

石墨烯/聚乙烯醇/聚偏氟乙烯基纳米复合薄膜的介电性能

冯奇 李梦凯 唐海通 王晓东 高忠民 孟繁玲

Dielectric properties of graphene/poly(vinyl alcohol)/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites films

Feng Qi Li Meng-Kai Tang Hai-Tong Wang Xiao-Dong Gao Zhong-Min Meng Fan-Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 188101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.188101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

THz 谐振腔型石墨烯光电探测器的设计

Design and performance analysis of THz microcavity-enhanced graphene photodetector

物理学报.2016, 65(16): 168101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.168101>

化学气相沉积法制备的石墨烯晶畴的氢气刻蚀

Hydrogen etching of chemical vapor deposition-grown graphene domains

物理学报.2016, 65(9): 098101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.098101>

基于石墨烯互补超表面的可调谐太赫兹吸波体

Tunable terahertz absorber based on complementary graphene meta-surface

物理学报.2016, 65(1): 018101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.018101>

含石墨烯临界耦合谐振器的吸收特性研究

Study on the absorbing properties of critically coupled resonator with graphene

物理学报.2015, 64(23): 238103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.238103>

单层石墨烯带传输模式及其对气体分子振动谱的传感特性研究

Transmission mode of a single layer graphene and its performance in the detection of the vibration spectrum of gas molecular

物理学报.2015, 64(19): 198102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198102>

# 石墨烯/聚乙烯醇/聚偏氟乙烯基纳米复合薄膜的介电性能\*

冯奇<sup>1)</sup> 李梦凯<sup>1)2)</sup> 唐海通<sup>1)</sup> 王晓东<sup>1)</sup> 高忠民<sup>3)</sup> 孟繁玲<sup>1)†</sup>

1) (吉林大学材料科学系, 教育部汽车材料重点实验室, 长春 130012)

2) (吉林省计量科学研究院, 长春 130103)

3) (吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

(2016年4月25日收到; 2016年6月12日收到修改稿)

石墨烯由于具有良好的力学性能、高的电子传递能力以及相对较低的生产成本等优势而受到广泛关注, 但现在多将其直接分散在聚合物中提高聚合物的介电性能. 本工作中, 制备出了还原氧化石墨烯/PVA/聚偏氟乙烯(PVDF)的三相纳米复合薄膜. 首先把聚乙烯醇(PVA)和氧化石墨烯(GO)分散于二甲基亚砜(DMSO)中, 得到PVA非共价键修饰的GO, 再将PVDF溶于该混合液体中, 通过溶液浇注以及低温加热过程得到三相纳米复合薄膜. 实验结果表明, 在120 °C下, GO可以被热还原成还原氧化石墨烯(RGO), 且可以促进PVDF的 $\alpha$ 相向 $\beta$ 相转变. PVA修饰RGO比单纯RGO在PVDF基体中分散性要好, 且使PVDF的球晶尺寸大大降低, 复合薄膜的介电性能大幅提高. RGO/PVA/PVDF复合膜的渗流阈值 $f_{*01}^*$ 约为8.45 vol.%, 在 $10^2$  Hz时RGO/PVA/PVDF复合膜的介电常数大约是纯PVDF的238倍. 本工作为制备介电性能高、生产成本低、操作简单的聚合物纳米复合材料提供了一种好的方法.

**关键词:** 石墨烯, 聚偏氟乙烯, 纳米复合材料, 介电性能

**PACS:** 81.05.ue, 81.07.-b, 06.60.Ei

**DOI:** 10.7498/aps.65.188101

## 1 引言

电容器是一种非常重要的储能材料, 具有存储电荷的能力, 广泛应用于航空航天、工业控制、电子信息等领域. 随着电子信息技术的快速发展, 对电容器的应用要求越来越趋向于轻型化、微型化和高稳定性的方向. 因此, 大量研究者的研究重点移向高储能密度电容器. 介电材料是微机电容和高成本存储电容器的重要组成部分, 被广泛应用在微电子和能源存储领域<sup>[1,2]</sup>, 介电材料的储能能力会在很大程度上影响电容器的性能. 介电材料本身可以分为无机陶瓷介电材料、聚合物介电材料及复合介电材料, 由于陶瓷材料加工性能

差以及单一聚合物较低的介电常数等限制逐渐被以陶瓷、金属粒子、导电纳米粒子<sup>[3]</sup>作为填料且具有良好柔性的复合聚合物介电材料所替代. 聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)由晶态和非晶态两部分组成<sup>[4]</sup>, 具有良好的物理性能和化学稳定性, 且聚偏氟乙烯及其共聚物的介电常数高于大多数聚合物, 因此受到广泛的关注<sup>[5,6]</sup>. Dang等<sup>[7]</sup>首先报道了在PVDF基体中用导电镍粉作为填充材料制得两相复合材料, 结果显示复合材料的渗流阈值在17 vol.%, 在 $10^2$  Hz时, 室温有效介电常数在400左右, 是PVDF的40倍. Dang等<sup>[8]</sup>报道了一种碳纳米管/PVDF复合材料, 通过添加碳纳米管来提高聚合物介电性能, 复合材料的渗流阈值在8.0 vol.%附近, 当频率在 $10^3$  Hz时

\* 国家重大科学仪器设备开发专项(批准号: 2012YQ24026407)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mfl@jlu.edu.cn

介电常数大约为600. 石墨烯具有良好的导热和力学性能、比表面积大、电子传递能力强以及相对较低的生产成本等优异的性能, 引起了广大研究者的兴趣<sup>[9-16]</sup>. Ansari 和 Giannelis<sup>[17]</sup>报道了通过热还原氧化石墨烯作为填料填充在PVDF基体中得到纳米复合材料, 报道中复合材料有一个较低的渗流阈值, 大约2 wt.%, 并且复合材料的电导率和存储模量都得到提高. Wang等<sup>[18]</sup>报道的聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)共价修饰石墨烯并作为填料填充在PVDF基体中, 得到三相纳米复合材料, 相比于两相复合材料, 三相纳米复合材料在 $10^3$  Hz下有更高的介电常数和更低的介电损耗. Chu等<sup>[19]</sup>使用了一种新型的三明治结构(few-layer graphene nanosheets, FLGs)/PVDF复合材料, 三明治结构的FLGs/PVDF复合材料在 $10^3$  Hz时介电常数可以高达4500, 介电损耗为2.9. Cho等<sup>[20]</sup>报道了PVDF/NH<sub>2</sub>—处理纳米点/还原石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)纳米复合材料, 相比原PVDF(介电常数 $\epsilon' \approx 11.6$ 和能量密度 $U_e \approx 1.8$  J/cm<sup>3</sup>)表现出较高的介电常数( $\epsilon' \approx 60.6$ )和更大的能量密度( $U_e \approx 14.1$  J/cm<sup>3</sup>). 本文通过改进的Hummers法制备氧化石墨烯, 通过PVA对其进行非共价键修饰, 避免了共价键修饰会使还原后碳原子上连接化学基团限制石墨烯的导电性从而使其介电性能降低的问题<sup>[21]</sup>, 并把他们超声分散在二甲亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)溶液中, 然后将不同分数的PVDF分散在混合液中采用先复合后热还原的方法<sup>[22]</sup>制备三相纳米复合薄膜材料.

