



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109942997 A

(43)申请公布日 2019.06.28

(21)申请号 201910266841.X

(22)申请日 2019.04.03

(71)申请人 大连大学

地址 116622 辽宁省大连市经济技术开发区
学府大街10号

(72)发明人 宫蕾 邢孔浩 符中苗 文利

(74)专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊
普通合伙) 21235

代理人 胡景波

(51)Int.Cl.

C08L 27/16(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08K 3/24(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜及其
制备方法

(57)摘要

本发明属于介电薄膜材料制备技术领域,公开了一种氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜及其制备方法。分别用过氧化氢和3-氨丙基三甲氧基硅烷先后对钛酸钡进行羟基化和氨基化改性,得到氨基化钛酸钡粉体,然后将BaTiO₃-NH₂与氧化石墨烯在DMF溶液中进行复合得到氧化石墨烯-钛酸钡纳米片。将PVDF粉末在超声条件下溶解在DMF中,与GO-BT纳米片的DMF均匀分散液超声混合直至均匀,然后在玻璃模具上流延成膜。该复合薄膜可用于可穿戴式电子、光电智能传感、嵌入式电容器、电应力控制及大功率存储器件等高性能电介质储能器件中。

1. 一种氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜制备方法,其特征是,具体步骤如下:

1) 制备G0-BaTiO₃复合粒子;

1.1) 将BaTiO₃纳米颗粒加入H₂O₂溶液中,经超声和回流处理,通过离心收集颗粒物,用去离子水洗涤后真空干燥得到BaTiO₃-OH复合粒子,将BaTiO₃-OH复合粒子与烷氧基硅烷在乙醇中溶解,经超声和回流处理后离心收集,干燥得到BaTiO₃-NH₂粒子;

1.2) 将G0的DMF溶液,将BaTiO₃-NH₂的DMF溶液分别超声后混合,再经超声、回流、洗涤、离心、洗涤抽滤、真空干燥后得到G0-BaTiO₃;

2) 制备氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜

将PVDF的DMF溶液超声,将G0-BT的DMF溶液超声后混合,超声、流延、加热、自然风干成膜。

2. 如权利要求1所述的一种氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜制备方法,其特征是,所述的步骤2的具体方法为:

将PVDF溶解在DMF中50~60℃条件下磁力搅拌30~35min直至溶解,溶液浓度0.025g/ml-0.2g/ml,搅拌速率800-1200rpm;将G0-BT纳米片加入DMF中超声处理30~35min直至分散均匀,分散液浓度1mg/ml-20mg/ml,超声温度25-40℃,超声频率25kHz-40kHz;然后将两种溶液混合,磁力搅拌1-4h并超声30~35min直至混合均匀;将混合溶液倒在温度为40-60℃的玻璃上,使用200-750μm刮膜器匀速成膜;以40-60℃的成膜温度持续加热9~12个小时,再自然风干24~30个小时让其成膜;所得膜为氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜。

3. 如权利要求1所述的一种氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜制备方法,其特征是,具体步骤如下:

1) 制备G0-BaTiO₃复合粒子

1.1) 将10g BaTiO₃纳米颗粒加入到40mLH₂O₂水溶液中,经过30分钟超声处理并在105℃下回流4h;经过离心收集羟基化纳米颗粒,用去离子水洗涤后在80℃下真空干燥12h得到BaTiO₃-OH纳米颗粒;

将5g BaTiO₃-OH纳米颗粒分散在20mL乙醇中,并加入2.5g烷氧基硅烷;超声处理30min后在80℃回流24h;通过离心回收纳米颗粒,并用乙醇溶液洗涤后在80℃下真空干燥12h得到BaTiO₃-NH₂纳米颗粒;

1.2) 将20mg G0加入到40ml DMF后超声处理10min;将200mg BaTiO₃-NH₂纳米颗粒加入到40ml DMF后超声处理10min;将两种溶液混合并超声20min后在60℃回流10h,采用DMSO将溶液中未反应的BaTiO₃粒子洗涤出来,离心、抽滤,在50℃下真空干燥12h得到G0-BaTiO₃;

2) 制备氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜

将1g PVDF溶解在10ml DMF中50℃条件下搅拌并超声10min直至溶解,将0.001g G0加入10ml DMF中超声处理10min直至溶解,然后将两种溶液混合均匀并超声10min直至均匀;

