

柔性 Metglas/PVDF 磁电层合材料的制备及磁电特性研究

郭欣然, 于歆杰, 楼国锋

(电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室, 清华大学电机系, 北京 100084)

摘要: 柔性磁电层合材料在交流电流测量方面具有重要的应用价值。由于柔性磁电层合材料的厚度在 μm 量级, 因此其性能与制备过程相关。本文主要探讨了使用刮涂方式时, 刮涂 PVDF 乳液所用涂布器厚度、PVDF 刮涂后干燥时间、PVDF 刮涂次数、银层固化加热温度和加热时间等变量对材料性能的影响。本研究采用了多变量实验设计, 共进行了 48 组实验。制备完成后, 先对每一组样品的极化性能进行了评估, 然后对成功极化的样品的磁电特性进行了测试。综合来看, 磁电特性表现最好的样品, 其对应的变量结合条件并不是在极化评估中表现最好的, 这说明提高材料制备的成功率和获得材料优良的磁电特性二者之间存在一定的冲突。因此如果侧重于获得足够大的磁电系数, 那么材料的成品率需要有所牺牲。该结论对于柔性磁电层合材料的制备具有指导意义。

关键词: Metglas; PVDF; 柔性磁电层合材料; 多变量实验设计; 磁电系数

DOI: 10.12067/ATEEE1812042 **文章编号:** 1003-3076(2019)06-0074-05 **中图分类号:** TM45

1 引言

磁电效应,是指材料将磁场转化为电场或将电场转化为磁场的效应。磁电层合材料是具有上述效应的层状复合材料^[1]。早期的磁电层合材料由片状的磁致伸缩材料和压电材料耦合而成,如 2003 年 Dong 等人使用锆钛酸铅压电陶瓷 (Piezoelectric Ceramic Transducer, PZT) 和 Terfenol-D 制备了三明治结构的磁电层合材料^[2]。

智能电网中,电流是反映负载状态的重要变量,对其准确测量是非常有必要的^[3,4],很多新材料和新理论都在逐渐被应用到实际中。磁电层合材料以磁场和力场作为中介,能够实现对电流的检测。文超等人使用长片型的磁电层合材料实现了对交流电流的准确测量^[5],卢诗华等人使用圆片型的磁电层合材料实现了对交流大电流的测量^[6,7]。但在上述电流传感器中,为了能够对材料施加待测电流产生的磁场,分别采用了多匝绕线和配置磁环的方式,使得传感器结构复杂,重量较大,使用起来很不方便。

柔性磁电层合材料能够解决上述问题。不同于

片状磁电层合材料厘米量级的厚度,柔性磁电层合材料的厚度只有几十微米,这使得材料可以做到柔软性好,质量轻。通常使用磁致伸缩材料 Metglas 和压电材料聚偏二氟乙烯 (Poly (Vinylidene Fluoride), PVDF) 制备柔性磁电层合材料^[8,9]。Zhai 等人使用胶水将 Metglas 薄膜和 PVDF 薄膜粘接在一起组成了层合材料^[10],Silva 等人则探索了这种结构中各层面积差异对材料磁电特性的影响^[11]。Reis 等人使用了侧面粘接的方式制备了 Metglas/PVDF 层合材料^[12]。无论是哪一种粘接方式,由于胶水层相对于各层材料较厚,且胶水层较硬,因此层合材料都不够柔软。Zhao 等人使用溅射手段将 Metglas 离子团沉积在 PVDF 薄膜上,材料厚度较薄,但成本也变得较高^[13]。Amer 等人使用丝网印刷的方式将 PVDF 乳液刮涂到 Metglas 薄膜上,这种方法做出来的材料较薄,柔软性更好,成本也有所降低^[14]。使用丝网印刷法制备柔性磁电层合材料的步骤如下:先将 PVDF 乳液刮涂到 Metglas 薄膜 (已在长度方向磁化) 上,待其干燥后再刮涂导电银浆,并对银层进行加热固化;然后以 Metglas 和银层为电极对 PVDF 层

收稿日期: 2018-12-25
基金项目: 国家自然科学基金项目 (61877063;51377087)
作者简介: 郭欣然 (1995-), 女, 吉林籍, 硕士研究生, 研究方向为磁电层合材料;
于歆杰 (1973-), 男, 贵州籍, 教授, 博导, 博士, 研究方向为脉冲功率技术、无线电能传输。

