

CaCu₃Ti_{4-3/4z}Fe_zO₁₂/偏聚氟乙烯和 Ca_{1-3/2x}La_xCu_{3-y}Mg_yTi₄O₁₂/ 偏聚氟乙烯复合材料的制备及介电性能研究

石 凯¹ 蔡会武^{1*} 王行行¹ 杜 月¹ 陈守丽¹ 田 珂¹ 刘圣楠¹ 刘洪上^{1,2}

(1.西安科技大学化学与化工学院,西安 710054;2.西安向阳航天材料股份有限公司,西安 710025)

摘 要 以 CaCu₃Ti₄O₁₂ 为原料,采用溶胶-凝胶法制备 CaCu₃Ti_{4-3/4z}Fe_zO₁₂ (CCTFO) 和 Ca_{1-3/2x}La_xCu_{3-y}Mg_yTi₄O₁₂ (CLCMTO) 前驱粉体,以聚偏氟乙烯 (PVDF) 为基体采用球磨共混法热压制备 CaCu₃Ti_{4-3/4z}Fe_zO₁₂ (CCTFO)/PVDF 和 Ca_{1-3/2x}La_xCu_{3-y}Mg_yTi₄O₁₂ (CLCMTO)/PVDF 复合材料,考察掺杂量和前驱粉体填充质量对复合材料微观结构和介电性能的影响。结果表明:当前驱粉体填充质量增加到 50% 时,复合材料出现团聚现象。复合材料的介电常数和介电损耗均随填料含量的增加而升高,Fe 掺杂后虽然不能提高复合材料的介电常数,但能降低中到高频段的介电损耗,La、Mg 双掺杂不仅可以提高介电常数还可以降低介电损耗。

关键词 CaCu₃Ti₄O₁₂, 掺杂, 介电性能, 聚偏氟乙烯

Preparation and dielectric property of CaCu₃Ti_{4-3/4z}Fe_zO₁₂/PVDF and Ca_{1-3/2x}La_xCu_{3-y}Mg_yTi₄O₁₂/PVDF composites

Shi Kai¹ Cai Huiwu¹ Wang Hanghang¹ Du Yue¹ Chen Shouli¹ Tian Ke¹
Liu Shengnan¹ Liu Hongshang^{1,2}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Xi'an University of Science and Technology,
Xi'an 710054;2,Xi'an Sunward Aeromat Co.,Ltd.,Xi'an 710025)

Abstract CaCu₃Ti_{4-3/4z}Fe_zO₁₂ (CCTFO) and Ca_{1-3/2x}La_xCu_{3-y}Mg_yTi₄O₁₂ (CLCMTO) precursor powders were prepared by sol-gel method. Then the CaCu₃Ti_{4-3/4z}Fe_zO₁₂ (CCTFO)/PVDF and Ca_{1-3/2x}La_xCu_{3-y}Mg_yTi₄O₁₂ (CLCMTO)/PVDF composites were prepared by hot-pressing method using polyvinylidene fluoride (PVDF) as the matrix. The effects of doping content and the content of precursor powder on the microstructure and dielectric properties of composites were studied. The results shown that the agglomeration of the composites occurred when the filling amount of the drive powder was increased to 50%. The dielectric constant and dielectric loss of composites increased with the increase of filler. Although Fe doping can not improve the dielectric constant, it can reduce the dielectric loss in medium to high frequency range. La, Mg dual doping can not only increase the dielectric constant but also reduced the dielectric loss.

Key words CaCu₃Ti₄O₁₂, doping, dielectrical property, PVDF

随着微电子技术的迅猛发展,电子器件在逐步走向微型化和轻量化,而介电材料是电子器件的重要组成部分,因此要求介电材料具有更高的介电常数^[1-5]。常见的无机陶瓷材料主要有 BaTiO₃ (1700, 介电常数,下同)^[6]、铌镁酸铅 (PMN-PT, 3460)^[7]、PbNb₂O₆ (225)^[8]、铌 锆 钛 酸 铅 镧 (PLZNT, 2590)^[9]、SrTiO₃ (2000)^[10]、TiO₂ (80)^[11]、La_{1.8}Sr_{0.2}NiO₄ (10000)^[12]等,虽然它们具有较高的介电常数,

