

添加 Cu 颗粒对钛酸铜钙/聚偏氟乙烯 复合材料介电性能的影响

赵 阳 张永明 郭 准 苗宗成 赵玉真*

(西京学院理学院,西安 710123)

摘 要 选用金属 Cu 粉末作为导体相,采用溶液共混和旋涂的方法制备了钛酸铜钙/聚偏氟乙烯/Cu(CCTO/PVDF/Cu)三相复合材料。通过 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、介电常数、介电损耗与频率及温度谱图的测试分析对复合材料进行表征。结果表明:FT-IR 和 XRD 分析显示出 Cu 粉末进入基体中,形成了第三相;介电频谱和介电温谱分析表明,当 Cu 含量为 20%(质量分数)时,复合材料的介电常数最大,并在 20~150℃ 的温度范围内保持了良好的温度稳定性。

关键词 聚偏氟乙烯,钛酸铜钙,铜粉末,复合材料,介电性能

Influence of Cu particles on dielectric property of CaCu₃Ti₄O₁₂/polyvinylidene fluoride composite

Zhao Yang Zhang Yongming Guo Zhun Miao Zongcheng Zhao Yuzhen

(School of Science, Xijing University, Xi'an 710123)

Abstract With adding the conductive particle of Cu powder, CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) and polyvinylidene fluoride (PVDF) were mixed and molded to obtain the CCTO/PVDF/Cu three-component composite. The effect of addition of metals on the dielectric properties of composite was analyzed by XRD, FT-IR, and dielectric frequency and temperature spectra. The experiment results showed that Cu powder mixed into the polymer matrix to form the new composite. The dielectric spectroscopy showed that when the content of metal powder was 20%, the composite reached the maximum value of dielectric permittivity, and exhibited very stable dielectric properties over a wide range of 20~150℃.

Key words polyvinylidene fluoride, CaCu₃Ti₄O₁₂, Cu powder, composite, dielectric property

近年来,我国电子工业的发展非常迅猛,尤其是电子元器件产业的发展日新月异。电子元器件步入以新型电子元器件为主体并取代传统元器件的时代。具有小型化、轻量化、集成化、多功能化和低功耗的电子器件得到了越来越多的关注^[1-4]。其中,具有好的加工性能、低成本和较优介电性能的陶瓷/聚合物介电复合材料,有望用于新型电子元器件的基体材料。因此,研究高性能陶瓷/聚合物介电复合材料在理论 and 应用方面具有十分重要的意义^[5-8]。

目前,陶瓷/聚合物复合材料采用钛酸钡(BaTiO₃)、钛酸锶(SrTiO₃)和钛酸铜钙(CaCu₃Ti₄O₁₂)等具有较高介电常数的陶瓷材料作为无机填料,同时使用环氧树脂(EP)、聚醚砜(PES)、聚酰亚胺(PI)和聚偏氟乙烯(PVDF)等具备良好加工性能的

聚合物作为基体,将两者通过一定的方法进行复合,得到了一系列复合材料^[9-12]。Romasanta 等^[13]以聚二甲硅氧烷(PDMS)为聚合物基体,钛酸铜钙(CCTO)为无机填料,采用辊炼、硫化的方法制备了 CCTO/PDMS 复合材料,填料含量为 8.4% 时,介电常数达到 6 左右,比聚合物基体材料的介电常数增加了 2.5 倍,同时具有一定的抗张强度。Zhang 等^[14]使用有机铁电材料 P(VDF-TrFE)为基体, CCTO 粉体为填料,采用溶液共混的工艺合成了 CCTO/P(VDF-TrFE)复合材料,当填料含量达 50%(体积分数)时,介电常数最大为 65。

为了制备高介电性能的陶瓷/聚合物复合材料,前期的研究工作主要是通过填充高含量陶瓷粉体来提高复合材料的整体介电性能,但陶瓷填充量的增

基金项目:国家自然科学基金(51673157);陕西省教育厅科研计划项目(15JK2188);陕西省自然科学基金基础研究计划(2017JQ2037)

