文章编号:1673-5005(2013)05-0196-05　　doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2013.05.029

纳米碳/聚偏二氟乙烯高介电复合材料

薛庆忠, 褚良永, 雷　拓

(中国石油大学理学院,山东青岛 266580)

摘要:以多壁碳纳米管及多层石墨烯作为添加剂与聚偏二氟乙烯基体复合,制备介电性能优异的纳米碳/聚合物复合材料。通过 SEM,TEM,AFM,XPS,FT-IR 等手段对添加剂的结构、成分及其在聚合物基体中的分散性进行了表征。对多壁碳纳米管进行羧基及酯基修饰后,提高其在聚合物基体中的分散性,复合材料的介电性能明显提高。对多层石墨烯进行强碱水热处理后,多层石墨烯表面羟基含量增加,多层石墨烯/聚偏二氟乙烯复合材料的导电阈值增加,复合材料的介电性能大大增强,表现出比碳纳米管掺杂的复合材料更加优异的介电性能。

关键词:多壁碳纳米管; 多层石墨烯; 化学修饰; 介电复合材料

中图分类号: TQ 028　　　**文献标志码**:A

Nano carbon/poly (vinylidene fluoride) composites with high dielectric properties

XUE Qing-zhong, CHU Liang-yong, LEI Tuo

(*College of Science in China University of Petroleum*, *Qingdao* 266580, *China*)

Abstract: Polymer based composites with high dielectric properties were fabricated with multi-walled carbon nanotube (MWNTs) and few layer graphene nanosheets (FLGs) acting as conductive fillers. Using methods such as SEM, TEM, AFM, XPS, FT-IR, the composition and structure of nano-sized carbon materials and their dispersion in the polymer matrix were measured and characterized. After carboxylic and ester functionalization, the composites show significant increase in dielectric constant due to improvement of the dispersion of MWNTs in the polymer matrix. After one-step alkaline-mediated hydrothermal treatment, hydroxyl content increases on the surface of the FLGs. The percolation threshold of FLGs/polymer composites increases accordingly and the composites show better dielectric properties than nano-sized carbon materials.

Key words: multi-walled carbon nanotube; few layer graphene nanosheets; chemical modification; dielectric composites

聚合物基高介电复合材料与传统的介电材料(如陶瓷)相比,具有机械性能好、密度低、成本低、易加工等特点,在电气工程、微电子及微机电、生物工程等多种领域具有广泛应用[1-3]。因此,其研究受到人们的广泛关注。但聚合物材料的介电常数通常较小,如何提高其介电常数成为该领域研究的主要内容之一[4]。目前,在工程实际中主要通过在聚合物基体中加入其他组分提高其介电常数,如陶瓷、半导体、金属及碳材料等[5-8]。其中,碳材料因其密度小、添加量低、界面结合性好等优点而成为该领域的研究热点[9-10]。根据导电阈值理论,当导电添加剂的体积分数在阈值附近时,复合材料的介电常数会大大增加[11]。碳纳米管(MWNTs)及石墨烯(FLGs)等纳米碳材料与传统的碳材料如炭黑等相比,具有导电阈值低、力学性能好等优点,因此成为最有前途的聚合物介电复合材料添加剂[12-16]。然而,纳米碳材料极易发生团聚,难以在聚合物基体中均匀分散,对纳米碳材料进行化学修饰可以有效防止自身团聚,同时提高其与聚合物基体的界面结合能力[17-19]。笔者选择多壁碳纳米管和多层石墨烯两种纳米碳材料为导电添加剂与聚偏二氟乙烯(PVDF)复合,研究纳米碳材料的化学修饰对复合

收稿日期:2013-07-05

基金项目:国家自然科学基金项目(11374372)

作者简介:薛庆忠(1968-),男,教授,博士,博士生导师,研究方向为新型碳材料。E-mail:xueqingzhong@tsinghua.org.cn。

材料介电性能的影响,制备得到高介电性能的复合材料。

1　实　验

1.1　试剂和仪器

实验所用的试剂包括多壁碳纳米管、多层石墨烯、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、三氯甲烷、溴代十六烷、无水乙醇、氢氧化钠、浓硫酸、浓硝酸、稀盐酸,均为分析纯,实验用水为蒸馏水。

