

快重离子辐照改性介电聚合物的结构演变与储能性能提升

黄帅康¹, 郭 鹏², 张琦忠³, 王文涛³, 谭 划⁵, 张晓东⁵, 段敬来³, 李 飞⁴, 郭 新¹, 胡永明², 张海波^{1,5}

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室 武汉 430074; 2. 湖北大学, 铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 武汉 430062; 3. 中国科学院近代物理研究所, 兰州重离子加速器国家实验室, 兰州 450008; 4. 西安交通大学, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049; 5. 广东华中科技大学工业技术研究院, 广州 东莞 523808)

摘 要: 由于薄膜电容器具有低极性、绝缘阻抗高、频率响应宽等优点, 具有旁路、去耦、滤波和储能的功能, 广泛应用于通信、电子、航空航天、医疗设备、新能源等行业。近年来, 由于行业的发展, 低介电损耗、高击穿场强与高能量密度的新型介电材料的研发变得愈发重要。采用氙重离子束对聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)进行辐照改性, 系统地研究了辐照剂量对材料微观结构、介电性能和储能性能的影响。结果表明, $^{129}\text{Xe}^{27+}$ 快重离子辐照促进了优势相变与表面交联结构形成, 提高了材料的储能效率与击穿场强。同时, 辐照断键提高了材料的介电常数, 增强了有效极化。多种效应协同作用下, 成功制备了高击穿场强(540 MV/m)、高放电能量密度(16.3 J/cm³)的辐照改性聚合物材料, 为促进聚合物介电电容器的发展提供了理论与实验依据。

关键词: 快重离子辐照; 介电材料; 相变; 交联; 储能密度

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1365-09

网络出版时间: 2024-02-04



相比电池、电化学等储能设备, 电介质电容器具有更高的功率密度($10^4 \sim 10^8 \text{ W/kg}$)、更快的充放电响应($< 0.01 \text{ s}$)、更低的损耗以及更高的绝缘性, 已被广泛应用于电子设备和电力系统, 如可穿戴设备、汽车逆变器、高压传输系统等^[1]。聚合物电介质由于其易加工、高延展性、独特的自修复特性等优点, 比无机材料更适合高稳定性、大规模商业化电介质电容器制备。然而, 聚合物电介质较低的储能密度限制了其在更多领域的发展与应用^[2-3]。例如, 商业化聚合物电介质双轴拉伸聚丙烯(BOPP)能量密度仅 $2 \sim 4 \text{ J/cm}^3$, 这导致电容器的重量和体积较大, 无法满足轻量化、集成化需求。高储能密度聚合物介电材料的创新研发将有效推动先进脉冲薄膜电容器的发展^[4-5]。

材料的储能密度与击穿场强与材料内部极化响应直接相关。因此, 为了提高能源利用率与器件稳定性, 实现高放电能量密度介电材料的制备, 需要击穿场强与介电常数的同步提升。聚偏二氟乙烯(PVDF)及其衍生物是一类十分适合储能应用的聚合物介电材料, 具有较大的极化以提供可观的储能密度。几十年来, 辐照处理、表面处理、机械处理等改性方法被用于 PVDF 中, 用以调节相变与微观结构实现高性能材料制备, 取得了一定阶段性成果。Zhang 等^[6]通过控制高能电子辐照的含量, 在聚偏氟乙烯-三氟乙烯 P(VDF-TrFE)中实现了材料的铁电-类弛豫铁电相变。在适当的高能电子辐照下, 大幅降低了材料的迟滞, 获得了大的极化响应。相似的, Li 等^[7]在真空低温环境中利用电子束辐照

收稿日期: 2023-10-28。 修订日期: 2023-11-13。

基金项目: 国家自然科学基金(52202133); 广东省基础与应用基础研究基金(2023A1515010373); 广东省制造装备数字化重点实验室(2020B1212060014); 东莞市引进创新科研团队计划(2020607101007); 东莞市重点研发计划(20221200300032); 中国科学院战略性先导科技专项(XDC10020202); 湖北省自然科学基金创新群体项目(2022CFA031)。

第一作者: 黄帅康(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张海波(1979—), 男, 博士, 教授;

胡永明(1978—), 男, 博士, 教授;

张琦忠(1992—), 男, 博士。

Received date: 2023-10-28. Revised date: 2023-11-13.

First author: HUANG Shuaikang (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 19973226712@163.com

Correspondent author: ZHANG Haibo (1979—), male, Ph.D., Professor;

HU Yongming (1978—), male, Ph.D., Professor;

ZHANG Qizhong (1992—), male, Ph.D.

E-mail: hbzhang@hust.edu.cn; huym@hubu.edu.cn; zhangqizhong@impcas.ac.cn

P(VDF-TrFE)(80/20)共聚物。研究发现随着辐照注量的增加,材料内部存在极性相到非极性相转变。Mohanty 等^[8]研究了 Li^{3+} 束辐照对 PVDF/BNBT [$0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3$] 复合材料性能影响。辐照后内部观察到明显的交联结构与介电性能提升,这与辐照产生的断键与成键紧密相关。快重离子辐照是一种较为特殊的辐射方式,相比于常规的电子、光子和中子辐照,其具有更高的能量和较大的离子质量,因此在与物质相互作用时会产生更多的离子-原子核相互作用,从而引起更为显著的物理化学变化。

本工作提出了一种利用 $^{129}\text{Xe}^{27+}$ 快重离子辐照聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)(P(VDF-HFP))改性设计,取得了独特的性能提升。辐照后材料内部存在明显的交联结构,这将有效的固定自由电荷,阻碍电通路的形成,从而提高材料的击穿场强。随着辐照注量的增大,材料内部 α 相明显减少,极性 β 和 γ 相增多,同时由于断键产生了更多的偶极子,这使得材料的介电性能与极化响应有了进一步提升。 5×10^7 ions/cm² 辐照注量薄膜能量效率从 54.02% 提高到了 60.34%,放电能量密度增加到了 16.3 J/cm³,相比未处理样品提升了 111%。辐照样品放电能量密度的成倍提升表明辐照改性在薄膜电容器中高效、可扩展的广阔前景。

