见

提名者：陕西省教育厅

本成果完成团队在完成多个国家自然科学基金项目（编号51077028、51307046、51777047、51761135123）后，从提升聚合物基纳米电介质电气绝缘性能与拓展其微观结构及其演化测试新方法角度出发，获得多项核心技术，其中本成果代表性10项发明专利均实现企业转化（详见附件专利转化合同）提名材料齐全、规范，经完成单位公示，无知识产权纠纷，人员排序无争议，符合陕西省科学技术奖提名条件。特提名为陕西省科学技术二等奖。

三、项目简介

本成果发明了二维纳米片带隙工程调控聚合物基纳米电介质电气性能新技术(代表性发明专利1-4)

第一，不同带隙的二维纳米片宏量合成技术。利用物理场辅助、插层剥离法、氧化还原等方法，通过设计正交试验，优化工艺，获得了包括铈酸钙、氮化硼、氧化石墨烯、氧化钛、碳化钛等薄层高产率的二维材料的规模化合成技术，为利用二维纳米片改性聚合物性能进行了技术储备。

第二，不同带隙的异种纳米片提升聚合物基纳米电介质绝缘性能新技术。获得零带隙的纳米片，同时提升纳米电介质能量存储与信息存储性能新工艺；发现利用窄带隙二硫化钨纳米片，在聚合物基纳米电介质中诱导同极性空间电荷，其抑制该纳米电介质中空间电荷分布，提高其电击穿性能方法；获得利用宽带隙铁电二维纳米片提升聚合物基高温储能特性新技术。上述新工艺、新方法与新技术为利用不同带隙的二维纳米片设计高性能多功能聚合物基纳米电介质奠定的实验基础。

第三，二维纳米片维度裁剪提升聚合物基纳米电介质绝缘性能新技术。对二维氧化钛纳米片的横向尺寸裁剪，进而对其带隙宽度进行有效调控，发现了制备高带隙宽度氧化钛纳米片的新方法，其可大幅提升聚合物基纳米电介质的储能密度（与纯聚合物提升366.8%）。

发明了界面工程改善聚合物基纳米电介质电气绝缘性能新技术（见代表性发明专利5-8）

第一，利用无机界面设计提升聚合物基纳米电介质性能。利用氧化铝与氧化

硅等无机材料对多种二维纳米片进行有效包覆,获得了调控包覆层厚度及理化属性的系列技术,利用其与多种聚合物构筑复合电介质,该界面提高二维填料在聚合物纳米复合材料中的分散和界面相互作用,缓解了填料和基体之间介电常数差异大而引起局部电场畸变,降低了自由电子迁移率,进而实现了降低聚合物纳米复合材料的介电损耗和电导率,提升其电气绝缘性能。该技术为纳米填料的表面处理进行有效技术示范。

第二, 利用有机界面设计改善聚合物基纳米电介质性能。利用多巴胺与有机偶联剂等对二维纳米片进行表面处理,获得了二维材料有机表面处理最佳工艺,有机包覆的纳米片在聚合物基体中分散性良好、相容性提升且可形成部分取向排布,复合薄膜介电常数与击穿强度明显提升,实现了纳米电介质极化特性与绝缘强度的部分解耦,大幅提升了复合材料的介电储能特性。

第三, 新型有机无机杂化界面增强聚合物基纳米电介质性能。利用金属有机框架材料(MOF)与传统的聚合物电介质复合,聚合物分子链在MOF的孔道中与其金属配体形成强的键合,获得有机无机杂化界面网络,实现了复合电介质的绝缘强度与力学强度同时本质地提升(比纯聚合物提升85%以上)。该技术为聚合物基纳米电介质的新型界面构筑提出了引领性的创新,为提升聚合物基纳米电介质绝缘强度提供了技术新范式。

发明了多维纳米组分协同填充提升聚合物基纳米电介质电气绝缘性能新技术(见代表性发明专利9-10)

