

钛酸锶纳米纤维表面羟基化处理对聚偏氟乙烯复合材料介电性能和储能性能的影响

王娇 刘少辉 周梦 郝好山 翟继卫

Effects of surface hydroxylated strontium titanate nanofibers on dielectric and energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites

Wang Jiao Liu Shao-Hui Zhou Meng Hao Hao-Shan Zhai Ji-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 218101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200592

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200592>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的界面改性与其储能性能

Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/ polyvinylidene fluoride composite

物理学报. 2020, 69(21): 217702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201031>

Cu-Ag协同表面改性TiO₂的第一性原理研究

Surface modification in Cu-Ag codoped TiO₂: the first-principle calculation

物理学报. 2017, 66(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.117101>

(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-xBi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃无铅弛豫铁电陶瓷的介电、铁电和高储能行为

Dielectric, ferroelectric and high energy storage behavior of (1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-xBi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ lead free relaxor ferroelectric ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200213>

高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展

Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density

物理学报. 2020, 69(21): 217706 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201209>

面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展

Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage

物理学报. 2020, 69(21): 217701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201006>

发光铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究进展

Research progress of stability of luminous lead halide perovskite nanocrystals

物理学报. 2020, 69(11): 118501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191767>

钛酸锶纳米纤维表面羟基化处理对聚偏氟乙烯复合材料介电性能和储能性能的影响*

王娇^{1)2)†} 刘少辉¹⁾²⁾ 周梦¹⁾ 郝好山¹⁾ 翟继卫²⁾

1) (河南工程学院理学院, 郑州 451191)

2) (同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

(2020年4月22日收到; 2020年7月6日收到修改稿)

随着功率型电力电子设备运行负荷的不断增加以及小型化集成化的发展趋势, 对电介质电容器提出了更高的要求, 其需具有高储能密度、快速充放电速度、易加工成型. 钛酸钡基无铅铁电陶瓷具有较高的介电常数的优点, 但耐击穿场强低, 而聚偏氟乙烯 (PVDF) 聚合物材料具有良好的柔韧性、击穿场强高、质量轻的优点, 但介电常数相对较低, 两者的储能密度均受到了限制. 为了获得高介电常数、高储能密度介质材料, 采用静电纺丝法制备了钛酸锶 (SrTiO_3) 一维纳米纤维作为无机填料, 以聚偏氟乙烯 (PVDF) 为聚合物基体, 为了改善 SrTiO_3 一维纳米纤维与 PVDF 聚合物基体之间的界面情况, 利用表面羟基化处理对 SrTiO_3 一维纳米纤维进行表面改性, 辅以流延法制备了 $\text{SrTiO}_3/\text{PVDF}$ 复合材料, 研究了表面羟基化处理 SrTiO_3 一维纳米纤维对复合材料储能性能的影响. 结果表明: 表面羟基化处理 SrTiO_3 纳米纤维填料在 PVDF 聚合物中分散和结合情况良好, 复合材料具有良好的介电性能和耐击穿性能; 当表面羟基化处理 SrTiO_3 一维纤维填料的填充量为 2.5% (体积分数) 时, 复合材料的储能密度达 7.96 J/cm^3 .

关键词: 钛酸锶, 储能性能, 纳米纤维, 表面改性

PACS: 81.05.Qk, 81.07.-b, 06.60.Ei

DOI: 10.7498/aps.69.20200592

1 引言

高储能密度电容器具有放电功率大、利用效率高、充放电速度快、性能稳定等优点^[1-8], 在电力系统、电子器件、脉冲功率电源方面扮演着重要的角色, 广泛应用于混合动力汽车、脉冲功率系统、电磁炮、电磁发射平台等现代化工业及国防领域^[9,10]. 随着电子工业的快速发展, 迫切需要具有高储能密度、充放电速度快、容易加工成型和性能稳定的介质材料来满足电子元器件设备的轻量化、微型化的需求. 目前使用最多的高介电铁电陶瓷材料, 如:

BaTiO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 等, 虽然具有较高的介电常数^[11], 但耐击穿场强低, 而聚合物材料由于具有良好的柔韧性、击穿场强高、质量轻、加工温度低等优点^[12], 但介电常数较低 (通常小于 10), 因此两者的储能能力都受到了限制. 目前很多科研工作者通过材料的复合效应, 将铁电材料填充入聚合物中, 制备出铁电陶瓷-聚合物的复合材料, 将聚合物基体良好的柔韧性、耐击穿特性和陶瓷的高介电性能结合起来, 使其能够同时具有较大的介电常数和耐击穿场强, 从而获得较高的储能密度.

对于无机填料/聚偏氟乙烯 (PVDF) 聚复合材

* 国家自然科学基金 (批准号: 51902088)、河南省科技攻关计划 (批准号: 202102210002, 202102210041) 和河南省大学生创新创业训练计划 (批准号: S201911517008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangjiao_1203@163.com

料而言, 聚合物和无机的表面性能差异巨大, 导致两相界面的相容性差、结合力较弱, 很难实现良好的界面结合, 特别是高含量的钛酸钡基填料粉体(尤其纳米粉体) 填充时, 填料极易团聚, 在复合材料内部形成大量的孔洞, 显著降低复合材料的介电常数和耐击穿强度, 进而影响其在高频、高性能无源器件中的应用. 国内外研究结果表明, 持续增加填充粒子在聚合物基体中的体积分数 ($> 60\%$), 室温介电常数的增加并不明显 ($< \sim 100$). 为了改善此问题, 已有研究表明: 将具有各向异性的材料分散到聚合物基体中, 因其高的长径比(各向异性尺寸), 能在较低的体积分数下建立填充物间的有效连接, 增强颗粒间的相互作用, 从而能有效降低单独颗粒的去极化作用, 可使复合材料在较小的填充量下达到相互作用, 获得高的介电性能, 同时保持聚合物基体优良的机械性能^[6]; 南策文课题组^[13,14]采用静电纺丝法获得了高长径比的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 纳米纤维, 添加到高聚物基体中 (PVDF), 显著增加了复合材料的耐击穿特性, 同时具有较好的柔韧性. 如何改善陶瓷粉体的界面性能, 提高其在聚合物基体中的分散性, 增强陶瓷-界面层-聚合物间的键合作用, 已成为陶瓷聚合物复合领域中一个重要的研究方向和研究热点^[15-21].

