

文章编号:1004-2474(2012)03-0421-04

# 应用于压电能量收集器的 PZT-PZN 系陶瓷材料

谢真真,姜胜林,曾亦可,张光祖,王 静,刘汉东

(华中科技大学 电子科学与技术系,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**压电材料作为环境振动能量收集器的核心功能材料,是制备高性能能量收集器的关键。该文从提高能量收集效率入手,研究适合于能量转换的高性能压电陶瓷材料。采用两步合成工艺制备出了  $0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})_{0.99}\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZT-PZN) 压电陶瓷,研究了  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂对其微观结构和机电性能的影响。实验结果表明,掺杂少量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  能显著提高 PZT-PZN 陶瓷的压电系数( $d_{33}$ )、机电耦合系数( $k_{31}$ 、 $k_p$ )、介电常数( $\epsilon_r$ )等。当掺杂量为 4%(摩尔分数)时,在 1 200 °C 烧结 PZT-PZN,显示出良好的压电和介电性能: $d_{33}=560\text{ pC/N}$ ,  $k_{31}=0.376$ ,  $k_p=0.642$ ,  $s_{11}^E=16.5\times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{N}$ ,  $\epsilon_r=3\ 125$ 。

**关键词:**环境振动能量收集器;PZT-PZN;La 掺杂;机电性能;弹性柔性系数

**中图分类号:**TM282 **文献标识码:**A

## Piezoelectric Materials PZT-PZN for Energy Harvesting Device

XIE Zhenzhen, JIANG Shenglin, ZENG Yike, ZHANG Guangzu, WANG Jing, LIU Handong

(Dept. of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The piezoelectric material is the key of preparing the energy harvesting device with high performance as a kind of core functional material for environmental vibration energy harvesting device. The  $0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})_{0.99}\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZT-PZN) piezoelectric ceramic were prepared by the two step synthetic method. The effect of different doped mass contents of  $\text{La}_2\text{O}_3$  on the crystallographic phase and electromechanical properties have been studied. The results showed that the piezoelectric coefficient  $d_{33}$ , the electromechanical coupling factor ( $k_{31}$ ,  $k_p$ ) and the dielectric constant  $\epsilon_r$  have been improved with little  $\text{La}_2\text{O}_3$  dopants. The PZT-PZN ceramic sintered with 4%  $\text{La}_2\text{O}_3$  doping possesses the optimum properties of  $d_{33}=560\text{ pC/N}$ ,  $k_{31}=0.376$ ,  $k_p=0.642$ ,  $s_{11}^E=16.5\times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{N}$ ,  $\epsilon_r=3\ 125$ .

**Key words:** piezoelectric energy harvesting; PZT-PZN; La doping; electromechanical properties; elastic compliant coefficient

## 0 引言

压电能量收集器是当今发展迅速的无线传感器网络、嵌入式系统、射频识别(RFID)、无线通讯等迫切使用的器件,具有广泛的应用前景和市场。压电能量收集装置具有结构简单,不发热,易于加工制作和实现结构上的微小化、集成化等优点,适合在无线传感网络、手持电子设备及不易更换电池的场合(如大型桥梁、公路的监控)和希望避免电池更换的场合(如植入人体的心脏起搏器)使用。目前,这方面的研究主要集中在器件的结构和能量转换效率上,针

对适合于能量收集技术的压电材料的研究甚少<sup>[1]</sup>;而高性能的压电陶瓷材料的获得是提高压电能量收集器的关键,因此开展适合于能量收集器的压电材料的研究尤其重要。高性能压电能量收集器对压电材料的选择主要考虑以下几个参数:

1) 压电能量收集器是基于压电材料正压电效应的将机械能转换为电能的一种器件,而压电系数和机电耦合系数反映压电体受到外力作用时机械能向电能的转换能力,所以要求较高的机电耦合系数和压电系数。

收稿日期:2011-05-09

基金项目:华中科技大学研究生科技创新基金资助项目(HF-08-08-2011-185, HF-07-04-2010-185);华中科技大学自主创新研究基金资助项目(2011TS048, 2011QN002, 2011QN008);国家自然科学基金资助项目(51102102)

作者简介:谢真真(1985-),女,河南漯河人,硕士生,主要从事压电能量收集器的研究。E-mail: xiezhenmobai@126.com。通信作者:姜胜林(1967-),男,湖北武汉人,教授,博士,主要从事信息功能材料的理论和工艺的研究。E-mail: jslhust@gmail.com。

2) 材料的介电常数将影响压电发电电源能量的输出特性,高介电常数能降低电源内部漏电流,因此要求能量收集器件的材料介电常数高<sup>[2]</sup>。

3) 压电材料为脆性材料,在机械应力作用下易产生裂纹断裂,因此材料的弹性模量将决定发电装置承受振动的能力和使用寿命。

4) 材料的介电损耗和机械损耗将消耗和转化一些弯曲振动的机械能,为提高能量收集的效率,要求压电材料具有低的介电损耗因子。

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN)具有良好的介电、压电特性,它与PZT进行复合形成的三元系压电陶瓷因具有温度稳定性好和压电性能优良等优点<sup>[3]</sup>,而引起人们的广泛关注,但其综合性能还不能满足压电能量采集器等高功率器件的应用。基于以上分析,本研究拟采用La掺杂制备适合于环境振动能量收集的高性能 $0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.43})_{0.99}\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZT-PZN)压电材料,以满足实际应用。

