复 合 材 料 学 报 第22 卷 第5 期 10 月 2005 年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 5 October 2005

文章编号: 1000-3851(2005) 05-0078-05

0-3 型陶瓷/ 聚合物压电复合材料的压电性能研究

胡 南, 刘雪宁, 陈 飞, 杨治中*
(中国科学院 广州化学研究所, 广州 510650)

摘 要: 采用溶液共混法和热压法分别制备了PZN-PZT/ PI 、PZN-PZT/ PVDF 0-3 型压电复合材料, 所得材料具有较高的压电常数和良好的可柔性加工性能。并研究分析了无机压电陶瓷种类、含量, 压电聚合物类型、制备工艺与极化参数对压电系数 d_{33} 的影响, 在一定程度上提供了提高0-3 型聚合物 陶瓷压电复合材料的压电性能的途径。

关键词: 压电复合材料; 压电系数; 压电聚合物; 压电陶瓷粉末; 极化
中图分类号: TB 332 ; TB 39 **文献标识码**: A

PIEZOELECTRIC PROPERTY OF 0-3 PIEZOELECTRIC CERAMIC/ POLYMER COMPOSITES

HU Nan , LIU Xuening , CHEN Fei , YANG Zhizhong *
(Guangzhou Institute of Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510650 , China)

Abstract : PZN-PZT/ PI , PZN-PZT/ PVDF 0-3 piezoelectric composites were fabricated using solution blended and hot pressing processes . The piezoelectric constant d_{33} and flexibility of the materials are excellent . The common character of 0-3 piezoelectric ceramic/ polymer composites was discussed . The dependence of type and mass fraction of ceramic powder , type of polymer and poling parameters on the piezoelectric coefficient d_{33} of piezoelectric composites was investigated . Some methods to improve the piezoelectric property of this kind of material were approached .

Keywords : piezoelectric composites ; piezoelectric coefficient ; polymer ; ceramic powder ; poling

压电陶瓷材料如锆钛酸铅(PZT) , 具有压电性能高和机电耦合系数大等特点, 但它的介电常数高、声阻抗大且耐冲击性能较差, 使其应用受到制约。而某些高分子材料, 如聚偏二氟乙烯(PVDF) , 其柔顺性好、声阻抗小, 但其压电系数和机电耦合系数较小, 温度特性和老化特性存在问题。将压电陶瓷材料与聚合物材料按一定的连通方式复合后, 则可制成既具有一定压电性, 又具有柔软性的压电复合材料。通常两相复合的压电复合材料有10 种连通方式[1] , 其中0-3 型压电复合材料是指压电陶瓷粉末分散于三维连续的聚合物基体中形成的复合材料。由于0-3 型压电复合材料缺乏所需的应力集中因素, 其中的压电陶瓷相极化比较困难, 使复合材料的压电系数相对较小。但由于该类材料与其它类型压电复合材料一样能提高优值(g_h 、$g_h d_h$) , 减弱脆性, 降低密度, 并且无需高温烧结, 成型加工缺陷少, 能耗低, 选择恰当条件能实现无机/ 高聚物两相间的良好界面结合与过渡, 具有可柔性加工性, 易于制造。其优异的可柔性加工性能[2] 得到了人们的青睐。

长期以来, 大部分研究者将高聚物基体(Polymer matrix) 仅作为起粘结剂作用的连续相看待, 对材料整体的压电功能没有贡献, 而忽视了不同相物料间相互作用的影响。进入20 世纪90 年代之后, 特别是在利用激光诱导压力脉冲通过对固体介质中的极化分布和空间电荷分布的测定, 对复合压电材料不同相及其界面进行深入探讨之后, 研究结果表明: 聚合物基体对具有不同尺寸(特别是小于亚微米尺度) 和形态的压电陶瓷相的取向、极化和组装排布具有很大的影响, 并与样品制备与加工技术以及极化条件密切相关[3] 。

