

# 充电栅压对聚四氟乙烯多孔膜驻极体储电能力的影响<sup>\*</sup>

吴越华 夏钟福 王飞鹏 邱勳林

(同济大学波尔固体物理研究所, 上海 200092)

(2002 年 12 月 31 日收到, 2003 年 5 月 20 日收到修改稿)

利用室温下栅控恒压电晕充电、热脉冲技术、开路热刺激放电电流谱以及对在充电过程中通过样品电流的监测等方法, 系统地研究了充电栅压对具有开放性孔洞结构的聚四氟乙烯(PTFE)多孔膜储电能力的影响, 并讨论了导致这类影响的电荷动力学特性和材料的微结构根源. 结果显示, 过高的充电栅压会导致沉积电荷密度下降和电荷衰减加剧, 不利于这类新结构功能材料压电活性的提高及其热稳定性的改善. 合理的优化充电条件能使负极性充电 PTFE 多孔膜驻极体在有机聚合物材料中显示优异的储电能力及电荷稳定性, 并改善其作为双极性空间电荷型压电传感膜的压电活性.

关键词: 聚四氟乙烯, 驻极体, 储电能力, 多孔膜

PACC: 7760, 7730, 7220J

## 1. 引 言

聚四氟乙烯(PTFE)多孔膜和聚丙烯(PP)多孔膜是近年来崛起的重要的新结构有机聚合物驻极体材料. 由于其沉积空间电荷储存的高稳定性、薄膜型、力学柔顺性、低成本以及与水或人体的良好声阻抗匹配等优点, 在传感器、能源工程、环境净化等方面得到了广泛应用<sup>[1-4]</sup>. 最近的研究显示, 它们还能用作新一代的双极性空间电荷型驻极体压电传感膜. 由于突出的弹性顺度和极好的电荷储存能力, 其压电活性大大高于传统的铁电聚合物 PVDF, 在优化状态下可接近于 PZT 等压电陶瓷<sup>[5-10]</sup>. 由 PTFE 多孔膜所形成的单层压电传感膜及与其他氟聚合物组成的多层膜系统, 不但具有高压电活性、突出的电荷储存稳定性, 而且有可调节的机械性能和声阻抗等优点<sup>[8-13]</sup>. 此外, 近年来的报道指出, 这类多孔膜压电活性的改善与其储存的电荷密度线性相关<sup>[14]</sup>. 为了尽量提高这类多孔膜的压电活性, 本文系统地研究了 PTFE 多孔膜驻极体材料在不同的充电栅压下所能达到的最大等效面电荷密度及其空间电荷稳定性, 分析充电栅压对其注极后所能达到的电荷密度和俘获电荷在该材料内深浅能带分布的影响, 为将其用作新一代空间电荷型压电传感膜的研究寻求最优化的工艺参数.

## 2. 样品及实验

本文试样选用 25  $\mu\text{m}$  厚度的 PTFE 非多孔商品膜(Teflon PTFE, Dilectrix DF100, 美国 Du Pong 公司生产)和厚度约 30  $\mu\text{m}$ 、在适当高温下经单向拉伸形成孔径为五到几十微米、孔度约为 50% 的 PTFE 多孔膜(上海塑料研究所生产). 为确保所用的样品具有近似的形貌特征, 所有样品均取自同一卷商品膜, 并且被单面蒸镀一层厚度约为 100 nm、直径为 48 mm 的圆形铝电极. 样品在常温下利用充电装置(HNCs20000-1ump, 德国 Heinzinger 公司生产)进行栅控恒压电晕负极性充电, 针-栅之间电压恒为 -10 kV, 栅膜间距约 8.5 mm, 充电时间 5 min. 不同温度下充电后沉积于样品内电荷层的平均电荷重心在其厚度方向的迁移通过热脉冲系统(THU-01, 德国 Darmstadt 技术大学研制)测量. 热刺激放电(TSD)实验在一个含有温控程序炉的开路 TSD 系统内(T5 402EK, 德国 Heraeus 公司生产; 614 多功能表, 美国 Keithley 公司生产)以 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  从室温至 300  $^{\circ}\text{C}$  线性升温完成. 充电过程中通过样品的电流利用一个可自动调节量程的微电流计(485 型, 美国 Keithley 公司生产)通过 XY 记录仪直接记录. 扫描电子显微镜(S-2360N, 日本 Hitachi 公司生产)用以拍摄不同结构样品的显微图像.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 50073016)和德国大众汽车厂基金会(批准号: Ref. I/77365)资助的课题.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. PTFE 多孔膜驻极体的形成过程中充电栅压对其储电能力的影响