## 1 实验过程

本实验采用两步合成工艺制备 $0.7\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})_{0.99}\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷样品。所有原料均采用分析纯试剂: $\text{PbO}(\geq 99.5\%)$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5(\geq 99.5\%)$ 、 $\text{ZnO}(\geq 99.5\%)$ 、 $\text{ZrO}_2(\geq 99.5\%)$ 、 $\text{TiO}_2(\geq 99.5\%)$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3(\geq 99.99\%)$ 。首先,按化学计量比称取一定量的 $\text{ZnO}$ 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,球磨4h烘干,在 $1000^\circ\text{C}$ 下预烧2h,合成 $\text{ZnNb}_2\text{O}_5$ ;然后,按化学计量比称取定量 $\text{PbO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $x\%$   $\text{La}_2\text{O}_3$  (其中 $x$ 为 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的摩尔分数, $x=0,2,4,6$ ),混磨4h烘干,空气中 $850^\circ\text{C}$ 预烧4h,再次球磨、烘干后,加入质量分数8%左右的PVA,过60目筛造粒;最后8MPa的压强下压成直径 $\varnothing 15\text{mm}$ 、高1.5mm的陶瓷片,在铅气氛的保护下于 $1200^\circ\text{C}$ 烧结成瓷,烧成的陶瓷样品两面被覆银浆,在 $550^\circ\text{C}$ 烧银。

样品的XRD图谱由X线衍射仪(X'Pert Pro, PANalytical BV)采集;样品表面喷镀金层后,其显微形貌由FE-SEM扫描电镜(Sirion 200, FEI Company)获得;用ZJ-4AN型准静态测量仪(中国科学院声学研究所)测试 $d_{33}$ ;用HP4294A型精密阻抗分析仪(Agilent)测出谐振频率 $f_r$ 和反谐振频率 $f_a$ ,以及在1kHz频率下的阻抗 $R$ 和电容 $C^T$ ,通过查表就可得到机电耦合系数 $k_p$ 的值。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD分析

图1为不同La掺杂量下材料的XRD图。对于纯的PZT-PZN,具有单一的钙钛矿相,加入少量La掺杂时,焦绿石相出现,焦绿石相与钙钛矿相的比例随着La掺杂含量的增加而略微增加。由 $2\theta \approx 45^\circ$ 处重叠峰的放大部分的XRD图表明,随着La含量的增加,峰一分为二。此现象表明,在La的诱导作用下,晶格由三方相转为四方相。它可以解释为 $\text{La}^{3+}$ 置换了钙钛矿结构中的A位 $\text{Pb}^{2+}$ ,由于 $\text{La}^{3+}$ 的离子半径小于 $\text{Pb}^{2+}$ 的离子半径,引起晶格畸变,相结构逐渐由三方相向四方相转变<sup>[4]</sup>。在掺杂样品中,(200)相对强度先增大再减小,在 $x=4$ 时,样品的(200)峰的强度最大,适量 $\text{La}^{3+}$ 对 $\text{Pb}^{2+}$ 的取代有利于材料(200)的择优取向。

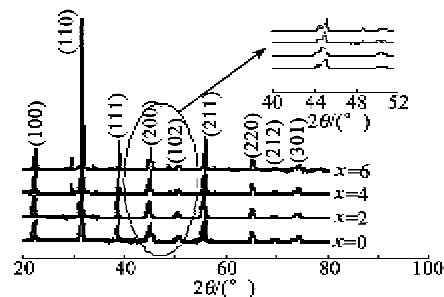


图1 掺杂不同量 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的PZT-PZN陶瓷XRD图

### 2.2 微观结构

图2为 $1200^\circ\text{C}$ 烧结后不同 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂量陶瓷试样的SEM图。从图中可以看出,掺杂少量的 $\text{La}_2\text{O}_3$ 就能使PZT-PZN陶瓷的致密度提高;同时,当 $x>2$ 时,形成了致密的陶瓷,晶粒发育良好,晶界清晰,晶粒排布逐渐紧凑;掺杂微量的 $\text{La}_2\text{O}_3$ 时, $\text{La}^{3+}$ 取代 $\text{Pb}^{2+}$ ,进入晶格内部,使晶格发生畸变,促进了晶粒的生长;当 $x=4$ 时,晶粒生长最为均匀致密,晶粒饱满。

