文章编号:1007 - 4252(2023)01 - 0001 - 041　　DOI:10.20027/j.gncq.2023.0005

纤维添加量对玻璃纤维@PVDF 复合电介质介电性能的影响

柳晓燕*,王晓花,杨盼盼,徐志乐,韩紫怡,张　健,王者旭
(安康学院化学化工学院,陕西安康 725000)

摘要:本文采用溶液共混法制备玻璃纤维@PVDF-x(玻璃纤维的体积含量 x 为 0、5%、10%、15%和 20%)复合电介质。通过 SEM 微观形貌分析、介电性能测试研究了纤维添加量对玻璃纤维@PVDF 复合电介质介电性能的影响。测试结果表明,随着玻璃纤维添加量的增多,样品内部缺陷及界面增多,因空间电荷的积累及界面处电荷更易扩散从而出现显著的界面极化,介电常数及介电损耗逐渐增大,击穿强度逐渐降低,储能密度先增大后减小,当玻璃纤维体积含量为 15%时,即样品 G3 获得最大储能密度,达到 2.38J/cm^3。

关键词:介电性能;玻璃纤维;PVDF;复合电介质
中图分类号:TQ171.733　　**文献标识码**:A

Effect of Glass Fiber Content on Dielectric Properties of Glass Fiber @PVDF Dielectric Composites

Liu Xiao-yan, Wang Xiao-hua, Yang Pan-pan, Xu Zhi-le, Han Zi-yi, Zhang Jian, Wang Zhe-xu
(School of Chemistry & Chemical Engineering, An Kang University, An Kang 725000, China)

Abstract: In this paper, glass fiber @PVDF (the volume percentage of glass fiber x is 0, 5%, 10%, 15% and 20%) dielectric composites were prepared by solution blending method. The effect of glass fiber percentage on the dielectric properties of glass-fiber@PVDF dielectric composites was studied by SEM microscopic morphology analysis and dielectric property test. The test results show that with the increase of the glass fiber percentage, the defects and interfaces of the sample increase, due to the accumulation of space charge and the easier diffusion of charge at the interface, significant interface polarization occurs, the dielectric constant and dielectric loss gradually increase, the breakdown strength gradually decreases, and the energy storage density first increases and then decreases. When the volume percentage of glass fiber is 15%, the sample of G3 obtains the maximum energy storage density, which reaches 2.38J/cm^3.

Key words: Dielectric properties; Glass fiber; PVDF; Dielectric Composites

收稿日期:2023-01-14;　　**修订日期**:2023-02-09
基金项目:陕西省教育厅自然科学专项基金(2021JK0466).
通信作者:柳晓燕;(E-mail: liuxiaoyanood@163.com).

0 引言

目前便携式电子设备、电动汽车和大型储能装置对具有高储能/功率密度材料的需求日益增长。燃料电池、电池和超级电容器的能量密度相对较高[1-2],传统的电介质电容器由于其功率密度高,放电时间短,在脉冲功率电子器件中有着广泛应用[3]。在电子信息技术和航天科技发展迅速的今天,随着产品集成化程度的提高,人们对便携式可折叠设备以及智能穿戴设备的功能要求越来越高[4]。电池的不灵活、过热、使用有毒的电解液和有限的寿命等问题,限制了其可携性和可穿戴性。超级电容器也因使用电解质,在可穿戴系统中使用时存在安全风险,需要特殊的包装来防止电解液泄漏[5-6]。此外,电子设备的功率与体积比越来越大,这就需要小体积的电容器具有极高的储能密度。且电子设备运行时产生的高温会降低器件的可靠性。这对固体电介质材料提出了巨大的挑战。因而,适应复杂空间结构的电介质材料越来越受到关注。

传统的高介电陶瓷材料生产成本高、质脆、不易加工和进行微型化设计。相比之下,聚合物材料除了良好的机械强度、质轻柔韧外,还具有损耗低、成膜性好和成本低廉等优点,因此成了目前热控制领域的理想材料,特别是在电气电子领域。聚偏氟乙烯(PVDF)结构稳定,具有较高的介电常数(9~12),PVDF 材料的耐热、耐腐蚀等性能优异,因此 PVDF 是一种很有前途的介电材料。但是,单一聚合物电介质材料介电常数低、放电能量密度小,不能满足如今的电力需求。因此常采用将 PVDF 作为基体,以无机陶瓷作为填料来获取具有优异介电性能的聚合物基复合电介质材料。

填料含量的增加一般会使得聚合物基复合电介质的介电常数增加,但当填料含量增加到一定值时,复合材料内部会产生堆积、团聚等缺陷,使体系介电常数下降。复合材料介电性能随着填充填料形态的不同表现出很大的差异,且复合材料介电常数由低到高依次为粉末状、晶须状、纤维状填料。这主要归因于纤维与晶须填充的复合材料体系中孔隙较多,导致界面极化的增加。本文以玻璃纤维复合 PVDF 为对象,研究了不同玻璃纤维添加量对玻璃纤维@PVDF 复合电介质介电性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料的制备

