

PVDF/PZNZT 压电复合材料的结构与性能

陆翠敏*, 孟欢, 刘庆锁, 张巨

(天津理工大学 材料科学与工程学院, 天津 300384)

摘要: 为了扩展压电复合材料的应用领域, 首先, 通过固相合成法制备了 0-3 型聚偏氟乙烯(PVDF)/Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.05}Zr_{0.47}Ti_{0.48}O₃ (PZNZT) 压电复合材料; 然后, 研究了 PVDF 含量对 PVDF/PZNZT 复合材料物相、显微结构及性能的影响。结果表明: PZNZT 陶瓷粉料与 PVDF 粉料混合后, 其平均粒度接近于纯 PVDF 粉料的。于 220 °C 下烧结后, PVDF/PZNZT 复合材料在 XRD 谱图中主要显现出 PZNZT 钙钛矿结构的衍射峰。当 PVDF 含量较低时, PZNZT 陶瓷晶粒间的结合较松散; 随着 PVDF 含量的增加, 陶瓷晶粒几乎都被 PVDF 相包围。因显微结构不同, 不同 PVDF 含量的 PVDF/PZNZT 复合材料在极化电场中呈现出不同的串、并联电路。极化后, 5wt% PVDF/PZNZT 复合材料的电性能最佳, 其介电常数为 116、介电损耗 $\tan \delta$ 为 0.04、压电常数为 48 pC/N 且机电耦合系数为 0.28。随 PVDF 含量的增加, PVDF/PZNZT 复合材料的居里温度降低, 维氏硬度有所增加, 但仍小于纯 PZNZT 压电陶瓷的硬度。所得结论显示 PVDF/PZNZT 压电复合材料的性能可以满足水声、电声及超声换能器等的要求。

关键词: 压电复合材料; 粒度; 物相; 显微结构; 性能

中图分类号: TM282 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)03-0628-07

陶瓷/聚合物压电复合材料是将压电陶瓷与聚合物通过一定方式复合的新型功能材料。压电复合材料的密度和声速远低于压电陶瓷, 故其声阻抗小, 易与空气、水和生物组织实现声阻抗的匹配, 满足水声、电声及超声换能器等方面的要求^[1-5]。另外, 这种复合材料可以在超高频下工作, 适用于高清医学成像设备^[6]。

压电复合材料按连通形式理论上可分为 10 种复合类型: 0-0、0-1、0-2、0-3、1-1、1-2、1-3、2-2、2-3 和 3-3。现阶段研究较多的是 0-3、1-3 和 2-2 型压电材料。与其他连通形式相比较, 0-3 型聚合物/陶瓷压电复合材料的制备工艺过程比较简单, 且在制备过程中压电陶瓷的存在形态不发生改变, 因而 0-3 型压电复合材料在制备及性能上有一定的优势^[7-11]。

β 、 γ 及 δ 晶型的聚偏氟乙烯 (Polyvinylidene Fluoride, PVDF) 的分子结构具有极性, 压电效应明显, 在 -40~150 °C 的温度区间内可以长时间使用^[12]。因此, 笔者将压电陶瓷与 PVDF 复合形成

0-3 型压电复合材料, 并研究 PVDF 含量对复合材料物相、显微结构及性能的影响。

1 材料及方法

所选用的压电材料为铌铋锆钛酸铅体系 (Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.05}Zr_{0.47}Ti_{0.48}O₃, PZNZT), 聚合物为 PVDF。制备 PVDF/PZNZT 复合材料时, PVDF 的含量 (以复合材料总量为标准) 分别为 1wt%、2wt%、5wt% 和 10wt%。所用原料有 Pb₃O₄、ZnO、Nb₂O₅、ZrO₂、TiO₂ (锐钛矿结构) 及 PVDF (主晶相为 β 相), 均为分析纯。

首先, 将原料按配方的化学计量称量, 以水为溶剂、玛瑙球为介质, 在尼龙罐中球磨 4 h 后烘干; 其次, 先将球磨粉料在 Al₂O₃ 坩锅中以 5 °C/min 的速度升温到 900 °C 并保温 2 h, 再向压电陶瓷粉料中加入聚乙烯醇, 造粒并压制成直径为 1 cm 的圆片坯体; 随后, 经同体系的粉料封埋并在 1240 °C 下烧结, 得到 PZNZT 压电陶瓷; 接着, 将 PZNZT 压电陶瓷手工研磨成一定粒度的粉料, 并分别加入

收稿日期: 2015-05-04; 录用日期: 2015-06-26; 网络出版时间: 2015-07-07 09:34

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150707.0934.002.html

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50972106); 国家级大学生创新创业训练计划(201210060013)

通讯作者: 陆翠敏, 博士, 讲师, 研究方向为压电及铁电材料。 E-mail: 32215186@qq.com

引用格式: 陆翠敏, 孟欢, 刘庆锁, 等. PVDF/PZNZT 压电复合材料的结构与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 628-634. LU C M, MENG H, LIU Q S, et al. Structures and properties of PVDF/PZNZT piezoelectric composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3): 628-634 (in Chinese).

