(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112740345 B
(45)授权公告日 2023.01.31

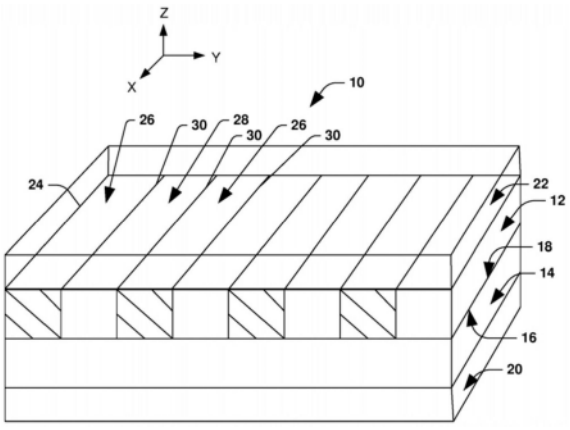
(21)申请号 201980061011.1
(22)申请日 2019.07.18
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112740345 A
(43)申请公布日 2021.04.30
(30)优先权数据
62/700,558 2018.07.19 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/042341 2019.07.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/018750 EN 2020.01.23
(73)专利权人 波利美普拉斯有限责任公司
地址 美国俄亥俄州
(72)发明人 D·朗格 M·珀汀
(74)专利代理机构 北京华睿卓成知识产权代理事务所(普通合伙) 11436
专利代理师 程淼
(51)Int.Cl.
H01G 4/06(2006.01)
H01G 4/14(2006.01)
B32B 7/02(2019.01)
B32B 3/18(2006.01)
(56)对比文件
TW 201710063 A,2017.03.16
CN 106574061 A,2017.04.19
US 2017317466 A1,2017.11.02
US 5300360 A,1994.04.05
审查员 蔡志龙
权利要求书1页 说明书10页 附图7页

(54)发明名称

表面改性的多组分层状介电膜

(57)摘要

本发明公开了一种多组分介电膜,该多组分介电膜包括重叠的介电层和外层,所述外层具有比所述重叠的介电层更高的表面能,所述重叠的介电层至少包括第一聚合物材料、第二聚合物材料以及任选地第三聚合物材料,邻接的介电层之间限定出大体位于x-y-z坐标系x-y平面中的大体平坦的界面,位于所述层之间的所述界面使所述层中积累的电荷离域。



CN 112740345 B

1.一种多组分介电膜,其包含重叠的介电层和外层,所述外层具有比所述重叠的介电层更高的表面能,所述重叠的介电层至少包括第一聚合物材料、第二聚合物材料以及任选地第三聚合物材料,邻接的介电层之间限定出大体位于x-y-z坐标系x-y平面中的大体平坦的界面,位于所述层之间的所述界面使所述层中积累的电荷离域,以允许增加电极上的电荷存储,其中,所述外层是由第四聚合物材料形成的,该第四聚合物材料的成分与第一聚合物材料、第二聚合物材料和任选的第三聚合物材料不同且具有更高的表面能,所述外层具有至少40达因/cm^2的表面能,以及所述多组分介电膜具有至少800MV/m的击穿强度。

2.根据权利要求1所述的多组分介电膜,其中,所述介电层中的至少一个包括两种或更多种聚合物的共混物。

3.根据权利要求1所述的多组分介电膜,其中,所述介电层中的至少一个包括具有横向于x-y平面延伸的聚合物层界面的离散的聚合物层的堆叠体,以及任选地至少一种非聚合物填料,所述非聚合物填料具有比所述第一聚合物材料、所述第二聚合物材料和/或第三聚合物材料更高的介电常数。

4.根据权利要求3所述的多组分介电膜,其中,所述离散的聚合物层的堆叠体包括交替的第一聚合物层和第二聚合物层,所述堆叠体的邻接的第一聚合物层和第二聚合物层之间限定出一大体平坦的界面。

5.根据权利要求4所述的多组分介电膜,其中,所述聚合物层界面实质垂直于所述x-y平面延伸。

6.根据权利要求5所述的多组分介电膜,其中,所述第一聚合物层、所述第二聚合物层和外层具有不同的组分。

7.根据权利要求1所述的多组分介电膜,其包含约2至约500,000个交替的第一介电层和第二介电层。

8.根据权利要求1所述的多组分介电膜,其包含通过多层共挤出强制组装工艺制造的交替的第一介电层和第二介电层的堆叠体。

9.根据权利要求5所述的多组分介电膜,其中,所述第一聚合物材料和/或所述第二聚合物材料具有比所述第三聚合物材料更高的电容率,并且所述第三聚合物材料具有比所述第一聚合物材料和/或所述第二聚合物材料更大的击穿强度。

10.根据权利要求1所述的多组分介电膜,其在至少一个实质平行于所述膜的表面的方向上,以有效增大膜击穿强度的比例被轴向定向。

11.一种包含多组分介电膜的储能装置,所述膜包括离散的重叠的介电层和外层的堆叠体,所述外层具有比所述重叠的介电层更高的表面能,所述重叠的介电层至少包括第一聚合物材料、第二聚合物材料以及任选地第三聚合物材料,邻接的介电层之间限定出大体位于x-y-z坐标系x-y平面中的大体平坦的界面,所述层之间的所述界面使所述层中积累的电荷离域,以允许增加所述装置的电极上的电荷存储,其中,所述外层是由第四聚合物材料形成的,该第四聚合物材料的成分与第一聚合物材料、第二聚合物材料和任选的第三聚合物材料不同且具有更高的表面能,所述外层具有至少40达因/cm^2的表面能,以及所述多组分介电膜具有至少800MV/m的击穿强度。

12.根据权利要求11所述的储能装置,其包含电容器。

13.根据权利要求12所述的储能装置,其包含卷绕式或堆叠式电容器。

表面改性的多组分层状介电膜

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于2018年7月19日提交的、申请号为62/700,558的美国临时申请的权益,其主题通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种多组分层状介电膜及其在电容器和其他储能装置中的应用。

背景技术

[0004] 电容器采用金属化或保持在金属箔电极之间的热塑性介电薄膜聚合物,例如聚丙烯 (PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯、聚-2,6-萘二甲酸乙二醇酯、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚苯醚、聚四氟乙烯和聚苯硫醚。金属化膜电容器广泛应用于各种电子电气设备中,包括用于空调、荧光灯和高强度光镇流器、电源、电讯设备、仪器和医疗电子设备的马达运行和电动机启动电路。在许多的这些应用中,金属化电容器用于储存能量。

[0005] 美国专利第8,611,068号描述了用于生产介电膜的聚合物材料的多层共挤出工艺。该专利公开了包括具有不同介电特性的聚合物交替层的介电多层聚合物膜,在这些层之间产生使电荷离域并改善介电特性的界面。该专利公开在多层膜中使用可混溶或不可混溶的两种或更多种聚合物或其共混物。该专利还教导随后对膜进行拉伸以改善介电特性。

发明内容

[0006] 本文所述的实施例涉及膜表面改性的多组分层状介电膜,该膜表面改性可以提高膜的表面能而不会显著牺牲膜的介电性能。提高膜的表面能可以增强膜的外表面的金属粘附性以及电极附着性,从而改善电容器及储能应用的金属化和电极相容性。

[0007] 在一些实施例中,所述多组分层状介电膜可包括多个离散(discrete)的聚合物层,所述多个离散的聚合物层至少部分地重叠以限定出离散的重叠的介电层。所述多个离散的聚合物层可包括限定出所述离散的重叠的介电层中一个、两个、三个或更多个的第一聚合物层、第二聚合物层以及任选地第三聚合物层。

