

# BaTiO<sub>3</sub>纳米粒子/环氧精细功能复合材料的 制备及其介电性能的研究

刘 泽 李永祥 吴冲若

(东南大学电子工程系, 南京 210096)

**摘 要** 采用精细复合工艺, 制备了BaTiO<sub>3</sub>纳米粒子/环氧复合材料, 研究了该复合材料的介电常数随BaTiO<sub>3</sub>含量的变化关系, 以及复合材料的介电损耗性能。

**关键词** 复合材料, 介电性能, BaTiO<sub>3</sub>纳米粒子

**中图分类号** TB39

复合材料是一种由几种不同组份复合而成的多相材料, 它不仅保持其原组份的部分特性, 而且还可能具有原组份所不具有的性能。利用复合材料的乘积效应和加和效应可开发、研制出在性能上比单一材料更好的新型材料<sup>[1]</sup>。因此, 通过材料的复合来获得具有高介电性能的新型功能材料已成为工程介电物理研究的一大课题。

大多数聚合物是良好的绝缘体, 在与其它材料复合后, 一般能保持其良好的电绝缘性, 同时又能够增强复合材料的粘接性、耐腐蚀性、加工性, 特别是加入导电材料, 如金属、碳黑, 其结果不仅能改变介电特性和导热性, 同时还能吸收辐射, 产生磁性, 改善热稳定性。目前, 它已用于多种特殊用途, 如辐射屏蔽, 磁性材料, 静电释放, 传感器, 过流保护器等。功能复合材料在电子学方面的应用已经取得了很大的成功, 人们已经用永极性PZT和PbTiO<sub>3</sub>与有机高聚物在掺入相高含量下制备出性能优异的压电水声换能器和热释电复合材料<sup>[2,3]</sup>, 用极性很大的PbTiO<sub>3</sub>微粉与透明环氧树脂在PbTiO<sub>3</sub>低含量下复合开发的光电材料已见报道<sup>[4]</sup>, 工作还处于起步阶段。

BaTiO<sub>3</sub>材料在宏观上为一高介电常数的介质, 并能够耐受高场强, 所以在实际应用过程中, 可以掺入BaTiO<sub>3</sub>超细粒子来提高基体介电性能, 以获得具有较高介电常数的复合材料, 并且可保证材料绝缘性能。与采用碳黑等导电粒子与聚合物多相复合材料相比, 其介电损耗小得多, 因此, 可以采用BaTiO<sub>3</sub>超细粒子与环氧树脂复合制备具有高介电常数的复合材料。

## 1 实 验

### 1.1 BaTiO<sub>3</sub>纳米粒子的制备

BaTiO<sub>3</sub>纳米粒子采用水热合成工艺, 原料选用BaCO<sub>3</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, 矿化剂KOH, 工艺流程如图1所示, 实验制备了具有钙钛矿结构的BaTiO<sub>3</sub>超细粉,

收修改稿、初稿日期: 1997-11-17, 1997-04-22。国家自然科学基金资助项目 (5948220090)

其平均粒径分布在100nm~200nm,如图2所示。

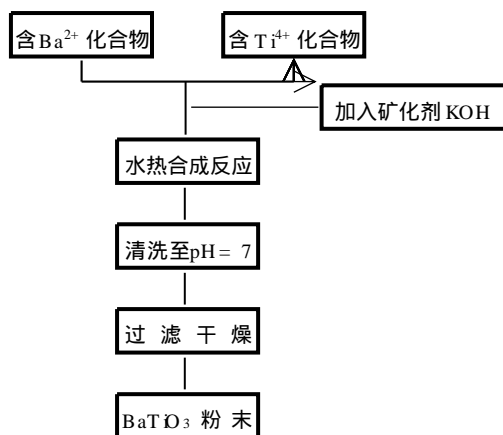


图1 水热合成钛酸钡的工艺流程图

Fig 1 The process chart of BaTiO<sub>3</sub> synthesized by hydrathermal method

图2 钛酸钡超细粉的 TEM 照片

Fig 2 The TEM photograph of ultra-fine BaTiO<sub>3</sub> particle

## 1.2 复合工艺

将BaTiO<sub>3</sub>超细粉在丙酮中超声分散30分钟,然后按所需的含量与环氧树脂混合,在80的恒温水浴,连续搅拌,使丙酮挥发完后,加入固化剂乙二胺(重量为环氧树脂的7%~8%),经充分搅拌和抽真空后,升温至80,让其完全固化。

