第 15 卷 第 4 期 复 合 材 料 学 报 Vol 15 No. 4
1998 年 10 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA October 1998

陶瓷/聚合物复合材料的电性能及应用

郑占申 曲远方* 马卫兵 侯 峰
(天津大学材料系, 天津300072)

摘 要 介绍了多种陶瓷/聚合物复合材料在压电、介电、热释电等方面的电学性能及它们的开发应用概况, 并对一种崭新的陶瓷/聚合物复合材料——n 型 $SrTiO_3$半导体陶瓷/p 型半导体聚苯胺, 复合形成p-n 异质结的方法过程、电学性能及潜在应用进行了评述。

关键词 陶瓷, 聚合物, 复合材料, 电性能, 应用
中图分类号 TB39

复合材料是一种多相复合体系, 它可以通过不同质的组成、不同相的结构、不同含量及不同方式的复合而制备出来, 以满足各种用途的需要。复合材料的综合性能远优于各单独组元, 并且复合材料可以具有单独组元所不具备的新性质。

电子陶瓷和导电聚合物是制备具有某种电学性能的陶瓷/聚合物复合材料的主体材料。其中所选用的陶瓷材料有: 锆钛酸铅(PZT)、钛酸铅(PT)、钛酸钡($BaTiO_3$, BT)、钛酸锶($SrTiO_3$)、TiO_2、$MgTiO_3$-$CaTiO_3$、PbO、ZrO_2、SnO_2等。所选用的聚合物有: 聚偏氟乙烯(PVDF)、聚乙炔(PA)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰亚胺(PI)、聚苯硫(PPS)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)、聚甲基丙烯酸甲脂(PMMA)、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物(VDF-TrFE)、聚苯胺(PAn)等。根据研究目的, 可以有选择性地利用某些陶瓷材料和聚合物进行复合。

具有电学性能的陶瓷/聚合物复合材料是材料研究的新领域, 不论在其性能研究还是应用开发方面都取得了令人瞩目的进展, 正在引起人们的更大关注。这类陶瓷/聚合物复合材料在现代科学技术中已有不少应用, 并且这种应用领域在不断扩大。

1 具有压电性能的陶瓷/聚合物复合材料

具有压电效应的材料在实现电声换能、激振、滤波等方面有极广泛的用途。通常的压电材料有石英、罗息盐、压电陶瓷、压电聚合物等。其性能比较列于表1[1]。

由表1可以看出, 陶瓷压电材料如锆钛酸铅(PZT), 压电性能良好, 但其硬而脆的特性给它的成型加工带来困难, 不能获得任意形状, 并且耐冲击性能较差, 使其应用受到严重制约。而某些高分子材料, 如聚偏氟乙烯(PVDF), 其柔顺性好, 可制成大而均匀的薄膜, 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着问题。将陶瓷压电材料颗粒与聚合物材料复合(0-3型)后, 则可制得既具有一定压电性, 又具有柔软性的复合材料。陶瓷/聚合物复合压电材料制备方法简单、成本低廉、易于制成任意形状及大面积薄膜, 特别是它的阻抗容易和皮肤、水

收修改稿、初稿日期: 1997-09-08, 1997-04-23。 * 本文联系人

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

匹配, 可大量用于水声、电声、医疗仪器等领域。

表1　几种压电材料性能比较

Table 1　Comparison of the properties between some piezoelectric composites

材料	切型	密度 ρ/ $10^3 kg \cdot m^{-3}$	介电常数 ϵ/ϵ_0	压电常数/ $10^{-12} C \cdot N^{-1}$	压电常数/ $10^{-3} V \cdot mN^{-1}$	耦合系数/ %	声阻抗/ $10kg \cdot (m^2 s)^{-1}$
石英	X	2.65	4.5	20	50	10	14.3
罗息盐	45°X	1.77	350	275	90	73	5.6
$BaTiO_3$	Z	5.7	1700	78	5.2	21	30
PZT	Z	7.5	1200	110	10	30	30
PVDF	Z	1.76	12	20	190	10	1.9
PVDF+ PZT	Z			20	45		

1969年日本电器公司用锆钛酸铅(PZT)粉末与聚偏氟乙烯混合制成了最初的高聚物/陶瓷复合压电材料[2]。之后在70年代国外先后用钙钛矿陶瓷粉末与橡胶、树脂和聚合物等制成压电复合材料。国外有报道已制出200μm 厚的 PZT-PVDF 薄膜压电传感器, 它能用来感觉工件的边缘、棱角、几何尺寸和辨别织物等级并感觉温度, 被应用到机器人的手上[3]。

