

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.028

PVDF基薄膜电容器介质复合材料研究进展

张慧龙¹, 张木华¹, 卢红伟^{1,2}, 王怡人¹, 杜建欣¹, 陈升², 潘力群³

(1. 杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 杭州 310018; 2. 杭州电子科技大学理学院, 杭州 310018;

3. 浙江中财型材有限责任公司, 杭州 310018)

摘要: 聚偏氟乙烯(PVDF)具有介电常数较高、击穿强度高和耐化学腐蚀等优点,成为当下研究最为广泛的介电储能材料之一。综述了PVDF基薄膜电容器介质复合材料的制备方法,包括核壳结构修饰后再与PVDF基聚合物复合,无机导体粒子及有机导电材料与PVDF基聚合物复合以及三明治结构,还叙述了PVDF基薄膜电容器介质复合材料的技术问题,并就其今后的研究趋势和应用领域进行了展望。

关键词: 纳米复合材料; 介电高分子; 储能密度; 介电损耗; 击穿强度

中图分类号: TN401 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0144-07

Research Progress of PVDF based Dielectric Composites for Thin Film Capacitors

Zhang Huilong¹, Zhang Muhua¹, Lu Hongwei^{1,2}, Wang Yiren¹, Du Jianxin¹, Chen Sheng², Pan Liqun³

(1. School of Materials and Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2. School of Science, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 3. Zhejiang Zhongcai Profile Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) has the advantages of high dielectric constant, ultrahigh breakdown strength and chemical corrosion resistance, which has become one of the most widely studied dielectric energy storage materials at present. This review focuses on the effects of core-shell structure, sandwich structure and inorganic conductor particles and organic conductor materials on the polarization and energy storage performance of PVDF-based composites. Last, the existing challenges and future directions of PVDF-based nanocomposites are also summarized and prospected in this review.

Keywords: nanocomposite; dielectric polymer; energy storage density; dielectric loss; breakdown strength

高介电材料因其在电气和电子行业中的重要应用而受到越来越多的关注,包括电力控制、高能量存储设备和嵌入式电容器等。按照材料的特点,介电材料可分为无机介电材料和高分子介电材料两大类。其中钛酸钡(BT)、钛酸铅(PZT)等无机介电材料虽然具有高介电常数,但因其耐击穿强度低、介电损耗高、烧结温度高、生产能耗高、脆性高、加工不方便、寿命和稳定性差等原因,限制了其广泛应用。而高分子聚合物材料虽然具有较高的韧性和极高的耐击穿能力,但其相对较低的介电常数也限制了聚合物材料的使用范围。自1994年T. J. Lewis^[1]提出纳米电介质的概念以来,以无机介电材料和有机高分子聚合物进行掺杂,制备电介质复合材料成为提高材料介电性能的有效方法。聚偏氟乙

烯(PVDF)基聚合物是目前应用最广泛的有机聚合物电容器介电材料,具有介电常数较高、击穿强度高和耐化学腐蚀性能好等优点。某些PVDF基共聚物,如聚偏氟乙烯-三氟乙烯(PVDF-TrFE)、聚偏氟乙烯-三氯乙烯[P(VDF-CTFE)]和聚偏氟乙烯-三氯乙烯-氯氟乙烯[P(VDF-TrFE-CTFE)]等经常被用作基体树脂制备纳米电介质材料。到目前为止,许多具有优异性能的PVDF基薄膜电容器介质复合材料被成功制备出来。

静电电容器,其内部结构如图1所示。通过电场下的电极化可以使电介质材料存储和控制电荷,具有很好的充放电速率以及很高的功率密度,逐步成为电气和电子设备中必不可少的能量存储器件^[2-3]。根据制备静电电容器使用的介电

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LQ19D060008), 江汉大学光电化学材料与器件教育部重点实验室开放基金项目(JDGD-201502)

通信作者: 卢红伟,副教授,主要从事介电、铁电储能材料及器件的研究开发 E-mail: luhongwei@hdu.edu.cn

收稿日期: 2020-10-19

引用格式: 张慧龙,张木华,卢红伟,等. PVDF基薄膜电容器介质复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用,2020,48(12): 144-150.

Zhang Huilong, Zhang Muhua, Lu Hongwei, et al. Research progress of PVDF based dielectric composites for thin film capacitors[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 144-150.

