

改性 BaTiO₃/PVDF 复合薄膜的制备及介电性能

黄 鸿¹, 杨传仁¹, 魏 猛¹, 陈宏伟¹, 陈书涛², 张继华¹

(1. 电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054; 2. 索尔维集团-苏威(上海)有限公司, 上海 201100)

摘 要:对陶瓷颗粒表面进行改性是提高陶瓷/聚合物复合材料介电性能的重要途径。该文先后使用 H₂O₂ 和硅烷偶联剂 KH550 对 BaTiO₃ (BT) 陶瓷颗粒表面进行了两次处理, 采用简单的溶液共混及流延工艺制备了改性钛酸钡/聚偏氟乙烯 (M-BT/PVDF) 薄膜。结果表明, 用 H₂O₂ 和硅烷偶联剂 KH550 对 BT 颗粒表面进行改性能有效地改善 BT 与 PVDF 基质的界面结合, 从而提高体系的介电常数。当掺入 60% (体积分数) 的 BT 时, 复合薄膜介电常数提高到 36 (为纯 PVDF 的 6 倍), 介电损耗为 5%。

关键词: BaTiO₃; 聚偏氟乙烯; 介电性能; 复合薄膜; 改性

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Preparation and Dielectric Properties of Modified BaTiO₃/PVDF Composite Films

HUANG Hong¹, YANG Chuanren¹, WEI Meng¹, CHEN Hongwei¹, CHEN Shutao², ZHANG Jihua¹

(1. State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science & Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. Solvay Group-Solvay (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 201100, China)

Abstract: Surface modification of ceramic particles is an important way to improve the dielectric properties of ceramic/polymer composites. In this work, H₂O₂ and silane coupling agent KH550 were used to modify the surface of BaTiO₃ (BT) ceramic particles twice. Modified BaTiO₃/PVDF (M-BT/PVDF) films were prepared by a simple solution blending and casting process. The results show that the use of H₂O₂ and silane coupling agent KH550 can enhance the interface bonding of BT and PVDF effectively, and thus improve the dielectric constant of the composites. The dielectric constant of the composites reaches to 36 when the volume fraction of BT is 60%, which is six times of pristine PVDF matrix, and the dielectric loss is 5%.

Key words: BaTiO₃; polyvinylidene fluoride; dielectric properties; composite film; modification

0 引言

陶瓷/聚合物复合材料作为溶液可加工的高介电常数材料在电子行业有着广泛的应用, 如嵌入式电容、层叠电容、高能量密度电容及有机场效应晶体管的绝缘栅^[1-3]。陶瓷/聚合物复合材料结合了压电陶瓷材料具有高介电常数和压电聚合物柔韧性好, 易加工, 适于大面积成膜的优点^[4]。但简单地将无机陶瓷和有机聚合物进行共混, 通常会导致无机颗粒团聚, 有机相、无机相分离, 使聚合物具有低加工性能和高缺陷密度^[5]。目前解决两相兼容性问题的主要方法是对无机颗粒表面进行改性, 在无机颗粒表面接上与聚合物基质具有亲和性的官能团, 使无

机颗粒表面有机化^[6-10]。Kim 等发现磷酸配体与 BaTiO₃ (BT) 表面有较好的界面结合, 选用适当的磷酸配体对 BT 表面进行改性能改善 BT 在聚合物材料中的分散, 从而提高复合材料的介电常数和耐压^[11]。ZHOU Tao 等用 H₂O₂ 对 BT 表面进行处理, 改善了钛酸钡/聚偏氟乙烯 (BT/PVDF) 复合材料的温度特性、频率特性及耐压^[12]。Xia Weimin 等使用硅烷偶联剂 KH550 对 BaSrTiO₃ 表面进行改性, 改善了 BaSrTiO₃ 与聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯 [P(VDF-CTFE)] 的界面结合^[13]。

本工作使用双氧水和硅烷偶联剂对 BT 陶瓷颗粒表面进行了两次改性, 选用 PVDF 作为基质, 改性 BT 颗粒作为填料, 制备了改性钛酸钡/聚偏氟乙

收稿日期: 2014-07-25

作者简介: 黄鸿 (1989-), 女, 重庆奉节人, 硕士生, 主要从事储能材料的研究。E-mail: uestc_hong@163.com。

烯(M-BT/PVDF)薄膜。

1 实验

1) 将适量 BT(D90<3 μm)粉末与过氧化氢水溶液加入到三口烧瓶中,在 100 ℃水浴条件下机械搅拌 3 h。然后对悬浊液进行抽虑并用去离子水多次清洗,去除残留的 H₂O₂。洗涤后的产物烘干后研细,得到一次改性的 BT 粉末。

