

钛酸铜钙/聚偏氟乙烯复合材料制备及其宽频范围介电性能研究

徐世豪^{1,2} 徐海萍^{1,3,4*} 张通珊¹ 廖杨科¹ 杨丹丹^{1,3,4} 王静荣^{1,3,4}

(1.上海第二工业大学环境与材料工程学院,上海 201209;
2.中国石化销售股份有限公司上海石油分公司,上海 200002;
3.上海先进热功能材料工程技术研究中心,上海 201209;
4.上海市工程材料应用与评价重点实验室,上海 200200)

摘要 通过熔融法制备了钛酸铜钙/聚偏氟乙烯(CCTO/PVDF)复合材料,采用扫描电镜、X射线衍射和介电阻抗谱仪等手段研究了 CCTO 填料含量、频率($10^{-1} \sim 10^7$ Hz)等因素对复合材料微观形貌、晶相、介电性能和导电性能等方面的影响。结果表明:填料在聚合物中分散良好;填料含量对复合材料晶型结构基本没影响,物化性质稳定。随着填料含量增加,复合材料的介电常数、电导率均呈增加趋势,当填料质量含量为 60% 时介电性能达到最佳。在低频区,复合材料能够获得更好的介电性能。复合材料在低频条件下显示的特殊介电性能可能具有潜在的应用前景。

关键词 聚偏氟乙烯,钛酸铜钙,低频,介电性能

中图分类号 TB332

文献标识码 A

文章编号: 1006-3536(2021)05-0124-05

DOI: 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.028

Preparation and wide frequency range dielectric property of CCTO/PVDF composite

Xu Shihao^{1,2} Xu Haiping^{1,3,4} Zhang Tongshan¹ Liao Yangke¹
Yang Dandan^{1,3,4} Wang Jingrong^{1,3,4}

(1.School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209; 2.Shanghai Petroleum Branch, Sinopec Sales Co., Ltd., Shanghai 200002; 3.Shanghai Engineering Research Center of Advanced Thermal Functional Materials, Shanghai 201209; 4.Shanghai Key Laboratory of Engineering Materials Application and Evaluation, Shanghai 200200)

Abstract Copper calcium titanate(CCTO)/polyvinylidene fluoride(PVDF) composites were prepared by melt blending. The effects of CCTO filler content and frequency range ($10^{-1} \sim 10^7$ Hz) on the microstructure, crystal phase, dielectric properties and conductivity of the composite were studied by SEM, XRD and dielectric impedance spectroscopy. The results showed that fillers were good dispersed in the polymer. The filler content had no effect on the crystal structure of composites, and its physical and chemical properties were stable. With the increase of filler content, the dielectric constant and conductivity of the composites increased. When the filler content was 60%, the dielectric properties reached the peak. In the low frequency range, the dielectric permittivity of the composites was more sensitive to the change of the filler contents, which could obtain better dielectric properties. The special dielectric properties of the composites at low frequency may had potential applications.

Key words PVDF, CCTO, low frequency, dielectric property

收稿日期: 2020-02-28; 修回日期: 2021-02-28

基金项目: 上海市自然科学基金项目(16ZR1412400 和 15ZR1417100); 上海第二工业大学研究生基金项目(A10GY19H010-g08)

作者简介: 徐世豪(1994-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环保储能材料, E-mail: xushihao94@qq.com。

通讯作者: 徐海萍(1966-), 博士, 教授, 主要研究方向为聚合物基复合材料, E-mail: hpxu@sspu.edu.cn。

伴随着各种 5G 应用的延伸落地,5G 技术在万物互联的物联网时代有无限可能,互联网企业、运营商、终端设备制造商、汽车厂商等行业都想在新的市场和产业上有所作为^[1-2]。各种储能材料、天线材料的应用对电介质复合材料提出更高的要求,既要满足不同波段频率范围内材料高介电性能和较高的储能效率的要求,又要具有优秀的温度稳定性和可加工性^[3-6]。