材料的不同,可以把静电电容器分为聚合物基复合材料薄膜电容器、陶瓷电容器等,与其它电介质材料相比聚合物基复合材料薄膜电容器具有质量轻、低成本、易加工、可靠性高等优势,因此被广泛用于新能源汽车、电网调频、风力发电等领域^[4-5]。

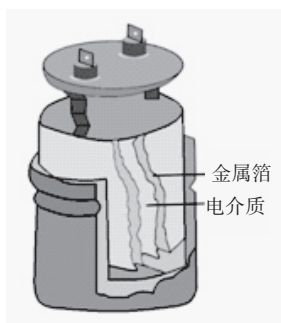


图1 薄膜电容器的内部结构

1 提高 PVDF 基复合材料介电性能的常用方法

将纳米填料与 PVDF 进行复合可用于制备 PVDF 基纳米电介质。通常纳米填料与 PVDF 相容性比较差,直接混合制备复合材料,会导致填料颗粒团聚、空隙或相分离,使得复合材料介电性能大幅下降。研究人员通常会根据纳米填料种类的不同,采用一定的办法对纳米填料进行修饰,以增加纳米颗粒在基体中的分散性,提高纳米颗粒和 PVDF 的相互作用,从而最终提高复合材料的介电性能。根据填料种类不同可以分为以下几种方法:

1.1 核壳结构修饰后再与 PVDF 基聚合物复合

L.Y. Xie 等^[6]首先采用双氧水和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (γ -APS) 对钛酸钡 (BT) 改性,制备了末端含有氨基的改性钛酸钡 (BT-APS); 然后采用聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP), 与甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA), 利用原子转移自由基聚合反应,制备了 PVDF-HFP-GMA; 最后通过官能团反应,制备了具有核壳结构的 PVDF-HFP-GMA/BT。PVDF-HFP-GMA/BT 纳米复合材料制备过程的示意图如图 2 所示。这种核壳结构使 BT 纳米粒子在 PVDF-HFP-GMA 基体中具有很强的界面相互作用和均匀分散。测量的介电性能数据显示, GMA 的加入不但使 PVDF-HFP 的介电常数得到非常大的提高,也改变了其介电响应。更为重要的是,复合材料的介电常数、储能密度和热导率,随 BT 纳米颗粒的增加而显著增加,而介电损耗仅略有下降。

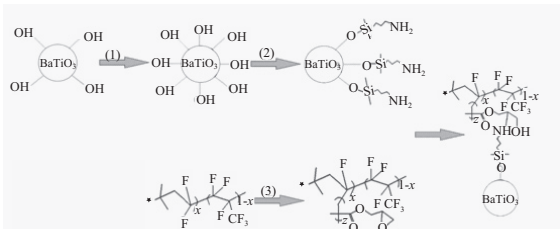


图2 PVDF-HFP-GMA/BT 纳米复合材料制备过程的示意图

刘强等^[7]使用高温碳化的方式在纳米四氧化三铁 (Fe_3O_4) 表面生成一层纳米级碳壳,制备了出一种 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 双层核壳结构。并通过流延法将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子加入到 PVDF 溶液中制备出 PVDF/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 复合薄膜。通过表征可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 核壳结构在 PVDF 中比单一的 Fe_3O_4 或石墨填料分散得更为均匀且相容性更高。PVDF/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 复合材料的介电常数在 1 kHz 处能达到 115 左右,添加 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子后,复合材料不仅具有更高的介电常数,其介电损耗也仅为 0.063。在介电常数大幅提高的同时,复合材料的拉伸强度提高到 76.6 MPa,是 PVDF 的 1.81 倍 (42.3 MPa); 拉伸弹性模量达到了 2.0 GPa,是 PVDF 的 1.54 倍 (1.3 GPa)。具有良好的韧性,能够应用于微型电容等电子元器件领域,这为现有的柔性电容器件技术提供了一个研究思路。

陈茜子^[8]使用溶胶凝胶法在 TiO_2 粉末表面合成了一层无定型壳层的 Ag, 制备出了一种新型的 $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 无机壳层填料,分别在 450 °C 和 850 °C 下煅烧得到 $\text{Ag}@\text{锐钛矿 TiO}_2$ 和 $\text{Ag}@\text{金红石 TiO}_2$ 粉末,用质量分数 1% 正辛基膦酸 (OPA) 进行表面改性后与 PVDF 复合, $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 颗粒的改性和复合过程如图 3 所示。根据实验数据分析可知, $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 粉末的加入能诱导 PVDF β 相的生成,有利于整体介电性能的改善,且在 850 °C 下煅烧获得的 $\text{Ag}@\text{金红石 TiO}_2$ 粉末能更好的改善 PVDF 的介电性能; 此外,在 $\text{Ag}@\text{金红石 TiO}_2$ 核壳结构的基础上,通过改变膦酸类偶联剂的碳链长度变化,研究碳链长度对 PVDF/ $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 复合材料的介电性能的影响。研究发现,碳链长度为 8 的 OPA 和碳链长度为 18 的十八烷基膦酸 (ODPA) 相比较, OPA 修饰对 PVDF/ $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 复合材料的分散性改善效果较好,复合材料介电常数更高。OPA 处理的 $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 体积分数为 70% 复合材料的介电常数在 100 Hz 处能达到 350 左右。在采用溶胶凝胶法合成无定型壳层的 $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 粉末时,较高的煅烧温度以及碳链较短的同类偶联剂能更好地提高 PVDF 的介电性能。