[0008] 可对所述膜的外表面(例如,顶面和/或底面)进行改性来提高所述膜的表面能,以改善膜的金属化和电极附着性。在一些实施例中,所述膜的外表面可以用由与外层相同或不同的聚合物形成的附加层进行改性。可添加所述外层以向所述膜提供改善的表面能特性。在另一些实施例中,可用诸如电晕处理或UV光化学的表面处理技术来对所述膜的外表面进行改性,以提高所述膜的表面能。

[0009] 在一些实施例中,改性膜可具有至少约30达因/cm^2、至少约35达因/cm^2、至少约 40达因/cm^2或至少约45达因/cm^2的表面能,并且具有至少约700MV/m、至少约750 MV/m、至少约800MV/m、至少约850MV/m、至少约900MV/m、至少约950MV/m或至少约1000MV/m的击穿(breakdown)强度。

[0010] 在一些实施例中,所述多组分层状介电膜可具有梯度层结构或具有不同单层厚度

的层组(packet)。所述膜也可包含多个这样的层组,其中每个层组包含两个或更多个层厚度波动(thickness variation)。

[0011] 在其它实施例中,所述多组分层状介电膜可包括所述离散的重叠的介电层的堆叠体 (stack)。所述介电层的堆叠体可至少包括第一聚合物材料、第二聚合物材料以及任选地第三聚合物材料。所述堆叠体的邻接介电层之间可限定出大体位于x-y-z坐标系x-y平面中的大体平坦(generally planar)的界面。与现有技术介电膜相比,所述介电层之间的所述界面可使所述层中积累的电荷(charge build up)离域(delocalize),以提供增大的击穿强度和降低的损耗。

[0012] 在一些实施例中,所述介电层中的至少一个可包括:具有横向(transverse)于x-y平面延伸的聚合物层界面的离散的聚合物层的堆叠体;以及任选地,至少一种非聚合物填料,所述非聚合物填料具有比所述第一聚合物材料、所述第二聚合物材料和/或所述第三聚合物材料更高的介电常数。

[0013] 在其它实施例中,所述介电层中的至少一个可包括约1体积%至约50体积%的所述非聚合物填料或两种或更多种非聚合物填料或颗粒大小的共混物。所述非聚合物填料可包括颗粒、纤维或其它材料中的至少一种,例如$SrTiO_3$、ZrO_2、HfO_2、Y_2O_3、$CaCu_3Ti_4O_{12}$、$LaAlO_3$、$BaTiO_3$、SiO_2、TiO_2、La_2O_3、Al_2O_3、炭黑、石墨烯或碳纳米管,或它们的改性物。

[0014] 在其它实施例中,所述介电层中的至少一个可包括两种或更多种聚合物的共混物或混合物。所述两种或更多种聚合物可以是彼此可实质混溶的,以允许挤出所述聚合物混合物或共混物。

[0015] 在一些实施例中,所述多组分介电膜可包括通过多层共挤出强制组装工艺(multilayer coextrusion forced assembly process)制造的约2至约500,000个交替的第一介电层和第二介电层。

[0016] 在一些实施例中,由所述第一聚合物材料和所述第二聚合物材料形成的第一介电层可具有比由所述第三聚合物材料形成的第二介电层更大的电容率。在另一些实施例中,由所述第三聚合物材料形成的第二介电层可具有比由所述第一聚合物材料和所述第二聚合物材料形成的第一介电层更大的击穿强度。

附图说明

[0017] 在参照附图阅读以下描述时,本发明的前述内容及其他特征和优点对于本发明所涉及的技术领域的技术人员来说将变得显而易见的,在附图中:

[0018] 图1是根据实施例的多组分层状介电膜的示意图。

[0019] 图2是根据另一实施例的多组分层状介电膜的示意图。

[0020] 图3是根据另一实施例的多组分层状介电膜的示意图。

[0021] 图4是根据实施例的用于形成多组分层状介电膜的共挤出和层倍增工艺的示意图。

[0022] 图5是将表层共挤出到图8的复合膜上以形成复合流(composite stream)的示意图。

[0023] 图6是图5的复合流的附加的层倍增步骤的示意图。

[0024] 图7是根据实施例的电容器的示意图。

[0025] 图8是比较具有不同的层结构以获得不同的最外层和结构的多组分层状介电膜的示意图。

具体实施方式

[0026] 本文所述的实施例涉及膜表面改性的多组分层状介电膜，该膜表面改性可以提高膜的表面能而不会显著牺牲膜的介电性能。提高膜的表面能可以增强膜的外表面的金属粘附性以及电极附着性，从而改善电容器及储能应用的金属化和电极相容性。

[0027] 多组分层状介电膜包括多个离散的聚合物层，多个离散的聚合物层至少部分地重叠以限定出离散的重叠的介电层。所述多个离散的聚合物层可包括限定出所述离散的重叠的介电层中一个、两个、三个或更多个的第一聚合物层、第二聚合物层以及任选地第三聚合物层或附加的聚合物层。

[0028] 可对膜的外表面(例如，顶面和/或底面)进行改性来提高膜的表面能，从而改善膜的金属化和电极附着性。在一些实施例中，可以利用相同或不同的聚合物的附加层作为外层来对膜的外表面进行改性。可增加外层以向膜提供改善的表面能特性。在其他实施例中，可以利用诸如电晕处理或UV光化学的表面处理技术来对膜的外表面进行改性，以提高膜的表面能。

[0029] 在一些实施例中，改性膜可具有至少约30达因/cm^2、至少约35达因/cm^2、至少约 40达因/cm^2或至少约45达因/cm^2的表面能，并且具有至少约700MV/m、至少约750 MV/m、至少约800MV/m、至少约850MV/m、至少约900MV/m、至少约950MV/m或至少约1000MV/m的击穿强度。

[0030] 在一些实施例中，多组分层状介电膜可包括离散的重叠的介电层的堆叠体和具有比介电层提高的表面能的外层。介电层的堆叠体可至少包括第一聚合物材料、第二聚合物材料以及任选地第三聚合物材料。堆叠体的邻接的介电层之间可限定出大体位于x-y-z 坐标系x-y平面中的大体平坦的界面。与现有技术的介电膜相比，该介电层之间的界面可使层中积累的电荷离域，以提供提高的击穿强度和降低的损耗。

[0031] 在一些实施例中，介电层中的至少一个可包括具有横向于x-y平面延伸的聚合物层界面的离散的聚合物层的堆叠体以及任选地至少一种非聚合物填料，所述非聚合物填料具有比第一聚合物材料、第二聚合物材料和/或第三聚合物材料更高的介电常数。

[0032] 在其他实施例中，多组分层状介电膜可具有梯度层结构或具有不同单层厚度的层组。该膜也可包含多个这样的层组，每个层组包含两个或更多个层厚度波动。层结构可与作为外层的相同或不同的聚合物的附加层一起存在。可添加所述外层用以提供提高的表面能，从而增强膜的金属粘附性。

[0033] 参照图1，表面改性的多组分层状介电膜10包括由第一聚合物材料和第二聚合物材料形成的第一介电层12、由第三聚合物材料形成的第二介电层14以及由第四聚合物材料形成的外层20和22。第一介电层12和第二介电层14的邻接表面16和18之间限定出大体位于x-y-z坐标系x-y平面中的大体平坦界面。例如，第一介电层12和第二介电层 14可垂直堆叠，使得第一介电层12和第二介电层14的邻接表面限定出第一介电层12和第二介电层14之间的水平的平坦的界面。第一介电层12可包括离散的聚合物层的堆叠体，该堆叠体具有横向于x-y平面或水平于由第一介电层12和第二介电层14限定出的垂直堆叠而延伸的聚合物层界面。