1 实验

1.1 主要原材料

聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)(P(VDF-HFP)) 固体颗粒购自美国 Sigma-Aldrich 公司,重均分子量 455 000 g/mol,数均分子量 110 000 g/mol,密度为 1.77 g/cm³。N, N-二甲基甲酰胺(DMF)购自国药集团化学试剂有限公司,质量分数为 99.5%,用作溶剂。

1.2 主要设备及仪器

磁力搅拌机: H03-A 型,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;集热式恒温磁力搅拌浴: HMCL-3 型,郑州长城科工贸有限公司;真空干燥箱: DZF-6020 型,上海精宏实验设备有限公司;直联旋片式真空泵: 2XZ-4 型,济南奥鑫精仪器有限公司;离子溅射仪: SBC-12 型,北京中科科仪股份有限公司。

1.3 样品制备

首先,将 1 g P(VDF-HFP) 溶解于 10 mL DMF 中,室温以 600~800 r/min 搅拌 12 h 后,转移到 40 °C

水浴继续搅拌 12 h,得到澄清且均匀的溶液。然后将溶液流于石英玻璃基板上,用刮刀流延以形成 P(VDF-HFP)液膜。将其置于真空干燥箱中,在 0.08 MPa 真空度、80 °C 条件下干燥 24 h,以蒸发溶剂。将薄膜加热至 120 °C 保温 12 h 以完全去除溶剂残留。在酒精中从玻璃基板上剥离流延膜,然后在 50 °C 烘箱中干燥 12 h,最终获得未经处理的柔性聚合物介电膜。将纯膜分切后在兰州重离子加速器国家实验室(HIRFL,兰州)用单核能为 19.5 MeV/u 的氙离子($^{129}\text{Xe}^{27+}$)束垂直辐照样品表面,辐照注量分别为 5×10^6 、 5×10^7 、 5×10^8 、 5×10^9 、 5×10^{10} ions/cm²。将辐照注量为 0、 5×10^6 、 5×10^7 、 5×10^8 、 5×10^9 、 5×10^{10} ions/cm² 的 6 种梯度样品清洗干燥保存,等待后续测试分析。

1.4 性能测试与表征

采用荷兰 PANalytical 公司 X'Pert3 powder 型 X 射线衍射仪(XRD)分析不同辐照注量样品的晶型晶向,辐射源为 Cu K α 源,波长为 1.54 Å。使用美国 Thermo Scientific 公司配备 ATR 附件的 Nicolet iS50R 型 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR)分析样品相演变,并结合 XRD 定量分析各相含量。采用日本 JEOL 公司 JSM-7600F 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)对膜的微观结构形态进行表征。在薄膜两侧溅射金电极进行电学性能测试。使用 LCR 精密仪表(TH2827C 型,江苏同辉电子有限公司)在 100 Hz~1 MHz 范围内进行介电常数及介电损耗测量。在室温和 100 Hz 条件下,使用与美国 Trek 10B-HS 型高压放大器连接的德国 AixACCT TF Analyzer 2000E 型铁电分析仪对薄膜的电滞回线和击穿场强进行测试。

1.4.1 介电储能性能计算 放电能量密度(U_d)是表征介电材料储能性能的关键参数,其表示充电完成后单位体积电介质中可以释放的能量,通过外加的电场(E)与感应的电位移(D)构成的电滞回线积分面积计算,计算公式为:

$$U_d = \int_{P_r}^{D_{\max}} E dD \quad (1)$$

其中: $D_{\max}$ 、 P_r 分别为最大电位移、剩余极化强度。

电位移(D)与材料的极化(P)和介电常数(ϵ_r)有关^[9-10]:

$$D = P + \epsilon_0 E = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad (2)$$

其中: 真空介电常数 $\epsilon_0=8.854$ F/m。

击穿场强表示材料所能承受的最大电场强度,对电介质的储能性能至关重要。为了准确测量材料的击穿场强(E_b),通常采用描述累计失效概

率 $[P(E)]$ Weibull 分布对测量数据进行分析, 其函数表示为^[11]:

$$P(E) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{E_i}{E_b} \right)^\beta \right] \quad (3)$$

式中: E_b 为累计失效概率为 63.2% 时的击穿电场强度; β 为形状因子, 表示测量值的稳定性。当 $P(E)$

采用 $\frac{i}{n+1}$ 估计器时, 双参数 Weibull 分布可表示为:

$$X_i = \ln E_i \quad (4)$$

$$Y_i = \ln \left(-\ln \left(1 - \frac{i}{n+1} \right) \right) \quad (5)$$

1.4.2 相含量计算 计算 FT-IR 三相特征吸收峰强度定量三相含量。各相特征峰对应如下: α 相: 408、532、614、764、795、855、975 cm^{-1} , β 相: 510、840、1275 cm^{-1} , γ 相: 431、512、776、812、833、840、1234 cm^{-1} [12]。

对于含有 α 、 β 和 γ 相的样品, 首先计算极性相的含量:

$$F(\beta, \gamma) = \frac{A_{\beta, \gamma}}{\left(\frac{K_{\beta, \gamma}}{K_\alpha} \right) A_\alpha + A_{\beta, \gamma}} = \frac{A_{\beta, \gamma}}{1.26 A_\alpha + A_{\beta, \gamma}} \quad (6)$$

其中: K_α 和 $K_{\beta, \gamma}$ 为对应的吸光度系数, 分别为 6.1 $\text{cm}^2/\text{mol} \times 10^4$ cm^2/mol 和 7.7 $\times 10^4$ cm^2/mol , A_α 和 $A_{\beta, \gamma}$ 分别为 764 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 处的吸光度。 α 相由