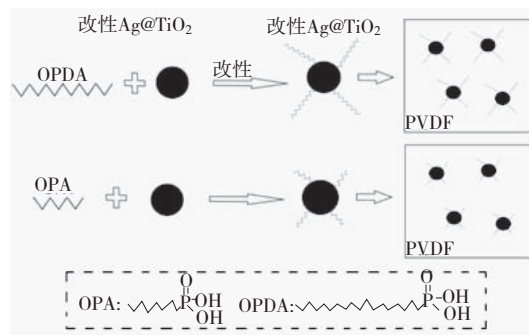


图3 $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 颗粒的改性和复合过程

对于一些高介电常数的无机陶瓷材料,表面采用偶联剂修饰或接枝等反应,构建一层核-壳结构,是解决纳米电介质复合材料分散性和相容性问题的有效途径之一。核-

壳结构不仅可以促进无机材料纳米颗粒在 PVDF 基聚合物中的均匀分散,还可以有效提高无机纳米粒子与聚合物基体之间的相容性,避免高填充量的无机填料损害复合材料的力学性能。更重要的是核-壳结构的纳米填料向基体中引入大量的异质界面,包括核-壳界面和壳层-PVDF 界面。这些异质界面在外电场的作用下,聚集了大量的偶极子,提高了界面极化效应的影响,使复合材料的介电性能得到改善。

1.2 无机导体粒子与 PVDF 基聚合物复合

将高介电无机陶瓷材料添加到 PVDF 基聚合物中,可以提高复合材料的介电常数。但是,聚合物/陶瓷复合材料的介电常数的大小和加入的无机陶瓷的介电常数、颗粒大小和形状等密切相关。虽然在聚合物中添加无机陶瓷材料可以把复合材料的介电常数提高,但添加过多,会导致聚合物/陶瓷复合材料中出现团聚和空隙,使复合材料的耐击穿强度、拉伸强度和柔韧性显著降低。为了得到更高的介电常数,研究发现,把无机导体粒子(碳纳米管、氧化石墨烯、石墨等)添加到 PVDF 基聚合物中,添加量在渗流阈值以下,复合材料的介电常数会出现大幅度提高。即使导电材料少许添加,复合材料的介电常数也会提高很多,复合材料的拉伸强度和柔韧性不会受到影响。

陈林等^[9]分别采用多壁碳纳米管(MWCNTs)和酸化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)为填料,以 PVDF 为基体树脂,制备了 PVDF/MWCNTs 和 PVDF/MWCNTs-COOH 介电复合材料。研究发现,当 MWCNTs 质量分数为 12% 时达到渗流阈值,介电常数可达到 285;而 MWCNTs-COOH 质量分数为 12% 时,复合材料的介电常数仅为 29。这可能是因为经过酸化处理后, MWCNTs-COOH 在复合材料分散性较好,在相同填料含量下构成微电容数量比没有酸化的复合材料少,微电容的极板间距增大,电容减少,介电常数也相应减少。图 4 为 PVDF/MWCNTs 和 PVDF/MWCNTs-COOH 理论模拟图。

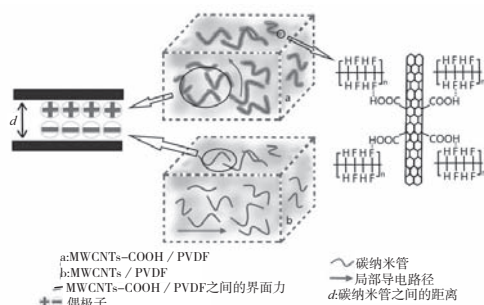


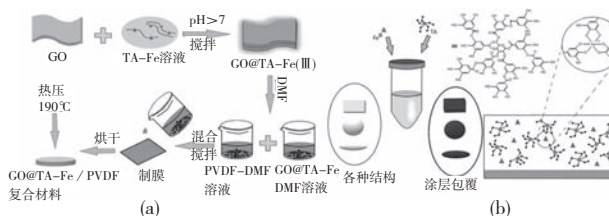
图 4 PVDF/MWCNTs 和 PVDF/MWCNTs-COOH 理论模拟图

从介电损耗曲线也可以看出,当 MWCNTs-COOH 质量分数为 12% 时, PVDF/MWCNTs 介电复合材料的介电损耗为 0.15,而 PVDF/MWCNTs 介电复合材料的介电损耗仅

为 0.045。这是因为碳纳米管作为一种电学性能优良的导电材料,分散在 PVDF 基复合材料中,容易形成导电通路,从而使得漏电流增多,介电损耗增加;而经过酸化处理后的碳纳米管,能更均匀地分散到基体树脂中,形成导电变得困难,漏电流减小。