常见的高介电复合材料通常是将陶瓷或导电填料填充进聚合物基体,复合材料综合陶瓷或导电材料的高介电性及聚合物基体柔韧性等优点,克服陶瓷或导电材料的脆性、高成本及聚合物材料低介电性的性能局限。聚偏氟乙烯(PVDF)是含氟铁电聚合物,分子链排列紧密,熔点 170~180℃,密度 1.78g/m³,介电常数较大通常能达到 8—9,易加工、强度高、物理化学性质稳定,相比传统的聚乙烯、聚丙烯、环氧树脂等聚合物,PVDF 作为复合材料基体时,材料的介电性能有明显提高^[7-9]。在 PVDF 基体中加入银粉、能够提高复合材料的介电常数,但考虑填料的高昂价格,造成实际生产应用成本较高,在 PVDF 中加入适量介电陶瓷能够显著地提高聚合物的介电常数,并且同种陶瓷填料在原料生产阶段可替代性强,可以相互比较性能与成本,后期大规模产业化应用可行性更好^[10-11]。

21 世纪初,钛酸铜钙(CCTO)的高介电性能被杜邦公司研究人员首次发现^[12]。CCTO 是一种八面体倾斜变形体,具有钙钛矿结构,与常见介电陶瓷填料钛酸钡(BaTiO₃)相比,室温条件就有极大的介电常数,得到科研和工程行业的广泛关注^[13-15]。通过 CCTO 与 PVDF 制备复合材料能够同时综合两者介电常数大、易加工、物理化学性质稳定、宽频率范围介电性能稳定的优点^[16-18]。

本研究选用 CCTO 填料与 PVDF 基体复合,通过熔融法制备了 CCTO/PVDF 复合材料,分析 CCTO 含量对复合材料微观形貌、晶型结构和介电性能的影响,重点考察宽频测试条件下复合材料介电性能的变化规律。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚偏氟乙烯(PVDF),上海阿斯玛材料有限公司;钛酸铜钙(CCTO),上海意料有限公司;导电银漆(EN-06B8),广州盈讯有限公司;乙酸乙酯(稀释导电银漆),上海麦克林生化有限公司。

转矩流变仪(XSS-300 型),上海科创塑胶仪器有限公司;粉末压片机(769YP-24B 型),天津科技制造有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9038A 型),上海精宏有限公司;超声仪(FS-600N 型),上海生析超声仪器有限公司;电子扫描显微镜(SEM,S-4800 型),日本 HITACHI 公司;X 射线衍射仪(XRD,D8-Advance 型),德国 Bruker 公司;介电阻抗谱仪(Concept80 型),德国 Novocontrol 公司。

1.2 复合材料的制备

通过熔融法制备 CCTO/PVDF 复合材料。PVDF 和 CCTO 按一定比例分别倒入流变仪,在 180℃、80r/min 条件下搅拌,熔融共混 10min。混合均匀后热压制成复合材料圆片,打磨、清洗、烘干后涂上稀释好的导电银漆,最后制得直径 12mm,厚度 1mm 的待测样片。复合材料样片中 CCTO 的质量分数依次为 10%、20%、30%、40%、50%和 60%。所得样品标记为(10%-CCTO)/PVDF、(20%-CCTO)/PVDF、(30%-CCTO)/PVDF、(40%-CCTO)/PVDF、(50%-CCTO)/PVDF 和(60%-CCTO)/PVDF。

1.3 测试与表征

热压得到电介质膜,液氮脆断、喷金处理后采用 SEM 观察复合材料断面结构,并进行 XRD 结构分析;在圆片上下两面多次均匀地刷涂导电银漆后,使用宽频介电阻抗谱仪测试介电性能,测试频率范围 10⁻¹~10⁷ Hz。

2 结果与讨论

2.1 不同频率下 CCTO 含量对复合材料介电性能的影响

不同频率($f = 10^{-1}$ Hz、10³ Hz 和 10⁷ Hz)下 CCTO 含量对复合材料介电性能的影响见图 1。由图可见,复合材料介电常数随填料 CCTO 含量的增加缓慢增大。当 CCTO 质量分数由 50%增至 60%时,3 个频率下的介电常数均发生突变,复合材料的介电常数分别由 37.5、18.0、13.3 增大为 528.5、220.0、159.0。介电常数的突增可能主要源于填料质量分数为 60%时,CCTO 粒子在聚合物中,其排布处于临界接触形成通路状态而产生的渗流效应。在低频(10⁻¹ Hz)时,复合材料的介电常数随填料含量的变化波动较大,随着频率的增大,填料含量对介电常数的影响逐渐变小,说明在高频区复合材料介电常数对填料含量的变化依赖性较小,复合材料在低频区显示的特殊介电性能有可能具有潜

