

Kompositdielektrika als Energiespeicher

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt

von Frau Claudia Ehrhardt

geb. am 23.12.1983 in Sangerhausen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Stefan G. Ebbinghaus, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg
2. Prof. Dr. Michael Tiemann, Universität Paderborn

Datum der Verteidigung: 13.07.2016

Eigentlich weiß man nur,
wenn man wenig weiß.
Mit dem Wissen wächst der Zweifel.

Johann Wolfgang von Goethe

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät II der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Die kumulative Dissertation ist eine gekürzte Fassung, in der die wesentlichen Forschungsergebnisse zusammengefasst sind. Die detaillierten Ergebnisse sind in internationalen, englischsprachigen, „peer-reviewed“ Fachzeitschriften veröffentlicht.

Veröffentlichungen im Zusammenhang zu Kapitel 4.1

- [E1] Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Pientschke, C.; Grossmann, T.; Zenkner, M.; Wagner, G.; Leipner, H. S.; Buchsteiner, A.; Diestelhorst, M.; Lemm, S.; Beige, H., Ebbinghaus S. G. BaTiO₃-P(VDF-HFP) nanocomposite dielectrics–Influence of surface modification and dispersion additives. *Mater. Sci. Eng. B* **2013**, 178, 881–888.
- [E2] Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Leipner, H. S.; Wagner, G.; Diestelhorst, M.; Pientschke, C.; Beige, H., Ebbinghaus S. G. Enhanced dielectric properties of sol-gel-BaTiO₃/P(VDF-HFP) composite films without surface functionalization. *RSC Adv.* **2014**, 4, 40321–40329.

Veröffentlichungen im Zusammenhang zu Kapitel 4.2

- [E3] Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Leipner, H. S.; Diestelhorst, M.; Lemm, S.; Beige, H., Ebbinghaus S. G. A solution-based approach to composite dielectrics films of surface functionalized CaCu₃Ti₄O₁₂ and P(VDF-HFP). *J. Mater. Chem. A* **2013**, 2, 2266-2274.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	9
2.1	Kondensatoren und dielektrische Eigenschaften	9
2.2	Dielektrika	15
2.2.1	BaTiO ₃	15
2.2.2	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	16
2.2.3	Poly(vinylidenfluorid- <i>co</i> -hexafluorpropylen)	17
2.3	Kompositdielektrika	19
3	Experimentelle Grundlagen.....	25
3.1	Präparation von Kompositdünnschichten	25
3.2	Probencharakterisierung	28
4	Ergebnisse und Diskussion.....	31
4.1	Sol-Gel-BaTiO ₃ -P(VDF-HFP) Nanokompositdielektrika	31
4.1.1	BaTiO ₃	31
4.1.2	Oberflächenfunktionalisierung am BaTiO ₃	33
4.1.3	Morphologie und dielektrische Eigenschaften	43
4.2	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ -P(VDF-HFP) Kompositdielektrika	55
4.2.1	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	55
4.2.2	Oberflächenfunktionalisierung am CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	57
4.2.3	Morphologie und dielektrische Eigenschaften	60
5	Zusammenfassung	67
6	Summary	71
7	Literaturverzeichnis.....	75
8	Anhang – Veröffentlichungen zur Dissertation	
8.1	BaTiO ₃ -P(VDF-HFP) nanocomposite dielectrics–Influence of surface modification and dispersion additives	
8.2	Enhanced Dielectric Properties of Sol-gel-BaTiO ₃ -P(VDF-HFP) Composite Films Without Surface Functionalization	
8.3	A solution-based approach to composite dielectric films of surface functionalized CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ and P(VDF-HFP)	

Veröffentlichungen

Danksagung

Eidesstattliche Erklärung

Lebenslauf

1 Einleitung

Die Speicherung elektrischer Energie stellt einen technologisch und wirtschaftlich wichtigen Aspekt in der Energieversorgung dar. In Deutschland rückt die Entwicklung neuartiger Energiespeicher insbesondere durch die politisch eingeleitete Energiewende seit dem Jahr 2000 verstärkt in den Fokus aktueller Forschung. So wird im „Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien“ (Erneuerbare-Energien-Gesetzes, EEG) das Ziel formuliert, insbesondere im Interesse des Klima- und Umweltschutzes eine nachhaltige Entwicklung der Energieversorgung zu ermöglichen, die volkswirtschaftlichen Kosten auch durch die Einbeziehung langfristiger externer Effekte zu verringern, fossile Ressourcen zu schonen und die Weiterentwicklung von Technologien zur Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energien zu fördern [1,2]. Der Ausbau erneuerbarer Energien findet auch weltweit statt. So konnten 2011 bereits 19 % des globalen Energieverbrauchs über erneuerbare Energien abgedeckt werden [3]. Zum Stand Mai 2014 gab es in 136 Ländern weltweit Förderprogramme für erneuerbare Ressourcen, wobei zweidrittel davon zu den Entwicklungs- und Schwellenländern zählen. Dabei wird in mehr als der Hälfte dieser Länder eine Einspeisevergütungen für Strom aus erneuerbaren Rohstoffen gewährt, wie in Abbildung 1 deutlich wird [4].

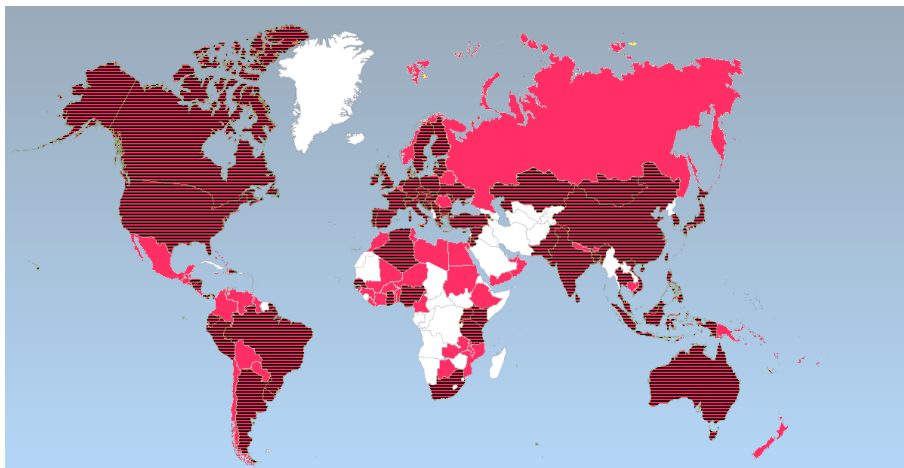


Abbildung 1. Globale Übersicht der Länder mit Förderprogrammen für den Einsatz erneuerbarer Energien (rot unterlegt); die schraffierten Bereiche zeigen Länder in denen zusätzlich eine Einspeisevergütungen für Strom aus erneuerbaren Energien gewährt wird [Abbildung abgeleitet nach 4].

Zu den dabei erfassten Technologien gehören neben der Nutzung von Wind- und Solarkraft auch die Geothermie, Wasserkraft und Nutzung biologischer Rohstoffe (Biomasse, Biogas und Biokraftstoffe). Das zentrale, übergeordnete Ziel der Förderung erneuerbarer Energien wurde dabei bereits 1997 auf der 3. Vertragsstaatenkonferenz der Klimarahmenkonvention in Kyoto formuliert, wobei eine drastische Absenkung der Treibhausgas-Emissionen deutlich unter das

Bezugsniveau von 1990 angestrebt wird, um die globale Klimaerwärmung abzubremsen [5]. Auch wenn das sogenannte „Kyoto-Protokoll“ erst am 16. Februar 2005 ratifiziert wurde und sich die USA enthalten, gilt es als Meilenstein in der internationalen Klimapolitik mit einer Vielzahl daraus hervorgegangener Initiativen. Besonders im Stromsektor bringt der steigende Anteil fluktuierender erneuerbarer Ressourcen technologische Herausforderungen mit sich und wirft fundamentale Fragen über das gegenwärtige Marktdesign und seine Fähigkeiten, adäquate Investitionen und eine langfristige Versorgungssicherheit zu gewährleisten, auf [6]. In Deutschland besteht mit dem 2010 verabschiedeten Energiekonzept das Ziel, bis zum Jahr 2050 die Treibhausgas-Emissionen um mindestens 80 % gegenüber den Emissionen im Jahr 1990 abzusenken. Verbunden damit ist das Teilziel, bis 2020 eine Absenkung der Treibgasemissionen von 40 % und einen Anteil der Stromversorgung aus erneuerbaren Energie von 35 % anzustreben [7]. Eine derartig drastische Absenkung der CO₂-Emissionen erfordert, bei weiterer energetischer Nutzung verfügbarer Biomasse und dem Restbestand konventioneller Kraftwerke (Kernkraft, Kohle, Erdgas und Erdöl), eine signifikante Reduktion des Verbrauchs sowie der Nutzung fossiler Rohstoffe. Somit wird ein massiver Ausbau an fluktuierenden erneuerbaren Energien für die Stromerzeugung, sowie für die Erzeugung von Wärme und synthetischen Kraftstoffen nötig [8,9]. Abbildung 2 zeigt exemplarisch die Stromproduktion mittels verschiedener Technologien für den Monat Mai 2014, ausgehend von den veröffentlichten Daten der deutschen Netzbetreiber [10,11].¹

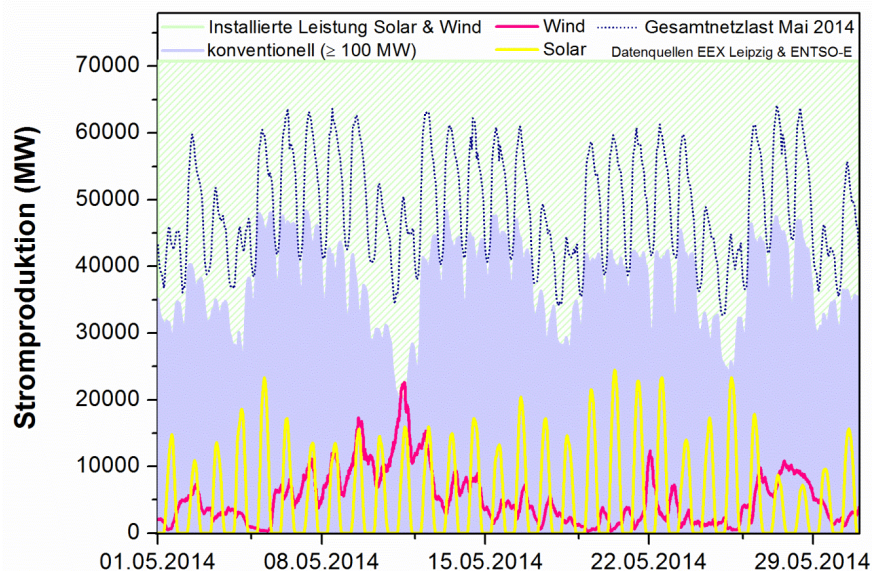


Abbildung 2. Gesamtnetzlast, installierte Leistung der Solar- und Windkraftanlagen, sowie tatsächliche Stromproduktion aus konventionellen Energieträgern, Photovoltaik und Windkraft in Deutschland im Mai 2014 [Abbildung erstellt gemäß abgerufener Daten nach 10,11].¹

¹ Die hier abgebildeten Daten entstammen den Veröffentlichungen der vier großen Übertragungsnetzbetreiber Deutschlands und beinhalten nicht die für den Regelbedarf notwendigen Importe und Exporte von Strom innerhalb der EU.

Dabei wird deutlich, dass die Stromerzeugung mittels Photovoltaik und Windkraft stark von der installierten Leistung (Nennleistung) abweicht. Dies ist zum einen auf technologisch bedingte Faktoren der Wirkungsgrade sowie Leitungs- und Wandlungsverluste zurückzuführen, aber auch massiv von lokalen und meteorologischen Umweltfaktoren abhängig [12]. Da das EEG in Deutschland eine bevorzugte Einspeisung von Strom aus erneuerbaren Energien gesetzlich vorschreibt, ergibt sich hier ein erhöhter Regelbedarf zur Absicherung einer kontinuierlichen Stromversorgung ohne Überlastung der Netze. Damit in jedem Augenblick genauso viel Strom angeboten wie nachgefragt wird, werden zahlreiche Prognosen verfasst, die von Jahres- über Monats-, Wochen-, Tages- bis hin zu stündlichen Voraussagen reichen. Abbildung 3 zeigt exemplarische für den 14. Mai 2015 die Abweichung zwischen Prognose und tatsächlicher Stromproduktion aus solarer Energie und Windkraft [10].

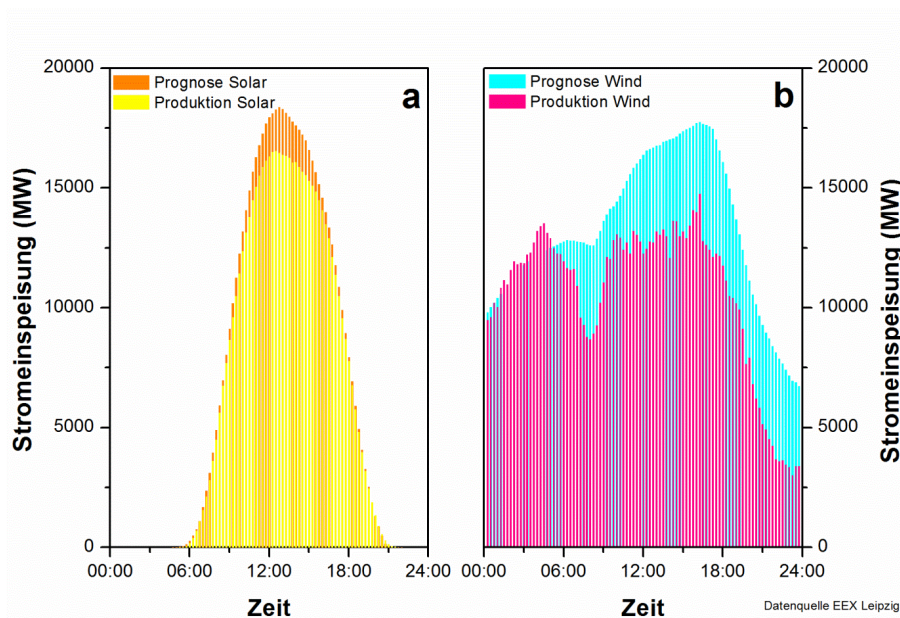


Abbildung 3. Geplante und tatsächliche Produktion von Strom aus a) Photovoltaik und b) Windkraft jeweils für den 14. Mai 2014 [Abbildung erstellt gemäss abgerufener Daten nach 10].²

Der 14. Mai 2014 war aus meteorologischer Sicht geprägt von wechselnder Bewölkung, gebietsweise Sonne, bis hin zu zeitweiligen leichten Schauern, sowie schwachen bis mäßigen, in Küstennähe auch böigen Wind bei 8 bis 17 °C, was einem durchschnittlichen Frühlingstag entspricht [13]. Trotz der immer genauer werdenden Vorhersagen bleibt die Verfügbarkeit zu Zeiten hohen Bedarfs, die Regelbarkeit der Anlagen und die Fähigkeit zur Übernahme von Systemdienstleistungen, wie die Bereitstellung von Blind- und Regelleistung, eine zentrale Problematik [14]. Momentan bedient man sich an dieser Stelle noch hauptsächlich konventioneller Kraftwerke oder dem nationalen und internationalen Ausgleich und der

² Die Veröffentlichung der Prognose für den Folgetag erfolgt täglich bis spätestens 18 Uhr.

Verteilung vorhandenen Kapazitäten. Durch die weiterhin steigende Installationen von fluktuierenden Stromerzeugern und damit einhergehenden höheren Anteilen in der Stromversorgung, wird sich das Energieversorgungssystem, d.h. das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten und der Akteure, zukünftig noch drastischer ändern [14].

Der steigende Bedarf an Ausgleichsmöglichkeiten für die Fluktuationen machen den Einsatz von Stromspeichern im Energieversorgungssystem zunehmend attraktiv und notwendig [15]. Abbildung 4 zeigt eine Übersicht über gängige Energiespeichersysteme, die sich bei der Vielzahl neuer Entwicklungen nicht auf Vollständigkeit beruft [16–19].

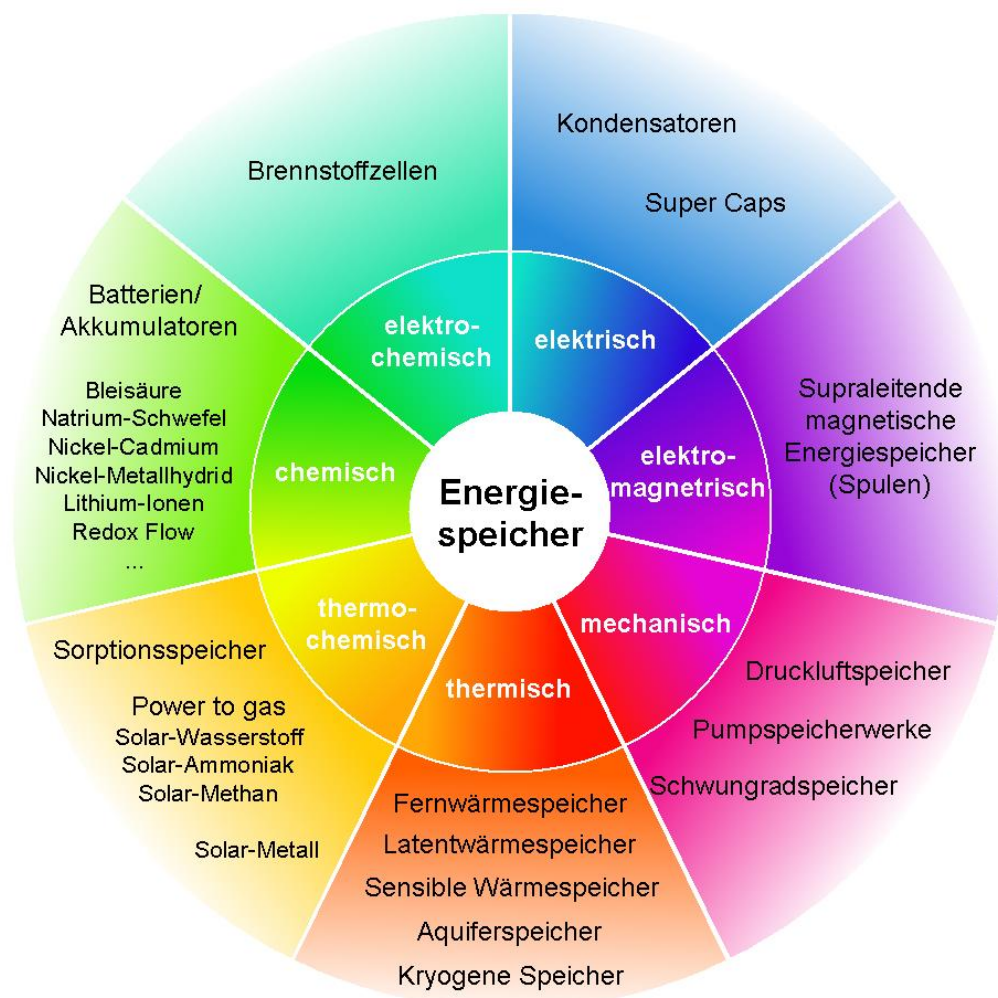


Abbildung 4. Gängige Energiespeichertechnologien [Abbildung abgeleitet nach 16–19].

Im Wesentlichen unterscheidet man bei der Energiespeicherung vier grundlegende Systeme, nämlich die elektrische, chemische, thermische und mechanische Speicherung, die durch Mischformen weiter unterteilt werden können. Zu den direkten Formen der Speicherung gehören die elektrischen und elektromagnetischen Methoden. Bei allen weiteren Formen wird

elektrische Energie in andere Energieformen, wie mechanische, chemische und thermische Energie, umgewandelt und so indirekt gespeichert. So verschieden die Technologien sind, so unterschiedlich sind auch die Anforderungen bezüglich der Speicherzeiten. Stromspeicher müssen Schwankungen im Stromangebot von einigen Millisekunden bis hin zu einigen Stunden abfedern können, wobei zur Sicherung einer unterbrechungsfreien Stromversorgung sehr kurze Reaktionszeiten von teilweise nur wenigen Millisekunden nötig sind [20]. Während die thermischen Methoden nahezu reine Wärmespeicher verkörpern und kaum zur Stromerzeugung genutzt werden, dienen die mechanischen Speicher, wie Pump- und Druckluftspeicher, vorwiegend als Langzeitspeicher zur Stromspitzenbedarfsdeckung, aufgrund ihrer hohen Speicherkapazitäten im MWh- bis GWh-Bereich. Jedoch benötigen sie meist entsprechende lokale Gegebenheiten, wie Seen, Staudämme oder unterirdische Salzkavernen, was ihren Einsatz regional einschränkt [20,21]. Daneben existieren vielfältige Systeme zur kurz- und mittelfristigen Speicherung, die sowohl als Reserve, als auch zur Netzstabilisierung und Aufrechterhaltung beitragen. Hierbei rücken insbesondere Akkumulatoren und Kondensatoren in den Focus gegenwärtiger Forschung, wobei beide Systeme typische Vor- und Nachteile ausweisen.

Bei den auch als Sekundärzellen bezeichneten Akkumulatoren gibt es verschiedene, technisch ausgereifte Systeme, wie Blei-, Ni-Cd- und Ni-MeH-Akkumulatoren, sowie die in jüngerer Zeit stark eingesetzten Li-Ionen-Akkumulatoren [22]. Da in allen Systemen chemische Reaktionen stattfinden, die niemals vollständig reversibel sind, können charakteristische Probleme auftreten. Dazu zählen die begrenzte Lebenszeit, Memory-Effekte, Überladungen bei zu hohen Spannungen, sowie Tiefentladungen. Bei den modernen Li-Ionenakkus liegen die Zellspannungen außerdem weit oberhalb der Zersetzungsspannung von Wasser, sodass es bei einer Beschädigung der Verkapselung zu Unfällen kommen kann. Im Energiespeichersystem zeichnen sich Akkumulatoren insbesondere durch ihre hohen Energiedichten und geringe Selbstentladung aus, sodass sie als Reservespeicher Einsatz finden. Abbildung 5 zeigt dazu die Energie- und Leistungsdichten verschiedener Energiespeichertechnologien im sogenannten Ragonendiagramm. Derartige Diagramme gehen auf David V. Ragone zurück, wobei die Leistungsdichte und die Energiedichte verschiedener Energiespeichertechnologien in einem Koordinatensystem gegenübergestellt werden [23]. Das Ragonendiagramm gibt demnach durch die Energiedichte Auskunft über die Menge speicherbarer elektrischer Energie, sowie innerhalb der Leistungsdichte über die Zeit in welcher diese Energie abgerufen werden kann und ermöglichen durch die graphische Darstellung einen schnellen Vergleich der verschiedenen Speichersysteme.

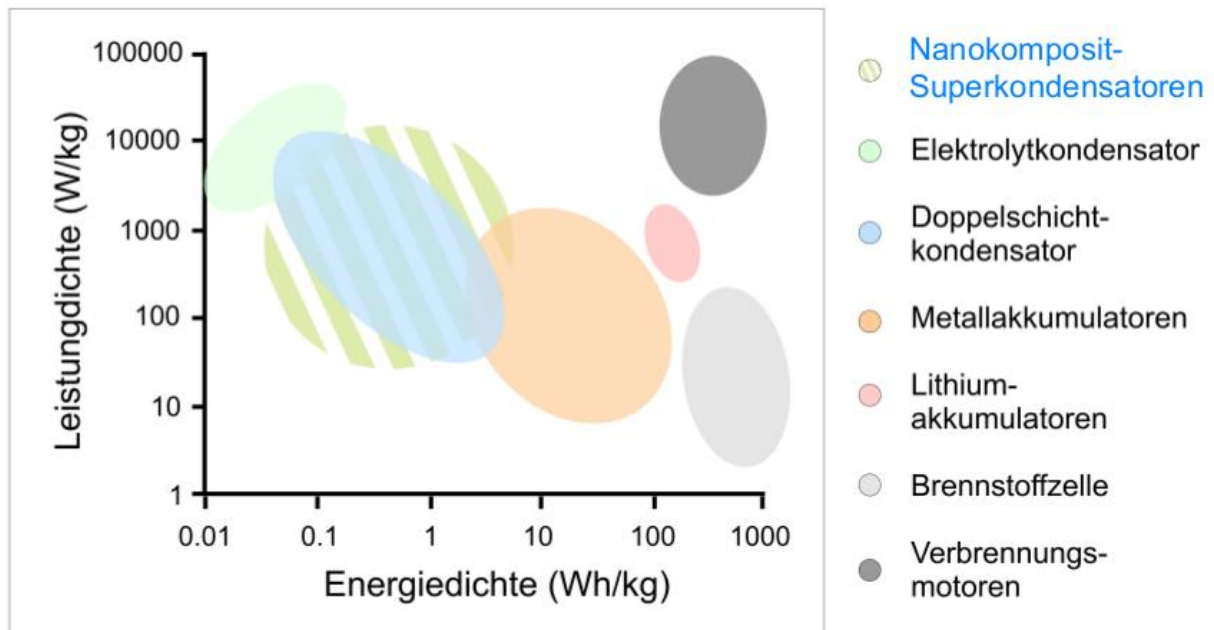


Abbildung 5. Ragoneendiagramm der Energiedichte und Leistungsdichte verschiedener Energiespeicher [24].

Durch Division der Energiedichte durch die entsprechende Leistungsdichte entsprechend Abbildung 5 ist es möglich zusätzlich die Zeiten für eine vollständige Entladung zu ermitteln. Ausgehend davon stellen Akkumulatoren mit ihren hohen Energiedichten ($1\text{-}500\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) und geringen Leistungsdichten ($< 3000\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$) Systeme zur mittelfristigen Speicherung für den Sekunden- bis Stundenbereich dar.

Im Vergleich dazu können Kondensatoren auf Grund ihrer geringeren Energiedichte ($< 10\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) zwar deutlich weniger Energie speichern, diese jedoch durch ihre hohe Leistungsdichte ($10\text{-}10^5\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$) schnell abrufen oder speichern. Demnach kommen Kondensatoren bevorzugt dort zum Einsatz, wo kurzfristig relativ hohe Ströme benötigt werden bzw. anfallen. Beispiele dafür finden sich bei der Überbrückung bzw. Abpufferung von Verbrauchsspitzen, die im besonderen Maße bei der schwer prognostizierbaren Einspeisung von Strom aus fluktuierenden erneuerbaren Energien auftreten [20]. Da ihr Speicherprinzip nicht auf chemischen Prozessen beruht, sind Kondensatoren in vielen Fällen deutlich robuster und flexibler als Akkumulatoren. So ist der Speichervorgang voll reversibel, es können also tausende von Lade-Entladezyklen durchlaufen werden und die elektronischen Bauteile zeigen kaum Alterungserscheinungen. Eine Selbstentladung führt nicht zur Verringerung der Kapazität. Weiterhin können Kondensatoren mit sehr hohen Strömen geladen werden ohne dass es zu Überladungserscheinungen kommt und sie erlauben ein sehr schnelles Laden- bzw. Entladen. Der hauptsächliche Nachteil von konventioneller Kondensatoren besteht in ihrer im Vergleich zu Akkumulatoren deutlich geringeren speicherbaren elektrischen Energie. Einige spezielle Systeme, wie moderne Doppelschichtkondensatoren, sogenannte „Super Caps“,

weisen im Vergleich zu herkömmlichen Kondensatoren bereits deutlich erhöhte Energiedichten auf. Ein wesentlicher Nachteil ergibt sich jedoch auf Grund des Innenwiderstands derartiger Bauteile, der zu einem internen Wärmeverlust führt und den Kondensator erwärmt. Damit verbunden kommt es zu einer temperaturabhängigen Verdunstung des flüssigen Elektrolyten aus dem Gehäuse heraus, wodurch die Lebensdauer entsprechender Bauelemente entscheidend minimiert wird. Dem kann durch eine niedrigere Betriebsspannung oder langsames Laden und Entladen entgegengewirkt werden, wobei jedoch die typischen Vorteile von Kondensatoren, wie hohe Ströme und die schnellen Lade-Entladezyklen, minimiert werden.

Um diese Vorteile zu erhalten, bieten sich konventionelle Kondensatoren zur kurzfristigen Energiespeicherung an, deren Defizite hinsichtlich der speicherbaren elektrischen Energie, den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchungen darstellen. Die Leistungs- und Energiedichte und somit die insgesamt Leistungsfähigkeit konventioneller Kondensatoren hängt dabei entscheidend vom eingesetzten Dielektrikum ab. Das Ziel dieser Arbeit war es, die Leistungsfähigkeit von Kondensatoren auf Basis von Nanokompositen zu untersuchen und durch Modifikation des eingesetzten Dielektrikums die Energiespeicherfähigkeit zu optimieren. Die eingesetzten Kompositmaterialien bestanden aus Oxidpartikeln, die in einem hochfluorierten Polymer eingebettet und mittels Rotationsbeschichtung zu Kondensatoren verarbeitet wurden. Verwendet wurde dabei neben dem klassischen Kondensatormaterial BaTiO_3 das für seine hohen relativen Permittivitäten bekannte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Als Kenngröße diente die materialspezifische relative Permittivität, um den Vergleich zwischen verschiedenen Kompositsystemen zu ermöglichen. Im Fokus der Untersuchung stand das Zusammenspiel zwischen den Eigenschaften der einzelnen Materialien, ihrer Wechselwirkungen und Kompatibilität, sowie den resultierenden morphologischen und dielektrischen Eigenschaften der Komposite.

2 Grundlagen

2.1 Kondensatoren und dielektrische Eigenschaften

Kondensatoren sind passive elektrische Bauteile, die in der Lage sind, elektrische Ladung und damit Energie zu speichern. Sie bestehen gewöhnlich aus mindestens zwei, durch einen geringen Abstand getrennte, elektrisch leitfähige Flächen, die Elektroden. Durch das Anlegen einer Gleichspannung und dem damit verbundenen Stromfluss erfolgt eine Ladungstrennung an den gegenüberliegenden Platten, sodass sich im Kondensator eine Spannung aufbaut. Zwischen den Elektroden entsteht dabei ein elektrisches Feld, dessen Feldstärke proportional zur angelegten Spannung ist. Ist die Spannung an den Elektroden gleich der anliegenden Spannung, kommt der Stromfluss zum Erliegen. Der Kondensator ist geladen und besitzt einen nahezu unendlich großen Widerstand, sodass er den Gleichstromkreis sperrt. Wird der Kondensator anschließend von der Spannungsquelle getrennt, bleibt die Spannung erhalten, die Ladung wird somit vom Kondensator gespeichert. Die gespeicherte Ladungsmenge Q ergibt sich aus der Kapazität C , also der Speicherfähigkeit des Kondensators, und der anliegenden Spannung U nach:

$$Q = C \cdot U \quad (1)$$

Im einfachsten Fall betrachtet man die Vorgänge im Kondensator dabei im Vakuum. Befindet sich zwischen den Kondensatorplatten zusätzlich ein Dielektrikum, vergrößert sich die Kapazität des Kondensators. Ein Dielektrikum ist ein elektrisch isolierendes Material, dass vom angelegten elektrischen Feld polarisiert werden kann, indem es zu einer Verschiebung oder Umorientierung der Ladungsschwerpunkte kommt. Das Dielektrikum erzeugt dabei im elektrischen Feld ein Gegenfeld. Dieses wirkt dem elektrischen Feld des Kondensators entgegen und verringt die elektrische Feldstärke E , sowie in einem Kondensator mit Plattenabstand d somit auch die elektrische Spannung nach:

$$U = E \cdot d \quad (2)$$

Unter der Annahme einer konstanten gespeicherten Ladung ergibt sich nach Gleichung 1 eine Erhöhung der Kapazität bzw. ein Kondensator mit Dielektrikum kann bei gleicher Spannung

mehr Ladung speichern. Abbildung 6 zeigt schematisch die Polarisation des Dielektrikums im elektrischen Feld am einfachsten Beispiel eines Plattenkondensators.

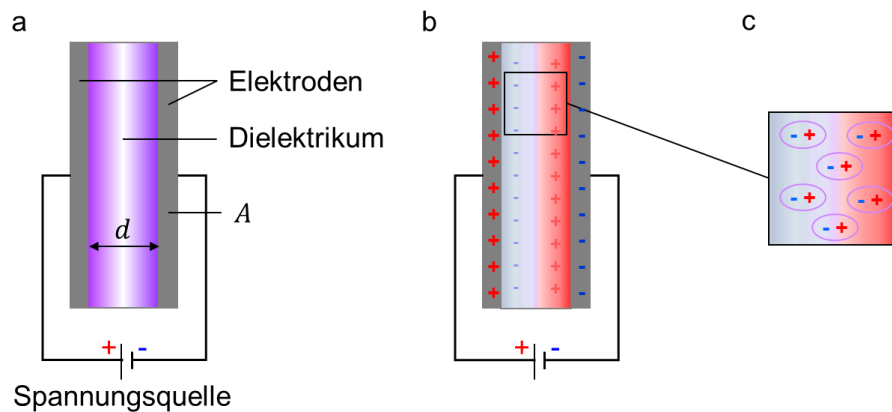


Abbildung 6. a) Aufbau eines Plattenkondensators. b) Durch Anlegen einer elektrischen Spannung kommt es zur Ladungstrennung an den gegenüberliegenden Elektroden. c) Das entstehende elektrische Feld führt zur Polarisation des Dielektrikums, wodurch die Kapazität des Kondensators erhöht wird.

Die Kapazität eines Plattenkondensators hängt neben dem Plattenabstand d (und damit der Dicke des Dielektrikums) weiterhin von der Fläche A der sich gegenüberstehenden Elektroden und insbesondere von der materialspezifischen relativen Permittivität ϵ_r (und somit dem Polarisationsvermögen des Dielektrikums) ab. Die relative Permittivität gibt an, um welchen Faktor die Kapazität eines Kondensators mit Dielektrikum im Vergleich zum Kondensator ohne Dielektrikum im Vakuum vergrößert wird. Es gilt:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (3)$$

Wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums mit $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ definiert ist.³ Je leichter ein Dielektrikum polarisiert werden kann, desto größer ist auch seine Permittivität. Für die speicherbare elektrische Energie W des Kondensators ist neben der Kapazität auch die maximal angelegte Spannung U_{max} entscheidend, wie aus Gleichung 3 hervorgeht:

$$W = \frac{1}{2} C \cdot U_{max}^2 \quad (4)$$

Ist die Spannung an den Elektroden zu hoch oder der Abstand zwischen ihnen zu klein, so bewirkt die hohe elektrische Feldstärke einen elektrischen Spannungsdurchschlag. Die

³ Die Darstellung von Dezimalen folgt innerhalb der gesamten Dissertation der anglistischen Konvention mit Punkt als Trennzeichen, um die Übereinstimmung mit den Veröffentlichungen zu gewährleisten.

Durchschlagfestigkeit ist über die maximale Feldstärke in Anlehnung an Gleichung 2 definiert nach:

$$E_{max} = \frac{U_{max}}{d} \quad (5)$$

Dielektrika müssen zudem auch hohe spezifische elektrische Widerstände besitzen, um einen Ladungsaustausch zwischen den Kondensatorplatten und die damit verbundene Selbstentladung zu verhindern.

Eine hohe Energiespeicherfähigkeit hängt somit entscheidend vom spezifischen elektrischen Widerstand, der maximal anlegbaren Spannung und der Kapazität pro Volumen des dielektrischen Materials ab, welche durch die Permittivität, die Elektrodenfläche und die Schichtdicke bestimmt wird. Zur besseren Einschätzung der Leistungsfähigkeit von Kondensatoren ist schließlich die erreichbare Energiedichte entscheidend. Sie kann sowohl auf die Elektrodenfläche, als auch auf das Volumen V des Dielektrikums normiert werden. Im Weiteren bezieht sich die hier verwendete elektrische Energiedichte ρ_{el} auf die volumetrische Energiedichte und ergibt sich nach:

$$\rho_{el} = \frac{W}{V} \quad (6)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 3 und 4 in Gleichung 6 ergibt sich die Energiedichte somit nach:

$$\rho_{el} = \frac{W}{A \cdot d} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{U_{max}^2}{d^2} \quad (7)$$

Zur Erreichung möglichst hoher Energiedichten werden demnach dielektrische Materialien mit dünner Schichtdicke, hoher Permittivität und gleichzeitig hoher Durchschlagfestigkeit benötigt. Zusätzlich müssen dielektrische Verluste berücksichtigt werden. Sie ergeben sich für reale Kondensatoren durch einen Leitfähigkeitsanteil sowie im Wechselfeld durch die Bewegung der Dipole des Dielektrikums bei der Polarisierung und gehen vornehmlich als Wärme verloren.

Liegt am Kondensator eine Wechselspannung an, so wird er immer wieder geladen und entladen. Die Dipole des Dielektrikums werden dabei genauso wie in Gleichfeldern polarisiert. Sie unterliegen jedoch einem ständigen Richtungswechsel, der in der Phase hinter der Umpolarisierung des angelegten Wechselfelds zurückbleibt. Mit zunehmender Frequenz f

vergrößert sich dieser Effekt, was mit Energieverlusten verbunden ist, sodass sich frequenzabhängige dielektrischen Verluste ergeben. Der zeitliche Verlauf der Kondensatorspannung mit einer Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ lässt sich dabei als Sinuskurve beschreiben, wie in Abbildung 7a gezeigt ist.

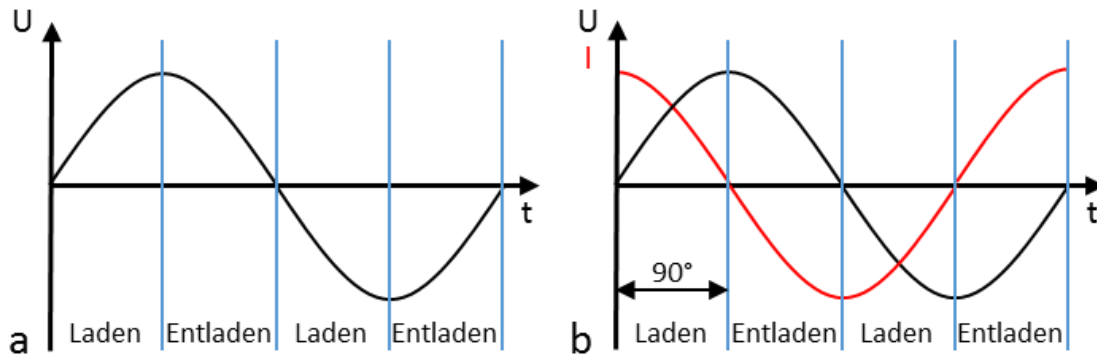


Abbildung 7. a) Laden und Entladen eines Kondensators im Wechselfeld und b) Phasenverschiebung von Strom und Spannung eines verlustfreien Kondensators im Wechselstromkreis [Abbildung abgeleitet nach 25].

In der ersten Viertelperiode ($\frac{\pi}{2}$) wird der Kondensator geladen, in der zweiten wieder entladen. Danach wird er entgegengesetzt aufgeladen und schließlich wieder entladen. Im Wechselstromkreis leitet der Kondensator somit Wechselströme und Wechselspannungen. Durch seine Fähigkeit zur Ladungsspeicherung beginnt dabei zunächst ein Strom zu fließen, bevor sich die Spannung ändert, sodass es zu einer Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung kommt, wie Abbildung 7b zeigt. Beim idealen verlustfreien Kondensator eilt der Strom der Spannung um $+90^\circ$ bzw. $\frac{\pi}{2}$ voraus. Demnach wirkt der Kondensator im Wechselstromkreis als Wechselstromwiderstand mit einem frequenzabhängigen Impedanzwert. Legt man an einen Kondensator eine Wechselspannung $u(t)$ mit einer Spannungsamplitude U_0 einer Kreisfrequenz ω an, so gilt:

$$u(t) = U_0 e^{i\omega t} \quad (8)$$

Durch die Wechselspannung wird im Kondensator ein Wechselstrom $i(t)$ erzeugt, der sich aus dem Produkt der Kapazität C und der zeitlichen Änderung der Spannung ergibt mit:

$$i(t) = C \frac{du(t)}{dt} = i\omega C U_0 e^{i\omega t} \quad (9)$$

Die Impedanz X_C des idealen Kondensators ergibt sich schließlich als Quotient der Spannung und Stromstärke nach:

$$X_C = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{1}{i\omega C} \quad (10)$$

Sie entspricht dem Blindwiderstand, also dem Widerstand ohne dielektrische Verluste, welcher umso geringer ist, je größer die Frequenz des Wechselstroms und je größer die Kapazität des Kondensators ist. Diese Zusammenhänge macht man sich bei der Bestimmung dielektrischer Kenngrößen zu nutze. Durch Messung des Wechselstromwiderstands des Kondensators, der Probenimpedanz, im Vergleich zu einem Referenzwiderstand kann demnach die Kapazität ermittelt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die gemessene Impedanz des realen Kondensators Z aus einem Realteil des Verlustwiderstands R (Wirkwiderstand) und einem Imaginärteil X_C (Blindwiderstand) zusammensetzt nach:

$$Z = R + iX_C \quad (11)$$

Für den realen Kondensator ist die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom um den Winkel δ kleiner als $+90^\circ$. Dieser Winkel wird Verlustwinkel genannt, woraus sich der Verlustfaktor als Tangens des Winkels ergibt nach:

$$\tan\delta = \frac{R}{X_C} \quad (12)$$

Auch die komplexe Permittivität ε ergibt sich für einen realen Kondensator aus einem Realteil ε' und einem Imaginärteil ε'' nach:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (12)$$

Das Produkt aus $\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ wird auch als Realteil der Permittivität bezeichnet und charakterisiert die Energiespeicherfähigkeit eines Materials in einem angelegten elektrischen Feld [26]. Der Imaginärteil charakterisiert die dielektrischen Verluste. Im realen Kondensator führt die Bewegung der Dipole zu Verlusten und damit zu einer Verringerung des Phasenvorlaufwinkels des Stromes auf $+90^\circ - \delta$. Der dielektrische Verlustwinkel δ wird zur besseren

Vergleichbarkeit als Verlustfaktor $\tan \delta$ beschrieben, wobei der verlustbehaftete Imaginärteil der relativen Permittivität auf den Realteil normiert wird, nach:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (13)$$

Es gilt, je kleiner $\tan \delta$ ist, desto verlustärmer ist ein Kondensator.

Neben der Frequenzabhängigkeit der Permittivität, wird die Polarisationsfähigkeit des Materials zusätzlich von der Temperatur beeinflusst, was wiederum Auswirkung auf die Kapazität, dielektrische Verluste und die Selbstentladezeit des Kondensators hat [25]. Weitere Verluste ergeben sich aus dem Leitfähigkeitsanteil, da kein Dielektrikum ideal isolierend ist, sondern stets eine geringe Leitfähigkeit vorliegt. Diese resultiert u.a durch das Vorliegen freier Ladungsträger oder Feuchtigkeit [27]. Derartige Verluste werden auch als Leckströme bezeichnet. Insgesamt resultieren eine Reihe von Parametern, die Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften von Kondensatoren haben und bei der Auswahl eines geeigneten Dielektrikums zur Optimierung der Energiespeicherfähigkeit beachtet werden müssen.

2.2 Dielektrika

Die Eigenschaften von Kondensatoren werden wesentlich durch das eingestzte Dielektrikum bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Komposittdielektrika verschiedener Substanzen untersucht. Als oxidische Komponente wurden Bariumtitanat und Calciumkupfertitanat gewählt und innerhalb einer polymeren Matrix aus Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen) eingebettet. Zum besseren Verständnis der resultierenden Eigenschaften werden im Folgenden zunächst die entsprechenden Reinstoffe vorgestellt.

2.2.1 BaTiO₃

Die dielektrischen Eigenschaften von BaTiO₃ sind stark von der Partikelgröße und vom gewählten Syntheseweg abhängig. Wesentliche Unterschiede ergeben sich hier bereits durch die Kristallstruktur. Das Kristallgitter des BaTiO₃ besteht aus eckenverknüpften TiO₆-Oktaedern, in deren Lücken die Barium-Ionen lokalisiert sind. Für BaTiO₃ kennt man insgesamt fünf verschiedene Modifikationen, von denen vier Perowskitstruktur besitzen. Die vier perowskitischen Modifikationen gehen bei entsprechenden Temperaturen durch Verzerrungen der Elementarzellen ineinander über (Abbildung 8) [28,29].

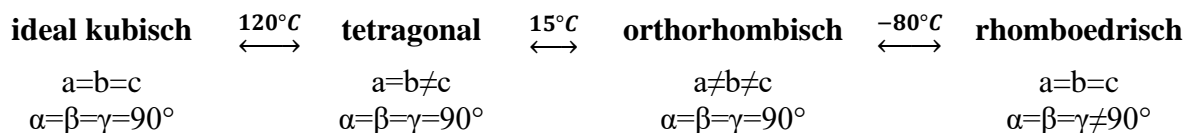


Abbildung 8. Die perowskitischen Modifikationen des BaTiO₃.

Bei Raumtemperatur liegt BaTiO₃ in der tetragonalen Struktur vor, die wie die orthorhombische und rhomboedrische Tieftemperaturmodifikation über ferroelektrische Eigenschaften verfügt. Aufgrund der polaren Achse dieser Kristallsymmetrien resultiert ein elektrisches Dipolmoment. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes ermöglicht die Verschiebung verschieden geladener Ionen im Kristallgitter eine spontane Polarisierung, die umgepolt werden kann. Hingegen besitzt die ideal kubische Struktur kein äußeres Dipolmoment und kann somit nicht durch ein angelegtes elektrisches Feld polarisiert werden und ist demnach paraelektrisch. Im tetragonalen Kristallgitter ist das Titan-Ion entlang der c-Achse in Richtung eines Sauerstoff-Ions verschoben. Gleichzeitig verschieben sich die Positionen der Sauerstoff-Ionen in die dazu entgegengesetzte Richtung, wodurch die Ladungsschwerpunkte der Kationen und Anionen

nicht mehr zusammenfallen und ein permanentes elektrisches Moment resultiert. Diese spontane Polarisation lässt sich durch Anlegen eines elektrischen Feldes umkehren, was zur Energiespeicherung in Kondensatoren ausgenutzt werden kann [30]. Die Phasenumwandlungstemperatur kubisch \rightleftharpoons tetragonal wird auch als dielektrischer Curie-Punkt bezeichnet und ist durch ein Maximum in der Dielektrizitätskonstanten und das Einsetzen spontaner Polarisation geprägt [28]. Werden die Partikel jedoch sehr klein ($< 100\text{nm}$), so wird die tetragonale Struktur immer weiter zu Gunsten einer pseudo-kubischen Struktur verschoben, wodurch das Polarisationsvermögen sinkt und unterhalb einer spezifischen Partikelgröße vollständig verloren geht [31–36].

2.2.2 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ kristallisiert in einer raumzentrierten kubischen $Im\bar{3}$ Struktur. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien der beiden A-Kationen Ca^{2+} und Cu^{2+} kennzeichnet sich die Kristallstruktur durch eine kollektive Rotation der TiO_6 -Oktaeder, sodass die Cu^{2+} -Ionen eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie aufweisen und die Ca^{2+} -Ionen raumzentriert auf ikosaedrischen Plätzen lokalisiert sind [37,38]. Anders als BaTiO_3 , besitzt $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ kein permanentes Dipolmoment, ist deshalb nicht zur Polarisation im elektrischen Feld fähig und stellt deshalb kein typisches Ferroelektrikum dar [39,40]. Dennoch besitzt $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sehr hohe relative Permittivitäten, die für polykristalline Keramiken im Bereich von $\epsilon_r \sim 10^4$ liegen und für Einkristalle sogar Werte von $\epsilon_r \sim 10^5$ erreichen können [38,39,41]. Hinzu kommt, dass die relative Permittivität dieser Substanz über weite Temperaturbereiche (100-600 K) und Frequenzen (10^2 bis 10^6 Hz) nahezu konstant ist und erst bei sehr niedrigen Temperaturen ≤ 100 K oder hohen Frequenzen $\geq 10^6$ Hz auf einen Wert von $\epsilon_r \sim 100$ absinkt [38,39,41,42]. Der Ursprung dieser sehr hohen Permittivitäten ist noch nicht vollständig aufgeklärt, wobei eine Kombination intrinsischer und extrinsischer Faktoren diskutiert wird [26,43]. Die intrinsischen Faktoren beziehen sich auf die Kristallstruktur, während sich die extrinsischen Faktoren auf die Mikrostruktur beziehen, wobei die hohen Permittivitäten auf die Ausbildung von elektrisch isolierenden Grenzflächen zwischen den halbleitenden Körnern bzw. verzwilligten Kristalliten (sogenannter „internal barrier layer capacitors“ IBLC), sowie auf oberflächliche Grenzflächen (sogenannte „surface barrier layer capacitors“ SBLC), zurückgeführt werden [26,39,40,42,44–46]. Trotz seiner hohen Permittivität ist reines $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ als Dielektrikum in Kondensatoren ungeeignet, da es zusätzlich eine hohe Leitfähigkeit aufweist [46].

2.2.3 Poly(vinylidenfluorid-*co*-hexafluoropropylen)

Poly(vinylidenfluorid-*co*-hexafluoropropylen) bzw. P(VDF-HFP) ist ein statistisches Co-Polymer aus Vinylidenfluorid- und einem geringen Anteil Hexafluoropropylen-Monomereinheiten. Ähnlich wie das teilkristalline thermoplastische Polyvinylidenfluorid (PVDF) weist auch P(VDF-HFP) ferroelektrische Eigenschaften auf. P(VDF-HFP) zeichnet sich dabei durch eine größere chemischen Beständigkeit und einer für Polymere hohen relativen Permittivität von $\epsilon_r \sim 11$ aus [47]. Die Struktur ähnelt der des PVDF, für das man je nach Ausrichtung der fluorierten Alkylketten verschiedene Konformationen kennt [48]. Abbildung 9 zeigt die am häufigsten auftretenden kristallinen Kettenkonformationen sowie Modifikationen des PVDF.

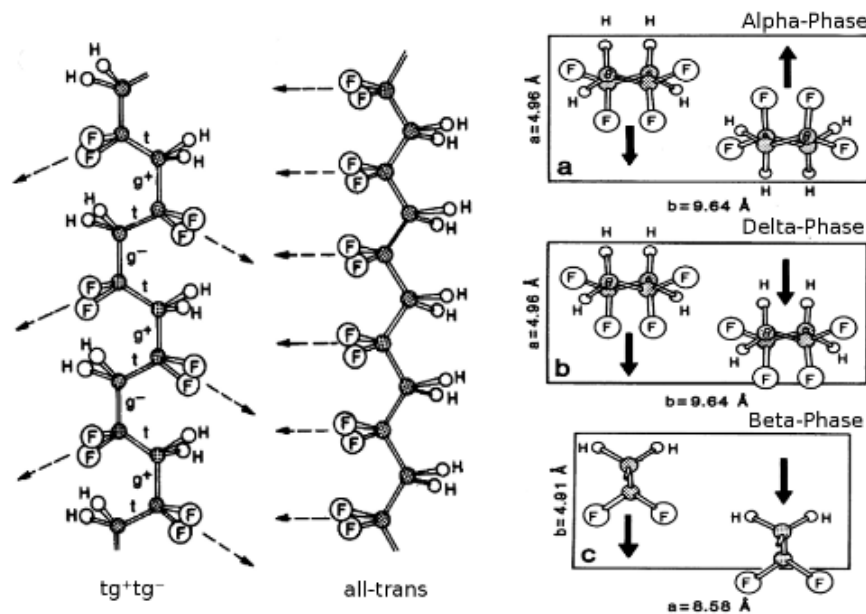


Abbildung 9. Schematische Darstellung der am häufigsten auftretenden tg^+tg^- und $all-trans$ Konformationen (links) und Modifikationen a) der α -Phase, b) der δ -Phase und c) der β -Phase (rechts) des Polyvinylidenfluorids. Die Pfeile zeigen die Richtung des Dipolmoments bezogen auf die Molekülkette bzw. Molekülachse [48; Von: Lovinger, A. J. Ferroelectric Polymers. Science 1983, 220, 1115–1121. Abdruck mit freundlicher Genehmigung von AAAS und Andrew J. Lovinger.].

Stehen alle F-Atome senkrecht zur Molekülachse, spricht man von der der stark polaren $all-trans$ Konformation aus der die kristallographische β -Phase hervorgeht, die ferroelektrische Eigenschaften aufweist. Aus der Schmelze kristallisiert PVDF jedoch in der α -Phase, die keine ferroelektrischen Eigenschaften besitzt. Die Elementarzelle besteht in diesem Fall, aus zwei weniger polaren Molekülketten (tg^+tg^- Konformation⁴). Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kann die α -Phase schließlich in die polare ferroelektrische δ -Phase überführt werden

⁴ t trans, Torsionswinkel zweier Substituenten an benachbarten C-Atomen beträgt 180°
 g^\pm gauche, Torsionswinkel zweier Substituenten an benachbarten C-Atomen beträgt $\pm 60^\circ$

[48]. Um die polare β -Phase zu erhalten, muss das Polymer mechanisch gedehnt und elektrisch polarisiert werden [47].

Ein ähnlicher Effekt wird durch die Kristallisation des co-polymeren P(VDF-HFP) aus *N,N*-Dimethylformamid-Lösung erreicht, sodass auch ohne mechanische Streckung die ferroelektrische β -Phase resultiert [49]. Durch das Einbringen von Nanopartikel sinkt die Kristallitgröße des Polymers, wobei zunächst ein Anstieg der Kristallinität beobachtet wird, der zur Steigerung der Polarisierung beiträgt [50,51]. Oberhalb von 10 vol.% Nanopartikeln sinkt die Kristallinität jedoch deutlich und das Polymer liegt vorwiegend amorph vor [52].