S. Begum 等^[10]采用 MWCNTs 和浓 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4(1:3)$ 反应,制备了含羧基官能团的 MWCNTs,再与双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)反应,制备得到带有环氧官能团修饰的 DGMWCNTs。采用溶液流延技术制备了 PVDF/DG-MWCNTs 介电复合材料,所得 PVDF/DG-MWCNTs 纳米复合材料的质量分数从 1.0% 到 10% 不等。研究表明,随着 DG-MWCNT 添加量增加,复合材料的介电常数会显著提高,当质量分数为 10% 时,复合材料的介电常数高达 1200 (10 Hz) 和 204 (100 Hz)。复合材料的介电损耗几乎不受频率的影响,并且它随频率的变化很小,当填料质量分数达到 10% 时,介电损耗才为 0.08 (100 Hz)。PVDF/DG-MWCNTs 纳米复合材料中二维导电网络的形成及其导电性能的提高,可能与 DGMWCNTs 的强界面相互作用和极化有关。复合材料的导电率在渗流阈值附近有了显著的提高,这种传导是由于电子通过 PVDF 绝缘间隙的隧穿,因此电流泄漏最小, PVDF 作为电子屏障,可使纳米管之间失去直接接触。

张帆等^[11]通过单宁和铁配位配合物(TA-Fe)对氧化石墨烯(GO)进行表面改性,并将其添加到 PVDF 中,制得 PVDF/GO@TA-Fe 纳米复合介电材料,如图 5 所示。研究结果表明, TA-Fe 配合物的用量、TA-Fe 混合比例,氧化还原反应时间都会对 PVDF/GO@TA-Fe 纳米复合介电材料产生很大的影响。PVDF/GO 复合材料,在 GO 质量分数为 0.5% 时,出现了漏电流,在 GO 质量分数为 2% 时漏电流显著增加,介电损耗甚至超过了 10;GO 经过 TA-Fe 改性后,在 GO@TA-Fe 质量分数为 2% 时,介电常数可以达到 1000 (100 Hz),而介电损耗仅为 0.08。此外, TA-Fe 中间层会显著影响 GO@TA-Fe 纳米粒子及其 PVDF 复合材料的电性能,由于存在 TA-Fe 层,防止了它们彼此直接接触,介电损耗被抑制到相当低的水平。



a—PVDF/GO@TA-Fe 复合材料; b—TA-Fe 涂层包覆基体

图 5 PVDF/GO@TA-Fe 复合材料的制备示意图及 TA-Fe 涂层包覆基体的示意图

通过以上研究可知,无机导体粒子(石墨烯、碳纳米管等)与PVDF复合时,可显著提高复合材料的介电常数,从而同时复合材料的介电损耗也会急剧升高,这一致命缺陷限制了该方法在实际工程中的应用。为降低复合材料的介电损耗,通常采用在无机导体粒子表面进行改性,包裹绝缘层,既可以提高无机导体粒子与PVDF的相容性,使导体粒子分散均匀;此外由于有绝缘层的存在,可以防止导体粒子彼此接触,降低和抑制体系的电导率,大幅降低复合材料的介电损耗,提高复合材料的介电性能。

1.3 有机导电材料与PVDF基聚合物复合

虽然添加无机导体粒子可以显著提高复合材料的介电常数,但由于无机导体粒子与PVDF相容性差,会引起较高的介电损耗和不可避免的力学性能下降,限制了其在柔性器件中的应用。而有机导电材料,如离子液体(ILs)、钛酸铜等,与无机导体粒子相比,与PVDF相容性较好,在提高复合材料介电常数的同时,并可使复合材料保持良好的机械和热稳定性。

在含有离子液体(IL)的聚合物复合材料中,IL起着增塑剂和离子电荷载体的提供者的作用,能够显著改变聚合物的结晶和介电行为。Yu Pei等^[12]采用PEG修饰的IL(PEG-IL),利用溶液浇铸法,制备了PVDF/PEG-IL复合材料。研究发现,PEG-IL的存在,可促使PVDF的结晶相由 α 相转为 β 相和 γ 相,并使得PVDF的结晶度下降。在PVDF复合材料的频谱中,直流电导率、电极和界面极化导致介电常数较高。在PVDF基体中加入PEG-IL可以提高直流电导率,直流电导弛豫时间的温度依赖性符合阿伦尼乌斯方程。电荷载流子运动机制的改变是由于聚合物链段运动和极性相晶体(β 相和 γ 相)引起的离子迁移率增加所致。

由于巨大共轭分子中的电子离域,CuPc具有超高的介电常数($>10\,000$)^[13],作为一种有机材料,CuPc的模量与P(VDF-TrFE)相当,在不增加材料模量的情况下,可以获得较高的介电常数,经常被用来制备高介电常数的聚合物复合材料^[14]。但由于CuPc容易在聚合物基体中团聚,从而使复合材料击穿场强变低,介电损耗增加。T. W. Wang等^[15]将CuPc接枝到聚氯甲基苯乙烯(PCMS)上,制备了PCMS-g-CuPc,后用溶液浇铸法与PVDF共混,制备一种PVDF/PCMS-g-CuPc全有机纳米复合材料。PCMS或PCMS-g-CuPc在PVDF中的分散性明显好于CuPc在PVDF中的分散性好得多。该纳米复合材料介电常数达到325(100 Hz),是PVDF的40倍,与简单混合物相比提高了约7倍,而介电损耗仅为0.10。通过改进纳米复合材料制备工艺,使PCMS-g-CuPc粒径能够进一步减小,以及在PVDF基体中的分布更加均匀,则复合材料的介电性能有望可以进一步提高。