实验所用仪器主要包括 KQ-100DE 数控超声波清洗器、FA1004B 电子天平、水热反应釜、101-00B 电热恒温鼓风干燥箱、FW-4A 台式粉末压片机、SX2-4-13B 箱式电阻炉。

1.2　实验方法

1.2.1　多壁碳纳米管的化学修饰

配制 100 mL 浓硫酸和浓硝酸体积比为 3 : 1 的混酸溶液,放入 1 g 未处理的多壁碳纳米管后,在超声波清洗器中将上述混合物超声分散 6 h,使用聚偏二氟乙烯滤膜对混合物进行过滤,并用去离子水清洗,直至溶液的 pH 值为 5 ~ 7,在 55 ℃真空条件下干燥 8 h,得到羧基修饰的多壁碳纳米管。

将获得的羧基修饰的多壁碳纳米管放入氢氧化钠溶液(0.01 mol/L,100 mL)中超声分散 15 min。将 2 g 十六烷基三甲基溴化铵和 2 mL 溴代十六烷加入到混合液中,在 80 ℃下机械搅拌 8 h 得到黑色固体。加入三氯甲烷溶解后,除去不溶物,加入过量乙醇,黑色固体溶解出来,用乙醇清洗多次后,干燥过滤得到酯基修饰的碳纳米管。

1.2.2　多层石墨烯的化学修饰

配置 4 mol/L 的氢氧化钠溶液 60 mL,加入 2 g 表面活性剂十二烷基苯磺酸,将 0.2 g 多层石墨烯加入到上述溶液中,超声分散 1 h 后得到石墨烯均匀分散的混合物。将得到的混合液倒入 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,密封后在 180 ℃下反应 2 h,反应结束后空冷至室温。使用聚偏二氟乙烯滤膜对反应液过滤,并用去离子水进行清洗至滤液的 pH 值为 7 ~ 9,得到羟基修饰的多层石墨烯材料。

1.2.3　纳米碳/聚偏二氟乙烯复合材料的制备

分别将一定量的未修饰的多壁碳纳米管羧基修饰的多壁碳纳米管和酯荃修饰的多壁碳纳米管、未修饰的多层石墨烯、羟基修饰的多层石墨烯在 20 mL 无水乙醇中用超声波清洗器超声分散 3 h,之后加入一定量的聚偏二氟乙烯粉末,超声分散 2 h,得到混合均匀的悬浊液。将悬浊液倒入表面皿中,在温度为 70 ℃的烘干箱中烘干。将干燥后得到的混合物研磨为细微粉末,用粉末压片机压成薄片,在 200 ℃下热处理 3 h,将样品表面抛光,制成直径为 15 mm、厚度为 2 mm 的样品,最后在样品抛光面涂覆导电银胶进行电学性能测试。

1.3　分析仪器

使用 X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、投射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)及傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析材料的结构及形貌。

使用 HP4194A 网络矢量分析仪及 TH2828 精密数字电桥对复合材料的介电性能进行测试,测试内容主要包括样品在常温下频率范围为 20 Hz ~ 1 MHz 内的电容、介电损耗及阻抗。