在厚度方向加压极化,最终获得具有磁电效应的材料。可见,材料制备的过程非常复杂。然而,还没有研究探索过其中影响材料性能的因素。

本研究针对刮涂的方式进行了前期探索,找到了制备过程中影响柔性磁电层合材料性能的五个主要因素——刮涂 PVDF 乳液所用涂布器厚度、PVDF 刮涂后干燥时间、PVDF 刮涂次数、银层固化加热温度和加热时间,系统性地探讨了它们对材料的极化性能和磁电特性的具体影响,为该领域的后续研究提供参考和指导。

2 柔性磁电层合材料的制备与极化性能

2.1 材料结构与制备流程设计

柔性磁电层合材料结构如图 1 所示,所用底层材料为 Metglas 薄膜(安泰科技),中间层由 PVDF 乳液(阿科玛)固化形成,上层由导电银浆(埃奇森)经过加热固化形成。刮涂 PVDF 层和银层的工具均为 OSP 线棒涂布器(上海久然)。

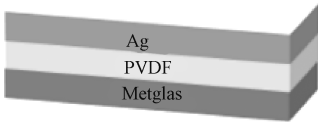


图 1 柔性磁电层合材料结构

Fig. 1 Structure of flexible magnetoelectric material

材料制备流程如下:先将 PVDF 乳液刮涂到 Metglas 薄膜上,干燥后使用耐高温胶布将材料四周遮盖住 3mm,目的是为后续极化保留爬电距离;然后刮涂导电银浆,并对银层进行加热固化,固化后去除胶布,获得薄膜状的磁电层合材料。

2.2 变量设计

本研究采用多变量随机实验设计,对五个影响因素进行了探索。为了清晰地观察各个变量的影响,根据 PVDF 乳液刮涂次数将材料制备实验分为两个子实验,自变量设计如表 1 和表 2 所示。

表 1 实验一变量设计(PVDF 刮涂一次)

Tab. 1 Variable design of experiment 1

编号	自变量	水平一	水平二
A	涂布器厚度/ μm	10	25
B	PVDF 干燥时间/h	2	48
C	银层加热温度/ $^{\circ}\text{C}$	100	135
D	银层加热时间/min	30	60

根据变量设计,共需进行 $2^4 + 2^5 = 48$ 组实验。对于每一组制备完成的样品,需要进行性能测试,测

表 2 实验二变量设计(PVDF 刮涂两次)

Tab. 2 Variable design of experiment 2

编号	自变量	水平一	水平二
A	涂布器厚度/ μm	10	25
B1	PVDF 第一次干燥时间/h	2	48
B2	PVDF 第二次干燥时间/h	2	48
C	银层加热温度/ $^{\circ}\text{C}$	100	135
D	银层加热时间/min	30	60

试的目标是保证后续极化实验的有效性和安全性。性能测试流程如下:使用万用表测试银层是否全面导通、PVDF 层是否绝缘,然后在材料厚度方向加压(2V),检查 PVDF 层内部是否完好。

为了便于记录和分析,将因变量(材料的极化性能)划分为三个水平:材料没有通过万用表检测记为 0;材料通过万用表检测但不能承受厚度方向电压记为 1;材料通过万用表检测且能够承受厚度方向电压记为 2。通过上述定义可知,材料的因变量值越高,表明它的性能越符合极化要求。

为了排除无关变量的影响,各组实验采用的原料均来自同一批次,且实验环境条件保持一致。

2.3 结果分析及讨论

制备所得样品外观以及弯曲表现均如图 2 所示,底层为 Metglas 薄膜,中间层为透明的 PVDF,上层银的面积略小于材料的整体面积。可以看到,材料的柔软度表现优异。

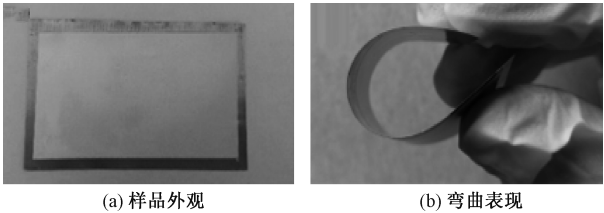


图 2 样品外观

Fig. 2 Appearance of sample

实验一结果见表 3,由表 3 可知,涂布器厚度(自变量 A)、PVDF 干燥时间(自变量 B)、银层加热温度(自变量 C)都是水平二占绝对优势;对于银层加热时间(自变量 D),则是水平二好于水平一,但没有构成绝对优势。故如果采用刮涂一次 PVDF 的策略,应当使用 $25\mu\text{m}$ 厚的涂布器,刮涂 PVDF 后干燥 48h,银层 135°C 加热,加热时间选择 60min。