[0034] 在一些实施例中，离散的聚合物层的堆叠体24可包括由第一聚合物材料和第二聚合物材料形成的交替的第一聚合物层26和第二聚合物层28。第一聚合物层26的第一聚合物材料和第二聚合物层28的第二聚合物材料可具有不同的成分或由不同的聚合物形成。第二介电层的第三聚合物材料可具有不同的成分或由与第一聚合物材料和第二聚合物材料不同的聚合物形成。

[0035] 在一些实施例中，堆叠体的邻接的第一聚合物层26和第二聚合物层28之间可限定出大体平坦的界面30。虽然聚合物层界面30被图示为实质垂直于x-y平面延伸，但是应当理解，聚合物层界面30可具有其他配置。

[0036] 用于形成第一介电层12和第二介电层14的聚合物材料可包括具有合意的介电特性并具有绝缘特性以用作对电击穿的阻挡的聚合物。在一个实例中，形成在第一介电层12中的第一聚合物材料和/或第二聚合物材料可以被选择为具有高电容率(例如，大于第二聚合物材料的电容率)，但不需要具有高介电强度。形成在第二介电层中的第三聚合物材料可以被选择为具有高击穿强度(例如，大于第一聚合物材料和/或第二聚合物材料的击穿强度)。与现有技术的介电膜相比，第一介电层和第二介电层之间的界面可使层中积累的电荷离域，以提供增大的击穿强度和降低的损耗。

[0037] 最外层20和22的第四聚合物材料可不同于第一聚合物材料、第二聚合物材料和第三聚合物材料，并且，与从由第一聚合物材料和第二聚合物材料形成的交替的第一聚合物层26和第二聚合物层28形成并具有最外层32和34的膜相比，所述第四聚合物材料可以被选择用来提高或实质提高膜的表面能。

[0038] 用于形成多组分层状介电膜的外层或最外层的第四聚合物材料可包括可以增大或提高膜的表面能以改善介电膜的金属粘附性的任何聚合物材料。用于形成外层的聚合物材料可具有比用于形成第一介电层和第二介电层的第一聚合物材料更高的表面能。

[0039] 图2示出了多组分层状介电膜40，该多组分层状介电膜40包括多个由第一聚合物材料、第二聚合物材料和第三聚合物材料形成的交替的第一介电层42、和第二介电层44，以及由第四聚合物材料形成的外层46和48。第一介电层42和第二介电层44可实质平行且垂直堆叠，使得每个第一介电层42与至少一个第二介电层44相邻并限定出位于各层之间的界面50。第一介电层42可包括第一聚合物层54和第二聚合物层56的水平堆叠体52，第一聚合物层54和第二聚合物层56之间的界面58垂直于或横向于介电层的界面50。第二介电层44可由第三聚合物层60限定出。当用于电容器应用时，介电层42 和44的每个界面50和/或介电层42和44的界面50的组合可使在层42和44以及多组分膜40中积累的电荷离域，从而允许增加电极上的电荷存储。

[0040] 第四聚合物材料的外层46和48可包括能够增强或提高膜的表面能以改善介电膜的金属粘附性的任何聚合物材料。用于形成外层46和48的聚合物材料可具有比用于形成第一介电层和第二介电层的聚合物材料更高的表面能。

[0041] 第一介电层42、第二介电层44、外层46和48、以及第一聚合物层54、第二聚合物层56和第三聚合物层60可具有易于改变以调节多组分层状介电膜的电特性的各种厚度，例如约5至约5000nm。当用作如图7所示的电容器中的膜316时，第一介电层、第二介电层和外层垂直于电场，从而通过使由聚合物材料呈现的对电击穿传播的阻挡最大化来使膜316的击穿电场或强度最大化。由于介电材料的最大储能密度与有效电容率乘以介电强度的平方成

正比，因此多组分层状介电膜的最大储能密度可实质超过任一组分聚合物在纯态下的最大储能密度。与第一介电层和第二介电层相比，外层可具有提高的或更高的表面能，以提高电容器的金属化效率和金属电极附着效力，而不会不利地影响聚合物层的介电性能。

[0042] 任选地，如图3所示，第一介电层、第二介电层和/或外层可包括一种或更多种添加剂70，以改善多层聚合物介电膜的储能密度、击穿强度和/或电容率。例如，第一介电层和/或第二介电层可包括约1体积％至约50体积％的非聚合物填料或两种或更多种非聚合物填料或颗粒大小的共混物，以改善主体聚合物的介电特性(即，放电电阻、击穿强度和电容率)。非聚合物填料可包括颗粒、纤维或其他填料，例如包括$SrTiO_3$、ZrO_2、HfO_2、Y_2O_3、$CaCu_3Ti_4O_{12}$、$LaAlO_3$、$BaTiO_3$、SiO_2、TiO_2、La_2O_3、Al_2O_3的金属氧化物颗粒，炭黑，石墨烯和/或碳纳米管和它们的改性物。

[0043] 第一聚合物材料、第二聚合物材料以及任选地第三聚合物材料可以被选择，使得膜的储能密度和击穿强度最大化。本发明的一方面，用于形成第一介电层的第一聚合物材料和/或第二聚合物材料可包括具有高电容率(例如，大于第三聚合物材料的电容率) 的热塑性聚合物，例如玻璃状、结晶或弹性体材料。第一聚合物材料和/或第二聚合物材料可包括单一聚合物、复合聚合物材料或聚合物的共混物。本发明的另一方面，第一聚合物材料和/或第二聚合物材料的储能密度和电容率可实质大于第三聚合物材料的储能密度和电容率。

[0044] 另一方面，第三聚合物材料可包括具有高击穿强度(例如，高于第一聚合物材料和/或第二聚合物材料的击穿强度)的热塑性材料，例如玻璃状、结晶或弹性体材料。第三聚合物材料可包括单一聚合物、复合聚合物材料或聚合物的共混物。本发明的一方面，第三聚合物材料的击穿强度可实质大于第一聚合物材料和/或第二聚合物材料的击穿强度，这可以使多组分膜具有比任一纯组分聚合物更高的最大储能密度和击穿强度。

[0045] 在进一步的实施例中，用于形成多组分层状介电膜的外层或最外层的第四聚合物材料可包括能够增大或提高膜的表面能以改善介电膜的金属粘附性的任何聚合物材料。用于形成外层的聚合物材料可具有比用于形成第一介电层和第二介电层的第一聚合物材料更高的表面能。

[0046] 另一方面，层结构可构成沿层堆叠的Z方向的厚度波动。该膜可构成梯度层结构或具有不同单层厚度的层组。该膜也可包含多个这样的组，每个层组包含两个或更多个层厚度波动。

[0047] 在其他实施例中，多组分膜结构可利用其它技术进行处理，例如电晕处理、UV交联、固化或利用其它分子吸入(imbibing)，以进一步提高膜的表面能。

[0048] 本领域的普通技术人员将容易理解，可使用各种热塑性聚合物材料来形成本文所述的多组分层状介电膜的第一介电层、第二介电层和外层。这样的材料包括但不限于玻璃状聚合物、结晶聚合物和弹性体。

[0049] 本申请中使用的术语“聚合物”或“聚合物材料”表示重均分子量(Mw)为至少 5,000的材料。优选地，聚合物为有机聚合物材料。本申请中使用的术语“低聚物”或“低聚物材料”表示重均分子量为1,000至小于5,000的材料。这样的聚合物材料可以是玻璃状、结晶或弹性体聚合物材料。

