

文章编号:1673-2812(2008)02-0294-04

0-3 型 PZN-PZT/PVDF 压电复合材料的制备工艺条件优化

戴雷, 胡珊, 郑辉, 王少博

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

【摘要】 采用固相法合成了性能良好的 PZN-PZT 陶瓷粉体。将压电陶瓷粉体分散于 PVDF 基体中, 制备了 0-3 型 PZN-PZT/PVDF 压电复合材料。研究了复合材料的复合工艺、极化参数与压电陶瓷的含量对复合材料压电性能的影响。结果表明, 溶液混合工艺较好, 且当极化电场强度为 $6\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ 、温度为 110°C 进行极化 20min 时, 陶瓷粉体质量分数为 90% 的复合材料的压电性能最好, 压电常数 d_{33} 值达 $35.9 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ 。

【关键词】 压电复合材料; PZN-PZT; PVDF; 压电性能

中图分类号: TB332, TM282

文献标识码: A

Improvement of the Condition for the Preparation of 0-3 PZN-PZT/PVDF Piezoelectric Composites

DAI Lei, HU Shan, ZHENG Hui, WANG Shao-bo

(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wu Han 430074, China)

【Abstract】 The piezoelectric PZN-PZT powders were prepared by solid state sintering technique. PZN-PZT/PVDF 0-3 composites were fabricated by dispersing PZN-PZT powders into the PVDF polymer matrix. The effects of the process variable and the content of PZN-PZT powders on the piezoelectric properties of the composites were investigated. The results indicate that solution mixing method was more suitable to prepare the PZN-PZT/PVDF composites which have good piezoelectricity. The highest d_{33} attains $35.9 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$, was obtained to the composites which contain 90wt% ceramic powders and was polarized under $6\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ for 20 min at 110°C .

【Key words】 piezoelectric composites; PZN-PZT; PVDF; piezoelectricity

1 引言

压电陶瓷/聚合物复合材料具有优异的综合性能, 更重要的是这类材料的性能具有可设计性, 通过对压电复合材料的性能优化设计, 可获得具有优异综合性能的新的压电材料^[1]。两相复合的压电复合材料有十种连通方式, 0-3 连通型压电复合材料是比较重要的一种, 它是指在三维联结的聚合物基体中填充压电陶瓷颗粒而形成的压电复合材料, 由于具有柔软性、易于加工成型和制备工艺简单等优点而得到了广泛的研究^[2-4]。

压电复合材料常用一元或二元系压电陶瓷如 PbTiO_3 和 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 等与聚合物复合而制得^[5-9]。铋铈锆钛酸铅(PZN-PZT)三元系陶瓷具有烧成温度低, PbO 挥发少、压电性能好及容易制造等特点^[10-13]。聚偏二氟乙烯(PVDF)及其共聚物是迄今发现的压电性最高的高分子材

料, 是一种由层状晶体和无定形区组成的半结晶高聚物, 具有强压电、热电性, 电声响应频率曲线平滑, 信噪比高, 化学稳定性好, 且易制成大面积柔韧薄膜等优点^[14]。因此, 我们采用固相烧结法合成高压电活性的 PZN-PZT 陶瓷粉体, 并与聚合物 PVDF 进行复合, 制备了压电性能良好的 PZN-PZT/PVDF 复合材料, 并研究了复合工艺、极化参数及 PZN-PZT 压电陶瓷含量对复合材料压电性能的影响。

2 实验过程

2.1 陶瓷粉体的制备

按照配方 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.3}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.7}\text{O}_3$ 称取 Pb_3O_4 、 La_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 , 混合后放入 ND6-2L 球磨机中, 以水为溶剂湿法球磨 8h, 球料比为 1:1。将研磨好的物料倒入烧杯放在恒温磁力搅拌器上加热并搅拌, 干燥后放入马弗炉中预烧。然后把预烧好的粉料

收稿日期: 2006-12-14; 修订日期: 2007-05-24

基金项目: 校大学生课余科研基金资助项目(2006-021), 国土资源部开放实验室基金资助项目(MGMR2001-18)

作者简介: 戴雷(1987-), 男, E-mail: dailei198747@163.com. 通讯作者: 胡珊(1965-), 女, 副教授, 从事材料学研究。E-mail: san320@163.com.

