复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 29 卷 第 1 期 2 月 2012 年
Vol. 29 No. 1 February 2012

文章编号：1000-3851(2012)01-0069-04

Al 片/PVDF 介电复合材料的制备及性能

张传玲，王 瑶，邓 元*，李 茂
（北京航空航天大学 化学与环境学院，北京 100191）

摘 要： 以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体，选用普通工业铝粉为填充组分，选用乙醇为溶剂，采用一种简单球磨工艺制备 Al 片/PVDF 介电复合材料，研究了不同含量的铝粉对复合材料的介电性能的影响。利用 SEM 分析了复合材料的微观形貌，并用 EDS 对微观区域进行元素分析。研究结果表明，铝片的加入不仅大大提高了复合材料的介电常数，降低了介电损耗，而且还具有较高的击穿性能，满足电子工业领域的要求。

关键词： 复合介电材料；铝片；介电常数；介电损耗
中图分类号： TM2 **文献标志码：** A

Preparation and dielectric properties of Al-flake/PVDF composites

ZHANG Chuanling, WANG Yao, DENG Yuan*, LI Mao
(School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Al-flake/poly(vinylidene)fluoride(PVDF) composite was prepared by ball-milling process with ethanol, which used PVDF and Al as matrix and filler, respectively. The dielectric properties of the Al-flake/PVDF composites with different volume fractions of Al were studied, the surface morphologies of the samples were examined by SEM and the elements of the samples were analysed by EDS. The results show that the addition of Al-flake not only can increase the dielectric constant, but also has a low loss tangent and high breakdown field strength, which demonstrate that Al-flake/PVDF composites can be used in the electronic industry.

Keywords: dielectric composites; aluminum-flake; dielectric constant; loss tangent

高介电材料具有良好的储能和均匀电场的作用，在电气、电子特别是电容器及电缆领域有着极为重要的应用。目前，随着电子工业和电子技术的飞速发展，对电容器材料提出了更高的要求。电子电容器件的小型化、多功能化要求介质材料不仅要有高的介电常数，而且必须具备优良的加工性能。

传统的介电材料通常为陶瓷聚合物材料。有许多陶瓷聚合物材料介电常数高，但机械加工性差、工艺复杂，并且，即使是高含量的陶瓷[1-5]也只能少量改变介电值。介电聚合物基复合材料，尤其以金属颗粒为填料[6-7]的聚合物可以形成性能优异的高介电材料，例如 Ni、Ag[8]、Al[9]。金属颗粒填充的聚合物复合材料逾渗阈值一般较低，能赋予材料较低的介电损耗和良好的力学性能，极大地增强了复合材料的介电性能，越来越吸引人们的关注。除了金属，碳纳米管和石墨烯的高长径比能够显著地降低渗流值和提高介电性能，但是这类渗流复合材料的性能很容易受组分的影响，在工业生产中很难被重复，不利于工业生产。本文中制备的 Al 片/PVDF 复合材料中 Al 片具有高长径比，其介电性能明显优于 Al/PVDF 复合材料的介电性能[10]，并且性能稳定，很容易重复，满足工业生产的要求。另外有研究表明，由于纳米颗粒的引入，纳米粒子/聚合物复合体系的击穿场强高于聚合物基体[11-12]，且数据的分散性减小，复合体系的介电常数也有一定提高[13]。从填料粒径的角度研究，本文中选用的填料是微米级的工业 Al 粉，通过球磨工艺制备出纳米 Al 片增强 PVDF 复合材料，其击穿性能和介电性能明显高于微米 Al 球增强 PVDF 复合材料。

在聚合物中，聚偏氟乙烯[14-16]力学性能优良，

收到初稿日期： 2011-03-02；**收到修改稿日期：** 2011-05-05；**网络出版时间：** 2011-09-21 10:02:09
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110921.1002.001.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20110921.1002.001
基金项目： 国家 863 项目(2009AA03Z322)
通讯作者： 邓 元，教授，主要研究方向为功能复合材料 E-mail：dengyuan@buaa.edu.cn

具有良好的耐磨性、耐候性和化学稳定性，也有着较高的介电常数并且还具有一定的压电性，是目前研究使用最多的聚合物之一。本文作者选用聚偏氟乙烯(PVDF)为基体，考虑到填料的几何因数(尤其是形状)影响复合材料的介电性能，选用工业生产的普通铝粉为填料，研究制备了一种高介电常数、低介电损耗的两相复合材料 Al 片/PVDF 复合材料。

