

聚偏氟乙烯基含氟聚合物介电和储能研究进展

李文静, 李俊杰, 张志成*

(西安交通大学理学院应用化学系, 西安 710049)

摘要: 聚偏氟乙烯(PVDF)和偏氟乙烯(VDF)/三氟乙烯(TFE)二元共聚物以其优异的铁电、压电性能而备受关注。近年来, 该类聚合物经物理/化学改性后表现出非常优异的介电、储能性能, 尤其在高储能放电电容器领域被寄予厚望。经分子组成优化和挤出拉伸处理的 PVDF 基含氟聚合物在室温下具有高介电常数(12~60), 高击穿电场强度, 在 600~700 MV/m 电场下, 储能密度大于 2.5 J/cm³, 远远高于传统的电容器介电薄膜材料。本文介绍了 PVDF 基含氟聚合物近年来在介电、储能材料领域的研究进展并对其发展前景进行展望。

关键词: 含氟聚合物; 聚偏氟乙烯; 介电; 储能

引言

能源利用与储存一直是人们密切关注的重要研究领域之一, 随着现代科技与人类社会的快速发展, 对于小体积、高储能密度、高功率密度的电容器储能设备的需求愈加迫切。聚合物薄膜电容器大量应用于移动电子设备、电力系统、混合动力汽车、脉冲能量仪器等。目前常用的聚合物电介质有双向拉伸聚丙烯(BOPP)、聚苯乙烯、聚碳酸酯等, 与这些低极性的聚合物材料相比, PVDF 基氟聚合物具有更高的介电常数^[1,2], 但是其能量损耗较高, 是一类典型的铁电体。近年来, 改性 PVDF 基氟聚合物用于介电材料被寄予厚望以实现高储能密度, 本文就近年来这方面的研究工作进行总结。

1 电介质的储能密度

根据经典电磁学理论的定义, 材料的储能密度是指单位体积容纳的电能, 单位为 J/cm³, 对于电介质材料来说, 只有能释放的部分才是可以有效利用的, 因此, 一般储能密度指的是可释放部分的能量。根据介电响应的不同, 介电材料可以分为线性和非线性^[3]。对于非线性介电材料来说, 其 D-E 曲线斜率随电场的变化而改变, 储能密度 U_e 可以由电场强度 E 对电荷密度 D 进行积分 $U_e = \int E dD$ 得到。而对于线性电介质, 其 D-E 曲线的斜率是常数, $D = K \epsilon_0 E$ (K 为聚合物的相对介电常数, 真空介电常数 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m), 介电常数与电场强度无关。其储能密度可直接表示为 $U_e = \frac{1}{2} K \epsilon_0 E^2$ 。无论是哪种材料, 其储能密度主要取决于两个因素: 一是材料的介电常数; 二是其耐击穿电场强度。因而, 要实现高储能密度必须同时满足高介电常数和高耐击穿场强。

因此, 最近有文献指出^[4], 要获得高储能, 在低电场时, 介电材料不必具有最高的介电常数, 而是可以通过适当的调节介电常数来避免击穿电场之前的极化饱和。如图 1 所示, 介电材料的能量储存受限于极化饱和电位移和击穿电场。对于第一类介电材料, 在极化饱和之前, 介电材料具有很高的介电常数, 随着电场的增大, 在远低于击穿电场之前达到极化饱和, 继续增加场强, 无法进一步提高储能密度, PVDF 基铁电聚合物就属于第一类。第三类介电材料的介电常数很低, 即使在其击穿场强下, 其储能密度也很低,

收稿: 2011-03-14; 修回: 2011-05-04;

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 50903065)、教育部留学回国基金资助;

作者简介: 张志成(1977-)男, 教授, 研究方向为含氟聚合物的合成、功能化及其应用;

E-mail: zhichengzhang@mail.xjtu.edu.cn.