表面处理对复合材料的界面性能、介电性能、储能性能有着重要的影响, 同时顺电材料钛酸锶呈现出较瘦的电滞回线, 具有高的饱和极化强度和较低的剩余极化强度, 顺电材料在相同的电场强度下, 能够放出更多的能量, 具有较高的储能效率. 研究顺电材料储能特性对制备大功率、高储能密度的电容器具有重要的理论价值和实际应用意义, 为了改善钛酸锶粉体填料在 PVDF 基体中的分散情况、提高钛酸锶填料与 PVDF 基体间的界面结合情况, 本文采取了表面羟基化处理改性的方法对钛酸锶纳米纤维一维填料进行表面改性, 研究羟基化处理改性钛酸锶纳米纤维一维填料对复合材料的介电性能、储能密度的影响.

2 实验过程

利用静电纺丝制备 SrTiO_3 纳米纤维 (ST NF), 将 $\text{Sr}(\text{COOH})_2$ 加入到冰醋酸中, 将 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ 加入到乙酰丙酮中, 之后将以上两种溶液进行混合并加入一定的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 混合配置纺丝

液, 将纺丝液置于静电纺丝装备中进行纺丝, 之后将在接收板上收集到的 PVP/ SrTiO_3 复合纤维毡小心取下, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 空气环境中处理 4 h, 得到 ST NF. 将 ST NF 与 200 mL 的 H_2O_2 溶液倒入烧杯中, 超声分散, 然后用磁力搅拌器在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 4 h, 待反应体系冷却至室温, 将产物过滤并用乙醇和去离子水离心清洗多次, 之后将洗涤后的产物置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中干燥, 得到表面羟基化处理的 ST NF (ST NF-OH).

ST NF-OH/PVDF 复合材料的制备流程: 称取适量的表面羟基化改性后 ST NF-OH 填料与 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 加入到烧杯中超声分散, 并向反应体系中加入适量 PVDF 粉末, 然后用磁力搅拌器在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 4 h, 将得到的白色黏稠状液体在 ITO 玻璃上采用流延法铺膜, 然后将涂有浆料的 ITO 玻璃置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中干燥 5 h, 得到白色复合薄膜, 再将复合薄膜放入 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下保温 10 min, 之后放入冰水混合物中进行淬火, 经 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下干燥 4 h, 得到聚合物基复合膜.

采用 D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 研究表面羟基化对填料相结构的影响, 采用 XL30 FEG 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征复合薄膜的表面及断面的微观形貌, 利用 Kratos Axis Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪测试样品的 X 射线光电子能谱 (XPS), 采用安捷伦 Keysight E4980A 精密 LCR 表测试样品介电常数、介电损耗随频率 ($20\text{ Hz} - 2\text{ MHz}$) 的变化, 利用 MS2677-I 型号的耐压测试仪测试样品的耐击穿性能, 采用 TF Analyzer 2000 铁电分析仪测试样品的 $P-E$ 曲线.

3 实验结果与分析

图 1(a) 为静电纺丝法制备的 ST NF 的 SEM 图, 可以看到 ST NF 都呈纤维状, 均具有较大的长径比, 其直径约为 $100 - 200\text{ nm}$. 图 1(b) 为表面羟基化改性前后 ST NF 的 XRD 图, 在图中仅仅观察到了 ST NF 粉体的衍射峰出现在 2θ 为 22° , 31° , 39° , 45° , 51° , 56° , 66° 处, 分别对应于钙钛矿结构的钛酸锶晶体 (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220) 晶面的 7 个特征峰外, 不存在其他物相的衍射峰, 说明合成的粉体为钙钛矿结构钛酸锶, 对比表面羟基化改性前后 ST NF 的 XRD 图

谱,并没有出现其他的杂质峰.表1列出了羟基化处理前后样品的晶体结构,可以发现羟基化处理前后样品的晶体结构、空间点群均没有变化,晶格常数基本保持不变.以上结果表明:表面羟基化改性对ST NF的晶体结构没有影响,羟基化改性后的ST NF仍为立方相结构.

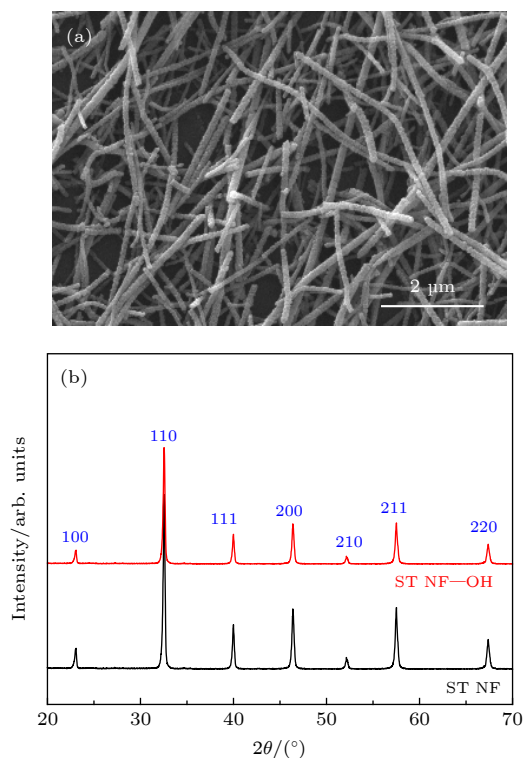


图1 (a)静电纺丝法制备的ST NF的SEM图;(b)表面羟基化改性前后ST NF的XRD图

Fig. 1. (a) SEM image of ST NF; (b) XRD patterns of ST NF and ST NF-OH.