在压机上压制直径为 20mm,厚度为 1~2mm 的薄片,在 1250℃ 烧结 2 小时后得到陶瓷样品。最后将烧结好的陶瓷粉碎,过 200 目筛后得到压电陶瓷粉体。

2.2 压电复合材料的制备

将压电陶瓷粉体和 PVDF 粉按一定的配比进行称量后混合均匀。再将混合好的粉体压制直径 20mm、厚度 1mm 的薄片,在平板硫化机上于温度 180℃ 下热处理 10min,将热处理后的薄片抛光,即得 PZN-PZT/PVDF 复合材料。

2.3 极化处理

将样品进行喷金处理,干燥后放入已加热的硅油中进行极化。在一定的电压及温度下经过一段时间即可极化完毕,关掉加热器,待硅油温度降到 80℃ 时,将电压调至 0V,然后关闭电源开关,取出样品,静置一天即可进行性能测试。

2.4 性能测试

用 X 射线粉晶衍射仪分析压电陶瓷粉体的晶相;用扫描电镜观察压电复合材料的微观形貌;采用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测量压电复合材料的压电常数 d_{33} 。

3 结果分析与讨论

3.1 陶瓷粉体的 XRD 分析

图 1 为陶瓷粉体的 XRD 衍射图谱。从图 1 可以看出,PZN-PZT 烧结粉体已形成钙钛矿主晶相,衍射峰强度大且尖锐,仅在 2θ 为 29° 附近存在一个很弱的焦绿石相衍射峰^[15],表明经过 1250℃ 高温烧结 2h 后得到以钙钛矿结构为主晶相的纯度较高的 PZN-PZT 陶瓷晶粒。少量焦绿石相的出现可能是由于我们在钙钛矿形成温度处保温时间不够所导致。刘黎等^[16]采用预合成铌铁矿法及高温退火等来消除焦绿石相。具体的工艺还有待于进一步改进,尽量消除焦绿石相,提高陶瓷的压电性。

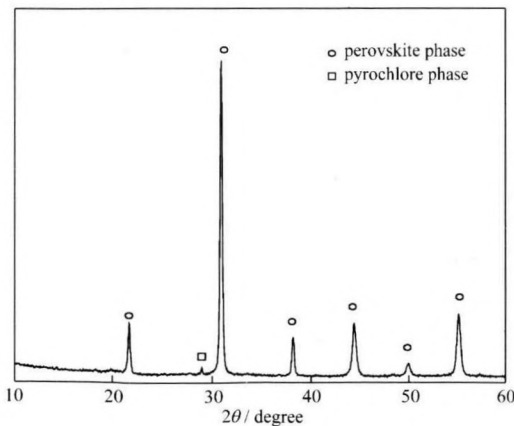


图 1 PZN-PZT 陶瓷粉体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of PZN-PZT ceramic powder

3.2 复合工艺对压电复合材料压电性能的影响

将 PZN-PZT 与 PVDF 按陶瓷质量分数为 85% 的比例分别进行直接混合与溶液混合制备压电复合材料。直接混

合是将陶瓷粉和 PVDF 粉称量好后直接放在研钵中研磨并压片。溶液混合是将 PVDF 粉溶解在乙醇溶液中,逐渐加入陶瓷粉且不停地搅拌,后经过超声分散,再烘干而得。样品的极化电场强度为 $5\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$,极化温度为 110℃,极化时间为 20min。表 1 为不同复合工艺制备的压电复合材料的 d_{33} 值。

表 1 不同复合工艺制备的压电复合材料的 d_{33} 值
Table 1 D_{33} of the composites prepared by different compounding method

Mixing method	Direct mixing	Solution mixing
$d_{33} (\text{pC} \cdot \text{N}^{-1})$	23.6	26.5

直接混合和溶液混合制备的压电复合材料扫描电镜 (SEM) 见图 2。

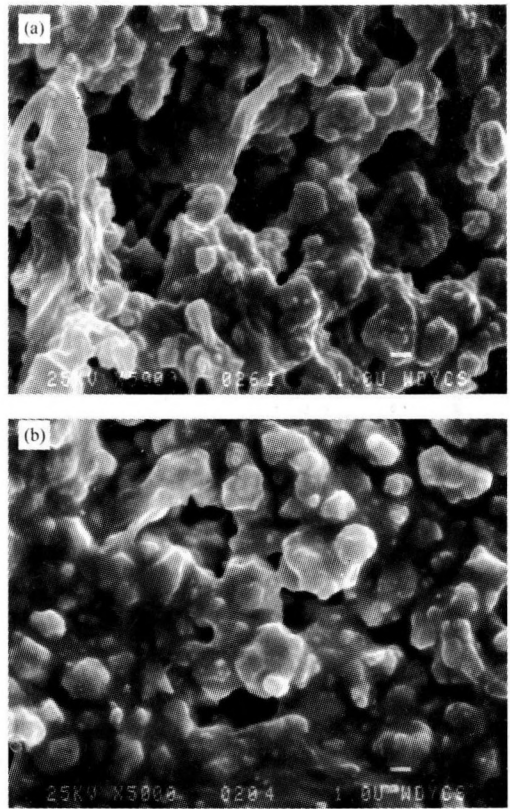


图 2 复合材料的 SEM 照片
Fig. 2 SEM micrographs of the Composites (a) direct mixing; (b) solution mixing

