

电泳辅助制备伪1-3陶瓷/聚合物压电复合材料*

武峰¹⁾ 周嘉仪¹⁾ 曹艺¹⁾ 马柯¹⁾ 贾艳敏^{1)†} 张以河²⁾

1) (浙江师范大学物理系及地理与环境科学学院, 金华 321004)

2) (中国地质大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2013年10月7日收到; 2013年10月16日收到修改稿)

1-3压电复合材料的压电、介电及铁电性能要远远优于0-3压电复合材料. 在制备传统的0-3复合材料过程中引入电泳技术, 使得压电颗粒在聚合物基体中取向排列, 制备得到伪1-3复合材料. 实验结果表明: 在制备PZT/环氧树脂0-3复合压电材料固化过程中, 采用500 V/mm, 4 kHz的电场对其进行电泳辅助取向, 使得颗粒呈现珍珠串状排列, 得到伪1-3复合材料; 其压电、介电、铁电性能均比原来的0-3复合材料有显著的提高. 电泳辅助制备技术用于制备伪1-3复合压电材料具有操作简单、成本低廉、压电、介电、铁电性能显著提高等优点, 在智能传感领域具有很好的实际应用前景.

关键词: 压电, 0-3复合, 伪1-3复合, 电泳

PACS: 77.84.lf, 77.65.-j, 75.85.+t, 75.80.+q

DOI: 10.7498/aps.63.027701

1 引言

压电材料在智能传感领域具有很广泛的应用前景, 例如: 力敏传感器件、声波感知器等^[1-3]. 目前最常用的压电材料是 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) 陶瓷及聚偏氟乙烯 (PVDF) 有机厚膜材料^[1-5]. 压电陶瓷具有压电性能高 (d_{33} 约 550 pC/N)、介电常数大 (500—3000)、响应速度快 (~微秒)、机电耦合系数高 (k_{33} 约 0.75)、回滞小 (< 1%) 和制备成本低廉等优点. 但是其声阻抗常数大、耐冲击性能差, 使其在应用领域受到了很大的限制^[6]. 压电聚合物具有密度低、柔韧性好、声阻抗常数小等优点. 但是其压电系数和机电耦合系数低、压电和介电常数小、制作成本高, 使得其应用范围受到很大的限制. 为了克服压电陶瓷和有机聚合物各自的缺点, 人们发展了陶瓷/聚合物复合压电材料以提高其压电、介电等性能. 压电陶瓷/聚合物复合材料是由压电陶瓷和高分子聚合物通过一定的复合工艺制备而成的. 表1比较了压电陶瓷、压电聚合物和压电陶瓷/聚合物复合材料的声阻抗、机电耦合系数、介电

常数、柔韧度、成本等各项参数. 从表1中可以看出, 陶瓷/聚合物压电复合材料综合了压电陶瓷和聚合物各自的优势, 具有良好的可塑性、柔韧性、低廉的制作成本等优点^[7,8], 具有十分广泛的应用前景.

表1 压电陶瓷、压电聚合物和压电陶瓷/聚合物复合材料各项性能比较

参数	陶瓷	聚合物	陶瓷/聚合物复合材料
声阻抗	高(-)	低(+)	低(+)
机电耦合系数	高(+)	低(-)	高(+)
相对介电常数	高(+)	低(-)	适中(+)
韧性	脆(-)	柔韧(+)	柔韧(+)
成本	低(+)	高(-)	适中(+)

注: “+”表示性能优异; “-”表示性能欠佳

目前广泛应用的陶瓷/聚合物压电复合材料主要有0-3复合结构、1-3复合结构两种类型^[9-14]. 0-3复合压电材料主要是通过把陶瓷颗粒均匀地分散在有机聚合物基体中固化后制备得到的. 其具有制造方法简单、成本低等优点. 但是这类复合材料中压电颗粒之间被有机聚合物相充满, 间距很大,

* 国家自然科学基金(批准号: 51002141)和浙江省大学生科技创新活动计划新苗人才计划项目(批准号: 2012R404016)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ymjia@zjnu.edu.cn

导致其难以被电极化, 因此0-3陶瓷/聚合物复合材料的压电和介电常数都远远低于压电陶瓷.

