

紫外光调控对 PVDF 聚合物薄膜相结构和储能性能的影响

张煜丽, 乔跃*, 张弘强, 孔德波, 王春红, 乔佳乐
绥化学院 电气工程学院, 黑龙江 绥化 152000
DOI: 10.61369/SSSD.2025050023

摘 要 : PVDF 柔性电介质电容器上因具有超高的功率密度、超快的响应时间和较高的能量密度, 是未来电力电子器件集成化小型化、智能柔性可穿戴电子设备普及、新能源汽车行业科技创新、开发节能环保新能源技术等的重要物质基础。电介质电容器的能量密度与介电常数和击穿强度有关, 然而二者存在内禀性矛盾, 常见的解耦调控手段有全有机共混、陶瓷掺杂、核壳结构、多层、微纳调控等, 但是以上方法存在制备程序繁琐、成本高、周期长、渗流阈值不可控等缺点。本文通过引入垂直于聚合物薄膜的紫外光调控单层纯 PVDF 电介质电容器, 分别研究了晶粒尺寸、相结构等对单层纯 PVDF 电介质电容器介电性能和储能性能的影响。通过调控紫外光照时间实现介电性能的解耦调控, 获得介电常数为 13.4, 击穿强度为 528.4kV/mm, 放电能量密度为 4.6 J/cm³ 的单层纯 PVDF。

关 键 词 : 聚合物; 介电常数; 击穿强度; 放电能量密度

Effects of UV Light Regulation on Phase Structure and Energy Storage Performance of PVDF Polymer Films

Zhang Yuli, Qiao Yue*, Zhang Hongqiang, Kong Debo, Wang Chunhong, Qiao Jiale
School of Electrical Engineering, Suihua University, Suihua, Heilongjiang 152000

Abstract : PVDF flexible dielectric capacitors, with their exceptional power density, ultra-fast response time, and high energy density, serve as a crucial material foundation for future advancements in power electronics integration, miniaturization, smart wearable devices, new energy vehicle innovation, and eco-friendly renewable energy technologies. The energy density of dielectric capacitors is determined by dielectric constant and breakdown strength, yet these two parameters inherently conflict. Common decoupling strategies include all-organic composites, ceramic doping, core-shell structures, multilayer configurations, and micro/nano-scale modulation. However, these approaches suffer from drawbacks such as complex manufacturing processes, high costs, extended development cycles, and uncontrollable flow thresholds. This study investigates the effects of grain size and phase structure on dielectric properties and energy storage performance in single-layer pure PVDF dielectric capacitors by introducing UV light-controlled devices perpendicular to polymer films. Through decoupling control of dielectric characteristics via UV exposure duration, a single-layer PVDF capacitor was fabricated with a dielectric constant of 13.4, breakdown strength of 528.4kV/mm, and discharge energy density of 4.6 J/cm³.

Keywords : polymer; dielectric constant; breakdown strength; discharge energy density

一、绪论

全球能源可持续发展战略目标急需先进的储能技术做为保障。^[1] 储能技术主要分为物理储能和化学储能, 以超级电容器和锂电池储能为代表的化学储能, 其特点是响应时间较长。以电介质电容器为代表的物理储能, 其特点是具有超高功率密度 (兆瓦级)、超快速响应时间 (微秒级 us)、低损耗、较长的循环寿命 ($t > 10^5$ h) 和高的工作电压, 广泛应用于新能源汽车、交直流转化装置、功率逆

变器、航空航天、脉冲军事武器、电子医疗设备等领域。^[2]

电介质电容器的性能主要由电介质材料的性能决定, 相对于陶瓷, 聚合物基电介质材料由于质量轻、易制备、价格低廉, 击穿电压较高等优点, 是未来电力电子器件集成化小型化、智能柔性可穿戴电子设备普及、新能源汽车行业科技创新、开发节能环保新能源技术等的重要物质基础。^[3] 许多研究表明柔性聚合物 PVDF 的能量密度高于商用 BOOP~2.2 J/cm³, 是理想的电介质储能材料。

PVDF 是半晶体聚合物, 迄今报道有 5 种晶体阶段, 分别是

TGTG 反式间扭式构象的 α 相, 相位包含相反方向排列的偶极子, 它们产生的力相互抵消, 导致非极性。TTTT 全反式平面锯齿形构象的 β 相, 其偶极子垂直于轴链并且方向相同, 使铁电域形成并产生最高的自发极化。TTTG 三反式构象与间扭式的 γ 相, 因为偶极子产生力的分力沿轴向方向对极化不产生贡献, 极化介于 α 相和 β 相之间。 δ 相为极地版本的 α 阶段, 及 ϵ 等5种晶相, 它们在不同的实验条件下形成, 在一定实验条件下又可以相互转化。单体偏氟乙烯的偶极子极性可以达到 $5 \times 10^{-30} \sim 8 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, PVDF 的介电常数通常高于一般的聚合物。且具有良好的热稳定性、耐紫外线和对大多数化学品和溶剂的耐化学性, 是电介质储能电容器备选优质材料之一。^[4]

