

# 三明治结构 PVA 多层膜电容的设计与电学性能研究

张圆圆 郑阳阳 栾正奇 刘亚 杨旭 战艳虎 李玉超

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

**摘要** 实验将 PVA/clay 1wt%(A)和 PVA/graphene 1wt%(B)两种高分子前驱液利用线棒涂布器交替涂膜制备了具有三明治(ABAB... A)结构的电介质多层膜电容材料. 利用 X-射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)和差示扫描量热分析(DSC)对材料的分散状态及结构、形貌进行了表征,着重研究了三明治结构多层膜的介电性能和击穿强度. 结果表明:与 PVA/clay 和 PVA/graphene 二元体系薄膜相比,三明治结构多层膜表现出综合的介电性能. 在 100 Hz 下,三明治结构多层膜的介电常数为 12.3(是纯 PVA 薄膜的 1.7 倍),同时保持了较低的介电损耗为 0.16. 此外,三明治结构多层膜的击穿强度得到了有效提高,从而总体上提高了复合材料的储能密度.

**关键词** 介电常数;介电损耗;石墨烯;粘土;聚乙烯醇;薄膜电容

**中图分类号** TB332

**文献标识码** A

## 0 引言

随着全球能源的日益枯竭和环境的逐步恶化,针对绿色新能源的开发和利用成为全球关注的热点话题,储能技术成为了新的产业革命的核心<sup>[1]</sup>. 其中,作为储运体系之一的介质电容器材料因其极高的功率密度,绿色环保,在智能电网、电动汽车、高能武器、电子设备及通讯等领域有着潜在应用前景<sup>[2,3]</sup>. 传统压电陶瓷类电容器材料,虽有高介电低损耗、储能密度大等优点,但陶瓷材料性脆,不利于微型化设计和埋入式电容器(埋容)设备的制备. 相比之下,聚合物材料具有很低的介电损耗和高的击穿强度,同时其良好的柔韧性又为薄膜电容的设计和制备提供了广阔的空间;然而,大多数聚合物材料介电常数很低,作为介质使用又具有很低的储能密度. 目前以双向拉伸聚丙烯 BOPP 为代表的商用聚合物薄膜电介质的储能密度仅有  $1.2-2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,还不是理想的埋容材料<sup>[4]</sup>. 随着太阳能和风能的广泛利用、电动/混动汽车的逐步市场化、微电子设备集成度的日益提高以及 5G/6G 技术的来临,发展高效、耐高温、环保、绿色的柔性电介质储运体系成为产业界迫切需求<sup>[5]</sup>.

有机-无机复合是调控电介质材料介电性能常用方法,也是埋容材料工艺的重要选择,其中无机填料与高分子材料之间产生的界面极化效应是有效提高体系介电常数的关键. 大量研究表明,少量导电性(如碳纳米管,石墨烯,金属粉末等<sup>[6,7]</sup>)或半导体性(如碳化硅)填料的存在便可显著提高聚合物材料的介电常数,然而也导致其较大的介电损耗,很难同时提高其击穿场强,储能密度很低;而添加高介电陶瓷粉末的主要瓶颈是填充量大<sup>[8,9]</sup>,介电常数提高有限,且容易丧失聚合物材料本身的柔韧性,不利于加工制备. 目前开发具有高介常数( $>100$ , 1 kHz)和低介电损耗( $<0.02$ , 1 kHz)的柔性聚合物电介质材料仍是产业界和学术界的一大技术难题<sup>[10]</sup>. 近年,科学家们多从材料结构设计角度出发,通过引入核壳结构填料、设计三明治结构材料等方法,有效提高了介电常数、降低了介电损耗,从而提高了材料总的储能效果. 如同济大学翟继卫课题组

收稿日期:2019-12-02

基金项目:国家自然科学基金项目青年基金(51407087);山东省自然科学基金项目(ZR2019MB053,ZR2019QEM009);聊城大学大创基金项目(cxycy2019y013)资助

通讯作者:李玉超,男,汉族,博士,教授,研究方向:复合材料、聚合物电介质,E-mail:liyuchao@lcu.edu.cn.