实验二结果如表 4 所示,由表 4 可知,银层加热温度(自变量 C)水平二占绝对优势;对于涂布器厚度(自变量 A)和 PVDF 第二次干燥时间(自变量

表 3 实验一结果
Tab. 3 Results of experiment 1

自变量	组别	数量	平均值	标准差
A	水平一	8	0	0
	水平二	8	0.375	0.7440
B	水平一	8	0	0
	水平二	8	0.375	0.7440
C	水平一	8	0	0
	水平二	8	0.375	0.7440
D	水平一	8	0.125	0.3536
	水平二	8	0.25	0.7071

B2),则是水平二好于水平一,但没有构成绝对优势;PVDF 第一次干燥时间(自变量 B1)和银层加热时间(自变量 D)的水平一和水平二表现没有区别,但都是水平二条件下材料性能的稳定性更好。

表 4 实验二结果
Tab. 4 Results of experiment 2

自变量	组别	数量	平均值	标准差
A	水平一	16	0.625	0.8851
	水平二	16	0.75	0.9310
B1	水平一	16	0.6875	0.9465
	水平二	16	0.6875	0.8732
B2	水平一	16	0.5625	0.8139
	水平二	16	0.8125	0.9811
C	水平一	16	0	0
	水平二	16	1.375	0.8062
D	水平一	16	0.6875	0.9465
	水平二	16	0.6875	0.8732

因此,如果采用刮涂两次 PVDF 的策略,应当使用 25 μm 厚的涂布器,PVDF 第一次和第二次刮涂均干燥 48h,银层 135 $^{\circ}\text{C}$ 加热,加热时间选择 60min。
对比实验一和实验二,结果如表 5 所示,可以看到,实验二样品的表现好于实验一,因此条件允许的情况下,选择刮涂两次 PVDF 策略为佳。

表 5 实验一和实验二结果对比

Tab. 5 Comparison about results of experiment 1 and experiment 2

自变量	组别	数量	平均值	标准差
刮涂次数	1 次	16	0.1875	0.5439
	2 次	32	0.6875	0.8958

3 柔性磁电层合材料的磁电特性

3.1 实验操作

在第 2 节的 48 组实验中,共有 10 组样品可以

进行极化。极化电场强度为 4V/ μm ,时间为 2h。极化后,统一将各样品截取 30mm \times 6mm 用于磁电特性测试。材料所处交流磁场强度范围为 0~90e,频率为 1kHz,交流磁场由亥姆霍兹线圈(中宇环泰)提供,材料的输出交流电压由上下表面引出测量,测量仪器为锁相放大器(AMETEK,SXF-1710)。

最后,对极化后样品的剩余部分(结构如图 3 所示)进行了加压击穿操作,以探求其耐压水平。由于材料经过裁剪后,爬电距离仅为 PVDF 层厚度,材料的边缘放电可能会早于内部击穿,所以实验所得数据实为内部击穿电压或边缘放电电压。边缘放电后,如果电压回落时材料保持绝缘性,说明材料本身耐压高于边缘放电电压。因此,所记录数据可视为击穿电压或击穿电压下限。



图 3 样品剩余部分
Fig. 3 Residue of sample

3.2 结果分析及讨论

将各样品输出电压与测试交流磁场的实验数据使用直线拟合,所得结果均为一条过原点的直线,具体表现如图 4 所示。

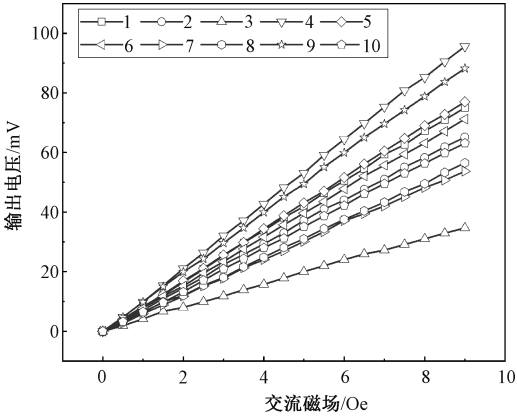


图 4 各样品的输入输出曲线
Fig. 4 Input-output relation of samples

各组材料的厚度、磁电系数、线性度和耐压水平等数据如表 6 所示,由表 6 数据可知,每一组材料的输入-输出线性度都很好, R^2 均大于 0.99,磁电系数范围在 3.916~10.679mV/Oe 之间。