表1 羟基化处理前后样品的晶体结构

Table 1. Crystal structure of the samples before and after hydroxylation.

样品	PDF卡片编号	晶相	空间群	晶格参数/nm
ST NF	35-0734	立方相	$Pm\bar{3}m$	$a = b = c = 0.3911$
ST NF-OH	35-0734	立方相	$Pm\bar{3}m$	$a = b = c = 0.3915$

图2为羟基化表面改性前后的ST NF粉体的FT-IR谱.从图2可以明显看到:其中出现在 556 cm^{-1} 处的峰应的是钛酸锶钡中Ti-O键的振动产生的吸收峰, 1050 cm^{-1} 处的峰对应的是钛酸锶钡中C-O键的伸缩振动产生的吸收峰, 1631 cm^{-1} 处的峰对应的是 CO_3^{2-} 的振动产生的吸收峰,相对于羟基化表面改性前的ST NF而言,经过羟基化

改性后的ST NF-OH在 3450 cm^{-1} 处出现了较宽的吸收峰,该吸收峰对应的是羟基基团的伸缩振动^[9],从而说明羟基基团已接枝到了ST NF表面.

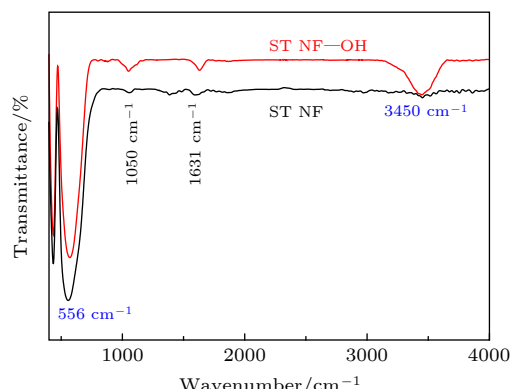


图2 ST NF和ST NF-OH的FTIR图

Fig. 2. FTIR of ST NF and ST NF-OH.

表面羟基化处理前后的ST NF的XPS全谱扫描图见图3,可以明显看到:表面羟基化处理前后的ST NF样品中,均在 269 eV (Sr 3p), 458 eV (Ti 2p), 531 eV (O 1s)和 285 eV (C 1s)处出现了特征峰,这些特征峰分别对应于, Sr, Ti, O元素,此结果对应于文献^[4]中的报道,而位于 285 eV 附近的C 1s谱峰可能来自用C元素进行仪器矫正时,少量的C元素残留在仪器表面所致.插图作为表面羟基化处理后的ST NF的O 1s元素的精细扫描谱线,对O 1s元素进行了分峰拟合.结果表明,电子结合能在 529.3 eV 处附近特征峰对应于 SrTiO_3 中O原子的峰,电子结合能在 531.6 eV 的特征峰峰对应于-OH基团中O的峰.同时通过对拟合得到的 SrTiO_3 中O原子的峰面积和-OH基团中O的峰面积进行换算处理,可以得到羟基化处理前后ST NF表面羟基化程度相对含量:羟基化处理之前,ST NF表面的羟基化程度仅为 3.7% ,而羟基化处理之后ST NF-OH表面的羟基化程度为 14.5% ;羟基化处理之后ST NF-OH表面的羟基化程度远大于处理之前的结果.以上结果均表明:羟基化处理后,-OH基团被引入到ST NF的表面^[15].

图4给出了羟基化处理前后ST NF的SEM图,处理前后ST NF的形貌变化较小,处理前后ST NF均具有完整的纤维状形貌.纤维的直径为 $100\text{--}150\text{ nm}$,长度为 $2\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$,均具有较大的长径比.

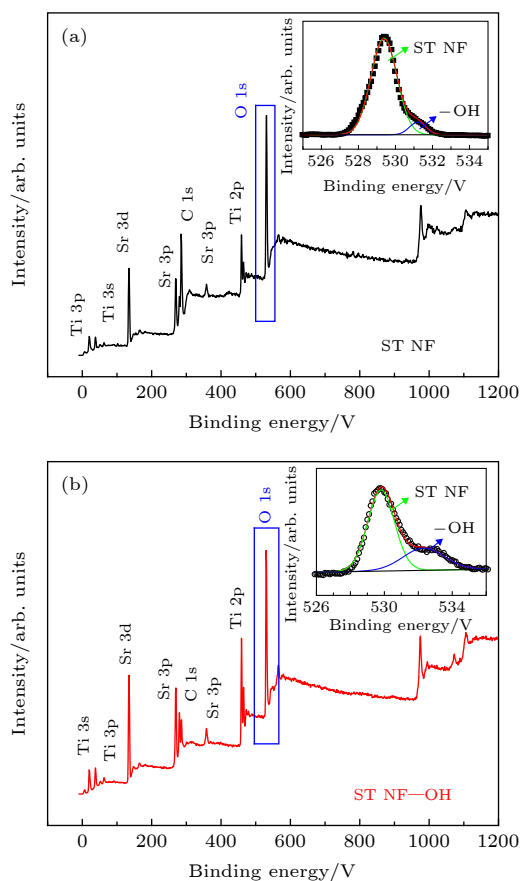


图 3 (a) ST NF 的 XPS 全谱扫描图; (b) ST NF-OH 的 XPS 全谱扫描图; 插图为 O 1s 元素的精细扫描谱线

Fig. 3. (a) XPS spectra of ST NF; (b) XPS spectra of ST NF-OH. High-resolution XPS spectra of O 1s are shown in the inset.