## 2 实验

### 2.1 实验试剂

膨胀石墨; 分析纯的高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>); 硝酸钠(Na<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>) (天津市光复科技发展有限公司), 含量  $\gg 99.0\%$ ; 浓盐酸(HCl), 质量分数36%, 分析纯(北京北化精细化学品有限责任公司); 分析纯的浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (北京化工厂); 30%过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 分析纯(北京化工厂); DMSO, 分析纯(天津市富宇精细化工有限公司); PVA, 分子量44.05 n, 集合度 $1750 \pm 50$ , (天津市天大化工实验厂); PVDF, 牌号Solef 1011, 上海Solvay有限公司

提供; YC-05银系单组分导电胶(南京喜力特胶黏剂有限公司).

### 2.2 实验过程

采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯(graphene oxide, GO), 将80 mL浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>慢慢加入到冰水浴中的500 mL锥形瓶中, 加入1.6 g Na<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>使其充分溶解后, 加入2 g膨胀石墨, 然后缓慢加入9 g KMnO<sub>4</sub>(一小时加完), 将上述溶液在冰水浴中保持12 h后升温至35 °C, 保温2 h, 继续升温到60 °C, 保温18 h, 将300 mL去离子水加入到上述混合液中, 溶液呈红棕色, 向其中滴加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(<6 mL)至无气泡停止, 溶液呈黄色, 然后用HCl离心洗涤, 最后用去离子水洗至呈中性, 将离心出的沉淀物分成两份分别冷冻干燥和真空干燥24 h, 得到棕黄色固体, 用研钵研成粉末备用.

RGO/PVA/PVDF复合薄膜的制备, 先将GO超声3 h使其充分分散在20 mL的DMSO中, 再加入一定量的PVA (GO : PVA = 1 : 4)超声2 h使其溶解, 当上述混合液充分溶解后再加入适量PVDF粉末超声2 h, 使其充分溶解在混合液中, 得到分散良好的三相混合分散液, 最后通过蒸发溶剂法, 将三相混合液倒入60 mm直径的培养皿中脱气0.5 h, 再真空干燥36 h (真空度0.08 MPa), 得到复合薄膜材料, 将薄膜剪成一定尺寸方片, 在120 °C, 20 MPa压力下热压2 h, 最终得到多层膜RGO/PVA/PVDF复合材料, 最后用准备好的夹具固定好, 在薄膜两面涂上导电性良好的导电银胶用于测试介电性能, 复合薄膜的厚度约为0.3—0.4 mm.

## 3 结果与讨论

首先通过改进的Hummers方法制备氧化石墨, 然后用不同的方法干燥, RGO是将GO在120 °C真空干燥36 h, 且在120 °C下热压机上热压2 h得到. RGO/PVA是将GO与PVA分散在DMSO溶剂中, 在与上述相同实验条件下得到.

图1为X射线衍射图谱, 图中石墨的衍射峰出现在 $2\theta \approx 26.3^\circ$ 处, 对应(002)晶面, 对应于膨胀石墨的有序规整的层状排列结构. 冷冻干燥GO和真空干燥的GO都在 $2\theta \approx 9.86^\circ$ 处出现了一个明显的

特征峰, 对应氧化石墨的(001)晶面, 这与文献中报道的一致<sup>[23]</sup>, 而在 $2\theta \approx 26.3^\circ$ 没有出现衍射峰, 表明石墨被氧化后有新的含氧集团加入造成面间距增加, 生成了新的晶体结构. 通过对比氧化石墨和纯石墨的衍射图谱可以发现GO特征峰的峰宽明显比纯石墨的峰宽很多, 说明石墨被氧化后晶粒的尺寸变小. 通过对比不同干燥方法得到的GO, 冷冻干燥的GO的峰宽明显高于真空干燥的, 说明经过冷冻干燥能够获得晶粒尺寸更小的GO. RGO在 $2\theta \approx 22.66^\circ$ 处出现了明显的衍射峰, 而在其他位置的衍射峰消失, 这与之前报道一致, 表明在这种实验条件下氧化石墨已被还原. 通过对比热压后的PVA与纯PVA的X射线衍射(XRD)曲线, 观察到两种曲线基本相近, 说明在我们的实验条件下不会对PVA晶体结构产生影响. 观察RGO/PVA的曲线可以看到在 $2\theta \approx 20^\circ$ 以及 $2\theta \approx 22.66^\circ$ 左右出现两个衍射峰并且可以看出在 $2\theta \approx 22.66^\circ$ 处的衍射峰明显增强, 这是由于加入RGO后特征峰相互叠加的结果.

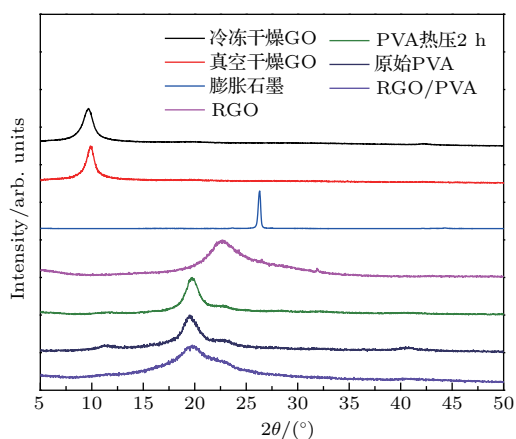


图1 (网刊彩色) 冷冻干燥GO、真空干燥GO、膨胀石墨、RGO、热压后的PVA、纯PVA和RGO/PVA的XRD谱  
Fig. 1. (color online) X-ray diffraction spectra of freeze-drying GO, vacuum drying GO, expanded graphite, after hot pressing of PVA, pure PVA and RGO/PVA.

晶粒尺寸的计算可以根据谢乐公式:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}, \quad (1)$$

其中,  $D$ 为晶粒度,  $\lambda$ 为衍射光线波长(0.15046 nm),  $B$ 为半峰宽,  $\theta$ 为衍射角的一半,  $K$ 为常数( $\approx 0.89$ ).