但是烧结温度高、制备工艺复杂、脆性大、电气强度低、介电损耗高^[13-14]。常见的有机高分子材料主要有聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚乙烯 (PS)、聚丙烯 (PP) 和环氧树脂 (EP) 等,它们具有良好的加工性能,而且柔韧性较好、介电损耗较低、电气强度高,容易实现规模化生产,但介电常数较低,难以满足人们的需求^[15]。

为了弥补单一组分材料的缺陷,将两种和两种以上的材料混合制备具有优越特性的复合材料是当

作者简介:石凯(1995-),男,硕士研究生,主要研究方向为陶瓷材料。

联系人:蔡会武。

前材料科学与工程领域的重要方法之一^[16]。所以陶瓷基/有机高分子复合材料是未来介电材料发展的一个重要方向。在陶瓷填料的选取上,PbNb₂O₆因含铅导致应用受限,而BaTiO₃的体积分数达到50%时,所得复合材料的介电常数也很难超过50,这很难满足实际应用的需求^[17]。近年来由于CaCu₃Ti₄O₁₂(简称CCTO)具有超高的介电常数(室温下1kHz时高达10000)、显著的介电可调性、良好的温度稳定性以及电流电压非线性效应等独特性能,是良好的陶瓷填料,从而引起了研究者的广泛关注^[18]。Chao等^[19]通过溶胶-凝胶法和固相法对比研究了CCTO/PVDF复合材料的介电性能,结果发现溶胶-凝胶法中当频率为100Hz,填料的填充质量为50%时,固相法和溶胶-凝胶法的介电常数分别为30和41,依旧难以满足实际应用,为了进一步提高CCTO/PVDF复合材料的介电性能,本研究采用溶胶-凝胶法通过掺杂不同含量的Fe来取代CCTO中的Ti离子,La取代Ca和Mg取代Cu,考察CaCu₃Ti_{4-3/4z}Fe_zO₁₂(CCTFO)/PVDF和Ca_{1-3/2x}La_xCu_{3-y}Mg_yTi₄O₁₂(CLCMTO)/PVDF复合材料的显微结构以及介电性能。

1 实验部分

1.1 CaCu₃Ti_{4-3/4z}Fe_zO₁₂(CCTFO)前驱粉体的制备

以CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO)为原料,采用溶胶-凝胶法制备了CaCu₃Ti_{4-3/4z}Fe_zO₁₂(CCTFO)前驱粉体,首先以纯度99.0% Cu(NO₃)₂·3H₂O、99.0% Ca(NO₃)₂·4H₂O、98.5% Fe(NO₃)₃·9H₂O、99.0% C₁₆H₃₆O₄Ti、99.0% La(NO₃)₃·6H₂O和99.0% Mg(NO₃)₂·6H₂O为原料,Fe采用 $z=0,0.05,0.1,0.2$ 进行掺杂。其次,将Cu(NO₃)₂·3H₂O、Ca(NO₃)₂·4H₂O以及Fe(NO₃)₃·9H₂O溶于乙醇中,用磁力搅拌形成均匀蓝色溶液A。钛酸丁酯溶于20mL乙醇中磁力搅拌形成淡黄色的均匀溶液B。在溶液A中加入少量的冰醋酸,然后将A、B两种溶液混合用磁力搅拌形成均一溶液。加入适量的冰醋酸、水和柠檬酸调节pH控制在1~1.5之间,最后反应形成凝胶。凝胶后静置陈化24h,然后在120℃下的中油浴锅中烘干,最后在马弗炉中700℃下得到CaCu₃Ti_{4-3/4z}Fe_zO₁₂(CCTFO)前驱粉体。

La-Mg双掺杂前驱粉体的制备与Fe掺杂类似,La和Mg根据 $x=0.1;y=0,x=0;y=0.1,x=0.1;y=0.1,x=0.2;y=0.2,x=0.5;y=0.5$ 进行掺杂,所得样品即为Ca_{1-3/2x}La_xCu_{3-y}Mg_yTi₄O₁₂