$F(\alpha) = 1 - F(\beta, \gamma)$ 计算所得。 β 相和 γ 相含量通过计算 1275 cm^{-1} 和 1234 cm^{-1} 处特征吸收峰获得:

$$F(\beta) = \frac{A_{1275}}{A_{1275} + A_{1234}} \quad (7)$$

$$F(\gamma) = \frac{A_{1234}}{A_{1275} + A_{1234}} \quad (8)$$

2 结果与讨论

2.1 微观结构表征

通过不断优化液相成膜工艺, 制备出了高质量的 P(VDF-HFP) 膜, 并通过 SEM 探究不同辐照剂量膜的表面结构变化。由图 1 可见, 所研究的所有薄膜都呈现出饱满且均匀的聚合物球晶形貌。辐照后球晶间存在明显的交联结构, 这归因于重离子辐照的高能冲击与热效应产生的断键与再成键过程^[8]。高能离子产生的断裂链将连接到邻近分子的主链, 导致类似交联结构的高分子量的“末端连接”产物^[13]。交联结构将有效固定自由电荷, 阻碍电通路的形成。同时, 交联形成的连通结构将有效的填平表面因溶剂挥发及成晶产生的间隙, 防止间隙局部高压产生击穿。但是, 需要注意的是, 当辐照剂量大于 5×10^7 ions/ cm^2 时, 过高的辐照剂量会导致薄膜表面损坏, 并在内部产生更多的缺陷, 影响材料的电学性能, 这会在后文有详细探讨。

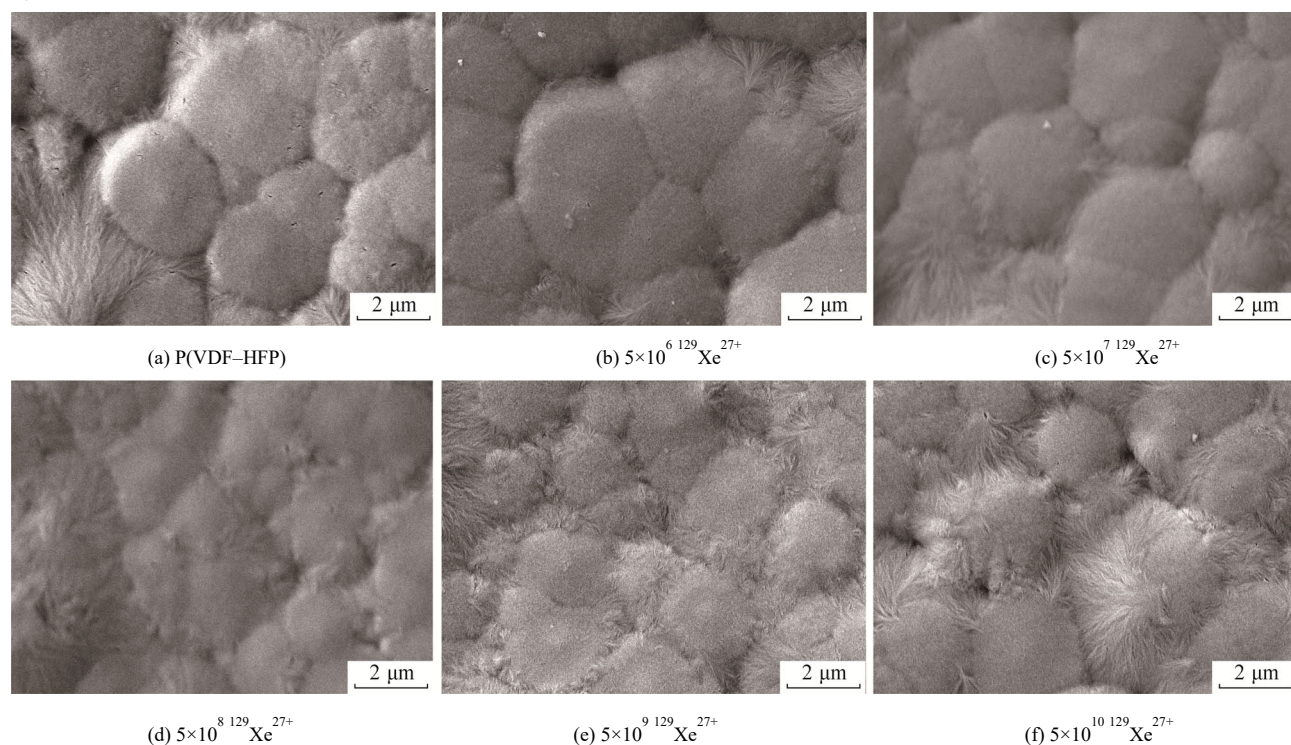


图 1 不同辐照剂量的快重离子辐照样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of fast heavy ion irradiated samples with different irradiation injections

2.2 相表征

众所周知, P(VDF-HFP)有 3 种主要的晶相, 非极性的 α 相与极性的 β 和 γ 相。P(VDF-HFP)中相邻结构单元之间的共价键倾向于形成稳定的间扭式(G)构象或反式(T)构象, 键角分别为 $\pm 60^\circ$ 或 180° ^[14]。通过 XRD 评估了不同辐照剂量样品的结晶行为变化。由图 2a 可见, 样品在 $2\theta=17.66^\circ$ 、 18.3° 、 19.9° 、 26.56° 处有衍射峰, 分别对应 α 相的(100)、(020)、(110)、(021)晶向, 具有间扭式-反式-间扭式-反式(TGTG')构象。 γ 相有 18.5° 、 20.04° 2 处特征峰, 对应(020)、(110)晶向。 γ 相为 TTTG 构象, 具有高的击穿场强。样品在 $2\theta=20.26^\circ$ 处存在 β 相(110)/(200)峰, 为全反式构象(TTT), 极性基团沿同一方向排列, 表现出较大的偶极矩与极化强度^[15]。