图2所示为GO和RGO的紫外可见吸收光谱图, GO和RGO紫外样品制作是通过分别将GO与

RGO分散在乙醇溶剂中, 然后将所得溶剂加入到比色皿中进行测量. 图2的光谱图中可以反映出GO被还原成RGO. 其中红色的曲线表示GO的光谱图, 我们可以看见有两个明显的吸收峰分别出现在231 nm和298.5 nm处, 他们分别对应GO纳米片中的C=C的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁峰, 以及GO纳米片边缘的C=O结合 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁峰<sup>[24]</sup>. 而在RGO的吸收光谱中由于我们用的乙醇为溶剂, 当GO被还原以后在溶剂中很难分散, 在上清液中所含纳米颗粒较少, 因此峰比较弱, 但是我们还是可以看见在271.2 nm处有一个较弱的吸收峰, 这是由于GO中C=C的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁峰由231 nm处红移到271.2 nm处<sup>[25]</sup>, 因此也可进一步证明GO被很好地还原成RGO.

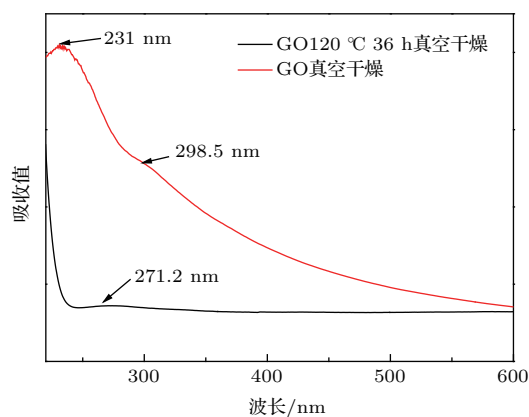


图2 (网刊彩色) GO和RGO的紫外可见吸收光谱  
Fig. 2. (color online) UV-visible absorption spectra of GO and RGO.

首先将1滴GO加入到DMSO溶液中, 稀释至溶液呈澄清透明的程度, 然后将所得溶液涂在硅片上60 °C真空干燥制得原子力显微镜(AFM)试样. 图3(a)给出GO的2D AFM图像及其厚度曲线, 通过图像可以看到GO的片状结构, 其厚度为2 nm左右, 与石墨烯片的0.5 nm相比厚度增加了很多, 这主要是由于石墨被氧化以后在其表面引入了大量的含氧基团, 含氧基团的加入使得片层间距明显提高. GO/PVA的AFM样品制法与GO相同, 通过观察图3(b)可以看出片状的GO/PVA厚度在4 nm左右, 厚度明显增加, 主要是由于GO与PVA之间有强烈的氢键相互作用, 使PVA包覆在GO表面形成GO/PVA的复合结构, 这也很好地表明了GO被PVA很好地包裹.

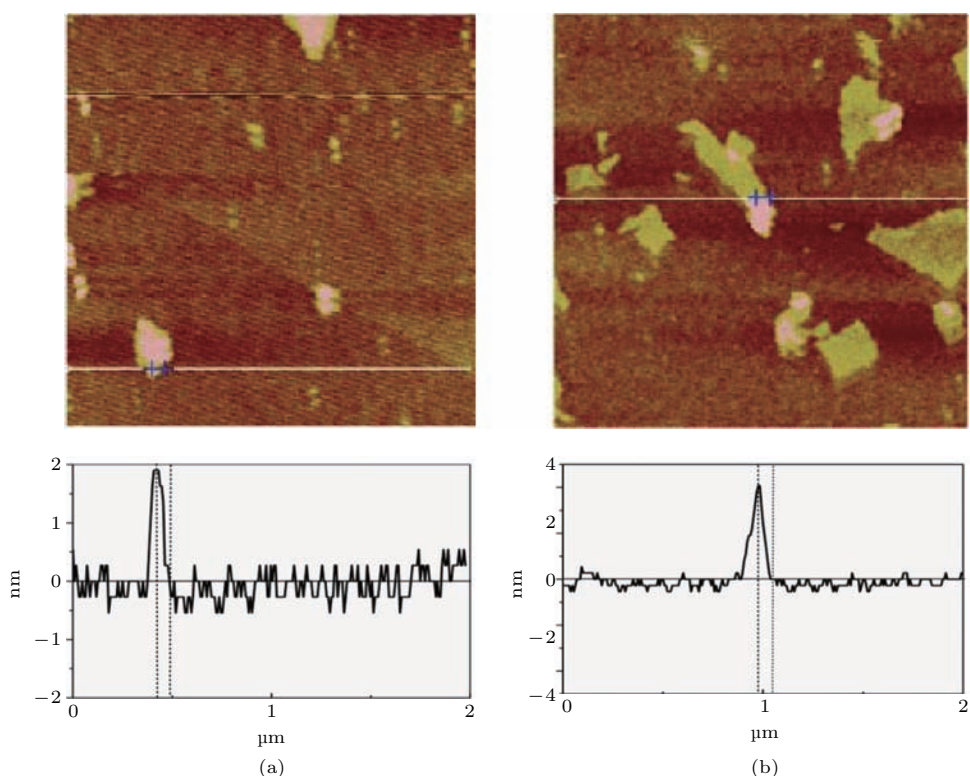


图3 (网刊彩色) (a), (b) 分别为 GO 和 GO/PVA 沉积在硅片上的 2D AFM 图像以及其厚度曲线

Fig. 3. (color online) Typical AFM tapping-mode images and its thickness curves of (a) GO and (b) GO/PVA deposited on silicon wafer.

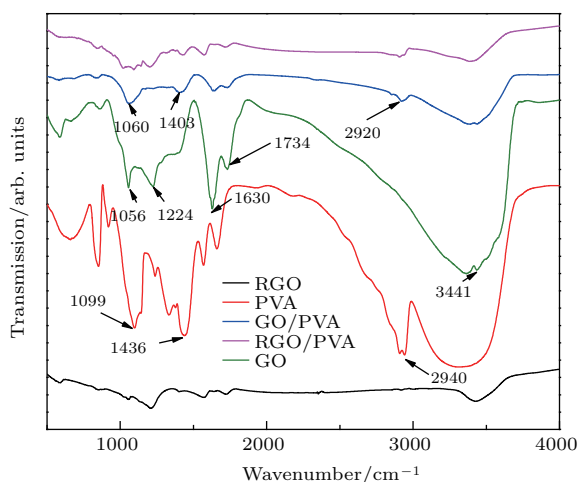


图4 (网刊彩色) GO, RGO, PVA, GO/PVA 和 RGO/PVA 的红外光谱图

Fig. 4. (color online) FT-IR spectra of GO, RGO, PVA, GO-PVA and RGO-PVA.