通过调控  $\text{BaTiO}_3@Al_2O_3$  (BT@AO) 纳米线界面来改善 PVDF 复合材料的极化强度和击穿场强, 最终得到了储能密度为  $10.58 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$  的电介质材料<sup>[11]</sup>. 中科院深圳先进技术研究院于淑会组通过在 BT 颗粒表面包覆氮化硼纳米片(BT@BN), 达到降低 PVDF 空间电荷密度, 增强钛酸钡的极化的目的, 得到 PVDF/BT@BN 复合材料的储能密度高达  $17.6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[12]</sup>. 西安交大汪宏教授采用溶液多层流延技术设计了三明治结构的 PVDF/PMMA/PVDF 全聚合物电介质材料, 获得了高达  $20.3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$  的储能密度为 84% 的储能效率<sup>[13]</sup>; 同时该材料具有良好的机械耐疲劳特性, 这是目前报道的柔性电介质材料中最优的综合储能性能.

本实验, 我们在上述三明治结构的设计基础上, 设计了一种具有多层三明治夹芯结构的聚合物电介质材料. 该材料以聚乙烯醇(PVA)作为基体, 一层为以粘土(clay)为填料的力学增强层(A层), 一层为以石墨烯(graphene)为功能填充相的介电增强层(B层), 交替涂膜, 最终获得了三明治结构的 ABAB...A 复合电介质材料. 研究表明, 该三明治结构多层膜具有综合的介电性能, 同时提高了薄膜电容的储能密度.

## 1 实验

### 1.1 实验试剂及材料

聚乙烯醇(PVA,  $M_w = 78750$ )购置于上海国药集团化学试剂有限公司; 聚苯乙烯磺酸钠(PSS,  $M_w = 2 \times 10^5$ )购置于 Sigma-Aldrich 公司; 石墨(平均粒径  $D = 30 \mu\text{m}$ )购置于青岛天河石墨有限公司; 粘土购置于潍坊圣石蒙脱石科技有限公司; 水合肼(50%)、浓硫酸(98%)和双氧水(30%)等溶剂购置于天津科密欧化学试剂有限公司.

### 1.2 试样的制备

将一定量 clay 加入去离子水中, 加入 1 wt% 的 PSS 分散剂, 得到稳定性良好的 clay 水溶液; 然后将 clay 水溶液逐滴加入到已溶解的 PVA 水溶液(浓度为 13 wt%)中, 超声 1 h, 得到 PVA/clay 1 wt% 的 A 溶液. 利用 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO)<sup>[14]</sup>, 按上述同种方法获得 PVA/graphene 1 wt% 的 B 溶液.

取适量配制好的 A 溶液滴在干净的玻璃板上, 用  $20 \mu\text{m}$  的线棒涂布器进行刮涂, 得到一层 A 膜. 将刮涂好的 A 膜置于  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱内微烘 10 min 后, 在其表面滴入相同量的 B 溶液, 再次利用  $20 \mu\text{m}$  的线棒涂布器涂敷一层 B 膜. 重复上述步骤, 最终制备了具有多层三明治(ABAB...A, 11 层)结构的复合电介质薄膜, 其制备示意图如图 1 所示.

### 1.3 测试表征

材料的结构与形貌由场发射扫描电镜(FESEM, 德国卡尔蔡司 SIGMA500), X-ray 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANVE)和傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet IR 100)表征. 材料的热稳定性由热重曲线(耐驰 STA449C)分析, 测试温度范围为  $20\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速度  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . 裁取直径为 10 mm 的样品, 将两侧均匀涂敷一层银浆作为电极以降低表面电阻,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干 2 h 后, 置于精密阻抗分析仪(UC2876)下测量其介电性能, 测试频率为  $50 \text{ Hz--}5 \text{ MHz}$ . 材料的耐击穿性能由耐压测试仪(MS2671A)测定, 采用直流电压逐步加压, 直到复合材料被击穿, 每个样品测量 8 次.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形貌

图 2 是三明治结构 PVA 复合电介质多层膜的场发射电镜图. 由图 2(a)可以明显看出三明治多层膜不同的层状轮廓, 涂膜厚度较均匀, 每层约在  $15 \mu\text{m}$  左右. 图 2(b)为高倍率下电介质材料的断面, 可以看出 A、B 膜没有明显的分层现象, 界面结合较好, 这是由于选用相同的聚合物基体. 另外, 无机填料在 PVA 基体中分散非常均匀, 这对后面材料总的介电性能的提升至关重要.