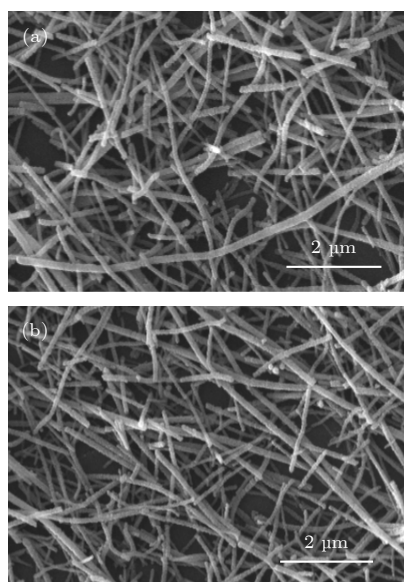


图 4 (a) 羟基化处理前 ST NF 的 SEM 图; (b) 羟基化处理后 ST NF 的 SEM 图

Fig. 4. (a) SEM image of ST NF before hydroxylation; (b) SEM image of ST NF-OH.

填充量为 5% (体积分数) 的 ST NF-OH/PVDF 复合材料表面 SEM 图和截面的 SEM 图见图 5. 从图 5(a) 可知, ST NF-OH 填料具有良好的一维形貌, ST NF-OH 填料均匀分散在 PVDF 基体中, 没有明显的团聚现象. 另外, 从复合材料的截面图 (图 5(b)) 可以看出, ST NF-OH 填料沿着平行于复合材料表面的方向均匀分散在 PVDF 基体中, 基本没有气孔、微裂纹等结构缺陷的出现. 这是因为羟基自身具有较强的电负性, 而 PVDF 中的 F 键自身也具有较强的电负性, 羟基与 F 键两者可以相互作用形成氢键 (F-HO), 羟基化处理后 ST NF 与 PVDF 形成氢键的示意图见图 6, 氢键的形成可以改善 ST NF 在聚合物基体中的分散、增强 ST NF 与聚合物基体之间的界面结合性能. 以上结果表明 ST NF-OH 在 PVDF 基体中有很好的分散性和兼容性.

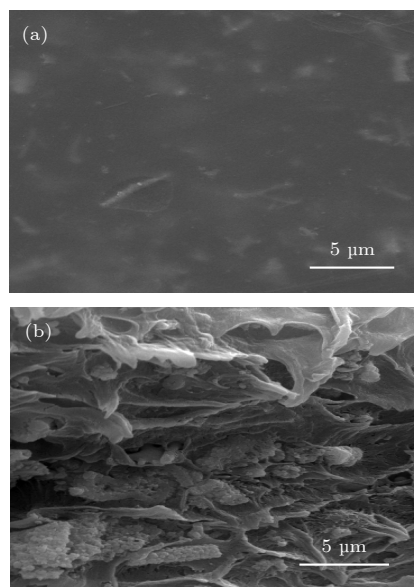


图 5 5% (体积分数) 填充量 ST NF-OH/PVDF 复合材料的 (a) 表面形貌和 (b) 截面形貌

Fig. 5. (a) Surface SEM and (b) cross-section SEM of 5% (volume fraction) ST NF-OH/PVDF composites.

为了研究 ST NF-OH 填料对复合材料介电性能的影响, 对 ST NF-OH/PVDF 复合材料室温的介电常数和介电损耗进行了测试, 图 7(a) 和图 7(b) 分别为室温条件下不同填充量 ST NF-OH/PVDF 复合材料的介电常数和介电损耗随频率的变化. 从图 7(a) 可以看出, 复合材料的介电常数随着 ST NF-OH 填料的增加而不断增加, 这是因为: 一方面, ST NF-OH 填料的介电常数大于

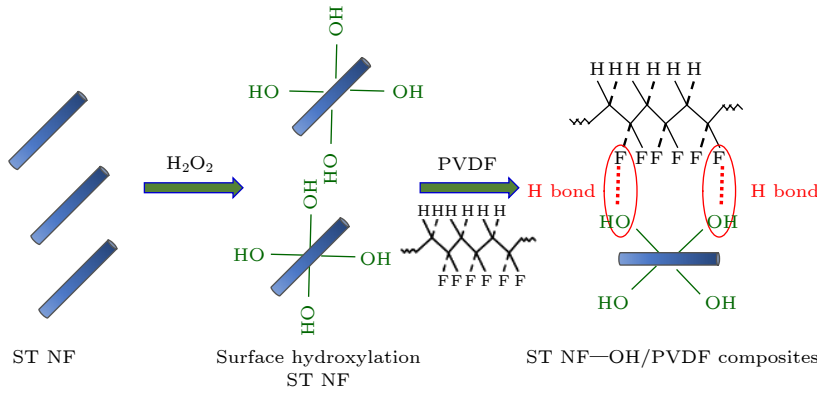


图 6 羟基化改性后 ST NF 与 PVDF 形成氢键的示意图

Fig. 6. Schematic diagrams of formation a bridge between the F atoms on the PVDF and the —OH groups of the hydroxylation of ST NF.

