

3D 打印压电材料：工艺、结构与性能调控

杨宇枳

(北京城市学院, 北京 101309)

摘要 压电材料是实现机械能与电能相互转换的主要功能材料, 然而传统工艺难以适应复杂的结构和个性化的制造需求。3D 打印增材制造模式为压电材料成型、结构设计和性能提供了革新。本文系统梳理了 DIW、FDM、DLP/SLA、SLS 等各类主流技术用于压电材料制备的研究现状, 详细阐述了其工艺原理、结构设计和性能提升机制, 分析了当前的问题, 展望了未来的智能打印、多材料集成和绿色制造等趋势, 以期对相关人士提供参考。

关键词 3D 打印; 压电材料; 光固化; 结构设计; 性能调控

中图分类号: TM2

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2026.06.024

0 引言

压电材料是机械能和电能相互转换的主要功能材料, 被广泛应用于传感器、能量收集器和生物医疗领域。压电元件(模压、流延等)的传统制造工艺具有很多缺陷, 无法制备复杂三维结构, 不利于多功能集成, 材料利用率低、费用高, 多材料复合器件界面结合不良, 复杂结构无法均匀极化等。增材制造(3D 打印)方法打破了传统减材制造模式, 能将 CAD 模型直接转化为实物, 突破了几何复杂度的限制, 实现结构、材料和功能的一体化设计制造。将 3D 打印应用于压电材料中, 不仅可制成宏观复杂构型和微观精细结构的器件, 还可通过控制材料分布和内部结构, 实现对压电响应各向异性、应力集中等性能的主动调控。

1 主流 3D 打印技术

1.1 直接墨水书写(DIW)技术

DIW 技术, 又称挤出式 3D 打印, 其核心是将具有剪切稀化特性的功能墨水通过针状喷嘴挤出, 在基底上沉积成型。为了支撑悬空结构并防止其坍塌, 通常采用一种高屈服应力的触变凝胶作为支撑介质。打印过程中, 喷嘴穿过凝胶挤出墨水, 凝胶在剪切力下暂时液化, 喷嘴离开后凭借触变性迅速恢复固态, 从而固定住墨水结构。

近年来, Hossain 等通过深入研究浆料设计、打印动力学及致密化, 成功制备了相对密度达 97.59% 的 PZT 陶瓷, 性能接近传统制备方法。Liu 等重点探讨了浆料中黏结剂含量对成型结构的影响, 制备出相对密度 96.9%、最大压电常数 $d_{33}=342.6 \text{ pC/N}$ 的 PZT 陶瓷,

实现了木桩结构和螺旋二十面体的打印。Li 等将 DIW 与柔性陶瓷素坯二次成形结合, 制备出螺旋结构的压电陶瓷, 证明了 DIW 可制备任意弯曲零件。Hao 等开发了以 PDMS 为黏合剂、BTO 为填料的油墨体系, 制备了柔性多孔 BTO/PDMS 复合材料器件, 最大可承受 1.33 MPa 拉伸强度, 突破了陶瓷难以弯曲的限制。Smay 等利用 DIW 技术制备了 Ni-BaTiO₃ 的多层三维结构, 金属材料可为压电陶瓷提供保护。DIW 技术具有打印成本低、制造灵活、材料利用率高等优点, 在晶格结构制造和多材料连续打印方面具有独特优势^[1]。

DIW 技术常与其他工艺联用以拓展功能。将 DIW 与冷冻铸造技术结合, 可制备具有宏观-微观多级孔结构的 PZT 压电陶瓷支架。该方法首先通过 DIW 构建宏观多孔结构(尺寸约 1 mm 的孔), 随后在 -25 °C 冷板(液氮冷却)上进行定向冷冻, 利用冰晶作为模板形成微观定向孔道(层状微孔, 宽度 6~16 μm)。经冷冻干燥去除冰模板后, 再进行脱脂与烧结, 最后电晕极化(80 °C, 15 kV, 30 分钟)。这种多级孔结构设计显著降低了材料的整体介电常数($\epsilon_r-1 \text{ 005}$), 从而大幅提升了静水压电电压系数 g_{33} (d_{33} 与 ϵ_r 的比值), 使其达到 $60 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$, 同时保持了较高的压电电荷系数 d_{33} (353.4 pC/N)^[2]。