(CLCMTO)前驱粉体。

1.2 复合薄膜的制备

将CCTO与PVDF按照质量分数40%、50%和60%进行复合,总量为2.5g。然后将样品放在铜箔上,盖上铜箔和模具上下底面放在热压机上,在220℃/20MPa条件下热压成型,得到前驱粉体体积分数不同的复合薄膜。所得复合薄膜根据前驱粉体体积分数的不同分别记作CCTFO/PVDF-40、CCTFO/PVDF-50、CCTFO/PVDF-60、CLCMTO/PVDF-40、CLCMTO/PVDF-50和CLCMTO/PVDF-60。

1.3 测试与表征

采用马弗炉(Sx-4-10型,北京科伟永兴仪器有限公司)对前驱粉体进行煅烧,备用;采用阻抗分析仪(Agilent 4294A型,美国安捷伦公司)测试CCTFO/PVDF和CLCMTO/PVDF复合材料的介电性能;采用扫描电镜(SEM,JSM-7000F型,日本电子株式会社)观察前驱粉体的微观结构;采用X射线衍射仪(XRD,D8 Advance型,德国布鲁克公司)测试前驱粉体的物相结构;通过SEM分析陶瓷的微观结构、晶粒生长情况、晶粒尺寸以及孔隙的大小等;通过XRD测试分析复合薄膜中相和相的结构(找出是否有杂相),以及晶体的完整性与大小;采用精密阻抗分析仪测试复合薄膜的介电损耗(tanδ)、介电常数(ε),分析掺杂种类和掺杂量对复合薄膜介电性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

图1为CCTO/PVDF-40、CCTO/PVDF-50和CCTO/PVDF-60的SEM图。

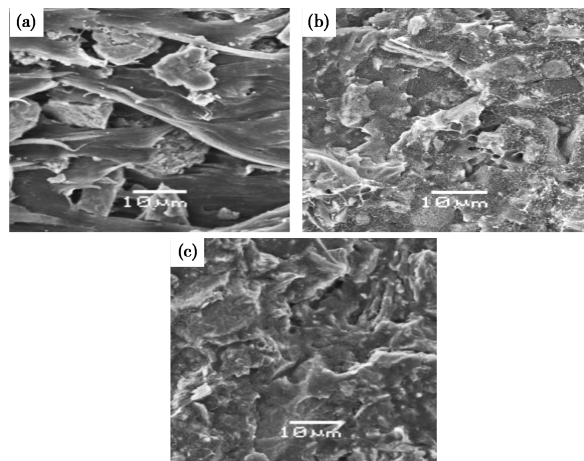


图1 CCTO/PVDF-40(a)、CCTO/PVDF-50(b)和CCTO/PVDF-60(c)的SEM图

由图可见,当填充量为 40% 时没有出现团聚现象,而填充量继续增加至 50% 和 60% 时,出现团聚现象。团聚现象的产生对介电常数的影响较大,会使材料的力学性能下降。

2.2 XRD 分析

CCTFO 和 CLCMTO 前驱粉体的 XRD 谱图见图 2。

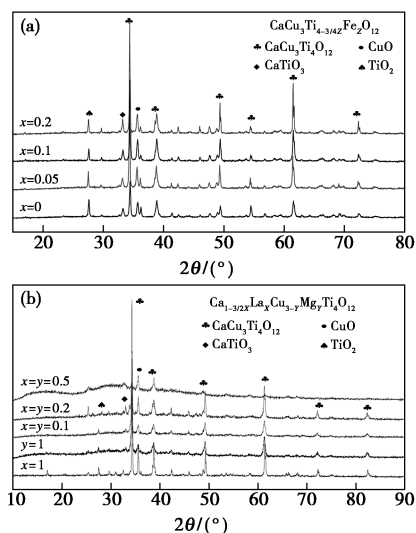


图 2 CCTFO(a)和 CLCMTO(b)前驱粉体的 XRD 谱图

由图可见,Fe 掺杂下可以观察到 CCTO 的主晶相均在,陶瓷前驱粉体生成。La 和 Mg 双掺杂时,当掺杂含量较低时,CCTO 的主晶相均在,但当掺杂含量增加到 0.5 时,陶瓷的主晶相不存在,陶瓷粉体并未生成。因此,La 比 Mg 更能引起 CuO 的产生。CCTFO 和 CLCMTO 前驱粉体的 XRD 谱图中都出现了 CaTiO_3 、 TiO_2 和 CuO 这 3 种物质的衍射峰,而 CCTO 的高介电常数对成分的敏感度较大,杂相的生成会对介电常数产生一定的影响^[20]。

