

石墨烯掺杂锆钛酸铅/聚偏氟乙烯压电复合材料的制备及性能研究

汤 健 刘 军* 黄欢琦

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212000)

摘 要 以不同粒径锆钛酸铅(PZT)颗粒和聚偏氟乙烯(PVDF)为原料,制备了 0-3 型 PZT/PVDF 压电复合材料,当 PZT 颗粒平均粒径为 $1.22\mu\text{m}$ 时,复合材料的压电应变常数(d_{33})最高。采用流延法制备了石墨烯(GR)添加量不同(0%~0.9%)的 0-3 型 PZT/PVDF/GR 三相压电复合材料并进行热压处理;对复合材料的微观结构、介电性能及压电性能进行测定与分析。结果表明:压电复合材料的相对介电常数和介电损耗随着 GR 添加量的增加而增加;GR 添加量为 0.6%(质量分数)时, d_{33} 达到最大值 29.2pC/N,比 PZT/PVDF 复合材料提高了 24.36%。经过热压处理后,压电复合材料的 d_{33} 提高到 31pC/N,添加适量 GR 以及热压处理可以提高 PZT/PVDF/GR 压电复合材料的压电性能。

关键词 锆钛酸铅,石墨烯,复合材料,0-3 型,压电性能,介电性能

Optimization of preparation process of PZT/PVDF piezoelectric composite doped with graphene

Tang Jian Liu Jun Huang Huanqi

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212000)

Abstract PZT/PVDF 0-3 type piezoelectric composites were prepared by using PZT ceramics with different particle sizes. When the average particle size of PZT was $1.22\mu\text{m}$, the piezoelectric strain constant of the composites reached the highest value. The 0-3 PZT/PVDF/GR (graphene) three-phase piezoelectric composites with different graphene content (0%~0.9%) were prepared by tape casting method and hot pressed subsequently. Microstructures, dielectric and piezoelectric properties of the composites were measured and analyzed. The dielectric constant and dielectric loss of the composite increased with the increase of graphene content. The piezoelectric constant reached the maximum when the content of graphene was 0.6wt%, $d_{33} = 29.2\text{pC/N}$, which was 24.36% more than those undoped composites. After hot pressing, d_{33} was increased to 31pC/N. Appropriate addition of graphene and hot pressing treatment resulted in higher piezoelectric properties of PZT/PVDF/GR.

Key words PZT, graphene, composite, 0-3 type, piezoelectric properties, dielectric property

压电复合材料是将压电陶瓷和其他基体材料按一定的方式复合而成的新型压电功能材料,具有较高的压电性能和介电性能,因此被广泛应用于传感器材料,如心率检测器、麦克风、建筑和道路结构、健康监测等领域。0-3 型压电复合材料是将压电性能优异的锆钛酸铅(PZT)颗粒均匀地分散在三维连通的柔性聚合物基体制备而成的综合性能优异的复合材料^[1-7]。与纯压电陶瓷相比,0-3 型压电复合材料柔韧性好,制备工艺简单,不需要高温烧结,节约资

源且不造成环境污染;与纯聚合物相比,PZT 的加入可以显著提高压电复合材料的压电性能^[8]。

然而聚合物基体——聚偏氟乙烯(PVDF)和 PZT 的性能差异制约着 0-3 型压电复合材料的综合性能^[9]。PVDF 的介电常数在 10 左右,PZT 的介电常数比 PVDF 高 2 个数量级。在复合材料极化过程中,根据 PZT 表面极化电场的计算公式^[10]可知,PVDF 和 PZT 的介电常数对施加到压电陶瓷表面的有效电场影响很大。当 PZT 体积分数为 50%

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK2009718);国家自然科学基金(11272138)

作者简介:汤健(1995-),男,硕士研究生,主要从事压电复合材料研究工作。

联系人:刘军(1965-),男,博士,教授,主要从事智能陶瓷及复合材料的制备与性能研究工作。

时,施加在其表面的电场仅为极化电场的 1% 左右。因此,在聚合物基体中添加石墨烯(GR),可以有效地提高 0-3 型压电复合材料的极化效果^[11],即提高 PZT 的极化程度,由此提高了 PZT/PVDF 压电复合材料的压电性能^[12]。

本研究以 PVDF 和粒径不同的 PZT 颗粒为原料,以 GR 为导电相,采用流延法及热压处理制备了 0-3 型 PZT/PVDF/GR 压电复合材料,研究了 GR 添加量及热压处理对压电复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