1　实　验

将填料 Al 粉和 PVDF 基体一起加入到球磨罐中，然后加入少量乙醇润湿粉末，设定全方位行星式球磨机的运行参数，球磨完后将复合物倒入蒸发皿中，在 90 ℃烘箱中烘干，最后在 200 ℃及 10 MPa 下热压得到厚约 1 mm，直径约 10 mm 的圆片，在圆片材料两侧涂上银浆电极，利用 HP4294A 阻抗分析仪在 100 Hz～1 MHz 频率范围分别测定样品在室温下的介电特性。将样品在液氮中淬断，对样品的断面进行喷金，用扫描电镜(HITACHI S-4800)研究复合材料的断面形貌，用能谱仪 EDS 对微观区域进行元素分析。

2　实验结果与讨论

复合材料的介电性能主要由填料的浓度、形状与基体和填料的界面性质决定，其中填料形状是影响介电性能的重要因素之一。图 1(a)显示的为填料 Al 粉的 SEM 图，从图中可以看出填料是直径为 1～2 μm 的 Al 球，大小分布比较均匀，没有明显的团聚，但是有少量 Al 球的聚集，图 1(b)是 Al 粉体积分数 10%时，Al 片/PVDF 复合材料断面扫描电镜图。从图中能够看到极少量的 Al 球，几乎全是片状物质，能够更好地均匀分散在基体中，并且片的厚度只有几十个纳米，填料 Al 球经过球磨工艺后大大减少，由此推断片状物质是 Al 球经过球磨工艺后变成 Al 片。

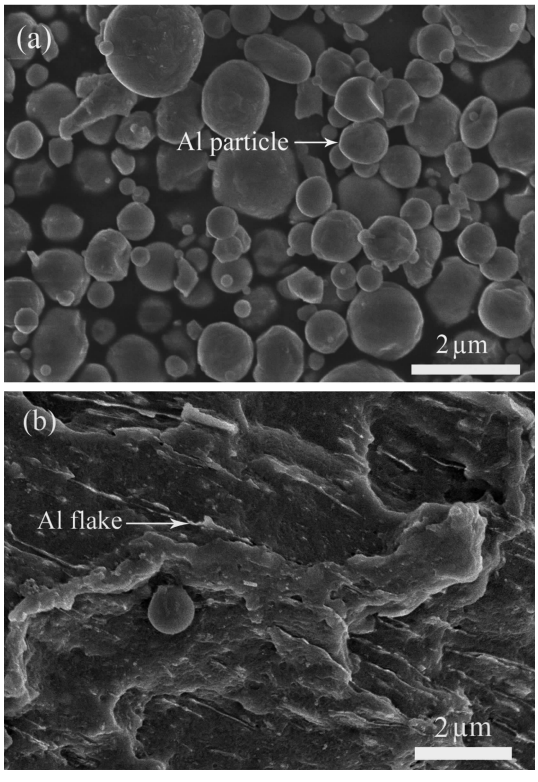

图 1　填料 Al 粉(a)及 Al 粉体积分数 10%时 Al 片/PVDF 复合材料断面的 SEM 照片(b)

Fig. 1　SEM micrographs of Al particles (a) and the cross-section of the Al-flake/PVDF composite with 10% volume fraction of Al (b)

对片状物质进行 EDS 能谱分析，分析结果如图 2，Al 的原子分数为 48.55%，含量最高，其次为 C，含量最低的是 F，仅为 11.67%，C 和 F 来自基体 PVDF，说明图 1(b)中的片状物质为 Al 片，球磨工艺使 Al 球形貌发生改变，由微米 Al 球变成纳米 Al 片。