1-3陶瓷/聚合物复合压电材料是通过把压电陶瓷纤维或者压电柱状样品阵列式地排布在有机聚合物基体中制备而得. 在这类复合材料中, 由于压电陶瓷纤维贯穿有机聚合物基体, 材料可以得到充分极化, 因此其压电和介电性能远远优于0-3复合材料. 然而, 压电陶瓷纤维制造成本非常高, 同时制备1-3复合材料需要非常复杂的工艺, 这大大制约了其在实际器件中的应用^[15]. 因此, 设计并制备出具有良好的压电和介电性、工艺简单并且成本低廉的陶瓷/聚合物复合压电材料是迫切需要的.

电泳效应指放置于液体或胶体中的极性或非极性固体颗粒在电场中移动的现象. 颗粒在电场中被部分极化, 变成一个感生电偶极体, 在电场的作用下, 其可以发生定向移动. 电泳效应早先主要是被广泛应用于溶液中带电粒子的分离技术中^[16], 它主要是利用不同带电粒子在电场中移动速度的差异来进行分离. 近几年, 基于电泳效应的操控技术引起了极大的关注, 人们已经开始利用预先设置的电极结构产生的可控电场来实现对纳米材料的定向排列及自组装^[17-19]. 还用于取向碳纳米管在有机液体中的取向排列^[20,21]. 利用电泳技术使得粒子在溶液或胶体中取向排列是一种非常重要的颗粒排列技术, 它具有操作简单、成本低、颗粒取向排列效果理想等优点.

本文在制备传统的0-3陶瓷/聚合物复合压电材料过程中引入电泳技术, 使得压电颗粒在聚合物基体中取向排列, 制备得到伪1-3陶瓷/聚合物复合压电材料, 并从理论和实验上研究对比了传统的0-3复合和伪1-3复合材料的压电、介电和铁电性能.

2 理论分析

0-3复合压电材料的介电常数(ϵ_{0-3})和压电系数(d_{33}^{0-3})随着压电陶瓷体积分数的变化, 可以近似地通过Furukawa模型^[22]来估计:

$$\epsilon_{0-3} = \frac{1 + 2\phi}{1 - \phi} \epsilon_p, \quad (1)$$

$$d_{33}^{0-3} = \frac{15\phi}{(2 + 3\phi)(1 - \phi)} \frac{\epsilon_p}{\epsilon_c} d_{33}^c, \quad (2)$$

其中 ϵ_p 和 ϵ_c 分别是聚合物和压电陶瓷颗粒的介电常数, ϕ 是PZT的体积含量分数, d_{33}^c 是压电陶瓷颗粒的压电系数.

1-3复合材料的介电常数(ϵ_{1-3})和压电系数(d_{33}^{1-3})近似地与压电陶瓷的体积含量成正比^[12], 即

$$\epsilon_{1-3} = \phi \epsilon_c, \quad (3)$$

$$d_{33}^{1-3} = \phi d_{33}^c. \quad (4)$$

在制备传统的0-3复合材料过程中引入电泳技术, 使得压电颗粒在聚合物基体中取向排列, 制备得到伪1-3陶瓷/聚合物复合压电材料, 如图1所示.

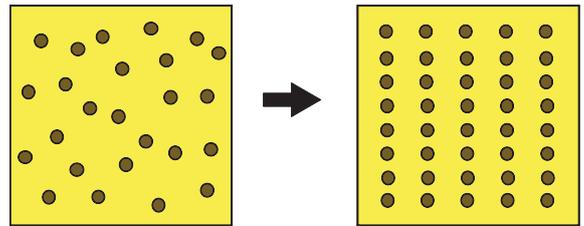


图1 从0-3复合到伪1-3复合图示

对采用电泳技术制备的伪1-3复合材料, 我们定义取向因子 K ($0 < K < 1$). 伪1-3复合材料可以被近似看成是由部分0-3复合材料与部分1-3复合材料组成的. 从方程(1)和(3), 伪1-3复合压电材料的介电常数($\epsilon^{\text{pseudo1-3}}$)可表示如下:

$$\epsilon^{\text{pseudo1-3}} = (1 - K) \frac{1 + 2\phi}{1 - \phi} \epsilon_p + K \epsilon_c \phi. \quad (5)$$

在理论上, 伪1-3结构可以被看成是陶瓷/聚合物呈现2-2复合结构作为1-3复合压电材料中的“1”. 其压电系数($d_{33}^{\text{pseudo1-3}}$)表达如下:

$$d_{33}^{\text{pseudo1-3}} = \frac{\rho_c \phi}{\rho_p (1 - \sqrt{\phi}) + \rho_c \sqrt{\phi}} d_{33}^c, \quad (6)$$