[0050] 可用于形成多组分层状介电膜的第一介电层、第二介电层和外层的聚合物材料的

示例包括:马来酸酐改性的聚丙烯(PPgMA);聚萘二甲酸乙二醇酯及其同分异构体,例如2,6-聚萘二甲酸乙二醇酯、1,4-聚萘二甲酸乙二醇酯、1,5-聚萘二甲酸乙二醇酯、2,7- 聚萘二甲酸乙二醇酯、和2,3-聚萘二甲酸乙二醇酯;聚对苯二甲酸亚烷基酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚对苯二甲酸1,4-环己烷二甲醇酯;聚酰亚胺,例如聚丙烯酸酰亚胺;聚醚酰亚胺;苯乙烯聚合物,例如无规立构、全同立构和间同立构聚苯乙烯、α-甲基-聚苯乙烯、对-甲基-聚苯乙烯;聚碳酸酯,例如双酚-A-聚碳酸酯(PC);聚(甲基)丙烯酸酯,例如聚(甲基丙烯酸异丁酯)、聚(甲基丙烯酸丙酯)、聚(甲基丙烯酸乙酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸丁酯)和聚(丙烯酸甲酯)(术语"(甲基)丙烯酸酯"在本文中用于表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯);纤维素衍生物,例如乙基纤维素、乙酸纤维素、丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素和硝酸纤维素;聚亚烷基聚合物,例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯和聚(4-甲基)戊烯;氟化聚合物,例如全氟烷氧基树脂、聚四氟乙烯、氟化乙烯-丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯和聚氯三氟乙烯及其共聚物;氯化聚合物,例如聚二氯苯乙烯、聚偏二氯乙烯和聚氯乙烯;聚砜;聚醚砜;聚丙烯腈;聚酰胺;聚乙酸乙烯酯;聚醚-酰胺。介电层也可由共聚物以及聚(对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯)(PETG)形成,共聚物例如苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN),如包含10wt%-50wt%,优选20wt%-40wt%的丙烯腈-苯乙烯-乙烯共聚物。附加的聚合物材料包括:丙烯酸橡胶;异戊二烯(IR);异丁烯-异戊二烯(IIR);丁二烯橡胶(BR);丁二烯-苯乙烯-乙烯基吡啶(PSBR);丁基橡胶;聚乙烯;氯丁二烯(CR);表氯醇橡胶;乙烯-丙烯(EPM);乙烯-丙烯-二烯 (EPDM);腈-丁二烯(NBR);聚异戊二烯;硅橡胶;苯乙烯-丁二烯(SBR);以及聚氨酯橡胶。附加的聚合物材料包括嵌段或接枝共聚物、PLA、COC、ETFE和PFA。

[0051] 此外,每个单层可包括两种或更多种上述聚合物或共聚物的共混物。共混物的组分可以实质混溶的或不混溶的。

[0052] 在一个示例中,第一介电层可由具有高电容率的第一聚合物层和第二聚合物层的堆叠体形成,例如聚偏二氟乙烯(PVDF)或其共聚物,如聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯) (P(VDF-HFP))和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或其复合物。第二介电层可由第三聚合物层形成,例如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯 (PC)、聚(对亚苯基硫醚)、其共聚物或其复合物。外层可以由例如聚丙烯、聚乙烯或聚甲醛形成。

[0053] 多组分层状介电膜中的第一聚合物材料与第二聚合物材料、第三聚合物材料和/或第四聚合物材料的重量比或重量百分比可通过改变第一介电层、第二介电层和/或外层的厚度来进行调节,以调整膜的介电和能量密度特性。另外,用于形成第一聚合物层、第二聚合物层、第三聚合物层和/或外层的聚合物的重量比或重量百分比可通过改变第一聚合物层、第二聚合物层、第三聚合物层和/或外层的厚度来进行调节,以调整膜的介电、能量密度和表面能特性。

[0054] 然而,应当理解,可以调节本文所述的多组分层状介电膜中的第一聚合物材料、第二聚合物材料、第三聚合物材料和/或第四聚合物材料或任一成分的具体成分或浓度,以针对不同的应用调整聚合物电介质的特性。例如,对于可植入除颤器,需要高能量密度以及高击穿电压。在这种情况下,如在此描述的示例中所示,有必要针对能量需求使 PVDF和PMMA的含量最大化并且相应地与PC平衡,以稳定PVDF和PMMA的差的电性能。然而,为了获得除了仅能量密度之外的一些所需性能,可能需要降低PVDF和 PMMA的浓度。

[0055] 多组分层状介电膜包括至少两个离散的介电层(即,第一介电层和第二介电层),例如,包括在第一介电层和第二介电层之间交替的至少10个介电层,以及任选地两个外层,以提高多组分层状介电膜的表面能。多组分层状介电膜中的层数量优选在约2至约 100,000的范围内,更优选在约10至约10,000的范围内,并且包括在这些范围内的任何增量。多组分层状介电膜可包括在第一层和第二层之间交替的多达约500,000层。

[0056] 多组分层状介电膜的垂直介电层和外层的厚度可在例如约5纳米(nm)至约1,000微米(μm)的范围内。第一介电层和第二介电层的厚度使得最终的多组分层状介电膜可具有纳米、微米和厘米级的层级结构(hierarchical structure)或梯度结构。多组分层状介电膜中使用的第一介电层和第二介电层的数量以及每个层的厚度可以被选择为,使得膜的能量密度和击穿强度最大化。外层的厚度也可以被选择,以提高介电膜的表面能而不会牺牲介电性能。

[0057] 在一些实施例中,介电层的水平聚合物层的厚度可在例如约5纳米(nm)至约500微米(μm)的范围内。第一聚合物层和第二聚合物层的厚度使得最终的多组分层状介电膜可具有纳米、微米和厘米级的层级结构。每个介电层中的水平聚合物层的数量以及每个聚合物层的厚度可以被选择,使得膜的能量密度和击穿强度最大化。

[0058] 除了第一介电层和第二介电层之外,多层介电膜还可包括其它聚合物层。这些其它介电层可散布在第一介电层和第二介电层之间,以改变储能密度、击穿强度和电容率。在一个示例中,第一层(A)、第二层(B)和附加(即,第三)层可以交替,使得多组分层状介电膜具有交替层(ABCABCABC……)或$(ABC)_x$的三组分结构,其中x 至少为5。应当理解,第一层、第二层和第三层可以被设置为任意数量的不同组分层,例如(CACBCACBC……)。

[0059] 在如图4-图6所示的一些实施例中,可以通过共挤出第一聚合物材料、第二聚合物材料和第三聚合物材料以形成重叠的第一聚合物层、第二聚合物层和第三聚合物层来制备多组分介电膜。第一聚合物材料、第二聚合物材料和第三聚合物材料可以在共挤出期间实质不混溶,以限定出离散或单独的层。

[0060] 可使重叠层倍增(multiply),以形成散布在由第三聚合物材料形成的第二介电层之间的由第一聚合物层和第二聚合物层的水平堆叠形成的第一介电层。在一些实施例中,使重叠层倍增,包括:通过模具切割重叠层的水平流,进行重叠的第一聚合物层和第二聚合物层的垂直层倍增;将重叠的聚合物层表面层压到经垂直层倍增形成的垂直层的顶面和底面上;以及对表面层压的垂直层进行水平层倍增,以将经表面层压的垂直堆叠体的一个侧部堆叠在第二侧部上。在一些实施例中,使垂直层倍增重复八次,以产生由 512层的第一层和512层的第二层交替的1024层组成的垂直层。