在聚合物基压电材料方面, DIW 同样表现出色。以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体, 通过引入不同功能填料可显著提升性能。例如: 添加核黄素(VB2, 0.5~2 wt.%) 可通过氢键诱导形成高达 95% 的 β -PVDF(压电活性相), 并改善墨水流变性。进一步添加 ZnO 纳米棒(2.1~12.4 wt.%) 可构建核壳结构, 利用应力集中增强压电

作者简介: 杨宇枳(2002-), 男, 本科, 研究方向: 3D 打印压电材料。

输出,开路电压可达 33.2 V。而引入 Ti_3C_2Tx MXene (2~6 wt.%) 则通过氢键稳定 β -PVDF (含量 92.55%) 并形成微电容效应,提升介电性能,使开路电压达到 47 V,短路电流达 $1.73 \mu A$ ^[3]。打印后处理采用溶剂交换辅助固化(水/DMF 混合溶液, 25~70 °C)替代传统溶剂挥发,可调控相分离以优化微观结构。DIW 工艺本身(如喷嘴剪切)还能促进偶极子取向,产生自极化效应。

1.2 熔融沉积成型(FDM)技术

FDM 技术通过加热喷嘴将热塑性聚合物丝材熔融,并按照预定路径逐层堆积成型。其优势在于设备成本低、工艺简单,且在打印过程中,喷头对熔体施加的剪切和拉伸场能够诱导 PVDF 等聚合物分子链的取向,促进非压电活性的 α 相向压电活性的 β 相转变,即产生“自极化”效应,这可以减少或免除后续的高压极化步骤。

在 PVDF 基压电复合材料中,常添加无机陶瓷颗粒以增强性能。例如:添加四苯基氯化磷(TPPC, 1~5 wt.%)可通过离子偶极作用诱导 PVDF 形成 β 晶,使其含量从纯 PVDF 的 28.9% 提升至 83.8%。添加钛酸钡($BaTiO_3$, 10~30 wt.%)则直接引入高压电常数相。然而, $BaTiO_3$ 颗粒在基体中易发生团聚,影响性能。采用固相剪切碾磨(S3M)技术对 PVDF/TPPC/ $BaTiO_3$ 混合物进行三维剪切力处理,可有效破碎团聚体,改善分散性和界面相容性,使含 30 wt.% $BaTiO_3$ 的复合材料开路电压较普通熔融共混制备的材料提升 53%,达 $11.5 V$ ^[4]。

此外,设计多孔结构(如 50% 填充率)能比实心结构提高 49% 的开路电压;仿生鱼鳞结构则通过应力分散实现了器件的高弯曲性。打印参数如喷嘴温度(约 190~215 °C)、热床温度(约 120 °C)、层高(0.15~0.35 mm)、填充率等均需精确控制以优化最终性能。

1.3 光固化 3D 打印技术

光固化技术包括数字光处理(DLP)、立体光刻(SLA)等,其原理是通过投影或激光选择性固化液态光敏树脂。这类技术具有极高的成型精度(可达微米级)和优异的表面质量,非常适合制造微型压电器件及精细结构。

在陶瓷基压电材料方面,光固化技术需先将压电陶瓷粉体(PZT、 $BaTiO_3$)与光敏树脂、光引发剂、分散剂等配制成均匀稳定的陶瓷浆料。打印时,紫外光(通常 405 nm 左右)选择性固化浆料形成生坯,后续经脱脂、高温烧结致密化。例如:采用数字光处理技