1.4 三明治结构

为了满足微电子器件结构的小型化要求,需要具有高介电常数、低介电损耗和高击穿强度的介电材料,科研工作者尝试了各种方法,诸如高介电陶瓷材料、无机导体粒子和有机导体材料等与PVDF复合,以提高复合材料的介电常数。但如果填料的添加量超过一定程度,复合材料的介电损耗、击穿强度和力学性能严重恶化。对于嵌入式电容器的应用,高介电损耗和高导电率不可避免地在电场作用下会产生热量,导致大量的能量损失和使用寿命缩短。随着对复合材料结构的深入研究,研究者发现一种拓扑结构来制备用于储能的介质纳米复合材料。通过构造一种特殊的拓扑结构(夹层或多层)^[16-17],由高介电常数层之间插入高击穿强度层构成,可以获得比单层更高的介电常数和更高的击穿强度,其中三明治结构最常见。图6为三明治结构复合材料示意图。在三明治结构中,相邻层之间的电场重新分布,高介电常数层与中间高击穿层之间的强界面作用阻止了导电路径的形成,复合材料的击穿性能得到优化,相应的储能密度也会提高。这种拓扑结构的纳米复合材料在融合和协同各层特性方面显示出巨大的前景。

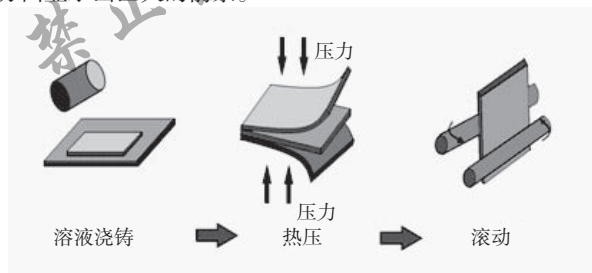


图6 三明治结构复合材料示意图

L. Yang等^[18]制备了一种新型三维碳纳米管(3D-CNTs)作为纳米填料,由碳纳米管、石墨烯和氧化锰(MnO_2)组成,具有类似树枝状结构,其中碳纳米管作为主干,石墨烯和 MnO_2 作为分支。与一维或二维纳米填料(如碳纳米管和石墨烯)相比,3D-CNTs具有更大的比表面积($80\sim 105\text{ m}^2/\text{g}$),与PVDF更好的相容性。通过调节3D-CNTs中 MnO_2 屏蔽层的密度/含量,可以很容易地调整复合材料的击穿强度,含有高含量 MnO_2 (质量分数66%,CM66)的3D-CNTs在保持纳米复合物的高击穿强度方面表现出良好的能力。采用溶液浇铸法和热压法,制备了一种三明治结构复合材料,见图6,高击穿强度层作为中间层(选用CM66作为中间层的纳米填料),两层含有高含量(接近渗流阈值)的导电纳米填料作为外层。结果表明,所制备的纳米复合材料的击穿强度显著提高,超过 130 MV/m 。这是由于中间层作为一个强大的屏障,在击穿过程中增加了电树枝生长过程中的路径弯曲度,降低了形成导电路径的概率,保护了纳米复合材料不受整体击穿的影响,从而提高了击穿强度。

Y. Cui 等^[19]采用化学共沉淀法制备了 BT-Fe₃O₄ 杂化粒子,然后制备了夹心结构的 PVDF/BT-Fe₃O₄ 复合材料,系统地讨论了杂化粒子和夹芯结构对复合材料介电性能的影响。研究表明,在电场作用下 PVDF/BT-Fe₃O₄ 界面上激活的导电电子数量增加,可以显著增强界面极化和介电响应。由于 PVDF 层具有良好的绝缘性能,可以防止漏电流通过样品并抑制偶极极化,使复合材料的电导率和介电损耗降低。在电场强度为 2 100 kV/cm 时,体积分数为 5% 的 PVDF-S 三明治结构复合材料的储能密度为 2.24 J/cm³,比相同添加量的 BT/PVDF 储能密度提高了 1.77 倍。

Q. Sun 等^[20]通过溶液浇铸和热压工艺制备了 PVDF/氮化铝 (AlN)/铌酸钾 (KNbO₃) 三明治结构纳米复合材料。研究了 AlN 和 KNbO₃ 对夹层结构复合材料的介电性能和储能性能的影响。研究结果表明, PVDF/AlN/KNbO₃ 夹层结构复合材料的介电常数、击穿强度、储能密度和充放电效率都得到显著提高。中间层含 1% 的 KNbO₃ 复合材料中,在 337 MV/m 的电场强度下,储能密度为 10.54 J/cm³,放电能量效率达到 70%。在夹层结构复合材料中引入绝缘层可以提高电击穿强度和放电效率,通过有限元模拟分析结果得到证实。