1wt%、2wt%、5wt% 和 10wt% 的 PVDF, 经 4 h 球磨混料后加压制成直径为 1 cm 的圆片坯体; 然后, 将坯体片以 5 °C/min 的速度升温到 180~240 °C 并保温 1 h, 烧结后的试样经双面打磨后涂覆低温导电胶或粘贴导电胶带; 最后, 在 100 °C 的硅油中进行极化, 极化电压为 2.5 kV/mm, 时间为 30 min, 极化后先放置 24 h, 再测量电性能。

采用 Rise-2008 型激光粒度分析仪对混合原料进行粒度分析。通过日本精工株式会社的 TG DTA-6300 型综合热分析仪研究 PVDF 的温度特性及混合粉料的烧结温度。通过日本理学株式会社的 D/max-2500 型 X 射线衍射仪分析 PVDF 粉料及 PVDF/PZNZT 复合材料的物相。采用日本电子株式会社的 JSM-6700F 型扫描电镜观察烧结后复合材料自然表面的显微结构。采用排水法测量复合材料的体积密度。采用美国安捷伦公司的 Agilent-4294A 型阻抗分析仪测量复合材料的电容、谐振频率和反谐振频率, 并通过计算求出相应的介电常数、介电损耗 $\tan \delta$ 、机电耦合系数及机械品质因子。通过中科院声学所的 ZJ-3A 型准静态压电测量仪测量复合材料的压电常数。采用 HX-1000TM 型维氏硬度计测定复合材料的维氏硬度。

2 结果与讨论

2.1 粒度分布

图 1 为原料及 5wt% PVDF/PZNZT 混合粉料的粒度分布。可以看出, 粉料的粒度都呈正态分布, 具有一定级配, 所以颗粒之间更趋向于紧密堆积状态。由图 1(a) 可以看出, 纯 PZNZT 陶瓷粉料累计粒度分布为 50% 时的粒度为 2.5 μm , 即粉料的平均粒度约为 2.5 μm , 该粒度所对应的区间粒度分布达到 8.32%。从图 1(b) 及图 1(c) 中可以看出, 纯 PVDF 粉料及 5wt% PVDF/PZNZT 混合粉料的平均粒度均为 80 μm 左右。这是因为 PVDF 本身为由 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ 联接而成的长链高分子材料, 其分子量为 10^5 级, 有约 2 000 个重复单元, 伸展长度为 0.5×10^{-4} cm, 所以 PVDF 本身的粒度很大; PVDF 和 PZNZT 混合后, 在 2 种粉料的混合过程中, 长链的 PVDF 分子可能会包覆 PZNZT 陶瓷粉料或与 PZNZT 钙钛矿的晶格结构相联结, 进而导致 PVDF/PZNZT 混合粉料的平均粒度接近于纯 PVDF 粉料。

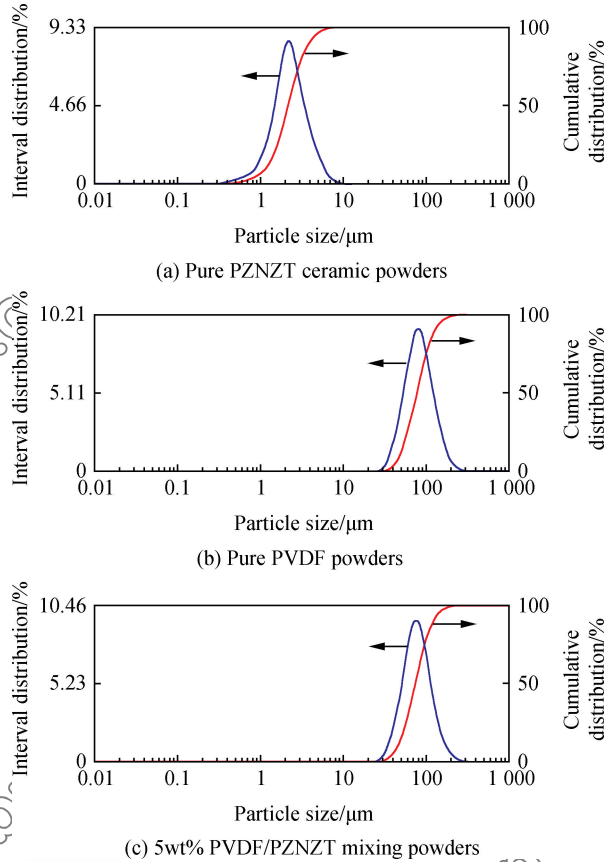


图 1 原料及 5wt% PVDF/PZNZT 混合粉料的粒度分布
Fig. 1 Distributions of particle size for raw materials and 5wt% PVDF/PZNZT mixing powders