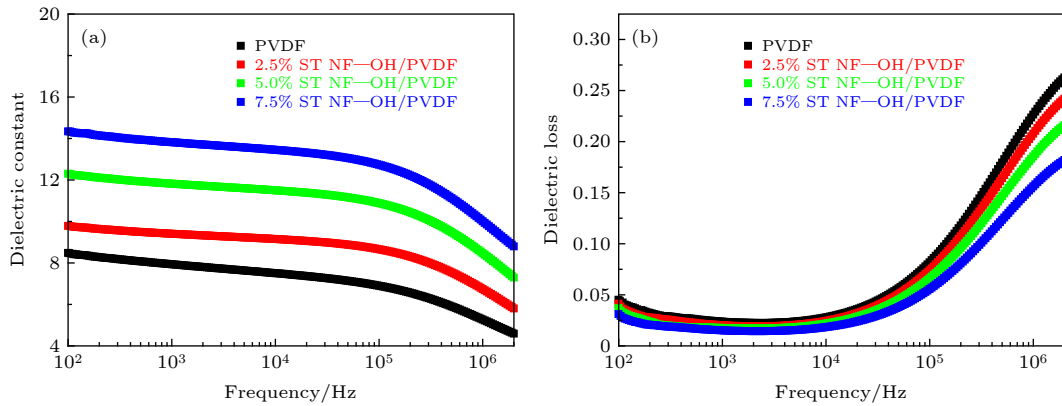


图 7 室温条件下不同填充量 (体积分数) ST NF—OH/PVDF 复合材料的 (a) 介电常数和 (b) 介电损耗随频率的变化

Fig. 7. Frequency dependence of the dielectric constant (a) and loss tangent (b) of ST NF—OH/PVDF composites with various concentrations (volume fraction) of filler.

PVDF 基体, 当填料加入到 PVDF 基体中时, 介电常数较低的 PVDF 聚合物基体会承受更大的电场强度, 进而导致 PVDF 聚合物基体产生更大的极化; 另一方面, 由于填料和基体两相介电常数的差异较大, 造成复合材料两相界面处出现 Maxwell-Wager-Sillars (MWS) 界面极化, 且随着 ST NF—OH 填料的增多, 会出现更多的两相界面, 造成了 MWS 界面极化的增强 [22–24], 这两方面的因素导致复合材料介电常数随着填料的增加而增加. 同时从图 7(a) 可以看出纯 PVDF 的介电常数低 (7.9 在 1 kHz). 复合材料的介电常数随着 ST NF—OH 填料含量的增高而不断增加, 这意味着可以通过改变 ST NF—OH 填料的含量对复合材料的介电常数进行调节. 当 ST NF—OH 填充量为 7.5% (体积分数) 时, 复合材料的介电常数达到 13.8, 这是纯 PVDF 介电常数的 1.75 倍. 而选用钛酸钡纳米粉

体填料, 填充量为 10% (体积分数) 时, 复合材料的介电常数为纯 PVDF 介电常数的 1.60 倍 [25], 以上结果表明相比零维的纳米粒子, 一维纤维状填料可以在较低填充量下对复合材料的介电常数实现较大的提高. 采用 Maxwell-Garnett 模型对其进行拟合 [26], 图 8 为不同填充量 ST NF—OH/PVDF 复合材料的室温 1 kHz 介电常数测量值和数值模拟.

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_p + \epsilon_p \frac{\frac{f}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{\epsilon_f - \epsilon_p}{\epsilon_p + N_j(\epsilon_f - \epsilon_p)}}{1 - \frac{f}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{N_j(\epsilon_f - \epsilon_p)}{\epsilon_p + N_j(\epsilon_f - \epsilon_p)}}, \quad (1)$$

式中, ϵ_{eff} 为复合材料的介电常数; ϵ_f 为 BST NF 填料的介电常数; ϵ_p 为 PVDF 基体的介电常数; f 为 ST NF 填料的体积分数; N_j 为填料在 x, y, z 方向的形貌系数, 对于大长径比的纤维状填料, 假设 $a_x > a_y = a_z$, 那么形貌系数可以表示为

$$N_j = \frac{\left(\ln \frac{(1+e)}{(1-e)} - 2e\right) (1-e^2)}{2e^3}, \quad (2)$$

$$e = \sqrt{1 - \frac{a_y^2}{a_x^2}}. \quad (3)$$

假设 $\frac{a_y}{a_x} = \frac{a_z}{a_x} = \frac{1}{8}$. 采用 Maxwell-Garnett 模型对复合材料的介电常数进行模拟, 拟合的值和测量值还是比较一致的.

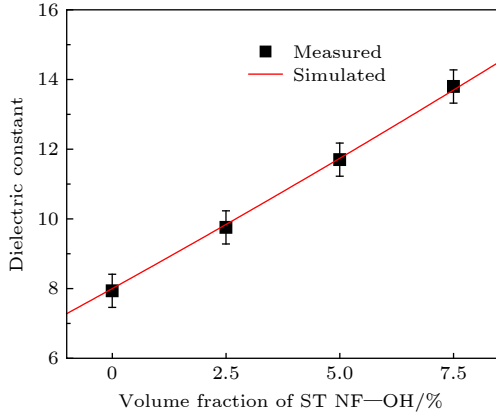


图 8 不同填充量 ST NF-OH/PVDF 复合材料的介电常数测量值和数值模拟

Fig. 8. Dielectric constant measurement and numerical simulation of ST NF-OH/PVDF composites with different loading.

