石墨烯/聚偏氟乙烯复合薄膜的制备及介电性能的研究

**摘要**

聚偏氟乙烯(PVDF)在诸多领域都有着极为广泛的应用，如污染防治、电力电子等。随着电力电子产业的不

断进步发展，对于电介质材料的要求也越来越高。聚偏氟乙烯作为一种非常典型的高分子材料，由于其具有优良的机械性能、优异的化学稳定性、以及良好的介电性能等优点而成为目前介电复合材料的主要基体，被广泛应用于制备高介电常数、低介电损耗的高储能电容器。近年来，有研究者尝试将纳米石墨微片(GNP，多层石墨烯堆叠在一起所形成的纳米微片，有着巨大的比表面积的碳材料**)**和无机导电填料复合应用于介电领域并取得了一定的成效，然而这两者在同一体系下的协同效应仍不够深入。因此，研究GNP和钛酸钡(BT)对介电性能所产生的协同效应，对提高材料的介电常数，减缓介电损耗，从而提高复合材料的介电性能具有研究意义。

本论文采用溶液法制备PVDF纯膜、GNP/PVDF复合薄膜以及GNP/BT/PVDF复合介电材料，利用透反射偏光显微镜(RPM)表征薄膜材料的颗粒尺寸，利用介电常数测试仪表征材料的介电性能，利用扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)表征介电薄膜材料的形貌和组分。通过以上表征手段，经查阅相关资料后，研究GNP与BT之间的介电性能的协同效应及相应的协效介电机理。

采用溶液法实现了PVDF纯膜、GNP/PVDF复合薄膜介电材料的制备。对GNP/PVDF复合介电材料中介电性能的研究结果表明，在GNP含量**wt%**时，介电常数最高，达到，同时介电损耗为；在**GNP**含量**wt%**时，介电损耗最低，为，同时介电常数是。另外，GNP/PVDF复合薄膜介电材料的形貌结果表明，GNP的引入对PVDF的结晶情况有一定影响，在GNP含量低时，在GNP含量高时，。这可能归因于，在GNP含量低时，未形成，在GNP含量高时，引发。

采用溶液法实现了GNP/BT/PVDF复合薄膜介电材料的制备。对GNP/BT/PVDF复合介电材料中介电性能的研究结果表明，在GNP含量**wt%**BT含量**wt%**时，介电常数最高，达到，同时介电损耗为；在GNP含量**wt%**BT含量**wt%**时，介电损耗最低，为，同时介电常数是。另外，GNP/BT/PVDF复合薄膜介电材料的形貌结果表明，BT的引入对复合薄膜材料的介电性能有较大影响，在BT含量低时，在BT含量高时，。这可能归因于，在BT含量低时，未形成，在BT含量高时，引发。

**关键词：PVDF；纳米石墨微片；钛酸钡；介电性能**

Preparation and dielectric properties of graphene / polyvinylidene fluoride composite films

**Abstract**

PVDF (polyvinylidene fluoride) is widely used in many fields, such as pollution prevention, power electronics and so on. With the development of power electronics industry, the requirement of dielectric material is higher and higher. Polyvinylidene fluoride (PVDF), as a typical polymer material, has become the main matrix of dielectric composites due to its excellent mechanical properties, excellent chemical stability and good dielectric properties. It is widely used to fabricate high energy storage capacitors with high dielectric constant and low dielectric loss. In recent years, some researchers have tried to stack the graphite nanocrystalline GNPs and multilayer graphene onto a single layer. The nanochips, carbon materials with large specific surface area, and inorganic conductive fillers have been applied in the dielectric field and achieved some results. However, the synergistic effect of the two materials in the same system is not deep enough. Therefore, it is significant to study the synergistic effect of GNP and barium titanate on dielectric properties, which can improve the dielectric constant and decrease the dielectric loss of the composites.

In this paper, PVDF, GNP / PVDF composite films and GNP / BT / PVDF composite dielectric materials were prepared by solution method. The particle size of the films was characterized by the permeable reflectance polarizing microscope (RPM), and the dielectric properties of the films were characterized by dielectric constant tester. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometer (XRD) were used to characterize the morphology and composition of dielectric thin films. The synergistic effect of dielectric properties between GNP and BT and the corresponding synergistic mechanism of dielectric properties were studied by means of the above characterization.

