文章编号: 1001-4543(2019)03-0171-06

PVDF/CNTs/Ni 复合材料的制备与介电性能

武丽荣,杨丹丹,赵玉玉

(上海第二工业大学 环境与材料工程学院,上海 201209)

摘 要:为提高电介质材料介电性能,选用聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)为基体,碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs)和镍粉 (nickel powder, Ni)为填料,用溶液共混-热压法制备了 PVDF/CNTs/Ni 复合材料。采用 X 射线衍射仪 (XRD)表征复合材料的微观结构,发现填料 CNTs 和 Ni 的加入促进了 PVDF 中的 α 相结构向 β 相结构转变,这有利于提高复合材料的介电常数。通过对复合材料介电性能的研究发现,当填料质量分数为 4.1% 时,在 10² Hz 时 PVDF/CNTs/Ni 复合材料的介电常数可以达到 38.9,介电损耗约为 5.9。复合材料的介电常数相比纯 PVDF 皆有显著提高。热导率测试表明,当填料质量分数为 5.1% 时,复合材料的热导率可达到 0.908 W/(m·K)。这为研发高导热性能的电介质复合材料提供了一种思路。

关键词:聚偏氟乙烯;碳纳米管;复合材料;介电常数;热导率 中图分类号:TQ325.4 文献标志码:A

Preparation and Dielectric Properties of PVDF/CNTs/Ni Composites

WU Lirong, YANG Dandan, ZHAO Yuyu

(School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: Polyvinylvinylidene fluoride (PVDF) as matrix, carbon nanotubes (CNTs) and nickel powder (Ni) as fillter, PVDF/CNTs/Ni composites were prepared by soluion blending and hot-press processing to improve dielectric properties of dielectric materials. X-ray diffractometry (XRD) was used to characterize the microstructure of the composites. It is found that the addition of CNT and Ni promotes the transformation from α phase to β phase structure in PVDF, and it is beneficial to improve the dielectric constant of the composite. The dielectric properties of composites were studied. The dielectric constant of the PVDF/CNTs/Ni composite can reach 38.9 and the dielectric loss is about 5.9 when the total filler content is 4.1% and frequency at 10² Hz. The dielectric constants of the composites are significantly improved compared to that of pure PVDF. The thermal conductivity test shows that the thermal conductivity of the composite can reach 0.908 W/(m·K) when the total content of the filler is 5.1%. It provides an idea for the development of dielectric composites with high thermal conductivity.

Keywords: polyvinylidene fluoride; carbon nanotubes; composite; dielectric constant; thermal conductivity

0 引言

近些年来,电子行业的迅速发展,促进了很多电子相关产业的发展,包括电子器械、通信、电子加工,其中电容器作为电子设备中大量使用的储能元

件之一,具备储存一定电荷的能力,应用相当广泛, 如用于隔直、耦合、旁路、滤波、调谐回路、能量转 换、控制电路等方面^[1-3]。如新能源电动空调,需要 强大的输出功率来满足电能的快速稳定传输;电动 能源车辆,需要具有强大输出能力(高功率密度)和

收稿日期: 2019-05-20

通信作者:杨丹丹 (1980-),女,安徽滁州人,副教授,博士,主要研究方向为储能材料。E-mail: ddyang@sspu.edu.cn 基金项目:上海第二工业大学校基金 (EGD19XQD04),上海第二工业大学研究生项目基金 (EGD18YJ0039) 资助

