

四氧化三铁负载石墨烯 / 聚偏氟乙烯复合 电介质材料的温敏极化特性

王子岳 郑阳阳 李玉超 战艳虎 张春梅 谢倩 陶绪泉

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

摘要 将水热合成四氧化三铁负载的石墨烯(rGO/Fe₃O₄)引入到聚偏氟乙烯(PVDF)基体中,制备三元复合电介质材料(rGO/Fe₃O₄/PVDF).利用 SEM、TEM、XRD、阻抗分析仪等测试手段对复合材料的形貌、结构、介电性能进行了表征,着重研究了材料在不同温度下的介电性能及极化特性.结果表明,Fe₃O₄的存在有效促进了石墨烯的分散,协同增强了 PVDF 电介质的介电性能.此外,复合材料的表面极化表现出了很强的温度依赖性,其介电常数随着温度升高而增大,尤其在玻璃化转变温度和熔点附近,材料表现出较大的介电松弛.

关键词 四氧化三铁;石墨烯;聚偏氟乙烯;介电性能;温敏极化;复合电介质材料

中图分类号 TB332

文献标识码 A

0 引言

聚合物复合电介质材料^[1]作为一种新型储能材料,具备质轻、柔韧、成膜性好的加工性能和损耗低耐击穿的电学性能,有望替代传统高介电陶瓷材料^[2,3],在嵌入式电容器、电气绝缘、智能材料等尖端仪器部件制造领域有着广泛的应用前景^[4,5].其中,在聚合物中添加具有高长径比的导电填料,如碳纳米管(CNT),石墨烯(graphene)等^[6-9],很低的用量即可获得较高的介电常数,并且能够保持高分子材料良好的柔韧性.然而,由于导电通道的形成,电介质体系容易导致较大的介电损耗.因此,如何设计具有高介电常数和低介电损耗的聚合物电介质材料是当前科研工作的热点.譬如:Li 等^[10]将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)修饰的石墨烯填充到了聚偏氟乙烯(PVDF)基体中,得到的 rGO@PVP/PVDF(1.72 vol%)复合材料的介电常数高达 662,而介电损耗仅有 0.2(100 Hz).

由于介质损耗的存在,电介质材料在使用过程中产生热量,温度升高,而聚合物材料熔点低,内部结构极易受温度影响而产生松弛,势必影响材料的介电性能和使用稳定性.研究者们也多从温度角度出发,探究电介质材料在恒变温条件下的温敏极化特性.如 Xu 等^[11]研究过 Ni/PVDF 电介质材料在 -50-150 °C 温度范围内的介电性能,发现复合材料在渗流阈值附近具有很大的介电常数和正温度系数效应.Chen 等^[12]报道了基于核-壳结构的 KTN@Ag/PVDF 电介质材料在变温条件下的频率依赖性,发现升高温度,材料的介电常数与介电损耗都升高;此外,作者通过介电模量探讨了该材料的温敏极化特性,发现三元电介质体系(KTN@Ag/PVDF)电子跃迁活化能明显高于二元体系(KTN/PVDF)的活化能,表明杂化体系需要更多的能量才能实现束缚电荷的跃迁.

本文将经 Fe₃O₄ 修饰改性后的石墨烯(rGO/Fe₃O₄)填充到 PVDF 基体中,制备出三元 rGO/Fe₃O₄/PVDF 复合电介质材料. Fe₃O₄ 的存在一方面可以促进石墨烯的分散,另一方面能有效促进材料表面极化,协同增强 PVDF 电介质的介电性能.本文主要研究了该材料的介电性能在恒温变温条件下的极化现象.

收稿日期:2019-04-06

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51407087);山东省自然科学基金项目(ZR2019MB053,BS2015NJ013);聊城大学 2019 大学生创新创业训练计划项目(CXCY2019Y013)

通讯作者:李玉超,男,汉族,博士,副教授,研究方向:复合材料,聚合物电介质,E-mail:liyuchao@lcu.edu.cn.

