

学校编码: 10384  
学号: 20520061151978

分类号\_\_密级\_\_  
UDC\_\_

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

不同尺寸BaTiO<sub>3</sub>纳米颗粒的制备及 0-3 型  
BaTiO<sub>3</sub>/PVDF 压电复合材料铁电、介电性能  
的研究

Preparation of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles with Various Particle  
Sizes and Ferroelectric and Dielectric Properties of 0-3 Type  
BaTiO<sub>3</sub>/PVDF Piezoelectric Composite Materials

毛艳平

指导教师姓名: 毛少瑜 教授  
谢兆雄 教授  
专 业 名 称: 物 理 化 学  
论文提交日期: 2009 年 6 月  
论文答辩时间: 2009 年 6 月  
学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: \_\_  
评 阅 人: \_\_

2009 年 6 月



**Preparation of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles with Various Particle  
Sizes and Ferroelectric and Dielectric Properties of 0-3 Type  
BaTiO<sub>3</sub>/PVDF Piezoelectric Composite Materials**

A Dissertation Submitted to the Graduated School in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science

By

Mao yan ping

Supervised by

Prof. Shao-Yu Mao

Prof. Zhao-Xiong Xie

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2009

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要.....	I
Abstract.....	III
<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>§1.1 铁电体介绍</b> .....	2
§1.1.1 铁电体的基本概念.....	2
§1.1.2 铁电体的分类.....	4
<b>§1.2 钛酸钡的结构性能与应用</b> .....	5
§1.2.1 钛酸钡的结构.....	5
§1.2.2 钛酸钡的应用.....	6
§1.2.3 钛酸钡的尺寸效应的研究.....	7
<b>§1.3 钛酸钡制备方法的研究</b> .....	9
§1.3.1 固相反应法.....	9
§1.3.2 液相合成法.....	10
<b>§1.4 压电铁电复合材料的研究</b> .....	12
§1.4.1 压电复合材料的概述.....	12
§1.4.2 压电复合材料的结构.....	12
§1.4.3 复合材料体系的选取.....	14
§1.4.4 复合压电材料的制备技术.....	15
<b>§1.5 本论文的研究内容</b> .....	15
<b>参考文献</b> .....	16
<b>第二章 不同尺寸纳米钛酸钡粉末的制备及表征</b> .....	20
<b>§2.1 前言</b> .....	20
<b>§2.2 实验部分</b> .....	21
§2.2.1 化学试剂.....	21
§2.2.2 实验步骤.....	21

§2.2.3 仪器表征.....	22
<b>§2.3 实验结果及讨论.....</b>	<b>23</b>
§2.3.1 钛酸钡的晶体结构.....	23
§2.3.2 钛酸钡颗粒的结构及形貌表征.....	24
§2.3.3 各种反应条件对产物形貌的影响.....	28
<b>§2.4 小结.....</b>	<b>32</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>33</b>
<b>第三章 0-3 型BaTiO<sub>3</sub>/PVDF复合材料的制备及表征.....</b>	<b>36</b>
§3.1 前言.....	37
§3.2 实验部分.....	36
§3.2.1 化学试剂和实验仪器.....	37
§3.2.2 BaTiO <sub>3</sub> 与PVDF的复合.....	37
§3.2.3 0-3 型BaTiO <sub>3</sub> /PVDF复合材料的成型.....	37
§3.2.4 涂敷电极.....	38
§3.2.5 电极化.....	38
§3.3 实验结果及讨论.....	40
§3.3.1 热压过程对纳米钛酸钡的影响.....	40
§3.3.2 复合样品的表征.....	41
§3.4 小结.....	42
参考文献.....	42
<b>第四章 复合材料的铁电性能测试.....</b>	<b>44</b>
§4.1 前言.....	44
§4.2 实验部分.....	45
§4.2.1 化学试剂和实验仪器.....	45
§4.2.2 实验步骤.....	45
§4.2.3 铁电测试原理.....	45
§4.3 实验结果及讨论.....	46