进一步考察不同填充量 CCTO 和 PVDF 复合材料的晶体结构,XRD 谱图见图 3。

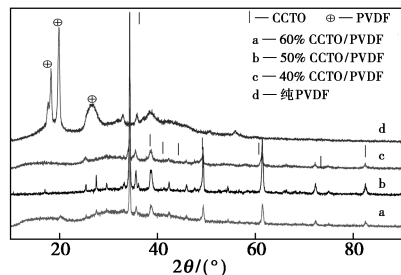


图 3 不同填充量 CCTO 和 PVDF 复合材料的 XRD 谱图

由图可见,在不同填充量下都可以看到 CCTO 的特征峰,并且随着填充量的增大 PVDF 的特征峰在不断减弱。

2.3 介电性能分析

2.3.1 介电常数和介电损耗分析

分别考察 Fe 掺杂量或 La 和 Mg 双掺杂量对 CCTFO/PVDF 或 CLCMTO/PVDF 复合材料介电常数和介电损耗的影响,结果见图 4。

由图可见,CCTFO/PVD 和 CLCMTO/PVDF 复合材料的介电常数均会随着频率的增加而降低,原因可能是当在低频时界面极化对介电常数的影响较大,而随着频率的升高界面极化跟不上频率的变化,这时只有电子极化、离子极化等位移极化起作用,使得 CCTFO/PVDF 和 CLCMTO/PVDF 复合材料的介电常数随频率的增加而降低。从图 4 也可以观察到,随着频率的不断升高,CCTFO/PVDF 和 CLCMTO/PVDF 复合材料的介电损耗出现了先下降后上升的趋势,原因可能是 CCTFO/PVDF 和 CLCMTO/PVDF 复合材料的介电损耗主要来自于极化损耗和电导损耗。电导损耗会一直随着频率的升高而下降,而极化损耗会随频率的升高而升高。在低频端时 CCTFO/PVDF 和 CLCMTO/PVDF 复合材料中所有的极化形式都能跟上电场的变化,这便可以近似忽略极化损耗,认为材料中只有电导损耗存在。所以从低频到中频段 CCTFO/PVDF 和 CLCMTO/PVDF 复合材料的介电损耗会随测试频率的增加而降低,这是由于电导损耗产生。而电场频率增大到一定程度后,松弛极化已逐渐跟不上电场的变化,会由于滞后而产生极化损耗。此时伴随电场频率的逐步增加电导损耗会降低而极化损耗在升高,极化损耗会升高的快、电导损耗会降低的慢,因此出现了在中频上升到高频端时介电损耗伴随频率的增加而升高。

另外,两种复合材料的介电常数和介电损耗均随填料含量的增加而升高^[21]。Fe 掺杂量从 0.05 升高到 0.2 时,介电常数出现先升高后降低的趋势,当 $z=0.05$ 时,在填充量为 60% 时介电常数为 46 (100Hz),当 z 增加到 0.1 时介电常数升高到 52 (填充量为 60%,100Hz),其后 z 继续升高,介电常数开始下降到 45 (填充量为 60%,100Hz),相比于 CCTO 在相同填充量下,介电常数为 48,所以掺杂 Fe 对复合材料的介电常数略微有增加。但从图中可以看出掺杂 Fe 后介电损耗在中高频段明显下降。当 La 单独掺杂时,介电常数增加、介电损耗降低比较明显,即 $x=0.1, y=0$ 时,介电常数为 82 (60%,100Hz),介电损耗为 0.15。当 Mg 单独掺杂时,即 $x=0, y=0.1$ 时,介电常数为 93 (60%,100Hz),介电

