

新材料与新技术

铌、钴掺杂 BaTiO_3 及表面改性对 $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ 复合材料介电性能的影响

翟 月¹ 徐海萍^{1,2*} 秦艳丽¹ 代秀娟¹ 徐世豪¹ 杨丹丹^{1,2}

(1.上海第二工业大学工学部,上海 201209;2.上海材料创新研究院,上海 200437)

摘 要 采用铌、钴氧化物共掺杂钛酸钡(BaTiO_3 , BT)制备铌钴钛酸钡(BTNC)粉体,采用硅烷偶联剂 KH550 对 BTNC 进行表面改性,制得改性铌钴钛酸钡(R-BTNC)粉体,再采用溶液共混法与聚偏氟乙烯(PVDF)制得 BTNC/PVDF 复合材料,并对复合材料进行了表征。研究表明,KH550 能有效地改善填料在基体中的分散性和相容性,BTNC 的加入使得 PVDF 中具有极化效应的 β 相增加,在 10^2 Hz, R-BTNC 用量为 50%(体积分数)条件下,制得的 R-BTNC/PVDF 复合材料的介电常数为 79.4,介电损耗为 0.0520。

关键词 Nb_2O_5 - Co_3O_4 共掺杂 BaTiO_3 , 表面改性, 复合材料, 介电性能

Influence of co-doping with niobium and cobalt oxide and modification with KH550 on dielectric property of $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$

Zhai Yue¹ Xue Haiping^{1,2} Qin Yanli¹ Dai Xiujuan¹ Xu Shihao¹ Yang Dandan^{1,2}

(1.Faculty of Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209;
2.Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437)

Abstract The barium titanate powders containing niobium and cobalt (BTNC) was prepared by co-doping of niobium and cobalt oxide with barium titanate (BaTiO_3 , BT). The BTNC was modified with silane coupling agent (KH550) to obtain modified niobium and cobalt oxide with barium titanate (R-BTNC) powder. The BTNC/PVDF and composites were prepared by the method of solution blending with polyvinylidene fluoride, and the composites were characterized. Results showed that KH550 can effectively improve the dispersion of the fillers in the matrix and the compatibility with matrix, and the adding of BTNC increased the β phase with polarization effect in PVDF. The dielectric constant and loss of (R-BTNC)/PVDF filled with 50.0 vol% R-BTNC at 10^2 Hz was 79.4 and 0.0520.

Key words Nb_2O_5 - Co_3O_4 co-doping BaTiO_3 , surface modification, composite, dielectric property

随着对柔性材料的需求日益增长,一些满足高介电性能、热稳定性、柔韧性,又可避免组分材料脆性大、加工温度高等缺点的聚合物基复合材料应运而生^[1]。将介电性能较高的陶瓷填充到聚合物基体中,便可得到高介电且柔韧性好的复合材料^[2]。聚偏氟乙烯(PVDF)因其较高的介电常数而广受人们的青睐^[3]。

无机陶瓷材料具有高介电性能^[4]。钛酸钡

(BaTiO_3 , BT)在室温条件下介电常数可达 1400 左右,但其温度稳定性较差,同时陶瓷的脆性也限制了其应用^[5]。研究发现采用五氧化二铌(Nb_2O_5)作为掺杂剂,可提高介电常数、降低烧结温度,使用含钴、钽等氧化物作掺杂剂时,还可大大提高 BT 的介电温度稳定性^[6-8],其次铌钴可能会形成一层绝缘壳层,阻止填料间的直接接触,降低复合材料的介电损耗^[9-11]。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51607109);上海市自然科学基金(16ZR1412400, 15ZR1417100);上海市科委科普项目-新能源与新材料(16DZ2348700);上海第二工业大学重点学科(材料科学与工程 XXXYS1601);上海第二工业大学研究生项目基金(EGD16YJ010)

作者简介:翟月(1993-),女,硕士,主要研究介电储能复合材料。

联系人:徐海萍,教授,主要研究方向为介电储能材料与热敏电阻。

采用硅烷偶联剂(KH550)对 BT 进行表面化学修饰改性,可改善其与 PVDF 的相容性,KH550 不仅可以改善填料在基体中的分散性,还可在填料和聚合物基体之间形成过渡层,有利于电场极化的传递^[12]。

