

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235274**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422861**

(22) Data zgłoszenia: **15.09.2017**

(51) Int.Cl.

H01L 41/08 (2006.01)

H01L 41/083 (2006.01)

H04R 7/00 (2006.01)

H04R 7/02 (2006.01)

H04R 7/06 (2006.01)

H04R 17/00 (2006.01)

G01N 29/24 (2006.01)

B06B 1/06 (2006.01)

(54)

Materiał kompozytowy o właściwościach piezoelektrycznych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

21.05.2018 BUP 11/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

15.06.2020 WUP 07/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

RYSZARD KACPRZYK, Wrocław, PL

AGNIESZKA GRYGORCEWICZ, Wrocław, PL

PL 235274 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest materiał kompozytowy o właściwościach piezoelektrycznych przeznaczony do stosowania w przetwornikach piezoelektrycznych.

Przetworniki piezoelektryczne przetwarzają energię elektryczną w mechaniczną i odwrotnie. Odkształcenia sprężyste piezoelektryka wywołuje w nim powstanie wewnętrznego pola elektrycznego – efekt piezoelektryczny prosty lub umieszczenie materiału w polu elektrycznym prowadzi do zmiany jego wymiarów – efekt piezoelektryczny odwrotny.

Jednym z mechanizmów prowadzących do efektu piezoelektrycznego jest niejednorodne odkształcenie dielektryka w obecności zawartego w nim ładunku przestrzennego. Niejednorodne odkształcenie może wystąpić w warunkach niejednorodnego nacisku lub niejednorodnych właściwości mechanicznych struktury (rozkładu współczynnika elastyczności). Ilustracją opisanego mechanizmu jest płaska, warstwowa struktura dielektryczna, zawierająca warstwy (1) i (2) o grubościach x_1 i x_2 wykonane z dielektryków o przenikalności elektrycznej względnej ε_1 i ε_2 i różnych wartościach współczynnika elastyczności – odpowiednio Y_1 i Y_2 (warstwy „miękka” i „twarda”). Można pokazać, że jeżeli na granicy warstw (1) i (2) rozłożony jest ładunek o stałej gęstości q_s , wartość współczynnika piezoelektrycznego d_{33} [pC/N], charakteryzującego właściwości piezoelektryczne struktury warstwowej w warunkach obciążenia przyłożonego w kierunku prostopadłym do płaszczyzny struktury, jest określona zależnością:

$$(1) \quad d_{33} = \frac{2q_s \varepsilon_1 \varepsilon_2 x_2 x_1}{(\varepsilon_1 x_2 + \varepsilon_2 x_1)^2} \left(\frac{1}{Y_1} - \frac{1}{Y_2} \right)$$

Jeżeli współczynnik sprężystości warstwy „miękkiej” Y_1 ma wartość znacznie niższą od wartości współczynnika dla warstwy „twardej” Y_2 , tj. kiedy zachodzi zależność $Y_1 \ll Y_2$, wartość współczynnika piezoelektrycznego d_{33} można określić z zależności:

$$(2) \quad d_{33} \cong K_1 \frac{q_s}{Y_1}$$

gdzie Y_1 – jest współczynnikiem elastyczności warstwy „miękkiej”, K_1 – współczynnikiem zależnym od geometrii i właściwości elektrycznych warstw. Dwukrotnie wyższą wartość współczynnika d_{33} , zapewnia struktura zawierająca dwie (zewnątrzne) warstwy „twarde” i jedną (wewnętrzną) miękką, z ładunkami o tej samej gęstości i przeciwnym znaku, rozłożonymi na granicach warstw. Aby struktura mogła wykazywać właściwości piezoelektryczne przez okres technicznej użyteczności musi w tym okresie utrzymać wprowadzony ładunek. Stałość ładunku na granicy faz zapewnia zastosowanie materiałów (warstw) elektretowych. W naturze nie ma materiałów elastycznych (o niskiej wartości współczynnika sprężystości), wykazujących jednocześnie dobre właściwości elektretowe. W ostatnich latach jako materiały elektretowe o niskiej wartości współczynnika elastyczności wykorzystano warstwy dielektryków spienionych – wytworzono tzw. folie elektro-mechaniczne (EMFiT – cellular films) oraz struktury warstwowe, zawierające warstwę miękką w postaci dielektryka włóknistego (na przykład włóknina polipropylenowa).