一种采用热轧挤压成膜法制备的 PZT-PVDF 复合压电材料, 膜厚50～100μm, 性能参数如表2。当 PZT 含量达90wt%时, d_{33}和相对介电常数较大, 但此时复合材料薄膜的脆性较大, 没有实用价值。选用80wt%～85wt%的 PZT 含量的配方较为适中, 既保证材料有较强的压电性, 又保证有一定柔软性[4]。

表2　d_{33}与 PZT 含量关系

Table 2　Relationship between piezoelectric coefficient d_{33} and PZT weight fraction

PZT 含量/wt%	$d_{33}/10^{-12} C \cdot N^{-1}$	相对介电常数	介质损耗
70	10.0	29.2	0.011
75	15.2	36.0	0.012
80	22.2	48.9	0.014
85	31.3	70.2	< 0.02
90	35.2	83.0	< 0.06

另有报道[5]采用热轧挤压成膜法制备了 PZT-环氧树脂 E20和 PZT-尼龙 PZ1010压电复合材料, 属于0-3型, 两种压电复合材料的压电性能 d_{33}与 PZT 体积含量的关系如图1所示。

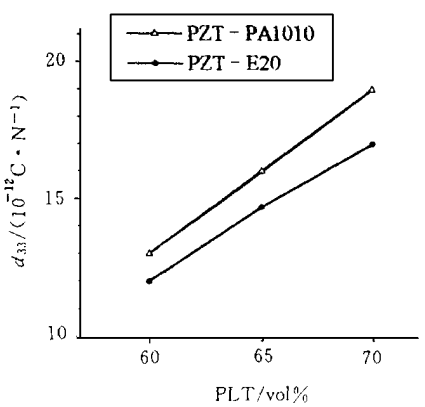

图1　d_{33}与 PZT 含量的关系

Fig. 1　PZT volume fraction dependence of piezoelectric coefficient d_{33}

另外有用热轧辊机制备的压电复合材料 PT-P(TeFE), 实验结果表明它具有良好的静水压特性。PT 含量为86wt%的复合材料具有最大的静水压压电优值, 是压电陶瓷 PZT 的最大优值(约为$200 \times 10^{-15} m^2/N$)的7倍[6]。

尽管高聚物/陶瓷复合压电材料的研究已取得很大进展, 但其电性能参数仍是较低, 并且其力学性能、温度特性、老化特性也有待提高, 今后可以从选用不同的陶瓷和聚合物材料、对陶瓷颗粒表面进行处理、采用多种复合型(0-3型、1-3型等)、优化最佳配合比例等方面着手进行研究, 以提高各项性能指标。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

2 具有介电性能的陶瓷/聚合物复合材料

具有介电性能的陶瓷、聚合物或陶瓷/聚合物复合材料可以用来制造电容器。随着电子技术迅速发展和广泛应用,对电子元件提出大容量、小体积、长寿命、高可靠性等新要求。对此人们进行了广泛研究,尤其在陶瓷/聚合物复合方面,早在八十年代,美国的D. K. Dagupta 和 K. Doughty 就将 PZT 粉末和 PVDF 经物理共混的方法制造了高聚物/陶瓷复合介电材料。

最近几年,$BaTiO_3$/PVDF 介电复合材料引起人们极大的关注,有不少涉及此材料组分比、介电性、热释电性、电阻率和电滞后行为的研究和报告发表,对影响其介电性的诸因素有较深入的探讨。印度的Muralidhar 和 Pillai[7,8]研究发现$BaTiO_3$重量分数为70%的$BaTiO_3$/PVDF 复合材料,其介电常数最大,为133.3(10Hz, 30℃),只有这种组分比的材料,介电常数高于所推算的介电常数128.0。

王庭慰等[9,10],采用化学沉淀法钛酸钡粉末与聚苯乙烯湿法共混(方法1)、化学沉淀法钛酸钡粉末与苯乙烯溶液聚合(方法2)以及化学沉淀法钛酸钡粉末表面经丙烯酸处理后与苯乙烯溶液聚合(方法3)制备了高聚物/陶瓷复合介电材料,其性能对比见表3。发现采用后两种方法复合后的钛酸钡颗粒表面发生界面变化,形成活性界面,使得溶液聚合法和表面处理后溶液聚合所得到的材料具有较低的介电损耗,在高频下能保持较高的介电系数。

