



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110330331 A

(43)申请公布日 2019.10.15

(21)申请号 201910630725.1

(22)申请日 2019.07.12

(71)申请人 无锡工艺职业技术学院

地址 214206 江苏省无锡市宜兴市宜城镇
荆邑南路99号

(72)发明人 陆小荣 黄春娥

(74)专利代理机构 无锡睿升知识产权代理事务
所(普通合伙) 32376

代理人 姬颖敏

(51) Int. Cl.

C04B 35/462(2006.01)

C04B 35/495(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

C04B 35/626(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

一种柔性压电陶瓷材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种柔性压电陶瓷材料及其制备方法,所述陶瓷材料包括主体 $A(Ga_zNb_{1-z})_yTi_{1-y}O_3$ 、包覆主体的复合体 $B_4V_2O_9$ 构成的复合体系 $(1-x)A(Ga_zNb_{1-z})_yTi_{1-y}O_3/(x)B_4V_2O_9$,其中 $0.20mol \leq x \leq 0.50mol$, $0.50mol \leq y \leq 1.00mol$,

$0 \leq z \leq \frac{2}{3}$;其中主体材料中的A为Ni、Zn、Ba或

Co中的一种或几种;复合体材料中的B为Zr、Sr、Ca、Mg中的一种或几种。其制备方法采用微波辅助加热聚合前驱体的方法,能够快速节能地制作出双晶相纳米晶体结构、压电综合性能好、低介电损耗、机械耦合系数高且机械能转化为电能效率高的压电陶瓷材料。

1. 一种柔性压电陶瓷材料,其特征在于所述陶瓷材料包括主体A $(\text{Ga}_z\text{Nb}_{1-z})_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ 、包覆主体的复合体 $\text{B}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 构成的复合体系 $(1-x)\text{A}(\text{Ga}_z\text{Nb}_{1-z})_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3/(x)\text{B}_4\text{V}_2\text{O}_9$,其中 $0.20\text{mol} \leq x \leq 0.50\text{mol}$, $0.50\text{mol} \leq y \leq 1.00\text{mol}$, $0 \leq z \leq \frac{2}{3}$;其中主体材料中的A为Ni、Zn、Ba或Co中的一种或几种;复合体材料中的B为Zr、Sr、Ca、Mg中的一种或几种;所述陶瓷材料还包括覆盖在复合体系表面的有机柔性薄膜。

2. 根据权利要求1所述的一种柔性压电陶瓷材料,其特征在于,所述有机覆盖柔性薄膜的材质为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺或聚二甲基硅氧烷中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的一种柔性压电陶瓷材料,其特征在于,所述陶瓷材料的复合体系为石榴石晶体结构复合六方钙钛矿晶体双相晶体结构,其中主体A $(\text{Ga}_z\text{Nb}_{1-z})_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ 的结构为六方钙钛矿晶体结构,所述复合体 $\text{B}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 的结构为石榴石晶体结构。

4. 根据权利要求3所述的一种柔性压电陶瓷材料,其特征在于,所述陶瓷材料的综合性能为:机电耦合系数为0.25~0.35,机械品质因数为2500~3500,压电常数为150CP/N~170CP/N,介电常数为500~550,介电损耗为0.40%~0.50%。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的一种柔性压电陶瓷材料的制备方法,其特征在于,采用微波辅助加热聚合前驱体方法,包括以下步骤:

S1:将 $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、A的乙酸盐或水合乙酸盐溶于0.25~0.55M乙酸中,然后与钛酸正丁酯通过磁力搅拌2~5min后,溶于乙醇溶液中;

S2:将B金属的乙酸盐或水合乙酸盐与乙二酸氧钒溶于0.250~0.550M乙酸中,充分搅拌2~5min;

S3:将浓度为0.750~0.850M的柠檬酸溶于100~150ml浓度为0.9M的乙二醇溶液中;

S4:将所述S1步骤与所述S2步骤得到的溶液同时加入到所述S3步骤得到的混合溶液中,添加 NH_4OH 溶液调节pH保持在8.5~9.0,保持溶液稳定性以产生沉淀;

S5:将所述S4步骤得到的混合物在120~125°C条件下加热去除上清液,并促进酯化反应,在250°C下煅烧含有形成复合体系晶体结构的A金属阳离子、B金属阳离子、 Ga^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 、 V^{5+} 的树脂;