1 实验部分

1.1 实验试剂及材料

天然石墨由青岛天河石墨有限公司提供(平均粒径 $D = 30 \mu\text{m}$);聚偏氟乙烯由 Atofina Chemical Inc 公司提供(Kynar 740,质量密度为 $1.78\text{g}/\text{cm}^3$);聚苯乙烯磺酸钠(PSSNa,重均分子量 $= 2 \times 10^5$) 购置于美国 Sigma-Aldrich 公司;N,N-二甲基甲酰胺购置于 Sigma-Aldrich 公司(纯度 $> 99\%$); $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 从上海国药有限公司购买(纯度 $> 98\%$);水合肼和盐酸从 kernal 化学试剂有限公司(天津) 购买。

1.2 实验步骤

1.2.1 $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备. 用 Hummers 法^[13-15] 制备氧化石墨烯(GO). 取 80 mg 制备的 GO 溶于 60 mL 去离子水中, 超声 2 h, 加入 0.2 g PSSNa. 将溶于 400 mg FeCl_3 和 150 mg FeCl_2 的混合液缓慢倒入 GO 水溶液中, 超声 1 h. 升温至 60°C 后, 缓慢滴加 30% 的氨水, 调整混合液到 $\text{pH} = 9$, 反应 1.5 h 后加入 5 mL 水合肼还原制得 $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ^[16-17].

1.2.2 $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ 的制备. 将 PVDF 和 $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 分别溶于 DMF 溶剂中, 然后将两者混合, 超声 2 h 后 70°C 下烘干去除溶剂, 最后 220°C 下热压获得 $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ 复合电介质材料. 其制备示意图如图 1 所示.

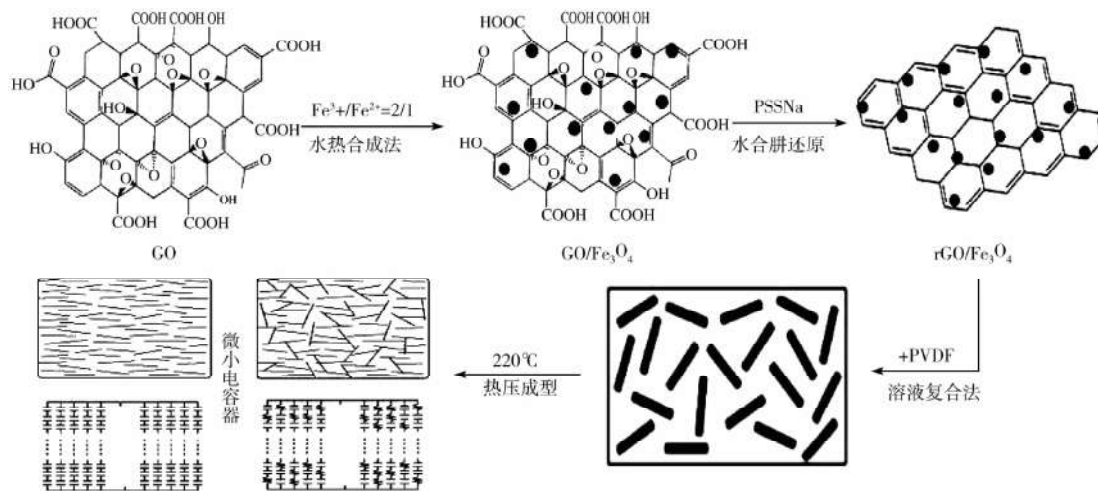


图 1 $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ 复合电介质材料的制备示意图

1.3 性能表征

用扫描电镜(SEM,德国卡尔蔡司 SIGMA500),透射电镜(TEM,Phillips CM200)和 X-ray 衍射分析仪(Philip Xpert diffractometer)对 $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ 纳米复合材料的结构和形貌进行了表征. 将样品置于程序控制的温箱中,其不同温度下的介电性能利用阻抗分析仪(Agilent 4294) 获得,温度范围为 $-60^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$,升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ 结构与形貌