The preparation of PVDF,BT / PVDF composite thin films by solution method was studied. The study on the dielectric properties of GNP/PVDF composite dielectric materials shows that the dielectric constant is the highest and the dielectric loss is the highest when the content of GNP is WTT%, and the dielectric loss is the lowest when the content of GNP is WT%, and the dielectric constant is at the same time. In addition, the morphology of PVDF / PVDF composite thin films shows that the introduction of PVDF has a certain effect on the crystallization of PVDF. When the content of GNP is low, the content of GNP is high. This may be due to the fact that, in GNP, When the amount of GNP is low, it is not formed, and when the content of GNP is high, it is initiated.

The dielectric material of GNP/BT/PVDF composite film was prepared by solution method. The results of the study on the dielectric properties of GNP/BT/PVDF composite dielectric materials show that when the content of wt%BT in GNP is WTT%, the dielectric constant is the highest, and the dielectric loss is the lowest when the content of wt%BT in the GNP content is WTT%, and the dielectric constant is the same. In addition, the morphologies of GNP- / BT- / PVDF composite films showed that the introduction of TBT had a great effect on the dielectric properties of the composite films, and when the content of BT was low, the content of BT was high. At the same time. This may be attributed to the low BT content, not formed at high BT content, triggered.

**Keywords: PVDF; Nano-graphite microchip; barium titanate; dielectrical property**

不要删除行尾的分节符，此行不会被打印

目录

摘要 I

Abstract II

[第1章 绪论 1](#_Toc15603)

[1.1 课题背景 1](#_Toc29044)

[1.2 介电材料的概述 1](#_Toc12434)

[1.2.1 极化机理 1](#_Toc3146)

[1.2.2 介电性能的影响因素 2](#_Toc24856)

[1.3 聚合物基介电复合材料的研究进展 2](#_Toc20795)

[1.3.1 陶瓷填料复合材料的研究现状 3](#_Toc479)

[1.3.2 石墨烯复合材料的研究现状 4](#_Toc18105)

[1.4 研究的主要内容及意义 6](#_Toc9737)

[1.4.1 主要内容 6](#_Toc10230)

[1.4.2 研究意义 6](#_Toc1608)

[第2章 实验方案及研究方法 7](#_Toc13304)

[2.1 实验原料 7](#_Toc12835)

[2.2 实验仪器及设备 7](#_Toc15966)

[2.3 GNP/PVDF复合材料的制备 7](#_Toc28717)

[2.3.1 GNP/PVDF复合材料制备步骤 7](#_Toc22322)

[2.3.2 GNP/PVDF复合材料技术路线 8](#_Toc27899)

[2.4 GNP/BT/PVDF复合材料的制备 8](#_Toc19076)

[2.4.1 GNP/BT/PVDF复合材料制备步骤 8](#_Toc5867)

[2.4.2 GNP/BT/PVDF复合材料技术路线 9](#_Toc32160)

[2.5 表征及测试方法 10](#_Toc13555)

[2.5.1 扫描电子显微镜 10](#_Toc7957)

[2.5.2 透反射偏光显微镜 10](#_Toc30990)

[2.5.3 X射线衍射分析 10](#_Toc2035)

[2.5.4 介电测试仪 10](#_Toc4875)

[2.6 本章小结 10](#_Toc24541)

[第3章 GNP/PVDF介电复合材料性能研究 11](#_Toc11970)

[3.1 配方设计 11](#_Toc25330)

[3.1.1 GNP/PVDF复合薄膜 11](#_Toc24826)

[3.1.2 GNP/BT/PVDF复合薄膜 11](#_Toc24459)

[3.2 复合材料的微观状态 12](#_Toc24715)

[3.2.1 XRD比较 12](#_Toc29540)

[结论 14](#_Toc5502)

[参考文献 15](#_Toc2740)

[致谢 18](#_Toc5686)

千万不要删除行尾的分节符，此行不会被打印。在目录上点右键“更新域”，然后“更新整个目录”。打印前，不要忘记把上面“Abstract”这一行后加一空行

# 绪论

## 课题背景

近些年来，随着微电子产业及电气工业的快速稳步发展，人们对电容材料的综合性能也有了更高的需求。高性能介电材料作为其中的重要组成部分，同样被寄予了厚望。鉴于此，探索具有高性能的新型介电复合材料不仅是业界自我迭代的需要，也是经济民生的迫切要求[1,2]。