2) 将无水乙醇与去离子水按 100:1 配成醇水溶液,加入适量硅烷偶联剂 KH550(南京品宁偶联剂有限公司产品),磁力搅拌 30 min 后加入一次改性的 BT 粉末,继续搅拌 4 h。然后对悬浊液进行抽虑并用无水乙醇多次清洗去除多余的偶联剂。洗涤后的产物烘干后研细,得到二次改性的 BT 粉末。

3) 将适量二次改性的 BT 粉末与 N,N-二甲基乙酰胺加入烧杯中超声分散 20 min,然后加入适量 PVDF(苏威(solvay)公司产品,6020 型)粉末,继续搅拌 4 h。将得到的白色粘稠状液体平铺在载玻片上,放入烘箱中 80 ℃下烘干,最终得到厚度约为 30 μm 的白色薄膜状材料。

2 结果与分析

2.1 结构和形貌分

为了考察使用 H₂O₂ 和硅烷偶联剂改性后的 BT 粉末的晶体结构是否发生了改变,分别对改性前后的 BT 粉末进行了 X 线衍射仪(XRD,英国 Bede 公司 Bede D1 型)测试,结果如图 1 所示。由图可看出,改性后 BT 粉末的各衍射峰-峰强略有降低,这是因为引入了非晶态的硅烷偶联剂。各衍射峰位置没有变化,表明 BT 粉末在改性过程中晶体结构没有发生改变。

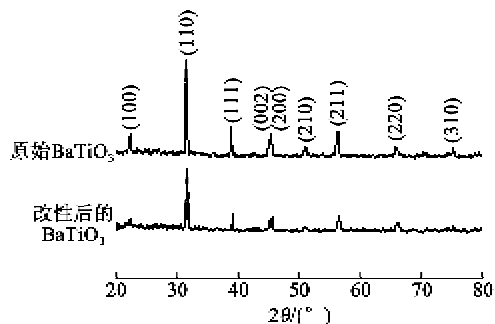


图1 原始 BaTiO₃ 和改性后的 BaTiO₃ 的 XRD 结果

图 2 为体积分数为 10% 的 BT/PVDF 薄膜、M-BT/PVDF 薄膜表面扫描电子显微镜(SEM, 荷兰 FEI 公司 Inspect F50 型)照片。掺入原始 BT 颗粒

的 BT/PVDF 复合薄膜疏松多孔,无机颗粒与有机聚合物之间有明显的相分离。掺入改性 BT 颗粒的 M-BT/PVDF 复合薄膜致密性大为改善,聚合物基质紧密地包裹在 BT 颗粒表面,无机颗粒和有机聚合物的界面结合显著增强,但溶剂蒸发的过程仍使膜内留下了少量气孔。用双氧水对 BT 颗粒表面进行处理,可在 BT 颗粒表面接上大量的羟基^[12]。硅烷偶联剂 KH550 分子链一端水解后生成 Si—OH 键,它可与 BT 颗粒表面的羟基反应生成硅氧烷。KH550 分子链另一端的氨基能与 PVDF 的氟原子形成氢键^[13]。硅烷偶联剂作为无机颗粒和有机聚合物之间的桥梁可提高 BT 颗粒与 PVDF 基质的兼容性。

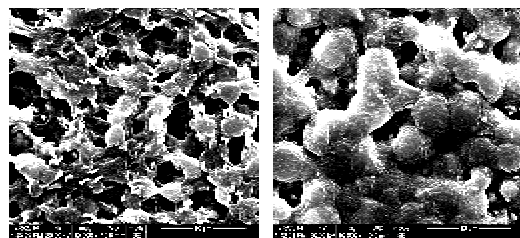


图2 体积分数为 10% 时, BT/PVDF 复合薄膜及 M-BT/PVDF 复合薄膜的表面 SEM 照片

2.2 介电性能分析

在复合薄膜上、下两面用丝网印刷机刷上电极后用 Agilent 4294A 型阻抗分析仪对样品进行介电性能测试。图 3 是体积分数均为 10% 的 BT/PVDF 和 M-BT/PVDF 复合薄膜以及纯 PVDF 的介电常数(ϵ_r)和损耗($\tan \delta$)随频率的变化关系。由图可看出, BT/PVDF 和 M-BT/PVDF 复合薄膜的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 较纯 PVDF 均有增加。同 BT/PVDF 相比, M-BT/PVDF 复合薄膜的 ϵ_r 有明显提高,而 $\tan \delta$ 几乎不变。BT/PVDF 复合薄膜内部疏松多孔,材料内部引入了较多的空气,而空气的 ϵ_r 低,