从图 2 可看出,PZN-PZT/PVDF 复合材料内部的 PVDF 以丝状、絮状形式存在,PVDF 包裹着压电陶瓷颗粒。比较图 2(a)和图 2(b)以及表 1 可以看出,采用溶液法混合的复合材料均匀性要好于直接混合的复合材料,压电常数 d_{33} 高于直接混合的复合材料。直接混合的复合材料内有较大的气孔,致密度不高,从而导致材料的压电性较低。

3.3 极化条件对复合材料压电性能的影响

为了找出最佳的极化条件,我们采用溶液混合法制备了一批陶瓷质量分数为 85% 的 PZN-PZT/PVDF 压电复合

材料并进行了性能测试,比较了不同极化电场强度、极化温度、极化时间对复合材料压电性能的影响。

图3为 PZN-PZT/PVDF 压电复合材料的压电常数 d_{33} 与极化电场强度 E 的关系。样品的极化温度为 100°C ,极化时间为 20min 。由图3可以看出,随着极化电场强度 E 的增加,复合材料的压电常数 d_{33} 增加,当增加到 $6\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ 时, d_{33} 值为 $29.7\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 。在极化过程中,极化电场是电畴转向的外驱动力, 180° 畴很容易转向,而 90° 畴转向困难,在较低的极化电压下,主要是 180° 畴的转向贡献,随着外电场的增大, 90° 畴的转向逐渐增加。在同样的极化温度和极化时间下,极化电场越高,电畴越易趋于定向排列,极化效果越好。当极化电场强度超过一定限度后, d_{33} 会趋于饱和和^[17]。但由于压电聚合物需要非常高的极化电场,0-3型压电复合材料难以得到有效极化,复合材料的界面也不可避免存在气孔、游离的电荷等,所以电压过高时会造成击穿。

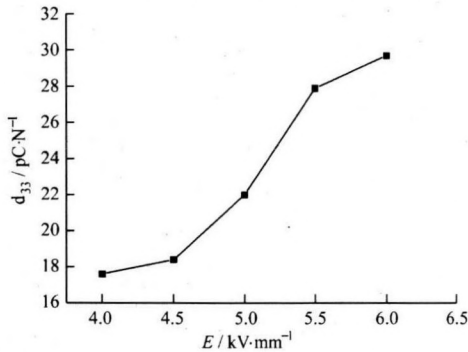


图3 复合材料的压电常数 d_{33} 与极化电场强度 E 的关系
Fig. 3 Relationship between the polarizing electric field E and the piezoelectric constant d_{33} of composites

图4为复合材料的压电常数 d_{33} 与极化温度 T 之间的关系。样品的极化电场强度为 $5\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$,极化时间为 20min 。由图4可见,在一定温度范围内,随着极化温度的提高,复合材料的压电常数 d_{33} 增加;极化温度为 $110^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 时, d_{33} 变化较小;在 120°C 时,复合材料的 d_{33} 值为 $26.3\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$;超过 120°C 后,样品容易软化。这是因为在复合材料中陶瓷是起主要作用的功能相,对于压电陶瓷来说由于晶体结构的各向异性程度随温度的升高而降低^[18],所以

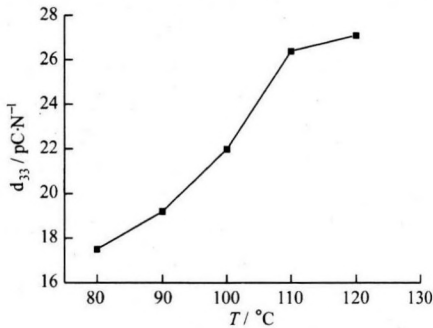


图4 复合材料的压电常数 d_{33} 与极化温度 T 的关系
Fig. 4 Relationship between the polarizing temperature T and the piezoelectric constant d_{33} of composites