图4为氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、纯PVA, GO/PVA以及RGO/PVA的红外光谱图. 氧化石墨烯(GO)的红外光谱在1056, 1224, 1630, 1734以及3441  $\text{cm}^{-1}$ 处出现特征峰, 它们分别对应C—O, C—O—C, C=C, C=O键的伸缩振动以及—OH弯曲振动峰, 表明氧化石墨烯表面有大量含氧官能团存在. 对比观察同样条件下得到的RGO和

GO曲线, 可以看到含氧集团的峰有很明显的减弱, 说明这个条件下GO能够被还原成RGO. 经过观察GO/PVA红外光谱曲线, 可以发现氧化石墨烯经PVA包覆后, 石墨烯上含氧官能团对应的特征峰有一定程度的减弱, 同时在1403和2920  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了新峰, 它们分别对应—OH的弯曲振动峰和C—H伸缩振动峰, 与PVA样品的红外光谱曲线在上述波数处的吸收峰相对应, 只是PVA在2940  $\text{cm}^{-1}$ 处的C—H伸缩振动峰移动到2920  $\text{cm}^{-1}$ 处, 这是由于在他们之间存在氢键相互作用而发生红移, 通过以上分析可以说明有大量的PVA分子保留在GO表面, 证明GO和PVA很好地复合. 观察热还原的RGO/PVA红外光谱曲线, 并与GO/PVA曲线对比, 可以发现含氧基团的峰值有明显的减弱, 并且也在1403和2920  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了与PVA对应的新峰, 说明GO被还原成RGO, 并且有大量的PVA分子保留在RGO表面.

图5显示的是不同温度下干燥的PVDF的DMSO溶液的FT-IR吸收光谱, 结合之前文献列出的PVDF各个晶型在红外光谱中位置<sup>[26,27]</sup>, 通过观察纯PVDF粉末的光谱曲线, 可以看出在532, 614, 760, 796, 879, 977  $\text{cm}^{-1}$ 处较为明显的谱带

峰, 对应PVDF的 $\alpha$ 晶相, 而510, 839, 1071  $\text{cm}^{-1}$ 处出现不明显的谱带峰, 对应PVDF的 $\beta$ 晶相, 表明正常情况下PVDF是以 $\alpha$ 晶相存在, 仅仅含有一少部分 $\beta$ 晶相. 通过观察60  $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥得到的PVDF可以看出, 大部分 $\alpha$ 晶相的谱带峰消失, 只在879  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了明显的 $\alpha$ 晶相谱带峰, 而在839, 1071  $\text{cm}^{-1}$ 处的PVDF的 $\beta$ 晶相谱带峰也得到明显增加, 说明通过升高温度然后溶液浇注可以促进PVDF的 $\beta$ 晶相的生成. 观察80  $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥的PVDF薄膜可以看到在511, 602, 748, 773, 839, 1070, 1211, 1404  $\text{cm}^{-1}$ 处都出现了较为明显的谱带峰对应 $\beta$ 晶相, 说明在这个温度下可以得到较多的 $\beta$ 晶相, 这也是我们所期望的. 通过观察120  $^{\circ}\text{C}$ 的光谱曲线发现和80  $^{\circ}\text{C}$ 的基本一致, 都出现了较多的 $\beta$ 晶相, 并且PVA的加入不会影响 $\beta$ 晶相的产生.

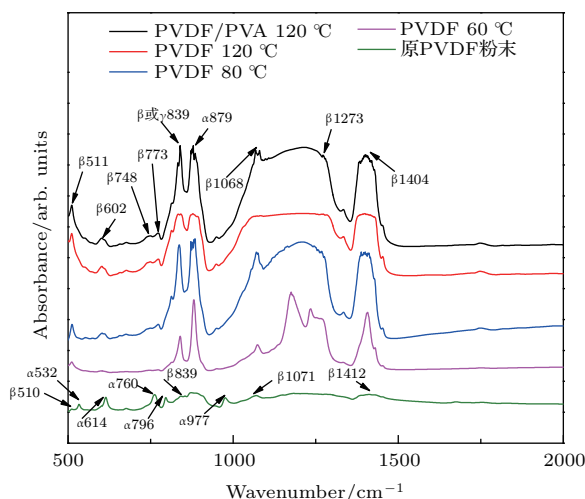


图5 (网刊彩色) 不同温度下干燥的PVDF的DMSO溶液的红外光谱图

Fig. 5. (color online) FT-IR spectra of different temperature drying of PVDF in DMSO.

图6中显示的是纯PVDF粉末、RGO/PVDF, RGO/PVA/PVDF在120  $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥36 h以及RGO/PVA/PVDF干燥后的薄膜热压2 h的XRD图谱, 图6中粉红色的曲线是纯PVDF粉末XRD图谱, 在 $2\theta \approx 17.72^{\circ}$ ,  $2\theta \approx 18.32^{\circ}$ ,  $2\theta \approx 19.98^{\circ}$ ,  $2\theta \approx 26.58^{\circ}$ 处分别对应PVDF的 $\alpha$ 相(100), (110), (020)以及(021)晶面的特征衍射峰; 而在 $2\theta \approx 36.04^{\circ}$ ,  $2\theta \approx 38.92^{\circ}$ 对应PVDF的 $\gamma$ 相(200), (132)晶面的特征衍射峰, 可以看出在纯PVDF粉末中 $\alpha$ 相含量较多, 这与文献已报道的结果一致<sup>[28]</sup>. 由图中RGO/PVDF曲线, 可以看出 $2\theta \approx 20.22^{\circ}$ 对应

PVDF的 $\beta$ 相(110)晶面的很强的特征衍射峰, 而在 $2\theta \approx 18.44^{\circ}$ 处有一个较小的PVDF的 $\alpha$ 相(110)晶面的衍射峰, 其他处的衍射峰消失, 这是由于DMSO对PVDF有较大的溶解度使PVDF高分子链充分舒展, 使分子链在有限空间中更容易缠绕在一起, 导致分子链的运动受到更多的限制, 且由于导电填料的加入填料表面上未被还原的官能团与PVDF基体上F原子有强烈的相互作用, 从而抑制PVDF球晶长大, 得到了较多的 $\beta$ 相. 通过对比RGO/PVA/PVDF与GO/PVDF曲线发现趋势基本一致, 只在 $2\theta \approx 18.44^{\circ}$ 处PVDF的 $\alpha$ 相(020)晶面的特征衍射峰变得更加不明显, 表明PVA的加入使RGO导电填料的分散性更高, 在有限的空间中限制PVDF链运动从而使基体得到更多的 $\beta$ 相. 观察热压以后复合材料的曲线, 发现 $\beta$ 相的峰向高角度方向发生偏移, 这可能是由于机械压力使晶粒发生变形从而影响 $\beta$ 相的层间距, 并且经过热压以后PVDF基体中基本已经没有 $\alpha$ 相, 这可能是由于机械压缩使得PVDF中剩余的部分 $\alpha$ 相的分子链被拉直形成TTTT全反式 $\beta$ 构像, 表明热压在一定程度上能得到我们想要的 $\beta$ 相.

