

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.003

RGO 的制备及其对 PMMA/RGO 复合材料介电性能的影响

曾小鹏,张丽珍,袁文霞

(北京科技大学化学与生物工程学院,北京 100083)

摘要:以氧化还原法为基础制备了两种非改性的还原氧化石墨烯(RGO):水合肼还原制备的 RGO(RGO-N)和水合肼还原后真空退火制备的 RGO(RGO-V),之后以这两种 RGO 和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为原料通过简单溶液复合法制备了 PMMA/RGO 复合材料。通过透射电子显微镜、原子力显微镜和 X 射线光电子能谱对两种 RGO 的形貌和结构进行了表征。结果表明,这两种 RGO 都为单层或少数几层的片状结构,其中 RGO-V 的导电性高于 RGO-N,且其厚度低于 RGO-N。通过扫描电子显微镜对 PMMA/RGO 复合材料的断面形貌进行了表征,发现 RGO 能均匀地分散在 PMMA 中并且与 PMMA 有明显的界面相互作用。进一步研究了不同 RGO 含量下制备的 PMMA/RGO 复合材料介电性能的变化。结果表明,两种 RGO 均能提高复合材料的介电常数;且随着 RGO 含量的增加,复合材料的介电常数明显增大,而介电损耗变化不大。在室温及 1 000 Hz 下,当 RGO-V 体积分数为 2.75% 时,PMMA/RGO-V 复合材料的介电常数为 20.5,是纯 PMMA 的 5 倍,是相同 RGO 含量下 PMMA/RGO-N 复合材料的 2.5 倍,而介电损耗仅为 0.80。

关键词:石墨烯;聚甲基丙烯酸甲酯;复合材料;介电性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0011-05

Preparation of Reduced Graphene Oxide and Its Effectiveness to Dielectric Properties of PMMA

Zeng Xiaopeng, Zhang Lizhen, Yuan Wenxia

(School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Two kinds of non-modified reduced graphene oxide (RGO) based on oxidation-reduction method: RGO-N only reduced by hydrazine hydrate and RGO-V reduced by hydrazine hydrate plus annealing in vacuum. Then poly(methyl methacrylate) (PMMA)/RGO composites were fabricated with a simple solution blending methods by using this two kinds of RGO and PMMA. The morphologies and structures of the two kinds of RGO were characterized by TEM, AFM and XPS. The results show that the two kinds of RGO all consist of single layer or few layers graphene, the conductivity of RGO-V is higher than that of RGO-N and the thickness of RGO-V is thinner than that of RGO-N. The fracture appearances of the PMMA/RGO composites were investigated by SEM and it was found that the two kinds of RGO can disperse well in PMMA matrix and behave evident interaction with PMMA. The dielectric properties of PMMA/RGO composites with different RGO content were further studied. The results indicate that the two kinds of RGO can both improve the dielectric constant of the composites. With increasement of RGO content, the dielectric constant become higher and the dielectric loss is still low. At 1 000 Hz and room temperature, when the volume fraction of RGO-V is 2.75%, the dielectric constant of PMMA/RGO-V composite is 20.5, which is 5 times higher than that of pure PMMA and 2.5 times higher than that of PMMA/RGO-N composite with same RGO-N content, and the dielectric loss is only 0.80.

Keywords: graphene; poly(methyl methacrylate); composite; dielectric property

高介电材料在电容器、制动器及高能量密度脉冲炮上的重要应用使其受到越来越广泛的关注^[1]。与传统陶瓷介电材料相比,聚合物基介电材料由于具有好的加工性能、低的价格、高的击穿电场及低的介电损耗和柔性,因而表现更出好的应用潜力^[2]。但是通常聚合物的介电常数低(小于 5),因此在保持聚合物这些优点的同时如何提高其介电常数是聚合物基介电材料开发过程中的关键问题。

常用的提高介电常数的方法有两种:一种是向聚合物中加入高介电常数的陶瓷材料^[3],但是陶瓷材料的加入量一般较高(体积分数大于 50%),这又会降低聚合物的力学性能;另一种方法为加入导电纳米填料,如金属颗粒、炭黑、碳纳米管等^[4-8],导电