聚合物材料由于具有具有机械性能优良、柔韧性好和化学稳定性较强、击穿场强高以及易被加工等特点，常被用于制作高性能电容。然而，其缺点也不容忽视，如性质随温度变化大、力学性质差等，限制了其应用范围。而对于一些其他材料，如无机纳米材料、金属填料以及新型碳材料，与之相比，除了具有优异的热稳定性，还具有良好的力学强度、耐磨性、电磁性能和其他特殊性能。因此，通过加入这些填料，改善聚合物材料的弱点，以制备出高性能介电材料，最近引起了人们的较大兴趣[3,4]。

本课题采用石墨微片(GNP)用于制作聚偏氟乙烯(PVDF)聚合物基复合材料的研究。基于石墨微片(GNP)的多层二维结构，探讨在一定工艺条件下，获得高介电性能PVDF复合材料的途径。主要研究了添加二维石墨微片对PVDF介电性能的作用；其二，研究在不同工艺条件如温度、含量等，以PVDF为聚合物基体，所制备的复合材料的介电性能；其三，探讨复合材料的结构与介电性能的关系，加入无机填料钛酸钡(BT)，进行多相材料中协同作用对聚合物基复合材料的介电性能的影响。

## 介电材料的概述

### 极化机理

人们把由于电场作用而导致内部质点正负中心不重合的情况叫为极化。能够被电场极化的介质称为电介质，这种材料也被叫作介电材料。一般而言，极化按照频率的高低可以分为四种：

（1）电子极化

在外加电场作用下，电子云相对于原子核逆电场方向运动，发生畸变，导致正负电荷中心不再重合，从而有感应偶极矩产生。所有的材料都可能产生电子极化，这是一种非常普遍的现象。因为电场响应比较快，主要发生于高频的紫外频段。

（2）离子极化

主要存在于离子型晶体材料中，由晶体中正负离子偶极矩不为零导致的。同电子极化一样，由于这是一种能量的弹性改变，当外界条件改变时，产生去极现象，在极化和去极过程中，能量没有变化。主要发生于红外频段。

（3）偶极极化

对于偶极矩不为零的极性分子而言，单个分子偶极矩不为零，然而由于分子的无规则运动，材料宏观上不表现极性。当有外加电场时，分子的无规则热运动被破坏，产生电场方向的取向极化。这是一种弛豫极化，受温度影响大，多发生于103-108频段上。

（4）界面极化

发生于多组成和结构不均匀的介电材料中，在拥有多相的材料中最为常见。其成因为材料内部游离的空间电荷在外加电场中运动，可是在界面处受到了阻碍，产生聚集，引起界面极化。额外的，电荷聚集容易增大介电损耗。多发生于104以下的频段上。

### 介电性能的影响因素

评价介电性能主要有3个方面：电容值、介电常数、介电损耗。

（1）电容值

作为介电材料的最主要参数之一，它由以下参数决定：



其中C为电容值，ε0为真空中的介电常数，εr为相对介电常数，A为电容板面积，d为两块电容板的相对距离。可见，在电容的形状确定时，其主要与介电常数有关，提高介电常数对电容值的提升意义重大。

（2）介电常数

某一电容器在充以电介质时的电容大小C与真空中时的大小C0比值称为这一电介质的介电常数：



需要说明的是，介电常数是电介质的固有性质，与外加电容的大小无关。

（3）介电损耗

极化过程中能量被转化为不可逆的热能而被消耗的部分称为介电损耗，以tanδ表示。在工业运用中，这表征了材料在工作环境下的发热情况，是一个非常重要的参数。

## 聚合物基介电复合材料的研究进展

传统的单组分材料远不能满足如今多元化的需求，通过以聚合物为基体，加入新型碳材料或者无机及金属材料，形成高介电复合材料，越来越引起了人们的关注。这些复合材料的优点在于性能优越，改善了单一组分的不足，可塑性强。

### 陶瓷填料复合材料的研究现状

目前，利用高聚物材料优良的力学性能、成膜性和陶瓷材料的高介电性能进行复合仍然是制备高介电性能复合材料的途径之一[5]。

制备陶瓷/聚合物高介电复合材料经常选择的填料主要是以BaTi03 ，PbTi03， CCTO(钛酸铜钙)系等材料为主。例如Y. Kobayash[6]等在制备8nm四方相钦酸钡的基础上，采用旋涂工艺制备了钦酸钡/PVP薄膜，在填充量为85wt%时介电常数达到30，为纯PVP薄膜的四倍。党智敏等[7]将钦酸铜钙((CCTO)、 PI制成了具有优秀的热稳定性的CCTO/PI薄膜材料，在填充率为40vo1%时介电常数达到49，为纯PI的14倍。Bai[8]等以溶液混合法制备了最高介电常数达250的PMN-PT与聚偏氟乙烯一三氟乙烯P ( VDF/TrFE)的复合材料，但该材料性能随温度波动较大。