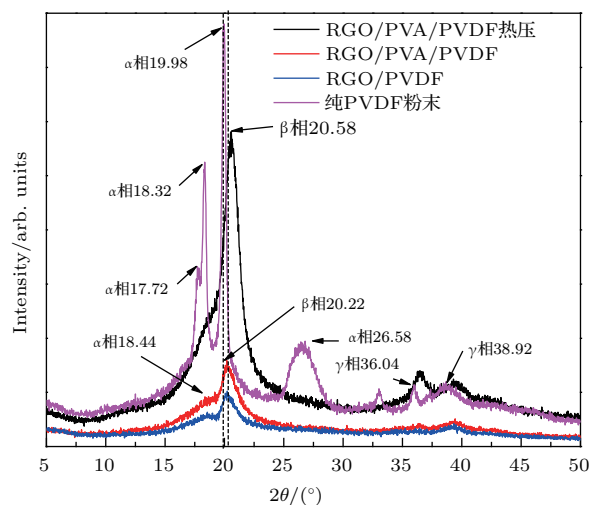


图6 (网刊彩色) 纯PVDF粉末、RGO/PVDF, RGO/PVA/PVDF在120  $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥36 h以及RGO/PVA/PVDF干燥后的薄膜热压2 h的X射线衍射谱

Fig. 6. (color online) X-ray diffraction spectra of pure PVDF powder, RGO/PVDF, RGO/PVA/PVDF vacuum drying under 120  $^{\circ}\text{C}$  for 36 h and after drying of RGO/PVA/PVDF film hot press 2 h.

通过观察图7 PVDF和PVDF/PVA/RGO 120  $^{\circ}\text{C}$ 干燥的荧光图片可以看到纯PVDF和

PVDF/PVA/RGO是标准的球状结构, 进一步观察发现相同放大倍数下RGO/PVA的加入使PVDF的 $\alpha$ 球晶尺寸大幅度下降, 这主要由于一方面RGO/PVA的加入在PVDF基体中起形核剂的作用形成多的晶核, 这些晶核在有限的空间中同时

长大形成小的球晶; 另一方面活性的RGO/PVA限制了PVDF的链运动, 致使其晶粒尺寸变小, 由于PVDF的运动是偶极损失和 $\beta$ 相松弛导致<sup>[20]</sup>, 限制PVDF链的运动就会促进PVDF的 $\alpha$ 相向 $\beta$ 相转变, 这与我们实验结果相一致.

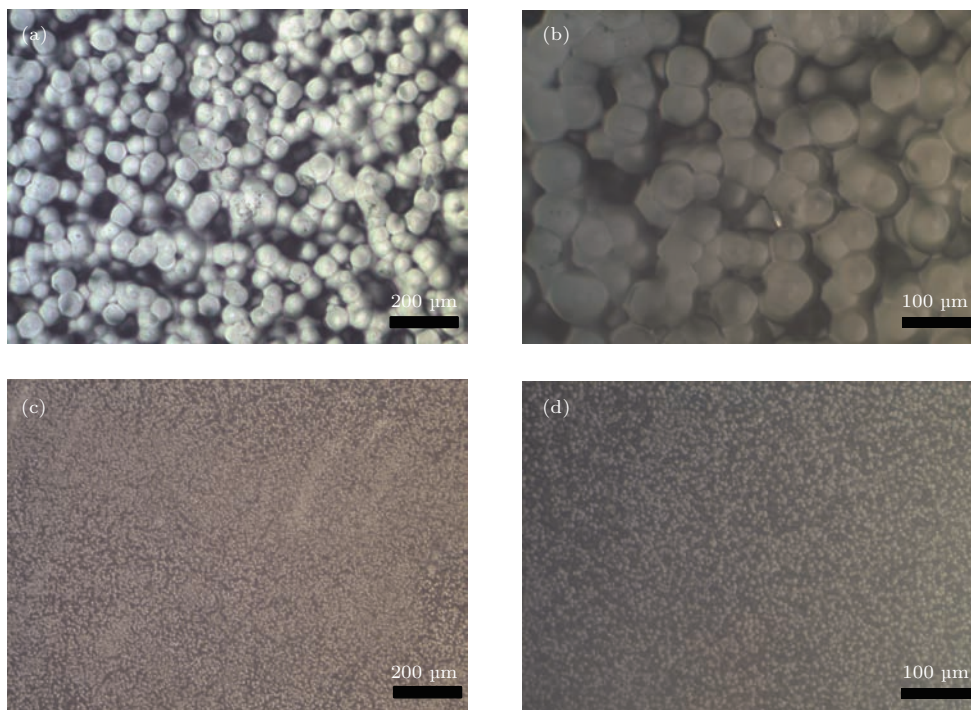


图7 (网刊彩色)(a), (b)和(c), (d)分别为PVDF和RGO/PVA/PVDF在DMSO溶剂中120 °C干燥36 h的荧光显微镜图片

Fig. 7. (color online) Fluorescence microscope images of PVDF (a), (b) and RGO/PVA/ PVDF (c), (d) at 120 °C vacuum drying for 36 h in dimethyl sulfoxide.

观察图8(a)和图8(c)可以看出复合膜的表面比纯PVDF膜表面粗糙, 这是由于石墨烯纳米片的加入导致表面发生褶皱, 另外石墨烯含量较少以及在溶剂蒸发过程中首先会在表面形成一层致密的膜, 因此在表面并不能观察到石墨烯片. 观察图8(b)和图8(d)可以看出PVDF膜的断面比较光滑, 而RGO/PVA/PVDF复合膜的

断面有明显的RGO片层状结构, 且RGO/PVA均匀分散在PVDF基体中, 这是由于PVA对RGO包裹修饰后使RGO/PVA与基体界面存在强大的相互作用, 提高了RGO/PVA在PVDF基体中的分散性.