§4.3.1 不同样品的电滞回线.....	46
§4.3.2 样品极化的尺寸效应.....	51
§4.4 小结.....	52
参考文献.....	53
<b>第五章 复合材料的介电性能测试.....</b>	<b>54</b>
§5.1 前言.....	54
§5.2 实验部分.....	54
§5.2.1 实验仪器.....	54
§5.2.2 介电测试原理.....	55
§5.3 实验结果及讨论.....	56
§5.3.1 介电常数的频率谱测试.....	56
§5.3.2 介电常数温度谱测试.....	58
§5.3.3 介电损耗.....	60
§5.4 小结.....	64
参考文献.....	64

---

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter I Introduction</b> .....	1
<b>§1.1 Introduction of ferroelectrics</b> .....	2
§1.1.1 Conception of ferroelectrics.....	2
§1.1.2 Classification of ferroelectrics.....	4
<b>§1.2 Structure and application of barium titanate</b> .....	5
§1.2.1 Structure of barium titanate.....	5
§1.2.2 Application of barium titanate.....	6
§1.2.3 Size effect of barium titanate.....	7
<b>§1.3 Synthesis of barium titanate</b> .....	9
§1.3.1 Solid-state reaction.....	9
§1.3.2 Liquid-phase synthesis.....	10
<b>§1.4 Piezoelectric compersite material</b> .....	12
§1.4.1 Overview of piezoelectric composites.....	12
§1.4.2 Structure type of the composites.....	12
§1.4.3 Slection system of the composite.....	14
§1.4.4 Preparation technology.....	15
<b>§1.5 Research content of this dissertation</b> .....	15
<b>References</b> .....	16
<b>Chapter II Synthesis and characterization of nano-barium titanate with different size</b> .....	20
<b>§2.1 Introduction</b> .....	20
<b>§2.2 Experiment section</b> .....	21



§2.2.1 Chemical reagents.....	21
§2.2.2 Experimental procedures.....	21
§2.2.3 Characterization tools.....	22
<b>§2.3 Results and discussion.....</b>	<b>23</b>
§2.3.1 Crystal structure of barium titanate.....	23
§2.3.2 Characterization of the products.....	24
§2.3.3 Influence of various reaction condition.....	28
<b>§2.4 Conclusions.....</b>	<b>32</b>
<b>References.....</b>	<b>33</b>

### **Chapter III Synthesis and characterization of 0-3 type BaTiO<sub>3</sub>/PVDF**

<b>piezoelectric composites.....</b>	<b>36</b>
<b>§3.1 Introduction.....</b>	<b>36</b>
<b>§3.2 Experimental section.....</b>	<b>36</b>
§3.2.1 Chemical reagents and experimental apparatus.....	37
§3.2.2 Preparation of BaTiO <sub>3</sub> /PVDF composites.....	37
§3.2.3 Molding of the composites.....	37
§3.2.4 Coating electrodes.....	38
§3.2.5 Polarize the samples.....	38
<b>§3.3 Results and discussion.....</b>	<b>40</b>
§3.3.1 Influence of hot-pressing process.....	40
§3.3.2 Characterization of the samples.....	41
<b>§3.4 Conclusions.....</b>	<b>42</b>
<b>References.....</b>	<b>42</b>

### **Chapter IV Ferroelectric properties of the 0-3 type BaTiO<sub>3</sub>/PVDF**

<b>piezoelectric composites.....</b>	<b>44</b>
<b>§4.1 Introduction.....</b>	<b>44</b>

<b>§4.2 Experiment section</b> .....	45
§4.2.1 Chemical reagents and experimental apparatus.....	45
§4.2.2 Experimental procedures.....	45
§4.2.3 Principle of ferroelectric test.....	45
<b>§4.3 Results and discussion</b> .....	46
§4.3.1 Hysteresis loops of different samples.....	46
§4.3.2 Polarization size effect of the samples.....	51
<b>§4.4 Conclusions</b> .....	52
<b>References</b> .....	53

