

# 聚合物电导率对 0-3 型压电复合材料 极化性能的影响<sup>\*</sup>

徐任信 陈文<sup>†</sup> 周 静

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

(2006 年 2 月 6 日收到, 2006 年 3 月 15 日收到修改稿)

建立了 0-3 型压电复合材料的等效电学模型, 分析了聚合物电导率对复合材料极化性能的影响, 研究了聚苯胺改性 0-3 型锆钛酸铅/聚偏氟乙烯复合材料极化性能与聚合物电导率之间的关系. 理论分析和实验结果均表明, 提高聚合物电导率可以提高复合材料的极化性能.

关键词: 压电复合材料, 电导率, 极化, 聚偏氟乙烯

PACC: 7760, 7730, 7280T

## 1. 引 言

压电陶瓷/聚合物复合材料因力学强度高、柔韧性好、与水或空气匹配性好、易于加工等优点而被广泛应用于激励器、微机电系统和结构健康监控系统等领域<sup>[1-4]</sup>. 特别是作为大面积的压电器件材料, 0-3 型复合材料的综合性能优于其他形式的压电材料. 然而受聚合物自身电性能的影响, 0-3 型压电复合材料中陶瓷的极化比较困难, 因而不易获得性能优异的复合体系.

复合材料中陶瓷颗粒的极化程度与颗粒上分布的电场强度密切相关, 而聚合物电性能是决定复合材料中陶瓷颗粒上电场强度的主要因素. Sa-Gong 等<sup>[5]</sup>指出, 0-3 型压电复合材料中陶瓷颗粒上的电场强度与组分材料(压电陶瓷和聚合物)介电常数的关系如下:

$$E_c = 3\phi_c \epsilon_p E_0 (\epsilon_c + 3\epsilon_p), \quad (1)$$

式中,  $\epsilon_c$  和  $\epsilon_p$  分别为陶瓷和聚合物的介电常数, 而  $E_0$  和  $E_c$  分别为外电场和陶瓷颗粒分布的电场强度,  $\phi_c$  为复合材料中压电陶瓷的体积分数. 从(1)式可以看出, 提高聚合物的介电常数可以提高复合材料的极化性能. 然而, 作为压电复合材料基体的聚合物介电常数都较低, 即使通过添加高介电常数材

料来提高聚合物的介电常数, 也会使聚合物失去柔韧性或因电导率太高而不能用作压电复合材料的基体. 因此, 通过提高聚合物的介电常数来改善压电复合材料的极化性能非常困难.

事实上, 聚合物电导率对 0-3 型压电复合材料的极化性能也有着重要影响<sup>[6]</sup>, 而这方面的报道并不多见, 而且作者至今未见有聚合物电导率对压电复合材料极化性能影响的理论分析. 本文通过建立 0-3 型压电复合材料的等效电学模型, 分析了聚合物电导率对复合材料中陶瓷颗粒上电场强度及对复合材料极化性能的影响, 并将理论分析与实验结果进行了比较.

## 2. 等效电学模型建立与分析

### 2.1. 基本假设

为了方便模型建立和理论推导, 对 0-3 型压电复合材料进行了以下假设.

1) 压电陶瓷颗粒在聚合物基体中均匀分布、大小一致, 颗粒之间相互不接触, 聚合物均匀包覆在陶瓷颗粒表面.

2) 压电复合材料表现出电学宏观均匀性, 即复合材料中各个陶瓷颗粒周围的环境是一致的(除材料表面的陶瓷颗粒外), 因此整个复合材料中陶瓷颗

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 50402014)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: chenw@mail.whut.edu.cn

粒上分布的电场可以用单个陶瓷颗粒上分布的电场来表示。

3) 压电陶瓷颗粒以均匀的立方体形式存在, 可以将整个 0-3 型压电复合材料分解成由单个陶瓷颗粒和包覆其表面的聚合物构成的无数立方体复合单元。复合单元中陶瓷体积分数就是复合材料中陶瓷的体积分数, 如图 1(a) 所示, 复合单元中阴影部分为压电陶瓷颗粒。