本研究采用五氧化二铌(Nb_2O_5)、四氧化三钴(Co_3O_4)掺杂 BT,得到表面含铌、钴的铌钴钛酸钡(BTNC)。采用 KH550 对 BTNC 进行表面改性得到改性铌钴钛酸钡(R-BTNC),通过 BT、BTNC、R-BTNC 分别与 PVDF 复合,系统研究了填料改性对复合材料介电性能的影响。旨在制备具有高介电、低损耗和柔韧性好的复合材料。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

Nb_2O_5 (50nm),上海瑞玉光电材料有限公司; Co_3O_4 (30nm)、BT(500nm)、 BaTiO_3 、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),北京德科岛金科技有限公司;PVDF,常平大京九塑胶城塑料中心。

行星球磨机(QM-QM0.4 型),南京南大仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型),上海精宏仪器设备有限公司;粉末压片机(PCH-600C 型),天津品创科技发展有限公司;真空箱式气氛炉(SG-XQL1400 型),中国科学院上海光学精密机械研究所;超声仪(FS-600N 型),上海生析超声仪器有限公司;恒速搅拌器(S212 型),上海申顺生物科技有限公司;恒温油水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;真空抽滤机(DZ400-ZD 型),郑州长城科学仪器有限公司;宽频介电阻抗谱仪(Concept80 型),德国 NOVOCONTROL 公司;扫描电子显微镜(SEM,S4800 型),日立高新技术株式会社;X 射线衍射仪(XRD,D8-Advance 型),德国布鲁克公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 BTNC 的制备

将 Nb_2O_5 、 Co_3O_4 和 BaTiO_3 按一定配合比称量,采用行星球磨机(QM-QM0.4 型,南京南大仪器有限公司)球磨 3~4h。再将混合物采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型,上海精宏仪器设备有限公司)70℃干燥 72h,待水分完全蒸干之后,采用粉末压片机(PCH-600C 型,天津品创科技发展有限公司)压制成块,采用真空箱式气氛炉(SG-XQL1400 型,中国科学院上海光学精密机械研究所)以 10℃/min 的速率升温至 1300℃,恒温 2h,再降至室

温,即制得表面含铌、钴的铌钴钛酸钡(BTNC),将烧制后的 BTNC 研磨成粉待用。

1.2.2 BTNC 表面改性

称取一定量的 BTNC 溶于适量 DMAc 溶剂中。加入 1.0%(wt,质量分数,下同)的 KH550,采用超声仪(FS-600N 型,上海生析超声仪器有限公司)超声分散 1h,采用恒速搅拌器(S212 型,上海申顺生物科技有限公司)搅拌 2h。干燥后,即制得 KH550 对 BTNC 表面改性的 R-BTNC 粉体。

1.2.3 复合材料制备

采用溶液共混法制备 BT/PVDF、BTNC/PVDF 及 R-BTNC/PVDF 复合材料。分别将称量好的填料 BT、BTNC 和 R-BTNC 加入 DMAc 中,采用超声仪(FS-600N 型,上海生析超声仪器有限公司)超声分散 25min,同时称取 PVDF(用量分别为 10%、25%、50%、55%、60%,体积分数,下同)溶于 DMAc 溶剂使之完全溶解,分别往其中倒入一定量(体积分数,下同)的超声分散后的填料,采用超声仪(FS-600N 型,上海生析超声仪器有限公司)分别超声分散 1h,采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)水浴搅拌 2h,待混合物变成黏稠状后采用真空抽滤机(DZ400-ZD 型,郑州长城科学仪器有限公司)真空抽滤,采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型,上海精宏仪器设备有限公司)70℃干燥 24h,即制得不同填料以及用量的 BT/PVDF、BTNC/PVDF 及 R-BTNC/PVDF 复合材料。采用压片机(PCH-600C 型,天津品创科技发展有限公司)将各复合材料压制成圆片试样,涂制银浆电极待测。