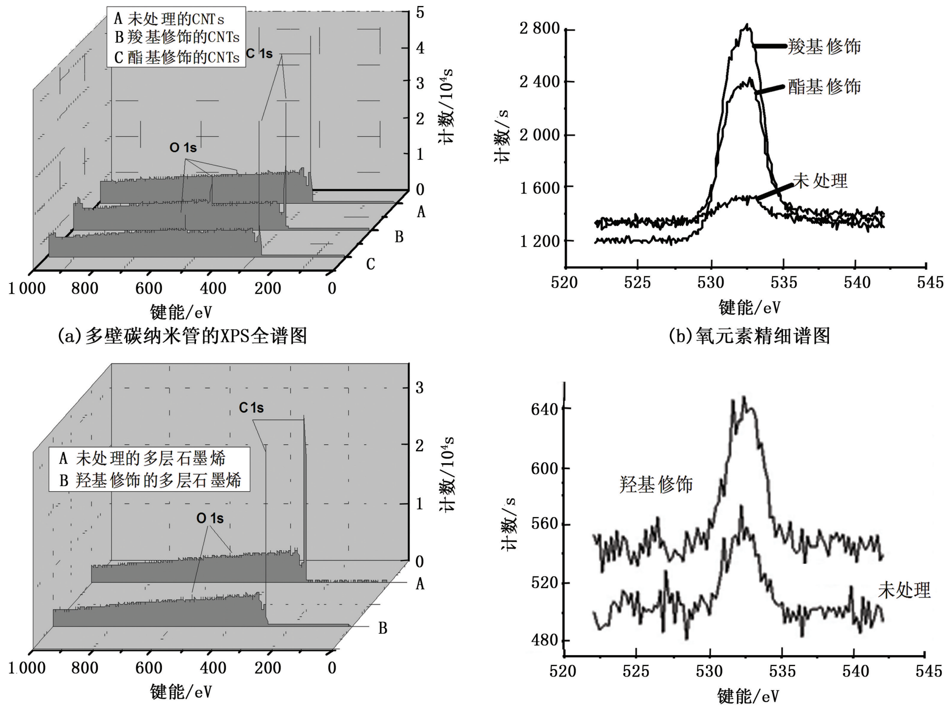
2　实验结果

2.1　XPS 分析

图 1 所示为修饰前后碳纳米管以及多层石墨烯材料的 XPS 全谱图和氧元素 1 s 精细谱图。可以看出,以上材料中均含有碳元素(285 eV)和氧元素(555 eV)。其中,未处理的碳纳米管及多层石墨烯材料的氧元素可能来源于其制备过程。由图 1(b)氧元素 1 s 精细谱图可以看出,羧基修饰碳纳米管所占面积最大,其次为酯基修饰碳纳米管和未处理的碳纳米管;由图 1(d)可以看出,强碱水热处理后的多层石墨烯所占面积大于未处理的多层石墨烯。这说明化学处理后,碳纳米管及多层石墨烯材料氧含量增加(表 1)。

2.2　FT-IR 分析

图 2 为修饰前后多壁碳纳米管以及多层石墨烯材料的红外光谱图。如图 2(a)所示,羧基及酯基修饰的多壁碳纳米管在 1735 cm^{-1} 及 1575 cm^{-1} 处出现吸收峰(羰基特征峰),说明羰基被修饰到多壁碳纳米管的表面。酯基修饰的多壁碳纳米管在 2 906 cm^{-1} 处(烷基链特征峰)及 1 196 cm^{-1} 处(酯基特征峰)出现吸收峰,说明酯基被修饰到多壁碳纳米管的表面。如图 2(b)所示,处理后的多壁碳纳米管在 1 622 cm^{-1} 处(C–O 特征峰)及 3 540 cm^{-1} 处(羟基特征峰)出现吸收峰,说明处理后羟基被修饰到多层石墨烯的表面。



(a) 多壁碳纳米管的XPS全谱图　(b) 氧元素精细谱图

(c) 多层石墨烯的XPS全谱图　(d) 氧元素精细谱图

图 1　修饰前后碳纳米管以及多层石墨烯材料的 XPS 全谱图和氧元素 1 s 精细谱图

Fig. 1　XPS full spectroscopy, narrow scan spectroscopy of O 1s of MWNTs and FLGs before and after modification

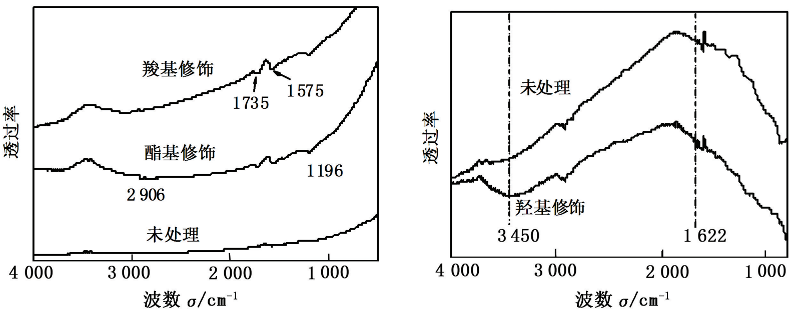
表 1　修饰前后多壁碳纳米管及多层石墨烯中各元素的含量

Table 1　Concentration of carbon and oxygen in MWNTs and FLGs before and after modification

