

三明治结构 PVDF 电介质材料的设计及性能研究

葛 瑞,陶可心,李潇潇,王 振,毕雪庆,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 MXene/PVDF(聚偏氟乙烯)(A)作为介电增强相,将 BN(氮化硼)/PVDF(B)作为击穿增强相,交替涂膜制成三明治(ABA 型)结构 PVDF 复合电介质材料。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 X 射线衍射(XRD)对复合电介质薄膜的结构、形貌以及填料的分散状态进行了表征,并着重研究了材料的介电性能及储能特性。结果表明:三明治结构电介质材料能协调介电与击穿之间的矛盾,起到协同增强电介质材料储能密度的效果。其中, $A_{2.5}B_2A_{2.5}$ 型 PVDF 复合电介质材料的介电常数达 25.1(100 Hz 下),是纯 PVDF 的 2.5 倍,介电损耗仍保持较低水平($\tan \delta=0.03$);此外,与 MXene/PVDF 2.5wt% 单层膜相比,其击穿强度提升了 2 倍($110.28 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$),储能密度提高了 201%($1.35 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

关键词 三明治结构;MXene;氮化硼;电介质;储能密度

中图分类号 TB332

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Design and Performances of Sandwich Structure PVDF Dielectric Material

GE Rui, TAO Kexin, LI Xiaoxiao, WANG Zhen,
BI Xueqing, ZHAN Yanhu, LI Yuchao

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

Abstract In this study, sandwich-structured(ABA) polyvinylidene fluoride(PVDF) composite dielectrics were successfully prepared by alternating coating of Mxene /PVDF(A) and BN(boron nitride)/PVDF(B) film layers, respectively. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the structure and morphology of the multilayer dielectric films as well as the dispersion state of the fillers. The dielectric and energy storage properties of the materials were particularly investigated. The results showed that the sandwich structure can coordinate the contradiction between dielectric and breakdown, accordingly enhancing the energy storage density of materials. The dielectric constant of $A_{2.5}B_2A_{2.5}$ type PVDF composite reaches 25.1 at 100 Hz, which is three times higher than that of pure PVDF(the dielectric loss is only 0.03). In addition, compared with MXene/PVDF 2.5 wt% dielectric film, the breakdown strength and energy storage density increased by 200%($110.28 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$) and 203%($1.35 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$), respectively.

Key words sandwich structure; MXene; Boron Nitride; dielectric; energy density

收稿日期:2021-05-04

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52177020);山东省自然科学基金项目(ZR2019MB053,ZR2019QEM009);聊城大学大创基金项目(CXCY2020Y010,CXCY2021109)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.

0 引言

能源枯竭、环境恶化使得绿色能源及其储运体系的开发成为全球关注的首要问题。电介质材料因其高的功率密度,绿色环保,在电动汽车、柔性电子和高能武器等领域有重要的应用前景^[1,2]。传统的压电、铁电陶瓷材料虽然具有较高的储能密度,但存在脆性大、介电损耗高、击穿强度低等问题。以聚合物为基的薄膜电介质材料损耗低、耐压高、频率响应宽广,且成本低、柔性好和易于加工等优点,拓展了其在集成电路板、埋入式电容、5G/6G 设备等领域的发展空间。目前以双向拉伸聚丙烯(BOPP)为代表的聚合物薄膜电介质已经得到了商用。然而,其储能密度较低,还不算理想的储运介质^[3,4]。根据储能电介质理论,介质材料的储能密度与其介电常数(ϵ_r)和击穿强度(E_b)成正比,而高的介电常数往往导致较低的击穿强度,两者之间的矛盾成为制约介质电容器应用的主要技术瓶颈,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^[5,6]。