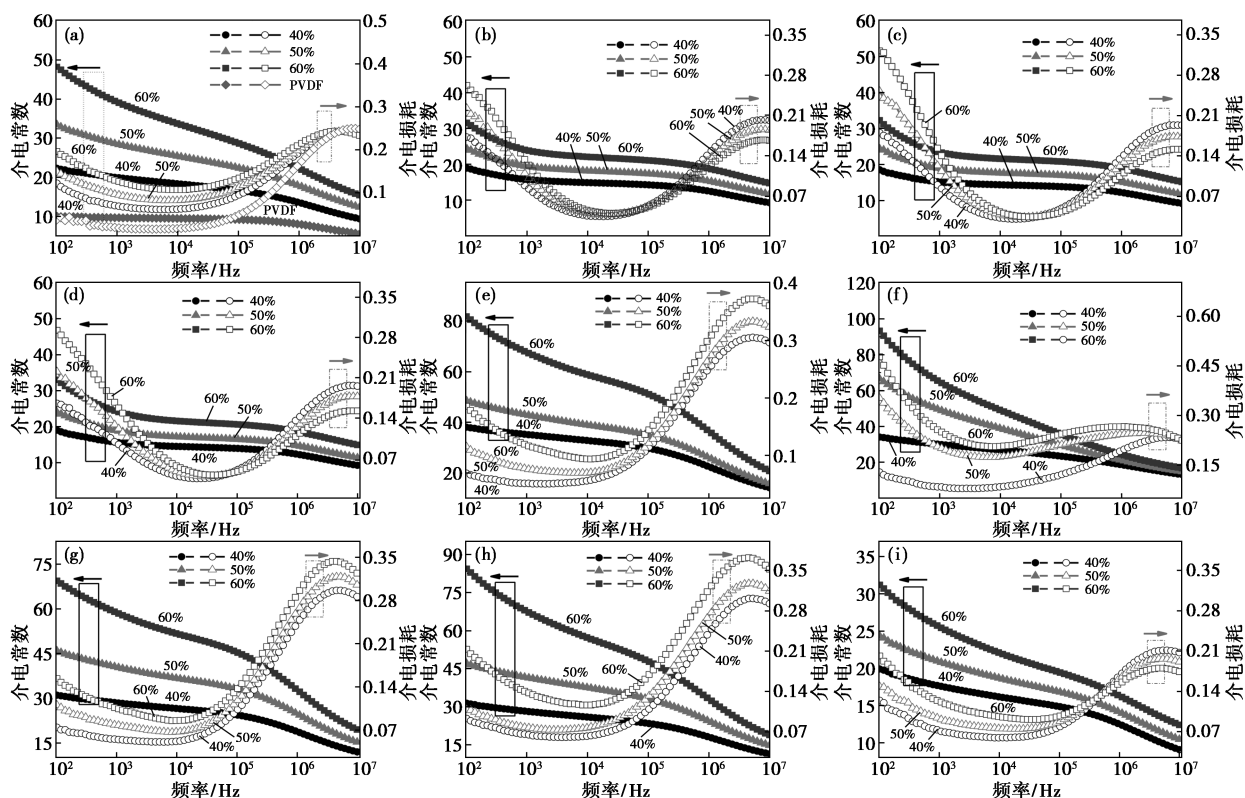


图 4 Fe 掺杂量或 La 和 Mg 双掺杂量对 CCTFO/PVDF 或 CLCMTO/PVDF 复合材料介电性能的影响
 [(a)CaCu₃Ti₄O₁₂; (b)CaCu₃Ti_{3.96}Fe_{0.05}O₁₂; (c)CaCu₃Ti_{3.92}Fe_{0.1}O₁₂; (d)CaCu₃Ti_{3.85}Fe_{0.2}O₁₂; (e)Ca_{0.85}La_{0.1}Cu₃Ti₄O₁₂; (f)CaCu_{2.9}Mg_{0.1}Ti₄O₁₂; (g)Ca_{0.85}La_{0.1}Cu_{2.9}Mg_{0.1}Ti₄O₁₂; (h)Ca_{0.7}La_{0.2}Cu_{2.8}Mg_{0.2}Ti₄O₁₂; (i)Ca_{0.25}La_{0.5}Cu_{2.5}Mg_{0.5}Ti₄O₁₂]