2.2 纯 PVDF 粉料的温度特性

图 2 为纯 PVDF 粉料的 TG 和 DTA 曲线。可见, DTA 曲线于 175 °C 左右出现了小吸热峰, 而 TG 曲线没有明显变化; 综合 TG 和 DTA 曲线可以看出, PVDF 在 175 °C 之后开始软化。随着温度继续升高到约 500 °C, DTA 曲线上出现了明显的放

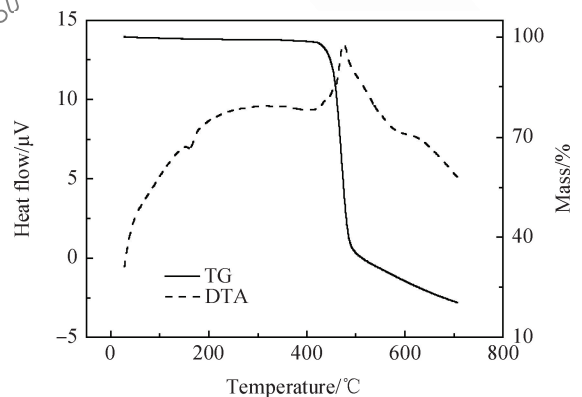


图 2 纯 PVDF 粉料的 TG 和 DTA 曲线
Fig. 2 TG and DTA curves of pure PVDF powders

热峰,同时 TG 曲线的下降也变得非常明显;这说明 PVDF 在 500 °C 时发生分解。因此,对于含有 PVDF 的 PVDF/PZNZT 复合材料来说,后续的烧结应选在软化温度(175 °C)以上、分解温度(500 °C)以下的区间内。

2.3 物相组成

图 3 为纯 PVDF 粉料的 XRD 谱图。可以看出,主晶相为 α -PVDF 和 β -PVDF,其中 $2\theta=20.6^\circ$ 处的衍射峰归属为 β 相, $2\theta=19.8^\circ$ 处的衍射峰归属为 α 相。此外, β 相的衍射峰强度要高于 α 相的,根据多相样品中衍射峰的强度与该相物质所占体积分数的关系(即衍射峰强度越高,相应相的体积分数也就越高),可以推断出纯 PVDF 粉料中 β 相的含量高于 α 相。

图 4 为 220 °C 烧结后,不同 PVDF 含量的 PVDF/PZNZT 复合材料的 XRD 谱图。可以看出,

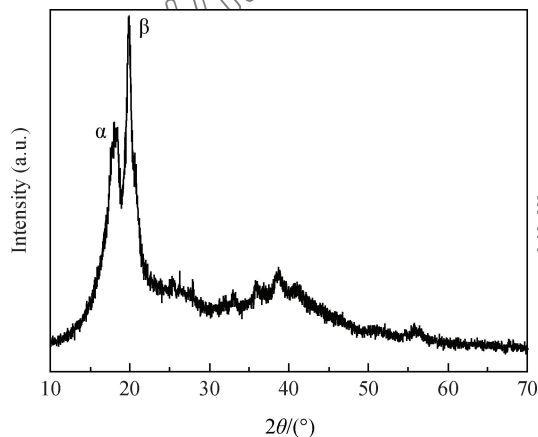


图 3 纯 PVDF 粉料的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of pure PVDF powders

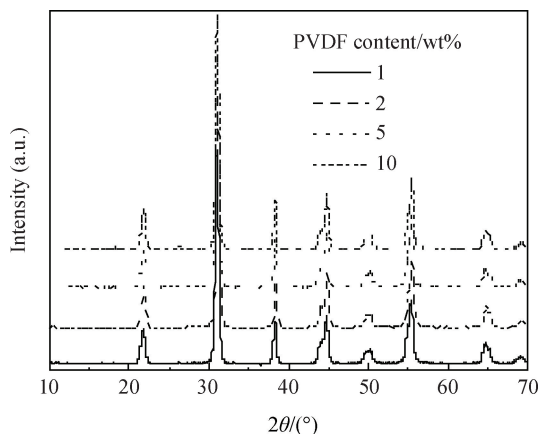


图 4 不同 PVDF 含量的 PVDF/PZNZT 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of PVDF/PZNZT composites with different PVDF contents