S6:将所述树脂用氧等离子体处理10~15min,以去除多余有机残留物得到预处理树脂,然后采用有机溶液在1500~2000rpm下旋涂所述预处理树脂15~20s,形成有机柔性覆盖薄膜,得到柔性压电陶瓷材料前体物,所述柔性压电陶瓷材料前体物在700~750°C下热处理2h,得到双相晶体柔性压电陶瓷材料前体物粉末;

S7:将所述S6步骤得到的双相晶体柔性压电陶瓷材料前体物粉末至于2.45GHz的多模腔内在220~250MPa等静压冷压下,以100°C/min的加热速率加热至950~1100°C进行烧结,并保持10~15min,然后冷却至25~27°C得到最终的柔性压电陶瓷材料。

6. 根据权利要求5所述的一种柔性压电陶瓷材料的制备方法,其特征在于,所述S6步骤的旋涂过程中在预处理树脂中滴加甲苯溶液,以防止树脂溶于所要旋涂的有机溶液中。

7. 根据权利要求5所述的一种柔性压电陶瓷材料的制备方法,其特征在于,所述S1步骤中的 $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 的浓度为0.083~0.800M, $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 的浓度为0.025~0.533M,A的乙酸盐或水合乙酸盐的浓度为0.020~0.800M。

8. 根据权利要求5所述的一种柔性压电陶瓷材料的制备方法,其特征在于,所述S2步骤

中的B金属的乙酸盐或水合乙酸盐的浓度为0.800~2.000M,乙二酸氧钒的浓度为0.400~2.000M。

9.根据权利要求5所述的一种柔性压电陶瓷材料的制备方法,其特征在于,所述钛酸正丁酯的浓度为0.100~0.500M。

10.根据权利要求5所述的一种柔性压电陶瓷材料的制备方法,其特征在于,所述S7步骤的烧结过程中添加玻璃相添加剂 B_2O_3 、 P_2O_5 、 SiO_2 中的一种或几种。

一种柔性压电陶瓷材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及压电陶瓷材料,尤其涉及一种压电陶瓷材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着工业的发展,利用无线传感器网络对大型工业设备进行状态实时监测和系统维护成为发展趋势。在过去的几十年里,随着存储技术、微电子技术以及通信技术的迅速发展,传感器和交互节点网络的发展日新月异,然而电源技术的发展却十分缓慢,无法满足供电需求。供电环节的质量是整个无线传感网络能否稳定工作的关键。随着无线传感节点的增多,随之而来的是数据的存储、计算以及发射信号的频率增加,对电源的能量密度、体积以及寿命的规格要求越来越严格。因此,近些年来,如何从外部获取能量来为传感网络提供稳定的电源成为研究的主题。

[0003] 压电陶瓷是具有可以将机械能与电能相互转换的压电效应的一类电子陶瓷,在机械作用下发生极化,介质两端表面出现符号相反的束缚电荷,出现正压电效应;相反,如果在介质极化的方向施加电场,压电陶瓷会在某一方向上产生机械形变。压电陶瓷材料因其独特的性能,被广泛应用于防军事、航空航天、信息通讯、医疗设备、舰艇声呐、高速列车、石油化工、压电陶瓷点火器、压电变压器、压电陶瓷拾音器及扬声器等领域。目前,得到最广泛应用的是铅基压电陶瓷材料,但是铅基压电陶瓷材料在生产和使用的过程中能够生成对人体健康和环境毒害作用的氧化铅,所以很多国家下达了对铅基压电陶瓷材料的使用禁令。

[0004] 中国专利2017110886220.2公开了一种压电陶瓷材料的制备方法,其技术方案中采用四氧化三铅作为压电陶瓷材料制备原材料中的一种,铅是对于环境具有污染的一种重金属,难以回收利用,并且采用固态烧结方法制作压电陶瓷材料,生产耗时较长,并且生产得到的压电陶瓷材料制备温度高,浪费能源,制备条件要求高,且生产出的压电陶瓷材料形变性能较低,硬度大不易加工和拉伸,无法满足人们的日常使用要求,所得到的压电陶瓷材料的压点系数低,不能满足将机械能以较大转化效率转化为电能的效果。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的上述问题,本申请提供了采用微波辅助加热聚合前驱体制备压电陶瓷材料的方法,及使用此方法制作的一种能够快速节能地获得双晶相纳米晶体结构、压电综合性能好、低介电损耗、机械耦合系数高且机械能转化为电能效率高的压电陶瓷材料。