在的应用前景。

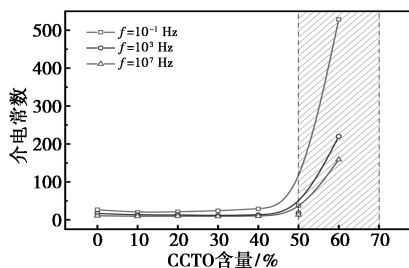


图 1 不同频率($f=10^{-1}$ Hz、 10^3 Hz 和 10^7 Hz)下 CCTO 含量对复合材料介电性能的影响

不同频率($f=10^{-1}$ Hz、 10^3 Hz 和 10^7 Hz)下 CCTO 含量对复合材料电导率的影响见图 2。由图可见, PVDF 纯料电导率极小, 在 $10^{-13} \sim 10^{-11}$ S/m。复合材料电导率随填料含量增加而增加, 尤其是在高频条件下电导率的变化更明显。相同填料含量下, 复合材料电导率随频率的增加而增大。当 CCTO 质量分数为 60% 时, 各个测试频率下电导率在该点均出现明显跃升的峰值, $f=10^{-1}$ Hz、 10^7 Hz 下复合材料的电导率分别为 1.48×10^{-11} S/m、 1.04×10^{-4} S/m, 此时, 尽管复合材料电导率增大, 但基本仍处于绝缘状态, 对介电性能影响不大。

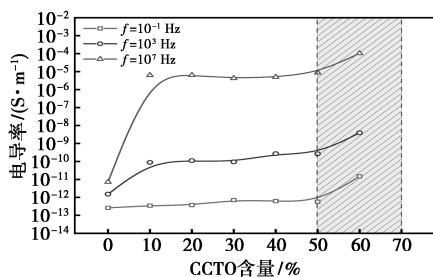


图 2 不同频率($f=10^{-1}$ Hz、 10^3 Hz 和 10^7 Hz)下 CCTO 含量对复合材料电导率的影响

综上, CCTO/PVDF 复合材料渗流阈值在填料含量 60% 左右, 此含量下复合材料介电性能较优^[19]。

2.2 频率对 CCTO/PVDF 复合材料介电性能的影响

频率对 CCTO/PVDF 复合材料介电性能的影响见图 3。由图 3(a) 可见, 随着频率的增加, 相同填料的复合材料的介电常数在低频区($10^{-1} \sim 10^2$ Hz) 先快速下降然后趋于平缓, 到 10^5 Hz 时又开始缓慢下降。低频区介电常数急剧下降, 可能是因为空间电荷极化对低频下材料的介电性能作用更明显, 由于只加入少量 CCTO, 引入的少量 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 阳离子填充的八面体结构, 由于 Clausius-Mossotti 界面极化效应增强了复合材料的介电常数, 这种性能上

的提高在低频区表现得更显著^[20]。随着频率的升高, 电子位移建立时间更短, 交变电场频率的变化大大影响极化程度, 空间电荷极化困难带来的极化延迟, 引起复合材料的介电弛豫, 表现在高频区($10^5 \sim 10^7$ Hz), 频率一直增加, 响应时间延迟不断增大, CCTO 陶瓷填料晶界和晶粒组成的晶界面来不及发生极化, 导致介电常数在 10^5 Hz 之后又开始缓慢下降^[21-22]。

CCTO 填料含量为 10%~40% 时, 随其含量的增加, 复合材料的介电常数变化幅度小于纯 PVDF。填料含量由 50% 增至 60% 时, 复合材料的介电常数变化幅度跃升。CCTO 和 PVDF 界面层间会吸附更多的自由带电粒子, 这些粒子在外加电场的作用下, 发生极化且极化作用变强, 从而提高复合材料的介电常数, 并达到含量 60% 下的最佳值。