压电陶瓷 P-86(压电应变常数 $d_{33} = 310 \text{ pC/N}$, 相对介电常数 $\epsilon = 1350$), 淄博百灵功能陶瓷有限公司; FR905 型 PVDF 粉末, 上海三爱富 3F 公司; GR, 常州第六元素公司; N-二甲基甲酰胺(DMF)。

场发射扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM 450 型), 美国 FEI 公司; 精密阻抗分析仪(4294A 型), 美国安捷伦公司; ZJ 系列准静态测量仪, 中科院声学所; 数字电桥测试仪(TH2827C 型), 常州同惠电子股份有限公司。

1.2 压电复合材料的制备

1.2.1 PZT/PVDF 压电复合材料的制备

将 PZT 粉末球磨 8h 并烘干, 其中 $m(\text{PZT}):m(\text{乙醇}):m(\text{球磨球}) = 1:1:3$, 将球磨后的 PZT 粉末用筛网分级处理, 得到粒径不同的 PZT 颗粒。

在 DMF 溶液中加入适量 PVDF, 常温搅拌 6h 直至均匀, 在混合溶液中加入体积分数 50% 的 PZT 粉末, 常温搅拌 1h, 使之分散均匀, 得到 PZT/PVDF 混合溶液。取一定量 PZT/PVDF 混合溶液, 倒在自制流延板上, 于 100°C 烘箱中烘干 2h, 得到 0-3 型 PZT/PVDF 压电复合材料。将流延法制备的 PZT/PVDF 压电复合材料置于 2 块硬质平板之间, 在温度 170°C 、压力 10MPa 条件下热压 20min, 然后在材料表面涂覆导电银浆, 于 100°C 烘干备用。

1.2.2 PZT/PVDF/GR 压电复合材料的制备

在 DMF 溶液中加入 GR, 超声振荡 2h, 得到 DMF/GR 混合溶液, 再加入 PVDF 和 PZT 粉末, 通过流延、烘干及热压处理得到 PZT/PVDF/GR 压电复合材料, 其流延、烘干及热压处理步骤同 PZT/PVDF 压电复合材料。

1.3 压电复合材料的极化

压电复合材料采用硅油热极化, 极化电压为 6 kV/mm , 极化温度 90°C , 极化时间 20min。

1.4 分析与测试

采用场发射扫描电子显微镜观察压电复合材料的微观形貌; 采用精密阻抗分析仪进行介电常数和介电损耗分析; 采用 ZJ 系列准静态测量仪测量压电复合材料的压电应变常数(d_{33}); 采用数字电桥测试仪测试压电复合材料的阻抗。

2 结果与讨论

2.1 粒径及粒径分布

将 PZT 粉末用目数不同的筛网进行分级处理, 所得 PZT 颗粒 SEM 图见图 1。从图可以看出, 用不同目数的筛网进行分级处理后, PZT 颗粒的粒径有明显的差别。通过 imageJ 软件对粒径频数进行统计, 用不同目数筛网分级处理后 PZT 颗粒粒径频数曲线图见图 2。由图可以看出: 用不同目数的筛网分级处理后, 得到的 PZT 颗粒粒径存在差异; 使用 100~150 目筛网、150~200 目筛网进行分级处理后, PZT 粒径分布集中在 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间[见图 2(a)—2(b)]; 随着筛网孔变小, PZT 粒径变得细小且均匀[见图 2(c)—2(e)]。

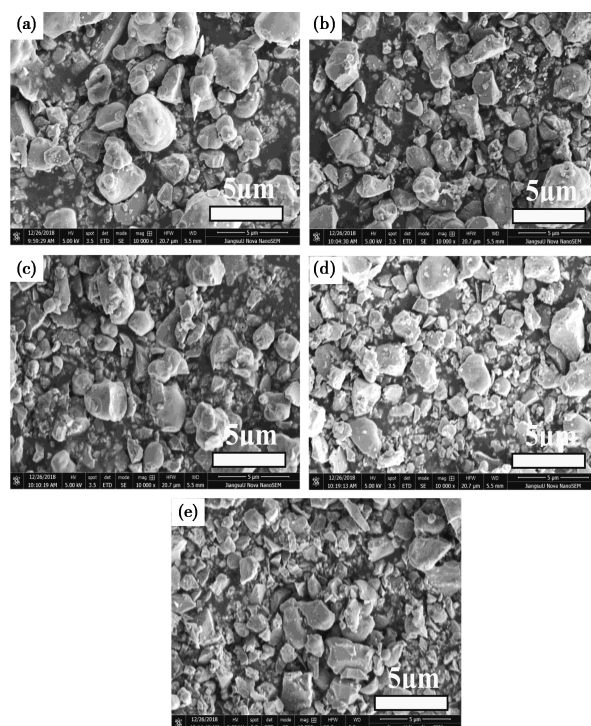


图 1 使用不同目数的筛网分级处理后得到的 PZT 颗粒 SEM 图

[(a)100~150 目;(b)150~200 目;(c)200~300 目;
(d)300~325 目;(e)325~400 目]