电介质电容器的典型结构是将电介质材料两侧镀上金属导电电极的简单三明治结构。当电介质电容器外加电路时, 被极化的偶极子不能完全用来放电, 在放电过程中常常因为热损耗产生剩余极化, 剩余极化越小, 电介质储能电容器的效率越高。相比较而言, 介电材料的最大击穿强度对其储能密度具有决定性意义, 也正是因为 BOPP 聚合物电介质材料的击穿强度较高才用于商业化使用。因此, 提升储能密度的方式可以通过提高击穿强度和介电常数或者在介电常数与击穿强度二次方乘积之间找到最佳匹配的参数值。但是由于材料的多尺度结构和电场作用下的电极化行为导致电介质材料的介电常数与击穿强度之间通常存在内禀性矛盾, 很难同时提高。

介质材料的耐电强度与材料的介电常数和杨氏模量有关, 增加杨氏模量和降低介电常数才会使材料的耐击穿强度增加, 从而提升储能密度。因此通过解耦调控来同时实现高的介电常数和大的击穿电场, 是提高聚合物电介质材料的储能密度的有效手段, 解耦调控技术既是聚合物电介质储能研究领域的热点也是难点。

为了提高 PVDF 基聚合物电介质电容器的介电与储能性能, 大量的方式方法已经投入研究, 主要有以下几个方面, ①全有机聚合物 (共混或全有机分层)^[5]; ②不同维度 (零维、一维、二维) 无机填料^[6] (陶瓷、导电材料、半导体材料、核壳填料)^[7] 改性有机聚合物;^[8] ③链结构设计; ④外加场处理; ⑤多层或梯度设计等。^[9] 这个领域已经取得了很大进展, 但是存在填料与基底之间的范德华力与纳米聚集^[10] 等导致无法批量生产、制备繁琐, 费用也较高。本文的目的是通过在 PVDF 基聚合物垂直方向引入紫外光照射, 利用调控光照时间, 研究对 PVDF 基聚合物的相、晶粒尺寸、介电性能和储能性能的影响, 最终获得较高的能量密度。

二、实验方法

(一) 聚合物薄膜的制备

通过溶液铸造法制备聚合物薄膜, 首先称量 6g PVDF 分批少量多次加入 60ml DMF 溶液中, 搅拌至 PVDF 可以完全溶解在 DMF 中。静止适当时间后缓慢倾倒在三块洁净的玻璃板上, 在涂膜机上按一定厚度进行涂膜, 将涂好的膜分别以最快的速度放入紫外灯下进行外加物理场处理, 最后放入烘箱高温 180°C 烘干后取出。

(二) 表征

聚合物薄膜的晶体结构信息是通过 X 射线衍射 (PANalytical Empyrean), 范围为 10–100°。填料和复合材料的官能团用 JASCO-6100 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 进行了表征。在电性能测试之前要将薄膜两侧镀金属电极。由德国 Novocontrol 公司生产型号为 Alpha-A 的宽频介电谱仪测试介电性能, 测试的频率范围为 10 Hz 至 1 MHz。使用 Radiant Premier II 铁电测试系统测量铁电性能, 分别包括 D-E 磁滞回线, 测试频率为 10 Hz。