## **Chapter V Dielectric properties of the 0-3 type BaTiO<sub>3</sub>/PVDF**

<b>piezoelectric composites</b> .....	54
<b>§5.1 Introduction</b> .....	54
<b>§5.2 Experiment section</b> .....	54
§5.2.1 Experimental apparatus.....	54
§5.2.2 Principle of dielectric test.....	55
<b>§5.3 Results and discussion</b> .....	56
§5.3.1 Dielectric constant test with frequency.....	56
§5.3.2 Dielectric constant test with temperature.....	58
§5.3.3 Dielectric loss of the samples.....	60
<b>§5.4 Conclusions</b> .....	64
<b>References</b> .....	64

## 摘要

铁电材料作为一种应用广泛的功能材料，一直以来都受到广泛的关注。随着科技的发展，对铁电组件小型化、集成化的要求越来越高，这就进一步要求作为原料的铁电体晶粒尺寸不断减小。当晶粒尺寸减小时，铁电体的铁电性是否还能保持是一个重要的问题，对这种尺寸效应的研究具有重要的意义。由于钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )晶体结构简单并具有高介电常数，在理论上和实践方面研究 $\text{BaTiO}_3$ 的临界尺寸很有意义。本论文采用 $\text{BaTiO}_3$ 作为增强材料，压电聚合物聚偏二氟乙烯(PVDF)作为基体，用制备压电复合材料的方法研究钛酸钡纳米颗粒的尺寸效应。压电聚合物基压电复合材料兼具压电陶瓷和聚合物的优点，而且还可以表现出复合材料的新性能，所以我们进一步研究了压电复合材料的压电、铁电性能，并证明 $\text{BaTiO}_3$ 和PVDF的协同作用增强了复合材料的铁电、介电性能。

首先我们用溶剂热法制备了具有不同粒径的 $\text{BaTiO}_3$ 微纳米颗粒，通过X-射线粉末衍射和扫描电镜的表征发现，制得的几个粒径分布的 $\text{BaTiO}_3$ 粉末皆为分散性好、粒径均匀且无杂质的 $\text{BaTiO}_3$ 。通过进一步的高温原位X-射线粉末衍射分析，得到 $\text{BaTiO}_3$ 颗粒越大，颗粒中四方相的成分越多，居里温度越高的结论。然后我们对影响产物 $\text{BaTiO}_3$ 颗粒形貌的几个因素进行了研究，发现反应物浓度，溶剂极性，反应温度和表面活性剂的用量等反应条件对最终制得的 $\text{BaTiO}_3$ 颗粒的大小和分散性有一定的影响。

利用溶液混合法将制得的不同粒径的 $\text{BaTiO}_3$ 微纳米颗粒与PVDF复合均匀后，进一步热压成型，得到含有不同粒径大小 $\text{BaTiO}_3$ 颗粒的聚合物基复合样品。我们对热压前后的 $\text{BaTiO}_3$ 颗粒进行了电镜表征，发现热压过程中 $\text{BaTiO}_3$ 颗粒没有长大，仍然保持原来的大小。样品的截面电镜证明，溶液混合法可以得到 $\text{BaTiO}_3$ 颗粒在PVDF中均匀分散的压电复合材料。

测量含有不同粒径 $\text{BaTiO}_3$ 颗粒样品的电滞回线后发现复合材料的剩余极化和矫顽电场明显高于纯相PVDF，而且样品的剩余极化随着样品中 $\text{BaTiO}_3$ 颗粒的增大而增大。复合样品的剩余极化与 $\text{BaTiO}_3$ 颗粒尺寸呈现出近似线性的关系，这可以用S.Wada等人提出的 $\text{BaTiO}_3$ 颗粒的三层理论模型来解释。我们测到了25 nm的 $\text{BaTiO}_3$ /PVDF纳米复合铁电样品的电滞回线，这可能是由于 $\text{BaTiO}_3$ 和PVDF之

间的协同作用，增强了复合材料的铁电性。

对含有不同粒径BaTiO<sub>3</sub>颗粒样品的介电性质进行了测试，各个样品的介电常数和介电损耗随频率的增大而减小，随温度的升高而增大。从介电谱和温度谱中都可以看到明显的尺寸效应，介电常数随BaTiO<sub>3</sub>颗粒尺寸的变化趋势相同，当复合材料中BaTiO<sub>3</sub>的颗粒为 80~100 nm时，介电常数出现最大值。

