

文章编号: 1006-4710(2014)03-0288-05

PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜的电学性能研究

安宁丽, 方长青

(西安理工大学 印刷包装工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 利用 Bruggeman 介质模型和多壳模型定量分析了球形 TiO₂ 纳米颗粒在 PVDF 聚合物中分布的体积分数与颗粒尺寸对复合薄膜电学特性的影响规律。分析结果表明, TiO₂ 纳米颗粒体积分数为 5% 时即可获得较好的分布参数。通过宽带介电谱测试实验对 PVDF/TiO₂ 纳米复合材料的电学性能进行了表征。根据该电学性能分析结果, 探讨了纳米颗粒与聚合物之间的界面效应对 PVDF/TiO₂ 纳米复合材料的电学性能的影响。实验结果表明, TiO₂ 的添加提高了材料的极化能力, 使材料获得了较大的介电常数, 同时降低了介电损耗, 对材料的阻抗影响不大, 减小了材料的漏电流。

关键词: PVDF/TiO₂; 纳米复合薄膜; 电学性能

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A

The study on electrical properties of the PVDF/TiO₂ nano-composite film

AN Ningli, FANG Changqing

(Faculty of Printing and Packaging Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The Bruggeman model and multi-shell model are used quantitatively to analyze the effect of volume fraction upon Nano TiO₂ particles distribution in polymer and the size of particles on the electrical characteristics law of the composite film. The results show that a better distribution parameters are obtained when TiO₂ nanoparticles volume ratio is 5%. The electrical properties of the PVDF/ TiO₂ nano-composite film are characterized by broadband dielectric spectrum. According to the results of the electrical properties, the interfact effect of the polymer and nanoparticles on the electrical properties of the PVDF/ TiO₂ nano-composite film are discussed. Experimental results show that TiO₂ is added to improve the ability of the material polarization, so as to make the material obtain a larger dielectric constant, while dielectric loss is reduced and that there is no effect upon impedance of the material and the leakage current is reduced.

Key words: PVDF/TiO₂; nano-composite film; electrical properties

多种成分复合材料体系是目前可用的一种可以提高材料介电性能的方法^[1-5]。由于纳米颗粒与聚合物基的界面作用, 使得复合材料具有独特的高韧性、大应变和内在减震能力, 为制造微执行器和俘能器提供了可能性。

因而, 本文着重对复合聚合物在电场作用下的电学特性进行研究。式(1)表示了聚合物的电能密度, 式(2)表示了聚合物的弹性能密度。

$$U_E = \frac{1}{2} k \epsilon_0 E^2 \quad (1)$$

$$U_M = \frac{1}{2} Y S^2 \quad (2)$$

式中, ϵ_0 为绝对介电常数, k 为介电常数, E 为施加电场场强, Y 为杨氏模量, S 为电致伸缩材料的应变变量。

微执行器将电能转换为机械能, 根据能量转换原理, 该弹性能密度不会超过电能密度。由该转换

收稿日期: 2014-01-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51305347); 高等学校博士学科点专项科研基金(新教师类)资助项目(20136118120003); 陕西省自然科学基金基础研究计划基金资助项目(青年)(2014JQ7230)。

作者简介: 安宁丽, 女, 博士, 讲师, 研究方向为纳米复合材料。E-mail: annli@xaut.edu.cn。

原理可看出提高材料介电常数是提高电能密度的有效途径。俘能器将机械能转换为电能,根据能量转换原理电能密度不会超过机械能密度^[6]。因此提高介电常数,减小介电损耗是提高微执行器和俘能器效率的主要途径。

PVDF(聚偏氟乙烯)是一种很有实用价值和开发潜能的压电聚合物,非常适合制备微执行器和俘能器。目前,广泛应用在广播、通信、水声、超声、声表面波和医学等各个领域。将 TiO₂ 添加到 PVDF 聚合物内,可有效提高其电学性能。本文通过 Bruggenman 介质模型和多壳模型推算球形 TiO₂ 纳米颗粒在 PVDF 聚合物中分布的体积分数与颗粒尺寸对复合薄膜电学特性的影响。采用宽频介电谱测试设备对 PVDF/TiO₂ 进行电学特性实验研究。