作者简介:赵阳(1983-),男,硕士,主要研究方向为聚合物复合材料。

联系人:赵玉真。

大,会降低复合材料的可加工性,而且复合材料的介电损耗也随之增大,限制了其综合性能的提高和应用前景^[15-17]。近年来,针对两相材料的上述缺陷,利用金属导体具有高导电性和较低介电损耗的特点,开展了三相复合材料的电性能研究。目前,Ag、Ni 和炭黑(CB)等导电颗粒已经用来制备新型复合材料,此种复合材料具有较高的介电常数,被认为有望应用在嵌入式电容器^[18-20]。Sanches 等^[21]以 CB 为填料,聚氨酯(PU)为基体制备了压电阻尼复合材料锆钛酸铅压电陶瓷(PZT)/PU/CB,在 CB 含量为 30%(wt,质量分数,下同)时,介电常数约为 85,且介电损耗较小,柔韧性较好。George 等^[22]以金属银为导电颗粒,合成了新型的埋入式电容材料(CLNT/Epoxy/Silver 三相复合材料),当导电颗粒的含量为 28%,在频率为 1MHz 下,复合材料的介电常数达到 142。然而,采用具备较高导电性能和较低介电损耗的 Cu 粉体作为导电填料,改善复合材料综合介电性能的研究还未见报道。

本研究采用电导率较高的金属(Cu)粉体作为导电颗粒,将其添加到 CCTO/PVDF 复合材料中,制备三相复合材料,采用红外光谱和 X 射线衍射对其结构进行表征,并研究了金属粉体添加量对复合材料介电性能的影响。结合聚合物基复合材料和金属颗粒导电性好的特点以形成具有高介电常数、较优的机械性能、易于加工的一类新型功能材料,为其在电子元器件中的应用提供一定的理论参考。

1 实验部分

1.1 原料

硝酸铜、硝酸钙、钛酸四正丁酯、无水乙醇、冰醋酸、浓氨水、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF,FR904 型),上海三爱富新材料股份有限公司;铜粉(Cu),广州翁江化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 CCTO 的制备

制备方法按照文献^[23-24],使用硝酸铜、硝酸钙、钛酸四正丁酯、无水乙醇、冰醋酸和浓氨水等试剂,采用湿化学法制备 CCTO,并将其放入高温真空烘箱中干燥约 10h,至溶剂全部烘干,将烘干后的粉体研细、备用。

1.2.2 三相复合材料的制备

首先,称取计算量的 CCTO(经实验优化,选取 20%含量)和不同量 Cu 粉末(陶瓷质量分数的 0%、

5%、10%、15%、20%)溶于 20mL DMAC 溶剂中,将其在室温下超声处理 2h 形成较好的分散液;然后,向上述分散液中加入计算量的 PVDF,加热搅拌 3h,待 PVDF 粉体完全溶解于 DMAC 中,取上述分散液通过旋涂的方法制备成膜材料,干燥后即成为不同铜添加量的复合材料。

1.3 测试与表征

采用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, Tensor27 型)检测复合材料样品的红外光谱特征,测试波长范围为 4000~400cm⁻¹;采用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max-3c 型)对复合材料进行分析,检测条件为:扫描范围 20~80°,Cu K α 辐射,扫速为 10°/min,步长为 0.02°;样品表面涂覆银电极后,测出试样的厚度和直径,采用精密阻抗分析仪(Agilent 4294A 型)测试室温电容值(C)和介电损耗(tan δ)随频率变化的关系,测试频率范围为 100~10⁸ Hz。根据式(1)计算样品的相对介电常数(ϵ_r):

$$\epsilon_r = \frac{c \cdot t}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (1)$$

式中, ϵ_r 为样品的介电常数; ϵ_0 为真空介电常数,8.854×10⁻¹² F/m;C 为电容值,F;t 为样品厚度,m;A 为样品的面积,m²。

采用精密阻抗分析仪(Agilent 4294A 型)和智能温控炉组成的测试系统,测量样品在不同频率下电容量 C 和介电损耗 tan δ 随温度的变化关系,测量温度范围为室温至 200℃,升温速率为 2℃/min。根据式(2)可求出复合材料的介电性能温度稳定性系数,其中该系数用容温变化率 $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$ 进行表征:

$$\frac{\Delta C_T}{C_{25^\circ\text{C}}} = \frac{\Delta C_T - C_{25^\circ\text{C}}}{C_{25^\circ\text{C}}} \quad (2)$$