2.3 Kompositdielektrika

Die Leistungsfähigkeit von Kondensatoren hängt entscheidend vom eingesetzten Dielektrikum ab. Wie bereits dargelegt, sollten Dielektrika eine große Permittivität, einen hohen elektrischen Widerstand, eine hohe Durchschlagfestigkeit sowie kleine Verlustwinkel aufweisen.

Derzeit werden vornehmlich organische Polymere und anorganische Keramiken als Dielektrika eingesetzt, da sie die notwendigen spezifischen elektrischen Widerstände oberhalb von $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ hervorbringen [27]. In Tabelle 1 sind einige Kenngrößen typischer organischer und anorganischer Dielektrika zusammengefasst. Wie man leicht erkennt, vereint kein einzelnes Material alle geforderten Eigenschaften.

Tabelle 1. Elektrischer Widerstand, relative Permittivität, dielektrischer Verlustfaktor und Durchschlagfestigkeit typischer organischer und anorganischer Dielektrika.

Stoff	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ϵ_r bei		$\tan\delta$ bei		E_{\max} ($\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	Referenz
		50 Hz	10^6 Hz	50 Hz	10^6 Hz		
PE	$> 10^{17}$	2.3	2.3	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-4}$	20	[27,53]
PP	$> 10^{17}$	2.3	2.3	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	20	[53]
PMMA	$> 10^{15}$	3-4	2-3	~ 0.5	< 0.4	40-50	[53]
PTFE	$> 10^{18}$	< 2.1	< 2.1	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	40-180	[53,54]
PVDF	$2 \cdot 10^{14}$	8.4	6.4	0,049	0,17	50-70	[53–55]
P(VDF-HFP)		~ 11.4	~ 8	~ 1	~ 1	700	[55,56]
Epoxid	$> 10^{14}$	3-5	3-5	0.001	0.01	20-40	[27,53]
Quarzglas	10^{11} - 10^{12}	7	7		0.009	10	[57]
Sodakalkglas	10^{15}	7	7		0.009	10	[27]
Al_2O_3	10^{11} - 10^{13}	9	6.5		0.001	6	[27]
TiO_2	10^{13} - 10^{18}		14-110		$2 \cdot 10^{-4}$	8	[27]
BaTiO_3	10^8 - 10^{15}		3000			12	[27]
PLZT (7/60/40)			2590				[57]
SrTiO_3			300				[57]
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$			~ 60000				[57]
$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$			~ 100000				[57]

PE: Polyethylen, PP: Polypropylen, PMMA: Polymethylmetacrylat, PTFE: Polytetrafluorethylen „Teflon“, PVDF: Polyvinylidenfluorid, P(VDF-HFP): Poly(vinylidenfluorid-*co*-Hexafluoropropylen) Copolymer, Epoxid Typ 871, PLZT (7/60/40): $\text{PbLa}_{0.07}\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$.

Beide Materialklassen zeigen typische Vor- und Nachteile. Polymere lassen sich leicht verarbeiten und damit praktisch in jede gewünschte Form bringen. Während ihre Durchschlagfestigkeiten mit Werten von $E_{\max} \sim 20 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ bis hin zu $E_{\max} \sim 180 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ hoch sind, weisen sie meist nur geringe Permittivitäten von typischerweise $\epsilon_r \sim 2$ auf [27,54,57]. Nur für einige fluorierte Polymere wie Polyvinylidenfluorid (PVDF) und darauf basierende Copolymere finden sich etwas höhere Werte von etwa ϵ_r 7-11 und $E_{\max} \sim 700 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Auch die thermische Stabilität vieler Polymere ist begrenzt, was ihren Einsatz bei erhöhten Temperaturen einschränkt. Im Gegensatz dazu sind die Permittivitäten anorganischer Verbindungen in vielen

Fällen um Zehnerpotenzen größer. Speziell Perowskite, wie Bariumtitanat (BaTiO_3) oder PZT sind seit langem wichtige dielektrische Materialien mit Werten im Bereich ϵ_r 10^3 - 10^4 . Für Calciumkupfertitanat ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) wurden sogar Werte bis zu $\epsilon_r \sim 10^5$ gefunden, wobei die elektrische Leitfähigkeit relativ hoch [57]. Daneben sind Perowskite bei hohen Temperaturen einsetzbar und für Hochfrequenzanwendungen im Gigahertzbereich geeignet. Ein großer Nachteil dieser Materialklasse ist die Tatsache, dass ihre spezifischen elektrischen Widerstände und Durchschlagspannungen meist geringere Werte aufweisen, als Polymere und sie zudem sehr spröde und damit kaum formbar sind [58].

Aufgrund der speziellen Eigenschaften polymerer und anorganischer Dielektrika hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Vorteile beider Materialklassen durch Herstellung von Kompositen zu kombinieren und gleichzeitig ihre spezifischen Nachteile zu kompensieren. Die resultierenden Eigenschaften der Komposite ergeben sich nicht nur aus den Anteilen und Eigenschaften der einzelnen Komponenten, sondern auch aus ihrer räumlichen Anordnung zueinander [59]. Für zweiphasige Komposite sind hinsichtlich der Konnektivität so zehn Arten von Verbänden denkbar [60]. Dabei werden die Verbindungen der einzelnen Bestandteile untereinander in den drei Raumrichtungen zur Klassifizierung genutzt. Besteht in keiner Raumrichtung eine Verbindung, so wird dies durch eine 0 definiert. Entsprechend beschreibt eine 3 die Verbindung der Materialteilchen in allen drei Raumrichtungen. Zur Kombination der speziellen Eigenschaften polymerer und anorganischer Dielektrika dienen vornehmlich 1–3- und 0–3-Komposite [61,62]. Im Fall der 0–3-Komposite werden anorganische Partikel in einer polymeren Matrix eingebettet, wie in Abbildung 10 schematisch dargestellt ist.

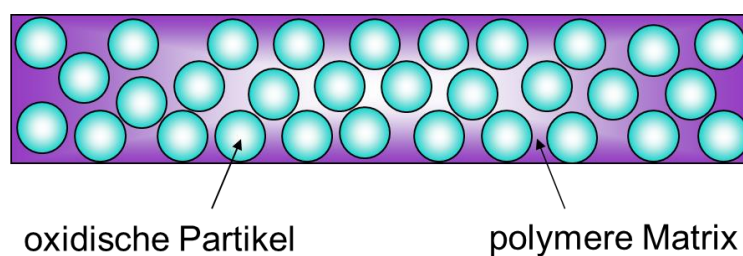


Abbildung 10. Schematische Darstellung eines Keramik/Polymer 0–3 Komposites.

Da die oxidischen Partikel isoliert vorliegen und somit in keiner der drei Raumrichtungen Verbindungen zu weiteren Partikel ausbilden, besitzen sie eine 0-Konnektivität. Die polymere Matrix umgibt die Partikel durch Verbindung der Moleküle in allen drei Raumrichtungen, sodass sie eine 3-Konnektivität aufweisen.

Die gleichförmige Verteilung ferroelektrischer Partikel in einer organischen Matrix ist dabei die Voraussetzung für die Entwicklung von 0–3-Hochleistungskompositdielektrika. In der Regel besitzen die oxidischen Partikel deutlich größere Permittivitäten als das umgebende

Matrixmaterial, woraus sich Unterschiede in der elektrischen Feldstärkenverteilung ergeben. In diesem Zusammenhang wurden viele theoretische Modelle zur Berechnung der effektiven Permittivität heterogener Kompositmaterialien entwickelt. Angefangen von der simplen Betrachtung der resultierenden Permittivität als Kombination der Permittivitäten der einzelnen Komponenten, über realistischere Feldstärkentheorien nach Maxwell oder Bruggeman, bis hin zu komplexen Betrachtungen, die den Einfluss der Partikel–Polymer-Grenzfläche mit einbeziehen [26,63–68]. Insbesondere letztere Betrachtungen legen die Schlussfolgerung nahe, dass die relative Permittivität des Komposites hauptsächlich durch eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke im Matrixmaterial verursacht wird und nur ein geringer Anteil auf die Polarisation der ferroelektrischen Partikel zurückgeführt werden kann [26]. So steht insbesondere der Einsatz von Nanopartikeln im Fokus gegenwärtiger Forschung, wobei nicht nur die gleichmäßigere Verteilung der Partikel von Interesse ist, sondern auch der Aspekt, dass die Eigenschaften der Partikel–Polymer-Grenzfläche entscheidend für die Materialeigenschaften sind [68,69]. Die Grenzfläche hat dabei einen starken Einfluss auf die Polarisation und die Ladungstrennung. Bei hohen Frequenzen bestimmt die ferroelektrische Polarisation die resultierenden Materialeigenschaften, während bei geringen Frequenzen oder unter Gleichspannung grenzflächige Raumladungsverteilungen an Einfluss gewinnen [67,70]. Eine gleichmäßige Verteilung der ferroelektrischen Partikel führt dabei zu einer Erhöhung der Grenzflächenpolarisation [65,71]. Diese Polarisation ergibt sich aus den Unterschieden der dielektrischen Eigenschaften (Permittivität und Leitfähigkeit) und führt zur Ladungsakkumulation an der Grenzfläche der oxidischen Partikel zur weniger leitfähigen polymeren Komponente und beeinflusst so die elektrische Feldstärke im Matrixmaterial [66]. Die Permittivität und somit auch die Speicherfähigkeit des Kompositmaterials werden somit durch eine Oxid-beeinflusste Erhöhung der elektrischen Feldstärke in der Polymermatrix dominiert, wie auch aus numerischen Berechnungen mithilfe der von Pientzsche verwendeten Finiten-Elemente-Methode hervorgeht [72]. Demnach ist es sinnvoll, die Partikel–Polymer-Grenzfläche durch den Einsatz von Nanopartikel zu vergrößern. Damit alle Partikel vollständig von der polymeren Matrix umgeben sind, ergibt sich aus entsprechenden Berechnungen ein maximaler Füllgrad von ~50 vol.% Oxid im Polymer [72]. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb der dichtesten Kugelpackung von etwa 74% Raumerfüllung, da sichergestellt sein muss, dass alle Partikel von der polymeren Matrix umhüllt sind, um die Wahrscheinlichkeit perkolativer Pfade zu minimieren, die das Auftreten elektrischer Durchbrüche begünstigen. Allerdings können große Unterschiede in Permittivität oder Leitfähigkeit der Komponenten auch zu inhomogenen elektrischen Feldern führen, was die Durchbruchfestigkeit und somit die

resultierende Energiedichte des Materials reduziert [26,73–75]. Die Ausbildung derartig großer lokaler elektrischer Felder, die sich negativ auf die Eigenschaften des Gesamtmaterials auswirken, wird wiederum durch die Verwendung von Nanopartikeln minimiert, da mit abnehmender Partikelgröße auch die Permittivität der oxidischen Komponente sinkt und die Unterschiede zwischen den einzelnen Komponenten reduziert werden [33–35,76–78].

Eine wesentliche Voraussetzung für die Erzielung möglichst hoher resultierender Permittivitäten bei gleichzeitig hoher Durchschlagfestigkeit und geringen dielektrischen Verlusten ist dabei eine möglichst agglomerationsfreie und gleichmäßige Verteilung der keramischen Partikel im Matrixmaterial, um so strukturelle Inhomogenitäten, die Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften haben, zu vermeiden. Da die Oxidoberflächen jedoch typischerweise hydrophile und polare Eigenschaften aufweisen, Polymere hingegen lipophile und unpolare Eigenschaften, führt die einfache Dispersion der Partikel in Polymerlösungen meist zu strukturellen Inhomogenitäten und einer geringen Qualität der resultierenden Kompositschichten. Durch Modifikation bzw. Funktionalisierung der Partikeloberfläche kann die Kompatibilität der verschiedenen Materialien erhöht werden [50,63,79–82]. Dabei werden verschiedene Strategien verfolgt, um die Dispergierfähigkeit der Partikel im Matrixmaterial zu erhöhen.

Meist dienen sogenannte „Surfactants“ (aus dem Englischen kurz für: *surface active agent*) zur Funktionalisierung der Oxidoberfläche. Diese oberflächenaktiven Stoffe bestehen aus einer polaren Kopfgruppe, die mit der Partikeloberfläche eine Bindung eingehen kann, und einen hydrophoben organischen Rest, der die Kompatibilität zur organischen Matrix herstellt. Zu den klassischen oberflächenaktiven Verbindungen zählen dabei Silane, Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Phosphonsäuren [79,83–86]. Insbesondere Phosphonsäuren können stabile Bindungen zu Oxidoberflächen generieren [80,87]. Die Variation des organischen Restes ermöglicht zusätzlich eine gezielte Abstimmung auf die verwendete Polymermatrix. Durch eine derartige Oberflächenmodifikation der Partikel soll die Dispergierfähigkeit in unpolaren Medien gesteigert und gleichzeitig die Agglomeration der Teilchen verringert werden. Dies hat zur Folge, dass auch die Wahrscheinlichkeit perkolativer Pfade sinkt, die einen Kriechstrom und dielektrischen Zusammenbruch bewirken könnten. Außerdem mindert die Oberflächenbelegung die Konzentration oberflächlicher ionisierbarer Hydroxylgruppen, die als mobile Ladungsträger wirken können. Andererseits können aber auch ungebundene Surfactantmoleküle im Komposit verbleiben, die sich negativ auf die dielektrischen Verluste auswirken können und Leckströme verursachen [88].

Neben der Verwendung von Surfactants wurden zahlreiche Untersuchungen zur Wirkung oberflächlicher Ätzverfahren der Oxidpartikel durchgeführt [89,90]. Insbesondere

Wasserstoffperoxid dient dabei häufig zur Funktionalisierung, um oberflächliche Hydroxylgruppen zu generieren, die entweder als Angriffspunkte für Surfactants oder zur Steigerung der Wechselwirkungen mit der umgebenden Matrix dienen sollen [82,90].

Des Weiteren kann die Dispergierfähigkeit und Benetzbarkeit der Partikel durch zusätzliche Dispergieradditive gesteigert werden [91,92]. Derartige Verbindungen sind den Surfactants strukturell sehr ähnlich, erfordern jedoch keinen speziellen Funktionalisierungsschritt während der Präparation. Insbesondere polymere Additive tragen dabei zur Steigerung der Homogenität bei und bewirken so eine Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften [92].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Keramik–Polymer-Komposite ausgehend von BaTiO₃ (BTO) und CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) untersucht. Auf den Einsatz Pb-haltiger Ferroelektrika, wie PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ oder (Pb,La)(Zr,Ti)O₃, die auch sehr hohe Permittivitäten aufweisen, wurde wegen ihrer potentiell umweltgefährdenden Eigenschaften verzichtet. Als polymere Komponente diente Poly(vinylidenfluorid-*co*-hexafluorpropylen). Tabelle 2 zeigt die dielektrischen Eigenschaften verschiedener BTO/Polymer und CCTO/Polymer Komposite, die über diverse Beschichtungstechniken hergestellt wurden.

Tabelle 2. Oxidgehalt (OG), Partikelgröße (d_{Partikel}), Kompositschichtdicke (d_{Schicht}), relative Permittivität bei 1 kHz, dielektrischer Verlustfaktor bei 1 kHz, Durchschlagfestigkeit und elektrische Energiedicht typischer BTO/Polymer und CCTO/Polymer Komposite. Komposite oberflächenfunktionalisierter Oxiden sind durch Oxid@Surfactant gekennzeichnet.

Komposit	OG (vol.%)	d_{Partikel} (nm)	d_{Schicht} (μm)	ϵ_r bei 1kHz	$\tan\delta$ bei 1kHz	E_{max} ($\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)	ρ_{el} ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Referenz
BTO/PVDF	40	30	~1000	90	0.6			[70]
BTO/PVDF	40	1200	~1000	120	0.6			[70]
BTO/PVDF (H ₂ O ₂)	30	85-100	55-70	25	0.03			[89]
BTO/PVDF	50	<150	50-100	33	<0.04			[93]
BTO@PFBPA/P(VDF-HFP)	50	30-50	3.84	37±2	<0.07	210±50	6.1	[79]
BTO@ED/P(VDF-CTFE)	20	50-70	25	24	0.05	150	3.2	[50]
BTO@ED/ P(VDF-TrFE-CTFE)	20	50-70	25	50	0.07	150	7.0	[50]
BTO/PFCB	45	<150	3-10	33	<0.06			[93]
BTO/PMMA	65	<2000	2000	86	<0.06			[94]
BTO/Polyester-Styrol	40	100-700	9000	50	0.025			[95]
BTO/Epoxidharz	11	80	100	18	0.04	125	1.2	[96]
CCTO/PVDF	30	20-75	85	70	0.16	8	0.02	[97]
CCTO/PVDF	5	20-75	85	35	0.01	48	0.36	[97]
CCTO/PVDF	22.5	1000-3000	800	40	0.1			[85]
CCTO@Si69/PVDF	10.4	1000-3000	800	84	0.17			[85]
CCTO/PI	40	1000-4000	60	38	0.2	38	0.2	[98]
CCTO/Epoxidharz	40	300-500	2000	45	0.24			[99]

Surfactants: PVP: Polyvinylpyrrolidon, PFBPA: 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylphosphonsäure, ED: Ethylendiamin, Si69: Bis[3-(Triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid);

Polymere: P(VDF-CTFE): Poly(vinylidenfluorid-*co*-chlortrifluorethylen), P(VDF-TrFE-CTFE): Poly(vinylidenfluorid-*ter*-trifluorethylen-*ter*-chlortrifluorethylen), PFCB: Polyperfluorcyclobuten, PI: Polyimide.

Abhängig vom Oxidgehalt, der Oxid-Partikelgröße und der Kompositschichtdicke werden verschiedene relative Permittivitäten und dielektrische Verluste erhalten. Vielfach wird die Durchschlagfestigkeit nicht angegeben, sodass die elektrische Energiedichte nur für wenige Systeme abgeschätzt werden kann. Dabei zeigt sich, dass insbesondere der Einsatz fluorierter Polymere, die von Haus aus erhöhte relative Permittivitäten und Durchschlagfestigkeiten besitzen, auch zu Kompositen mit verbesserten Durchschlagfestigkeiten führt. Entsprechende Kompositsysteme bringen elektrische Energiedichten im Bereich von $\rho_{el} = 3\text{--}7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ hervor. Diese Ergebnisse werden im Folgenden aufgegriffen werden, um die Eigenschaften derartigen Kompositdielektrika weiter zu optimieren.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Präparation von Kompositdünnsschichten

Die hier dargestellten Präparationsschritte fassen den allgemeinen, in dieser Arbeit eingesetzten Herstellungsprozess von Kompositdünnsschichten zusammen. Ausführlichere Erläuterungen der experimentellen Vorgehensweise und Charakterisierung von Kompositen finden sich in den entsprechenden Veröffentlichungen, auf die an gegebener Stelle hingewiesen wird [E1,E2,E3]. Die verschiedenen Schritte der Kompositpräparation sind in Abbildung 11 dargestellt. Die verwendeten BaTiO₃ Nanopartikel (BTO) wurden durch eine Sol-Gel Fällungsreaktion bei sehr geringen Reaktionstemperaturen von ~ 100 °C dargestellt und ohne weitere Kalzinierungsschritte verwendet [E1]. Dazu wurde Titan-tetrachlorid (60 mmol, TiCl₄, 99.9 % Acros Organics) in 30 ml Ethanol hydrolysiert und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von Bariumchlorid-Dihydrat (60 mmol, BaCl₂·2H₂O, ≥99 %, Sigma-Aldrich) gelöst in 90 ml deionisierten, Argon-gesättigtem Wasser versetzt. Durch schnelles Hinzufügen eines Überschusses an Kaliumhydroxid-Lösung (Sigma-Aldrich; 42 g in 100 ml Wasser) wurde das Reaktionsprodukt gefällt und zur vollständigen Umsetzung für 6 h unter Rückfluss und Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Der resultierende Niederschlag wurde unter Argonatmosphäre filtriert, je dreimal mit 100 ml Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen und an Luft getrocknet. Somit wurde die Bildung einer Bariumcarbonat-Phase unterdrückt und oberflächliche Hydroxylgruppen erhalten. Zum Vergleich diente ein kommerziell erhältliches BaTiO₃ Nanopulver (BTO_{com}; Sigma-Aldrich Barium titanate(IV) nanopowder, Partikelgröße < 100 nm gemäß BET). Die Synthesen der CaCu₃Ti₄O₁₂ Partikel erforderten einen zusätzlichen Kalzinierungsschritt, wie ausführlich in Ehrhardt et al. beschrieben ist [E3]. Dafür wurden zunächst wässrige Lösungen hergestellt, in denen die Metallionen durch Milchsäure (Lactat) bzw. Zitronensäure (Citrat) komplexiert vorlagen [E3,100,101]. Diese Lösungen wurden bis zur Bildung eines hochviskosen Gels eingengt und unter Entstehung nitroser Gase in einer exothermen Reaktion bei 300 °C zersetzt. Zur Bildung des CaCu₃Ti₄O₁₂ wurden die entstandenen Pulver anschließend bei 800 °C für 12 h im Fall des Lactat Precursors (L-CCTO) bzw. für 0.5 h bei Verwendung des Citrat Precursors (C-CCTO) an Luft kalziniert. Ein Teil der CaCu₃Ti₄O₁₂ Pulver wurde anschließend zur Verkleinerung der Partikelagglomerate für 4 h bei 300 rpm mit Zirkoniumoxidkugeln (2 mm) in Ethanol in der Kugelmühle (Retsch PM 400) feingemahlen [E3,101]. Entsprechende Proben sind durch ein tiefgestelltes, kursives „fg“ (L_{fg}-CCTO bzw. C_{fg}-CCTO) gekennzeichnet.

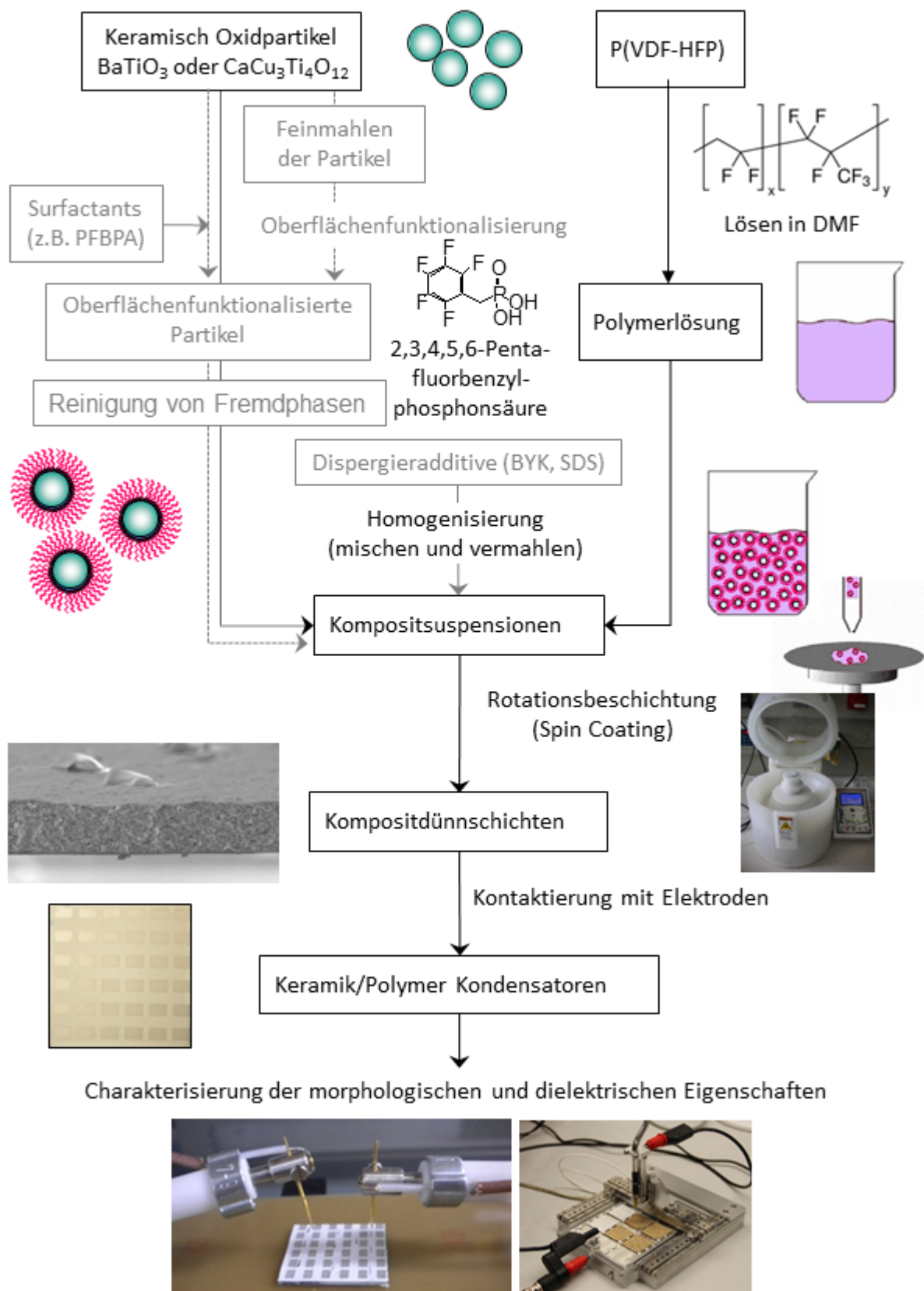


Abbildung 11. Präparation von Keramik/Polymer Kompositkondensatoren. Die schwarz unterlegten Abschnitte kennzeichnen Präparationsschritte, die für die Herstellung aller Kompositdünnschichten durchgeführt wurden, während die grau unterlegten Bereiche die Präparation einiger Proben ergänzen.

Die Phosphonsäure-Surfactants wurden ausgehend von den Bromiden (n-Octylbromid und 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylbromid) durch Versetzen mit Triethylphosphit in einer Arbuzov-Reaktion zunächst zu den entsprechenden Diethylphosphonsäureestern umgesetzt und anschließend zur entsprechenden n-Octylphosphonsäure bzw. 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylphosphonsäure hydrolysiert [102]. Neben diesen beiden Phosphonsäuren wurden zusätzlich Nonansäure (OCA; 97%, Alfa Aesar), Octyltrimethoxysilan (OMS; 96%, Sigma-Aldrich) und 1-Octansulfonsäure Natriumsalz (OSA; 98% Sigma-Aldrich) auf ihre Fähigkeiten zur Funktionalisierung der Oxidoberfläche untersucht [E3].

Für eine typische Oberflächenreaktion wurden die oxidischen Partikel zunächst für 6 h in Ethanol (96 %) im Ultraschall dispergiert, um die Partikeloberfläche freizulegen und Agglomerationen aufzubrechen. Danach wurde eine ethanolische Lösung des Surfactants hinzugefügt, eine weitere Stunde im Ultraschallbad dispergiert und schließlich über Nacht gerührt. Die oberflächenmodifizierten Partikel wurden separiert, dreimal mit Ethanol gewaschen und für 4 h im Vakuum bei 80 °C getrocknet. Einige BTO@PFBPA Proben wurden einem zusätzlichen Reinigungsschritt bestehend aus je drei Waschschritten mit Wasser, Ethanol und Aceton unterworfen, um gebildete Fremdphasen abzutrennen (C-BTO@PFBPA) [E2].

Zur Präparation der Kompositsuspensionen wurden abhängig vom später resultierenden Oxidgehalt unterschiedlich konzentrierte Lösungen von Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) (P(VDF-HFP) ($M_n \sim 130000$, Sigma-Aldrich, 5 % HFP) in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) (für 10 vol.% Oxid 160 g·l⁻¹, für 30 vol.% Oxid 130 g·l⁻¹ und für 50 vol.% Oxid 100 g·l⁻¹) hergestellt. Die Polymerlösungen wurden mit 10 – 50 vol.% Oxidpartikeln in einer Kugelmühle für 4 h bei 300 rpm mit Teflon Kugeln (10 mm) homogenisiert. Für einige Proben wurde ein zusätzliches Dispergieradditiv zugesetzt, um die Benetzbarkeit der Partikel zu steigern. Die Untersuchung von Dispergieradditiven erfolgte mit BYK-W 9010 (BYK; ein Phosphorsäurepolyester-Copolymer mit sauren Gruppen) sowie dem nicht-polymeren, anionischen Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS).

Kompositschichten wurden auf 24 mm x 24 mm großen, quadratischen, mit Aluminium beschichteten Glassubstraten mit 1000 rpm für 1 min über Rotationsbeschichtung hergestellt, an Luft getrocknet und anschließend für 20 min bei 50 °C im Trockenschrank getempert.

3.2 Probencharakterisierung

Die oxidischen Partikel wurden mittels Röntgenpulverdiffraktion am Bruker D8 Advance Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung im Winkelbereich von $2\theta = 10 - 100^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.01° (2θ) hinsichtlich Kristallstruktur und Kristallitgröße untersucht. Zur Auswertung der Daten wurde das Programm EVA der Firma Bruker genutzt. Bei allen Diffraktogrammen wurde der Untergrund subtrahiert und gegebenenfalls die durch $\text{K}\alpha_2$ -Strahlung entstanden Reflexe entfernt. Zur Identifizierung der Reflexe diente die PDF2-Datenbank [104]. Zur Unterstützung der Phasenbestimmung beim BaTiO_3 wurde die Ramanspektroskopie hinzugezogen. Entsprechende Spektren entstanden im Bereich von $100-1000\text{ cm}^{-1}$ am Renishaw inVia Raman-Mikroskop unter Verwendung eines Cobalt CW DPSS-Laser (Wellenlänge 532 nm). Die Oberflächenuntersuchung der Partikel erfolgte durch Fourier Transform Infrarot Spektroskopie (FT-IR) mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} am Spektrometer Bruker TENSOR 27 mit ATR-Einheit (ATR aus dem Englischen für: *attenuated total reflection*, abgeschwächter Totalreflexion) auf einem Diamantkristall bei Raumtemperatur an Luft und mit anschließender atmosphärischer Kompensation. Drei-Punkt-Gasphysisorptions Messungen nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) [105] wurden am Gerät Nova 1000 der Firma Quantachrom Corporation unter Verwendung von Stickstoff als Adsorbat im Bereich von $\frac{p}{p_0} = 0.1 - 0.3$ zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche und Berechnung der durchschnittlichen Partikelgröße durchgeführt. Die Dichte der Pulver wurde mit einem Porotec Pycnomatic Heliumpyknometer bei Raumtemperatur ermittelt. Die Agglomeration der Partikel wurde durch dynamische Lichtstreuung (DLS) am Brookhaven Instruments Corporation Particle Size Analyzer 90plus untersucht. Die im Folgenden dargestellten Daten wurden über drei Messungen gemittelt. Die Thermogravimetrie (TG) und Differenzialthermoanalyse (DTA) wurden simultan am Gerät STA 449C der Firma Netzsch mit einer Heizrate von $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ im Aluminiumoxidtiegel bei einem Luftstrom von $20\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt. Gekoppelte massenspektroskopische Analysen wurden mithilfe des Gasanalysators ESD 100 der Firma InProcess Instruments detektiert. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen erfolgten am Philips CM200 STEM. Partikel-Polymer-Kompositschichten entstanden durch Rotationsbeschichtung von Aluminium bedampften Glassubstraten am spin coater WS-650MZ-23Npp/Lite der Firma Laurell Technologies Corporation. Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahmen der Kompositschichten wurden am Mikroskop Philips ESEM XL 30 FEG aufgenommen. Entsprechende Proben wurden zuvor in flüssigen Stickstoff gekühlt und dann gebrochen, um die innere Schichtstruktur möglichst realitätsnah abzubilden und glatte

Kanten zu erhalten. Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder entstanden sowohl durch Detektion von Sekundärelektronen (SE), die durch Wechselwirkung der Elektronen des Primärstahls mit der Probenoberfläche erzeugt werden und Rückschlüsse auf die Topologie bzw. Morphologie zulassen, als auch durch Detektion der materialspezifischen Rückstreuielektronen (BSE aus dem Englischen für: *backscattered electrons*). Bei letzteren wird mit Zunahme der mittleren Ordnungszahl eines Materials eine steigende Intensität des Signals erzeugt, sodass entsprechende Bereiche heller erscheinen. Zur Einschätzung der Probenmorphologie werden im Folgenden ausschließlich Aufnahmen mit Sekundärelektronenkontrast gezeigt. Die elementare Zusammensetzung der Proben wurde simultan zur Rasterelektronenmikroskopie mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt. Keramik/Polymer Plattenkondensatoren wurden schließlich durch thermisches Bedampfen mit 2 mm x 3 mm großen quadratischen Aluminium-Deckelektroden mithilfe des Geräts B-30 HVT der Firma Vakuumtechnik Dresden hergestellt. Die Schichtdicke und Oberflächenrauigkeit der Komposite wurde am Kontaktprofilometer Veeco Dektak 150 gemessen. Die frequenzabhängige Bestimmung der Kapazitäten und dielektrischen Verlustfaktoren erfolgte in einem Bereich von 120 Hz bis 1 MHz bei Raumtemperatur, wobei die Spannung konstant bei 1 V gehalten wurde. Alle dargestellten dielektrischen Eigenschaften wurden über vier Parallelplattenkondensatoren gemittelt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Sol-Gel-BaTiO₃-P(VDF-HFP) Nanokompositdielektrika

4.1.1 BaTiO₃

Die nach der Sol-Gel Methode dargestellten BaTiO₃ Pulver zeigen röntgenographisch eine pseudo-kubische Modifikation mit einer deutlichen Verbreiterung der Reflexe (Abbildung 12).

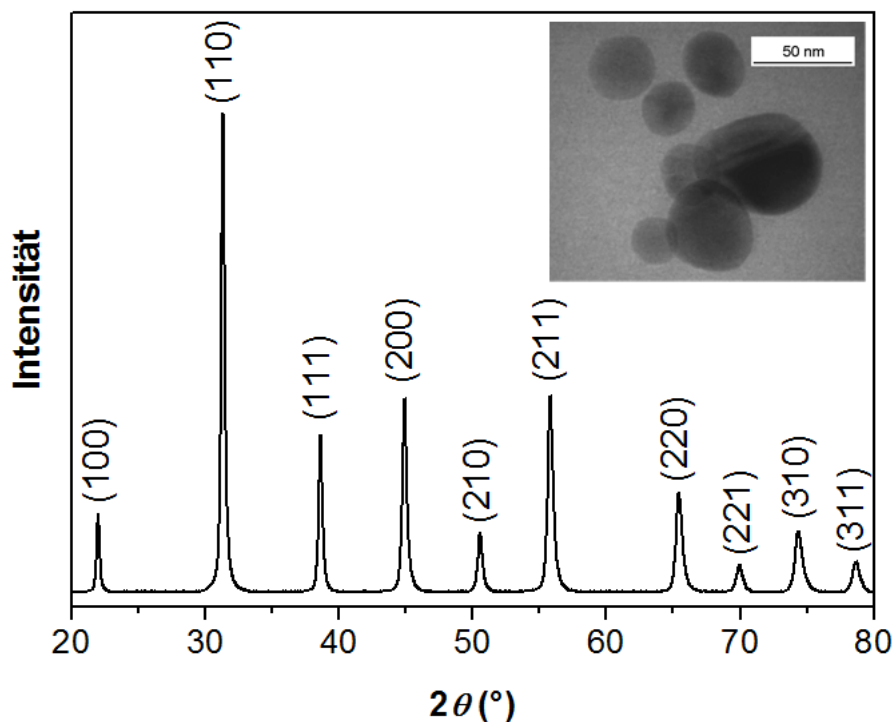


Abbildung 12. Röntgenpulverdiffraktogramm von BaTiO₃ aus der Sol-Gel Synthese. Eine TEM Hellfeld-Aufnahme der Partikel ist in der rechten oberen Ecke der Abbildung gezeigt.

Diese Reflexverbreiterung ergibt sich aus der geringen Partikelgröße von 20–50 nm, welche durch TEM Aufnahmen ermittelt wurde (Abbildung 12). Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Partikelgrößen von 39 ± 10 nm, die aus der durch BET-Gesphysosorptionen gemessenen spezifischen Oberfläche berechnet wurden, und der nach der Scherrer-Gleichung am (1 1 1) Reflex bestimmten Kristallitgröße von 32 ± 4 nm überein. Mittels Rietveld-Verfeinerung der Röntgenpulverdiffraktogramme konnte ein quantitativer Anteil von 35 % tetragonaler Phase und 65 % kubischer Phase bestimmt werden [E1]. Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeiten beider Modifikationen und der sehr ähnlichen Zellparameter von von $4.0118(2)$ Å und $4.0390(5)$ Å der tetragonalen Phase und $4.0328(2)$ Å der kubischen Phase, unterliegt dieses Ergebnis jedoch einer Messunsicherheit von mindestens ± 5 %. Da die

Röntgenpulverdiffraktometrie zudem nur eine durchschnittliche Aussage zulässt, bleibt zu bedenken, inwiefern insbesondere einige größere Partikel (~ 50 nm) zum tetragonalen Anteil beitragen und somit das Polarisationsvermögen stärker bestimmen [31–36].

Das Vorliegen der tetragonalen Modifikation konnte des Weiteren mittels Raman Spektroskopie nachgewiesen werden, wie in Abbildung 13 gezeigt ist.

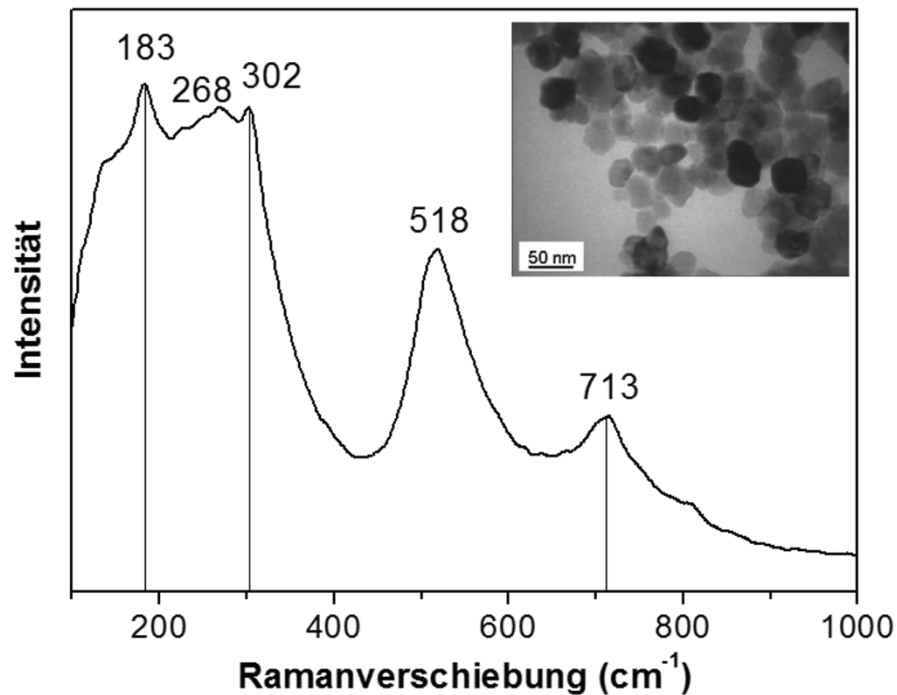


Abbildung 13. Raman-Spektrum von BaTiO₃ aus der Sol-Gel Synthese; die Linien kennzeichnen die für die tetragonale Phase typischen Raman-Banden. Eine TEM Hellfeld-Aufnahme der Partikel ist in der rechten oberen Ecke der Abbildung gezeigt.

Eine ausführliche Diskussion der dargestellten Ergebnisse findet sich in Ehrhardt et al. [E1]. Die paraelektrische kubische Phase des BaTiO₃ (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) besitzt O_h Symmetrie und weist keine Raman-aktiven optischen Schwingungen auf [106]. Dennoch werden zwei Raman-Schwingungen für die kubische Phase bei annähernd 260 cm⁻¹ und 520 cm⁻¹ gefunden [107,108]. Dies kann auf eine statistische Fehlstellung innerhalb der Position des Titan-Atom zurückgeführt werden, wodurch die kubische Symmetrie lokal gestört wird [109]. Die entsprechenden Schwingungen zeigen sich auch im Spektrum der hier untersuchten BaTiO₃ Nanopartikel. Daneben finden sich aber auch die typischen Schwingungen der tetragonalen Phase (Abbildung 13). Für die tetragonale Phase des BaTiO₃ (Raumgruppe $P4mm$) mit einer C_{4v} Symmetrie ergeben sich drei optische Schwingungen bei annähernd 180 cm⁻¹, 720 cm⁻¹ und 300 cm⁻¹, die spezifisch für diese ferroelektrische Phase des BaTiO₃ sind [106,110–114]. Die Anwesenheit dieser charakteristischen Signale im Raman-Spektrum bestätigt die Erkenntnisse

der röntgenographischen Untersuchungen, sodass das Vorliegen der tetragonalen BaTiO_3 Modifikation in der mittels Sol-Gel Verfahren synthetisierten Nanopartikeln nachgewiesen werden konnte [E1]. Die schwache Ausprägung dieser Signale unterstützt die Erkenntnisse der Rietveld-Verfeinerung, wonach nur ein geringer Anteil der tetragonalen Phase zugeordnet werden kann. In ihrer Gesamtheit sind die Partikel dennoch zur Polarisierung fähig und somit als Dielektrikum in Kondensatoren geeignet.

4.1.2 Oberflächenfunktionalisierung am BaTiO_3

Zur Verbesserung der Kompatibilität von Oxiden und organischer Matrix wurde der Einfluss einer Funktionalisierung der hydrophilen Oxidoberfläche mit verschiedenen Surfactants untersucht. Analog zu den von Kim et al. [79] durchgeführten Untersuchungen an kommerziell erhältlichen BaTiO_3 Nanopartikeln, wurden auch für die über die Sol-Gel-Synthese dargestellten Proben verschiedene Funktionalisierungen geprüft. Abbildung 14 zeigt dazu einem Ausschnitt des C–H-Streckschwingungsbereiches der FT-IR Spektren von BaTiO_3 Partikeln, die mit diversen oberflächenmodifizierenden Substanzen behandelt wurden. Überschüssige ungebundene Moleküle wurden zuvor für alle Proben durch intensives Waschen mit Ethanol entfernt.

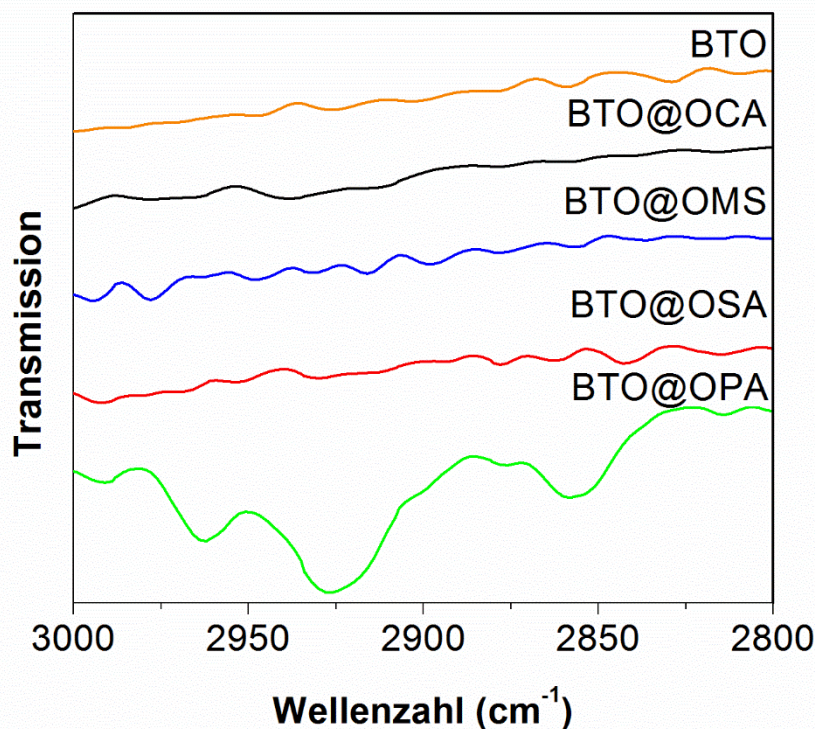


Abbildung 14. FT-IR Spektrum von reinem und oberflächlich modifiziertem Sol-Gel-synthetisiertem BaTiO_3 . Die Funktionalisierung erfolgte mit Octylcarbonsäure (OCA), Octyltrimethylsilan (OMS), 1-Octansulfonsäure Natrium Salz (OSA) und n-Octylphosphonsäure (OPA).

Die Oberflächenmodifikation erfolgte zunächst mit Agenzien, die alle eine aliphatische Octylgruppe als organischen Rest und verschiedene polare Bindungsgruppen tragen, um die Fähigkeit der funktionellen Gruppe zur Bindung an der Oberfläche zu analysieren. Dabei wurde die Fähigkeit zur Ausbildung stabiler Oberflächenbindungen am Sol-Gel BaTiO_3 mittels Nonansäure (OCA), Octyltrimethoxysilan (OMS), 1-Octansulfonsäure Natriumsalz (OSA) und n-Octylphosphonsäure (OPA) überprüft. Die FT-IR Spektren zeigen den für C-H-Steckschwingungen charakteristischen Bereich. Durch die Alkylgruppe der oberflächenmodifizierenden Substanzen sollten nach erfolgter Bindung zur Oxidoberfläche in diesem Bereich charakteristische Schwingungen auftauchen. Die eingesetzten BTO Pulver besitzen aufgrund der Sol-Gel Synthese eine hohe Konzentration oberflächlicher Hydroxylgruppen, die einen guten Angriffspunkt für Surfactants darstellen. Dennoch konnte eine stabile Oberflächenbindung nur für die Phosphonsäure (BTO@OPA) gefunden werden, wie es bereits aus ähnlichen Untersuchungen an kommerziell erhältlichen Partikeln bekannt war [79]. Demnach ist insbesondere diese Verbindungsklasse zur Ausbildung einer stabilen Oberflächenfunktionalisierung von BaTiO_3 fähig.

Durch Variation des organischen Teils der Phosphonsäure ist zudem eine breite Vielfalt von Oberflächeneigenschaften zugänglich [81]. In dieser Arbeit fanden insbesondere n-Octylphosphonsäure (OPA) und 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylphosphonsäure (PFBPA) Verwendung, um den Einfluss einer strukturellen Anpassung zwischen Surfactant und der stark fluorierten organischen Matrix auf die Permittivität des resultierenden Komposites zu untersuchen. Bei Verwendung beider Phosphonsäuren zeigt sich zunächst, dass die damit behandelten Partikel langzeitstabile Dispersionen in unpolaren organischen Polymerlösungen von P(VDF-HFP) in DMF hervorbringen, die über mehrere Wochen hinweg sedimentationsbeständig sind.

Andererseits können sich durch die Oberflächenflächenfunktionalisierung des Sol-Gel synthetisierten BaTiO_3 zusätzliche Fremdphasen bilden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Partikeln, die mit PFBPA behandelt wurden (BTO@PFBPA), zeigen neben den sphärischen BTO Nanopartikeln auch mikrometergroße Nadel, deren EDX Zusammensetzung auf ein Bariumphosphonat hindeutet [E2]. Die Bariumphosphonat Fremdphase konnte aus den BTO@PFBPA Proben mit Wasser herausgewaschen werden. Da die ungebundene, reine PFBPA schwer wasserlöslich ist und zudem nach der Oberflächenfunktionalisierung durch intensives Waschen mit Ethanol entfernt wurde, ist von der Bildung einer Fremdphase auszugehen. Des Weiteren liegen im reinen BaTiO_3 Barium-Ionen und Titan-Ionen in äquimolaren Verhältnis vor. Die Bildung einer Bariumfremdphase würde dieses

Verhältnis stören und zur Entstehung einer Titan-haltigen Phase führen. Hinweise darauf konnten röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Nach Entfernung der Fremdphase und Aufschluss der BaTiO₃ Probe wurde der Gehalt an Barium-Ionen und Titan-Ionen erneut bestimmt und mit den Ausgangspulvern verglichen, wobei colorimetrisch ein geringer Titanüberschuss von ~5 % festgestellt werden konnte. Zudem können Barium-Ionen aus Lösungen der Fremdphase durch einfache Fällung als Bariumsulfat nachgewiesen werden. Eine genaue Identifizierung der Fremdphase war allerdings nicht möglich. Sowohl röntgenographisch, als auch FT-IR-spektroskopisch ergaben sich an dieser Stelle Hinweise auf die Bildung diverser Nebenprodukte mit ähnlichen Löslichkeitseigenschaften, die sich deutlich von der reinen PFBPA unterscheiden, jedoch eine vollständige Charakterisierung einzelner Reaktionsprodukte erschwerten. Um die Auswirkungen der Bariumphosphonat Fremdphase auf resultierende Komposite zu untersuchen, wurde für einzelne Proben ein zusätzlicher Reinigungsschritt mit Wasser im Anschluss an die Oberflächenmodifikation angeschlossen. Entsprechende Proben werden im Folgenden als C-BTO@PFBPA bezeichnet.

FT-IR-Spektroskopie liefert zusätzliche Informationen über die Oberflächenfunktionalisierung der Oxide. Abbildung 15 zeigt die FT-IR Spektren der oberflächenmodifizierten Partikel vor und nach dem Reinigungsschritt im Vergleich zu den reinen Ausgangsstoffen BTO und PFBPA und der isolierten Bariumphosphonat Fremdphase.

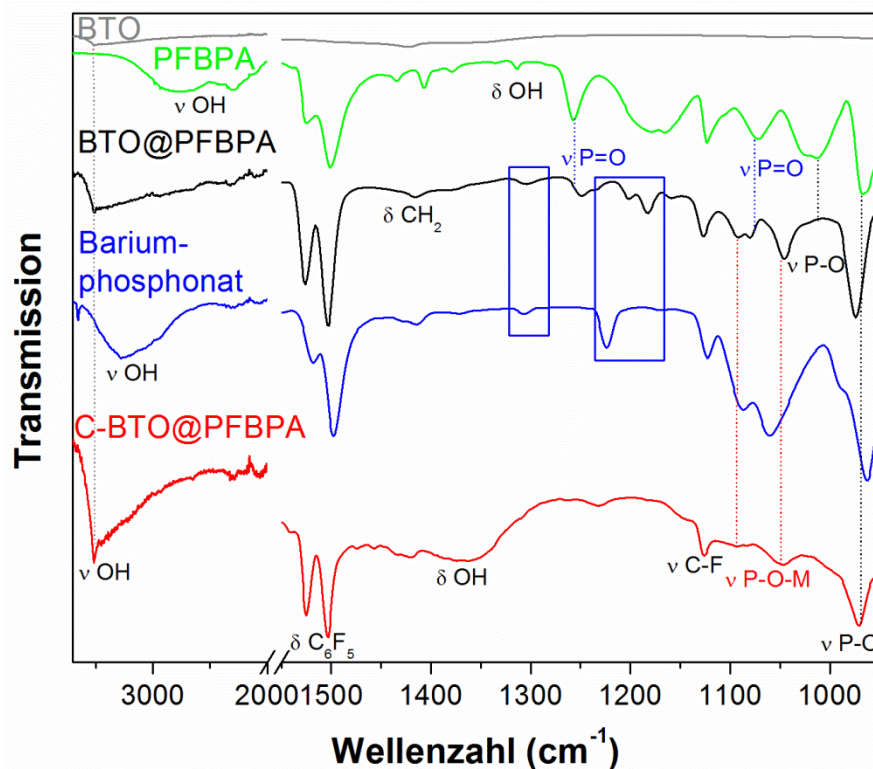


Abbildung 15. FT-IR-Spektren des reinen BTO (grau) und der reinen PFBPA (grün), sowie des oberflächenmodifizierten BTO@PFBPA (schwarz), der isolierten Bariumphosphonat Fremdphase (blau) und dem gereinigten C-BTO@PFBPA (rot).

An dieser Stelle sein nur auf wesentliche Auffälligkeiten der FT-IR-Spektren hingewiesen. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse findet sich in den entsprechenden Veröffentlichungen [E1,E2]. Alle BTO Proben zeigen charakteristische Schwingungen oberflächlicher Hydroxylgruppen (3512 cm^{-1}), die auch nach der Funktionalisierung mit beiden Phosphonsäuren erhalten bleiben und nicht vollständig abgesättigt werden können. Die Säuregruppe kann dabei monodentat, bidentat oder tridentat an der Oberfläche binden [81,114]. Die breiten P–O–H-Streckschwingungen (um 2750 cm^{-1} und 2300 cm^{-1}) werden nur für reine PFBPA gefunden, jedoch nicht für die damit behandelten BTO Partikel, sodass davon ausgegangen werden kann, dass diese Gruppen an der Oberflächenbindung beteiligt sind und demnach mindestens eine bidentate Oberflächenbindung besteht [80,81,115]. Im Fingerprint Bereich zwischen 1300 cm^{-1} und 900 cm^{-1} können schließlich deutliche Änderungen beobachtet werden. Vor allem die P=O-Streckschwingungen (blau gepunktet bei 1258 cm^{-1} und 1072 cm^{-1}) und die P–O-Streckschwingungen (schwarz gepunktet bei 1020 cm^{-1} und 968 cm^{-1}) der reinen PFBPA verschwinden zugunsten von zwei M–O–P-Schwingungen (rot gepunktet bei 1094 cm^{-1} und 1047 cm^{-1}) im Fall einer vollständig tridentaten Oberflächenbindung [63,79,82].