将混合溶液倒在温度为50℃的玻璃上,使用750μm刮膜器匀速成膜;在加热台上以50℃的温度持续加热9个小时,再自然风干24个小时让其自然成膜;所得膜为氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜。

4. 如权利要求1所述的制备方法制得的氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜,其特征是,所得薄膜中G0-BaTiO₃纳米片的含量为1wt%。

5. 如权利要求1所述的制备方法制得的氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜,其特征是,

所得薄膜厚度为20-100 μm 。

一种氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于介电薄膜材料制备技术领域,本发明具体涉及一种氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,电介质储能器件向轻量化、柔性化、高度集成化和高性能化方向的发展,对电介质材料的电性能、机械性能、生产成本、可加工性等综合性能提出了更高的要求。聚偏氟乙烯(PVDF)树脂兼具氟树脂和通用树脂的特性,因其柔韧、透明、质轻、击穿场强高(60Hz时256-950kV/mm)、介电损耗低($\sim 8 \times 10^{-2}$)及可加工性好等优点,成为目前最受关注的介电高分子材料之一,在柔性纳米发生器、可穿戴式电子、光电智能传感、嵌入式电容器、电应力控制及大功率存储器件等领域得到广泛应用。虽然PVDF的介电常数($\sim 8.4-13.5$)是聚合物中最高的,但是相比于陶瓷介电材料($\epsilon > 3000$)仍相距甚远。另外,PVDF的储能密度低,很难满足在高功率应用中能量的快速存储和释放。这些极大地限制了PVDF在高集成化和高性能化电介质储能器件中的应用。

[0003] 将高介电常数的铁电陶瓷与PVDF基体相有机结合,是拓宽PVDF应用、获得高性能电介质材料的有效途径。常见的陶瓷填料包括钛酸钡(BaTiO_3)、铌镁酸铅(PMN-PT)、锆钛酸铅(PZT)以及钛酸铜钙(CCTO)等。其中, BaTiO_3 由于介电常数高($\epsilon = 3700$)和铁电性好(在电场中会发生自发极化),是目前研究最为广泛的一种陶瓷填料。T.J.Lewis等发现当界面相体积分数足够大时,陶瓷粒子周围在外施电场作用下形成的扩散介电双层(diffuse electrical double layer)会发生重叠,形成导电路径,这有助于材料内部载流子的输运,减少空间电荷积聚,进而影响电介质的极化、介电常数及击穿性能等。日本早稻田大学T.Tanaka教授课题组提出的多核模型也得到了类似的结论,相邻2个陶瓷粒子间的距离较近时,界面层会出现重叠,使库伦相互作用增大,偶极子弛豫时间缩短,使复合材料介电常数得到改善。可见,增大界面相体积分数以增加界面极化面积,是提高PVDF陶瓷复合体系介电常数的关键。

[0004] J.Kindersberger等利用界面相体积计算模型计算发现界面相体积分数随填料含量的增加而增大,却随粒子直径的增加而降低。但是,增大填料含量往往会带来粒子的团聚和柔性的损失;而减小粒径会使表面能升高,粒子难于被润湿且与PVDF基体的界面相容性差,从而使 BaTiO_3 与PVDF界面产生孔隙和缺陷,提高材料的介电损耗,劣化击穿性能。因此,提高界面相体积分数(界面极化面积)的同时使PVDF保持低介电损耗、高击穿场强以及良好的柔韧性,是实现PVDF陶瓷复合材料高介电性能亟待解决的问题。

[0005] 为了优化PVDF/ BaTiO_3 复合材料的介电性能,目前常用的方法是设计及剪裁 BaTiO_3 的表面结构。剪裁表面结构对增加界面相体积分数主要起到三方面作用,一是降低纳米颗粒的表面能,减小粒径;二是促进大分子链紧密排列,降低界面缺陷;三是提高钛酸钡与PVDF的相互作用,增加界面层厚度。上海交通大学江平开教授团队对不同表面修饰的 BaTiO_3 加入到PVDF后的介电性能展开了细致而深入的系列研究。他们发现酰胺基、银粒子

或硅烷烷氧基修饰的BaTiO₃粒子改善了其与PVDF基质之间的界面相容性,增强了相互作用。北京化工大学党智敏教授团队分别采用羟基、银离子及镍离子等对BaTiO₃粒子进行了表面修饰,研究发现各官能化的BaTiO₃粒子对CF₂基团的诱导作用均比未官能化的明显增强,促使β相含量显著提高。