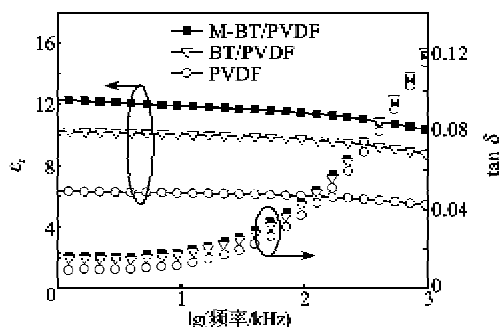


图3 体积分数为 10% 的 BT/PVDF 和 M-BT/PVDF 复合薄膜及纯 PVDF 的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 与频率的关系

使复合薄膜表现出较低的 ϵ_r 。M-BT/PVDF复合薄膜较强的界面相互作用减少了膜内气孔,且良好的两相界面有利于增加界面极化,提高 ϵ_r 。

图4为1 kHz下,M-BT/PVDF复合薄膜的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与改性BT体积分数的关系。由图可看出,随着体积分数的增加复合薄膜的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 均呈增大趋势。复合薄膜的 ϵ_r 增加主要是因为掺入了高介电常数的BT陶瓷颗粒。复合材料的损耗主要包括由界面极化引起的电导损耗和由PVDF取向极化引起的极化损耗^[14]。随着改性BT体积分数的增加,复合薄膜中有机相、无机相界面增加,会在低频下产生Maxwell-Wagner-Sillars(MWS)界面极化^[15]。电导损耗随着界面极化的增加而增加,因而复合薄膜的损耗呈增大趋势。当改性BT体积分数达到60%时,复合薄膜相对介电常数达到36,为纯PVDF相对介电常数($\epsilon_r=6$)的6倍。改性BT体积分数不超过60%时,复合薄膜的 $\tan\delta$ 均在5%以下。当BT体积分数超过60%时,复合薄膜因过多的无机相而变得硬脆,不利于加工成型,且损耗超过了5%不适宜用作储能材料。

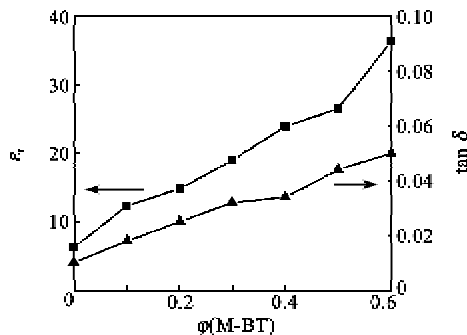
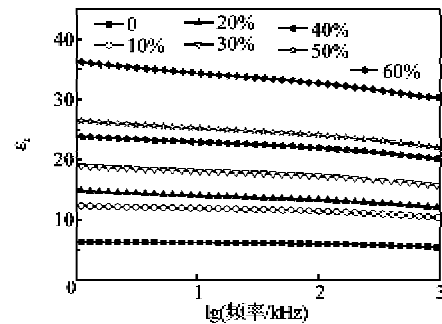


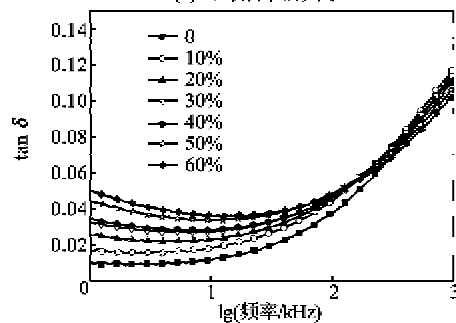
图4 1 kHz下M-BT/PVDF复合薄膜的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与M-BT体积分数的关系

图5为掺入不同体积分数改性BT颗粒的M-BT/PVDF复合薄膜 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与频率的关系。在1 kHz~1 MHz内,随着频率的增加复合薄膜的 ϵ_r 缓慢下降,这是由于介电迟豫造成的。低频下界面极化和取向极化均有充足的时间响应,因而有较高的 ϵ_r 。随着频率的增加界面极化逐渐来不及响应,所以 ϵ_r 逐渐降低。不同体积分数的M-BT/PVDF复合薄膜的 $\tan\delta$ 随频率变化规律一致,1~100 kHz内损耗变化幅度较小,并符合损耗随着改性BT体积分数的增加而增加的规律。从100 kHz附近开始复合薄膜的 $\tan\delta$ 大幅增加,且随着BT含量的增加反而降低。这可能是因为在低频下,由界面

