复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 4 期 8 月 2009 年
Vol. 26 No. 4 August 2009

文章编号：1000-3851(2009)04-0063-05

压电陶瓷粒度分布对锆钛酸铅/聚偏氟乙烯复合材料电性能的影响

董丽杰[1,2]，赵广辉[1]，熊传溪*[1,2]，权红英[2]
(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室，武汉 430070；2. 武汉理工大学 材料学院，武汉 430070)

摘 要： 将不同粒度的锆钛酸铅(PZT)陶瓷粉进行复配，制成不同粒度分布的 PZT 陶瓷颗粒，然后与聚偏氟乙烯(PVDF)复合制备不同 PZT 粒度分布的 PZT/PVDF 复合材料，研究了复合材料的介电性能和压电性能。结果表明，当陶瓷颗粒体积分数高达 70%时，双峰分布复合材料的压电系数可达 75 $pC \cdot N^{-1}$。这是由于双峰分布复合材料中大陶瓷颗粒保持了完整的钙钛矿结构，小陶瓷颗粒填充在大颗粒之间，陶瓷颗粒彼此联接，形成了更多的电-力耦合通道，有效地实现了压电效应的传递。大陶瓷颗粒完整的钙钛矿结构以及大、小颗粒的协同堆砌效应，提高了 PZT/PVDF 复合材料的电性能。

关键词： PZT/PVDF 复合材料；电性能；粒度分布；模压成型
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Effect of piezoelectric particles size distribution on electric properties of PZT/PVDF composites

DONG Lijie[1,2], ZHAO Guanghui[1], XIONG Chuanxi*[1,2], QUAN Hongying[2]
(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Lead zirconate titanate particles with different particle size contributions were obtained by mixing with different size PZT powders, which were employed to prepare PZT/PVDF composites by filling PZT particles in PVDF matrix. The dielectric and piezoelectric properties of composites were determined. The results show that the piezoelectric coefficient of composites with bimodal distribution can reach 75 $pC \cdot N^{-1}$ as the PZT volume fraction is up to 70%. It can be explained that the piezoelectric composites with bimodal distribution exhibit a better continuous distribution because of the micro-particles filling up among larger particles. This provides more paths for mechanical-electric coupling. All these make the PZT/PVDF composite show a satisfying piezoelectric property.

Keywords: PZT/PVDF composites; electrical properties; particle size distribution; compression molding

压电陶瓷/聚合物复合材料以其良好的压电性能和优异的成型能力，受到人们极大的关注。自 20 世纪 80 年代以来，研究者们在 0-3 型压电复合材料的理论计算与实验分析中取得了一系列丰硕的研究成果。代表性的理论分析方法有 Yamada 模型[1]，Furukawa 模型[2]，Bannor 的 Cubes 模型[3]，Dilute 模型[4]，均匀场模型[5]以及 Maxwell Garnett 模型[6]和细观力学模型[7]；实验研究中聚合物基体从热固性的环氧树脂[8]到热塑性的 PVDF[9-10]、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)[11]和聚三氟乙烯-四氟乙烯共聚物(P(TrFE-TeFE))[12-14]，作为功能相的压电陶瓷也从钛酸铅($PbTiO_3$)、PZT，发展到无铅陶瓷钛酸钡($BaTiO_3$)、多元陶瓷铌镁酸铅等。除材料基体的研究外，0-3 型压电复合材料在制备方法的研究上也得到了长足的发展，如流延法、热压法、旋涂法、Sol-gel 法等[15-19]。

对于 0-3 型压电复合材料，一个普遍存在的问题是陶瓷颗粒在聚合物中很难达到高填充量，因此复合材料的压电常数较低。当陶瓷颗粒的体积分数在 60%以上时，复合材料很容易碎裂，增加的空

收稿日期： 2008-11-13；**收修改稿日期：** 2009-02-14
基金项目： 国家自然科学基金(50802068)；武汉理工大学自然科学基金 (XJJ2005004)
通讯作者： 熊传溪. 博士，教授，主要从事功能材料研究 E-mail: polymerlab@whut.edu.cn