三、结果与讨论

(一) XRD 及 FTIR 分析

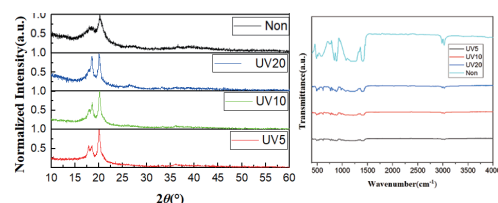


图2 XRD 衍射图谱与 FTIR 傅里叶红外图谱

通过图2 XRD 衍射图谱观察了复合薄膜的衍射峰。不经紫外光场处理的 PVDF 基聚合物薄膜的衍射峰是 18.3°、20.10° 分别对应 α 相的 (020) 和 γ 相的 (110) 晶面。紫外光场处理 5 分钟的 PVDF 基聚合物薄膜的衍射峰为 18.5° 和 20.3° 对应 γ 相的 (020)、(110) 晶面。磁场处理 10 分钟的 PVDF 基聚合物薄膜在 18.5° 附近的衍射峰明显降低, 20.14° 附近的衍射峰对应 γ 相的 (110) 晶面, 该薄膜表现出典型的 γ 相。说明有可能是紫外光场抑制了 PVDF 沿着垂直薄膜的方向结晶。磁场处理 20min 比其他膜明显多一条 17.86° 的弱衍射峰对应 α 相的 (100) 晶面, 该薄膜表现出典型的 α 相, 此外还包含 18.57° 弱衍射峰、20.24° 的强衍射峰, 分别对应 α 相的 (020) 和 (110) 晶面。(增强的 α 相可能具有较小的剩余极化。) 紫外光场作用时间会改变 PVDF 基聚合物的相结构。

在 PVDF 基聚合物的常见三个晶相中, 虽然 β 相的压电性能较突出, 在很多文献中的介电性能也很出色, α 相的剩余极化比 β 相低。也有利于复合材料表现出更优异的充放电效率和放电量密度。这些结果表明, 薄膜中包含 α 相和 γ 相, 随着紫外光照射时间的变化, 晶相和晶面的峰强度也发生变化。紫外光调控影响了 PVDF 的结晶方向。

532cm⁻¹、614cm⁻¹、764cm⁻¹、796cm⁻¹、976cm⁻¹、附近的红外特征吸收峰归属于非极性 α 相 PVDF。840cm⁻¹、883cm⁻¹、1429cm⁻¹附近的红外特征吸收峰归属于非极性 γ 相 PVDF。1071cm⁻¹处为 -CH₂基团的特征吸收峰。以上 FTIR 图谱结果表明 PVDF 基体中主要存在非极性 α 相和 γ 相, 分别对应为铁电聚合物 PVDF 的两种分子构象 (TGTG' 构象和 T3GT3G' 构象), 此结果与 XRD 图谱的分析结果吻合。

(二) 介电性能

研究紫外光场调控对 PVDF 基聚合物介电性能的影响非常重要, 图4介电曲线可以看出在 1 kHz 时理场处理的 PVDF 薄膜的

介电常数（介电损耗）按照紫外光调控时间由小到大的顺序分别为 8.51（0.0166）、13.4（0.0236）、11.67（0.0166）、11.30（0.0191）。聚合物薄膜的相对介电常数在整个频段范围上整体随着频率升高逐渐减小，绝大多数样品薄膜在 10^0 – 10^5 Hz 之间介电常数趋于稳定，更高频率下介电常数急剧下滑、介电损耗显著增加。由于偶极子转向极化不能紧随外电场的变化频率，导致复合介质内部的极化不能够及时建立，因此复合介质的介电常数降低，损耗加大。在 1 kHz 时无物理场处理的 PVDF 薄膜具有最小的介电常数为 8.51，紫外光场调控 5min 具有最大的介电常数 13.4，较无磁场增加了 57.46%。紫外光场调控后对介电常数均具有优化作用。

图 4b 显示了损耗值，除了紫外光场处理 5min 的薄膜以外的其他薄膜 1 kHz 时的损耗值均小于 0.02，紫外光场处理 10min 和无紫外光处理的薄膜具有最小损耗 0.0166，其余薄膜的损耗略有增加。

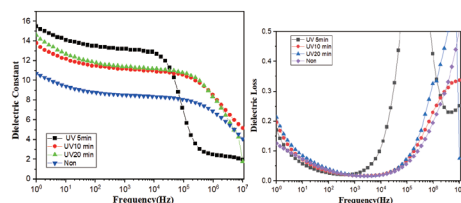


图 4 a、b 分别为不同频率下介电常数和介电损耗曲线

（三）击穿性能

PVDF 基聚合物的击穿主要与材料本身的固有带隙宽度、机械形变和损耗产生的热击穿等因素有关。利用公式 4 双参数 Weibull 分布计算击穿强度。

$$P(E) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{E}{E_b}\right)^\beta\right)$$

式中， $P(E)$ 表示电失效的累积概率， E 为电击穿时的实验电场强度， E_b 为累积失效概率为 63.7% 时的特征击穿强度， β 为用于评价击穿强度分散程度的形状参数，数值越大说明准确率越高。