1.3 样品的测试

采用宽频介电阻抗谱仪(Concept80 型,德国 NOVOCONTROL 公司)对样品进行介电性能测试。采用扫描电子显微镜(SEM,S4800 型,日立高新技术株式会社)观察样品的形貌。采用 X 射线衍射仪(XRD,D8-Advance 型,德国布鲁克公司)对样品的晶格进行测试分析。

根据 Maxwell-Garnet 方程对样品的介电常数进行计算,见式(1)。

$$\epsilon_c = \epsilon_m \{1 + 3\varphi_f(\epsilon_f - \epsilon_m) / [\varphi_m(\epsilon_f - \epsilon_m) + 3\epsilon_m]\} \quad (1)$$

式中, ϵ_c 为复合材料介电常数; ϵ_m 为聚合物基体的介电常数; ϵ_f 为球形填充物的介电常数; φ_m 为聚合物基体的体积分数; φ_f 为球形颗粒的体积分数。

2 结果与讨论

2.1 介电性能分析

BTNC/PVDF 复合材料的介电常数曲线见图 1。从图可以看出, BTNC/PVDF 复合材料的介电常数随频率的增大先呈快速下降态势, 再呈缓慢下降态势, 最后呈快速衰减态势, 在 BTNC 用量为 50%, 10^2 Hz 条件下, BTNC/PVDF 复合材料的介电常数达到最大值 71.5, 其渗流阈值为 50.0%。介电常数随频率的增大而下降可能与介电弛豫有关^[13]。在低频状态下, 因为界面极化和取向极化尚可反应, 故产生较大的介电常数, 随着频率的增大, 复合材料内部分子电矩运动滞后于电场变化, 导致介电常数下降^[14-16]。

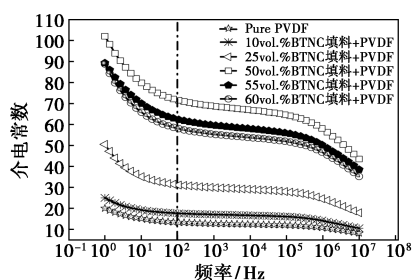


图 1 BTNC/PVDF 复合材料的介电常数曲线图

BTNC/PVDF 复合材料的介电性能和介电损耗曲线见图 2。从图可以看出, BTNC/PVDF 复合材料的介电常数先随着 BTNC 用量的增加而呈增长态势, 在 10^2 Hz, BTNC 用量为 50% 条件下, BTNC/PVDF 复合材料的介电常数达到最大值 71.5, BTNC/PVDF 复合材料的介电损耗随着 BTNC 用量的增加而呈缓慢平稳小幅度波动态势, 介电损耗为 0.0513; 在 10^2 Hz, BTNC 用量 > 50% 条件下, BTNC/PVDF 复合材料的介电常数呈逐渐下降态势, 介电损耗随着 BTNC 用量的增加呈缓慢上升又小幅度下降态势。在 BTNC 用量较小条件下, BTNC/PVDF 复合材料的介电常数主要由仍为

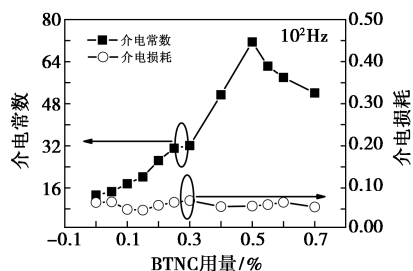


图 2 BTNC/PVDF 复合材料的介电常数和介电损耗曲线图

连续相的聚合物基体决定^[17]。随着 BTNC 用量的增加, BTNC 填料对 BTNC/PVDF 复合材料介电常数的影响逐渐显现, 而且由于填料与基体间界面的逐渐增多增大了界面极化机会, 从而使介电常数持续增强^[18-19]。