高储能密度的电容器来提高车辆启动速度和爬坡能力;随着电网的发展,绿色电力能源的缺点是并网时需要高储能密度的耐高电压电容器来保证电能平滑输送,提高电能质量,这些发展需求促进高容量电容器的发展,高容量电容器的研究也将成为储能行业的重点研究方向^[4-8]。根据电容器的工作原理可知,电容器的电容量可以表示为

$$C = \varepsilon S / (4\pi kd) \tag{1}$$

式中: C 为电容量, F; ε 为电介质的相对介电常数. 表示介质材料的内在属性, F/m; 1/(4πk) 为静电力 常量; S 为两极的相对面积, m²; d 为两极之间的垂 直距离, m。因此, 想要获得高容量的电容器, 可以在 保持工作电压不变的情况下,提高介质材料的介电 常数 [9-12]。同时保持或减小极板面积的方式以节约 宝贵的电路板表面空间,缩小电路板尺寸并减少其 重量和厚度,实现电子储能元件的小体积、轻量化、 快速化及稳定化。电容器也被简称为电容,属于被 动元件(不需要内部电源,只需要外部信号输入即可 给出响应的器件)中被使用较多的元器件之一^[13]。 随着电容器的发展,被动元件的优势越发明显,而 被动元件的嵌入式电容因其体积小、便携性、可靠 性被广泛关注。研究嵌入式电容电介质材料的介电 性能,提高嵌入式电容的电容量,实现小体积、便携 性、高容量目标。

根据现有的渗流理论和"微电容模型",在绝缘 材料中填充一定量的导电填料,材料内部会形成无 数个"微小电容",介电常数和交流电导率会发生急 剧上升的现象,即临近渗流阈值。所以,可以选择合 适的导电填料填充基体,运用先进的复合工艺将不 同性质的材料进行组合优化,获得优异介电性能的 复合材料[14-15]。目前,研究人员在选取导电填料时, 主要集中在金属微粒、碳纳米粒子或其他导电材料 上,这些传统的介电材料,虽然能够使得复合材料的 介电性能显著增加,但也存在机械性能差和制备工 艺复杂的问题。所以,大多研究者在选择填料、改 进工艺和提高经济效益方面做出努力。PVDF 是具 有较高介电常数的含氟聚合物之一,具有耐磨性和 柔韧性优异、热稳定性好、机械强度高和铁电性能 佳等显著优点。PVDF 不仅本身的介电常数相对较 高,并且分子中偏氟乙烯 (VDF) 能够提供有利于电 场极化的偶极矩,在电场作用下发生理想极化,有助

于提高复合材料的介电常数^[16-19]。其次, PVDF 是 一类多晶型聚合物,在外电场作用下,不同晶相之间 以及晶相与非晶相之间会发生界面极化,有利于介 电性能的提高。CNTs 作为常用导电填料之一,具有 较大的长径比, 少量填充就可以显著提高复合材料 的介电常数,但随着填充量的增加,CNTs 在复合材 料内部易产生团聚,大幅度地降低材料的介电性能, 因此,将其作为主要填料使用有一定的局限性^[20]。 金属颗粒是另一类常用的导电填料,其在聚合物基 体中有着较好的分散性,但需要较高的填充量才能 获得高的介电常数。针对这一问题,本文选用 PVDF 作为复合材料的基体,以 CNTs 和 Ni 颗粒作为填料, 期望结合两者各自的"填充"优势,并依据渗流理论 和"微电容模型"设计复合材料内部微观结构以提 高其介电性能,最终获得 PVDF 基高介电性能复合 材料^[21-22]。

1 实验部分

1.1 原材料

PVDF (FR903, 熔体指数为 2.0 g/10 min) 购自上海三爱富新材料科技有限公司; N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 购自国药集团化学试剂有限公司; CNTs 和 Ni 购自上海泰坦科技股份有限公司。Ni 粉粒径约为 50~100 nm, CNTs 直径约为 20~30 nm, 长度约 60~100 nm。