联系人:曾小鹏,博士,主要从事聚合物/碳纳米材料复合材料的研究

收稿日期:2014-05-08

填料在低渗滤阈值时即可有效提高聚合物的介电常数。石墨烯由于其独特的结构具有许多优异的性能,如高的载流子迁移率、高的导电性、大的理论比表面积、超高的拉伸弹性模量等,而在聚合物纳米复合材料领域显示出巨大的潜力。将其作为导电纳米填料来提高聚合物基介电材料的介电常数很有潜力。目前文献报道中大部分工作集中用改性的石墨烯来与聚合物复合,但对石墨烯改性会破坏石墨烯的共轭结构,从而大大削弱石墨烯的导电性能,这对制备高介电常数的聚合物/石墨烯复合材料是不利的。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一类重要的工程塑料,将石墨烯与PMMA复合可以有效改善PMMA的性能,扩展其应用范围。特别是石墨烯含量较低时就能大幅提高PMMA的介电性能。然而,目前对于PMMA/石墨烯复合材料介电性能的研究工作还较少,特别是在石墨烯性质如何影响PMMA介电性能方面的研究还不足。

笔者通过不同的还原方法制备导电性和厚度不同的两种未改性的还原氧化石墨烯(RGO),然后采用溶液复合的方法制备了PMMA/RGO复合材料,比较了这两种不同RGO的含量对PMMA/RGO复合材料介电性能的影响,从而为进一步制备高介电常数的聚合物/石墨烯复合材料打下基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

天然鳞片石墨:阿法埃莎(天津)化学有限公司;

浓硫酸(浓度96%)、双氧水(浓度30%)、高锰酸钾、硝酸钠(NaNO_3)、氨水、无水甲醇、无水乙醇、水合肼、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

PMMA:重均分子量(M_w)为413 500,东京化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

超声波清洗器:KQ-300VDE型,江苏昆山市超声仪器有限公司;

磁力搅拌器:HJ-6A型,江苏金坛市天竟实验仪器厂;

恒温搅拌油浴锅:JY-2型,江苏金坛市天竟实验仪器厂;

真空干燥箱:DZF-6020型,上海精宏实验设备有限公司;

管式炉:OTF-1200型,合肥科晶材料技术有限

公司;

透射电子显微镜(TEM):Tecnai G2 F20S-TWIN型,美国FEI公司;

原子力显微镜(AFM):Dimension V型,美国Veeco公司;

场发射扫描电子显微镜(FE-SEM):SUPRA 55型,日本日立公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:AXIS ULTRA^{DLD}型,日本岛津集团Kratos公司;

电阻测量仪:Accent HL5500型Hall效应测试系统,英国Accent公司;

阻抗分析仪:Agilent4294A型,美国Agilent公司。

1.3 RGO的制备

按照文献[9]的方法制备氧化石墨烯(GO),然后称取600 mg GO于烧杯中,加入600 mL的去离子水,超声分散2 h(240 W),得到1 mg/mL的GO分散液。之后,加入10 mL氨水,搅匀。再加入1.2 mL的水合肼,混合物搅拌30 min后,移入95℃的油浴锅中继续搅拌反应2 h,反应完毕后,混合物由黄棕色变为黑色。将产物冷却,用孔径为1.2 μm 的尼龙过滤膜过滤,去离子水洗涤多次,乙醇洗3次,将得到的产物在空气中室温干燥,制得水合肼还原的石墨烯,记为RGO-N。称取一定量的RGO-N放于瓷舟内,将此瓷舟置于管式炉中,在500℃下真空退火30 min,所得产物记为RGO-V。

1.4 PMMA/RGO复合材料的制备

采用溶液复合的方法制备PMMA/RGO纳米复合材料,具体过程如下:首先,将一定量的RGO纳米片超声分散在DMF中,得到浓度为1 mg/mL的RGO分散液;同时,将一定量的PMMA也溶解在DMF中并机械搅拌至PMMA完全溶解;然后,将RGO分散液倒入PMMA溶液中混合,并在室温下高速搅拌12 h;最后,将混合物在甲醇中沉淀,粗产物过滤,热水洗,甲醇洗涤数次。将所得产物在60℃的真空干燥箱中干燥12 h,以去除其中残留的溶剂,然后在200℃,15 MPa下热压成型为片材。

根据式(1)将RGO的质量分数转化为体积分数,其中PMMA和RGO的密度分别为1.18 g/cm³和2.2 g/cm³[10]。

$$f_{\text{vol}} = \frac{\omega \rho_{\text{PMMA}}}{\omega \rho_{\text{PMMA}} + (1 - \omega) \rho_{\text{RGO}}} \quad (1)$$

