

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202207067

www.dxhx.pku.edu.cn

压电家族桃花源记

郑浩清, 邢畅畅, 吕宏帅, 周福康, 孙净雪*

哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001

摘要: 压电材料因其独特的压电转化性能而一直广泛受到研究者的关注。自发现石英至今的一个多的世纪里, 压电材料的种类已经数不胜数, 且其应用也渗透入了各行各业。本文以石英引入话题, 介绍了压电效应的原理, 压电材料的发展状况及其应用情况, 并对其未来进行展望。希望通过对一些日常现象的原理性解释, 激发读者对化学尤其是材料化学的兴趣。

关键词: 压电材料; 原理; 分类; 应用

中图分类号: G64; O6

The Peach Blossom Valley of the Piezoelectric Family

Haoqing Zheng, Changchang Xing, Hongshuai Lv, Fukang Zhou, Jingxue Sun *

School of Chemical Engineering and Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China.

Abstract: Piezoelectric materials have been extensively researched because of their unique piezoelectric conversion properties. More than a century since the discovery of quartz, several types of piezoelectric materials with application in various fields have been reported. This paper introduces the topic of quartz and the principle of the piezoelectric effect, presents the development status and application of piezoelectric materials, and predicts its future. Hopefully, the readers will be interested in chemistry, especially materials chemistry, with explanations based on the principles of some everyday phenomena.

Key Words: Piezoelectric materials; Principle; Classification; Application

1 邂逅石英——开启压电之门

在我十岁的时候, 化学的世界还没有朝我敞开大门, 游玩耍乐是我每天的必修课。有一次, 天色渐晚, 我和小乐在河道边玩耍, “嘿!” 他朝我喊道, “给你看看我的最新发现。” 说着他把这石头用力一碰, 一道明黄的火花猛地跳了出来, 在夜幕下格外明亮, 空气中还弥漫着一股淡淡的火药味。“怎么样, 而且我发现只有这种石头才能‘打火’, 别的都不行嘞。” 年少的我大为震惊, 想不到这两块河边随处可见的石头还有这样的妙用。

正当我接过石头乐此不疲地进行着“实验”时, 一道怒气冲冲的声音从我手中传来: “你们有完没完?!” 这石头竟然开口说起话来。

我吓得急忙将手中的石头扔了出去, 可谁知这石头竟好似长了双脚一般, 越滚越远, 直至几乎消失在我们视线当中。

我和小乐对视一眼, “追!”

收稿: 2022-07-18; 录用: 2022-11-29; 网络发表: 2022-12-19

*通讯作者, Email: jxsun@hit.edu.cn

基金资助: 黑龙江省高等教育教学改革项目(SJGY20210307); 哈尔滨工业大学哈尔滨工业大学教学发展基金项目(课程思政类 210214)

河道依山谷而下，两岸都是深山，好在路不算难走。不知追了几里地，我们恍然来到了一个全然未涉足过的梦幻之地：遍地都是不常见的怪石，有五彩缤纷的水晶，有满是孔洞的岩块，有光滑立方的金属……

终于在一狭窄山口处，这石头定了下来。光芒一闪竟然变成了一个少年人模样。与此同时洞中走出一白发苍苍老者，朝我们微微一笑，道：“能找到这里也算是缘分，来领你们进去看看吧。”

在好奇心的驱动下我们跟上前，往里走去。

走着走着终于我们忍不住好奇心，问：“你们是谁，这是哪？”

老者还没来得及说话，便被少年抢着说道：“哼！我们是石英，这是我爷爷。”它的语气听起来有些愤懑，似乎为刚才的追逐而不满。

“哦哦！我知道！我在科学书上见过你。可是书上的石头是透明的(图1)，怎么你是白色的啊。”发小抢着说道。

“哼，那是因为我的身体有一些别的成分。纯净的我当然是透明的，就像我的爷爷一样。我的主要成分是二氧化硅(SiO_2)，但是它在我的身体里只占到70%左右^[1]，当然看起来不是透明的啦。事实上，我们石英族矿物五颜六色的都有呢。我们本质结构是由硅(Si)原子和氧(O)原子搭建而成，4个氧原子组成一个四面体，他们连接着处于四面体中央的硅原子。而每一个氧原子又与其他四面体相连，这样就拼成了我的骨架(图2)。纯净的二氧化硅是透明的。至于为什么有其他颜色，那是因为掺有其他元素。比如紫水晶就是因为含有微量的锰、钛元素……”