BT/PVDF、BTNC/PVDF、R-BTNC/PVDF 的介电常数和介电损耗曲线见图 3。从图可以看出, 在 10^2 Hz 条件下, BT/PVDF、BTNC/PVDF、R-BTNC/PVDF 的介电常数分别为 61.1、71.5、79.4, BTNC/PVDF 比 BT/PVDF 提高 17.2%, R-BTNC/PVDF 比 BTNC/PVDF 提高 11.9%, 介电损耗分别为 0.0799、0.0513、0.0664, BTNC/PVDF 比 BT/PVDF 下降 26.7%, R-BTNC/PVDF 比 BTNC/PVDF 增长 1.4%; BTNC/PVDF 的介电常数比 BT/PVDF 提高了 17.2%, 可能因为铌和钴形成一层很薄的壳层覆在 BT 的表面, 界面极化增强, 添加钴能够提高 BT 的致密度和晶粒均匀性, 铌作为晶粒抑制剂能阻止钴导致的 BT 晶粒异常增长, 二者协同控制了 BT 的壳-芯结构^[20]; 经偶联剂表面改性后 BTNC 制得的 R-BTNC/PVDF 的介电常数较 BTNC 表面改性前制得的 BTNC/PVDF 提高了 11.9%, 这是因为在 BTNC 未改性之前, 复合材料的界面只包括填料和聚合物基体之间的界面, 改性之后, 在填料与聚合物、填料与偶联剂、偶联剂与聚合物之间都可能产生界面, 界面的增加带动了界面极化的增加, 从而促进了介电常数的提升^[21]。其次, KH550 可降低 BTNC 颗粒的表面张力, 减小团聚倾向^[22]。

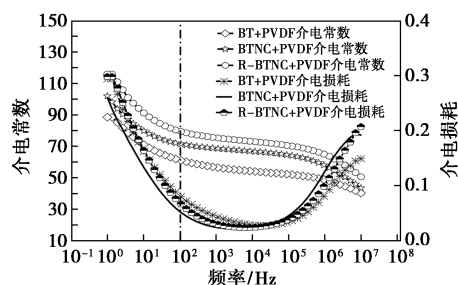


图 3 BT/PVDF、BTNC/PVDF、R-BTNC/PVDF 的介电常数和介电损耗曲线图

2.2 SEM 分析

在 BTNC 用量为 50% 条件下, BTNC/PVDF 和 R-BTNC/PVDF 的 SEM 图见图 4。从图 4(a) 可以看出, 在添加填料 BTNC 用量为 50% 后, 填料 BTNC 与聚合物 PVDF 的基体间形成的界面增多, 有团聚现象, 通过增强界面极化可提高材料的介电

常数,但填料太多将导致填料之间的间距减小,分散性变差,界面会减少,介电常数降低,同时由于填料靠太近而形成团聚,会引起介电损耗增加,复合材料的柔韧性变差^[23]。从图 4(b)可以看出,在添加填料 BTNC 用量为 50%,经过 KH550 偶联剂改性后,R-BTNC 在 PVDF 中的分散性较 BTNC 在 PVDF 中的分散性更好,且与聚合物基体的结合性更好,所以 R-BTNC/PVDF 复合材料较 BTNC/PVDF 复合材料的性能更好。