将固化后的样品切片、抛光,进行介电性能测试。

## 2 实验结果与分析

图3为样品介电常数与样品中BaTiO<sub>3</sub>掺入体积含量的变化关系,由图可知BaTiO<sub>3</sub>/环氧树脂复合材料的介电常数与BaTiO<sub>3</sub>掺入的体积含量存在着非线性增大的关系。实验上BaTiO<sub>3</sub>的掺入体积含量在50%以下,因为当BaTiO<sub>3</sub>的掺入体积含量超过50%时,BaTiO<sub>3</sub>与环氧树脂几乎不能粘结形成复合材料。根据Wagner理论<sup>[4]</sup>,两相复合后的介电常数为

$$\epsilon = \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - 2k(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 + k(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \times \epsilon_1$$

其中  $k$  为掺入相的体积百分含量,  $\epsilon_1$  为环氧树脂的介电常数,  $\epsilon_2$  为BaTiO<sub>3</sub>的介电常数。

实验测得环氧树脂固化后的  $\epsilon_1 = 4$ , BaTiO<sub>3</sub>超细粉压片后的  $\epsilon_2 = 1700$ , 由图3可见,实验值基本上与理论值符合,只是在高含量区域,实验值向下偏离理论值,这可能是由于复合材料中BaTiO<sub>3</sub>含量较高时,材料的复合困难,导致气孔等(如图4所示)缺陷存在,使得材料的介电常数下降,这也是材料的耐压性能下降的原因。

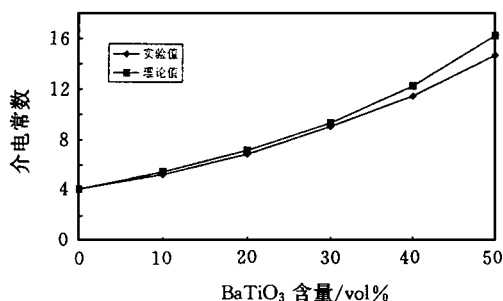


图3 25、50Hz下复合材料的介电常数  $\epsilon$  与BaTiO<sub>3</sub>含量的关系

Fig 3 The permittivity of the composite materials vs the content of BaTiO<sub>3</sub> at 25, 50Hz

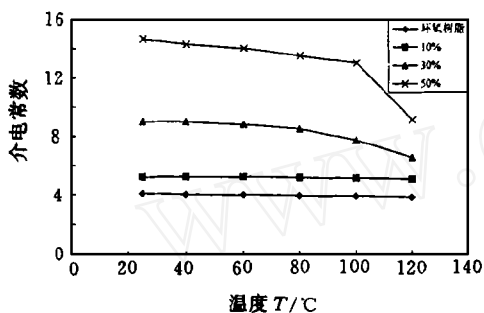
(a) BaTiO<sub>3</sub>含量10vol%(b) BaTiO<sub>3</sub>含量50vol%图4 不同BaTiO<sub>3</sub>体积含量的复合材料SEM 照片Fig. 4 The SEM photographs of the composite materials at different content of BaTiO<sub>3</sub>

图5 50Hz 下复合材料的介电常数与温度的关系

Fig. 5 The permittivity of the composite materials vs temperature at 50Hz

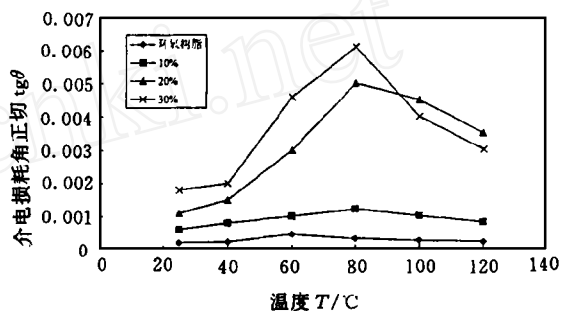


图6 50Hz 下复合材料的介电损耗与温度的关系

Fig. 6 The dielectric loss of the composite materials vs temperature at 50Hz

从图5可见,复合材料的介电常数随温度的增高而减少,掺入比例越大,变化越大。由图6可见复合材料的介电损耗正切角随着BaTiO<sub>3</sub>掺入比例的增大而增加,并在80 附近发现明显的介电损耗角正切峰。BaTiO<sub>3</sub>/环氧树脂复合材料的电阻率一般很高,且随着BaTiO<sub>3</sub>含量的增加而减小。导电粒子/环氧树脂复合材料具有NTC(负温度系数)和PTC(正温度系数)效应<sup>[6]</sup>,对于BaTiO<sub>3</sub>/环氧树脂复合材料来说,当BaTiO<sub>3</sub>体积含量达