[0061] 图4示出了用于形成多组层状介电膜110的共挤出和倍增工艺。首先,提供第一聚合物层112和第二聚合物层114。第一层112由第一聚合物材料(a)形成,第二聚合物层14由第二聚合物材料(b)形成。第二聚合物材料(b)可以在共挤出时与第一材料 (a)实质不混溶,并且具有与第一材料(a)类似的粘度。应当理解,可提供由聚合物材料(a)或(b)或不同的聚合物材料形成的一个或多个附加层,以制备多组分层状介电膜110。

[0062] 参照图4,对层112、114进行共挤出和倍增,以形成多层聚合物复合膜110。具体地,一对模具140、150用于对层112、114进行共挤出和倍增。每一层112、114首先在 x-y-z坐标系y-方向上延伸。y-方向限定层12、14的长度,并在材料通过模具140、150 的大致流动方向

上延伸。x-方向横向于y-方向，例如垂直于y-方向延伸，并且限定层 112、114的宽度。z-方向横向于x-方向和y-方向，例如垂直于x-方向和y-方向延伸，并且限定层112、114的高度或厚度。

[0063] 层112、114首先在z-方向上堆叠，并在层112、114之间限定出位于x-y平面中的界面120。当层112、114接近第一模具140时，它们沿z-轴彼此分离以在层112、114之间限定出间隔122。然后，当层112、114穿过第一模具140时，它们被重新定向。更具体地，第一模具140改变每一层112、114的长宽比，使得层112、114在z-方向上纵向延伸。层112、114也变得彼此更靠近，直到它们沿着位于y-z平面中的界面124彼此接合或邻接。

[0064] 然后，层112、114进入第二模具150，在第二模具150处发生层倍增。第二模具 150可构成单个模具或对层112、114进行连续处理的若干模具(未示出)。在第二模具 150中使每一层112、114倍增，以产生彼此交替的多个第一层112和多个第二层114，从而形成多层聚合物复合膜10。每对层112、14包括位于y-z平面中的界面124。层112、 114大体沿x-轴彼此连接，以形成由聚合物材料(a)、(b)形成的一系列离散的交替的层112、114。虽然示出了三个层112和三个层114，但是应当理解，多层聚合物复合膜110可包括例如多达数千个层112和数千个层114。

[0065] 参照图5，一旦形成多层聚合物复合膜110，则将外层10施加到膜110的顶部和底部，然后膜110进入模具160内，在模具160处，膜110沿着z-轴夹在两个外层130之间，以形成第一复合流200。外层130可以由聚合物材料(a)、聚合物材料(b)或不同于聚合物材料(a)和材料(b)的聚合物材料(c)形成。

[0066] 参照图6，第一复合流200沿x轴分成多个支流200a、200b，并通过一对倍增模具170、180加工。在模具170中，支流200a、200b在z-方向上堆叠，在x-方向和y-方向双方向上拉伸，并且重新组合，以形成包括与外介电层130交替的多个介电交替聚合物层210的第二复合流210。支流200a、200b在x-方向和y-方向上的双轴拉伸可以是对称的或不对称的。

[0067] 模具180对第二复合流210进行变型，该变型与模具170对支流200a、200b进行的变型类似。具体地地，在模具180中，第二复合流210沿x-轴分开、沿z-轴堆叠、在x- 方向和y-方向上拉伸、并且在z-方向上堆叠，以形成第三复合流220。虽然更多或更少的膜110和/或层130可存在于第三复合流220中，但图3所示的第三复合流220包括与五个外介电层130交替的四个多层介电膜10。无论如何，第三复合流220包括位于层 112、114之间的多个层界面124。通过改变聚合物层112、114通过模具170、180的体积流速，可精确地控制聚合物层112、114和每个多层介电膜110在z-方向上的厚度。

[0068] 在一些实施例中，一旦形成多组分层状介电膜，则可将具有提高的表面能的外表面层施加到堆叠膜的顶面和底面。外表面层可被层压到堆叠膜的顶面或底面上，或者在共挤出过程中在线添加。外层可由聚合物材料(a)、聚合物材料(b)或不同于聚合物材料(a)和材料(b)且具有比聚合物(a)和/或聚合物(b)更高的表面能的聚合物材料 (c)形成，以增强多组分层状介电膜的金属化。

[0069] 在另一些实施例中，一旦形成多组分层状介电膜，则可通过诸如电晕处理的工艺来对多组分层状介电膜的外表面进行改性，以提高多组分介电膜的表面能。

[0070] 在一些实施例中，如此形成的多组分层状介电膜的第一表面层和相对的第二表面层可利用由适当金属(例如铝)形成的第一层和第二层来金属化，以形成第一电极和第二电

极。第一金属层和第二金属层可具有约5nm至约500nm的厚度，并且例如通过常规金属化技术形成。

[0071] 在另一实施例中，可以通过轴向定向(例如拉伸)、压力、张力、压缩或剪切应力或这些应力的组合来机械地改变多组分层状介电膜的介电特性。如上所指出的，可制造复合材料，使得组分聚合物中的一种或两种为弹性体。多组分层状介电膜在平行于膜的表面的至少一个方向上的轴向定向，在某些情况下可增大或改善膜的击穿强度。在一个示例中，可通过在大体上平行于膜的表面的平面中，以有效增大膜的击穿强度的拉伸比来拉伸膜，而使多组分层状介电膜双轴定向。双轴定向的多层聚合物介电膜的拉伸比可以为约1:1至约5:5。将理解的是，虽然可通过在至少两个方向上拉伸膜来使膜双轴定向，但也可在单个方向上拉伸膜(例如，单轴定向)或在多个方向上拉伸膜(例如，三轴定向)。

[0072] 通过选择适当的原始材料，以及调整聚合物材料、聚合物材料的层数量和层的厚度，可以对多组分层状介电膜进行多种设计。

[0073] 可以利用这种多层技术设计非常薄的金属化膜电容器，以便能够实现具有稳定的介电常数的器件，并且因而能够实现随电压稳定的电容、提高的绝缘电阻和清除或自愈能力、更低的漏电流以及更高的电压击穿(例如与均聚物PVDF相比)，并且大容量电容器系统具有前所未有的能量密度潜力。当采用批量制造时，预期显著更高的性能值(能量密度、可靠性、重量)与显著更低的每性能单位的成本相匹配。本发明的方法非常适合于制造例如可植入除颤器，并且适合于能量密度被赋予溢价的许多其他高脉冲功率应用中。

[0074] 表面改性的多组分层状介电膜提供了高介电常数、改善的稳定性、改善的耗散因数、改善的清除能力、改善的金属化、高击穿电压，这使得其非常适合于电容器应用。例如，图7示出了根据本申请一实施例的电容器310的示意图。电容器310包括第一电极312、第二电极314和多组分层状介电膜316。多组分层状介电膜316包括第一表面320和与第一表面320分离且实质平行的第二表面322。多组分层状介电膜被夹在第一电极312 和第二电极314之间，使得第一电极312设置在第一表面320上并与第一表面320接触，第二电极14设置在第二表面322上并与第二表面322接触。第一电极312可与第一电源联接，第二电极14可与第二电源302联接。第一电源V_1和第二电源V_2可与电压源324 联接，该电压源314能够向电极312和314施加变化的偏置电压。