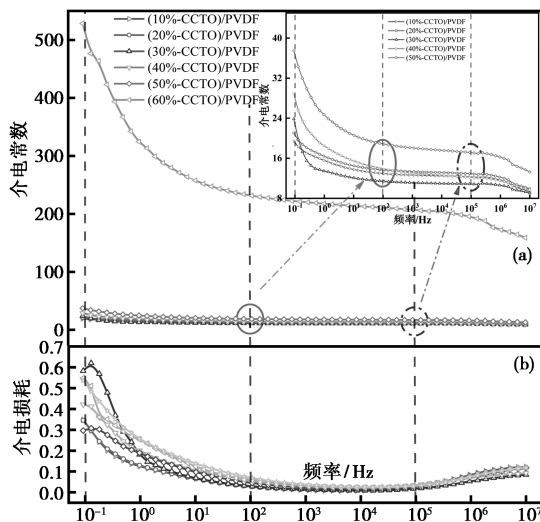


图 3 频率对 CCTO/PVDF 复合材料的介电常数(a, 插图为局部放大图)和介电损耗(b)的影响

由图 3(b) 可见, 随着频率的增加, 介电损耗呈现先降低后增加的趋势, 具体表现在低频区从 $f=10^{-1}$ Hz 开始急剧下降, 在中频区($10^2 \sim 10^5$ Hz) 平稳缓和, 在 10^4 Hz 时复合材料的介电损耗最小, 此时 10% CCTO 填料所制复合材料的介电损耗最小值为 0.011, 对应的介电常数为 12.62; 高频区介电损耗有所增大, $f=10^7$ Hz 时, 介电常数为 159.0, 介电损耗为 0.117。原因可能是在外加电场的作用下, 由于界面极化, 陶瓷填料和聚合物基体间的相界面会积累电荷, 产生极化损耗, 因为响应延迟, 电场的变化要快于界面极化, 高频范围耗能更大, 所以在 10^5 Hz 后出现损耗的增加^[7]。虽然加入 CCTO 不可避免地增加了介电损耗, 但介电常数的大幅提升有利于复合材料储能密度的增加。

2.3 SEM 分析

图4为(10%-CCTO)/PVDF、(30%-CCTO)/PVDF、(50%-CCTO)/PVDF和(60%-CCTO)/PVDF的断面SEM图。由图可见,(10%-CCTO)/PVDF有明显的条纹,断面光滑完整;(30%-CCTO)/PVDF的条纹减少,填料和基体的相容性较好。(60%-CCTO)/PVDF出现团聚现象,此时两相复合材料的制备过程中,仅依靠流变仪机械转子搅拌,CCTO和PVDF的密度差异大,两相流动性差异会造成分层现象,给样品的力学性能带来不确定性,所以不易成型。(50%-CCTO)/PVDF的填料在基体中分散较均匀,颗粒间空隙较小,随着基体包裹填料颗粒数减少,在实际混料过程中发现50%~60%的CCTO填料更易于加工,样品测试也发现复合材料的介电性能在这个范围得到明显提升。

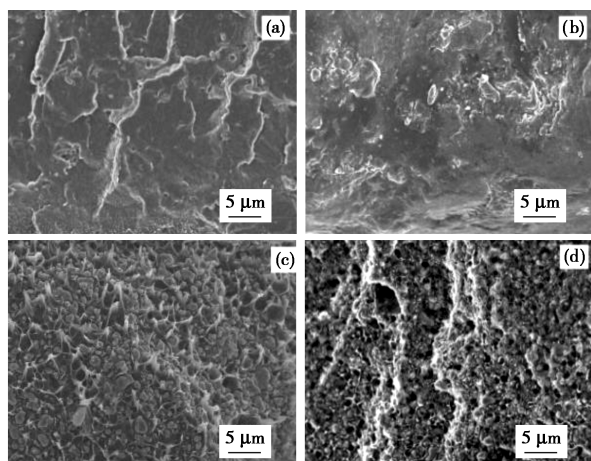


图4 (10%-CCTO)/PVDF(a)、(30%-CCTO)/PVDF(b)、(50%-CCTO)/PVDF(c)和(60%-CCTO)/PVDF(d)的断面SEM图

2.4 XRD 分析

图5为PVDF、CCTO、(50%-CCTO)/PVDF和(60%-CCTO)/PVDF的XRD谱图。由图可见,PVDF在 $2\theta = 18.64^\circ$, 20.15° , 26.89° 处出现特征峰; $2\theta = 34.53^\circ$, 48.27° , 62.04° 处,特别是主峰 34.53° 处,CCTO、(50%-CCTO)/PVDF和(60%-CCTO)/PVDF特征峰的峰型吻合,说明CCTO/PVDF复合材料的物理化学性质稳定,虽然填料含量不同,但复合材料晶型并没有发生变化。CCTO相比(50%-CCTO)/PVDF和(60%-CCTO)/PVDF在 $2\theta = 20.15^\circ$ 处衍射峰较弱,这可能是填料CCTO与基体PVDF之间形成绝缘界面,对PVDF结晶产生影响,特别是PVDF加热熔融后,可能改变了C原子和F原子之间整齐和紧密的排列,新的复合材