表3 制备方法对介电性能的影响

Table 3 Effect of preparation methods on dielectric properties

制备方法	BT 含量/vol%	10^3Hz		50×10^3Hz	
		ϵ	tgδ	ϵ	tgδ
方法1	30.3	42.61	0.335	21.77	0.569
方法2	31.2	35.1	0.044	21.98	0.0053
方法3	39.5	47.1	0.033	37.72	0.0071

人们选用不同的陶瓷和聚合物进行复合,并不断探索复合工艺,只是到目前为止陶瓷/聚合物复合材料的介电性能还没有达到令人满意的地步,仍然可以从选用不同的陶瓷和聚合物材料、对陶瓷颗粒表面进行处理、采用多种复合型(0-3型、1-3型等)、优化最佳配合比例、改进加工制作过程等方面进行研究,提高其介电性能。总之利用高聚物材料的优良的力学性能、成膜性和陶瓷材料的高介电性能进行复合仍然是探索解决电容器容量小、体积大的缺点的途径之一。

3 具有热释电性能的陶瓷/聚合物复合材料

具有热释电性能的材料在红外探测、图像装置及其它各方面有非常广泛的应用前景。陶瓷/聚合物热释电复合材料不仅具有良好的热释电性,而且柔性好、制备方法简单、成本低、易制成任意形状的器件和大面积均匀薄膜,受到了很大的重视。用陶瓷粉末与聚合物制备的具有热释电效应的复合体,有:TGS-PVDF、PZT-PVDF、和BT-PVDF 等。

硫酸三甘氨酸(TGS)较早就被用作制备热释电探测器材料。它具有热释电系数大,介电常数低,在频率和面积变化很大的范围内有最佳灵敏度以及晶体容易培育等优点,但也存在脆性大、易破碎、不易加工成大面积薄片、生产周期长和成本高等缺点。PZT、BT 等压电陶瓷材料也存在类似 TGS 的缺点。聚偏氟乙烯(PVDF)是一种有机高分子材料,它具有柔性好、介电系数小和容易制成大面积均匀薄膜等优点。经过晶化和极化处理的β相 PVDF 还具有一定的热释电性,但热释电系数要比 TGS 单晶小一个数量级以上[11]。而利用压电陶瓷/聚合物复合,无疑是探索制备高性能热释电材料的一个途径,以此为出发点,人们进行了很多的研究工作。并且近年来,在热释电复合材料的研究方面取得了明显进展。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

其中, 符史流等[12]研制的 TGS/PVDF 复合膜具有较低的介电常数和较大的热释电系数。当两种原材料的体积比约为1: 1时, 热释电系数达到最大, 为1. 00nC/cm²℃, 但只能工作于33℃以下, 这是其不足之处。另有文献[13]所测 TGS-PVDF 复合材料体积比约为1: 1时, 热释电系数达到最大, 为7. 00nC/cm²℃(50℃时)。印度的 Muralidhar 和 Pillai[7, 8]研究了 $BaTiO_3$/PVDF 复合材料, 发现 $BaTiO_3$ 的含量为70wt% 的BT-PVDF 复合材料(体积比接近1: 1), 其热释电系数最大, 为1. 00nC/cm²℃。邹小平等[14]分析了 TGS-PVDF、PZT-PVDF 和 BT-PVDF 热释电复合材料的实验结果认为, 0-3型压电陶瓷/聚合物复合材料具有乘积性质, 当两个组元的体积分数约为0. 5时, 其热释电系数取极大值, 这与以上的研究结论相同。

陶瓷/聚合物热释电复合材料有着诱人的应用前景, 但热释电系数不是很高和使用温度低仍是制约其应用的关键因素, 同样也须从选用不同的陶瓷和聚合物材料、对陶瓷颗粒表面进行处理、采用多种复合型(0-3型、1-3型等) 、优化最佳配合比例、改进加工制作过程等方面着手加以解决。

4　钛酸锶/聚苯胺复合材料的研究进展

某些陶瓷/聚合物导电复合材料具有某些无机半导体材料的开关效应(即该材料的导电性随外加电场的改变而发生大幅度变化的特性, 也即压敏特性)。因此, 由这种导电复合材料所制成的器件在雷管点火电路、自动控制电路、脉冲发生电路、雷击保护装置等多方面有着广阔的应用前景。