“那你为什么可以打出火花来呢？小石英。”我不得不打断它的话，相比什么二氧化硅，我更关心这个直接的问题。

“啊，那可和我的晶体结构有关系。我的晶体结构没有对称中心，具有压电效应。不过非中心对称的晶体中具有压电效应的只有20种，而我们石英正好是其中一种。”

“压电效应？什么是压电效应啊？”



图1 石英晶体

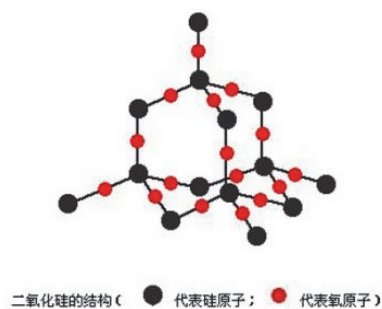


图2 石英结构图

2 压电效应——火花诞生的原理

“在我的身体里存在正负两种电荷(图3)，在正常情况下，这两种电荷正好分布在硅氧正六边形的顶角上，他们的中心相互重合，对外不显电性。但是当你们击打我的时候，我发生了形变，正负电荷不再重合，偶极矩之和不为零，表面就出现了电荷。更仔细地说，当我受到沿x轴方向的压力作用时，晶体沿x轴方向将产生压缩变形，正、负离子的相对位置也随之变动。此时正、负电荷重心不再重合；当晶体受到沿y轴方向的压力作用时，在x轴上也出现电荷。如果沿极性z轴方向施加作用力，因为晶体在x方向和y方向所产生的形变完全相同，所以正、负电荷重心仍保持重合，这表明沿z轴方向施加作用力，晶体也不会产生压电效应。当我表面电荷达到一定程度，就会发生空气放电的现象，也就是你们看到的火花。而这种现象，它就叫做压电效应^[2]。而且我还偷偷告诉你们，当我通上电的时候，我也会发生变形哦，也就是说这个过程是可逆的，反着的叫做逆压电效应。”石英一下就打开了话匣子。

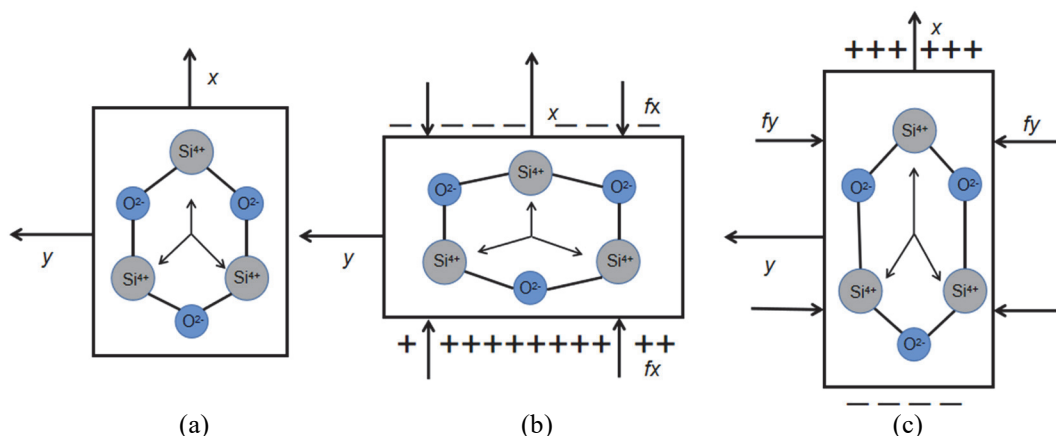


图3 石英压电效应原理图

(a) 不受力状态; (b) x 轴方向受力; (c) y 轴方向受力

可是那时的我哪里听得懂这些，这些陌生的名词我本应到高中才接触，但却在这时突然闯入我的世界，弄得我头脑一阵发懵。还好发小替我打破了不知如何回答的尴尬：“这种打出火花的特殊能力肯定只有你这种石头才有的，对吧？”——他显然想印证他刚刚的猜想。

“你叫谁‘石头’啊！收起你那不尊敬的称呼。我可是来自尊贵的压电家族。”它顿时变得气呼呼的，扭过头不搭理我们。

3 百年传承——庞大的压电家族

恰好此时前方亮光猛地放大——我们来到了这山口的出口处，视野一下子变得开阔起来。这山内竟然与山外的荒蛮大不相同：土地平坦，房屋整齐，人来人往，俨然是一处怡然自乐的村庄景象。