术,使用质量分数 87% 的微米级 $BaTiO_3$ 粉体与光敏树脂配制浆料,添加曲拉通 X-100 分散剂后浆料黏度小于 $3 Pa \cdot s$,在层厚 50 μm 、曝光强度 70 mW/cm^2 、曝光时间 5 s 的条件下打印生坯,经 1 270 °C 烧结 3 h 后,可获得密度 5.67 g/cm^3 、压电常数 d_{33} 为 182 pC/N、相对介电常数 2 512、居里温度 167 °C 的高性能 $BaTiO_3$ 陶瓷^[5]。通过数字光处理(DLP)技术,可以打印出钛酸钡(BTO)的多种复杂结构,如 3-3 型互连多孔复合材料、三周期极小曲面(TPMS)结构等。例如:通过优化浆料固含量(82 wt.%)、烧结参数(1 340 °C, 189 min),制备的 D 型 TPMS 结构 BTO 陶瓷的压电常数 d_{33} 可达 242 pC/N,相对介电常数 ϵ_r 达 2 275^[6-7]。

光固化技术的最大优势在于其无与伦比的结构设计与各向异性控制能力。通过参数化设计三维点阵结构的节点单元(调整连接杆的角度 θ 和数量 N),可以精确调控压电常数张量($d_{31}/d_{32}/d_{33}$)的空间分布,实现可编程的各向异性压电响应。研究表明,通过调控造孔剂含量和粒径等参数,可精确控制多孔压电陶瓷(如 PZT-8 和 BTO)的密度、孔隙率、压电常数(d_{33})和介电常数(ϵ_r),从而实现对其电学性能的调控。采用光固化 3D 打印技术制备的多孔压电陶瓷,其微观孔隙结构(孔径、分布等)和晶粒状态均匀,内部缺陷较少,有助于在机械振动与电信号转换中实现高效性能^[8]。

光固化技术在生物医用压电材料领域也展现出巨大潜力。例如:将 PEG 修饰的钛酸钡纳米颗粒(PBT)与甲基丙烯酸酯化明胶(GelMA)复合,制备光敏生物墨水,经 DLP 打印(层高 50 μm ,光强 10 mW/cm^2 ,曝光 10 秒)形成多孔支架。该支架在低强度脉冲超声(LIPUS)刺激下产生压电电势,激活细胞内的 PI3K/Akt 通路,协同促进骨髓间充质干细胞(BMSCs)的增殖与成骨分化,为骨组织修复提供了一种创新策略^[9]。

1.4 选择性激光烧结(SLS)技术

SLS 技术通过激光束选择性烧结粉末床上的粉体材料,逐层堆积成型。其特点是无需支撑材料,适合制备具有复杂内部结构的零件,且可用于陶瓷、聚合物及其复合粉体的加工。

SLS 技术常与其他后处理工艺结合以优化性能。例如:将 SLS 与超临界二氧化碳发泡技术联用,用于制备柔性多孔 PVDF 基压电元件。首先,通过固相剪切碾磨制备 PVDF/ $BaTiO_3$ /CNT 复合粉体,其中 $BaTiO_3$ (5~20 wt.%) 作为压电相,CNT (0.3 wt.%) 用于构建导电网络。SLS 打印构建宏观三维隔离网络结构。随后,将打印件置于高压釜中,在 165 °C、16 MPa 的 $Sc-CO_2$

环境中发泡,形成微观多孔结构。Sc-CO₂发泡不仅降低了材料的压缩模量(提升柔性),还促进了PVDF的 α 相向 β 相转变,使 β 晶含量最高达80.4%。这种宏观隔离网络增强局部电场、微观多孔结构提升形变与 β 相含量的协同设计,最终使复合材料表现出优异的综合性能:开路电压19.3 V,短路电流415 nA,介电常数15.8(100 Hz)^[10]。

2 综合技术与性能对比

不同3D打印技术在适用性、性能表现和应用场景上各有千秋。DIW技术结构复杂度最高,特别适合打印悬空结构和多级孔结构,但打印效率相对较低。FDM技术设备成本最低,工艺简单,且对PVDF等聚合物能实现自极化,但分辨率和表面粗糙度受限。光固化技术(DLP/SLA)精度最高,表面质量最好,适合制造微结构和高性能陶瓷器件,但设备和材料成本较高,且对浆料制备要求苛刻。SLS技术无需支撑,适合批量制造复杂件,但成型件表面粗糙度大,且后处理(脱脂、烧结等)步骤复杂。