这里 ρ_c 和 ρ_p 分别是压电陶瓷和环氧树脂的密度. PZT-5陶瓷的相对介电常数、压电常数和密度分别为1100, 550 pC/N和7800 kg/m³; 环氧树脂的相对介电常数和密度分别为3和1000 kg/m³. 根据(1)–(6)式, 我们可以分别给出其介电常数(这里假定取向因子 K 为0.3)和压电常数随着PZT体积分数的变化曲线, 如图2所示. 从图2可以看出, 伪1-3复合压电材料的介电和压电性能介于0-3和1-3复合材料之间.

3 实验过程

以氧氯化锆、二氧化钛和醋酸铅为原料, 按 $n(\text{Zr}) : n(\text{Ti}) : n(\text{Pb}) = 52 : 48 : 105$ 进行配料来制备锆钛酸铅(PZT)粉. 其中铅稍微过量是为了弥补高温处理时的铅挥发. 以酒精为分散剂, 将

配料置于行星球磨机(QM-ISP04型, 南京大学仪器厂)中混料24 h, 将混合好的配料置入马弗炉中, 900 °C预烧2 h后随炉冷却到室温后, 在研钵中充分研磨, 再次将配料置于马弗炉中, 在1250 °C下保温4 h 烧结, 然后随炉冷却到室温. 将得到PZT样品在球磨机中处理6 h, 得到大小均匀(平均粒径约1 μm)的PZT陶瓷粉. 将其储存在150 °C的鼓风干燥箱中备用.

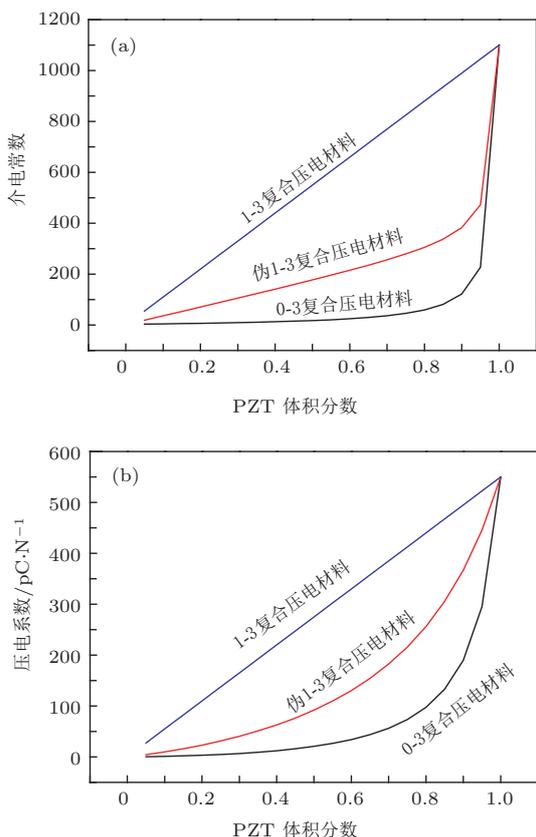


图2 不同复合压电材料的介电(a)和压电性能(b)理论分析对比

将PZT粉和环氧树脂(M240, 香港艺辉集团国际有限公司)混合均匀后抽真空20 min; 然后将其注入直径10 mm, 厚600 μm的特氟龙模具中; 放入真空器皿中再次抽真空10 min, 然后将其放入由厚玻璃板、导电黄铜片和压片机组成的伪1-3复合材料制备装置中, 如图3所示. 保持一定的压力(~20 MPa)和正弦交流电场(500 V/mm, 4 kHz)下常温固化3 h成型. 电场由一个低频信号发生器(DF1027A, 宁波中策电子有限公司)连接一个高压放大器(MODEL 609E-6, Trek)提供. 为了对比, 采用相同的模具和装置, 制备另外一组不引入电泳辅助的传统的0-3复合样品. 固化的样品脱模后, 在样品上下表面溅射金电极. 样品的介电性能通过LCR分析仪(Agilent, 4284A)表征. 使用铁电分析

仪(Precision Multiferroic, Radiant)测试样品的铁电性能. 在2 kV/mm的电场下, 将样品在硅油浴中常温极化60 min. 样品的压电性能通过准静态压电 d_{33} 测量仪(ZJ-3AN 中国科学院声学研究所)进行表征.

