

宁波材料所以“微交联法”创制高弹性铁电材料

8月4日,中国科学院宁波材料技术与工程研究所柔性磁电功能材料与器件团队在《科学》(Science)上,发表了题为Intrinsically elastic polymer ferroelectric by precise slight crosslinking的研究文章。该研究提出了铁电材料的本征弹性化方法,即采用微交联法使铁电聚合物从线性结构转变为网络状结构,通过精准调控交联密度在实现弹性化的同时,降低结构改变对材料结晶性能的影响,开创性地同时将弹性与铁电性赋予同一材料。基于此,该研究创制了一种兼具弹性与铁电性,且具有较好的耐机械疲劳和铁电疲劳性能的弹性铁电聚合物。

铁电材料是功能材料,通常是指在一定温度范围内具有自发极化且极化方向可随外加电场改变进行翻转或重新定向的晶体材料,其核心为自发极化。极化是极性矢量,由于晶胞中原子构型使得正负电荷重心沿该方向发生相对位移,形成电偶极矩,使得整个晶体在该方向上呈现极性,这个方向称为特殊极性方向。这对晶体的点群对称性施加了限制,在32个晶体点群中只有10个具有特殊极性方向,即1(C1)、2(C2)、m(Cs)、mm2(C2v)、4(C4)、4mm(C4v)、3(C3)、3m(C3v)、6(C6)、6mm(C6v)。只有属于这些点群的晶体才具有自发极化,即铁电材料必为晶体材料。这种特殊的晶体点群赋予了铁电材料诸多性能,使其在数据存储和处理、传感和能量转换以及非线性光学和光电器件等方面有诸多应用。而晶体在受到应力时能够产生的弹性回复是极小的,通常小于2%,这是传统铁电材料多表现为脆性(无机)或塑性(有机)的原因。

可穿戴设备、柔弹性电子和智能感知等领域的快速发展,对于使用的材料提出了越来越高的要求即需要在复杂形变下依旧保持稳定的性能。电子器件使用的材料根据导电性可分为导体、半导体和绝缘材料,而导体和半导体目前已实现弹性化。而铁电材料作为绝缘材料中性能最丰富的功能材料之一,目前尚未实现弹性化,这限制了铁电材料在柔弹性电子等领域的应用。铁电材料的铁电性主要来源于其结晶区,但晶体本身几乎不具备弹性,因而铁电性和弹性难以在同一种材料中兼顾。

铁电材料的弹性化方法通常有三种——结构工程、共混和本征弹性化。通过结构工程制备的样品只能在预应变值范围内进行形变,需要复杂的制造技术且难以降低器件尺寸。在采用无机铁电材料与弹性体共混方式制备的复合材料中,无机铁电材料的铁电畴杂乱无章,需要经过有效极化后才能表现出铁电性。由于无机铁电与弹性体的电阻率相差较大,在极化过程中电场主要施加在电阻率更大的弹性体中,导致弹性体相的电击穿和电机械击穿。因此,本征弹性化可能是铁电材料弹性化的唯一途径。本征弹性化能够促进材料的发展,使其具备可大规模溶液制备的能力、提高设备密度和材料的耐疲劳性等。

有机铁电材料包括有机小分子铁电材料和以PVDF(聚偏氟乙烯)为代表的聚合物铁电材料。铁电聚合物的铁电性主要来源于分子链两侧由极性相差较大的原子或基团形成由一侧指向另一侧的偶极子。铁电聚合物的特点是具有高柔韧性、易于制造成复杂形状、机械坚固性和极性活性。聚合物中的铁电性是20世纪70年代在聚偏氟乙烯中发现的,是电能、机械能和热能之间有效交叉耦合的平台。因此,兼具铁电性和柔韧性的铁电聚合物可能是铁电弹性化的最佳候选对象。在过去几年,化学交联法在导体和半导体的本征弹性化过程中取得了显著进展。由于强的铁电响应需要高的结晶度,而好的弹性回复需要低的结晶度,因此传统的化学交联方法很难同时兼顾铁电响应和弹性回复。