Die nicht zusätzlich gereinigte Probe BTO@PFBPA zeigt zudem weitere Signale die deutliche Ähnlichkeiten zu den speziellen Schwingungen des Bariumphosphonates (hervorgehoben durch eine blaue Umrahmung) aufweisen [E2]. Unterschiede ergeben sich für Bariumphosphonat durch eine Verschiebung der P=O-Schwingungen zu 1224 cm^{-1} und in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, repräsentiert durch OH-Streckschwingungen im Bereich von $3500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, die Hinweise auf Kristallwasser liefern. Die gereinigte C-BTO@PFBPA Probe weist hingegen nur die typischen M–O–P-Schwingungen (rot gepunktet bei 1094 cm^{-1} und 1047 cm^{-1}) und ein geringes P=O-Signal bei 1300 cm^{-1} auf, sodass gefolgert werden kann, dass sowohl tridentate, als auch bidentate Oberflächenbindungen vorliegen. Auffallend sind die Schwingungen im Bereich von 1350 cm^{-1} , die auf einen hohen Anteil an adsorbiertem Wasser und/oder oberflächlichen Hydroxylgruppen hinweisen und trotz Tempern im Vakuum bei 200 °C erhalten bleiben. Ein derartig hoher Anteil an adsorbiertem Wasser kann sich negativ auf die dielektrischen Eigenschaften der resultierenden Kompositmaterialien auswirken, da freie ionische Gruppen einen Anstieg der dielektrischen Verluste und Leckströme verursachen können [88]. Zudem behindert der hohe Gehalt an adsorbiertem Wasser die Benetzbarkeit der Partikel mit der Polymermatrix, trotz der oberflächlich gebundenen Phosphonsäure.

FT-IR-Spektren von BaTiO_3 Partikeln, die mit n-Octylphosphonsäure behandelt wurden, belegen ebenso eine erfolgte Oberflächenmodifikation. Auch in diesem Fall verschwinden nach

erfolgter Funktionalisierung die P=O-Streckschwingungen (bei 1169 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} und 1069 cm^{-1}) und P–O-Streckschwingungen (bei 1005 cm^{-1} , 993 cm^{-1} und 943 cm^{-1}) der reinen OPA im Spektrum des BTO@OPA zugunsten von zwei M–O–P-Schwingungen (bei 1138 cm^{-1} und 1057 cm^{-1}) [E1]. Anhand des FT-IR-Spektrums des BTO@OPA konnten keine Hinweise auf mögliche Fremdphasen erhalten werden. Da die entsprechenden Signale eines Bariumphosphonates jedoch deutliche Analogien zu den funktionalisierten Partikeln aufweisen und wie im Folgenden genauer beschrieben wird, mittels TG/DTA und BET Messungen ein deutlich erhöhter Bedeckungsgrad gefunden wurde, kann auch für BTO@OPA die Bildung von Fremdphasen bzw. eine mögliche Adsorption ungebundener Phosphonsäuremoleküle an der Partikeloberfläche angenommen werden.

Thermoanalytische Untersuchungen (TG/DTA) ermöglichen die Quantifizierung der an der Oxidoberfläche gebundene Phosphonsäure. Abbildung 16 zeigt exemplarisch die thermogravimetrische Analyse (TG) von PFBPA modifizierten BTO vor (BTO@PFBPA) und nach (C-BTO@PFBPA) dem zusätzlichen Reinigungsschritt. Zur besseren Interpretation der erhaltenen Signale ist das Ergebnis der simultan durchgeführten massenspektroskopischen Messung der BTO@PFBPA Probe als Einschub gezeigt.

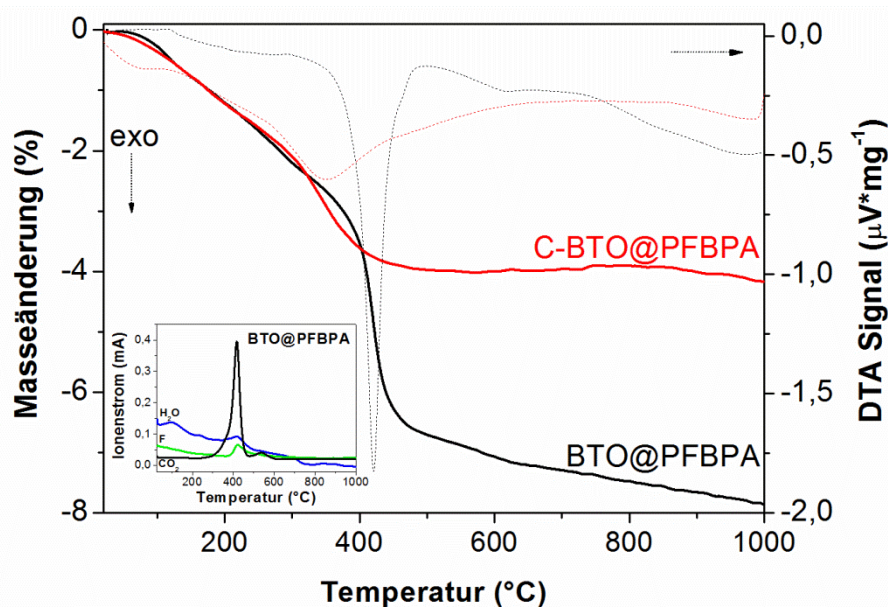


Abbildung 16. TG/DTA Analyse von oberflächenfunktionalisiertem Proben vor (BTO@PFBPA) und nach (C-BTO@PFBPA) dem Waschschrift mit Wasser. Ein simultan aufgenommenes Massenspektrum der BTO@PFBPA Probe ist in der linken unteren Ecke der Graphik gezeigt.

Die Thermogravimetrien der oberflächenmodifizierten Pulver zeigen einen signifikanten Gewichtsverlust begleitet von einem exothermen Signal in der Differenz-Thermoanalyse (DTA). Die folgenden Temperaturangaben ergeben sich jeweils aus dem Schnittpunkt der

Tangenten. Durch simultan durchgeführte Massenspektroskopie der entstehenden Gase kann der erste progressive Gewichtsverlust unterhalb von 380 °C dem Verlust von Restwasser, sowie den auf der Oberfläche verbliebenen Hydroxylgruppen zugeordnet werden. Die anschließende Gewichtsverluststufe zwischen 380–460 °C ist mit der Freisetzung von Wasser, Fluor und Kohlenstoffdioxid korreliert, die aus dem oxidativen Abbau der Phosphonsäure entstehen. Phosphorverbindungen wurden massenspektroskopisch nicht detektiert, sodass Phosphor offenbar in oxidischer Form in der Probe verbleibt [E1]. Röntgenographisch wurden nach Zersetzung des organischen Restes, in den bis 1000 °C erhitzten Proben, BaTiO₃ und Phosphoroxide nachgewiesen, womit die Oberflächenmodifikation belegt werden kann, jedoch keine genauen Rückschlüsse auf die verunreinigenden Fremdphasen möglich sind. Der Masseverlust der gereinigten Probe C-BTO@PFBPA ist diffuser und deutlich geringer. Zudem beginnt die Zersetzung der Phosphonsäure in diesem Fall bereits ab 300 °C. BaTiO₃ Partikel, die mit n-Octylphosphonsäure funktionalisiert wurden, zeigen dabei nahezu identische Ergebnisse, wobei sie sich geringfügig im Temperaturbereich und Masseverlust bei der oxidativen Zersetzung des organischen Phosphonsäurerestes unterscheiden [E1].

Korreliert man den Masseverlust der exothermen Reaktion mit der spezifischen Oberfläche der Partikel aus Gasphysisorptionsmessungen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET), so können Aussagen über den Bedeckungsgrad Θ_{PA} erhalten werden. Dabei wird die Masseänderung während der exothermen Reaktion als vollständige Zersetzung des organischen Rests der Phosphonsäure interpretiert und eine spezifische Fläche von 0.24 nm² pro tridentat gebundenem Phosphonsäuremolekül angenommen [86,117]. Demnach ergibt sich die durchschnittliche Anzahl gebundener Moleküle (PA) pro nm² Oxidoberfläche nach Gleichung 14 mit

$$PA = \frac{\Delta m_{PA-Res} N_A}{M_{PA-Res} A_{spez}} \quad (14)$$

Dabei ist Δm die thermogravimetrisch ermittelte Masseänderung, N_A ist die Avogadro Konstante, M_{PA-Res} die molare Masse des Phosphonsäurerestes und A_{spez} die aus der BET-Messung bestimmte spezifische Oberfläche der Partikel. Tabelle 3 zeigt die erhaltenen Bedeckungsgrade der mit diversen Surfactants oberflächenfunktionalisierten Partikel [E1,E2]. Es fällt auf, dass die mit OPA und PFBPA modifizierten BTO Partikel ohne den zusätzlichen Waschschrift Bedeckungsgrade von weit über 100 % aufweisen. Dieses Phänomen ist durchaus auch aus anderen Untersuchungen an kommerziell erhältlichen BaTiO₃ Partikeln bekannt. Einige Autoren beziehen bei der Berechnung das gesamte Phosphonsäuremolekül mit ein, sodass scheinbar die Ausbildung eine monomolekularen Schicht erhalten wird [63].

Tabelle 3. BET Oberfläche der Partikel, TG Masseänderung während der Zersetzung des organischen Phosphonsäurerestes, Temperaturintervall der Zersetzungsreaktion, Anzahl der Phosphonsäuremoleküle PA pro nm² und Bedeckungsgrad θ_{PA} der modifizierten BaTiO₃ Partikel.

Probe	A_{spez} (BET) (m ² ·g ⁻¹)	Δm (%)	ΔT_{wt} (°C)	PA (nm ²)	θ_{PA} (%)
BTO	25.86				
BTO@OPA	19.01	3.68	340–440	10.29	247
BTO@PFBPA	20.45	4.51	380–460	7.33	176
C-BTO@PFBPA	23.06	2.81	300–400	4.05	97

Da die massenspektroskopischen Untersuchungen der entweichenden Gase jedoch keine Hinweise auf phosphorhaltige flüchtige Zersetzungsprodukte ergaben und der Verbleib von Phosphoroxiden in der Probe röntgenographisch nachgewiesen werden konnte, ist der Masseverlust nur auf die Zersetzung der organischen Bestandteile zurückzuführen. Erhöhte Bedeckungsgrade können in diesem Fall durch andere Bindungsarten, wie monodentate oder bidentate Bindungen, hervorgerufen werden, die eine geringere Fläche zur Bindung benötigen oder durch Ausbildung von Multischichten verursacht werden [79,86,117]. Andererseits ist die Ausbildung einer Bariumphosphonat-Fremdphase auch für kommerziell erhältliche bzw. thermisch behandelte Pulver denkbar. Im Fall des sehr reaktiven Sol-Gel synthetisierten BaTiO₃ ist dieser Effekt stark ausgeprägt, denn die Bildung des Ba-Phosphonates wird durch ein Auswaschen von Bariumionen im sauren Medium begünstigt. Nach einem zusätzlichen Reinigungsschritt zur Entfernung der Fremdphase ergibt sich so für C-BTO@PFBPA ein Bedeckungsgrad von 97 %, was einer monomolekularen Phosphonsäureschicht entspricht.

Die Homogenität und die dielektrischen Eigenschaften von Kompositschichten hängen schließlich entscheidend von den Wechselwirkungen zwischen Oxid, Lösungsmittel und der umgebenden Polymermatrix ab. Im Fall des Lösungsmittels können die unterschiedlichen poleren und unpolaren Eigenschaften von Oxid und umgebendem Lösungsmittelbereich zur deutlichen Ausbildung von Agglomeraten führen. Zur Realisierung möglichst guter dielektrischer Eigenschaften sind jedoch nahezu isolierte Partikel notwendig, um eine möglichst gleichmäßige Feldstärkenverteilung zu erhalten. Demnach sollten die Nanopartikel möglichst gut im Lösungsmittel dispergieren vorliegen, was durch Modifikation der Partikeloberfläche beeinflusst werden kann. Eine erfolgreiche Oberflächenmodifikation zeigt sich dabei bereits durch veränderte Wechselwirkungen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln, wie es in Abbildung 17 dargestellt ist.

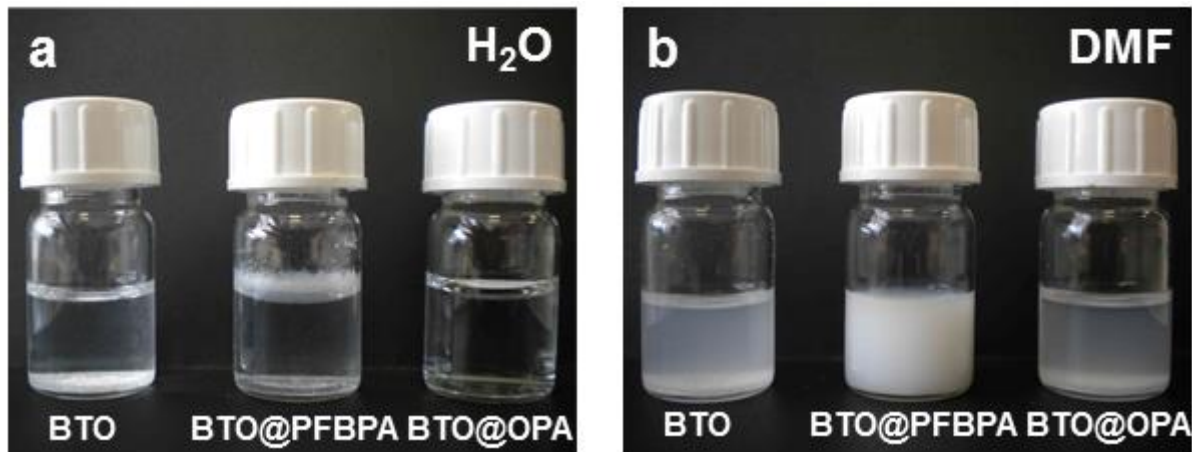


Abbildung 17. Wechselwirkung von reinem BTO, sowie mit PFBPA und OPA oberflächenfunktionalisierten BTO Partikeln mit a) dem polaren Lösungsmittel Wasser und b) dem unpolaren Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid (DMF).

Abbildung 17 zeigt, dass die reinen hydrophilen BaTiO_3 Partikel sowohl in Wasser und als auch in DMF sedimentieren, wobei in DMF ein geringer Teil dispergiert vorliegt, was an der Trübung zu erkennen ist. BTO, das mit OPA funktionalisiert wurde, zeigt deutlich hydrophobe Wechselwirkungen und schwimmt sehr kompakt auf der Wasseroberfläche. Im unpolaren Lösungsmittel DMF zeigt sich durch einen leichten Bodensatz, dass die Pulver dennoch zur Sedimentation neigen. Die BTO@PFBPA Partikel verteilen sich breit über die gesamte Wasseroberfläche. In DMF werden hingegen sehr stabile Dispersionen erhalten, wie in der Mitte von Abb. 17b zu erkennen ist. Dies läßt eine gute Verteilung der Oxide in späteren Polymersuspensionen vermuten, da DMF bei der Kompositpräparation als Lösungsmittel für P(VDF-HFP) dient.

Andererseits konnten aber auch sedimentationsstabile Suspensionen von reinem Sol-Gel BTO in der Polymerlösung erhalten werden. Als Ursache läßt sich eine starke Wechselwirkung zwischen den polaren F-Atomen der Polymerkette und den oberflächlichen Hydroxylgruppen der BTO Nanopartikel vermuten, die zur Stabilisierung der Dispersion beiträgt.

Zur besseren Einschätzung der Dispergierfähigkeit von reinen BTO und PFBPA modifizierten Proben im polaren Lösungsmittel Wasser und dem unpolaren Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid, sowie innerhalb der Kompositsuspension, wurde das Agglomerationsverhalten der Partikel mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) genauer untersucht. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass dieses optische Messverfahren nur für agglomerationsfreie Partikel einer einheitlichen Größe genaue Aussagen zulässt. Da keine der hier untersuchten Proben diese Anforderung erfüllt, werden im folgenden nur mögliche Tendenzen vorgestellt, die einer verfahrensspezifischen Ungenauigkeit unterliegen. Dabei zeigt sich, dass sowohl reines BTO, als auch oberflächenmodifizierte Partikel in beiden

Lösungsmitteln und auch innerhalb der Kompositsuspension agglomerieren, wobei sich in der Regel zwei Größenfraktionen bilden, wie in Abbildung 18 am Beispiel des reinen Sol-Gel BaTiO₃ in Wasser dargestellt ist.

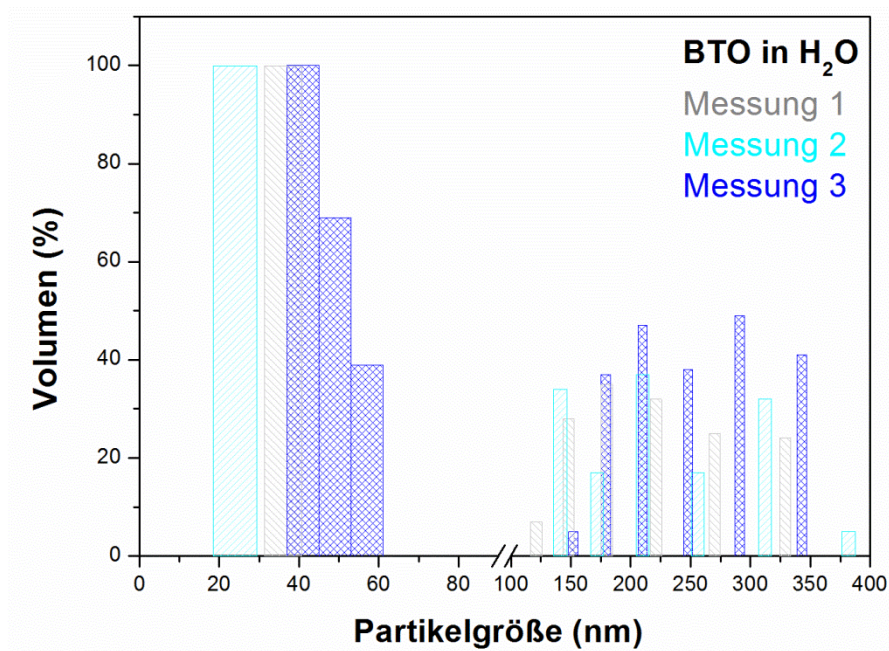


Abbildung 18. Dynamische Lichtstreuung der Partikelagglomerate der BaTiO₃ Partikel dispergiert in Wasser.

So wurden für alle Proben eine Fraktion mit nahezu isolierten bzw. wenig agglomerierten Partikeln und einer engen Größenverteilung sowie zusätzlich ein kleinerer oder ähnlich hoher Anteil an deutlich größeren Agglomeraten mit breiter Größenverteilung gefunden. Da die Messergebnisse der DLS besonders für geringe Partikelgrößen sehr stark variieren, wurden die in Abbildung 19 dargestellten Größenverteilung der Partikelagglomerate über drei Messungen gemittelt. Als Vergleich zum Sol-Gel BTO dienten dabei analoge Proben ausgehend von einem kommerziell erhältlichen BaTiO₃ Nanopulver (BTO_{com}), das laut TG/DTA Messungen und FT-IR Spektroskopie deutlich weniger oberflächliche Hydroxylgruppen aufweist.

Partikeldispersionen in Wasser zeigen für das funktionalisierte BTO@PFBPA eine etwas kleinere Partikelgröße als für unbehandeltes BTO. Dies ist auf die lange Ultraschallbehandlung während der Oberflächenmodifikation zurückzuführen. Dabei werden die vornehmlich durch Kohäsionskräfte gebildeten BTO Agglomerate vor der Zugabe des Surfactant durch die Ultraschallbehandlung zerstört, um möglichst die gesamte Oberfläche für die Belegung mit der Phosphonsäure freizulegen. Die in der DSL gemessenen kleinen Partikelgrößen des BTO@PFBPA belegen, dass die derartig veränderten Partikel nahezu vollständig isoliert vorliegen.

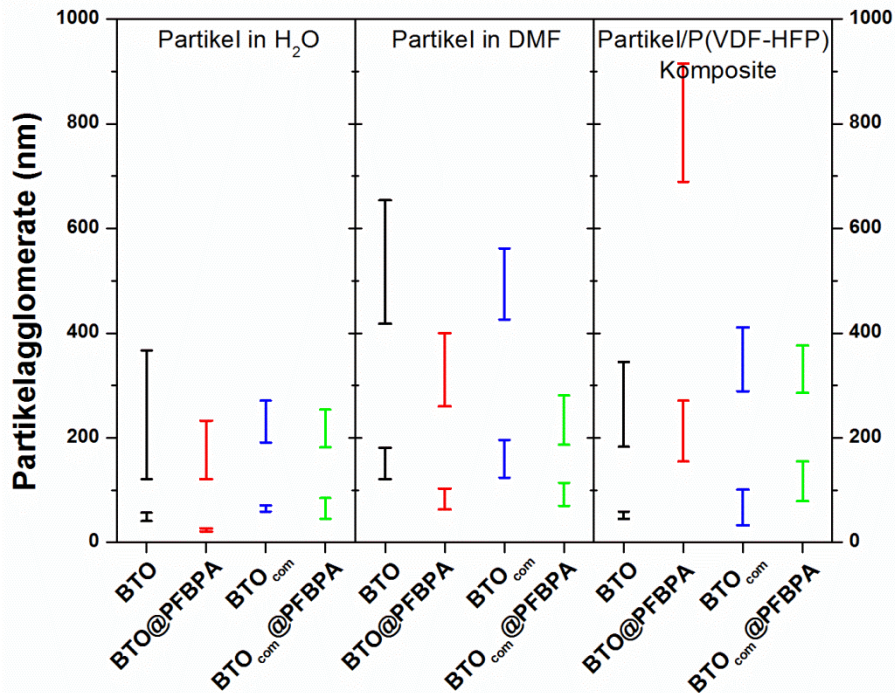


Abbildung 19. Dynamische Lichtstreuung der Partikelagglomerate vom reinen Sol-Gel BTO, oberflächenfunktionalisierten BTO@PFBPA, sowie von kommerziell erhältlichen Nanopulver BTO_{com} und oberflächenfunktionalisierten BTO_{com}@PFBPA dispergiert in Wasser (links), DMF (Mitte) und in der Polymerlösung (rechts). Die Balken zeigen die Variation der Partikelgröße bzw. Größe der Agglomerate.

Die reinen BTO Nanopartikel wurden nur für die Herstellung der mittels DLS vermessenen Partikelsuspension für 2 min mit Ultraschall behandelt, sodass für das reine BTO ein höherer Anteil Partikelverbände und eine deutlich breitere Partikelgrößenverteilung in der stärker agglomerierten Fraktion gefunden wurde, wie es aus Abbildung 19 hervorgeht. Für das modifizierte BTO_{com}@PFBPA wird überraschenderweise eine breitere Partikelgrößenverteilung als beim unbehandelten Ausgangspulver (BTO_{com}) detektiert, was auf eine stärkere Zusammenhaftung der Agglomerate im BTO_{com} hinweist, welche nicht vollständig während der Ultraschallbehandlung der Oberflächenfunktionalisierung getrennt werden können. Für das kommerzielle BTO_{com} ist der genaue Syntheseweg nicht bekannt. Jedoch ist zu vermuten, dass diese Partikel bei einer höheren Synthesetemperatur dargestellt worden sind, da höhere Reaktionstemperaturen das Zusammenwachsen einzelner Partikel zu Agglomeraten begünstigen. In DMF zeigen sowohl die funktionalisierten Sol-Gel BTO@PFBPA, also auch die aus dem kommerziellen Pulver erhaltenen BTO_{com}@PFBPA Partikel eine geringe Ausbildung von Agglomeraten. Diese Beobachtung ist auf die durch den Surfactant bedingten lipophilen Oberflächeneigenschaften zurückzuführen.

Für BaTiO₃/P(VDF-HFP) Komposituspensionen werden schließlich signifikante Unterschiede für die verschiedenen Proben erhalten. Es war zu erwarten, dass der fluorierte aromatische Ring der Phosphonsäure eine gute chemische Kompatibilität zur stark fluorierten Polymerkette

bewirkt [79,81]. Für die Proben des kommerziellen BTO_{com} zeigte sich dieses Verhalten tatsächlich anhand der geringeren Größenverteilung der $\text{BTO}_{\text{com}}@\text{PFBPA}$ Agglomerate im Vergleich zum Ausgangspulver. Im Fall des Sol-Gel BTO bilden die $\text{BTO}@\text{PFBPA}$ Partikel in der P(VDF-HFP)-DMF-Lösung hingegen deutlich größere Agglomerate, als das reine BTO und auch als das $\text{BTO}_{\text{com}}@\text{PFBPA}$. Stattdessen ähnelt die Größenverteilung des reinen BTO Partikel derer des $\text{BTO}_{\text{com}}@\text{PFBPA}$ mit einer maximalen Agglomerationsgröße < 400 nm. Dabei liegt der Hauptteil der BTO Teilchen nahezu isoliert vor, da die erste Phase eine gleiche Partikelgröße zeigt, wie sie für Dispersionen in Wasser erhalten wurde. Im Gegensatz dazu bilden sich sowohl die modifizierten Proben ($\text{BTO}@\text{PFBPA}$ und $\text{BTO}_{\text{com}}@\text{PFBPA}$), als auch das kommerzielle Pulver BTO_{com} in Polymerlösungen Agglomerate aus, sodass jeweils breitere Größenverteilungen erhalten werden. Das geringe Agglomerationsverhalten der BTO Partikel ist möglicherweise auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den oberflächlichen Hydroxylgruppen der BTO-Nanoteilchen und F-Atome des P (VDF-HFP) zurückzuführen, wodurch eine gute Kompatibilität zwischen den unterschiedlichen Materialien bewirkt wird. Derartig starke Wechselwirkungen zwischen hydroxyliertem BaTiO_3 und einem fluorierten Polymer wurden bereits von Zhou et al. beobachtet [89]. In diesen Untersuchungen wurde die Oberfläche von BaTiO_3 Partikeln zur Aktivierung mit H_2O_2 -Lösungen behandelt, um Hydroxylgruppen zu erzeugen. Dies führte zu Polymerkompositen mit niedrigeren Verlustfaktoren und einer höheren Durchschlagfestigkeit im Vergleich zu Kompositen un behandelter Partikel. Hier zeigt sich der wesentliche Vorteil des Sol-Gel BaTiO_3 . In einer einfachen Fällungsreaktion werden bereits sphärische Nanopartikel mit einem hohen Grad an oberflächlichen Hydroxylgruppen gebildet, sodass auf weitere Funktionalisierungsschritte verzichtet werden kann [E2].

4.1.3 Morphologie und dielektrische Eigenschaften

Zur Präparation von Kompositsuspensionen wurden die BTO Nanopartikel mit einer zuvor hergestellten Polymerlösung durch Mahlen in einer Kugelmühle homogenisiert. In Untersuchungen einer anderen Gruppe wurde für die Homogenisierung der einzelnen Materialien ein sehr langer Mahlprozess von bis zu 14 Tagen angewandt [63]. Um den Einfluss der unterschiedlichen Mahldauer auf die Morphologie und die dielektrischen Eigenschaften der eigenen Proben zu untersuchen, wurden Kompositschichten nach 2 und 4 Stunden sowie nach 1, 2, 7, 10 und 14 Tagen Mahlen präpariert [E1]. Da nach einem sehr kurzen Mahlprozess von 2 h noch keine homogenen Suspensionen resultieren, wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

In Bezug auf die dielektrischen Eigenschaften, wie Permittivitäten und dielektrische Verluste, wurden mit Homogenisierungszeiten oberhalb vier Stunden keine deutlichen Effekte gefunden. Hingegen wurde mit steigender Mahldauer ein deutlicher Abrieb der Achatauskleidung der Mahlbecher festgestellt, der sich durch eine leichte Verfärbung der Suspensionen zeigte und ab einer Mahlzeit vom 7. Tag zur deutlichen Rissbildung in den resultierenden Kompositschichten führte [E1]. Aus diesen Gründen wurde für alle Kompositsuspensionen eine kurze Homogenisierungszeit von 4 h gewählt, die sich nicht negativ auf die Schichtbildung und resultierenden dielektrischen Eigenschaften auswirkt.

Ausgehend von entsprechenden Suspensionen konnten Kompositdünnsschichten mittels Rotationsbeschichtung auf Aluminium-beschichteten Glassubstraten präpariert werden. Die Aluminiumschicht diente dabei zum einem als mechanische Grundlage und gleichzeitig als Basiselektrode der resultierenden Plattenkondensatoren. Lediglich Komposite basierend auf gereinigten C-BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) führten hier zu einer stark defektreichen Morphologie der gebildeten Dünnschichten, die durch Hohlräume und Risse geprägt ist, wie Abbildung 20 anhand von REM Sekundärelektronenbildern zur Einschätzung der Topologie entsprechender Probenquerschnitte verdeutlicht.

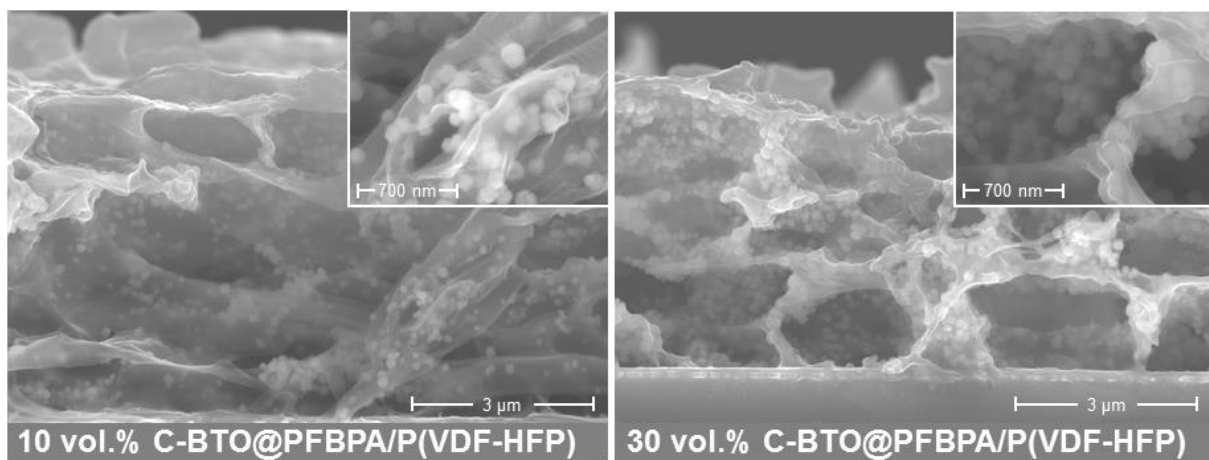


Abbildung 20. SE-REM Querschnittsaufnahmen von rotationsbeschichteten phosphonsäurefunktionalisierten und zusätzlich von Bariumphosphonat gereinigten C-BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) mit verschiedenen BaTiO_3 Füllgraden.

Entsprechend der unterschiedlichen Materialdichte, erscheinen die BaTiO_3 Partikel in den SE-REM Aufnahmen heller, als das Polymer. Obwohl die Partikel sowohl bei geringen (10 vol%), als auch bei höheren Füllgraden (30 vol%), agglomerationsfrei im Matrixmaterial verteilt sind, was an den helleren kugelförmigen Bereichen erkennbar ist, wird eine schaumartige Morphologie mit starken strukturellen Defekten erhalten. Dieses Phänomen kann auf einen hohen Anteil an adsorbierten Wasser und oberflächlichen Hydroxylgruppen nach dem zusätzlichen Reinigungsschritt zurückgeführt werden. Zudem weisen diese Komposite eine

erhöhte Leitfähigkeit und Leckströme auf, sodass es nicht möglich war ihre dielektrischen Eigenschaften zu bewerten.

Im Gegensatz dazu wurden kompakte Kompositschichten ausgehend von phosphonsäurefunktionalisierten Sol-Gel BTO und interessanterweise auch von unbehandelten Partikeln gewonnen [E2]. Abbildung 21 zeigt SE-REM Querschnittsaufnahmen von Kompositen aus phosphonsäuremodifizierten und reinen BTO Nanopartikeln.

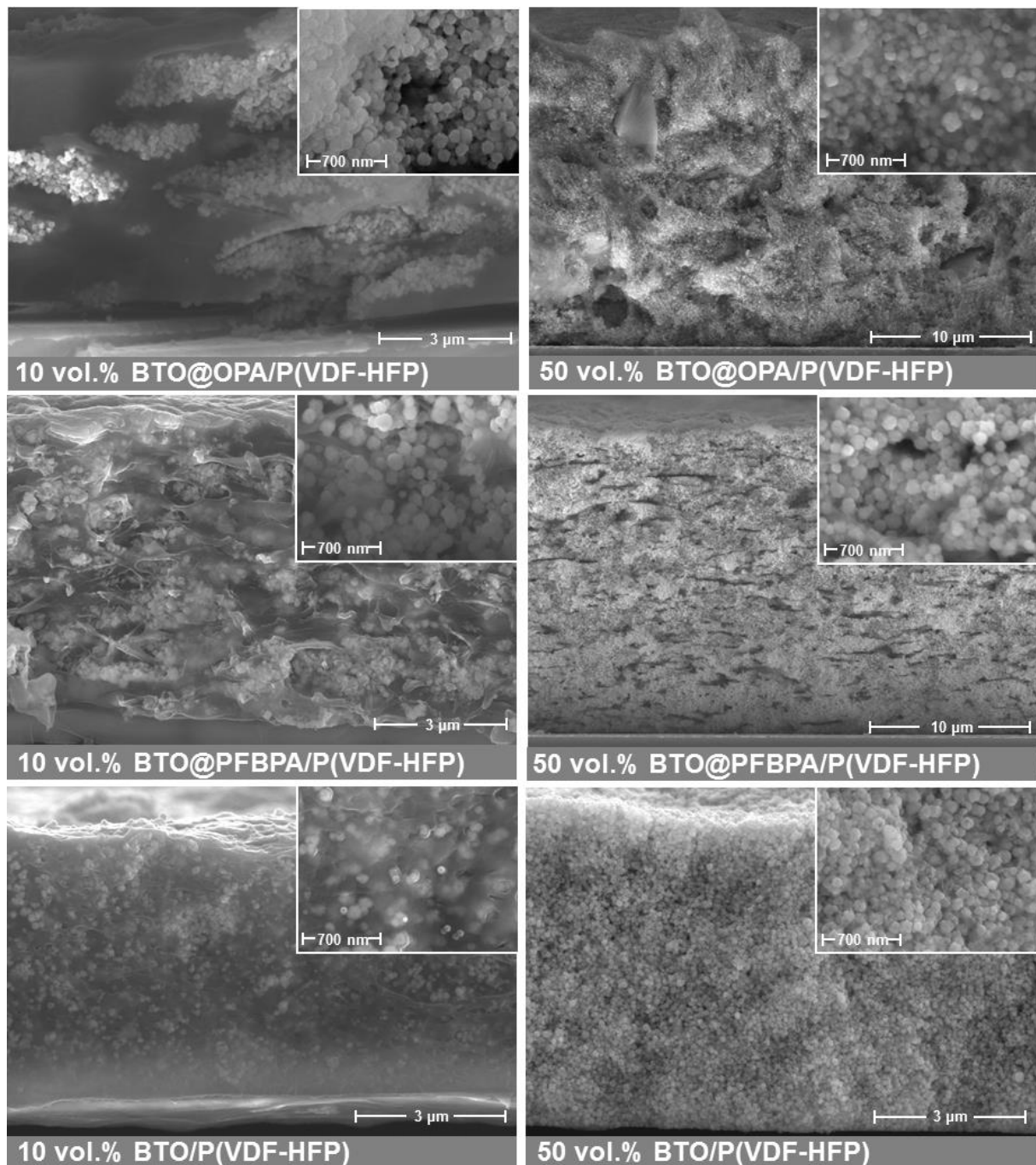


Abbildung 21. REM Querschnittsaufnahmen von rotationsbeschichteten phosphonsäurefunktionalisierten BTO@OPA/P(VDF-HFP) (oben) und BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (Mitte), sowie von reinem BTO/P(VDF-HFP) Kompositschichten (unten) mit verschiedenen BaTiO₃ Füllgraden (links 10 vol%, rechts 50 vol%).

Für den höchsten Füllgrad von BaTiO₃ (50 vol.%), sind die Oxidpartikel sehr dicht gepackt, wie in Abbildung 21 (rechte Seite) zu sehen ist. Schichten mit geringeren BTO Gehalten ermöglichen dabei einen besseren Einblick in die Schichtmorphologie und sind zusätzlich dargestellt (linke Seite). Die dunkleren Flächen wurden mittels EDX als reine Polymermatrix und die kleinen hellen Bereiche als BaTiO₃ Einschlüsse identifiziert. Dabei bilden sich trotz Phosphonsäurefunktionalisierung Bereiche mit angereicherten Oxidgehalten und Polymerakkumulationen, wie gut anhand der Kontrastunterschiede in den Proben mit 10 vol% Partikeln erkennbar ist. Die dunkeln Stellen entsprechender Komposite mit hohem Füllgrad von 50 vol% reichen aufgrund des abgebildeten Topologiekontrastes weiter in die Schicht hinein. Dabei kann es sich um Artefakte der Probenpräparation handeln, die durch die schnelle Abkühlung im flüssigen Stickstoff hervorgerufen werden oder beim Durchbrechen der Proben entstehen. Die Vielzahl dunkler Bereiche deutet jedoch gleichzeitig auf zunehmende Lufteinschlüsse innerhalb der Kompositschicht hin. Für BTO@OPA/P(VDF-HFP) ist die Materialseparation deutlicher ausgeprägter, als für entsprechende BTO@PFBPA Komposite, was auf eine geringe Kompatibilität zwischen OPA und dem stark fluorierten Polymer zurückgeführt werden kann [E1]. BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) Komposite weisen neben kleinen Oxidagglomeraten auch Bereiche mit gut voneinander isolierten Partikeln auf, was ebenfalls auf eine günstigere chemische Kompatibilität zwischen Surfactant und Polymer hinweist. Die für BTO@PFBPA während der Oberflächenmodifikation gebildeten Bariumphosphonat Nadeln konnten im Kompositmaterial nicht nachgewiesen werden, da sie vermutlich durch den Herstellungsprozess der Suspensionen gelöst und fein im Komposit verteilt wurden [E2].

Da Komposite aus phosphonsäurefunktionalisierten Partikeln strukturelle Defizite in ihrer Morphologie aufwiesen, wurde zusätzlich die Wirkung von Dispergieradditiven auf die Homogenität und die dielektrischen Eigenschaften der Komposite untersucht. Derartige Additive können die Verarbeitung der Materialien optimieren und zur Verbesserung der Kompositeigenschaften beitragen [E1]. Insbesondere die Benetzbarkeit und Haftung der Polymermatrix an der Partikeloberfläche kann durch die Zugabe eines Dispergiermittels während der Kompositpräparation erreicht werden [91,92]. Die Untersuchung von Dispergieradditiven zur Verbesserung der Komposithomogenität und dielektrischen Eigenschaften erfolgte einerseits mit BYK-W 9010 (BYK), einem Phosphorsäurepolyester-Copolymer mit sauren Gruppen und andererseits mit dem nicht-polymeren, anionischen Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS). Abbildung 22 zeigt vergleichend die Querschnitte von Kompositschichten ausgehend von phosphonsäuremodifizierten BTO ohne zusätzliches

Dispergiermittel und mit Zusatz von SDS und BYK für einen mittleren Füllgrad von jeweils 30 vol.% BaTiO₃.

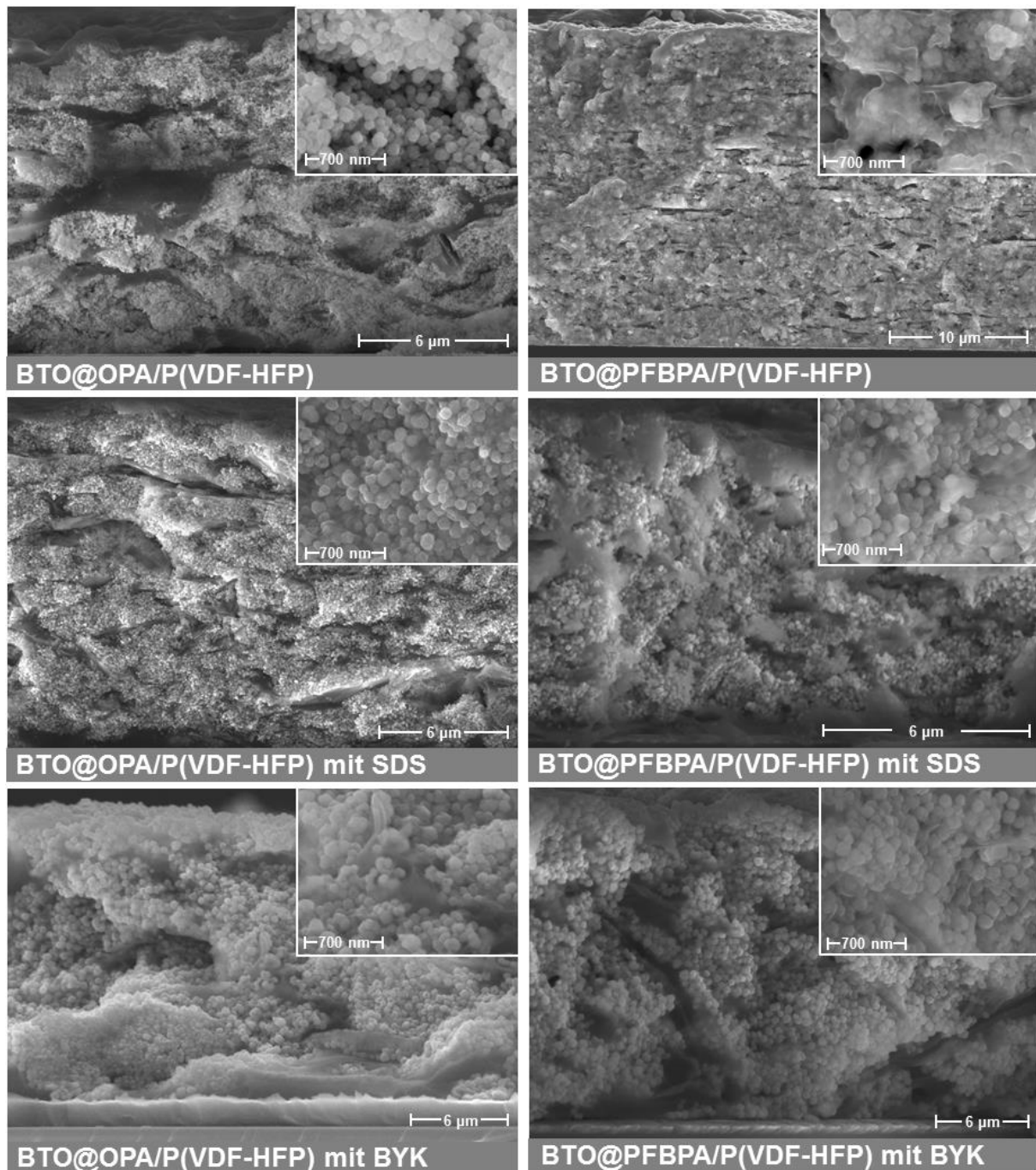


Abbildung 22. SE-REM Querschnittsaufnahmen von rotationsbeschichteten phosphonsäurefunktionalisierten BTO@OPA/P(VDF-HFP) (links) und BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (rechts) ohne und mit Zusatz von SDS oder BYK als zusätzliches Dispergieradditiv. Der Gehalt an BaTiO₃ beträgt für alle Komposite 30 vol.%.

Für BTO@OPA/P(VDF-HFP) zeigte die Verwendung von SDS keine deutlichen Auswirkungen auf die Partikelverteilung und auch bei Zusatz von BYK blieb die Partikelagglomeration erhalten. Zudem wurde bei Verwendung beider Dispergieradditive eine

Phasenseparation beobachtet, die sich insbesondere durch Ansammlung von Polymerbereichen, die keine Oxid-Partikel enthalten, zeigte. Strukturelle Defekte, in Form von Poren, Rissen und Gaseinschlüssen, wie sie für BTO@OPA/P(VDF-HFP) erkennbar waren, blieben zudem auch bei Zugabe von SDS erhalten. Durch Zusatz von BYK können diese Defekte deutlich reduziert werden, was aufgrund der geringeren Phasenseparation und homogeneren Partikelverteilung bessere dielektrische Eigenschaften erwarten lässt.

Auch im BTO@PFBPA Kompositsystem zeigte die Zugabe eines zusätzlichen Dispergieradditives deutliche Auswirkungen auf die Qualität der Kompositschichten. Insbesondere durch den Zusatz von SDS wurde eine deutliche Trennung in die einzelnen Materialbestandteile beobachtet. Die ausgeprägte Rissbildung, wie sie ohne Dispergieradditiv beobachtet wird, konnte jedoch ein wenig reduziert werden, wobei kleine Defekte in Form von Poren erhalten blieben. Bei Zusatz des polymeren BYK war die Phasenseparation weniger stark ausgeprägt. Ähnlich wie es bereits für BTO@OPA/P(VDF-HFP) Komposite gefunden wurde, bewirkte BYK auch innerhalb der BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) Schichten eine Reduktion von Rissen und Gaseinschlüssen. Dieses Additiv beeinflusst demnach deutlich die Benetzbarkeit der oxidischen Partikel und trägt zur Bildung homogener Kompositdünnschichten bei. Insgesamt scheint die Oberflächenfunktionalisierung bei Verwendung des Sol-Gel BaTiO₃ also keine ausreichende Kompatibilität zwischen Oxidoberfläche und hydrophobem Polymer zu erzeugen, sodass insbesondere BYK zur Vermittlung zwischen den unterschiedlichen Materialien beitragen kann [E1]. Als weitere Ursache für die defektreiche Schichtmorphologie derartiger Komposite wird außerdem die enthaltende Bariumphosphonat Fremdphase angesehen, die eine homogene Partikelverteilung hemmt [E2].

Entgegen der Erwartung, dass nur oberflächlich funktionalisierte Oxide eine gute Kompatibilität zur Polymermatrix bewirken, wurden für das reine Sol-Gel BTO Polymerkomposite mit gut isolierten Oxid-Partikeln und einer gesteigerten Schichthomogenität gefunden. Hier zeigen sich, die schon ausgehend von den Ergebnissen der dynamischen Lichtstreuung vermuteten, starken Wechselwirkungen zwischen den oberflächlichen Hydroxylgruppen der BTO-Nanoteilchen und den F-Atomen des P(VDF-HFP), die eine gute Kompatibilität zwischen den unterschiedlichen Materialien bewirken.

Da BYK einen positiven Effekt auf die Schichtbildung phosphonsäuremodifizierter BTO-Komposite hatte, wurde der Einfluss von Dispergieradditiven auch für Komposite aus reinem BTO untersucht. Abbildung 23 zeigt vergleichend die Querschnitte von Kompositschichten ausgehend von reinen Sol-Gel BTO mit und ohne zusätzlichem Dispergiermittel für einen mittleren Füllgrad von jeweils 30 vol.% BaTiO₃.

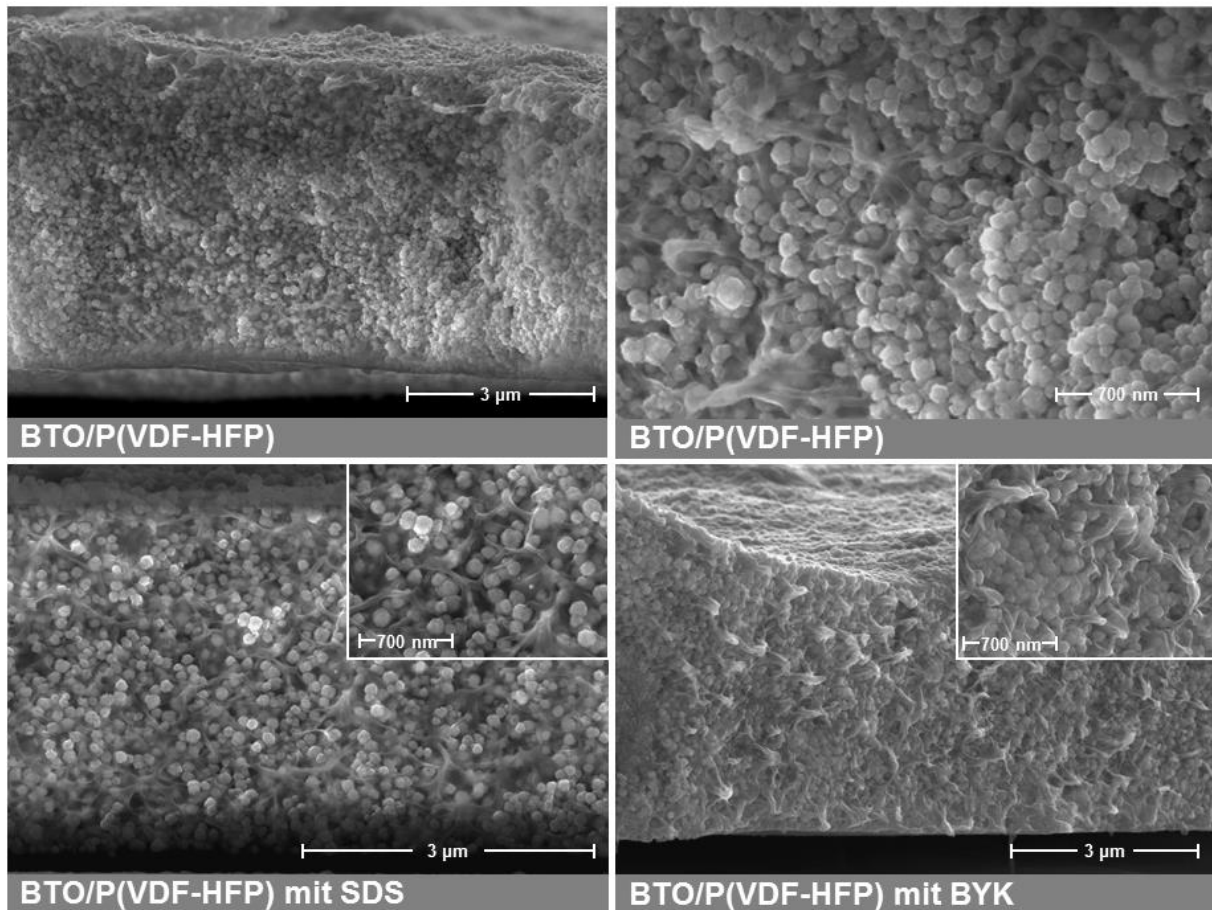


Abbildung 23. SE-REM Querschnittsaufnahmen von rotationsbeschichteten reinen Sol-Gel synthetisierten BTO/P(VDF-HFP) Kompositen ohne (oben) und mit Zusatz von SDS oder BYK (unten) als zusätzliches Dispergieradditiv. Der Gehalt an BaTiO₃ beträgt für alle Komposite 30 vol.%.

Deutliche Verbesserungen der Partikelverteilung und Schichthomogenität, wie sie für phosphonsäurefunktionalisierte BTO-Komposite durch Zusatz von BYK erzielt wurde, lassen sich für reine BTO/P(VDF-HFP) Komposite in Abbildung 23 nicht erkennen. Sowohl mit als auch ohne Dispergieradditiv werden Kompositschichten mit einer gleichmäßigen Partikelverteilung und defektfreier Struktur erhalten, die im Vergleich zu phosphonsäuremodifizierten BTO-Kompositen eine deutlich gesteigerte Homogenität aufweisen [E2].

Auch die Schichtdicke und die Rauigkeit der Filme werden durch die Zusammensetzung des Komposites beeinflusst. Einzig für BTO@OPA/P(VDF-HFP) Komposite wurden keine systematischen Zusammenhänge zwischen dem Gehalt an Füllstoff oder Zusatz von Dispergieradditiven und der Schichtdicke sowie Rauigkeit gefunden. Die Schichtdicken variieren zwischen 5 µm und 19 µm und einer Rauigkeit von 0.1 µm und 0.7 µm [E1]. Anders verhält es sich bei BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) Kompositen. Die Proben ohne zusätzliches Dispergiermittel oder mit SDS zeigen eine mit zunehmendem Oxidgehalt steigende Schichtdicke von 5.4(2) µm für Komposite mit 10 vol.% bis zu 10.7(4) µm für 50 vol.% BTO.

Dieser Effekt wird durch eine zunehmende Oberflächenrauigkeit von etwa $0.1\ \mu\text{m}$ bis zu $0.4\ \mu\text{m}$ begleitet. Entsprechende Proben, die mit BYK versetzt wurden, weisen hingegen einheitliche Schichtdicken von etwa $4.5(5)\ \mu\text{m}$ und einer Oberflächenrauigkeit von $0.10(5)\ \mu\text{m}$ auf [E2]. Dieser Effekt ist nicht überraschend, da BYK laut Herstellerangaben die Viskosität von Gemischen mit hohem Füllstoffanteil verringert und zur Verbesserung der Benetzbarkeit von Partikeln beiträgt [118]. Demnach kann der Zusatz von BYK dazu beitragen die Kompatibilität der Materialien zu steigern und homogene Kompositschichten mit ähnlichen Schichtdicken und Rauigkeiten hervorzubringen. BTO/P(VDF-HFP) Komposite ohne Dispergieradditiv oder mit SDS bringen unabhängig von BTO-Gehalt einheitlichen Schichtdicken von etwa $4.2(4)\ \mu\text{m}$ und einer Oberflächenrauigkeit von $0.2\ \mu\text{m}$ hervor. Wird jedoch BYK zugesetzt, so sinkt die Schichtdicke mit steigendem Oxidgehalt von $4.6(6)\ \mu\text{m}$ für Proben mit 10 vol.% bis zu $2.9(3)\ \mu\text{m}$ für 50 vol.% BTO. Auch hier zeigt sich die viskositätssenkende Wirkung von BYK in Gemischen mit hohem Füllstoffanteil, wobei die Schichtdicke einen deutlichen Einfluss auf die Speicherfähigkeit und Durchbruchfestigkeit des Materials hat, wie in Kapitel 2.1 ausführlich erläutert wurde.