本文采用溶液共混法制备玻璃纤维@PVDF 复合电介质,以 PVDF 和玻璃纤维为原料,根据配比(玻璃纤维的体积分数分别为 0、5%、10%、15%和 20%)分别称取 PVDF 和玻璃纤维。将玻璃纤维放置于适量乙醇溶液中超声分散 10 h 后烘干得到分散的玻璃纤维。将 PVDF 溶解于 DMF 溶剂中,超声 6 h 后,磁力搅拌 2 h 得到稳定的 PVDF 混合液。将分散的玻璃纤维多次浸渍于 PVDF 混合液中得到湿的复合材料,随后把湿的复合材料在 100℃烘箱中保温 6 h,200℃烘箱中保温 1 h,得到玻璃纤维@PVDF 复合材料。药品和试剂如表 1 所示。玻璃纤维和 PVDF 质量根据材料的体积组分计算得到。

表 1 玻璃纤维@PVDF 复合材料所需药品和试剂

玻璃纤维@PVDF	G0 ($x=0$)	G1 ($x=5\%$)	G2 ($x=10\%$)	G3 ($x=15\%$)	G4 ($x=20\%$)
DMF/mL	10	10	10	10	10
PVDF/g	1	0.95	0.9	0.85	0.8
玻璃纤维/g	0	0.012	0.024	0.036	0.048

1.2 性能检测

对玻璃纤维@PVDF 复合材料分别进行 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜分析(SEM)和介电性能分析。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D-Max 2200pc)对晶化后的样品进行晶相结构表征;采用 JSM-6460 型扫描电子显微镜对晶化后样品的表面及晶粒尺寸进行观察;采用 E4980A 精密阻抗仪,配合高温介电测试系统,测量玻璃纤维@PVDF 复合电介质的介电常数和损耗随温度的变化;采用 DGS-6C铁电分析仪(TF Analyzer2000, aixACCT, Aachen, Germany)对样品进行电滞回线测试,采用耐压测试仪测量样品的击穿电压,从而得到样品击穿强度,在测试过程中始终将样品浸没在硅油中,防止试样表面放电。

2 结果与讨论

2.1　XRD 结果分析

图 1 为不同添加量的玻璃纤维@ PVDF 复合电介质的 XRD 图谱。通过与标准卡片对比,样品 G0 呈现出 PVDF 的特征峰。随着玻璃纤维添加量的增加,G1、G2、G3 和 G4 样品在晶相 SiO_2 峰位置,均呈现出了峰值,且所有图谱基线均有毛刺,如噪声一样不平滑。从图 1 可以看出,随着玻璃纤维添加量的逐渐增多,晶相 SiO_2 的特征峰值逐渐增高,这与原料的配比一致。从 5 组样品的配比可知,随着玻璃纤维的增多,玻璃纤维和 PVDF 的界面逐渐增多。而玻璃纤维和 PVDF 性能相差很大,施加外加电场后聚集在界面区域的电子越多,这会使材料内部出现纷杂的界面极化现象,从而导致材料整体的介电常数增大,同时随着玻璃纤维的逐渐增多,材料内部的围观缺陷越来越明显,高离子导电率的界面和微观缺陷会造成材料的局部击穿,使材料抗击穿性能显著恶化。

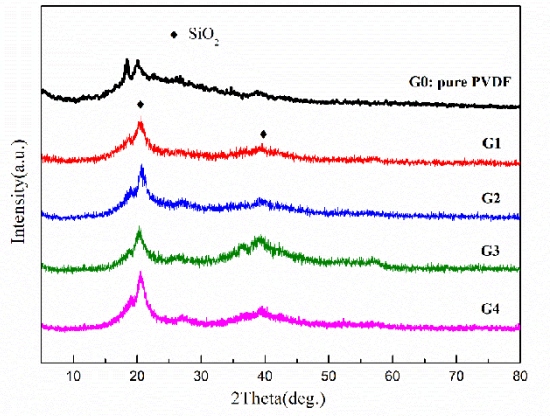

图 1　不同添加量的玻璃纤维@ PVDF 复合电介质的 XRD 图谱

2.2　SEM 结果分析

图 2 为不同添加量的玻璃纤维@ PVDF 复合电介质的断面 SEM 照片。PVDF 聚合物和玻璃纤维在 SEM 照片中可以明显看到,且玻璃纤维外观清晰,圆柱状清晰可见。从图中可以看到,样品 G0 断面平整,没有孔洞裂纹等缺陷。从 G1 到 G4 样品的 SEM 图看到,纤维在样品中的分散性较好,随着纤维含量的增加,在断面处看到的纤维也逐渐增多,这与 XRD 结果一致。另外,添加玻璃纤维的样品,纤维拔出较为显著,玻璃纤维和 PVDF 接触面有孔洞,尤其在 G2 样品的 SEM 图中看到,纤维拔出留下圆形孔洞,这说明玻璃纤维和 PVDF 界面结合力度还不够大,这会使得样品的介电损耗增大,且在施加外加电场后,界面处因纷杂的界面极化而致使样品被击穿,从而材料失效。