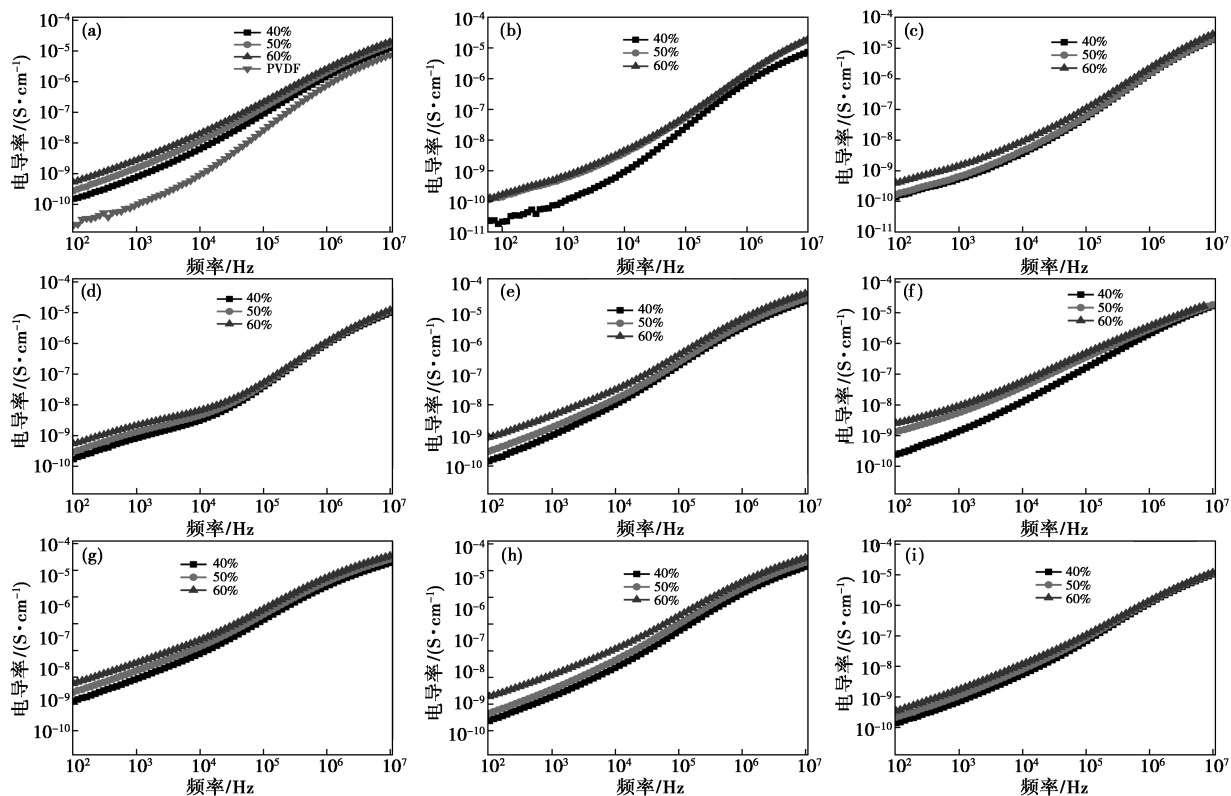


图 5 考察 Fe 掺杂量或 La 和 Mg 双掺杂量对 CCTFO/PVDF 或 CLCMTO/PVDF 复合材料电导率的影响
 [(a)CaCu₃Ti₄O₁₂; (b)CaCu₃Ti_{3.96}Fe_{0.05}O₁₂; (c)CaCu₃Ti_{3.92}Fe_{0.1}O₁₂; (d)CaCu₃Ti_{3.85}Fe_{0.2}O₁₂; (e)Ca_{0.85}La_{0.1}Cu₃Ti₄O₁₂; (f)CaCu_{2.9}Mg_{0.1}Ti₄O₁₂; (g)Ca_{0.85}La_{0.1}Cu_{2.9}Mg_{0.1}Ti₄O₁₂; (h)Ca_{0.7}La_{0.2}Cu_{2.8}Mg_{0.2}Ti₄O₁₂; (i)Ca_{0.25}La_{0.5}Cu_{2.5}Mg_{0.5}Ti₄O₁₂]

损耗为 0.22。而 La-Mg 双掺杂时,介电常数先增高后降低,介电损耗升高。当 $x=y=0.1$ 时,介电常数为 70(60%,100Hz),介电损耗为 0.15。因此,La-Mg 双掺杂有利于提高 CLCMTO/PVDF 复合材料的介电性能。