4) 聚合物和压电陶瓷颗粒间接触良好, 不存在接触电阻。

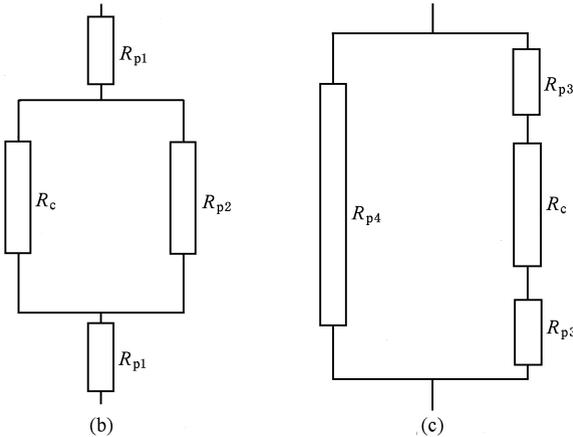
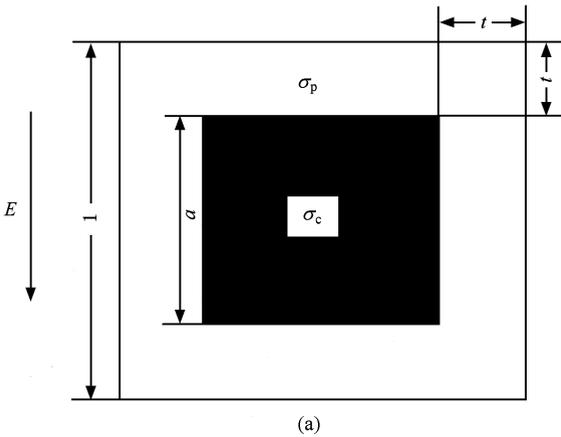


图 1 0-3 型压电复合材料复合单元及其等效电路 (a) 复合单元 (b) 串联等效电路 (c) 并联等效电路

## 2.2. 模型建立

将聚合物和压电陶瓷看作由一定电阻和电容并联的等效电路, 由于 0-3 型压电复合材料通常在高直流电场作用下极化, 聚合物和压电陶瓷的电容不起作用。因此, 考虑压电复合材料中陶瓷颗粒在极化时的电场分率, 建立模型只考虑聚合物和压电陶瓷

的电阻效应。0-3 型压电复合材料的等效电路如图 1(b)(c) 所示。

## 2.3. 模型分析

设复合单元立方体的边长为 1, 则其体积为 1。陶瓷颗粒的边长为  $a$ , 其体积为  $a^3$ , 则陶瓷颗粒的体积分数  $\phi_c = a^3$ 。复合单元外表面到陶瓷颗粒表面的垂直距离为  $t$ , 即聚合物的包覆厚度为  $t$ 。如图 1(a) 所示, 显然有

$$a + 2t = 1 \quad (2)$$

成立。

### 2.3.1. 串联模型中陶瓷颗粒上电场分率

沿电场方向, 将复合单元分成压电陶瓷上表面聚合物、压电陶瓷 (包括四周的聚合物) 及压电陶瓷下表面聚合物串联的三部分, 其等效电路如图 1(b) 所示。

设聚合物和陶瓷的电导率分别为  $\sigma_p$  和  $\sigma_c$ , 则图 1(b) 中

$$R_{p1} = \frac{t}{\sigma_p}, \quad (3)$$

$$R_c = \frac{1}{a\sigma_c}, \quad (4)$$

$$R_{p2} = \frac{a}{(1 - a^2)\sigma_p}. \quad (5)$$

$R_c$  和  $R_{p2}$  并联的等效电阻为

$$R_e = \frac{R_c R_{p2}}{R_c + R_{p2}} = \frac{a}{(1 - a^2)\sigma_p + a^2\sigma_c}. \quad (6)$$

令  $\gamma = E_c/E_0$ ,  $\gamma$  为压电陶瓷颗粒上电场与外电场的比值 (为方便表述, 将  $\gamma$  简称为电场分率), 则陶瓷颗粒上的电场分率等于等效电阻  $R_e$  与  $(R_e + 2R_{p1})$  的比值。

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{E_c}{E_0} = \frac{R_e}{R_e + 2R_{p1}} \\ &= \frac{a\sigma_p}{2[(1 - a^2)\sigma_p + a^2\sigma_c] + a\sigma_p}. \quad (7) \end{aligned}$$

