

基于提高 BT/PVDF 复合材料介电常数的材料结构与性能研究

李 成, 窦晓亮, 曲 鹏, 刘晓林

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 从增加界面极化的角度出发, 设计了两层和三层的钛酸钡/聚偏氟乙烯(BT/PVDF)复合材料, 分别表示为 PVDF||BT/PVDF 和 PVDF|BT/PVDF|PVDF, 并通过溶液浇铸法结合旋涂法来制备这些层状复合材料。对复合材料中 BT 含量分别为 7 vol%~45 vol% 的复合材料进行了介电性能测量, 结果表明, 当总材料厚度相同时, 一层、两层及三层复合材料介电常数分别为 7~39、13~50 和 14~79, 且都随 BT 含量和材料层数的增加逐步增大。多层 BT/PVDF 复合材料在 40~1000 Hz 范围内的介频谱测量结果显示, 所制备的复合材料 (BT, 15 vol%) 表现出强烈的极化弛豫现象, 两层和三层材料表现更强, 说明所设计材料的界面极化强度随结构的复杂程度而增强, 由此导致复合材料介电常数的提高。本研究还测量了 BT 含量为 7 vol%~45 vol% 的 3 种复合材料的击穿性能, 结果发现, 当 BT 含量从 7% 增加到 23% 时, 复合材料的击穿场强虽然呈下降趋势, 但整体保持在 100~45 kV/mm 范围内。三层 BT/PVDF 复合材料击穿性能优于两层材料, 说明所设计的多层结构对击穿性能影响较小。

关键字: 结构设计; 多层; 复合材料; 介电性能; 极化

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-420-04

钛酸钡/聚偏氟乙烯(BT/PVDF)介电复合材料在电容器、高脉冲电子设备等应用领域以及高储能材料的发展过程中扮演着重要角色^[1-3]。过去几十年, 如何提高陶瓷颗粒和聚合物组成的复合材料介电和击穿性能是热点问题^[4,5]。通常, PVDF 及其聚合衍生物, 如 P(VDF-TrFE)和 P(VDF-CTFE)是常用的介电聚合物, 同时又具有良好的击穿性能^[6,7], 钛酸钡以其具有高介电常数被广泛用作无机添加相^[8,9]。为了提高复合材料的介电常数, 往往需要添加更多的陶瓷颗粒, 然而随着陶瓷颗粒含量的增加, 复合材料的结构缺陷增加^[10], 同时相应的击穿性能变差。

一般来说, 通过提高材料内部的界面极化是实现材料介电常数的途径之一。非均匀介质之间存在极性差异, 造成高介电相的空位电荷被界面以及界面上的空间电荷累计捕获^[11], 这一现象使介电材料中电荷分布不均产生偶极矩, 有利于产生介电极化并提高电介质材料的特性。因此, 本研究拟通过改善复合材料界面极化的原理, 设计出具有层状结构的 BT/PVDF 复合材料, 研究材料中 BT 含量和层数对整体材料介电常数的影响, 分析提高 BT/PVDF 复合材料介电常数提高的机制。

1 实 验

BT/PVDF 复合材料的结构设计如表 1 所示。

试剂: 100 nm 的 BT 颗粒 (山东国瓷, 介电常数为 2000)、PVDF (上海 3F 公司)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 北京化工厂)。

仪器: 行星式球磨机、不锈钢模具、旋转蒸发仪、真空循环水泵、烘箱、旋涂仪。

BT/PVDF 复合材料制备: 采用溶液浇铸法制备厚度约 20 μm 的单层 BT/PVDF 复合材料。实验选用 100 nm 的 BT 颗粒和 PVDF 作为原料, 将 2 种原料按一定比例, 在溶剂 DMF 中进行球磨混合以获得稳定的混合悬浮液, 再经过真空除泡后得到均匀混合浆液。将均匀混合浆液浇铸在不锈钢基板上, 并于 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 8 h 后得到单层 BT/PVDF 复合材料。

表 1 多层 BT/PVDF 复合材料结构

Table 1 Composition of BT/PVDF multi-layer composites

Composite	Composition	Thickness/ μm
One layer	BT/PVDF	23
Double layers	PVDF BT/PVDF	21 22
Triple layers	PVDF BT/PVDF PVDF	21 19 22