[0006] 本发明的技术方案如下:一种柔性压电陶瓷材料,所述陶瓷材料包括主体A $(\text{Ga}_z\text{Nb}_{1-z})_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ 、包覆主体的复合体 $\text{B}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 构成的复合体系 $(1-x)\text{A}(\text{Ga}_z\text{Nb}_{1-z})_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3/(x)$

$\text{B}_4\text{V}_2\text{O}_9$,其中 $0.20\text{mol} \leq x \leq 0.50\text{mol}$, $0.50\text{mol} \leq y \leq 1.00\text{mol}$, $0 \leq z \leq \frac{2}{3}$;其中主体材料中的A

为Ni、Zn、Ba或Co中的一种或几种;复合体材料中的B为Zr、Sr、Ca、Mg中的一种或几种;所述陶瓷材料还包括覆盖在复合体系表面的有机柔性薄膜。

[0007] 作为本发明的进一步限定,所述有机覆盖柔性薄膜的材质为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺或聚二甲基硅氧烷中的一种或几种。

[0008] 作为本发明的进一步限定,所述陶瓷材料的复合体系为石榴石晶体结构复合六方钙钛矿晶体双相晶体结构,其中主体A $(\text{Ga}_z\text{Nb}_{1-z})_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ 的结构为六方钙钛矿晶体结构,所述复合体 $\text{B}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 的结构为石榴石晶体结构。

[0009] 作为本发明的进一步限定,所述陶瓷材料的综合性能为:机电耦合系数为0.25~0.35,机械品质因数为2500~3500,压电常数为150CP/N~170CP/N,介电常数为500~550,介电损耗为0.40%~0.50%。

[0010] 作为本发明的进一步限定,采用微波辅助加热聚合前驱体方法,包括以下步骤:

[0011] S1:将 $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、A的乙酸盐或水合乙酸盐溶于0.25~0.55M乙酸中,然后与钛酸正丁酯通过磁力搅拌2~5min后,溶于乙醇溶液中;

[0012] S2:将B金属的乙酸盐或水合乙酸盐与乙二酸氧钒溶于0.250~0.550M乙酸中,充分搅拌2~5min;

[0013] S3:将浓度为0.750~0.850M的柠檬酸溶于100~150ml浓度为0.9M的乙二醇溶液中;

[0014] S4:将所述S1步骤与所述S2步骤得到的溶液同时加入到所述S3步骤得到的混合溶液中,添加 NH_4OH 溶液调节pH保持在8.5~9.0,保持溶液稳定性以产生沉淀;

[0015] S5:将所述S4步骤得到的混合物在120~125℃条件下加热去除上清液,并促进酯化反应,在250℃下煅烧含有形成复合体系晶体结构的A金属阳离子、B金属阳离子、 Ga^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 、 V^{5+} 的树脂;

[0016] S6:将所述树脂用氧等离子体处理10~15min,以去除多余有机残留物得到预处理树脂,然后采用有机溶液在1500~2000rpm下旋涂所述预处理树脂15~20s,形成有机柔性覆盖薄膜,得到柔性压电陶瓷材料前体物,所述柔性压电陶瓷材料前体物在700~750℃下热处理2h,得到双相晶体柔性压电陶瓷材料前体物粉末;

[0017] S7:将所述S6步骤得到的双相晶体柔性压电陶瓷材料前体物粉末至于2.45GHz的多模腔内在220~250MPa等静压冷压下,以100℃/min的加热速率加热至950~1100℃进行烧结,并保持10~15min,然后冷却至25~27℃得到最终的柔性压电陶瓷材料;

[0018] 作为本发明的进一步限定,所述S6步骤的旋涂过程中在预处理树脂中滴加甲苯溶液,以防止树脂溶于所要旋涂的有机溶液中。

[0019] 作为本发明的进一步限定,所述S1步骤中的 $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 的浓度为0.083~0.800M, $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 的浓度为0.025~0.533M,A的乙酸盐或水合乙酸盐的浓度为0.020~0.800M。

[0020] 作为本发明的进一步限定,所述S2步骤中的B金属的乙酸盐或水合乙酸盐的浓度为0.800~2.000M,乙二酸氧钒的浓度为0.400~2.000M。

[0021] 作为本发明的进一步限定,所述钛酸正丁酯的浓度为0.100~0.500M。

[0022] 作为本发明的进一步限定,所述S7步骤的烧结过程中添加玻璃相添加剂 B_2O_3 、 P_2O_5 、 SiO_2 中的一种或几种。

[0023] 本发明有益的技术效果在于:

[0024] 1、采用不同于现有技术中普遍使用的固相烧结合成方法,利用多模腔的微波烧结

方法,将各金属的乙酸盐或水合乙酸盐混合于一个容器中,采用一步合成的技术,缓慢加热烧结温度能够有效提高压电陶瓷材料的制作效率,节省生产成本,显著缩短加工时间和高加热率,从而获得精细和均匀的微观纳米双晶体结构。

[0025] 2、采用微波辅助加热制作而成的压电陶瓷材料具有石榴石晶体结构复合六方钙钛矿晶体双相晶体结构,能够有效提高压电陶瓷材料的介电和压电性能,具有六方钙钛矿晶体的主体结构能够显著降低本发明制作的压电陶瓷材料的介电常数,能够减少电子信号传输过程总的延迟时间。

[0026] 3、具有石榴石晶体结构的复合体的晶体结构由于Ba、Sr、Ca、Mg等元素的掺杂,可以显著提高压电陶瓷材料的机械品质因数和机电耦合系数,增强压电陶瓷材料压电性能。

[0027] 4、本发明所采用的技术所制作的微波介电陶瓷材料能够实现微波元器件向高频、高速、轻质、薄型,采用微波烧结炉的微波辅助快速烧结技术是一种具有高性价比的封装技术,有效降低微波介质陶瓷的烧结温度,使其能够同低成本的金属(银、铜)共烧,增加与银电极的兼容性能。

[0028] 5、在烧结过程中添加玻璃相氧化物,能够得到具有高有序微观结构和极低重量百分比下良好介电性能的微波介电陶瓷材料。

[0029] 6、本申请的压电陶瓷材料并未使用铅基,减少了对人体健康和环境产生毒害作用的氧化铅的生成。

[0030] 7、本申请的压电陶瓷材料在复合体系外覆盖有有机覆盖柔性薄膜,增加了压电陶瓷材料的柔性,进而增加了压电陶瓷材料将机械结构的改变产生的机械能转化为电能的能力与效率。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0032] 本申请具体实施方式中所采用的试剂和仪器具体信息如下:微波烧结方法采用湖南长仪微波科技有限公司的CY-SI1600C-M型号的微波高温烧结炉;NH₄[NbO(C₂O₄)₂]·(H₂O),CAS号:168547-43-1,购买自湖北鑫润德化工有限公司;Ga(CH₃COO)₃,CAS号:2571-06-4,购买自云南铁坦新材料科技股份有限公司;钛酸正丁酯,CAS号:5593-70-4,购买自南京经天纬化工有限公司; ,CAS号:,购买自;乙二酸氧钒,化学式为VO₂C₂O₄·5H₂O,CAS号:15500-04-6,购自;其他金属乙酸盐与化学试剂均为市售。

[0033] 实施例1

[0034] 本发明提供一种柔性压电陶瓷材料,包括主体

$(\text{Ni}_{0.65}\text{Ba}_{0.35})\left(\frac{\text{Ga}_2\text{Nb}_1}{3}\right)_{0.625}\text{Ti}_{0.375}\text{O}_3$ 、包覆主体的复合体 $(\text{Zr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})_4\text{V}_2\text{O}_9$ 构成的复合体系 $0.7(\text{Ni}_{0.65}\text{Ba}_{0.35})\left(\frac{\text{Ga}_2\text{Nb}_1}{3}\right)_{0.625}\text{Ti}_{0.375}\text{O}_3/0.3(\text{Zr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})_4\text{V}_2\text{O}_9$,陶瓷材料还包括覆

盖在复合体系表面的聚对苯二甲酸乙二醇酯柔性薄膜。

[0035] 此压电陶瓷材料的复合体系为石榴石晶体结构复合六方钙钛矿晶体双相晶体结

构,其中主体 $(\text{Ni}_{0.65}\text{Ba}_{0.35})(\text{Ga}_{\frac{2}{3}}\text{Nb}_{\frac{1}{3}})_{0.625}\text{Ti}_{0.375}\text{O}_3$ 的结构为六方钙钛矿晶体结构,复合体 $(\text{Zr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})_4\text{V}_2\text{O}_9$ 的结构为石榴石晶体结构;

[0036] 此压电陶瓷材料的综合性能为:机电耦合系数为0.26,机械品质因数为2513,压电常数为152CP/N,介电常数为512,介电损耗为0.43%。

[0037] 上述柔性压电陶瓷材料的制备方法,其特征在于,采用微波辅助加热聚合前驱体方法,包括以下步骤:

[0038] S1:将浓度为0.146M的 $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 、浓度为0.292M的 $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、浓度为0.455M的 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、浓度为0.245M的 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶于0.250M乙酸中,然后与0.2625M钛酸正丁酯通过磁力搅拌2min后,溶于乙醇溶液中;

[0039] S2:将浓度为0.9M的 $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 、浓度为0.3M的 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 与浓度为0.600M的乙二酸氧钒溶于0.250M乙酸中,充分搅拌2min;

[0040] S3:将浓度为0.75M的柠檬酸溶于100ml浓度为0.9M的乙二醇溶液中;

[0041] S4:将S1步骤与S2步骤得到的溶液同时加入到S3步骤得到的混合溶液中,添加 NH_4OH 溶液调节pH保持在8.5,保持溶液稳定性以产生沉淀;

[0042] S5:将S4步骤得到的混合物在120℃条件下加热去除上清液,并促进酯化反应,在250℃下煅烧含有形成复合体系晶体结构的 Ni^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Ca^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 、 V^{5+} 的树脂;

[0043] S6:将树脂用氧等离子体处理10min,以去除多余有机残留物得到预处理树脂,然后采用聚对苯二甲酸乙二醇酯溶液在1500rpm下旋涂预处理树脂15s,在预处理树脂中滴加甲苯溶液,以防止树脂溶于所要旋涂的有机溶液中,形成有机柔性覆盖薄膜,得到柔性压电陶瓷材料前体物,所述柔性压电陶瓷材料前体物在700℃下热处理2h,得到双相晶体柔性压电陶瓷材料前体物粉末;

[0044] S7:将S6步骤得到的双相晶体柔性压电陶瓷材料前体物粉末至于2.45GHz的多模腔内在220MPa等静压冷压下,添加玻璃相添加剂 B_2O_3 ,以100℃/min的加热速率加热至950℃进行烧结,并保持10min,然后冷却至25℃得到最终的柔性压电陶瓷材料。

[0045] 实施例2

[0046] 本发明提供一种柔性压电陶瓷材料,陶瓷材料包括主体

$\text{Zn}(\text{Ga}_{\frac{1}{2}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 、包覆主体的复合体 $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 构成的复合体系0.5

$\text{Zn}(\text{Ga}_{\frac{2}{3}}\text{Nb}_{\frac{1}{3}})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/0.5\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_9$,还包括覆盖在复合体系表面的聚酰亚胺柔性薄膜。

[0047] 此柔性压电陶瓷材料的复合体系为石榴石晶体结构复合六方钙钛矿晶体双相晶体结构,其中主体 $\text{Zn}(\text{Ga}_{\frac{1}{2}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的结构为六方钙钛矿晶体结构,所述复合体 $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 的结构为石榴石晶体结构,其综合性能为:机电耦合系数为0.30,机械品质因数为3120,压电常数为162CP/N,介电常数为531,介电损耗为0.47%。

[0048] 上述柔性压电陶瓷材料的制备方法,采用微波辅助加热聚合前驱体方法,包括以下步骤:

[0049] S1:将浓度为0.125M的 $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 、浓度为0.125M的 $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、浓度为0.500M的 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于浓度为0.40M的乙酸中,然后与浓度为0.250M的钛酸

正丁酯通过磁力搅拌4min后,溶于乙醇溶液中;

[0050] S2:将浓度为2.000M的 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 与浓度为1.000M的乙二酸氧钒溶于浓度为0.40M的乙酸中,充分搅拌4min;

[0051] S3:将浓度为0.800M的柠檬酸溶于125ml浓度为0.9M的乙二醇溶液中;

[0052] S4:将S1步骤与S2步骤得到的溶液同时加入到S3步骤得到的混合溶液中,添加 NH_4OH 溶液调节pH保持在8.75,保持溶液稳定性以产生沉淀;

[0053] S5:将所述S4步骤得到的混合物在123℃条件下加热去除上清液,并促进酯化反应,在250℃下煅烧含有形成复合体系晶体结构的 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 、 V^{5+} 的树脂;

[0054] S6:将树脂用氧等离子体处理13min,以去除多余有机残留物得到预处理树脂,然后采用聚酰亚胺溶液在1750rpm下旋涂所述预处理树脂18s,形成聚酰亚胺柔性覆盖薄膜,得到柔性压电陶瓷材料前体物,柔性压电陶瓷材料前体物在725℃下热处理2h,得到双相晶体柔性压电陶瓷材料前体物粉末;