本研究成果为了充分发挥零维纳米材料高分散性和界面载流子疏导、一维材料超高长径比和高拉伸模量以及二维材料独特的片层阻挡载流子和高导热性等优势,通过不同维度纳米填料的多维协同,获得提升聚合物基纳米电介质电气、力学与热学等宏观性能的新技术。

第一、氮化硼基多维纳米填料提升聚合物基纳米电介质宏观性能新技术。获得了利用宽禁带二维氮化硼与零维氧化铝协同提升聚酰亚胺基纳米电介质击穿强度与电晕老化寿命的新工艺;探索出了利用二维氮化硼与零维氮化铝协同提升聚合物基纳米电介质介电性能的新技术;发现了利用二维氮化硼与一维氧化钛纳米线协同提升聚酰亚胺基纳米电介质绝缘强度与力学性能的新方法;获得了利用二维氮化硼与二维硫化钼协同显著增强聚合物基纳米电介质的界面极化,减小键合区对偶极取向极化的限制作用,提升介电常数,抑制空间电荷与介电损耗的新技术。探索出了利用二维氮化硼与二维氧化钛协同提升聚偏氟乙烯基纳米电介质介电储能特性新工艺;发现了利用高导热二维氮化硼与二维银纳米片协同提升聚偏氟乙烯基纳米电介质导热性的新方法。

第二、蒙脱土基多维纳米填料提升聚合物基纳米电介质宏观性能新技术。获得了利用高绝缘二维蒙脱土与零维氮化铝协同提升聚酰亚胺基纳米电介质击穿强度与电晕老化寿命的新工艺;探索出了利用二维蒙脱土与零维氧化钛协同提升聚酰亚胺基纳米电介质介电性能的新技术;发现了利用分层次梯度结构设计提升聚合物基纳米电介质电气性能的新方法。以上工艺技术获得聚合物基纳米电介质,

在电气性能上已经远优于商用纯聚合物,该技术也为高性能聚合物基纳米电介质的合成提供理论支持与技术积累。

发明了聚合物基纳米电介质微结构及其演化的无损表征新方法 (见附件应用证明8)

第一, 聚合物基纳米电介质微结构演化的原位表征。利用同步辐射技术探测聚合物基纳米电介质中掺杂无机纳米颗粒尺寸分布;为获得表征纳米电介质的多级结构找到新方法。研究普通 X 射线与同步辐射 X 射线小角散射测试结果发现,同步辐射 X 射线比普通 X 射线测试结果更准确,大幅度减小空气等背底的影响;利用同步辐射技术测试了多个序列聚合物基纳米电介质的微结构,快速无损地探测了包括聚合物分子链、无机纳米颗粒剂及聚合物的二级结构等散射体尺寸的多级分布,实现了对纳米电介质在空间尺度维度的统计认识。

第二, 聚合物基纳米电介质界面结构的准定量表征。关于聚合物基复合电介质中存在有机与无机界面层学者们已达成共识,但是关于界面结构模型一直处于争论阶段,界面结构的定量表征为国际难题。本成果通过引入高能同步辐射技术测试,辨识有机相与无机相间的电子密度起伏,在国际上首次定量地测试了纳米电介质的界面层厚度,解决了聚合物基纳米电介质中界面结构难于定量表征的国际公认难题。

第三, 聚合物基纳米电介质分形特征的定量表征。研究发现,利用同步辐射技术引入分形几何方法,科学地表征聚合物基纳米电介质的复杂无规结构,通过建立聚合物基纳米电介质分形几何模型,定量获得其分形维数,聚合物电介质中无规线团与其聚集成成的畴状结构都存在质量分形,无规线团的分形维数小,其质量分布不均匀,结构疏松;薄膜中的无机纳米颗粒存在表面分形特征,表面不规则且粗糙,来源于无机纳米相与聚合物分子链之间相互作用。