2 目前研究中存在的问题与未来发展趋势

由于先进薄膜电容器介质材料的开发对于减小电子器件和电力设备的体积、提高其功率密度和工作温度,降低其制造成本具有重要的意义,但当前的研究还存在以下问题。

2.1 提高电介质复合材料的介电常数和击穿场强以及降低介电损耗

基于这个原则,研究者们开发了多种用于高能量密度电容储能的 PVDF 基薄膜电容器介质复合材料。这些材料的最高能量密度达到了 30 J/cm³ 以上,比目前使用的薄膜电容器的能量密度高 1 个数量级左右,但是其具有高成本的缺点,这就导致了其产业化、商业化还具有很长的一段距离。此外对高能量密度介电高分子的研究仍主要集中在铁电聚合物领域,尽管有着很高的介电常数,但是由于其介电损耗较高,限制了聚合物介电材料的应用范围,为了提高其实用性,就需要降低其介电损耗。

2.2 如何在规模化制备过程中实现纳米颗粒在聚合物基体内的均匀分散以及消除界面结构缺陷对材料宏观介电性能的负面影响

研究者们也充分认识到了纳米复合材料界面特性对材料介电储能性能的关键影响,建立起路易斯模型^[21]、田中模型^[22]、多区结构模型^[23]和自由击穿模型^[24]等多种界面模型阐述了纳米复合材料结构和介电性能的关系。目前还没有一种界面模型能够定量地预测纳米复合材料的介电与储能

性能。先进科学仪器技术的发展,如原子力显微镜等微观测试技术直接观测界面微区的构效关系是一个具有前景的研究方向,但目前还处于起步阶段。需要解决包括如何进一步提高测试的空间分辨率、如何消除样品表面形貌对电信号测试结果的干扰以及如何在不同的外部激励下(电场、温度、应力等)测试微区介电响应规律等问题。

2.3 为了应对新兴技术领域,电容器耐高温性能指标亟需提高

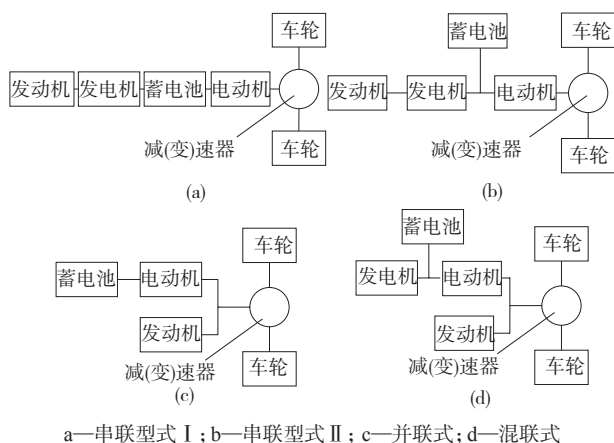
在高温聚合物电介质领域,尽管目前研究者们已经制备了多种新材料,但这些材料在电容储能应用方面仍面临一些共同的问题。例如,而聚合物电介质在高温下的能量损耗随场强的升高而显著增大,并且与聚合物材料的极化能力密切相关(一般极化越强损耗越大),所以目前开发的高温聚合物电介质材料几乎均为非极性或非极性的线性电介质[介电常数普遍较低(<4)],且仅在较低电场下工作,严重制约了高温薄膜的能量密度。另一方面,为了保证其在高温下的热稳定性,目前研究的高温介电聚合物通常含有苯环等高含碳量的结构,导致它们的“自愈性”较差。当高分子电介质中碳含量较高时,局部击穿过程中烧蚀产生的游离碳能够继续为载流子提供导电通道,从而使得薄膜电容器整体击穿,失去“自愈性”,由于这种缺陷限制了有机薄膜电容器的应用领域。鉴于此,研究者们制备了含有较强分子内或分子间作用力的高热稳定性介电高分子和高温纳米复合介电材料。此外,由于聚合物本身热导率差,不利于其内部产生的焦耳热及时传递到外界,在高温环境下连续工作容易引起器件温度升高,最终导致过热损坏^[25]。研究者还尝试将高导热的填料添加到聚合物基体里面,制备具有高导热的聚合物纳米复合材料。