复合材料的 XRD 谱图中均存在明显的钙钛矿型衍射峰,而 PVDF 的衍射峰不明显;这说明在衍射过程中,PZNZT 钙钛矿结构的衍射和 PVDF 结构的衍射之间相互影响,导致在衍射过程中 PVDF 的衍射峰被大大削弱,所以 PVDF/PZNZT 复合材料在 XRD 谱图中主要呈现出钙钛矿的衍射峰。

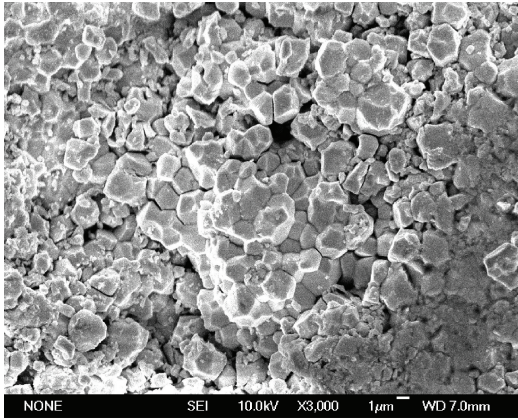
2.4 显微结构

图 5 为不同 PVDF 含量的 PVDF/PZNZT 复合材料的 SEM 照片。可以看出,当 PVDF 含量较低(如 1wt% 和 2wt%)时,PZNZT 陶瓷的晶粒分布比较均匀,晶粒间的 PVDF 相很少,如图 5(a) 和图 5(b) 所示;这是由于 PVDF 含量较低,在热处理温度仅为 220 °C 的条件下,PZNZT 陶瓷晶粒间的结合较松散。此后,随着 PVDF 含量逐渐增加,晶粒间的 PVDF 相增多,如图 5(c) 所示。当 PVDF 含量增加至 10wt% 时,PVDF 将包覆在陶瓷颗粒表面,如图 5(d) 所示。

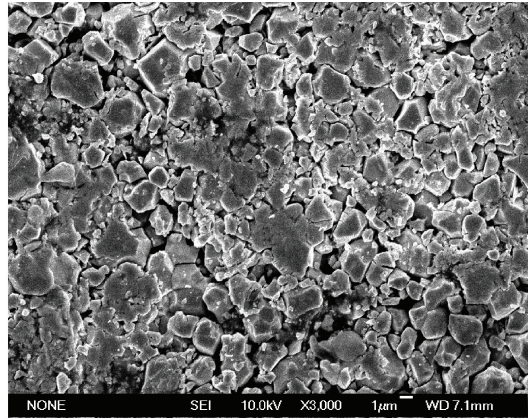
各相含量的不同最终会影响到复合材料的性能,可通过建立压电陶瓷/聚合物复合材料模型分析压电陶瓷和聚合物各自在电场作用下的极化特性,进而推测复合材料的电学性能。首先,假定每个压电陶瓷区域与其周围的环境一样,所以整个复合材料中压电陶瓷上分布的电场可以用单个陶瓷颗粒上分布的电场表示^[13]。然后,假定复合材料中压电陶瓷以立方体结构的形式存在。当 PVDF 含量较低时,0-3 型压电复合材料中陶瓷和聚合物处于分立单元,如图 6(a) 所示;在极化电场下陶瓷颗粒及 PVDF 间应是并联的,其电路如图 6(b) 所示,极化电场可直接加载在陶瓷上。随着 PVDF 含量的增加,压电复合材料的组成单元逐渐由陶瓷和聚合物的分立单元过渡到由陶瓷颗粒和包覆于表面的聚合物构成的复合单元,如图 6(c) 所示;在电场作用下,复合结构相当于陶瓷和聚合物串联,其电路如图 6(d) 所示。由于聚合物的电阻率远大于压电陶瓷的,因此极化时的电压主要加载在电阻率较大但压电和介电性能都很差的聚合物上,从而导致压电陶瓷难以充分极化,引起复合材料的电性能降低。