BaTi03是最为常见的铁电类陶瓷材料，因此以它作为介电填料的研究报道也较多，Rao等[9]报道了妮镁酸铅一钦酸铅(PMN-PT，900 nm )，钛酸钡(BaTi03 } 50nm )和环氧树脂的复合介电材料。当填料的填充分数为85 v%，在10 kHz频率时介电常数高达150，但此时复合材料的脆性变大。按照填充分数平均模型，在复合材料中随着填料填充分数的增大，填料和基体之间的相界面面积增大，进而使界面极化增大，复合材料的介电常数也随之增大。因此在陶瓷介电填料填充的聚合物基复合材料中，为了获得更高的介电常数，就要要求更高的填料填充分数，同时要求填料粒子在基体中要有较好的分散性，这是获得高介电常数的前提[10]。然而在实际情况下，填料粒子之间随着填料填充分数的增加会发生团聚，导致复合材料中出现诸如气孔、空隙等，造成复合材料内部结构的缺陷；另一方面，填料的添加量很高时，使得粒子的分散性降低，粒子之间联结强度弱，材料密度大，加工性能下降，不仅降低了复合材料的介电常数，增大了介电损耗，而且材料易于击穿，限制了在嵌入式电容器中的应用。

为了获得具有更高介电常数的复合介电材料，主要的技术方案之一则是选择具有本征介电常数更大的填料与聚合物基体来复合。钛酸铜钙(CCTO)和锂钛共掺杂氧化镍( LTNO)是两种半导体材料，由于其特殊的内部边界层电容结构使其具有非常高的介电常数，属于巨介电常数陶瓷材料[11-16]。它们的另一个特点是介电常数在本质上对温度和频率的依赖性较小，因此这两种材料被用作高介电填料在近年来受到了较为广泛的关注。 Cheng等[17]研究了CCTO与聚偏氟乙烯-三氟氛乙烯共聚物(P(VDF-CTFE ) )复合材料的介电特性。介电常数随着CCTO添加量的增加而显著地提高，当填充分数从30 v%增大到50 v%时，介电常数从80增大到160，而介电损耗保持在0.2左右，并且介电常数几乎不依赖于温度的变化。Dang等[18]通过原位聚合方法合成了CCTO与聚酞亚胺(PI)的复合介电材料，当CCTO的填充分数为40 v%时，介电常数提高了大约纯PI基体的14倍。Prakash等[19]也采用将CCTO添加到环氧树脂基体中，显著地提高了复合介电材料的介电常数。将LTNO加入到聚合物基体中也能显著地改善复合材料的介电特性。

### 石墨烯复合材料的研究现状

He[20]等最早报道了石墨烯填充的PVDF基高介电常数纳米复合材料，他们使用寡层石墨纳米片(xGnPs，几层石墨烯堆叠在一起形成的纳米片)作为导电填料，通过溶液混合的方法制备了PVDF /xGnP、纳米复合材料.随着填料含量的增加，复合材料的介电性能呈现出典型的逾渗现象，在逾渗阈值附近时，介电常数呈指数级增加。他们报道的PVDF /xGnPs复合材料体系逾渗闽值为1. 01 vol%，在逾渗闽值附近，复合材料介电常数高达200，是聚合物基体的20倍。介电损耗也比较高，达到0. 48。

许多文献利用氧化石墨烯(GO)与PVDF复合，再原位还原，制备石墨烯填充的高介电复合材料。Li[21]等将GO在PVDF溶液里用胁原位还原成石墨烯(RGO)，得到了PVDF/RGO纳米复合材料，该复合体系逾渗闽值为2.5 wt%。Shang[22]等也用类似的方法在PVDF溶液中原位还原GO，得到了PVDF/RGO的复合材料。该材料在RGO含量为1. 27 vol%时出现了逾渗现象，此时复合材料介电常数达到63。Cui[23]等利用苯胁将GO在PVDF溶液中原位还原成RGO，得到复合材料在RGO含量为4. 08 vol%时发生了逾渗现象，1 kHz下的介电常数高达2080 。Fan[24]等也利用苯胁将GO还原，然后将RGO与PVDF溶液混合，得到了具有极低逾渗闽值(0. 18 vol%)的PVDF/RGO复合材料，接近逾渗时100 Hz下介电常数可达340。Tang[25]等采取了一种简便的方法制备PVDF /RGO纳米复合材料，他们先将GO与PVDF溶液混合，然后利用热压成型时的热能将GO原位还原，得到的复合材料逾渗闽值为1. 6vol%。