洞也导致了极化困难，很难得到理想的压电复合材料[20]。因此，本文中采用复配工艺，用双粒度分布的陶瓷颗粒与聚合物进行复合，使陶瓷颗粒的体积分数达到70%，通过大颗粒组分保持了陶瓷钙钛矿结构的完整性，利用双粒度颗粒的协同堆砌效应，减少了空洞的发生，在保证复合材料优异成型性能的同时，提高了复合材料的压电性能，为制备成型性能优异、压电性能优良的压电复合材料提供一条新的途径。

1　实　验

1.1　实验原料

PVDF，$\rho=1.76$ g/cm^3、$T_m=170$℃，上海有机氟材料研究所提供；PZT薄片，$\rho=7.6$ g/cm^3，25℃、1000 Hz下，介电常数$\varepsilon=1300$，压电常数d_{33}为400 pC·N^{-1}，中国科学院声学研究所提供。将PZT薄片经球磨粉碎过筛得到不同粒度的PZT粉末，采用复配工艺，制备不同粒度分布的PZT压电陶瓷颗粒，分别以PZT－A、PZT－B、PZT－C和PZT－D表示。

1.2　PZT/PVDF复合材料的制备

将不同粒度分布的PZT粉末与PVDF按体积比70∶30在微型混合机中充分混合均匀，在微型模压机上180℃、15 MPa下模压20 min，再保压冷却15 min得到不同PZT粒度分布的PZT－A/PVDF、PZT－B/PVDF、PZT－C/PVDF和PZT－D/PVDF复合材料，制备出尺寸均为直径12 mm、厚度1 mm的圆片样品。

1.3　PZT/PVDF复合材料表征

将样品表面打磨抛光、超声清洗后，涂银浆，并在100℃下烘干。用ZF－40型高压发生器，在70～80℃硅油中，按3 kV/mm条件对样品进行极化，极化时间30 min。极化后样品放置24 h后，在室温下用ZJ－3A准静态d_{33}测试仪(中国科学院声学研究所)测试复合材料的压电性能；用HP4192介电频谱仪(美国惠普公司)室温下测试复合材料的介电性能；用JXA－840扫描电子显微镜来观察试样的表面和断面的微观形态。将样品用醇溶剂洗去银浆，再与N，N二甲基甲酰胺溶解样品，洗提多次完全去除PVDF，得到PZT粉末，用BI－XDC型粒径分析仪测定实际PZT/PVDF复合材料中PZT的粒子尺寸及分布情况。

2　结果与讨论

2.1 PZT粒度分布分析

PZT/PVDF复合材料中PZT的粒度分布曲线如图1所示。根据质量频率分布与粒子尺寸关系曲线的形状对PZT的粒度分布进行定义。如果质量频率分布与粒子尺寸关系曲线上有2个峰出现，本文中定义PZT粒子双峰分布，如图1的PZT－A、PZT－B和PZT－C。其中PZT－A中小陶瓷颗粒平均直径在30 μm左右，大陶瓷颗粒尺寸约100 μm；PZT－B中小陶瓷颗粒尺寸也集中在30 μm，而大部分是接近100 μm的大陶瓷颗粒；PZT－C中大陶瓷颗粒尺寸有所减小，在70 μm左右，小陶瓷颗粒尺寸也是约30 μm。PZT－D的质量频率分布与粒子尺寸关系曲线上只有1个峰出现，定义为PZT粒子单峰分布，可以看出，PZT－D

