

## KH570 对 PZN-PZT/PVDF 压电复合材料性能的影响

戴雷, 胡珊, 徐合, 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]** 采用丙烯酰氧基的硅烷偶联剂(KH570)对压电陶瓷铌锆钛酸铅(PZN-PZT)进行表面改性。然后将改性后的PZN-PZT陶瓷粉体与聚偏二氟乙烯(PVDF)复合,制备出PZN-PZT/PVDF 0-3型压电复合材料,研究了KH570含量对压电复合材料铁电性、介电性及压电性能的影响。结果表明:KH570的加入有效地改善了复合材料的压电性,当KH570含量为1.2%时压电复合材料的 $d_{33}$ 达到29.8pC/N。

**[关键词]** 压电复合材料;硅烷偶联剂;铁电性;介电性能;压电性能

**[中图分类号]** TQ174.75

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)05-0033-03

## Effects of KH570 Modifier on Properties of PZN-PZT/PVDF Piezoelectric Composites

DAI Lei, HU Shan, XU He, WANG Shao-bo

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

**[Abstract]** PZN-PZT piezoelectric ceramic powders were modified by KH570. The PZN-PZT/PVDF composites were made through incorporated PZN-PZT power into PVDF polymer matrix. The effect of different KH570 content on the ferroelectricity, dielectric property and piezoelectricity of piezoelectric composites were investigated. The results show that the piezoelectricity of composites is improved effectively by KH570. When the KH570 content is 1.2%, the  $d_{33}$  of piezoelectric composites achieves 29.8pC/N.

**[Key words]** Piezoelectric composites; KH570; Ferroelectricity; Dielectric properties; Piezoelectric properties

## 0 引言

压电陶瓷/聚合物基复合材料是由压电陶瓷和聚合物复合而成的一种新型功能材料<sup>[1-3]</sup>。由于其具有优异的综合性能和性能的可设计性,所以已经引起了人们的极大兴趣<sup>[4-5]</sup>。通常两相复合的压电复合材料有10种连通方式,其中0-3型是最为常用的方式<sup>[6-8]</sup>。0-3连通型压电复合材料是指在三维自身联结的聚合物基体中填充压电陶瓷粉体而制成的压电复合材料<sup>[9-10]</sup>。由于0-3型压电复合材料的声阻抗与水 and 人体组织非常接近,且制备尺寸不受陶瓷的制约,所以它已经得到了广泛的关注和研究<sup>[11-12]</sup>。但界面是复合材料中一个很重要的结构,特别是对于0-3型压电复合材料,两相间界面体积相当大,因此界面对性能的影响也是不容忽略的<sup>[13]</sup>。为了增强无机相与有机相的界面相容性,本实验主要采用KH570硅烷偶联剂对压电陶瓷粉体进行表面改性处理<sup>[14-15]</sup>。将改性后的陶瓷粉与PVDF混合,制备压电复合材料。本文研究了不同KH570改性剂量对压

电复合材料电性能的影响。

## 1 实验过程

### 1.1 陶瓷粉体的制备及其表面改性

按照配方  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.3}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.7}\text{O}_3$  精确称取  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ ,在ND6-2L球磨机中,以水为溶剂湿法球磨8h。将球磨好的料浆干燥后放入马弗炉中,在850℃下预烧2h。然后把预烧好的粉料在压片机上压制成直径为20mm,厚度为1~2mm的薄片,将其放入高温炉中在1250℃下保温烧结4h,最后将烧结好的陶瓷片粉碎,过200目筛后得到压电陶瓷粉体。以乙醇为溶剂配制不同浓度(0%、0.4%、0.8%、1.2%、1.6%)的KH570溶液,取等量的该溶液与PZN-PZT陶瓷粉体进行搅拌处理,使之充分混合、澄清。分离出的陶瓷粉体在100℃下干燥1h,制得表面改性过的压电陶瓷细粉PZN-PZT。

### 1.2 压电复合材料的制备

按陶瓷质量分数为85%的比例精确称取改性后的PZN-PZT和PVDF粉体,混合均匀后,压制成直径20mm、厚度1~2mm的薄片,在平板硫化机上于温度180℃下热处理10min,抛光后得到PZN-PZT/PVDF复合材料。将样品进行镀电极处理,干燥后放入已加热的硅油中进行极化。在极化电压为6kV/mm,温度为110℃下极化20min,取出样品,静置1d进行性能测试。