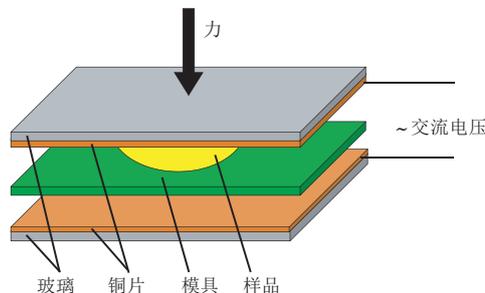


图3 伪1-3型PZT/环氧树脂压电复合材料制备装置示意图

4 结果与讨论

4.1 介电性能

图4给出了电泳辅助制备的10% PZT体积分数样品的断面扫描电子显微镜(SEM)照片, 颗粒呈现近似链状排列的伪1-3结构. 对比SEM结果和图1中的理想排列, 可见实际情况中颗粒趋向排列程度比预期低很多. 这主要是因为影响电泳辅助制备伪1-3复合结构的因素十分复杂, 包括颗粒大小、颗粒形状、外加电场强度、有机基体黏度等多种因素.

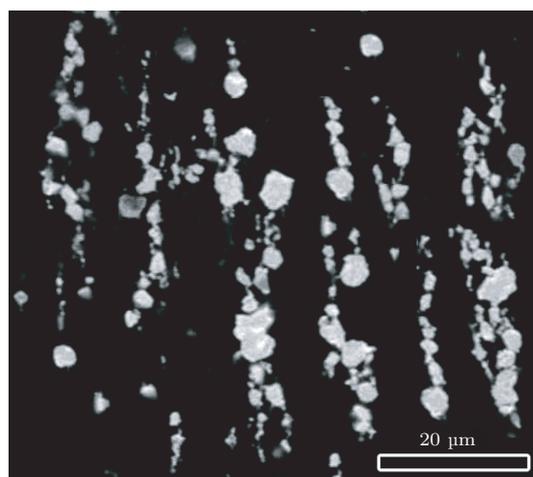


图4 10% PZT 体积分数样品断面SEM照片

4.2 介电性能

图5对比了电泳辅助制备的伪1-3复合压电材料与传统的0-3复合材料的介电性能. 由图5可见,

对于相同PZT体积分数的复合材料,电泳辅助制备的伪1-3样品的介电常数明显高于传统的0-3样品.这与图2(a)中的理论分析结果一致.在PZT体积分数含量为15%时,伪1-3复合压电材料的介电常数比0-3复合材料提高了大约50%.

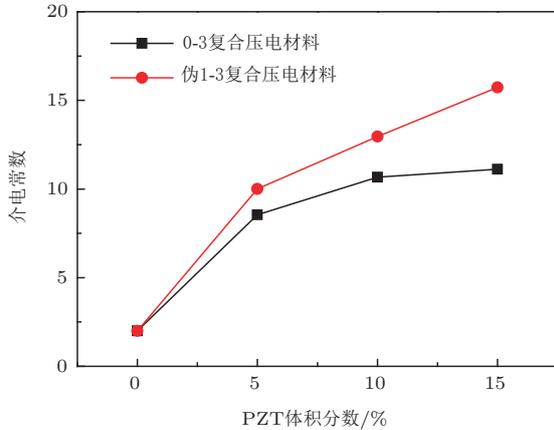


图5 两种复合压电材料介电常数的对比

4.3 压电性能

图6对比了电泳辅助制备的伪1-3复合压电材料与传统的0-3复合材料的压电性能.由图6可知,两组样品的压电系数都随PZT体积分数含量的增加而上升.经过电泳取向的伪1-3样品压电系数明显高于未取向的0-3样品,这与图2(b)中的理论分析结果一致.当PZT体积分数含量为15%时,伪1-3复合压电材料的压电系数比0-3复合材料的大约提高了50%.

4.4 铁电性能

图7对比了在0—350 V电压下测试的不同PZT体积分数复合压电材料的铁电性能.通过对比0-3和伪1-3复合压电材料的铁电性能,我们发现,在相同PZT体积分数下,经过电泳取向的伪1-3样品的铁电回线明显好于传统的0-3复合样品.图7中,PZT含量为5%的伪1-3复合材料的饱和极化已接近PZT含量为10%的传统的0-3复合材料.可见电泳辅助制备的伪1-3陶瓷/聚合物复合压电材料的铁电性能优于传统的0-3复合材料.