材料	元素种类	峰位置	原子数目百分比/%
未处理的多壁碳纳米管	C1s	285	98.77
	O1s	555	1.23
羧基修饰多壁碳纳米管	C1s	285	91.01
	O1s	555	8.99
酯基修饰多壁碳纳米管	C1s	285	93.31
	O1s	555	6.69
未处理的多层石墨烯	C1s	285	98.88
	O1s	555	1.12
羟基修饰多层石墨烯	C1s	285	98.4
	O1s	555	1.60

2.3　TEM 及 SEM 表征

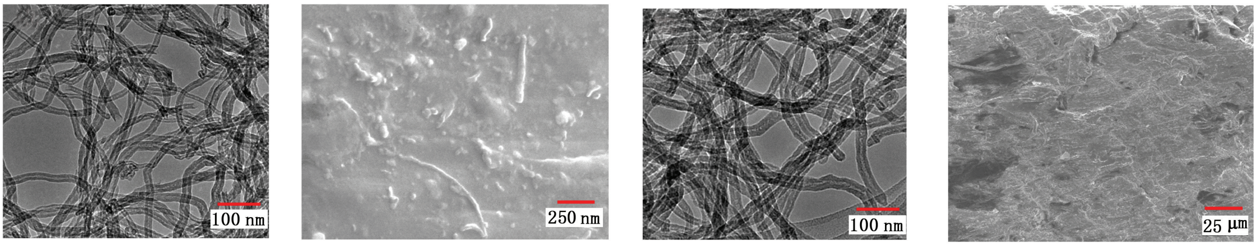
如图 3(a),(c),(e)所示,化学修饰并没有破坏碳纳米管自身的结构,不会影响复合材料力学、热学、电学性能的增强。如图 3(b),(d),(f)所示,MWNTs 均匀分散到聚合物基体中,其中,未处理的 MWNTs 与聚合物基体的界面明显,经过化学修饰后的 MWNTs 与聚合物基体之间的两相界面变模糊,说明其在聚合物基体中的分散性提高。如图 3(g),(h)所示,未处理的 FLGs 在聚合物基体中分散性较差,可以观察到明显的团聚现象(图 3(g)标红处),而羟基处理的 FLGs 与基体界面结合作用明显增强,在聚合物中的分散性明显改善。



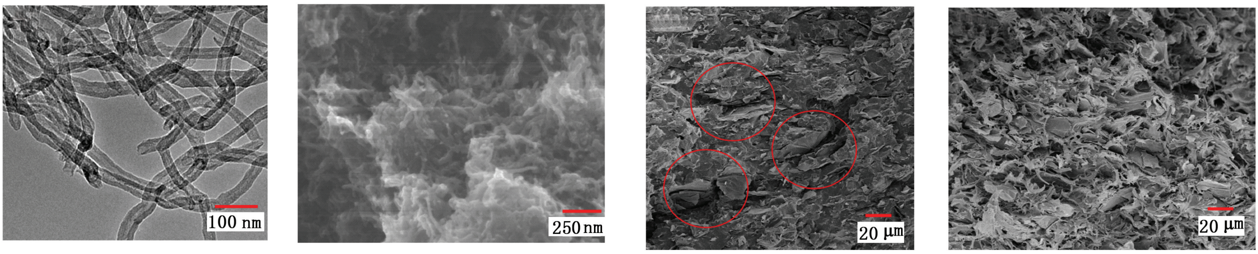
(a) 多壁碳纳米管　(b) 多层石墨烯材料

图 2　修饰前后多壁碳纳米管及多层石墨烯材料的红外光谱图

Fig. 2　FT-IR spectroscopy of pristine and modified MWNTs and FLGs



(a)未处理的MWNTs的TEM图　(b)未处理的MWNTs/PVDF复合材料SEM图　(c)羧基修饰的MWNTs的TEM图　(d)羧基修饰的MWNTs/PVDF复合材料SEM图