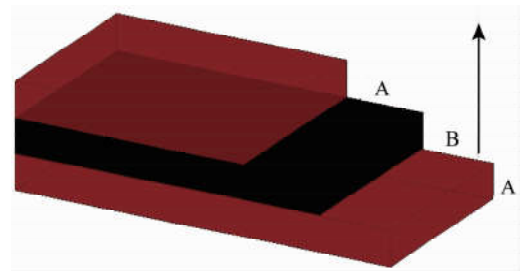


图 1 三明治结构复合电介质多层膜材料的制备示意图

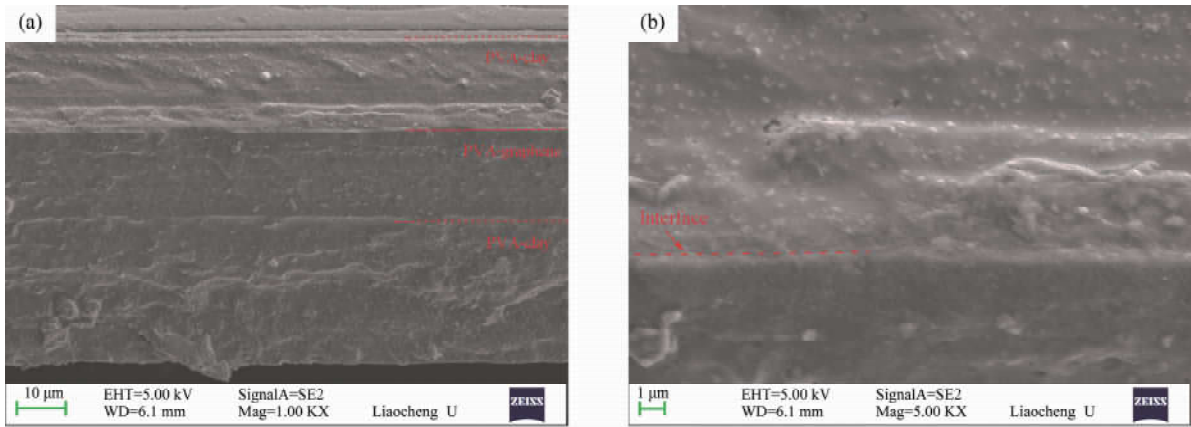


图 2 复合电介质多层膜 FESEM 图(a)低倍率;(b)高倍率

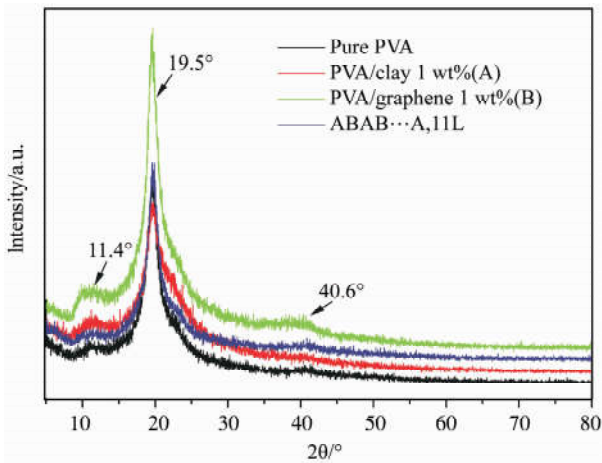


图 3 复合电介质多层膜 XRD 图

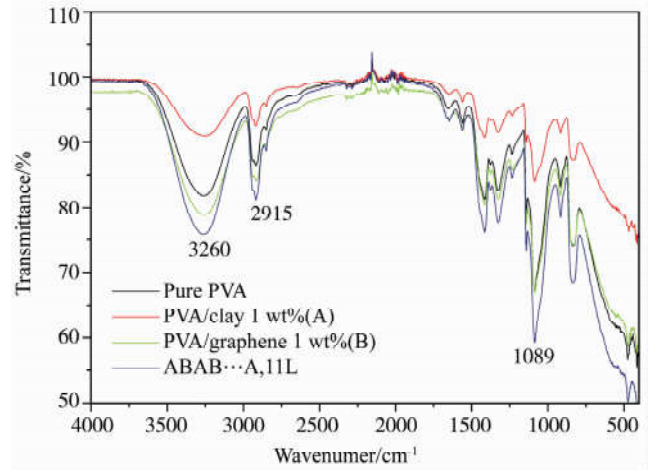


图 4 复合电介质薄膜的 FTIR 谱图

图 3 分别是纯 PVA、PVA/clay、PVA/graphene 以及三明治结构复合电介质多层膜的 XRD 衍射曲线. 其中,  $2\theta = 19.5^\circ$  峰为 PVA 特征峰, 该特征峰没有随着 clay 和 graphene 的引入和三明治结构的设计而发生变化, 表明 PVA 结构没有变化<sup>[15]</sup>. PVA/graphene 材料在  $11.4^\circ$  和  $40.6^\circ$  有一宽峰, 表明有未完全还原的氧化石墨烯存在; 另外, 没有发现  $26.4^\circ$  的石墨烯特征峰, 表明石墨烯已经有效氧化和剥离. 