为准确测量样品相含量, 在常温采用 FT-IR 对

样品红外吸收光谱进行分析计算。由图 2b 可见, 共聚物呈间扭式和反式混合链构象, 不同辐照剂量样品都存在 α 、 β 和 γ 相, 这与 XRD 结果一致, 在 512、614、1 173 和 1 400 cm^{-1} 处的吸收峰分别代表 T_3GT_3G' 、TGTG'、 T_3 和 TG 构象。762 cm^{-1} 处为 α 相特征吸收峰, 840 cm^{-1} 处为 β 和 γ 相共有特征峰, 1 234 cm^{-1} 为 γ 相特征吸收峰, 1 275 cm^{-1} 为 β 相特征吸收峰^[16]。三相含量计算如图 2c 所示, 随着辐照剂量的增加, P(VDF-HFP)中 α 相明显减少, 从原始相的 62.65%, 降低到 $5 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$ 辐照剂量的 43.72%。极性 β 和 γ 相单调增加, β 相增加到了 19.97% (体积分数), 约是原始相的 2 倍, γ 相增加到了 36.31%。 β 相含量的大幅提升可以增加材料的内部极化, γ 相有较高的击穿场强, 这都有利于储能密度的提升。

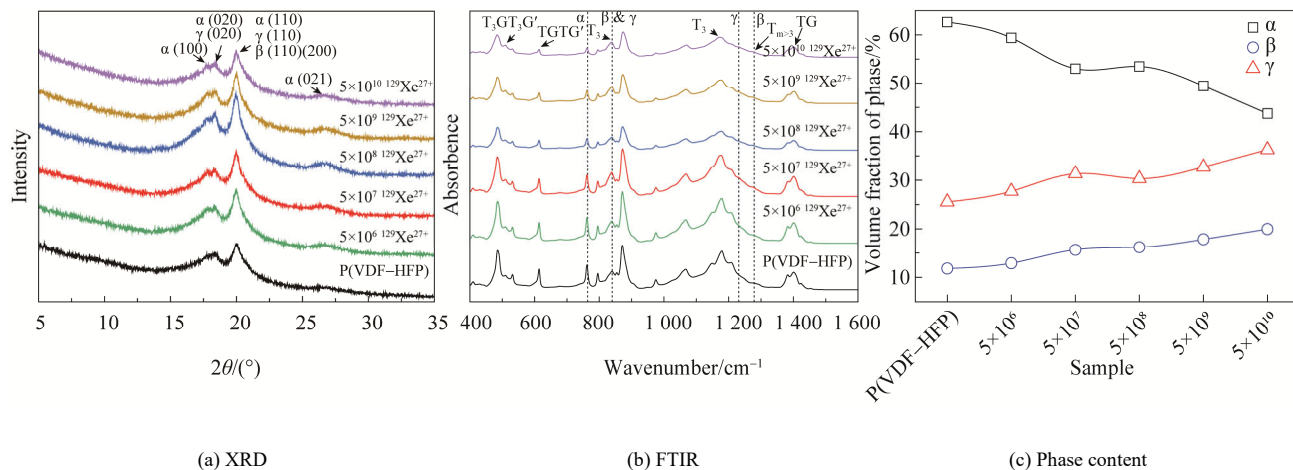


图 2 不同辐照剂量处理 P(VDF-HFP)的微观相表征

Fig. 2 Microphase characterization of P(VDF-HFP) treated with different irradiation injections

2.3 介电性能表征

辐照处理对 P(VDF-HFP)薄膜的电学性能有明显的影 响, 使用宽的介电频谱系统地研究了不同辐照剂量的 P(VDF-HFP)的介电常数与介电损耗变化。由图 3 可见, 随着频率的增加, 所有薄膜的介电常数减小, 介电损耗先减小后增加, 这与内部偶极子无法跟随高频电场转向有关。辐照后极性相增多, 并且快重离子辐照将使聚合物链断键, 产生更多极性偶极子, 这提高了材料的介电常数。同时, 辐照产生的交联结构有效的阻碍了电子迁移, 高能辐照引入的缺陷将提供偶极更大的转向空间, 两者都有利于材料损耗的降低^[17]。在 1 kHz 频率下, $5 \times 10^7 \text{ ions/cm}^2$ 辐照剂量样品的介电常数从 8.43 增

加到 9.97, 损耗从 0.033 降低到 0.027。然而, 在高辐照剂量下, 聚合物链构象被破坏, 这导致材料的介电常数降低, 损耗增大。

2.4 储能性能表征

由于能量密度与击穿场强直接相关, 首先使用双参数 Weibull 分布计算材料的击穿场强。由图 4a 可见, 合适的辐照剂量可以有效提高材料的击穿场强。随着辐照剂量增加, 材料的击穿场强先增后减。 $5 \times 10^7 \text{ ions/cm}^2$ 辐照剂量下, 材料的击穿场强从未处理样的 440 MV/m 提升到了 540 MV/m, 这与辐照产生的 γ 相优势相变和交联结构有关。当辐照剂量更大时, 材料的击穿性能迅速恶化, 这是高能辐照缺陷与聚合物大量断键导致的。进一步研究了

P(VDF-HFP)不同辐照剂量下储能性能变化。在常温以 100 Hz 频率三角波测量单级电滞回线。如图 4b 所示,所有样品的电滞回线均表现出强的铁电特性。同时,研究材料的最大极化($P_{\max}$)与剩余极化(P_r),定义有效极化为 $P_{\max}-P_r$,代表充放电循环中可释放的极化响应。如前文所述,辐照剂量的增加会导致极性 β 和 γ 相的增多,这使得辐照后材料的极化有了明显的提升。由图 4d 可见,随着辐照剂量的增加,材料的有效极化先增后减,出现与击穿场强同步的变化曲线。 5×10^7 ions/cm² 辐照剂量具有最大的极化 $9.401 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (图 4c),有效极化为 $7.416 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (图 4d)。通过积分 $P-E$ 回线,计算得到了各样品的放电能量密度及能量效率。由于击穿场强与有效极化的同步提升, 5×10^7 ions/cm² 辐照剂量下