Weibull 分布可用来评价样品的可靠性、失效的分布情况, 被广泛用于耐击穿场强实验数据的处理. 由 Weibull 分布公式 $P(E) = 1 - \exp[-(E/E_0)^\beta]$ 得到复合材料的耐击穿场强, 公式中 $P(E)$ 为累计击穿的概率; E 为实验的击穿场强; E_0 为特征击穿场强, 代表累计击穿概率为 63.2% 时的击穿场强; β 为形状因子, 用来表征介质材料的击穿场强分布情况. 图 9(a) 为不同填充量 ST NF-OH/PVDF 复合材料的 Weibull 分布曲线, 形状因子 β 值越高代表耐击穿场强测试结果的离散性越小, PVDF 和填充量 (体积分数) 分别为 2.5%, 5% 和 7.5% 的 ST NF-OH/PVDF 复合材料对应的形状因子 β 分别为 27.57, 27.57, 20.81 和 21.06, PVDF 与 ST NF-OH/PVDF 复合材料的形状因子 β 值均高于 20, 且样品的耐击穿测试结果均匀分布在直线两侧, 表明耐击穿强度测试值的分布较窄, 结果可靠. 图 9(b) 为填充不同量的 ST NF-OH 时复合材料的耐击穿场强, 可以看出: 复合材料的耐击穿强度会随着 ST NF-OH 填料含量的增加而降低, 当

ST NF-OH 填充量为 7.5% (体积分数) 时, 复合材料的耐击穿场强为 2800 kV/cm, 低于纯 PVDF 的耐击穿场强 (4000 kV/cm). 这主要是因为高介电常数 ST NF-OH 填料加入至较低介电常数的 PVDF 基体导致两相的介电常数和电导差异较大, 从而导致复合材料的击穿场强低于纯 PVDF 薄膜, ST NF-OH 填料加入到 PVDF 基体越多, 复合材料中两相的介电常数和电导差异越大, 导致随着填料的增加复合材料的击穿场强减小.

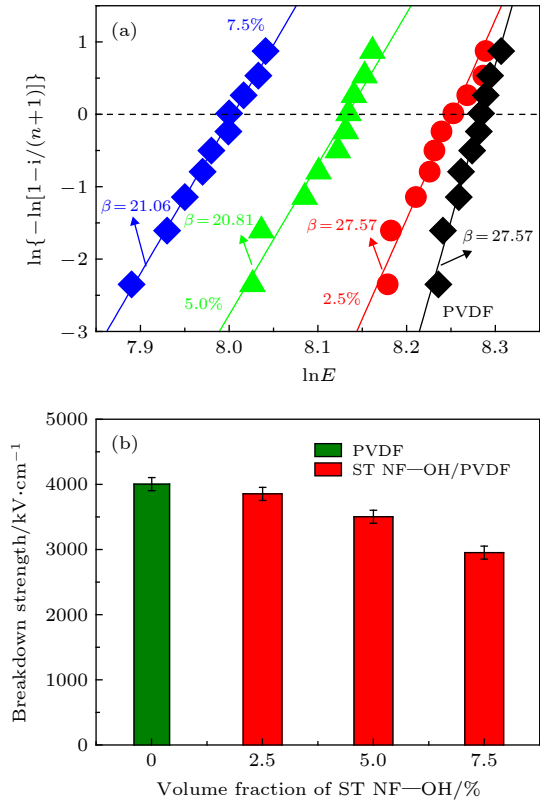


图 9 (a) 不同填充量 ST NF-OH/PVDF 复合材料的 Weibull 分布曲线; (b) 不同填料浓度下 ST NF-OH/PVDF 复合材料的室温耐击穿强度

Fig. 9. (a) Weibull plots and (b) breakdown strength for ST NF-OH/PVDF composites with various concentrations of fillers.

对于铁电体电介质而言, 计算铁电体电介质的储能密度, 对电介质的电滞回线 ($P-E$) 进行积分获得. 图 10(a) 为室温条件下, 频率 100 Hz 时含不同填充量 ST NF-OH 的复合材料的 $P-E$ 曲线. 通过对 $P-E$ 曲线的积分, 得到了室温条件下不同 ST NF-OH 填充量 ST NF-OH/PVDF 复合材料的储能密度随电场变化的曲线, 如图 10(b) 所示. 可看出: 随着 ST NF-OH 填料浓度的增加, 复合材料的储能密度呈现出先增加后降低的趋势, 这是因

为高储能密度材料需要同时具备较高的介电常数和耐击穿场强, 在较小填充量时, 复合材料具有较高的介电常数, 同时耐击穿场强维持在一个较高的值, 而当填充量较高时, 虽然可以提高复合材料的介电常数, 但复合材料的耐击穿场强却大幅降低. 当 ST NF-OH 填充量为 2.5% (体积分数) 时, 在 3800 kV/cm 的电场下, ST NF-OH/PVDF 复合材料的储能密度达到 7.96 J/cm^3 , 这是纯 PVDF 储能密度的 2.79 倍. 不同 ST NF-OH 填充量 ST NF-OH/PVDF 复合材料的放电效率随电场变化曲线如图 10(b) 所示. ST NF-OH/PVDF 复合材料放电效率随着电场的增加而降低, 这是和复合材料在高电场的损耗有关. 同时随着 ST NF-OH 填料浓度的增加, 复合材料放电效率呈现出先增加后降低的趋势, 这是因为 ST NF-OH 和聚合物基体的介电性能差异较大 (钛酸锶属于电介质材料具有较高的介电常数, 钛酸锶的室温 1 kHz 介电常数约为 300, 电导率约为 $5 \times 10^{-4} \text{ S/m}$, 而 PVDF 属于聚合物, 聚合物介电常数较低, PVDF 的室温 1 kHz 的介电常数为 7.9, 电导率约为 $1 \times 10^{-13} \text{ S/m}$), 导

致两相界面处出现空间电荷极化, 在放电过程中这些空间电荷不能完全释放造成的. 然而 ST NF-OH 填充量为 2.5% (体积分数) 的复合材料在低于 1000 kV/cm 时, 放电效率高于 85%, 在 3800 kV/cm 时, 放电效率仍为 63%, 均高于纯 PVDF 的放电效率. 表 2 列出了前期文献报道 PVDF 基复合材料的储能密度和本文实验结果的对比, 可以看出, 钛酸锶纳米纤维表面羟基化处理可以提高复合材料的储能性能, 所制备的复合材料具有一定的优势.