于是石英爷爷便顺着我们的疑问介绍了起来，“这种能力当然可不止我们石英有，事实上，有着压电效应的材料，只要压电系数够强，都可以打出火花。所以我们这一帮，就叫做压电家族。看，前面就是我们压电家族的聚居地。”它手往前一指。

只见前方不仅有各式各样的人来来往往，还有种种材料蹦蹦跳跳。说话间身边还滚过去一块圆形的金属片。

“这是锆钛酸铅($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ，简称PZT)晶片，它属于压电陶瓷一系。这种材料的成分主要是锆钛酸铅。钛酸铅压电陶瓷在Zr离子含量较高时具有三方钙钛矿结构，在Ti离子含量较高时具有四方钙钛矿结构(图4)。四方相是在立方相的基础上，晶胞沿其某一个轴拉伸形成的。晶胞拉伸后正负电荷中心不重合，从而形成偶极矩，产生自发极化^[3]。锆钛酸铅这种材料相对于其他压电材料的特点是对电信号响应快且稳定，所以被广泛应用于各种精密电器如照相机的电机中。”

石英爷爷说，“总的来说，我们压电家族大概有为六个分支：单晶材料，陶瓷材料，压电半导体材料，高分子聚合物，复合材料和高分子陶瓷^[4]。每个分支都有它们自己的特点，比如说压电陶瓷中有可以耐高温的特种材料，复合材料是为了满足水听器的要求发展起来的……但是我们这一支，可以说是历史最悠久的。”

“那是在1880年的一天，我的祖先在一个阴暗狭窄的实验室里缓缓睁开双眼。映入他眼帘的是两个激动的脸庞(后来我知道他们是居里兄弟Pierre Curie和Jacques Curie)，正在讨论他们刚刚发现的现象——对石英施加压力后，它竟然产生了形变！随即他们立马展开了进一步的研究，并很快确定了我刚才所说的压电效应。不过那时我的先祖们压电系数并不太高，没有引起他们的重视，也就没有广泛进入人们的视野。直到后来我的另一位先辈——钛酸钡材料的铁电性被发现，我们压电材料才开始受到社会广泛的关注。我的这位前辈有着许多优良的特性，包括压电性强、介电常数高以及

可塑性强等，简单来说，它的业务能力十分出众，在很多行业中开始崭露头角。同时他也是许多压电材料的‘老父亲’，因为直到现在，你们人类还在孜孜不倦地探索以钛酸为基的压电材料，包括对其进行元素掺杂以及结构改性等。也由此衍生出一个重要分支——压电陶瓷，而这其中最著名就是锆钛酸铅(PZT，结构见图5)。他当初可是青出于蓝而胜于蓝，把压电家族的辉煌带到了一个新的高度，他自己就曾经是应用最广泛的压电材料之一^[5]。”

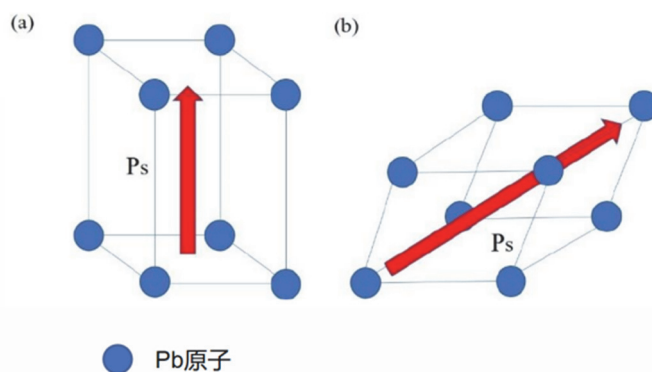


图4 PZT晶体结构

(a) 四方钙钛矿结构；(b) 三方钙钛矿结构

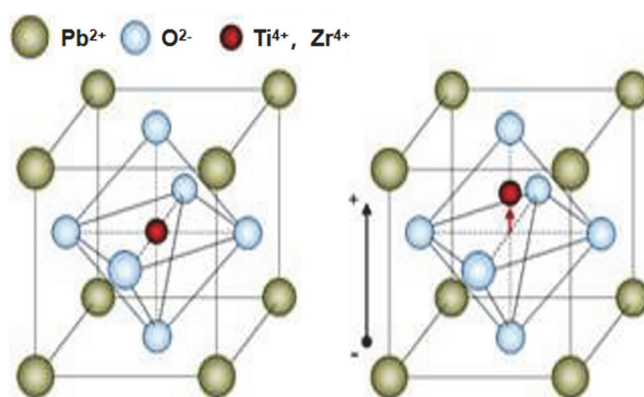


图5 PZT的晶体结构

边走边说间，旁边的屋子传来“轰”的一声巨响，将我们一行四人吓得不轻。

“P叔叔怎么了？”小石英一脸担心，上前“嘭嘭嘭”地敲门。

打开门的是一个瘦瘦高高的男子，一脸歉意，“不好意思啊，实验又失败了。”