Die gleichmäßige Partikelverteilung und die Homogenität eines Komposites sind entscheidend für die resultierenden dielektrischen Eigenschaften. Demnach können insbesondere Verunreinigungen, aber auch strukturelle Inhomogenitäten zur Ausbildung von Leckströmen führen, die zur Verringerung der dielektrischen Permittivität und erhöhten dielektrischen Verlusten führen. Die Ermittlung der relativen Permittivitäten und Verlustfaktoren erfolgte bei einer konstanten Spannung von 1 V unter Einbeziehung der entsprechenden Schichtdicken und wurden jeweils über vier Parallelplattenkondensatoren gemittelt. Abbildung 24 zeigt vergleichend die relativen Permittivitäten und Verlustfaktoren von Kompositen aus phosphonsäuremodifizierten BTO und ausgehend vom reinen BTO Nanopartikeln. Zur besseren Vergleichbarkeit ist zusätzlich die relative Permittivität einer reinen P(VDF-HFP) Schicht dargestellt, die in gleicher Weise präpariert und elektrisch charakterisiert wurde, wie die entsprechenden Kompositschichten. Die gefundene relative Permittivität der P(VDF-HFP) Schicht von etwa $\epsilon_r \sim 5$ ist deutlich geringer, als der für das ideal kristalline Polymer angegebene Wert ($\epsilon_r \sim 11.4$). Die geringere relative Permittivität ist vermutlich auf eine verminderte Kristallinität zurückzuführen, die sich aus der Schichtpräparation mittels Rotationsbeschichtung ohne kristallinitätssteigernde mechanische Streckung ergibt [47,49,55].

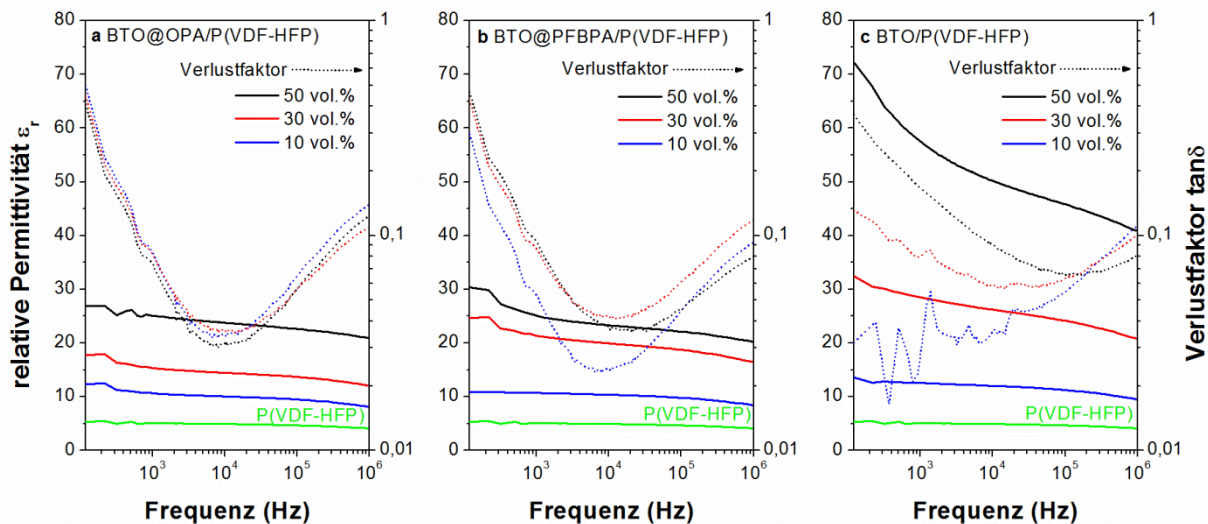


Abbildung 24. Relative Permittivitäten und Verlustfaktoren von rotationsbeschichteten phosphonsäurefunktionalisierten BTO@OPA/P(VDF-HFP) (a), BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (b), sowie von reinem BTO/P(VDF-HFP) (c) Kompositschichten mit verschiedenen BaTiO₃ Füllgraden im Vergleich zum reinen Polymer.

Alle BTO–P(VDF-HFP) Komposite (mit oder ohne Phosphonsäurefunktionalisierung) zeigen eine mit dem Oxidgehalt steigende relative Permittivität, deren Zunahme je nach Zusammensetzung unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Für Polymerkomposite aus modifizierten BTO@OPA sowie BTO@PFBPA ergeben sich ähnliche relative Permittivitäten, die mit steigender Frequenz nur leicht abnehmen und für BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) Komposite etwas höhere Werte aufweisen, als bei Verwendung von BTO@OPA [E2]. Dies liegt vermutlich wiederum an der besseren chemischen Anpassung des fluorinierten Surfactants an das stark fluorinierte Polymer. Die Verlustfaktoren beider Systeme ähneln sich stark und zeigen keine deutliche Abhängigkeit vom Oxidgehalt, was als Ergebnis der Oberflächenbehandlung angesehen werden kann. Für Komposite aus reinem Sol-Gel BTO ist der Anstieg der relativen Permittivität mit dem Oxidgehalt deutlich größer, was auf die gute Partikelverteilung und Homogenität dieser Kompositschichten zurückgeführt werden kann. Vergleicht man die relativen Permittivitäten von Kompositen mit jeweils 50 vol.%, so zeigen Komposite aus phosphonsäuremodifizierten BTO trotz struktureller Defizite eine Steigerung um einen Faktor von fünf im Vergleich zum reinen P(VDF-HFP) Polymer. Komposite aus reinem Sol-Gel BTO hingegen eine über zehnfache Zunahme der relativen Permittivität bei 1 MHz, die bei geringeren Frequenzen sogar noch weiter ansteigt [E2].

Auch im Hinblick auf die Verlustfaktoren ergeben sich für BTO/P(VDF-HFP) Komposite deutliche Unterschiede. Unterhalb einer Frequenz von 10⁵ Hz werden die dielektrischen Verluste mit sinkender Frequenz und ansteigendem Oxidgehalt größer, während die Verlustfaktoren oberhalb von 10⁵ Hz unabhängig vom Oxidgehalt ähnliche Werte besitzen.

Insgesamt bringen BTO/P(VDF-HFP) Komposite im Vergleich zu Kompositen phosphonsäurefunktionalisierter BTO Proben somit deutlich höhere relative Permittivitäten mit vielfach geringeren dielektrischen Verlusten hervor. Zudem zeichnen sich derartige Komposite durch eine deutlich einfache Zusammensetzung und Präparation aus, da keine Oberflächenmodifizierung der Partikel nötig ist. Somit ist dieses Kompositsystem klar zu bevorzugen.

Des Weiteren wurde die Wirkung der Dispergieradditive SDS und BYK auf die dielektrischen Eigenschaften der Komposite analysiert. Ausgehend von den morphologischen Untersuchungen sind dabei insbesondere für den Einsatz von BYK verbesserte Eigenschaften zu erwarten, da bei Verwendung dieses Additivs die strukturellen Defizite der Filme deutlich reduziert werden. Abbildung 25 zeigt vergleichend die relativen Permittivitäten von Kompositen aus oberflächenfunktionalisierten BTO im Vergleich zu reinen BTO Nanopartikeln mit und ohne Zusatz eines Dispergieradditives. Zur besseren Vergleichbarkeit ist wiederum zusätzlich die relative Permittivität einer reinen P(VDF-HFP) Schicht dargestellt, die in gleicher Weise präpariert und elektrisch charakterisiert wurde, wie die entsprechenden Kompositschichten.

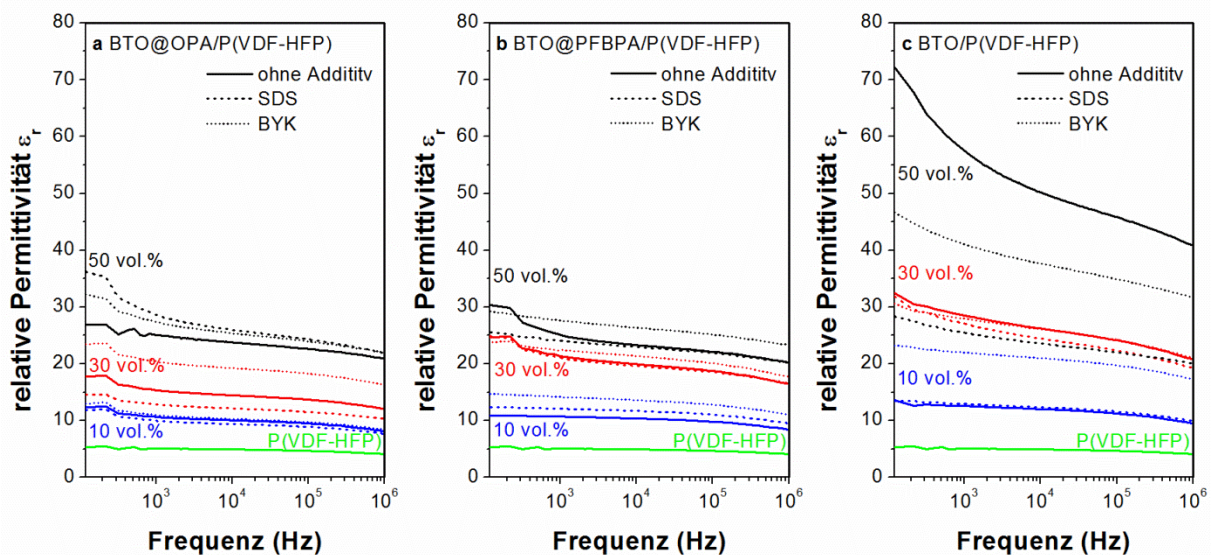


Abbildung 25. Relative Permittivität von rotationsbeschichteten phosphonsäurefunktionalisierten BTO@OPA/P(VDF-HFP) (a) und BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (b), sowie von reinem BTO/P(VDF-HFP) Kompositschichten (c) mit verschiedenen BaTiO₃ Füllgraden mit und ohne zusätzliches Dispergieradditiv im Vergleich zum reinen Polymer.

Bei Kompositen phosphonsäuremodifizierter BTO Partikel bewirkt der Zusatz von BYK eine leichte Steigerung der relativen Permittivität, was auf die mithilfe von Abbildung 23 bereits diskutierte gesteigerte Homogenität dieser Schichten zurückzuführen ist. Die Verwendung von SDS zeigt hingegen keine systematischen Effekte auf Schichtmorphologie oder relative

Permittivität. Zudem wurde für den Zusatz beider Dispergieradditive keine Auswirkung auf die dielektrischen Verluste festgestellt. Anders verhält es sich für BTO/P(VDF-HFP) Komposite. In diesem Fall führt der Einsatz von SDS bis zu einem Füllgrad von 30 vol.% zunächst zu keiner Änderung der relativen Permittivität, für 50 vol.% jedoch zur deutlichen Verringerung von ϵ_r . Dieses Tensid zeigt somit keine bzw. eher negative Effekte und ist demnach nicht für den Einsatz als Dispergiermittel in Kompositsystemen geeignet. Das Auftreten von Leckströmen kann an dieser Stelle nur vermutet werden, da keine entsprechenden Daten dazu vorliegen. Das polymere BYK bewirkt bei geringen BTO Füllmengen einen leichten Anstieg der Permittivität, aber bei hohen BTO Gehalten eine deutliche Verringerung. In Bezug auf die dielektrischen Verluste führt BYK in BTO/P(VDF-HFP) Kompositen bei kleinen Frequenzen ($< 10^4$ Hz) zu einer geringeren Streuung der ermittelten Werte, wobei die Verluste bei Füllgraden ≤ 30 vol% etwas größer sind, als ohne BYK, während bei höheren Füllgraden etwas geringere $\tan\delta$ -Werte gefunden wurden. Insgesamt unterscheiden sich die Verlustfaktoren aller BTO/P(VDF-HFP) Komposite mit und ohne Zusatz von BYK jedoch kaum. Die Werte von < 0.2 bzw. sogar < 0.1 für 1 kHz–100 kHz liegen im Bereich der dielektrischen Verluste, wie sie auch für reines PVDF gefunden werden [53].

Zusätzlich zu den erhöhten ϵ_r - und verringerten $\tan\delta$ -Werten von reinen BTO/P(VDF-HFP) Kompositen, wurde auch eine Verbesserung der Durchschlagfestigkeit um nahezu einen Faktor 2 im Vergleich zu phosphonsäuremodifizierten BaTiO₃-P(VDF-HFP) Kompositen gefunden. Sowohl BTO@OPA/P(VDF-HFP) als auch BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) Komposite weisen unabhängig vom Oxidgehalt oder Zusatz eines Dispergieradditives Durchschlagfestigkeiten von etwa $90 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ mit einer Schwankung von $\pm 10 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ auf. Die Durchschlagfestigkeit der BTO/P(VDF-HFP) Komposite sind hingegen unabhängig von BTO-Gehalt und Dispergiermittel mit $170 \pm 20 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ deutlich höher. Reines P(VDF-HFP) zeigt je nach Verarbeitung mit bis zu $700 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ die höchste Durchschlagfestigkeit, sodass an dieser Stelle durchaus noch weiteres Entwicklungspotential besteht.

Im Hinblick auf die elektrische Energiedichte ist dieser Wert entscheidend, da die maximal anlegbare Spannung gemäß Gleichung 7 (Kapitel 2.1) quadratisch in die Energiedichte eingeht. Unter Verwendung der ermittelten relativen Permittivität bei 1 kHz ergeben sich mit 50 vol.% Oxidgehalt für BTO@OPA/P(VDF-HFP) und BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) Komposite mit und ohne Zusatz von BYK ähnliche Energiedichten von $0.95(5) \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$. Kompositschichten mit 50 vol.% reinem BTO mit Zusatz von BYK zeigen hingegen eine Steigerung der elektrischen Energiedichte um den Faktor 5. Für Komposite ohne Dispergieradditiv wurde sogar eine noch sehr viel höhere elektrische Energiedichte von $7.29 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ erhalten. Derartig hohe elektrische

Energiedichten gehören zu den höchsten Werten, die für vergleichbare BaTiO₃-Polymer-Kompositdünnschichten mit Werten im Bereich von maximal 3–8 J·cm⁻³ bisher erreicht wurden [50,51,63,79,96,119].

In diesem Zusammenhang sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Partikelverteilung und Schichtqualität über die dielektrischen Eigenschaften von Polymerkompositen entscheiden und stark von den Eigenschaften der verwendeten Oxide abhängen. Die über eine Sol-Gel-Methode gefällten BTO Nanopartikel besitzen aufgrund der milden Reaktionsbedingungen noch eine starke Reaktivität, die auf den hohen Gehalt oberflächlicher Hydroxylgruppen zurückgeführt werden kann. Diese Reaktivität begünstigt zum einen die Bildung von Fremdphasen bei der Funktionalisierung mit Phosphonsäuren, zum anderen erzeugen sie jedoch auch eine gute Kompatibilität zur organischen Matrix, da sich starke Wechselwirkungen zwischen den Hydroxylgruppen mit den F-Atomen des Polymers ausbilden können. Durch Kalzinierungsschritte innerhalb der Oxidsynthese würden die oberflächlichen Hydroxylgruppen reduziert werden bzw. ganz verloren gehen, wie es typischer Weise für kommerzielle erhältliche BaTiO₃ Nanopartikel gefunden wird. Vergleichbare Kompositdünnschichten kommerzieller BaTiO₃ Nanopartikel mit PVDF oder entsprechenden Copolymeren weisen vergleichbare relative Permittivitäten bis zu $\epsilon_r \sim 50$ auf, die ohne Oberflächenfunktionalisierung mit $\epsilon_r \sim 33$ sogar noch deutlich geringer ausfallen [63,79,93]. Eine relative Permittivität von nahezu 60 bei 1 kHz für die in dieser Arbeit hergestellten BTO/P(VDF-HFP) Filme gehört damit zu den höchsten Werten, die je für BaTiO₃-Polymer Nanokomposite gefunden wurden [50,51,63,70,79,89,93,96,120]. Vergleichbare Permittivitäten konnten bisher nur für dickere Schichten oder Bulkmaterialien, die über ein Foliengießverfahren oder heißes Verpressen hergestellt wurden, erreicht werden [50–52,89,121–123]. Bei der Verwendung kommerzieller oder kalzinierter Partikel ist die Funktionalisierung der Oxidoberfläche demnach durchaus sinnvoll, da Surfactants zwischen Oxidpartikeln und polymere Matrix vermitteln und eine homogene Partikelverteilung und Schichtbildung begünstigen. Dieses Vorgehen ist bei Verwendung von Sol-Gel Partikel nicht notwendig. Vielmehr werden die besten dielektrischen Eigenschaften für Komposite aus Sol-Gel BaTiO₃ Nanopartikeln erhalten, die weder oberflächlich modifiziert wurden, noch zusätzliche Dispergieradditive enthalten, wodurch die Präparation von BaTiO₃-Polymer-Kompositen deutlich vereinfacht, beschleunigt und wirtschaftlicher wird. Insbesondere die hohen resultierenden Energiedichten bewirken das diese Kompositssysteme hervorragend für den Einsatz in Kondensatoren zur Energiespeicherung geeignet.

4.2 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -P(VDF-HFP) Kompositdielektrika

Neben der Verwendung von BaTiO_3 als oxidischer Komponente in Kompositdielektrika rückt das Perowskit-verwandte Calciumkupfertitanat (CCTO) gegenwärtig immer mehr in den Focus gegenwärtiger Untersuchungen.

4.2.1 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ besitzt eine sehr hohe nahezu temperatur- und frequenzunabhängige relative Permittivitäten, die für polykristalline Keramiken im Bereich von $\epsilon_r \sim 10^4$ liegen und für Einkristalle sogar Werte von $\epsilon_r \sim 10^5$ erreichen können [38,39,41]. Durch seine hohe elektrische Leitfähigkeit ist es als Dielektrikum in Kondensatoren dennoch eher ungeeignet [46]. Die Einbettung von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Partikeln in einer Polymermatrix liefert dabei durch die Kompensation materialspezifischer Defizite einen vielversprechenden Ansatz, um die Vorteile dieses Oxids nutzen zu können. Gegenwärtige Untersuchungen von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polymer Kompositen beziehen sich dabei weitgehend auf Oxidpartikel, die in klassischen Festkörpersynthesen dargestellt wurden, wobei typischerweise Partikel im Mikrometerbereich resultieren [98,99,124–126]. Über Polymerkomposite ausgehend von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Nanopartikeln ist hingegen nur wenig bekannt [85,127–129]. Zudem existieren nur wenige Arbeiten, die den Einfluss einer Oberflächenfunktionalisierung betrachten, wobei diese sich bisher nur auf die Verwendung von Silanen als Surfactants beziehen [85,130].

In Anlehnung an die für BaTiO_3 /P(VDF-HFP) Komposite durchgeführten Untersuchungen wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, entsprechende $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /P(VDF-HFP) Kompositdünnschichten mittels Rotationsbeschichtung herzustellen. Erste Schwierigkeiten bei diesem Kompositsystem ergeben sich dabei bereits durch die Synthesen der Oxide. Anders als beim BaTiO_3 wurde für $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bisher noch keine Fällungsreaktion beschrieben. Die Synthese von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ durch eine analog zum BaTiO_3 durchgeführte Fällungsreaktion wurde untersucht, begünstigt jedoch die Bildung von CaTiO_3 und einer Kupfer-haltigen Nebenphase, sodass für dieses Oxid Kalzinierungsschnitte bei hohen Temperaturen notwendig werden, der eventuell vorhandene oberflächliche Hydroxylgruppen zersetzt. Neben klassischen Mischoxidverfahren ist die Synthese von CCTO aber auch über „soft-chemistry“-Verfahren möglich, wobei zunächst sogenannte Precursoren gebildet werden, die während der Kalzinierung zum erwünschten Produkt thermisch zersetzt werden. Der Vorteil dieser schonenderen Methoden liegt in den geringeren Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen,

sowie vor allem in den dabei erzielbaren geringen Partikelgrößen, die neben einer besseren Partikelverteilung und Dispergierfähigkeit eine Erhöhung der Grenzflächenpolarisation im Komposit bewirken, wie in Kapitel 2.3 ausführlich erläutert wurde [65,71].

Da die oxidischen Partikel die Eigenschaften der resultierenden Komposite wesentlich beeinflussen, wurden verschiedene Syntheseverfahren untersucht. Neben der klassischen Mischoxidmethode wurden $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Partikel mit einer Citrat-, Lactat- und Oxalat-Synthese präpariert [E3]. Hier soll jedoch nur auf $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ der Lactat- (L-CCTO) und Citrat-Methode (C-CCTO) eingegangen werden, da diese Synthesen schon bei moderaten Reaktionsbedingungen zu phasenreinen Substanzen führen [E3].

Für die Bildung des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ war in beiden Fällen ein Kalzinierungsschritt an Luft notwendig, wobei sich die benötigten Haltezeiten unterschieden. Um phasenreines $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ zu erzielen musste im Falle des L-CCTO eine Reaktionszeit von 12 Stunden bei 800°C gewählt werden, während im Fall des C-CCTO bereits nach 0.5 Stunden bei 800°C das phasenreine Oxid erhalten wurde. Wie in Abbildung 26 deutlich zu erkennen ist, spiegeln sich die verschiedenen Synthesen in den erzielten Partikelgrößen und der Agglomeration wieder. Die hellen Bereiche innerhalb der SE-REM Aufnahmen zeigen dabei wiederum das Oxid.

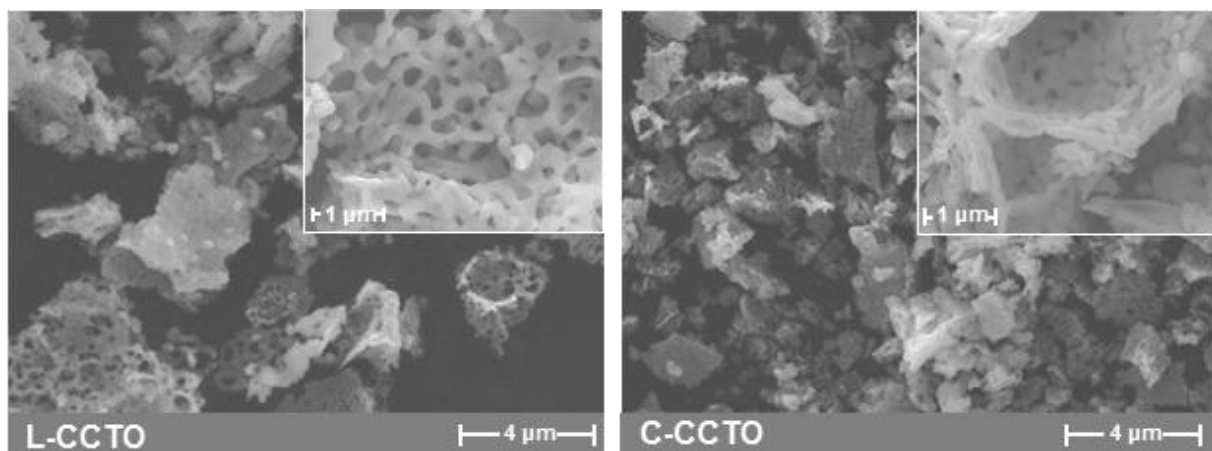


Abbildung 26. SE-REM Aufnahmen von L-CCTO (links) und C-CCTO (rechts) Pulvern nach der Kalzination.

Beide Pulver zeigen eine schwammartige Feinstruktur, die sich durch entweichende gasförmige Zersetzungsprodukte während der Kalzination bildet. Bei genauer Betrachtung erkennt man, dass diese schwammartigen Strukturen aus einzelnen Partikeln aufgebaut sind, die sich auf Grund der hohen Synthesetemperaturen zu festen Agglomeraten verbinden. Für das L-CCTO wurden, entsprechend der längeren Haltezeit, größere Partikel und Agglomerate gefunden [E1]. Elektronenmikroskopisch wurden Partikelgrößen von 100–300 nm für L-CCTO und etwas geringere Größen von 100–200 nm für C-CCTO ermittelt, was gut mit den aus BET-Gasphysisorptionsdaten berechneten Partikelgrößen von 178 nm für L-CCTO und 146 nm für

C-CCTO übereinstimmt. Auch die aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen anhand der Reflexverbreiterung der Hauptreflexe (200), (400) und (422) nach der Scherrer-Gleichung berechneten Kristallitgrößen zeigen mit 83(3) nm für L-CCTO und 65(2) nm für C-CCTO den gleichen Trend, auch wenn sie Agglomerate unbeachtet lassen und so zu deutlich kleineren Werten führen. Die starke Partikelagglomeration ist jedoch als problematisch anzusehen, da sie eine gleichmäßige Partikelverteilung im Komposit verhindert. Deshalb wurde ein Teil der Pulver im Anschluss an die Synthese für 4 h bei 300 rpm mit Zirkoniumoxidkugeln in Ethanol in der Kugelmühle feingemahlen, um die Partikelagglomeration aufzubrechen. Die entsprechenden Proben tragen den Zusatz „*fg*“ (*L_{fg}*-CCTO für feingemahlene Lactat- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bzw. *C_{fg}*-CCTO für feingemahlene Citrat- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$). Die nach dem Feinmahlprozess aus den BET-Gasphysisorptionsdaten berechneten Partikelgrößen von 70 ± 1 nm für beide CCTO Pulver stimmen dabei gut mit den aus der Reflexverbreiterung in den Röntgenpulverdiffraktogrammen berechneten Kristallitgrößen überein und lassen auf eine deutliche Verkleinerung der Partikelagglomerate schließen, wodurch eine gleichmäßigere Verteilung im Komposit zu erwarten ist.

Neben dem starken Einfluss auf die Partikelgröße und Agglomeration zersetzen sich beim Kalzinierungsschritt zusätzlich die ursprünglich vorhandenen oberflächlichen Hydroxylgruppen. Da diese, wie bei den $\text{BaTiO}_3/\text{P}(\text{VDF-HFP})$ Kompositen gezeigt, starke Wechselwirkungen zu den F-Atomen des Polymers ausbilden können und damit eine homogene Schichtmorphologie und bessere dielektrische Eigenschaften bewirken, wurden die Oberflächen des CCTO funktionalisiert, um eine gute Kompatibilität mit dem Polymer zu erreichen.

4.2.2 Oberflächenfunktionalisierung am $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Durch Funktionalisierung der Oxidoberfläche kann die Kompatibilität zur hydrophoben organischen Matrix gesteigert und Phasenseparationen vorgebeugt werden [50,63,79–82]. Entscheidend ist dabei eine stabile Bindung der Surfactant-Moleküle zur Oxidoberfläche, da freie ionische Gruppen einen Anstieg dielektrischer Verluste und Leckströme bewirken [88]. Wie schon beim BTO wurden verschiedene funktionelle Gruppen auf ihre Fähigkeit zur Ausbildung einer stabilen Oberflächenbindung systematisch analysiert. Dazu wurden die CCTO Pulver mit Nonansäure (OCA), Octyltrimethoxysilan (OMS), 1-Octansulfonsäure Natriumsalz (OSA) und n-Octylphosphonsäure (OPA) behandelt. FT-IR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, dass mit Ausnahme der Sulfonsäure alle funktionellen Gruppen

eine Wechselwirkung mit der Oxidoberfläche eingehen, die jedoch nur für die Phosphonsäure zur Ausbildung lösungsmittelstabiler Bindungen führte [E1]. Die Oberflächenfunktionalisierung zeigte sich bereits durch hydrophobe Eigenschaften, wie in Abbildung 27 anhand der Wechselwirkung mit unterschiedlichen Lösungsmitteln gezeigt ist.

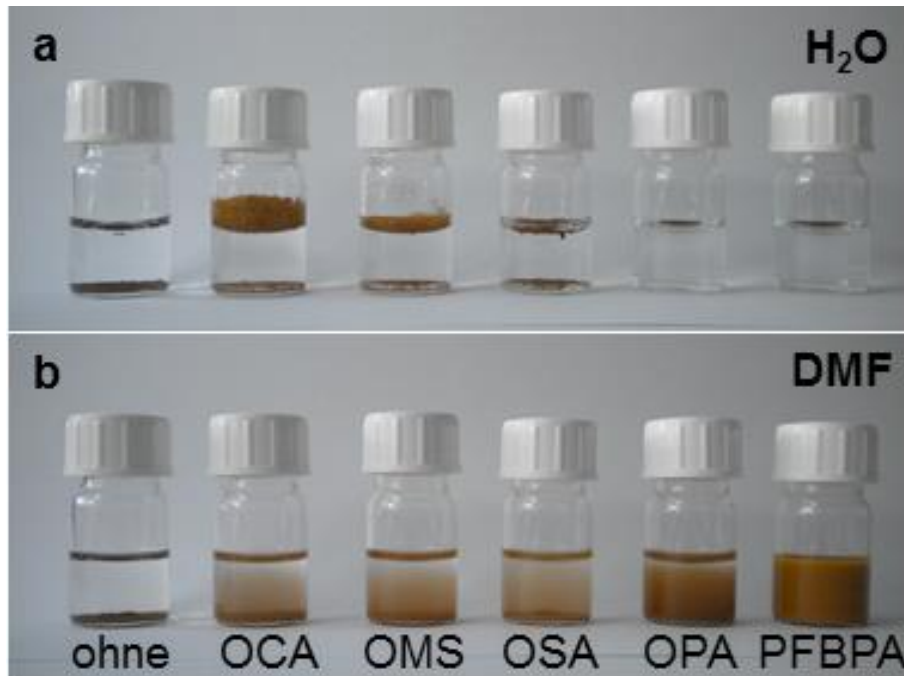


Abbildung 27. Wechselwirkung von ungemahlene reiner und oberflächenfunktionalisierten CCTO Partikeln mit a) dem polaren Lösungsmittel Wasser und b) dem unpolaren Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid (DMF). Die Funktionalisierung erfolgte mit Octylcarbonsäure (OCA), Octyltrimethylsilan (OMS), 1-Octansulfonsäure Natriumsalz (OSA), n-Octylphosphonsäure (OPA) und 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylphosphonsäure (PFBPA).

Die unbehandelten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Partikel sedimentieren sowohl in Wasser und als auch in DMF. Nach Behandlung der Oxide mit OCA, OMS und OSA zeigen sich nur schwach hydrophobe Eigenschaften, da nur ein Teil der Partikel auf der Wasseroberfläche schwimmt bzw. geringfügig in DMF dispergiert wird. Für diese Surfactants konnten zudem FT-IR spektroskopisch keine lösungsmittelstabilen Oberflächenbindungen gefunden werden. Die hydrophoben Eigenschaften sind erwartungsgemäß für die phosphonsäuremodifizierten Partikel stärker ausgeprägt, da sie stabile Oberflächenbindungen bilden. Insbesondere PFBPA führt in DMF zu stabilen Partikeldispersionen. Da DMF zur Herstellung von P(VDF-HFP)-Lösungen während der Kompositpräparation dient, wurden im Folgenden alle CCTO Proben mit dem chemisch auf die Polymermatrix abgestimmten PFBPA funktionalisiert, um eine möglichst gute Partikelverteilung im Komposit zu erhalten. Abbildung 28 zeigt die FT-IR Spektren der oberflächenfunktionalisierten ungemahlen und feingemahlenen L-CCTO und C-CCTO im Vergleich mit den Ausgangspulvern und der reinen PFBPA.

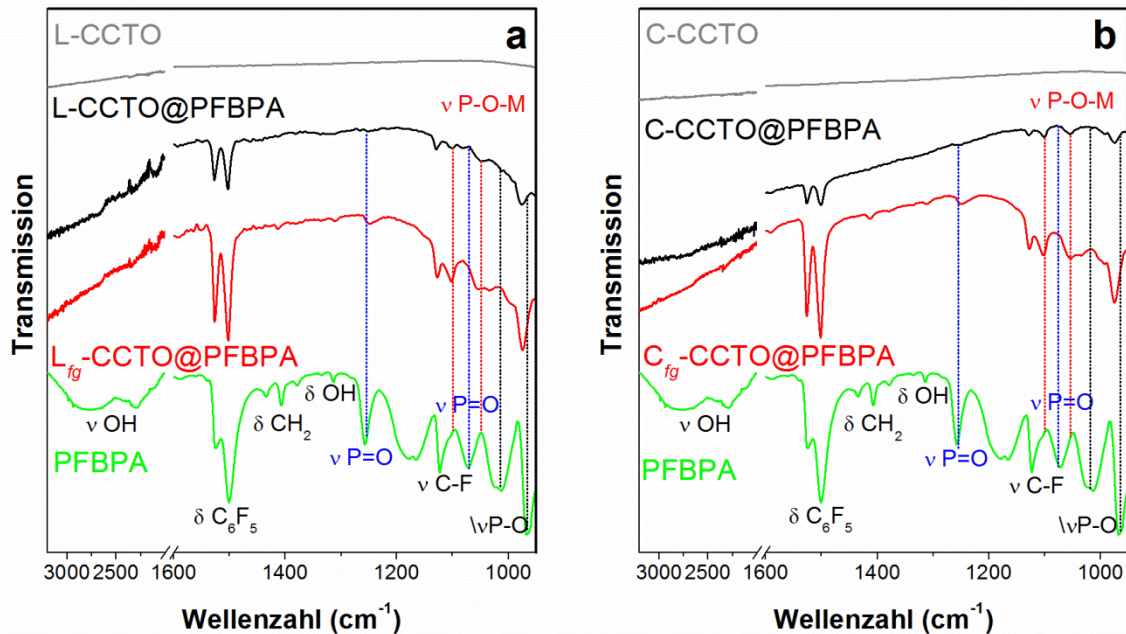


Abbildung 28. FT-IR Spektren der reinen Ausgangsstoffe L-CCTO und PFBPA, sowie der oberflächenmodifizierten L-CCTO@PFBPA und feingemahlene L_{fg} -CCTO@PFBPA (a), ebenso wie der reinen C-CCTO und PFBPA und sowie der oberflächenmodifizierten C-CCTO@PFBPA und feingemahlene C_{fg} -CCTO@PFBPA.

Für keine der CCTO Proben wurden die für oberflächlicher Hydroxylgruppen (3512 cm^{-1}) charakteristischen Schwingungen gefunden. Nach Modifikation der Oxidoberfläche werden die charakteristischen Schwingungen der Phosphonsäure erkennbar (aromatische Schwingungen bei 1526 cm^{-1} und 1502 cm^{-1} und C–F-Streckschwingung bei 1126 cm^{-1}), die für feingemahlene Partikel eine größere Absorption zeigen, was auf eine stärkere Oberflächenbelegung hindeutet. Die breiten P–O–H-Streckschwingungen (um 2750 cm^{-1} und 2300 cm^{-1}) werden nur für reine PFBPA gefunden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass diese Gruppen an der Oberflächenbindung beteiligt sind und demnach mindestens eine bidentate Oberflächenbindung erhalten wurde [80,81,115]. Das Verschwinden der P=O-Streckschwingungen (blau gepunktet bei 1258 cm^{-1} und 1072 cm^{-1}) und P–O-Streckschwingungen (schwarz gepunktet bei 1020 cm^{-1} und 968 cm^{-1}) der reinen PFBPA und das Auftreten von zwei M–O–P-Schwingungen (rot gepunktet bei 1094 cm^{-1} und 1047 cm^{-1}) belegt schließlich eine vollständig tridentate Bindung der PFBPA an der Oberfläche des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [E1][63,79,82]. Zusätzliche Absorptionen möglicher Phosphonat Nebenphasen, wie sie für BaTiO_3 beobachtet wurden [E2], konnten für modifizierte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Partikel nicht gefunden werden, was zum einen auf das Fehlen von Barium-Ionen zurückzuführen ist, aber auch auf die geringere Oberflächenreaktivität nach der Kalzination hindeutet.

Die höhere Oberflächenbedeckung der feingemahlene Proben wurde durch thermoanalytische Untersuchungen bestätigt [E3]. Durch die Korrelation der detektierten Masseverluste der

exothermen Reaktion mit der spezifischen Oberfläche der Partikel aus BET-Gasphysisorptionsmessungen wurden demnach für feingemahlene Proben generell höhere Bedeckungsgrad Θ_{PA} erhalten, wie in Tabelle 4 zusammengefasst ist.

Tabelle 4. BET Oberfläche der Partikel, TG Masseänderung während der Zersetzung des organischen Phosphonsäurerestes, Temperaturintervall der Zersetzungsreaktion, Anzahl der Phosphonsäuremoleküle pro nm^2 und Bedeckungsgrad der modifizierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Partikel [E1].

Probe	A_{spez} (BET) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Δm (%)	ΔT_{wt} ($^{\circ}\text{C}$)	PA (nm^2)	Θ_{PA} (%)
L-CCTO@PFBPA	7.5	0.51	250 – 400	2.2	54
L_{fg} -CCTO@PFBPA	19.3	2.00	250 – 400	3.4	83
C-CCTO@PFBPA	9.2	0.81	250 – 400	2.9	70
C_{fg} -CCTO@PFBPA	18.8	2.33	250 – 400	4.1	99

Die feingemahlene CCTO Partikel zeigen jeweils mehr als doppelt so große spezifische Oberflächen und größere Masseänderungen, die sich aus der thermischen Zersetzung des organischen Phosphonsäurerestes ergeben. Insgesamt werden für sie somit auch größere Bedeckungsgrade erhalten, die besonders für C_{fg} -CCTO@PFBPA eine nahezu vollständige monomolekulare Surfactantschicht belegen. Bedeckungsgrade $> 100\%$ wurden in keinem Fall gefunden, was gegen die Bildung einer möglichen Phosphonat Fremdphase oder das Vorliegen von Resten ungebundener Phosphonsäure spricht. Die effektive Oberflächenfunktionalisierung spiegelt sich zudem in einer gesteigerten Stabilität der resultierenden Kompositsuspensionen wieder. Während die reinen CCTO Partikel nach einer Woche stark sedimentieren, sind oberflächenfunktionalisierte und zudem feingemahlene Partikel auch nach vier Wochen noch gut in der P(VDF-HFP)/DMF-Lösung dispergiert [E3]. Solche fein verteilten und stabilen Partikelsuspensionen sind die Voraussetzung für eine homogene Partikelverteilung in den Kompositschichten.

4.2.3 Morphologie und dielektrische Eigenschaften

Die Herstellung von CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) Kompositdünnschichten erfolgte mittels Rotationsbeschichtung (Spin Coating) auf Aluminium-beschichteten Glassubstraten. Abbildung 29 zeigt vergleichend die SE-REM Querschnittsaufnahmen von Kompositschichten mit verschiedenen Oxidgehalten ungemahlener und feingemahlener CCTO Partikel ausgehend von L-CCTO@PFBPA und C-CCTO@PFBPA.

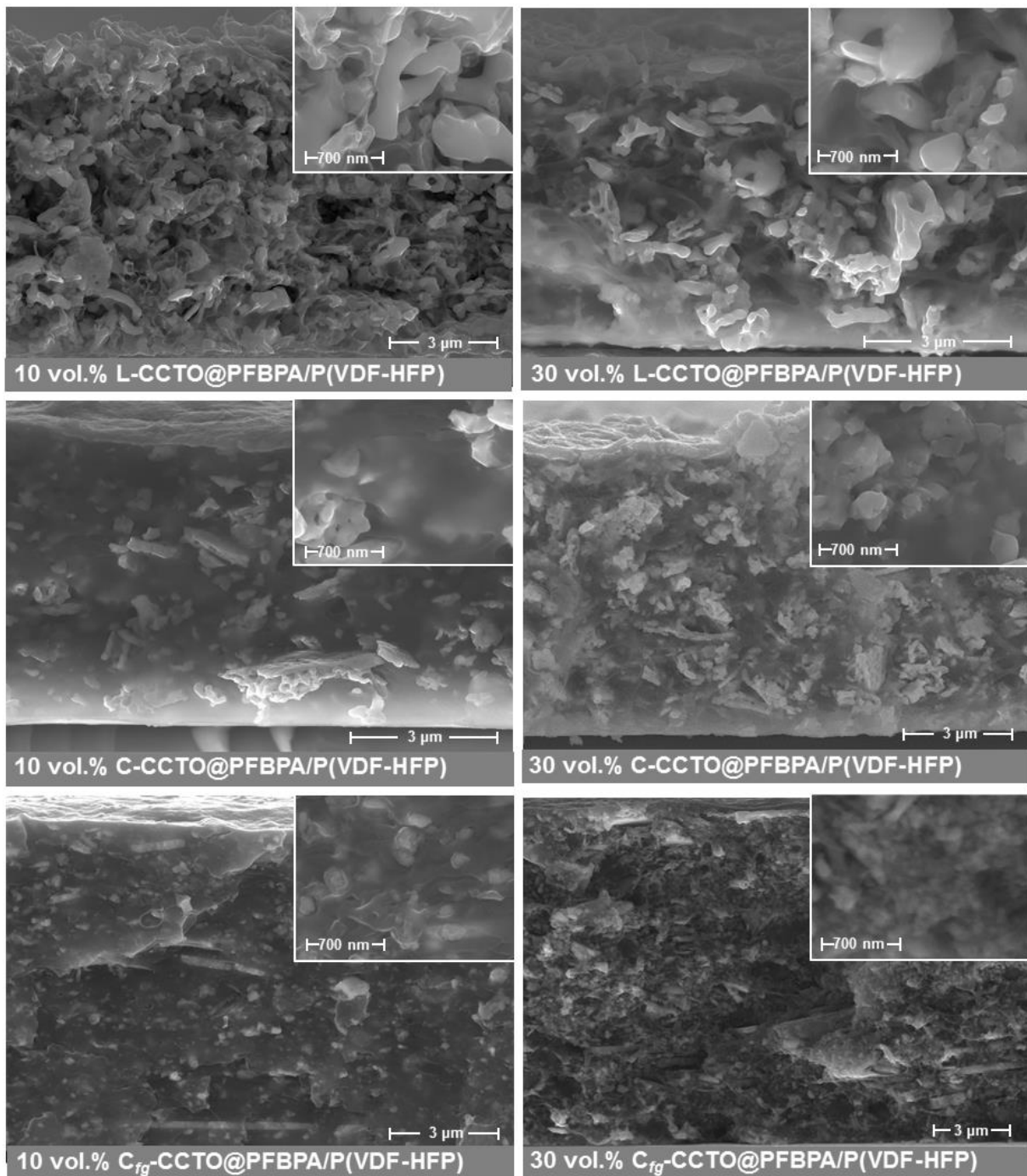


Abbildung 29. SE-REM Querschnittsaufnahmen von rotationsbeschichteten phosphonsäurefunktionalisierten L-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (oben) und C-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (Mitte) der nicht gemahlene CCTO Pulver und des feingemahlene C_{fg}-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (unten). Komposittschichten mit 10 vol% (links) und 30 vol% CaCu₃Ti₄O₁₂ (rechts).

Entsprechend der unterschiedlichen Materialdichte, erscheinen die CaCu₃Ti₄O₁₂ Partikel in den SE-REM Aufnahmen heller, als das Polymer. Obwohl die ungemahlene Partikel in beiden Fällen über den gesamten Kompositzquerschnitt verteilt sind, zeigt sich unabhängig von der Oxidsynthese eine eher inhomogene Verteilung, die noch deutliche Partikelagglomerate unterschiedlichster Größen aufweist [E3]. Eine deutliche Phasenseparation und starke strukturelle Defekte, in Form von Rissen und Gaseinschlüssen, wie sie für

phosphonsäuremodifizierte $\text{BaTiO}_3/\text{P}(\text{VDF-HFP})$ Komposite gefunden wurden [E1,E2], zeigen sich für funktionalisierte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{P}(\text{VDF-HFP})$ Komposite nicht. Dies belegt den positiven Effekt der Oberflächenfunktionalisierung bei kalzinierten Oxiden, die aufgrund fehlender Hydroxylgruppen eine verminderte Oberflächenreaktivität besitzen. In diesem Fall wird durch die Phosphonsäure die Dispergierfähigkeit in unpolaren Medien gesteigert und gleichzeitig nach der Spaltung der starken Partikelagglomerate eine erneute Agglomeration verhindert. Der Anteil großer Agglomerate $\geq 1 \mu\text{m}$ ist für L-CCTO etwas höher, was auf die längere Haltezeit während der Kalzination zurückgeführt werden kann. Zudem neigen die L-CCTO Schichten zu strukturellen Defekten in Form von Löchern und Gaseinschlüssen, was aus den Kontrastunterschieden der Abbildungen hervorgeht. Da die C-CCTO Ausgangspulver bereits kleinere Partikel und einen geringeren Agglomerationsgrad aufwiesen, findet sich in den daraus hergestellten Kompositschichten auch eine etwas feinere Partikelverteilung. Insgesamt scheinen die sehr großen Partikelagglomerate der Ausgangspulver (Abbildung 26) durch den Mahlschritt bei der Herstellung der Kompositsuspensionen teilweise aufgebrochen zu sein.

Dennoch zeigen die L-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) Komposite unabhängig von Oxidgehalt ähnlich Schichtdicken im Bereich von $6.5\text{--}9.0 \mu\text{m}$, die jedoch eine vergleichsweise hohe Rauigkeit von $0.2\text{--}0.5 \mu\text{m}$ besitzen, was 5 % der durchschnittlichen Schichtdicke entspricht. Die C-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) Komposite zeigen trotz gleichmäßiger Partikelverteilung eine mit zunehmendem Oxidgehalt steigende Schichtdicke und Rauigkeit. Die Ursache dafür könnten nicht abgebildete, größere Partikelagglomerate sein.

Durch einen zusätzlichen Feinmahlprozess von 4 h bei 300 rpm mit Zirkoniumoxidkugeln (2 mm) in Ethanol in der Kugelmühle (Retsch PM 400) können die großen Partikelagglomerate zu vornehmlich isolierten Oxidpartikeln zerrieben werden. Die nahezu monomolekulare Oberflächenbedeckung mit Phosphonsäure bewirkt insbesondere für die feingemahlene Oxide eine gute Kompatibilität mit der organischen Polymermatrix, sodass eine homogene Partikelverteilung im Komposit resultiert. Dies spiegelt sich auch in den erzielten Schichtdicken und Rauigkeiten wieder [E3]. So zeigen Kompositschichten basierend auf feingemahlene CCTO Pulvern aus beiden Synthesevarianten unabhängig vom Oxidgehalt nahezu gleiche Schichtdicken im Bereich von $5\text{--}7 \mu\text{m}$ mit einer geringen Oberflächenrauigkeit $< 0.2 \mu\text{m}$, die durchschnittlich 3 % der Schichtdicke entspricht. Für C-CCTO Partikel ist die Auswirkung des Mahlprozesses auf Schichtdicke und Oberflächenrauigkeit am deutlichsten. Abbildung 29 zeigt deshalb exemplarisch für C-CCTO anhand von SE-REM Querschnittsaufnahmen die Auswirkung des zusätzlichen Feinmahlschrittes vor der Oberflächenfunktionalisierung auf die Qualität der erhaltenen Filme. Durch den

Feinmahlschritt wird eine deutlich homogenere Verteilung der C_{fg} -CCTO Partikel im Komposit erzielt. Größere Partikelagglomerate unterschiedlichen Ausmaßes sind nicht mehr erkennbar, was auch sich auch durch die ähnlichen Schichtdicken äußert. Entsprechende Effekte zeigen sich dabei auch für Komposite des feingemahlener L_{fg} -CCTO, wobei wiederum eine homogenere Partikelverteilung mit deutlich reduzierter Agglomeration erhalten wird. Die Separation der Partikel mithilfe des Feinmahlprozesses bewirkt zudem eine Vergrößerung der Oxid-Polymer-Grenzfläche, die zur Erhöhung der Gesamtpolarisation des Dielektrikums und somit zur Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften beitragen kann [65–67,70,71].

Abbildung 30 zeigt vergleichend die relativen Permittivitäten von Kompositfilmen mit unterschiedlichen Oxidgehalten basierend auf feingemahlen und nicht gemahlener $CaCu_3Ti_4O_{12}$ -Proben, die nach dem Lactat- bzw. Citrat-Verfahren dargestellt wurden (L-CCTO und C-CCTO).

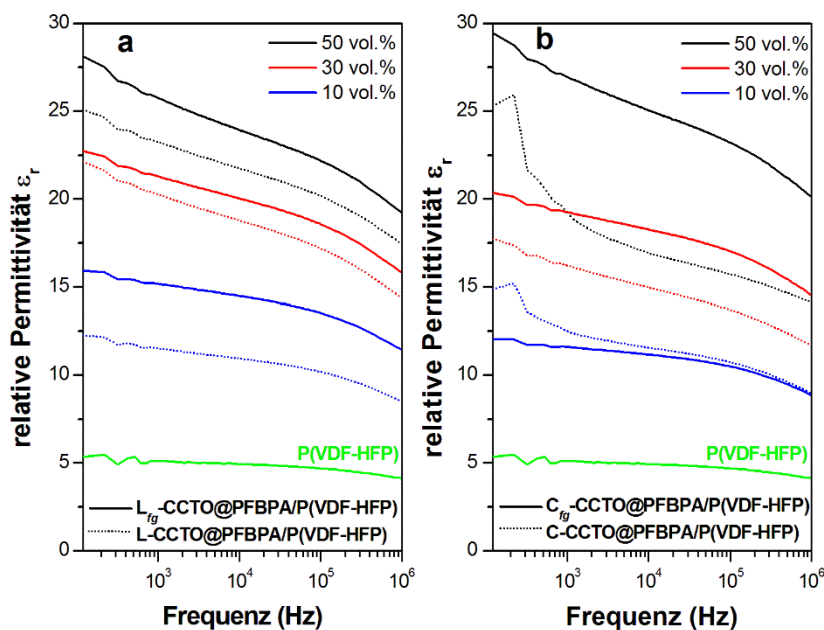


Abbildung 30. Relative Permittivitäten von rotationsbeschichteten phosphonsäurefunktionalisierten L-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP)-Filmen (a) und C-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP)-Filmen (b) mit verschiedenen $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Füllgraden. Messkurven mit feingemahlener Oxidpulvern sind mit durchgezogenen Linien dargestellt, während die Kurven mit nicht feingemahlener Pulvern gepunktet dargestellt sind. Zum Vergleich ist das reine Polymer ebenfalls gezeigt.

Insgesamt bringen die Komposite der L-CCTO und C-CCTO Partikeln annähernd ähnliche relative Permittivitäten hervor. Dabei wird für alle Zusammensetzungen eine mit dem Oxidgehalt steigende relative Permittivität erhalten, die im Fall des C-CCTO zu geringfügig höheren Werten führt. Auch für CCTO-Polymer-Komposite zeigt sich zudem, dass die Qualität der Kompositsschichten in direkten Zusammenhang mit den resultierenden dielektrischen Eigenschaften stehen. So werden für Kompositfilme mit feingemahlener Partikeln gesteigerte

relative Permittivitäten erhalten, die im Vergleich zum reinen Polymer um einen Faktor von 5–6 erhöht sind. Für Komposite ausgehend vom L-CCTO ist dieser Effekt etwas gering ausgeprägt, sodass unabhängig von der Frequenz durch den Feinmahlprozess eine Steigerung der relativen Permittivität von bis zu 5 festgestellt werden kann. Im Fall des C-CCTO wird für Komposite ungemahlener Pulver bei niedrigen Frequenzen unterhalb von 1 kHz zum Teil ein deutlicher Anstieg der relativen Permittivität erhalten. Betrachtet man die Werte bei 1 kHz so bringen derartige Komposite mit einer relativen Permittivität von 12 für 10 vol.% C-CCTO@PFBPA und 19 für 50 vol.% C-CCTO@PFBPA nur eine geringe Steigerung hervor. Kompositschichten der C_{fg} -CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) Proben erreichten diese Werte bereits ab einem Füllgrad von 30 vol.% und können relative Permittivitäten von bis zu 27 für 50 vol.% C_{fg} -CCTO@PFBPA erreichen. Abbildung 31 zeigt exemplarisch die relativen Permittivitäten und mit entsprechenden Verlustfaktoren für Komposite ausgehend von phosphonsäuremodifizierten C-CCTO.

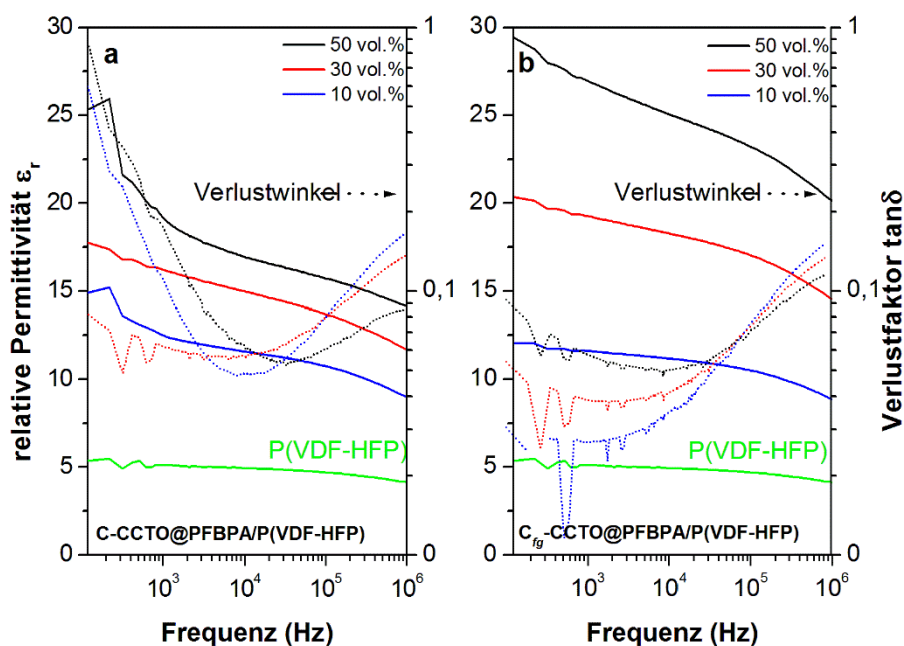


Abbildung 31. Relative Permittivitäten und Verlustfaktoren von rotationsbeschichteten phosphonsäurefunktionalisierten nicht feingemahlenden C-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP)-Filmen (a) und feingemahlenden C_{fg} -CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP)-Filmen (b) mit verschiedenen $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Füllgraden im Vergleich zum reinen Polymer.