Znany jest z polskiego zgłoszenia patentowego P. 421219 przetwornik piezoelektryczny w postaci utworzonej z polimeru o właściwościach elektretowych rurki w przekroju poprzecznym o kształcie spłaszczonej elipsy, która ma, wytworzony formowaniem, bipolarny elektryczny ładunek powierzchniowy, rozmieszczony przy naprzeciwległych spłaszczonych powierzchniach wewnętrznych rurki, przy czym po obu naprzeciwległych stronach rurki, do jej zewnętrznej powierzchni w obszarze nad zgromadzonym powierzchniowo ładunkiem elektrycznym, przymocowane są elektrody. Przedstawione rozwiązanie polega na wykorzystaniu elastycznej rurki polimerowej do wytworzenia trzywarstwowej piezo-aktywnej struktury dielektryk „twardy” – dielektryk „miękki” – dielektryk „twardy”, z ładunkiem przeciwnego znaku na interfazach. Warstwy „twarde” tworzy ścianka polimeru bazowego, z którego wykonano rurkę, warstwę miękką tworzy układ mechaniczny – szczelina powietrzna wraz z odkształcającą się częścią polimeru (ścianki); ładunek wnoszony jest na interfazę, to jest na wewnętrzną powierzchnię szczeliny powietrznej, w trakcie formowania, za pomocą wyładowań niezupełnych, występujących w silnym stałym polu elektrycznym.

Znany jest z polskiego opisu patentowego PL 166542 przetwornik piezoelektryczny, który składa się z dwóch sprężystych płytek neutralnych stanowiących warstwy zewnętrzne, których przeciwne

końce złączone są trwale za pomocą dwóch płytek stanowiących warstwę środkową, w jednym końcu sztywną płytką niepiezoelektryczną, a w drugim – płytką piezoelektryczną o aktywności cięć ścinania i kierunku polaryzacji elektrycznej równoległym do długości sprężystych płytek neutralnych. Płytką piezoelektryczną, będącą unimorfem piezoelektrycznym, pokryta jest obustronnie elektrodami przyłączonymi do zacisków.

Znany jest z polskiego opisu patentowego PL 173075 piezoelektryczny przetwornik akustycznych fal powierzchniowych, który składa się z szeregu płytek drgań ścinania o na przemian przeciwnych zwrotach polaryzacji elektrycznej, zamocowanych na powierzchni ciała stałego i połączonych równoległe z generatorem elektrycznym. Szerokość każdej płytki zawarta jest w przedziale $\lambda/2$; $\lambda/4$, zaś odległość między płytkami jest mniejsza od $\lambda/4$, gdzie λ jest długością akustycznej fali powierzchniowej.

Znany jest z polskiego opisu patentowego PL 175673 przetwornik warstwowy piezoelektryczny przeznaczony do pracy w ośrodku gazowym, który składa się ze wzbudnika drgań, transformatora drgań i płyty promieniującej. Strona wyjściowa transformatora ma kształt rury, do czoła której przymocowana jest promieniująca płyta z porowatego tworzywa o impedancji akustycznej mniejszej od impedancji akustycznej przetwornika, najkorzystniej wykonana z pumeksu.

Znany jest z polskiego opisu patentowego PL 222289 przetwornik piezoelektryczny, który zawiera warstwę piezoelektryczną z naniesionymi na jej górnej i dolnej powierzchni wieloma elementarnymi elektrodami, niezależnie łączonymi przez programowalny multiprzelącznik z generatorem lub analizatorem. Elektrody górne i dolne mają postać prostoliniowych odcinków paskowych usytuowanych równoległe i w równych odstępach od siebie. W rzucie prostokątnym do płaszczyzny warstwy piezoelektrycznej elektrody górne są ukierunkowane prostopadle do elektrod dolnych a powierzchnie ich obrysów pokrywają się.