“这是PVDF聚偏二氟乙烯 $((CH_2CF_2)_n)$ ，属于压电高分子一系(结构式见图6)。它的晶区中有 α 、 β 、 γ 和 δ 4种晶型，其中最常见的是 α 、 β 和 γ 晶型。而具有压电性能的是 β 晶型。这种晶型的PVDF子链则按TTTT(平面锯齿状)全反式构象排列(图7)，所有的氢原子和氟原子都分别位于分子链的两侧， CF_2 和 CH_2 键的有效偶极矩最强，偶极子方向相同，垂直于碳链骨架的方向，使得 β 晶型的自发极化强度最大，从而表现出良好的压电响应性能^[6]。”石英爷爷介绍说。

“严格来说我并不是完全意义上的PVDF。我们高分子聚合物大多掺杂有别的无机压电材料来提高性能。就像我刚才在进行试验，可惜出现了点小失误。”

“P叔叔可是柔韧性的高手，可以把自己压成一个薄膜。而且有着高强度和低力学抗阻性，在我们压电家族中可厉害了呢。”小石英说。

“哈哈，谁让我的分子链比较长呢。不说了，我先回去干活了。”

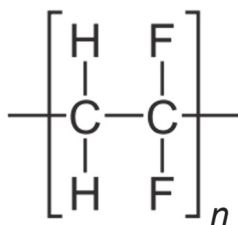


图6 PVDF结构式

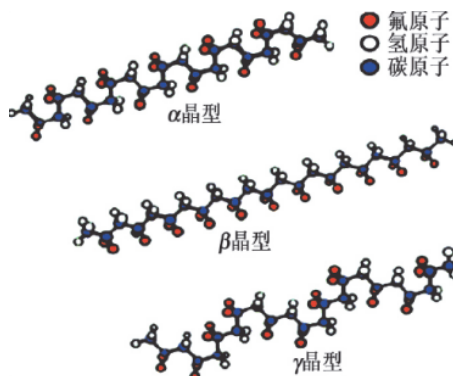


图7 PVDF的三种晶型

4 从打火机到飞行器——无处不在的压电家族

告别了PVDF，我们也差不多走遍了整个村落。望着这么一个与世隔绝的地方，我不禁问：“你们与外界社会有联系吗？”

“哈哈，怎么会没有联系呢，我们压电家族在你们人类社会中的用途可大着呢，”说着他从口袋拿出一个打火机，“其实生活之中常见的打火机，就应用了压电原理^[7](图8)。它其中的压电打火机，其实简单来说就是压电然后放电的装置。当叩击机构使压电陶瓷产生形变时，正负电荷逐渐积累在材料两端，并通过两根高压导线引出。当电荷积累到一定程度时，两根导线之间出现空气放电现象，产生电火花，随之引燃燃气。不仅是打火机，我们日常做饭的煤气灶，大多数汽车的点火器^[8]，都运用了类似的压电装置。”