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51372014)

作者简介: 李 成, 男, 1991 年生, 硕士生, 北京化工大学化工学院, 北京 100029, 电话: 010-64443507, E-mail: buctlicheng@163.com

PVDF||BT/PVDF 复合材料制备:将 PVDF 的 DMF 溶液通过旋涂法旋涂在制备的 BT/PVDF 层上, 通过调整旋转速度来控制 PVDF 层的厚度, 60 °C 干燥后得到两层结构的 PVDF||BT/PVDF 复合材料。

PVDF||BT/PVDF||PVDF 复合材料制备:将 PVDF 的 DMF 溶液通过上述方法涂覆在 BT/PVDF 层的两侧, 得到表 1 所述的三层 PVDF||BT/PVDF||PVDF 复合材料。所有复合材料中, BT 的含量范围是 7 vol%~45 vol%。

复合材料的结构形貌可以借助扫描电子显微镜 (SEM, 日立 S-4700) 进行观察。

在进行复合材料介电性能测试之前, 需要在复合材料两面制作一定面积大小的银电极, 使用精密阻抗分析仪 (安捷伦 4294 A) 在室温下测量材料的电容值, 并结合复合材料的厚度和面积根据公式(1) 计算介电常数, 介电常数的测试频率为 1 kHz, 介电常数的频率测量范围为 40 Hz~100 MHz。材料的击穿场强采用耐高压测试仪 (HF5013), 在室温下测量得到。

$$\varepsilon = \frac{C_x}{C_0} = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \quad (1)$$

其中, ε 为样品的介电常数, ε_0 为真空介电常数, $\varepsilon_0=8.854 \times 10^{-12}$, C_x 为材料电容, C_0 为真空电容值, C 为试样的实际测试电容值, S 为电极面积, 单位 mm^2 ; d 为试样的厚度, 单位 mm 。

2 结果与分析

2.1 多层 BT/PVDF 复合材料的结构表征

图 1 和图 2 分别为制备的两层和三层结构 BT/PVDF 复合材料 (10 vol% BT) 的断裂面扫描电镜照片。照片的中部可以看到明显的层间界面, 内插图显示了 BT/PVDF 层和 PVDF 层能够很好地融合在一起, 说明复合材料宏观上呈现多层结构, 层间具有较好的相容性, 满足材料设计要求。

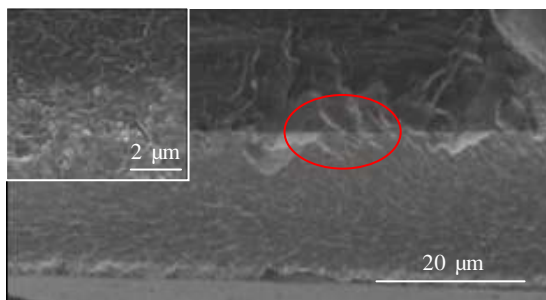


图 1 两层 PVDF||BT/PVDF 复合材料断面 SEM 照片

Fig.1 SEM images of PVDF||BT/PVDF composites

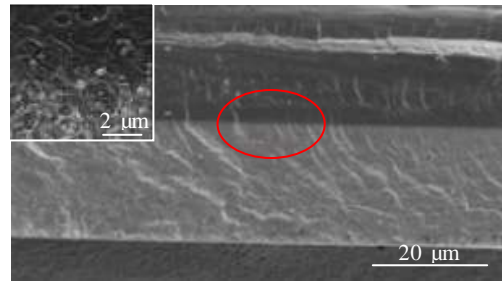


图 2 三层 PVDF||BT/PVDF||PVDF 复合材料断面 SEM 照片

Fig.2 SEM images of PVDF||BT/PVDF||PVDF composites

2.2 BT/PVDF 复合材料的介电性能

2.2.1 1 kHz 下各 BT/PVDF 复合材料的介电常数测试

图 3 是单层、两层和三层复合材料在 1 kHz 下的介电常数 ε 变化曲线。可以看出, 当 BT 含量从 7 vol% 增加到 45 vol% 时, 无论何种材料的介电常数都随 BT 的增加而增加, 一层、两层及三层复合材料介电常数分别为 7~39、13~50 和 14~79, 且三层复合材料的介电常数明显高于两层和一层的材料, 这主要归因于复合材料的多层结构以及层与层之间的介电差异。在电场中, 各层材料间的组成差异带来的介电差异及电荷累积使得多层复合材料层与层之间诱导产生了更多的界面极化^[16], 从而导致多层复合材料的介电常数更大。