此外，也有研究人员采用热膨胀石墨烯(TRGO)作为填料，与PVDF复合制备高介电复合材料。Yu[26]等利用TRGO与PVDF溶液混合，制备了逾渗闽值为4. 5 wt%的PVDF/TRGO复合材料，100 Hz时的介电常数为40左右。

对于一些介电常数较小的聚合物，石墨烯的加入同样能显著提高其介电常数。Dimiev[27]等比较了石墨烯、碳纳米管作为导电填料对硅橡胶介电性能的影响，发现与碳管相比，石墨烯填充硅橡胶具有更高的介电常数和低的介电损耗。Das[28]等比较了碳纳米管与石墨烯对热塑性弹性体(TPU)微波吸收特性的影响，发现石墨烯对于改善TPU的微波吸收性能比碳纳米管更为有效。有课题组[29]利用乳液技术在聚丙烯(PP)乳液里原位还原GO，制备了具有极低逾渗闽值(0. 033 vol% )的PP/RGO复合材料。Shevchenko[30]等利用原位聚合的方法制备了PP / RGO纳米复合材料，其逾渗闽值为0. 25 vol%。Srivastav[31]也通过原位聚合反应制备聚苯乙烯/石墨烯纳米复合材料，发现其逾渗闽值为1. 1 vol% ，100 Hz时复合材料的介电常数为12。Panward[32]等将苯乙烯摘烯睛共聚物(SAN)与石墨烯纳米片熔融共混制备复合材料，结果表明复合材料在填料含量为2. 71 vol%时出现逾渗现象，其介电常数由纯SAN的11提高至468。Romasant[33]将石墨烯和聚二甲基硅氧烷(PDMS)熔融混合并研究了石墨烯的含量对PDMS介电常数的影响，结果发现复合材料的逾渗闽值为2.0wt%，这时的介电常数为23。Bhadra[34]利用水热还原的方法，制备了RGO填充聚乙烯醇(PVA)的复合材料，逾渗闽值为0. 41vol%，接近逾渗时介电常数高达1000。

当导电的石墨烯含量接近逾渗阈值时，材料的介电损耗也会增大，不利于作为绝缘材料使用。GO是绝缘体，同时具有大的长径比，GO填充聚合物可有效提高其介电常数，同时不会引起损耗的大幅升高。Wang[35]等将PDMS与GO复合，制备了具有较低损耗的纳米复合材料，加入5份GO后，其介电常数提高至8左右，而介电损耗仅为0. 02。

Chu[36]等在水热条件下用氢氧化钠对石墨烯进行刻蚀，得到多孔的石墨烯.这样的石墨烯共扼导电结构被破坏，是一种半导的材料.再将其与导电的石墨烯复合形成具有“半导-导体-半导”三明治结构的杂化填料。将这种杂化填料与PVDF复合，由于多孔石墨烯表面基团与PVDF具有较强的相互作用，使得填料可以更均匀地分散.另外，这种三明治结构的填料由于外层石墨烯电导率低可以有效减小漏导电流，使得复合材料介电损耗较小.他们的结果表面，这种复合材料逾渗阈值为3. 1 vol%，在逾渗闽值附近材料介电常数可高达350，而介电损耗仅上升至0. 52。Wang[37]等采用表面活性剂(1-十六烷基)三苯基溴化磷，(HTPB)对石墨烯进行功能化改性，HTPB通过非共价键相互作用吸附在石墨烯表面。表面功能化的石墨烯在PVDF基体中能够良好分散，其复合材料在石墨烯含量为0. 662 wt%时发生逾渗。他们的结果表明这种复合材料在石墨烯含量为0.86 wt%时1 kHz下介电常数为纯PVDF的3倍，而介电损耗仅为0. 07。有课题组[38]比较了石墨烯(rGO)与表面包覆PVA的石墨烯(rGO-PVA)填充PVDF复合材料的介电性能，发现尽管填充了rGO-PVA的复合材料较填充rGO体系逾渗阈值有所升高(由0. 61 vol%提高至2. 24 vol% )，但由于石墨烯表面共价接枝的PVA与PVDF有较强的氢键作用，使得填料可以更均匀地分散。而且rGO表面的PVA能够抑制rGO间电荷的输运，降低复合材料介电损耗。得到的rGO-PVA/PVDF纳米复合材料在逾渗阈值附近时，介电常数可达230，介电损耗为0. 5。最近，Wen等[39]将功能化的石墨烯与带有双键的聚(偏氟乙烯，三氟乙烯)共聚物(P(VDF TrFE-DB))通过自由基加成反应连接在一起，制备了填料与基体通过共价键连接在一起的复合材料。这种共价键结合方式能很好地改善石墨烯在(P(VDF TrFE-DB))的相容性，降低介电损耗。该类复合材料逾渗闽值为4 vol%，此时1 kHz下的介电常数为74，相当于纯聚合物的7倍，而介电损耗仅为0. 08。