3 应用领域及技术要求

随着时代的进步,具有高储能密度和能耐高温的电容器在电力牵引、电力传动、输变电、新能源等各种领域的需求都不断提高,这就给电容器的研究指明了新的方向。

3.1 混合动力汽车中的应用

21 世纪初期,汽车大多都是使用石油、汽油等会产生有毒气体的一次性能源。这导致了环境污染和能源危机。为了缓解这一问题,电动汽车被发明出来。根据 2010 年的研究表明,现在全球采用燃油发电机为主体的汽车占比较大,这就大量消耗了现有的矿物资源,并对环境产生了危害,现有的环境污染动力汽车污染占了 50%^[27]。依据目前我国现状可知,在我国的各种新型汽车中,混合动力电动汽车有着清洁、高实用性的优点,这为其替代燃油发电机为主体的汽车提供了有力支持。根据混合动力汽车的配置结构可分为串联式、并联式和混联式三种,如图 7 所示^[26]。



a—串联型式 I; b—串联型式 II; c—并联式; d—混联式
图 7 串联型式 I、串联型式 II、并联式和混联式混合动力电动汽车组成示意图

高储能能力的电容器电池能更好地提高电动车性能,研究人员通过使用导电聚合物电池能实现比贵金属电容器电池更好的电学性能,根据不同聚合物结构的改变进而可以提高电容器的储能密度。在不采用额外冷却系统的情况下,混合动力汽车中的逆变器(将电池提供的直流电转换为驱动电动机时所需的交流电)要求电容器工作在 $120\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。然而,由于聚合物材料的热稳定性通常较差,且在高温和强电场的条件下连续工作时会产生较大的电导损耗,这在一定程度上限制了有机聚合物电容器在该领域上的应用^[27]。

3.2 在重载电力机车、高铁列车等需要大功率电力牵引的应用

重载运输技术就是在现有的先进运输设备下,将列车编组的长度进行扩充,以此来增加高铁列车能够牵引的最大质量,全力发挥高铁列车在运输方面的能力,使用大功率的电力机车进行牵引,让其可以达到良好的运送标准的技术。20 世纪 80 年代我国开始研究该技术,尽管研究的时间较短,但是我国在该领域取得了一定的成果^[28]。目前我国在重载电力机车、高铁列车等需要大功率电力牵引的主要的研究方向是:使用储能技术来提升交通轨道的性能和品质,丰富轨道交通功能,引导重载运输技术向绿色健康发展^[29]。在重载电力机车、高铁列车等需要大功率电力牵引的场合,大容量电介质电容器主要用于大功率交流电动机功率调节以适应复杂工况,这是减少其电力损耗和增加效率的关键。

3.3 在新一代直流输电,甚至是特高压直流输电技术中的应用

20 世纪 60 年代,瑞典查尔姆斯理工大学开始研究特高压直流输电技术。自此世界各国也开始从事此方面的研究工作。前苏联在 20 世纪 80 年代的电压输送距离已经达到了 2400 km 且电压输出大小为 $\pm 750\text{ kV}$,同时输电电容高达 $6\text{ GW}^{[30]}$ 。在 20 世纪初期,为了解决我国部分经济发达

地区的用电紧张问题。开始制定了西电东送的方案。通过使用特高压直流输电技术将西部的电能输送给经济发达的东部,以此来满足我国经济发达地区的电能需求问题。我国科学家实现了输送电容量高达 $5\text{ GW}+$ 的输送且额定直流电达 $3000\text{ A}+$ 。实现特高压直流输电技术中的核心部分为换流站,不管是在整流状态还是逆变的情况下,为了提高传输效率,就必须使用换流器,同时产生大量谐波,因此每个换流站都需要安装提供容性无功的交流滤波器组。以某换流站为例,图 8 为 C1 电容器组结构。由图 8 可知,现在主流的交流滤波器主要分为双调谐交流滤波器和并联电容器,电容器的保护主要采用内熔丝保护与交流滤波器不平衡保护相配合。由于大容量电介质电容器能够在输变电过程中进行无功功率补偿,是实现电网功率因子调节的核心器件,是改善电网品质的核心器件。

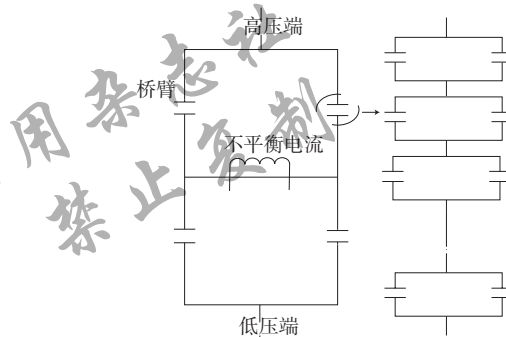


图 8 C1 电容器组结构

3.4 在风能和太阳能等新能源领域的应用

近几十年来,我国对环保资源的探索力度不断增加,其中风能和太阳能的清洁能源的研究有着质的飞跃。根据近年来全球的节能资源的发电量的占比可以发现,风能和太阳能已经成为了全球资源的重要组成部分。但太阳能和风能要真正成为全社会可以依赖的重要能源还有相当长的路程。在科技创新方面和能源的政策等方面,风力发电技术和太阳能发电技术都有这一定的挑战。由于太阳能和风能具有间断性、脉冲性的输出特点,需要由大容量电介质电容器组成的功率补偿单元对电力输出进行平滑,以提高电容器品质因子,这是风能、太阳能等清洁能源实现安全并网的关键^[31]。目前使用的聚合物薄膜介质电容器和电解电容器,在容量和功率方面还难以完全解决实际需求。高功率高能量薄膜介质储能电容器用先进电介质材料是发展新一代高储能电容器技术的瓶颈,科学家们就必须探索具有高储能密度的储能材料,并通过一定的智能方式来获得具有高能量密度的小体积的智能电容器^[32-35]。