如 BOPP。而第二类介电材料的介电常数低于第一类介电材料,但是在较高电场时才能达到极化饱和,其极化饱和电场更接近击穿电场。因此,该类介电材料具有比第一类介电材料更高的能量储存密度。

2 PVDF 和 P(VDF-TrFE) 铁电聚合物的能量储存

2.1 PVDF

PVDF 的铁电、压电性能方面的研究较多,而由于其高损耗使得对于其储能性能的研究较少。1991 年制作的 PVDF 电容器的测试结果表明^[5],PVDF 薄膜对电压成非线性响应,表现高的能量损耗,其能量密度为 2.4 J/cm^3 ,预期寿命为 1500 次充放电循环。PVDF 具有三种主要且比较常见的晶形,分别为 α 相、 β 相和 γ 相。 α 相为 TGTG' 非极性构型,动力学稳定态^[6]。 β 相为 TTTT 极性构型^[7],是热力学稳定状态,具有热释电、压电和铁电性能^[8]。 γ 相为 TTTG 构型^[9]。不同的结晶相对能量储存性能的影响不同,最近我们课题组研究表明^[10],在较低电场时,三种晶型的 PVDF 表现相似的能量储存和能量损耗特性。 β 相 PVDF 由于其过早的极化饱和(见图 2),储能密度最低($E=150 \text{ MV/m}$, $U_e=1.5 \text{ J/cm}^3$)。对经淬火处理的 α -PVDF 和 γ -PVDF 试样(见图 2 和 3), α 相 PVDF 在电场强度为 $200 \sim 350 \text{ MV/m}$ 时转变为 γ 相。而 γ -PVDF 在高电场下更稳定,在高电场下具有最高的储能密度($E=500 \text{ MV/m}$, $U_e=14 \text{ J/cm}^3$)。

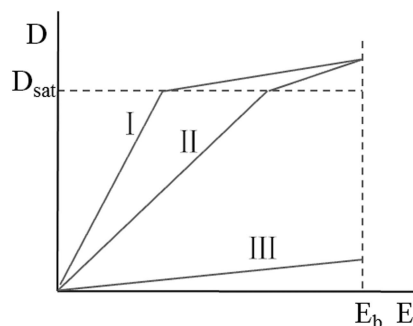


图 1 介电材料能量储存与电场强度和电位移之间的关系

Figure 1 Relationship between the energy storage of dielectric materials and their electric field and displacement.

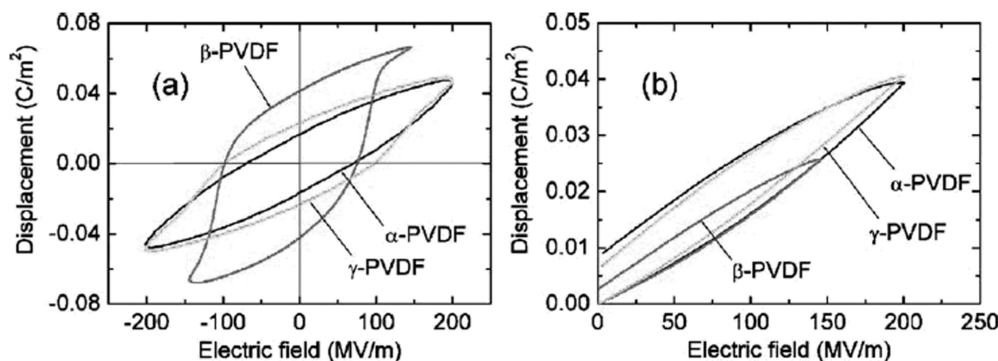


图 2 不同晶相 PVDF 的双向(a)和(b)单向电滞回线(α -PVDF 与 γ -PVDF 为淬火处理试样 β -PVDF 为单轴拉伸薄膜)

Figure 2 D-E hysteresis loops of PVDF in different crystal phases measured under ac (a) and dc (b) electric field. (α and γ -PVDF films are quenched samples, and β -PVDF film is uniaxially stretched)

2.2 P(VDF-TrFE)

自 1979 年, P(VDF-TrFE) 优异的铁电性能被发现以来, 广泛应用于传感器和能量转换器的研究和应用^[11,12]。其铁电性能与 PVDF 类似, 这也注定了其过早的极化饱和和较低的储能密度^[13]。为了改变其松弛特性, 高能射线被用于对其改性, 经 X 射线处理后^[14], 由于键的断裂产生自由基, 进而导致分子结构的变化, 例如氧化、双键的形成、分子链的断裂交联等。