[0006] 对BaTiO₃的表面结构进行剪裁虽然显著改善了PVDF基复合材料的介电性能,但由于BaTiO₃粒子在PVDF基体中均匀分散,若使外施电场作用下形成的界面介电双层相互重叠,BaTiO₃含量仍需较高,势必造成复合材料柔韧性和透明性的损失。

发明内容

[0007] 为了克服现有技术的不足,本发明提供一种氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜及其制备方法,本发明的目的在于解决溶液结晶成膜很难形成高介电常数PVDF的技术问题。

[0008] 本发明的上述目的是通过以下技术方案实现的:

[0009] 一种氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜及其制备方法,具体步骤如下:

[0010] 1) 制备GO-BaTiO₃复合粒子;

[0011] 1.1) 将BaTiO₃纳米颗粒加入H₂O₂溶液中,经超声和回流处理,通过离心收集颗粒物,用去离子水洗涤后真空干燥得到BaTiO₃-OH复合粒子,将BaTiO₃-OH复合粒子与烷氧基硅烷在乙醇中溶解,经超声和回流处理后离心收集,干燥得到BaTiO₃-NH₂粒子;

[0012] 1.2) 将GO的DMF溶液,将BaTiO₃-NH₂的DMF溶液分别超声后混合,再经超声、回流、洗涤、离心、洗涤抽滤、真空干燥后得到GO-BaTiO₃;

[0013] 2) 制备氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜

[0014] 将PVDF的DMF溶液超声,将GO-BT的DMF溶液超声后混合,超声、流延、加热、自然风干成膜。

[0015] 进一步的,所述的步骤2的具体方法为:

[0016] 将PVDF溶解在10ml DMF中50~60℃条件下磁力搅拌30~35min直至溶解,溶液浓度0.025g/ml-0.2g/ml,搅拌速率800-1200rpm;将GO-BT纳米片加入DMF中超声处理30~35min直至分散均匀,分散液浓度1mg/ml-20mg/ml,超声温度25-40℃,超声频率25kHz-40kHz;然后将两种溶液混合,磁力搅拌1-4h并超声30~35min直至混合均匀;将混合溶液倒在温度为40-60℃的玻璃上,使用200-750μm刮膜器匀速成膜;以40-60℃的成膜温度持续加热9~12个小时,再自然风干24~30个小时让其成膜;所得膜为PVDF/氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜。

[0017] 进一步的,由上述制备方法制得的氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜,其GO-BaTiO₃纳米片的含量仅为1wt%;PVDF/氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜在室温、102Hz的频率下的介电常数可达到61,介电损耗低于0.7。

[0018] 由上述制备方法制得的氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜,具有较好的透明性,且透明性随着GO-BaTiO₃纳米片含量的增加而降低。

[0019] 进一步的,由上述制备方法制得的氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜,厚度为20-100μm。

[0020] 进一步的,所述的PVDF为聚偏二氟乙烯;

[0021] 所述的DMF为N,N-二甲基甲酰胺;

[0022] 所述的BaTiO₃为纳米钛酸钡；

[0023] 所述的烷氧基硅烷为3-氨基丙基三甲氧基硅烷；

[0024] 所述的G0是根据改进的hummers方法制得的氧化石墨烯^[1]；

[0025] 所述的DMSO为二甲基亚砷。

[0026] [1]Marcano DC,Kosynkin DV,Berlin JM,Sinitskii A,Sun Z,Slesarev A,et al.Improved synthesis of graphene oxide.ACS Nano 2010;4(8):4806-14.

[0027] 本发明与现有技术相比的有益效果是：

[0028] 本发明将G0-BT纳米片引入PVDF基体中，较低含量下，G0纳米片相互搭接形成逾渗效应，使基体发生Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) 极化作用，导致复合材料的介电常数显著增加；同时，BaTiO₃粒子阻隔了导电填料的彼此搭接，降低了因形成局部导电通路而引起的介电损耗（传导是逾渗材料造成漏电流的主要损耗机理）。此方法改变了钛酸钡在基体中的分散方式，钛酸钡纳米粒子在G0纳米片上均匀分散，而不是在基体中均匀分散，因此使钛酸钡的用量大大降低，提高介电常数的同时很好的保持了聚合物基体的柔韧性和透明性。