2.5 电学和力学性能

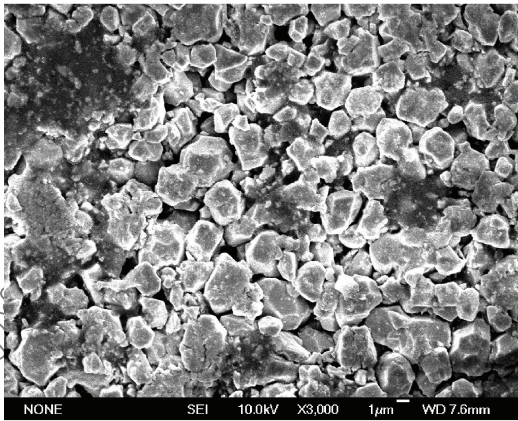
图 7 为不同 PVDF 含量的 PVDF/PZNZT 复合材料的体积密度。可以看出,当 PVDF 含量介于 1wt%~10wt% 范围内时,体积密度在 PVDF



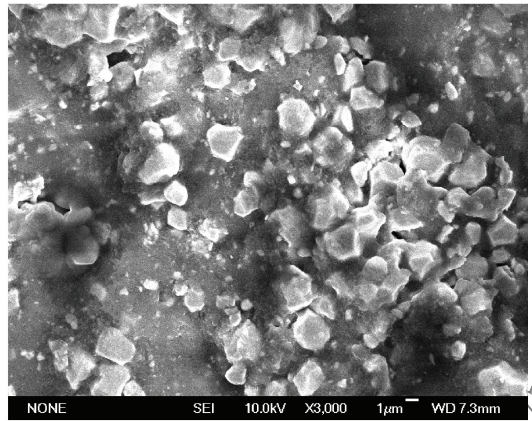
(a) PVDF content is 1wt%



(b) PVDF content is 2wt%



(c) PVDF content is 5wt%



(d) PVDF content is 10wt%

图 5 不同 PVDF 含量的 PVDF/PZNZT 复合材料的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs PVDF/PZNZT composites with different PVDF contents

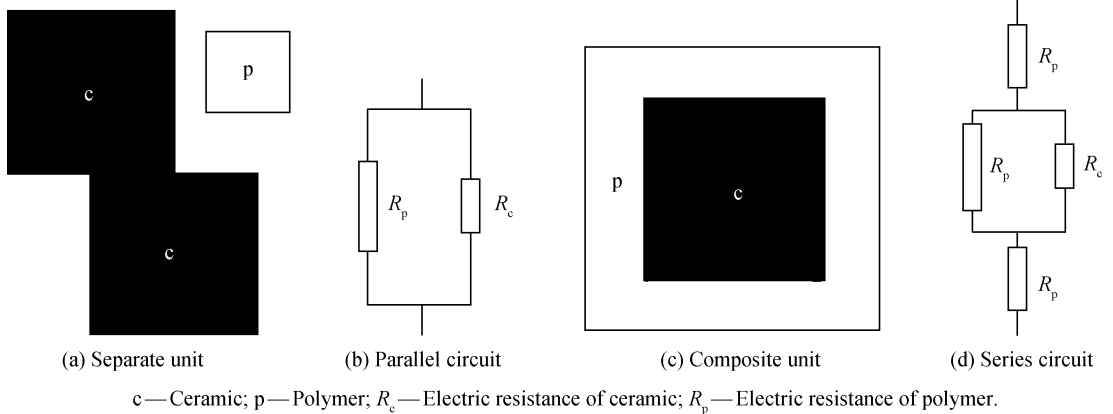


图 6 不同 PVDF 含量的 PVDF/PZNZT 复合材料的等效电路

Fig. 6 Equivalent circuits of PVDF/PZNZT composites with different PVDF contents

含量为 2wt% 处达到极大值 6.39 g/cm^3 。其原因主要在于当 PVDF 含量较低时, 由于 PZNZT 陶瓷晶粒间的结构松散, 复合材料的体积密度相对较低; 而过多地加入 PVDF 虽然可以使陶瓷晶粒间结合紧密, 但由于同 PZNZT 陶瓷相比, PVDF 的密度太

小, 最终导致复合材料的体积密度较小。

图 8 为不同 PVDF 含量的 PVDF/PZNZT 复合材料的电性能。可以看出, 5wt% PVDF/PZNZT 复合材料的介电常数最高 (116), 压电常数和机电耦合系数也达到了最大值, 分别为 48 pC/N 和