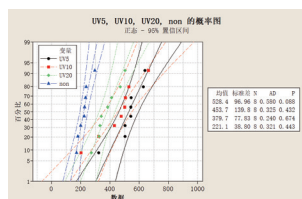


图 5 Weibull 分布特征击穿场强曲线

图 5 中不经紫外光场处理的 PVDF 基聚合物对应最小的 Weibull 分布特征击穿场强 E_b ，221kV/mm。紫外光场调控 5min

参考文献

- [1]Jiang Yanda , Zhou Mengjun , Shen Zzhonghui ,et al.Ferroelectric polymers and their nanocomposites for dielectric energy storage applications[J].APL Materials, 2021, 9(2):-DOI:10.1063/5.0039126.
- [2]Ye Xingke, Zhou Qianlong, Wan Zhongquan, et al. Research Progress in Electrode Materials and Devices of Flexible Supercapacitors[J]. Chemistry, 2017, 80(1): 10–33,76.
- [3]Zhong Shaolong, Dang Zhimin. Progress of Dielectric Polymer Materials with High Energy Density and Low Dielectric Loss[J]. 绝缘材料, 2016: 13–18,27.
- [4]周乃吉, 吴修胜, 温红娟, 等. 增强钛酸钡钠陶瓷储能研究进展 [J]. 材料导报, 2025, 39(06):18–34.
- [5] 吴奇峰. 电介质电容器用聚合物基储能材料研究综述 [J]. Practical Electronics, 2021: 36–38.
- [6]Zha Junwei, Huang Wenjie, Yang Xin, Wan Baoquan, Zheng Mingsheng, et al. Research Progress of Intrinsic High Temperature Polymer Dielectrics with High Energy Storage by Electric Polarization[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3)
- [7]Zhang Ziqi, Cheng Lu, Liu Wenfeng. Progress on Energy Storage Characteristics of Nanocomposite Dielectrics with Core-shell Structure[J]. Insulating Materials, 2022, 55(5): 1–9.
- [8]Chu B .A Dielectric Polymer with High Electric Energy Density and Fast Discharge Speed[J].Science, 2006.DOI:10.1126/science.1127798.
- [9] 朴柱玟, 朴宰成, 金庆植, 等. 多层陶瓷电容器 :CN202211320033.5[P].
- [10]Zhi-Min,Dang,Jin-Kai,et al. Flexible Nanodielectric Materials with High Permittivity for Power Energy Storage[J].Advanced Materials, 2013.DOI:10.1002/adma.201301752.

具有最大的击穿强度 528.4kV/mm， β 为 8。结合 XRD 和 FTIR 说明原因可能是磁场改变了 PVDF 的结晶区域，使得 PVDF 分子结构发生变化，强的 α 衍射峰结合弱的 γ 衍射峰可能提升 PVDF 基聚合物的耐电压性能。

（四）储能性能

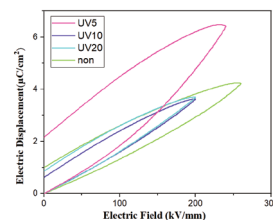


图 6 D-E 电滞回线

图 6 D-E 电滞回线中 PVDF 聚合物薄膜的击穿强度按照紫外光处理时间有小到大的顺序分别为在 260 kV/mm、240 kV/mm、200kV/mm 和 200kV/mm 电场下的最大电位移分别为 $4.22\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $6.41\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $3.57\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $3.66\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。紫外光场处理 5min 的薄膜具有最大的电位移 $6.41\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，但是残余极化值较高约为 $2.15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，结合 XRD 图样品为单峰 γ 相，这可能导致了具有优异的最大极化和较大的残余极化。说明紫外光场调控有利于电介质极化，但是较高的残余极化产生的焦耳热导致薄膜在充放电过程中的热击穿。

在了解了薄膜的极化和击穿特性之后，从 D-E 环中获得放电能量密度 U_d 和效率 η 按照紫外光处理时间有小到大的顺序分别为 $4.2\text{ J}/\text{cm}^3$ （0.46691）、 $4.6\text{ J}/\text{cm}^3$ （0.63977）、 $3.51011\text{ J}/\text{cm}^3$ （0.5769）、 $2.6265\text{ J}/\text{cm}^3$ （0.67256），紫外光照 5 分钟后具有最大的放电能量密度为 $4.6\text{ J}/\text{cm}^3$ 。

四、结论

本实验研究了在电介质薄膜溶胶成膜过程中紫外光场对多晶相 PVDF 相结构、介电常数、击穿强度和储能的影响。不同的光照时间改变了聚合物的形结构，进而改变了介电性能和储能性能，通过紫外光照 5min 实现了解耦调控，获得了最大介电常数为 13.6，耐击穿电压为 528.4KV/mm，放电能量密度和效率分别为 $4.6\text{ J}/\text{cm}^3$ 和 0.63977 的 PVDF 单层无添加聚合物薄膜。该方法与其他提升聚合物储能性能方法相比，大大的节约了电介质储能材料的制备时间与成本，具有重大的研究意义。