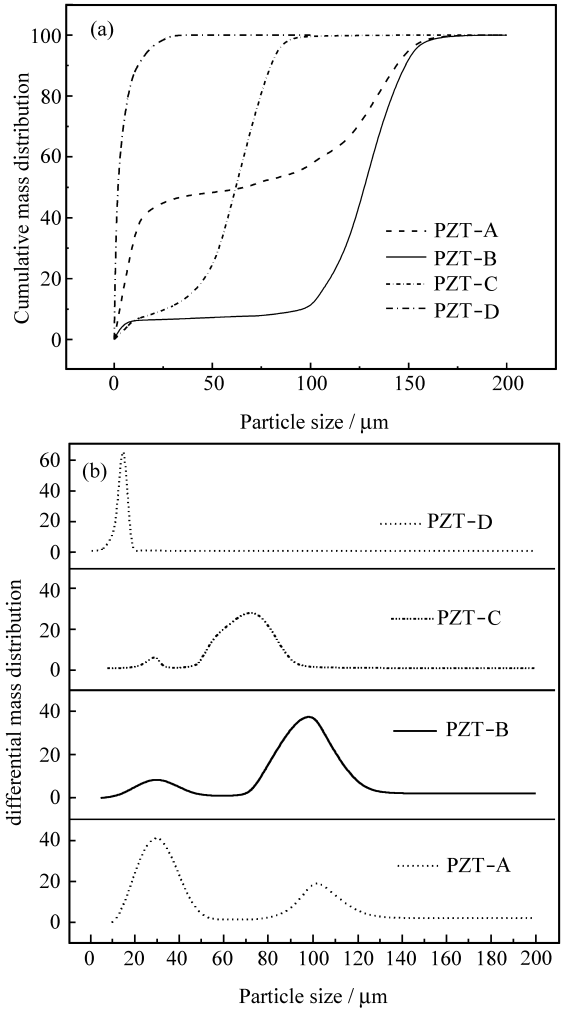


图1　PZT粒子的粒度分布曲线

Fig. 1　Particle size distribution curves of PZT

中陶瓷颗粒尺寸约为 15 μm。在图 1 中没有大颗粒单峰分布曲线出现，这是由于大颗粒陶瓷在复配时容易受到轻度损伤，与 PVDF 在微型混合机中进一步混合时，大颗粒陶瓷会进一步发生破裂所致。