1.2 样品的制备及表征

采用溶液法制备 PVDF/CNTs/Ni 系列复合材料, 详细步骤如下:首先,称取一定量 PVDF 粉末、CNTs 和 Ni 粉,分别加入 DMF 溶剂中,进行超声和搅拌 分散,分别得到均匀的 PVDF 溶液、CNTs 悬浊液 和 Ni 粉悬浊液。然后,将 PVDF 溶液和 CNTs 悬 浊液混合,搅拌和超声分散,得到 PVDF/CNTs 悬浊 液,再加入 Ni 粉悬浊液,搅拌和超声分散获得均 匀的 PVDF/CNTs/Ni 悬浊液。最后,将分散均匀的 PVDF/CNTs/Ni 悬浊液。最后,将分散均匀的 PVDF/CNTs/Ni 悬浊液。最后,将分散均匀的 PVDF/CNTs/Ni 悬浊液浇铸在培养皿中,置于 70℃ 烘箱中干燥 24 h,去除溶剂后得到 PVDF/CNTs/Ni 复合材料,记为 PCN 系列样品。PCN 系列样品组成 成分详见表 1。

热压法制备表征样品,详细步骤如下:使用粉末 压片机,在10 MPa、182 ℃ 下保持10 min,制得直径 为12 mm、厚度为1 mm 的圆片,在圆片两面均匀的

	表 1	PCN 系列样品组成成分
Tab. 1	Cor	npositions of the PCN composites

质量分数/%							
	PCN 0	PCN 1	PCN 2	PCN 3	PCN 4	PCN 5	
PVDF	99.9	98.9	97.9	96.9	95.9	94.9	
CNTs	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
Ni	0	1	2	3	4	5	
填料总含量	0.1	1.1	2.1	3.1	4.1	5.1	

涂上导电银浆,形成银电极,用于测试介电性能和交 流电导率等。

采用宽频介电阻抗谱仪(德国 Novocontrol, Concept 80)对样品的介电性能进行测试;使用 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker, D8-Advance)对样 品进行结构分析;使用热导率仪(加拿大 C-therm, TCI)对样品进行导热性能测试,每组样品测试 5 个 平行样,最终数据取平均值。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的晶相分析

图 1 所示为纯 PVDF 和 PCN 系列复合材料 的 XRD 谱图。从图 1 可以观察到, PVDF 在 2 θ = 18.10°、18.64°和 20.09°出现特征峰, 其中位于 18.10°和 18.64°的衍射峰分别对应 PVDF 中 α 相 的 100 和 020 晶面, 位于 20.09°的衍射峰对应的 是 PVDF 中 β 相的 110 和 200 晶面; PCN 系列复 合材料分别在 2 θ = 18.20°、18.75°和 20.31°处出现 特征峰, 位于 18.20°和 18.75°处的衍射峰对应的是 PVDF 中 α 相的 100 和 020 晶面, 位于 20.31°的衍射 峰对应的是 PVDF 中 β 相的 110 和 200 晶面 ^[23-25]。 从图 1 中还可以观察到, 与纯 PVDF 相比, PCN 系列



图 1 PVDF 和 PCN 系列复合材料的 XRD 谱图 Fig. 1 XRD patterns of pure PVDF and PCN composites

复合材料的 β 相所在的特征峰强度和峰面积相对于 α 相而言均有明显的增长,这可能是填料 CNTs 和 Ni 的成核作用使聚合物基体中的 α 相晶型向 β 相 晶型转变, β 相晶型含量增加的缘故。β 相晶型具有 优异的压电性能,能够在电场下产生良好的极化效 应,这有利于提高复合材料的介电常数^[26]。

2.2 复合材料的介电性能分析

图 2 所示为室温下纯 PVDF 和 PCN 系列复合 材料的介电常数和频率之间的关系图。由图 2 可 见, PCN 系列复合材料的介电常数在室温下随着 频率的降低而增加。PCN 0 与 PCN 1 介电常数相 较于纯 PVDF 均有所提高, PCN 1 在 10² Hz 时达到 17.4。此时导电填料 CNTs 和 Ni 的含量还较低,在 基体中分散均匀,复合材料此时内部形成部分"微 小电容"结构 (见图 3),导致介电常数明显增加。同 时,两种维度的导电填料 (一维和零维)在结构上可 能也会有协同作用^[27]。随着填料含量的增加,PCN 系列复合材料的介电常数继续稳定增长,在 10² Hz 时, PCN 2、PCN 3 和 PCN 4 的介电常数分别达到 27.9、30.9 和 38.9,并保持一定的频率稳定性。这可