式中: f_{vol} ——RGO的体积分数,%;

ω ——RGO 的质量分数, %;

ρ_{PMMA} ——PMMA 的密度, g/cm^3 ;

ρ_{RGO} ——RGO 的密度, g/cm^3 。

1.5 性能测试与表征

RGO 的成分通过 XPS 进行表征, Al K α 为射线源;

RGO 的厚度通过 AFM 进行表征, 测量模式为轻敲模式;

RGO 及复合材料形貌通过 FE-SEM 和 TEM 进行表征;

RGO 导电性通过范德堡法进行测试, 测试前先将待测试样用粉末压片机压片, 压力 20 MPa, 压片时间 5 min;

复合材料介电性能通过阻抗分析仪进行测试, 测试前将试样压制成为直径为 10 mm、厚度约为 1 mm 的圆形薄片, 在其上下两面涂覆银电极, 测试在室温下进行, 频率范围为 100 Hz~1 MHz。

2 结果及讨论

2.1 RGO 及 PMMA/RGO 复合材料结构及形貌

图 1 为 GO, RGO-N 和 RGO-V 的 TEM 照片。由图 1 可以看出, GO, RGO-N 和 RGO-V 均为褶皱型结构, 这与文献 [11] 报道相符。这种褶皱型结构有利于石墨烯与聚合物产生界面相互作用, 从而提升聚合物的性能 [12]。另外, 由图 1 还可看出, 两种 RGO 几乎透明, 说明制备的 RGO-N 和 RGO-V 的片层厚度很薄, 为单层或少数几层的片状结构。

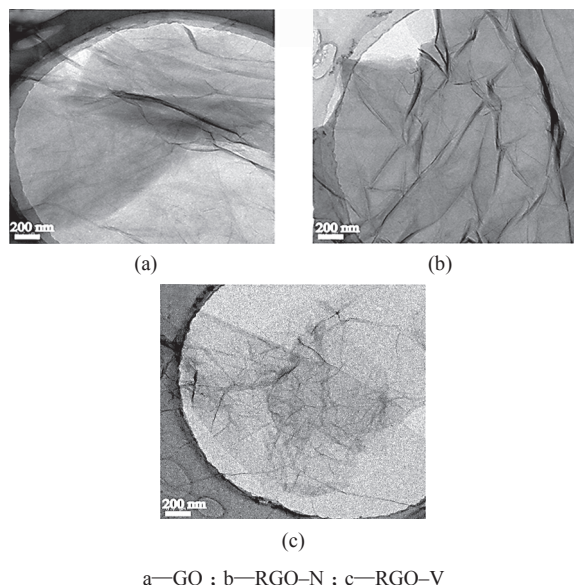


图 1 GO, RGO-N 和 RGO-V 的 TEM 照片

通过 AFM 进一步确认了 RGO-N 和 RGO-V 的片层厚度分别为 2.266 和 1.091 nm, 如图 2 所

示。RGO-V 厚度更低的原因在于真空热处理过程中, RGO-N 表面残余的羧基进一步被除去, 同时伴随着 CO_2 的生成, CO_2 生成所释放的压力会促进 RGO 片层的剥离, 从而得到厚度更薄的 RGO。

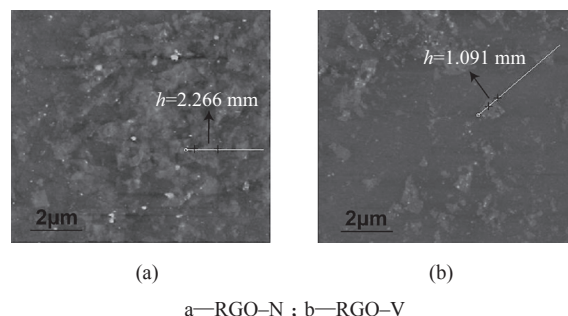


图 2 RGO-N 和 RGO-V 的 AFM 表征结果

由于 RGO 是通过 GO 还原来制备, 因此制备的 RGO 表面会残存一定的含氧基团, 这些基团可能会与 PMMA 产生相互作用从而影响 PMMA/RGO 复合材料的性能, 这些含氧基团也会影响 RGO 的导电性。GO 的还原程度越高, 其表面的含氧基团越少, 一般以 RGO 的 C/O 比值来衡量还原程度。为此, 利用 XPS 对 RGO 的组成结构及还原程度进行考察, 之后通过对 GO 和两种 RGO 的 C1s 谱图进行分峰拟合, 得到了 GO, RGO-N 和 RGO-V 的表面原子组成及电导率, 结果如表 1 所示。