1 实验部分

1.1 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜的制备

实验中所采用的试剂:丙酮(天津化工)、DMF(天津化工);PVDF 粉末(美国 Aldrich)和 TiO₂(Degussa P25, 粒径为 21 nm)。溶剂为丙酮和 DMF 的混合溶液,两种溶剂混合的体积比为 70:30。溶液制备温度为 15℃,湿度为 50%,将 PVDF 粉末加入到混合溶剂中进行充分搅拌,溶液的浓度为 50 g/L。

为了获得均匀分布的 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜,采用二次研磨工艺。将 TiO₂ 放入球磨机中进行研磨,然后加入 DMF 溶剂继续研磨。聚合物溶解后再静置 2 h,然后将研磨好的 TiO₂ 加入溶解有 PVDF 混合溶液中搅拌均匀,恒温 30℃放入超声水浴中保持 120 min。超声水浴后获得的溶液放入真空箱中进行抽真空处理之后静置 1 天,将配好的溶液在室温下旋涂在玻璃基底上,然后放入鼓风干燥箱内进行烘干,干燥后再进行热处理。在烘干的过程中,溶剂被蒸发出去,PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜形成。

1.2 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜的介电性能测试

为了进行材料介电常数和电导率测试,将样品裁成直径为 20 mm 的圆形,在该圆形样品的正反两面采用溅射机(ACS-4000-C4, ULVAC)制备铂电极层。

根据样品的面积和厚度可以计算出样品的静态电容。实验采用 HP8720ES 阻抗分析仪在频率 10⁻² Hz 到 10⁷ Hz 范围内测试样品在室温下的介电特性。

2 Bruggenman 介质模型和多壳模型

PVDF 聚合物是一种电介质,它在电场的作用下最主要的电特性是电导和极化,这都是电荷的迁移和极化现象。电导是在聚合物内存在的少量载流子贯穿整个介质而构成“漏电流”的物理现象。极化是聚合物中束缚在大分子或局部空间不能完全自由运动的电荷在电场的作用下产生局部的迁移而形成感应偶极矩的物理现象。通常用单位电介质中形成的总感应电矩 P 表示极化强度。极化强度与电场强度 E 成正比,可以写成式(3)形式。

$$P = \chi \epsilon_0 E \quad (3)$$

式中, χ 为电极化率, ϵ_0 为介电常数。

PVDF 在电场作用下发生电致伸缩现象,在力场作用下发生压电效应,这些特性的物理本质与 PVDF 的电导和极化密切相关。在过去的几年中,研究发现将高介电常数颗粒填充入聚合物中,通过控制聚合物中填充料的成分比重以及纳米粒子在聚合物中的分布,可以在一个很宽的范围内调节材料的性能。TiO₂ 是一种圆形的颗粒,将其填充入 PVDF 聚合物中,可以采用 Bruggenman 的有效介质理论来描述其介质模型^[2-3],见式(4)。

$$(1-f) \frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} + f \frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 + 2\epsilon} = 0 \quad (4)$$

式中, f 为球形纳米颗粒的壳状界面空间体积分数, ϵ_1 为第一相球形颗粒的介电常数, ϵ_2 为第二相聚合物的介电常数。

多壳模型 2005 年由日本学者 T. Tanaka^[7] 提出,其原理如图 1 所示。

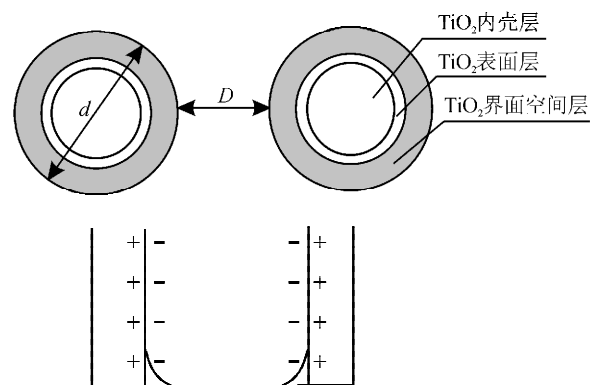


图 1 多壳理论模型原理图

Fig.1 Schematics of multi-core model

这个模型给出了填充在聚合物中的纳米颗粒的界面空间域对聚合物介电性能的影响,它将纳米颗粒分为三层结构:内壳层、具有化学键的表面层和界面空间层。当相邻的两个纳米颗粒之间的距离为