1998 年, 美国宾州州立大学的 Zhang 教授^[15~17]开始采用电子射线辐照法, 在 P(VDF-TrFE) 晶体结构中引入缺陷, 大大提高了该聚合物的常温介电常数, 将其由典型的铁电体转变为铁电弛豫体或者顺电体。如图 4 所示, Cheng 等^[18,19]将 P(VDF-TrFE) 68/32mol% 进行不同强度的电子辐射, XRD 测试表明随辐照强度增加, 极性相降低直至消失, 结晶尺寸明显减小。随着辐射量的增大, 饱和极化值与剩余极化

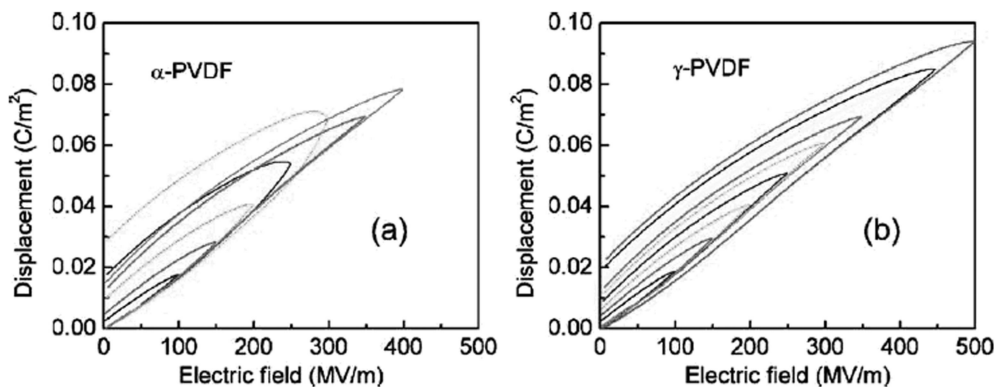
图 3 α -PVDF (a) 与 (b) γ -PVDF 淬火处理试样的单向电滞回线

Figure 3 Unipolar D-E hysteresis loops of quenched α -PVDF (a) and γ -PVDF (b) film as a function of electric field

值显著的依次降低,即辐射处理有助于提高其储能密度的同时降低了其能量损耗。对 P(VDF-TrFE) 辐照处理更好的储能结果^[13] 是 VDF/TrFE 二元聚合物与高介电陶瓷材料 60/40 体积比的混合物在 80 MV/m 的较低电场下,储能密度可以达到 1.8 J/cm^3 。在后续研究^[20, 21] 也证明,辐照法引入的缺陷在薄膜中的分布不均一,而且高能量的射线还可能带来聚合物的分解等问题,导致聚合物薄膜的耐击穿强度很低,间接限制了其使用范围和达到更高储能密度的可能性,对聚合物总储能密度的提高有限。

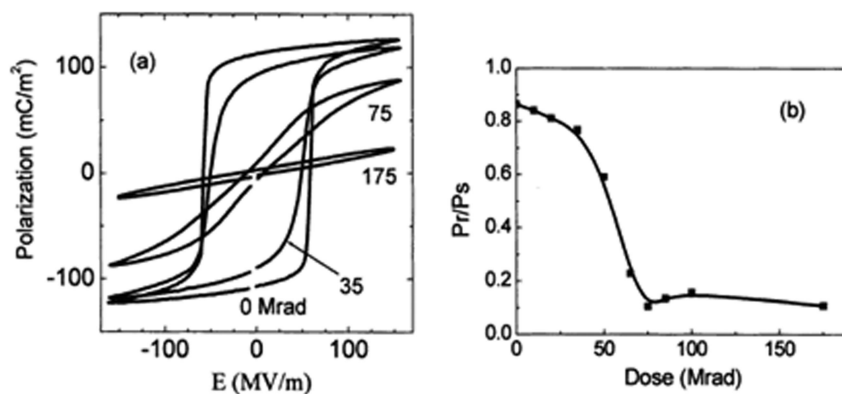
图 4 辐射强度对 P(VDF-TrFE) 68/32mol% 的电滞回线(a) 和 P_r/P_s (b) 的影响