##### 3.1.1. PTFE 多孔膜充电后的表面电位与栅压的关系

在栅控恒压电晕充电系统中, 通过栅压的调控, 可有效地控制驻极体的电荷密度及其横向分布均匀性<sup>[14]</sup>. 对于优良的非极性驻极体材料, 当样品充电趋于饱和后, 其表面电位可接近栅压<sup>[4]</sup>.

薄膜驻极体的等效面电荷密度可表示为<sup>[1]</sup>

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r V_s}{\bar{r}}, \quad (1)$$

其中  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_r$ ,  $V_s$  和  $\bar{r}$  分别为真空电容率、驻极体材料的相对电容率、表面电位和相对于样品背电极充电后电荷层的平均电荷重心.

在我们的实验条件下, 沉积于样品内的电荷层的平均电荷重心  $\bar{r}$  随温度的迁移规律如图 1 所示. 由于在本文充电和 TSD 实验所涉及的整个温区内, PTFE 多孔膜的平均电荷重心  $\bar{r}$  均位于样品的自由面附近 ( $\bar{r}$  的相对变化仅为样品厚度的 5% 左右), 因此 (1) 式中的  $\bar{r}$  可近似地用  $0.9d$  来代替 ( $d$  为薄膜厚度),

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r V_s}{0.9d}. \quad (2)$$

显然, 对 PTFE 多孔薄膜驻极体, 充电后沉积电荷密度的大小及其变化规律可用实验测定出的相应充电条件下的表面电位来表征.

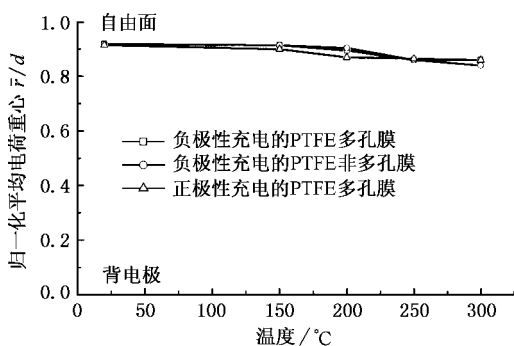


图 1 平均电荷重心与充电温度的关系

图 2 为经过常温栅控恒压电晕负极性充电后 PTFE 多孔膜和 PTFE 非多孔膜所能达到的表面电位与栅压之间的关系曲线. 由图 2 可知, PTFE 多孔膜

与 PTFE 非多孔膜在相同条件充电后形成的表面电位有较大的区别. 对于 PTFE 多孔膜, 栅压在 0—1200 V 左右时, 表面电位随栅压的增大而线性上升, 且其数值基本接近充电时的栅压. 这说明多孔样品的表面电位能有效地被栅压调控. 由 (2) 式估算出在 PTFE 多孔膜驻极体中沉积的电荷密度也以相同的规律变化. 如果继续增高栅压 (即栅压大于 -1200 V), 表面电位随其增大反而逐渐下降, 说明沉积在样品中的电荷密度也随之下降.