**[收稿日期]** 2007-07-09

**[基金项目]** 国土资源部开放实验室项目(MGMR200118);校大学生课余科研项目(2006-021)。

**[作者简介]** 戴雷(1987-),男,河南信阳人,本科,主要从事功能材料方面研究。

### 1.3 性能测试

用二电极法测定压电复合材料的电导率,用 ZT-1 铁电材料参数测试仪测量压电复合材料的电滞回线,利用 TH2819 精密 LCR 数字电桥测量压电复合材料在 1kHz 下的自由电容  $C_p$  和介电损耗  $\tan \delta$ ,并计算其介电常数  $\epsilon_r$ ,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  $d_{33}$ 。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 KH570 含量对 PZN-PZT/PVDF 复合材料电导率的影响

图 1 为压电复合材料的电导率随 KH570 含量变化关系图。从图中我们可以看出,随着 KH570 含量的增加,压电复合材料的电导率呈现先减小后增加的趋势。当 KH570 的含量为 1.2% 时,压电复合材料的电导率降到最低值  $5.0 \times 10^{-8} \text{ S/m}$ 。产生此现象的原因是,KH570 改性压电陶瓷后使得陶瓷表面包覆上了一层电阻率较大的绝缘层,KH570 含量越大,这层绝缘层厚度越大,其电导率越小,并且 KH570 含量的增加还有效地改善了复合的界面,降低了缺陷导电的几率。但是当改性剂 KH570 的含量增加到一定程度之后,压电复合的电导率不再降低,反而呈增加趋势。这是由于改性剂的含量超过其最佳含量后,多余的改性剂分子就会吸附在已改性后的陶瓷粉体表面上,使得改性后的陶瓷亲油性降低,从而导致其与 PVDF 复合时又会产生界面缺陷,降低整个复合材料的结合性,因此,其电导率出现回升。

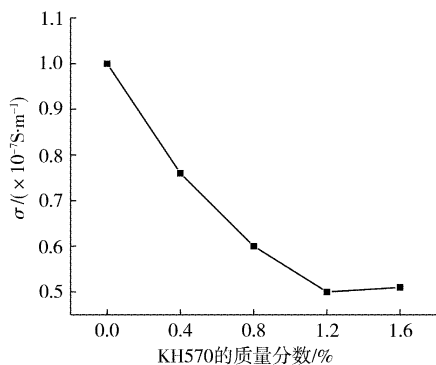


图1 KH570 含量对压电复合材料电导率的影响

Figure 1 Effect of KH570 content on the conductivity of piezoelectric composites

### 2.2 KH570 含量对 PZN-PZT/PVDF 压电复合材料铁电性能的影响

图 2 为 KH570 处理后的 PZN-PZT/PVDF 压电复合材料的电滞回线图。从图中我们可以看出,KH570 改性剂对压电复合材料的铁电性影响不是很大。随着 KH570 含量的增加,剩余极化强度  $P_r$  有所降低,但降幅不大,只由  $5.09 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  降低到  $4.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ;其矫顽场  $E_c$  略高于未改性的压电复合材料,由  $73 \text{ kV/cm}$  增加到  $86 \text{ kV/cm}$ 。

### 2.3 KH570 含量对 PZN-PZT/PVDF 介电性能影响

图 3 为室温、1kHz 条件下压电复合材料的介电常数和介电损耗随 KH570 含量变化的关系图。从图中可以看出,随着

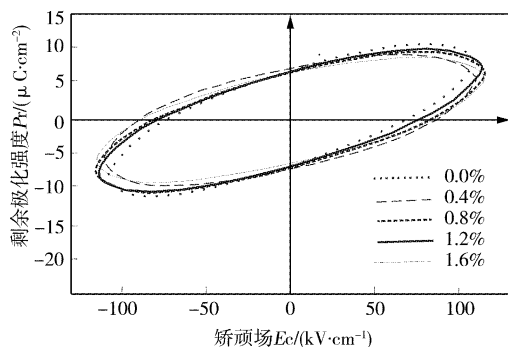


图2 KH570 含量对压电复合材料铁电性能的影响

Figure 2 Effect of KH570 content on the ferroelectric properties of piezoelectric composites