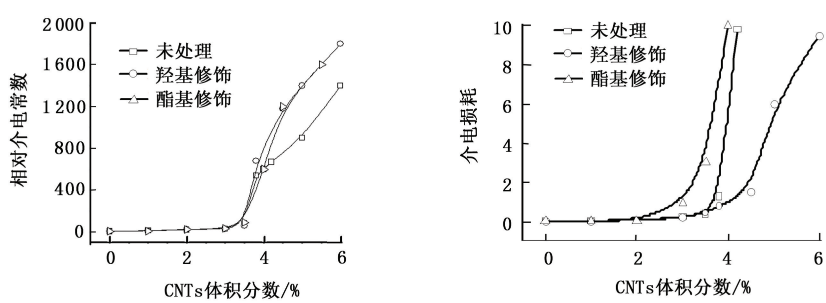
(e)酯基修饰的MWNTs的TEM图　(f)酯基修饰的MWNTs/PVDF复合材料SEM图　(g)未处理的FLGs/PVDF复合材料SEM图　(h)羟基修饰的FLGs/PVDF复合材料SEM图

图 3　修饰前后 MWNTs 的 TEM 图、MWNTs/PVDF 复合材料 SEM 图及 FLGs/PVDF 复合材料 SEM 图

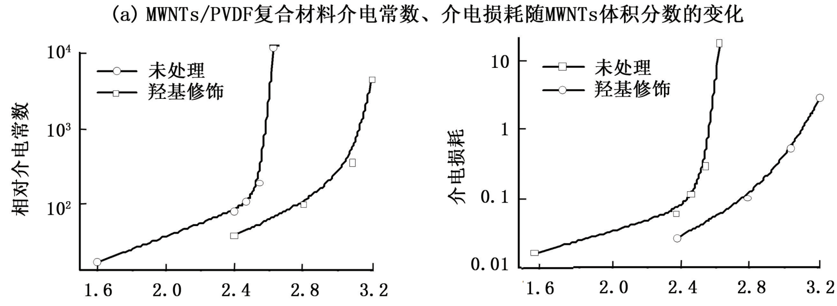
Fig. 3　TEM images of MWNTs, SEM images of MWNTs/PVDF composites and SEM images of MWNTs/PVDF composites before and after modification

2.4　电学性能测试

对于导电组分添加的聚合物复合材料而言,其介电常数的增加依赖于均匀分散的导电组分在聚合物基体中形成的大量的微小电容器,因此导电组分与聚合物基体的界面结合作用至关重要。如图 4(a)所示,三种 MWNTs/PVDF 复合材料表现出不同的介电性能,原因在于化学修饰可增强 MWNTs 与 PVDF 基体的结合力,从而提高其在聚合物中的分散性。其中,羧基修饰的 MWNTs/PVDF 复合材料在导电阈值附近表现出最佳的介电性能(介电常数为 1 200,介电损耗为 1,1kHz),说明羧基修饰的 MWNTs 与 PVDF 基体的结合力最强,这与分子动力学模拟方法得到的实验数据相一致[20]。



(a) MWNTs/PVDF复合材料介电常数、介电损耗随MWNTs体积分数的变化



(b)羟基修饰前后FLGs/PVDF复合材料介电常数、介电损耗随FLGs体积分数的变化

图 4　修饰前后电学性能测试结果对比

Fig. 4　Comparison of electric test results before and after modification

如图 4(b)所示,羟基修饰明显提高了 FLGs 在聚合物基体中的分散性,FLGs/PVDF 复合材料的导电阈值(体积分数)由 2.6% 增加至 3.2%。在羟基修饰 FLGs 体积分数为 3.2% 时,复合材料介电常数

为 4 500(介电损耗 2.8,1kHz)。

对比 MWNTs 与 FLGs 填充的 PVDF 复合材料介电性能发现,FLGs/PVDF 复合材料具有更低的阈值,原因在于 FLGs 具有极大的高径比相邻的 FLGs 之间易搭接形成导电网络;在阈值附近,FLGs/PVDF 具有更大的介电常数,原因在由片状的 FLGs 构成的微电容器,比二维管状的 MWNTs 构成的微电容器具有更大的电容值,可以储存更多的电荷。

3 结束语

利用强酸氧化的方法制备了羧基修饰的 MWNTs,以羧基修饰的 MWNTs 为原料在催化剂存在的条件下制备了酯基修饰的 MWNTs。利用强碱水热法制备了羟基修饰的 FLGs,通过 XPS、FT-IR 表征证明了化学修饰 MWNTs 及 FLGs 的成功制备。将化学修饰 MWNTs 及 FLGs 与 PVDF 复合,由 TEM、SEM 分析发现,化学修饰后的 MWNTs 及 FLGs 在聚合物基体中的分散性提高,得到了具有高介电性能的聚合物基复合材料。

参考文献:

[1] ZHANG Q M, LI H F, POH M, et al. An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant [J]. Nature, 2002,419(19):284-288.