令  $\beta = \sigma_p/\sigma_c$  ( $\beta < 1$ ),  $\beta$  为聚合物与压电陶瓷的电导率比值 (为了方便表述, 将  $\beta$  简称为电导比), 将  $\beta$ ,  $\phi_c$  和 (2) 式代入 (7) 式中, 得到

$$\gamma = \frac{\phi_c^{1/3} \beta}{\beta(1 - \phi_c^{2/3}) + \phi_c^{2/3} + \phi_c(\beta - 1)}. \quad (8)$$

(8) 式即为 0-3 型压电复合材料串联模型中, 陶瓷颗粒上的电场分率  $\gamma$  与组成材料的电导比  $\beta$  及压电陶瓷的体积分数  $\phi_c$  之间的简单关系。

### 2.3.2. 并联模型中陶瓷颗粒上电场分率

沿电场方向,将复合单元分成聚合物和压电陶瓷(包括压电陶瓷上下表面的聚合物)并联的两部分,其等效电路如图 1(c)所示.由于并联电路两端电场强度相等,在计算复合材料中陶瓷颗粒上的电场分率时,可以不考虑等效电路中并联的聚合物的电学性能.图 1 中与陶瓷串联的聚合物部分的电阻值为

$$R_{p3} = \frac{t}{(1-a^2)\sigma_p} \quad (9)$$

压电陶瓷颗粒上电场分率等于等效电阻  $R_c$  与  $(R_c + 2R_{p3})$  的比值,

$$\gamma = \frac{R_c}{R_c + 2R_{p3}} = \frac{(1-a^2)\sigma_p}{2ta\sigma_c + (1-a^2)\sigma_p} \quad (10)$$

将  $\beta$ ,  $\phi_c$  和 (2) 式代入 (10) 式中,得到

$$\gamma = \frac{(1-\phi_c^{2/3})\beta}{\phi_c^{1/3} - \phi_c^{2/3} + (1-\phi_c^{2/3})\beta} \quad (11)$$

(11) 式为 0-3 型压电复合材料并联模型中,陶瓷颗粒上的电场分率  $\gamma$  与组成材料的电导比  $\beta$  及压电陶瓷的体积分数  $\phi_c$  之间的简单关系.

### 2.3.3. 分 析

将不同电导比和陶瓷体积分数代入 (8) 和 (11) 式,并对  $\gamma$ - $\log\beta$  作图,如图 2 所示.

由图 2 可以看出,无论是串联模型还是并联模型,复合材料中陶瓷颗粒上的电场分率  $\gamma$  随着聚合物和压电陶瓷电导率比值的增大而增加.特别是当电导比  $\beta$  大于  $10^{-3}$  时,陶瓷颗粒上的电场分率随  $\beta$  上升而迅速增大.如果复合材料中陶瓷颗粒的体积分数为 50%,当  $\beta$  为 0.1 时,通过串联模型计算,陶瓷颗粒上的电场分率为 0.3658,而通过并联模型计算,其值为 0.1843.压电陶瓷颗粒上实际的电场分率可能介于两者之间.

从图 2 还可以看出,随着压电陶瓷体积分数的增加,通过串联模型计算得到的电场分率逐渐增大,说明高陶瓷含量的复合材料更容易极化,这与 0-3 型压电复合材料极化的实际情况一致<sup>[7-9]</sup>.而通过并联模型计算得到的电场分率随陶瓷含量增加逐渐降低,与 0-3 型压电复合材料极化的实际情况不符.这说明串联模型更接近 0-3 型压电复合材料的实际情况.