## 研究的主要内容及意义

### 主要内容

1.PVDF薄膜材料的制备与介电性能的研究。

2.GNP/PVDF复合材料的制备与介电性能的研究。

3.GNP/BT/PVDF复合材料的制备与介电性能的研究。

### 研究意义

1.采用溶液法制备PVDF纯膜，研究不同温度下PVDF的形貌特征及晶体结构。

2.通过引入石墨烯对PVDF进行改性，并以PVDF/石墨烯复合材料为研究对象，向其加入DMF溶剂，使各组分在超声机中振荡，以促进石墨烯在PVDF中的均匀分散。研究复合材料的微观形貌，同时研究石墨烯含量以及制备工艺对复合材料介电性能的影响。

3.将PVDF、GNP、BT三种材料均匀混合，涂覆后进行烘干，以制得GNP/BT/PVDF复合高介电薄膜。研究复合薄膜的微观形貌，同时进行多相材料中协同作用对聚合物基复合材料的介电性能的影响。

# 实验方案及研究方法

## 实验原料

论文所用到的主要材料如表2-1所示。

表2-1实验主材料

|  |  |
| --- | --- |
| 原料名称 | 生产厂家 |
| N,N-二甲基甲酰胺 | 天津市富宇精细化工有限公司 |
| 聚偏氟乙烯（6008） | 美国3M公司 |
| 纳米钛酸钡（<100nm） | 上海市阿拉丁试剂公司 |
| 多层石墨烯 | 徐州宏武纳米材料有限公司 |

## 实验仪器及设备

论文所用的主要仪器设备如表2-2所示。

表2-2实验主要仪器设备

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 仪器名称 | 型号 | 生产厂家 |
| 涂布棒 | 200um | 广州德满仪器有限公司 |
| 定时电动搅拌器 | JJ-1 | 江苏金坛市中大仪器厂 |
| 数控超声波清洗器 | KQ5200DE | 昆山市超声仪器有限公司 |
| 真空干燥箱 | DZ-3BCII | 洛阳埃思特电气有限公司 |
| 超声波细胞粉碎机 | JY92-IIN | 宁波新芝生物科技股份有限公司 |
| 电子天平 | TP-214 | 赛多利斯科学仪器（北京）有限公司 |
| 宽频介电谱分析仪 | Alpha-A | 德国Novocontrol公司 |
| X射线衍射仪 | X’Pert PRO | 荷兰Panalytical分析仪器公司 |
| 扫描电子显微镜 | FEI Sirion200 | 荷兰菲利普公司 |

## GNP/PVDF复合材料的制备

### GNP/PVDF复合材料制备步骤

称量一定量的GNP与DMF(10ml)溶剂混合，超声波细胞粉碎15min，。称量一定量的PVDF与GNP溶剂混合，使用滤网（200目）过滤后，超声波搅拌90min，在玻璃板上刮涂成膜，最后放入烘箱65度烘干4小时蒸发溶剂。

### GNP/PVDF复合材料技术路线

超声搅拌15min

称量一定量的GNP颗粒与DMF溶剂混合

超声搅拌90分钟

往溶液加入一定量的PVDF颗粒

将玻璃板放入烘箱

在玻璃板上刮涂成膜

剥离薄膜

## GNP/BT/PVDF复合材料的制备

### GNP/BT/PVDF复合材料制备步骤

称量一定量的GNP与DMF(7ml)溶剂混合，超声波细胞粉碎15min，然后往溶液中加入一定量的BT粉体，超声波细胞粉碎15min。称量一定量的PVDF与DMF(8ml)溶剂混合，超声波搅拌60min，使用滤网（200目）过滤后倒入GNP/BT溶液中，超声波细胞粉碎20min后在玻璃板上刮涂成膜，最后放入烘箱65度烘干4小时蒸发溶剂。