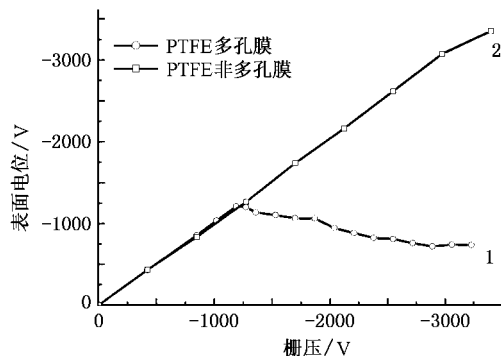


图 2 PTFE 的表面电位与充电电压的关系

对于分别含有力学刚性层和力学柔性层双层结构的电介质薄膜系统, 如果其界面处含有横向均匀分布、面电荷密度为  $\sigma$  的电荷层, 其压电  $d_{33}$  系数可表示为<sup>[14]</sup>

$$d_{33} = \sigma \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 d_1 d_2}{(\epsilon_2 d_1 + \epsilon_1 d_2)^2} \left( \frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right), \quad (3)$$

式中  $d_1$ ,  $\epsilon_1$ ,  $E_1$  及  $d_2$ ,  $\epsilon_2$ ,  $E_2$  分别为刚性和柔性电介质薄膜层的厚度、相对电容率、杨氏模量.

结合 (2) 和 (3) 式可见, 上述薄膜系统的压电  $d_{33}$  系数与其充电后的表面电位密切相关. 为了实现较大的压电  $d_{33}$  系数, 应尽量提高这类多孔膜充电后的表面电位. 从图 2 中的曲线 1 可知, 对于用作压电传感膜的 PTFE 多孔膜, 应合理调控充电时的栅压, 过高的栅压将导致表面电位降低, 从而使这类多孔材料的压电活性降低.

以 PTFE 多孔膜和 PTFE 非多孔膜分别作为柔性层和刚性层双层结构的电介质薄膜系统, 其压电  $d_{33}$  系数与栅压的关系如图 3 所示, 其规律与图 2 曲线 1 分析所得结论基本一致.

##### 3.1.2. PTFE 多孔膜驻极体的电荷稳定性与栅压的关系

图 4 是在常温下经不同栅压负极性充电后的

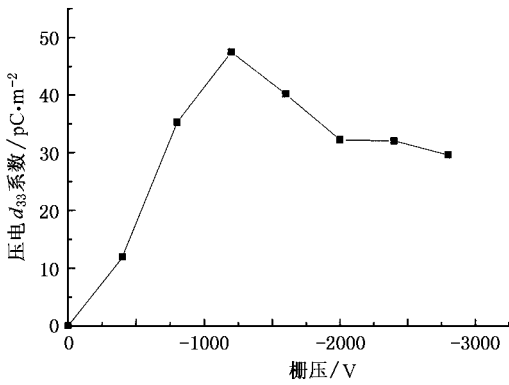


图 3 多孔 PTFE/Teflon PTFE 双层膜系统的压电  $d_{33}$  系数与栅压的关系

PTFE 多孔膜的开路 TSD 电流谱. 从图 4 可以看出, 对于栅压为  $-850$  和  $-1200$  V 的样品, 由热激发导致驻极体薄膜内电荷脱阱形成的电流谱在高温区的主峰温约为  $288$  °C. 两者比较, 经  $-1200$  V 充电样品的电流幅值较大, 说明其脱阱的电荷较多, 因而沉积电荷密度较高. 此结果与图 2 中曲线 1 的分析结论相符. 如果与更高栅压下充电(栅压分别为  $-1700$  和  $-3400$  V)样品的 TSD 电流谱比较, 在上述较低栅压下充电的样品没有明显低温峰, 说明它们主要含有的是深阱俘获电荷, 因此储存的电荷稳定性较好. 随着栅压增至  $-1700$  V 时, 位于  $288$  °C 左右的主峰温电流幅值明显减小, 并在约  $135$  °C 处出现一个明显的低温空间电荷峰, 即深阱俘获电荷比例下降, 浅阱俘获电荷比例上升, 因此电荷稳定性下降. 当充电栅压增至  $-3400$  V 时, 位于约  $288$  °C 处的高温峰已经很弱, 而在约  $135$  °C 处的低温峰占主要优势, 因此电荷储存稳定性更低.