图 2 PVDF 和 PCN 系列复合材料的介电常数和频率关系

Fig. 2 Frequency dependence of dielectric constant for pure PVDF and PCN composites at room temperature



图 3 PCN 系列复合材料结构示意图 Fig. 3 Structure diagram of PCN composites

能是因为 PCN 1 的填料含量较少,填料之间存在较 大的缝隙,继续增加 Ni 粉含量可以逐步填补这些 缝隙,从而缩短了导电填料之间的距离,增加了电 荷存储空间,提高了介电常数。从图 2 可以观察到, PCN 5 的介电常数在 10² Hz 时达到 46.2,这也是由 于导电填料含量增加使得其相互间距离迅速缩短, 复合材料的介电常数随之增加。

图 4 为纯 PVDF、PCN 系列复合材料介电损耗 与频率之间的关系图。由图可见,在 10² ~ 10⁷ Hz 范围内, PCN 0、PCN 1 和 PCN 2 介电损耗的变化 趋势与纯 PVDF 相似,在 10² Hz 时介电损耗皆低于 0.12。PCN 3 和 PCN 4 的介电损耗随着频率的减小 而增大,在 10² Hz 时上升至 5.9,这说明材料内部可 能存在填料的局部团聚导致漏电流的产生,从而导 致电导损耗增加。此外, PCN 5 介电损耗增长迅速, 在 10² Hz 时达到 74.5,这表明材料内部出现了一定 的导电通路,电导损耗急剧增加^[28]。



图 4 PVDF 和 PCN 系列复合材料的介电损耗和频率关系 Fig. 4 Frequency dependence of dielectric loss for pure PVDF and PCN composites at room temperature

2.3 复合材料的交流电导率分析

图 5 为室温下纯 PVDF 和 PCN 系列复合材料的电导率和频率间的关系图。图 5 表明,在 10²~10⁷ Hz 之间,随着频率的减小, PCN 系列复 合材料的电导率整体上呈下降趋势。由图 5 可见, 在 10² Hz 时, PCN 0、PCN 1 和 PCN 2 复合材料的 电导率都在 10⁻¹⁰ S/cm 以下,说明材料保持着良好 的绝缘性能。随着导电填料含量的增加, PCN 3 的电 导率缓慢上升至 10⁻⁸ S/cm 左右, PCN 4 的电导率增 加至 10⁻⁶~10⁻⁷ S/cm,而 PCN 5 的电导率已超过 10⁻⁶ S/cm,这是由于导电填料含量增加后载流子浓 度越来越大,减小了电荷间跳跃的间隙,从而复合材料电导率得以显著增加^[29]。此外,在10²~10⁷ Hz范围内,较低的填料含量时,PCN系列复合材料的电导率和纯 PVDF 电导率整体变化趋势一致,表明材料内部导电载流子作用相对电场极化作用较小。



图 5 PVDF 和 PCN 系列复合材料的交流电导率和频率关系 Fig. 5 Frequency dependence of AC conductivity for pure PVDF and PCN composites at room temperature

2.4 复合材料的热导率分析

图 6 为纯 PVDF 和 PCN 系列复合材料的热导率 变化图。如图 6 所示,随着填料填充量的增加,PCN 系列复合材料热导率整体呈上升趋势。从图中可 以看出,纯 PVDF 的热导率为 0.367 W/(m·K), PCN 0 的热导率为 0.369 W/(m·K),相对于 PVDF 无明显增 加。随着填料含量的继续增加,复合材料的热导率迅 速上升,PCN 1、PCN 2、PCN 3 和 PCN 4 的热导率分 别为 0.513、0.672、0.756 和 0.801 W/(m·K)。PCN 5 的热导率更是达到 0.908 W/(m·K),是纯 PVDF 的 2~3 倍。CNTs 和 Ni 的加入形成了材料内部的导热 网链,提高了复合材料的导热性能^[30-31]。结合图 2、