表 6 各样品极化实验数据
Tab.6 Experimental data of samples

材料编号	组合条件	PVDF 厚度/ μm	材料总厚度/ μm	磁电系数/(mV/Oe)	R^2	耐压/V
1	10 μm 2h+2h 135 60	13	42	8.387	0.9998	>509
2	10 μm 2h+48h 135 60	12	33	7.314	0.9997	30
3	25 μm 48h 135 60	12	33	3.916	0.9989	>509
4	10 μm 2h+2h 135 30	16	41	10.679	0.9998	>512
5	10 μm 2h+48h 135 30	16	45	8.590	0.9999	>521
6	25 μm 2h+48h 135 30	16	37	7.916	0.9998	>511
7	25 μm 48h+48h 135 60	17	43	6.016	0.9996	>501
8	25 μm 48h+2h 135 30	19	43	6.228	0.9997	>520
9	25 μm 48h+48h 135 30	23	48	9.899	0.9998	>520
10	25 μm 2h+48h 135 60	23	34	7.025	0.9996	>511

注:表中组合条件是制备该材料各个变量水平的组合,如第 1 组 10 μm 2h+2h 135 60 表示制备该材料时采用了厚度为 10 μm 的涂布器刮涂 PVDF,刮涂两次,第一次和第二次干燥时间均为 2h,银层加热温度为 135℃,加热时间为 60min。

对比分析数据,可得到更多规律。由于极化实验的材料是第 2 节中样品经过筛选得到,故这 10 组材料对应制备时的自变量组合不是随机的,故在分析数据时,应采取配对分析方法:在保证其他条件一致的前提下分析某一变量不同水平或某几个变量不同组合的差异。对比 2 号与 7 号、5 号与 6 号,可知,10 μm 涂布器刮涂的材料表现好于 25 μm ;对比 1 号与 2 号、4 号与 5 号,可知,对于 10 μm 的涂布器,2h+2h 表现好于 2h+48h 和 48h+48h;对比 3 号、7 号、10 号和 6 号、8 号、9 号,可知,对于 25 μm 的涂布器,48h+48h 表现好于 48h+2h 和 48h,2h+48h 表现好于 48h;对比 1 号与 4 号、6 号与 10 号、7 号与 9 号,可知,银层加热时间 30min 好于 60min;对比 2 号和 3 号,可知,在所获 PVDF 膜厚相同条件下,使用薄的涂布器刮涂两次好于厚的涂布器刮涂一次。

因此,为了保证材料的磁电系数尽量大,应使用 10 μm 厚的涂布器,刮涂两次 PVDF,每次干燥 2h,银层 135℃ 加热 30min,即 4 号材料对应的组合条件,其磁电系数能够达到 10.679mV/Oe。

理论上,PVDF 层越薄,其能够承受的电压越大,厚度为 25 μm 的 PVDF 材料能够耐压 670V^[15]。根据所得材料的 PVDF 层厚度可知,如果这 10 份样品内部完好,应当能够承受 500V 以上的电压。由表 6 实验所得的耐压数据来看,绝大部分材料能够承受 500V 以上的电压,这表明材料内部没有缺陷。

4 结论

由上文可知,磁电系数最高的材料对应的制备技术组合中,只有 PVDF 刮涂次数、银层加热温度符

合材料制备实验中最有可能进行加压极化的要求,而 PVDF 涂布器厚度、PVDF 干燥时间、银层加热时间均与之存在冲突。此冲突在落地到实际情境时,可根据需求进行调节,这为以后的材料制备提供了科学的指导。在后续研究中,如果考虑更侧重于高磁电系数的获取,则需要适度牺牲材料成品率。因此,有必要根据实际需求,合理地选择制备工艺,以期达到材料制备成品率和材料磁电性能的双赢。

由于制备所得材料很薄,因而具有很好的柔软性,并且材料的磁电特性线性度很好,因此,柔性磁电层合材料在交流电流测量中具有很大的应用潜力,这也是本课题组即将开展的研究。

参考文献 (References):

[1] Pedro M, Senentxu L. Polymer-based magnetoelectric materials [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23 (27): 3371-3385.

[2] Dong S X, Li J F, Dwight V. Longitudinal and transverse magnetoelectric voltage coefficients of magnetostrictive/piezoelectric laminate composite: theory [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2003, 50 (10): 1253-1261.