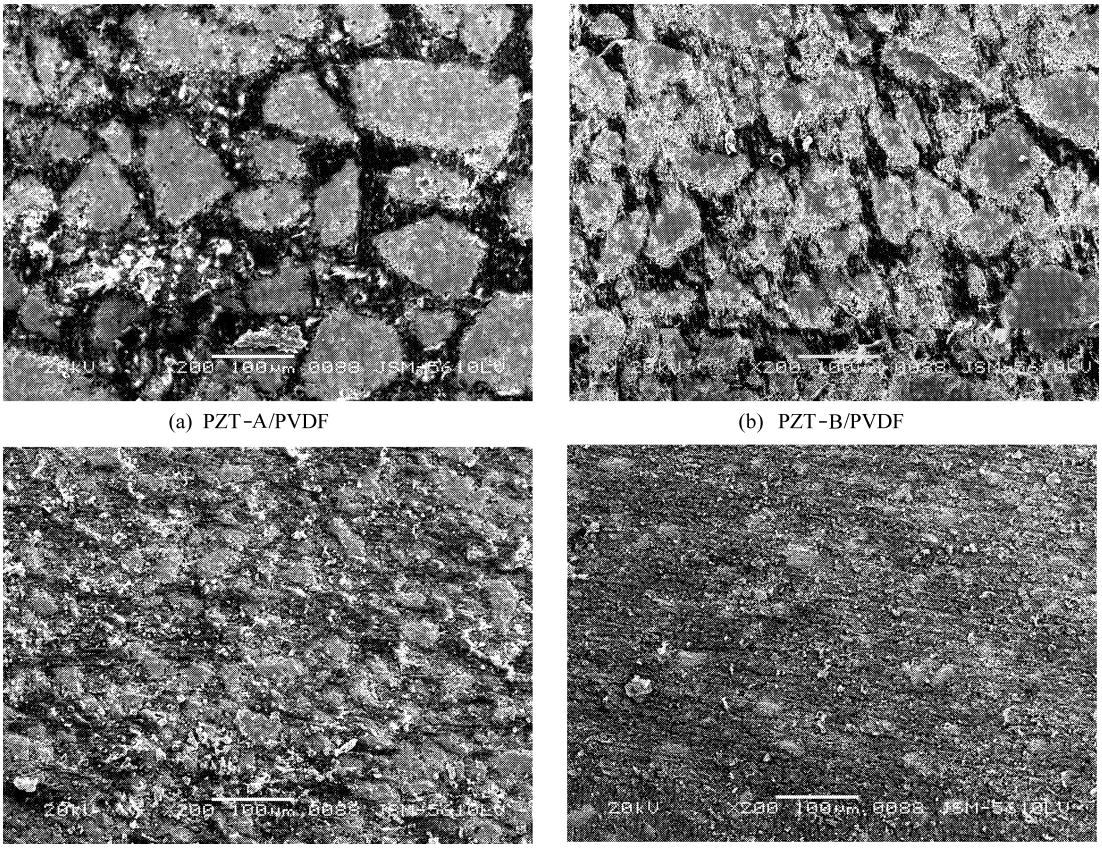
2.2 PZT/PVDF 复合材料的微观形态

图 2 是不同粒度分布 PZT/PVDF 复合材料的表面 SEM 照片。虽然陶瓷总含量高达 70%，但从图中并没有出现明显的空洞与裂纹，可以看出，陶瓷颗粒均匀地嵌在聚合物基体之中。图 2(a)中大的 PZT 陶瓷颗粒非常明显，颗粒间富含聚合物基体，碎小的陶瓷颗粒较少，只是部分地填充在聚合物基体之中。在图 2(b)中，陶瓷颗粒几乎充满聚合物相，小颗粒均匀地填充在大颗粒之间，大颗粒和小颗粒彼此相连，多处形成了力-电耦合通道。图2(c)和 2(d)中，陶瓷颗粒尺寸明显减小，陶瓷体积含量很高，陶瓷颗粒基本上充满聚合物相，图 2(c)中 2 种陶瓷颗粒尺寸分级不是非常明显，图 2(d)中可见细小的陶瓷颗粒均匀地填充在聚合物基体之中。

不同粒度分布的 PZT/PVDF 复合材料的断面形态如图 3 所示。从图 3 可以看出，复合材料的断面照片也没有明显的空洞存在。从图 3(a)和 3(b)可以清晰地看出，陶瓷颗粒保持了完整的钙钛矿结构；而图 3(c)和 3(d)中，陶瓷颗粒尺寸减小，均匀地分散在 PVDF 基体之中，由于成型过程中陶瓷颗粒的滚动滑移作用，使 PVDF 产生了明显的定向流动。

2.3 PZT 粒度分布与 PZT/PVDF 复合材料的介电性能

不同粒度分布的 PZT/PVDF 复合材料的介电常数与频率关系曲线如图 4 所示。从图 4 可知，PZT－A/PVDF、PZT－B/PVDF 和 PZT－C/PVDF 复合材料的介电常数明显高于 PZT－D/PVDF 复合材料。也就是说，PZT 双峰分布的 PZT/PVDF 复合材料比只有小颗粒的 PZT 单峰分布的复合材料的介电常数高数倍。PZT－D/PVDF