的 P(VDF-HFP) 薄膜放电能量密度从原始相的 $7.72 \text{ J}/\text{cm}^3$ 增加到了 $16.3 \text{ J}/\text{cm}^3$,同时效率从 54.02% 提高到了 60.34%,其中相由 31.33% 的 γ -P(VDF-HFP)、15.66% 的 β -P(VDF-HFP) 和 53.01% 的 α -P(VDF-HFP) 组成。 5×10^6 ions/cm² 辐照剂量下的 P(VDF-HFP) 具有 $13.16 \text{ J}/\text{cm}^3$ 的能量密度,效率为 61.95% (图 5a)。

图 5b 对比了此工作与过去几年具有代表性的 P(VDF-HFP) 改性产物的放电能量密度和效率^[18-26]。报告的大多数 P(VDF-HFP) 改性产物放电能量密度值都低于 $10 \text{ J}/\text{cm}^3$, 击穿场强低于 500 MV/m。相比之下,本工作实现了更高的放电能量和击穿场强,这为快重离子辐照改性制备高储能性能的介电电容器提供了数据支撑。

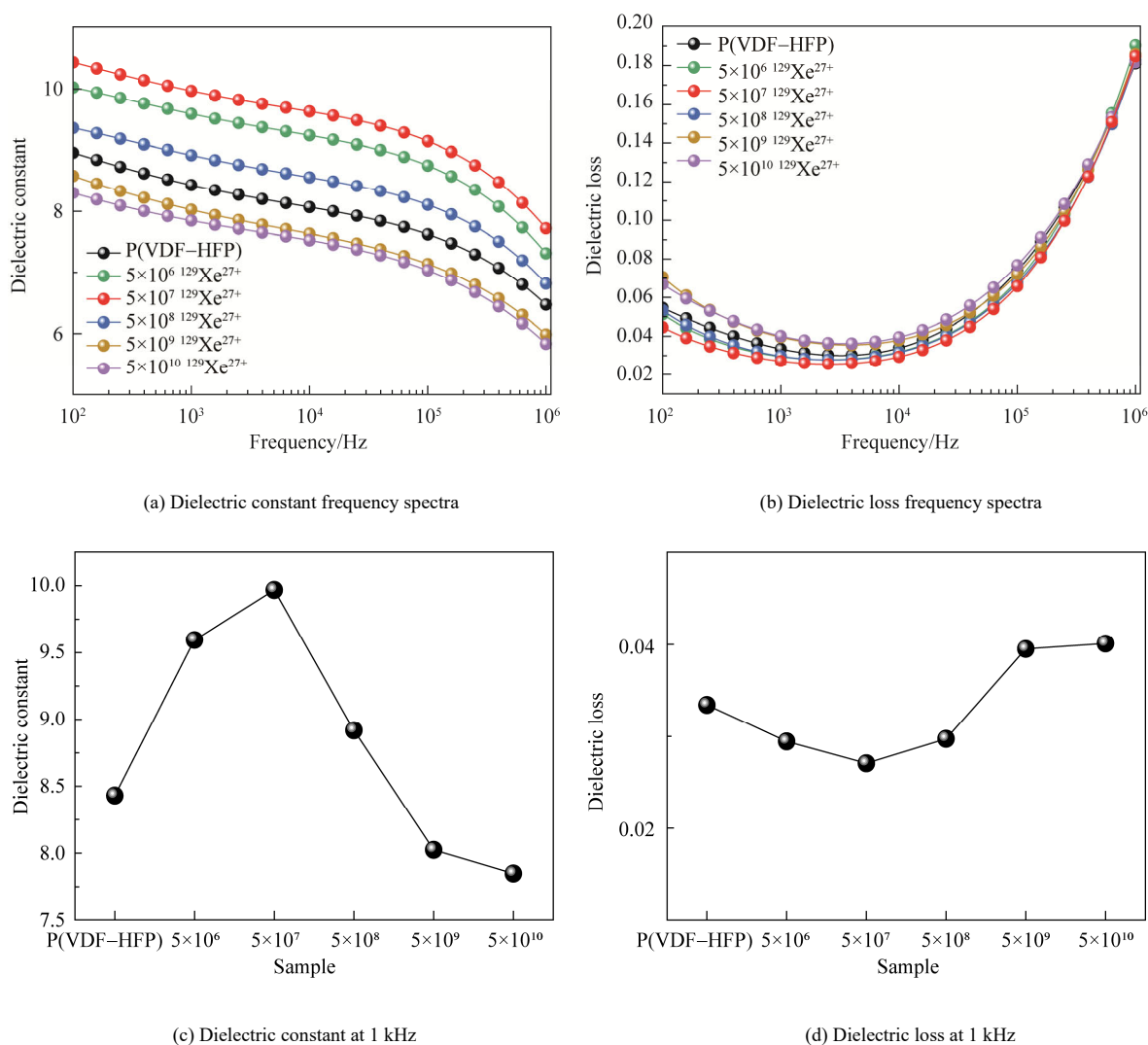
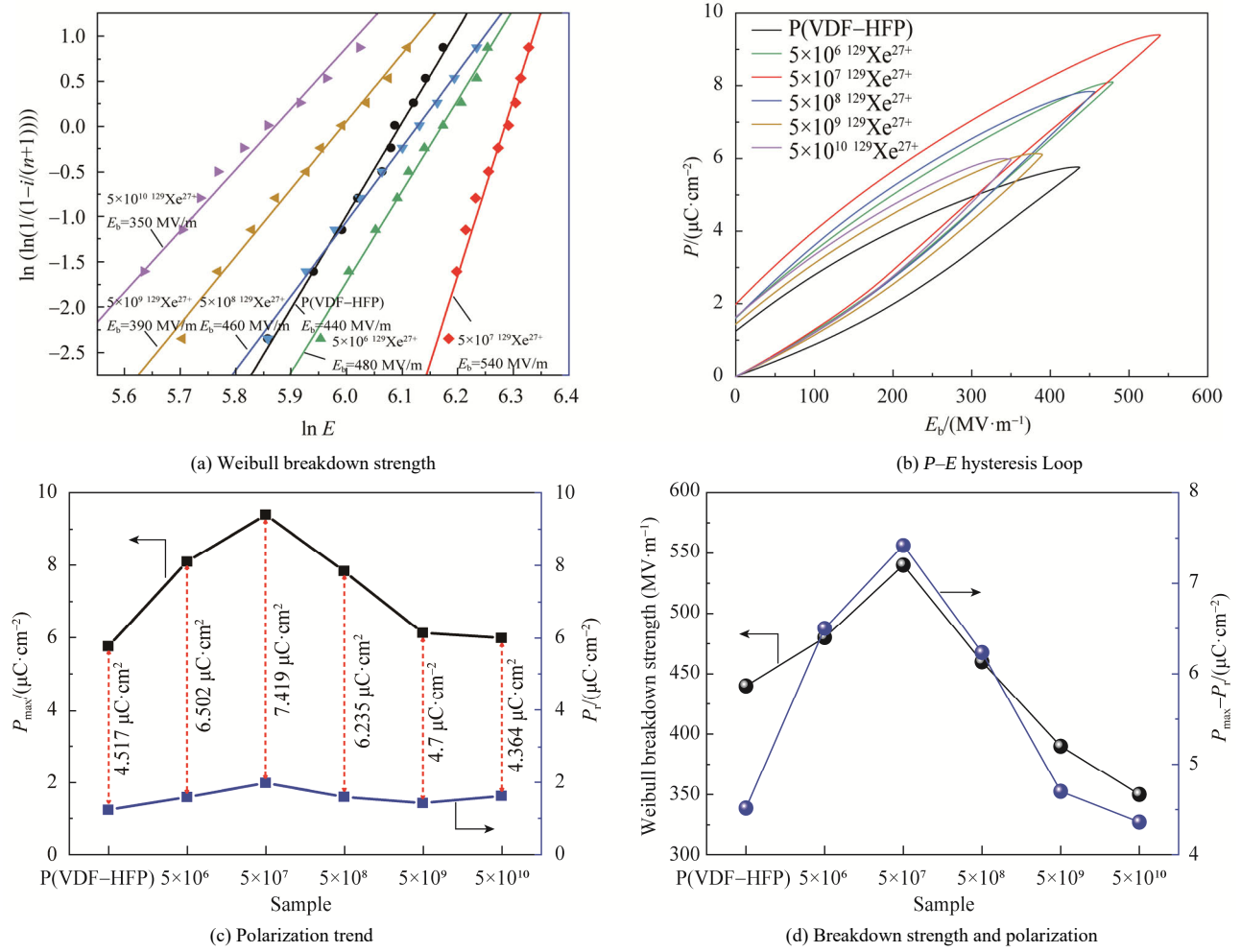