4 可知, 在介电常数增长的同时, 介电损耗也有一定 的增加。众所周知, 电路中的材料在电场的影响下 会产生热损耗, 引起材料内部升温, 进而损伤或降低 材料的电活性, 而提升材料的导热性能, 则能够加快 热量消散, 避免和减小材料电活性的损伤^[32-33]。

3 结 论

通过溶液共混-热压法制备了 PCN 系列复合材料,研究了复合材料的结构和性能,得出如下结论:

(1) 通过 XRD 分析可知 CNTs 和 Ni 的填充有 利于提高 PVDF 中 β 相晶型的含量。

(2) 对 PVDF/CNTs/Ni 系列样品的介电性能测 试表明,复合材料的介电常数随着填料的增加而增 加,在 10² Hz 时 PCN 5 的介电常数可达到 46.2,但 介电损耗也较大,为 74.5。复合材料的介电常数和 介电损耗均受频率影响,在 10² ~ 10⁷ Hz 内随着频 率减小而增大。

(3) 热导率测试表明, CNTs 和 Ni 的加入可提 升复合材料的热导率, 且复合材料的热导率随着填 料含量的增加而不断上升, PCN 5 的热导率可达到 0.908 W/(m·K)。

参考文献:

- [1] 张宏波, 郜文军. 浅析电力电容器 [J]. 科教导刊 (电子版), 2015(1): 153.
- [2] WAN W, LUO J R, HUANG C, et al. Calcium copper titanate/polyurethane composite films with high dielectric constant, low dielectric loss and super flexibility [J]. Ceramics International. 2018, 44(5): 5086-5092.
- [3] LIZ T, YUAN Y, YAO M H, et al. Synthesis and characterization of PTFE/ $(Na_x Li_{1-x})_{0.5}Nd_{0.5}TiO_3$ composites with high dielectric constant and high temperature stability for microwave substrate applications [J/OL]. Ceramics International. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.216.
- [4] LU X, ZHANG L, TONG Y, et al. BST-P(VDF-CTFE) nanocomposite films with high dielectric constant, low dielectric loss, and high energy-storage density [J]. Composites Part B: Engineering. 2019, 168: 34-43.
- [5] 李渭龙, 任兆玉. 石墨烯在超级电容器中的应用 [J]. 现 代物理知识, 2018(1): 10-13.
- [6] 刘敏敏, 蔡超, 张志杰, 等. 纳米碳材料负载过渡金属
 氧化物用作超级电容器电极材料 [J]. 材料导报, 2019,
 33(1): 103-109.
- [7] 彭辉.聚合物基特殊结构碳纳米材料构筑新型超级电容器研究 [D]. 兰州:西北师范大学, 2016.

- [8] HENNIG C, MOHR J J, ZENTENO A, et al. Galaxy populations in massive galaxy clusters to z = 1.1: colour distribution, concentration, halo occupation number and red sequence fraction [J]. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. 2017, 467(4): 4015-4035.
- [9] 闫伟涛. 聚丙烯/聚偏氟乙烯高介电复合材料的制备及 其性能研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2007.
- [10] 李俊宏. 高介电常数材料在功率器件上的应用研究与 新器件的实现 [D]. 成都: 电子科技大学, 2013.
- [11] LIU Y P, LI L Y, SHI J C, et al. High dielectric constant composites controlled by a strontium titanate barrier layer on carbon nanotubes towards embedded passive devices [J]. Chemical Engineering Journal. 2019, 373: 642-650.
- [12] 虞锦洪. 高导热聚合物基复合材料的制备与性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- [13] BONARDD S, ALEGRIA A, SALDÍAS C, et al. Synthesis of new poly(itaconate)s containing nitrile groups as high dipolar moment entities for the development of dipolar glass polymers with increased dielectric constant. Thermal and dielectric characterization [J]. European Polymer Journal, 2019, 114: 19-31.
- [14] 胡志伟.聚偏氟乙烯基高介电纳米复合材料的制备与 介电性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [15] YANG D, KONG X X, NI Y F, et al. Novel nitrilebutadiene rubber composites with enhanced thermal conductivity and high dielectric constant [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019, 124: 105447.
- [16] 晏伯武. PVDF 基复合材料高介电性能的研究进展 [J]. 中国陶瓷, 2016, 52(10): 1-5.
- [17] ZHU X T, YANG J, DASTAN D, et al. Fabrication of coreshell structured Ni@BaTiO₃ scaffolds for polymer composites with ultrahigh dielectric constant and low loss [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 125: 105521.
- [18] YANG D D, XU H P, YU W, et al. Dielectric properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet filled poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blend [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(17): 13006-13012.
- [19] 李迟. PVDF/纳米粒子复合材料的制备与性能研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2016.
- [20] 杨丹丹,徐海萍,吴益华,等.聚偏氟乙烯/碳纳米管复 合材料的制备及性能研究[J].上海第二工业大学学报, 2011, 28(4): 275-279.
- [21] 孟伟娜. 聚偏氟乙烯接枝薄膜的制备及性能研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.
- [22] 周敏. 低介电损耗、高导热系数聚合物基复合材料的制