综上,本成果获得了一系列利用二维材料增强聚合物基纳米电介质介电性能的新技术,为新型二维材料的产业化应用进行了技术示范,同时开发了利用同步辐射技术表征聚合物基纳米电介质的新方法,不但为聚合物基纳米电介质的准确与无损的结构检测找到新工具,同时解决了聚合物基复合界面结构难于定量无损表征的国际技术难题,也为聚合物基纳米电介质动态检测提供了新思路。

四、客观评价

项目组于 2022 年 5 月 11 日,委托教育部科技查新工作站-陕西科技大学图书馆对本项目成果《高电气性能聚合物基纳米电介质制备与表征技术》进行了科技查新,查新结论为:除委托方公开发表的研究文献外,国内、国外均未见与其查新点内容完全相同的文献。在本项目成果研究过程,研究团队在《Chemical reviews》、《ACS nano》、《Nano energy》、《Energy Storage Materials》、《Journal of Materials Chemistry A》等 SCI 检索的学术期刊上发表论文 60 多篇,累计被引用次数 2300 余次,其中,ESI 高被引论文 4 篇,国际知名期刊封面论文 1 篇,得到了国内外同行的一致认可,被多所著名大学学者引用并给予高度评价。

针对本成果的发现点 1 的学术评价: 俄罗斯科学院院士、上海大学吴明红教授发表综述 (Adv. Energy Mater 10, 2020, 1903030), 大篇幅引用, 认为二维纳米材料的制备具有可重复与可推广性。美国宾夕法尼亚州立大学 Qing Wang 教授发表 (Nano Energy 2022, 99, 107314) 研究性文章, 引用本技术成果相关论文, 认为本项目利用二维纳米材料提升聚合物基纳米电介质性能的相关研究是近年利用无机纳米填料填充改性聚合物介电材料的代表, 并且认可本技术成果中提出的复合电介质介电储能性能的改善归因于填料与基体间构筑的强相互作用的界面区域的观点, 肯定了本成果中关于利用带隙工程提升聚合物基纳米电介质介电性能策略的有效性。上海交通大学黄兴益教授团队在国产权威期刊 Science Bulletin (即时 IF=20.231) 上发表题为 “Chemical adsorption on 2D dielectric nanosheets for matrix free nanocomposites with ultrahigh electrical energy storage” 的研究性论文, 该研究引用本成果中论文, 并肯定本技术成果中所提出的利用一些宽禁带无机纳米填料(如氧化铝, 氮化硼), 尤其是二维片状填料可以阻断电极处注入/激发电子, 避免二次电离导致的电子雪崩发生, 提高复合材料的击穿场强, 从而大大改善复合材料的电气绝缘性能。

针对本成果的发现点 2 的学术评价: 国内电介质领域终身成就奖获得者雷清泉院士团队在《Nano Energy》上发表题为 “Energy storage enhancement of P(VDF-TrFE-CFE)-based composites with double-shell structured BZCT nanofibers of parallel and orthogonal configurations” 的研究性论文, 该研究充分肯定并借鉴本技术成果中利用界面调控提升聚合物基纳米电介质介电性能策略。清华大学党智敏教授团队在材料科学领域权威综述期刊 Progress in Materials Science 上发表题为 “Surface engineering of 2D dielectric polymer films for scalable production of High-Energy-Density films” 的综述论文, 充分肯定了本技术成果中采用静电纺丝和热压相结合的方法制备了不同厚度的二维 BN 涂层 PC 薄膜, 并预测了一种潜在的工业生产工艺。并且正面评价了本技术成果所提出的在 PC 表面涂上最佳厚度的二维氮化硼层, 构筑无极有机界面, 可以显著抑制泄漏电流, 从而提高复合电介质高温储能特性的机制。