图 3 不同频率下辐照梯度 P(VDF-HFP) 的介电特性

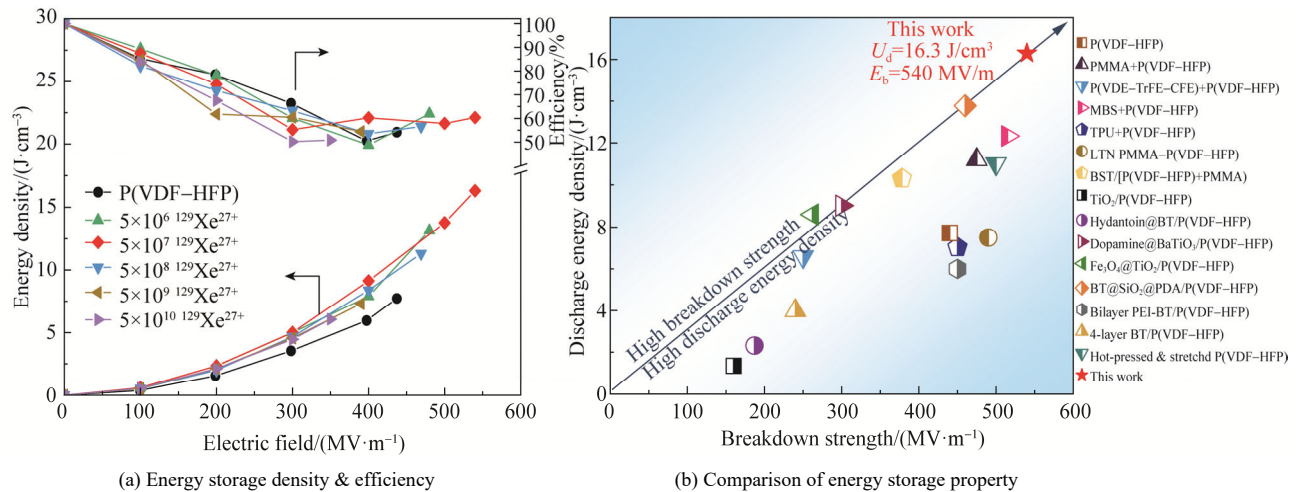
Fig. 3 Dielectric properties of irradiated gradient P(VDF-HFP) at different frequency



E_b is breakdown strength; P is polarization.

图4 不同辐照剂量处理 P(VDF-HFP) 的击穿和极化性能

Fig. 4 Breakdown and polarization properties of P(VDF-HFP) treated with different irradiation injections



U_d is discharge energy density.