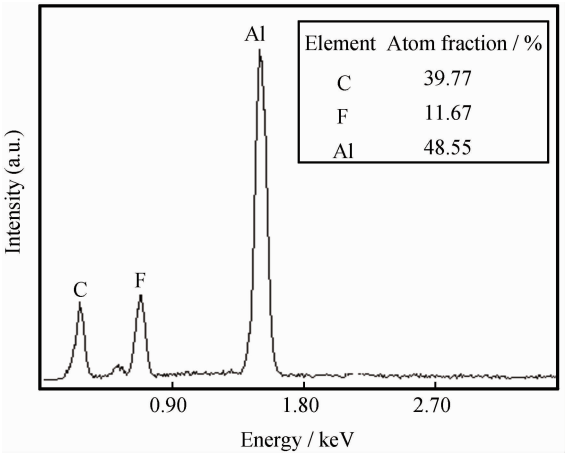

图 2　Al 片/PVDF 复合材料中片状物质的 EDS 谱图

Fig. 2　EDS spectrum of the flake in the the Al-flake/PVDF composite

在低渗流值时，如果二维导体填料具有高长径比，介电值可以得到很大的改善[17]。图 3 给出了室温下 Al 片/PVDF 复合电介质材料的介电常数与介电损耗和频率之间的关系。从图 3(a)可以看出在整个测试频率范围内，介电常数基本上不随频率的变化而变化。随着 Al 片含量的增加，介电常数缓慢地增加，当 Al 粉体积分数为 10%时，介电常数接近 24，而文献[10]报道的 Al 球/PVDF 的介电值

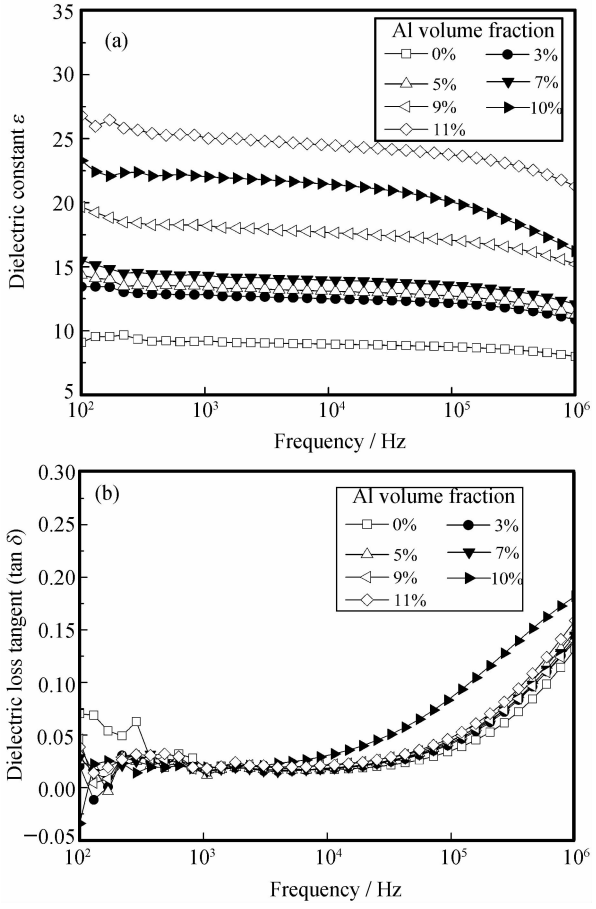

图3 室温下，Al片/PVDF复合材料的介电常数(a)和介电损耗(b)与频率的关系

Fig. 3 Dielectric constant (a) and dielectric loss tangent (b) of the Al-flake/PVDF composites as a function of frequency at a room temperature