式中, $\Delta C_T/C_{25^\circ\text{C}}$ 表示陶瓷的温度稳定性; C_T 为 T 温度下的电容值,F; $C_{25^\circ\text{C}}$ 为 25℃下的电容值,F; ΔC_T 为温度 T 与 25℃之间的电容差值,F。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为添加 Cu 粉前后 CCTO/PVDF 的 FT-IR

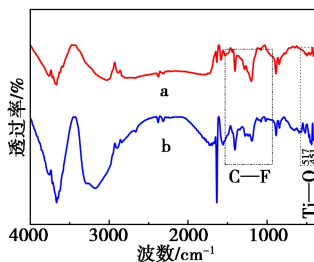


图 1 添加 Cu 粉前后 CCTO/PVDF 的 FT-IR 谱图

(a:未加 Cu 粉;b 添加 20% Cu 粉)

谱图。由图可知, 3660cm^{-1} 处的吸收峰为游离水的 O—H 吸收峰, $850\sim 900\text{cm}^{-1}$ 和 $1050\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰为 PVDF 中 C—C 骨架振动峰, $1050\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰是 PVDF 中 C—F 键的特征峰, 511 和 450cm^{-1} 是 CCTO 中 Ti—O 特征吸收峰。因此, CCTO 已经成功加入到聚合物基体中, 合成了新的复合材料。

2.2 XRD 分析

图 2 为不同 Cu 粉含量所制 CCTO/PVDF 的 XRD 谱图。由图可知, 未添加 Cu 时, CCTO/PVDF 为类钙钛矿的(JCPDS No, 75-2188)单相。随着 Cu 粉的加入, CCTO/PVDF 在 $2\theta=43^\circ$ 处出现了 Cu 的特征衍射峰, 其他位置的衍射峰均未发生变化。同时, CCTO/PVDF 始终没有 PVDF 的峰位置, 这是因为 CCTO 的加入破坏了纯 PVDF 的结构, 因此主要表现为 CCTO 的衍射峰。由 FT-IR 和 XRD 分析结果可知, 加入的陶瓷和金属粉体, 已经进入到基体当中, 形成了三相复合材料。

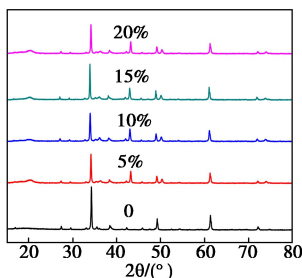


图 2 不同 Cu 粉含量所制 CCTO/PVDF 的 XRD 谱图

2.3 Cu 粉含量对 CCTO/PVDF 介电性能的影响

在常温, 不同频率下, Cu 粉对 CCTO/PVDF 介电性能的影响如图 3 所示。由图 3(a)可知, CCTO/PVDF 的介电常数都随着频率的增加而下降, 当频率较低时, 其界面极化对介电常数贡献较大, 而在频率较高时, 界面极化已跟不上频率的变化, 只有电子极化、离子极化等位移极化在起作用, 因而, 在高频下介电常数会相应地减小。另外, CCTO/PVDF 的介电常数随着 Cu 粉含量的增大而增大, 其中 Cu 粉含量为 0% 时, 其介电常数最低, 而 Cu 粉含量为 20% 时, 其介电常数最高。这是因为 Cu 是一种良性导体, Cu 粉加入到聚合物基体中, 显著提高了复合材料的介电常数。由图 3(b)可知, CCTO/PVDF 的介电损耗随着陶瓷粉体 Cu 粉含量的增大而增加。Cu 粉含量的增加导致 CCTO/PVDF 颗粒间距缩短, 因此电子导电电流升高造成了介电损耗的加大。同时, 由图还可知, 在低频下, CCTO/PVDF 的