Für alle Proben wurden dielektrische Verluste unterhalb von $\tan\delta = 1$ ermittelt. Die dielektrischen Verluste aller L-CCTO Komposite, ob nicht gemahlen oder feingemahlen, ähneln dabei den dielektrischen Verlusten der C_{fg} -CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) Komposite und sind mit Werten unterhalb 0,1–0,2 vergleichbar mit reinem PVDF [53]. Komposite aus C-CCTO Partikeln, die keinem zusätzlichen Mahlschritt unterworfen wurden, zeigen hingegen

größere dielektrische Verluste, die für kleine Frequenzen unabhängig vom Oxidgehalt deutlich bis zu 0.9 ansteigen [E3]. Diese starken Verluste spiegeln die sehr unregelmäßigen Schichtmorphologien wider, die sich an den stark schwankenden Schichtdicken und den erhöhten Rauigkeiten zeigen.

Der Vergleich der L-CCTO und C-CCTO Proben zeigt, das erstere trotz der stärkeren Partikelagglomeration Kompositfilme mit deutlich homogeneren Schichten und bessere dielektrische Eigenschaften hervorbringen. Durch das Feinmahlen der Partikel werden für beide Synthesewege nahezu gleiche Permittivitäten erhalten, sodass der Einfluss der Oxidsynthese auf die dielektrischen Eigenschaften der Filme, aufgrund der verbesserten Partikelverteilung feingemahlener Pulver im Komposit, an Gewichtung verliert.

Untersuchungen anderer Gruppen an Kompositen aus $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Partikeln in einer organischen Matrix aus PVDF bzw. entsprechenden Copolymeren ergaben ϵ_r -Werte, die zum Teil bis zu einer Zehnerpotenz höher sind. Andererseits sind diese Komposite auch bis zu zehnmal dicker und weisen zusätzlich höhere dielektrische Verluste auf [85,97,125,129]. Da die Speicherfähigkeit und somit auch die Energiedichte von Kondensatoren neben der materialspezifischen Permittivität auch mit $1/d$ von der Schichtdicke des Dielektrikums abhängen, können die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse also durchaus mit den Werten anderer Gruppen konkurrieren.

Vergleicht man die Ergebnisse der $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -haltigen Filme mit den entsprechenden Untersuchungen an phosphonsäurefunktionalisierten BaTiO_3 -P(VDF-HFP) Kompositen [E1], so zeigen sich vergleichbare dielektrische Eigenschaften. Andererseits ergeben BTO/P(VDF-HFP) Komposite aus unbehandelten Sol-Gel gefällten Partikeln deutlich bessere dielektrische Eigenschaften mit erhöhten Permittivitäten, geringeren dielektrischen Verlusten, hohen Durchschlagfestigkeiten und einer für Kondensatoren sehr hohen elektrischen Energiedichte von bis zu $7.29 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ [116]. Die leichte Verarbeitbarkeit, sowie die einfache lösungsbasierte Beschichtungstechnik, ohne eine zusätzliche Oberflächenbehandlung, verbunden mit den guten dielektrischen Eigenschaften, machen diese Komposite zu vielversprechende Kandidaten für die Anwendung in Kondensatoren zur Energiespeicherung.

5 Zusammenfassung

Die Speicherung elektrischer Energie gewinnt insbesondere im Bereich der regenerativen Stromerzeugung aufgrund der starken Fluktuationen zunehmend an Bedeutung. Zur Sicherung einer unterbrechungsfreien Stromversorgung sind dabei sehr kurze Reaktionszeiten nötig, die durch den Einsatz von Kondensatoren gewährleistet werden können. Ihre Leistungsfähigkeit hängt entscheidend vom eingesetzten Dielektrikum und seinen spezifischen Kennwerten ab, die es immer weiter zu optimieren gilt. Die Voraussetzung dafür stellen dielektrische Materialien mit dünnen Schichten, hoher materialspezifischer Permittivität und gleichzeitig geringen dielektrischen Verlusten sowie hoher Durchschlagfestigkeit dar.

In diesem Zusammenhang war es das Ziel dieser Arbeit, ausgehend von klassischen Dielektrika, wie anorganischen Keramiken und organischen Polymeren, Nanokomposit-Filme mittels Rotationsbeschichtung herzustellen, ihre Struktur und dielektrischen Eigenschaften zu untersuchen und ihre Energiespeicherfähigkeit durch geeignete Modifikationen zu optimieren. Verwendung fanden dabei das klassisch Kondensatormaterial BaTiO_3 und das für seine hohen relativen Permittivitäten bekannte $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Beide Materialien sind auch bei höheren Temperaturen einsetzbar, zeigen jedoch Defizite innerhalb ihrer Durchschlagfestigkeit und Formbarkeit. Als polymere Komponente diente Poly(vinylidenfluorid-*co*-hexafluoropropylen) (P(VDF-HFP)), das sich neben einer leichten Verarbeitung und hohen Durchschlagfestigkeit auch durch eine für Polymere hohe relative Permittivität von $\epsilon_r \sim 11$ auszeichnet. Die unterschiedlichen Eigenschaften hydrophiler, anorganischer Oxide und hydrophober, organischer Polymere erfordern dabei eine zielte Partikelmodifikation, um eine gute Kompatibilität beider Material herzustellen. Anderenfalls würde die einfache Dispersion von Oxidpartikeln in Polymerlösungen vornehmlich zu strukturellen Inhomogenitäten in den daraus resultierenden Kompositschichten führen, die sich beispielsweise durch das Auftreten von Leckströmen negativ auf die dielektrischen Eigenschaften auswirken.

Die Präparation von BaTiO_3 -Polymer-Komposite erfolgte ausgehend von BaTiO_3 Nanopartikeln, die über eine Sol-Gel Fällungsreaktion erhalten wurden und sich durch einen hohen Anteil oberflächlicher Hydroxylgruppen auszeichnen. Das Vorliegen der tetragonalen BaTiO_3 Modifikation, die für eine Polarisierung des Materials im elektrischen Feld entscheidend ist, konnte mittels röntgenographischer und Raman-spektroskopischer Untersuchungen belegt werden. Um eine möglichst gute Kompatibilität zwischen den anorganischen Partikeln und der umgebenden Polymermatrix zu erhalten, wurde die Oberfläche der Oxide zunächst unter Verwendung von 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylphosphonsäure bzw. n-Octylphosphonsäure

funktionalisiert. Die oberflächlichen Hydroxylgruppen bieten dabei einen guten Angriffspunkt zur Bindung der Phosphonsäuregruppe, während der organische Säurerest hydrophobe Eigenschaften besitzt und eine homogene Partikelverteilung im Polymer ermöglicht. Andererseits zeigte sich, dass die Nanopartikel zur Bildung einer Bariumphosphonat Fremdphase bei der Oberflächenmodifikation neigen. Ein Reinigungsschritt zur Eliminierung dieser Fremdphase führte zwar zur Ausbildung einer nahezu monomolekularen Phosphonsäureschicht auf der Oxidoberfläche, allerdings wurden dabei auch Anreicherungen von adsorbiertem Wasser und oberflächlichen Hydroxylgruppen beobachtet, die sich negativ auf die Ausbildung homogener Kompositschichten auswirken und eine drastische Erhöhung von Leckströmen verursachen. Somit wird die Verwendung derartiger Komposite als Dielektrika ausgeschlossen.

Hingegen konnten gleichmäßige Kompositschichten aus phosphonsäurefunktionalisierten Partikeln ohne zusätzlichen Reinigungsschritt durch Rotationsbeschichtung erhalten werden. Dabei bewirkt die strukturelle Anpassung des organischen Säurerestes der 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylphosphonsäure an die stark fluorierte Polymermatrix eine Verringerung morphologischer Defekte, wie Partikelagglomerationen oder Phasenseparationen. Zusätzlich konnten derartige Defizite auch durch den Zusatz von BYK-W 9010 als Dispergieradditiv reduziert werden, was zur weiteren Steigerung der relativen Permittivitäten beitrug. Insgesamt wurden für alle BTO-P(VDF-HFP) Komposite eine mit dem Oxidgehalt steigende relative Permittivität ermittelt, sodass die Proben mit den höchsten Anteilen an BaTiO₃ von 50 vol.% auch die jeweils höchsten relativen Permittivitäten hervorbringen. Kompositschichten aus phosphonsäuremodifizierten BaTiO₃ mit BYK weisen diesbezüglich eine Steigerung der relativen Permittivität um einen Faktor von 5 im Vergleich zum reinen Polymer auf und verfügen über gute Durchschlagfestigkeiten von $90 \pm 10 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, was zu elektrischen Energiedichten von bis zu $1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ führt.

Entgegen der Erwartung konnten aber auch homogene Kompositschichten ausgehend von reinen Sol-Gel BaTiO₃, d.h. ohne jegliche Oberflächenfunktionalisierungen oder Dispergieradditive, durch Rotationsbeschichtung erhalten werden. Dies lässt sich auf die starken Wechselwirkungen zwischen den oberflächlichen Hydroxylgruppen und den F-Atomen des Polymers zurückführen. Entsprechende Kompositschichten zeigten eine nahezu defektfreie Morphologie und für 50 vol.% Oxid eine mehr als zehnfache Steigerung der relativen Permittivität im Vergleich zum reinen Polymer für das bei vergleichbaren Schichten eine relative Permittivität von 5 ermittelt wurde. Zudem werden geringe dielektrische Verlustfaktoren < 0.02 und erhöhte Durchschlagfestigkeiten von $170 \pm 20 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ erhalten, die

eine enorme Steigerung der elektrischen Energiedichte auf bis zu $7.29 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ bewirken. Derartig hohe elektrische Energiedichten gehören zu den höchsten Werten, die für vergleichbare BaTiO_3 -Polymer-Kompositdünnsschichten bisher erreicht wurde, wobei sich die in dieser Arbeit hergestellten Kompositsysteme dadurch auszeichnen, dass jegliche Funktionalisierungsschritte entfallen und die Präparation somit deutlich vereinfacht, und damit wirtschaftlicher wird. Aus diesem Grund sind diese Kompositdielektrika sehr gut für den Einsatz in Kondensatoren zur Energiespeicherung geeignet.

Die Erkenntnisse über BaTiO_3 -Polymer-Komposite wurden auf entsprechende $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Polymer-Komposite übertragen. Eine Schwierigkeit dieses Kompositsystems ergab sich dabei bereits durch die Synthese des Oxids. Anders als BaTiO_3 kann $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nicht durch eine Fällungsreaktion dargestellt werden. Aus diesem Grund erfolgte die Synthese derartiger Oxide über die thermische Zersetzung eines Lactat- bzw. Citrat-Precursors mit anschließender Kalzinierung bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$, sodass es zur starken Ausbildung von Partikelagglomeraten kam, die oberflächlich fest verbunden waren. Außerdem liegen nach dem Kalzinierungsschritt keine oberflächlichen Hydroxylgruppen mehr vor, sodass eine Oberflächenfunktionalisierung der Partikel notwendig war, um eine homogene und agglomerationsfreie Partikelverteilung im Komposit zu erzielen. Dabei konnte gezeigt werden, dass insbesondere Phosphonsäuren eine stabile, vornehmlich tridentate Bindung zur Oxidoberfläche eingehen, ohne dass Fremdphasen gebildet werden. Zudem konnten durch einen Feinmahlprozess der Partikel vor der Funktionalisierung große Agglomerate zerkleinert werden und für die feingemahlene Pulver eine nahezu monomolekulare Bedeckung mit 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylphosphonsäure auf der Partikeloberfläche nachgewiesen werden. Insbesondere diese feingemahlene, oberflächenfunktionalisierten $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Partikel führten zur Bildung homogener defektfreier Kompositschichten. Die relativen Permittivitäten dieser Kompositsysteme zeigten wiederum eine mit dem Oxidgehalt steigende relative Permittivität, die unabhängig von der Oxidsynthese bei Proben mit 50 vol.% $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ zu einer Steigerung um einen Faktor von 5 im Vergleich zum reinen Polymer führt. Demnach zeigen auch derartige über Rotationsbeschichtung hergestellte Kompositschichten ähnliche Werte, wie sie für oberflächenfunktionalisierte BaTiO_3 -Polymer-Komposite gefunden wurden.

Insgesamt konnten die vielversprechendsten Ergebnisse für $\text{BaTiO}_3/\text{P}(\text{VDF-HFP})$ Komposite aus unbehandelten, über ein Sol-Gel Verfahren erhaltenen BaTiO_3 -Nanopartikeln erzielt werden. Die erhaltenen Kompositschichten zeichnen sich durch eine einfache Präparation und deutlich gesteigerten Energiedichten aus und sind somit interessante Materialien für die Anwendung als Dielektrikum in Kondensatoren zur Energiespeicherung.

6 Summary

The increasing demand of renewable energies efforts the possibility for compensation of typical fluctuations and enhance the need of direct energy storage. To ensure uninterrupted power supply, very short reaction times are required, which can be ensured by capacitors. Their performance is influenced by the specific characteristics of dielectric materials. Accordingly, dielectric materials with thin layers, an increased relative permittivity and at the same time low dielectric losses and high dielectric strength are essential.

Therefore, the aim of this work was to optimize the energy storage efficiency by modification of the dielectric material. Investigations were carried out on spin-coated composite film dielectrics of BaTiO₃ and CaCu₃Ti₄O₁₂ particles embedded in an organic poly(vinylidene fluoride-*co*-hexafluoropropylene) (P (VDF-HFP)) matrix, which is known for a simple processability as well as a high breakdown strength and a high relative permittivity of $\epsilon_r \sim 11$. Both oxides are known for a high relative permittivity and low dielectric strength compared to polymers. Simple dispersions of hydrophilic oxide particles in a polymer solution generally result in poor film qualities and inhomogeneities, which are mainly caused by agglomeration and phase segregation. These structural inhomogeneities lead to poor dielectric properties. Therefore, a good chemical adjustment of the individual components is required.

BaTiO₃-polymer composites were prepared of BaTiO₃ synthesized by a sol-gel method, leading to spherical nanoparticles with a high degree of surface hydroxyl groups. XRD measurements and Raman spectroscopy reveal the presence of the tetragonal phase of BaTiO₃, which is necessary for the ferroelectric polarization. Oxide surface functionalization by 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl phosphonic acid and n-octylphosphonic acid was used in order to improve the compatibility between the particles and the hydrophobic polymer. Due to the applied synthesis route, the oxide surface offers a high content of hydroxyl groups, which are good linkers for phosphonic acids leading to hydrophobic properties and in turn to stable particle dispersions in non-polar organic solvents. On the other hand, it was found that the treatment with phosphonic acids leads to the formation of a bariumphosphonate byproduct. This byproduct can be eliminated by an additionally cleaning step after surface modification but it was found that composites based on these water-rinsed particles show highly defective structures (voids, cracks, agglomerations) and a strong increase of the leakage current, which made it impossible to evaluate their dielectric properties. For this reason, these films are not suitable for composite dielectrics.

In contrast, it was possible to prepare uniform spin-coated composite thin films of phosphonic acid functionalized particles without the purification step. Thereby, the chemical adjustment of the organic chain of 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl phosphonic acid within the fluorinated organic host form a more uniform particle distribution and increase relative permittivity of the resulting composite material compared to the unfluorinated n-octylphosphonic acid surfactant. Additionally, an enhancement of the relative permittivity was realized by adding of the commercial BYK-W 9010 dispersant. For all BaTiO₃-polymer composite films the relative permittivities strongly increase with rising oxide content. The phosphonic acid functionalization as well as the BYK-W 9010 dispersion additive can increase the relative permittivity by factor 5 for 50 vol.% oxide composite films compared to the pure polymer material and exhibited dielectric strengths of approximately 90 V·μm⁻¹ within a range of ± 10 V·μm⁻¹ leading to an electrical energy density up to 1 J·cm⁻³.

Against expectation, we observed that spin-coated composites out of pure sol-gel BaTiO₃ form layers with a clearly improved homogeneity. This finding can be explained assuming that the small particle size and the highly hydroxylated BaTiO₃ particle surface form a strong interaction with the F atoms of P(VDF-HFP), creating a good compatibility between particles and polymer matrix. For the corresponding 50 vol.% composite films a larger enhancement of the relative permittivity by a factor larger than 10 compared to the pure polymer was achieved at 1 MHz with a further increase for lower frequencies. In addition, relatively low loss tangents < 0.02 and an enhanced dielectric strength of approximately 170 ± 20 V·μm⁻¹ were found for these films leading to a very large electrical energy density up to 7.29 J·cm⁻³. Such an increased electrical energy density is among the highest values ever reported for BaTiO₃-based nanocomposite dielectrics. Furthermore, the simple processability using a solution technique leads to films with superior dielectric properties.

Additionally, the findings for BaTiO₃-polymer composites were transferred to CaCu₃Ti₄O₁₂-P(VDF-HFP) composites. The first challenge of this composite system results from the oxide synthesis because CaCu₃Ti₄O₁₂ cannot be prepared by a precipitation reaction. The oxide particles were therefore prepared by two different soft-chemistry methods, specifically by decomposition of a citrate precursor and a new lactate precursor, with the aim of yielding nanometer scale particles with an enlarged interfacial area. Unfortunately, the required high decomposition temperature of 800 °C led to particle agglomeration and at this high temperature surface hydroxyl groups are decomposed. Therefore, an oxide surface functionalization was necessary to prevent particle agglomeration and to improve the particle distribution in a non-polar polymer. A successful oxide surface functionalization was achieved with

2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl phosphonic acid, leading to stable and tridentate bonds without secondary phases. To break particle agglomerates an additional milling step was examined and found to result in improved composite properties. The use of ball-milled powders as the oxide component resulted in homogeneous particle distributions even near to the percolation threshold. In addition, the relative permittivities of these composite films increase with rising oxide content. For 50 vol.% fine-ground $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -P(VDF-HFP) composites dielectric measurements at different frequencies revealed an enhancement in the relative permittivity by a factor of 5 compared to the pure polymer while the dielectric losses remained very low. These values are similar to phosphonic acid modified BaTiO_3 -P(VDF-HFP) composites.

In summary, the most promising results were obtained for BaTiO_3 /P (VDF-HFP) composites of pure sol-gel precipitated particles. These composite systems are characterized by a simple processability leading to superior dielectric properties. Therefore, these composites are promising candidates for film capacitors for electrical energy storage.

7 Literaturverzeichnis

- [E1] Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Pientschke, C.; Grossmann, T.; Zenkner, M.; Wagner, G.; Leipner, H. S.; Buchsteiner, A.; Diestelhorst, M.; Lemm, S.; Beige, H., Ebbinghaus S. G. BaTiO₃-P(VDF-HFP) nanocomposite dielectrics–Influence of surface modification and dispersion additives. *Mater. Sci. Eng. B* **2013**, 178, 881–888.
- [E2] Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Leipner, H. S.; Wagner, G.; Diestelhorst, M.; Pientschke, C.; Beige, H., Ebbinghaus S. G. Enhanced dielectric properties of sol–gel-BaTiO₃/P(VDF-HFP) composite films without surface functionalization. *RSC Adv.* **2014**, 4, 40321–40329.
- [E3] Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Leipner, H. S.; Diestelhorst, M.; Lemm, S.; Beige, H., Ebbinghaus S. G. A solution-based approach to composite dielectrics films of surface functionalized CaCu₃Ti₄O₁₂ and P(VDF-HFP). *J. Mater. Chem. A* **2013**, 2, 2266-2274.
- [1] Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz), EEG, vom 25. Oktober 2008, BGBl. I S. 2074, das zuletzt durch Artikel 5 des Gesetzes vom 20. Dezember 2012 geändert worden ist, BGBl. I S. 2730. http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/eeg_2009/gesamt.pdf; (abgerufen am: 22.05.2014).
- [2] Gesetz für den Ausbau Erneuerbare-Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz), EEG-2014 vom 21. Juli 2014, BGBl. I 2014 S. 1066, das zuletzt durch Artikel 2 Absatz 10 des Gesetzes vom 21. Dezember 2015 geändert worden ist, BGBl. I 2015 S. 2498. http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/eeg_2014/gesamt.pdf; (abgerufen am: 26.01.2016).
- [3] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century REN21 (Hrsg.), Renewables 2013 Global Status Report. International Energy Agency IEA: Paris: **2013**. http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR/2013/GSR2013_lowres.pdf (abgerufen am: 09.03.2015)
- [4] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century REN21, Renewables interactive map. International Energy Agency IEA. <http://www.ren21.net/status-of-renewables/ren21-interactive-map/> (abgerufen am: 09.03.2015)
- [5] Protokoll von Kyoto zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen vom 11. Dezember 1997 (BGBl. 2002 II S. 967) In Kraft gem. Bek. v. 11.1.2005 II 150 mWv 16.2.2005. Protokoll von Kyoto zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen, vom 11. Dezember 1997, BGBl. II 2002 S. 967, in Kraft gem. Bek. v. 11.1.2005 II 150 mWv 16.2.2005. <http://www.bmub.bund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/protodt.pdf> (abgerufen am: 28.05.2014).
- [6] OCDE/IEA, World Energy Outlook, International Energy Agency IEA: Paris: **2013**.
- [7] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) (Hrsg.) Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung, Beschluss des Bundeskabinetts von 28. September 2010, Berlin: **2010**. <https://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/E/energiekonzept-2010,property=pdf,bereich=bmwi2012,sprache=de,rwb=true.pdf> (abgerufen am: 28.05.2014).
- [8] Fachausschuss “Nachhaltiges Energiesystem 2050” (Hrsg.) Energiekonzept 2050 - Eine Vision für ein nachhaltiges Energiekonzept auf Basis von Energieeffizienz und 100 % erneuerbaren Energien, Forschungsverbands Erneuerbare Energien: Berlin **2010**. http://www.fvee.de/fileadmin/politik/10.06.vision_fuer_nachhaltiges_energiekonzept.pdf (abgerufen am: 28.05.2014).

- [9] Henning, H.-M.; Palzer A. Energiesystem Deutschland 2050. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE: Freiburg **2013**.
- [10] EEX-Transparenzplattform, Transparency in Energy Markets - Gesetzliche Veröffentlichungspflichten der Übertragungsnetzbetreiber. European Energy Exchange AG. <http://www.transparency.eex.com/de/> (abrufen am: 10.06.2014).
- [11] ENTSO-E The European Network of Transmission System Operators for Electricity - Transparency Platform. <https://transparency.entsoe.eu/dashboard/show> (abrufen am: 10.06.2014).
- [12] Wirth, H. Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland. Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE: Freiburg **2013**.
- [13] RTL interactive GmbH RTL online. Wetterbericht für den 14.05.2014. <http://www.wetter.de/cms/wetterbericht-fuer-den-14-05-2014-3b400-bec2-11-1905842.html> (abgerufen am 17.06.2014).
- [14] Kost, C.; Mayer, J. N.; Thomsen, J.; Hartmann, N.; Senkpiel, C.; Philipps, S.; Nold, S.; Lude, S.; Schlegl, T. Studie: Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE: Freiburg **2013**.
- [15] Hollinger, R.; Wille-Haussmann, B.; Erge, T.; Sönnichsen, J.; Stillahn, T.; Kreifels, N.; Wittwer, C. Speicherstudie 2013 - Kurzgutachten zur Abschätzung und Einordnung energiewirtschaftlicher, ökonomischer und anderer Effekte bei Förderung von objektgebunden elektrochemischen Speichern. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE im Auftrag des Bundesverbandes Solarwirtschaft (BSV Solar): Freiburg **2013**.
- [16] Evans, A.; Strezov, V.; Evans, T. J. Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16, 4141–4147.
- [17] Vortrag: Sterner, M.; Stadler, I. Energiespeicher in Deutschland Bedarf - Technologie - Rahmenbedingungen. gehalten auf der Konferenzmesse Energy Storage. Düsseldorf. 24.03.2014. https://www.oth-regensburg.de/fileadmin/media/professoren/ei/sterner/pdf/2014_Sterner_Energy_Storage.pdf (abgerufen am 25.06.2014).
- [18] Sterner, M.; Stadler, I. Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration. 1. Auflage. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg **2014**.
- [19] Ibrahim, H.; Ilinca, A.; Perron, J. Energy storage systems—Characteristics and comparisons. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, 12, 1221–1250.
- [20] Mahnke, E.; Mühlhoff, J. Strom speichern. *Berl. Agent. Für Erneuerbare Energien Renewes Spez.* **2012**, 57.
- [21] Denholm, P.; Ela, E.; Kirby, B.; Milligan, M. The role of energy storage with renewable electricity generation. Technical Report - National Renewable Energy Laboratory NREL/TP-6A2-47187. Colorado **2010**.
- [22] Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, 414, 359–367.
- [23] Ragone, D. V. Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles. SAE International: Warrendale PA **1968**.
- [24] persönliche Kommunikation: Buchsteiner, A. Ragonendiagramm der Energiedichte und Leistungsdichte verschiedener Energiespeicher. **2013**.
- [25] Beuth, K. Bauelemente. Elektronik. 15. Auflage. Vogel: Würzburg **1997**.
- [26] Barber, P.; Balasubramanian, S.; Anguchamy, Y.; Gong, S.; Wibowo, A.; Gao, H.; Ploehn, H. J.; zur Loye, H.-C. Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage. *Materials* **2009**, 2, 1697–1733.
- [27] Askeland, D. R. Materialwissenschaften. Grundlagen, Übungen, Lösungen. 1. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg **1996**.

- [28] Gmelin, L.; Meyer, R. J.; Pietsch, E. H. E.; Fluck, E. Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry = Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Hauptband Titan. 8th Auflage. Verl. Chemie: Berlin [u.a.] **1951**, Vol. 41.
- [29] Dissertation: Gablenz, S. Sprühtrocknung und Sprühhydrolyse - neue Methoden zur Herstellung von Metalloxiden und zur Modifizierung von BaTiO₃. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **2001**.
- [30] Devonshire, A. F. Theory of ferroelectrics. *Adv. Phys.* **1954**, 3, 85–130.
- [31] Hoshina, T.; Kakemoto, H.; Tsurumi, T.; Wada, S.; Yashima, M. Size and temperature induced phase transition behaviors of barium titanate nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 054311.
- [32] Hoshina, T.; Wada, S.; Kuroiwa, Y.; Tsurumi, T. Composite structure and size effect of barium titanate nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 192914.
- [33] Wada, S.; Hoshina, T.; Yasuno, H.; Nam, S. M.; Kakemoto, H.; Tsurumi, T.; Yashima, M. Size dependence of dielectric properties for nm-sized barium titanate crystallites and its origin. *J. Korean Phys. Soc.* **2005**, 46, 303–307.
- [34] Wada, S.; Hoshina, T.; Yasuno, H.; Ohishi, M.; Kakemoto, H.; Tsurumi, T.; Yashima, M. Size Effect of Dielectric Properties for Barium Titanate Particles and Its Model. *Key Eng. Mater.* **2006**, 301, 27–30.
- [35] Begg, B. D.; Vance, E. R.; Nowotny, J. Effect of Particle Size on the Room-Temperature Crystal Structure of Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, 77, 3186–3192.
- [36] Aoyagi, S.; Kuroiwa, Y.; Sawada, A.; Kawaji, H.; Atake, T. Size effect on crystal structure and chemical bonding nature in BaTiO₃ nanopowder. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, 81, 627–630.
- [37] Ebbinghaus, S. G.; Renner, B.; Weidenkaff, A. Struktur, physikalische und elektronische Eigenschaften von Perowskiten des Typs ACu₃B₄O₁₂. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2142–2142.
- [38] Homes, C. C.; Vogt, T.; Shapiro, S. M.; Wakimoto, S.; Ramirez, A. P. Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide. *Science* **2001**, 293, 673–676.
- [39] Subramanian, M. A.; Li, D.; Duan, N.; Reisner, B. A.; Sleight, A. W. High Dielectric Constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ Phases. *J. Solid State Chem.* **2000**, 151, 323–325.
- [40] He, L.; Neaton, J. B.; Cohen, M. H.; Vanderbilt, D.; Homes, C. C. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of CaCu₃Ti₄O₁₂. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 214112.
- [41] Ramirez, A. .; Subramanian, M. .; Gardel, M.; Blumberg, G.; Li, D.; Vogt, T.; Shapiro, S. . Giant dielectric constant response in a copper-titanate. *Solid State Commun.* **2000**, 115, 217–220.
- [42] Lunkenheimer, P.; Fichtl, R.; Ebbinghaus, S.; Loidl, A. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in CaCu₃Ti₄O₁₂. *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 172102.
- [43] Ni, L.; Chen, X. M. Dielectric relaxations and formation mechanism of giant dielectric constant step in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 122905.
- [44] Sinclair, D. C.; Adams, T. B.; Morrison, F. D.; West, A. R. CaCu₃Ti₄O₁₂: One-step internal barrier layer capacitor. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2153–2155.
- [45] Vasil'ev, A. N.; Volkova, O. S. New functional materials AC₃B₄O₁₂ (Review). *Low Temp. Phys.* **2007**, 33, 895–914.
- [46] Lunkenheimer, P.; Krohns, S.; Riegg, S.; Ebbinghaus, S. G.; Reller, A.; Loidl, A. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2009**, 180, 61–89.
- [47] Wegener, M.; Kunstler, W.; Richter, K.; Gerhard-Mulhaupt, R. Ferroelectric polarization in stretched piezo- and pyroelectric poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer films. *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 7442–7447.

- [48] Lovinger, A. J. Ferroelectric Polymers. *Science* **1983**, 220, 1115–1121.
- [49] Jayasuriya, A. C.; Scheinbeim, J. I. Ferroelectric behavior in solvent cast poly(vinylidene fluoride/hexafluoropropylene) copolymer films. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 175–176, 386–390.
- [50] Li, J.; Claude, J.; Norena-Franco, L. E.; Seok, S. I.; Wang, Q. Electrical Energy Storage in Ferroelectric Polymer Nanocomposites Containing Surface-Functionalized BaTiO₃ Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6304–6306.
- [51] Yu, K.; Wang, H.; Zhou, Y.; Bai, Y.; Niu, Y. Enhanced dielectric properties of BaTiO₃/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites for energy storage applications. *J. Appl. Phys.* **2013**, 113, 034105.
- [52] Dang, Z.-M.; Wang, H.-Y.; Zhang, Y.-H.; Qi, J.-Q. Morphology and Dielectric Property of Homogenous BaTiO₃/PVDF Nanocomposites Prepared via the Natural Adsorption Action of Nanosized BaTiO₃. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 1185–1189.
- [53] Domininghaus, H. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. 5. Auflage. Springer: Berlin [u.a.] **1998**.
- [54] Raju, G. G. *Dielectrics in Electric Fields*. Marcel Dekker Inc.: New York Basel **2003**.
- [55] Guan, F.; Pan, J.; Wang, J.; Wang, Q.; Zhu, L. Crystal Orientation Effect on Electric Energy Storage in Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Copolymers. *Macromolecules* **2010**, 43, 384–392.
- [56] Zhou, X.; Zhao, X.; Suo, Z.; Zou, C.; Runt, J.; Liu, S.; Zhang, S.; Zhang, Q. M. Electrical breakdown and ultrahigh electrical energy density in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 162901.
- [57] Nalwa, H. S. *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications*. Academic Press: San Diego London, **1999**.
- [58] Bhalla, A.; Guo, R.; Roy, R. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Mater. Res. Innov.* **2000**, 4, 3–26.
- [59] Hauke, T.; Beige, H. *Verbundwerkstoffe für Ultraschallwandler*. scientia halensis **1998**.
- [60] Newnham, R. E.; Skinner, D. P.; Cross, L. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. *Mater. Res. Bull.* **1978**, 13, 525–536.
- [61] Dang, Z.-M.; Yuan, J.-K.; Zha, J.-W.; Zhou, T.; Li, S.-T.; Hu, G.-H. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, 57, 660–723.
- [62] Jayadevan, K.; Tseng, T. Review Composite and multilayer ferroelectric thin films: processing, properties and applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2002**, 13, 439–459.
- [63] Kim, P.; Doss, N. M.; Tillotson, J. P.; Hotchkiss, P. J.; Pan, M. J.; Marder, S. R.; Li, J.; Calame, J. P.; Perry, J. W. High energy density nanocomposites based on surface-modified BaTiO₃ and a ferroelectric polymer. *ACS Nano* **2009**, 3, 2581–2592.
- [64] Calame, J. P. Finite difference simulations of permittivity and electric field statistics in ceramic-polymer composites for capacitor applications. *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 084101.
- [65] Vo, H. T.; Shi, F. G. Towards model-based engineering of optoelectronic packaging materials: dielectric constant modeling. *Microelectron. J.* **2002**, 33, 409–415.
- [66] Tuncer, E.; Nettelblad, B.; Gubański, S. M. Non-Debye dielectric relaxation in binary dielectric mixtures (50-50): Randomness and regularity in mixture topology. *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 4612–4624.
- [67] Murugaraj, P.; Mainwaring, D.; Mora-Huertas, N. Dielectric enhancement in polymer-nanoparticle composites through interphase polarizability. *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 054304.
- [68] Lewis, T. J. Interfaces: nanometric dielectrics. *J. Phys. Appl. Phys.* **2005**, 38, 202–212.

- [69] Lewis, T. J. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2004**, 11, 739–753.
- [70] Hsiang, H.-I.; Lin, K.-Y.; Yen, F.-S.; Hwang, C.-Y. Effects of particle size of BaTiO₃ powder on the dielectric properties of BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites. *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 3809–3815.
- [71] Joseph, N.; Singh, S. K.; Sirugudu, R. K.; Murthy, V. R. K.; Ananthakumar, S.; Sebastian, M. T. Effect of silver incorporation into PVDF-barium titanate composites for EMI shielding applications. *Mater. Res. Bull.* **2013**, 48, 1681–1687.
- [72] Dissertation: Pientschke, C. Numerische Untersuchungen zur Verteilung von Feldgrößen in piezoelektrischen Fasern und inhomogenen Dielektrika. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **2012**.
- [73] Shen, Y.; Lin, Y.; Li, M.; Nan, C.-W. High Dielectric Performance of Polymer Composite Films Induced by a Percolating Interparticle Barrier Layer. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1418–1422.
- [74] Chen, G.; Davies, A. E. The influence of defects on the short-term breakdown characteristics and long-term dc performance of LDPE insulation. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2000**, 7, 401–407.
- [75] Nelson, J. K.; Fothergill, J. C. Internal charge behaviour of nanocomposites. *Nanotechnology* **2004**, 15, 586.
- [76] Frey, M.; Payne, D. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate. *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 3158.
- [77] Frey, M. H.; Xu, Z.; Han, P.; Payne, D. A. The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics. *Ferroelectrics* **1998**, 206, 337–353.
- [78] Ma, D.; Hugener, T. A.; Siegel, R. W.; Christerson, A.; Mårtensson, E.; Önnby, C.; Schadler, L. S. Influence of nanoparticle surface modification on the electrical behaviour of polyethylene nanocomposites. *Nanotechnology* **2005**, 16, 724.
- [79] Kim, P.; Jones, S. C.; Hotchkiss, P. J.; Haddock, J. N.; Kippelen, B.; Marder, S. R.; Perry, J. W. Phosphonic Acid-Modified Barium Titanate Polymer Nanocomposites with High Permittivity and Dielectric Strength. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1001–1005.
- [80] Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules. *J Mater Chem* **2005**, 15, 3761–3768.
- [81] Schulmeyer, T.; Paniagua, S. A.; Veneman, P. A.; Jones, S. C.; Hotchkiss, P. J.; Mudalige, A.; Pemberton, J. E.; Marder, S. R.; Armstrong, N. R. Modification of BaTiO₃ thin films: adjustment of the effective surface work function. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4563.
- [82] Paniagua, S. A.; Hotchkiss, P. J.; Jones, S. C.; Marder, S. R.; Mudalige, A.; Marrikar, F. S.; Pemberton, J. E.; Armstrong, N. R. Phosphonic Acid Modification of Indium–Tin Oxide Electrodes: Combined XPS/UPS/Contact Angle Studies. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 7809–7817.
- [83] Zhou, W.; Yu, D. Effect of coupling agents on the dielectric properties of aluminum particles reinforced epoxy resin composites. *J. Compos. Mater.* **2011**, 45, 1981–1989.
- [84] Thomas, S.; Raman, S.; Mohanan, P.; Sebastian, M. T. Effect of coupling agent on the thermal and dielectric properties of PTFE/Sm₂Si₂O₇ composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2010**, 41, 1148–1155.
- [85] Yang, C.; Song, H.; Liu, D. Effect of coupling agents on the dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂/PVDF composites. *Compos. Part B Eng.* **2013**, 50, 180–186.
- [86] Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Anchoring of Phosphonate and Phosphinate Coupling Molecules on Titania Particles. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4367–4373.

- [87] Guerrero, G.; Alauzun, J. G.; Granier, M.; Laurencin, D.; Mutin, P. H. Phosphonate coupling molecules for the control of surface/interface properties and the synthesis of nanomaterials. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 12569–12585.
- [88] Vortrag: Cho, S.-D.; Paik, K.-W. Relationships between suspension formulations and the properties of BaTiO₃/epoxy composite films for integral capacitors. gehalten auf der Electronic Components and Technology Conference 2001. Proceedings. 51st **2001**, S. 1418–1422.
- [89] Zhou, T.; Zha, J.-W.; Cui, R.-Y.; Fan, B.-H.; Yuan, J.-K.; Dang, Z.-M. Improving Dielectric Properties of BaTiO₃/Ferroelectric Polymer Composites by Employing Surface Hydroxylated BaTiO₃ Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 2184–2188.
- [90] Chang, S.-J.; Liao, W.-S.; Ciou, C.-J.; Lee, J.-T.; Li, C.-C. An efficient approach to derive hydroxyl groups on the surface of barium titanate nanoparticles to improve its chemical modification ability. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 329, 300–305.
- [91] Pedrosa, A. G.; Rosa, D. S.; Atvars, T. D. Z. The role of additives in the manufacture of sheets of unsaturated polyester and postconsumer unsaturated polyester/glass fiber composites: Mechanical and dynamic mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 1834–1839.
- [92] Amjad, Z. Performance of Polymeric and Non-Polymeric Additives as Dispersants for Calcium Hydroxyapatite in Aqueous Systems. *Phosphorus Res. Bull.* **2006**, 20, 159–164.
- [93] Vrejoiu, I.; Pedarnig, J. D.; Dinescu, M.; Bauer-Gogonea, S.; Bäuerle, D. Flexible ceramic-polymer composite films with temperature-insensitive and tunable dielectric permittivity. *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **2002**, 74, 407–409.
- [94] Brandt, K.; Neusel, C.; Behr, S.; Schneider, G. A. Dielectric behaviour and conductivity of high-filled BaTiO₃-PMMA composites and the facile route of emulsion polymerization in synthesizing the same. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 3129–3137.
- [95] Hanemann, T.; Gesswein, H.; Schumacher, B. Development of new polymer-BaTiO₃-composites with improved permittivity for embedded capacitors. *Microsyst. Technol.* **2011**, 17, 195–201.
- [96] Song, Y.; Shen, Y.; Liu, H.; Lin, Y.; Li, M.; Nan, C.-W. Improving the dielectric constants and breakdown strength of polymer composites: effects of the shape of the BaTiO₃ nanoinclusions, surface modification and polymer matrix. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 16491–16498.
- [97] Thomas, P.; Satapathy, S.; Dwarakanath, K.; Varma, K. B. R. Dielectric properties of Poly(vinylidene fluoride)/ CaCu₃Ti₄O₁₂ nanocrystal composite thick films. *EXPRESS Polym. Lett.* **2010**, 4, 632–643.
- [98] Dang, Z.-M.; Zhou, T.; Yao, S.-H.; Yuan, J.-K.; Zha, J.-W.; Song, H.-T.; Li, J.-Y.; Chen, Q.; Yang, W.-T.; Bai, J. Advanced Calcium Copper Titanate/Polyimide Functional Hybrid Films with High Dielectric Permittivity. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2077–2082.
- [99] Shri Prakash, B.; Varma, K. B. R. Dielectric behavior of CCTO/epoxy and Al-CCTO/epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 2363–2368.
- [100] Liu, J.; Smith, R. W.; Mei, W.-N. Synthesis of the Giant Dielectric Constant Material CaCu₃Ti₄O₁₂ by Wet-Chemistry Methods. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 6020–6024.
- [101] Masterarbeit: Fettkenhauer, C. CaCu₃Ti₄O₁₂/P(VDF-HFP)-Kompositschichten: Herstellung, Stuktur und dielektrische Eigenschaften. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **2012**.
- [102] Bhattacharya, A. K.; Thyagarajan, G. Michaelis-Arbuzov rearrangement. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 415–430.
- [103] Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Leipner, H. S.; Diestelhorst, M.; Lemm, S.; Beige, H.; Ebbinghaus, S. G. A Solution-based Approach

- to Composite Dielectrics Films of Surface functionalized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and P(VDF-HFP). *J. Mater. Chem. A* **2013**.
- [104] PDF-2 International Centre of Diffraction Data, Pennsylvania **2008**.
- [105] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
- [106] Abdelkafi, Z.; Abdelmoula, N.; Khemakhem, H.; Simon, A.; Maglione, M. Ferroelectric, piezoelectric, pyroelectric and Raman spectroscopy studies on $\text{BaTi}_{0.9}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ ceramic. *Phys. Status Solidi A* **2008**, 205, 2948–2952.
- [107] Fontana, M. P.; Lambert, M. Linear disorder and temperature dependence of Raman scattering in BaTiO_3 . *Solid State Commun.* **1972**, 10, 1–4.
- [108] Quittet, A. M.; Lambert, M. Temperature dependence of the Raman cross section and light absorption in cubic BaTiO_3 . *Solid State Commun.* **1973**, 12, 1053–1055.
- [109] Begg, B. D.; Finnie, K. S.; Vance, E. R. Raman Study of the Relationship between Room-Temperature Tetragonality and the Curie Point of Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 2666–2672.
- [110] Baskaran, N.; Ghule, A.; Bhongale, C.; Murugan, R.; Chang, H. Phase transformation studies of ceramic BaTiO_3 using thermo-Raman and dielectric constant measurements. *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 10038–10043.
- [111] Scalabrin, A.; Chaves, A. S.; Shim, D. S.; Porto, S. P. S. Temperature dependence of the A₁ and E optical phonons in BaTiO_3 . *Phys. Status Solidi B* **1977**, 79, 731–742.
- [112] Sidorov, T. Structure of BaTiO_3 phases is studied by comparing neutron diffraction and Raman spectroscopy data. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2011**, 56, 1957–1966.
- [113] Zou, Y.; Wu, Y.; Guo, X.; Tong, S.; Wang, Z.; Zhang, L. Effect of particle size on the densification and dielectric properties of BaTiO_3 ceramics prepared by liquid phase sintering. *Phys. Status Solidi A* **2012**, 209, 243–247.
- [114] Naik, R.; Nazarko, J. J.; Flattery, C. S.; Venkateswaran, U. D.; Naik, V. M.; Mohammed, M. S.; Auner, G. W.; Mantese, J. V.; Schubring, N. W.; Micheli, A. L.; Catalan, A. B. Temperature dependence of the Raman spectra of polycrystalline $\text{Ba}_{1-x}\text{Si}_x\text{TiO}_3$. *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 11367–11372.
- [115] Gouzman, I.; Dubey, M.; Carolus, M. D.; Schwartz, J.; Bernasek, S. L. Monolayer vs. multilayer self-assembled alkylphosphonate films: X-ray photoelectron spectroscopy studies. *Surf. Sci.* **2006**, 600, 773–781.
- [116] Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Leipner, H. S.; Wagner, G.; Diestelhorst, M.; Pientschke, C.; Beige, H.; Ebbinghaus, S. G. Enhanced dielectric properties of sol–gel- BaTiO_3 /P(VDF-HFP) composite films without surface functionalization. *RSC Adv.* **2014**, 4, 40321–40329.
- [117] Gao, W.; Dickinson, L.; Grozinger, C.; Morin, F. G.; Reven, L. Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acids on Metal Oxides. *Langmuir* **1996**, 12, 6429–6435.
- [118] BYK Additives & Instruments. Sicherheitsdatenblatt BYK-W 9010. <http://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/byk-w-9010.php> (abrufen am 10.09.2014).
- [119] Siddabattuni, S.; Schuman, T. P.; Dogan, F. Improved polymer nanocomposite dielectric breakdown performance through barium titanate to epoxy interface control. *Mater. Sci. Eng. B* **2011**, 176, 1422–1429.
- [120] Kobayashi, Y.; Kosuge, A.; Konno, M. Fabrication of high concentration barium titanate/polyvinylpyrrolidone nano-composite thin films and their dielectric properties. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255, 2723–2729.
- [121] Lin, M.-F.; Thakur, V. K.; Tan, E. J.; Lee, P. S. Surface functionalization of BaTiO_3 nanoparticles and improved electrical properties of BaTiO_3 /polyvinylidene fluoride composite. *RSC Adv.* **2011**, 1, 576–578.

- [122] Ye, H.-J.; Shao, W.-Z.; Zhen, L. Tetradecylphosphonic acid modified BaTiO₃ nanoparticles and its nanocomposite. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, 427, 19–25.
- [123] Fan, B.-H.; Zha, J.-W.; Wang, D.-R.; Zhao, J.; Zhang, Z.-F.; Dang, Z.-M. Preparation and dielectric behaviors of thermoplastic and thermosetting polymer nanocomposite films containing BaTiO₃ nanoparticles with different diameters. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, 80, 66–72.
- [124] Thomas, P.; Varughese, K. T.; Dwarakanath, K.; Varma, K. B. R. Dielectric properties of Poly(vinylidene fluoride)/CaCu₃Ti₄O₁₂ composites. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, 70, 539–545.
- [125] Arbatti, M.; Shan, X.; Cheng, Z.-Y. Ceramic–Polymer Composites with High Dielectric Constant. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1369–1372.
- [126] Amaral, F.; Rubinger, C. P. L.; Henry, F.; Costa, L. C.; Valente, M. A.; Barros-Timmons, A. Dielectric properties of polystyrene–CCTO composite. *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354, 5321–5322.
- [127] Thomas, P.; Dwarakanath, K.; Varma, K. B. R. In situ synthesis and characterization of polyaniline–CaCu₃Ti₄O₁₂ nanocrystal composites. *Synth. Met.* **2009**, 159, 2128–2134.
- [128] Tuncer, E.; Sauers, I.; James, D. R.; Ellis, A. R.; Paranthaman, M. P.; Aytuğ, T.; Sathyamurthy, S.; More, K. L.; Li, J.; Goyal, A. Electrical properties of epoxy resin based nano-composites. *Nanotechnology* **2007**, 18, 025703.
- [129] Shan, X.; Zhang, L.; Yang, X.; Cheng, Z.-Y. Dielectric composites with a high and temperature-independent dielectric constant. *J. Adv. Ceram.* **2012**, 1, 310–316.
- [130] Shen, Y.; Gu, A.; Liang, G.; Yuan, L. High performance CaCu₃Ti₄O₁₂/cyanate ester composites with excellent dielectric properties and thermal resistance. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2010**, 41, 1668–1676.
- [131] Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Pientschke, C.; Großmann, T.; Zenkner, M.; Wagner, G.; Leipner, H. S.; Buchsteiner, A.; Diestelhorst, M.; Lemm, S.; Beige, H.; Ebbinghaus, S. G. BaTiO₃–P(VDF-HFP) nanocomposite dielectrics—Influence of surface modification and dispersion additives. *Mater. Sci. Eng. B* **2013**, 178, 881–888.

8 Anhang – Veröffentlichungen zur Dissertation

8.1 BaTiO₃-P(VDF-HFP) nanocomposite dielectrics–Influence of surface modification and dispersion additives

Materials Science and Engineering B **2013**, 178, 881-888.

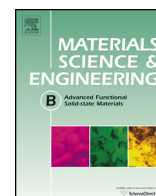
BaTiO₃-P(VDF-HFP) nanocomposite dielectrics–Influence of surface modification and dispersion additives

Claudia Ehrhardt^a, Christian Fettkenhauer^a, Jens Glenneberg^b, Wolfram Münchgesang^c, Christoph Pientschke^c, Thomas Grossmann^a, Mandy Zenkner^a, Gerald Wagner^b, Hartmut S. Leipner^b, Alexandra Buchsteiner^b, Martin Diestelhorst^c, Sebastian Lemm^c, Horst Beige^c and Stefan G. Ebbinghaus^a

^a Institute of Chemistry, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle (Saale), Germany

^b Interdisciplinary Centre of Materials Science, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Heinrich-Damerow-Straße 4, D-06120 Halle (Saale), Germany

^c Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, D-06120 Halle (Saale), Germany



BaTiO₃–P(VDF–HFP) nanocomposite dielectrics—Influence of surface modification and dispersion additives

Claudia Ehrhardt^a, Christian Fettkenhauer^a, Jens Glenneberg^b, Wolfram Münchgesang^c, Christoph Pientschke^c, Thomas Großmann^a, Mandy Zenkner^a, Gerald Wagner^b, Hartmut S. Leipner^b, Alexandra Buchsteiner^b, Martin Diestelhorst^c, Sebastian Lemm^c, Horst Beige^c, Stefan G. Ebbinghaus^{a,*}

^a Institute of Chemistry, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle/Saale, Germany

^b Interdisciplinary Centre of Materials Science, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Heinrich-Damerow-Straße 4, D-06120 Halle/Saale, Germany

^c Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, D-06120 Halle/Saale, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 December 2012

Received in revised form 12 April 2013

Accepted 29 April 2013

Available online 14 May 2013

Keywords:

Polymer composite

Barium titanate nanoparticles

Surface modification

Dielectric properties

ABSTRACT

We report on BaTiO₃–polymer composites as dielectrics for film capacitors. BaTiO₃ was synthesized by a sol–gel soft-chemistry method leading to spherical nanoparticles with a high degree of surface hydroxyl groups which turned out to be important for the bonding of surfactant molecules. As surfactants, *n*-octylphosphonic acid and 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl phosphonic acid were used to inhibit particle agglomeration and to improve the wetting behaviour with the polymer. The phosphonic acid-coated BaTiO₃ nanoparticles were dispersed in solutions of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene). Composite films were prepared by the spin-coating technique. A systematic study was performed on the influence of varying oxide fractions, different surfactants and the effect of additional dispersion aids such as sodium dodecyl sulphate or BYK-W 9010 on the quality and dielectric properties of the films obtained. The chemical adjustment of the 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl phosphonic acid within the fluorinated organic host form a more uniform particle distribution and increase relative permittivity of the resulting composite material compared to the unfluorinated surfactant. Additionally, an enhancement of the relative permittivity can be realized by adding of dispersants. These two components can increase the relative permittivity by factor 5 compared to the pure polymer material.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Barium titanate (BT) is one of the most common ferroelectric perovskites and widely used in electronic applications such as ceramic multilayer capacitors [1,2]. Especially the tetragonal room temperature phase is very interesting because this modification provides a polarization of the titanium ion in the stretched *c*-dimension resulting in ferroelectric behaviour. Tetragonal barium titanate is known for high permittivity, temperature stability and its suitability for ac-currents of a wide frequency range, but is, however, limited by its rather poor dielectric breakdown strength [3].

Besides oxides, polymers are often used as dielectric materials [4]. The advantages of polymers are their low densities, mechanical flexibility and their simple processability. In particular, polymers such as polyvinylidene fluoride and its copolymers, poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) or poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene), as example, are

known for a ferroelectric β -phase with a high dielectric breakdown strength, a small electrical conductivity, but also for a low permittivity compared to ceramic materials [5]. The specific shortcomings of both classes of materials can be overcome by combining them in a composite. Such composites of BT particles embedded in polymeric organic matrices are promising candidates for high-performance dielectric materials because they combine the high permittivity of the oxide component with the high dielectric strength and processability of polymers [6,7]. These composites can be solution-processed on large and flexible substrates at low temperature and ambient pressures [8].

Simple dispersions of barium titanate particles in a non-polar polymer solution generally result in poor film qualities and inhomogeneities, which are mainly caused by agglomeration and phase segregation of the oxide particles. Additionally, the different surface energies of the oxide and the polymer lead to highly inhomogeneous electric fields at the interfaces resulting in reduced dielectric breakdown strength of the composite [9]. These problems can be mastered by surface modifications using surfactants. Kim et al. [6] have found that phosphonic acids are distinguished candidates for a surface modification of BaTiO₃ nanoparticles. The bonding between the organophosphorous moiety and the metal

* Corresponding author. Tel.: +49 345 5525870; fax: +49 345 5527028.

E-mail address: stefan.ebbinghaus@chemie.uni-halle.de (S.G. Ebbinghaus).

oxide surface creates a stable organic oxide interface which results in a good compatibility to the organic matrix [10]. In these composite systems, the particle–polymer contact is controlled by the wetting and adsorption interactions between organic matrix and the oxide-bonded surfactant chains, which can be tailored with respect to the used polymer. In turn, the surfactant molecules should be balanced for the individual polymer specifications giving the best conditions for optimal composite properties.

Numerical modelling using the finite element method revealed that very high electric fields between the embedded particles can occur for oxide contents near the percolation limit [8,11,12]. Since such high fields cause electrical defects leading to local electrical currents, they have to be avoided. For this reason, a maximum BT/polymer ratio of 50 vol.% was chosen as upper limit in our investigations.

In previous reports on BT/polymer composites, mostly commercially available BaTiO₃ (30–50 nm “nanosize powder”, Aldrich) was used, without further purification [6,8]. Other studies also used bigger particles up to 2 μm, but the resulting composites did not show a significant increase of the permittivity compared to the nanocomposite systems [13–15].