### GNP/BT/PVDF复合材料技术路线

超声搅拌15min

称量一定量的GNP颗粒与DMF溶剂混合

称量一定量的BT与GNP溶剂混合

超声搅拌15min

超声搅拌90min

往溶液加入一定量的PVDF颗粒

在玻璃板上刮涂成膜

将玻璃板放入烘箱

剥离薄膜

## 表征及测试方法

### 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(SEM)由荷兰菲利普公司制造，型号为FEI Sirion200，工作电压为200kV，其用来观察复合材料的形貌结构。

### 透反射偏光显微镜

透反射偏光显微镜(RPM)由重庆澳浦光电技术有限公司制造，型号为UPT200i。

### X射线衍射分析

X射线衍射分析仪由荷兰帕纳科锐影公司制造，型号为Empyrean。

### 介电测试仪

采用德国Novocontrol公司生产的Alpha-A型宽频介电谱分析仪以及其配套设备(Agilent高频分析仪)对本实验中制备的PVDF基聚合物复合薄膜的介电性能进行测试。

## 本章小结

本章是对实验过程中所需要的药品、实验仪器以及复合材料的制备方法进行了详细的介绍，同时也对试样的测试仪器进行了陈述。

# GNP/PVDF介电复合材料性能研究

## 配方设计

### GNP/PVDF复合薄膜

图3.1-1



### GNP/BT/PVDF复合薄膜

图3.1-2

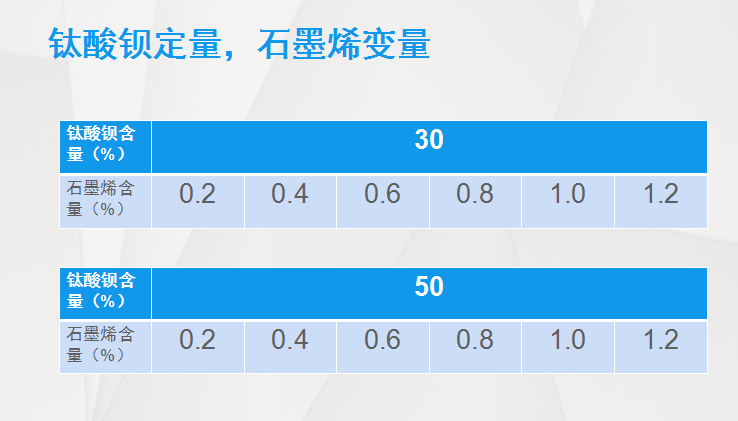
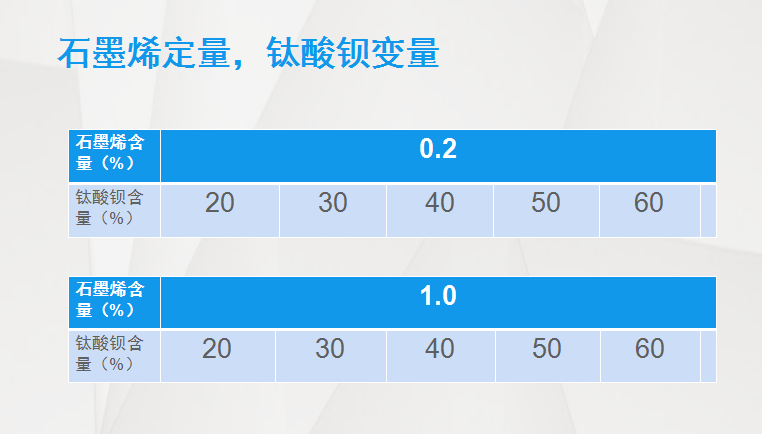


图3.1-3



## 复合材料的微观状态

### XRD比较

#### GNP/PVDF复合薄膜中GNP含量比较

图3.2-1为不同含量的GNP复合薄膜（质量分数，下同）。

图3.2-1不同含量GNP复合薄膜XRD



在上图中从最左开始由高到低分别为0.4%、1.0%、0.8%含量的GNP复合薄膜的XRD图像，可以观察到本工艺下PVDF薄膜的晶型为大量β相以及少量α相和γ相。α相主要在18.4°，β相主要在20.3°，γ相主要在36.3°和39.4°附近，晶面取向分别对应为(020)，(110)，(200)，(201)。而在加入了石墨烯之后26.5°有一个衍射峰，为石墨的(002)晶面衍射峰，而该峰在GNP含量增加时仍然保持较窄的状态，并没有加宽，说明其强度减弱而且强度减弱的原因在于它是寡层石墨，已经发生了层间剥离，而且单片尺寸减小，晶体结构完整性下降且无序度增加。1.0%含量的GNP复合薄膜中的界面极化可能更强，推测为达到或已接近渗流阈值。