表 2 前期文献报道的 PVDF 基复合材料的储能密度与本文实验结果比较

Table 2. Comparison of the energy storage density of PVDF-based composite materials reported in previous literatures and the experimental results in this paper.

材料类型	表面改性方式	储能密度/ $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$	文献
BaTiO ₃ /P(VDF-HFP)薄膜	氨甲基膦酸	3.2	[27]
SrTiO ₃ /PVDF薄膜	聚乙烯吡咯烷酮	3.54	[25]
BaTiO ₃ /P(VDF-HFP)复合薄膜	—	4.89	[28]
Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ /P(VDF-CTFE)材料	KH-550偶联剂	6.5	[29]
SrTiO ₃ /PVDF薄膜	表面羟基化	7.96	本文

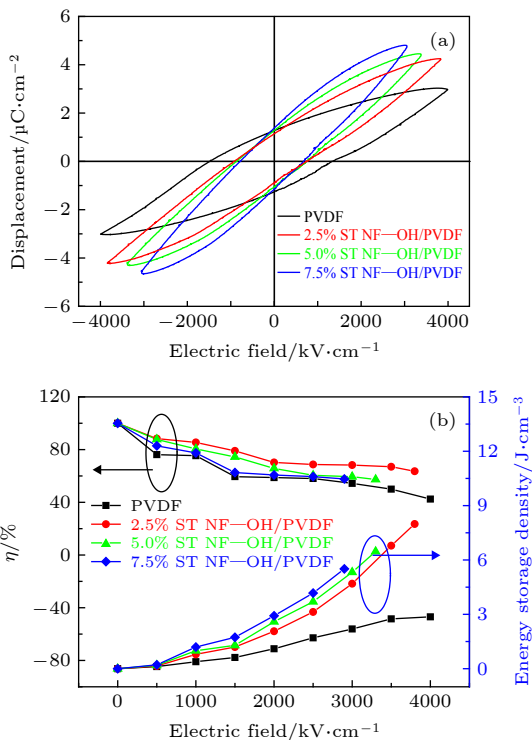


图 10 (a) 室温条件下不同 ST NF-OH 填料复合材料的 P - E 曲线; (b) 不同 ST NF-OH 填料的复合材料的储能密度、放电效率随电场的变化

Fig. 10. (a) P - E curves and (b) the efficiency and energy storage density of ST NF-OH/PVDF composites with various concentration (volume fraction) fillers.

为了比较 ST NF 羟基化表面改性前后对复合材料储能性能的影响, 对羟基化处理前后复合材料的储能进行了测试, 结果发现: ST NF 填充量为 2.5% (体积分数) 复合材料的耐击穿场强仅为 2300 kV/cm, 储能密度为 3.73 J/cm^3 , 而羟基化处理后, ST NF-OH 填充量为 2.5% (体积分数) 时, 复合材料的耐击穿场强为 3850 kV/cm, 储能密度为 7.96 J/cm^3 , 为 ST NF/PVDF 复合材料密度的 2.13 倍. 相比 ST NF/PVDF 复合材料, ST NF-OH/PVDF 复合材料表现出更高的储能密度, 这是因为表面羟基化处理后, 填料表面羟基与 F 键两者可以相互作用形成氢键, 可以改善填料在聚合中的分散、结合情况, 从而提高复合材料的耐击穿场强和储能性能.

4 结论

通过静电纺丝法制备了 ST NF, 所合成的纳米纤维的直径为 100—200 nm, 长度为 4—10 μm ,

利用表面羟基化处理对其表面改性, 改善了 ST NF 在聚合物基体中的分散, 增强了 ST NF 与聚合物基体之间的界面结合性能, 表面羟基改性处理的填料填充的复合材料表现出更低的介电损耗和更高的击穿强度, 当 ST NF—OH 填料的填充量为 2.5% (体积分数) 时, 复合材料的储能密度达 7.96 J/cm^3 .