比较上述结果可知, 对于 PTFE 多孔膜, 存在一

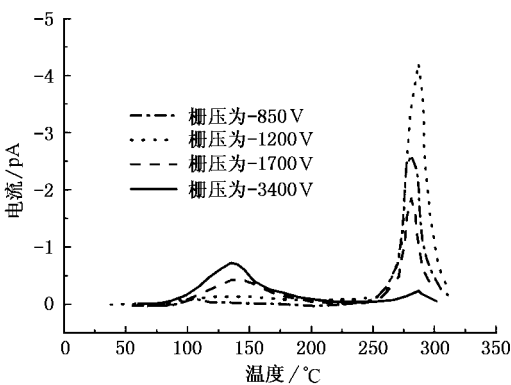


图 4 在常温下经不同栅压负极性充电 PTFE 多孔薄膜驻极体的 TSD 电流谱

个最佳充电栅压( $-1200$  V). 此时充电后不仅沉积的电荷密度较高(见图 2 曲线 1), 而且抑制了材料中浅阱电荷的俘获, 从而兼顾到电荷俘获的高密度和电荷储存的高稳定性.

图 5 是经优化充电条件后的 PTFE 多孔膜驻极体与目前国内外公认的优良的有机驻极体材料<sup>[4]</sup>表面电位衰减的比较. 结果显示, 经常温充电后在  $250$  °C 老化  $300$  min, PTFE 多孔膜的表面电位衰减仅为初值的  $10\%$ , 而 PTFE 非多孔膜的表面电位已降至初值的  $40\%$ , FEP(氟化乙丙烯共聚物)的表面电位则早已降为零. 它证实了优化充电条件能使负极性充电的 PTFE 多孔膜驻极体在有机聚合物驻极体材料中显示出最优异的电荷储存稳定性.

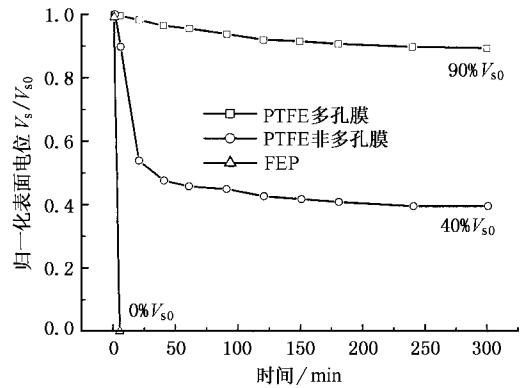


图 5 不同材料的表面电位衰减

### 3.2. 充电栅压对 PTFE 多孔膜储电能力影响的结构和驻极体根源

为了分析 PTFE 多孔膜的储电能力, 本文从对 PTFE 多孔膜在充电过程中注入样品的电流作为时间函数的监测和薄膜材料的形貌特征两个角度加以分析研究.

一般而言, 在常温恒压电晕充电期间, 驻极体形成阶段的注入总电流  $i(t)$  包括传导电流  $i_c(t)$ 、位移电流  $\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E(x, t)}{\partial t}$  和极化电流  $\frac{\partial P(x, t)}{\partial t}$ , 即

$$i(t) = i_c(t) + \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t}. \quad (4)$$

由于 PTFE 多孔膜是非极性空间电荷驻极体材料, 因此充电期间由于偶极子取向诱导出的极化电流  $\frac{\partial P(x, t)}{\partial t}$  的贡献可以忽略<sup>[15]</sup>, 则

$$i(t) = i_c(t) + \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E(x, t)}{\partial t}, \quad (5)$$

式中第一项传导电流表示通过电介质给定截面的电荷实际运动, 第二项位移电流是由随时间变化电场的感应效应引起的。

对于 PTFE 非多孔膜, 电流随时间变化曲线(图 6)显示, 开始充电瞬间出现一个较大的脉冲式位移电流, 脉冲的上升沿是充电后电介质材料由表面陷阱俘获电荷的贡献<sup>[15]</sup>; 脉冲下沿前期反映了表面陷阱逐步填满后, 注入电荷对体阱填充比例的上升, 因此是表面阱和体阱俘获电荷过程的共同贡献。充电时间足够长后, 材料中陷阱的俘获已接近饱和, 这时位移电流趋于零, 传导电流占优势<sup>[15]</sup>。由于 PTFE 非多孔膜的高密度及密封性, 最后只有较弱的传导电流。