关于材料体积分数 $f_{vol}$ 的计算可根据以下公式:

$$f_{vol} = \frac{[(M_{GO} - M_r)/\rho_{RGO} + M_{PVA}/\rho_{PVA}]}{[(M_{GO} - M_r)/\rho_{RGO} + M_{PVA}/\rho_{PVA} + M_{PVDF}/\rho_{PVDF}]} \times 100\%, \quad (2)$$

其中,  $f_{vol}$ 为RGO/PVA的体积含量;  $M_{GO}$ 为初始GO的质量(g);  $M_r$ 为还原过程中氧化石墨烯损失的质量(g);  $M_{PVA}$ 为PVA的初始质量(g);  $M_{PVDF}$

为PVDF的初始质量;  $\rho_{RGO}$ ,  $\rho_{PVA}$ ,  $\rho_{PVDF}$ 分别表示RGO, PVA和PVDF的密度数值为2.2, 1.27, 1.78 g/cm<sup>3</sup>.

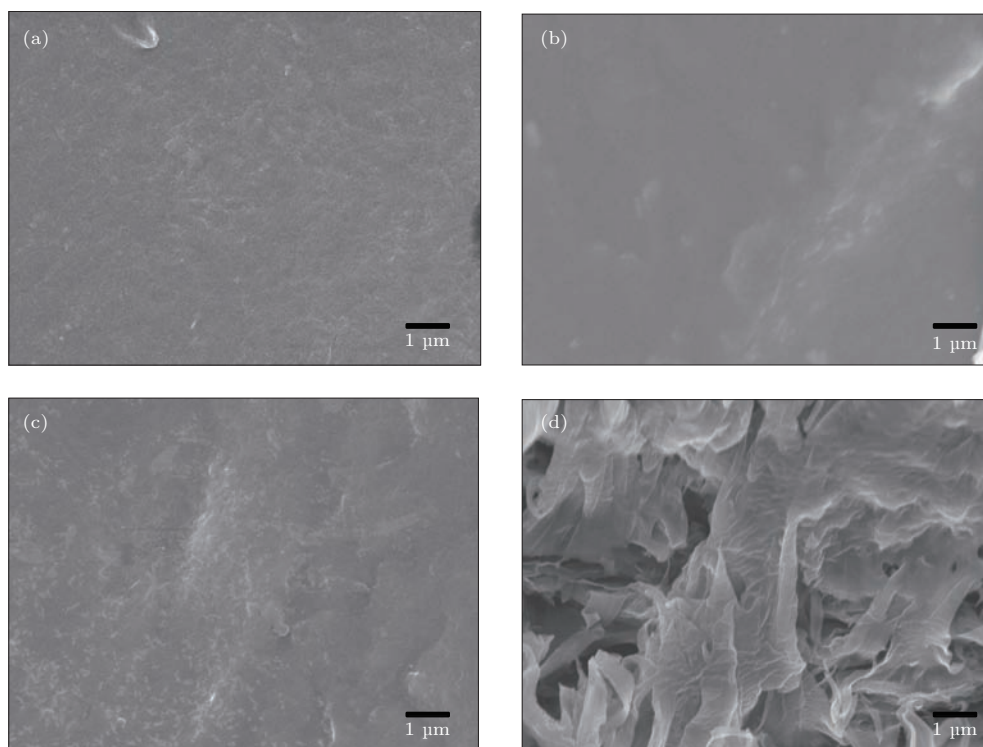


图8 扫描电镜照片 (a) PVDF膜表面; (b) PVDF膜断面; (c) RGO/PVA/PVDF膜表面; (d) RGO/PVA/PVDF断面

Fig. 8. SEM images: (a) Surfaces of PVDF; (b) fracture surfaces of PVDF; (c) surface of RGO/PVA/PVDF; (d) fracture surfaces of RGO/PVA/PVDF film.

RGO/PVA 电活性填料对复合薄膜介电性能的影响有三个方面: 1) 由于RGO/PVA限制了PVDF链的运动, 使偶极损失和 $\beta$ 相松弛减少<sup>[20]</sup>, 从而促进PVDF的 $\alpha$ 相向 $\beta$ 相转变, PVDF  $\beta$ 相具有较强的极性, 使材料的介电性能增加; 2) 三种材料复合时, 由于材料之间的介电常数和电导率存在差异, 使填料与基体间产生界面, 电荷聚集时会发生界面极化现象, 根据Maxwell-Wagner (MW) 或 Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) 极化原理<sup>[29]</sup>, RGO/PVA复合结构的有效介电常数( $\epsilon_r^*$ )及其体积分数( $f_{vol}$ )都直接影响复合薄膜材料的介电性能; 3) 由于PVA的包裹, 使RGO/PVA在PVDF基体中表现出很好的分散性, 根据渗流理论<sup>[30]</sup>, 微电容的电容量对复合薄膜的介电性能起着决定性作用. 根据微电容计算公式<sup>[19]</sup>, RGO/PVA在基体中良好的分散性可以增加微电容的电容量, 在宏观上表现为介电性能增强.

通过观察图9(a)可以看出纯PVDF膜在 $10^2$  Hz时介电常数 $\epsilon' \approx 6.44$ 左右, RGO/PVA作为填料的复合薄膜, 当RGO/PVA添加量是2.44 vol.%, 6.06 vol.%, 7.25 vol.%, 8.45 vol.%, 10.80 vol.%, 11.99 vol.%时他们在 $10^2$  Hz的介电常

数分别为30.68, 107, 1520, 2197, 3614左右, 相比已报道的只加入RGO纳米片导电填料, 在 $10^2$  Hz时介电常数有很大提高, 这主要是只以导电填料RGO加入PVDF基体虽然形成了一些微电容结构使得介电常数得到提高, 但是导电填料会发生聚集, 而我们用PVA对RGO非共价修饰保持了RGO的导电性, 提高了RGO在PVDF基体中的分散性, 使介电常数得到较大提高. 观察发现介电常数先升高然后有个突变的过程, 根据渗流理论, 最初填料在PVDF基体中形成微电容, 随着填料含量增多微电容数量随之增多使介电常数升高; 当体积含量到达渗流阈值, 由于界面极化效应和微电容数量进一步增多使介电常数发生突变; 当体积含量 $f_{vol}$ 超过渗流阈值时, 由于这时在导电粒子表面还存在一层薄薄的聚合物, 因此介电常数还会有所升高. 根据文献报道当体积含量继续增加, 这时由于主要的导电网络形成造成漏电, 会使材料的介电常数降低<sup>[29,31]</sup>, 我们工作中PVA包裹RGO也可起到绝缘层的效果, 阻碍了RGO之间的相互接触减少了漏电的产生, 使介电性能增强. 图9(a)表明RGO/PVA/PVDF纳米复合材料的渗域阈值约为8.45 vol.%, 远远高于之前已报道只用RGO填