针对本成果的发现点 3 的学术评价: 清华大学南策文院士团队在国际著名期刊《Energy Storage Materials》上发表题为 “Enhanced electric resistivity and dielectric energy storage by vacancy defect complex” 的研究性论文。该研究中引用了对本项目成果中多维纳米协同策略对聚合物基纳米电介质电气性能提升的相关成果, 并高度评价本项目中策略的有效性与前瞻性。北京大学刘忠范院士团队在研究中设计了类似的微观结构, 同时评价本技术成果中构筑的多维微纳结构能调控电子输运, 进而调控纳米电介质的宏观介电性能。此外, ACS Nano 副主编 Rogach 教授等 10 多个研究团队引用该技术成果的相关论文, 并开展后续追踪研究。

针对本成果的发现点 4 的学术评价: 本项目成果, 在国内率先开发了利用同步辐射小角 X 射线散射探测聚合物基复合电介质内部无机纳米填料与聚合物基

体界面层，并基于小角 X 射线理论半定量地解析复合材料内部界面层的相关参数，相关工作被选为 ESI HOT 及高被引论文。北京航空航天大学材料科学与工程学院王小群教授课题组在国际知名期刊《Carbon》上发表题为“Broadband and strong electromagnetic wave absorption of epoxy composites filled with ultralow content of non-covalently modified reduced graphene oxides”的研究性论文。该论文参考本技术成果表征及解析方式，成功在其复合材料体系中半定量的解析了分形维数等参数，对其论据起到重要的支撑作用。此外，华南理工大学高分子加工工程教育部重点实验室科研人员在复合材料领域知名期刊《Composites Science and Technology》上发表题为“Compatibilizing and functionalizing polypropylene/polyethylene by in-situ exfoliating hexagonal boron nitride at interface”的研究性论文。该论文着重研究了填料六方氮化硼与聚合物基体之间的界面相互作用对复合材料热学、力学的影响机制，该研究正面评述了本项目技术中相关文章中关于界面结构创新性的表征手段对揭示相界面与复合材料性能的研究意义。

本技术成果是基于完成 4 项国家自然科学基金、3 项省部级项目，1 项厅局级项目而获得。本技术成果开发的聚合物基纳米电介质已成功在陕西华星电子集团有限公司、大同共聚（西安）有限公司、国网山西省电力公司等多个企业实际应用，其性能指标表现优异，获得客户一致好评，市场认可度高，客户反馈该产品质量稳定性高，对下游产品的品质提升具有促进作用，同时，该产品生产工艺简单，生产过程节约成本，减少生产过程能源消耗和环境污染，取得了显著的应用效果，并和相关企业长期合作，获得了合作企业的高度认可。

五、应用情况和效益

(1) 发明点一“二维纳米片带隙工程调控聚合物基纳米电介质电气性能新技术”的应用与推广

聚合物基纳米电介质在电机、电缆及电网等多个绝缘场景均是不可或缺的工程材料，其电气绝缘性能关系到供电安全及设备与人员的安全，本项目团队多年利用二维纳米的带隙调控，开发出多种聚合物基复合材料制备技术，其与陕西华星电子开发有限公司与大同共聚（西安）有限公司等企业合作，合作开发多种聚合物基复合电介质产品，经其公司专业评测，与市场上的同类产品相比，该复合电介质展现出了低的介电损耗、高的绝缘强度、同时具有高的机械强度，更重要的是其具有高于商用纯的聚酰亚胺的 2 倍以上的电晕老化寿命，该技术在多家企业的多种电气绝缘场景中进行了实际应用，给公司带来了 1.5 亿元的新增销售额，同时带来了 2000 多万的经济效益，产生良好的经济示范效应(见附件-应用证明 1-3)。

(2) 发明点二“界面工程改善聚合物基纳米电介质电气绝缘性能的新技术”的应用与推广

介质电容器在新能源汽车、风力发电及电磁武器中有着广泛的应用，其中聚合物基纳米电介质是介质电容器中的重要储能介质之一，本成果研发的铌酸钙等二维材料改性的聚合物基纳米电介质，在国网山西大同供电公司等相关企业的协助评测下，展现出了低的介电损耗、适当增强的介电常数及高的绝缘强度、同时具有高的机械强度和高的介电储能密度及储能效率，该技术在国网山西大同供