Figure 4 (a) Polarization hysteresis loop measured at room temperature for copolymer film irradiation with different doses $\sim 0, 35, 75, 175 \text{ Mrad}$ (b) Ratio of P_r to P_s vs irradiation dose

3 P(VDF-TrFE-CTFE) 三元聚合物的能量储存

与对 P(VDF-TrFE) 的物理改性方法不同,2002 年,美国宾州州立大学的 Chung 教授^[22] 采用在 P(VDF-TrFE) 共聚物中引入第三单体[如三氟氯乙烯(CTFE)]的方法以调控聚合物的极性及其结晶度,将 P(VDF-TrFE) 的长序列 TTTT 构型转变为 TTTG 结构,结果发现新的三元共聚物的常温介电常数可以高达 100,使得这类三元聚合物成为高储能电容器介电材料研究的焦点。

虽然, P(VDF-TrFE-CTFE) 三元聚合物与经辐射处理的 P(VDF-TrFE) 二元共聚物在宏观上具有相似的铁电弛豫响应,但他们在微观结构上却存在根本性的差异^[23]。Yu^[24, 25] 指出 P(VDF-TrFE-CTFE) 中,随着 CTFE 摩尔含量的增大,三元共聚物介电常数的最大值略向低温移动。张教授等^[26~28] 系统地研究了 P(VDF-TrFE-CTFE) 三元聚合物的能量存储性能,如图 5 所示,CTFE 含量基本相同时,VDF/CTFE(98/8mol%) 和 VDF/TrFE/CTFE(65/6/26/7/7.7mol%) 的单向电滞回线中,连续的 VDF 单元提供强的偶极矩,无规分布的 TrFE 单元促使 VDF 链段成全反式构型,少量的 CTFE,由于 Cl 原子的位

阻作用,可以起到调节晶体尺寸和结晶度的作用。P(VDF-TrFE-CTFE) (65/26/7.7mol%) 在其居里温度(35~40℃), 1kHz 时的介电常数可以达到 60, 击穿电场强度大于 500MV/m, 储能密度大于 13J/cm³, 且具有相对较小的能量损耗。

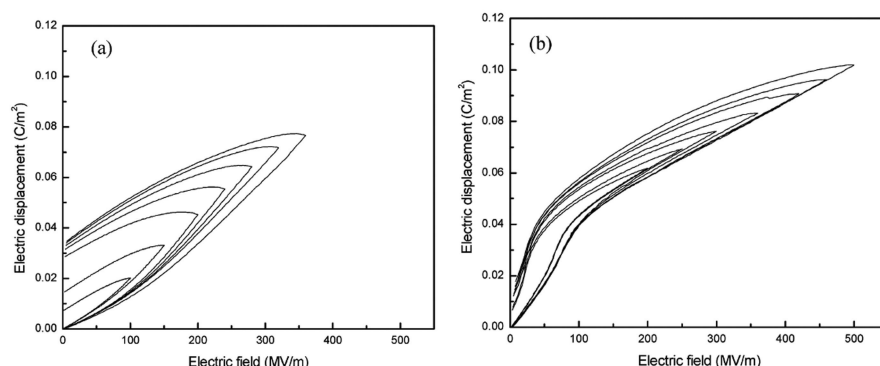


图 5 (a) VDF/CTFE(98/8mol%) 和(b) VDF/TrFE/CTFE(65/26/7.7mol%) 的单向电滞回线

Figure 5 Unipolar D-E hysteresis curves of (a) VDF/CTFE (92/8mol%) copolymer and (b) VDF/TrFE/CTFE (65/26/7.7mol%) terpolymer