为此,该团队提出了“弹性铁电材料”的概念,设计了精确的“微交联法”在铁电聚合物中建立网络结构。选择聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)(P(VDF-TrFE), 55/45mol%)作为反应基体材料,选择带有软而长链的聚氧化乙烯二胺(PEG-diamine)作为交联剂材料,使用低交联密度(1%~2%)赋予线性铁电聚合材料弹性的同时保持较高的结晶度。研究表明,交联后的铁电薄膜结晶相以 β 相为主,结晶均匀分散在聚合物交联网络中。在受力时,网络状结构能够均匀地将外力分散并且更多地承受应力,避免结晶区受到破坏。实验结果显示,交联后铁电薄膜在70%的应变下依旧具有较好的铁电响应,剩余极化约 $4.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 并在拉伸过程中能够保持稳定,且具有较好的耐机械和铁电翻转疲劳性,提高了可靠性和使用寿命,拓展了使用范围。可见,“微交联法”是实现铁电弹性化行之有效的方法。该方法利用简单的化学反应实现了铁电性与弹性的良好匹配,为铁电材料弹性化提供了新思路。未来,研究团队将扩展此类方法,探索微交联法对于材料弹性化研究的普适性,并对制备的弹性铁电材料在可穿戴电子设备以及能量转换和存储、介电驱动等方面的应用进行探索。

研究工作得到卢嘉锡国际合作团队项目、国家自然科学基金、浙江省钱江人才计划和浙江省尖兵领雁项目等的支持。

铁电材料专家、东南大学教授熊仁根受邀在同期《科学》PERSPECTIVE专栏发表评论文章,认为这是突破性的工作,开辟了“弹性铁电”这一全新学科,并展望了弹性铁电材料可能的应用场景和未来的发展方向。