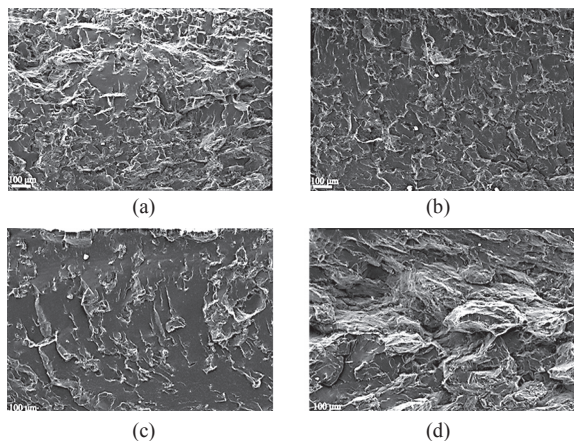
表 1 GO, RGO-N 和 RGO-V 的表面原子组成及电导率

石墨烯种类	C 质量分数 / %	O 质量分数 / %	N 质量分数 / %	C/O 比	电导率 / ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)
GO	41.83	56.11	2.06	2.1	1.1×10^{-4}
RGO-N	78.16	18.30	3.54	12.0	4.2×10^3
RGO-V	88.27	8.91	2.82	27.8	1.5×10^4

由表 1 可以看出, GO 表面由于含有大量的含氧基团, 它的 C/O 比为 2.1, 从而使得其电导率仅为 $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/m}$; 而通过水合肼还原后, 获得的 RGO-N 表面含氧基团即会有明显减少, 其 C/O 比达到 12.0, 由于具有较高的还原程度, 此时 RGO-N 的电导率达 $4.2 \times 10^3 \text{ S/m}$; 继续对 RGO-N 进行真空热退火, 由此制备的 RGO-V 表面的含氧基团进一步减少, 其 C/O 比可以达到更高的 27.8, 对应电导率也为更高的 $1.5 \times 10^4 \text{ S/m}$ 。

通过对制备的复合材料的断面进行 SEM 表征, 研究了 RGO-N 及 RGO-V 在 PMMA 中的分散性及其与 PMMA 的界面相互作用, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 纯 PMMA 的断面为光滑的平面 [13], 而由两种 RGO 制备的复合材料断面都较为粗糙, 出现明显的起伏结构, 突出部分显示 RGO 与 PMMA 有相互纠缠, 表明这两种 RGO 都能与

PMMA 产生明显的界面相互作用,并且 RGO 的含量越多,断面起伏现象越明显。两种复合材料的断面中均未出现明显的团簇,表明这两种 RGO 均能均匀地分散在 PMMA 基体中。



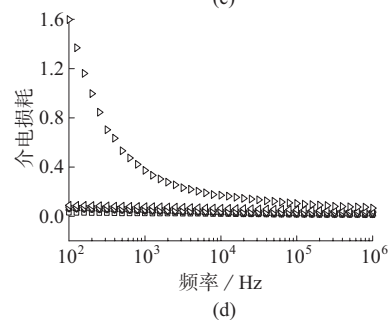
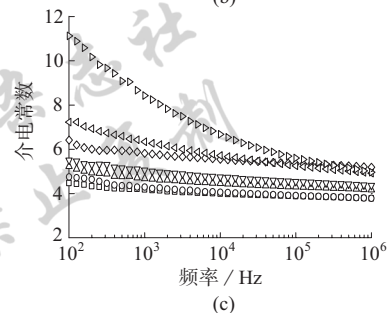
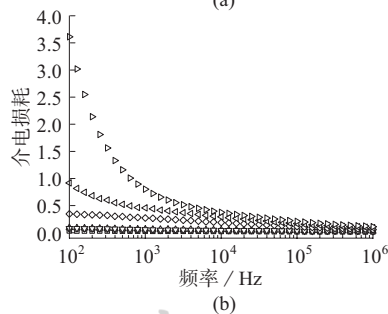
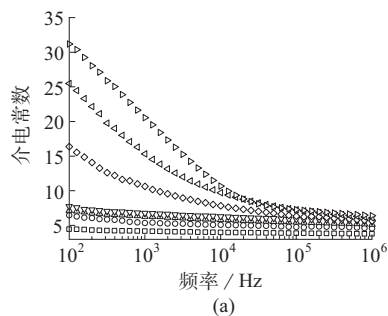
a—PMMA/RGO-V (RGO-V 体积分数为 1.63%);
b—PMMA/RGO-V (RGO-V 体积分数为 2.75%);
c—PMMA/RGO-N (RGO-N 体积分数为 1.63%);
d—PMMA/RGO-N (RGO-N 体积分数为 2.75%)