图 2(a) 是 $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ TEM 电镜图,可见,石墨烯表面成功的负载了 Fe_3O_4 颗粒. 图 2(b) 是 rGO/PVDF 2.0 wt% 体系的 SEM 电镜图,可见,未负载 Fe_3O_4 的石墨烯在 PVDF 基体中极易团聚. 将负载 Fe_3O_4 的石墨烯填充到 PVDF 基体中(如图 2(c,d)), $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ 复合电介质材料的断面相对平整, $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 在 PVDF 基体分散较均匀. 图 2(e) 为改性石墨烯的 X 射线衍射图谱,可见氧化石墨烯的特征峰(12.4°) 经还原后消失,表明 GO 已有效还原;此外,石墨烯表面负载 Fe_3O_4 后,在 30.1° 、 35.4° 、 43.0° 、 56.9° 等处表现出明显的 Fe_3O_4 的特征峰,证明 Fe_3O_4 晶相的形成.

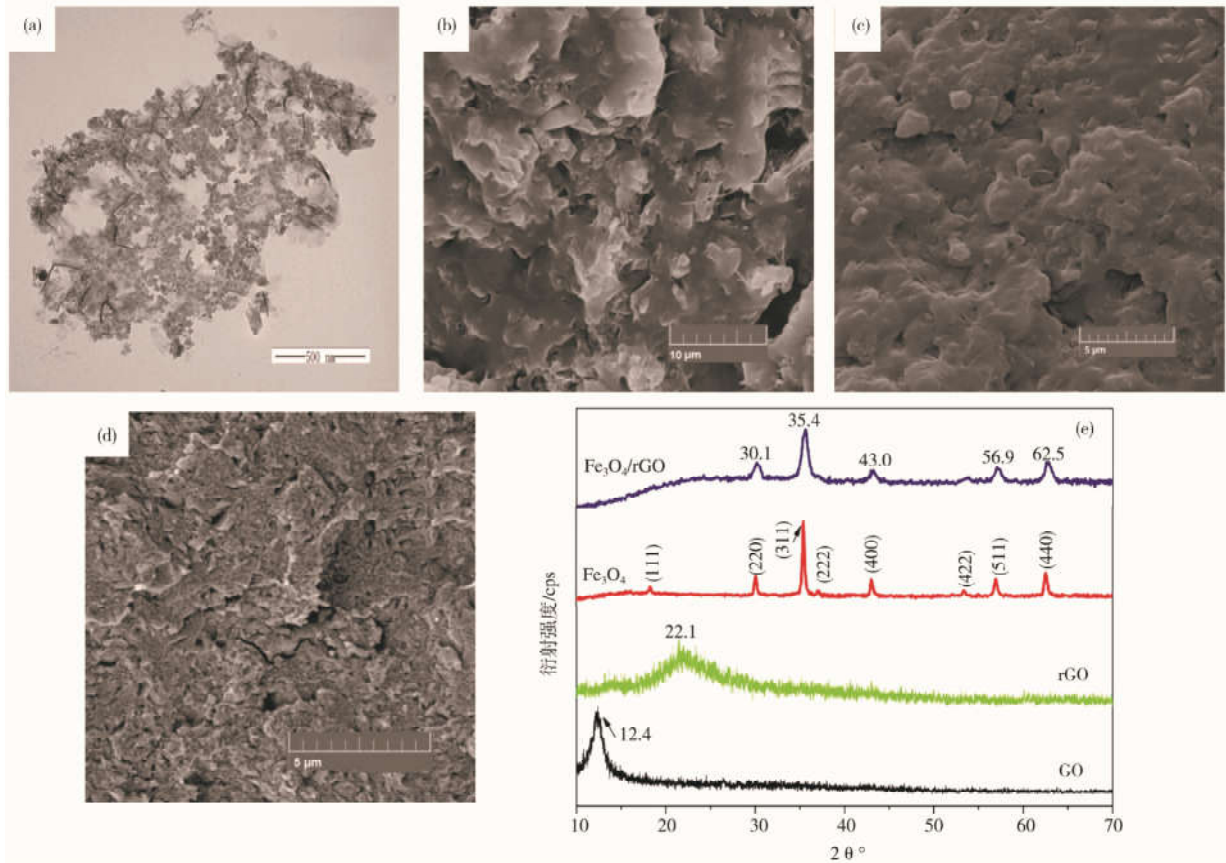


图2 (a) rGO/Fe₃O₄ 的 TEM 电镜图, (b) rGO/PVDF 2.0 wt%, (c) rGO/Fe₃O₄ /PVDF 0.5 wt%, (d) rGO/Fe₃O₄ /PVDF 2.0 wt% 体系的 SEM 图, (e) rGO/Fe₃O₄ 的 XRD 谱图

2.2 rGO/Fe₃O₄ /PVDF 材料的介电性能

图3为不同 rGO/Fe₃O₄ 含量下 rGO/Fe₃O₄ /PVDF 复合材料的介电频谱图,可见,填料含量对材料介电性能有很大影响.复合材料的介电常数随着 rGO/Fe₃O₄ 含量的增加而增加,这说明 rGO/Fe₃O₄ 的加入促进了 PVDF 基体的界面极化.