[0029] 本发明提供的制备方法采用G0-BT纳米片优化PVDF的介电性能。溶液流延法制备的PVDF/G0-BT复合介电膜具有外观均匀、透明性好以及可大面积成膜的特点，且在较低G0-BT含量（1wt%）下，复合膜的介电常数显著提高，较纯PVDF提高2.5倍以上，介电损耗仍保持较低水平。该复合膜可用于可穿戴式电子、光电智能传感、嵌入式电容器、电应力控制及大功率存储器件等高性能电介质储能器件中。

附图说明

[0030] 图1为实施例1中氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜与对比例1中PVDF膜介电常数对比曲线图。

[0031] 图2为实施例1中氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜与对比例1中PVDF膜介电损耗对比曲线图。

[0032] 图3为实施例1中氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜电镜图。

[0033] 图4为对比例1中PVDF膜(a)与实施例1中氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜(1%) (b)的透明度对比照片图。

具体实施方式

[0034] 下面通过具体实施例详述本发明，但不限制本发明的保护范围。如无特殊说明，本发明所采用的实验方法均为常规方法，所用实验器材、材料、试剂等均可从商业途径获得。

[0035] 实施例

[0036] 一种氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜及其制备方法，具体步骤如下：

[0037] 1) 制备G0-BaTiO₃复合粒子

[0038] 1.1) 将10g BaTiO₃纳米颗粒加入到40mLH₂O₂水溶液中，经过30分钟超声处理并在105℃下回流4h；经过离心收集羟基化纳米颗粒，用去离子水洗涤后在80℃下真空干燥12h得到BaTiO₃-OH纳米颗粒；

[0039] 将5g BaTiO₃-OH纳米颗粒分散在20mL乙醇中，并加入2.5g烷氧基硅烷；超声处理30min后在80℃回流24h；通过离心回收纳米颗粒，并用乙醇溶液洗涤后在80℃下真空干燥

12h得到BaTiO₃-NH₂纳米颗粒;

[0040] 1.2) 将20mg G0加入到40ml DMF后超声处理10min;将200mg BaTiO₃-NH₂纳米颗粒加入到40ml DMF后超声处理10min;将两种溶液混合并超声20min后在60℃回流10h,采用DMSO将溶液中未反应的BaTiO₃粒子洗涤出来,离心、抽滤,在50℃下真空干燥12h得到G0-BaTiO₃;

[0041] 2) 制备氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜

[0042] 将1g PVDF溶解在10ml DMF中50℃条件下搅拌并超声10min直至溶解,将0.001g G0加入10ml DMF中超声处理10min直至溶解,然后将两种溶液混合均匀并超声10min直至均匀;

[0043] 将混合溶液倒在温度为50℃的玻璃上,使用750μm刮膜器匀速成膜;在加热台上以50℃的温度持续加热9个小时,再自然风干24个小时让其自然成膜;所得膜为PVDF/氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜。

[0044] 所得的PVDF/氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜具有较高的介电常数,在常温100Hz频率的介电常数可以达到71,如图1。

[0045] 所得的PVDF/氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜在100Hz频率下的介电损耗为0.6,如图2。

[0046] 所得的PVDF/氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜在低频下具有较高的介电常数的同时,还能保持较低的介电损耗。

[0047] 对比例

[0048] 对比例选用PVDF。所用PVDF为东莞市坤和塑胶化工有限公司的PVDF DS206塑料。

[0049] 实施例1,2制备的不同成份的PVDF复合材料,制成试样测试介电常数。在德国Novocontrol公司的宽频介电分析仪上测试材料的介电性能。测试频率为10¹~10⁷Hz,温度变化范围为-30~200℃。试样尺寸:直径约20mm,厚度约1mm,同一试样测试至少2次,以确保测试重复性。为保证试样与电极之间的良好接触,预先将试样表面打磨平整,为增强试样表面导电性,在试样上下两表面包上一层铜箔。测试结果如图1所示。

[0050] 从图1中可以得出:在陶瓷含量相同的情况下,随频率的升高,介电常数逐渐降低。在温度为900度,频率相同的情况下,陶瓷含量越高,介电常数越大。频率相同的情况下,实施例1所得膜的电导率是最高的,此时比纯的PVDF的电导率高较多。

[0051] 图3所示为实施例1所得的PVDF/氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜的电镜图,相对于纯PVDF,其分散更均匀,结构更致密,内部具有更少的空腔。