在高温极化时, 90° 电畴进行转向的应力和应变相对于室温而言较小,即电畴转向的阻力变小,陶瓷颗粒的活性越大,电畴取向排列越容易,极化的效果越好。

图5为复合材料的压电常数 d_{33} 与极化时间 t 的关系。样品的极化电场强度为 $5\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$,极化温度为 100°C 。由图5可以看出,复合材料压电常数 d_{33} 随极化时间的变化比较明显,极化初期 d_{33} 值随极化时间的增大而迅速增大,在超过 20min 以后, d_{33} 变化趋于平缓,延长极化时间,作用不明显。由于在极化初期主要是压电陶瓷 180° 电畴进行转向, 180° 电畴的转向没有引起内应力,所需时间较短。在极化后期主要为 90° 畴转向,由于 90° 畴转向伴随着应力和应变的产生,阻力较大,需要较长的时间。极化超过一定时间后,电畴的定向排列已经完成, d_{33} 变化不大^[17]。所以压电复合材料的极化时间为 20min 左右较好。

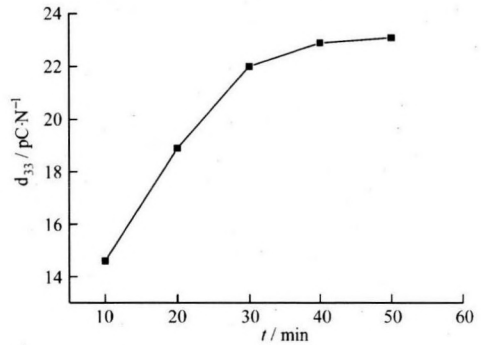


图5 复合材料的压电常数 d_{33} 与极化时间 t 的关系
Fig. 5 Relationship between the polarizing time t and the piezoelectric constant d_{33} of composites

3.4 陶瓷含量对复合材料压电性能的影响

将陶瓷按不同的比例与 PVDF 进行溶液混合,制备压电复合材料。样品的极化电场强度为 $6\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$,极化温度为 110°C ,极化时间为 20min 。其压电常数 d_{33} 变化曲线见图6。由图6可以看出,随着压电陶瓷 PZN-PZT 含量的增加,PZN-PZT/PVDF 压电复合材料的 d_{33} 随之增大。当质量分数达到 90% ,压电常数最高, d_{33} 值达 $35.9\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 。当陶瓷的质量分数超过 90% 后,复合材料的 d_{33} 缓慢下降。

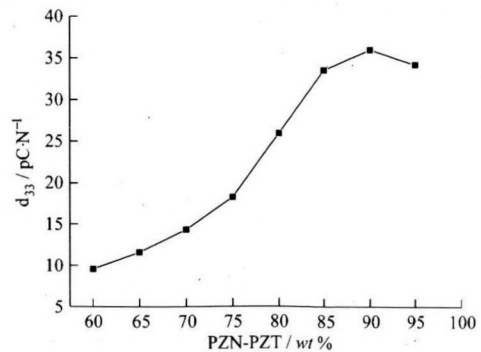


图6 陶瓷粉体含量对 PZN-PZT/PVDF 复合材料 d_{33} 值的影响

Fig. 6 Effect of the ceramic powder content on d_{33} of PZN-PZT/PVDF composites

由于压电复合材料的压电性能主要取决于压电陶瓷的含量和性能,且高陶瓷含量的复合材料导致部分区域陶瓷含量较多甚至连成一体,改善了材料的极化性能,相应地提高了复合材料的压电性,所以随着陶瓷含量的增加,压电复合材料的压电性能也随之提高。当陶瓷含量提高到一定程度后,有机相PVDF的含量过低会导致陶瓷相间结合较松散、两相界面结合较差、气孔率增加,从而影响材料的极化性能,降低复合材料的压电性^[19]。