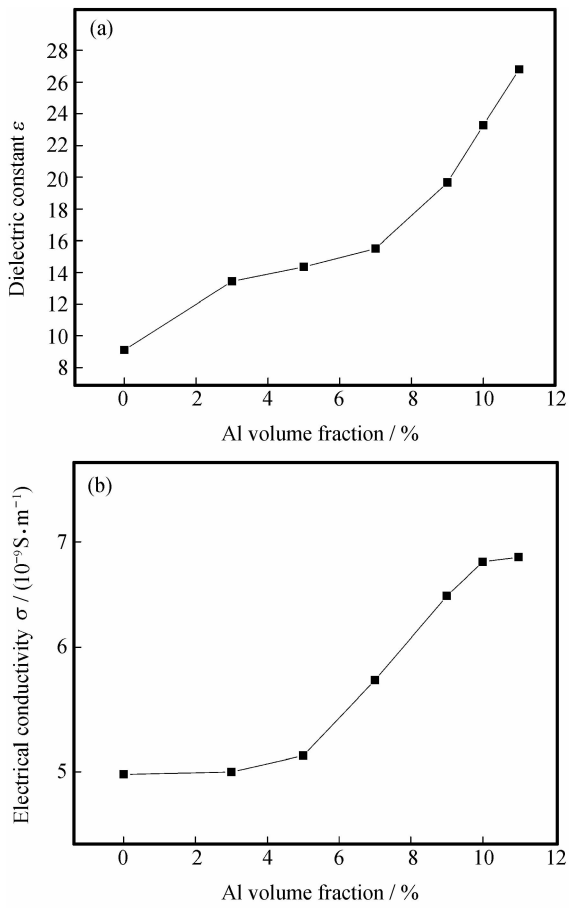

图4 频率为100 Hz时Al片/PVDF复合材料的介电常数(a)和电导率(b)与Al体积分数的关系

Fig. 4 Relationship of the dielectric constants (a) and the electrical conductivity (b) with the Al volume fraction of the Al-flake/PVDF composites at the frequency of 100 Hz

在Al粉体积分数为10%时仅为12左右，这是由于Al片的长径比明显高于Al球的长径比，Al片极大地提高了复合材料的介电值。从图3(b)中可以看出，Al片/PVDF复合材料在频率小于10^4时，损耗在0.05以下，而纯PVDF的介电损耗在0.07以上，说明Al片的加入大大降低了基体PVDF的损耗，也降低了复合材料的介电损耗。在电容器的应用中，散热能力是电容器的重要性能指标，而电容器的发热性取决于介质损耗，一般工业要求介电复合材料的损耗低于0.05，所以Al片/PVDF复合材料能够满足电容器对损耗的要求。

图4显示了填料Al的体积分数对Al片/PVDF复合电介质材料介电性能和电导率的影响。图4(a)显示了随着Al体积含量的增加，介电常数一直增加。图4(b)是电导率与Al体积分数的关系图，从图中明显地看出随着体积分数的增加，电导率只是缓慢地增加，电导率数量级始终在10^{-9} S/m，保持着绝缘的状态，而Al/PVDF复合材料的电导率数量级在10^{-8} S/m，Al片/PVDF复合材料的电绝缘性能明显高于Al/PVDF。这是因为二维导体填料具有高长径比时，电导率能够得到很大的改善[17]。

从介电材料在薄膜电容器的应用领域来看，材料的击穿强度在20到3000 kV/mm之间[18]。表1为低填充量时Al片/PVDF复合材料的击穿强度，其中当Al粉体积分数为3%时，击穿强度最高，达87.2 kV/mm，当Al粉体积分数为11%时，击穿强度最低，为61.5 kV/mm，均在材料击穿强度的要求范围内，并且随着Al含量的增加，击穿强度减小，这是因为金属Al是导体，随着导体含量的增加，复合材料的耐击穿强度会减弱。表1的数据说明通过酒精球磨工艺制得的Al片/PVDF介电复合材料可以很好地应用在电容器领域。

表 1　Al 粉低填充量时 Al 片/PVDF 复合材料的击穿强度

Table 1　Breakdown field strength of Al-flake/PVDF composites with low volume fraction of Al

Samples	3%Al/PVDF	5%Al/PVDF	7%Al/PVDF	9%Al/PVDF	10%Al/PVDF	11%Al/PVDF
Breakdown field strength/(kV·mm^{-1})	87.2	81.3	74.9	70.2	65.6	61.5

3　结　论

(1) 通过简单的球磨工艺，运用乙醇溶剂和工业生产的 Al 粉及聚偏氟乙烯(PVDF)，能够制备出纳米 Al 片/PVDF 介电复合材料。

(2) Al 片的加入不仅可以提高复合材料的介电常数，而且其基本不随频率的变化而变化，同时还大大降低了复合材料的介电损耗。

(3) Al 片/PVDF 复合材料的电导率始终保持在 10^{-9} S/m，基本呈绝缘状态，并且符合薄膜电容器的击穿强度要求，因此可以很好地应用在电子工业领域。

参考文献：

[1] Pecharroman C, Moya J S. Experimental evidence of a giant capacitance in insulator - conductor composites at the percolation threshold [J]. Advanced Materials, 2000, 12(4): 294-297.

[2] 黄集权，洪兰秀，韩高荣，等. 三相复合材料 Fe-Ni-$BaTiO_3$ 的介电性能 [J]. 物理学报，2006，55(7)：3664-3669.
Huang Jiquan, Hong Lanxiu, Han Gaorong, et al. Dielectric properties of a three-phase Fe-Ni-$BaTiO_3$ composite [J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(7): 3664-3669.