在 100 Hz 下, rGO/Fe₃O₄ /PVDF 2.0 wt% 体系的介电常数高达 7765,是 1.0 wt% 体系的介电常数的 22 倍,是纯 PVDF 的 686 倍. Cui 等^[18] 报道过二元 rGO/PVDF 体系的介电性能,当 rGO 含量为 4.08 vol% 下,其介电常数为 148(1 kHz); Bi 等^[19] 报道的二元 Fe₃O₄ /PVDF 体系的介电性能,在 Fe₃O₄ 含量为 25 vol%, 介电常数高达 5240(100 Hz); Li 等^[20] 报道过钛酸钡包裹的石墨烯改性 PVDF 三元杂化体系(rGO/BaTiO₃ /PVDF),当 rGO/BaTiO₃ 含量为 30 vol% 时,其介电常数达 57.7,介电损耗仅有 0.076(1 kHz). Sun 等^[21] 将表面合成 MnO₂ 粒子的石墨烯填充到了 PVDF 基体中,在渗流阈值附近($f = 16.02 \text{ vol}\%$), rGO/MnO₂ /PVDF 电介质材料的介电常数高达 2360(1 kHz). 本报道的三元 rGO/Fe₃O₄ /PVDF 体系介电性能明显优于上述体系. 另外,复合电介质材料的介电常数随着频率的升高而降低,主要原因是材料内部极化跟不上外界频率的变化,介电常数越高的复合体系其随频率降低的就越快.

2.3 rGO/Fe₃O₄ /PVDF 材料的温度依赖性

图4(a)是 rGO/Fe₃O₄ /PVDF 1.0 wt% 体系的介电性能随温度变化曲线.可见,随温度升高,其介电常数增大,且在玻璃化转变温度(T_g) 和熔点(T_m) 附近,介电常数波动较大,这表明材料介电性能受聚合物材料内部分子运动影响明显.在玻璃化转变温度(T_g) 以下,链段被冻结,材料极化受阻,介电常数较低; T_g 温度以上,链段开始运动,极化加强,在 $-30-0^\circ\text{C}$ 范围内增强明显;随着温度的进一步升高,在 T_m 附近,介电