关键词：纳米压电复合材料，介电性质，尺寸效应

厦门大学博硕士论文摘要库

## ABSTRACT

Ferroelectric materials, which are widely used as functional materials, have been extensively investigated recently for device applications. However, ferroelectric devices should be miniaturized and integrated with the development of nanotechnology, nanoparticles then should be handled and utilized. Whether the ferroelectricity still maintain when the grain size decreases, is the biggest obstacle in the utilization of dielectric property of nanosized ferroelectric. Barium titanate  $\text{BaTiO}_3$  was used in the “size effect” research for the simple crystal structure and high dielectric constant. The size effect research of  $\text{BaTiO}_3$  is very important in theory and practice. In this thesis, piezoelectric nanocomposites were prepared to research the size effect of nano- $\text{BaTiO}_3$  powder,  $\text{BaTiO}_3$  used as reinforcing material and piezoelectric polymer polyvinylidene fluoride (PVDF) as matrix. Polymer-based piezoelectric composite materials combine the advantages of piezoelectric ceramics and polymers, and may demonstrate new performance. The dielectric and ferroelectric properties of the composites were measured, the results show that the dielectric properties were enhanced by the synergy effect of  $\text{BaTiO}_3$  and PVDF.

$\text{BaTiO}_3$  nanoparticles with various particle sizes from 25 to 500 nm were successfully prepared by solvothermal method. The X-ray powder diffraction patterns show that the as-prepared powder are pure perovskite phase  $\text{BaTiO}_3$ , and scanning electron microscopy characterization revealed that all the particles of  $\text{BaTiO}_3$  with different size dispersed well and have uniform size. The in-situ high temperature X-ray powder diffraction analysis revealed that the tetragonal composition and curie temperature of  $\text{BaTiO}_3$  increased with the increasing particles size. Some impact factors of the reaction have been studied, and it is revealed that the dispersion and particles size of  $\text{BaTiO}_3$  were affected by reaction conditions such as concentration of reactants, polarity of solvent, reaction temperature and the amount of surfactant.

$\text{BaTiO}_3$  nanoparticles with various sizes were selected as the active phase and PVDF as the composite matrix. Two-step mixing method adopted to obtain

homogenous dispersion of two phase composites. The resulting product were hot pressed for molding, then the samples with BaTiO<sub>3</sub> of various particle sizes were obtained. The scanning electron microscopy micrographs demonstrated that the particles size of BaTiO<sub>3</sub> still maintain before and after hot-pressing process and the BaTiO<sub>3</sub> particles dispersed well in PVDF matrix by two-step mixing method .

The polarization-electric field hysteresis loops (P-E curve) of BaTiO<sub>3</sub>/PVDF piezoelectric nanocomposites show the remanent polarization Pr and coercive field Ec of the composites were significantly higher than pure PVDF. Under the same condition, Pr of such nanocomposites increases with increasing particle size from 25 nm to 500 nm, showing a approximate linear relationship. This can be explained by GLSL composite structure model of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticle which proposed by S. Wada *et al.* The hysteresis loops of the nanocomposite with 25 nm BaTiO<sub>3</sub> were obtained, which indicates that the ferroelectricity of 0-3 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF piezoelectric nanocomposites was enhanced by the synergy of BaTiO<sub>3</sub> and PVDF.

The frequency and temperature dependence of dielectric constant and loss tangent were measured. The dielectric constant of BaTiO<sub>3</sub>/PVDF piezoelectric nanocomposites decreases with increasing frequency, and increases with increasing temperature. The dielectric constant changed dramatically with particle size of BaTiO<sub>3</sub> in both frequency and temperature response spectrum. The particle size of BaTiO<sub>3</sub> dependence of the dielectric constant in both frequency and temperature response spectrum are the same, and the maximum dielectric constant appears at 80~100 nm.