除了直接由三种单体共聚以制备 P(VDF-TrFE-CTFE) 以外, 还可以通过将 P(VDF-CTFE) 的 CTFE 通过去氯化反应转化为 TrFE 制备不同组成的 P(VDF-TrFE-CTFE) 三元聚合物^[29~33], TrFE 摩尔含量不同的 P(VDF-TrFE-CTFE) 的介电温谱表明, 随着 TrFE 摩尔含量的减少, 介电常数的峰值从 40℃ 提高到 100℃, 峰型由宽变窄。随着 TrFE 摩尔含量的增大, 最优组成比 VDF/TrFE/CTFE = 80.4/11.8/7.8 具有最高的介电常数(如图 6 所示)。

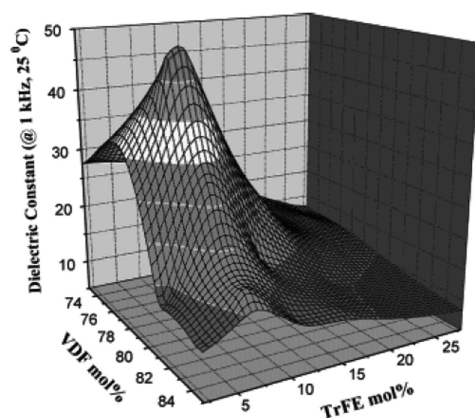


图 6 P(VDF-TrFE-CTFE) 不同组成三元聚合物的室温介电常数(1kHz) 三维曲线图

Figure 6 Dielectric constants of post P(VDF-CTFE-TrFE) terpolymers at 1 kHz and room temperature against the polymer composition.

TrFE 的不同引入方式同样影响着三元聚合物分子结构以及性能。我们课题组对具有相同组成的两种三聚物相比较发现^[30], 经氯化反应制备的三元聚合物, 与直接聚合得到的三元聚合物相比, 能量储存密度略有降低, 当该三聚物具有最优组成比时, 其能量密度可以达到 10 J/cm³; 当适量 TrFE 通过氯化方法引入 P(VDF-CTFE) 时, 与直接聚合的三元聚合物相比, 具有更低的能量损耗。¹⁹F-NMR 表征发现(见图 7), 在通过自由基聚合制备的 P(VDF-TrFE-CTFE) 中, VDF 与 TrFE 主要以头尾相接的连接方式, 而在通过去氯化制备的三聚物中, VDF 与 TrFE 主要以头头相接的连接方式。这种连接方式的不同导致了分子链的微观结构不同, 分子链有效偶极矩也不同, 直接影响了该三元聚合物能量存储性能。

4 P(VDF-X) 二元聚合物的能量存储

2006 年 Chu 等^[34] 发表在 Science 上的文章备受关注, 文章认为虽然三聚物可以有效提高铁电聚合

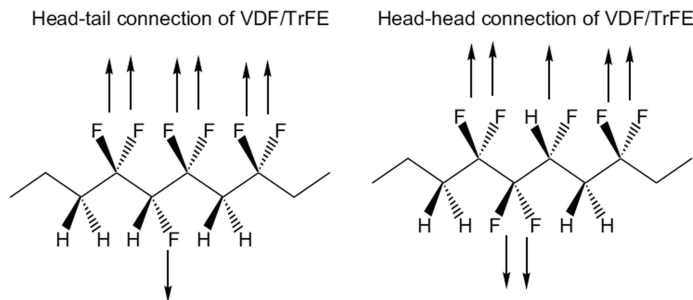


图 7 VDF 与 TrFE 不同连接方式的示意图

Figure 7 The different connection sequence between VDF and TrFE units

物 P(VDF-TrFE) 的饱和极化场强, 进而提高其储能密度, 但是仍无法避免其在较高场强的极化饱和, 从而限制其储能密度的进一步提高。因此, 他们对 P(VDF-CTFE) 91/9mol% 的共聚物薄膜进行单向拉伸处理进一步提高其击穿场强和储能密度, 由于共聚物的极化值比三聚物低, 因此能进一步提高其饱和极化场强, 其储能密度在 600MV/m 电场时可以高达 $25\text{J}/\text{cm}^3$ ^[35]。我们课题组对 P(VDF-CTFE) 94/6mol% 共聚物薄膜^[36] 在不同低温, 如冰水(0℃)、正己烷-液氮(-94℃)、液氮(-195.8℃) 中淬火处理发现, 低温淬火处理使材料结晶度降低(从 40% 到 30%), 结晶尺寸降低(100 到 10 μm)。也可以有效提高薄膜的介电常数和击穿场强, 电滞回线中的最大电位移值和剩余极化值也随之增大, 能量储存密度提高。