[0075] 尽管该膜特别适用于膜电容器应用，但举几个其它应用为例，也用于电缆、磁带、出于安全性和其它目的光学膜、压电传感器和食品包装。

[0076] 通过以下示例进一步对本发明进行说明，但不应将其解释为限制性的。本申请中引用的所有参考文献、专利申请、专利和公开的专利申请的内容通过引用并入本文中。

[0077] 示例

[0078] 在该示例中，多组分多层膜采用共挤出技术制造，以产生如图8所示的各种膜结构。多组分结构可构成由具有不同介电性能的聚合物A和B形成的层状结构。在典型的多层膜结构中，A或B或这两种聚合物作为膜的最外层存在。包括表面能在内的总表面特性受到外层的强烈影响。在所展示的创新中，可将具有合意表面能的第三聚合物添加到如图8所示的膜结构中，使得最外层构成新聚合物。新聚合物的存在影响膜的表面能，而不会显著牺牲介电性能。

[0079] 表1:不同体系的介电特性

[0080]

膜体系	组分 (PVDF/PC/聚合物 C)	介电常数 (10Hz)	击穿强度 (MV/m)	表面能 (达因 /cm^2)
$[PC/PVDF/PC]_n$	50/50	4.8	900±100	30
$PP[PC/PVDF]_nPP$	33.3/33.3/33.3	3.9	890±140	>40
$[PP/PVDF/PC/PVDF/PP]_n$	33.3/33.3/33.3	3.9	840±160	>40
$PE[PVDF/PET]_nPE[PVDF/PET]_nPE$	30/30/40	5.1 (PVDF/PET 芯)	880±90	--
$[POM/PVDF/POM/PC/POM]_n$	40/40/20	5.2	840±70	43

[0081] 参照表1，制造具有不同几何结构的膜以评估介电特性。制造具有诸如聚丙烯(PP)、聚乙烯、聚甲醛的第三聚合物的聚碳酸酯(PC)和聚偏二氟乙烯(PVDF)膜。以PP作为层状结构组分的膜的示例不影响膜的总介电性能，同时改善膜的表面能特性。与PC/PVDF膜体系相比，膜的总击穿强度没有显著变化，然而，其仍然显著优于PVDF 对照膜。膜的介电常数随组分的变化而变化。通过改变组分聚合物的比例，可进一步改变体系的介电常数。该第三聚合物可通过诸如层压、聚合物沉积或溶剂浇铸的若干技术在共挤出过程或后生产中在线加入。表面能也可通过诸如电晕处理或UV光化学的其它表面处理技术来改变。

[0082] 尽管已经说明和描述了本发明的优选实施例，但是应当理解，本发明不限于该实施例。在不脱离所附权利要求书所描述的本发明范围的情况下，许多修改、改变和变化对于本领域技术人员来说是将显而易见。多层聚合物介电膜主要旨在用于诸如除颤器、车辆电源系统、脉冲电源应用、钻孔系统等装置的膜电容器中，但也可用于与常规膜电容器和电池相比需要更高操作温度、更高效率、更快充电时间和更大充电-放电循环次数的任何地方。

[0083] 根据本发明的以上描述，本领域技术人员将理解改进、变化和修改。在本领域技术内的这些改进、变化和修改旨在由所附权利要求覆盖。本申请中引用的所有参考文献、出版物和专利通过引用整体并入本文。