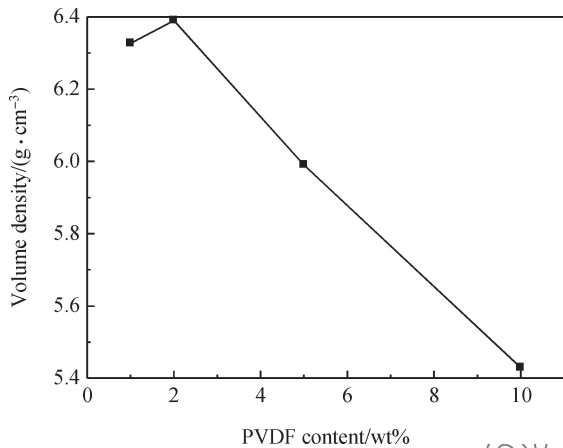
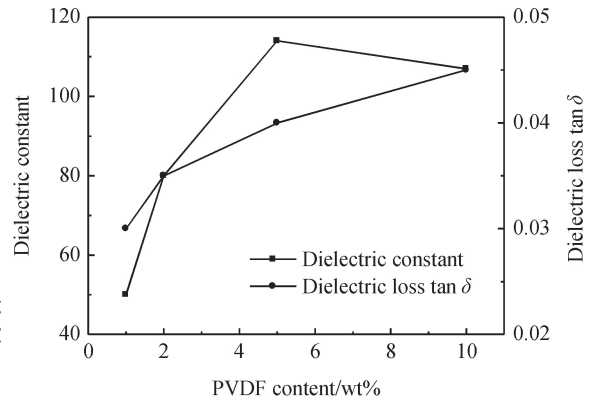


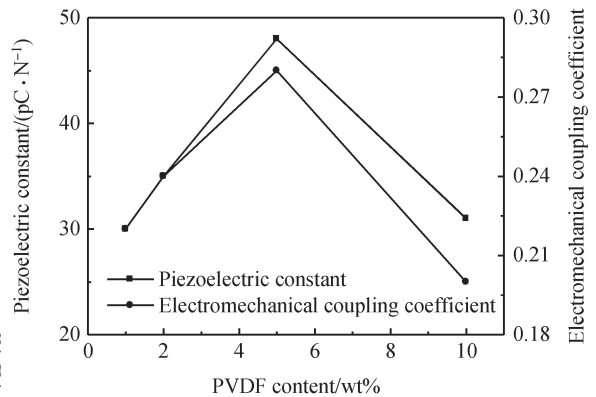
图7 不同PVDF含量的PVDF/PZNZT复合材料的体积密度
Fig. 7 Volume densities of PVDF/PZNZT composites with different PVDF contents

0.28。由图8还可以看出,随PVDF含量从1wt%增加到10wt%,PVDF/PZNZT复合材料的介电损耗 $\tan \delta$ 稍有增加,由0.030增至0.045,机械品质因子略有降低,由28降至14。综合来看,5wt% PVDF/PZNZT复合材料的性能较好。这是因为一方面不同PVDF含量的PVDF/PZNZT复合材料密度不同,不管是PVDF含量过低时PZNZT陶瓷晶粒间松散的结构,还是PVDF含量过高时密度的降低,都不利于复合材料压电性能的提高;另一方面,不同PVDF含量的PVDF/PZNZT复合材料的等效电路不同,PVDF含量较低时构成的并联电路有利于复合材料压电性能的提高,反之PVDF含量较高时构成的串联电路不利于复合材料压电性能的提高。

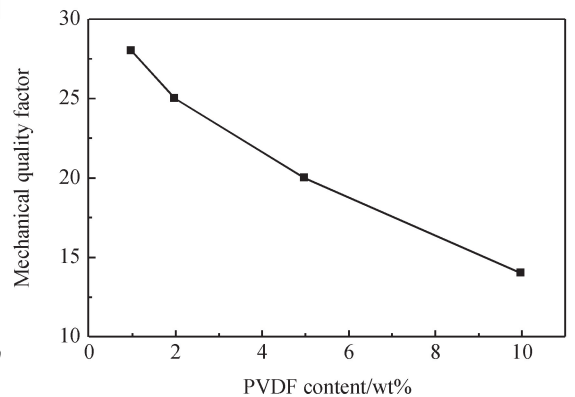
图9为不同PVDF含量的PVDF/PZNZT复合材料的居里温度。可以看出,随PVDF含量从1wt%增加到10wt%,居里温度由306℃下降到202℃。这是由于一方面PVDF的居里温度在50℃左右,远低于PZNZT的居里温度(300℃以上),因此PVDF含量的增加会使PVDF/PZNZT复合材料的居里温度下降;另一方面,热分析表明PVDF的玻璃化转变温度为175℃左右,随着温度的增加,PZNZT陶瓷晶粒间会出现PVDF玻璃相,与玻璃相相邻的一些PZNZT晶格原子间的化学键将变得松弛,这有利于提高PZNZT晶格的对称性,因而PVDF含量越高,越有利于PZNZT从铁电相转变为顺电相,最终导致居里温度随着PVDF含量的增加而降低。