参考文献

- [1] Lewis T J. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation

- 1994,1(5):812-825.
- [2] Sarjeant W J, et al. Proceedings of the IEEE, 2001, 89(6):846-855.
- [3] Irvine T S, et al. Advanced Materials, 1990, 2(3):132-138.
- [4] Buttay C, et al. Materials Science and Engineering:B, 2011, 176(4):283-288.
- [5] Chu B J, et al. Science, 2006, 313(5 785):334-336.
- [6] Xie L Y, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(15):5 244-5 251.
- [7] 刘强,等. 华东理工大学学报:自然科学版, 2020, 46(2):179-188.
Liu Qiang, et al. Journal of East China University of Science and Technology, 2020, 46(2):179-188.
- [8] 陈茜子. Ag@TiO₂/PVDF 高介复合材料的制备和改性研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2019.
Chen Xizi. Preparation and modification of high permittivity Ag@TiO₂/PVDF composites[D]. Wuhan:Huazhong University of Science & Technology, 2019.
- [9] 陈林,等. 材料导报, 2020, 34(4):4 126-4 131.
Chen Lin, et al. Materials Reports, 2020, 34(4):4 126-4 131.
- [10] Begum S, et al. Composites Science and Technology, 2018, 167(2):497-506.
- [11] 张帆,等. 化工进展, 2020, 39(5):1 851-1 856.
Zhang Fan, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(5):1 851-1 856.
- [12] Xu Pei, et al. Composites Science and Technology, 2018, 158(12):1-8.
- [13] Zhang Q M, et al. Nature, 2002, 419(6 904):284-287.
- [14] Chen T, et al. Materials Letters, 2017, 209(15):467-471.
- [15] Wang T W, et al. Polymer, 2009, 50(2):679-684.
- [16] Chi Q G, et al. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(1):403-412.
- [17] Wang Y F, et al. Advanced Materials, 2015, 27(42):6 658-6 663.
- [18] Yang L, et al. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2018, 114:13-20.
- [19] Cui Y, et al. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2017, 28(16):1-7.
- [20] Sun Q, et al. Ceramics International, 2020, 46(8):9 990-9 996.
- [21] Lewis T J. Journal of physics D:Applied physics, 2005, 38(2):202-212.
- [22] Tanaka T, et al. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(4):669-681.
- [23] Li S, et al. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010, 17(5):1 523-1 535.
- [24] Artbauer J. Journal of Physics D, 1996, 29(2):446-456.
- [25] Yao L Q, et al. Annual Review of Materials Research, 2018, 48(1):219-243.
- [26] 戴梦萍,等. 农业装备与车辆工程, 2006(9):7-10.
Dai Mengping, et al. Agricultural Equipment and Vehicle Engineering, 2006(9):7-10.
- [27] 赵旭哲. 汽车实用技术, 2014(10):82-87.
Zhao Xuzhe. Automobile Applied Technology, 2014(10):82-87.
- [28] 李时民,等. 电力机车与城轨车辆, 2015, 38(6):30-32.
Li Shimin, et al. Electric Locomotives & Mass Transit Vehicles, 2015, 38(6):30-32.
- [29] 李玲,等. 微型机与应用, 2013, 32(24):78-81.
Li Ling, et al. Technique and Method, 2013, 32(24):78-81.
- [30] 袁清云. 电网技术, 2005(14):1-3.
Yuan Qingyun. Power System Technology, 2005(14):1-3.
- [31] 杨宇. 高储能密度复合电介质材料结构与性能调控研究[D]. 北京:北京科技大学, 2019.
Yang Yu. Rational design and optimization of dielectric polymer nanocomposites with a high energy storagr density[D]. Beijing:University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [32] 党智敏,等. 中国电机工程学报, 2006(15):100-104.
Dang Zhimin, et al. Proceedings of the CSEE, 2006(15):100-104.
- [33] 黄佳佳,等. 材料导报, 2009, 23(S1):307-312.
Huang Jiajia, et al. Materials Reports, 2009, 23(S1):307-312.
- [34] 林福昌,等. 强激光与粒子束, 2003(1):94-96.
Lin Fuchang, et al. High Power Laser and Particle Beams, 2003(1):94-96.
- [35] 苑金凯,等. 绝缘材料, 2008(5):1-4.
Yuan Jinkai, et al. Insulating Materials, 2008(5):1-4.