在  $5-80^\circ$  范围内没有发现 clay 的特征峰, 表明 clay 已有效剥离或在 PVA 中分散非常均匀. 图 4 为复合材料的红外光谱图. 其中,  $3260\text{ cm}^{-1}$ ,  $2915\text{ cm}^{-1}$  和  $1089\text{ cm}^{-1}$  分为 PVA 的 O-H 键的强的伸缩振动峰,  $-\text{CH}_2$  的伸缩振动峰和 C-O-C 不对称伸缩振动峰<sup>[16]</sup>. 可见, 添加 clay 和 graphene 后, 材料的红外谱图没有明显变化.

图 5 是 PVA、PVA/clay、PVA/graphene 和三明治结构复合电介质多层膜的热学性能曲线. 由图 5 (a) 可以看出, 材料经历三个阶段的重量损失, 第一个阶段 ( $100^\circ\text{C}$  左右) 为材料中水分的去除; 第二个阶段 ( $240-350^\circ\text{C}$ ) 对应的是 PVA 中羟基的脱除; 高于  $460^\circ\text{C}$  后呈现第三个平台, 此时为 PVA 的碳分解. 此外, 由图 5 (b) 可以看出, 复合材料的热稳定性明显提高, 其中, 三明治结构的复合材料分解温度为  $490^\circ\text{C}$ , 比纯 PVA 提高了近  $30^\circ\text{C}$ .