#### GNP/BT/PVDF复合薄膜中GNP及BT含量比较

图3.2-2不同含量GNP复合薄膜的XRD



在上图中从最左开始由高到低分别为30%含量BT下0.2%、1.0%含量的GNP复合薄膜的XRD图像，可以观察到本工艺下PVDF的晶型主要为β相以及少量α相，γ相由于衍射峰与BT重合，暂时未知。GNP相的衍射峰面积也较小，不太明显。BT相的衍射峰较多，对应于22°(100)，31°(110)，39°(111)，45°(200)，51°(210)，56°(211)，66°(220)。这表明了BT的钙钛矿结构没有变化，而且衍射峰没有过窄，分散良好。

图3.2-3不同含量GNP复合薄膜的XRD





在上图中从最左开始由高到低分别为50%含量BT下0.2%、1.0%、0.6%含量的GNP复合薄膜的XRD图像，可以观察到相同工艺下，随着BT含量的增加，衍射峰的强度有少许的增强。GNP相的衍射峰强也同样较小，不太明显。上图的右上角为在22°附近时的放大图，可以看到0.2%峰最高，而1.0%稍弱一点，0.6%最弱而且有一定偏移。推测0.6%分散不够好。

图3.2-4不同含量BT复合薄膜的XRD



图3.2-5不同含量BT复合薄膜的XRD



### 介电常数比较

#### GNP/PVDF复合薄膜中GNP含量比较

图3.2-4含量0.4%GNP复合薄膜的介电常数



图3.2-5含量0.6%GNP复合薄膜的介电常数



图3.2-5含量0.8%GNP复合薄膜的介电常数



图3.2-5含量1.0%GNP复合薄膜的介电常数



可以观察到随着石墨烯含量的增加，薄膜的介电常数增加很快。这种情况的出现，是由于石墨烯的引入，薄膜内部可以看作引入了无数微小电容器，随着的增加，形成的微小电容器数量增加，从而导致介电常数增加。

#### GNP/BT/PVDF复合薄膜中GNP及BT含量比较

千万不要删除行尾的分节符，此行不会被打印。“结论”以前的所有正文内容都要编写在此行之前。

结论

本文通过溶液法制备介电复合材料薄膜，研究了GNP、BT对PVDF的电学性能的影响，并通过透反射偏光显微镜分析讨论了GNP与BT的协同效应，得出了如下结论：

1.

参考文献

1. 袁静，吴平，徐莉等.特种电容器在新能源产业中应用的初步探讨. 电力电容器与无功补偿，2012，vo1.33；No.139(O1):20-24.
2. 陈才明. 金属化薄膜电容器的最新发展动态. 电力电容器与无功补偿，2011 vo1.32；No.136(04):1-4.
3. SUN W，LU B. Characterization of proton-irradiated 65PMN 35PT/P(VDF -TrFE)0-3 composites [J]. Materials Science and Engineering B，2006，127:144-149.
4. FAN Y Y，WANG G Y，HUANG X Y，et al. Molecular structures of( 3-aminopropyl ) trialkoxysilane onhydroxylated barium titanate nanoparticle surfaces induced by different solvents and their effect on electrical properties of barium titanate based polymer nanocomposites [J]. Applied Surface Science，2016，364:798-807.
5. 张奇伟,郑学文,邢瑞光,张邦文,张英超. 石墨烯/聚合物介电复合材料的研究进展[J]. 内蒙古科技大学学报，2016，35(04):313-318.
6. Kobayashi Y，Kosuge A，Konno M. Fabrication of high concentration barium titanate/polyvinylpyrrolidone nano-composite thin films and their dielectric properties[J]. Applied Surface Science，2008，255(5):2723-2729.
7. Dang Z M，Zhou T，Yao S H，et al. Advanced Calcium Copper Titanate/Polyimide Functional Hybrid Films with High Dielectric Permittivity[J]. Adv Mater.，2009，21(20):2077-2082.
8. Dang Z M，Wu J B，Fan L Z，et al. Dielectric behavior of Li and Ti co-doped NiO/PVDF composites. Chem Phys Lett.，2003，376(3-4):389-394.

致谢

感谢韩志东老师及王继华老师对我进行了尽心的指导，感谢各位师兄师姐对我的帮助，感谢各位同学对我的鼓励和帮助。