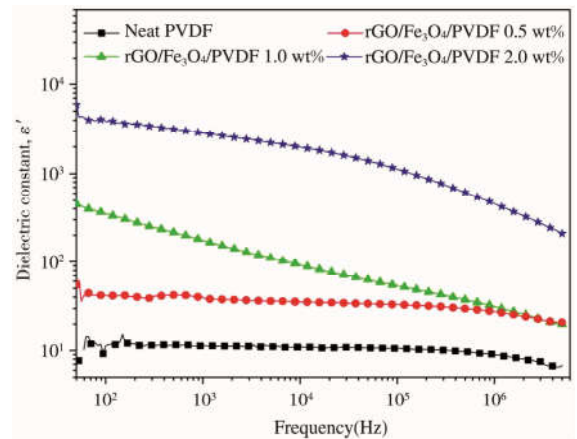


图3 rGO/Fe₃O₄ /PVDF 复合材料的介电频谱图

常数达到最高值;当超过 T_m , 聚合物分子链开始流动, 热运动导致极化建立困难, 介电常数降低. 由图 4(b) 为恒温条件下介电常数随频率变化曲线. 同样, 随着温度的升高, rGO/Fe₃O₄/PVDF 复合材料的介电常数随频率变化的幅度越来越大, 该复合材料的温度依赖性越来越强, 且低频下的温度依赖性要高于高频下的温度依赖性.