根据Furukawa 等人早期推出的公式[4] , 0-3 型压电复合材料的压电活性主要取决于陶瓷粉末的

收稿日期: 2004-11-15 ; 收修改稿日期: 2004-12-27
通讯作者: 杨治中, 研究员, 研究方向: 压电复合材料 E-mail : zzyang@gic.ac.cn

特性：$d_{33}' = 15v\varepsilon d_{33}/(1 - v)(2 + 3v)\varepsilon$。式中：$d_{33}'$、$d_{33}$ 分别为压电复合材料及陶瓷的压电应变系数；v 为陶瓷体积分数；ε、ε 为聚合物及陶瓷的介电系数。人们通过采用不同材料工艺，提高0-3 型压电复合材料的敏感性，使 d_{33}、d_h 及 g_h、$g_h \cdot d_h$ 在不同程度上得到提高。本文中通过对压电陶瓷、高聚物基体及加工成型方法的合理选取及其它影响因素的综合控制制备压电常数较高且柔性加工性能良好的压电复合材料。基于实验结果，本文中总结并讨论了不同极性与类型的高聚物及各种组合与工艺参数对 d_{33} 的影响关系。

1　实　验

1.1　实验材料

铌锌锆钛酸铅(PZN-PZT)压电陶瓷粉体，平均粒径为2 μm，由信息产业部第七研究所提供；聚偏氟乙烯(PVDF)为 Hylar 5000 型氟碳涂料用材，并无特殊头尾接结构和高结晶度，由慧智公司提供；可溶、可融性线形聚酰亚胺(PI)溶液，固含量18 %，由慧智公司提供。

1.2　试样制备

PZT-PZN/PVDF 压电复合材料采用热压成型法制备：成型温度为180 ℃，压力为20 MPa。

PZT-PZN/PI 压电复合材料采用溶液共混法[5]制备：PZT-PZN 压电陶瓷粉末与线性可溶聚酰亚胺在二甲基乙酰胺(DMAC)中溶解混合后，超声分散，得到反应预混物；将反应预混物浇膜，并在常温下抽真空0.5 h；反应物逐步升温使材料完全固化，即得到产物。

样品直径均为9 mm，厚度为0.3 mm。

1.3　性能测试

样品经表面处理后，真空镀铝形成电极，进行极化和相关压电、介电性能等测试。极化在设定温度的硅油油浴中进行。

用扫描电镜观察压电复合材料的断面形貌；用 ZJA-2 型准静态测试仪(中科院声学所)测量压电复合材料的压电应变常数 d_{33} 值；用401ALRC 测试仪(惠普公司)直接测量复合材料的电容 C。相对介电常数 ε 通过下式求得。

$$\varepsilon = 4Ct/\pi\Phi^2\varepsilon$$

式中：t 为所测试样的厚度；Φ为所测试样的直径；ε 为真空介电常数。计算得到对应的 d_{33} 值。

2　结果与讨论

2.1　复合材料中压电陶瓷质量含量对压电复合材料性能的影响[6]

采用热压成型法制备的 PZT-PZN/PVDF 压电复合材料，其性能参数如表1 所示。

表1　不同质量分数复合材料 PZT-PZN/PVDF 的介电性能与压电性能

Table 1　The dielectric and piezoelectric properties of different mass fractions of PZT-PZN/PVDF