聚苯胺具有电磁波吸收、电致变色、导电性能好、价廉易得等优异特性, 是导电高聚物的研究热点[15, 16, 17]。聚苯胺的导电性是通过质子酸掺杂获得的[15]。随掺杂浓度不同, 聚苯胺由绝缘体变为 p 型半导体, 其电导率为 10^{-13}～10^{-1}～10Scm^{-1}[16]。n 型 $SrTiO_3$ 半导体陶瓷具有优良的晶界特性[18]。利用 n 型 $SrTiO_3$ 半导体陶瓷片与 p 型聚苯胺复合而成的复合材料具有良好的整流特性和压敏特性[19, 20], 所制成的器件有望用于压敏可控装置及大规模集成电路的压敏保护及报警装置。

从目前文献来看, n 型 $SrTiO_3$ 半导体陶瓷片与 p 型聚苯胺的复合方式有两种, 其方法一是[19]: 将本征聚苯胺溶于 N-甲基吡咯烷酮制成溶液, 再将其涂敷于经5% HF 酸腐蚀或抛光的施主掺杂的 n 型 $SrTiO_3$ 半导体陶瓷片的表面, 然后在烘箱或红外灯下热处理。经热处理后的试样在1mol/L 盐酸中将聚苯胺改性为 p 型半导体; 其方法二是[20]: 将苯胺单体制成电解液(0. 5M 苯胺/硫酸溶液, pH = 1), 把经抛光腐蚀后的陶瓷片作为阳极, 另有铂片作为阴极, 外接直流电源(10mA), 通电10min, 用电化学聚合法使苯胺单体在陶瓷片表面聚合成聚苯胺。

用上述两种方法制成的 n 型陶瓷与 p 型聚苯胺的复合试样, 在界面处形成 p-n 异质结。该异质结属于突变反型异质结中的正反向势垒型。

文献[19]对复合试样进行了测试, 复合前, 纯 $SrTiO_3$ 陶瓷的压敏电阻非线性系数 α 值为2. 0～2. 2, 而复合了不同厚度聚苯胺的试样 α 值最高可达3. 3。

文献[20]对复合试样进行了测试, 其典型的 I-V 特性曲线如图2所示, 其典型的 ln$J$-V 特性曲线如图3所示。测得复合后材料的 α= 3. 76。

n 型 $SrTiO_3$ 半导体陶瓷/p 型聚苯胺复合材料的压敏系数不是很高, 并且聚苯胺的电致变色特性也未得到开发, 今后可以从换用 $BaTiO_3$ 等半导体陶瓷、陶瓷表面处理、改变电解液种类和浓度、采用恒电位法或循环电位法聚合等方面进行研究, 以制备性能更优的 n 型半导体陶瓷/p 型聚苯胺复合材料。使用低电阻、浅颜色的陶瓷材料与聚苯胺进行复合或许还能得到电致

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

变色特性。

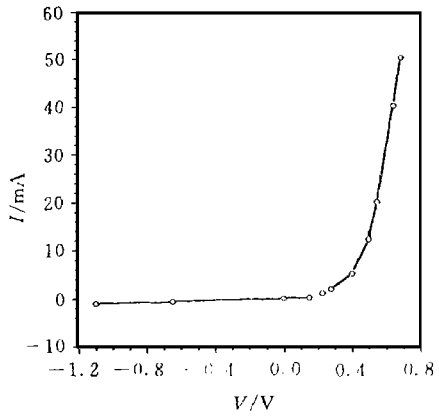

图2 I-V 关系曲线

Fig. 2 The I-V relationship of the p-n heterojunction

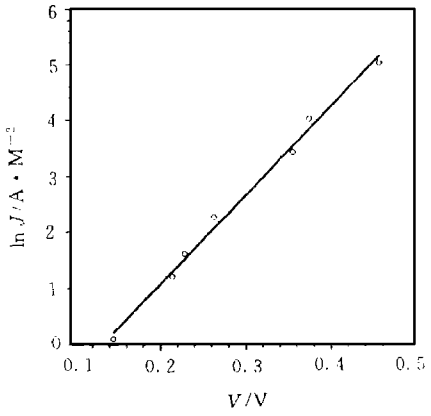

图3 ln J-V 关系曲线

Fig. 3 The ln J-V relationship of the p-n heterojunction

5 结束语

陶瓷/聚合物复合材料是一类具有广泛应用前景的功能材料, 在电子领域它可以制成多种电子元件, 作为实用元件或许在有些方面暂时还比不上无机导体或半导体材料, 还有许多问题需要解决, 其开发应用仍然处于起步阶段, 对其组分比例变化、复合过程方式等与电学性能的关联仍然处于实验认识的水平, 对其复合界面的理论研究也是刚刚开始, 还要进行漫长而艰苦的探索, 需要我们对这些材料的开发给予足够的重视。