以陶瓷体积分数为 50% 的 0-3 型压电复合材料为例,在通常极化条件(10 kV/mm)下,聚合物电导率对压电陶瓷上分布电场强度的影响如表 1 所示(串

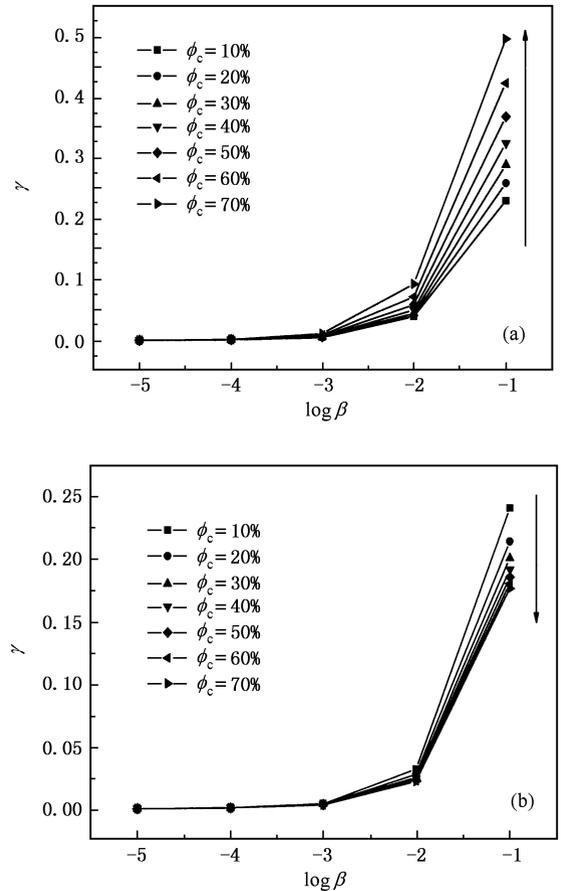


图 2 复合材料中陶瓷颗粒上理论电场分率  $\gamma$  随电导比  $\beta$  及陶瓷体积分数  $\phi_c$  的变化 (a)串联模型 (b)并联模型

联模型). 锆钛酸铅(PZT)陶瓷的电导率约为  $10^{-7}$  S/cm.由表 1 可以看出,当聚合物电导率为  $10^{-8}$  S/cm 时,陶瓷颗粒上的理论电场分率为 3.65 kV/mm,这一电场强度正好可以使压电陶瓷颗粒充分极化(PZT 的极化电场一般为 3—4 kV/mm),说明提高聚合物基体的电导率能够有效地提高 0-3 型压电复合材料的极化能力.事实上,通过添加导电填料而将聚合物的电导率提高到  $10^{-8}$  S/cm 非常容易实现,而且不丧失聚合物的柔韧性.亦即通过提高聚合物的电导率来实现 0-3 型压电复合材料的充分极化是比较容易实现.

表 1 压电陶瓷上电场随聚合物电导率的变化

聚合物电导率 $\sigma_p$ /S·cm <sup>-1</sup>	陶瓷上电场强度 $E_c$ /kV·mm <sup>-1</sup>
$10^{-12}$	0.00061
$10^{-11}$	0.0061
$10^{-10}$	0.0607
$10^{-9}$	0.572
$10^{-8}$	3.65

### 3. 实验结果及分析

实验选择导电聚苯胺 (PANI) 改性 0-3 型 PZT/聚偏氟乙炔 (PVDF) 压电复合材料为例,分析聚合物电导率对复合材料极化性能的影响。

#### 3.1. PANI 含量对改性 PVDF 电导率的影响

将导电 PANI 充分溶解于 N-甲基吡咯烷酮中并去除溶液中不溶物,得到 PANI 溶液.将 PVDF 粉末加入 PANI 溶液中,充分溶解后浇注成膜.用二电极法测定改性薄膜的电导率.改性 PVDF 薄膜电导率与 PANI 体积分数的关系如表 2 所列.从表 2 可以看出,当 PANI 体积分数由 0 变化到 16% 时,常温下改性薄膜的电导率由约  $10^{-14}$  S/cm 上升到约  $10^{-8}$  S/cm,而 120 °C (0-3 型 PZT/聚合物复合材料通常的极化温度)下的电导率由约  $10^{-12}$  S/cm 上升到约  $10^{-7}$  S/cm.这说明少量 PANI 的加入能够迅速提高聚合物 PVDF 的电导率。

表 2 改性 PVDF 薄膜电导率随 PANI 体积分数的变化

PANI 体积分数/%	改性 PVDF 电导率 $\sigma_p/S \cdot \text{cm}^{-1}$	
	室 温	120 °C
0	$7.95 \times 10^{-15}$	$8.56 \times 10^{-13}$
4	$1.26 \times 10^{-13}$	$3.98 \times 10^{-12}$
8	$3.16 \times 10^{-12}$	$7.15 \times 10^{-9}$
12	$1.11 \times 10^{-9}$	$7.86 \times 10^{-8}$
16	$4.52 \times 10^{-8}$	$5.01 \times 10^{-7}$