充的复合材料的渗流阈值0.61 vol.%<sup>[18]</sup>, 这也说明PVA具有很好的包裹效果. 观察图9(b)可以看出由于导电填料的加入都会使得材料的介电损耗有所提高, 因此要通过调节配比找到一个可接受范围, 并且介电常数优异的填充量非常重要, 进一步观察发现在低频区随着频率的升高介电损耗都是呈现出逐渐减小的趋势, 到高频区介电损耗趋于平稳, 这主要是由于介电材料在低频区不是理想的绝缘体, 材料中有载流子存在, 在加电场时电介质材料的载流子会产生漏电流, 形成的漏电流以热的形式损耗掉, 因此在低频时显示介电损耗值较高. 随着频率的升高电导损耗影响逐渐减小, 只有极化损耗作用, 因此频谱趋势逐渐减小至逐渐趋于平稳.

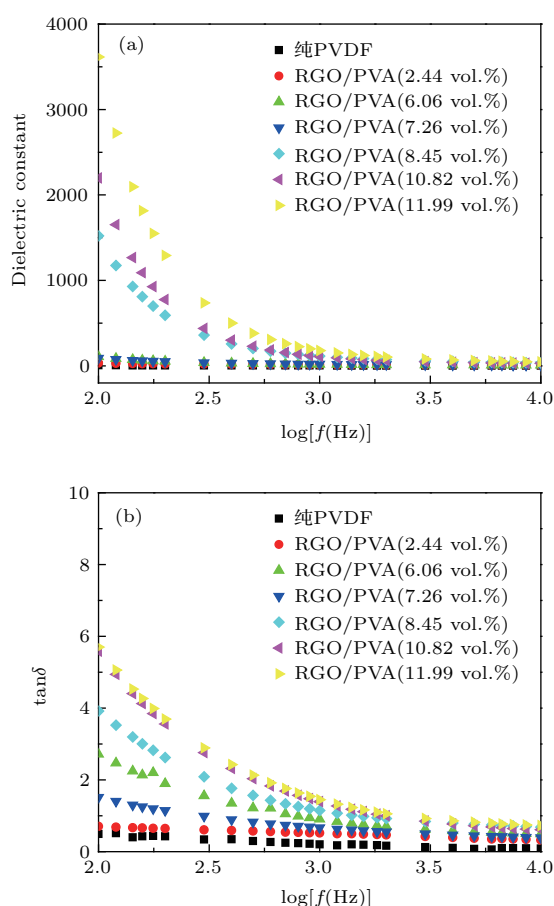


图9 (网刊彩色) 纯PVDF、掺入RGO/PVA各种体积百分比含量(2.44 vol.%, 6.06 vol.%, 7.26 vol.%, 8.45 vol.%, 10.82 vol.%, 11.99 vol.%)的RGO/PVA/PVDF复合材料的介电常数(a)和介电损耗(b)

Fig. 9. (color online) The dielectric constant (a) and dielectric loss (b) of Pure PVDF, the RGO/PVA/PVDF composites (2.44 vol.%, 6.06 vol.%, 7.25 vol.%, 8.45 vol.%, 10.80 vol.%, 11.99 vol.%).

## 4 结 论

1) 对RGO进行XRD、紫外可见光谱以及FR-IR光谱分析, RGO在 $2\theta \approx 22.66^\circ$ 处出现了明显的特征衍射峰这与之前已报道结果一致, 紫外可见光谱观察到GO中C=C的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁峰由231 nm处红移到271.4 nm, FR-IR图谱中发现RGO上的含氧官能团明显减弱, 综合表明在120 °C低温条件下GO可以被还原成RGO.

2) 对PVDF进行XRD和红外光谱分析, 表明120 °C实验温度条件有利于PVDF的 $\alpha$ 相向 $\beta$ 相转变, 由于 $\beta$ 相是极性具有压电和铁电性能, 因此可以提高聚合物基体本身的介电性能.

3) 对得到的RGO/PVA/PVDF的三相纳米复合薄膜进行分析, 实验结果表明所得到的复合材料中已经大部分是 $\beta$ 相, RGO/PVA在PVDF基体中很好地分散; 复合薄膜材料渗流阈值 $f_{vol}^*$ 约为8.45 vol.%, PVA起到很好地包裹效果. 当 $f_{vol} \approx 8.45$  vol.%时复合薄膜材料在 $10^2$  Hz时介电常数 $\epsilon_r$ 可以达到1520, 介电损耗( $\tan \delta \approx 3.9$ ), 比纯PVDF薄膜的介电常数( $\epsilon' \approx 6.4$ )有非常大的提高, 表明我们制备的薄膜材料有良好的介电性能.

## 参考文献

- [1] Zhang T, Xue Q Z, Zhang S, Dong M D 2012 *Nano Today* **7** 180
- [2] Naber R C G, Tanase C, Blom P W M, Gelinck G H, Marsman A W, Touwslager F J, Setayesh S, Leeuw D M D 2005 *Nat. Mater.* **4** 243
- [3] Zheng W, Lu X, Wang W, Wang Z, Song M, Wang Y, Wang C 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 1870
- [4] Li J C, Wang C L, Zhong W L, Xue X Y, Wang Y X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 776 (in Chinese) [李吉超, 王春雷, 钟维烈, 薛旭艳, 王渊旭 2002 物理学报 **51** 776]
- [5] Wang X D, Wang P, Wang J L, Hu W D, Zhou X H, Cuo N, Huang H, Sun S, Shen H, Lin T, Tang M H, Liao L, Jiang A Q, Sun J L, Meng X J, Chen X S, Lu W, Chu J H 2015 *Adv. Mater.* **27** 6575
- [6] Zheng D S, Wang J L, Hu W D, Liao L, Fang H H, Guo N, Wang P, Gong F, Wang X D, Fan Z Y, Wu X, Meng X J, Chen X S, Lu W 2016 *Nano Lett.* **16** 2548
- [7] Dang Z M, Lin Y H, Nan C W 2003 *Adv. Mater.* **15** 1625
- [8] Dang Z M, Wang L, Yin Y, Zhang Q, Lei Q Q 2007 *Adv. Mater.* **19** 852
- [9] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P, Geim A K 2007 *Science* **315** 1379