小, 说明在较高的充电栅压下, 注入电荷的相当部分没有进入电介质薄膜, 而直接流入背电极, 因此导致在较高充电栅压下表面电位不能继续上升, 沉积电荷密度下降。

图 8、图 9 分别给出了 PTFE 多孔膜和 PTFE 非多孔膜扫描电子显微镜的表面形貌照片。比较图 8 和图 9 可见, 相对于 PTFE 非多孔膜, PTFE 多孔膜呈现许多有序狭缝状孔的分布。由于孔洞是具有一定连通性的开放性结构, 因此在充电过程中, 注入电荷的一部分可能通过连通性的孔洞通道沿电场方向直接进入背电极。又由于较高栅控电压形成的较强的充电电场, 导致这种非均匀狭缝状孔洞两边沉积较高浓度的同号电荷, 并互相排斥使其孔洞扩张, 从而加大了注入电荷载流子从孔洞间穿过的概率, 形成更大的漏电流。因此, 在 PTFE 多孔膜的充电过程中, 被电介质俘获的电荷减少, 充电后表面电位下降, 电荷密度降低。

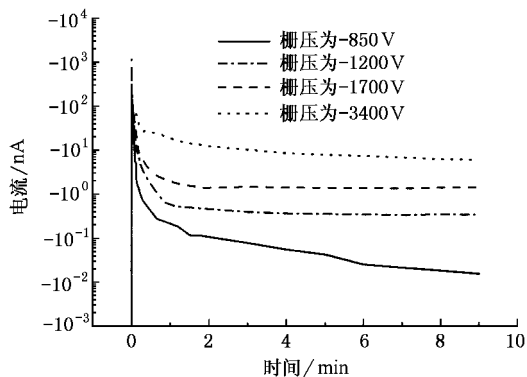


图 6 充电期间 PTFE 非多孔薄膜的电流-时间曲线

对于具有开放性孔洞结构的 PTFE 多孔膜(图 7) 在较低的充电栅压( - 850 , - 1200 V )下, 电流随时间变化的规律与 PTFE 非多孔膜类似。即在充电开始时出现明显的位移电流, 随后只有较弱的传导电流。对于较高充电栅压( 例如 - 1700 和 - 3400 V ) 的样品, 电流在开始充电的瞬间增大后, 没有再减

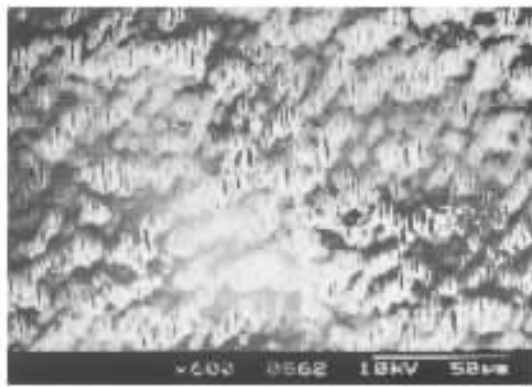


图 8 PTFE 多孔膜的扫描电子显微镜照片( × 600 )

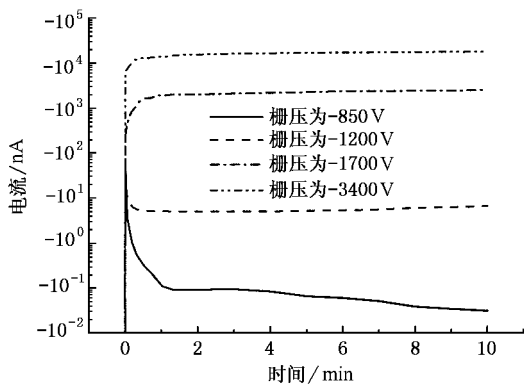


图 7 充电期间 PTFE 多孔膜的电流-时间曲线



图 9 PTFE 非多孔膜的扫描电子显微镜照片( × 1010 )

## 4. 结 论

作为新一代功能压电传感材料的 PTFE 多孔

膜,为了使其具有高压电活性和实现更好的电荷储存稳定性,应优化充电参数.即通过合理地调控栅压,使 PTFE 多孔膜驻极体中不但沉积较高密度的空间电荷,而且还包含较高比例的深阱俘获电荷.