#### 3.2. 聚合物电导率对 0-3 型 PZT/PVDF 复合材料极化性能的影响

按比例将 PZT 粉末(平均粒径为  $3 \mu\text{m}$ )加入到上述 PANI-PVDF 溶液中,充分搅拌并辅以超声分散,然后浇注成膜并涂上电极.采用 Radiant Precision Workstation 测试常温和 120 °C 下复合材料的剩余极化强度  $P_r$ ,所得结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,室温和 120 °C 下 0-3 型 PZT/PVDF 复合材料的剩余极化强度  $P_r$  随聚合物电导率增加而上升,并在一定的电导率范围内达到最大值: $P_r = 5.14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (室温)和  $12.66 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (120 °C).继续增大聚合物电导率,复合材料剩余极化强度下降.这表明一定程度上提高聚合物的电导率能够明显提高复合材料的剩余极化强度,而过大的电导率将会降低复合材料的极化性能。

将上述样品在 120 °C 的硅油中极化 1 h,极化电

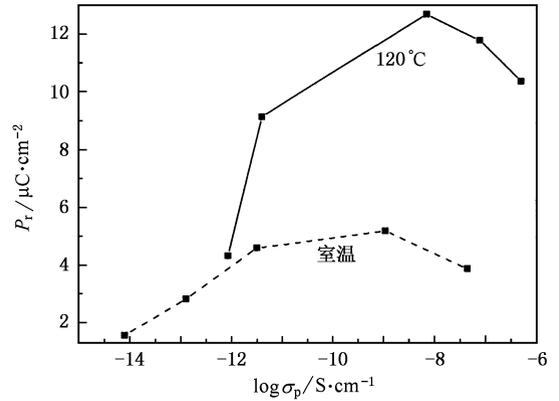


图 3 改性 0-3 型 PZT/PVDF 复合材料室温和 120 °C 下剩余极化强度  $P_r$  随聚合物电导率  $\sigma_p$  的变化

场为 10 kV/mm.用 D/MAX-YB 型转靶 X 射线衍射 (XRD) 仪测试得到极化样品的 XRD 谱,如图 4 所示.从图 4 可以看出,极化样品 XRD 谱中  $2\theta = 43^\circ - 46^\circ$  处衍射峰有很大变化,如图 4 内插图所示.用高电导率聚合物制备的样品(002)衍射峰相对强度明显高于低电导率聚合物制备的样品,说明适当提高聚合物电导率使得复合材料中 PZT 的极化变得容易<sup>[10]</sup>.而进一步提高聚合物电导率时,极化样品(002)衍射峰强度减弱,说明聚合物电导率过高降低了复合材料的极化性能.这与改性复合材料剩余极化强度的分析结果一致。

压电复合材料中聚合物电导率随 PANI 含量的增加而上升,由 0-3 型压电复合材料串联等效电学模型分析结果可知,聚合物电导率的上升能够提高复合材料中陶瓷颗粒上分布的电场强度,使得复合材料极化能力提高.从图 3 和图 4 可以看出,使 0-3

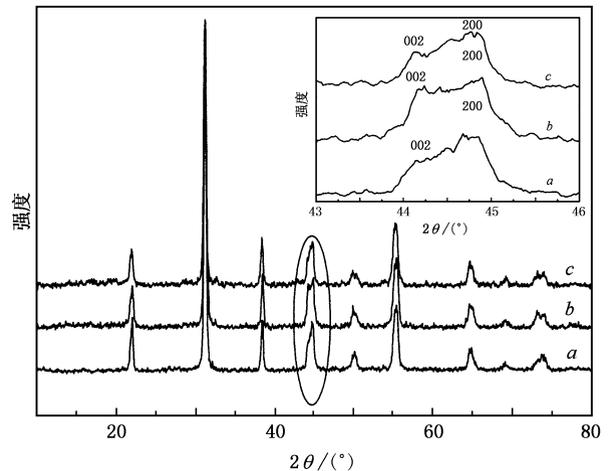


图 4 不同电导率的聚合物制备 0-3 型 PZT/PVDF 复合材料极化样品的 XRD 谱.内插图为  $2\theta = 43^\circ - 46^\circ$  处衍射峰.曲线 a 为  $\sigma_p = 8.56 \times 10^{-13}$  S/cm,曲线 b 为  $\sigma_p = 7.15 \times 10^{-9}$  S/cm,曲线 c 为  $\sigma_p = 5.01 \times 10^{-7}$  S/cm

型压电复合材料获得最佳极化程度的聚合物电导率约为  $10^{-9}$ — $10^{-8}$  S/cm, 与 PZT 陶瓷的电导比接近 0.1, 因此复合材料中陶瓷颗粒能够充分极化. 若继续增加 PANI 用量, 聚合物电导率进一步增大, 理论上可以进一步提高陶瓷颗粒上的电场强度, 然而此时聚合物会出现渗流通道<sup>[11,12]</sup>, 在高电场作用下容易产生很大的漏电电流, 降低复合材料的极化性能.