极化引起的电导损耗占主导因素,改性BT体积分数增加,界面极化增加,电导损耗也随之增加。高频下,由于界面极化逐渐来不及响应,由PVDF取向极化引起的极化损耗逐渐占主导因素,改性BT体积分数越小,PVDF取向极化越多,极化损耗也就越多。



(a) ϵ_r 与频率的关系



(b) $\tan\delta$ 与频率的关系

图5 室温下不同体积分数的M-BT/PVDF复合薄膜 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 与频率的关系

3 结束语

采用 H_2O_2 和硅烷偶联剂KH550对BT陶瓷颗粒表面进行了两次改性,有效地改善了BT陶瓷颗粒与PVDF基质的界面结合,从而使复合薄膜的介电常数提高。改性BT体积分数对M-BT/PVDF复合薄膜的介电性能有影响,随着改性BT体积分数的增加复合薄膜的介电常数和损耗均呈增大趋势。当改性BT体积分数为60%时,M-BT/PVDF复合薄膜在1 kHz下介电常数达到36(为纯PVDF的介电常数的6倍),损耗为5%,仍然保持在较低值。

参考文献:

- [1] PATSIDIS A, PSARRAS G C. Dielectric behaviour and functionality of polymer matrix-ceramic BaTiO₃ composites[J]. Express Polym Lett, 2008, 2(10): 718-726.
- [2] SONG Yu, SHEN Yang, LIU Haiyang, et al. Impro-

- ving the dielectric constants and breakdown strength of polymer composites; effects of the shape of the BaTiO₃ nanoinclusions, surface modification and polymer matrix[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(32): 16491-16498.
- [3] TANG Haixiong, SODANO H A. High energy density nanocomposite capacitors using non-ferroelectric nanowires[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 0639016.
- [4] YANG Ke, HUANG Xingyi, ZHU Ming, et al. Combining RAFT polymerization and Thiol-Ene click reaction for Core-Shell structured polymer BaTiO₃ nanodielectrics with high dielectric constant, low dielectric loss, and high energy storage capability[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(3): 1812-1822.
- [5] KIM P, DOSS N M, TILLOTSON J P, et al. High energy density nanocomposites based on surface-modified BaTiO₃ and a ferroelectric polymer[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(9): 2581-2592.
- [6] WANG Qing, ZHU Lei. Polymer nanocomposites for electrical energy storage[J]. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2011, 49(20): 1421-1429.
- [7] DANG Zhimin, LIN Youqin, XU Haiping, et al. Fabrication and dielectric characterization of advanced BaTiO₃/polyimide nanocomposite films with high thermal stability[J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(10): 1509-1517.
- [8] BARBER P, SHIVA B, YOGESH A, et al. Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage[J]. *Materials*, 2009, 2(4): 1697-1733.
- [9] ZHANG Xianhong, MA Yuhong, ZHAO Changwen, et al. High dielectric constant and low dielectric loss hybrid nanocomposites fabricated with ferroelectric polymer matrix and BaTiO₃ nanofibers modified with perfluoroalkylsilane[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 305: 531-538.
- [10] LIU Shaohui, ZHAI Jiwei, WANG Jinwen, et al. Enhanced energy storage density in poly(vinylidene fluoride) nanocomposites by a small loading of surface-hydroxylated Ba_{0.6} Sr_{0.4} TiO₃ nanofibers[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(3): 1533-1540.
- [11] KIM P, JONES S C, HOTCHKISS P J, et al. Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength[J]. *Adv Mater*, 2007, 19(7): 1001-1005.
- [12] ZHOU Tao, ZHA Junwei, CUI Ruiyao, et al. Improving dielectric properties of BaTiO₃/ferroelectric polymer composites by employing surface hydroxylated BaTiO₃ nanoparticles[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(7): 2184-2188.
- [13] XIA Weimin, XU Zhuo, WEN Fei, et al. Electrical energy density and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene)/BaSrTiO₃ nanocomposites[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(2): 1071-1075.
- [14] THAKUR V K, TAN E J, LIN Mengfang, et al. Polystyrene grafted polyvinylidenefluoride copolymers with high capacitive performance[J]. *Polym Chem-UK*, 2011, 2(9): 2000-2009.
- [15] LI Junjun, SEOK S I, CHU Baojin, et al. Nanocomposites of ferroelectric polymers with TiO₂ nanoparticles exhibiting significantly enhanced electrical energy density[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(2): 217.