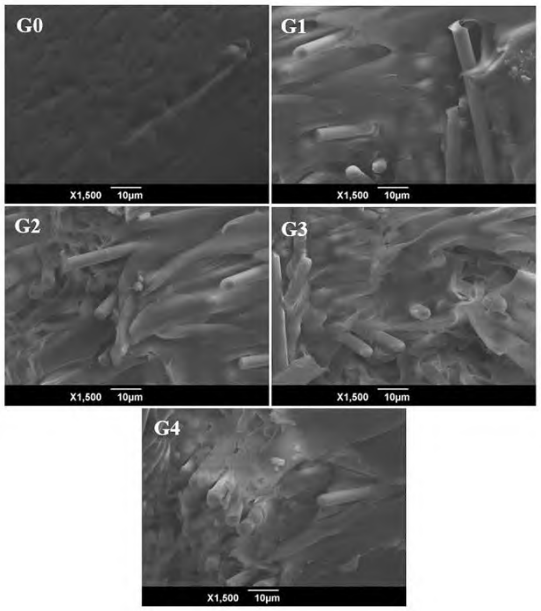

图 2　不同添加量的玻璃纤维@ PVDF 复合电介质的断面 SEM 照片

2.3　介电性能分析

图 3 为不同添加量的玻璃纤维@ PVDF 复合电介质的介电常数和损耗随频率的变化图谱。在测试频率范围内,介电常数均具有很好的频率稳定性。五个玻璃陶瓷的介电常数分别为 14、28、41、56、62,介电常数逐渐增大。介电损耗处在比较低的水平,且随着玻璃纤维的逐渐增多,损耗逐渐增大,这与 SEM 结果一致。我们知道,PVDF 和玻璃纤维的介电常数比较小,而复合后介电常数逐渐增大,这是由界面极化效应造成的。我们知道,界面极化又称为空间电荷极化或麦克斯韦-瓦格纳极化。在不均匀电介质中,在电场作用下,电介质内部自由电荷移动,并在不均匀界面上积聚,使得自由电荷分布不均匀而产生的偶极矩的现象,称为界面极化。复合界面两边的电介质介电常数和电导率不同就会发生界面极化现象,这种效应称为麦克斯韦-瓦格纳效应,界面极化的过程伴随着能量损耗。在较低电压频率下,由于界面上产生电荷堆积,使得介电常数的增大,介电损耗也随之增大。G1 的介电常数非常小,这归因于样品中添加的玻璃纤维很少,PVDF 含量

较高,不易极化。随着玻璃纤维含量的增多,G2 和 G3 的介电常数逐渐增大,G4 的介电常数达到最大。这是由于在该配料中,玻璃纤维含量最高,界面极化效应显著,因此介电常数和介电损耗均最大。

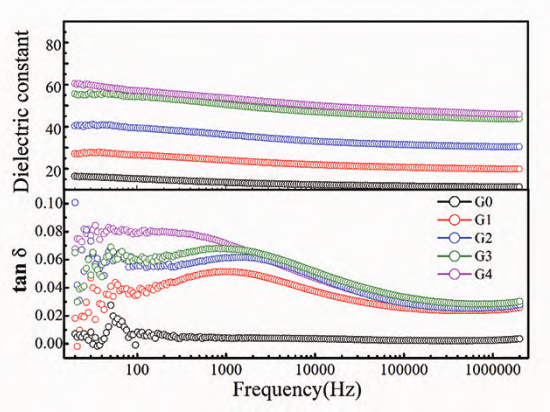

图 3 不同添加量的玻璃纤维@ PVDF 复合电介质的介电常数和损耗随频率的变化图谱

图 4 为不同玻璃相含量玻璃陶瓷的击穿场强威布尔(Weibull)分布。威布尔分布用来分析玻璃纤维@ PVDF 的击穿场强规律,其公式如下:

$$X_i = \ln(E_i) \tag{1}$$

$$Y_i = \ln\{\ln[1/(1 - P_i)]\} \tag{2}$$

$$P_i = i/(n + 1) \tag{3}$$

式中, E_i 为第 i 个样品的击穿强度(kV/cm); P_i 为第 i 个样品测试时被击穿的概率; i 为每一个样品的编号; n 为同一组分被测试样品的个数。