介电常数和介电损耗保持了一定的频率稳定性。

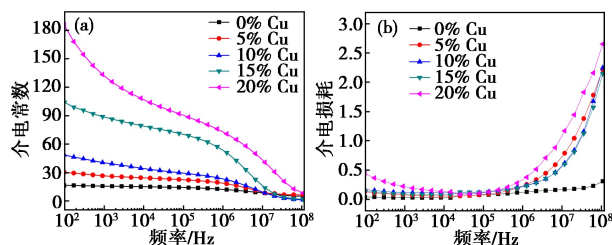


图 3 不同频率下, Cu 粉含量对 CCTO/PVDF 介电常数(a)和介电损耗(b)的影响

不同频率下, Cu 粉含量对 CCTO/PVDF 电导率的影响如图 4 所示。由图可知, 随着 Cu 粉含量的增加, CCTO/PVDF 的电导率逐渐增大。这可以理解 Cu 属于导电性良好的金属材料, Cu 粉含量的增加, 使得单位体积内具有的导电粒子增多, 导电能力增大, 在 Cu 粉含量为 20%, 电导率最大, 比未加 Cu 粉时增大了 2 个数量级。同时, 不同 Cu 粉含量下 CCTO/PVDF 的电导率都随着频率的增大而急剧增大。

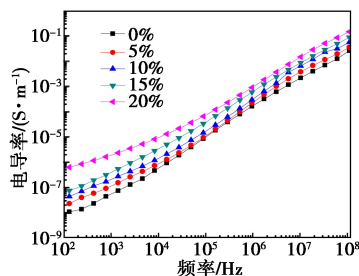


图 4 不同频率下, Cu 粉含量对 CCTO/PVDF 电导率的影响

不同频率下, Cu 粉含量对 CCTO/PVDF 介电常数和介电损耗的影响如图 5 所示。由图 5(a)可知, 随着温度的升高, CCTO/PVDF 的介电常数不断增大, 但其增大的趋势很缓慢。此外, 不同 Cu 粉含量的三相复合材料的介电常数相差较大, 未加 Cu 粉的两相复合材料的介电常数最小。当 Cu 粉含量为 20% 时达到最大, 约为两相复合材料的 6 倍多, 因此 Cu 粉含量显著影响复合材料的介电常数。由图 5(b)可知, 随着温度的升高, CCTO/PVDF 的介电损耗逐渐增大, 这可能是由于随着温度的升高, 其内部粒子的运动加剧导致的。同时, 随着 Cu 粉含量的增大, 其介电损耗也增大。这是因为 Cu 粉的加入, 缩短了粒子间距, 使得电子导电电流升高, 增大了介电损耗, 从图 5 还可知, 在 $20\sim 150^\circ\text{C}$ 之间, 随着温度的升高, CCTO/PVDF 的介电常数和介电损耗有一定程度的增大。通过公式(2)计算可知, $\Delta C_T/C_{25^\circ\text{C}}$ 小于 30%, 具有较好的介温特性。