4.5 讨论

压电陶瓷颗粒之所以能在聚合物基体中取向排列从而获得较好性能的伪1-3复合压电材料,是因为其在电泳作用下受到的极化作用力克服了粒子的热运动,从而诱导电介质微粒取向排列.从能

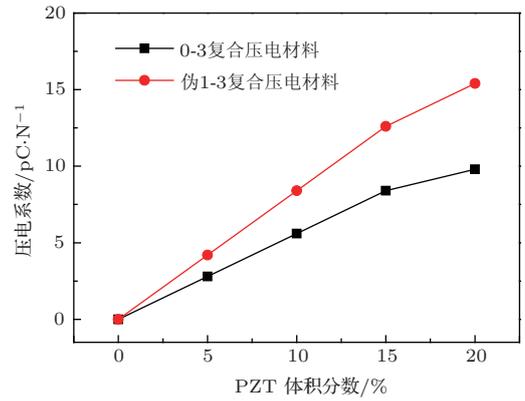


图6 两种复合压电材料的压电系数对比

量的角度讲,当粒子在电泳作用下的极化能与热能之差值 $\Delta > 0$ 时,粒子可以在电场作用下取向排列,即

$$\Delta = \pi \epsilon_1 r^3 (\beta E)^2 - K_B T, \quad (7)$$

这里 E 为外加电场强度, β 为粒子的极化率, r 为颗粒的半径, ϵ_1 为有机液体的介电常数, T 为绝对温度, K_B 为玻尔兹曼常数. $\beta = (\epsilon_2 - \epsilon_1) / (\epsilon_2 + 2\epsilon_1)$,其中 ϵ_2 是粒子有机背景的介电常数.当且仅当 ϵ_2 为无穷大时, β 取得最大值1.从(7)式可以看出,颗粒的直径大小、有机背景的介电常数、外加电场的大小以及环境温度等都会对粒子取向排列产生影响.这里应该注意,无论在直流电场下或者交流电场下都可以实现粒子取向排列.但是直流电场容易引起粒子在正负电极端处聚集,因此实际中都采用交流电场.

需要指出的是,要形成取向排列,除了需要颗粒在电泳作用下产生极化作用力以克服颗粒无规则热运动外,极化的陶瓷颗粒之间的库仑作用能是其形成链状排列的必要条件^[23].在有机基体中,两个相同的极化的球状陶瓷颗粒之间的库仑作用能(U)为

$$U = \frac{p^2}{\epsilon_p l^3} (1 - 3 \cos^2 \delta), \quad (8)$$

这里 p 为陶瓷颗粒的在外电场作用下的电偶极矩(p 正比于外加电场强度), l 为两个颗粒的球心间距, δ 为颗粒电偶极矩与外加电场之间的锐角夹角.从(8)式中可以看出,当 $\delta \leq 54^\circ$ 时, $U < 0$,颗粒之间是库仑排斥力;当 $\delta > 54^\circ$ 时,颗粒之间是库仑吸引力.在施加电泳作用电场之前,整个混合物体系呈现0-3结构,陶瓷颗粒均匀排列在有机基体中,施加电泳作用电场之后,陶瓷颗粒之间产生库仑相互作用,在以电场方向为轴心,陶瓷颗粒为顶点,在夹

角为 $\delta > 54^\circ$ 的圆锥面内的陶瓷颗粒会和顶点的陶瓷颗粒产生库仑吸引作用力, 相互靠近, 圆锥面外的陶瓷颗粒则与顶点陶瓷颗粒产生相互排斥作用力, 相互远离. 这样, 在外电场的作用下, 陶瓷颗粒经过排列、聚集, 最终沿着电场方向排列成链状, 形成伪 1-3 复合结构.

论是 0-3 型复合还是 1-3 型复合的压电、介电常数都很大, 压电陶瓷颗粒是否有取向排列对其影响不大. 当 PZT 含量过高时, 压电陶瓷颗粒在聚合物中本身已经相互连接, 电泳作用的效果不会很明显. 所以, 电泳技术制备伪 1-3 压电复合材料时, 陶瓷的体积分含量较小时 (约为 10%—25%) 最为适合.