KH570 含量的增加,压电复合材料的介电常数和介电损耗均呈下降趋势。这可能是因为改性剂 KH570 的加入可以有效地改善 PZN-PZT 陶瓷与 PVDF 的界面,两相结合变好,结构致密,内部缺陷降低,因此,压电复合材料的介电性随 KH570 含量的增加呈降低趋势。

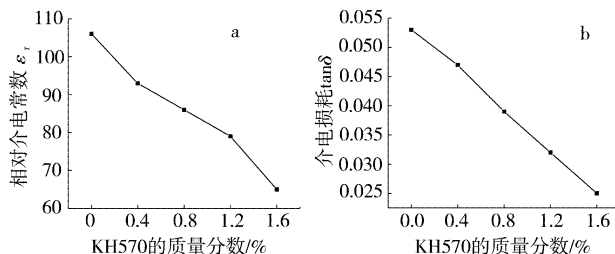


图3 KH570 含量对压电复合材料介电性能的影响

Figure 3 Effect of KH570 content on the dielectric properties of piezoelectric composites

### 2.4 KH570 含量对 PZN-PZT/PVDF 压电性的影响

图 4 为 PZN-PZT/PVDF 压电复合材料的压电常数与改性剂 KH570 含量的关系曲线图。从图中我们可以看出,随着 KH570 含量的增加,压电复合材料的  $d_{33}$  呈现降低→增加→降低的趋势。当 KH570 含量为 1.2% 时,压电复合材料的  $d_{33}$  达到较大值  $29.8 \text{ pC/N}$ ,虽然比起未改性的压电复合材料有所降低,由  $31.9 \text{ pC/N}$  降到  $29.8 \text{ pC/N}$ ,但由于此时复合材料的介电常数降低较多,因此,其压电电压常数相对于未改性的复合材料还是有所增加。

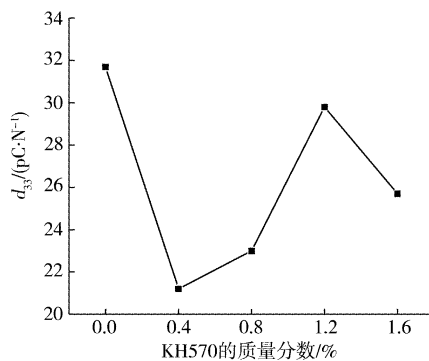


图4 KH570 含量对压电复合材料压电性能的影响

Figure 4 Effect of KH570 content on the piezoelectric properties of piezoelectric composites

### 3 结论

1) 不同 KH570 含量对压电复合材料的铁电性影响较小, 其剩余极化强度  $P_r$  由  $5.09 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  降低到  $4.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 矫顽场  $E_c$  由  $73 \text{ kV}/\text{cm}$  增加到  $86 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

2) 不同 KH570 含量对压电复合材料的介电性影响较大。随着 KH570 含量的增加, 压电复合材料的介电常数和介电损耗均呈下降趋势。

3) 不同 KH570 含量对压电复合材料的压电性有很大影响。当 KH570 含量为 1.2% 时, 压电复合材料的  $d_{33}$  达到一个较大值  $29.8 \text{ pC}/\text{N}$ 。

#### [参考文献]

- [1] Wilson S A, Maistros G M, Whatmore R W. Structure modification of 0-3 piezoelectric ceramic/polymer composites through dielectrophoresis [J]. Journal of Physics E Applied Physics, 2005, 38(2): 175-179
- [2] Glushanin S V, Topolov V Y. Features of the electromechanical properties of 0-3 composites of the  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -based ferroelectric ceramics polymer type [J]. Technical Physics Letters, 2005, 31(4): 346-351
- [3] Abrar A, Zhang D, Su B, et al. 1-3 connectivity piezoelectric ceramic polymer composite transducers made with viscous polymer processing for high frequency ultrasound [J]. Ultrasonics, 2005, 42(3): 1-6
- [4] 张联盟, 游达. 0-3 PZT/PVDF 压电复合材料的制备及其性能[J].