“哦！原来它是压电装置啊，我一直以为里面装的是电池呢。”我惊叫道。

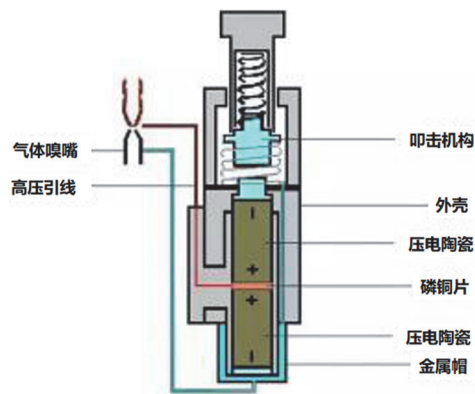


图8 压电打火机及其原理图

“不只是打火机，在医学中，也可以见到压电材料的身影。比如在心脏起搏器中^[9]，研究人员正在开发的是一种压电换能装置。普通的心脏起搏器一般植入于体内，然后通过一些导线连于体外进行功能与控制。不仅想想就让人头皮发麻，而且容易引起感染等一系列问题。但是当把压电材料应用其中，这些就都不是问题了。我们都知道心脏是处于不断跳动中，跳动时产生的机械能经由压电材料就可以转化为起搏器的电能，从而取代传统的锂电池，实现无导线植入。不仅节能环保，还健康安全。这种转化装置的主要部件是一块PZT材料，同样通过构筑电极引出电荷，但和打火机有所不同的是，产生的电荷被采集形成电源，并提供稳定的输出电流。这种压电电源不仅效率高，而且解决了传统电源易形成污染、需要定期更换等问题，作为体内电源拥有良好的市场前景。同样的，静电复印机中的变压器以及老式电视中显像管的电源，使用的也是一样原理的装置。

“啊，压电可真厉害。有了你们在心脏起搏器上的帮助，一定会有更多的心脏病人过上健康正常的生活。”小乐看着石英的眼里简直充满了崇拜的光芒。

“那是当然了，不过厉害的还在后头，我们压电家族在航天军事方面也颇有建树呢。”小石英自豪地说道：“你可不知道吧，飞机在天上能飞得稳，导弹能打得准，都跟我们压电家族脱不开关系呢。无论是雷达、军用通讯机还是导航设备，都需要一种叫滤波器^[10]的设备。就拿圆盘型滤波器举例(图9)，在这个小小的元件中，输入端的压电陶瓷在电压下振动，并将振动传递给径向部分的输出端压电陶瓷，引起相应的振动。根据正压电效应，输出端就会输出对应的信号。由于压电陶瓷具有频率选择性，在不同频率信号的驱动下有着不同的振动模态，其输出端也会产生对应频率的信号，所以就具有滤波的功能了。别看它原理简单，看似小小的不起眼，但作用可大着呢。可以说，没有它们，现代通讯、航行和防御设备就都不起作用！”

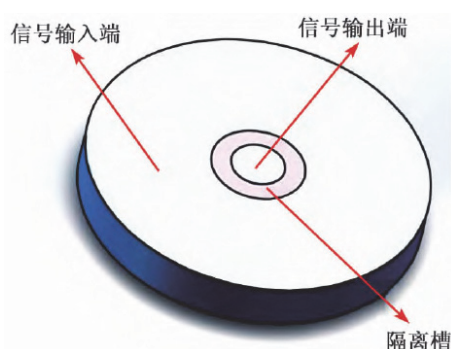


图9 圆盘型压电滤波器

5 压电家族的未来展望

石英爷爷点了点头，接着说道：“嗯，不光是这些，我们压电家族未来还会朝着更尖端、更多元化的方向发展。就在去年的家族族会，我们族长提出了四条方针，一是特种化，比如说为满足特殊应用条件需要的高居里温度，低介电损耗；二是微元化，将压电陶瓷缩小至纳米级别来增强器件的可塑性；三是多功能化，主要是各种压电复合材料来完成，使其具有更加全面的性能；最后是清洁化，主要目标是无铅压电陶瓷。”

在化学方面连初学者都算不上的我，感觉好像有一扇崭新的大门在朝我打开。化学，多么美妙！材料，多么神奇！

参 考 文 献

- [1] 百度百科. 石英石. [2022-07-12]. <https://baike.baidu.com/item/%E7%9F%B3%E8%8B%B1%E7%9F%B3>
- [2] 许煜寰. 铁电与压电材料. 第1版. 北京: 科学出版社, 1978: 3-4.
- [3] 卓展鹏. 铌锆钛酸铅压电陶瓷相结构及电性能的研究[硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [4] 黄国平, 李百明, 肖勇, 邱萍. 科技广场, 2010, No. 1, 208.
- [5] 裴先茹, 高海荣. 安徽化工, 2010, No. 3, 4.
- [6] 曹茜茜, 魏淑华, 姚沛林, 张静, 王艳蓉, 王盛凯. 压电与声光, 2021, No. 4, 542.
- [7] 百度知道. 一次性打火机的原理. [2022-07-12]. <https://zhidao.baidu.com/question/233737912.html>
- [8] 王小兴. 江苏陶瓷, 1989, No. 4, 29.
- [9] 解锋. 基于压电换能器的心脏能量采集装置制备与实验研究[博士学位论文]. 上海: 中国人民解放军海军军医大学, 2021.
- [10] 荣耿, 王宏伟, 于肇贤. 压电与声光, 2022, No. 1, 10.