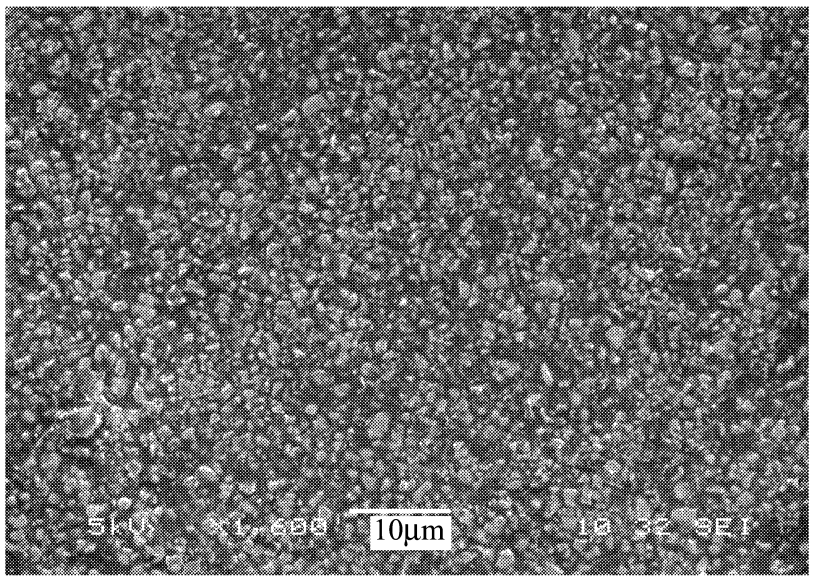
PZT-PZN / %	Piezoelectric constant d_{33}/(pC · N^{-1})	Dielectric constant ε	Dielectric dissipation tan δ
50	10.9	23.99031	0.01
60	15.2	24.6559	0.01
70	54.2	26.0102	0.01
75	158.2	26.6559	0.02
80	218.6	61.30856	0.03
85	245.2	76.97415	0.02
90	269.3	79.96769	0.04

随着压电陶瓷质量分数的增加，压电复合材料的压电常数、介电常数增加。但当 PZT-PZN 质量分数超过90 % 时，压电聚合物难以再形成连续相(如图1(b))，从而使压电复合材料的柔性变差，无实际使用价值。在实际应用中，选用压电陶瓷质量分数为80 %～85 % 的配方(如图1(a))，此时的复合材料既具有较强的压电性能，又具有一定的柔性。

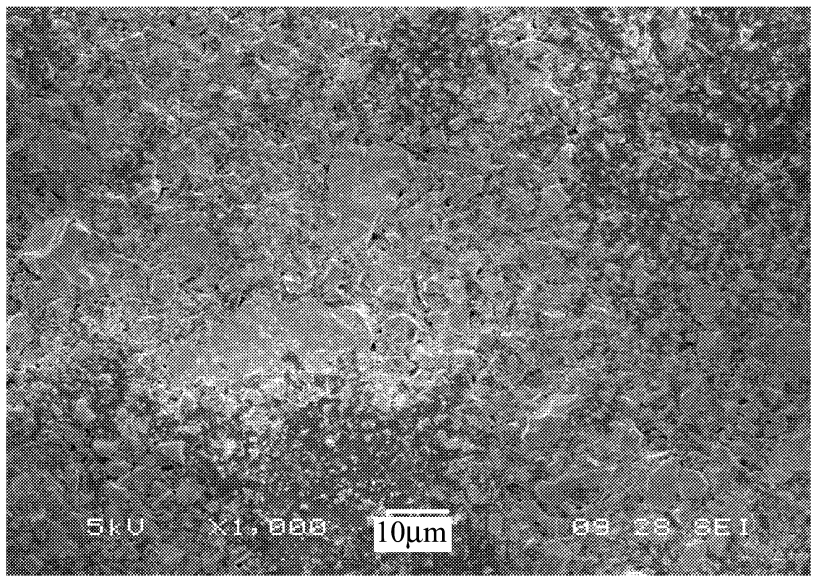
2.2　选取不同聚合物基体对压电复合材料性能的影响

PZT-PZN/PVDF 和PZT-PZN/PI 压电复合材料的压电常数 d_{33} 与 PZT-PZN 含量的关系如图2 所示。

可以看出，在同一种 PZT-PZN 作为无机压电相时，以 PI 为基体的复合材料的压电系数 d_{33} 比以通用涂料级 PVDF(不添加压电陶瓷时压电常数 d_{33} 值为1pC · N^{-1})为基体的复合材料高。由此可见，在0-3 型压电复合材料的制备过程中，压电高聚物的选取是很重要的影响因素之一，高聚物基体会对复合材料的综合性能发生影响。如 PI 极性较强，压电性能较好，该材料克服了 PVDF 使用温度较低的限制，且材料极化性能很好，可以在较高的极化温度和极化电场下使材料达到充分有效的极化，从而最终获取压电性能较高的压电复合材料。虽然 PI 本身较 PVDF 脆，但在控制适当的陶瓷添加量和成型工艺、温度的条件下仍能获得柔韧性和加工性能良好的复合材料。考虑以上因素的影响，在进行0-3 型压电复合材料的设计时，要充分考虑压电高聚物的合理选取。