图5 快重离子辐照 P(VDF-HFP) 的储能参数与性能对比

Fig. 5 Energy storage parameters and performance comparison of fast heavy ion irradiated P(VDF-HFP)

3 结论

通过溶液流延法制备了均匀可靠的微米级薄膜

基材，利用快重离子辐照改性实现了高储能密度聚合物介电材料的制备。探究了不同辐照剂量下材料微观结构与电学性能的演变规律。结果表明，随着

辐照注量的增大, 材料内部 α 相明显减少, 极性 β 和 γ 相增多, 同时由于断键产生了更多的偶极子, 这使得材料的介电性能与极化响应有了进一步提升。另外, 辐照后材料内部存在明显的交联结构, 这将有效的固定自由电荷, 阻碍电通路的形成, 从而提高材料的击穿场强。 5×10^7 ions/cm² 辐照注量优化的 P(VDF-HFP) 薄膜具有同步提升的击穿场强(540 MV/m)与能量效率(60.34%), 放电能量密度增加到了 16.3 J/cm³, 相比未处理样品提升了 111%。

特别重要的是, 使用此种改性处理具备可扩展、多选择特性, 有利于大规模先进储能电容的发展。对于聚合物介电材料储能性能的提升策略, 常规复合、掺杂改性以及机械拉升等方法提升有限, 本工作所用的快重离子辐照有望发展为一种普适性的提升介电储能性能的方法。同时其中快重离子与介电聚合物中大分子链发生碰撞和离子-原子核相互作用, 从而引起其结构和性能的变化, 对介电材料的理解提供新的视角。

参考文献:

- HAO X H. A review on the dielectric materials for high energy-storage application[J]. *J Adv Dielect*, 2013, 3(1): 1330001.
- JOHNSON R W, EVANS J L, JACOBSEN P, et al. The changing automotive environment: High-temperature electronics[J]. *IEEE Trans Electron Packag Manuf*, 2004, 27(3): 164–176.
- WANG Y F, CHEN J, LI Y, et al. Multilayered hierarchical polymer composites for high energydensity capacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(7): 2965–2980.
- CHEN H S, CONG T N, YANG W, et al. Progress in electrical energy storage system: A critical review[J]. *Prog Nat Sci*, 2009, 19(3): 291–312.
- KOUSKSOU T, BRUEL P, JAMIL A, et al. Energy storage: Applications and challenges[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2014, 120: 59–80.
- ZHANG Q M, ZHAO X. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer[J]. *Science*, 1998, 280(5372): 2101–2104.
- LI W P, GUO S S, TANG Y W, et al. Structural changes of 80/20 poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer induced by electron irradiation[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91(5): 2903–2907.
- MOHANTY H S, SHARMA S K, RaviKant, et al. Enhanced functional properties of soft polymer-ceramic composites by swift heavy ion irradiation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(44): 24629–24642.
- CHENG L, LIU K, GAO H Y, et al. Energy storage performance of sandwich structure composites with strawberry-like Ag@SrTiO₃ nanofillers[J]. *Chem Eng J*, 2022, 435: 135064.
- LI J N, LIN X J, CHEN G L, et al. Enhanced discharged energy density in poly(vinylidene fluoride) composites with a small loading of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ particles[J]. *Int J Energy Res*, 2020, 44(14): 12169–12179.
- SHEN Z H, WANG J J, JIANG J Y, et al. Phase-field modeling and machine learning of electric-thermal-mechanical breakdown of polymer-based dielectrics[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1843.
- MENG N, REN X T, SANTAGIULIANA G, et al. Ultrahigh β -phase content poly(vinylidene fluoride) with relaxor-like ferroelectricity for high energy density capacitors[J]. *Nat Commun*, 2019, 10: 4535.
- MUJAHID M, SINGH P, SRIVASTAVA D S, et al. Study of chain scission versus crosslinking in MeV ion-irradiated polycarbonate using dielectric constant measurements and UV spectroscopy[J]. *Radiat Meas*, 2004, 38(2): 197–203.
- GONG H H, ZHANG Y, CHENG Y P, et al. The application of controlled/living radical polymerization in modification of PVDF-based fluoropolymer[J]. *Chin J Polym Sci*, 2021, 39(9): 1110–1126.
- GREGORIO JR R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100(4): 3272–3279.
- MARTINS P, LOPES A C, LANCEROS-MENDEZ S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications[J]. *Prog Polym Sci*, 2014, 39(4): 683–706.
- GAVADE C, KISHORE S, SINGH N L, et al. Effect of swift heavy ion irradiation on copper/polymethyl methacrylate nanocomposites[J]. *Radiat Eff Defects Solids*, 2013, 168(7–8): 504–511.
- SUN S B, SHI Z C, LIANG L, et al. Simultaneous realization of significantly enhanced breakdown strength and moderately enhanced permittivity in layered PMMA/P(VDF-HFP) nanocomposites via inserting an Al₂O₃/P(VDF-HFP) layer[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(40): 22379–22387.
- SUN L, SHI Z C, WANG H L, et al. Ultrahigh discharge efficiency and improved energy density in rationally designed bilayer polyetherimide-BaTiO₃/P(VDF-HFP) composites[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(11): 5750–5757.
- WANG J, XIE Y C, ZHANG Y F, et al. The ultrahigh discharge efficiency and energy density of P(VDF-HFP) via electrospinning-hot press with St-MMA copolymer[J]. *Mater Chem Front*, 2021, 5(9): 3646–3656.
- NIE X S, ZHU K J, SUN Q M, et al. Enhanced discharged energy density of nanocomposites with dopamine@BaTiO₃ whiskers[J]. *Mater Technol*, 2020, 35(9–10): 515–521.
- FENG Q K, PING J B, ZHU J, et al. All-organic dielectrics with high breakdown strength and energy storage density for high-power capacitors[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2021, 42(12): e2100116.
- LUO B C, WANG X H, WANG H X, et al. P(VDF-HFP)/PMMA flexible composite films with enhanced energy storage density and efficiency[J]. *Compos Sci Technol*, 2017, 151: 94–103.
- SU Y H, HUAN Y, SUN Y X, et al. Optimizing coupling agent for the enhanced energy storage density of BaTiO₃/P(VDF-HFP)&PMMA nanocomposite films[J]. *J Polym Res*, 2021, 28(8): 295.
- HUANG S K, LIU K, ZHANG W, et al. All-organic polymer dielectric

materials for advanced dielectric capacitors: Theory, property, modified design and future prospects[J]. *Polym Rev*, 2023, 63(3): 515–573.
[26] FENG Q K, ZHANG D L, LIU C, et al. Preparation and

characterization of all-organic TPU/P(VDF–HFP) flexible composite films with high energy storage[J]. *Acta Chim Sin*, 2021, 79(10): 1273.