- 复合材料学报, 2004, 21(3): 142-148
- [5] 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
- [6] Sakamoto W K, Kagesawa S, Kanda D H. Electrical properties of a composite of polyurethane and ferroelectric ceramic [J]. Mater. Sci., 1998, 15(6): 3325-3329
- [7] Lin K Y, Yen F S, Hwang C Y. Effects of particle size of  $\text{BaTiO}_3$  powder on the dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$ /polyvinylidene fluoride composites [J]. Mater. Sci., 2001, 13(4): 3809-3815
- [8] 郭栋, 李龙土, 桂治轮. 陶瓷聚合物压电复合材料的最新研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6): 44-48
- [9] 张容国, 颜学敏, 雷家珩. 陶瓷-聚合物相压电复合材料研究进展[J]. 佛山陶瓷, 2005, 15(9): 25-27
- [10] 卢斌, 孙威. 压电复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 11(19): 293-296
- [11] 王树彬, 徐庭献, 韩杰才, 等. PZT/PVDF 压电复合材料的制备及其性能研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 1-5
- [12] Dias C J. Inorganic ceramic/polymer ferroelectric composite electrets [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1996, 23(5): 706-734
- [13] 闻获江, 王红卫, 项瑞阳. 界面改性对钛酸铅/环氧树脂压电复合材料性能的影响[J]. 材料研究学报, 1999, 13(6): 663-666
- [14] 刘小强, 杜仕国, 闫军, 等. 偶联剂对浅色填料的表面改性研究[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 44-46
- [15] 王小艳, 姚素薇, 张卫国. 纳米二氧化硅的分散及其在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(10): 42-45

(上接第 19 页)

的氧化增重幅度仍然比较大, 而自制的 Al-Si-Y 涂层和进口的 Al-Si-Y 涂层的氧化增重曲线变化相对较小。40h 以后, 自制涂层的氧化增重进入平稳阶段, 直至 100h 未发生失稳。同温度比较, 自制的 Al-Si-Y 涂层的氧化增重始终低于进口涂层和 Ni-Cr-Al-Y 涂层的氧化增重。可见, 自制的 Al-Si-Y 涂层 1100℃ 的抗氧化性能要优于进口涂层和 Ni-Cr-Al-Y 涂层。

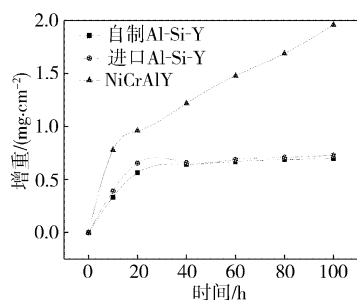


图3 几种涂层在 1100℃ 时的氧化动力学曲线

Figure 3 Oxidation kinetics curves of some coatings at 1100℃

### 3 结论

1) 采用真空离子电弧镀膜技术在 JC6Y Ni 基高温合金上涂覆 Al-Si-Y 涂层, 真空热处理时, 涂层元素与基体间发生互扩散, 使得涂层的元素组成发生了变化。

2) 涂层在 1100℃ 空气中的恒温氧化过程中, 初期涂层的

氧化增重比较明显, 增重幅度也比较大。40h 以后涂层氧化增重变化不大, 增重率几乎不变。这基本符合抛物线规律。

3) 通过比较, 自制的 Al-Si-Y 涂层的抗氧化性能要优于其它涂层的性能。

#### [参考文献]

- [1] 董小虹, 黄拿灿, 黎炳雄, 等. 关于电弧离子镀 Ti-N 系涂层的若干技术问题[J]. 金属热处理, 2005, 30(10): 70-72
- [2] 曲彦平, 杨胜群, 史凤岭, 等. 阴极靶材外套的研究与制备[J]. 铸造, 2005, 54(6): 595-597
- [3] Kear B H, Pettit F S, Fornwaltn D E, et al. On the transient oxidation of a Ni-15Cr-6Al alloy [J]. Oxid. Met., 1971, (3): 557-569
- [4] 张玉娟, 孙晓峰, 金涛, 等. 两种 NiCrAlY 涂层 1050℃ 恒温抗氧化性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22: 339-342
- [5] Jedlinski J, Borchardt G. On the mechanisms of alumina formers [J]. Oxid. Met., 1991, (36): 557-569
- [6] 张玉娟, 孙晓峰, 金涛, 等. 爆炸喷涂 NiCrAlY 涂层的高温抗氧化行为[J]. 金属学报, 2003, (2): 189-192
- [7] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 226-260
- [8] 李美栓, 张亚明. 活性元素对高温合金的作用机制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, (6): 333-337
- [9] 耿新, 白彦秋, 任公年, 等. 化学镀铜的物理化学[J]. 沈阳工业大学学报, 2006, (2): 225-229