(a) 80% PZN-PZT



(b) 90% PZN-PZT

图1　PZN-PZT/ PVDF 复合材料断面的SEM 照片

Fig. 1　SEM micrographs of fracture of PZN-PZT/ PVDF composites with different mass fractions of PZN-PZT

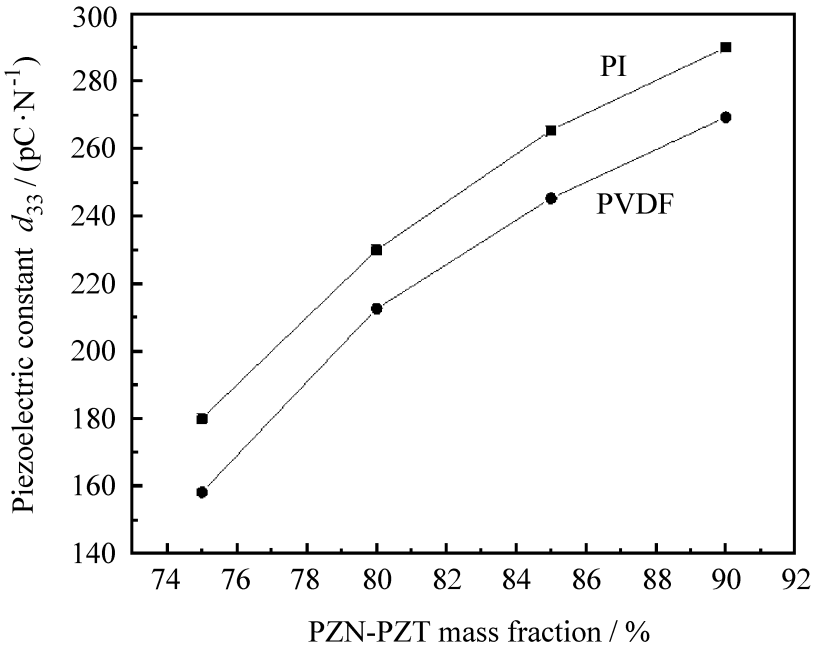


图2　不同聚合物下，复合材料的压电系数 d_{33} 与 PZT-PZN 含量的关系

Fig. 2　The relationships of mass fraction of PZT-PZN and piezoelectric coefficient d_{33} with different polymers

2.3　压电陶瓷种类、含量对压电复合材料性能的影响

如前所述，由表1 可以看出，无机陶瓷的质量分数越大，d_{33} 就越高，所以陶瓷粉体的质量分数对复合材料的压电性有重要的影响。与此同时，采用介电常数不同的PZT-PZN 无机陶瓷(高介料(介电常数1900)，低介料(介电常数1200))对制得的压电复合材料的 d_{33} 也有较大的影响。从图3 中可以看出，当PZT 体积含量相同时，介电常数较小的PZT-PZN 制得的压电复合材料的 d_{33} 较大。此结论与 Furukawa 等人早期推出的公式[4] $d'_{33} = 15v\varepsilon d_{33}/(1-v)(2+3v)\varepsilon$ 相符。