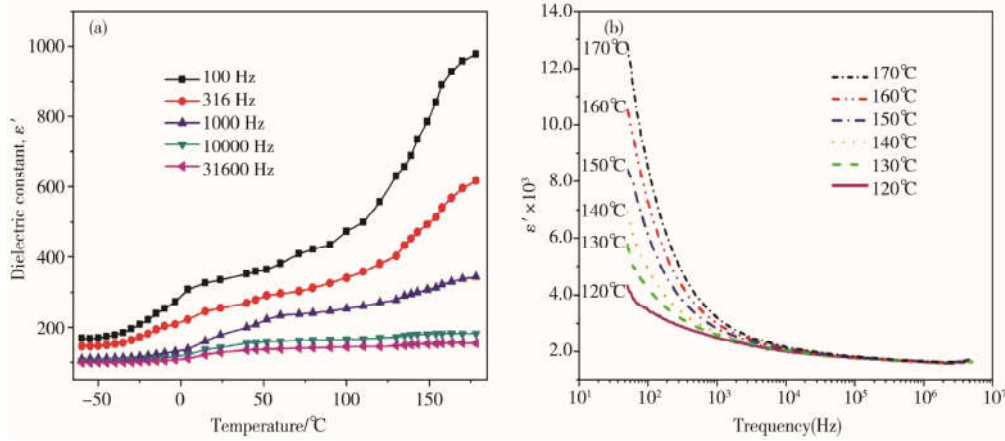


图 4 rGO/Fe₃O₄/PVDF 1.0 wt% 体系在变温(a) 和恒温(b) 条件下介电常数变化曲线

2.4 rGO/Fe₃O₄/PVDF 材料的介电模量

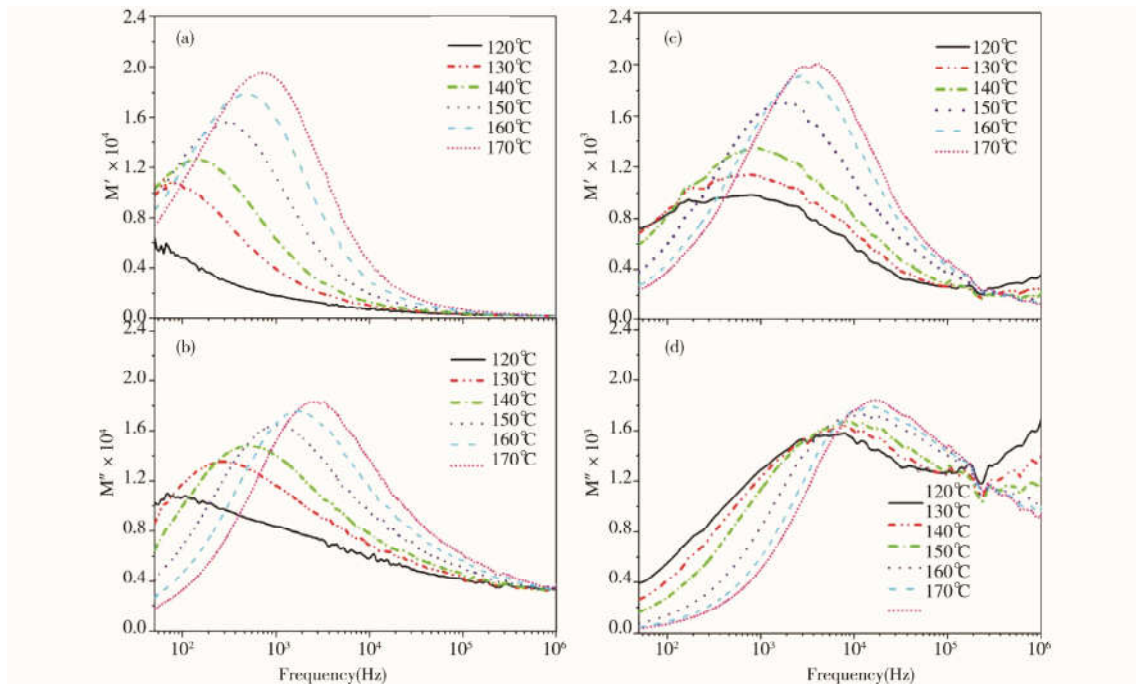


图 5 rGO/Fe₃O₄/PVDF (a, b) 0.5 wt% 和 (c, d) 1.0 wt% 复合材料复合材料介电模量曲线图

图 5 为 rGO/Fe₃O₄/PVDF 0.5 wt% 和 1.0 wt% 体系在不同温度下的介电模量随频率变化曲线. 由此可见, 复合材料的介电模量(M' 和 M'') 的松弛峰皆随温度的升高向高频移动, 表明材料介电松弛时间变短. 此外, 填料的加入对材料介电松弛影响显著, 其介电松弛峰随着 rGO/Fe₃O₄ 含量的升高向高频移动明显. 阿仑尼乌斯方程可以描述材料介电松弛过程^[22], 其活化激活能可得出

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right), \tag{1}$$

其中 f 为松弛峰峰值对应的频率; E_b 为活化激活能, 其单位为 kJ; T 为绝对温度 (K).

图 6 是经阿仑尼乌斯方程计算得到的 $M' - f$ 曲线松弛峰峰值对应的频率与温度线性拟合图. 由拟合方程斜率可计算得到活化激活能 (E_b), 由此可明显看出 rGO/Fe₃O₄/PVDF 1.0 wt% 体系的 E_b 要小于 rGO/Fe₃O₄/PVDF 0.5 wt% 体系. 表 1 为由阿仑尼乌斯方程拟合得到的不同复合电介质体系的活化激活能, 可见, E_b 随填料含量的增加而降低, 当含量较低的时候, 活化能降低较小, 表明低填充量填料的加入对复

合电介质极化影响较小;当填料含量进一步升高,达到其渗流阈值附近(1.0 wt%)时,其活化激活能降低剧烈,进一步说明了 rGO/Fe₃O₄ 的加入促进了 PVDF 偶极子的重定向,使得高填料含量体系有更易极化。