当 n 个样品的击穿强度按照

$$E_1 \leqslant E_2 \leqslant \cdots \leqslant E_i \leqslant \cdots \leqslant E_n \tag{4}$$

的顺序排列时, Y_i 与 X_i 之间存在线性关系。

在威布尔分布图中,直线为拟合直线。直线的斜率 m 为 Weibull 模数,Weibull 模数 m 反应了铁电材料多次测得的击穿强度的可靠性。m 值越大,说明多次测得的击穿强度的值可信度很大,平均击穿强度与样品真实击穿强度相差非常小。Weibull 模数 m 在图 4 中已经注明。

图 4 中拟合的直线显示,不同玻璃纤维@ PVDF 复合电介质的击穿场强都符合威布尔分布。随着玻璃纤维添加量的增大,样品从 G0 到 G4 的拟合直线与 X 轴的截距逐渐减小。该截距值越小,样品的击穿场强越小,这与 SEM 结果一致。随着玻璃纤维含量的增大,样品的击穿场强逐渐减小,这是由于随着纤维的增多,内部致密度会减小,缺陷含量增多,使

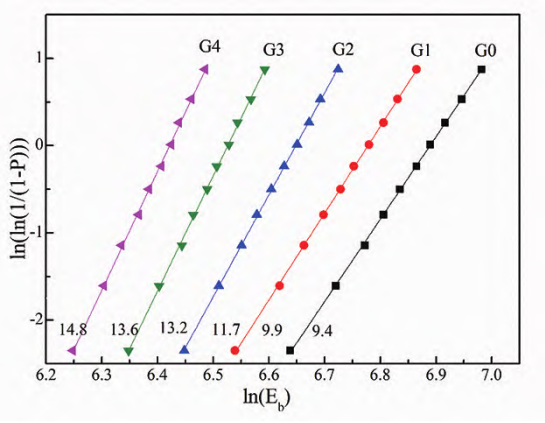

图 4 不同添加量的玻璃纤维@ PVDF 复合电介质的击穿强度的威布尔分布

得在界面处的界面极化效应显著增大,材料耐电压强度降低。每个组分的玻璃陶瓷测定 10 个样品的击穿场强,从而得到该样品的平均击穿场强,5 个样品的平均击穿强度如表 2 所示。

玻璃纤维@ PVDF 复合电介质的储能密度计算公式如下:

$$J = 1/2\varepsilon_0\varepsilon E^2 \tag{5}$$

式中, ε_0 为真空介电常数; ε 为样品的介电常数值; E 为样品的击穿强度(kV/cm)。

不同玻璃纤维含量的玻璃纤维@ PVDF 复合电介质的击穿强度、介电常数和储能密度在表 2 中已经列出。从表中可以看出,随着玻璃纤维含量的增加,储能密度呈现先增大后减小的趋势,当玻璃纤维体积含量为 15%时,即样品 G3 获得最大储能密度,达到 2.38J/cm^3。

表 2 不同添加量的玻璃纤维@PVDF 复合电介质的击穿强度、介电常数和储能密度

玻璃纤维@ PVDF	G0	G1	G2	G3	G4
击穿强度/(kV/cm)	1250	1130	1050	980	860
介电常数	14	28	41	56	62
储能密度/(J/cm^3)	0.96	1.58	2.09	2.38	2.03

3 结论

玻璃纤维添加量对玻璃纤维@ PVDF 复合电介质的微观形貌及介电性能产生了很大的影响。实验结果表明,随着玻璃纤维添加量的增加,材料内部微

观缺陷逐渐增多,介电常数逐渐增大,击穿强度逐渐降低,储能密度也随之逐渐增大。当玻璃纤维添加量过多时,纤维分布均匀程度降低,样品内部孔洞增多,界面极化效应显著增强,使玻璃陶瓷材料的击穿强度下降,从而使得储能密度减小。当玻璃纤维体积含量为 15%时,即样品 G3 获得最大储能密度,达到 2.38J/cm^3。

参考文献:

[1] Jow T, Macdougall F, Ennis J, et al. In pulsed power capacitor development and outlook[C]// 2015 Ieee Pulsed Power Conference, Austin:, 2015: 882-888.

[2] Chen Q, Shen Y, Zhang S, et al. Polymer-based dielectrics with high energy storage density[J].Annual Review of Materials Research, 2015, 45: 433-458.

[3] Tan D. Review of polymer-basednanodielectric exploration and film scale-up for advanced capacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 85-67.

[4]叶星柯, 周乾隆, 万中全, 等. 柔性超级电容器电极材料与器件研究进展[J]. 化学通报, 2017, 80: 10-33, 76.

[5] Chen T, Qiu L B, Yang Z B , et al. Designing aligned inorganic nanotubes at the electrode interface: towards highly effi cient photovoltaic wires[J]. Angewanclte Chemie International Edition, 2012, 51: 11977-11980.