## 4. 结 论

1) 建立了 0-3 型压电陶瓷/聚合物复合材料的等效电学模型, 分析了聚合物电导率对复合材料极

化性能的影响. 分析表明, 提高 0-3 型压电复合材料中聚合物的电导率, 可以提高复合材料的极化性能. 当聚合物与陶瓷的电导比为 0.1 时, 就能使 0-3 型 PZT/聚合物复合材料充分极化.

2) 研究了导电聚苯胺改性 0-3 型 PZT/PVDF 复合材料极化性能与聚苯胺含量, 即聚合物电导率之间的关系. 结果显示, 通过增大 PVDF 中 PANI 的含量来提高聚合物的电导率, 能够提高改性 0-3 型 PZT/PVDF 复合材料的极化性能. 这一结果与本文提出的 0-3 型压电复合材料等效电学模型的分析结果一致.

- 
- [ 1 ] Satish B, Sridevi K, Vijaya M S 2002 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** 2048
- [ 2 ] Venkatragavaraj E, Satish B, Vinod P R *et al* 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 487
- [ 3 ] Zhang Q Q, Chan Helen L W, Zhou Q F *et al* 1999 *Mat. Res. Innovat.* **2** 283
- [ 4 ] Sinko K, Fel K, Rohonczy J *et al* 2001 *Smart. Mater. Struct.* **10** 1078
- [ 5 ] Sa-Gong G, Safari A, Newnham R E 1986 *Sixth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* (Piscataway: IEEE) p281
- [ 6 ] Williams M A, Hall D A, Wood A K 1992 *Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* (Piscataway: IEEE) p508
- [ 7 ] Marin-Franch P, Martin T, Fernandez-Perez O *et al* 2004 *IEEE Trans. D-EI* 50
- [ 8 ] Yan J K, Zhang J C, Wu W B *et al* 1999 *J. Shanghai Univ. (Natural Sci.)* **5** 119 (in Chinese) [ 严继康、张建成、吴文彪等 1999 上海大学学报(自然科学版) **5** 119 ]
- [ 9 ] Li X B, Tian S, Li H B 2002 *Acta Mater. Compos. Sin.* **19** 70 (in Chinese) [ 李小兵、田 蔚、李宏波 2002 复合材料学报 **19** 70 ]
- [ 10 ] Chan Helen L W, Choy Z L 1998 *Piezoelectric & Acoustooptics* **19** 247 (in Chinese) [ 陈王丽华、蔡忠龙 1998 压电与声光 **19** 247 ]
- [ 11 ] Shi Z, Nan C W 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2766 (in Chinese) [ 施展、南策文 2004 物理学报 **53** 2766 ]
- [ 12 ] Nan C W, Chen X Z 1987 *Acta Phys. Sin.* **36** 511 (in Chinese) [ 南策文、陈新政 1987 物理学报 **36** 511 ]

# Effect of polymer conductance on polarization properties of 0-3 piezoelectric composite \*

Xu Ren-Xin Chen Wen<sup>†</sup> Zhou Jing

( *Institute of Materials Science and Engineering , Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China* )

( Received 6 February 2006 ; revised manuscript received 15 March 2006 )

## Abstract

The equivalent electrical model of 0-3 piezoelectric composite was proposed to analyze the effect of polymer conductance on the polarization properties of the composite. The relationship between the polarization properties in polyaniline-doped 0-3 lead zirconate titanate/polyvinylidene fluoride composite and the polymer conductance was studied. Both the theoretical and experimental results show that the polarization of the composite increases with the polymer conductance.

**Keywords** : piezoelectric composite , conductance , polarization , polyvinylidene fluoride

**PACC** : 7760 , 7730 , 7280T

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50402014 ).

<sup>†</sup> E-mail : chenw@mail.whut.edu.cn