图 3 两种 PMMA/RGO 复合材料的断面 SEM 照片

2.2 PMMA/RGO 复合材料的介电性能

室温下不同 RGO 含量的 PMMA/RGO-V 和 PMMA/RGO-N 复合材料的介电常数和介电损耗随交变电场频率的变化如图 4 所示。

由图 4 可以看出,在 $10^2 \sim 10^6$ Hz 的频率范围内,纯 PMMA 的介电常数随频率的增加由 4.47 降低到 3.78,而介电损耗变化不大(在 0.03 左右)。在室温及 1000 Hz 下,纯 PMMA 的介电常数为 4.2,介电损耗为 0.03。当在 PMMA 中加入 RGO 之后,复合材料的介电常数明显增大,在中低频率下,加入的 RGO 含量越多,同一频率下复合材料的介电常数也越大;另一方面,在 $10^2 \sim 10^6$ Hz 内, RGO 含量越大,复合材料的介电常数随频率增加而下降的幅度越大。这两种现象可以用复合材料中形成的微电容器网络模型理论来解释。本实验中, RGO 作为导电介质,也可以看作是微小电容器的电极,在 RGO 片层中间的 PMMA 可以作为电介质。将 RGO 加入到 PMMA 中,一方面会使得 PMMA 内部形成许多微电容器,微电容器的存在会使得复合材料的介电常数比纯 PMMA 大;同时,通电时 RGO 内部的自由移动的电荷会在 RGO 和 PMMA 之间的界面上积聚,从而使 RGO 和 PMMA 产生界面极化作用,界面极化也会使得复合材料的介电常数增大。因此,随着 RGO 含量的增加,PMMA/RGO 复合材料的



RGO 体积分数: $\square$ —0%; $\circ$ —0.23%; $\triangle$ —0.54%; ∇ —0.81%;
 $\diamond$ —1.08%; $\blacktriangleleft$ —1.63%; $\blacktriangleright$ —2.75%

a—PMMA/RGO-V 的介电常数; b—PMMA/RGO-V 的介电损耗;
c—PMMA/RGO-N 的介电常数; d—PMMA/RGO-N 的介电损耗

图 4 室温下不同 RGO 含量的 PMMA/RGO 复合材料的介电性能
介电常数增大。当 RGO 的含量较低时, RGO 片层相互分离,复合材料中仅形成少数的微电容器,并且 RGO 和 PMMA 之间的界面极化作用也比较弱,因此复合材料对频率的依赖性基本与 PMMA 一致,表现为介电常数随频率的增加而缓慢下降;但当 RGO 的含量较高时,此时复合材料中微电容器的数量显著增加,而微电容器对频率变化较敏感,且此时载流子的浓度也更高, RGO 和 PMMA 之间的界面极化作用大大增强,因此,复合材料的介电常数对频率的

变化较敏感,其随频率增加而下降的趋势比较明显。

另外,由图 4 可知,与 PMMA/RGO-N 复合材料相比,PMMA/RGO-V 复合材料的介电常数更高。1 000 Hz 下,当 RGO 的体积分数为 2.75% 时,PMMA/RGO-N 复合材料的介电常数增加到了 8.4,对应介电损耗为 0.44,而 PMMA/RGO-V 复合材料的介电常数高达 20.5,是纯 PMMA 的 5 倍,是 PMMA/RGO-N 复合材料的 2.5 倍左右,对应介电损耗仅为 0.80。其原因在于与 RGO-N 相比,RGO-V 具有更薄的片层厚度、更高的导电性。因此当含量相同时,RGO-V 与 PMMA 基体之间的接触面积更多,界面极化作用更强。根据微电容器模型理论,PMMA/RGO-V 复合材料中形成的微电容器的数量也会更多,其介电常数也将更高。需要指出的是,与纯 PMMA 相比,随着 RGO 电导率的增加,PMMA/RGO 复合材料的介电损耗也会略有增加,这是由于 RGO 在电场作用下会产生电流,部分电能转化为热能,导电性越高,由漏电流引起的电导损耗就越大。