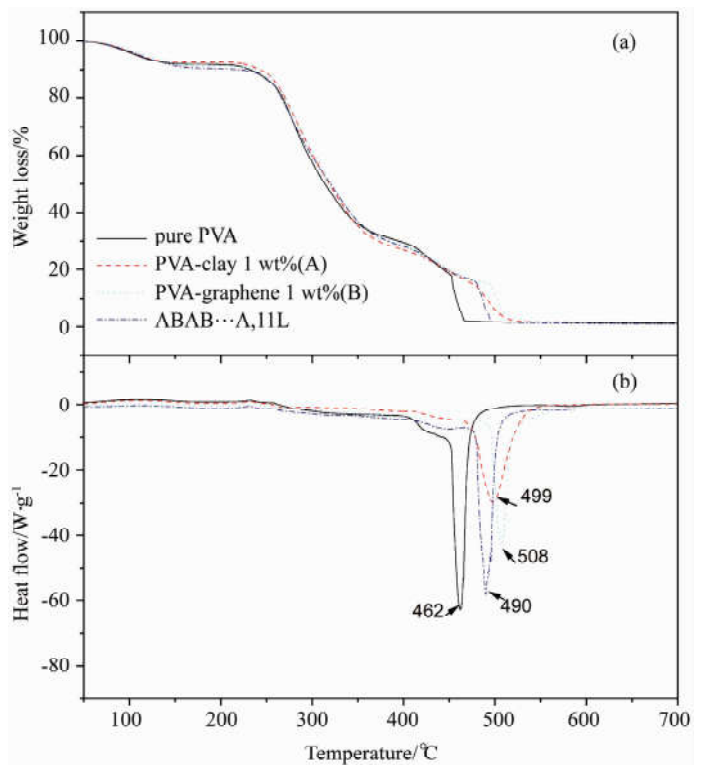


图 5 复合电介质薄膜 TGA 和 DSC 曲线

## 2.2 介电性能分析

图6是PVA、PVA/clay、PVA/graphene和三明治结构复合电介质多层膜的介电性能与频率的关系曲线图。从图6(a)中可以看出,材料的介电常数具有很强的频率依赖性,其介电常数随着频率的升高而下降,这是材料极化过程中的常见现象,表明材料极化跟不上外界频率的变化<sup>[3]</sup>。在100 Hz下,PVA/graphene 1 wt%复合多层膜的介电常数最大为19,是纯PVA的2.7倍;PVA/clay 1 wt%体系的介电常数跟纯PVA相近,而三明治结构介电常数为12.3,是PVA的1.7倍。结果表明,导电性石墨烯的加入对促进了复合材料的界面极化起主要作用。图6(b)是电介质多层膜的介电损耗曲线。从总体上来看,PVA/graphene体系的介电损耗最大,而三明治结构复合材料的设计有效降低了材料在低频下的介电损耗。图6(c)是电介质多层膜的电导率曲线,可见,电介质的电导率随着频率的增加而增加,在相同的频率下,PVA/graphene材料的电导率最大,而clay的加入没有明显增加PVA基体的电导率,从而使三明治结构的电导率得到了有效抑制。表1列举了材料在100 Hz下的介电性能,可见,三明治结构复合多层膜在有效提高介电常数的同时,仍然保持着较低的介电损耗。

## 2.3 击穿性能

材料的击穿性能可以用Weibull统计方法来描述<sup>[9]</sup>

$$p(E) = 1 - \exp(-(E / E_0)^{\beta_0}), \quad (1)$$

式中 $P(E)$ 为累积失效的概率; $E$ 为击穿场强; $\beta_0$ 为形状参数; $E_0$ 为 $P(E)=63.3\%$ 时的击穿场强。此公式可转化为

$$\ln(\ln(1-P(E))) = \beta_0(\ln E - \ln E_0), \quad (2)$$

可见,以 $\ln(\ln(1-P(E)))$ 和 $\ln E$ 为线性关系,由其截距和斜率可推导出材料的 $E_0$ 和 $\beta_0$ 。

图7为复合电介质材料的击穿性能Weibull分布图。由图可知,添加clay提高了复合电介质材料的击穿强度,而添加graphene则降低了其击穿强度;三明治材料表现出综合的耐击穿性能,其击穿强度为90.9 MV/m,是纯PVA(78.7 MV/m)材料的1.16倍。根据评价电容器性能的标准<sup>[17]</sup>,材料的储能密度

$$u = 0.5 \times \epsilon_0 \epsilon E_b^2. \quad (3)$$

表1列举了复合材料在100 Hz下的击穿性能和储能密度,可见,三明治结构复合电介质材料的储能密度<sup>[18]</sup>最大为 $0.45 \text{ J/cm}^3$ ,比纯PVA提高了2倍。该综合储能效果的提高,得益于三明治结构材料的设计,在提高材料介电常数的同时,也提高了材料的耐击穿性能。