D , 球形纳米颗粒的外径尺寸为 d , 界面面积为 A , 则这些参数关系满足式(5)和式(6)。

$$D = \left[\left(\pi \frac{\sqrt{6}}{2} f \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] d \quad (5)$$

$$A = \pi \left(\frac{d}{D+d} \right)^2 \frac{1}{D+d} \quad (6)$$

此时纳米颗粒的界面空间层由于界面作用会产生如图所示的双电层。这个双电层将影响聚合物的介电性能。

根据纳米颗粒介电多壳理论, 将纳米 TiO_2 的成分比重与纳米颗粒在聚合物中分布状态, 即纳米颗粒的形状、纳米颗粒在聚合物中分布的距离、纳米颗粒的比表面积相关联。结合这两个模型, 为实验提供理论指导。

考虑纳米颗粒与聚合物之间的界面效应, 纳米颗粒的外层空间的体积是决定界面效应的一个重要

参数。式(7)构建了球形纳米颗粒的壳状界面空间体积分数 f 与颗粒尺寸 d 的关系。

$$f = 3 \frac{2t}{d} \left[1 - \left(\frac{2t}{d} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{2t}{d} \right)^2 \right] \quad (7)$$

式中, t 为球形纳米 TiO_2 的界面空间层厚度。

3 结果与讨论

3.1 PVDF/ TiO_2 纳米复合薄膜的微观形貌

图 2 (a)、(b) 分别为未采用研磨工艺和采用了研磨工艺的 PVDF/ TiO_2 纳米复合薄膜的 SEM 图。从图 2 (a) 可以观察到, 未采用研磨工艺的 PVDF/ TiO_2 纳米复合薄膜出现团聚现象, 而图 2 (b) 中 A、B 为 TiO_2 颗粒, 可以看出采用二次研磨工艺较好地抑制了 TiO_2 颗粒在 PVDF 聚合物中的团聚, 薄膜中 TiO_2 获得了均匀分布。

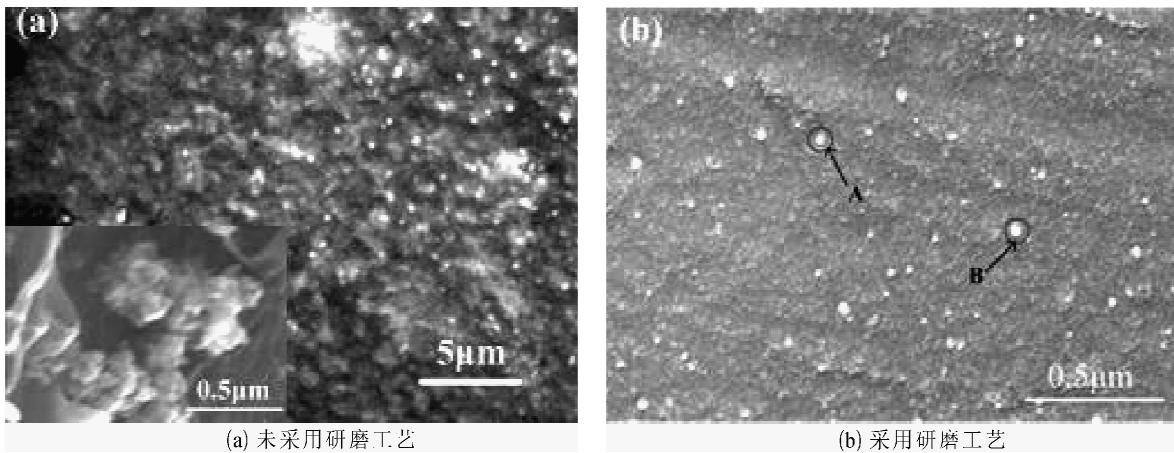


图 2 PVDF/ TiO_2 纳米复合薄膜表面 SEM 形貌图

Fig. 2 Surface morphology of PVDF/ TiO_2 composite film

3.2 纳米 TiO_2 颗粒在聚合物中的分布

根据式(5)、(6)和(7)进行计算获得的多壳模型 TiO_2 纳米颗粒体积分数与其在聚合物中的分布参数。由该结果可得到当球形 TiO_2 的体积分数为 5% 时, 平均直径为 21 nm, 均匀分布在聚合物中的颗粒分布直径为 40 nm, 单位界面面积为 $0.7 \times 10^3 \text{ nm}^2/\text{nm}^3$ 。