[0052] 如图4,图4a为本发明实施例1制备所得的PVDF/氧化石墨烯-钛酸钡介电复合薄膜的照片,图4b为对比例的PVDF膜的照片,相对于纯PVDF具有更高的透明性。

[0053] 以上所述实施方式仅为本发明的优选实施例,而并非本发明可行实施的全部实施例。对于本领域一般技术人员而言,在不背离本发明原理和精神的前提下对其所作出的任何显而易见的改动,都应当被认为包含在本发明的权利要求保护范围之内。

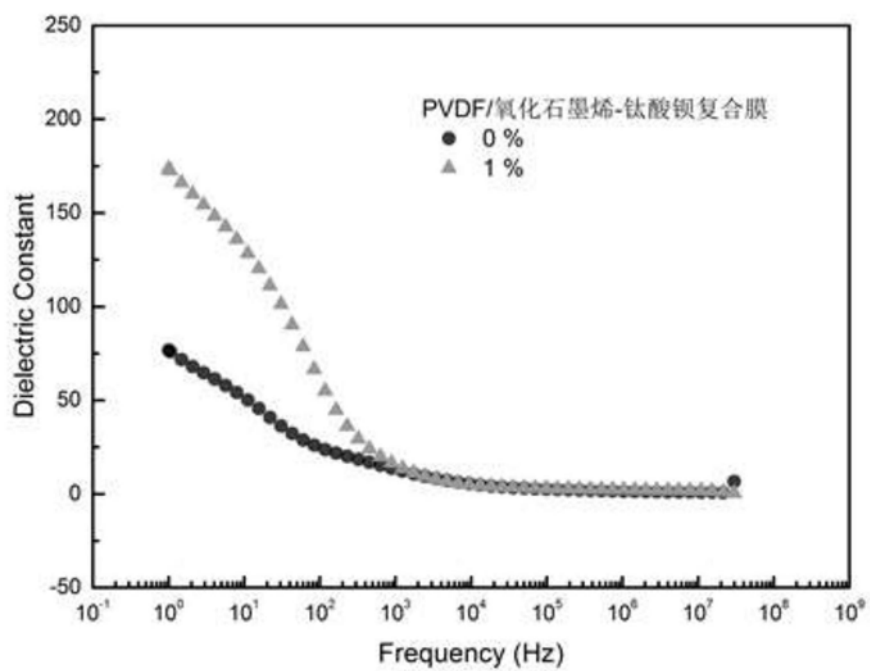


图1

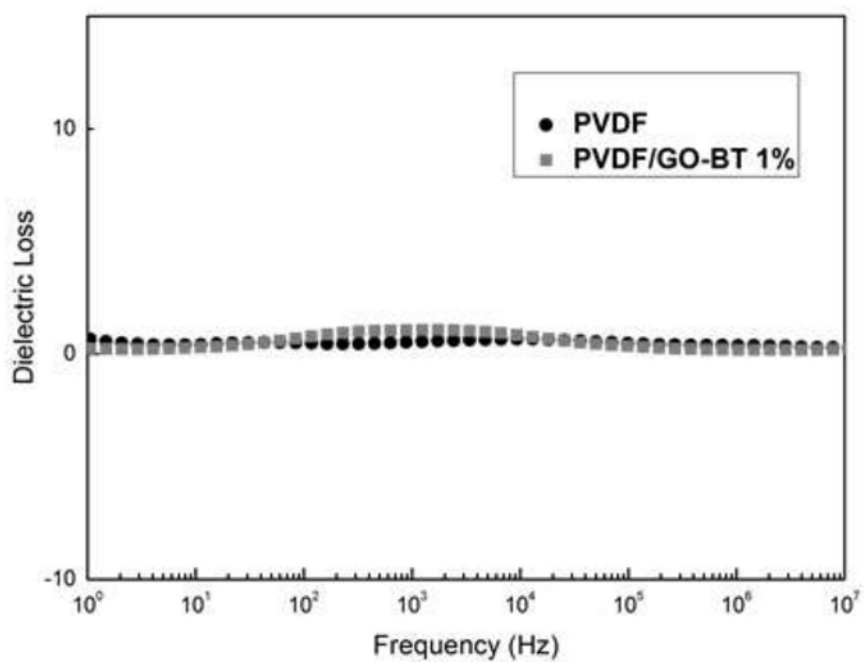


图2