[3] 卢艺, 梁俊文, 程韧俐, 等 (Lu Yi, Liang Junwen, Cheng Renli, et al.). 考虑光伏和电动汽车不确定性的配电网鲁棒经济调度 (Robust economic dispatching of distribution network including photovoltaic and electric vehicles) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2018, 37 (9): 42-50.

[4] 匡洪海, 张曙云, 曾丽琼, 等 (Kuang Honghai,

- Zhang Shuyun, Zeng Liqiong, et al.). 基于 GPRS 和 GPS 的农村智能配电网远程监控系统设计 (Design of rural intelligent distribution network remote monitoring system based on GPRS and GPS) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2017, 36 (4): 83-88.
- [5] 文超, 于歆杰, 李臻 (Wen Chao, Yu Xinjie, Li Zhen). 一种用于电流检测的长片形磁电层合材料 (A long plate-shaped magnetoelectric laminate used for electric current measure) [J]. 电工技术学报 (Transactions of China Electrotechnical Society), 2015, 30 (10): 26-30.
- [6] 卢诗华, 于歆杰, 楼国锋 (Lu Shihua, Yu Xinjie, Lou Guofeng). 一种基于磁电层合材料的新结构大电流传感器 (A new magnetoelectric laminate based high-current sensor) [J]. 电工技术学报 (Transactions of China Electrotechnical Society), 2016, 31 (23): 70-76.
- [7] 卢诗华, 于歆杰, 楼国锋 (Lu Shihua, Yu Xinjie, Lou Guofeng). 磁电层合大电流传感器的改进和性能分析 (Modification and performance analysis on a magnetoelectric laminate based high-current sensor) [J]. 电工技术学报 (Transactions of China Electrotechnical Society), 2017, 32 (19): 90-99.
- [8] Malmhall R, Backstrom G, Rao K V, et al. Metglas 2826B-transport, magnetic and thermal properties [J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49 (3): 1727-1729.
- [9] Nan C W, Li M, Huang J. Calculations of giant magneto-electric effects in ferroic composites of rare-earth-iron alloys and ferroelectric polymers [J]. Physical Review B, 2001, 63 (14): 144415.
- [10] Zhai J Y, Dong S X, Xing Z P, et al. Giant magnetoelectric effect in Metglas/polyvinylidene-fluoride laminates [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89 (8): 083507.
- [11] Marco S, Pedro M, Andoni L, et al. Size effects on the magnetoelectric response on PVDF/Vitrovac 4040 laminate composites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 377: 29-33.
- [12] Reis S, Silva M P, Castro N, et al. Characterization of Metglas/poly (vinylidene fluoride) /Metglas magnetoelectric laminates for AC/DC magnetic sensor applications [J]. Materials and Design, 2016, 92: 906-910.
- [13] Zhao S F, Wan J G, Yao M L, et al. Flexible Sm-Fe/polyvinylidene fluoride heterostructural film with large magnetoelectric voltage output [J]. Applied Physics Letters, 2010, 97 (21): 212902.
- [14] Amer A C, Sepehr E, Binu B N, et al. A screen printed and flexible piezoelectric-based AC magnetic field sensor [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2017, 268: 1-8.
- [15] Arkema Innovative Chemistry. Piezoelectric films technical information [EB/OL]. <https://www.piezotech.fr>.

Preparation process and magnetoelectric properties of flexible Metglas/PVDF magnetoelectric material

GUO Xin-ran, YU Xin-jie, LOU Guo-feng

(State Key Laboratory of Control and Simulation of Power Systems and Generation Equipments,
Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The flexible magnetoelectric material has a great value in the application to the AC current measurement. Due to the micro-scale thickness, the properties of the flexible magnetoelectric material are related to the process of preparation. The research explores influencing factors, including the thickness of the scraper, the drying time of PVDF emulsion, the times of scraping, the drying temperature and time of sliver layer when using the scraping method to process the material. The research designs a multivariable experiment including 48 groups. After preparation, the performances of each sample in polarization are evaluated. Then, the magnetoelectric properties of the samples polarized successfully are tested. Totally, the combination of variables of the material having highest magnetoelectric coefficient is different from the combination of variables of the material working best in the evaluation of polarization, which means that the goal of high success rate conflicts with the goal of high magnetoelectric coefficient. Therefore, the success rate will be sacrificed if a high magnetoelectric coefficient is emphasized, which can provide a reference to the preparation process of the magnetoelectric material.

Key words: Metglas; PVDF; flexible magnetoelectric material; multivariable experimental design; magnetoelectric coefficient