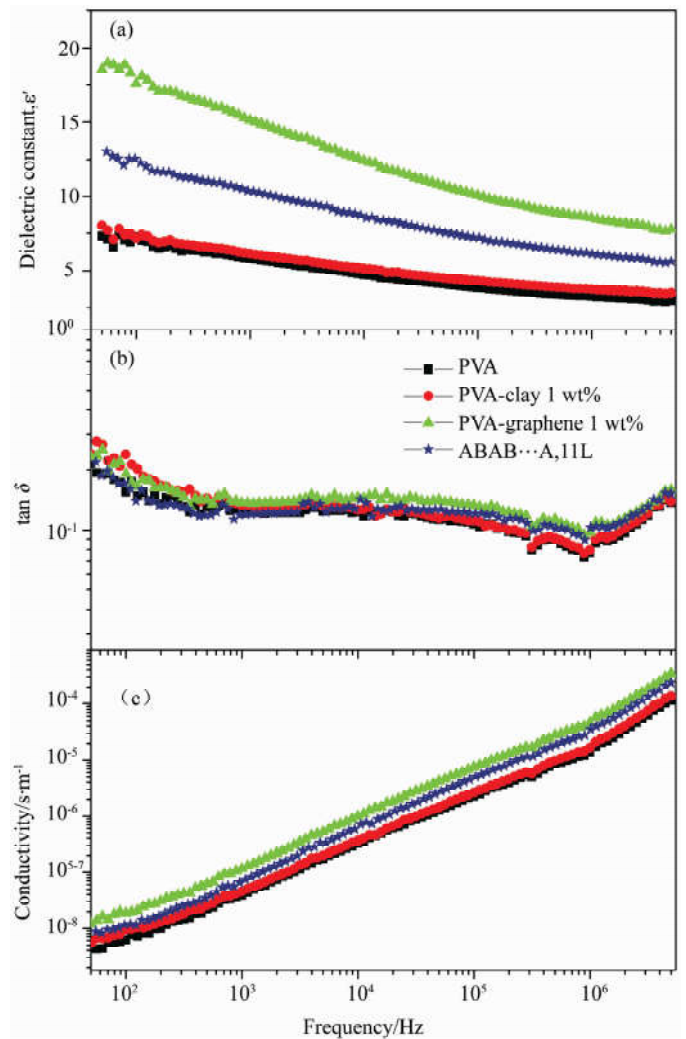


图6 复合电介质多层膜的介电频谱图

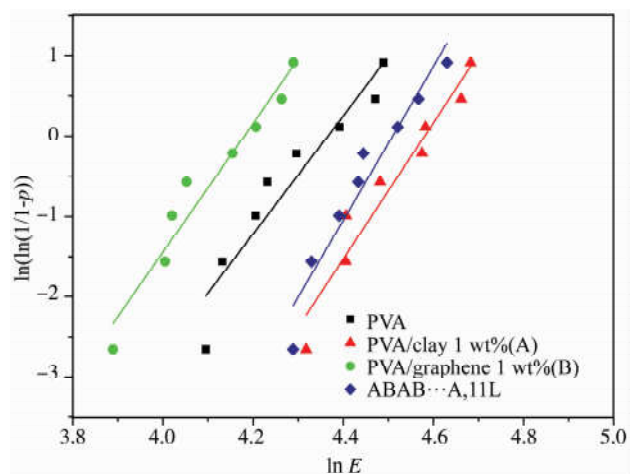


图7 复合电介质材料的击穿性能 Weibull 分布图

表 1 PVA 复合电介质多层膜的介电性能

样品(100 Hz)	$\epsilon$	$\tan \delta$	$E_b/\text{MV} \cdot \text{m}$	$u/\text{J} \cdot \text{cm}^3$
PVA	7.2	0.15	78.7	0.22
PVA/clay 1 wt%	8.1	0.24	97.6	0.30
PVA/graphene 1 wt%	17.6	0.19	56.6	0.24
ABA...A (11 层)	12.3	0.16	90.9	0.45

### 3 结论

本实验将 PVA/clay 1wt% 和 PVA/graphene 1wt% 两种高分子溶液交替涂膜,得到具有三明治结构的复合电介质多层膜,着重研究了复合材料的介电性能和储能特性. 研究发现,clay 的加入增强了 PVA 基体的击穿强度,降低了复合薄膜的介电损耗;graphene 的加入增强了复合薄膜的界面极化,提高了材料的介电常数;而三明治结构的设计从总体上提高了电介质多层膜的介电性能和击穿强度,进而提高了复合材料的储能密度.