In contrast to the commercially available BaTiO₃, BT nanopowders synthesized by a sol–gel process show spherically shaped particles with a large amount of surface hydroxyl groups [16], which are good linkers for the phosphonic acids and thus improve the polymer wetting [17]. The control of BaTiO₃ particle sizes, crystallinity and bonding to the polymer matrix are key parameters for the design of new composite materials [10,18]. The sol–gel synthesized barium titanate shows small particle sizes with a pseudo-cubic structure and contains both the cubic and the tetragonal phase [19–22]. The use of small-grained powders as oxide component offers the possibility of a homogeneous distribution avoiding agglomeration even near to the percolation threshold [13,23].

In this paper, we report about composites consisting of sol–gel BaTiO₃ particles coated with different phosphonic acids and imbedded in an organic poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) P(VDF-HFP) matrix. Films of these composites with different oxide contents were prepared by the spin-coating technique. We investigated the structural compatibility between surfactant and polymer as well as the influence of additional dispersants on the composite film quality and final dielectrical performance.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

BaTiO₃ (BT) nanoparticles were synthesized by a sol–gel reaction starting from barium chloride dihydrate (BaCl₂·2H₂O, ≥99%, Sigma–Aldrich) and freshly distilled titanium (IV) chloride (TiCl₄, 99.9% Acros Organics) in equimolar quantities according to equation (1). After hydrolysis of TiCl₄ in ethanol, an aqueous BaCl₂·2H₂O solution was added dropwise. The pH value of the solution was then adjusted by fast addition of a 12.5-fold excess of KOH solution (≥85%, Sigma–Aldrich) to form the reaction gel. The mixture was heated in a Teflon flask under reflux in argon atmosphere since the product is extremely sensitive to CO₂ due to its high pH value. After 6 h, the reaction mixture was cooled down and the precipitate was filtered off. The crystalline particles were washed three times with water, ethanol and acetone respectively and then dried in air.



Alkylphosphonic acids were synthesized by the Arbuzov reaction from the respective alkyl bromides (1-bromooctane 99%, Sigma–Aldrich; 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl bromide >99%,

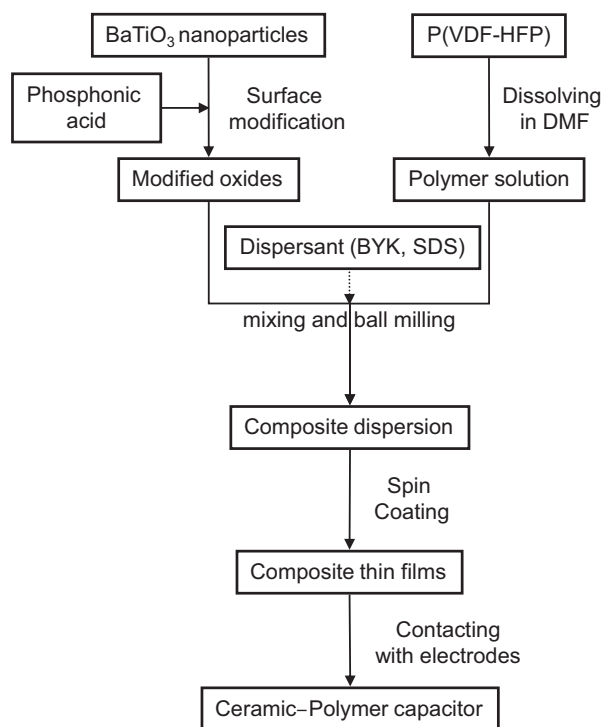


Fig. 1. Flow chart for the fabrication of ceramic–polymer film capacitors.

Sigma–Aldrich) and triethyl phosphite (>95%, Fluka) under continuous distillation of the by-products at 110 °C for 24 h. The volatile phosphonic esters were distilled in vacuo (150 °C, 3 mbar) to give the crude material as colourless oil. The obtained diethyl esters were converted to the corresponding silyl esters with an excess of bromotrimethylsilane (97%, Sigma–Aldrich). For this, the mixtures were stirred for 48 h at room temperature after which volatile products were removed in a rotary evaporator to give thick yellow oil. Weakly acidic HCl solution (0.01 M) was added and stirred for 20 h at room temperature followed by 2 h stirring at 50 °C. The final crystalline phosphonic acids were separated by filtration.

2.2. Preparation of composite film samples

The different steps of the experimental procedure are summarized in Fig. 1.

In a typical surface treatment reaction, 12 g of BT nanoparticles were dispersed in 300 mL ethanol (96%) for 6 h by ultrasonification. Afterwards, 6 mmol phosphonic acid dissolved in 50 mL ethanol was added. The mixture was again ultrasonicated for 1 h and stirred over night at room temperature. The surface-coated nanoparticles were separated by centrifugation and washed three times with ethanol followed by drying for 4 h in vacuum at 80 °C.

Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) P(VDF-HFP) (averaged $M_n \sim 130\,000$, Sigma–Aldrich, containing 5% HFP) was used as purchased. The composite suspensions were prepared by ball-milling of P(VDF-HFP) dissolved in *N,N*-dimethylformamide (DMF) and the BT nanoparticles for typically 4 h. For some batches, sodium dodecyl sulphate (SDS) (≥99%, Sigma–Aldrich) or BYK-W 9010 (phosphoric acid polyester copolymer with acid groups, BYK-Chemie) were added as additional dispersants. Composite films were fabricated by spin-coating of the suspensions on aluminium-coated substrates with 1000 rpm for 1 min. The aluminium base electrode was prepared by thermal evaporation of 150 nm aluminium on a 24 mm × 24 mm glass substrate. After coating, the composite films were first dried at room temperature in air and afterwards tempered for 20 min at 50 °C. The film

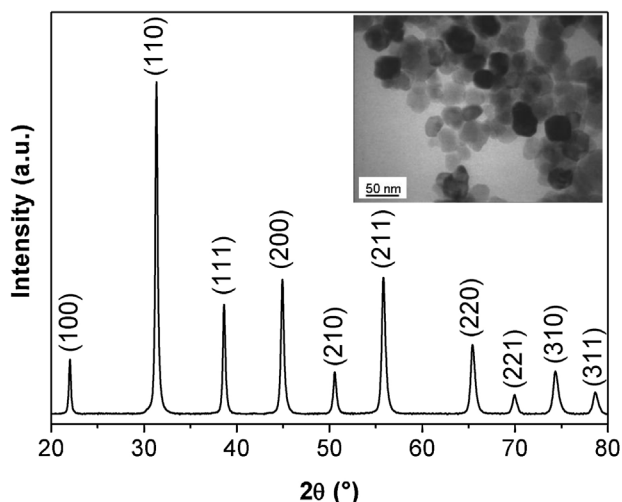


Fig. 2. XRD pattern of BaTiO₃ powder obtained by the sol-gel synthesis. A TEM image of the particles is shown in the inset.

thickness was measured using a contact profilometer (Dektak 150 stylus surface profiler). Parallel-plate capacitors were obtained by depositing an array of 2 mm × 3 mm top aluminium electrodes (350 nm thickness) on the films through a metal mask using a thermal evaporator (Vakuumtechnik Dresden model B-30) with 1 nm/s deposition rate.

2.3. Measurements

The crystal structure of the oxide particles was investigated by X-ray diffraction using a Bruker D8 diffractometer with CuK_α radiation in the angular range $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ with a step size of 0.01° (2θ). Raman spectroscopy in the frequency range $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ was carried out using a Renishaw inVia Raman microscope with a Cobalt CW DPSS Laser (wavelength 532 nm) for excitation. Fourier transform infrared spectra with 4 cm^{-1} resolution were recorded on a Bruker TENSOR spectrometer with attenuated total reflectance on a diamond crystal. Gas physisorption (BET) was used to calculate the specific surface area and averaged particle size of the basic and modified particles. Three-point BET measurements were done on a Quantachrome Corporation Nova 1000 in a range of p/p_0 0.1–0.3. For transmission electron microscopy a Philips CM200 STEM was used. Thermogravimetric analysis with coupled mass spectrometry (TG/DTA/MS) was done on a Netzsch STA 449C system (heating rate 10 K/min, Al₂O₃ crucibles, flowing air with 20 mL/min). The film surfaces were imaged by dark-field optical microscopy (Leica DMR). Film morphologies were investigated using an environmental scanning electron microscope (Philips ESEM XL 30 FEG). Cross-sectional SEM images were prepared by fracturing liquid-nitrogen cooled films. Frequency-dependent capacitance and loss tangent were measured with an Agilent 4284A LCR metre from 120 Hz to 1 MHz at room temperature, where the voltage was kept constant at 1 V. All presented dielectric properties are averaged over four parallel-plate capacitors.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of as-prepared and surfactant-coated BT particles

The dielectric properties of barium titanate strongly depend on the particle size which can be tailored by the applied synthesis route. Here, a sol-gel route was chosen to gain nanoparticles with a large quantity of surface hydroxyl groups. Fig. 2 shows the XRD

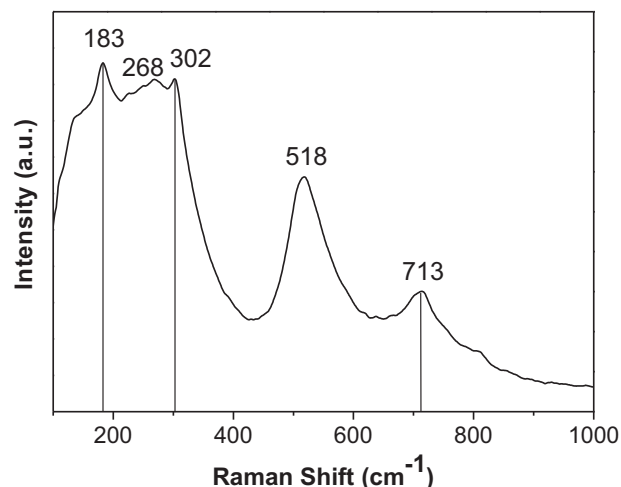


Fig. 3. Raman spectra of sol-gel BaTiO₃; lines are indicating the Raman peaks typical for the tetragonal modification.

pattern of the synthesized powder. All XRD peaks can be assigned to the pseudo-cubic perovskite phase of BaTiO₃. The broadening of the peaks is caused by the small particle size, ranging from 20 to 50 nm as analyzed by TEM (see inset of Fig. 2). This result agrees well with the crystallite size determined by XRD measurements, namely 32 ± 4 nm calculated by the Scherrer equation using the (1 1 1) peak. For quantitative phase analysis, a Rietveld refinement was carried out on a dataset recorded up to $150^\circ 2\theta$. A ratio of approximately 35% tetragonal phase/65% cubic phase was obtained. It should be kept in mind, though, that due to the high structural similarity of the two modifications this result shows a considerable uncertainty of at least $\pm 5\%$. The cell parameters were determined as $4.0118(2)\text{ \AA}$ and $4.0390(5)\text{ \AA}$ for the tetragonal modification and $4.0328(2)\text{ \AA}$ for the cubic modification.

Raman spectroscopy was additionally applied for phase identification. The paraelectric cubic phase of BaTiO₃ (space group $Pm\bar{3}m$) has an O_h symmetry and exhibits four optical vibrations, the $3F_{1u} + F_{2u}$. Only the F_{1u} mode is infrared active, while F_{2u} mode shows neither infrared nor Raman activity [24]. However, two Raman features are found in the cubic phase of BaTiO₃ at roughly 260 and 520 cm^{-1} [25,26]. These can be attributed to a statistical disorder in the Ti atom position [20], which destroys the cubic symmetry [27]. We noticed the occurrence of such peaks for our sol-gel synthesized BaTiO₃ (Fig. 3). In the tetragonal phase of BaTiO₃ (space group $P4mm$, C_{4v} symmetry), the optical vibration modes split in three modes ($A_1 + E$) + ($B_1 + E$) and, additionally, each A_1 and E mode split further into longitudinal (LO) and transverse (TO) components due to the presence of long-range electrostatic forces [27]. Fig. 3 shows the appearance of two phonon modes $A_1, E_{(TO)}$ at 268 and 518 cm^{-1} and the occurrences of three additional signals for our synthesized BaTiO₃, namely two broad peaks at 183 cm^{-1} $A_{1(TO)}$ and 713 cm^{-1} $A_1, E_{(LO)}$ and a sharp peak at 302 cm^{-1} $B_1, E_{(TO+LO)}$, which are specific for the ferroelectric tetragonal phase of BaTiO₃ [24,27–31]. The presence of these characteristic peaks in the Raman spectra indicates ferroelectric properties of our BT sample.

To preclude aggregation of the oxide nanoparticles and to improve compatibility between the oxide and the organic host material, the hydrophilic oxide surface was coated with surfactants. For oxides such as the titanium-based perovskites, phosphonic acid derivatives firmly bind to the surface and form more robust monolayers than other oxoacids [6]. By variation of the organic chain of the phosphonic acid, a wide variety of surface properties can be achieved [6,32]. In this work, we have chosen *n*-octylphosphonic acid (OPA) and 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl

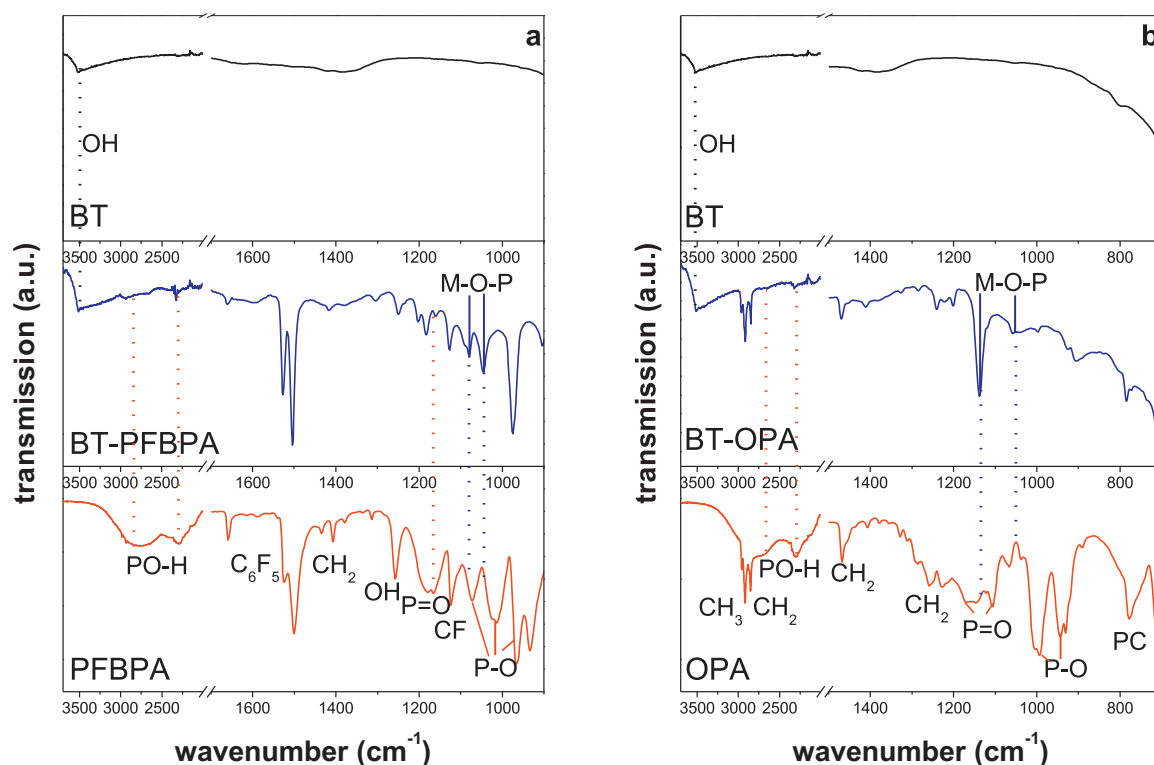


Fig. 4. FT-IR spectra of unmodified BT, BT-PFBPA and pure PFBPA (a) and unmodified BT, BT-OPA and pure OPA (b).

phosphonic acid (PFBPA) to study the influence on the compatibility with fluorinated polymers, which are known for high permittivities [5]. Both acids form stable bonds to the oxide particle surface [6,8,17]. The phosphonic acids can be linked to oxide surfaces in monodentate, bidentate and tridentate binding mode [32,33]. IR spectroscopy allows distinguishing these different modes. Fig. 4 shows the FT-IR spectra of the as-prepared BaTiO_3 (top layer), the pure phosphonic acid (bottom layer) and the acid-coated particles (middle layer). In Fig. 4a, the results for PFBPA are shown, while Fig. 4b shows the spectra for OPA. For both phosphonic acids traces of remaining surface hydroxyl groups (3512 cm^{-1}) are found, but also the disappearance of the broad PO–H stretching bands (around 2750 cm^{-1} and 2300 cm^{-1}) is observed. The remaining surface hydroxyl groups (marked by a dashed black line) can be explained assuming that the sol–gel BT offers more hydroxyl groups than can be saturated by the phosphonic group. The absence of PO–H transmission in the modified powder indicates at least a bidentate coupling [32–35].

The so-called finger print region between 1200 and 700 cm^{-1} shows characteristic changes, especially for the P=O stretching mode (1180 , 1121 and 1072 cm^{-1} for PFBPA; 1169 , 1107 and 1069 cm^{-1} for OPA) and the P–O stretching mode (1013 , 968 , 933 cm^{-1} for PFBPA; 1005 , 993 , 943 cm^{-1} for OPA) of the pure phosphonic acids compared to the surface-bonded acids. The surface-coated powders show additional typical M–O–P (M=metal) stretching vibrations (1090 and 1045 for BT-PFBPA; 1138 and 1057 for BT-OPA). The BT-PFBPA powder provides an additional P=O stretching band at 1180 cm^{-1} pointing to fractional bidentate coupling. A small remaining P–O stretching signal at 993 cm^{-1} for the BT-OPA powder indicates that also for this acid partially a bidentate bonding to the surface was formed [6,8,36].

The surface-bonded phosphonic acids were quantified by gas physisorption (BET) and thermal analysis (TG/DTA). The thermogravimetry of the surface-modified powders showed a significant

weight loss accompanied by an exothermic DTA signal (Fig. 5). Mass spectrometry (inset in Fig. 5) of the evolved gases indicates that the first progressive weight loss below 350°C corresponds to residual water or remaining surface hydroxyl groups. The second step-like weight loss is correlated with the release of water, fluorine and carbon dioxide resulting from the oxidative degradation of the phosphonic acid. Phosphorus compounds were not detected in these measurements, indicating that phosphorus remains in oxidic form in the sample.

The degree of surface coverage was calculated from the specific surface area determined by BET measurements and the weight loss, assuming a specific area of 24 \AA^2 per molecule phosphonic acid [10,34]. In this calculation, the observed weight change during the exothermic reaction was interpreted as the complete combustion of the organic chain of the phosphonic acid

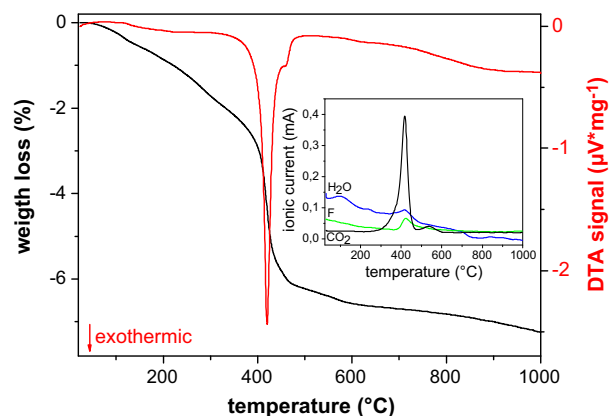


Fig. 5. TG/DTA analysis of BT-PFBPA. The corresponding mass spectrum is shown in the inset.

Table 1

BET surface area, TG weight change, temperature interval of the combustion reaction and number of phosphonic acid molecules per nm² of the surface modified BT particles.

Sample	A_{spec} (BET) (m ² /g)	Δm (%)	ΔT_{wt} (°C)	PA (nm ⁻²)
BT-PFBPA	22.59	4.06	350–500	6.0
BT-OPA	19.01	3.68	280–480	10.3

(Table 1). The average number of coupling molecules per nm² (PA) is given by

$$PA = \frac{\Delta m_{\text{PA-chain}} N_A}{M_{\text{PA-chain}} A_{\text{spec}}} \quad (2)$$

where Δm is the weight change taken from the thermogravimetry, N_A is Avogadro's number, M is the molar mass of the phosphonic acid organic chain and A_{spec} the specific surface area of the modified powder.

The samples coated with OPA exhibited higher phosphonic acid contents than those modified by PFBPA. For both acids a bidentate and tridentate surface bonding was deduced from the IR measurement. The acid contents for both coatings were rather high, indicating that the majority of the surface area is covered. The successful binding of the phosphonic acids is additionally supported by arising hydrophobic properties of the particles. With the phosphonic acid coated powders it was possible to obtain stable dispersions in different non-polar organic solvents. From these results, an improvement of the wettability with the organic polymer host can be expected.

3.2. Morphology and dielectric properties of composite films

After homogenization of all compounds by intensive ball-milling, thin films of the nanocomposites were formed via spin-coating. In former studies, such dispersions were often prepared by ball-milling for very long times, e.g. 14 days [8]. To investigate the influence of different milling times on morphology and dielectric properties, composite films were spin-coated after 2 and 4 h as well as after 1, 2, 7, 10 and 14 days of milling. We did not observe any significant effect on the resulting permittivity or dielectric loss with increasing milling times. On the contrary, we found that very long milling times resulted in a strong abrasion of the grinder, evidenced by a light colour change of the dispersion, which is unfavourable for the layer quality. The homogeneous distribution of oxide particles and a good film homogeneity

are the main factors for enhanced dielectric properties. In our investigations, these criteria were reached already after 4 h. Therefore, this homogenization time was chosen for all composites considered in the following.

The film morphologies were examined by SEM of cross sections. For the highest volume fraction of BaTiO₃ (50 vol.%), the oxide particles are very densely packed as shown in Fig. 6. Thin films with lower BT contents allow a better insight into the film morphology. Therefore, a film with 10 vol.% BT is presented in Fig. 6. The smooth areas were identified by EDX as pure polymer matrix and the small bright regions as BT inclusions. Apparently, areas with enriched oxide contents are formed in spite of the surface coating by the phosphonic acids. Nevertheless, the particles are well separated from each other preventing percolation. The relative permittivity strongly increases with increasing oxide content up to factor 4 for 50 vol.% compared to the pure polymer (Fig. 6), while the dissipation factor remains almost identical.

Fig. 7 shows the cross-section SEM images of composite films with 30 vol.% BT coated with different surfactants. For both phosphonic acids we mainly found well-separated particles in the composite films, but also regions with aggregates and polymer accumulations, indicating an insufficient homogenization of the dispersions. The chemical adjustment of phosphonic acid, i.e. the pentafluorobenzyl group with the fluorinated organic host gives rise to a slightly increased relative permittivity of the resulting composite material compared to the one containing octylphosphonic acid (OPA).

The organic component of the phosphonic acid offers the possibility to tailor the surface properties of the embedded particles. Pentafluorobenzyl phosphonic acid provides a better chemical compatibility with P(VDF-HFP), which is supposed to be necessary for a more uniform particle distribution and in turn for an increasing permittivity. Since it was not possible to obtain completely homogeneous composite layers with either of the phosphonic acids, the effect of various supplementary dispersants on the homogeneity and dielectric properties of the composites was additionally studied. Such dispersion aids also offer the possibility to optimize the processibility. Several factors contribute to the improvement of the composite properties, especially the wettability and adhesion of the polymer matrix on the particle surface. An improved interface adhesion can be achieved by treating the filler with dispersant or adding a dispersant to the composition during mixing [37,38]. Here, the copolymeric BYK-W 9010, based on phosphoric acid polyester, and the non-polymeric sodium dodecyl sulphate (SDS) were investigated as dispersant with respect to their ability to

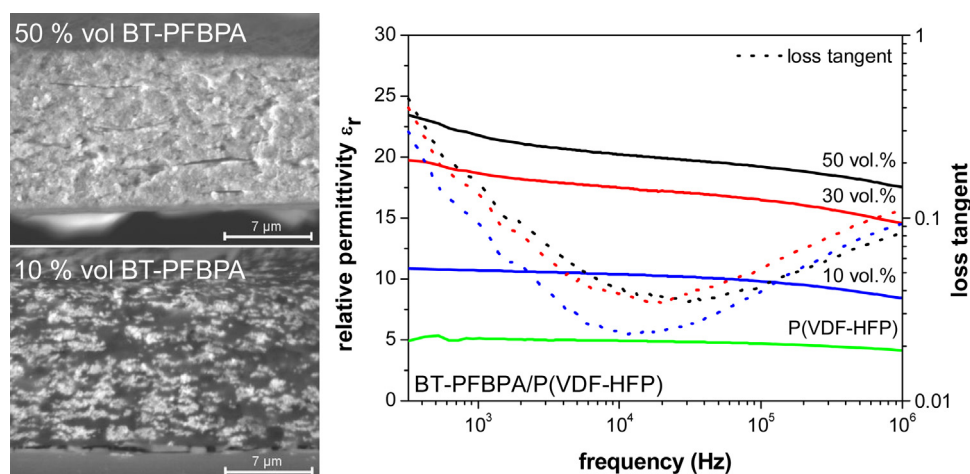


Fig. 6. Cross-section SEM images of spin-coated BT-PFBPA/P(VDF-HFP) composite films (left) and corresponding relative permittivity and loss tangent of films with different BaTiO₃ volume fractions compared to the pure polymer (right).

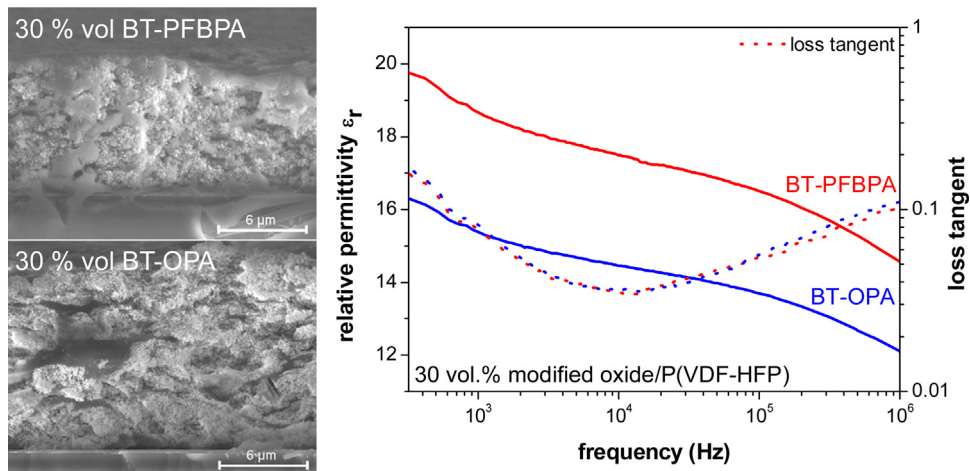


Fig. 7. Cross-section SEM images of spin-coated composite films of 30 vol.% BaTiO₃ coated with pentafluorobenzyl phosphonic acid (BT-PFBPA) and octylphosphonic acid (BT-OPA) (left) and their corresponding relative permittivity (right).

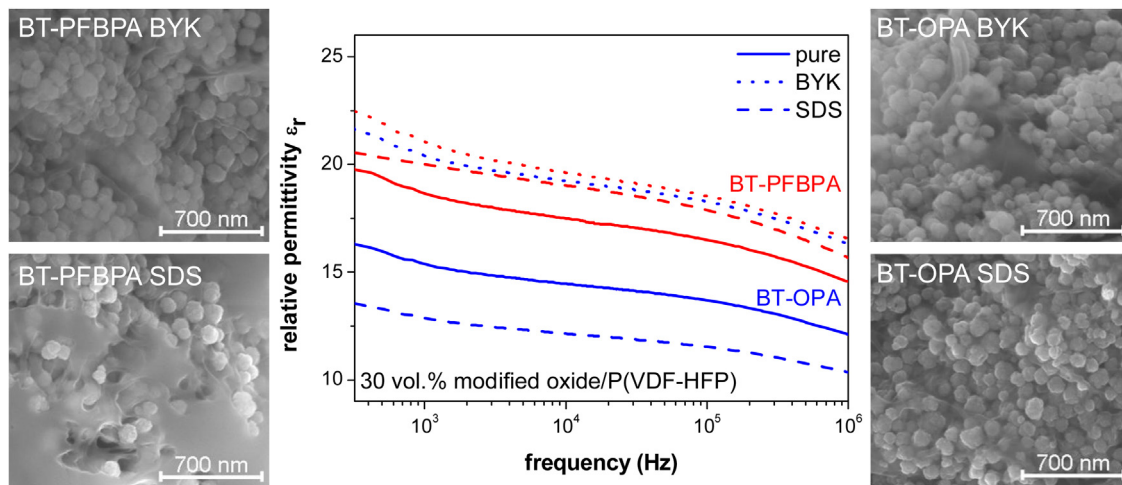


Fig. 8. Cross-section SEM images of spin-coated 30 vol.% BT-PFBPA/P(VDF-HFP) (left) and BT-OPA/P(VDF-HFP) (right) composite films with additional dispersants BYK-W 9010 (BYK) or sodium dodecyl sulphate (SDS) and their corresponding relative permittivity (middle).

enhance the composite homogeneity. Fig. 8 shows the SEM images of the phosphonic acid-covered oxide composites with additional dispersants. The use of SDS leads to a better particle distribution in the BT-OPA/P(VDF-HFP) system, but resulted also in a decreasing permittivity. For the BT-PFBPA/P(VDF-HFP) composite, the addition of SDS enhanced the phase separation. Composite dispersions containing SDS in most cases tended to form blowholes, which are undesired. Consequently, the corresponding composite films were not reproducible concerning their surfaces, morphological uniformity and dielectric behaviour (Fig. 8).

The addition of BYK-W 9010 leads to a more homogeneous particle distribution for both phosphonic acids. This dispersant effectively suppressed the formation of aggregates, cracks or pin-hole defects already after a very short mixing time of 4 h. The dielectric measurements corroborate the morphological result by a surprisingly strong increase of the relative permittivity in both composites (Fig. 8). For the BT-PFBPA/P(VDF-HFP) system, the addition of a dispersant generally resulted in higher dielectric permittivities regardless of the BaTiO₃ content, whereas for the BT-OPA/P(VDF-HFP) system only BYK-W 9010 caused a slight increase of the permittivity. For the SDS additive no systematic effect was recognized (Fig. 9). This indicates that the phosphonic acid alone is not sufficient for linking the oxide surface and the hydrophobic polymer.

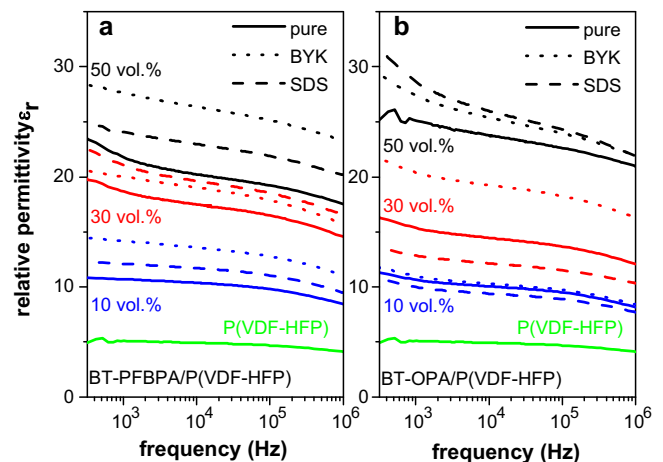


Fig. 9. Relative permittivities of spin-coated BT-PFBPA/P(VDF-HFP) (a) and BT-OPA/P(VDF-HFP) (b) composite films with additional dispersants BYK-W 9010 (BYK) or sodium dodecyl sulphate (SDS) and different oxide volume fractions.

The permittivity increases with higher oxide volume ratios and by the addition of a dispersant. For the composites with BYK-W 9010 we achieved a permittivity increase by factor 5 compared to the pure polymer. Additionally, the film thickness and surface homogeneity are affected by BYK-W 9010. BT-PFBPA/P(VDF-HFP) samples both without an additional dispersant or with SDS show an increasing film thicknesses with increasing oxide content, typically ranging from approximately 6 μm for the 10 vol.% composites to 10 μm for 50 vol.%. This effect is accompanied by an increasing surface roughness from approximately 0.1 μm to 0.4 μm . In contrast, the corresponding samples with BYK-W 9010 as additive exhibit film thicknesses around $5 \pm 1 \mu\text{m}$ and surface roughnesses of 0.1 μm . These findings underline the positive influence of this dispersant on the composite homogeneity. In the case of the BT-OPA/P(VDF-HFP), on the other hand, no systematic trends for the film thicknesses and surface roughnesses were observed. The values vary between 5 and 19 μm for the thickness and 0.1 and 0.7 μm for the roughness, respectively.

Besides a good permittivity, the second main aim of fabricating composites is to achieve a high dielectric strength. All of our composite films exhibited dielectric strengths of approximately 90 V/ μm within a range of $\pm 10 \text{ V}/\mu\text{m}$. No systematic influence of the oxide content, surfactant or additional dispersant on the dielectric strength could be identified. The value of 90 V/ μm is slightly lower than the one of pure P(VDF-HFP)-based films [39]. One of the aims of further experiments is therefore to enhance the dielectric strength of BT-P(VDF-HFP) composites.

In conclusion, we could show that morphology and homogeneity of composites directly correlate with the dielectric properties of the material. The required enhancement of particle distribution can be achieved by a surface modification of the oxide particles and adding of dispersants. These two parameters significantly improve the relative permittivity and thereby the dielectric properties of the composite. Highly homogenous composite films can be obtained from sol-gel synthesized BT after surface modification by adding dispersants such as BYK-W 9010. These films show a strongly enhanced permittivity while preserving a moderate breakdown strength of the polymer matrix. Especially the easy processability by using simple solution techniques makes these composites promising candidates for film capacitor, e.g. for embedded applications or as multilayer capacitors for electrical energy storage.

4. Conclusion

High-quality composite films can be formed from BaTiO₃-nano-particles embedded in a P(VDF-HFP) matrix. The BaTiO₃ was synthesized by a sol-gel route yielding spherical particles in the range of 20–50 nm. XRD measurements and Raman spectroscopy reveal the presence of the tetragonal modification of BaTiO₃. The oxide surface offers a high content of hydroxyl groups, which are good linkers for phosphonic acids such as 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl phosphonic acid (PFBPA) or octylphosphonic acid (OPA). With both acids a good oxide surface coverage was achieved leading to hydrophobic properties and in turn to stable particle dispersions in non-polar organic solvents. Composites of the coated BT and organic polymers were obtained for the BT-OPA and BT-PFBPA with poly(vinylidene-co-hexafluoropropylene) by ball-milling and films were prepared via spin-coating. In contrast to previous reports [8], a significant reduction of milling time to 4 h by dissolving the polymer prior to the mixing and ball milling with oxide powder was found to be advantageous for increasing the film quality compared to extended milling up to 1–2 weeks. We observed a pronounced positive effect by the use of additional dispersants. Especially the application of BYK-W

9010 strongly improves the homogeneity of the particle distribution and therewith the quality of the films. The improved film morphology results in enhanced dielectrical properties. For the BT-PFBPA/P(VDF-HFP) composites, adding small quantities of BYK-W 9010 leads to nearly identical film thicknesses for all oxide contents with a low surface roughness. This positive effect was not recognized for the BT-OPA/P(VDF-HFP). In summary, the relative permittivity of the composite films is strongly enhanced in a very simple and processable way up to factor 5 compared to the pure polymer while the high voltage strength is preserved. In addition, the electrical properties are nearly constant over the entire frequency range studied. The improved physical properties of the composites promise a great technical interest for film capacitor applications.

Acknowledgments

The work was supported by the Federal Ministry for Education and Research (BMBF) within the ForMat/SuperKon project. For Raman measurements, we thank Eik Koslowski and the grant DFG INST 271/285-1 within the group of Prof. Dr. Michael Bron. Additional thanks are due to the German Federal Environmental Foundation (DBU) for financial support of a PhD scholarship.

References

- [1] C. Pithan, D. Hennings, R. Waser, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2 (2005) 1–14.
- [2] P.P. Phule, S.H. Risbud, *Journal of Materials Science* 25 (1990) 1169–1183.
- [3] M.H. Frey, Z. Xu, P. Han, D.A. Payne, *Ferroelectrics* 206 (1998) 337–353.
- [4] B. Chu, X. Zhou, K. Ren, B. Neese, M. Lin, Q. Wang, F. Bauer, Q.M. Zhang, *Science* 313 (2006) 334–336.
- [5] M. Wegener, W. Künstler, K. Richter, R. Gerhard-Multhaupt, *Journal of Applied Physics* 92 (2002) 7442–7447.
- [6] P. Kim, S.C. Jones, P.J. Hotchkiss, J.N. Haddock, B. Kippelen, S.R. Marder, J.W. Perry, *Advanced Materials* 19 (2007) 1001–1005.
- [7] Y. Rao, C. Wong, *Journal of Applied Polymer Science* 92 (2004) 2228–2231.
- [8] P. Kim, N.M. Doss, J.P. Tillotson, P.J. Hotchkiss, M.J. Pan, S.R. Marder, J. Li, J.P. Calame, J.W. Perry, *ACS Nano* 3 (2009) 2581–2592.
- [9] S. Siddabattuni, T.P. Schuman, F. Dogan, *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1422–1429.
- [10] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin, L. Reven, *Langmuir* 12 (1996) 6429–6435.
- [11] J.P. Calame, *Journal of Applied Physics* 99 (2006), 084101-1–084101-11.
- [12] W.T. Doyle, I.S. Jacobs, *Physical Review B* 42 (1990) 9319–9327.
- [13] R. Popielarz, C.K. Chiang, *Materials Science and Engineering B* 139 (2007) 48–54.
- [14] K. Nagata, S. Kodama, H. Kawasaki, S. Deki, M. Mizuhata, *Journal of Applied Polymer Science* 56 (1995) 1313–1321.
- [15] B. Schumacher, H. Geßwein, J. Haußelt, T. Hanemann, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 1978–1983.
- [16] S. Yoon, S. Baik, M.G. Kim, N. Shin, I. Kim, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007) 311–314.
- [17] S.A. Paniagua, P.J. Hotchkiss, S.C. Jones, S.R. Marder, A. Mudalige, F.S. Marrikar, J.E. Pemberton, N.R. Armstrong, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 7809–7817.
- [18] T.P. Schuman, S. Siddabattuni, O. Cox, F. Dogan, *Composite Interfaces* 17 (2010) 719–731.
- [19] T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa, T. Tsurumi, *Applied Physics Letters* 93 (2008), 192914-1–192914-3.
- [20] B.D. Begg, K.S. Finnie, E.R. Vance, *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996) 2666–2672.
- [21] S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Kawaji, T. Atake, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 81 (2005) 627–630.
- [22] S.M. Moon, N.H. Cho, *Journal of Electroceramics* 23 (2009) 121–126.
- [23] I. Vrejoiu, J.D. Pedarnig, M. Dinescu, S. Bauer-Gogonea, D. Bäuerle, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 74 (2002) 407–409.
- [24] Z. Abdelkafi, N. Abdelmoula, H. Khemakhem, A. Simon, M. Maglione, *Physica Status Solidi A* 205 (2008) 2948–2952.
- [25] M.P. Fontana, M. Lambert, *Solid State Communications* 10 (1972) 1–4.
- [26] A.M. Quittet, M. Lambert, *Solid State Communications* 12 (1973) 1053–1055.
- [27] N. Baskaran, A. Ghule, C. Bhongale, R. Murugan, H. Chang, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 10038–10043.
- [28] A. Scalabrin, A.S. Chaves, D.S. Shim, S.P.S. Porto, *Physica Status Solidi B* 79 (1977) 731–742.
- [29] T. Sidorov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 56 (2011) 1957–1966.

- [30] Y. Zou, Y. Wu, X. Guo, S. Tong, Z. Wang, L. Zhang, *Physica Status Solidi* 209 (2012) 243–247.
- [31] R. Naik, J.J. Nazarko, C.S. Flattery, U.D. Venkateswaran, V.M. Naik, M.S. Mohammed, G.W. Auner, J.V. Mantese, N.W. Schubring, A.L. Micheli, A.B. Catalan, *Physical Review B* 61 (2000) 11367–11372.
- [32] T. Schulmeyer, S.A. Paniagua, P.A. Veneman, S.C. Jones, P.J. Hotchkiss, A. Mudalige, J.E. Pemberton, S.R. Marder, N.R. Armstrong, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 4563–4570.
- [33] P.H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 3761–3768.
- [34] I. Gouzman, M. Dubey, M.D. Carolus, J. Schwartz, S.L. Bernasek, *Surface Science* 600 (2006) 773–781.
- [35] G. Guerrero, P.H. Mutin, A. Vioux, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 4367–4373.
- [36] U. Dietze, *Journal für Praktische Chemie* 316 (1974) 293–298.
- [37] A.G. Pedroso, D.S. Rosa, T.D.Z. Atvars, *Journal of Applied Polymer Science* 92 (2004) 1834–1839.
- [38] Z. Amjad, *Phosphorous Research Bulletin* 20 (2006) 159–164.
- [39] X. Zhou, X. Zhao, Z. Suo, C. Zou, J. Runt, S. Liu, S. Zhang, Q.M. Zhang, *Applied Physics Letters* 94 (2009), 162901-1–62901-3.

8.2 Enhanced dielectric properties of sol-gel-BaTiO₃/P(VDF-HFP) composite films without surface functionalization

RSC Advance 2014, 4, 40321 – 40329.

Enhanced dielectric properties of sol-gel-BaTiO₃/P(VDF-HFP) composite films without surface functionalization

Claudia Ehrhardt^a, Christian Fettkenhauer^a, Jens Glenneberg^b, Wolfram Münchgesang^c, Christoph Pientschke^c, Gerald Wagner^b, Hartmut S. Leipner^b, Martin Diestelhorst^c, Sebastian Lemm^c, Horst Beige^c and Stefan G. Ebbinghaus^a

^a Institute of Chemistry, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle (Saale), Germany

^b Interdisciplinary Centre of Materials Science, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Heinrich-Damerow-Straße 4, D-06120 Halle (Saale), Germany

^c Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, D-06120 Halle (Saale), Germany



CrossMark
click for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2014, 4, 40321

Enhanced dielectric properties of sol–gel-BaTiO₃/P(VDF-HFP) composite films without surface functionalization†

Claudia Ehrhardt,^{*a} Christian Fettkenhauer,^a Jens Glenneberg,^b Wolfram Münchgesang,^c Hartmut S. Leipner,^b Gerald Wagner,^b Martin Diestelhorst,^c Christoph Pientschke,^c Horst Beige^c and Stefan G. Ebbinghaus^{*a}

Barium titanate/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (BTO/P(VDF-HFP)) nanocomposite films were prepared by spin coating and their dielectric properties were investigated. Ferroelectric BaTiO₃ was prepared by a low temperature sol–gel soft-chemistry method leading to spherical nanoparticles with a high degree of surface hydroxyl groups. Phosphonic acids and/or additional dispersant are typically used to cover the surface of hydrophilic oxide particles in order to improve the compatibility between the particles and the hydrophobic polymer. The effect of such surface modifications was studied using 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl phosphonic acid and additionally the dispersant BYK-W 9010 as surfactants. Against expectation, the use of pure sol–gel barium titanate led to the lowest particle agglomeration in the composite suspension and the best film quality resulting in a large enhancement of the relative permittivity by a factor of 10 compared to pure P(VDF-HFP). For this simple biphasic system without any further components a very high relative permittivity ϵ_r of 57 was obtained at 1 kHz for a 50 vol% BaTiO₃/P(VDF-HFP) composite. The ϵ_r values further increase at lower frequencies. These findings show that for the BTO nanoparticles, prepared by the sol–gel synthesis, no surface coating is required to obtain good dielectric properties, allowing for a considerable simplification of the preparation technique.

Received 23rd April 2014
Accepted 5th August 2014

DOI: 10.1039/c4ra03715d

www.rsc.org/advances

Introduction

Composite dielectrics are promising materials for energy storage systems because they combine the good processability and breakdown field strength of polymers with the high permittivity of oxides. In a biphasic composite the dielectric properties are affected by both constituents. Therefore, the challenge is to design a material with a high permittivity and

dielectric field strength without a large increase in dielectric loss, with the aim to enhance the resulting energy density.¹

Nanocomposites are attractive because of their large interfacial interactions, which have a significant effect on the degree of polarisation and charge separation.² The ferroelectric polarisation determines the materials properties at high frequencies and affects the polarisation mechanism, while for lower frequencies or DC conditions the interfacial space-charge effects are dominating.^{3–5} A uniform distribution of the filler particles in the matrix enhances the interaction between the components, resulting in an increased interfacial polarisation.^{6,7} This polarisation is due to the differences in the electrical properties (permittivity and conductivity), leading to charge accumulations at the boundaries to the less conducting regions.⁸ Different approaches have been used to enhance the composite permittivities *e.g.* by thermal treatment of the oxide particles, application of bimodal particle size distributions or increase of the filler volume fractions.^{9–14} On the other hand, the large contrast in permittivity or conductivity between filler and the polymer host often generates highly inhomogeneous electric fields, which reduce the effective breakdown strength of the composites by electrical defect centres.^{15–17} The use of nanoparticles decreases the occurrence of large local fields.¹⁸ Various investigations focused on the effect of oxide surface functionalization, *e.g.* with phosphonic acids, to prevent agglomeration

^aInstitute of Chemistry, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle (Saale), Germany. E-mail: claudia.ehrhardt@chemie.uni-halle.de; stefan.ebbinghaus@chemie.uni-halle.de; Fax: +49 345 5527028; Tel: +49 345 5525641; +49 345 5525870

^bInterdisciplinary Centre of Materials Science, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Heinrich-Damerow-Straße 4, D-06120 Halle (Saale), Germany

^cInstitute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, D-06120 Halle (Saale), Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: XRD pattern of BTO obtained by the sol–gel synthesis. FT-IR spectra of pure BTO and PFBPA as well as the surface-modified BTO@PFBPA and isolated Ba-phosphonate byproduct and the purified C-BTO@PFBPA. Detailed investigations of the particle agglomeration determined by DSL of pure sol–gel synthesized BTO and phosphonic acid surface modified BTO@PFBPA and modified commercially available nanopowders BTO_{com}@PFBPA (Sigma-Aldrich Barium titanate(iv) nanopowder, <100 nm particle size (BET)) dispersed in water, DMF and in the resulting polymer composite suspension. See DOI: 10.1039/c4ra03715d

and to improve the particles distribution and in turn the composite homogeneity with the aim to enhance the dielectric characteristics.^{11,19–23} It was shown that oxide particles coated with organo-phosphonates resulted in an improved dielectric breakdown resistance and energy storage density.²⁴ On the other hand, such surfactants can also cause an increase of dielectric loss and leakage current due to residual free molecules.²⁵ Therefore, residual phosphonic acid molecules have to be removed from the surface-functionalized particles. Coating of the oxide particles thus requires a number of additional preparation steps (synthesis of the phosphonic acid, the coating itself and washing of the coated particles), increasing the complexity and cost of the process. For this reason, it would be desirable to omit the surfactant treatment.

In this article, we investigate the morphology and dielectric properties of BaTiO₃/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (BTO/P(VDF-HFP)) films prepared by spin-coating. In contrast to earlier reports, the BTO nanoparticles were synthesized by a sol-gel technique, leading to a high density of surface hydroxyl groups.^{4,9,11,19,24,26} The effect of coating of these oxide particles with pentafluorobenzyl phosphonic acid (PFBPA) and the application of the dispersant BYK-W-9010 was investigated. We found that the untreated barium titanate leads to better film homogeneities and a large enhancement of the relative permittivity by a factor 2 compared to surface modified particles and even by a factor 10 compared to pure P(VDF-HFP). A very large relative permittivity ϵ_r of 57 was obtained at 1 kHz for a 50 vol% BaTiO₃/P(VDF-HFP) composite with a low loss tangent in the order of 0.1. The possibility to avoid the coating of oxide particles strongly eases the preparation technique, making the obtained films more attractive for technical applications.

Experimental procedure

Material preparation

BaTiO₃ (BTO) nanoparticles were synthesized by a sol-gel method starting from barium chloride dihydrate (60 mmol, BaCl₂·2H₂O, ≥99%, Sigma-Aldrich) and freshly distilled titanium(IV) chloride (60 mmol, TiCl₄, 99.9% Acros Organics) in equimolar quantities as described in ref. 27. TiCl₄ was hydrolysed in 30 mL ethanol followed by the dropwise addition of an aqueous solution of BaCl₂·2H₂O dissolved in 90 mL deionized and argon saturated water. Precipitation was achieved by fast addition of an excess potassium hydroxide solution (Sigma-Aldrich; 42 g in 100 mL water) and finally 100 mL water. The mixture was refluxed for 6 hours under argon atmosphere. The crystalline particles were washed three times with water, ethanol and acetone, respectively, and then dried in air.

The phosphonic acid was synthesized by the Arbuzov reaction of 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl bromide (>99%, Sigma-Aldrich) and triethyl phosphite (>95%, Fluka).²⁸ The obtained phosphonic ester was distilled in vacuum (150 °C, 3 mbar) to give the crude material as colourless oil. An excess of bromotrimethylsilane (97%, Sigma-Aldrich) was added for conversion to the corresponding silyl ester. The phosphonic acid was obtained by hydrolysis of the silyl ester with diluted

hydrochloric acid (0.01 M). The surface functionalization was performed according to Kim *et al.*¹⁹ Typically 12 g oxide powder was dispersed in 300 mL ethanol (96%, analytical grade purity) for 6 hours by ultrasonication to prevent particle agglomeration. Afterwards, 6 mmol phosphonic acid dissolved in 50 mL ethanol was added and the mixture was again ultrasonicated for 1 hour at room temperature. The nanoparticles were separated by centrifugation and washed 3 times with excess ethanol under ultrasonication followed by centrifugation. Selected samples were additionally washed 3 times with water, afterwards with ethanol and finally with acetone to remove unreacted and physisorbed phosphonic acid as well as a water-dissoluble barium phosphonate byproduct described below. After washing, the particles were dried for 4 hours under vacuum at 80 °C. Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) P(VDF-HFP) (average $M_n \sim 130\,000$, Sigma-Aldrich, containing 5% HFP) was used as purchased.

Preparation of composite films

Composite suspensions were prepared by ball-milling of P(VDF-HFP) dissolved in *N,N*-dimethylformamide (DMF, analytical grade purity) and the BTO nanoparticles for typically 4 h with 300 rpm in a planetary ball mill (Retsch PM 400). For selected batches, BYK-W 9010 (a phosphoric acid polyester copolymer with acid groups, BYK-Chemie) was added as additional dispersants prior to the ball-milling process. Composite films were fabricated by spin-coating on aluminum-coated substrates with 1000 rpm for 1 min. The aluminum electrode was prepared by thermal evaporation of 150 nm aluminum on a 24 mm × 24 mm glass substrate. The films were dried at room temperature in air and afterwards annealed at 50 °C for 20 minutes. Parallel-plate capacitors were obtained by depositing an array of 2 mm × 3 mm top aluminum electrodes (350 nm thickness) on the composite films through a mask using thermal evaporation (Vakuumtechnik Dresden model B-30 HVT) with 1 nm s⁻¹ deposition rate.

Measurements

Fourier transform infrared spectra with 2 cm⁻¹ resolution were collected on a Bruker TENSOR spectrometer with attenuated total reflectance on a diamond crystal. Three-point BET gas physisorption measurements were done on a Quantachrome Corporation Nova 1000 using nitrogen as adsorbate in a range of p/p_0 0.1–0.3 to calculate specific surface areas and averaged particle sizes. The powder density was determined by a Porotec Pycnomatic Helium-pycnometer at room temperature. Particle agglomeration was investigated with a Brookhaven Instruments Corporation Particle Size Analyzer 90 Plus. The data was averaged over three measurements. Thermal analysis including thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) were performed in a Netzsch STA 449C system (heating rate 10 K min⁻¹, Al₂O₃ crucibles, flowing air with 20 mL min⁻¹). For transmission electron microscopy a Philips CM200 STEM was used. The film morphologies were investigated using an environmental scanning electron microscope (Philips ESEM XL 30 FEI). The elemental composition was analysed by coupled

energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Cross-sectional SEM images were prepared by fracturing liquid-nitrogen cooled films. The film thickness was additionally measured by means of a contact profilometer (Dektak 150 stylus surface profiler). Frequency-dependent capacitance and loss tangent values were obtained with an Agilent 4284A LCR meter in the range 120 Hz to 1 MHz at room temperature, where the voltage was kept constant at 1 V. All presented dielectric properties are averaged over four parallel-plate capacitors.

Results and discussion

Characterization of as-prepared and surfactant-coated BTO particles

The properties of barium titanate are strongly influenced by particle size and applied synthesis route.²⁹ In this article, we focus on a sol-gel synthesized powder consisting of spherical particles in the range of 20–50 nm as measured by TEM (Fig. 1).