有机-无机复合是调控电介质材料介电性能的常用方法。大量研究表明,往聚合物中添加少量导电性(如碳纳米管、石墨烯、MXene、金属粉末等)或半导体(如碳化硅)填料,很少填料用量便可显著提高聚合物材料的介电常数,同时能够保持高分子材料本身良好的柔韧性^[7-10]。例如 Jiang 等^[9]报道的利用改性纳米石墨片增强聚芳醚酮材料,当使用仅 4.01 vol% 的石墨烯,复合材料的介电常数达 330(1 kHz)。Ma^[10]等通过简单的溶液流延法制备的 MXene/聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯复合材料,在 MXene 填充量为 10 wt% 时介电常数高达 539(1 kHz)。然而,导电填料的加入也增大了体系的介电损耗,降低了复合材料的击穿强度及储能密度。为了改善材料的储能特性,结构设计是制备电介质过程中不可缺少的重要步骤。例如,西安交大汪宏教授^[11]采用溶液多层流延技术设计了三明治结构 PVDF/PMMA/PVDF 全聚合物电介质材料,获得了高达 $20.3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的储能密度和 84% 的储能效率,而且该材料的韧性也非常优越。Feng 等^[12]将不同浓度的 MXene/PVDF 溶液涂膜,制备了具有梯度结构的 MXene/PVDF 纳米复合材料。它在 100 Hz 时的介电常数为 26,击穿强度高达 $350 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$,低浓度 MXene/PVDF 层有效的阻碍了击穿过程中电树的生长,而高浓度层则有效提高了材料的界面极化,最终材料的能量密度(效率)高达 $12.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ (64%)。

本实验选用 MXene/PVDF 为介电增强相(A),以 BN/PVDF 为击穿增强相(B),通过简单流延涂膜法设计了 ABA 型三明治结构 PVDF 电介质材料,以期实现介电和储能协同增强的目的。

1 实验

1.1 实验试剂及材料

钛碳化铝(MAX,纯度 98%, $D_{50}=74 \mu\text{m}$)购置于吉林省科技有限公司;氟化锂(LiF,98%,CP)购置于国药集团化学试剂有限公司;PVDF 基体(Kynar=740, $\rho=1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)购置于 ATOFINA chemicals Inc;六方氮化硼(BN,纯度 99.9%, $D_{50}=1\sim 2 \mu\text{m}$)购置于麦克林生化科技有限公司;聚苯乙烯磺酸钠(PSS,99.9%, $M_w=2 \times 10^5$)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99.9%,AR)购置于 sigma-Aldrich 公司;盐酸(36%,AR)购置于莱阳经济技术开发区精细化工厂;异丙醇(>99%,AR)购置于广东西陇化工厂。

1.2 样品的制备

MXene 制备:将 0.5 g LiF 加入到盛有 10 mL HCl 的聚四氟乙烯烧杯中,50 °C 恒温水浴搅拌 10 min 后加入 0.1 g MAX 相。然后,50 °C 恒温密闭刻蚀 24 h,离心至中性,再经超声、冷冻干燥后获得剥离的 MXene 材料^[13]。

BN 制备:将 0.3 g BN 放入 75 mL 的异丙醇中,50 °C 下超声剥离 3 h,静置 6 h,取上清液 60 °C 下干燥后使用。

三明治薄膜的制备:将 0.025 g 的 MXene 加入到 DMF 与丙酮(1:1)的混合溶液中,加入 0.5% PSS 分散剂,超声 3 h 后得到分散性良好的 MXene 溶液;然后,将

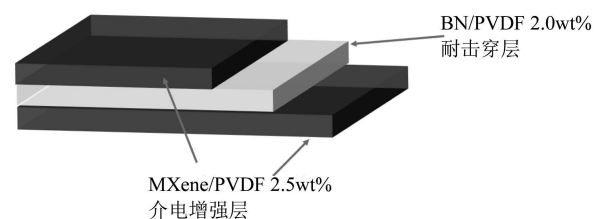


图1 三明治结构复合电介质膜制备示意图

MXene 溶液缓慢倒入溶有 0.975 g PVDF 的 DMF 溶液,超声 1 h 后挥发部分溶剂,获得浓度约为 15 wt% 的 MXene/PVDF 2.5 wt% 前驱液(记为 $A_{2.5}$)。同样方法获得浓度为 15 wt% 的 BN/PVDF 2.0 wt% 前驱液(记为 B_2)。取 A 溶液利用自动涂覆机刮涂一层 15 μm 的 A 薄膜,50 $^{\circ}\text{C}$ 微烘 10 min 后,再在上面刮涂一层同样厚度的 B 膜。重复上述步骤,再刮涂一层 A 膜,最终得到具有 ABA 型三明治结构的复合电介质薄膜。其制备示意图如图 1 所示。最后,将获得的电介质膜夹在两玻璃板内,升温到 200 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min,自然冷却到室温后进行表征。