5 结 论

1-3 压电复合材料的压电、介电及铁电性能要远远优于 0-3 压电复合材料. 在制备传统的 0-3 复合材料过程中引入电泳技术, 可以使得压电颗粒在聚合物基体中呈取向排列, 得到伪 1-3 复合压电材料, 其压电、介电和铁电性能均比原来的 0-3 复合材料有显著的提高. 电泳辅助制备技术用于制备伪 1-3 复合压电材料具有操作简单、成本低廉、压电、介电、铁电性能显著提高等优点, 在智能传感领域具有很好的实际应用前景.

参考文献

- [1] Zhou K Y, Ye H, Zheng H Y, Yin Y, Shen W D 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 365 (in Chinese)[周可余, 叶辉, 甄红宇, 尹伊, 沈伟东 2010 物理学报 **59** 365]
- [2] Ma X Y, Chen K A, Ding S H, Zhang B R 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 123401 (in Chinese)[马玺越, 陈克安, 丁少虎, 张冰瑞 2013 物理学报 **62** 123401]
- [3] He H J, Nie G Q, Lin J X, Yang J S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087704
- [4] Yu J, Zhang D, Liu X Z, Gong X F, Song F X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5909 (in Chinese)[于洁, 章东, 刘晓宙, 龚秀芬, 宋富先 2007 物理学报 **56** 5909]
- [5] Wan H, Xie L Q, Wu X Z, Liu X C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3872 (in Chinese)[万红, 谢立强, 吴学忠, 刘希从 2005 物理学报 **54** 3872]
- [6] Ende D, Kempen S E, Wu X, Groen A W, Randall A C, Zwaag S 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 124107
- [7] Yu L G, Li Z H, Ma L L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 024301 (in Chinese)[于利刚, 李朝晖, 马黎黎 2012 物理学报 **61** 024301]
- [8] Ma J, Shi Z, Lin Y H, Nan C W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5852 (in Chinese)[马静, 施展, 林元华, 南策文 2009 物理学报 **58** 5852]
- [9] Huang S, Chang J, Xu R, Liu F T, Lu L C, Ye Z M, Cheng X 2004 *Smart Mater. Struct.* **13** 270
- [10] Yang F X, Zhang D M, Deng Z W, Jiang S L, Xu J, Li S D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3840 (in Chinese)[杨凤霞, 张端明, 邓宗伟, 姜胜林, 徐洁, 李舒丹 2008 物理学报 **57** 3840]
- [11] Xu R X, Chen W, Zhou J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4292 (in Chinese)[徐任信, 陈文, 周静 2006 物理学报 **55** 4292]