Znany jest z chińskiego dokumentu patentowego CN204968090 przetwornik piezoelektryczny, utworzony z płaskiej warstwy polimeru o właściwościach dielektrycznych i elektretowych, w postaci plastra miodu. W warstwie polimeru znajdują się wypełnione gazem szczeliny, na których wewnętrznych powierzchniach znajdują się, wytworzone formowaniem, powierzchniowe ładunki elektryczne o przeciwnych znakach. Powierzchnia górna i dolna warstwy elektretowej w postaci plastra miodu pokryta jest folią przewodzącą, zawierającą nanorurki węglowe. W warstwie elektretowej szczeliny gazowe rozciągają się wzdłużnie pomiędzy warstwami górną i dolną folii przewodzącej. Rozwiązanie według tego dokumentu ma tę wadę, iż użyty w nim polimer w postaci plastra miodu w całości stanowi materiał o dobrych właściwościach elektretowych. Za właściwości piezoelektryczne oraz mechaniczne warstwy piezoelektrycznej i/lub całego przetwornika, jak w powyższym rozwiązaniu, odpowiadają właściwości mechaniczne i struktura polimeru, który musi posiadać dobre właściwości elektretowe co stanowi bardzo silne ograniczenie konstrukcyjne – niewielka ilość dielektryków – polimerów, posiadających dobre właściwości elektretowe charakteryzuje się niską wartością modułu sprężystości.

Celem według wynalazku jest piezoelektryczny materiał kompozytowy zawierający składniki określające osobno jego właściwości mechaniczne oraz elektretowe.

Celem według wynalazku jest poszerzenie gamy piezo-aktywnych kompozytów polimerowych.

Istotą według wynalazku jest materiał kompozytowy o właściwościach piezoelektrycznych w postaci płaskiej warstwy dielektrycznego elastomeru, w którego warstwę elastomeru wbudowane są elementy piezoelektryczne utworzone z dielektryka wykazującego właściwości elektretowe, przy czym poszczególne elementy piezoelektryczne mają postać wypełnionej gazem, dielektrycznej kapsuły utworzonej z polimeru o właściwościach elektretowych, na której wewnętrznej powierzchni znajdują się, wytworzone formowaniem, powierzchniowe ładunki elektryczne o przeciwnych znakach.

Korzystnie kapsuły są w kształcie soczewek.

Korzystnie kapsuły mają kształt elipsoidy.

Korzystnie kapsuły mają kształt poduszek.

W rozwiązaniu według wynalazku elementami elektretowymi są tylko wbudowane w materiał kompozytowy kapsuły elektretowe a nie jak dotychczas – cały, otaczający przestrzeń gazowe i wypełniający przestrzeń pomiędzy elektrodami (przetwornika), materiał – który stanowił dielektryk o dobrych właściwościach elektretowych. W rozwiązaniu według wynalazku warstwa elastomeru nie musi mieć dobrych właściwości elektretowych ani piezoelektrycznych. Zastosowanie jak w rozwiązaniu według wynalazku nieprzewodzącego elektrycznie elastomeru, jako medium, w którym rozłożono cienkościennie, elektretowe kapsuły, umożliwi nadanie właściwego kształtu, wytrzymałości mechanicznej oraz możliwie dużej wartości współczynnika d_{33} .

Zaletą według wynalazku jest jego uniwersalność polegająca na tym, iż elektretowe kapsuły wprowadzone do dowolnego dielektrycznego elastomeru tworzą (po uformowaniu) kompozyt wykazujący właściwości piezoelektryczne.

Przedmiot wynalazku został uwidoczniony na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia wycinek materiału kompozytowego częściowo w przekroju, fig. 2 – materiał z kapsułami w kształcie poduszki, fig. 3 – materiał z kapsułami w kształcie soczewki, a fig. 4 – materiał z kapsułami w kształcie elipsy.