- [10] Zhang H J, Shen P 2013 *Physics* **42** 456 (in Chinese) [张海婧, 沈平 2013 物理 **42** 456]
- [11] Yang S D, Chen L 2015 *Chin. Phys. B* **24** 118104
- [12] Hirata M, Gotou T, Horiuchi S, Fujiwara M, Ohba M 2004 *Carbon* **42** 2929
- [13] Zhang G, Huang S Y 2013 *Physics* **42** 100 (in Chinese) [张刚, 黄少云 2013 物理 **42** 100]
- [14] Ding G W, Liu S B, Zhang H F, Kong X K, Li H M, Li B X, Liu S Y, Li H 2015 *Chin. Phys. B* **24** 118103
- [15] Chae H K, Siberio-Prez D Y, Kim J, Go Y, Eddaoudi M, Matzger A J, O'Keeffe M, Yaghi O M 2004 *Nature* **427** 523
- [16] Berger C, Song Z M, Li T B, Li X B, Ogbazghi A Y, Feng R, Dai Z T, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, Heer W A D 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19912
- [17] Ansari S, Giannelis E P 2009 *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **47** 888
- [18] Wang D R, Bao Y R, Zha J W, Zhao J, Dang Z M, Hu G H 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 6273
- [19] Chu L Y, Xue Q Z, Sun J, Xia F J, Xing W, Xia D, Dong M D 2013 *Compos. Sci. Technol.* **86** 70
- [20] Cho S H, Lee J S, Jang J 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 9668
- [21] Tang H X, Ehlert G J, Lin Y R, Sodano H A 2012 *Nano Lett.* **12** 84
- [22] Liu H Y, Zheng Y L, Peng S G, Liu J C, Zhang Y Q 2014 *New Chem. Mater.* **42** 1 (in Chinese) [刘红宇, 郑英丽, 彭淑鸽, 刘继纯, 张玉清 2014 化工新型材料 **42** 1]
- [23] Daniela C M, Kosynkin D V, Berlin J M, Sinitskii A, Sun Z Z, Slesarev A, Alemany L B, Lu W, Tour J M 2010 *ACS Nano* **4** 4806
- [24] Zhao X, Zhang Q H, Hao Y P, Li Y Z, Fang Y, Chen D J 2010 *Macromolecules* **43** 9411
- [25] Li D, Muller B M, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 101
- [26] Salimi A, Youseli A A 2003 *Polym. Test.* **22** 699
- [27] Gregorio R, J R, Uneo E M 1999 *J. Mater. Sci.* **34** 4489
- [28] Li J C, Wang C L, Zhong W L 2003 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **19** 1010 (in Chinese) [李吉超, 王春雷, 钟维烈 2003 物理化学学报 **19** 1010]
- [29] He F, Lau S T, Chan H L, Fan J T 2009 *Adv. Mater.* **21** 710
- [30] Nan C W 1993 *Prog. Mater. Sci.* **37** 1
- [31] Li Y J, Xu M, Feng J Q, Dang Z M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 072902

# Dielectric properties of graphene/poly(vinyl alcohol)/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites films\*

Feng Qi<sup>1)</sup> Li Meng-Kai<sup>1)2)</sup> Tang Hai-Tong<sup>1)</sup> Wang Xiao-Dong<sup>1)</sup>  
Gao Zhong-Min<sup>3)</sup> Meng Fan-Ling<sup>1)†</sup>

1) (Key Laboratory of Automobile Materials of Ministry of Education, Department of Materials Science, Jilin University, Changchun 130012, China)

2) (Jilin Institute of Metrology and Research, Changchun 130103, China)

3) (State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

( Received 25 April 2016; revised manuscript received 12 June 2016 )

## Abstract

Graphene has been a superstar in the fields ranging from materials science to condensed-matter physics since 2004. Graphene possesses good thermal and mechanical properties, high electron transfer capability and relatively low production cost. As a consequence, graphene has been used in the areas of multi-functional advanced materials and electronics. A direct disperse method has been widely applied to polymers to improve their dielectric properties. Recently, graphene/polymer composites have received much attention. Graphene nanosheets can significantly improve the physical properties of the host polymer at a very low content of conductive filler loading. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) is a semicrystalline thermoplastic polymer with remarkably high piezo-/pyroelectric coefficient, and excellent thermal stability and chemical resistance. More efforts have been recently devoted to the preparations of high- $\epsilon'$  composites based on PVDF. In this work, a graphene/PVA/PVDF nanocomposite film composed of poly(vinyl alcohol) (PVA), reduced graphene oxide (RGO), and poly(vinylidene fluoride) (PVDF) is fabricated. First of all, graphene oxide (GO) is prepared by the modified Hummers method. GO and PVA are successively dissolved in the dimethyl sulfoxide (DMSO) solution, in order to obtain PVA functionalized GO which is formed via non-covalent bonds. Then PVDF is added into this solution to form a homogeneous three-phase aqueous mixture. According to the solution-casting and thermal reduction processes, the three-phase nanocomposite films are formed. The thickness values of the films are in a range of 0.3–0.4 mm. The square specimens are coated with a silver paste prior to electrical measurements. The obtained products are characterized using X-ray diffraction, UV Vis absorption spectrum, Fourier transform infrared absorption spectrum, and atomic force microscopy. The morphologies of PVDF and RGO/PVA/PVDF films are investigated by a scanning electron microscope. Electrical measurements are conducted in a frequency range from  $10^2$  to  $10^4$  Hz. Results suggest that GO can be reduced to RGO and phase transition of PVDF from  $\alpha$  to  $\beta$  phases is effectively promoted at 120 °C. The dielectric properties of the polymer matrix are improved. Furthermore, PVA modified RGO is easier to disperse in the PVDF substrate than the original one, which strongly reduces the spherulite size of PVDF and improves the dielectric property of the composite film. The percolation threshold ( $f_{vol}^*$ ) of RGO/PVA/PVDF film is estimated to be 8.45 vol.%, and the dielectric constant of the film is 238 times as large as that of the pure PVDF films at  $10^2$  Hz. In addition, the dielectric constant increases rapidly near the percolation threshold and depends on frequency, which is mainly ascribed to the Maxwell-Wagner-Sillars polarization in the low frequency range. This study provides a low-cost and simple method of preparing polymer nanocomposites with high dielectric properties.

**Keywords:** graphene, poly(vinylidene fluoride), nanocomposites materials, dielectric properties

**PACS:** 81.05.ue, 81.07.-b, 06.60.Ei

**DOI:** 10.7498/aps.65.188101

\* Project supported by the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Project of China (Grant No. 2012YQ24026407).

† Corresponding author. E-mail: [mfl@jlu.edu.cn](mailto:mfl@jlu.edu.cn)