(a) Dielectric constant and dielectric loss $\tan \delta$



(b) Piezoelectric constant and electromechanical coupling coefficient



(c) Mechanical quality factor

图8 不同PVDF含量的PVDF/PZNZT复合材料的电性能
Fig. 8 Electric-properties of PVDF/PZNZT composites with different PVDF contents

图10为不同PVDF含量的PVDF/PZNZT复合材料的维氏硬度。可以看出,随PVDF含量的增加,维氏硬度由115增大到216;这主要是由于PVDF的加入有利于PZNZT陶瓷晶粒间结合紧密,从而使孔隙减少。但由于PVDF相本身的硬度低,因而PVDF/PZNZT复合材料的硬度依然较纯PZNZT的维氏硬度(350)低。

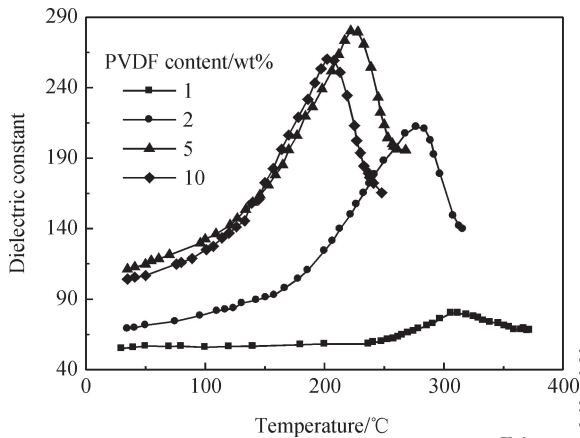


图9 不同PVDF含量的PVDF/PZNZT复合材料的居里温度
Fig. 9 Curie temperatures of PVDF/PZNZT composites with different PVDF contents

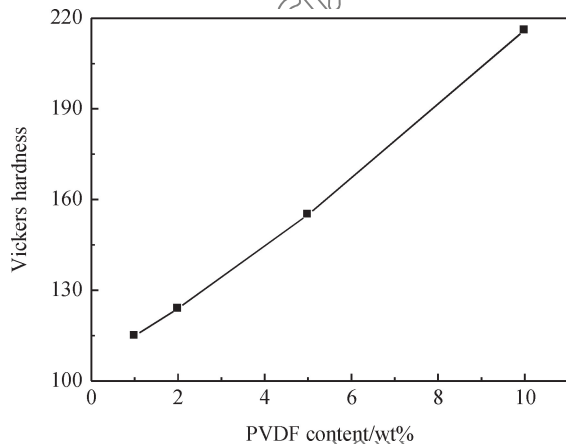


图10 不同PVDF含量的PVDF/PZNZT复合材料的维氏硬度
Fig. 10 Vickers hardness of PVDF/PZNZT composites with different PVDF contents

3 结论

通过固相合成法可成功制备0-3型聚偏氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)/Pb($\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_{2/3}$) $_{0.05}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZNZT)压电复合材料, 通过对其性能进行的研究, 得到了如下结论。

(1) 将PZNZT压电陶瓷粉料与PVDF粉料混合后, 由于PVDF的大分子链, 复合粉料的平均粒度为80 μm 。

(2) 经PVDF的热分析可确定混合粉料的烧结温度。于220 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结后, PVDF/PZNZT复合材料在XRD谱图中主要呈现出PZNZT钙钛矿结构的衍射峰。

(3) 随着PVDF含量的增加, PZNZT压电陶瓷晶粒结构由松散变得致密。不同的显微结构导致

复合材料在极化电场中呈现出不同的串、并联电路。

(4) 极化后, 5wt% PVDF/PZNZT复合材料的电性能最佳, 其介电常数为116、介电损耗 $\tan \delta$ 为0.04、压电常数为48 pC/N且介电耦合系数为0.28。PVDF/PZNZT复合材料的居里温度随PVDF含量的增加而降低。PVDF含量的增加有利于复合材料维氏硬度的提高, 但PVDF/PZNZT复合材料的硬度尚不能超过纯PZNZT压电陶瓷的硬度。

参考文献:

- [1] 李邓化, 居伟骏, 贾美娟. 新型压电复合换能器及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 40-45.
LI D H, JU W J, JIA M J. New type composite piezoelectric transducer and its application[M]. Beijing: Science Press, 2007: 40-45 (in Chinese).
- [2] NEWNHAM R E, SAFARI A, GINIEWICES J. Composite piezoelectric sensors[J]. *Ferroelectrics*, 1984, 60(1): 15-21.
- [3] GARNER G M, SHRROCKS N M, WHATMORE R W. 0-3 piezoelectric composites for large area hydrophones[J]. *Ferroelectrics*, 1989, 93(1): 169-176.
- [4] JAITANONG N, YIMNIRUN R, ZENG H R. Piezoelectric properties of cement based/PVDF/PZT composites[J]. *Materials Letters*, 2014, 130: 146-149.
- [5] SURESH M B, YEH T H, YU C C, et al. Dielectric and ferroelectric properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)- $\text{Pb}_{0.52}\text{Zr}_{0.48}\text{TiO}_3$ (PZT) nanocomposite films[J]. *Ferroelectrics*, 2009, 381(1): 80-86.
- [6] GURURAJA T, SCHULZE W A, CROSS L E, et al. Piezoelectric composite materials for ultrasonic transducer applications. Part II. Evaluation of ultrasonic medical applications [J]. *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, 1985, 32(4): 499-513.
- [7] SEOL J H, LEE J S, JI H N. Piezoelectric and dielectric properties of $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ -PVDF composites [J]. *Ceramics International*, 2012, 38 (Suppl.): 263-266.
- [8] TIWARI V, SRIVASTAVA G. Structural, dielectric and piezoelectric properties of 0-3 PZT/PVDF composites[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(6): 8008-8013.
- [9] 党宇, 王瑶, 邓元. 高性能BaTiO₃/PVDF介电复合材料及其薄膜电容器应用[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(2): 35-39.
DANG Y, WANG Y, DENG Y. Enhanced dielectric properties of BaTiO₃/PVDF composites and its film capacitor application[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(2): 35-39 (in Chinese).
- [10] 石敏先, 黄志雄, 张联盟, 等. 0-3型镍铋锆钛酸铅/环氧树脂复合材料的介电和阻尼性能[J]. *复合材料学报*, 2008, 25

(3): 50-54.

SHI M X, HUANG Z X, ZHANG L M, et al. Dielectric and damping properties of 0-3 PMN/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 50-54 (in Chinese).

[11] CHENG X, HUANG S F, CHANG J, et al. Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of 0-3 ceramic/cement composites[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(9): 94-110.

[12] 刘敏, 高国伟. 聚偏氟乙烯的压电性[J]. 压电与声光,

1989, 11(5): 24-29.

LIU M, GAO G W. Piezoelectricity of polyvinylidene fluoride [J]. Piezoelectrics and Acoustooptics, 1989, 11(5): 24-29 (in Chinese).

[13] 徐任信, 陈文, 周静. 聚合物电导率对 0-3 型复合材料极化性能的影响[J]. 物理学报, 2006, 55(8): 4292-4297.

XU R X, CHEN W, ZHOU J. Effect of polymer conductance on polarization properties of 0-3 piezoelectric composite [J]. Chinese Journal of Physics, 2006, 55(8): 4292-4297 (in Chinese).

Structures and properties of PVDF/PZNZT piezoelectric composites

LU Cuimin*, MENG Huan, LIU Qingsuo, ZHANG Chen

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: In order to extend the application area of piezoelectric composites, 0-3 type polyvinylidene fluoride (PVDF)/Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.99}Zr_{0.47}Ti_{0.48}O₃ (PZNZT) piezoelectric composites were prepared using solid reaction process firstly. Then, the effects of PVDF content on the phase, microstructures and properties of PVDF/PZNZT composites were investigated. The results show that the average particle size of PZNZT ceramic powders after mixing with PVDF powders is close to that of pure PVDF powders. After sintering under 220 °C, the diffraction peaks of PZNZT perovskite structure present in the XRD patterns of PVDF/PZNZT composites mainly. When PVDF content is lower, the combinations between PZNZT ceramic grains are relatively loose; with PVDF content increasing, the ceramic grains are almost surrounded by PVDF phase. The PVDF/PZNZT composites with different PVDF contents present different series and parallel circuits in polarization electric field for the different microstructures. After polarization, the electric-properties of 5wt% PVDF/PZNZT composite are the best, the dielectric constant is 116, dielectric loss tan δ is 0.04, piezoelectric constant is 48 pC/N and electromechanical coupling coefficient is 0.28. With PVDF content increasing, the Curie temperature of PVDF/PZNZT composite decreases, and the Vickers hardness increases, but still smaller than the hardness of pure PZNZT piezoelectric ceramic. The conclusions obtained show that the properties of PVDF/PZNZT piezoelectric composites can meet the requirements of underwater acoustic, electroacoustic and ultrasonic transducers et al.

Keywords: piezoelectric composites; particle size; phase; microstructure; properties