Materiał kompozytowy o właściwościach piezoelektrycznych w przykładzie wykonania według wynalazku utworzony jest z płaskiej warstwy dielektrycznego elastomeru 1, w której zatopione są, rozmieszczone w odstępach jeden obok drugiego elementy piezoelektryczne 2, utworzone z dielektryka złożonego z warstw o różnych współczynnikach sprężystości, na którego granicy warstw rozmieszczone są wytworzone formowaniem, powierzchniowe ładunki elektryczne. Dielektryki mają postać elipsoidalnej albo soczewkowatej albo w kształcie poduszki kapsuły 2a utworzonej z polimeru o wysokich właściwościach elektretowych, który stanowi warstwę dielektryka o wyższym współczynniku sprężystości (warstwę "twardą") oraz wypełniającej wewnętrzną przestrzeń kapsuły 2a komory gazowej 2b, która stanowi warstwę dielektryka o niższym stopniu sprężystości (warstwę „miękką”). Komorę gazową 2b stanowi komora powietrzna. Polimer z którego wytworzona kapsuła 2a – jej ścianka stanowi politetrafluoroetylen (PTFE). Korzystnie kapsuła 2a może być także wykonana z polipropylenu, polisulfonu oraz innych termoplastów wykazujących dobre właściwości elektretowe, to znaczy właściwości które zapewniają długotrwałe magazynowanie ładunku elektrycznego. Warstwę elastomeru 1 może stanowić – dowolny polimer elektrycznie nieprzewodzący, wykazujący dużą elastyczność (posiadający niski współczynnik elastyczności). Każda z kapsuł 2a może mieć średnicę z zakresu od nanometrów do milimetrów. Polimer tworzący ściankę kapsuły może mieć grubość w zakresie od nanometrów do milimetrów. Szczelina powietrzna może mieć średnicę w zakresie od nanometrów do milimetrów. Materiał kompozytowy może mieć grubość od kilkunastu nanometrów wzwyż. Każda z kapsuł 2a ma, wytworzony formowaniem, ładunek powierzchniowy, o przeciwnych znakach przy naprzeciwległych spłaszczonych powierzchniach wewnętrznych kapsuły 2a. Kapsuły 2a oprócz wyżej wymienionych mogą mieć inny, dowolny kształt. Kompozyt według wynalazku poddaje się formowaniu, to jest działaniu wyładowań niezupełnych występujących w silnym stałym polu elektrycznym. Przykładowo kompozyt według wynalazku można formować umieszczając go w oleju transformatorowym, przy napięciu na poziomie 15–20 kV. Gdy dielektryczny elastomer z którego wykonany jest kompozyt posiada skończoną rezystywność skrośną ρ_v oraz przenikalność elektryczną względną ϵ_r , wówczas, w przypadku naprężeń dynamicznych, to jest kiedy czas przyłożenia-występowania naprężenia na warstwie-kompozytu (przetworniku piezoelektrycznym) t spełnia warunek:

$$(3) \quad t \ll \tau_M$$

w którym współczynnik τ_M – tzw. maxwellowska stała czasu dla elastomeru, określony jest zależnością:

$$(4) \quad \tau_M = \epsilon_0 \epsilon_r \rho_v ,$$

w której ϵ_0 jest przenikalnością elektryczną wolnej przestrzeni (stała fizyczna), kompozyt, na który składa się elastomer wypełniony kapsułami jak, wykaże (po uformowaniu to jest po wprowadzeniu bipolarnego ładunku o średniej gęstości powierzchniowej q_s) właściwości piezoelektryczne, które można opisać współczynnikiem d_{33} określonym zależnością.

$$(5) \quad d_{33} \cong K_2 \frac{q_s}{Y} ,$$

gdzie Y – jest współczynnikiem elastyczności elastomeru i/lub kapsuł, K_2 – współczynnikiem zależnym od udziału kapsuł w kompozycie, wymiarów i kształtu kapsuł polimerowych i właściwości elektrycznych i mechanicznych materiału kapsuł jak i elastomeru, zaś q_s – wartością średnią gęstości ładunku wprowadzonego na wewnętrzne powierzchnie kapsuł podczas procesu formowania.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest jego uniwersalność, polegająca na możliwości stosowania różnorodnych materiałów nieprzewodzących o dużej elastyczności (elastomerów) oraz możliwości stosowania różnorodnych materiałów polimerowych charakteryzujących się długim czasem życia

ładunku (o dobrych właściwościach elektretowych). Zaletą rozwiązania według wynalazku jest jego uniwersalność, polegająca również na łatwym przetwórstwie – zamknięte mikrokapsuły w formie proszku mogą być łatwo wprowadzane do elastomeru.