2.2.2 复合材料介频谱

为了进一步解释层状结构复合材料介电常数提高的原因, 测量了室温下 BT 含量为 15 vol% 的多层复合材料介频谱图, 结果如图 4 所示。由图 4a 可以看出, 在整个测试频率范围内, 3 种结构 BT/PVDF 复合材料的介电常数均随频率的增加而降低, 两层和三层复合材料的介电常数随频率增加而减小得更加迅速。频率分段讨论测试频率为 40 Hz~10 kHz 低频时, 界面极化

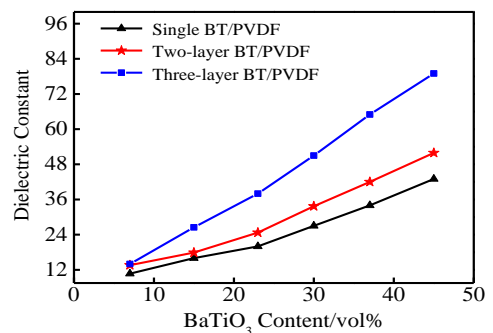


图 3 BT/PVDF 复合材料在 1 kHz 介电常数随 BT 含量变化曲线

Fig.3 Dielectric constants of BT/PVDF multi-layer composites with different BT contents at 1 kHz

为材料的主要极化方式^[12], 此时在层状结构复合材料中表现了更强的界面极化效应。当测试频率达到 10 kHz 以上时, 介电常数随频率的增大处于一个相对平稳的状态, 此刻材料介电常数的减小是由于偶极极化所产生的德拜松弛而导致的^[13], 符合介电常数随频率变化的一般规律。

由图 4b 可知, 介电损耗在低频(<10 kHz)信号下有高的介电响应, 这主要是由于材料结构导致的介电损耗, 这也解释了多层结构的损失要比单层的稍微大一些。当测试频率处于较高频率(>10 kHz)时, 随着频率从 10 kHz 增加到 10 MHz, 相对于单层材料, 两层和三层复合材料的介电损耗更低, 当高于 10 MHz 时形成了一个峰, 同时 ϵ 有一个台阶状减少。它可以被认为是 PVDF 基体中的 C-F 偶极子极化反应的结果, PVDF 是一种极性聚合物, 其中有大量的 C-F 偶极子。C-F 偶极取向随机并且在没有电场时宏观偶极矩为零, 在电场作用下, C-F 和偶极子电场效应产生的扭矩, 使得宏观偶极矩不再是零, 这样引发偶极取向的极化过程产生了德拜松弛^[13], 导致在高频下其介电损耗增加。

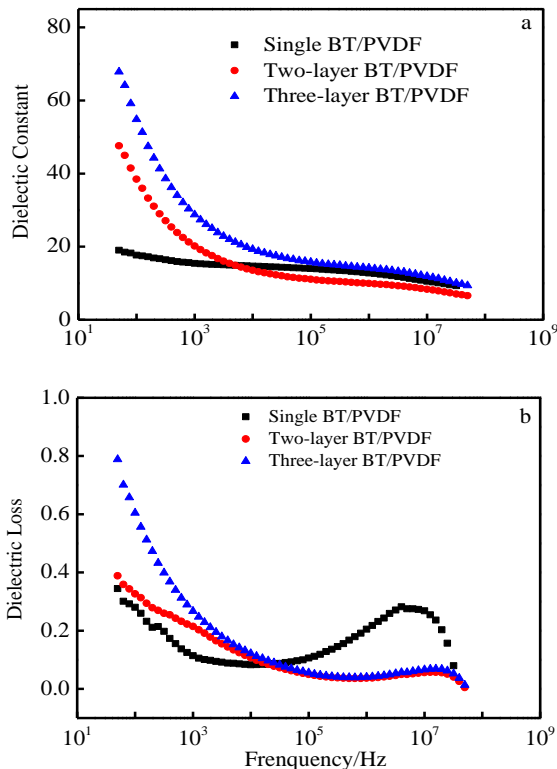


图 4 BT/PVDF 复合材料(BT, 15 vol%)介频谱

Fig.4 Frequency dependence of BT/PVDF multi-layer composites: (a) dielectric constant and (b) dielectric loss