1.3 测试与表征

材料的热稳定性由热重曲线(耐驰 STA449C)分析,测试温度范围为 20~700 $^{\circ}\text{C}$,升温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;MXene 以及最终制得的薄膜样品的结构形貌由场发射扫描电子显微镜(FESEM,德国卡尔蔡司 SIGMA500)和 X-ray 射线衍射仪(XRD,D8 ADVANVE)表征;材料的介电性能利用精密阻抗分析仪(UC2876)测量,测试频率为 50 Hz~5 MHz;材料的耐击穿性能由 ZJC-50 KV 耐击穿试验仪测定。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

图 2(a, b)为刻蚀后 MXene 的 SEM 图。由图 2(a)可见 MXene 呈片状结构,直径在 20~60 μm 不等,剥离较为完全;从图 2(b)可见 MXene 的厚度 < 50 nm,因此,获得的 MXene 的长径比大于 400。图 2(c)是 MXene 刻蚀前后的 XRD 图,由图可见在 $2\theta = 11^{\circ}$ 出现了 MXene 的(002)特征峰,而其它在 MAX 相中出现的峰全部消失,表明 MAX 相层间结构被破坏,成功制备了剥离较好的 MXene 材料^[14]。

图 3 是三明治结构 PVDF 复合电介质膜脆断面的场发射扫描电镜图。由图 3(a)可以清晰的看到三明治结构复合电介质膜的层状轮廓,厚度约为每层 15 μm ,层与层之间结合良好,未看到明显的分层与气孔分布,说明尽管有不同填料的填充,同种基体间仍保持较好的相容性。图 3(b)为图 3(a)局部区域高倍率下的脆断面图,从图中可以清晰的观察到 MXene 纳米片,表明填料在聚合物基体中分散非常均匀,没有明显的团聚现象。