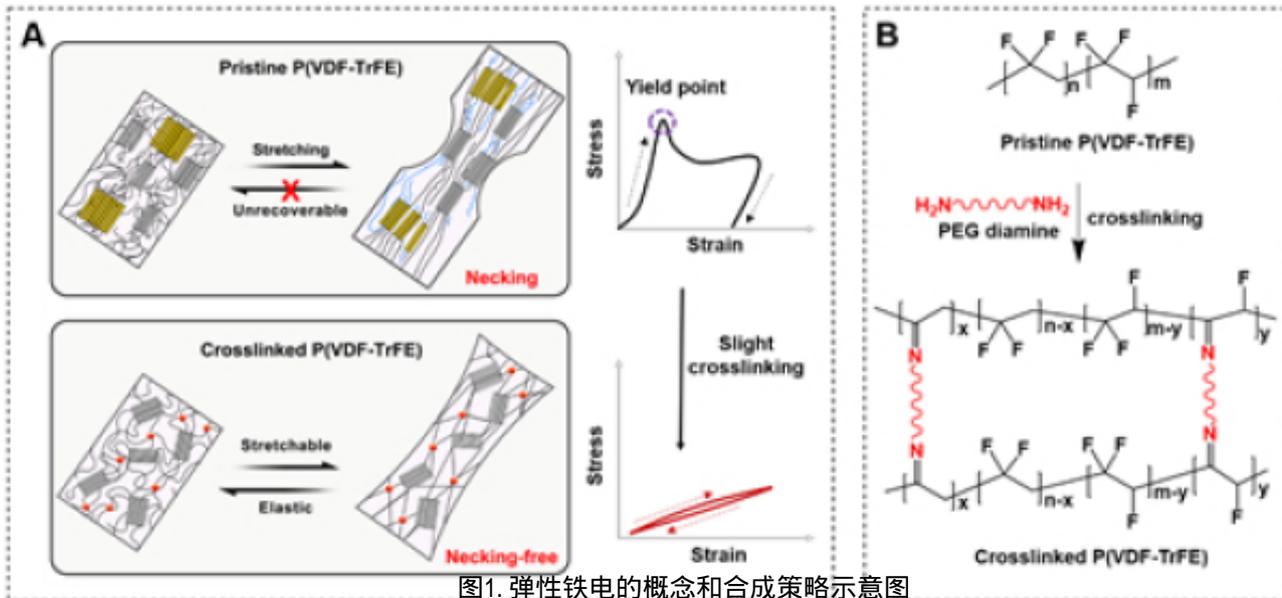


图1. 弹性铁电的概念和合成策略示意图

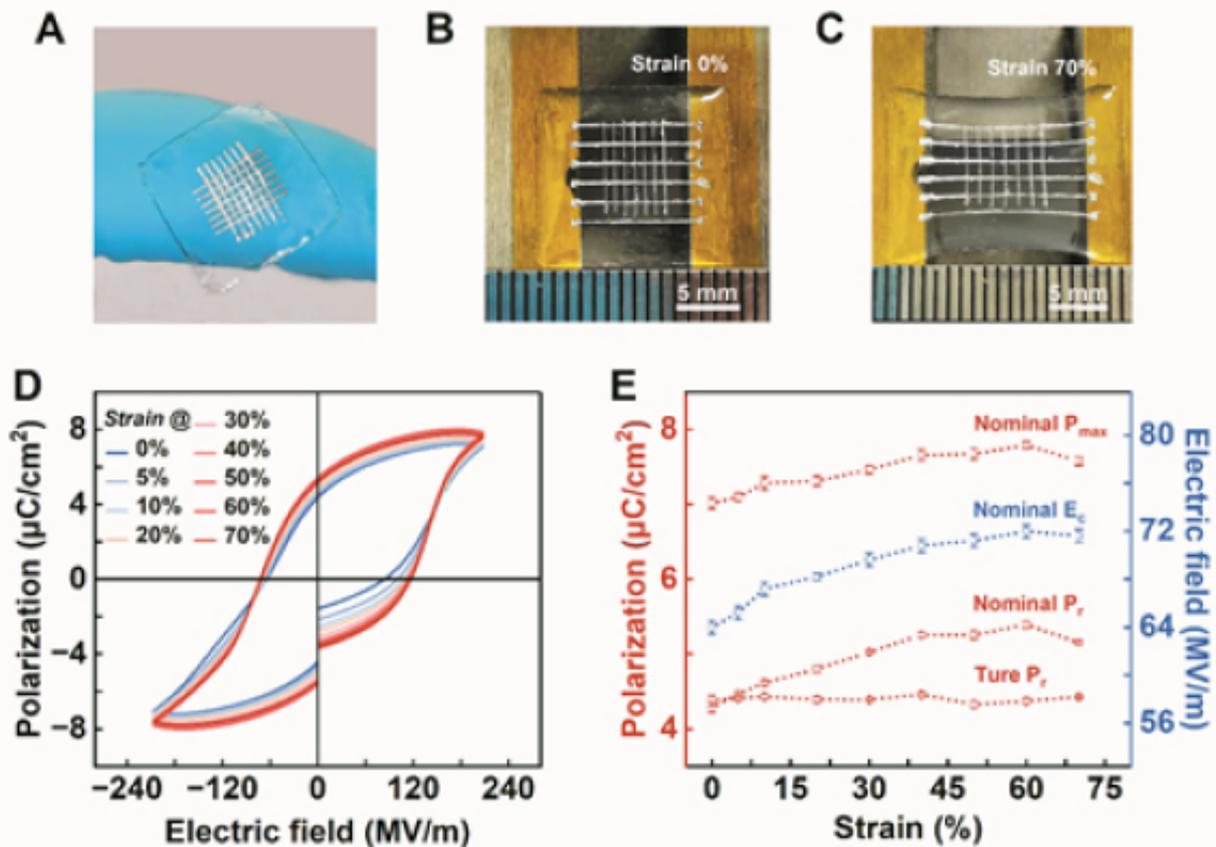


图2. 应变下弹性铁电的铁电响应。A为全弹性器件；B、C为全弹性器件在0%和70%的应变；D为在1kHz下0~70%应变下的P-E回滞曲线；E为不同应变下的名义 P_{max} 、 P_r 和 E_c 和校正后的真实 P_r 。实验表明交联铁电薄膜在不同拉伸应变下均具有稳定的铁电响应。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/199311.html>