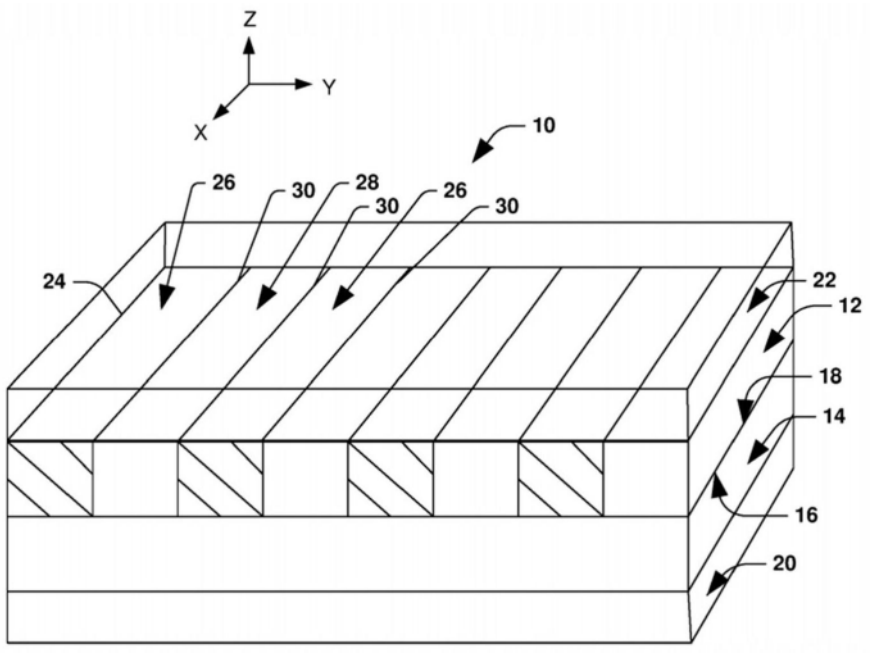


图1

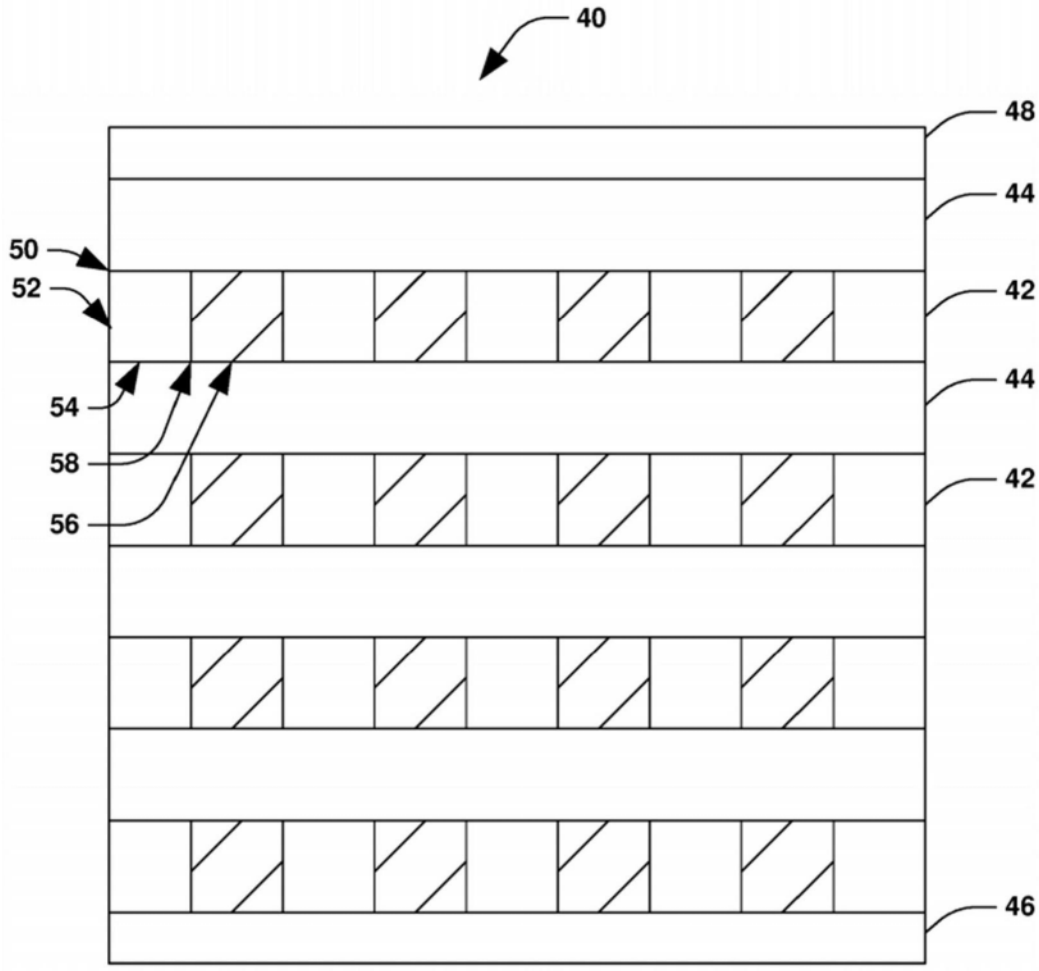


图2

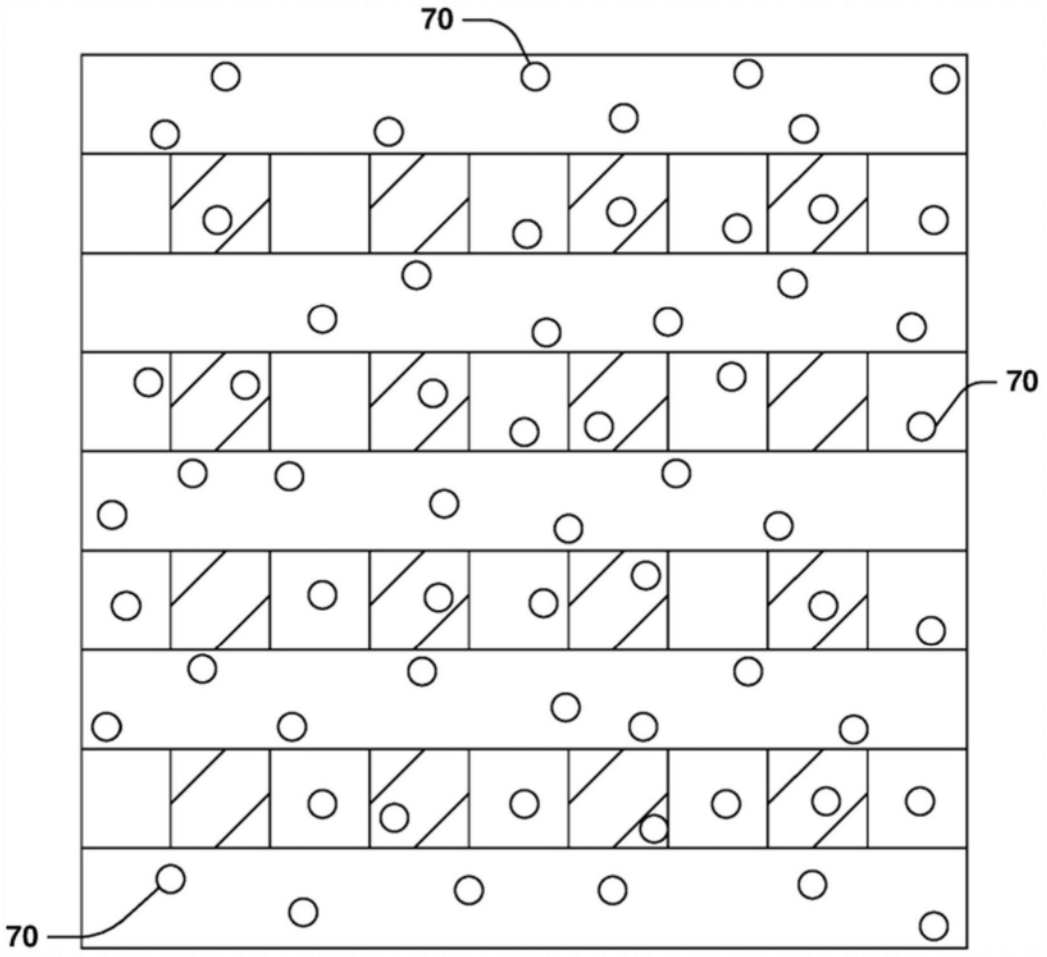


图3

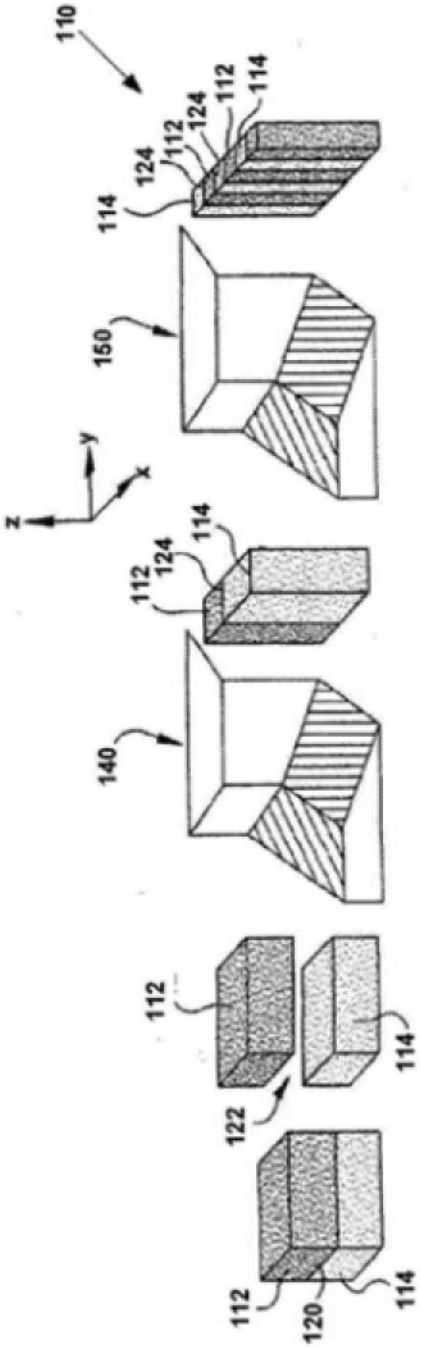

110
112
114
124
112
124
114
150
y
x
z
114
124
112
140
112
114
122
112
120
114

图4