用不同粒径 PZT 颗粒制备的 PZT/PVDF 压电复合材料的电性能见表 1。由表看出: 使用平均粒

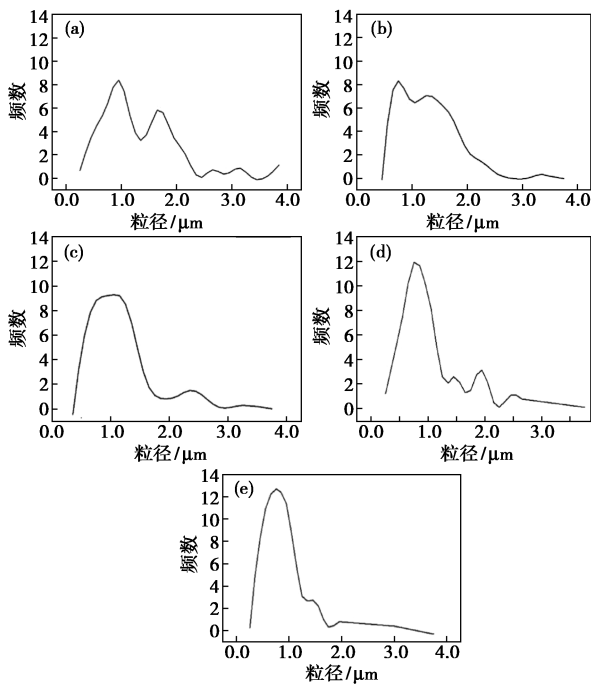


图2 使用不同目数筛网分级处理后 PZT 颗粒
粒径频数曲线图

[(a)100~150 目;(b)150~200 目;(c)200~300 目;
(d)300~325 目;(e)325~400 目]

表1 用不同粒径 PZT 颗粒制备的 PZT/PVDF
压电复合材料的电性能

项目	筛网目数				
	100~ 150 目	150~ 200 目	200~ 300 目	300~ 325 目	325~ 400 目
PZT 颗粒平均粒径/ μm	1.68	1.47	1.22	1.01	0.92
$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	19.1	20.2	23.48	21.5	20.85
介电常数	64.1	65.9	72.5	71.7	84.0
介电损耗	0.0204	0.0189	0.0178	0.0184	0.0190

径 $1.22\mu\text{m}$ 的 PZT 颗粒制备的压电复合材料,其 d_{33} 最高,达到 23.48pC/N 。Babu 等^[13] 的研究表明, d_{33} 的增大归因于 PZT 晶粒尺寸的增大。然而该课题组在制备 0-3 型压电复合材料过程中,发现当 PZT 晶粒尺寸大于 $1.22\mu\text{m}$ 时,压电复合材料的 d_{33} 会降低。

2.2 GR 添加量对压电复合材料电性能的影响

2.2.1 对相对介电常数及介电损耗的影响

在频率 1kHz 、温度 20°C 条件下,GR 添加量不同的 PZT/PVDF/GR 压电复合材料的相对介电常数及介电损耗曲线见图 3。由图可知,GR 添加量由 0% (wt, 质量分数,下同) 增加到 0.9% 时,用不同粒径 PZT 颗粒制备的压电复合材料的介电常数呈上

升趋势。原因是少量的 GR 能均匀地分散在 PVDF 基体中,GR 被 PVDF 隔离,形成了一定数量的微电容^[11],使得压电复合材料的介电常数有所增加。但是,这一趋势并不会一直延续下去,随着导电相 GR 添加量的增加,压电复合材料中会形成导电通路,成为导体。因此 GR 的添加量存在一个阈值,在阈值附近,压电复合材料中将要形成导电通路却未形成导电通路时,微电容的数量达到极值;继续增加 GR 添加量,将在压电复合材料中形成导电路径,这将导致压电复合材料变成导体并使介电损耗急剧增加。由图可以看出,GR 添加量超过 0.6% 时,压电复合材料的介电损耗明显增加。