电公司等 3 家企业进行了示范性的应用,近 3 年给企业带来了近 1 亿多的销售额与两千多万的经济效益的提升,该技术衍生的相关企业产品获得客户的一致好评,产生了良好的示范效果(见附件-应用证明 4-7)。

(3) 发明点三“多维纳米组分协同填充提升聚合物基纳米电介质电气绝缘性能新技术”的应用与推广

低介电性能的聚合物基纳米电介质在电子线路与塑料制品等领域均有重要的实际应用,本成果开发的氮化硼与蒙脱土基多维填料改性聚合物介质,获得了有机无机相容性提升且可形成部分取向排布,复合薄膜介电常数与介电损耗降低、击穿强度与导热性能明显提升,该技术在上海旷芯科技有限公司等企业得到了示范性应用,带了客观的经济效益,目前该公司也整合了包括本技术在内的多项技术,开发了具有解决“卡脖子”问题的工业芯片产品;同时该技术也被陕西邦希化工有限公司所采用,连续 3 年给多个公司带来了且销售额与经济效益的提升,产生升了良好的推广辐射效用。(见附件-应用证明 8-11)

(4) 发明点四“发明聚合物基纳米电介质微结构及其演化的无损表征新方法”的应用与推广

利用该技术搭建了多个在温度场、电场、力场下的原位测试装置,该装置已经获得实用新型专利多项,且该测试技术已经在中国科学院高能物理研究所北京正负电子对撞机国家实验室中获得了多年的应用,被国内众多科研单位所共同使用,产生了良好的辐射效应。(见附件-应用证明 12)

六、主要知识产权证明目录（限 10 条）

序号	知识产权类别	知识产权具体名称	国家 (地区)	授权号	授权日期	证书编号	权利人	发明人
1	发明专利	一种高介电性能聚偏氟乙烯碳化钛纳米片复合材料制备方法	中国	ZL201711290938.1	2020-04-17	3758638	陕西科技大学	刘晓旭、李彦鹏、李娜
2	发明专利	一种聚酰亚胺/金属有机骨架复合薄膜的制备方法	中国	ZL201810719234.4	2020-11-03	4069459	陕西科技大学	刘晓旭、李彦鹏、晁栋梁
3	发明专利	一种高疏水氟化碳纳米管/聚酰亚胺复合材料制备方法	中国	ZL201610388718.1	2018-04-24	2898034	陕西科技大学	刘晓旭、张增凤、孙晓楠
4	发明专利	一种高性能聚酰亚胺/超薄氮化硼复合薄膜制备方法	中国	ZL201610388419.8	2018-06-29	2981056	陕西科技大学	刘晓旭、于玉琴
5	发明专利	一种氮化硼与球状氧化铝共掺杂的高性能三明治结构聚酰亚胺层复合薄膜的制备方法	中国	ZL201610899977.0	2018-04-24	2898740	陕西科技大学	刘晓旭、冯文博、朱波
6	发明专利	一种聚酰亚胺/石墨烯纳米带复合薄膜制备方法	中国	ZL201610388416.4	2018-03-27	2859472	陕西科技大学	刘晓旭、张增凤、孙晓楠
7	发明专利	一种氮化硼与氮化铝共掺杂的高导热高绝缘聚酰亚胺复合薄膜的制备方法	中国	ZL201610899976.6	2018-04-24	2898469	陕西科技大学	刘晓旭、闫凯、池红岩
8	发明专利	一种高性能聚酰亚胺碳化钛纳米片复合材料制备方法	中国	ZL201711290940.9	2020-08-18	3944098	陕西科技大学	刘晓旭、司文杰、李彦鹏
9	发明专利	一种三维分层次多孔材料的制备方法	中国	ZL2015104748139	2017.06.23	4748139	哈尔滨工业大学	赵九蓬、苏大鹏、刘晓旭、李垚
10	发明专利	一种通用无胶挠性覆铜板用聚酰	中国	ZL20221065	2023 年	6311668	大同共聚（西安）	李陶琦;蔡阿丽;