料在特定位置 $2\theta = 20.15^\circ$ 处出现无定型相,此位置与PVDF膜的最高特征峰吻合,说明加入CCTO后,CCTO填料与PVDF基体能得到较好的复合^[23-24]。

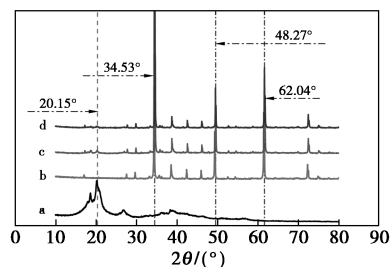


图5 PVDF(a)、CCTO(b)、(50%-CCTO)/PVDF(c)和(60%-CCTO)/PVDF(d)的XRD谱图

3 结论

采用熔融法制备CCTO/PVDF复合材料,结果如下:(1)随着填料含量的增加,复合材料的介电常数、电导率均逐渐增加,介电常数与电导率呈正相关,CCTO/PVDF复合材料的渗流阈值为60%左右,此时复合材料具有优良的介电性能;(2)60%填料含量的复合材料,介电常数最大值为低频 10^{-1} Hz时的528.5,具有潜在的应用前景;(3)复合材料断面形貌测试显示,熔融法有利于CCTO填料在聚合物PVDF基体中的良好分散,当CCTO含量不超过60%时,填料与基体的相容性较好;(4)填料含量对CCTO/PVDF复合材料晶型结构影响不大,复合材料物理化学性质稳定。

参考文献

- [1] 许振华,王广宇.物联网发展中的5G通信技术应用[J].电子技术与软件工程,2019(22):29-30.
- [2] 尤肖虎,张川,谈晓思,等.基于AI的5G技术—研究方向与范例[J].中国科学:信息科学,2018,48(12):1589-1602.
- [3] 虞成城,任周游,赵安平.一种用于5G移动通信终端的双频MIMO天线系统[J].微波学报,2019,35(6):40-44.
- [4] 董彦辉,张永华.微波介质基板介电性能测试方法探讨[J].印制电路信息,2019,27(9):27-31.
- [5] Rao K S, Naveena P, Sravani K G. Materials impact on the performance analysis and optimization of RF MEMS switch for 5G reconfigurable antenna[J]. Transactions on Electrical and Electronic Materials, 2019, 20(4): 315-327.
- [6] Aguayo A. Opportunities for high frequency materials in 5G and the IoT[J]. Microwave Journal, 2017, 60(1): 88-96.
- [7] 王龙飞,张俊伟,李光,等.不同纳米填料填充聚偏氟乙烯复合材料的介电松弛行为[J].复合材料学报,2014,31(4):880-887.
- [8] 李玉超,王双双,葛祥才,等.高介电常数低介电损耗PEG@graphene/PVDF复合材料的制备及性能研究[J].高电压技