The sol-gel soft-chemistry synthesis leads to a high concentration of surface hydroxyl groups which are good linkers for the surfactants. The particle size determined by TEM confirms the value for the crystallite size of 32 ± 4 nm calculated by the Scherrer equation using the (111) peak of the XRD measurements (see Fig. S1, ESI†). As described previously, the sol-gel synthesis of BaTiO₃ leads to a highly crystalline product already at low reaction temperatures (*i.e.* without any calcination step) with a ratio of approximately 35% tetragonal and 65% pseudo-cubic phase as determined by Rietveld refinement.²⁷ The formation of the pseudo-cubic phase is well known for very small BaTiO₃ particles.³⁰ Using a helium pycnometer, a density of 5.10 g cm^{-3} was obtained. This corresponds to roughly 85% of the crystallographic density indicating the dense nanoparticulate structure and high crystallinity of the obtained powder. Furthermore, the density of our BaTiO₃ samples is very similar to the one of commercially available nanopowders (*e.g.* Sigma-Aldrich Barium titanate(IV) nanopowder, <100 nm particle size (BET): 5.56 g cm^{-3}).^{12,14}

A fraction of the BTO powder was treated with 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl phosphonic acid (PFBPA), which is known to form stable bonds with the oxide surface, thus forming a surface layer with a good compatibility to the hydrophobic fluorinated polymer host. After surface treatment, stable BTO dispersions without sedimentation over several weeks in unpolar organic solvents were achieved. On the other hand, SEM investigations revealed the presence of an additional fraction of micrometer sized needles after the PFBPA treatment as shown in Fig. 2.

EDX analysis of these needles revealed a high content of barium and also fluorine, which apparently stems from the phosphonic acid. It can therefore be concluded that the needles consist of barium phosphonate. In fact, it was possible to synthesize a Ba-phosphonate from Ba(OH)₂·8H₂O and PFBPA. This byproduct was found to be water soluble. Therefore, some samples were additionally washed with water after the surface treatment reaction (denoted as C-BTO@PFBPA in the following). Fig. 3 shows the thermogravimetric analysis (TG) of PFBPA-treated powders before and after the additional washing step.

The thermogravimetry of BTO@PFBPA showed a significant weight loss between 350–500 °C accompanied by an exothermic signal in the differential thermal analysis (DTA). Mass spectrometry (not shown) revealed that this reaction step is correlated with the release of water, fluorine and carbon dioxide and can therefore be assigned to the oxidative degradation of the phosphonic acid chain, while phosphorus remains in oxidic form in the sample.²⁷ The weight loss of the washed sample C-BTO@PFBPA is much smaller and more diffuse (onset temperature 250 °C). For both samples the observed weight loss can be correlated with the BET specific surface area to calculate the degree of phosphonic acid surface coverage Θ_{PA} , assuming a specific area of 0.24 nm^2 per molecule phosphonic acid.^{31,32} In the corresponding calculations the weight change during the exothermic reaction was interpreted as the complete combustion of the organic chain of the phosphonic acid. In this case,

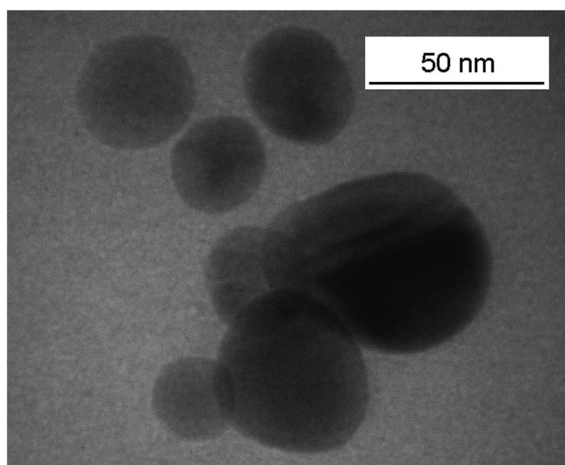


Fig. 1 TEM bright-field image of BaTiO₃ particles synthesized by the sol-gel procedure.

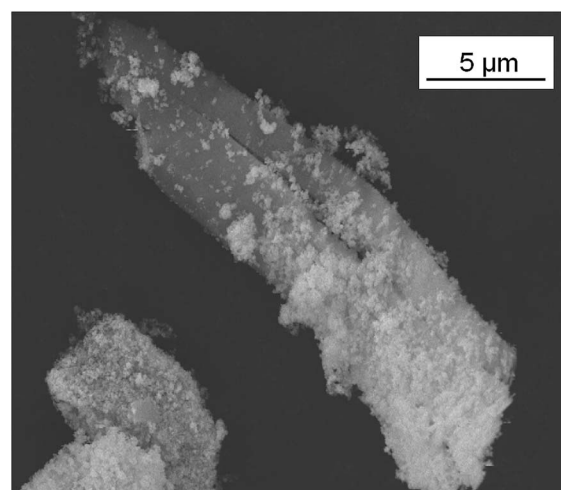


Fig. 2 SEM image of phosphonic acid surface treated powder on a Ba-phosphonate needle.

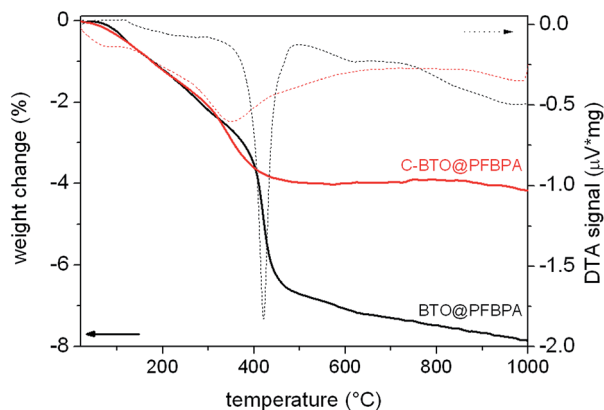


Fig. 3 TG/DTA analysis of surface-coated powder before (BTO@PFBPA) and after (C-BTO@PFBPA) the water cleaning step.

the average number of bonded molecules per nm^2 (PA) is given by

$$\text{PA} = \frac{\Delta m_{\text{PA-chain}} N_A}{M_{\text{PA-chain}} A_{\text{spec}}} \quad (1)$$

where Δm is the weight change taken from thermogravimetry, N_A is Avogadro's number, M is the molar mass of the phosphonic acid organic chain and A_{spec} the specific surface area of the modified powder. The obtained values are listed in Table 1.

The coverage higher than 100% for the BTO@PFBPA sample is striking. If the weight change is assigned to the loss of the entire phosphonic acid molecule as done *e.g.* in ref. 11, a surface coverage below 100% is obtained. However, mass spectrometry of the evolved gas gave no hints for phosphorous-containing volatile reaction products. For this reason, we assume that phosphorus remains in the sample in oxidic form after decomposition and the weight change was assigned to the decomposition of the organic chain. One possible reason for a surface coverage larger than 100% is the formation of phosphonic acid multilayers.^{19,31,32} As an alternative explanation, we propose that the large value is due to the formation of the Ba-phosphonate shown in Fig. 2. This Ba-phosphonate may also form in commercial and/or thermally treated barium titanate powders by a leaching of barium ions, which is clearly more severe for the highly reactive sol-gel BTO. This interpretation is supported by the fact that after a thorough water cleaning step, the C-BTO@PFBPA sample showed a coverage of 97%, which

Table 1 BET surface, TG weight loss, temperature interval of the combustion reaction, number of phosphonic acid molecules per nm^2 and degree of surface coverage of the modified BTO particles

Sample	A_{spec} (BET) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Δm (%)	ΔT_{wt} ($^{\circ}\text{C}$)	PA (nm^{-2})	θ_{PA} (%)
BTO	25.86				
BTO@PFBPA	20.45	4.51	350–500	7.33	176
C-BTO@PFBPA	23.06	2.81	250–500	4.05	97

corresponds to a monomolecular surface layer. Since the barium phosphonate is water soluble, it is reasonable to assume that the rinsing removes it completely.

FT-IR spectroscopy provides additional information on the surface modification products. PFBPA is known to form stable bonds to the BTO particle surface.^{11,19,22} The sol-gel soft-chemistry method applied in this work leads to nanoparticles with a high degree of surface hydroxyl groups, which are good linkers for the phosphonic acid.³³ Fig. 4 shows the FT-IR spectra of the surface-modified particles before and after the cleaning step in comparison with the pure BTO particles and Ba-phosphonate obtained from the reaction of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ with the phosphonic acid.

All BTO samples exhibit the characteristic feature of remaining surface hydroxyl groups (3512 cm^{-1}) which apparently cannot totally be saturated by the phosphonic acid. The broad P-OH stretching bands (around 2750 cm^{-1} and 2300 cm^{-1}) are only found for pure PFBPA, but not for BTO@PFBPA, verifying that these groups form bonds to the oxide surface in at least a bidentate coupling mode.^{20,21,34} The comparison with the FT-IR spectra of PFBPA is shown in the ESI (Fig. S2†). After a typical surface functionalization, aromatic vibration modes (1526 cm^{-1} and 1502 cm^{-1}) and the C-F stretching mode (1126 cm^{-1}) were detected indicating the presence of PFBPA. In the finger-print region between 1300 cm^{-1} and 900 cm^{-1} , major changes can be observed. Especially the P=O stretching modes (1258 cm^{-1} and 1072 cm^{-1}) and the P-O stretching modes (1020 cm^{-1} and 968 cm^{-1}) of the pure PFBPA (marked by dashed blue and black lines) collapses to two main signals of M-O-P vibration (M = metal; marked by dashed red lines at 1094 cm^{-1} and 1047 cm^{-1}) in case of a successful surface bonding.^{11,19,22} After the surface modification, several additional signals remain around $1300\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ and 1080 cm^{-1} (marked by blue boxes), which can be attributed to the barium phosphonate. This byproduct can be eliminated by a washing step after the surface treatment. The

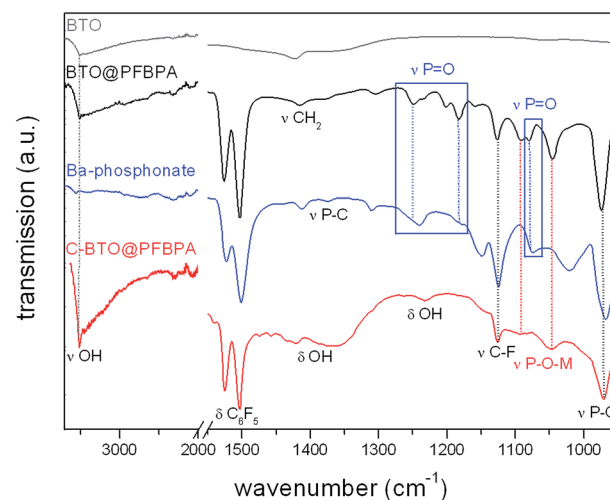


Fig. 4 FT-IR spectra of pure BTO (grey), surface-modified BTO@PFBPA (black), isolated Ba-phosphonate byproduct (blue) and the purified C-BTO@PFBPA (red).

resulting particles (C-BTO@PFBPA; bottom layer) show only signals, which can be attributed to the surface-bonded phosphonic acid, but also reveal the presence of a high content of adsorbed water and surface hydroxyl groups (around 1350 cm^{-1}). It can be assumed that the large amount of hydroxyl groups causes an increase of dielectric loss and leakage current due to residual-free ionic groups.²⁵ The high content of adsorbed water also prevents the polymer wetting of these particles, despite of the phosphonic acid coverage. As a consequence, the dielectric measurements of composites out of this powder showed a strong increase of the leakage current.

For composite systems, the wetting interactions between oxide particles and the polymer host decide about the film homogeneity and the dielectric performance. The successful binding of the phosphonic acid is evidenced by hydrophobic properties of the coated BTO@PFBPA particles noticeable by the formation sedimentation-stable dispersions in different organic solvents. On the other hand, pure sol-gel BTO also formed stable particle dispersions in pure DMF and in the polymer solution without sedimentation over several weeks. This can be explained taking into account that the aprotic yet polar F atoms in the polymer chain enable strong interactions with the surface hydroxyl groups of the BTO nanoparticles. For a better insight into the dispersibility, the agglomeration behavior of pure and surface treated particles was investigated by Dynamic Light Scattering (DLS). We studied both the solvent-dispersed particles and the resulting composite suspensions, *i.e.* oxide particles plus polymer dispersed/dissolved in DMF. The results are depicted in Fig. 5.

Typically, BTO nanoparticles tend to form large agglomerates in organic solvents or in composites because of their high surface energy and lipophobic properties resulting in severely inhomogeneous electric fields at the interfaces that can conduct charges and in turn reduce the dielectric breakdown strength.^{11,24,35} Therefore, numerous investigations focused on a suitable surface functionalization to suppress particle agglomeration and improve the polymer compatibility. Dynamic Light Scattering on such particles generally reveals a main fraction of

almost isolated particles with a narrow size distribution and additionally a small fraction of much larger agglomerates. A similar particle size distribution was also observed in this work as shown in Fig. 5. In water the main fraction of BTO@PFBPA shows a slightly smaller particles size than pure BTO, what is surprising considering the hydrophobic properties of the surfactant. We assume that this effect is due to the long-term ultrasonication during the surface functionalization. On the other hand, an increasing particle agglomeration was found with progressing time before the DLS measurement. Therefore, the seemingly different sizes may simple be a time effect.

For both BTO and BTO@PFBPA, the size distribution of the agglomerates in DMF is slightly increased compared to water. On the other hand, the aggregation of BTO@PFBPA in DMF is obviously decreased compared to the pure BTO due to the hydrophobic surfactant layer.

The size distribution changes significantly when the polymer is added. It is to be expected that the fluorinated aromatic ring of the phosphonic acid creates a good chemical compatibility to the highly fluorinated chains of the chosen polymer.^{19,21} Nevertheless, we found that the aggregate sizes of our sol-gel BTO@PFBPA particles in the P(VDF-HFP)/DMF solution become larger than in pure DMF. As shown in the ESI† these aggregates are also slightly larger than the ones of phosphonic acid modified commercial BaTiO_3 (Fig. S3†). Surprisingly, the pure (highly hydroxylated) sol-gel BTO particles form very small aggregates (<400 nm). This finding can be explained by the formation of hydrogen bonds between the surface OH-groups of the BTO nano particles and the F atoms of P(VDF-HFP), creating a good compatibility between BTO and polymer matrix. Such strong interactions have already been observed by Zhou *et al.*²⁶ These authors activated the surface of BaTiO_3 particles by H_2O_2 to introduce additional hydroxyl groups. This led to polymer composites with lower loss tangent and higher dielectric strength compared to the untreated material. It should be noted that the advantage of our approach is the formation of spherical nanoparticles with a high degree of surface hydroxyl groups in a simple one-step synthesis, *i.e.* without any surfactant functionalization. As expected, this good wetting leads to fewer voids in the composite, and in turn to a more homogeneous film morphology with better dielectric properties as described below.²⁶

Morphology and dielectric properties of composite films

Thin films were prepared by spin-coating of BTO/polymer suspensions. Cross-section SEM was used to characterize the film morphologies. The particle distribution and overall homogeneity of the composite material are the key parameters for enhanced dielectric properties. We observed that C-BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) composites show highly defective structures (voids, cracks, agglomerations) when water-rinsed powder was used. In turn, these composites exhibited a strong increase of the leakage current, which made it impossible to evaluate their dielectric properties. For this reason, these films are not further discussed in the following. In contrast, it was possible to prepare uniform composite thin films of

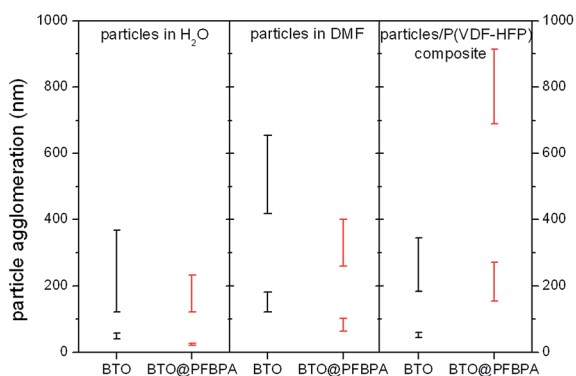


Fig. 5 Particle agglomeration determined by DLS of pure sol-gel synthesized BTO and phosphonic acid surface modified BTO@PFBPA dispersed in water and DMF as well as in the resulting polymer composite suspension. Bars represent the variation of particle aggregate sizes.

BTO@PFBPA (*i.e.* containing the Ba-phosphonate byproduct). The resulting composite materials show isolated and uniformly distributed particles (Fig. 6).

Surprisingly, the large Ba-phosphonate needles found in the powder were not observed in the final composite films, most likely because the Ba-phosphonate is dissolved by DMF. Therefore, these needles do not interfere with the composite structure. More interestingly, it was found that homogeneous composite thin films can also be prepared out of the pure BTO powders, *i.e.* without phosphonic acid coating. Fig. 7 compares SEM images of both composite systems (phosphonic acid coated and pure BTO). A maximum oxide filling of 50 vol% was chosen as upper limit, which is near the percolation threshold evaluated by numerical calculations.^{11,24,36} For the high-content composites, the oxide particles are very densely packed, preventing a clear insight into the film morphology by SEM. Therefore, composites of 50 vol% and low-content composites of 10 vol% are presented for both BTO powders in Fig. 7.

For the BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) composites regions with well-separated particles in the composite films were found but also regions with enriched oxide contents and polymer accumulations were identified, indicating an insufficient homogenization of the dispersions in spite of the surface coating by the phosphonic acid. Especially, the high content composite tended to form undesired blowholes. Against expectation, we observed that composites out of pure sol-gel BTO form layers with a clearly improved homogeneity. For pure BTO/P(VDF-HFP) composites the particles are well dispersed (as clearly visible in the image of the low oxide content composite) thus preventing percolation. In the high oxide content composite the particles are more densely packed similar to the situation in BTO@PFBPA/P(VDF-HFP), but without the unfavorable formation of flaws such as cracks or pores. This finding can be explained assuming that the small particle size and the highly hydroxylated BTO particle surface form a strong interaction with the F atoms of P(VDF-HFP), creating a good compatibility between BTO and polymer matrix.

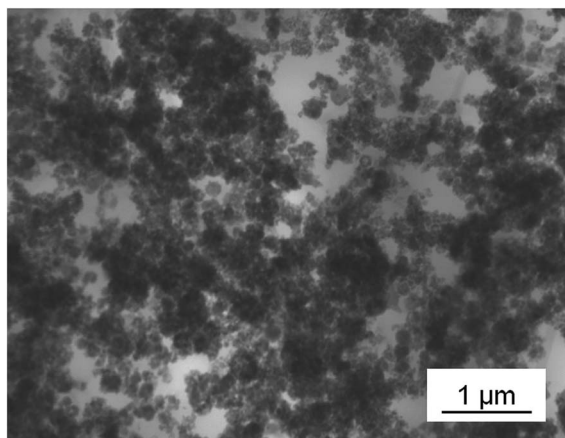


Fig. 6 TEM bright-field image of a thin section of a BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) composite film.

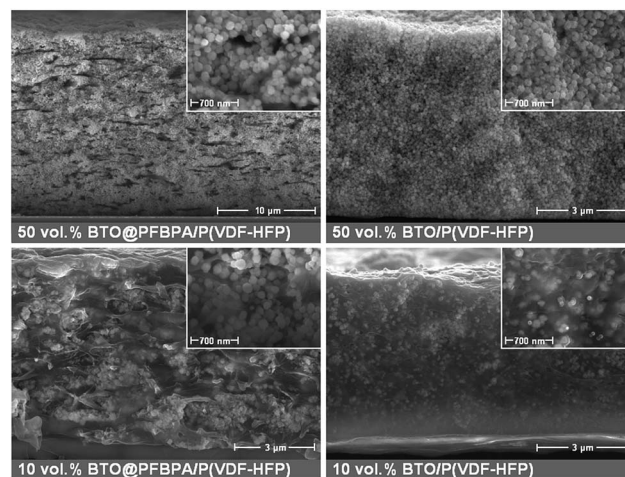


Fig. 7 Cross-section SEM images of spin-coated phosphonic acid modified BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (left) and pure BTO/P(VDF-HFP) composites films (right) with different BaTiO₃ volume fractions.

Previous investigations revealed that an improved oxide-polymer wetting can also be achieved by additional dispersants such as BYK-W 9010 (BYK).^{37,38} BYK-W 9010 is known as a commercially available dispersion additive consisting of a phosphoric acid polyester copolymer with acid groups. It is frequently used to enhance the dispersability of oxide particles and was therefore tested in this study. Similar to other surfactants, it is supposed to link the particle surface with the polymer matrix. Therefore, we additionally investigated the effect of BYK with respect to the composite homogeneity and dielectric properties. Fig. 8 compares SEM images of both composite systems (phosphonic acid coated and pure BTO) with and without addition of BYK.

As earlier reported, the use of BYK leads to a homogeneous particle distribution in the phosphonic acid modified

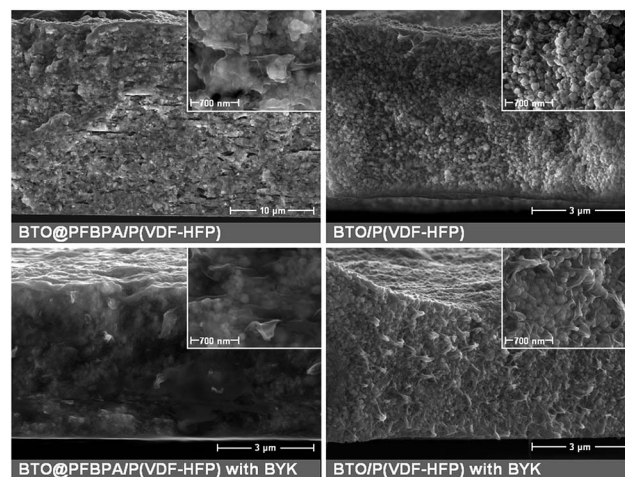


Fig. 8 Cross-section SEM images of composite films from phosphonic acid modified BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (left) and pure BTO/P(VDF-HFP) (right) with and without addition of the BYK dispersant. The BTO content was 30 vol% in all cases.

BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) system, resulting in an increase of the permittivity.²⁷ As shown in the left part of Fig. 8, BYK effectively suppressed the formation of small defects. With this dispersant the particles are more uniformly distributed and surrounded by the polymer matrix, indicating that the phosphonic acid alone does not provide a sufficiently good connection between the oxide surface and the hydrophobic polymer. Surprisingly, the SEM imaged in the right part of Fig. 8 show that such morphological improvements are not achieved for the pure BTO/P(VDF-HFP) composites. In contrast even without BYK the BTO/P(VDF-HFP) films show a uniform and defect-free morphology. Both samples, *i.e.* with and without BYK, exhibited a similar particle distribution.

The SEM investigations are corroborated by the dielectric measurements discussed below, where a better homogeneity was found to lead to an increased permittivity (Fig. 9). In the dielectric measurements, the voltage was kept constant at 1 V and the obtained values were averaged over four parallel-plate capacitors. The results of the composite films are compared to a pure P(VDF-HFP) film, which was prepared in same way as the composite films.

The observed relative permittivity of approximately $\epsilon_r \sim 5$ for P(VDF-HFP) is less than half of the specified value ($\epsilon_r \sim 11.4$) for the ideal crystalline polymer. This decrease can be explained by a reduced crystallinity due to the spin coating process without mechanically stretching.^{39,40} For the composite films of both the pure BTO and the phosphonic acid-coated oxide the relative permittivities ϵ_r strongly increase with rising oxide content. For the BTO/P(VDF-HFP) composite system out of untreated powder this increase is significantly larger. Comparing the permittivities of the composites with 50 vol% BTO to the pure P(VDF-HFP) polymer, an enhancement up to a factor of four for the phosphonic acid modified BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) system was found.

On the other hand, for the pure BTO/P(VDF-HFP) system an even larger enhancement by a factor larger than 10 was achieved at 1 MHz with a further increase for lower frequencies. The loss tangents of phosphonic acid modified BTO@PFBPA/P(VDF-

HFP) composites are almost independent of the oxide content, which is probably the result of the oxide surface treatment. Pure BTO/P(VDF-HFP) composites show a slightly increasing dielectric loss tangent with rising oxide filling at low frequencies. However, the values are not significantly higher than for the surface-coated oxide particles. Therefore, the use of pure BTO particles that stem from the sol-gel approach strongly enhances the dielectric permittivity while the loss tangent remains low.

Moreover, a reproducible effect of BYK on the permittivity of the pure BTO/P(VDF-HFP) composites was not observed (Fig. 10). Instead, it was found that the relative permittivity of BTO/P(VDF-HFP) composite films increases with BYK only for low oxide contents while it decreases for higher fillings. In contrast, the use of BYK in the phosphonic acid modified BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) system leads to an increased homogeneity and permittivity.

These findings are supported by measurements of the film thicknesses and surface roughnesses. BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) samples without additional dispersant show an increasing film thickness with higher oxide contents, typically ranging from 5.4(2) μm for the 10 vol% composites to 10.7(4) μm for 50 vol%. This effect is accompanied by an increasing surface roughness from approximately 0.1 μm to 0.4 μm . In contrast, the corresponding samples with BYK-W 9010 as additive exhibit uniform film thicknesses around 4.5(5) μm and surface roughnesses of 0.10(5) μm . This effect is not surprising because BYK reduces the viscosity of highly filled formulations by increasing the polymer wetting of particles. Additionally, we assume that the formation of the Ba-phosphonate during the functionalization of sol-gel BTO disturbs the surfactant-polymer interactions so that the phosphonic acid alone is not sufficient for linking the oxide surface and the polymer. In this case, BYK can effectively link both materials and increases the wettability, leading to uniform composite film thicknesses for various oxide contents.

It is noteworthy that the permittivities of pure BTO/P(VDF-HFP) samples were generally larger than those of the surface modified BTO@PFBPA/(PVDF-HFP) samples with or without

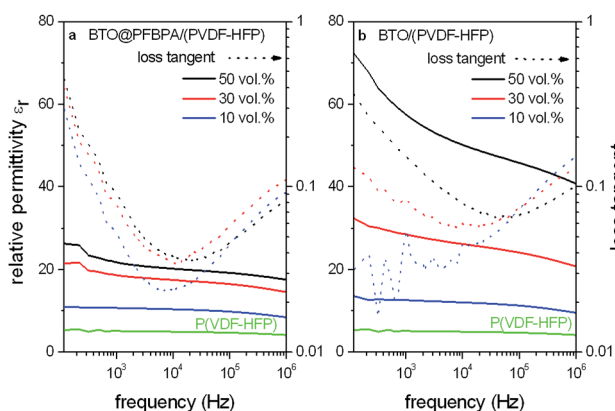


Fig. 9 Relative permittivities and loss tangents of spin-coated phosphonic acid modified BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (a) and pure BTO/P(VDF-HFP) (b) composite films with different BaTiO₃ volume fractions compared to the pure polymer.

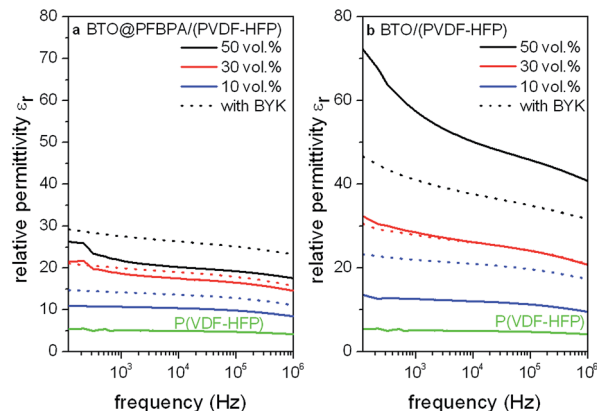


Fig. 10 Relative permittivities of composite films from phosphonic acid modified BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (a) and pure BTO/P(VDF-HFP) (b) containing different BaTiO₃ volume fractions with and without addition of the dispersant BYK-W 9010.

BYK. Regarding the film thicknesses, the BTO/P(VDF-HFP) samples without additional dispersant exhibited very similar values around 4.2(4) μm and surface roughnesses of approximately 0.2 μm for all oxide contents, while samples with BYK-W 9010 as additive show decreasing film thicknesses with increasing oxide contents, typically ranging from approximately 4.6(6) μm for the 10 vol% composites to 2.9(3) μm for 50 vol%. The decreasing film thicknesses confirm an improved particle wetting by addition of the BYK dispersant. On the other hand, the decreasing film thicknesses worsen the relative permittivity. Especially the residual free acid groups of the dispersant cause an increase of dielectric loss and leakage current, which results in a negative effect for the relative permittivity of composites of pure and also functionalized BTO.²⁵ These findings underline the positive influence of pure sol-gel BTO without surfactant-coating or additional dispersants on the composite homogeneity. The loss tangents of both BTO systems (phosphonic acid coated and pure BTO) with addition of BYK are almost identical compared to corresponding samples without BYK.

In this context it has to be noted that the dispersibility of BTO particles strongly depends on the preparation technique. Typical commercially available BTO particles do not possess a high degree of surface hydroxyl groups. Therefore, the surface modification of such BTO particles with phosphonic acids leads to a better dispersibility in the polymer solution. The corresponding composite systems with PVDF (or its copolymers) show relative permittivities in the range of 35–40, while composites without functionalization achieve slightly smaller relative permittivity up to 33.^{9,11,19} Previously, higher permittivities close to our values could only be realized in thick composite films or pellets from solution casting or hot-pressing.^{23,26,41–45} For our BTO nanoparticles from the precipitation method, coating with phosphonic acids was found to be not mandatory for a good dispersibility because the high amount of hydroxyl groups already generates a good wettability resulting in uniform particle distributions and enhanced dielectric properties.

In addition to the increased permittivity and low loss tangent of pure BTO/P(VDF-HFP) composites, we also found an enhancement of the dielectric strength by almost factor 2 compared to BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) composites. While BTO@PFBPA/P(VDF-HFP) films exhibited dielectric strengths of approximately 90 $\text{V } \mu\text{m}^{-1}$ (within a range of $\pm 10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$), the BTO/P(VDF-HFP) composites afforded a significant improvement to approximately 170 $\text{V } \mu\text{m}^{-1}$ (within a range of $\pm 20 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$). For neither composite films of the pure BTO nor for the phosphonic acid-coated oxide any systematic influence of the oxide content or additional dispersant on the dielectric strength could be identified.

Remarkably, our investigations show that when BTO nanoparticles prepared by a sol-gel route are applied as inorganic component, the best dielectric properties are achieved by keeping the composite system as simple as possible, *i.e.* without surfactant-coating of the oxide or application of additional dispersants. The permittivity of roughly 60 at 1 kHz is among the highest values ever reported for BTO-based nanocomposite dielectrics.^{4,9–11,19,26} The use of sol-gel BTO with a high degree of

surface hydroxyl groups is therefore a clear advantage making the fabrication process much easier, faster and cheaper.

Conclusions

High-quality composite films were obtained by spin-coating of BaTiO₃ embedded in a P(VDF-HFP) matrix. BaTiO₃ synthesized by a sol-gel route appears as well-crystalline spherical nanoparticles with a high degree of surface hydroxyl groups, which are good linkers for surfactant molecules such as PFBPA, but also for the fluorinated polymer used as matrix material. Phosphonic acids are often used as detergents to form stable oxide surface bonds and to create a good connection to the fluorinated organic polymer host. However, we found that the surface treatment of the sol-gel synthesized BTO with PFBPA leads to the formation of a barium phosphonate. The surface-treated BTO@PFBPA powder exhibit an apparent surfactant coverage higher than 100% due to this barium phosphate byproduct, while the washed C-BTO@PFBPA powder led to a value of 97%, which corresponds to a complete monomolecular surface layer. Unfortunately, composites made from the washed powder showed severe morphological defects and a strong increase of the leakage current, precluding their application as dielectric material. In contrast, homogeneous composite film can be prepared using either unwashed BTO@PFBPA or pure BTO particles. Composite films of phosphonic acid modified BTO show some morphological defects. This formation of defects can be suppressed by the addition of BYK-W 9010 as dispersant. This indicates that the phosphonic acid itself is not sufficient for linking the oxide surface and the hydrophobic polymer.

In contrast to previous investigations, in which mainly commercially available BTO nanoparticles were used, it was found that composites of sol-gel BTO form very homogeneous layers with well-separated particles even without an application of phosphonic acid or the additional dispersant BYK-W 9010. This result can be attributed to strong hydrogen bonds between the surface hydroxyl groups and the fluorine atoms of the polymer. These BTO/P(VDF-HFP) composite films show a doubling of the relative permittivity ϵ_r compared to films from PFBPA-functionalized particles and more than one order of magnitude higher values compared to the pure polymer. An extraordinarily high relative permittivity ϵ_r of 57 was obtained for a 50 vol% BaTiO₃ composite at 1 kHz with a further increase for lower frequencies. In addition, relatively low loss tangents in the order of 0.1 and an enhanced dielectric strength of approximately 170 $\text{V } \mu\text{m}^{-1}$ were found for these films.

According to our results a tremendous simplification of the fabrication process of composite films is possible. Highly homogeneous composite films from sol-gel synthesized BTO can be obtained without any surface modifications or dispersants. This simple processability using a solution technique leads to films with superior dielectric properties. Therefore, these composites are promising candidates for film capacitors, *e.g.* in embedded applications or as multilayers for electrical energy storage.

Acknowledgements

The work was supported by the Federal Ministry for Education and Research (BMBF) within the ForMat/SuperKon grant. For density measurements, we thank Jenny Bienias from the group of Prof. Dr Thomas Hahn. Additional thanks are due to the German Federal Environmental Foundation (DBU) for financial support of a PhD scholarship.

Notes and references

- 1 P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H. J. Ploehn and H.-C. zur Loye, *Materials*, 2009, **2**, 1697–1733.
- 2 T. J. Lewis, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**, 202–212.
- 3 P. Murugaraj, D. Mainwaring and N. Mora-Huertas, *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**, 054304.
- 4 H.-I. Hsiang, K.-Y. Lin, F.-S. Yen and C.-Y. Hwang, *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**, 3809–3815.
- 5 H. Xu, Y. Bai, V. Bharti and Z.-Y. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **82**, 70–75.
- 6 H. T. Vo and F. G. Shi, *Microelectron. J.*, 2002, **33**, 409–415.
- 7 N. Joseph, S. K. Singh, R. K. Sirugudu, V. R. K. Murthy, S. Ananthakumar and M. T. Sebastian, *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**, 1681–1687.
- 8 E. Tuncer, B. Nettelblad and S. M. Gubański, *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**, 4612–4624.
- 9 I. Vrejoiu, J. D. Pedarnig, M. Dinescu, S. Bauer-Gogonea and D. Bäuerle, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2002, **74**, 407–409.
- 10 Y. Kobayashi, T. Tanase, T. Tabata, T. Miwa and M. Konno, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**, 117–122.
- 11 P. Kim, N. M. Doss, J. P. Tillotson, P. J. Hotchkiss, M. J. Pan, S. R. Marder, J. Li, J. P. Calame and J. W. Perry, *ACS Nano*, 2009, **3**, 2581–2592.
- 12 T. Hanemann, H. Gesswein and B. Schumacher, *Microsyst. Technol.*, 2011, **17**, 195–201.
- 13 T. Hanemann and B. Schumacher, *Microsyst. Technol.*, 2012, **18**, 745–751.
- 14 B. Schumacher, H. Geßwein, J. Hausfelt and T. Hanemann, *Microelectron. Eng.*, 2010, **87**, 1978–1983.
- 15 G. Chen and A. E. Davies, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2000, **7**, 401–407.
- 16 Y. Shen, Y. Lin, M. Li and C.-W. Nan, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1418–1422.
- 17 J. K. Nelson and J. C. Fothergill, *Nanotechnology*, 2004, **15**, 586.
- 18 D. Ma, T. A. Hugener, R. W. Siegel, A. Christerson, E. Mårtensson, C. Önnby and L. S. Schadler, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 724.
- 19 P. Kim, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, J. N. Haddock, B. Kippelen, S. R. Marder and J. W. Perry, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1001–1005.
- 20 P. H. Mutin, G. Guerrero and A. Vioux, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3761–3768.
- 21 T. Schulmeyer, S. A. Paniagua, P. A. Veneman, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, A. Mudalige, J. E. Pemberton, S. R. Marder and N. R. Armstrong, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 4563–4570.
- 22 S. A. Paniagua, P. J. Hotchkiss, S. C. Jones, S. R. Marder, A. Mudalige, F. S. Marrikar, J. E. Pemberton and N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 7809–7817.
- 23 J. Li, J. Claude, L. E. Norena-Franco, S. I. Seok and Q. Wang, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 6304–6306.
- 24 S. Siddabattuni, T. P. Schuman and F. Dogan, *Mater. Sci. Eng., B*, 2011, **176**, 1422–1429.
- 25 S.-D. Cho and K.-W. Paik, in *Electronic Components and Technology Conference, 2001. Proceedings., 51st*, 2001, pp. 1418–1422.
- 26 T. Zhou, J.-W. Zha, R.-Y. Cui, B.-H. Fan, J.-K. Yuan and Z.-M. Dang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 2184–2188.
- 27 C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, W. Münchgesang, C. Pientschke, T. Großmann, M. Zenkner, G. Wagner, H. S. Leipner, A. Buchsteiner, M. Diestelhorst, S. Lemm, H. Beige and S. G. Ebbinghaus, *Mater. Sci. Eng., B*, 2013, **178**, 881–888.
- 28 A. K. Bhattacharya and G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, 1981, **81**, 415–430.
- 29 N. Nuraje and K. Su, *Nanoscale*, 2013, **5**, 8752–8780.
- 30 S. Yoon, S. Baik, M. G. Kim, N. Shin and I. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**, 311–314.
- 31 W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin and L. Reven, *Langmuir*, 1996, **12**, 6429–6435.
- 32 G. Guerrero, P. H. Mutin and A. Vioux, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4367–4373.
- 33 S.-J. Chang, W.-S. Liao, C.-J. Ciou, J.-T. Lee and C.-C. Li, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **329**, 300–305.
- 34 I. Gouzman, M. Dubey, M. D. Carolus, J. Schwartz and S. L. Bernasek, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 773–781.
- 35 R. A. Vaia and J. F. Maguire, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 2736–2751.
- 36 J. P. Calame, *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**, 084101.
- 37 A. G. Pedroso, D. S. Rosa and T. D. Z. Atvars, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**, 1834–1839.
- 38 Z. Amjad, *Phosphorus Res. Bull.*, 2006, **20**, 159–164.
- 39 M. Wegener, W. Kunstler, K. Richter and R. Gerhard-Multhaupt, *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**, 7442–7447.
- 40 A. C. Jayasuriya and J. I. Scheinbeim, *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **175–176**, 386–390.
- 41 Z.-M. Dang, H.-Y. Wang, Y.-H. Zhang and J.-Q. Qi, *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, **26**, 1185–1189.
- 42 M.-F. Lin, V. K. Thakur, E. J. Tan and P. S. Lee, *RSC Adv.*, 2011, **1**, 576–578.
- 43 H.-J. Ye, W.-Z. Shao and L. Zhen, *Colloids Surf., A*, 2013, **427**, 19–25.
- 44 K. Yu, H. Wang, Y. Zhou, Y. Bai and Y. Niu, *J. Appl. Phys.*, 2013, **113**, 034105.
- 45 B.-H. Fan, J.-W. Zha, D.-R. Wang, J. Zhao, Z.-F. Zhang and Z.-M. Dang, *Compos. Sci. Technol.*, 2013, **80**, 66–72.

Supplementary Information

Enhanced Dielectric Properties of Sol-gel-BaTiO₃-P(VDF-HFP) Composite Films Without Surface Functionalization

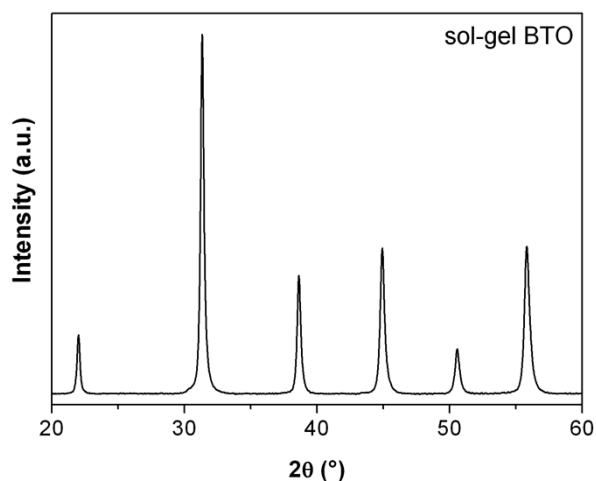


Figure S1. XRD pattern of BTO obtained by the sol-gel synthesis.

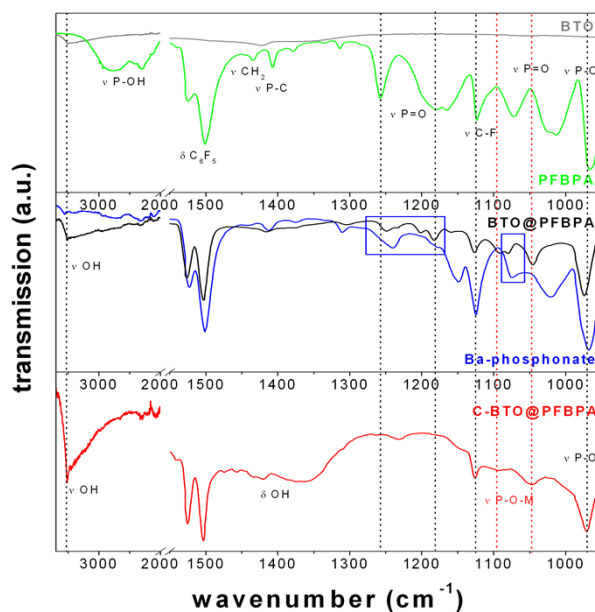


Figure S2. FT-IR spectra of pure BTO and PFBPA (top) as well as the surface-modified BTO@PFBPA and isolated Ba-phosphonate byproduct (middle) and the purified C-BTO@PFBPA (bottom).

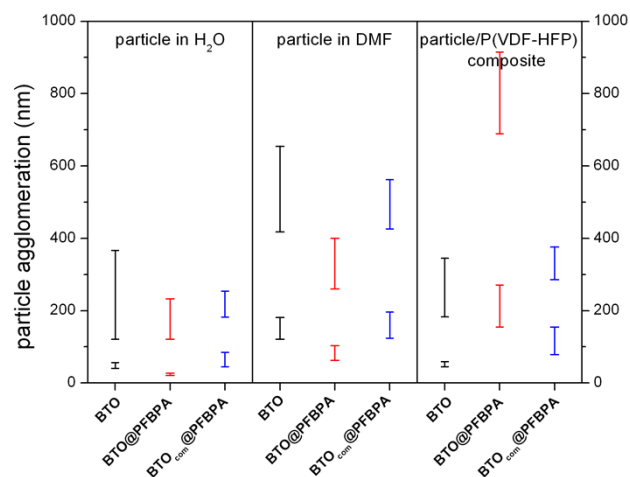


Figure S3. Particle agglomeration determined by DSL of pure sol-gel synthesized BTO, surface modified BTO@PFBPA and surface modified commercially available nanopowders BTO_{com}@PFBPA (Sigma-Aldrich Barium titanate(IV) nanopowder, < 100 nm particle size according to BET) dispersed in water (left), DMF (middle) and in the polymer composite suspension (right). Bars represent the variation of particle/aggregate sizes.

8.3 A solution-based approach to composite dielectric films of surface functionalized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and P(VDF-HFP)

Journal of Materials Chemistry A 2 (2014) 2266 – 2274.

A solution-based approach to composite dielectric films of surface functionalized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and P(VDF-HFP)

Claudia Ehrhardt^a, Christian Fettkenhauer^a, Jens Glenneberg^b, Wolfram Münchgesang^c, Hartmut S. Leipner^b, Martin Diestelhorst^c, Horst Beige^c and Stefan G. Ebbinghaus^a

^a Institute of Chemistry, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle (Saale), Germany

^b Interdisciplinary Centre of Materials Science, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Heinrich-Damerow-Straße 4, D-06120 Halle (Saale), Germany

^c Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, D-06120 Halle (Saale), Germany

A solution-based approach to composite dielectric films of surface functionalized $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and P(VDF-HFP)

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 2266

Claudia Ehrhardt,^{*a} Christian Fettkenhauer,^a Jens Glenneberg,^b Wolfram Münchgesang,^c Hartmut S. Leipner,^b Martin Diestelhorst,^c Sebastian Lemm,^c Horst Beige^c and Stefan G. Ebbinghaus^{*a}

High permittivity $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) P(VDF-HFP) nanocomposites were investigated as dielectrics for film capacitors. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ was synthesized by two different soft-chemistry methods, namely, decomposition of a citrate precursor and a recently developed lactate precursor to identify a preferable route to nanometer scale spherical particles with an increased interfacial area. A ball-milling step was applied to break particle agglomerates and to enhance particle distribution in the composite films. To improve the wetting of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ oxide particles and the polymer, a variety of surfactants, e.g. carbonic acid, silane, sulfonic acid and phosphonic acid were investigated. A successful oxide surface functionalization was achieved by 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl phosphonic acid, leading to stable bonds and good structural compatibility between the surfactant and the highly fluorinated polymer matrix. The films were prepared from composite dispersions by a spin-coating technique and can be formed out of powders from both precursors, but the citrate method is preferable due to milder synthesis conditions and improved film homogeneity. The use of ball-milled powders as the oxide component results in homogeneous particle distributions even near to the percolation threshold. In addition, such fine-ground particles lead to homogeneous film thickness and decreased film roughness. Dielectric measurements at different frequencies revealed an enhancement in the relative permittivity by a factor of 5 compared to the pure polymer while the dielectric losses remained very low.

Received 28th October 2013
Accepted 29th November 2013

DOI: 10.1039/c3ta14379a

www.rsc.org/MaterialsA

Introduction

Composite dielectrics are promising materials for technical applications such as microelectronics, capacitors and energy storage systems because they combine the good processability and high breakdown field strength of polymers with the high permittivity of oxides.¹ Recently, there has been a great interest in the perovskite-type $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). This relaxor-ferroelectric material exhibits giant dielectric permittivities of $\epsilon_r \sim 10^4$ for polycrystalline ceramics and $\epsilon_r \sim 10^5$ for single crystals. These values are almost constant in a wide range of temperatures (100–600 K) and frequencies (10^2 – 10^6 Hz).^{2–5} The crystal structure of CCTO is cubic and centrosymmetric (space group $\text{Im}\bar{3}$) ruling out a conventional ferroelectric behaviour.^{3,6,7}

Several explanations for the dielectric properties of CCTO have been proposed. In the range of 100–600 K, the origin of the high dielectric permittivity was argued to be caused by both extrinsic and intrinsic factors.^{8,9} The intrinsic properties are associated with the crystal structure, whereas the extrinsic factors are due to the presence of internal barrier layer capacitors (IBLC) between the semiconducting grains and surface barrier layer capacitors (SBLC).^{3,5,9–12} However, the dielectric properties of CCTO are not ideal for application in capacitors because of its too high conductivity and in turn the large dielectric loss.

Besides oxides, polymers are commonly used as dielectric materials. Their advantages are high mechanical flexibility, good processability, low cost and high dielectric strength.^{13–16} In particular, highly fluorinated polymers such as polyvinylidene fluoride or copolymers thereof are known for a comparatively high permittivity of $\epsilon_r \sim 10$ in combination with a high dielectric breakdown strength.^{17,18} On the other hand, this permittivity is clearly very low compared to many oxide materials.

In summary, no single material combines all desired dielectric and mechanical properties. In contrast, composites of oxide particles embedded in polymeric organic matrices are promising candidates for high-performance dielectric materials because they can combine the high permittivity of the oxide

^aInstitute of Chemistry, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle (Saale), Germany. E-mail: claudia.ehrhardt@chemie.uni-halle.de; stefan.ebbinghaus@chemie.uni-halle.de; Fax: +49 345 5527028; Tel: +49 345 5525641; +49 345 5525870

^bInterdisciplinary Centre of Materials Science, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Heinrich-Damerow-Straße 4, D-06120 Halle (Saale), Germany

^cInstitute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, D-06120 Halle (Saale), Germany

component with the high dielectric strength and good processability of polymers.^{19,20} Such composites can be solution-processed on large and flexible substrates at low temperatures and ambient pressure. Therefore, the challenge is to create a material with high permittivity and dielectric field strength without a large increase in dielectric loss, to enhance the resulting energy density.⁹ In the last decade, nanocomposites became especially attractive, mainly for the large interfacial interactions, which have a significant influence on the degree of polarisation and charge separation.²¹ The enhancement of surface area results in a more uniform particle distribution and an increased interfacial polarisation.^{22,23} Most of the current research on CCTO-polymer composites chose the classical solid-state reaction to prepare the oxide powder.²⁴⁻²⁸ The resulting particles are typically of micrometer scale. Until now, little is known about CCTO-polymer nanocomposites.²⁹⁻³² Various investigations focused on the effect of oxide surface functionalization to prevent particle agglomeration and to improve the particle distribution in a non-polar polymer.^{19,33-36} Different agents for the oxide surface modification were investigated, including silanes, carboxylic acids, sulfonic acids and phosphonic acids.^{19,30,37} Especially for BaTiO₃-polymer composites it was shown that the use of organophosphonates resulted in homogenous composites with improved dielectric breakdown resistance and energy storage densities.^{19,33,34,38-40} Surprisingly, in the case of CCTO, only investigations on the effect of surface functionalization by silanes are known.^{30,37}

In this paper we report on the synthesis and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂-poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (CCTO-P(VDF-HFP)) composite films. In contrast to earlier investigations^{25-32,37} a number of different approaches for the synthesis of CCTO and surface coating were used. The oxide particles were prepared by two different soft-chemistry methods, specifically by decomposition of a citrate precursor and a new lactate precursor, with the aim of yielding nanometer scale particles for an enlarged interfacial area. The required high decomposition temperatures typically lead to particle agglomeration. Therefore, we compared two synthesis routes to identify the best method to obtain well separated spherical particles for an improved film homogeneity. Additionally, an extensive ball-milling step for breaking particle agglomerations is discussed. The use of small-grained ball-milled powders as the oxide component is expected to result in homogeneous particle distributions even close to the percolation threshold. Another important task in generating composite films is to improve the wetting between the nonpolar/hydrophobic polymer and the polar/hydrophilic oxide. This is achieved by functionalization of the oxide surface using surfactants (detergents). A stable bonding between the surfactants and the oxide is mandatory, because residual free molecules can cause an increase of dielectric loss and leakage current.⁴¹ For this reason, the binding stability of various linkage groups comprising carbonic acid, silane, sulfonic acid and phosphonic acid was studied systematically for the first time for CCTO. Furthermore, a good chemical compatibility between the nonpolar chain of the surfactant and the polymer matrix has to be ensured.⁴² We obtained successful surface functionalization

with 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl phosphonic acid, leading to stable bonding and good structural compatibility with the fluorinated polymer matrix. To the best of our knowledge, so far only thicker CCTO-P(VDF-HFP) composites obtained by solution casting or pressing of pellets have been examined. Here, we report for the first time on thin 0-3-composite films (<10 μm) with different oxide contents obtained by a spin-coating technique. We found that the fine-ground nanoparticles lead to homogeneous film thickness and decreased surface roughness. Frequency-dependent dielectric measurements revealed a large enhancement in the relative permittivity compared to the pure polymer.

Experimental procedure

Material preparation

CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) particles were synthesized by decomposition of lactate or citrate precursors. In the recently developed lactate method (oxide denoted as L-CCTO in the following), calcium nitrate tetrahydrate (3 mmol, Ca(NO₃)₂·4H₂O, >99% Fluka) and copper nitrate hemipentahydrate (9 mmol, Cu(NO₃)₂·2.5H₂O, >98% Sigma-Aldrich) were dissolved in stoichiometric quantities in 50 ml water. This solution was mixed with a titanium(IV) bis(ammonium lactato)dihydroxide solution (12 mmol, 50 wt% in H₂O Sigma-Aldrich) under vigorous stirring. The clear blue-colored solution was stirred continuously under heating until a viscous gel formed, which was initially decomposed at 300 °C to a black-brownish powder. This powder was ground and finally calcined at 800 °C in air for 12 h. The citrate precursor was synthesized according to Liu *et al.*⁴³ Appropriate amounts of Ca(NO₃)₂·4H₂O (3 mmol) and Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (9 mmol) were dissolved in 50 ml water to form solution 1. In a second beaker acetylacetone (12 mmol, >99% Sigma-Aldrich) and freshly distilled titanium(IV) isopropoxide (12 mmol, >97% Alfa Aesar) were mixed. After 10 minutes of stirring, an aqueous solution of citric acid (12 mmol in 20 ml water) was added and the mixture was continuously stirred for another 30 minutes. Then solution 1 was added dropwise to solution 2. Finally, ammonia solution was added dropwise until the intermediately formed precipitate was redissolved. The obtained sol was stirred under heating until a viscous gel formed. This gel was decomposed at 300 °C to a porous black-brown solid. This powder was ground and finally calcined at 800 °C in air for 30 minutes. The obtained oxide is denoted as C-CCTO in the following. Aliquots of both oxide samples (L-CCTO and C-CCTO) were ball-milled with zirconium oxide balls (2 mm) in ethanol for 4 h at 300 rpm to break up particle agglomerations. A powder:balls:solvent ratio of 1 : 2 : 4 was chosen. Fine-ground powders are marked by a subscripted "fg" in the following (*e.g.* L_{fg}-CCTO for fine-ground lactate CaCu₃Ti₄O₁₂ or C_{fg}-CCTO for fine-ground citrate CaCu₃Ti₄O₁₂).

The phosphonic acid surfactants were synthesized by the Arbuzov reaction from the respective alkyl bromides (1-bromooctane 99%, Sigma-Aldrich and 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl bromide >99%, Sigma-Aldrich) and triethyl phosphite (>95%, Fluka).⁴⁴ The obtained phosphonic esters were distilled in vacuum (150 °C, 3 mbar) to give the crude materials as

colourless oils. An excess of bromotrimethylsilane (97%, Sigma-Aldrich) was added for conversion to the corresponding silyl esters to facilitate the following hydrolysis. The final phosphonic acids, *n*-octylphosphonic acid (OPA) and 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl phosphonic acid (PFBPA) were yielded by hydrolysis of the silyl esters with diluted acidic hydrochloric acid (0.01 M) for 20 hours at room temperature followed by 2 hours stirring at 50 °C. The other chemicals for surface functionalization were obtained from the following sources and used without further purification: nonanoic acid (OCA, 97%, Alfa Aesar), octyltrimethoxysilane (OMS, 96%, Sigma-Aldrich) and 1-octanesulfonic acid sodium salt (OSA, 98% Sigma-Aldrich).