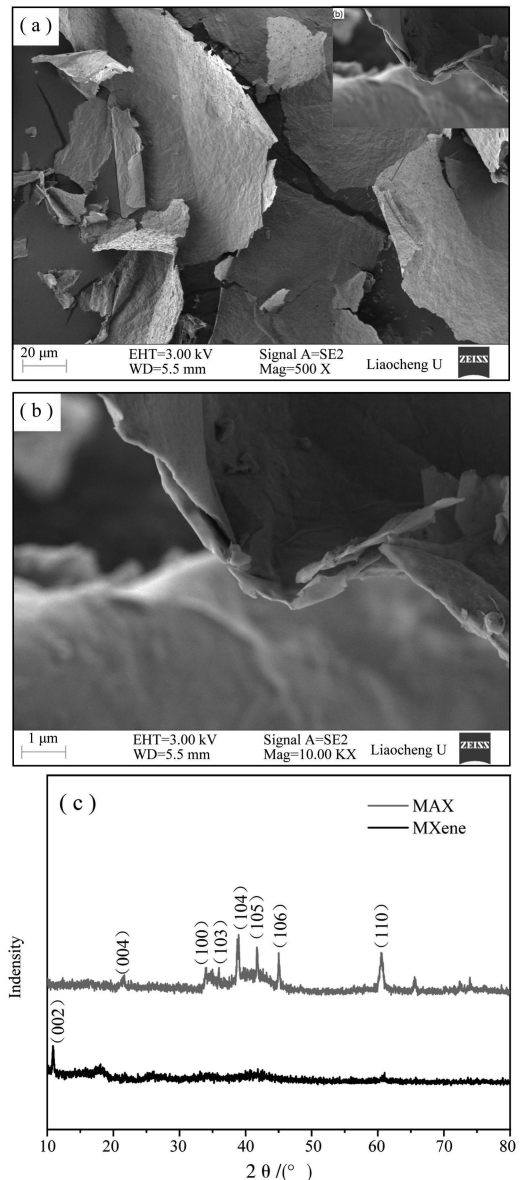


图 2 (a, b)为刻蚀后的 MXene 的 SEM 图和(c)XRD 曲线

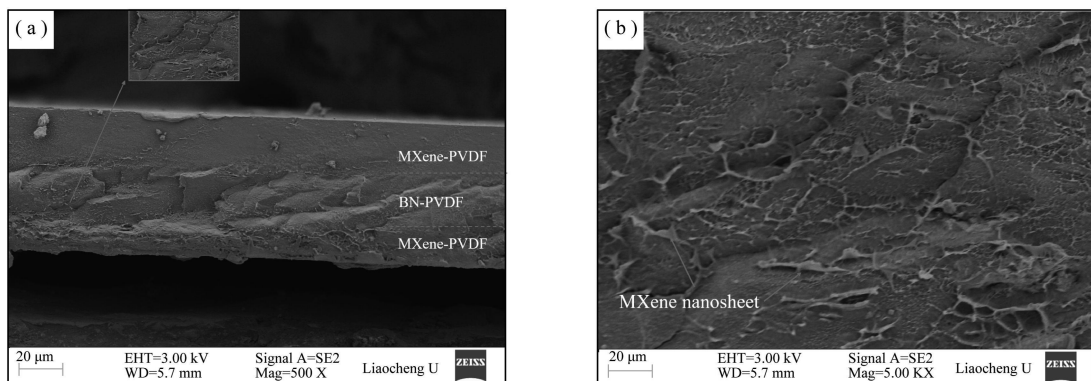


图 3 三明治结构 PVDF 复合电介质膜的 SEM 图(a)低倍率;(b)高倍率

图 4 是三明治结构复合电介质膜的热学性能曲线图。由图 4(a) 热重曲线(TGA)可见,材料在持续升温过程中经历了两个阶段的重量损失,其中第一阶段(350~450 °C)为 PVDF 中氟基团的脱除,第二阶段(460~500 °C)为聚合物链段结构被破坏后完全氧化分解。从图 4(b)可见,随着 MXene、BN 含量的增加,复合电介质薄膜的热分解温度略有降低,主要原因可能是存在一定量的小分子量 PSS 分散剂,另一方面无机填料与 PVDF 的界面作用减弱导致。

2.2 介电性能分析

图 5 是 MXene/PVDF、BN/PVDF 以及 ABA 型三明治结构复合电介质膜的频谱曲线图。从图 5(a)可见,材料介电常数随频率增加而下降,这是材料极化过程中的常见现象,是由于材料极化跟不上外界频率的变化所致^[15]。其中, MXene/PVDF 2.5 wt% 单层膜的曲线斜率最大,低频下介电常数最高,当然也伴随着较大的介电损耗(图 5(b))。在 100 Hz 下, MXene/PVDF 2.5 wt% 单层膜的介电常数为 50.4,是纯 PVDF 的 5 倍,介电损耗为 0.26。此外,添加 BN 后,体系介电常数和介电损耗都略有降低,这可能是由于 BN 的加入阻碍了 PVDF 分子链中的偶极极化^[16]。交替涂膜后的三明治结构材料表现出了综合的介电性能,其中, $A_{2.5}B_2A_{2.5}$ 型三明治结构复合电介质膜的介电常数提升为 25.1,是纯 PVDF 的 2.5 倍,而介电损耗仅有 0.02,比纯 PVDF 降低了一倍($\tan \delta = 0.041$);较低的损耗有利于提高聚合物材料的耐击穿性能,从而提高电介质材料总的储能效果(请见 2.3 部分)。图 5(c) 是三明治结构复合电介质膜的电导率曲线图,由图可见,在相同频率下, MXene/PVDF 2.5 wt% 单层膜的电导率最大,低频下出现了一小段电导率随频率变化很小的平台,表明 MXene 的填充量达到了体系的渗流阈值。BN/PVDF 2.0 wt% 单层膜的电导率最低,表明 BN 的加入有效抑制了复合电介质膜材料的导电性。三明治体系电导率次之,表现出与纯 PVDF 相近的电导率。图 5(d) 是电介质材料的 cole-cole 曲线图,可见,填充导电性 MXene 材料对复合体系影响较为显著,随着 MXene 含量的增加, MXene/PVDF 以及三明治结构电介质材料高频松弛峰变宽,表明 MXene 材料对复合体系偶极子极化影响最显著。当材料达到渗流阈值附近(MXene/PVDF 2.5 wt%),由于导电填料网络的形成造成了较大的介电损耗,低频下界面极化影响最为显著。