与文献 [14] 报道的在相同 RGO 含量下制备的 PMMA/RGO 复合材料相比,笔者制备的 PMMA/RGO-V 复合材料既具有高的介电常数,同时又具有较低的介电损耗,说明利用水合肼还原后真空退火制备的 RGO-V 来提高 PMMA 的介电性能是可行的。

3 结论

(1) RGO-N 和 RGO-V 均为单层或少数几层的片状结构。RGO-V 的厚度比 RGO-N 的低,导电性比 RGO-N 的高。

(2) 两种 RGO 均能显著提高 PMMA 的介电常数。中低频率下,随 RGO 含量的增加,制备的 PMMA/RGO 复合材料的介电常数也相应增大。

(3) 在室温及 1 000 Hz 下,当 RGO-V 的体积分数为 2.75% 时,PMMA/RGO-V 复合材料的介电常数为 20.5,是纯 PMMA 介电常数的 5 倍,是相同 RGO 含量下 PMMA/RGO-N 复合材料的 2.5 倍,而此时复合材料的介电损耗仅为 0.80。

参考文献

- [1] Dang Zhiming, Nan Cewen, Xie Dan, et al. Dielectric behavior and dependence of percolation threshold on the conductivity of fillers in polymer-semiconductor composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(1):97-99.
- [2] Claude J, Lu Yingying, Li Kun, et al. Electrical storage in poly (vinylidene fluoride) based ferroelectric polymers:Correlating polymer structure to electrical breakdown strength[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(6):2 078-2 080.
- [3] Xie Liyuan, Huang Xingyi, Wu Chao, et al. Core-shell structured poly (methyl methacrylate) / BaTiO₃ nanocomposites prepared by in situ atom transfer radical polymerization:a route to high dielectric constant materials with the inherent low loss of the base polymer[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(16):5 897-5 906.
- [4] Singh V, Tiwari A, Kulkarni A. Electrical behaviour of attritor processed Al / PMMA composites[J]. *Materials Science and Engineering:B*, 1996, 41(3):310-313.
- [5] Qi L, Lee B I, Chen S, et al. High-dielectric-constant silver-epoxy composites as embedded dielectrics[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(14):1 777-1 781.
- [6] Stoyanov H, Mc Carthy D, Kollosche M, et al. Dielectric properties and electric breakdown strength of a subpercolative composite of carbon black in thermoplastic copolymer[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(23):232 905-232 908.
- [7] Shi Suilin, Zhang Lingzhen, Li Junshou. Electrical and dielectric properties of multiwall carbon nanotube / polyaniline composites[J]. *Journal of Polymer Research*, 2009, 16(4):395-399.
- [8] Juang Z Y, Wu C Y, Lo C W, et al. Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature[J]. *Carbon*, 2009, 47(8):2 026-2 031.
- [9] Zeng Xiaopeng, Yang Jingjing, Yuan Wenxia. Preparation of a poly (methyl methacrylate)-reduced graphene oxide composite with enhanced properties by a solution blending method[J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48:1 674-1 682.
- [10] Pham V H, Dang T T, Hur S H, et al. Highly conductive poly (methyl methacrylate) (PMMA)-reduced graphene oxide composite prepared by self-assembly of PMMA latex and graphene oxide through electrostatic interaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(5):2 630-2 636.
- [11] Zhang Kai, Mao Lu, Zhang Lili, et al. Surfactant-intercalated, chemically reduced graphene oxide for high performance supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(20):7 302-7 307.
- [12] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442(7100):282-286.
- [13] Wang Jingchao, Hu Huating, Wang Xianbao, et al. Preparation and mechanical and electrical properties of graphene nanosheets-poly (methyl methacrylate) nanocomposites via in situ suspension polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122:1 866-1 871.
- [14] Li Mi, Huang Xingyi, Wu Chao, et al. Fabrication of two-dimensional hybrid sheets by decorating insulating PANI on reduced graphene oxide for polymer nanocomposites with low dielectric loss and high dielectric constant[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(44):23 477-23 484.