For the surfactant surface functionalization of CCTO nanoparticles, typically 8 g powder was initially dispersed in 100 ml ethanol (96%, analytical grade purity) for 6 hours by ultrasonication to prevent particle agglomeration. Afterwards, 3 mmol surfactant dissolved in 20 ml ethanol was added and the mixture was again ultrasonicated for 1 hour and finally stirred at room temperature overnight. Nanoparticles were separated by centrifugation and washed 3 times with excess ethanol with ultrasonication followed by centrifugation. The particles were dried for 6 hours under vacuum at 70 °C. Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) P(VDF-HFP) (average $M_n \sim 130\,000$, Sigma-Aldrich, containing 5% HFP) was used as purchased.

Film preparation and contacting

The composite suspensions were obtained by ball-milling of P(VDF-HFP) dissolved in *N,N*-dimethylformamide (DMF, analytical grade purity) together with the surface functionalized powder for typically 4 h. Films were fabricated by spin-coating of composite suspensions on aluminium-coated substrates using a Laurell Technologies Corporation spin coater WS-650MZ-23Npp/Lite with 1000 rpm for 1 min. The aluminium base electrode was prepared by thermal evaporation of 150 nm aluminium on a 24 mm × 24 mm glass substrate. After coating, the composite films were dried at 50 °C in a cabinet dryer. The film thickness was measured using a contact profilometer (Veeco Dektak 150 stylus surface profiler). Parallel-plate capacitors were prepared by depositing an array of 2 mm × 3 mm top aluminium electrodes (350 nm thickness) on the films through a mask using a thermal evaporator (Vakuumtechnik Dresden model B-30 HVT) with 1 nm s⁻¹ deposition rate.

Measurements

The oxide particles were investigated by X-ray diffraction using a Bruker D8 diffractometer equipped with a silicon strip detector (LynXEye) with CuK_α radiation in the angular range $2\theta = 10\text{--}95^\circ$ applying a step size of 0.01° 2θ and a counting time of 0.5 s per data point. Fourier transform infrared spectra were collected on a Bruker TENSOR spectrometer with attenuated total reflectance on a diamond crystal applying a resolution of 2 cm⁻¹. Three-point BET gas physisorption measurements were done on a Quantachrome Corporation Nova 1000 analyser using nitrogen in the range of p/p_0 0.1–0.3 to calculate the specific

surface areas and average particle sizes. Thermogravimetric analysis was performed in synthetic air on a Netzsch STA 449C system (heating rate 10 K min⁻¹, Al₂O₃ crucibles and gas flow 20 ml min⁻¹). Film morphologies were investigated using an environmental scanning electron microscope (Philips ESEM XL 30 FEG). Cross-sectional SEM images were prepared by fracturing liquid-nitrogen cooled films. Frequency-dependent capacitance and loss tangent were measured with an Agilent 4284A LCR meter in the range 120 Hz to 1 MHz at room temperature. The voltage was kept constant at 1 V. All presented dielectric properties are averaged over four parallel-plate capacitors.

Results and discussion

Characterization of as-prepared and surfactant-coated CCTO particles

The dielectric properties of composite films are strongly influenced by particle size and shape, which can be tailored by the applied synthesis route. Two precursor routes were chosen to synthesize CCTO. Fig. 1 shows the X-ray diffraction pattern obtained for the starting precursor gels, the initially decomposed solid precursors and the phase-pure CCTO powders.

Both synthesis routes lead to phase-pure CCTO (PDF card 75-2188). The starting gel of C-CCTO is amorphous, while the dried L-CCTO gel shows crystalline phases, which could not be identified unambiguously. After the first decomposition step porous solid precursors were formed. In the citrate precursor only CuO was identified as the crystalline phase (PDF card 48-1548), whereas the calcium and titanium components were still amorphous. The solid lactate precursor showed additionally anatase TiO₂ (PDF card 21-1272), Cu₂O (PDF card 5-667) and elementary Cu (PDF card 4-836). For this precursor, phase pure L-CCTO could only be obtained after a prolonged calcination for 12 h at 800 °C. In contrast, the citrate precursor allowed a much faster reaction of 0.5 h at 800 °C to obtain phase-pure C-CCTO. The crystallite sizes of the resulting powders were calculated with the Scherrer equation averaging the line broadenings of the main peaks (220), (400) and (422). The increased calcination time for L-CCTO caused a slightly larger crystallite size of 83 ± 3 nm compared to the value of 65 ± 2 nm observed for C-CCTO after the very short high temperature treatment. However, both powders form porous structures due to the evolution of gaseous

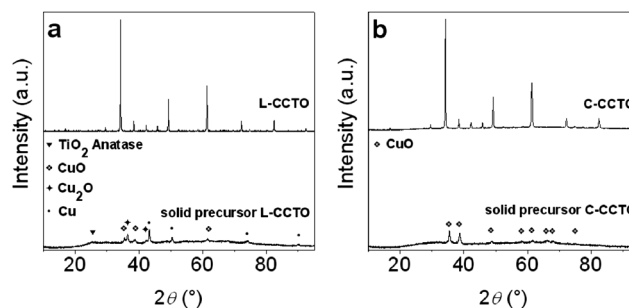


Fig. 1 XRD pattern of CaCu₃Ti₄O₁₂ synthesized from the lactate precursor (a) and the citrate precursor (b).

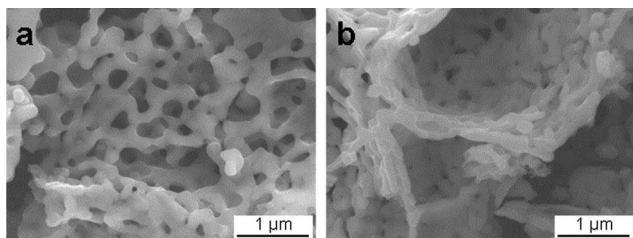


Fig. 2 SEM images of L-CCTO (a) and C-CCTO (b) powders after calcination.

reaction products during the decomposition of the respective precursors. For both precursors foamy agglomerations of particles were found (Fig. 2). The SEM micrographs of the powders showed particle sizes in the range of 100–300 nm for L-CCTO, which are slightly bigger compared to C-CCTO, where particles in the range of 100–200 nm are characteristic. These values are slightly larger than the crystallite sizes determined by XRD measurements but in good agreement with the particle sizes, calculated from BET measurements, of 178 nm for L-CCTO and 146 nm for C-CCTO. The strong particle agglomeration led us to the investigation of a further milling step to achieve a better particle distribution in the composite layers.

To improve compatibility between the oxide particles and the organic host material, the hydrophilic oxide surface was coated with surfactants. The surface modifiers should form a robust chemical bond, but it is also required to avoid residual free surfactant molecules, which can lead to a high leakage current and dielectric loss.⁴¹ For CCTO particles, so far only the effect of silanes has been investigated,^{30,37} while for other oxides like BaTiO₃ also surface coatings by carboxyl acids, sulfonic acids and phosphonic acids have been studied.¹⁹ We therefore examined the stability of surface coating for CCTO using such classes of surfactants with the aim to generate stable and homogeneous dispersions. After surface covering, all samples were washed 3 times with excess ethanol under ultrasonication to remove non-bonded detergent molecules. The presence and

binding mode of surface active molecules can be well examined by infrared spectroscopy. Fig. 3 shows the C–H stretching region of FT-IR spectra for CCTO particles treated with different detergents before and after the washing step.

The results for C-CCTO and L-CCTO were basically identical. All depicted surfactants contain an aliphatic octyl chain with a terminal binding group, namely nonanoic acid (OCA), octyltrimethoxysilane (OMS), 1-octanesulfonic acid sodium salt (OSA) and *n*-octylphosphonic acid (OPA). According to the occurrence of signals in the characteristic C–H stretching region of the FT-IR spectra in Fig. 3a, OCA, OMS and OPA show significant interactions with the CCTO surface. An oxide surface coating with OSA could not be observed. Fig. 3b shows the corresponding IR spectra after washing 3 times with ethanol. The disappearance of the C–H stretching vibrations for CCTO@OCA and CCTO@OMS indicates that the carboxylic acid and silane molecules were only loosely adsorbed without formation of stable chemical bonds. On the other hand, the unchanged spectrum for CCTO@OPA confirms that a robust coupling to the CCTO particles is achieved by surfactants bearing the phosphonic acid group. The successful binding of the phosphonic acids is additionally proved by the arising hydrophobic/lipophilic properties of the particles as shown in Fig. 4.

The surface-functionalized powders did not blend with water due to the nonpolar properties of surfactants. Significant hydrophobic properties could already be observed for surfactants like OCA or OMS although no considerable coating was detected in the IR spectra. In contrast, the interaction of the various samples with the organic solvent dimethylformamide (DMF) indicates that the effect of surface coverage is highly different for the various surfactants. Especially pentafluorobenzyl phosphonic acid (PFBPA) leads to stable dispersions of CCTO particles in DMF. From the FT-IR and solvent interaction results, a good wettability with the organic polymer host can be expected for phosphonic acid-treated oxides as PFBPA provides good chemical compatibility with P(VDF-HFP). Such a chemical similarity is expected to be mandatory for a uniform particle distribution and in turn for an increased permittivity.⁴⁰ For these reasons, only the PFBPA-treated samples are considered in the following.

The phosphonic acids can be linked to oxide surfaces in a monodentate, bidentate or tridentate binding mode.^{34,35} FT-IR analysis provides an insight into the binding modes of the PFBPA to the surfaces of L-CCTO and C-CCTO as well as for the

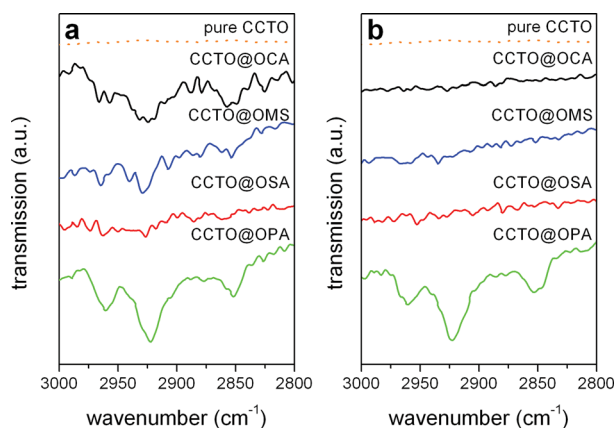


Fig. 3 FT-IR spectra of CCTO particles treated with different surfactants before (a) and after removal of non-bonded surfactants by a washing step (b).

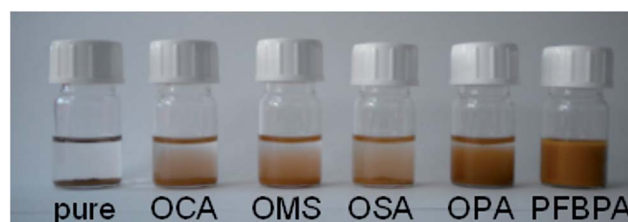


Fig. 4 Photographs of dispersions in DMF of pure and various modified CCTO particles.

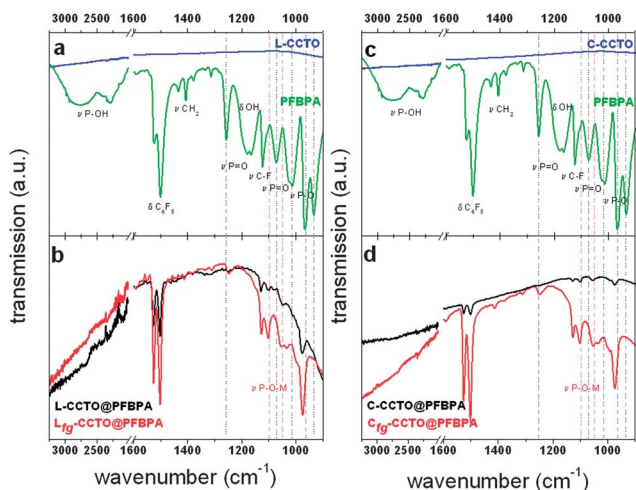


Fig. 5 FT-IR spectra of pure L-CCTO and PFBPA (a), surface treated L-CCTO@PFBPA and L_{fg} -CCTO@PFBPA (b), pure C-CCTO and PFBPA (c), as well as surface treated C-CCTO@PFBPA and C_{fg} -CCTO@PFBPA (d).

fine-ground powders L_{fg} -CCTO and C_{fg} -CCTO. As shown in Fig. 5 none of the uncoated CCTO samples shows any characteristic signals in the depicted region. Only the typical Ti-O stretching vibrations of CCTO were observed below 600 cm^{-1} . The pure phosphonic acid reveals broad P-OH stretching bands (around 2750 cm^{-1} and 2300 cm^{-1}), which could not be seen for the coated oxide particles verifying that these groups form bonds with the CCTO surface in at least a bidentate coupling mode.^{34,35,45}

After a typical surface functionalization, aromatic vibration modes (1526 cm^{-1} and 1502 cm^{-1}) and the C-F stretching mode (1126 cm^{-1}) were detected attesting the presence of PFBPA in the surface modified powders. In the finger print region between 1300 cm^{-1} and 900 cm^{-1} , major changes can be observed. Especially the P=O stretching modes (1258 cm^{-1} and 1072 cm^{-1}) and the P-O stretching modes (1020 cm^{-1} , 968 cm^{-1} and 933 cm^{-1}) of the pure PFBPA (marked by dashed black lines) turn into two main signals typical for M-O-P vibrations (M = metal; marked by dashed red lines at 1102 cm^{-1} and 1054 cm^{-1}) in case of successful surface linking.^{19,33,36,40} The changes in P=O and P-O stretching peaks of all surface modified samples indicate that the majority of surfactants is bonded to the CCTO surface in a tridentate form.

For the fine-ground powders the intensities of all peaks corresponding to the phosphonic acid are considerably increased, compared to unground powders, which reveals an enhanced surface coverage. The amount of surface-bonded phosphonic acid was quantified by gas physisorption (BET) and thermal analysis (TG/DTA). Fig. 6 shows the thermogravimetry of the surface-modified powders together with the DTA signal.

The first progressive weight loss below 250 °C observed for all samples most likely corresponds to residual water or remaining surface hydroxyl groups. The second rather sharp weight loss observed between 250 and 400 °C is assigned to the release of water, fluorine and carbon dioxide as determined by mass spectrometry.⁴⁰ This step results from the oxidative

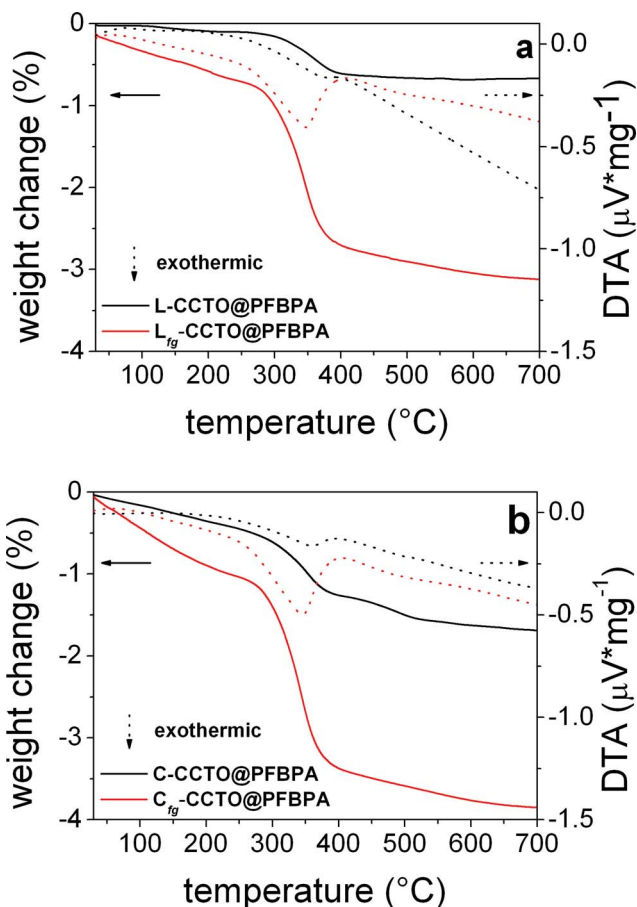


Fig. 6 TG/DTA analysis of fine-ground (subscripted fg) and unground PFBPA surface treated powders of L-CCTO (a) and C-CCTO (b).

degradation of the phosphonic acid chain, while phosphorus remains in the oxidic form in the sample.⁴⁰ The weight losses of both as-calcined powders are of a similar magnitude, while fine-ground powders (red lines) show a much larger weight loss reflecting a higher surface area with an increased binding possibility for the surfactant molecules. The observed weight change can be correlated with the BET specific surface area of the powders to calculate the degree of phosphonic acid surface coverage Θ_{PA} , assuming a specific area of 24 Å^2 per molecule phosphonic acid.^{39,46} In this calculation, the observed weight change during the exothermic reaction was interpreted as the complete combustion of the organic chain of the phosphonic

Table 1 BET surface area, TG weight change, temperature interval of the combustion reaction, number of phosphonic acid molecules per nm^2 and degree of surface coverage of the modified CCTO particles

sample	A_{spec} (BET) ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	Δm (%)	ΔT_{wt} ($^{\circ}\text{C}$)	PA (nm^{-2})	Θ_{PA} (%)
L-CCTO@PFBPA	7.5	0.51	250–400	2.2	54
L_{fg} -CCTO@PFBPA	19.3	2.00	250–400	3.4	83
C-CCTO@PFBPA	9.2	0.81	250–400	2.9	70
C_{fg} -CCTO@PFBPA	18.8	2.33	250–400	4.1	99

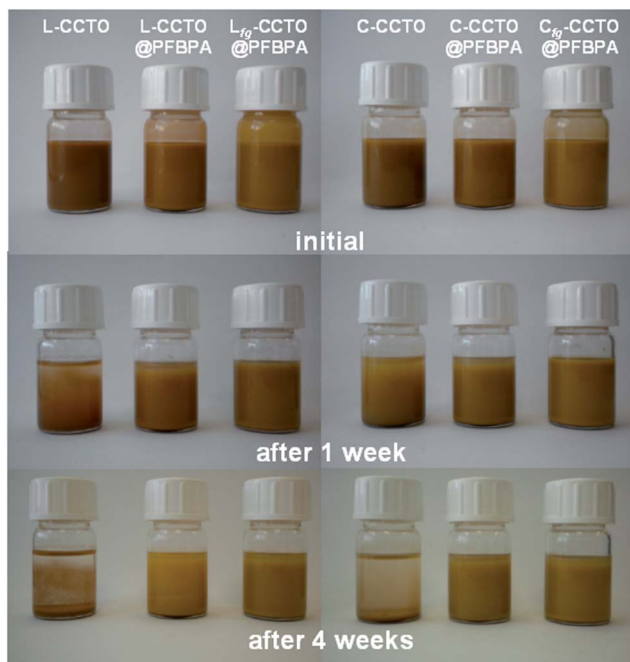


Fig. 7 Photographs of suspensions of unmodified and phosphonic acid surface functionalized unground and fine-ground particles from L-CCTO and C-CCTO dispersions in a P(VDF-HFP)/DMF polymer solution taken at different times.

acid. The average number of coupling molecules per nm² (PA) is given by

$$PA = \frac{\Delta m_{PA-chain} N_A}{M_{PA-chain} A_{spec}} \quad (1)$$

where Δm is the weight change taken from thermogravimetry, N_A is Avogadro's number, M is the molar mass of the phosphonic acid organic chain and A_{spec} the specific surface area of the modified powder. The corresponding values used for calculation of PA are listed in Table 1.

From the BET measurements it can be concluded that the grinding increases the specific surface area of both CCTO samples to roughly 19 m² g⁻¹. As a consequence more phosphonic acid molecules can bind as revealed by the increased weight loss during the thermogravimetry of fine-ground CCTO powders. The degree of surface coverage is an appropriate measure for the achieved functionalization. Without grinding, a maximum coverage of 70% only was reached. It can be assumed that the fine porous structure of unground powders prevents the formation of a complete surfactant monolayer. In contrast, high surface coverage was obtained for the ball-milled samples. Especially for C_{fg}-CCTO@PFBPA a nearly complete surface coverage of 99% was achieved. This very effective functionalization provides a good compatibility with the fluorinated polymer host.

This is evidenced by Fig. 7, which shows the stability of pure and PFBPA modified CCTO dispersions in a P(VDF-HFP)/DMF polymer solution. Initially, all powders form stable composite dispersions. However, suspensions of pure CCTO already began to separate after 1 week. In contrast, the phosphonic acid

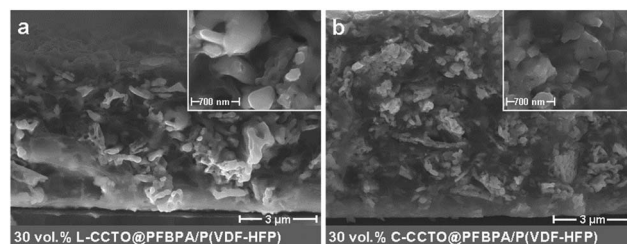


Fig. 8 Cross-section SEM images of spin-coated composite films of 30 vol% CCTO from the lactate precursor L-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (a) and the citrate precursor C-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (b). The inset images show higher magnifications.

treated powders form dispersions with long time stabilities. In particular for the fine-ground powders with their nearly complete surface coverage the dispersions were found to be unchanged even after 4 weeks.

Morphology and dielectric properties of composite films

After surface coverage with PFBPA, CaCu₃Ti₄O₁₂/P(VDF-HFP) composite films with different oxide volume contents were prepared by spin-coating of DMF suspensions. After drying, the resulting film morphologies were studied by SEM inspection of cross sections.

The particle distribution and homogeneity of the composite materials are the key parameters for enhanced dielectric properties. An oxide filling of 50 vol% was chosen as the upper limit. This content is close to the percolation threshold estimated by numerical calculations.^{33,38,47} For the high content composites, the oxide particles are very densely packed preventing a clear insight into the film morphology by SEM. Therefore, composites with 30 vol% oxide are shown for the L-CCTO@PFBPA and C-CCTO@PFBPA powders in Fig. 8.

For both as-prepared powders the particles are distributed rather inhomogeneously over the entire composite film. The smooth areas in the SEM micrographs were identified as pure polymer matrix by EDX analysis while the small bright regions are CCTO inclusions. Apparently, areas with enriched oxide contents are formed, resulting from particle agglomeration. In contrast, the use of ball-milled powders leads to a far more homogeneous particle distribution. As an example Fig. 9 shows

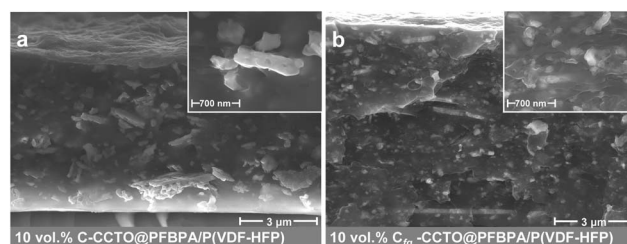


Fig. 9 Cross-section SEM images of spin-coated C-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) composite films with 10 vol% C-CCTO unground powder (a) and fine-ground C_{fg}-CCTO powder (b). The inset images show higher magnifications.

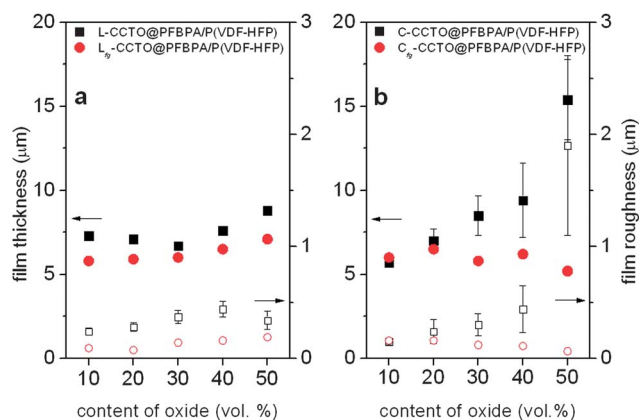


Fig. 10 Film thickness (full symbols) and roughness (open symbols) of spin-coated composite films of L-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (a) and C-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) (b) based on unground and ball-milled fine-ground (subscripted fg) powders with varying oxide volume fractions. Not depicted error bars are smaller than the size of the respective symbols.

the effect of the milling step on the particle distribution in composite films with 10 vol% C-CCTO@PFBPA (a) in comparison to films that consist of fine-ground C_{fg}-CCTO@PFBPA (b).

For the fine-ground oxides from both the lactate and citrate precursors the nanoparticles are well separated from each other and are uniformly distributed in the composite layer. In addition, we found that the films show good mechanical properties. Composite films of fine-ground powders can be removed from the substrate after cooling with liquid-nitrogen. The obtained foils are highly flexible and can be furled, even for the highest oxide contents of 50 vol%.

As already discussed above, the milling results in a significant increase in the specific surface area and an almost complete coverage of the oxide particles by the phosphonic acid (Table 1). These isolated coated particles lead to good compatibility between CCTO and polymer matrix, and in turn to very homogeneous films. This result is corroborated by the fact that the fine-ground particles cause a significantly decreased film roughness as shown in Fig. 10.

As can be seen from Fig. 10, for both precursors the fine-ground powders generate very similar film thicknesses for all oxide contents. The values are slightly smaller compared to films from unground CCTO samples. For the films based on fine-ground powders, small surface roughness values of <0.2 μm (approximately 3% of the thickness) were observed, which confirms the good film homogeneity.

Interestingly, composite films based on the unground oxide from the lactate precursor (L-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP)) show comparable thicknesses to the ones based on the fine-ground material. In addition, also their surface roughness values of approximately 0.2–0.5 μm (≈ 5% of film thickness) were rather small. This finding can be explained assuming that for the L-CCTO powder the ball-milling step during the composite preparation (*i.e.* the ball-milling of the P(VDF-HFP)/DMF solution together with the surface functionalized powder) is sufficient to break up the particle agglomerates. In contrast,

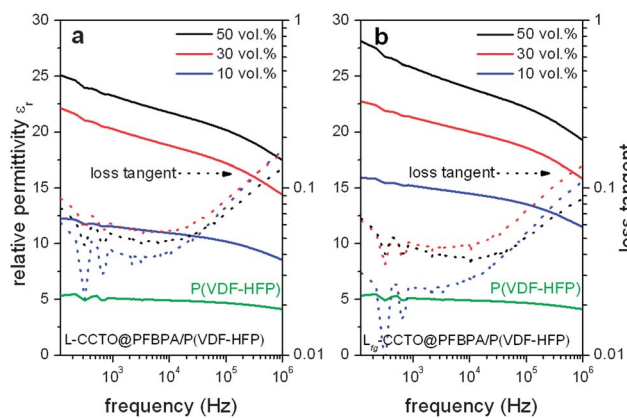


Fig. 11 Relative permittivity and loss tangent of spin-coated composite films based on unground powder L-CCTO (a) and fine-ground powder L_{fg}-CCTO (b) after surface coating with PFBPA.

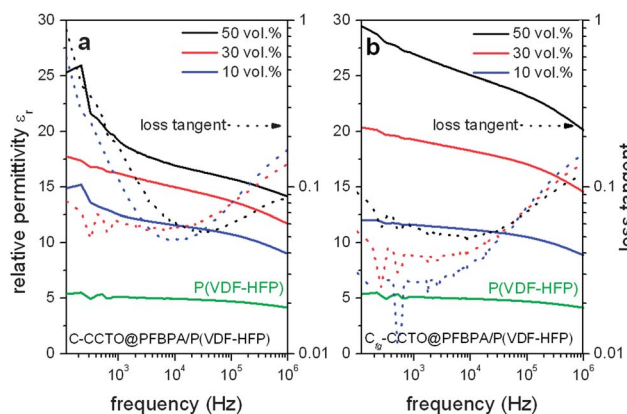


Fig. 12 Relative permittivity and loss tangent of spin-coated composite films based on unground powder C-CCTO (a) and fine-ground powder C_{fg}-CCTO (b).

composite films of unground C-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) show an increasing film thickness with rising oxide volume fraction and in addition an increased roughness. Especially the 50 vol% C-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) film had a large thickness of approximately 15.5 μm and a roughness of 2.4 μm, which is about 15%. Obviously, for the CCTO from the citrate precursor, the agglomerates are too firm to be destroyed during the milling with the P(VDF-HFP)/DMF solution. This result indicates the better processability of 0–3-composites consisting of L-CCTO.

The good film quality for L-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) samples is supported by the dielectric measurements discussed below, where increased permittivities were observed (Fig. 11). For the composite films from both the as-prepared and fine-ground L-CCTO the relative permittivities ε_r strongly increase with rising oxide content. For the L_{fg}-CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) composite system out of fine-ground powder this effect is slightly larger. For all films the loss tangents remain low (<0.1). For the 50 vol% L-CCTO composites permittivities are enhanced by a factor 5 compared to the pure polymer. These findings underline the positive effect of film homogeneity on the

resulting dielectric performance. In turn, the inhomogeneities in film thickness and roughness for the C-CCTO samples result in larger differences in the dielectric properties as presented in Fig. 12.

Composite films of both the unground and fine-ground C-CCTO also show an increase in the relative permittivities ϵ_r with rising oxide content similar to the L-CCTO composite films. Nevertheless, there are bigger differences between unground and fine-ground powders. For the C_{fg} -CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) composite system the permittivity is clearly improved compared to the unground powder while the loss tangent again remains low. For the 50 vol% C_{fg} -CCTO composites an enhancement of permittivity by a factor 5 compared to the pure polymer could also be obtained. In contrast, the unground C-CCTO particles obviously exhibit smaller permittivities in addition to increased dielectric losses. For a 50 vol% C-CCTO composite at 1 kHz an enhancement of ϵ_r to roughly 19 was found while the composite from the fine-ground oxide resulted in a value of 27. It is likely that the large difference in film thicknesses and the increased surface roughness of these samples are responsible for the low dielectric performance. Therefore, our results clearly demonstrate the positive effect of grinding in the case of highly agglomerated particles. Earlier investigations on composites consisting of CCTO within a PVDF polymer host focused on thicker layers of approximately 50–80 μm prepared by solution casting and hot pressing. These samples showed relative permittivities ϵ_r up to 240 but also enhanced dielectric losses of 0.2 or higher.^{27,32,48} Here, we have investigated for the first time much thinner (<10 μm) composite films from functionalized CCTO within a fluorinated polymer matrix. These films possess relative permittivities exceeding 27 and a very low loss tangent <0.1 at 1 kHz and room temperature. Such films can be of great interest with respect to miniaturization and multilayer applications.

Conclusions

High-quality composite films of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /poly(vinylidene-fluoride-co-hexafluoropropylene) were prepared for the first time using a simple solution spin-coating technique. The oxide CCTO was synthesized by two different soft-chemistry methods, namely the already established citrate precursor route and a recently developed lactate precursor approach. After calcination at 800 °C phase-pure CCTO with a porous structure of highly agglomerated particles was obtained for both synthesis routes. To break these agglomerates a milling step was examined and found to result in improved composite properties. After milling, the specific surface area increased to roughly 19 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ for both oxide powders. In order to improve the wetting between the oxide surface and polymer host the binding of a variety of surfactants, namely carbonic acids, silanes, sulfonic acids and phosphonic acids to the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ particles was investigated. While earlier reports only studied the effect of silanes as surfactants, we found that phosphonic acids form a robust surface coverage on CCTO particles. A good structural compatibility between the surfactant and the high fluorinated polymer matrix was achieved using 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl

phosphonic acid (PFBPA) for surface functionalization. Especially with fine-ground powders a nearly complete surface coverage was obtained leading to long-time stable composite suspensions. From these suspensions composite films with oxide contents up to 50 vol% were prepared by spin coating. Fine-ground particles lead to better composite film homogeneities as demonstrated by constant film thickness and decreased surface roughness.

The permittivities of CCTO@PFBPA/P(VDF-HFP) composite films strongly increase with rising oxide content. For fine-ground powders this effect is stronger than for the unground oxides. Both fine-ground CCTO powders (L_{fg} -CCTO and C_{fg} -CCTO) show enhanced permittivities, by a factor of 5 compared to the pure polymer while their loss tangents remain low (<0.1). A particularly high permittivity of 26 ± 1 at 1 kHz was obtained for the composites containing 50 vol% $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. A further increase of ϵ_r was revealed for these films at low frequencies while the loss tangents remained smaller than 0.1. To the best of our knowledge, so far only significantly thicker films or disks of CCTO/P(VDF-HFP) composites prepared by solution casting or pressing have been investigated. The easy processability using the simple solution-based coating technique introduced in this work leads to films with good dielectric properties making these composites promising candidates for film capacitors, e.g. in embedded applications or as multilayer capacitors for electrical energy storage.

Acknowledgements

The work was supported by the Federal Ministry for Education and Research (BMBF) under the ForMat/SuperKon project. Additional thanks are due to the German Federal Environmental Foundation (DBU) for the financial support of a PhD scholarship.

Notes and references

- 1 Z.-M. Dang, J.-K. Yuan, J.-W. Zha, T. Zhou, S.-T. Li and G.-H. Hu, *Prog. Mater. Sci.*, 2012, **57**, 660–723.
- 2 A. Ramirez, M. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt and S. Shapiro, *Solid State Commun.*, 2000, **115**, 217–220.
- 3 M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.*, 2000, **151**, 323–325.
- 4 C. C. Homes, *Science*, 2001, **293**, 673–676.
- 5 P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. Ebbinghaus and A. Loidl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **70**, 172102.
- 6 B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, A. Collomb, J. Chenavas and M. Marezio, *J. Solid State Chem.*, 1979, **29**, 291–298.
- 7 L. He, J. B. Neaton, M. H. Cohen, D. Vanderbilt and C. C. Homes, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2002, **65**, 214112.
- 8 L. Ni and X. M. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 122905.
- 9 P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H. J. Ploehn and H.-C. zur Loye, *Materials*, 2009, **2**, 1697–1733.

- 10 D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 2153–2155.
- 11 A. N. Vasil'ev and O. S. Volkova, *Low Temp. Phys.*, 2007, **33**, 895–914.
- 12 P. Lunkenheimer, S. Krohns, S. Riegg, S. G. Ebbinghaus, A. Reller and A. Loidl, *Eur. Phys. J.: Spec. Top.*, 2009, **180**, 61–89.
- 13 F. Guan, J. Pan, J. Wang, Q. Wang and L. Zhu, *Macromolecules*, 2010, **43**, 384–392.
- 14 B. Chu, *Science*, 2006, **313**, 334–336.
- 15 L. F. Malmonge and L. H. C. Mattoso, *Polymer*, 1995, **36**, 245–249.
- 16 A. J. Lovinger, *Science*, 1983, **220**, 1115–1121.
- 17 A. C. Jayasuriya and J. I. Scheinbeim, *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **175–176**, 386–390.
- 18 M. Wegener, W. Kunstler, K. Richter and R. Gerhard-Multhaupt, *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**, 7442–7447.
- 19 P. Kim, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, J. N. Haddock, B. Kippelen, S. R. Marder and J. W. Perry, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1001–1005.
- 20 Y. Rao and C. Wong, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**, 2228–2231.
- 21 T. J. Lewis, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**, 202–212.
- 22 H. T. Vo and F. G. Shi, *Microelectron. J.*, 2002, **33**, 409–415.
- 23 N. Joseph, S. K. Singh, R. K. Sirugudu, V. R. K. Murthy, S. Ananthakumar and M. T. Sebastian, *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**, 1681–1687.
- 24 P. Thomas, K. T. Varughese, K. Dwarakanath and K. B. R. Varma, *Compos. Sci. Technol.*, 2010, **70**, 539–545.
- 25 B. Shri Prakash and K. B. R. Varma, *Compos. Sci. Technol.*, 2007, **67**, 2363–2368.
- 26 Z.-M. Dang, T. Zhou, S.-H. Yao, J.-K. Yuan, J.-W. Zha, H.-T. Song, J.-Y. Li, Q. Chen, W.-T. Yang and J. Bai, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 2077–2082.
- 27 M. Arbatti, X. Shan and Z.-Y. Cheng, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1369–1372.
- 28 F. Amaral, C. P. L. Rubinger, F. Henry, L. C. Costa, M. A. Valente and A. Barros-Timmons, *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354**, 5321–5322.
- 29 P. Thomas, K. Dwarakanath and K. B. R. Varma, *Synth. Met.*, 2009, **159**, 2128–2134.
- 30 C. Yang, H. Song and D. Liu, *Composites, Part B*, 2013, **50**, 180–186.
- 31 E. Tuncer, I. Sauers, D. R. James, A. R. Ellis, M. P. Paranthaman, T. Aytuğ, S. Sathyamurthy, K. L. More, J. Li and A. Goyal, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 025703.
- 32 X. Shan, L. Zhang, X. Yang and Z.-Y. Cheng, *J. Adv. Ceram.*, 2012, **1**, 310–316.
- 33 P. Kim, N. M. Doss, J. P. Tillotson, P. J. Hotchkiss, M. J. Pan, S. R. Marder, J. Li, J. P. Calame and J. W. Perry, *ACS Nano*, 2009, **3**, 2581–2592.
- 34 P. H. Mutin, G. Guerrero and A. Vioux, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3761–3768.
- 35 T. Schulmeyer, S. A. Paniagua, P. A. Veneman, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, A. Mudalige, J. E. Pemberton, S. R. Marder and N. R. Armstrong, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 4563–4570.
- 36 S. A. Paniagua, P. J. Hotchkiss, S. C. Jones, S. R. Marder, A. Mudalige, F. S. Marrikar, J. E. Pemberton and N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 7809–7817.
- 37 Y. Shen, A. Gu, G. Liang and L. Yuan, *Composites, Part A*, 2010, **41**, 1668–1676.
- 38 S. Siddabattuni, T. P. Schuman and F. Dogan, *Mater. Sci. Eng., B*, 2011, **176**, 1422–1429.
- 39 W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin and L. Reven, *Langmuir*, 1996, **12**, 6429–6435.
- 40 C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, W. Münchgesang, C. Pientschke, T. Großmann, M. Zenkner, G. Wagner, H. S. Leipner, A. Buchsteiner, M. Diestelhorst, S. Lemm, H. Beige and S. G. Ebbinghaus, *Mater. Sci. Eng. B*, 2013, **178**, 881–888.
- 41 S.-D. Cho and K.-W. Paik, in *Electronic Components and Technology Conference, 2001, Proceedings, 51st*, 2001, pp. 1418–1422.
- 42 D. Ma, T. A. Hugener, R. W. Siegel, A. Christerson, E. Mårtensson, C. Önnby and L. S. Schadler, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 724.
- 43 J. Liu, R. W. Smith and W.-N. Mei, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 6020–6024.
- 44 A. K. Bhattacharya and G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, 1981, **81**, 415–430.
- 45 I. Gouzman, M. Dubey, M. D. Carolus, J. Schwartz and S. L. Bernasek, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 773–781.
- 46 G. Guerrero, P. H. Mutin and A. Vioux, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4367–4373.
- 47 J. P. Calame, *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**, 084101.
- 48 P. Thomas, *EXPRESS Polym. Lett.*, 2010, **4**, 632–643.

Veröffentlichungen

Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- 1) Buchsteiner, A.; Zenkner, M.; Großmann, T.; Ehrhardt, C.; Diestelhorst, M.; Lemm, S.; Münchgesang, W.; Pientschke, C.; Glenneberg, J.; Beige, H.; Ebbinghaus, S. G.; Leipner, H. S. Investigation of 0-3 composites for novel capacitors and energy storage. Proc. SPIE 8102, Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices VIII **2011**, 81021A.
- 2) Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Pientschke, C.; Grossmann, T.; Zenkner, M.; Wagner, G.; Leipner, H. S.; Buchsteiner, A.; Diestelhorst, M.; Lemm, S.; Beige, H., Ebbinghaus S. G. BaTiO₃-P(VDF-HFP) nanocomposite dielectrics—Influence of surface modification and dispersion additives. Mater. Sci. Eng. B **2013**, 178, 881–888.
- 3) Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Leipner, H. S.; Diestelhorst, M.; Lemm, S.; Beige, H., Ebbinghaus S. G. A solution-based approach to composite dielectrics films of surface functionalized CaCu₃Ti₄O₁₂ and P(VDF-HFP). J. Mater. Chem. A **2013**, 2, 2266-2274.
- 4) Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Leipner, H. S.; Wagner, G.; Diestelhorst, M.; Pientschke, C.; Beige, H., Ebbinghaus S. G. Enhanced dielectric properties of sol-gel-BaTiO₃/P(VDF-HFP) composite films without surface functionalization. RSC Adv. **2014**, 4, 40321-40329.
- 5) Glenneberg, J.; Zenkner, M.; Wagner, G.; Lemm, S.; Ehrhardt, C.; Münchgesang, W.; Buchsteiner, A.; Diestelhorst, M.; Beige, H.; Ebbinghaus, S. G.; Leipner, H. S. Morphological and microstructural investigations of composite dielectrics for energy storage. RSC Adv. **2014**, 4, 61268-61276.

Berichte und Abstracts

- 1) Ebbinghaus, S. G.; Riegg, S.; Zenkner, M.; Ehrhardt, C. Investigation and Comparison of the Ru-Valence in LnCu₃Ti_{4-x}Ru_xO₁₂ (Ln= La, Pr, Nd; 0.5 ≤ x ≤ 4) at the LIII- and K-Absorption Edge studied with XANES. HASYLAB Annual Report, HASYLAB **2009**.
- 2) Riegg, S.; Zenkner, M.; Ehrhardt, C.; Ebbinghaus, S. G. EXAFS Studies at the Rare Earth K-Edges in La_{2-x}Ln_xRuO₅ (Ln= Pr, Nd). HASYLAB Annual Report, HASYLAB **2010**.
- 3) Ehrhardt, C.; Fuhrmann, B.; Diestelhorst, M.; Ebbinghaus, S. G. BaTiO₃-Polymer Composites. Z. Für Anorg. Allg. Chem. **2010**, 636, 2114–2114.
- 4) Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Zenkner, M.; Grossmann, T.; Ebbinghaus S. G.; Glenneberg, J.; Buchsteiner, A.; Leipner, H. S.; Diestelhorst, M.; Lemm, S.; Münchgesang, W.; Pientschke, C.; Beige, H.; Wagner, G. 0–3-Komposit auf Basis oxidischer Partikel in einer Polymermatrix. Jahresbericht 2012 des Nanotechnikum Weinberg Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften **2011**.

- 5) Ehrhardt, C.; Ebbinghaus, S. G. Organic/Inorganic Composites as Dielectrics for Capacitive Energy Storage. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1553–1553.
- 6) Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Pientschke, C.; Grossmann, T.; Zenkner, M.; Wagner, G.; Leipner, H. S.; Buchsteiner, A.; Diestelhorst, M.; Lemm, S.; Beige, H., Ebbinghaus S. G. Oxid–Polymer-Komposite als Dielektrika zur Energiespeicherung. Jahresbericht 2012 des Nanotechnikum Weinberg Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften **2012**.

Vorträge

- 1) Ehrhardt, C.; Glenneberg, J.; Leipner, H. S.; Buchsteiner, A.; Diestelhorst, M.; Pientschke, C.; Münchgesang, M.; Lemm, S.; Beige, H.; Ebbinghaus S. G.: Neue Möglichkeiten der Energiespeicherung mittels Kompositdielektrika. 9. Mitteldeutsches Anorganiker Nachwuchssymposium, Leipzig, **22.09.2011.#**
- 2) Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Grossmann, T.; Zenkner, M.; Glenneberg, J.; Leipner, H. S.; Buchsteiner, A.; Diestelhorst, M.; Münchgesang, M.; Lemm, S.; Pientschke, C.; Beige, H.; Ebbinghaus S. G.: Thin film BaTiO₃–polymer–composite dielectrics for energy storage devices. 10th CMCEE International symposium on Ceramic materials and components for energy and environmental application, Dresden, **20.–23.05.2012**.
- 3) Ehrhardt, C.; Fettkenhauer, C.; Glenneberg, J.; Münchgesang, W.; Grossmann, T.; Zenkner, M.; Leipner, H. S.; Buchsteiner, A.; Wagner, G.; Diestelhorst, M.; Lemm, S.; Pientschke, C.; Beige, H., Ebbinghaus S. G.: BaTiO₃–Polymer-Kompositkondensatoren zu Energiespeicherung. 3. Innovationsworkshop Energiespeicher und deren zukünftige Applikationen: Physikalische Speichertechnologien, Wittenberg, **04.–05.06.2012**.

Posterpräsentationen

- 1) Ehrhardt, C.; Leipner, H. S.; Fuhrmann, B.; Felgner, K. H.; Ebbinghaus S. G.: Ceramic-Polymer Nanocomposites based on Phosphonic Acid-Modified BaTiO₃. ECSSC XII - XIIth European Conference on Solid State Chemistry, Münster, **20.–23.09.2009**.
- 2) Ehrhardt, C.; Leipner, H. S.; Fuhrmann, B.; Diestelhorst, M.; Ebbinghaus S. G.: BaTiO₃–Polymer Composites. 15. GDCh Vortragstagung – Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Berlin, **20.–22.09.2010**.
- 3) Ehrhardt, C.; Leipner, H. S.; Beige, H.; Ebbinghaus S. G.: Preparation, structural and electrical properties of BaTiO₃–polymer composite thin films. ECerS XII – 12th Conference of the European Ceramic Society, Stockholm, **19.–23.06.2011**. (Posterpreis)
- 4) Ehrhardt, C.; Glenneberg, J.; Leipner, H. S.; Buchsteiner, A.; Diestelhorst, M.; Pientschke, C.; Münchgesang, W.; Lemm, S.; Beige, H., Ebbinghaus S. G.: BaTiO₃–Polymer nanocomposite thin films – preparation, structural and electrical properties. ISRS17 – International Symposium on the Reactivity of Solids, Bordeaux, **27.06.–01.07.2011**.

Danksagung

Zunächst möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus für das entgegengebrachte Vertrauen und seine Unterstützung während der gesamten Promotion danken. Dieser Dank gilt Ihm zudem für die Überlassung des sehr interessanten Themas, seine Hilfe bei der Beantragung eines Stipendiums, seine stete Diskussionsbereitschaft und die vielfachen Anmerkungen und Hinweise beim Verfassen der verschiedensten Arbeiten. Ganz besonderen Dank gebührt Ihm jedoch für sein Verständnis in sozialen Belangen, für die gewährte Zeit und die weitreichenden Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt danke ich für die finanzielle Unterstützung innerhalb eines Promotionsstipendiums.

Prof. Dr. Hans-Peter Abicht und Dr. Thomas Müller danke ich dafür, dass sie in mir die Begeisterung für wissenschaftliches Arbeiten geweckt haben und mich überhaupt auf diese doch eher ungewöhnliche Idee eines Promotionsstudiums gebracht haben.

Besonders Herrn Dr. Thomas Müller danke ich weiterhin für seine kritischen Anmerkungen, die zahlreichen thermoanalytischen Messungen, sein offenes Ohr und die mir entgegengebrachte Freundschaft.

Dr. Mandy Zenkner und Birgit Lindner gebührt mein Dank für ihre Unterstützung bei der Erlernung der vielfältigen synthetischen und methodischen Grundlagen insbesondere zu Beginn meiner Promotion.

Allen aktiven und ehemaligen Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Aufnahme, die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft, die vielen lustigen Stunden im Labor und auch außerhalb, sowie für das tolle Arbeitsklima.

Besonderer Dank meinerseits gilt zudem allen Hilfswissenschaftlern, die nie auf ihre Stunden geschaut haben, wenn es drauf ankam und den Studenten, die mit der Bearbeitung ihrer Bachelor-, Vertiefungs- und Masterarbeiten einen wesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben: Jan Rüger, Christian Fettkenhauer, Florian Oehler und Rita Buravlew.

Inbesondere Christian Fettkenhauer gebührt dabei großer Dank, da er mir auch bei der Bearbeitung seiner Masterarbeit vertraut hat und für mich immer mehr hilfreicher Mitarbeiter, als zu betreuender Student war.

Im Weiteren danke ich meinen Kooperationspartner im Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften für die zahlreichen Beschichtungen und elektronenmikroskopischen

Untersuchungen, wobei insbesondere Dr. Bodo Fuhrmann, Jens Glenneberg und Dr. Gerald Wagner und Frank Syrowatka hervorzuheben sind.

Gleichermaßen danke ich meinen Kooperationspartner aus dem Institut für Physik für die dielektrische Charakterisierung der zahlreichen Materialien. Dabei sind vor allem Dr. Wolfram Münchgesang, Dr. Martin Diestelhorst und Dr. Christoph Pientschke zu nennen.

Eik Koslowski und Prof. Dr. Michael Bron danke ich für die Raman-Untersuchungen.

Dr. Gesche Graf und Prof. Dr. Alfred Blume danke ich für die Möglichkeit rheologische Untersuchungen durchzuführen.

Jenny Binias und Prof. Dr. Thomas Hahn danke ich für die Dichtebestimmung mittels Heliumpyknometrie.

Prof. Dr. Kurt Merzweiler danke ich für die gewährte Nutzung des FT-IR-Spektrometers.

Zudem danke ich allen Mitarbeitern des Institutes für Chemie und besonders der Anorganische Chemie für die gute Zusammenarbeit und das freundliche Arbeitsklima.

Großer Dank gebührt weiterhin Birgit Lindner, Eik Koslowski und den vielen anderen Laboranten und technischen Mitarbeitern aus den Zentralbereich des Institutes, da sie immer ein offenes Ohr für mich hatten und diese Arbeit nicht nur durch ihre Hilfestellungen, Geräte und Chemikalien, sondern auch durch ihre herzliche Art bereichert haben.

Dr. Stefan Riegg (ehemals Universität Augsburg) danke ich für die vielen lustigen Stunden auf Tagungen, im Hasylab und auch in Halle.

Weiterhin danke ich all denen, die an dieser Stelle nicht namentlich Erwähnung fanden, durch ihre großen und auch kleinen Hilfestellungen und Gesten jedoch einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Schließlich möchte ich meinen Freunden und meiner Familie für den Rückhalt und die Unterstützung in den verschiedensten Phasen dieser Promotion bedanken.

Ganz besonderer Dank gebührt dabei meinem Freund Chris, der mich über die gesamte Zeit begleitet hat und mich immer wieder motiviert hat, nicht aufzugeben, weiterzumachen, an mich zu glauben und der immer hinter mir stand.

DANKE!

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Claudia Ehrhardt, die Angaben wahrheitsgemäß gemacht und die wissenschaftliche Arbeit an keiner anderen wissenschaftlichen Einrichtung zu Erlangung eines akademischen Grades eingereicht zu haben.

Zudem erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Kompositdielektrika als Energiespeicher“ selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Stellen der Arbeit, die anderen Quellen im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind durch Angaben der Herkunft kenntlich gemacht. Dies gilt auch für bildliche Darstellungen sowie für Quellen aus dem Internet.

Halle (Saale), den 04.02.2016

Lebenslauf

Name: Claudia Ehrhardt
Geburtsdatum: 23.12.1983
Geburtsort: Sangerhausen
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Eltern: Günther Ehrhardt und Inge Ehrhardt geb. Weber
Geschwister: Bruder Matthias Ehrhardt

Schulbildung

09/1990 – 06/1994 Besuch der Grundschule Berga
08/1994 – 06/1996 Besuch der Sekundarschule Berga
08/1996 – 06/2003 Besuch des „Goethegymnasium“ Kelbra
28.06.2003 Allgemeine Hochschulreife (1.9)

Studium

10/2003 – 06/2008 Studium des Lehramtes an Gymnasien in den Fächern Biologie und Chemie an der Martin-Luther-University Halle-Wittenberg
10/2007 – 01/2008 Wissenschaftliche Hausarbeit im Rahmen des Ersten Staatsexamens für das Lehramt an Gymnasien über die „Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen, N- und F- dotiertem Bariumtitanat“ am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg unter Betreuung von Dr. Thomas Müller (AG Prof. Dr. Hans-Peter Abicht)
23.06.2008 Erstes Staatsexamen im Lehramt an Gymnasien (1.9)

Promotionsstudium

10/2008 – 06/2014 Promotionsstudium mit dem Thema „Kompositdielektrika als Energiespeicher“ am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (AG Prof. Dr. Stefan G. Ebbinghaus)
01/2009 – 10/2010 Promotionsstipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)
04/2010 – 03/2012 Lehraufträge der Didaktik der Chemie
11/2010 – 10/2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes „Neue Super-Kondensatoren als Energiespeicher (Super-Kon)“ im Rahmen des ForMaT-Programms
03/2012 Lehrauftrag der Anorganischen Chemie
11/2012 – 12/2013 Wissenschaftlicher Mitarbeiter innerhalb der Exzellenzinitiative „Nanostrukturierte Materialien – Oxidische Grenzflächen“
03/2013 Lehrauftrag der Anorganischen Chemie
01/2014 – 06/2014 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (AG Prof. Dr. Stefan G. Ebbinghaus)

Weiterer Werdegang

07/2014 – 03/2015 Bearbeitung der Dissertation (Arbeitssuchend)
seit 01.04.2015 Lehrer in Vorbereitungsdienst im Lehramtes an Gymnasien im staatlichen Seminars Halle des Landes Sachsen-Anhalt
Ausbildungsschule: Goethegymnasium Weißenfels

Halle(Saale), den 04.02.2016