Parametrem opisującym wynalazek jest współczynnik d_{33} , którego wartość zależy odwrotnie proporcjonalnie od współczynnika elastyczności warstwy „miękkiej”, którą może stanowić syntetyczny elastomer, na przykład silikon o grubości kilkunastu mikrometrów bądź większej. Warstwę „twardą” mogą stanowić rozmieszczone w elastomerze mikrokapsuły w ilości od kilku, kilkudziesięciu i więcej, o różnym kształcie, np. elipsoidy, wykonane z polimeru o dobrych właściwościach elektretowych np. PTFE, wypełnione gazem, np. powietrzem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał kompozytowy o właściwościach piezoelektrycznych w postaci płaskiej dielektrycznej warstwy, w którą wbudowane są elementy piezoelektryczne utworzone z otoczonych polimerem o właściwościach elektretowych komór gazowych mających na wewnętrznych powierzchniach, wytworzone formowaniem, powierzchniowe ładunki elektryczne o przeciwnych znakach, **znamienny tym**, że płaska dielektryczna warstwa utworzona jest z elastomeru (1) a elementy piezoelektryczne (2) mają postać wbudowanych w nią, dielektrycznych kapsuł (2a), których ścianki otaczające komory gazowe (2b) utworzone są z polimeru o właściwościach elektretowych.
2. Materiał według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kapsuły (2a) są w kształcie soczewek.
3. Materiał według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kapsuły (2a) mają kształt elipsoidy.
4. Materiał według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kapsuły (2a) mają kształt poduszek.