2.3 多层 BT/PVDF 复合材料的击穿性能

通过结构设计, 多层复合材料的介电常数得到改善, 但是考虑到复合材料的应用性及储能密度要求, 需要考查材料的电击穿性能。图 5 是 3 种结构 BT/PVDF 复合材料的击穿强度测量结果。由图 5 可以看出, 当 BT 含量从 7% 增加到 23% 时, 复合材料的击穿场强虽然呈下降趋势, 但整体保持在 100~45 kV/mm 范围内。且在所有 BT 含量范围内, 单层复合材料的击穿场强最高, 三层其次, 二层最低。这是由于单层结构相比于多层结构复合材料结构均匀, 缺陷较少; 三层材料击穿性能优于两层材料是因为在三层材料表面各有一层高击穿性能的 PVDF, 起决定作用。

2.4 多层 BT/PVDF 复合材料的介电性能提高机理分析

本实验所设计的复合材料介电性能提高的机理可以通过如图 6 所示的 Maxwell-Wagner-Sillars^[14]介电极化模型来解释。

在两层结构 BT/PVDF 复合材料中, 当电荷载流子穿过两个不同介电层之间的界面, 界面的介电差异使界面电荷堆积并增加了复合材料的极化强度, 其结

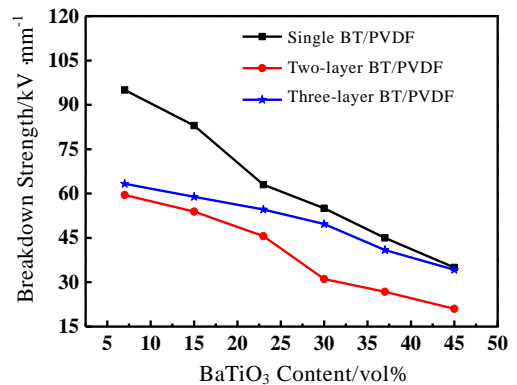


图 5 不同 BT 含量的 BT/PVDF 复合材料的击穿场强 Fig.5 Breakdown strengths of BT/PVDF multi-layer composites with different BT contents

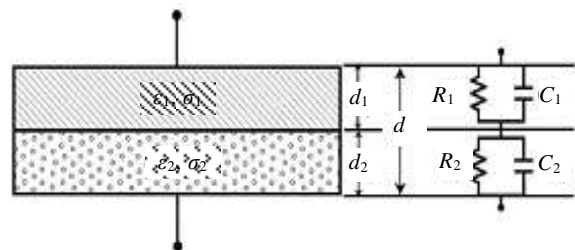


图 6 两层材料的 Maxwell-Wagner-Sillars 极化模型

Fig.6 Maxwell-Wagner-Sillars equivalent circuit diagram of two-layer composites^[14]

果是, 当 BT 含量越高, 层与层之间的介电常数差异越大, 界面极化强度越高, 两层结构 BT/PVDF 复合材料的介电常数越高。

同样, 对于三层结构 BT/PVDF 复合材料, 有两个明显的介电差异界面区域, 其可以存储更多的电荷, 因此, 当 BT 含量相同时, 更多的存储电荷导致了三层结构复合材料介电常数明显大于两层结构复合材料。

3 结 论

1) BT 含量为 7 vol%~45 vol%时, 一层、两层及三层复合材料介电常数分别为 7~39、13~50 和 14~79, 且都随 BT 含量和材料层数的增加逐步增大, 介电损耗也保持在较低的水平, 介电常数提高的原因主要是界面极化和材料结构。同时, 这种设计结构的材料还具有较高的击穿场强, 多层结构的表面拥有高击穿性能的 PVDF 层也同样会影响整体材料的击穿性能。