备及介电性能研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018.

- [23] 苏磊. 氰酸酯树脂基导热绝缘复合材料的制备与研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [24] ERDTMAN E, SATYANARAYANA K C, BOLTON K. Simulation of α - and β -PVDF melting mechanisms [J]. Polymer, 2012, 53(14): 2919-2926.
- [25] VIJAYAKUMAR R P, DEVANG V K, ASHOK M. Studies on α to β phase transformations in mechanically deformed PVDF films [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(6): 3491-3497.
- [26] 李小喜. β 晶型聚丙烯相转变、结构调控及其力学行为 相关性研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2012.
- [27] 李忠平. 高压下零维及一维碳纳米材料协同诱导聚碳 酸酯结晶行为的研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2014.

- [28] 郑茂梅, 温阿利, 谢方圆, 等. KNN/PVDF 纳米复合膜的制备及介电性能研究 [J]. 功能材料, 2015, 46(11): 11131-11134.
- [29] 徐任信,陈文,周静.聚合物电导率对 0-3 型压电复合 材料极化性能的影响 [J].物理学报,2006,55(8):4292-4297.
- [30] 曹冰. Al₂O₃ 和 ZnO 复合添加对环氧树脂基复合材料 导热性能的影响 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.
- [31] 吴兴德, 刘春林, 吴爱平, 等. 尼龙基导热复合材料制备 与性能研究 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(2): 78-80.
- [32] 杨方沁. 金属/聚合物复合结构对材料导热性能的影响 研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- [33] 王亮亮. 高导热聚合物基复合材料的研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2004.

上海第二工业大学

获 2019 国家自然科学基金、社科基金及教育部相关课题立项

近日,2019 年度国家自然科学基金项目立项名单公布,我校共4个项目获资助,其中面上项目1项,为文 理学部高美娜主持的"拟线性偏微分方程拟周期解的存在性"项目;青年科学基金项目3项,分别为文理学 部王鹏伟主持的"低温甲烷氧化偶联制乙烯:复合氧化物改性 Mn-Na-W/SiO₂ 催化剂的制备及其催化性能研 究"项目、工学部汪玲玲主持的"泡沫金属/碳材料/相变复合体系的太阳能光热转换及热能存储"项目、工学 部杨晓贤主持的"面向移动环境的服务流程可靠性定量验证与分析技术"项目。

另外,全国哲学社会科学规划办公室、全国教育科学规划办先后公布了 2019 年度立项课题名单,我校各获 1 项立项资助。经济与管理学院孟琪主持的"逆全球化背景下世界贸易组织争端解决机制的中国改革方案研究"项目获国家社科基金立项资助;高教研究所张烨主持的"应用型本科高校质量标准及评价体系研究——基于国际比较的视角"项目获全国教科"十三五"规划教育部重点课题立项资助。