多技术融合能实现优势互补。例如:DIW+冷冻铸造实现了宏观可控多孔结构(DIW)与微观定向孔道(冷冻铸造)的协同构筑;SLS+超临界发泡结合了宏观结构构建(SLS)与微观多孔调控(Sc-CO₂发泡)的优势;挤出式打印(DIW/FDM)与光固化打印的集成系统则可能实现柔性电极与刚性压电陶瓷/聚合物复合的一体化制造。

3 挑战与展望

尽管3D打印压电材料研究已取得显著进展,但迈向大规模工业化应用仍面临诸多挑战:首先,材料与工艺深度耦合不足,需开发专用材料体系;其次,缺乏跨尺度的协同设计理论与制造模型;再者,设备、材料及测试标准不统一;最后,设备成本高、效率低,且后处理能耗高、周期长,制约批量化生产。

未来,3D打印压电材料的发展趋势:

1. 智能化打印:将机器学习与3D打印相结合,通过数据驱动实现工艺参数的智能优化、性能的实时监测与反馈控制,发展智能打印系统。

2. 多功能集成与多材料打印:发展能同时打印压电材料、导电电极、半导体、磁性材料、生物活性材料的多喷头或多工艺集成系统,实现具有传感、驱动、能量收集、信号处理等多种功能的一体化器件制造。

3. 绿色与可持续发展:深入研究无铅(KNLN、BaTiO₃等)、环保型的高性能压电材料体系。开发低能耗、

无污染的打印工艺(室温固化、免烧结等),并注重打印过程的节能减排与材料的循环利用。

4 结束语

3D打印技术凭借其独特的设计自由度和涵盖DIW、FDM及光固化等多种方式的成型工艺,为压电材料的制备范式带来了革命性的突破。通过材料组分改性、仿生结构设计以及打印工艺创新的深度协同,不仅显著提升了压电材料的机电耦合性能与功能集成度,更在复杂几何构型的实现上展现了传统工艺难以达到的优势。尽管当前在跨尺度制造精度、材料-工艺适配性及规模化生产效率等方面仍存在技术瓶颈,但随着人工智能辅助设计、多材料融合打印及绿色制造技术的不断成熟,3D打印技术必将成为未来研发高性能、个性化压电器件的核心驱动力。并且将进一步加速其在柔性电子穿戴、生物医疗植入、物联网传感及航空航天智能结构等先进领域的广泛应用,推动相关产业向智能化、定制化方向发展。

参考文献:

- [1] 张广明,艾明理,宋道森,等.压电陶瓷3D打印研究进展[J].航空制造技术,2025,68(08):46-56.
- [2] 叶晶晶,龚涵宇,张燕,等.用于传感应用的具有分级宏观和微孔通道的压电陶瓷[J].增材制造,2024(79):103915.
- [3] 韩铖.墨水直写3D打印构筑高性能聚偏氟乙烯基压电制品的研究[D].成都:四川大学,2023.
- [4] 裴浩然.熔融沉积成型加工制备柔性聚偏氟乙烯基压电复合材料及3D打印制品的研究[D].成都:四川大学,2022.
- [5] 毕鲁南,李伶,宋涛,等.光固化3D打印制备高性能BaTiO₃压电陶瓷[J].硅酸盐通报,2024,43(05):1764-1771.
- [6] 阙乾坤.3D打印TPMS钛酸钡压电陶瓷及其性能研究[D].扬州:扬州大学,2025.
- [7] 赵永涛.3D打印钛酸钡多孔压电陶瓷及其性能研究[D].北京:北京工业大学,2021.
- [8] 罗浩峰.3D打印制备多孔压电陶瓷及其性能研究[D].广州:广东工业大学,2024.
- [9] 李萌.3D打印Gel/PBT@BMSCs压电水凝胶仿生支架协同LIPUS促进骨修复的研究[D].安徽:安徽医科大学,2025.
- [10] 杨程.3D打印与超临界发泡制备柔性多孔PVDF基压电制件的研究[D].成都:四川大学,2022.