参考文献

- [1] Wang Y, Wang L, Yuan Q, Niu Y, Chen J, Wang Q, Wang H 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 10849
- [2] Luo H, Roscow J, Zhou X, Chen S, Han X, Zhou K, Zhang D, Bowen C R 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 7091
- [3] Zhang X, Shen Y, Xu B, Zhang Q H, Gu L, Jiang J Y, Ma J, Lin Y H, Nan C W 2016 *Adv. Mater.* **28** 2055
- [4] Zhu Y, Zhu Y, Huang X, Chen J, Li Q, He J, Jiang P 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901826
- [5] Luo H, Ma C, Zhou X, Chen S, Zhang D 2017 *Macromolecules* **50** 5132
- [6] Shen Z H, Wang J J, Jiang J Y, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800509
- [7] Zhang D, Zhou X, Roscow J, Zhou K, Wang L, Luo H, Bowen C R 2017 *Sci. Rep.* **7** 45179
- [8] Dang Z M, Yuan J K, Zha J W, Zhou T, Li S T, Hu G H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 660
- [9] Zhou Y, Li Q, Dang B, Yang Y, Shao T, Li H, Hu J, Zeng R, He J, Wang Q 2018 *Adv. Mater.* **30** 1805672
- [10] Yao Z, Song Z, Hao H, Yu Z, Cao M, Zhang S, Lanagan M T, Liu H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601727
- [11] Zhao X T, Liao R J, Li J Y, Wang F P 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 127701 (in Chinese) [赵学童, 廖瑞金, 李建英, 王飞鹏 2015 物理学报 **64** 127701]
- [12] Feng Q, Li M K, Tang H T, Wang X D, Gao Z M, Meng F L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 188101 (in Chinese) [冯奇, 李梦凯, 唐海通, 王晓东, 高忠民, 孟繁玲 2016 物理学报 **65** 188101]
- [13] Song Y, Shen Y, Liu H Y, Lin Y H, Li M, Nan C W 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 8063
- [14] Song Y, Shen Y, Hu P H, Lin Y H, Li M, Nan C W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 152904
- [15] Xie L Y, Huang X Y, Wu C, Jiang P K 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 5897
- [16] Xie L Y, Huang X Y, Yang K, Li S T, Jiang P K 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 5244
- [17] Thakur V K, Lin M F, Tan E J, Lee P S 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 5951
- [18] Thakur V K, Tan E J, Lin M F, Lee P S 2011 *Polym. Chem.* **2** 2000
- [19] Thakur V K, Yan J, Lin M F, Zhi C Y, Golberg D, Bando Y, Sim R, Lee P S 2012 *Polym. Chem.* **3** 962
- [20] Wang X, Dai Y Y, Wang W M, Ren M M, Li B Y, Fan C, Liu X Y 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 16182
- [21] Almadhoun M N, Bhansali U S, Alshareef H N 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 11196
- [22] Yuan X P, Matsuyama Y, Chung T C M 2010 *Macromolecules* **43** 4011
- [23] Zhang Q P, Xia W M, Zhu Z G, Zhang Z C 2013 *J. Appl. Polym. Sci.* **127** 3002
- [24] Zhang Z C, Chung T C M 2007 *Macromolecules* **40** 9391
- [25] Yu K, Wang H, Zhou Y C, Bai Y Y, Niu Y J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 034105
- [26] Wang Z P, Nelson J K, Miao J J, Linhardt R J, Schadler L S, Hillborg H, Zhao S 2012 *IEEE Trans. Dielect. El. In.* **19** 960
- [27] Kim P, Doss N M, Tillotson J P, Hotchkiss P J, Pan M J, Marder S R, Li J Y, Calame J P, Perry J W 2009 *ACS Nano* **3** 2581
- [28] Wang L, Kong W J, Luo H, Zhou X F, Zhou K C, Zhang D 2018 *Journal of Inorganic Materials* **33** 1060 (in Chinese) [王璐, 孔文杰, 罗行, 周学凡, 周科朝, 张斗 2018 无机材料学报 **33** 1060]
- [29] Xia W M, Xu Z, Wen F, Zhang Z C 2012 *Ceram. Int.* **38** 1071

Effects of surface hydroxylated strontium titanate nanofibers on dielectric and energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites*

Wang Jiao^{1)2)†} Liu Shao-Hui¹⁾²⁾ Zhou Meng¹⁾Hao Hao-Shan¹⁾ Zhai Ji-Wei²⁾¹⁾ (*School of Science, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China*)²⁾ (*School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China*)

(Received 22 April 2020; revised manuscript received 6 July 2020)

Abstract

With the rapid development of the electronics industry, the dielectric materials with high energy storage density, fast charge and discharge speed, easy-to-process and easy-to-mold, and stable performance are urgently needed to meet the requirements for lightweight and miniaturization of electronic component equipment. Dielectric ceramics has a high dielectric constant, but low breakdown field strength. Polyvinylidene fluoride (PVDF) has the advantages of good flexibility, high breakdown field strength, and light weight, but its dielectric constant is low. Achieving the ability to tailor the interface between dielectric ceramics filler and PVDF polymer matrix is a key issue for realizing the desirable dielectric properties and high energy density in the nanocomposites. As a result, much effort has been made to prepare the polymer composites through the surface modification of the nanoparticles with high dielectric constant fillers dispersed in a matrix, with the hope of preparing composites containing the high dielectric constant of the ceramic fillers and the high breakdown strength of polymers. In this work, in order to obtain the high dielectric-constant and high-energy-storage-density dielectric ceramics, the electrospinning method is used to prepare the SrTiO₃ one-dimensional nanofibers as the inorganic fillers and the casting method is adopted to prepare PVDF as the polymer matrix. To improve the interface between inorganic nanofiber fillers and PVDF matrix, the SrTiO₃ nanofibers are modified by surface hydroxylation. The effects of surface hydroxylated SrTiO₃ nanofibers on the dielectric properties and energy storage properties of PVDF composites are studied. The correlation between interface modification and energy storage performance of composites is investigated to reveal the mechanism of enhanced energy storage performance of SrTiO₃ nanofibers/PVDF composites. The results show that the dispersion of surface-hydroxylating SrTiO₃ nanofibers in PVDF polymer can be improved. The composites exhibit improved dielectric properties and enhanced breakdown strength. When the filling quantity of the surface-hydroxylating SrTiO₃ nanofiber fillers is 2.5 vol%, the energy storage density of the composite reaches 7.96 J/cm³. Surface-hydroxylating SrTiO₃ nanofibers exhibit excellent dispersion in the PVDF polymer matrix and strong interfacial adhesion with the matrix, leading the composites to possess excellent dielectric constant and energy storage performance. The surface hydroxylation of ceramic fillers can improve the energy storage performance of the composites.

Keywords: strontium titanate, energy storage property, nanofiber, surface modification**PACS:** 81.05.Qk, 81.07.-b, 06.60.Ei**DOI:** 10.7498/aps.69.20200592

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51902088), the Programs for Tackling Key Problems in Science and Technology of Henan Province, China (Grant Nos. 202102210002, 202102210041), and the Henan Province College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program, China (Grant No. S201911517008).

† Corresponding author. E-mail: wangjiao_1203@163.com