2.3 击穿性能分析

复合材料的介电击穿性能用 Weibull 统计方法来描述^[17],如公式(1)所示

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

式中 $P(E)$ 为累计失效的概率; E 为击穿场强; β_0 为形状因子, E_0 为 $P(E) = 63.3\%$ 时的击穿场强。公式(1)可转化为线性表达公式(2),式中 $\ln[\ln(1 - P(E))]$ 和 $\ln E$ 为线性关系,由此公式做图可得材料的击穿性能的 Weibull 分布图,如图 6 所示,并能由图中线性拟合曲线可以推导出材料的 E_0 和 β_0 。

$$\ln\{\ln[1 - p(E)]\} = \beta_0 (\ln E - \ln E_0). \quad (2)$$

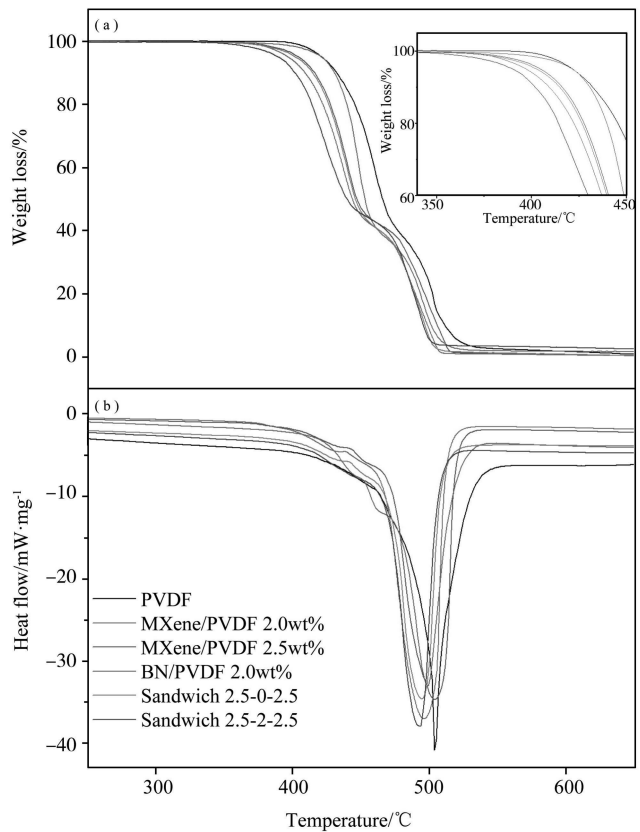


图 4 三明治结构 PVDF 电介质膜热学性能分析(a)TGA 曲线;(b)DSC 曲线

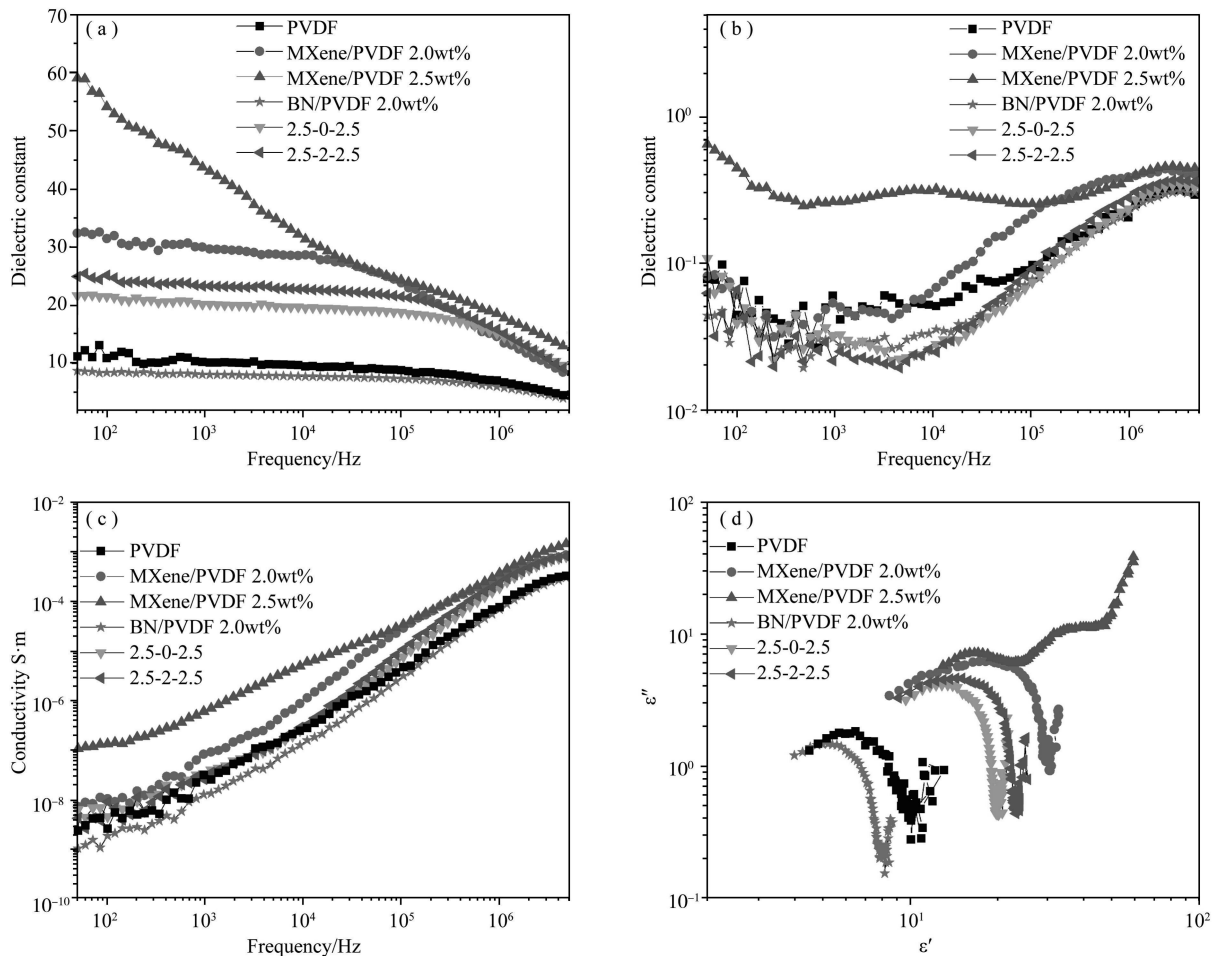


图 5 三明治复合膜介电性能测试图(a)介电常数;(b)介电损耗;(c)电导率;(d)介电松弛