[3] Wang L, Dang Z M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(4): 042903.

[4] Shen Y, Lin Y H, Li M, Nan C W. High dielectric performance of polymer composite films induced by a percolating interparticle barrier layer [J]. Advanced Materials, 2007, 19(10): 1418-1422.

[5] Dang Z M, Wang L, Yin Y, et al. Giant dielectric permittivities in functionalized carbon-nanotube/electroactive-polymer nanocomposites [J]. Advanced Materials, 2007, 19(6): 852-857.

[6] Shen Y, Nan C W, Li M. Anisotropic electrical properties of semiconductive Bi_2S_3 nanorod filled ferroelectric polyvinylidene fluoride [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 396(4-6): 420-423.

[7] Xu J, Wong C P. Low-loss percolative dielectric composite [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(8): 082907-1-082907-3.

[8] Dang Z M, Lin Y H, Nan C W. Novel ferroeleetric polymer composites with high dielectric constants [J]. Advanced Materials, 2003, 15(19): 1625-1629.

[9] Qi L, Lee B I, Chen S, et al. High-dielectric-constant silver-epoxy composites as embedded dielectrics [J]. Advanced Materials, 2005, 17(14): 1777-1781.

[10] 邓　元，张艳景，宋袁曾. 高性能 Al/PVDF 复合材料的制备与介电性能的研究 [J]. 稀有金属材料与工程，2009，38(A02)：583-585.
Deng Yuan, Zhang Yanjing, Song Yuanzeng. Preparation of high performance Al/PVDF composite and the study of its dielectric properties [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(A02): 583-585.

[11] 曹晓珑，徐　曼，刘春涛. 纳米添加剂对聚合物击穿性能的影响 [J]. 电工技术学报，2006，21(2)：8-12.
Cao Xiaolong, Xu Man, Liu Chuntao. Influence on breakdown property of polymer with nano-additive [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2006, 21(2): 8-12.

[12] 董小兵，徐传骧，江秀臣. 纳米金属 Ag/高纯聚酯改性硅漆复合介质的介电行为 [J]. 电工技术学报，2006，21(4)：20-24.
Dong Xiaobing, Xu Chuanxiang, Jiang Xiuchen. Dielectric behavior of nano metal Ag/ultra-pure silicone resin modified polymer composite [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2006, 21(2): 20-24.

[13] 党智敏，王海燕，彭　勃，等. 高介电常数的聚合物基纳米复合电介质材料 [J]. 中国电机工程学报，2006，26(15)：100-104.
Dang Zhimin, Wang Haiyan, Peng Bo, et al. Polymer-based nanocomposite dielectric materials with high dielectric constant [J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(15): 100-104.

[14] 董丽杰，赵广辉，熊传溪，权红英. 压电陶瓷粒度分布对锆钛酸铅/聚偏氟乙烯复合材料电性能的影响 [J]. 复合材料学报，2009，26(4)：63-67.
Dong Lijie, Zhao Guanghui, Xiong Chuanxi, Quan Hongying. Effect of piezoelectric particles size distribution on electric properties of PZT/PVDF composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(4): 63-67.

[15] 胡拥军，陈白珍，李义兵. 基于 OMMT/PVDF-HFP 的锂离子电池用复合聚合物电解质 [J]. 复合材料学报，2009，26(6)：54-60.
Hu Yongjun, Chen Baizhen, Li Yibing. Composed polymer electrolyte based on OMMT/poly(vinylidene) fluoride-hexafluoropropylene for Li-ion batteries [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(6): 54-60.

[16] 韩坤明，鲁道荣. 纳米 SiO_2/$LiClO_4$/PVDF-HFP 复合凝胶聚合物电解质的制备及其电化学性能 [J]. 复合材料学报，2008，25(3)：57-62.
Han Kunming, Lu Daorong. Electrochemical performances and preparation of nano-SiO_2/$LiClO_4$/PVDF-HFP composite gel polymer electrolyte [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 57-62.

[17] Xie S H, Liu Y Y, Li Y J. Comparison of the effective conductivity between composites reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(24): 243121-1-243121-3.

[18] Deng Y, Li N, Wang Y, Zhang Z W. Enhanced dielectric properties of low density polyethylene with bismuth sulfide used as inorganic filler [J]. Materials Letters, 2010, 64(4): 528-530.