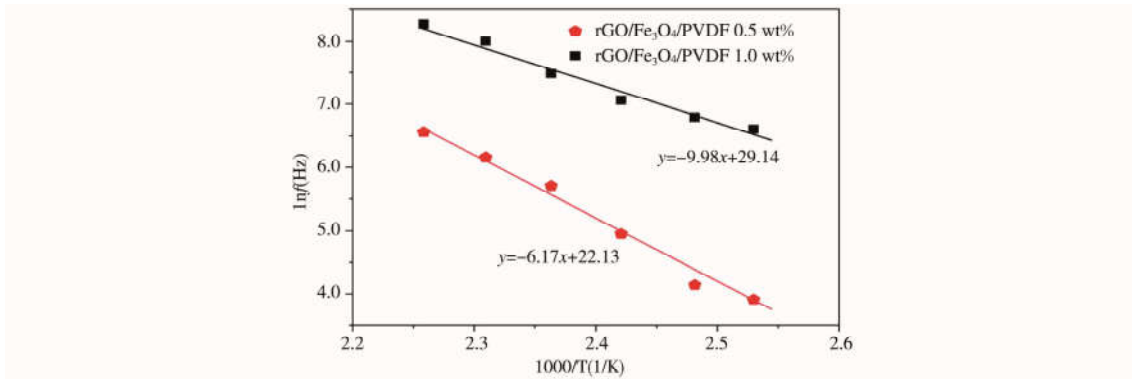


图 6 由阿伦尼乌斯方程得出的峰值频率($\ln f$)与温度($1/T$)线性拟合图

表 1 由阿伦尼乌斯方程确定的 rGO/Fe₃O₄/PVDF 体系的活化能

rGO/Fe ₃ O ₄ /PVDF/wt%	0	0.5	1.0
E_b/kJ	87.38 ± 4.57	82.94 ± 0.69	51.31 ± 0.59

3 结论

本文利用水热合成法制备出了改性石墨烯(rGO/Fe₃O₄),并通过溶液法将其引入 PVDF 基体中,得到 rGO/Fe₃O₄/PVDF 复合电介质材料,分别采用介电常数与介电模量的频率特征对电介质材料的介电性能及温敏极化性能进行了研究,发现温度变化对电介质介电性能影响显著:同一频率下,介电常数随温度升高而增大,且在玻璃化转变温度和熔点附近波动明显;介电松弛峰均随温度和含量的升高均向高频移动,表明随着温度的升高和填料的加入皆促进了复合材料的表面极化,降低了其极化活化能。

参 考 文 献

- [1] 党智敏,王海燕.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,2006,26:100-104.
- [2] 张智昊,李君艳,刘璐璐,等.K_{0.5}Bi_{1.5-x}Eu_xTi₁O₁₅高温铋层状压电陶瓷光电性能研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2019,32(1):88-92.
- [3] 刘春海,梁增基,李淑真,等.氧压对PLD技术制备0.935Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_{3-0.065}BaTiO_{3-0.01}Al₆Bi₂O₁₂薄膜的影响[J].聊城大学学报(自然科学版),2016,29(4):19-23.
- [4] Zhou W, Wang Z, Dong L, et al. Dielectric properties and thermal conductivity of PVDF reinforced with three types of Zn particles[J]. Composites Part A, 2015, 79: 183-191.
- [5] 张传玲,王瑶,邓元,等. Al 片/PVDF 介电复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2012, 29: 69-72.
- [6] Zhang T, Huang W, Zhang N, et al. Grafting of polystyrene onto reduced graphene oxide by emulsion polymerization for dielectric polymer composites[J]. Eur Polym J, 2017, 94: 196-207.
- [7] Moharana S, Mahaling R N, Silver(Ag)-Graphene oxide(GO)-Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVDF-HFP) nanostructured composites with high dielectric constant and low dielectric loss[J]. Chem Phys Lett, 2017, 680: 31-36.
- [8] Wan Y J, Zhu P L, Yu S H, et al. Barium titanate coated and thermally reduced graphene oxide towards high dielectric constant and low loss of polymeric composites[J]. Compos Sci Technol, 2017, 141: 48-55.
- [9] 吕新虎,王利平,李玉超,等. 氧化石墨烯/PMMA 复合材料的制备与表征[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2012, 25(1): 81-84.
- [10] Li H, Chen Z. Poly(vinylpyrrolidone) coated graphene/poly(vinylidene fluoride) composites films with dielectric permittivity and low loss[J]. Compos Sci & Technol, 2015, 121: 49-55.
- [11] Xu H P, Dang Z M, Bing N C, et al. Temperature dependence of electric and dielectric behaviors of Ni/polyvinylidene fluoride composites[J]. Appl Phys, 2010, 107: 034105.
- [12] Chen G, Wang X, Lin J, et al. Improvement of dielectric performance and temperature-dependent behavior of polyvinylidene fluoride composite with KTa_{0.5}Nb_{0.5}O₃@Ag nanoparticles[J]. Phys Chem C, 2017, 121: 15028-15043.
- [13] 陈芊, 楚英豪. Hummers 法制备氧化石墨烯[J]. 四川化工, 2016, 19: 14-16.