[2] NABER C G, TANASE C, BLOM P W M, et al. High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors [J]. Nat Mater, 2005,4(1):243-248.

[3] WU J, NAN CW, LIN Y, et al. Giant dielectric permittivity observed in Li and Ti doped NiO [J]. Phys Rev Lett, 2002,89(21):217601-1-4.

[4] ARBATTI M, SHAN X, CHENG Z. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant [J]. Adv Mater, 2007,19(10):1369-1372.

[5] BAI Y, CHENG Z Y, BHARTI V, et al. High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites [J]. Appl Phys Lett, 2000,76(25):3804-3806.

[6] DANG Z M, SHEN Y, NAN C W. Dielectric behavior of three-phase percolative Ni-$BaTiO_3$/polyvinylidene fluoride composites [J]. Appl Phys Lett, 2002,81(4):4814-4818.

[7] NAN C W, XIE D, ZHANG Y H, et al. Dielectric behavior and dependence of percolation threshold on the conductivity of fillers in polymer-semiconductor composites [J]. Appl Phys Lett, 2004,85(1):97-99.

[8] SHEN Y, LIN Y, LI M, et al. High dielectric performance of polymer composite films induced by a percolating interparticle barrier layer [J]. Adv Mater, 2007,19(10):1418-1422.

[9] DANG Z M, WANG L, YIN Y, et al. Giant dielectric permittivities in functionalized carbon-nanotube/electro-active-polymer nanocomposites [J]. Adv Mater, 2007, 19(6):852-857.

[10] ZHANG S H, ZHANG N Y, HUA C, et al. Microstructure and electromechanical properties of carbon nanotube/poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoro-ehtylene) composites [J]. Adv Mater, 2005, 17(15):1897-1905.

[12] BERGMAN D J, IMRY Y. Critical behavior of the complex dielectric constant near the percolation threshold of a heterogeneous material [J]. Phys Rev Lett, 1977,39(19):1222-1225.

[13] LI Q, XUE Q, HAO L, et al. Large dielectric constant of the chemically functionalized carbon nanotube/polymer composites [J]. Composites Science and Technology, 2008,68(10):2290-2296.

[14] SUN L L, LI B, ZHAO Y, et al. Structure-induced high dielectric constant and low loss of CNF/PVDF composites with heterogeneous CNF distribution [J]. Nanotechnology, 2010,21(30):305702-8.

[15] ROMASANTA L J, HERNÁNDEZ M, LÓPEZ-MANCHADO M A, et al. Functionalised graphene sheets as effective high dielectric constant fillers [J]. Nanoscale Res Lett, 2011,6(1):508-514.

[16] ZHAN Y, YANG J, ZHOU Y, et al. Nitrile functionalized graphene for poly(arylene ether nitrile) nanocomposite films with enhanced dielectric permittivity [J]. Material Letters, 2012,78(1):88-91.

[17] TANG H, EHLERT G J, LIN Y, et al. Highly efficient synthesis of graphene nanocomposites [J]. Nano Lett, 2012,12(1):84-90.

[18] WU C, HUANG X, WANG G, et al. Hyperbranched-polymer functionalization of graphene sheets for enhanced mechanical and dielectric properties of polyurethane composites [J]. J Mater Chem, 2012,22:7010-7019.

[19] LEE C G, WEI X D, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008,321(5887):385-388.

[20] XIE J, XUE Q, CHENG H, et al. Different factors' effect on the SWNT-fluorocarbon resin interaction: a MD simulation study [J]. Computational Materials Science, 2010,49(1):148-157.

(编辑 修荣荣)