Rysunki

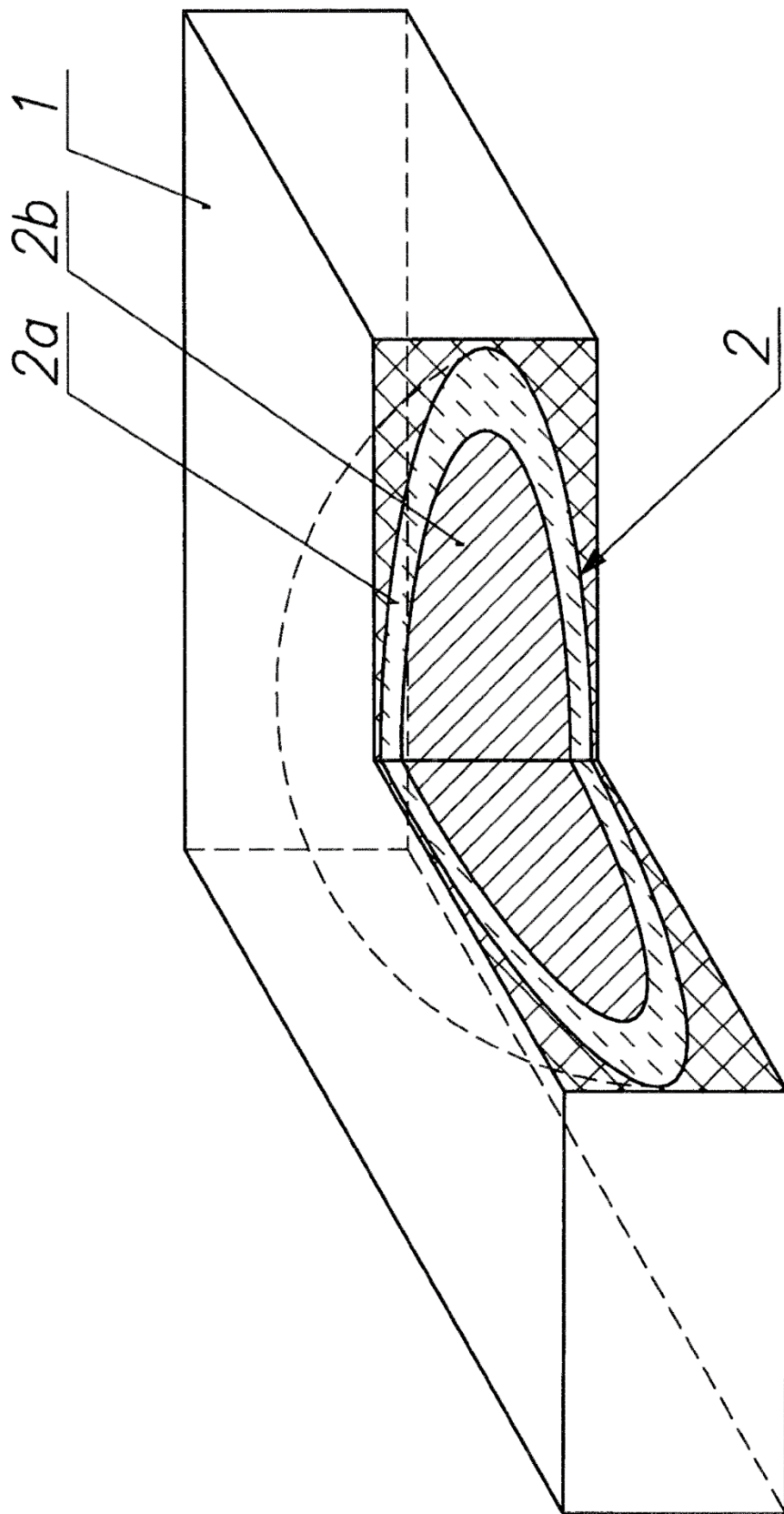


Fig. 1

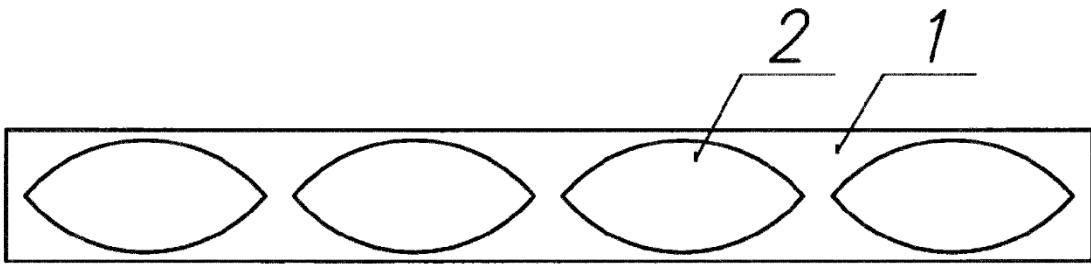


Fig. 2

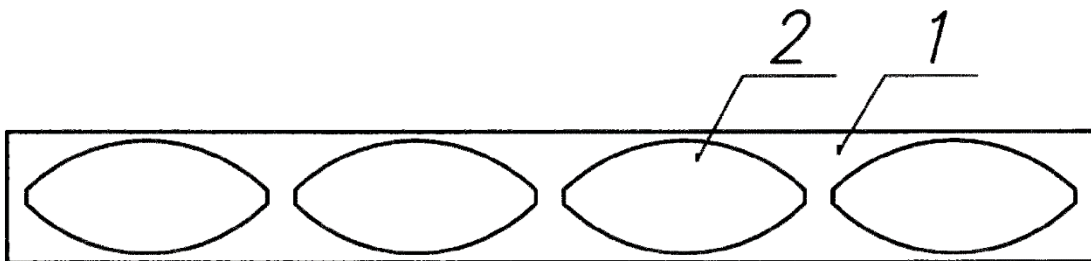


Fig. 3

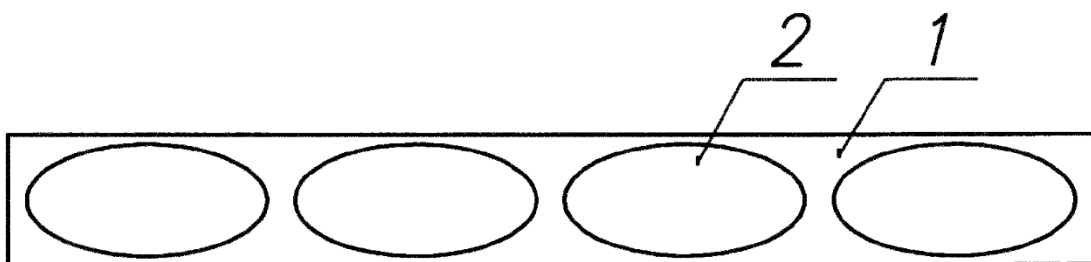


Fig. 4