由图 6 曲线可以看出添加 MXene 降低了复合材料的击穿强度,添加 BN 则提高了其击穿强度。而通过设计两层软相(MXene/PVDF)夹一层硬相(BN/PVDF)的三明治结构复合电介质薄膜(A_{2.5}B₂A_{2.5})表现出了优异的耐击穿性能,其击穿强度达 110.28 MV·m⁻¹,是 PVDF 的 1.14 倍,是 MXene/PVDF 2.5 wt% 的 2 倍。依据评价电容器性能的标准^[18],材料的储能密度可由公式(3)获得

$$u = 0.5 \times \epsilon_0 \epsilon_r E_b^2, \quad (3)$$

式中 ϵ_0 为真空介电常数, $8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

表 1 列举了各材料在 100 Hz 下的介电性能、耐击穿强度以及该击穿场强下的储能密度。可见, A_{2.5}B₂A_{2.5} 三明治结构电介质复合材料的储能密度最大为 1.35 J·cm⁻³, 是纯 PVDF 的三倍,比 MXene/PVDF 2.5 wt% 单层膜提高了 201%。复合材料的储能密度的提高不仅得益于 MXene 对材料界面极化的影响,也得益于 BN 对体系耐击穿性能的提升,两者协同增强了聚合物体系总的储能效果。

3 结论

本实验以 MXene/PVDF 作为介电增强相,以 BN/PVDF 作为击穿增强相,将两种分散均匀的高分子溶液交替涂膜的方式获得 ABA 型三明治结构复合电介质薄膜。研究结果表明,三明治结构设计的聚合物电介质体系具有综合的介电储能特性。其中, A_{2.5}B₂A_{2.5} 体系的介电常数达 25.1, 击穿强度达