4 结 论

用固相烧结法合成了以钙钛矿结构为主晶相的纯度较高的PZN-PZT陶瓷粉体。采用溶液混合的复合材料由于混合均匀,材料致密度高,压电性优于直接混合的复合材料。压电复合材料PZN-PZT/PVDF的压电性随压电陶瓷含量的提高而增加,当质量分数达到90%时,压电常数最高, d_{33} 值达 $35.9 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] 王树彬, 韩杰才, 杜善义. 压电陶瓷/聚合物复合材料的制备工艺及其性能研究进展[J]. 功能材料, 1999, 30(2):113~121.
- [2] Dias C J. Inorganic ceramic/polymer ferroelectric composite electrets[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1996, 3(5):706~734.
- [3] 何政, 陈文, 孙华君, 等. 压挤成形——固化法制备0-3型压电复合材料的性能研究[J]. 陶瓷学报, 2003, 24(1):12~15.
- [4] 胡南, 刘雪宁, 陈飞, 等. 0-3型陶瓷/聚合物压电复合材料的压电性能研究[J]. 复合材料学报, 2004, 22(5):78~82.
- [5] 张联盟, 游达. 0-3PZT/PVDF压电复合材料的制备及其性能[J]. 复合材料学报, 2004, 21(3):142~145.
- [6] 王丽坤, 张福学, 钟玲. PbTiO_3 -F24压电复合材料的研究[J]. 压电与声光, 1996, 18(6):415~417.
- [7] 刘晓芳, 熊传溪, 李月明, 等. PZT/PVDF体系压电复合材料的介电和压电性能研究[J]. 陶瓷学报, 2004, 25(3):153~156.
- [8] Bernd Ploss, Wai-Yin Ng, Helen Lai-Wa Chan, et al. Poling study of PZT/P(VDF-TrFE) composites[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61: 957~962.
- [9] Joung-Man Park, Jin-Woo Kong, Dae-Sik, et al. Nondestructive damage detection and interfacial evaluation of single-fibers/epoxy composites using PZT, PVDF and P(VDF-TrFE) copolymer sensor[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65: 241~256.
- [10] 徐永利, 李尚平, 汪鹏, 等. 热压法制备0.3PZN-0.7PZT压电陶瓷研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(4):673~677.
- [11] 李小兵, 田蔚, 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.
- [12] Y okosuka M. Dielectric, piezoelectric and structural studies on the intermediate composition region of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbZrO_3 ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2001, 40(7): 4586~4589.
- [13] Fan H Q, Park G T, Choi J J, et al. Preparation and improvement in the electrical properties of lead-zinc-niobate-based ceramics by thermal treatment[J]. J Mater Res, 2002, 17(1):180~185.
- [14] 冯玉军, 井晓天, 楼秉哲. PVDF及其共聚物的压电性和制备[J]. 传感器技术, 1996, (4):14~31.
- [15] 李坤, 曹大呼, 李金华, 等. 铋铈酸铅-锆钛酸铅(PZN-PZT)压电陶瓷和陶瓷纤维的制备[J]. 无机材料学报, 2005, 20(5):1099~1105.
- [16] 刘黎, 林华杰. 焦绿石相对PMSN四元系压电陶瓷性能的影响[J]. 江苏陶瓷, 1998, 31(4):4~6.
- [17] M. Kodama, H. Egami, S. Yoshida. Fabrication of temperature stabilized piezoelectric ceramic for surface acoustic wave devices [J]. Appl Phys, 1975, 14(3):1847~1848.
- [18] A. I. Kinggon, J. B. Clark. Sintering of PZT ceramics: atmosphere control[J]. Am Ceram Soc, 1983, 66(4):253~256.
- [19] Wilson S A, Maistros G W, Whatmore R W. Structure modification of 0-3 piezoelectric ceramic/polymer through dielectrophoresis [J]. Journal of physics E Applied Physics, 2005, 38(2):175~180.
- (上接第267页)
- [4] Etsuo Sakai, Jun Sugita. Composite Mechanism Of Polymer Modified Cement [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(1): 127-135.
- [5] 代新祥, 文梓芸. 高性能混凝土研究中的哲学思考[J]. Guang dong Building Materials, 2001, 8:7-9.
- [6] 谷立广. 叔碳酸乙烯酯共聚乳液[J]. 新型建筑材料, 1998, 3.
- [7] 张书香, 隋同波, 王惠忠. 化学建材的生产及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2002, 299-300.
- [8] Li Beixing, Zhang Wensheng. Applications and Moisture Sensitivity of Macro-Defect-Free Cement Based Composite [J]. Division of Building materials, 2002, 14(2): 44-46.
- [9] P. P. Russel, J. Shunkwiler, M. Berg, J. F. Young. Moisture resistance of strength cements [J]. Ceram Trans, 1991, 6: 501-519.
- [10] Etsuo Sakai, Jun Sugita. Composite mechanism of polymer modified cement [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(1): 127-135.
- [11] D. A. Silva, V. M. John, J. L. D. Ribeiro, H. R. Roman. Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31: 1177-1184.
- [12] 于辰龙, 李树尘. 几种高聚物对水泥基复合材料性能的影响的比较[J]. 化学建材, 2006, 22(1): 19-23.
- [13] 梁乃兴. 聚合物改性水泥及水泥混凝土的机理分析[J]. 西安公路交通大学学报, 1995, 15(4).
- [14] P K Melta, 祝永年, 沈威, 陈志源. 混凝土的结构、性能与材料[M]. 上海:同济大学出版社, 1991.