- [ 1 ] Sessler G M 1987 *Electrets* 2nd ed ( New York : Springer-Verlag ) p347
- [ 2 ] Remke R L , von Seggern H 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 5262
- [ 3 ] Xia Z F 1992 *J. Appl. Science* **10** 174 ( in Chinese ) [ 夏钟福 1992 应用科学学报 **10** 174 ]
- [ 4 ] Xia Z F 2001 *Electret* ( Beijing : Science Press ) p112 ( in Chinese ) [ 夏钟福 2001 驻极体(北京:科学出版社) p112 ]
- [ 5 ] Xia Z F , Jian J , Zhang Y W *et al* 1997 *IEEE Annual Report CEIDP* ( Minneapolis ) p471
- [ 6 ] Xia Z F , Gerhard-Multhaupt R , Kuenstler W *et al* 1999 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **32** 83
- [ 7 ] Xia Z F , Qiu X L , Zhang Y W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 365 ( in Chinese ) [ 夏钟福、邱勋林、张冶文 2002 物理学报 **51** 365 ]
- [ 8 ] Gerhard-Multhaupt R , Xia Z F , Kuenstler W *et al* 1999 *IEEE Report 99CH36256 Proc. Intern. Sym. on Electrets* ( Delphi ) p273
- [ 9 ] Kuenstler W , Xia Z F , Weinhold T *et al* 2000 *Appl. Phys. A* **70** 5
- [ 10 ] Xia Z F , Ma S S , Zhu J Q *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2075 ( in Chinese ) [ 夏钟福、马珊珊、朱伽倩等 2003 物理学报 **52** 2075 ]
- [ 11 ] Gerhard-Multhaupt R , Kuenstler W , Goerne T *et al* 2000 *IEEE Trans. Dielectrics EI* **7** 480
- [ 12 ] Schwoedlauer R , Nergschwandtner G , Bauer-Gogonea S *et al* 1999 *IEEE Report 99CH36256 Proc. Intern. Sym. on Electrets* ( Delphi ) p313
- [ 13 ] Neugschwandtner G S , Schwoedlauer R , Barer-Gogonea S *et al* 2000 *Appl. Phys. A* **70** 1
- [ 14 ] Kacprzyk R , Motyl E , Gajewski J B *et al* 1995 *J. Electrostatics* **35** 161
- [ 15 ] Xia Z F , Ding H , Yang G *et al* 1991 *IEEE Trans. EI* **26** 35

# Influence of grid voltage on charge storage ability of porous PTFE film electrets<sup>\*</sup>

Wu Yue-Hua Xia Zhong-Fu Wang Fei-Peng Qiu Xun-Lin  
( Pohl Institute of Solid-State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China )  
( Received 31 December 2002 ; revised manuscript received 20 May 2003 )

## Abstract

The influence of grid voltage on charge storage ability of porous polytetrafluoroethylene ( PTFE ) film electrets has been systematically studied by means of constant voltage corona charging with a grid , thermal pulse technique , open-circuit thermally stimulated discharge current spectra and monitoring the charging current through samples during the charging. The origin of the influence has been discussed by using the charge dynamic characteristic and microcosmic structure analysis of the materials. It was found that too high a grid voltage may lead to the declination of charge density deposited in the porous sample and enhance the charge decay , and thus , to the decrease of piezoelectricity and thermal stability of the porous film. For negatively corona charged porous PTFE , excellent charge storage ability can be performed at an optimal grid voltage , which will improve its piezoelectric activity in the application to the electret piezoelectric sensor film with dipolar space charges.

**Keywords :** polytetrafluoroethylene , electret , charge storage ability , porous film

**PACC :** 7760 , 7730 , 7220J

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50073016 ) and the Volkswagen Foundation of Germany ( Ref. I/77365 ).