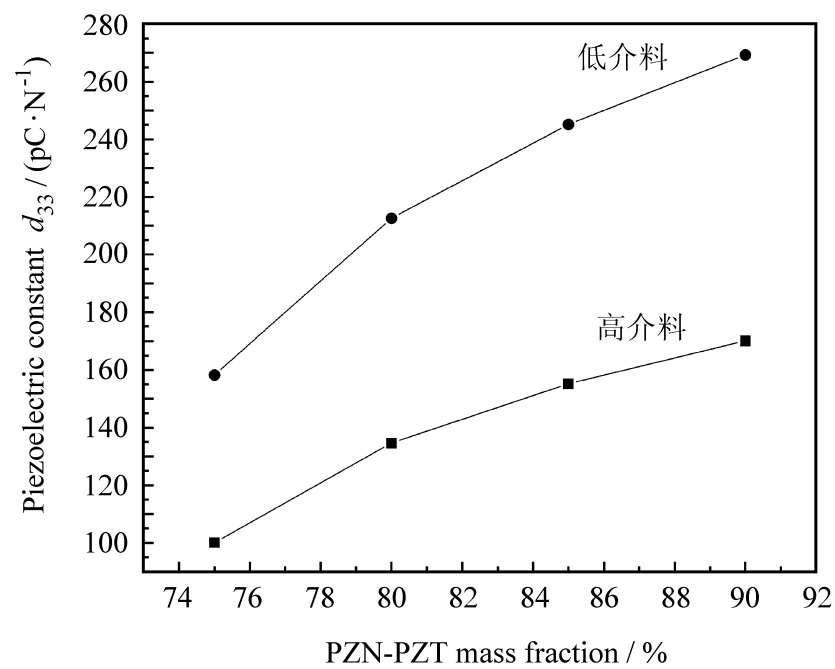


图3　不同陶瓷材料下，复合材料的压电系数 d_{33} 与 PZT-PZN 含量的关系

Fig. 3　The relationships of mass fraction of PZT-PZN and piezoelectric coefficient d_{33} with different PZT-PZN

2.4　极化参数对压电复合材料性能的影响

将PZT-PZN 的含量分别为75 %、80 %、85 %、90 % 的压电复合材料在110 ℃硅油中、指定极化电场强度下极化后，室温下放置24h 后，在ZJ-2 型准静态测量仪上测试压电系数 d_{33}。

2.4.1　极化电场强度 E 对压电复合材料性能的影响

由图4 可见，随极化电场 E 的增加，复合材料压电系数 d_{33} 增加。当电场强度超过一定限度时(此处为8 MV/ m)，d_{33} 趋于饱和。在实际应用中，受材料击穿强度的限制，存在最佳极化电场 E_s。

2.4.2　极化时间t 对压电复合材料性能的影响

极化时间t 对压电复合材料性能的影响如图5 所示。由图5 可见，在饱和电场 E_s 下，复合材料压电常数 d_{33} 先随极化时间t 的增加而迅速增加。极化一定时间后，d_{33} 趋于平缓，保持不变。延长极化时间虽能在一定范围内提高极化效果，但时间过长时，对制品压电系数的提高贡献不大，且生产效果不高。