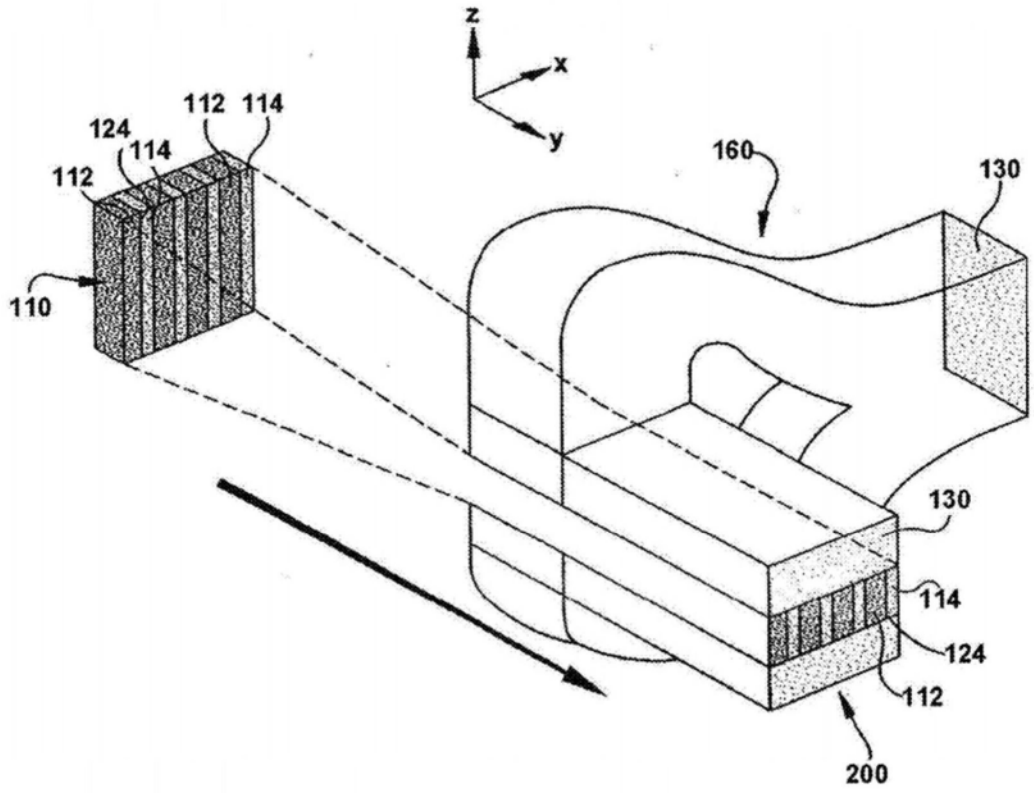


图5

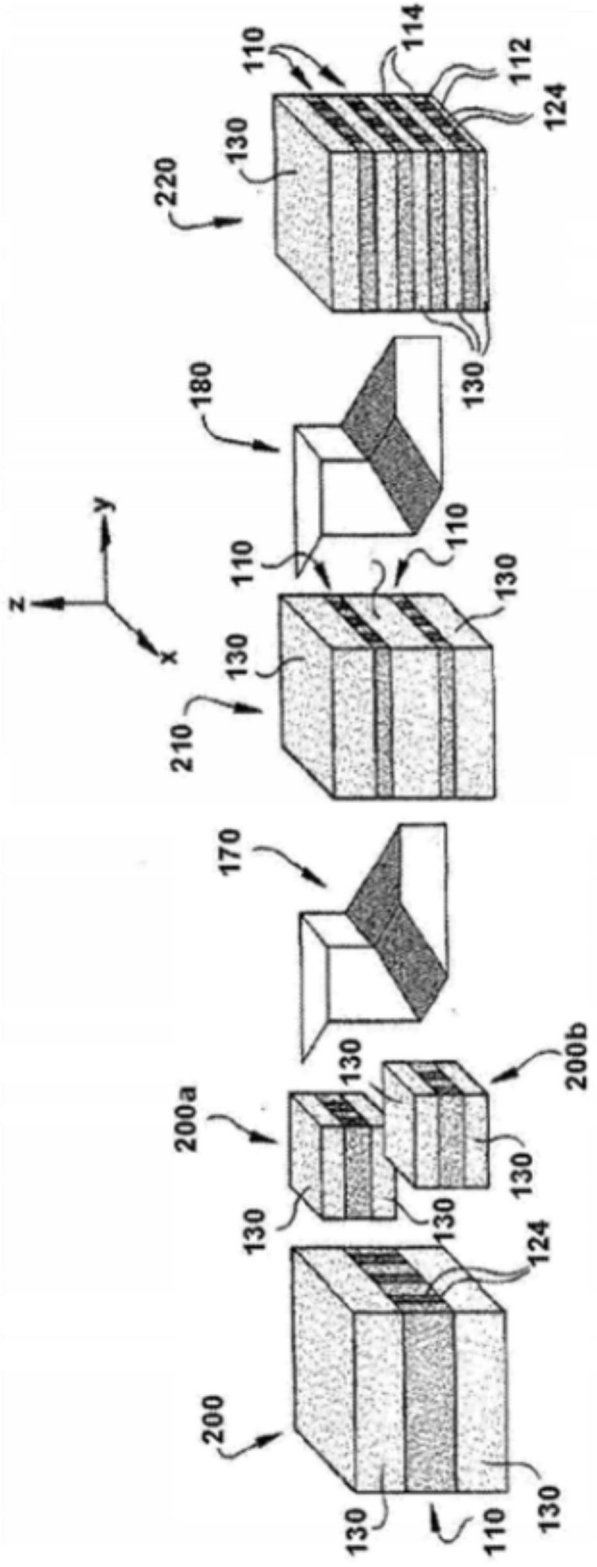

110
114
112
124
130
220
180
110
130
y
z
x
110
130
130
210
170
130
200b
200a
130
130
130
124
200
130
130
110

图6

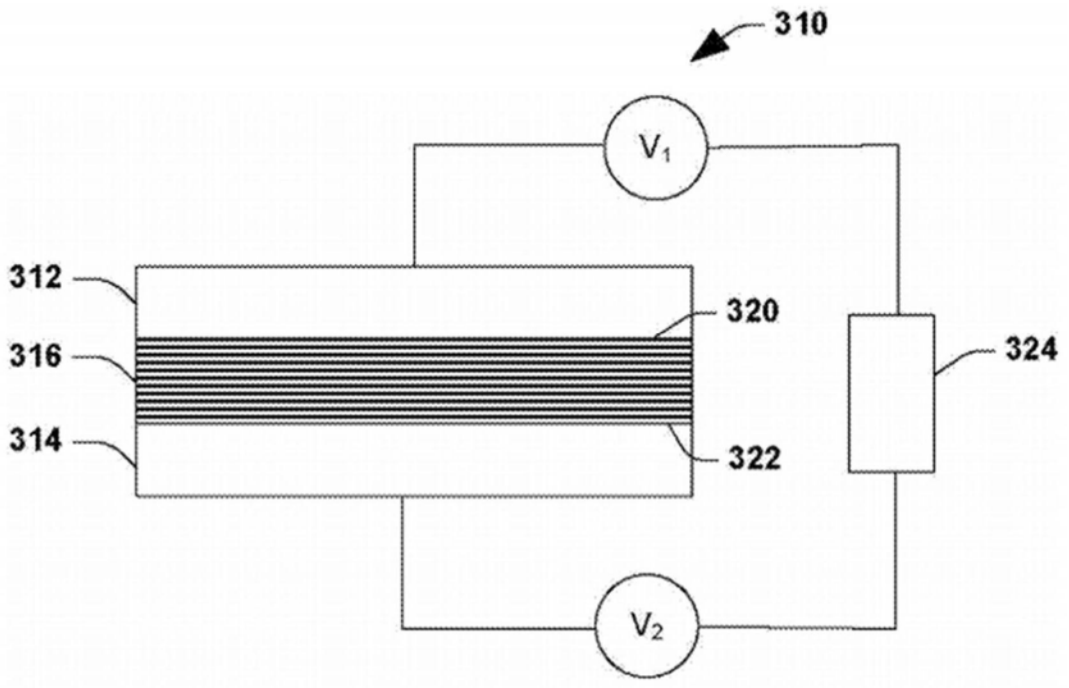


图7

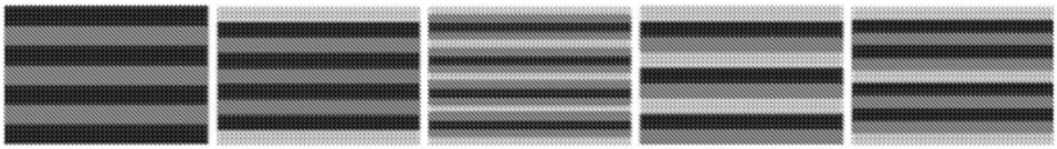


图8