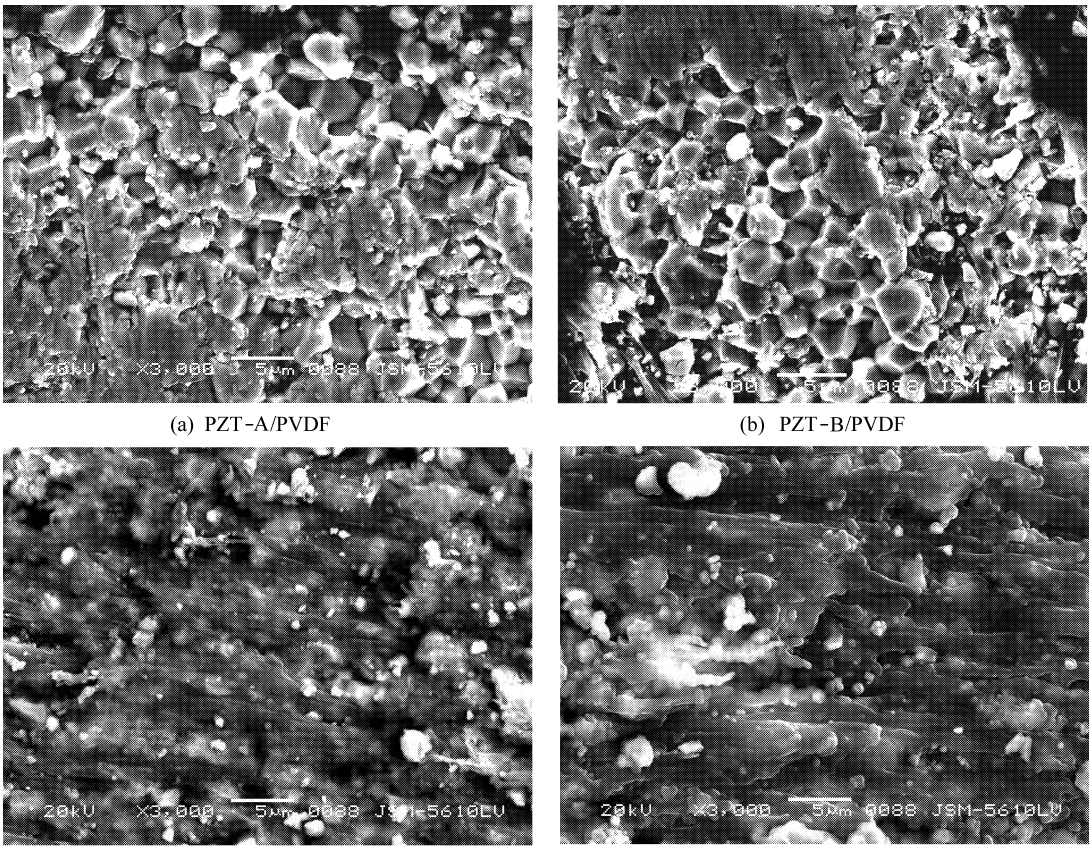


(a) PZT-A/PVDF　(b) PZT-B/PVDF

(c) PZT-C/PVDF　(d) PZT-D/PVDF

图 2　不同粒度分布的 PZT /PVDF 复合材料的表面 SEM 照片

Fig. 2　SEM of the surface morphologies of PZT/PVDF composites



(a) PZT-A/PVDF　(b) PZT-B/PVDF

(c) PZT-C/PVDF　(d) PZT-D/PVDF

图 3　不同粒度分布的 PZT /PVDF 复合材料的断面 SEM 照片

Fig. 3　SEM of the fracture surface morphologies of PZT/PVDF composites

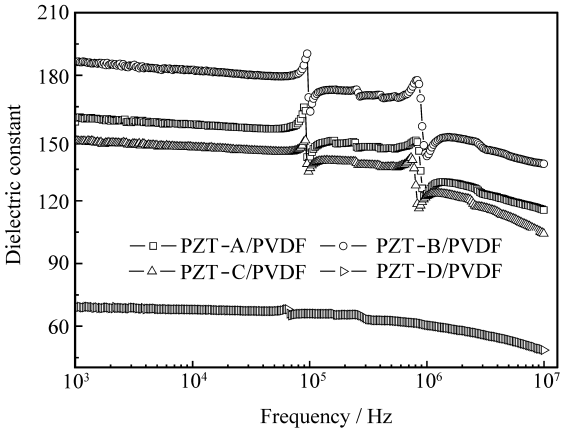


图 4　PZT/PVDF 复合材料的介电常数-频率曲线与 PZT 粒度关系

Fig. 4　Plots of dielectric constant－frequency curves of PZT/PVDF composites with different particle size distributions of PZT