最近, 沈群东课题组^[37] 采用 2,6-二(4-叠氮苯亚甲基)-4-甲基环己酮为光致交联剂与 P(VDF-CTFE) 91/9mol% 共聚物共混, 经紫外线照射发生交联反应(图 8)。当交联剂加入的质量分数为 10%, 电场强度为 400MV/m 时, 获得最高的能量密度 $22\text{J}/\text{cm}^3$ 。作者认为这种交联反应直接干预了聚合物的结晶过程, 使结晶尺寸降低, 结晶区与非晶区的界面增大, 界面的增大可能有利于偶极的反转, 进而提高了最高电位移值和能量储存密度。

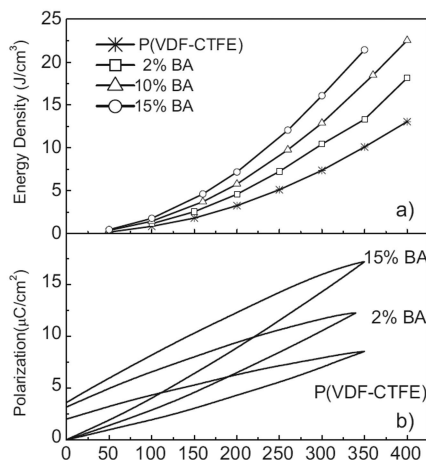


图 8 a) 不同交联剂用量时 P(VDF-CTFE) 的储能随电场的变化曲线; b) 不同交联剂用量时 P(VDF-CTFE) 单向电滞回线

Figure 8 a) Discharged energy density in P(VDF-CTFE) with different contents of cross-link agents b) Example of enhanced polarization in the cross-linked polymers shown by P-E loops at around 350MV/m

与将 CTFE 引入 PVDF 类似, 将六氟丙烯(HFP)作为共聚单体引入 PVDF^[38,39] 以改善其介电性能。对于 P(VDF-HFP) 95.5/4.5mol% 的二元共聚物, 其薄膜处理的极化时间、极化历史以及结晶取向都在不同程度上影响着该聚合物的能量存储性能。在室温下, 电场强度 700MV/m 时, 储能密度最高可达 $25\text{J}/\text{cm}^3$, 远远高于 BOPP(600MV/m 时, $U_e < 4\text{J}/\text{cm}^3$) 的储能密度^[40~42]。

以上, 将 VDF 与作为大位阻基团的 CTFE 和 HFP 单体共聚, 制得 PVDF 基二元共聚物, 充分利用

了引入单体作为缺陷修饰的方法,通过进一步优化薄膜制备工艺提高薄膜均一性,获得了更高的工作电场强度和非常高的储能密度。但是,如此高的储能密度只有在毫秒级的放电速度下才能达到,在高脉冲速率下储能密度显著降低。例如 P(VDF-CTFE) 薄膜在放电时间从毫秒到微秒时,储能密度降低 40%^[34]。这也是这类高储能聚合物面临的除了能量损耗高以外的另一个瓶颈。

5 P(VDF-CTFE)-g-PS 聚合物的能量存储

为了提高 PVDF 基含氟聚合物在高脉冲放电时的储能密度, Zhu 等^[43]通过原子转移自由基聚合的方法,在 P(VDF-CTFE) 中的 Cl 原子活性点接枝低能量损耗的聚苯乙烯(PS) 作为侧链,得到 P(VDF-CTFE)-g-PS。作者认为接枝共聚物中诱导结晶相分离之后,PS 分散在晶体周围,可能在 PVDF 层状晶体的周边形成隔离层。这种隔离层有效阻止了铁电结晶体体的远距离耦合,降低了聚合物基体的空间电荷,并由此获得了快速放电低能量损耗的铁电电材料, P(VDF-CTFE)-g-PS 与 PVDF, BOPP 在放电时间为 1ms、50 μ s 时,储能密度随电场强度的变化曲线如图 9 所示。该研究为该类材料作为高脉冲能量设备的应用研究进行了有益的探索。