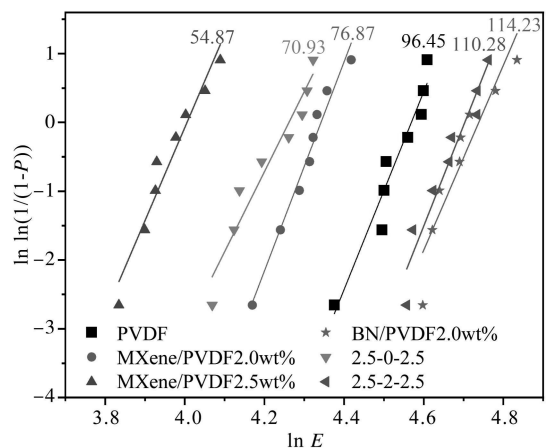


图 6 三明治结构复合电介质膜的击穿性能 Weibull 分布图

110.28 MV · m⁻¹, 最终获得储能密度为 1.35 J · cm⁻³, 是纯 PVDF 的 3 倍。

表 1 三明治结构电介质材料介电与储能性能

样品(100Hz)	ϵ'	$\tan\delta$	$E_0/(\text{MV} \cdot \text{m}^{-1})$	β_0	$u / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$
PVDF	10.9	0.043	96.45	14.38	0.44
BN/PVDF2.0wt%	9.7	0.35	114.23	13.44	0.56
MXene/PVDF2.0wt%	31.4	0.08	76.87	15.20	0.82
MXene/PVDF2.5wt%	50.4	0.36	56.87	13.54	0.67
Sandwich 2.5-0-2.5	22	0.031	70.93	11.63	0.49
Sandwich 2.5-2-2.5	25.1	0.075	110.28	14.61	1.35

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] 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.
- [3] LI W Y, SONG Z Q, ZHANG J M, et al. Multilayer-structured transparent MXene/PVDF film with excellent dielectric and energy storage performance[J]. Materials Chemistry C, 2019, 7(33): 10371-10378.
- [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] HAN K, LI Q, CHANTHAD C, GADINSKI M R, et al. A hybrid material approach toward solution-processable dielectrics exhibiting enhanced breakdown strength and high energy density[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(23): 3505-3513.
- [6] 张圆圆, 郑阳阳, 栾正奇, 等. 三明治结构 PVA 多层膜电容的设计与电学性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2020, 33(3): 81-86.
- [7] 李玉超, 付雪莲, 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.
- [8] HAMCIUC C, HAMCIUC E, ASANDULESA M, et al. Study on dielectric behavior and harvesting properties of new Ba_{0.5}Sr_{0.4}Ca_{0.1}TiO₃/poly(ether imide) composite films[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 102: 70-78.
- [9] JIANG W L, LIU Y, WANG J F, et al. Preparation and dielectric properties of sulfonated poly(aryl ether ketone)/acidified graphite nanosheet composites[J]. Applied Polymer Science, 2014, 131(6): 596-602.
- [10] MA W J, YANG K, WANG H Y, et al. Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-MXene Nanosheet Composites for Microcapacitors[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(8): 7992-8003.
- [11] 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.
- [12] FENG Y F, DENG Q H, PENG C, et al. An ultrahigh discharged energy density achieved in an inhomogeneous PVDF dielectric composite filled with 2D MXene nanosheets via interface engineering[J]. Materials Chemistry C, 2018, 6(48): 13283-13292.
- [13] ZHANG T, PAN L, TANG H, et al. Synthesis of two-dimensional Ti₃C₂T_x MXene using HCl+LiF etchant: enhanced exfoliation and delamination[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 818-826.
- [14] XIA Q X, FU J J, YUN J M, et al. High volumetric energy density annealed-MXene-nickel oxide/MXene asymmetric supercapacitor[J]. Journal of RSC Advances, 2017, 7(18): 11000-11011.
- [15] 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.
- [16] PENG X, LIU X, QU P, et al. Enhanced breakdown strength and energy density of PVDF composites by introducing boron nitride nanosheets[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2018, 29: 16799-16804.
- [17] WANG Z, WANG T, XIAO Y, et al. High energy storage density of poly(vinylidene fluoride) bulk nanocomposites at low electric field induced by giant dielectric constant ceramic nanopowders[J]. Ceramics International, 2018, 44: S181-S185.
- [18] TUNCER E, SAUERS I, JAMES D R, et al. Enhancement of dielectric strength in nanocomposites[J]. Nanotechnology, 2007, 18(32): 325704-325711.