2.3.2 电导率分析

分别考察 Fe 掺杂量或 La 和 Mg 双掺杂量对 CCTFO/PVDF 或 CLCMTO/PVDF 复合材料电导率的影响,结果见图 5。

由图可见,电导率均随着频率的增加而增加,陶瓷颗粒填充量从 40% 增加到 60% 时,电导率也随之增高,但增高程度并不大,表现出典型的绝缘体特性。

3 结论

首先采用溶胶-凝胶法制备了 CCTFO 和 CLCMTO 前驱粉体,然后将其与 PVDF 通过球磨共混法热压成复合薄膜,研究了 CCTFO/PVDF 和 CLCMTO/PVDF 复合材料的介电性能和微观结构,结论如下:

(1)由 SEM 图可以看出,当填充量为 50% 时,复合材料出现团聚现象,而团聚现象的产生会使复合材料的力学性能下降。

(2)Fe 掺杂后,在各个掺杂含量下,主晶相均在,陶瓷前驱粉体生成。La-Mg 双掺杂后,在掺杂含量较低时,陶瓷前驱粉体均生成,当 $x=y=0.5$,陶瓷前驱粉体并未生成,说明掺杂量过高,掺杂有可能失败。

(3)Fe 掺杂后,介电常数增加不太明显,介电损耗在中高频会有所降低。Fe 掺杂不能提高 CCTFO/PVDF 复合材料的介电性能。La-Mg 双掺杂中,无论是 La、Mg 单掺杂,还是双掺杂均可提高 CLCMTO/PVDF 复合材料的介电常数,降低介电损耗,所以 La-Mg 双掺杂有利于提高复合材料的介电性能。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Liang F, Shen M, Cao W. Effects of postanneal conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(11): 6483-6485.
- [3] He L, Neaton J B, Cohen M H, et al. First-principles study of

the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Phys Rev B, 2002, 65(21): 392-397.

- [4] Liu Biao, Yang Minhao, Zhou Wenying, et al. High energy density and discharge efficiency polypropylene nanocomposites for potential high-power capacitor[J]. Energy Storage Mater, 2019, doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.006.
- [5] Chen L, Wang C L. First principles study of the electron structures of $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2007, 312(2): 266-270.
- [6] Choi K J, Biegalski M, Li Y L, et al. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO_3 thin films[J]. Science, 2004, 306(5698): 1005-1009.
- [7] Zhai J, Bo S, Zhang L, et al. Preparation and dielectric properties by sol-gel derived PMN-PT powder and ceramic[J]. Materials Chemistry & Physics, 2000, 64(1): 1-4.
- [8] Li Y M, Cheng L, Gu X Y, et al. Piezoelectric and dielectric properties of PbNb_2O_6 -based piezoelectric ceramics with high curie temperature[J]. Journal of Materials Processing Tech, 2008, 197(1): 170-173.
- [9] Ramam K, Lopez M. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric studies of neodymium-modified PLZNT ceramics for sensor and actuator applications[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2008, 466(1): 398-403.
- [10] Eisenbeiser K, Finder J M, Yu Z, et al. Field effect transistors with SrTiO_3 gate dielectric on Si[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(10): 1324-1326.
- [11] Péchy P, Renouard T, Zakeeruddin S M, et al. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO_2 -based solar cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(8): 1613-1624.
- [12] Kumar R, Goswami A M, Kar M. Increase of dielectric constant in PVDF by incorporating $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ into its matrix [J]. Publisher Logo Conference Proceedings, 2016, 1728(1): 6224-5151.
- [13] Prakash B S, Varma K B R. Dielectric behavior of CCTO/epoxy and Al-CCTO/epoxy composites[J]. Composites Science & Technology, 2007, 67(11): 2363-2368.
- [14] Yang W, Yu S, Sun R, et al. Nano- and microsize effect of CCTO fillers on the dielectric behavior of CCTO/PVDF composites[J]. Acta Materialia, 2011, 59(14): 5593-5602.
- [15] Jung H M, Kang J H, Yang S Y, et al. Barium titanate nanoparticles with diblock copolymer shielding layers for high-energy density nanocomposites[J]. Chem Mater, 2010, 22(2): 450-456.
- [16] Brosseau C, Quéffelec P, Talbot P. Microwave characterization of filled polymers[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(8): 4532-4540.
- [17] Dang T, Zhou J, Wei Z. Improving dielectric properties of BaTiO_3 /ferroelectric polymer composites[J]. Applied Materials and Interfaces, 2011, 3: 2184-2188.

(下转第 124 页)