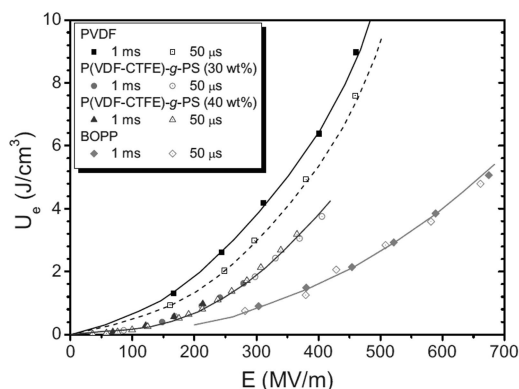


图 9 PVDF、P(VDF-CTFE)-g-PS 和 BOPP 在放电时间为 1ms、50 μ s 时,储能密度随电场强度的变化曲线

Figure 9 Discharged energy density as a function of applied electric field of PVDF, P(VDF-CTFE)-g-PS graft copolymers, and BOPP at different discharge time: 1 ms and 50 μ s

6 结语

PVDF 基含氟聚合物高储能电介质材料在近年来取得了显著进展,是目前报道聚合物中储能密度最高的,非常有望用于高储能放电电容器中,尤其是在一些需要瞬间大功率放电的系统中。然而目前这类材料依然面临非常严峻的考验,如较高的能量损耗和较低的放电速度等都严重制约着此类聚合物在薄膜电容器中的商业化应用。因而,这些问题的解决是此类材料未来发展的关键技术难题。

参考文献:

- [1] Nalwa H. Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and their Applications. London: Academic Press, 1999
- [2] Osaka T, Datta M. Energy Storage Systems for Electronics. Amsterdam, The Netherlands: Gordon and Breach, 2001
- [3] Burn I, Smyth D M. J Mater Sci, 1972, 7: 339
- [4] Chu B J, Zhou X, Neese B, Zhang Q M. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2006, 13(5): 162
- [5] MacDougall F W, Yang X H, Ennis J B, Cooper R A, Seal K. IEEE 15th Pulsed Power Conference, 2005, 229
- [6] Bachman M A, Lando J B. Macromolecules, 1981, 14: 40
- [7] Nasef M M, Saidi H, Dahlan K Z M. Polym Degrad Stab, 2002, 75: 85
- [8] Dillon D R, Tenneti K K, Li C Y, Ko F K, Sics I, Hsiao B S. Polymer, 2006, 47: 1678
- [9] Hasegawa R, Takahashi Y, Chatani Y. Polym J, 1972, 3: 600
- [10] Li W J, Meng Q J, Zheng Y S, Zhang Z C, Xia W M, Xu Z. Appl Phys Lett, 2010, 96: 192905
- [11] Tajitsu Y, Chiba A, Furukawa T, Date M, Fukada E. Appl Phys Lett, 1980, 36: 286