- [14] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Am Chem Soc, 1958, 80: 1339.
- [15] 赖婷,朱明芳,林碧敏,等.基于氧化石墨烯复合材料的实验设计[J].实验室研究与探索,2016,35:26-28.
- [16] Kassaei M Z, Motamedi E, Majidi M. Magnetic Fe₃O₄-graphene oxide/polystyrene Fabrication and characterization of a promising nanocomposite[J]. Chem Eng J, 2011, 172 (1): 540-549.
- [17] Liu C, Yan H X, Lv Q, et al. Enhanced tribological properties of aligned reduced graphene oxide-Fe₃O₄@ polyphosphazene/bismaleimides composites[J]. Carbon, 2016, 102: 145-153.
- [18] Cui L, Lu X, Chao D, et al. Graphene-based composite materials with high dielectric permittivity via an in situ reduction method[J]. Phys Status Solidi A, 2011, 208: 459-461.
- [19] Bi J, Gu Y, Zhang Z, et al. Core-shell SiC/SiO₂ whisker reinforced polymer composite with high dielectric permittivity and low dielectric loss[J]. Mater Des, 2016, 89: 933-940.
- [20] Li Y H, Shi Y J, Cai F Y, et al. Graphene sheets segregated by barium titanate for polyvinylidene fluoride composites with high dielectric constant and ultralow loss tangent[J]. Composites Part A, 2015, 78: 318-326.
- [21] Xue S J, Guo Q Z, Tao Q K, et al. Excellent dielectric properties of Polyvinylidene fluoride composites based on sandwich structured MnO₂/graphene nanosheets/MnO₂[J]. Composites Part A, 2014, 67: 252-258.
- [22] Li Y C, Ge X C, Wang L P, et al. Dielectric relaxation behavior of PVDF composites with nanofillers of different conductive nature[J]. Curr Nanosci, 2013, 9: 679-680.

Temperature-Dependence Polarization Characteristics of Graphene/Fe₃O₄/PVDF Composite Dielectric Materials

WANG Zi-yue ZHENG Yang-yang LI Yu-chao ZHAN Yan-hu

ZHANG Chun-mei XIE Qian TAO Xu-quan

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Hydrothermal synthesized Fe₃O₄ decorated graphene (rGO/Fe₃O₄) was introduced into polyvinylidene fluoride (PVDF) matrix to prepare ternary hybrid dielectric materials (rGO/Fe₃O₄/PVDF). The morphology, structure, thermal, electrical properties of the composites were investigated systematically by SEM, TEM, XRD and impedance analyzer. The dielectric properties and polarization characteristics of the materials at different temperatures were particularly explored. The results showed that the Fe₃O₄ effectively promoted the dispersion of graphene and synergistically enhanced the dielectric performance of PVDF dielectrics. In addition, the surface polarization of the composite exhibited a strong temperature dependence, and its dielectric constant increased with the increase of temperature, especially in the vicinity of glass transition temperature and melting point.

Key words ferroferric oxide; graphene; polyvinylidene fluoride; dielectric properties; temperature dependence polarization; composite dielectric material