复合材料的谐振峰较弱，是由于颗粒尺寸的减小，破坏了 PZT 的钙钛矿结构所致。在双峰分布的 PZT 复合材料中，PZT－B/PVDF 复合材料的谐振最强，介电常数最大，在频率为 10^3 Hz 时，复合材料的介电常数高达 190，优于文献报道的 PZT/PVDF 复合体系的介电常数[21-24]。

2.4　PZT/PVDF 复合材料的压电性能

不同 PZT 粒度分布时 PZT/PVDF 复合材料的压电常数 d_{33} 值见表 1。从表 1 数据可知，PZT 双峰分布的复合材料具有较高的压电常数，这是由于大尺寸颗粒保持了 PZT 的钙钛矿结构，使之具有较高的压电性能，其中 PZTI－B/PVDF 复合材料的压电常数最大，达 75 pC·N^{-1}。PZT－D/PVDF 复合材料中，由于陶瓷颗粒尺寸的减小，致使其压电常数降低，为 45 pC·N^{-1}。

表 1　PZT 的粒度分布与 PZT/PVDF 复合材料的压电常数

Table 1　Piezoelectric constant of PZT/PVDF composites with different particle size distributions of PZT

PZT	PZT－A	PZT－B	PZT－C	PZT－D
d_{33}/(pC·N^{-1})	66	75	52	45

通过复合材料的形态分析与电性能研究可看出：当复合材料中陶瓷体积分数达到70%时，双峰分布的陶瓷颗粒通过聚合物相的粘结作用，小颗粒充填在大颗粒之间，复合材料具有优异的成型性。大、小颗粒的协同作用，又使复合体系多处形成力-电耦合通道，大陶瓷颗粒保持了完整的钙钛矿结构，使复合材料具有优异的压电性能。

3 结 论

（1）采用复配工艺，制备了不同粒度分布的PZT压电陶瓷颗粒，将之与PVDF复合，制备了压电陶瓷体积分数达70%的压电复合材料。

（2）陶瓷颗粒的粒度分布对复合材料的电性能有着重要的影响。当陶瓷体积分数为70%时，陶瓷颗粒双峰分布复合材料的介电常数为190，复合材料的压电常数可达75 $pC \cdot N^{-1}$。

（3）双峰分布的陶瓷粒子中大颗粒具有完整的钙钛矿结构，陶瓷含量较高时，利用小颗粒的充填作用，使陶瓷颗粒彼此联接，形成电-力耦合通道，有利于传递压电效应。大、小颗粒协同作用，提高了陶瓷颗粒在聚合物基体中的充填含量，保持了复合材料的成型性能，同时提高了复合材料的介电与压电性能。

参考文献：

[1] Yamada T, Ueda T, Kitayama T. Piezoelectricity of a high content lead zirconate titanante/polymer composite [J]. Journal of Applied Physics, 1982, 53(4): 4328-4332.

[2] Furukawa T, Fujion K, Fukada E. Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and PZT ceramics [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1976, 15(11): 2119-2129.

[3] Banno H, Saito S. Piezoelectric and dielectric properties of synthetic rubber and $PbTiO_3$ or PZT [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1983, 22(2): 67-69.

[4] Mori T, Tanaka K. Average stress in matrix and average energy of materials with misfitting inclusions [J]. Acta Metall, 1973, 36(21): 571-574.

[5] Benveniste Y, Dvorak G J. Uniform fields and universal relations in piezoelectric composites [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1992, 40(6): 1295-1312.

[6] Nan C W. Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases [J]. Physical Review B, 1994, 50(9): 6082-6088.

[7] Wang B. Effective behavior of piezoelectric composites [J]. Applied Mechanics Review, 1994, 47(1): 112-121.

[8] Kuo Dong-Hau, Chang Chien-Chih, Su Te-Yeu, et al. Dielectric behaviours of multi-doped $BaTiO_3$/epoxy composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(9): 1171-1177.