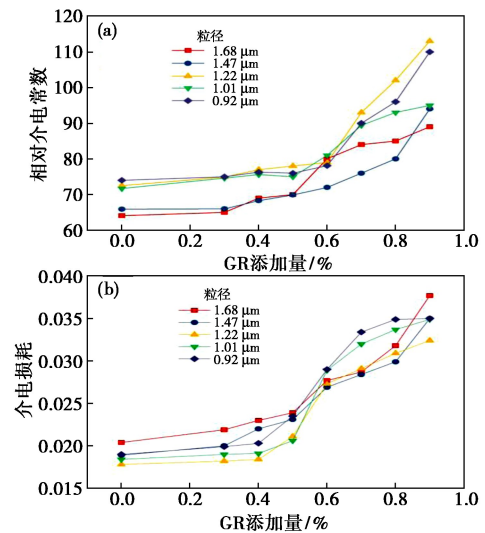


图3 GR 添加量不同的 PZT/PVDF/GR 压电复合材料的
相对介电常数(a)及介电损耗(b)曲线图

2.2.2 对 d_{33} 的影响

GR 添加量对 PZT/PVDF/GR 压电复合材料 d_{33} 的影响见图 4。由图可以看出:GR 添加量对压电复合材料的 d_{33} 影响很大^[14];随着 GR 添加量的增加,压电复合材料的 d_{33} 呈现先上升后下降的趋势;GR 添加量为 0.6% 时,用不同粒径 PZT 颗粒制备的压电复合材料的 d_{33} 均达到最大,使用平均粒径 $1.22\mu\text{m}$ 的 PZT 颗粒制备的压电复合材料其 d_{33}

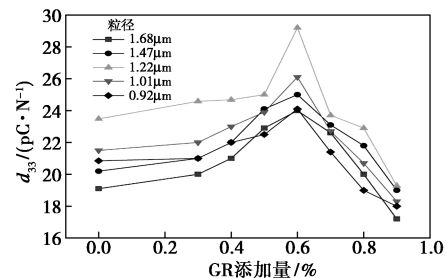


图4 GR 添加量对 PZT/PVDF/GR 压电复合材料
 d_{33} 的影响

达到 29.2 pC/N, 比未添加 GR 的 PZT/PVDF 压电复合材料提高了 24.36%。洪玮等^[15]的研究表明, 添加 GR 可以增加 PVDF 基体的介电常数, 而 PVDF 基体介电常数的增大可以增加 PZT 颗粒表面的电场, 这表明压电复合材料中的导电填料使极化更有效, 从而提高了压电复合材料的压电性能。

2.2.3 对电导率的影响

使用平均粒径 1.22 μm 的 PZT 颗粒制备 PZT/PVDF/GR 压电复合材料, 在频率 1 kHz、温度 20℃ 条件下, 考察 GR 添加量对 PZT/PVDF/GR 压电复合材料电导率的影响(见图 5)。由图可以看出: GR 添加量低于 0.6% 时, 随着 GR 添加量的增加, 压电复合材料的电导率缓慢增加; 当 GR 添加量超过 0.6% 时, 压电复合材料的电导率增加幅度变大, 这意味着添加 GR 后, 压电复合材料内形成了一定的导电通路。GR 添加量过高不利于压电复合材料的极化, 表现为 GR 添加量超过 0.6% 后, 压电复合材料的 d_{33} 不会继续升高, 反而会降低(见图 4)且随着 GR 添加量的增加, 压电复合材料会出现容易被击穿的现象。

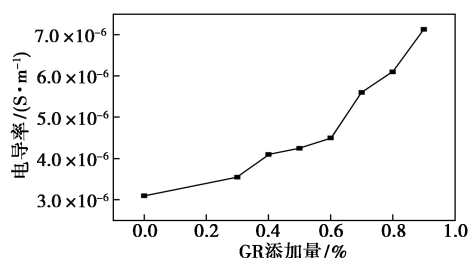


图 5 GR 添加量对 PZT/PVDF/GR 压电复合材料电导率的影响

2.3 制备工艺对压电复合材料微观形貌及电性能的影响

2.3.1 对微观形貌的影响

热压前后 PZT/PVDF 压电复合材料断面的 SEM 图见图 6。由图 6(a) 看出: PZT 颗粒均匀地分散在 PVDF 基体中, 较大的颗粒之间填充着小颗