- 术,2017,43(7):2211-2215.
- [9] Cai M, He H, Zhang X, et al. Efficient synthesis of PVDF/PI side-by-side bicomponent nanofiber membrane with enhanced mechanical strength and good thermal stability[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(1):39.
- [10] 郑明胜, 查俊伟, 党智敏. 新型高储能密度聚合物基绝缘材料[J]. *电工技术学报*, 2017, 32(16):37-43.
- [11] Wang H Y, Zhang X T, Zha J W, et al. Barium titanate@polyaniline core-shell semiconducting particles reinforced poly(vinylidene fluoride) flexible films with a percolation threshold and high dielectric constant[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(4):3325-3331.
- [12] Subramanian M A, Li D, Duan N, et al. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 151(2):323-325.
- [13] Schmidt R, Stennett M C, Hyatt N C, et al. Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(12):3313-3323.
- [14] Salame P, Draï R, Prakash O, et al. IBLC effect leading to colossal dielectric constant in layered structured Eu_2CuO_4 ceramic[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(3):4491-4498.
- [15] 高璐, 李建英, 贾然, 等. 粉体合成方法对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷介电性能的影响[J]. *西安交通大学学报*, 2016, 50(4):117-123.
- [16] 张强, 江平开, 黄兴溢. 氧化铝@钛酸铜钙/聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)复合材料的制备与介电性能研究[J]. *绝缘材料*, 2019, 52(4):1-6.
- [17] 王行行, 蔡会武, 彭建东, 等. CCTO/PVDF 复合材料的制备及介电性能研究[J]. *绝缘材料*, 2019, 52(3):18-24.
- [18] 许文瀚. 聚偏氟乙烯共聚物的铁电性研究及其应用[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
- [19] 高亮. 钛酸铜钙/聚偏氟乙烯复合介质的制备及介电性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2019.
- [20] Felderhof B U, Jones R B. Multipolar corrections to the Clausius-Mossotti formula for the effective dielectric constant of a polydisperse suspension of spheres[J]. *Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter*, 1986, 62(2):231-237.
- [21] 李旺. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 介电陶瓷的掺杂及其介电性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2013.
- [22] Pooladi M, Shokrollahi H, Lavasani S, et al. Investigation of the structural, magnetic and dielectric properties of Mn-doped $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ produced by reverse chemical co-precipitation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 229:39-48.
- [23] Yang W, Yu S, Sun R, et al. Nano- and micro size effect of CCTO fillers on the dielectric behavior of CCTO/PVDF composites[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(14):5593-5602.
- [24] Liang F, Zhao Y, Chen X, et al. Dielectric properties of polytetrafluoroethylene/ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composites[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2019, 34(1):189-194.
- *****
- (上接第 123 页)
- [16] Xia H L, Zhuang H S, Zhang X T, et al. Photocatalytic activity of lanthanum and sulfur Co-doped TiO_2 photocatalyst under visible light[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2008, 23(4):41-45.
- [17] Zhao Wei, Ma Wanhong, Chen Chuncheng, et al. Efficient degradation of toxic organic pollutants with $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-xBx}$ under visible irradiation[J]. *The American Chemical Society*, 2004, 126(15):4782-4783.
- [18] Yu J, Yang Y L, Fan R Q, et al. Mechanism of performance enhancement via fluorine doped titanium dioxide nanoparticles in dye sensitized solar cells[J]. *Fluorine Chemistry*, 2015, 176:71-77.
- [19] Wu D, Long M, Cai W, et al. Low temperature hydrothermal synthesis of N-doped TiO_2 photocatalyst with high visible-light activity[J]. *Alloys and Compounds*, 2010, 502(2):289-294.
- [20] Luo H, Takata T, Lee Y, et al. Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by Co-doping with bromine and chlorine[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(5):846-849.
- [21] Hou Q, Zheng Y, Chen J F, et al. Visible-light-response iodine-doped titanium dioxide nanocrystals for dye-sensitized solar cells[J]. *Materials Chemistry*, 2011, 21(11):3877-3883.
- [22] 浮艳婷, 盛永刚. CVD 法制备 CNT- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料[J]. *辽宁化工*, 2016, 45(2):131-134.
- [23] Benito N, Palacio C. Growth of Ti-O-Si mixed oxides by reactive ion-beam mixing of Ti/Si interfaces[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(1):5308.
- [24] 张晓艳, 崔晓莉. C-N 共掺杂纳米 TiO_2 的制备及其光催化制氢活性[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(9):1829-1834.
- [25] Wang J, Zhu W, Zhang Y, et al. An efficient two-step technique for nitrogen-doped titanium dioxide synthesizing: visible-light-induced photodecomposition of methylene blue[J]. *Physical Chemistry C*, 2007, 111(2):1010-1014.
- [26] Weng L T, Poleunis C, Bertrand P. Sizing removal and functionalization of the carbon fiber surface studied by combined TOF SIMS and XPS[J]. *Adhesion Science & Technology*, 1995, 9(7):859-871.
- [27] Lin Z, Orlov A, Lambert R M, et al. New insights into the origin of visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped and oxygen-deficient anatase TiO_2 [J]. *Physical Chemistry B*, 2005, 109(44):20948-20952.
- [28] Zhang H Z, Banfield J F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2 [J]. *Physical Chemistry B*, 2000, 104:3481-3487.