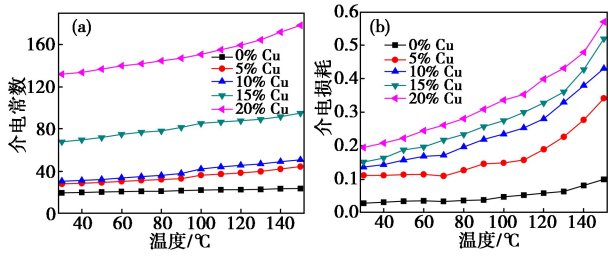


图 5 不同温度下,Cu 粉含量对 CCTO/PVDF 介电常数(a)和介电损耗(b)的影响

3 结论

将金属导体 Cu 颗粒作为第三相,制备出了介电性能良好的 CCTO/PVDF/Cu 三相复合材料,研究了第三相的添加量对复合材料介电性能的影响。

(1)本方法成功合成了 CCTO-PVDF-Cu,这种新型三相复合介电材料的性能较好。

(2)研究表明,保持 CCTO 的含量为 20%,当 Cu 粉含量为 20%时,其介电常数达到最大,介电损耗在一定的频率与温度范围内能保持稳定。

参考文献

- [1] Luo B C, Wang X H, Wang Y P, et al. Fabrication, characterization, properties and theoretical analysis of ceramic/PVDF composite flexible films with high dielectric constant and low dielectric loss[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (2): 510-519.
- [2] Han K, Safari A, Riman R E. Colloidal processing for improved piezoelectric properties of flexible 0—3 ceramic-polymer composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 74(7): 1699-1702.
- [3] Tu Z, Kambe Y, Lu Y, et al. Nanoporous polymer-ceramic composite electrolytes for lithium metal batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(2): 155-182.
- [4] Lee E J, Kim J J, Cho S O. Fabrication of porous hierarchical polymer/ceramic composites by electron irradiation of organic/inorganic polymers: route to a highly durable, large-area superhydrophobic coating[J]. Langmuir, 2010, 26 (5): 3024-3030.
- [5] Brandt K, Salikov V, Özçoban H, et al. Novel ceramic-polymer composites synthesized by compaction of polymer-encapsulated TiO₂-nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2011, 72(1): 65-71.
- [6] Badapanda T, Senthil V, Anwar S, et al. Structural and dielectric properties of polyvinyl alcohol/barium zirconium titanate polymer-ceramic composite [J]. Current Applied Physics, 2013, 13(7): 1490-1495.
- [7] Mikolajek M, Friederich A, Kohler C, et al. Direct inkjet printing of dielectric ceramic/polymer composite thick films[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(9): 1294-1301.
- [8] Kwon O Y, Na H J, Kim H J, et al. Effects of mechanical properties of polymer on ceramic-polymer composite thick

- films fabricated by aerosol deposition[J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 261.
- [9] Cota F P, Alves R A A, Panzera T H, et al. Physical properties and microstructure of ceramic-polymer composites for restoration works[J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 531(1): 28-34.
- [10] Naebe M, Sandlin J, Crouch I, et al. Novel polymer-ceramic composites for protection against ballistic fragments[J]. Polymer Composites, 2013, 34(2): 180-186.
- [11] Senthil V, Badapanda T, Chithambararaj A, et al. Dielectric relaxation behavior and electrical conduction mechanism in polymer-ceramic composites based on Sr modified barium zirconium titanate ceramic[J]. Journal of Polymer Research, 2012, 19(7): 9898.
- [12] Srivastava A, Maiti P, Kumar D, et al. Mechanical and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ and La doped CaCu₃Ti₄O₁₂ poly(vinylidene fluoride) composites[J]. Composites Science and Technology, 2014, 93(11): 83-89.
- [13] Romasanta L J, Leret P, Casaban L, et al. Towards materials with enhanced electro-mechanical response: CaCu₃Ti₄O₁₂-polydimethylsiloxane composites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(47): 24705-24712.
- [14] Zhang L, Shan X B, Wu P X, et al. Microstructure and dielectric properties of CCTO-P(VDF-TrFE) Nanocomposites[J]. Ferroelectrics, 2010, 405(1): 92-97.
- [15] Dang Z M, Yuan J K, Zha J W, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(4): 660-723.
- [16] 苏艳丽, 黄鹤. 巨介电陶瓷 CaCu₃Ti₄O₁₂/聚合物复合材料研究进展[J]. 材料工程, 2014, 45(2): 94-98.
- [17] 何光森, 赵涛, 朱朋莉, 等. 聚合物基复合介电材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(12): 85-91.
- [18] Dang Z M, Zheng M S, Zha J W. 1D/2D Carbon nanomaterial-polymer dielectric composites with high permittivity for power energy storage application[J]. Small, 2016, 12 (13): 1688-1701.
- [19] Polu A R, Kumar R. Effect of Al₂O₃ ceramic filler on PEG-based composite polymer electrolytes for magnesium batteries [J]. Advanced Materials Letters, 2013, 4(7): 543-547.
- [20] 黄良, 朱朋莉, 梁先文. 无机颗粒填充聚合物复合材料的介电性能研究[J]. 材料导报, 2014, 28(10): 11-20.
- [21] Sanches A O, Kanda D H F, Malmonge L F. Synergistic effects on polyurethane/lead zirconate titanate/carbon black three-phase composites[J]. Polymer Testing, 2017, 60 (7): 253-259.
- [22] George S, Sebastian M T. Three-phase polymer-ceramic-metal composite for embedded capacitor applications[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(7-8): 1298-1302.
- [23] Maurya D, Singh D P, Agrawal D C, et al. Preparation of high dielectric constant thin films of CaCu₃Ti₄O₁₂ by sol-gel[J]. Bulletin of Materials Science, 2008, 31(1): 55-59.
- [24] Islam M S, Chance W M, Loye H C Z, et al. Dielectric properties and energy storage performance of CCTO/polycarbonate composite: influence of CCTO synthesis route[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 73(1): 22-31.