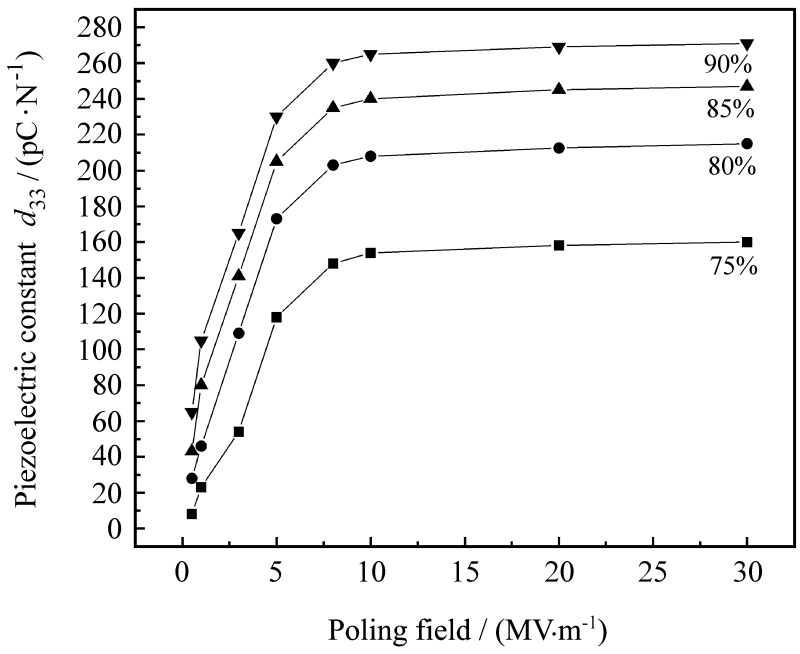


图 4　极化电场对 PZN-PZT/ PI 复合材料 d_{33} 值的影响

Fig. 4　Effect of poling field on d_{33} of PZN-PZT/ PI composites

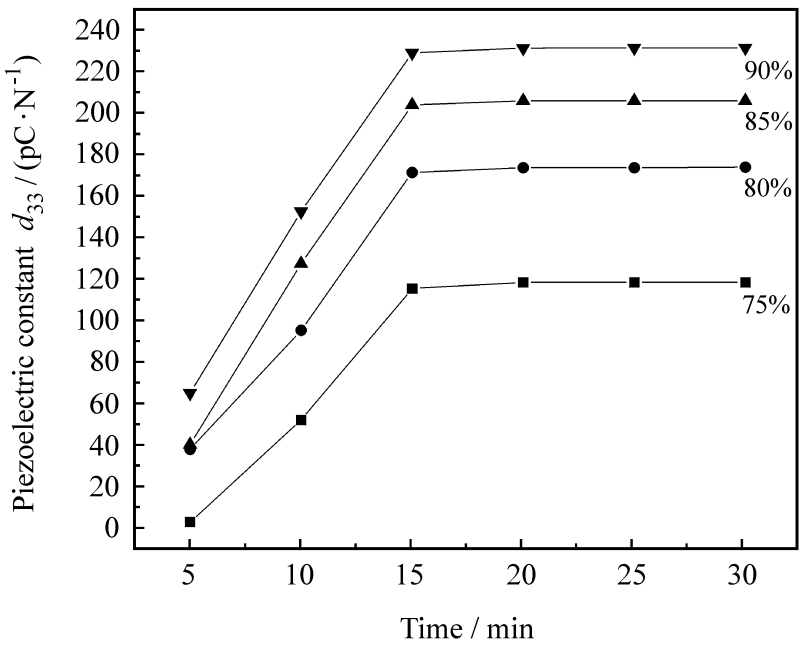


图 5　压电复合材料的压电系数 d_{33} 与极化时间 t 的关系

Fig. 5　The relationships of polarization time and piezoelectric coefficient d_{33}

2.4.3　制备工艺的影响

由于材料在极化过程中需要加高压电场，为避免该过程中发生样品的边缘放电、击穿等现象，保证材料的有效极化，在制备过程中对样品的成型性能提出了较高的要求。压电复合材料多采用流延法[7] 和热轧挤压法[8]。流延法只适合于常温固化型聚合物，容易在材料中形成气孔等缺陷，性能较差，很难制得致密的压电复合材料，并且不适用于一些难溶聚合物；相比之下，热轧挤压法更容易制得致密均质的压电复合材料，但热轧挤压法工艺复杂，设备成本高，原料浪费量较大。采用模压/ 烧结工艺[9] 制备0-3 型压电复合材料，工艺简单，可操作性强，避免了上述缺点。此外，电极材料的选择及其附着力对于压电材料的极化及使用性能也将产生很大的影响。

3　结　论

(1)　同种材料，随着压电陶瓷质量分数的增加，压电复合材料的压电常数、介电常数增加。但当 PZT-PZN 质量分数超过90% 时，压电聚合物难以再形成连续相，从而使压电复合材料的柔性变差。

(2)　在同一种 PZT-PZN 作为无机压电相时，以 PI 为基体的复合材料的压电系数 d_{33} 比以 PVDF 为基体的复合材料高。在0-3 型压电复合材料的制备过程中，压电高聚物的选取是很重要的影响因素之一，高聚物基体会对复合材料的综合性能发生影响。