综合式(5)、(6)和(7)计算, 当 TiO_2 纳米颗粒体积分数为 5% 时即可获得较好的 TiO_2 纳米颗粒在聚合物中的分布参数。根据多壳模型, 当 TiO_2 纳米颗粒的尺寸和分布达到一定范围时, TiO_2 纳米颗粒之间会产生一个双电层, 该层的形成可以降低 TiO_2 的势垒, 对 PVDF 聚合物的极化产生影响。理想状态下, 当 5% TiO_2 纳米颗粒均匀分布在 PVDF 聚合物中时, 根据以上计算结果, TiO_2 的分布参数符合多壳理论模型的要求。

根据以上模型可知, 在 TiO_2 内壳外层形成的界面空间层是影响 PVDF/ TiO_2 复合材料的介电常数和电导率的关键因素。在 TiO_2 晶体外层界面上存在一些断裂的化学键, 这些化学键极易结合水, 形成氢键, 在 TiO_2 内壳外层形成不同的界面空间层。因而需要对 TiO_2 表面进行处理, 以获得 TiO_2 较好的分布参数。

在本实验中采用的 TiO_2 为商业化的 P25, 该产品已经经过了一些表面处理, 为了获得较稳定的界面参数, 在实验中需要对 TiO_2 做烘干处理。另一方面这些外层具有化学键的纳米 TiO_2 极易团聚。当这些纳米 TiO_2 团聚后分散在聚合物网状大分子结构里面时, TiO_2 内壳外的界面空间层就会相互层迭, 则不符合多壳理论的分布状态。因此当 TiO_2 以团聚状态分布在聚合物内部时, 则会降低 PVDF/ TiO_2 复合材料的介电性能。

3.3 TiO₂ 对 PVDF/TiO₂ 薄膜介电常数和介电损耗的影响

为了进行对比实验,分别对 PVDF 薄膜和 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜的介电常数和介电损耗进行了测量。图 3 是采用阻抗分析仪在频率 10⁻² Hz 到 10⁷ Hz 范围内分别测试在室温下 PVDF 与 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜的介电常数获得的数据图。

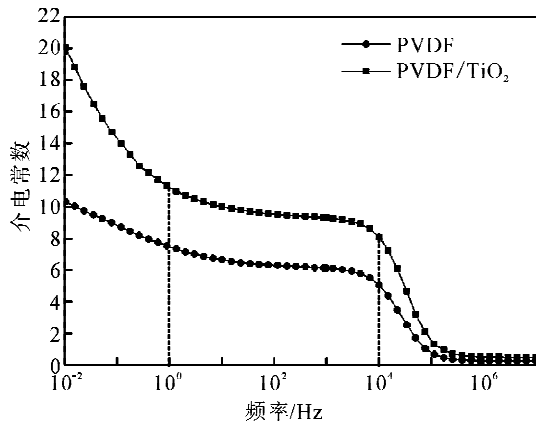


图 3 PVDF 与 PVDF/TiO₂ 的介电常数

Fig. 3 PVDF and PVDF/ TiO₂ dielectric constant

从图 3 可看出,在频率 10⁻² Hz 处 PVDF 的介电常数为 10,当添加了 TiO₂ 后 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜的介电常数增长了一倍,变为 20。在频率 10⁻² Hz 至 1 Hz, PVDF/TiO₂ 复合薄膜的介电常数相对 PVDF 呈现出了较大的增长。

图 4 是采用阻抗分析仪在频率 10⁻² Hz 到 10⁷ Hz 范围内分别测试在室温下 PVDF 与 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜的介电损耗获得的数据图。