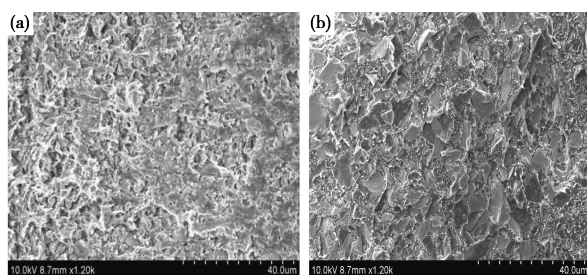


图 4 BTNC/PVDF(a)和 R-BTNC/PVDF(b)的 SEM 图

2.3 晶型结构分析

PVDF 和 BTNC/PVDF 的 XRD 谱图见图 5。从图可以看出,添加了 BTNC 用量为 50% 的 BTNC/PVDF 与未添加 BTNC 的 PVDF 相比,在 18.2° 与 26.8° 所对应的衍射峰均得到一定程度的削弱或者直接消失,而 20.8° 的衍射峰则成为主峰,根据相关文献记载, 18.2° 、 20.8° 、 26.8° 分别对应了 PVDF 的 γ 、 β 、 α 晶型,由于 β 晶型属于全反式的 TTTT 构象,所有的氟原子处于伸直链的一侧,垂直于其链轴的方向上有很大的偶极矩 μ ,分子链在晶体内的排列使得这种晶体可以自发极化^[24],故添加了 BTNC 用量为 50% 的 BTNC/PVDF 的介电常数进一步提升,BTNC 填料的加入使得 PVDF 中具有极化效应的 β 相增加,产生高介电性能^[25]。

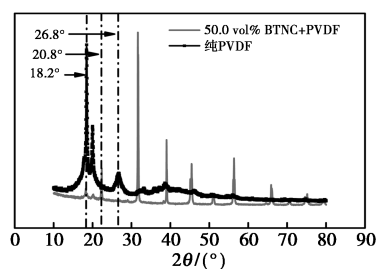


图 5 PVDF 和 BTNC/PVDF 的 XRD 谱图

3 结论

采用铌、钴氧化物共掺杂 BaTiO_3 制得 BTNC,

采用 KH550 对 BTNC 进行表面改性制得 R-BTNC,再采用溶液共混法与 PVDF 制得 BTNC/PVDF 复合材料。在 10^2 Hz,BTNC 用量为 50% 条件下,制得的 R-BTNC/PVDF 复合材料的介电常数为 79.4,介电损耗为 0.0520,R-BTNC 在复合材料的基体中分散性较好,KH550 能有效地改善 R-BTNC 在基体中的分散性和与基体的相容性,BTNC 的加入使得 PVDF 中具有极化效应的 β 相增加,促使 R-BTNC/PVDF 复合材料介电常数提高。

参考文献

- [1] Pianaf H, Pflieger J, Jambor R, et al. High-k dielectric composites of poly(2-cyanoethyl vinyl ether) and barium titanate for flexible electronics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(37): 42536-42539.
- [2] Xu H P, Wu Y H, Xie H Q, et al. Novel dielectric behaviors in PVDF-based semiconductor composites[J]. Appl Polym Sci, 2011, 122: 3466-3473.
- [3] Shadpour M, Maryam M. The effect of the coupling agents KH550 and KH570 on the nanostructure and interfacial interaction of zinc oxide/chiral poly(amide-imide) nanocomposites containing L-leucine amino acid moieties[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(14): 5112-5118.
- [4] 吴红菊, 张宏文, 刘斌斌, 等. CoFe_2O_4 /PVDF 复合材料介电和磁性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(8): 56-58.
- [5] 李永泉, 刘军, 骆英, 等. 炭黑填充 BST/PVDF 复合薄膜的制备与介电性研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(12): 39-41.
- [6] Sun Y, Lin H X, Hao H, et al. The role of co in the $\text{BaTiO}_3\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ based X9R ceramics[J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 931-939.
- [7] 王好盛, 张冬海, 薛杨, 等. 高导热环氧树脂介电复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(8): 21-25.
- [8] 李卓, 赵鹏, 许磊, 等. 退火温度对 $\text{Ba}(0.7)\text{Sr}(0.3)\text{TiO}_3$ 陶瓷介电性能的影响[J]. 热加工工艺, 2016(16): 227-229.
- [9] Chao W, Xing Y H, Xin F W, et al. Graphene oxide-encapsulated carbon nanotube hybrids for high dielectric performance nanocomposites with enhanced energy storage density[J]. Nanoscale, 2013, 5(9): 3847-3855.
- [10] Zhang Y, Wang Y, Deng Y, et al. Enhanced dielectric properties of ferroelectric polymer composites induced by metal-semiconductor Zn-ZnO core-shell structure[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(1): 65-68.
- [11] Wu C, Huang X, Xie L, et al. Morphology-controllable graphene- TiO_2 nanorod hybrid nanostructures for polymer composites with high dielectric performance[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(44): 17729-17736.

(下转第 67 页)