- [12] Wang T T, Herbert J M, Glass A M. Applications of Ferroelectric Polymers, Chapman and Hall, New York, 1988
- [13] Lam K H, Chan H L W. J Appl Phys, 2004, 96, 5898
- [14] Macchi F, Daudin B, Legrand J F. Ferroelectrics, 1990, 109, 303
- [15] Zhang Q M, Bharti V, Zhao X. Science, 1998, 280, 2101
- [16] Zhao X, Bharti V, Zhang Q M, Romotowski T, Tito F, Ting R. Appl Phys Lett, 1998, 73, 2054
- [17] Cheng Z Y, Bharti V, Xu T B, Xu H S, Mai T, Zhang Q M. Sens Actuators A, 2001, 92, 138
- [18] Cheng Z Y, Zhang Q M, Bateman F B. J Appl Phys, 2002, 92(11): 6749
- [19] Cheng Z Y, Olson D, Xu H S, Xia F, Hundal J S, Zhang Q M, Bateman F B, Kavamos G J, Ramotowski T. Macromolecules, 2002, 35, 664
- [20] Goslar J, Hilczer B, Smogor H. Appl Magn Reson, 2008, 34, 37
- [21] Kanaki T, Chou I C, Cross L E. Jpn J Appl Phys Part 1 Regular Papers Short Notes Rev Pap, 2000, 39(9B): 5668
- [22] Chung T. C, Petchsuk A. Macromolecules, 2002, 35, 7678
- [23] Zhang S H, Huang C, Cheng Z Y, Xia F, Klein R, Zhang Q M, Bobnar V, Levstik A, Bauer F. Ferroelectric, 2006, 339, 37.
- [24] Yu Z, Ang C, Cross L E, Petchsuk A, Chung T C. Appl Phys Lett, 2004, 84(10) .
- [25] Ang chen, Yu Z. Appl Phys Lett, 2004, 84(12) .
- [26] Zhang Z C, Mike Chung T C. Macromolecules, 2006, 39, 5187.
- [27] Zhang Z C, Mike Chung T C. Macromolecules, 2007, 40, 783.
- [28] Zhang Z C, Mike Chung T C. Macromolecules, 2007, 40, 9391.
- [29] Wang Z M, Zhang Z C, Mike Chung T C. Macromolecules, 2006, 39, 4268
- [30] Zhang Z C, Meng Q J, Mike Chung T C. Polymer, 2009, 50, 707
- [31] Wang Z M, Zhang Z C, Chung T C M. Macromolecules, 2006, 39(13): 4268
- [32] Lu Y Y, Claude J, Neese B, Zhang Q M, Wang Q. J Am Chem Soc, 2006, 128(25): 8120
- [33] Lu Y Y, Claude J, Zhang Q M, Qang Q. Macromolecules, 2006, 39(20): 6962
- [34] Chu B J, Zhou X, Ren K L, Neese B, Lin M R, Wang Q, Bauer F, Zhang Q M. Science, 2006, 313, 334
- [35] Zhou X, Chu B J, Neese B, Lin M R, Zhang Q M. IEEE Trans Electr Insul, 2007, 14(5): 1133.
- [36] Xia W M, Xu Z, Wen F, Li W J, Zhang Z C. Appl Phys Lett, 2010, 97, 222905
- [37] Chen X Z, Li Z W, Cheng Z X, Zhang J Z, Shen Q D, Ge H X, Li H T. Macromol Rapid Commun, 2011, 32, 94
- [38] Zhou X, Zhao X H, Suo Z G, Zou C, Runt J, Liu S, Zhang S H, Zhang Q M. Appl Phys Lett, 2009, 94, 162901
- [39] Guan F X, Wang J, Pan J L, Wang Q, Zhu L. Chin J Polymer Sci, 2011, 29, 65.
- [40] Karanja P, Nath R. IEEE Trans Electr Insul, 1993, 28, 294
- [41] Rabuffi M, Picci G. IEEE Trans Plasma Sci, 2002, 30, 1939
- [42] Nash J L. Polym Eng Sci, 1988, 28, 862
- [43] Guan F X, Yuan Z Z, Shu E W, Zhu L. Appl Phys Lett, 2009, 94, 052907

Energy Storage Properties of Poly(vinylidene fluoride)-based Copolymers

LI Wen-jing, LI Jun-jie, ZHANG Zhi-cheng^{*}

(Department of Applied chemistry, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and vinylidene fluoride (VDF)/trifluoroethylene (TrFE) copolymers are of considerable current interest for their great ferroelectric and piezoelectric properties. Recently, modified by physical or chemical process, PVDF based fluoropolymer exhibits excellent dielectric and energy storage properties, which is highly expected to be applied in the field of high energy density discharge capacitors. The fluoropolymer with optimized composition treated by the extrusion and subsequent stretching methods possess high dielectric constant (12~60) and very high breakdown electric field. The highest energy storage density is more than 25J/cm³ (600~700MV/m) at room temperature, which is significantly improved of energy density over traditional capacitor dielectric film materials. The recent development of these high performance polymers as dielectric and energy storage materials is summarized in this article.

Key words: Fluoropolymers; PVDF; Dielectric; Energy storage