(3)　不同种类压电陶瓷材料，在无机陶瓷含量相同时，介电常数较小的 PZT-PZN 制得的压电复合材料的 d_{33} 较大。

(4)　随极化电场 E 的增加，复合材料压电系数 d_{33} 增加，当电场强度超过一定限度时(此处为 8 MV/ m)，d_{33} 趋于饱和。在实际应用中，受材料击穿强度的限制，存在最佳极化电场 E_s。在饱和电场 E_s 下，复合材料压电常数 d_{33} 随极化时间 t 的增加而迅速增加。极化一定时间后，d_{33} 趋于平缓，保持不变。但时间过长时，对制品压电系数的提高贡献不大且生产效果不高。

由压电陶瓷与聚合物复合而成的0-3 型压电复合材料的研究已取得很大进展，其压电优值大大高于单一压电陶瓷材料。但电性能参数仍相对较低，而且力学性能、温度特性、老化特性还需要通过对压电高聚物基体的合理选择进一步提高。对其组分比例、复合过程等与压电性能的关联仍处于实验认识的阶段，其理论研究还需要我们进行进一步的探索研究与发展。

参考文献:

[1]　Newnham R E, Skinner D P, Cross L E, et al. Connectivity and piezoelectric pyroelectric composites [J]. Mater Res Bull, 1978, 13(5): 525-536.

[2]　赵方鸣，项瑞阳，闻获江. 0-3 型聚合物基压电复合材料的研究概况[J]. 武汉工业大学学报，1996，18(3): 1-6.
Zhao Fangming, Xiang Ruiyang, Wen Dijiang. The research of 0-3 polymer-based piezoelectric composite [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1996, 18(3): 1-6.

[3]　张冶文，陈永健，陈王丽华. PT/ P(VDF-TrFE) 中聚合物基体对压电效应的贡献[J]. 压电与声光，1998，20(6): 397-401.

Zhang Zhiwen, Chen Yongjian, Chenwang Lihua. Contribution of copolymer in the piezoelectric effect of PT/P(VDF-TrFE) composite [J]. Piezoelectrics and Acoustooptics, 1998, 20(6): 397-401.

[4] Furukawa T, Ishida K, Fkada E. Piezoelectric properties in the composite systems of polymer and PZT ceramics [J]. J Appl Phys, 1975, 50(7): 4904-4907.

[5] 李小兵, 田 莳, 李宏波. PZN-PZT 压电陶瓷及其PVDF压电复合材料的制备和性能[J]. 复合材料学报, 2002, 19(3): 70-74.
Li Xiaobing, Tian Shi, Li Hongbo. Preparation and properties of PZN-PZT piezoelectric ceramics and PZN-PZT/PVDF piezoelectric composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(3): 70-74.

[6] 邹小平, 张良莹, 姚 熹. 0-3 型压电陶瓷聚合物复合材料的制备与压电性[J]. 材料工程, 1997(7): 7-11.
Zou Xiaoping, Zhang Liangying, Yao Xi. Preparation and piezoelectric property of 0-3 piezoelectric ceramic-polymer composites [J]. Journal of Materials Engineering, 1997(7): 7-11.

[7] Shigenori E. Preparation of piezoelectric paints and application as vibration model sensors [J]. Intill Mater Syst Struct, 1994, 5(1): 140-146.

[8] 刘 颖, 张洪涛, 涂铭旌. 塑料对0-3 型锆钛酸铅压电复合材料性能的影响[J]. 功能材料, 1996, 27(5):434-442.
Liu Ying, Zhang Hongtao, Tu Mingjing. Effect of plastic on piezoelectric properties for PZT-plastic 0-3 composites [J]. Journal of Functional Materials, 1996, 27(5): 434-442.

[9] 王树彬, 徐廷献, 韩杰才, 等. PZT/PVDF 压电复合材料的制备及其性能研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 1-5.
Wang Shubin, Xu Tingxian, Han Jiecai, et al. Preparation and properties of piezoelectric composites of PZT/PVDF [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(4): 1-5.