[9] Muralidhar C, Pillai P K C. Dielectric behavior of barium titanate/polyvinylidene fluorid composites [J]. Journal of Material and Science, 1976, 23(3): 1071-1076.

[10] Dang Zhimin, Xie Dan, Shi Changyong. Theoretical prediction and experimental study of dielectric properties in poly (vinylidene fluoride) matrix composites with micro-nanosize $BaTiO_3$ filler [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(22): 222902-1-222902-3.

[11] Dias C, Wenger M, Das-Gupta D K, Blanas P, Shuford R J. Intelligent piezoelectric composite materials for sensors [J]. NDT and E International, 1997, 30(5): 321-321.

[12] Lam M C W, Li J. Linear pyroelectric sensor array based on PCLT/P(VDF/TrFE) composite[J]. Integrated Ferroelectrics, 2001, 35(1): 87-95.

[13] Chan H L W, Zhao Z, Kwok K W, Choy C L, Alquié C, Boué C, Lewiner J. Polarization of thick polyvinylidene/trifluoroethylene copolymer films [J]. Journal of Applied Physics, 1996, 80(7): 3982-3991.

[14] Li Jinhua, Yuan Ningyi, Chan H L W. Preparation of PCLT/P(VDF-TrFE) pyroelectric sensor based on plastic film substrate [J]. Sensors and Actuators A, 2002, 100(2/3): 231-235.

[15] Kwok K W, Chan H L W. Comparison of the resonance characteristics of 1-3 composites of PZT in epoxy and PZT in P(VDF-TrFE) copolymer [J]. Ferroelectrics, 1997, 195(1/4): 119-122.

[16] 胡 渊，龚国斌，曹东升，江洪建，万建国. 压电/磁致伸缩/环氧树脂层合复合材料的磁电效应及其频响特性 [J]. 复合材料学报，2007，24(4)：29-33.
Hu Yuan, Gong Guobin, Cao Dongsheng, Jiang Hongjian, Wan Jianguo. Magnetoelectric effect and its frequency response for PZT/Terfenol-D/epoxy laminate composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(4): 29-33.

[17] Furukawa T, Ishida K, Fukada E. Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(7): 4904-4912.

[18] 蔡 俊，周保学，蔡伟民. 导电相对压电复合材料吸声性能的影响 [J]. 复合材料学报，2006，23(3)：87-90.
Cai Jun, Zhou Baoxue, Cai Weimin. Effect of electric conduction phase on acoustic absorption property of the piezoelectric composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 87-90.

[19] Ruschau G R, Newnham R E, Runt J, Smith B E. 0-3 ceramic/polymer compsite chemical sensors [J]. Sensors and Actuators A, 1989, 20(3): 269-275.

[20] Cai N, Zhai J, Nan C W, Lin Y, Shi Z. Dielectric, ferroelectric, magnetic, and magnetoelectric properties of multiferroic laminated composites [J]. Physical Review B, 2003, 68(22): 224103-1-224103-7.

[21] Pablo M F, Tunniclie D L, Dilip K. Dielectric properties and spatial distribution of polarization of ceramic + polymer composite sensors [J]. Materials Research Innovations, 2001, 4(5/6): 334-339.

[22] Olszowy M, Pawlaczyk C, Markiewicz E, Kulek J. Dielectric and pyroelectric properties of $BaTiO_3$-PVC composites [J]. Physica Status Solidi A, 2005, 202(9): 1848-1853.

[23] Zhang Q Q, Chan H L W, Choy C L. Dielectric and pyroelectric properties of P(VDF-TrFE) and PCLT-P(VDF-TrFE) 0-3 nanocomposite films [J]. Composites Part A, 1999, 30(2): 163-167.

[24] Muralidhar C, Pillai P K C. Dielectric behavior of barium titanate ($BaTiO_3$)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composite [J]. Journal of Materials Science Letters, 1987, 6(3): 346-348.