参 考 文 献

1 AD-A055729. 1996
2 坂野久夫 固体物理, 1988, 23 (8): 133
3 裴柳进等 压电与声光, 1996, 18 (3): 185
4 王丽坤等 压电与声光, 1995, 17 (6): 40
5 刘颖, 张洪涛, 涂铭旌 复合材料学报, 1997, 14(1): 12
6 邹小平等 压电与声光, 1996, 18 (5): 346
7 Muralidhar C, Pillai P K C. J Mater Sci Lett, 1987, 6 (3): 346
8 Dolly Siha, Pillai P K C. J Mater Sci Lett, 1989, 8 (6): 673
9 王庭慰等 功能高分子学报, 1996, 9 (2): 31
10 王庭慰等 高分子材料科学与工程, 1996, 12(5): 53
11 Bergman J B. Appl Phys Lett, 1971, 18: 203
12 符史流 功能陶瓷, 1993, 24(4): 352
13 Wang M, Fang C S, Zhou H S. Ferroelectrics, 1991, 118: 191
14 邹小平. 压电与声光, 1995, 18(6): 418
15 Genies E M, Boyle A, Lapkowski M, *et al*. Synthetic metal, 1990, 36: 139
16 张贵萍, 龚克成 高分子材料科学与工程, 1993 (3): 7
17 Yang L S, Shan Z Q, Hou P C, *et al*. J of Power Sources, 1993, 43~44: 499
18 Kutty T R N, Ravi V. Mater Sci and Eng, 1993, B20: 271
19 曲远方, 马卫兵, 徐廷献, 等. 天津大学学报, 1996, 29 (10) 增刊: 109
20 Qu Y F, Zhang G, Ma W B, *et al*. Synthetic metal, 1997, 89: 57~62

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

ELECTRIC PROPERTIES AND APPLICATIONS OF CERAMIC-POLYMER COMPOSITES

Zheng Zhanshen　Qu Yuanfang　Ma Weibing　Hou Feng
(Department of Materials, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract　In this paper, the piezoelectric properties, dielectric properties, pyroelectric properties of some ceramic-polymer composites and their applications are introduced. And the preparation process, electronic properties and potential applications of n-$SrTiO_3$/p-PAn heterojunction are also are reviewed.

Key words　ceramics, polymers, composites, electric properties, application

(上接第13页)

1.2　美国低成本复合材料研究开发计划的动向

欧美研究开发计划的特点是现实目标明确, 面向实机改进和提高性能, 面向批量生产降低成本等。这些计划的概况示于表1。

表1　美国的低成本复合材料结构研究开发计划[2]

计划名称	资助者	参加公司	预算	期间	研究目的	主要低成本技术
DMLCC (Design & Manufacturing of Low Cost Composites)	空军	Boeing MDC GE Bell	$ 50M	～97	以F-22为模特的批生产飞机低成本制造工艺研究 与以往复合材料结构相比降低成本50%	RTM keel frame, Towplacement skin, Hot-drape-formed stringer, Thermoplastic LDF, Pultrusion, FW, Braiding, Micro-rod pultruded
AFS (Advanced Fuselage Structure)	海军 NASC		$ 30M	3年	以F/A-18E/F的固定翼外壳为对象减重20%, 降低成本30%	DuPont LDF prepreg 等
LCCP (Low Cost Composite Processing)		Pratt & Whitney MDC			小批量、试制机的低成本制造工艺研究	FW duct, Plaster tool 等
ACT (Advanced Composite Technology)	NASA	Boeing 等多公司		10年	材料开发, 计算技术, 革新设计, 制造方法的开发 比原金属结构降低成本25%	Textile preform RTM, Powder coated prepreg, Commingled towpreg, Net-shaped fiber preform, 3D weaving, Braiding, Knitting, Stitching
ATCAS (Advanced Technology Composite Aircraft Structure)	NASA	Boeing MDC			以宽体商用机机身为对象, 开发减重低成本复合材料结构, 代替金属结构	

(空栏内容不详)

(下转第23页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n