[0055] S7:将S6步骤得到的双相晶体柔性压电陶瓷材料前体物粉末至于2.45GHz的多模腔内在235MPa等静压冷压下,以100℃/min的加热速率加热至1050℃进行烧结,并保持13min,然后冷却至26℃得到最终的柔性压电陶瓷材料。

[0056] 实施例3

[0057] 本发明提供一种柔性压电陶瓷材料,其特征在于所述陶瓷材料包括主体

$\text{Co}(\text{Ga}_{\frac{3}{4}}\text{Nb}_{\frac{1}{4}})_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_3$ 、包覆主体的复合体 $\text{Mg}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 构成的复合体系

$0.8\text{Co}(\text{Ga}_{\frac{3}{4}}\text{Nb}_{\frac{1}{4}})_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_3/0.2\text{Mg}_4\text{V}_2\text{O}_9$,还包括覆盖在复合体系表面的聚二甲基硅氧烷柔性薄膜。

[0058] 此柔性压电陶瓷材料的复合体系为石榴石晶体结构复合六方钙钛矿晶体双相晶体结构,其中主体 $\text{Co}(\text{Ga}_{\frac{3}{4}}\text{Nb}_{\frac{1}{4}})_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_3$ 的结构为六方钙钛矿晶体结构,所述复合体 $\text{Mg}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 的结构为石榴石晶体结构。

[0059] 其综合性能为:机电耦合系数为0.34,机械品质因数为3500,压电常数为168CP/N,介电常数为548,介电损耗为0.49%。

[0060] 上述柔性压电陶瓷材料的制备方法,采用微波辅助加热聚合前驱体方法,包括以下步骤:

[0061] S1:将浓度为0.120M的 $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 、浓度为0.360M的 $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、浓度为0.800M的 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ 溶于0.55M乙酸中,然后与浓度为0.320M的钛酸正丁酯通过磁力搅拌3min后,溶于乙醇溶液中;

[0062] S2:将浓度为0.800M的 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ 与浓度为0.400M的乙二酸氧钒溶于浓度为0.550M乙酸中,充分搅拌5min;

[0063] S3:将浓度为0.850M的柠檬酸溶于150ml浓度为0.9M的乙二醇溶液中;

[0064] S4:将S1步骤与S2步骤得到的溶液同时加入到S3步骤得到的混合溶液中,添加 NH_4OH 溶液调节pH保持在9.0,保持溶液稳定性以产生沉淀;

[0065] S5:将S4步骤得到的混合物在125℃条件下加热去除上清液,并促进酯化反应,在250℃下煅烧含有形成复合体系晶体结构的 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 、 V^{5+} 的树脂;

[0066] S6:将树脂用氧等离子体处理15min,以去除多余有机残留物得到预处理树脂,然后采用聚二甲基硅氧烷溶液在2000rpm下旋涂所述预处理树脂20s,形成有机柔性覆盖薄膜,得到柔性压电陶瓷材料前体物,所述柔性压电陶瓷材料前体物在7750℃下热处理2h,得到双相晶体柔性压电陶瓷材料前体物粉末;

[0067] S7:述S6步骤得到的双相晶体柔性压电陶瓷材料前体物粉末至于2.45GHz的多模腔内在250MPa等静压冷压下,以100℃/min的加热速率加热至1100℃进行烧结,并保持15min,然后冷却至27℃得到最终的柔性压电陶瓷材料。

[0068] 对比实施例1

[0069] 采用本发明实施例1-3的制作方法分别制作具有高磁导率的微波介电陶瓷材料,并采用中国专利201710886220.2中实施例1的制备方法制作的Li系微波介电陶瓷材料,按照GB/T 5593-2015《电子元器件结构陶瓷材料》中引用的标准,采用江苏联能YE2730A压电陶瓷准静态d33测量仪分别检测压电常数,采用安捷伦4294A阻抗分析仪检测机械品质因数、机电耦合系数、介电常数和介电损耗。

[0070]

	实施例1	实施例2	实施例3	对比实施例1
压电常数 d_{33}	159	121	106	89
机械品质因数 Q_m	3525.76	3102.55	2987.02	831.74
机电耦合系数 k_p	0.412	0.371	0.284	0.135
介电常数 ϵ_r	1023	1256	1421	819
介电损耗 $\tan\delta$	0.3561%	0.4058%	0.5280%	0.1027%

[0071] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。