		亚胺薄膜及其制备方法		5561. X	09 月 08 日		科技有限公司	聂麒翌;周雨薇
--	--	------------	--	---------	--------------	--	--------	---------

七、主要完成人情况

姓名	排名	行政职务	技术职称	工作单位	完成单位	对本项目贡献
刘晓旭	1	系主任	教授	陕西科技大学	陕西科技大学	发明了二维纳米片带隙工程调控聚合物基纳米电介质电气性能新技术及同步辐射表征技术（发明点 1 和 4）
李垚	2	科技部工程中心负责人	教授	哈尔滨工业大学	哈尔滨工业大学	带领团队发明了可用于聚合物基纳米电介质微结构及其演化的原位表征的新方法（发明点 3-4 部分内容）
聂麒麟	3	无	初级	大同共聚（西安）科技有限公司	大同共聚（西安）科技有限公司	负责本项目获得的多种高性能聚合物基复合介质的工程示范应用。（发明点 2 和 3 部分内容）
李陶琦	4	总经理	研究员	大同共聚（西安）科技有限公司	大同共聚（西安）科技有限公司	发明了多维纳米组分协同填充提升聚合物基纳米电介质电气绝缘性能新技术。（发明点 3）
李彦鹏	5	无	无	陕西科技大学	陕西科技大学	发明了界面工程改善聚合物基纳米电介质电气绝缘性能新技术。（发明点 2 部分内容）

八、主要完成单位情况

在项目实施的过程中，陕西科技大学给予了很大支持：对项目的进度进行定期跟踪和把关，并配备了各科专业技术人员，在技术上给予了关键性的指导，在项目前期学校为项目试验提供了两间实验室和相应实验仪器设备等，并负责药品的采购：在实验期间学校的轻化工助剂重点实验室承担了各种实验结果的检测和结果分析。同时陕西科技大学是本项目的主要完成单位，本项目组成员所在的材料科学学院及科技处等单位在科研工作安排、研究条件、实验检测设备、技术支持和人员配备等方面给予了大力的支持，确保了项目的提前完成并在理论上和实际应用等方面均取得了显著的成绩。本项的合作单位哈尔滨工业大学也组织人力进行实验方案设计与研究，监督管理项目实施，在实验场地、仪器设备方面、分析测试仪器的使用以及评审验收等方面为项目提供便利和支持。本项的合作单位大同共聚（西安）科技有限公司对本项目的完成不但提供的技术支持，也协助实施与完成了本项目的相关技术的工业化应用与示范。

九、完成人合作关系说明

陕西科技大学刘晓旭负责统筹完成本项目，其主持或参与了与本项目相关的3个国家自然科学基金，参与完成了10个代表性发明专利的中的9个；刘晓旭与李彦鹏共同完成了代表性专利1、2、8；刘晓旭与李焱共同完成了与本项目相关的一个国家自然科学基金国际合作项目（编号：51761135123 资助：200万），且共同完成了代表性发明专利9；刘晓旭、李彦鹏、李陶琦、共同完成学术论文；刘晓旭、李焱、李彦鹏合作完成论文；刘晓旭、聂麒墨与李焱共同完成陕西省成果登记；李陶琦、聂麒墨共同完成本成果代表性专利10；完成人代表性专利1-8的技术对应技术在大同共聚（西安）科技有限公司合作实现了技术转化，陕西科技大学刘晓旭与大同共聚（西安）科技有限公司的李陶琦和聂麒墨本项目相关技术的工业化应用及示范。