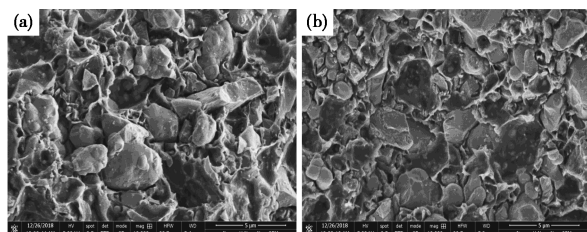


图 6 热压前后 PZT/PVDF 压电复合材料断面的 SEM 图

[(a)热压前;(b)热压后]

粒, 没有明显的团聚现象, 未经热压处理的压电复合材料的两相界面结合致密程度较低。从图 6(b) 可以看出, 压电复合材料经过热压处理后, PVDF 和 PZT 两相的界面结合更加紧密。

2.3.2 对电性能的影响

使用平均粒径 1.22 μm 的 PZT 颗粒制备了 PZT/PVDF/GR 压电复合材料, 在频率 1 kHz、温度 20℃ 条件下, 考察制备工艺对 PZT/PVDF/GR 压电复合材料相对介电常数、介电损耗以及 d_{33} 的影响, 结果分别见图 7、图 8。由图 7 看出: 经过流延热压处理的压电复合材料, 其相对介电常数比未经热压的压电复合材料略高, 而介电损耗低于未经热压的压电复合材料。这是因为热压处理过程中, 流延成型后残存的少量气孔在高温高压作用下从压电复合材料中排出, 材料的致密度提高, 减少了气孔对相对介电常数的影响, 从而降低了压电复合材料的介电损耗。

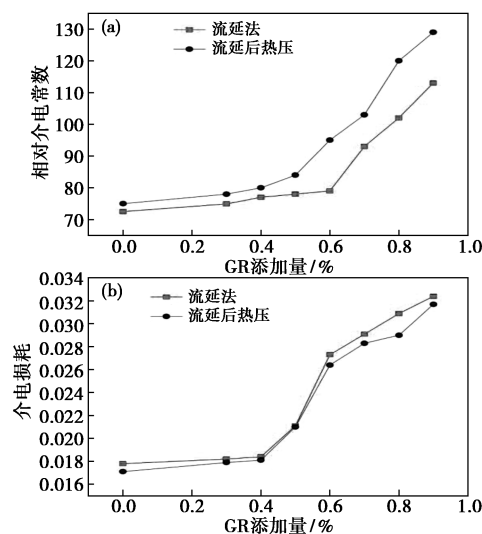


图 7 制备工艺对 PZT/PVDF/GR 压电复合材料相对介电常数(a)及介电损耗(b)的影响

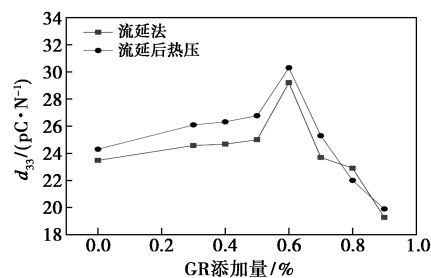


图 8 制备工艺对 PZT/PVDF/GR 压电复合材料 d_{33} 的影响

由图 8 看出, 经过流延热压处理的压电复合材料的 d_{33} 高于未经热压的压电复合材料, 这表明流

延热压处理可以提高压电复合材料的 d_{33} 。GR 添加量为 0.6% 时,经过流延热压处理的压电复合材料的 d_{33} 达到 31pC/N。

3 结论

(1)采用流延法及热压处理制备了以 PVDF 为基体,GR 为导电相,PZT 为陶瓷相的 0-3 型 PZT/PVDF/GR 压电复合材料。实验表明,当 PZT 平均粒径为 1.22 μm 时,压电复合材料的性能最佳,粒径分布的差异会影响压电复合材料的压电性能。

(2)导电相 GR 的加入,可以有效地提高 PZT/PVDF/GR 压电复合材料的压电性能。GR 最佳添加量为 0.6% 时,压电复合材料的 d_{33} 为 29.2pC/N,比未添加 GR 的 PZT/PVDF 两相压电复合材料提高了 24.36%。

(3)对流延法制备的 PZT/PVDF/GR 压电复合材料进行热压处理,可以排除材料中已经形成的气孔,可以提高压电复合材料的 d_{33} 及介电常数,并降低其介电损耗。