Structural Evolution and Energy Storage Enhancement of Dielectric Polymers Modified by Fast Heavy Ion Irradiation

HUANG Shuaikang¹, GUO Peng², ZHANG Qizhong³, WANG Wentao³, TAN Hua⁵, ZHANG Xiaodong⁵, DUAN Jinglai³, LI Fei⁴, GUO Xin¹, HU Yongming², ZHANG Haibo^{1,5}

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Hubei Key Laboratory of Ferro & Piezoelectric Materials and Devices, Hubei University, Wuhan 430062, China; 3. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, National Laboratory of Heavy Ion Research Facility in Lanzhou, Lanzhou 450008, China; 4. Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 5. Guangdong HUST Industrial Technology Research Institute, Dongguan 523808, Guangdong, China)

Extended Abstract

Introduction The innovative development of advanced energy storage devices is imminent due to the continuous depletion of non-renewable energy sources and the increase in energy demand. Compared with other energy storage devices, film capacitors have some advantages of high power density, low polarity, high insulation impedance and wide frequency response, which are a recent research hotspot. Meanwhile, film capacitors have the functions of bypass, decoupling, wave filtering and energy storage, etc., which are widely used in communication, electronics, aerospace, medical equipment, new energy and other industries. Recent investigation on new dielectric materials with a low dielectric loss, a high breakdown strength and a high energy density becomes popular. In this paper, poly(vinylidene fluoride–hexafluoropropylene) (P(VDF–HFP)) was modified *via* irradiation using a xenon heavy ion beam, and the effect of irradiation injection on the microstructure, dielectric properties and energy storage properties of the materials were investigated. The mechanism of intrinsic structure evolution by novel irradiation modification technology was discussed.

Methods P(VDF–HFP) was first dissolved in N,N-Dimethylformamide (DMF) and stirred in a water bath for 24 h to obtain a homogeneous solution. The solution was then flowed onto a quartz glass substrate and cast with a spatula to form a P(VDF–HFP) liquid film. It was dried in a vacuum drying oven at 0.08 MPa and 80 °C for 24 h to evaporate the solvent. The films were heated at 120 °C for 12 h to completely remove the solvent residue. The cast film was peeled off from the glass substrate in alcohol and dried to obtain an untreated flexible polymer dielectric film. The pure film was slit and then vertically irradiated with a beam of xenon ions (¹²⁹Xe²⁷⁺) of a mononuclear energy of 19.5 MeV/u at an irradiation injection of 5×10⁶, 5×10⁷, 5×10⁸, 5×10⁹, and 5×10¹⁰ ions/cm², respectively. The six irradiation gradient samples were washed, dried and stored for subsequent analysis. The crystal form and orientation of the samples with different irradiation injections were determined by X-ray diffractometer (XRD). The phase evolution of the samples was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the content of each phase was quantified in combination with XRD. The microstructural morphology of the films was characterized by thermal field emission scanning electron microscopy (FSEM). The electrical properties were tested by sputtering gold electrodes on the both sides of the film. The dielectric constant and dielectric loss were measured by an LCR precision meter. The hysteresis loops and breakdown strength of the films were tested by a ferroelectric analyzer.

Results and discussion Irradiation produces a cross-linking structure, effectively fixing the free charge and hinder the formation of electrical pathways. Also, the cross-linking structure effectively fills the gaps on the surface caused *via* solvent evaporation and crystallization, which prevents the breakdown of a local high voltage. The phase α in P(VDF–HFP) decreases with increasing irradiation injection, from 62.65% for a pristine phase to 43.72% for an irradiation injection of 5×10¹⁰ ions/cm². The polar phases β and γ increase monotonically with increasing the phase β to 19.97%, which is twice greater than that of the pristine phase, and the phase γ increases to 36.31%. The fast heavy ion irradiation will cause the polymer chains to break bonds and produce more polar dipoles, improving the dielectric constant of the material. Moreover, the defects introduced by high energy irradiation provide a larger turning space for the dipoles due to the reduction of material losses. At 1 kHz, the dielectric constant of 5×10⁷ ions/cm² irradiated injection samples increases from 8.43 to 9.97, and the loss decreases from 0.033 to 0.027. A suitable irradiation dose can effectively increase the breakdown strength of the material. The breakdown strength of the material increases and then decreases with the increase of irradiation dose. At 5×10⁷ ions/cm², the breakdown strength of the material increases from 440 MV/m to 540 MV/m for

the untreated samples, which is related to the dominant phase transition of the γ -phase and the cross-linking structure generated *via* irradiation. The energy storage performance of this work is compared with representative P(VDF–HFP) modifiers reported perviously. Most of the reported P(VDF–HFP) modifiers have discharge energy density values of $<10 \text{ J/cm}^3$ and breakdown field strengths of $<500 \text{ MV/m}$. In contrast, this work achieves greater discharge energy density and breakdown strength.

Conclusions The $^{129}\text{Xe}^{27+}$ fast heavy ion irradiation modification promoted advantageous phase transitions and the formation of surface cross-linking structures, thus improving the energy storage efficiency and breakdown strength of the material. Meanwhile, the broken bonds caused *via* irradiation increased the dielectric constant of the material and the effective polarization. With the synergy of multiple effects, irradiation-modified polymer materials with a high breakdown field strength (*i.e.*, 540 MV/m) and a high discharge energy density (*i.e.*, 16.3 J/cm^3) were prepared. This work indicated that irradiation modification could realize the preparation of polymer materials with a high energy storage performance, providing a theoretical and experimental basis for the development of dielectric capacitors.

Keywords fast heavy ion irradiation; dielectric materials; phase transition; cross-linking; energy storage density