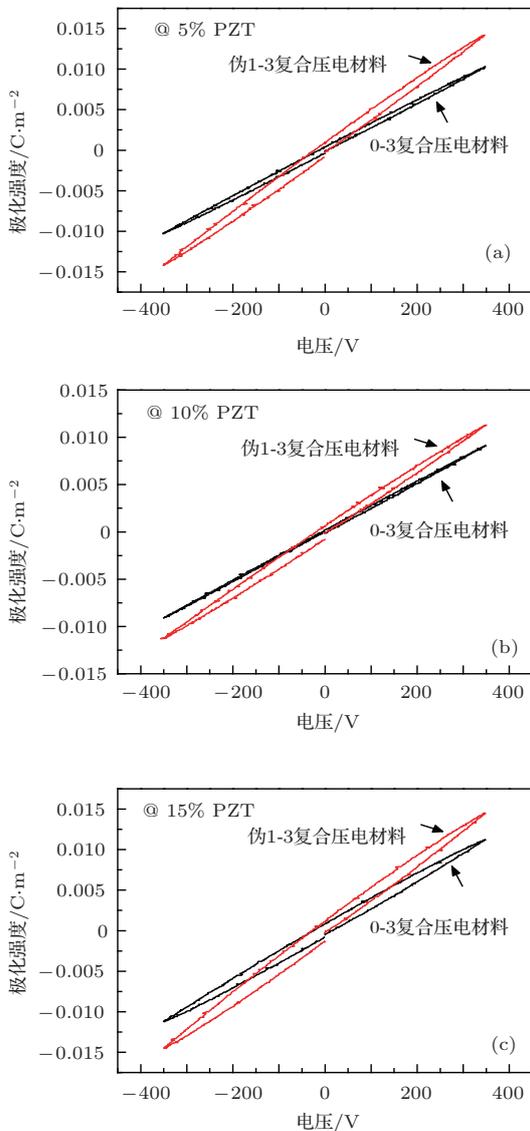


图7 不同PZT体积分数复合压电材料的铁电性能 (a) 5%PZT; (b) 10%PZT; (c) 15%PZT

从实验结果可以发现, 经过电泳取向后的复合材料其各项性能随着PZT体积分含量的增加而上升, 当PZT含量达到15%时各项性能最优. PZT含量大于15%时, 随着PZT含量的增加, 电泳取向的复合材料的各项性能上升减缓, 且与未取向的复合材料的差距逐步减小. 从图2可看出, 当PZT含量非常低或非常高时, 0-3型复合与1-3型复合的差距不大. 这可以解释如下: 当PZT含量太少时, 无

- [12] Zhou D, Luo L H, Wang F F, Jia Y M, Zhao X Y, Luo H S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4552 (in Chinese)[周丹, 罗来慧, 王飞飞, 贾艳敏, 赵祥永, 罗豪甦 2008 物理学报 **57** 4552]
- [13] Zhou J P, Shi Z, Liu G, He H C, Nan C W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3766 (in Chinese)[周剑平, 施展, 刘刚, 何泓材, 南策文 2006 物理学报 **55** 3766]
- [14] Zhong C G, Jiang Q, Fang J H, Jiang X F, Luo L J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7227 (in Chinese)[仲崇贵, 蒋青, 方靖淮, 江学范, 罗礼进 2009 物理学报 **58** 7227]
- [15] Thomas F M, Victor F J, Ahmad S, Roland L L, Richard B C 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 2913
- [16] Quint J, Viallard A 1978 *J. Solution Chem.* **7** 525
- [17] Wei Q Q, Wei Z J, Ren L M, Zhao H B, Ye T Y, Shi Z J, Fu Y Y, Zhang X, Huang R 2012 *Chin. Phys. B* **21** 088103
- [18] Ren Y K, Ao H R, Gu J Z, Jiang H Y, Antonio R 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7869 (in Chinese)[任玉坤, 敖宏瑞, 顾建忠, 姜洪源, Antonio Ramos 2009 物理学报 **58** 7869]
- [19] Jiang H Y, Ren Y K, Tao Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 057701
- [20] Yamamoto K, Akita S, Nakayama Y 1998 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 34
- [21] Chen X Q, Sajto T, Yamada H, Matsushige K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3714
- [22] Furukawa T, Ishida K, Fukada E 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 4904
- [23] Bottcher C J F 1973 *Theory of Electric Polarization* (Vol. 1) (New York: Elsevier Science) p41

Electrophoresis-assisted fabrication of pseudo 1-3 ceramic/polymer piezoelectric composites*

Wu Zheng¹⁾ Zhou Jia-Yi¹⁾ Cao Yi¹⁾ Ma Ke¹⁾ Jia Yan-Min^{1)†} Zhang Yi-He²⁾

1) (Department of Physics and College of Geography and Environmental Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

2) (School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

(Received 7 October 2013; revised manuscript received 16 October 2013)

Abstract

The 1-3 ceramic/polymer piezoelectric composites have greater dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties than 0-3 composites. In this paper, electrophoresis is introduced into the fabrication procedure of traditional 0-3 ceramic/polymer piezoelectric composite to move and pearl-serially align the piezoelectric particles in the polymer matrix, which is called pseudo 1-3 composite. In this work, the PZT/ epoxy pseudo 1-3 piezoelectric is fabricated via using a 500 V/mm, 4 kHz AC electric field to form the electrophoresis phenomenon during the curing procedure. Compared with the traditional 0-3 piezoelectric composites, the pseudo 1-3 piezoelectric composites behave as the significantly-enhanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric performances on basis of our theoretical analysis and experimental measurement result. Electrophoresis-assisted fabricating pseudo 1-3 piezoelectric composite possesses the advantages of simple operation, low cost and significant performance improvement, which make it hopeful to be used to prepare high-performance ceramic/polymer piezoelectric composites for practical application.

Keywords: piezoelectric, 0-3 composite, pseudo 1-3 composite, electrophoresis

PACS: 77.84.lf, 77.65.-j, 75.85.+t, 75.80.+q

DOI: 10.7498/aps.63.027701

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 51002141) and the Zhejiang Provincial Xinniao Project, China (Grant No. 2012R404016).

† Corresponding author. E-mail: ymjia@zjnu.edu.cn