参考文献

- [1] Dargahi J, Xie W F, Peng Ji. An experimental teleaction system for sensing and teleperception of human pulse[J]. *Mechanics*, 2008, 18(4): 1-13.
 - [2] Seung-Chan Choi, Jae-Sang Park, Ji-Hwan Kim. Active damping of rotating composites thin-walled beams using MFC actuators and PVDF sensors[J]. *Composites Structures*, 2006, 76(4): 362-374.
 - [3] Hurlbauss S, Stobener U, Gaul L. Vibration reduction of curved panels by active modal control[J]. *Computers and Structures*, 2008, 86(3/4/5): 251-257.
 - [4] Lau S T, Kwok K W, Chan H L W, et al. Piezoelectric composite hydrophone array[J]. *Sensors and Actuator A*, 2002, 96(1): 14-20.
 - [5] Glushanin S V, Topolov V Y, Krivoruchko A V. Features of piezoelectric properties of 0-3 PbTiO₃-type ceramic/polymer composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 97(2): 357-364.
 - [6] Wang L K, Zhu J L, Zou X P, et al. PbTiO₃-P(VDF/TeFE) composites for piezoelectric sensors[J]. *Sensors and Actuators B*, 2000, 66(1): 266-268.
 - [7] Park J M, Kong J W, Kim D S, et al. Nondestructive damage detection and interfacial evaluation of single-fibers/epoxy composites using PZT, PVDF and P(VDF-TrFE) copolymer sensors[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(2): 241-256.
 - [8] Pelaiz A. Modeling of dielectric relaxation response of ceramic/polymer composites based on lead titanate[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(1): 47-50.
 - [9] Newnham R E, Skinner D P, Cross L E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composite[J]. *Materials Research Bulletin*, 1978, 13(5): 525-536.
 - [10] Sa-Gong G, Safari A, Newnham R E. Poling study of PbTiO₃-polymer composites[C]. *Sixth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1986: 281-285.
 - [11] Aline Bruda da Silva, Mohammad Arjmand, Uttandaraman Sundararaj, et al. Novel composites of copper nanowire/PVDF with superior dielectric properties[J]. *Polymer*, 2014, 55(1): 226-234.
 - [12] Avadhesh K Sharma, Gd Sharma. Dielectric properties of 0-3 PZT/PVDF/Graphite composite[J]. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2014, 5(1): 245.
 - [13] Babu I, D A van den Ende, G de With. Processing and characterization of piezoelectric 0-3 PZT/LCT/PA composites[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(42): 425402.
 - [14] Hu Shan, Shen Shangyue, Han Hongchang. Preparation and peoperties of PZN-PZT/PVDF piezoelectric composites modified by graphite[J]. *Key Engineering Materials*, 2010, 428-429: 552-555.
 - [15] 洪玮, 彭波, 刘军. 石墨烯/钛酸锶钡/聚偏氟乙烯复合薄膜介电性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(2): 278-284.
- 收稿日期: 2018-12-28
修稿日期: 2020-01-09
- =====
- (上接第 84 页)
- [5] Yokota S, Ueno T, Kitaoka T, et al. Molecular imaging of single cellulose chains aligned on a highly oriented pyrolytic graphite surface[J]. *Carbohydr Res*, 2007, 342(17): 2593.
 - [6] Sadasivuni K K, Kafy A, Zhai L, et al. Transparent and flexible cellulose nanocrystal/reduced graphene oxide film for proximity sensing[J]. *Small*, 2015, 11(8): 994.
 - [7] Chong K Y, China C H, Zakaria S, et al. CaCO₃-decorated cellulose aerogel for removal of Congo Red from aqueous solution[J]. *Cellulose*, 2015, 22(4): 2683-2691.
 - [8] Yu M, Han Y, Li J, et al. Magnetic N-doped carbon aerogel from sodium carboxymethyl cellulose/collagen composite aerogel for dye adsorption and electrochemical supercapacitor[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 115: 185-193.
 - [9] Huang Y, Lai F, Zhang L, et al. Elastic carbon aerogels reconstructed from electrospun nanofibers and graphene as three-dimensional networked matrix for efficient energy storage/conversion[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 31541.
 - [10] Lin Yue, Jin Jie, Song Mo, et al. Preparation and characterization of covalent polymer functionalized graphene oxide[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 3455-3461.
 - [11] Martins B F, de Toledo P V, Petri D F. Hydroxypropyl methylcellulose based aerogels: synthesis, characterization and application as adsorbents for wastewater pollutants[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 155: 173-181.
 - [12] 邹禹涵. 氧化石墨烯吸附亚甲基蓝的性能研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2016.
- 收稿日期: 2019-01-02
修稿日期: 2020-01-17