2) 制备的多层 BT/PVDF 复合材料测试频率范围内的介电性能结果符合 Maxwell-Wagner-Sillars 介电极化模型, 在两层和三层结构复合材料中, 当电荷载流子穿过 2 个不同介电层之间的界面, 界面的介电差异使界面电荷堆积诱导产生界面极化并增加了复合材料的极化强度, 差异越大其极化强度也越高, 说明设计材料极化作用随结构的复杂程度增大而增强。这些极化作用都将导致复合材料介电常数提高。同时, 该实验也为提高铁电聚合物复合材料的介电常数提供了新的途径。

参考文献 References

- [1] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H *et al. Adv Mater*[J], 2013, 25(44): 6334
- [2] Tang H X, Sodano H A. *Nano Lett*[J], 2013, 13: 1373
- [3] Hu P H, Song Y, Liu H Y *et al. J Mater Chem A*[J], 2013, 1(5): 1688
- [4] Xie L Y, Huang X Y, Li B W *et al. Phys Chem Chem Phys*[J], 2013, 15(40): 17 560
- [5] Zhai J W, Wu J W, Zhang W Q *et al. ACS Appl Mater Inter*[J], 2014, 6(3): 1533
- [6] Aliane A, Benwadih M, Bouthinon B *et al. Org Electron*[J], 2015, 25: 92
- [7] Van N H, Lee J H, Whang D *et al. Nano-Micro Letters*[J], 2015, 7(1): 35
- [8] Yu Yanfei(余燕飞), Dang Zhimin(党智敏), Xu Haiping(徐海萍). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2007, 38(9): 1478
- [9] Zhou T, Zha J W, Cui R Y *et al. ACS Appl Mater Inter*[J], 2011, 3(7): 2184
- [10] Subodh G, Deepu V, Mohanan P *et al. Appl Phys Lett*[J], 2009, 95(6): 062 903
- [11] Zhang X, Chen W W, Wang J J *et al. Nanoscale*[J], 2014, 6(12): 6701
- [12] Liu S H, Xue S X, Zhang W Q *et al. J Mater Chem A*[J], 2014, 2(42): 18 040
- [13] Liu P F, Gemeiner P, Meng X J *et al. J Appl Phys*[J], 2009, 106(10): 104 113
- [14] Samet M, Levchenko V, Boiteux G *et al. J Chem Phys*[J], 2015, 142(19): 194 703

Structure Design and Performance Research Based on Enhancing the Dielectric Constant of BT/PVDF Composites

Li Cheng, Dou Xiaoliang, Qu Peng, Liu Xiaolin

(State Key Laboratory of Organic and Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to improve the dielectric constants of BT/PVDF composites, two-layer and three-layer BT/PVDF composites were designed, which were PVDF||BT/PVDF and PVDF||BT/PVDF||PVDF, respectively. These layered composites were prepared by combining a spin coating method and a solution casting method in which BT contents were 7 vol%~45 vol%. The results show that the dielectric constants of the composites with the same thickness increase with the increase of BT content. The dielectric constants of the composites are 7~39, 13~50 and 14~79 for the one, double and triple layers, respectively. When the BT content is the same, the dielectric constant of the composite increases with the number of layers increasing. The dielectric constants of the three composites are found to be significantly higher than those of the two layers and one layer when the BT contents are 15 vol%. At the same time, when the test frequency is 40~1000 Hz, the multi-layered BT/PVDF composites exhibit strong polarization relaxation, which indicates that the interfacial polarization of the composites increases, leading to the increase of the dielectric constant of the composites. In the present study, the breakdown properties of these composites with BT content of 7 vol%~45 vol% were also investigated. It is found that the breakdown strength of the composites decreases with the increase of BT content (7 vol%~23 vol%) in the range of 100~45 kV/mm.

Key words: structure design; multilayer; composites; dielectric properties; polarization

Corresponding author: Liu Xiaolin, Ph. D., Professor, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China, Tel: 0086-10-64443507, E-mail: liuxl@mail.buct.edu.cn