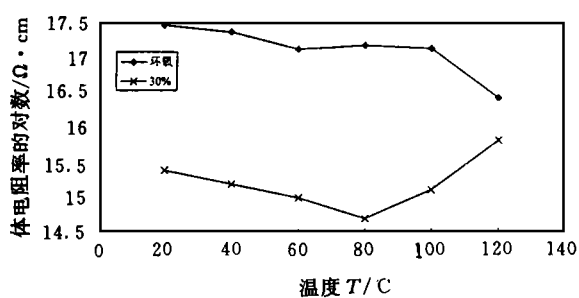


图7 复合材料电阻率随温度的变化

Fig. 7 The changes of resistance of the composite materials with the temperature

到30%时,复合材料电阻率也具有明显的NTC/PTC效应,并且在80 附近存在最低点,如图7所示。这说明图5所示的复合材料的介电损耗角正切在80 左右存在峰值是与电阻率在80 存在最低点相一致的。由图5和图7可说明该复合材料在工频下的介电损耗来自于材料的电阻

率的变化。

### 3 结 论

采用高介电 BaTiD<sub>3</sub>超细粉与环氧树脂制备的复合材料, 在提高有机聚合物的介电常数的同时, 也能够改善其介电损耗, 较目前通用的导体和有机聚合物的复合材料的介电损耗小得多, 这一材料可以应用于平滑高压电缆终端极不均匀电场, 提高击穿场强, 并有可能成为被电工, 电子领域广泛使用的复合材料。

### 参 考 文 献

- 1 Pilgrim S M, Newnham R E, *et al* Mat Res, 1987, 22: 677~ 684
- 2 Yamazaki H, *et al* Ferroelectrics, 1981, 33: 147~ 153
- 3 Giniew ic J R, Newnham R E, *et al* Ferroelectrics, 1987, 73: 405~ 417
- 4 周歧发, 姚熹 科学通报, 1992(7): 665~ 667
- 5 Wagner K W. Arch Electrotech, 1974, 2: 371~ 374
- 6 李永祥, 刘泽, 吴冲若 功能材料, 1993, 24(3): 201~ 205

## PREPARATION AND DIELECTRIC PROPERTIES OF THE FUNCTIONAL FINE COMPOSITE OF NANO-PARTICLE BaTiD<sub>3</sub>/EPOXY

L iu Z e L i Yongxiang W u Chongruo  
(Dept. of Electronics, Southeast University, 210096)

**Abstract** The nano-particle BaTiD<sub>3</sub>/epoxy composite was prepared by fine composite process and the dielectric properties of the composite material were studied by changing the weight fraction of BaTiD<sub>3</sub> in this paper.

**Key words** composite material, dielectric properties, BaTiD<sub>3</sub> nano-particle

(上接第19页)

#### (1) DMLCC (Design & Manufacturing of Low Cost Composites)

由Boeing(波音)、MDC(麦道)、GE(通用电气)、Bell(贝尔)四公司分担任务, 到1997年为止投入5千万美元的预算, 以F-22为模型机, 进行批生产飞机的低成本制造方法研究, 目标是与以往类型的复合材料结构相比降低50%的成本。

Boeing 公司承担大型机身结构, 并以F-22为对象开发2m 规模的实际大小机身的夹具和组装方案, 并试制该结构。低成本技术包括RTM (Resin Transfer Molding) 框架, ATP (Automated Tow Placement) 外板/热覆盖成型纵梁补强壁板, 热塑性LDF (DuPont 公司的Long Discontinuous Fiber, 是处于以往长纤维或短纤维中间的材料, 成型性好、强度也高) 以及拉挤成型和FW (纤维缠绕) 成型。

MDC 公司承担ATP 及自动组装方案; GE 公司承担编织和ATP; Bell 公司担当全胶接装配的大型主翼结构(V-22垂直起落飞机), 低成本技术有热塑性复合材料肋, RTM 肋, 拉挤成型小竿以及 Syncore<sup>R</sup> 夹层板。

(下转第37页)