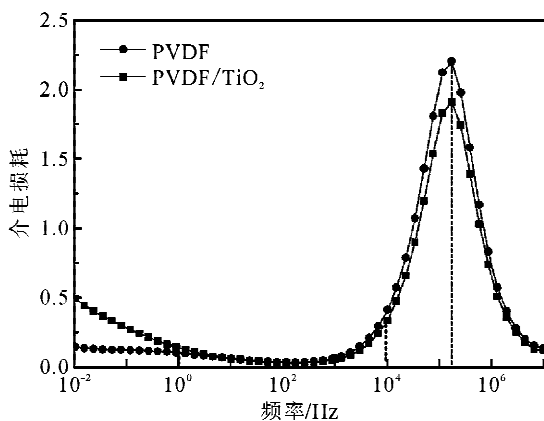


图 4 PVDF 与 PVDF/TiO₂ 的介电损耗

Fig. 4 PVDF and PVDF/ TiO₂ dielectric loss

从图 4 可看出,对应于频率 10⁻² Hz 至 1 Hz, PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜的介电常数相对 PVDF 呈现出了较大的增长, PVDF/TiO₂ 复合薄膜的介

电损耗相比 PVDF 也有较大增长的趋势,在频率 10⁻² Hz 达到最大值。在频率 1 Hz 至 10⁴ Hz,与 PVDF 薄膜大致一样,然而 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜的介电常数却有了较大的提高,且在该频率范围内保持平稳状态。这一结果表明 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜在 1 Hz 至 10⁴ Hz 的频率范围内电学性能有明显提高,有利于 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜在低频范围应用于致动器和储能器。

在频率 10⁴ Hz 至 10⁶ Hz, PVDF 与 PVDF/TiO₂ 复合薄膜的介电损耗均有较大的增长和降低过程,且变化趋势一致,在频率 10⁵ Hz 左右均达到了最大值,然而 PVDF/TiO₂ 复合薄膜在这个频率范围相对 PVDF 薄膜介电损耗有所下降。这是由于 PVDF 薄膜在此频率范围内出现了特征介电弛豫,但由于在材料内部出现了 β 晶型,对介电损耗有很大的影响,在特征介电弛豫处,具有 β 晶型的 PVDF/TiO₂ 复合薄膜的介电损耗急剧减小。与之对应的该频率范围的介电常数变化趋势相同,但是减小较快。

PVDF/TiO₂ 复合薄膜介电常数的增长趋势从式(4)所示 Bruggeman 模型可以看出,由于 ϵ_1 远大于 ϵ_2 ,因而引起了聚合物分子界面和 TiO₂ 界面的 Maxwell-Wagner 极化效应^[7]。因而 TiO₂ 的均匀分布是提高介电性能的关键。如果 TiO₂ 在 PVDF 聚合物中分布不均匀将导致介电常数的降低。根据纳米颗粒填充聚合物的介电性能的相关文献可知,通常纳米颗粒的添加虽然可以提高介电常数,然而同样会引起介电损耗的增大。本实验通过将 TiO₂ 填充入 PVDF 不但提高了介电常数,而且降低了介电损耗。由文献[8]中的表征可知,在 PVDF/TiO₂ 复合薄膜中产生了较多的 β 晶型。介电损耗的降低与 PVDF/TiO₂ 复合薄膜中产生的 β 晶型有关。 β 晶型的极性对介电损耗有一定影响。同时在 TiO₂ 界面的羟基,以及该羟基与 PVDF 大分子之间形成的氢键会产生一些永久偶极矩。另外由于 TiO₂ 界面上的羟基对 PVDF 大分子的作用,限制 PVDF 大分子链的运动,从而具有了一定的取向。聚合物内部存在一定的取向晶体,提高了材料的极化能力,因而使 PVDF/TiO₂ 复合薄膜获得了较大的介电常数,同时降低了介电损耗。

3.4 TiO₂ 对 PVDF/TiO₂ 薄膜动态阻抗和动态电导率的影响

为了深入研究 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜的电学特性,分别对 PVDF 薄膜和 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜的动态阻抗和动态电导率进行了测量。图 5

是采用阻抗分析仪在频率 10^{-2} Hz 到 10^7 Hz 范围内分别测试在室温下 PVDF 与 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜的动态阻抗获得的数据图。图 6 是在相同条件下测试二者动态电导率获得的数据图。