**Keywords:** Piezoelectric nanocomposites, Dielectric properties, Size effect

## 第一章 绪论

### 引言

根据国际标准化组织(International Organization for Standardization)给复合材料所下的定义,复合材料就是有两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体材料。在复合材料中,通常有一方为连续相,称为基体(Matrix);另一相为分散相,称为增强材料(Reinforcement)。分散相是以独立的相态分布在连续相中,两相之间存在相界面。分散相可以是增强纤维状也可以是颗粒状或是弥散的填料。复合材料中各组分虽然保持相对独立性,但复合材料的性质却不是各组分性能的简单加和,而是在保持各个组分材料的某些特点的基础上,具有组分间协同作用所产生的综合性能。由于复合材料个组分间“取长补短”,充分弥补了单一材料的缺点,产生了单一材料所不具备的新性能,开创了材料设计方面的新局面<sup>[1]</sup>。

纳米复合材料是由两种或两种以上的固相至少在一维以纳米级复合而成的复合材料。这些固相可以是非晶态、半晶态、晶态或者兼而有之,而且可以是无机物、聚合物或者二者皆有。纳米复合材料也可以指分散相尺寸有一维是纳米尺寸的复合材料,当纳米材料为分散相,有机聚合物为连续相时,就是聚合物基纳米复合材料。纳米复合材料与常规的无机填料/聚合物复合体系不同,不是无机相与有机相的简单混合,而是两相在纳米尺度内复合而成<sup>[2]</sup>。由于分散相与连续相之间界面面积非常大,界面间具有很强的相互作用,产生理想的粘结性能,使界面模糊。聚合物基无机纳米复合材料不仅具有纳米材料的表面效应、量子尺寸效应等性质,而且将无机材料的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、易加工性及介电性能融合在一起,从而产生许多特异性能,在电子学、光学、机械学、生物学等领域表现出广泛的应用前景。

复合材料按用途主要可分为结构复合材料和功能复合材料两大类。结构复合材料主要作为承力结构使用的材料,由能承受载荷的增强体组元(如玻璃、陶瓷、碳素、高聚物、金属、天然纤维、织物、晶须、片材和颗粒等)与能联结增强体成为整体材料同时又起传力作用的基体组元(如树脂、金属、陶瓷、玻璃、碳和

水泥等)构成。功能材料是指除力学性能以外还提供其它物理、化学、生物等性能的复合材料,包括压电、导电、雷达隐身、永磁、光致变色、吸声、阻燃等种类繁多的复合材料。其中压电铁电复合材料是功能复合材料的重要组成部分,具有广阔的发展前景。本章将从压电铁电的基本性质出发,阐述微纳米复合压电铁电材料的基本概念,对目前这方面的相关研究进行简要综述,并提出选题方向和研究内容。

## §1.1 铁电体的介绍

### §1.1.1 铁电体的基本概念

材料可按其对外电场的响应方式区分为两类,一类是以电荷长程迁移即传导的方式对外电场作出响应,这类材料称为导电材料。另一类以感应的方式对外电场作出响应,即沿着电场方向产生电偶极矩或电偶极矩的改变,这类材料称为电介质,这种现象称为电介质的极化。电介质又分为非极性电介质和极性电介质两大类。前者由非极性分子组成,在无外电场时分子的正负电荷重心互相重合,不具有电偶极矩,只是在外电场作用下正负电荷出现相对位移,才出现电偶极矩。后者由极性分子组成,即使在无外场时每个分子的正负电荷重心也不互相重合,具有固有电矩,它与铁电性有密切关系。电介质的极化有3种主要基本过程,即材料中原子核外电子云畸变产生的电子极化;分子中正、负离子相对位移造成的离子极化和分子固有电矩在外电场作用下转动导致的转向极化。介质的极化特性与其晶体结构有着深刻的内在联系。按照其对称性,晶体可分为7大晶系,32种点群,其中有20种点群不具有中心对称,它们的电偶极矩可因弹性形变而改变,因而具有压电性并称为压电体。在压电体中具有唯一极轴(又称为自发极化轴)的10种点群可出现自发极化,即在无外电场存在的条件下也存在电极化。它们因受热产生电荷,故称为热释电体。在这些极性晶体中,因外加电场作用而改变自发极化方向的晶体便是铁电体。因此,凡是铁电体必然是热释电体,而热释电体也必然是压电体。

1655年,法国药剂师Pierre de la Seignette在La Rochelle最早制造出酒石酸钾



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库