### 参 考 文 献

- [1] 罗莎,沈佳斌,郭少云.高储能密度聚合物基介电复合材料的研究进展[J].高分子通报,2019,(8):14-21.
- [2] 郑明胜,查俊伟,党智敏.新型高储能密度聚合物基绝缘材料[J].电工技术学报,2017,32(16):37-43.
- [3] 王子岳,郑阳阳,李玉超,等.四氧化三铁负载石墨烯/聚偏氟乙烯复合电介质材料的温敏极化特性[J].聊城大学学报(自然科学版),2019,32(5):58-63.
- [4] 高新,冯叶飞.BOPP 电容器薄膜市场现状与展望[J].塑料包装,2015,25(3):6-8.
- [5] 刘金刚,张秀敏,田付强,等.耐高温聚合物电介质材料的研究与应用进展[J].电工技术学报,2017,32(16):14-24.
- [6] Chu L, Xue Q, Sun J, et al. Porous graphene sandwich/poly(vinylidene fluoride) composites with high dielectric properties[J]. Compos Sci Technol, 2013, 86: 70-75.
- [7] Abraham J, Arif P M, Xavier P, et al. Investigation into dielectric behaviour and electromagnetic interference shielding effectiveness of conducting styrene butadiene rubber composites containing ionic liquid modified MWCNT[J]. Polymer, 2017, 112: 102-115.
- [8] Hamciuc C, Hamciuc E, Asandulesa M, et al. Study on dielectric behavior and harvesting properties of new  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ /poly(ether imide) composite films [J]. Mater Res Bull, 2018, 102: 70-78.
- [9] Zhuo W, Tian W, Yujia X, et al. High energy storage density of poly(vinylidene fluoride) bulk nanocomposites at low electric field induced by giant dielectric constant ceramic nanopowders[J]. Ceram Int, 2018, 44: 181-185.
- [10] 党智敏,王海燕,彭勃,等.高介电常数的聚合物基纳米复合电介质材料[J].中国电机工程学报,2006(15):100-104.
- [11] Pan Z, Yao L, Zhai JW, et al. High-energy-density polymer nanocomposites composed of newly structured one-dimensional  $\text{BaTiO}_3 @ \text{Al}_2\text{O}_3$  nanofibers[J]. ACS Appl Mater & Interfaces, 2017, 9(4): 4024-4029.
- [12] Luo S, Yu J, Yu S, et al. Significantly enhanced electrostatic energy storage performance of flexible polymer composites by introducing highly insulating-ferroelectric microhybrids as fillers[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(5): 1803204-1803212.
- [13] Chen J, Wang Y, Yuan Q, et al. Multilayered ferroelectric polymer films incorporating low-dielectric-constant components for concurrent enhancement of energy density and charge-discharge efficiency[J]. Nano Energy, 2018, 54: 288-296.
- [14] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide[J]. J Am Chem Soc, 1958, 80(6): 1339-1343.
- [15] Zagho MM, Khader MM. The impact of clay loading on the relative intercalation of poly(vinyl alcohol)-clay composites[J]. MSCE, 2016, 4(10): 20-31.
- [16] 李文波,薛锋,程睿时.化学交联聚乙烯醇(PVA)水凝胶的合成、表征及溶胀特性[J].高分子学报,2006,(5):671-675.
- [17] 李玉超,付雪连,战艳虎,等.高介电常数、低介电损耗聚合物复合电介质材料研究进展[J].材料导报,2017,31(15):18-23.
- [18] Tuncer E, Sauers I, James D R, et al. Enhancement of dielectric strength in nanocomposites[J]. Nanotechnology, 2007, 18(32): 325704-325711.



# Design and Electrical Performances of Sandwich Multilayer PVA Capacitor Film

ZHANG Yuan-yuan ZHENG Yang-yang LUAN Zheng-qi  
LIU Ya YANG Xu ZHAN Yan-hu LI Yu-chao

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract** Two polymer solution precursors, namely PVA/clay 1 wt% (A) and PVA/graphene 1 wt%(B), were alternately coated on a glass substrate with a rod coator. A sandwich multilayer structure (ABAB...A) of PVA composite capacitor film was prepared. The dispersion state, structure, and morphology of the material were characterized by XRD, FESEM and DSC instruments. Particularly attention was focus on the dielectric properties and breakdown strength of such composite film. The results showed that the multilayer capacitor film exhibited comprehensive dielectric properties as compared with that of the binary PVA/clay and PVA/graphene systems. The dielectric constant of the multilayer capacitor film increased to 12.3 (1.7 times higher than that of neat PVA), while the dielectric loss remained nearly unchanged. In addition, the breakdown strength was clearly enhanced, thus leading to the improved energy density of composite film.

**Key words** dielectric constant; dielectric loss; graphene; clay; polyvinyl alcohol; capacitor film.

(上接第 66 页)

# Micromagnetic Simulation of Magnetic Skyrmions Information Carrier

WANG Bing-feng DONG Shou-zhe GUO Kai-di WU Yuan-yuan  
YIN Fang-yi ZHANG Zhao HU Cheng-chao

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract** In order to solve the bottleneck in the development of information storage technology, a new high-density information carrier, magnetic skyrmions, have attracted considerable attention. It is an important step to realize the micro-control of the generation and transport of magnetic skyrmions for its applications in devices. Based on the micromagnetic simulation method, the spin polarized current beam is firstly studied in detail in the nano-disk model through OOMMF software. In the process of local current injection, we adjust the spin polarized current density, current injection time and injection current area, and get the effect of threshold current density and injection time on the topological number of skyrmions under different injection current areas. In the global current injection, we realize the generation of two kinds of chiral skyrmions, and discuss the model size effects. This work provides theoretical guidance for the research and development of new skyrmions information memory with low energy consumption and high density.

**Key words** magnetic skyrmions; spin polarized current; micromagnetic simulation