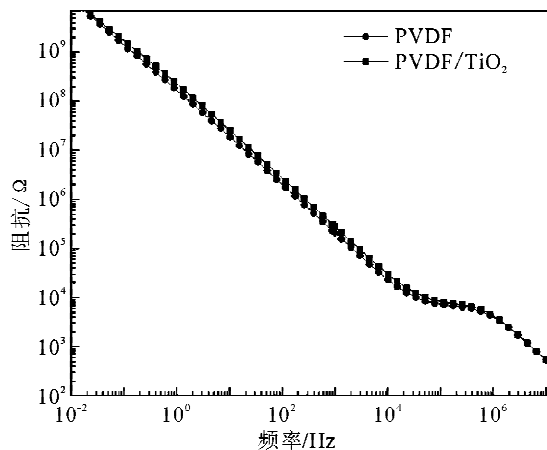


图 5 PVDF 与 PVDF/TiO₂ 动态阻抗

Fig. 5 PVDF and PVDF/ TiO₂ impedance

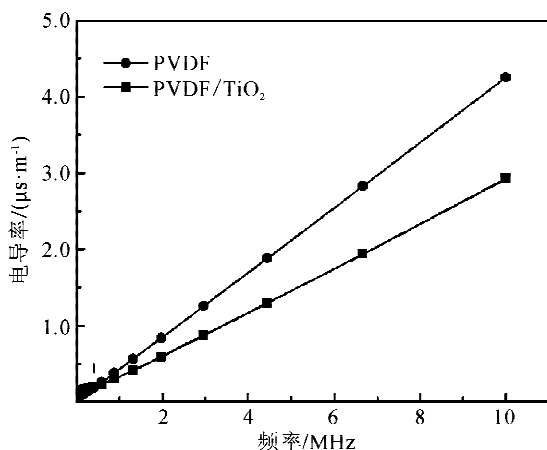


图 6 PVDF 与 PVDF/TiO₂ 动态电导率

Fig. 6 PVDF and PVDF/ TiO₂ conductivity

从图 5 可以看出, TiO₂ 的添加对材料的阻抗影响不大, 二者动态阻抗的变化基本一致。从图 6 可以看出, PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜与 PVDF 薄膜的动态电导率均随频率从 10^{-2} Hz 到 10^7 Hz 而线性增长, 重要的是 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜电导率线性增长的斜率小于 PVDF 薄膜。这标志着 PVDF/TiO₂ 纳米复合薄膜产生的漏电流小于 PVDF 聚合物薄膜。

4 结 论

TiO₂ 的体积分数为 5% 时可获得较好的分布参数, TiO₂ 纳米颗粒之间能够产生一个双电层, 该层的形成可以降低 TiO₂ 的势垒, 提高 PVDF 聚合物的极化特性。

根据宽带介电谱测试设备的测试结果, TiO₂ 填充入 PVDF 内, 不但提高了介电常数, 而且降低了介电损耗。聚合物内部存在一定的取向晶体, 提高了材料的极化能力, 因而使 PVDF/TiO₂ 复合薄膜获得了较大的介电常数, 同时降低了介电损耗。TiO₂ 纳米颗粒的添加对材料的阻抗影响不大, 漏电流减小。

参考文献:

- [1] Cao Y, Irwin P C, Younsi K, et al. The future of nanodielectrics in the electrical power industry[J]. IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 2004, 11(5): 797-807.
- [2] Roy M, Nelson J K, MacCrone R K, et al. Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface[J]. IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 2005, 12(4): 629-643.
- [3] Wang L, Dang Z M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(4): 042903.
- [4] Dang Z M, Wang H Y, Xu H P. Influence of silane coupling agent on morphology and dielectric property in BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(11): 112902.
- [5] Dang Z M, Xu H P, Xie D, et al. Study on dielectric behavior of the ferroelectric poly(vinylidene fluoride)/Li and Ti codoped NiO composites[J]. Mater Lett, 2007, 61(2): 511-515.
- [6] Zhang Q M, Li H F, Poh M, et al. An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant [J]. Nature, 2002, 419: 284-287.
- [7] Lewis T J. Nanometric dielectrics[J]. IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 1994, 1(5): 812-815.
- [8] An N, Liu H, Ding Y, et al. Preparation and electroactive properties of a PVDF/nano-TiO₂ composite film[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257: 3831-3835.

(责任编辑 王卫勋)