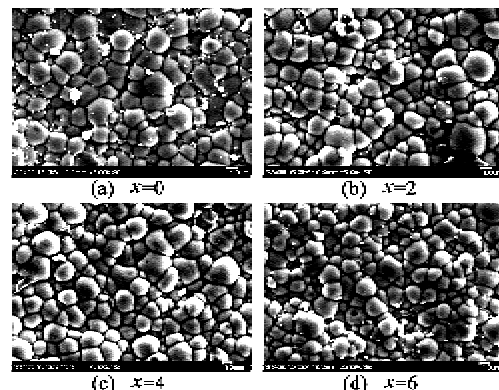


图2 掺杂不同量 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的PZT-PZN陶瓷SEM图

### 2.3 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对 PZT-PZN 压电陶瓷机电性能的影响

#### 2.3.1 压电性能

机电耦合系数( $k_p$ 、 $k_{31}$ )表征压电材料的机械能和电能之间的耦合效应;压电系数( $d_{33}$ )反应压电材料力电耦合的强弱,因此能量收集器用压电材料需要具有较高的压电系数和机电耦合系数。

图 3、4 为在不同掺杂量下, $d_{33}$ 、 $k_p$  和  $k_{31}$  的变化。从图中可以看出,他们具有相同的变化趋势,均是先增大后减小,并且在  $x=4$  时,取得最大值。此变化可从两方面进行解释:一方面是  $La^{3+}$  取代了  $Pb^{2+}$  的位置,晶胞中钙钛矿的结晶耦合度降低,在外电场作用下,电畴易于取向,转向系数较高,因此压电性增强;另一方面,由图 1 可见, $La^{3+}$  的加入促使相结构由三方相向四方相过渡,在 MPB 处具有最好的压电性能,而过量的  $La^{3+}$  将引起焦绿石相的出现,压电性能随之恶化。由此可见, $La^{3+}$  取代  $Pb^{2+}$  对材料压电性能的影响是两种机制的竞争,掺杂量不同,两种机制竞争结果也不相同。在  $x=4$  时,达到最佳效果( $d_{33}=560$  pC/N,  $k_p=0.642$ ,  $k_{31}=0.376$ )。

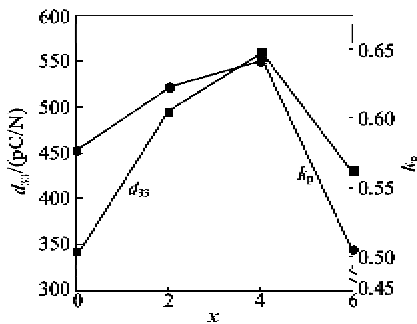


图 3 掺杂不同量 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 PZT-PZN 陶瓷的  $d_{33}$  和  $k_p$

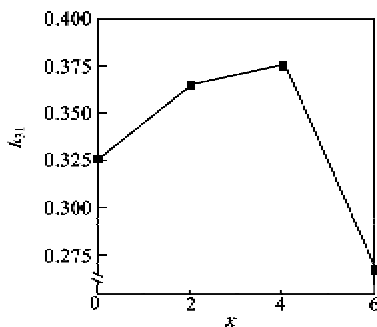


图 4 掺杂不同量 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 PZT-PZN 陶瓷的  $k_{31}$

#### 2.3.2 介电性能

介电常数越高的压电材料越易存储电荷,并有助于降低材料器件的内阻,减少器件工作时的内部

能耗;因此,能量采集器要求压电材料具有较高的介电常数。

图 5 为不同掺杂量下,样品的相对介电常数( $\epsilon_r$ )。由图可见,随着 La 掺杂量的增加,陶瓷的  $\epsilon_r$  上升。在  $x=0\sim4$  时, $\epsilon_r$  随着掺杂量的增加迅速增大;在  $x=4\sim6$  时, $\epsilon_r$  增加缓慢;这可能是由于 La 含量的增多导致四方相的增加,从而引起  $\epsilon_r$  的增大。从损耗测试结果来看,几个样品的损耗差别不大(约为 1.9%)。从介电性能的角度来看,适量掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可改善材料的介电性能。

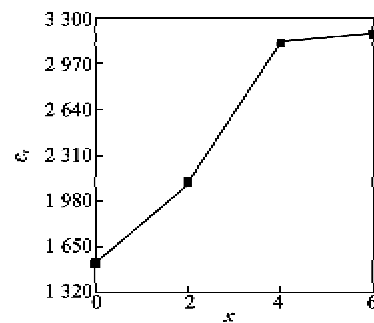


图 5 掺杂不同量 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 PZT-PZN 陶瓷的  $\epsilon_r$

#### 2.3.3 铁电性能

图 6 为不同 La 掺杂量下,样品的电磁回线。由图可见,掺杂量对材料的铁电性能影响很大,各样品电磁回线的矩形度及剩余极化均随着  $x$  的增大先增大后减小。当  $x=0\sim4$  时,样品电磁回线的矩形度及剩余极化均随着  $x$  的增大而增大;当  $x>4$  时,样品电磁回线的矩形度及剩余极化均随着  $x$  的增大而减小;当  $x=4$  时,样品的剩余极化强度最大。因此,适量的  $La^{3+}$  掺杂可改善材料的铁电性能。

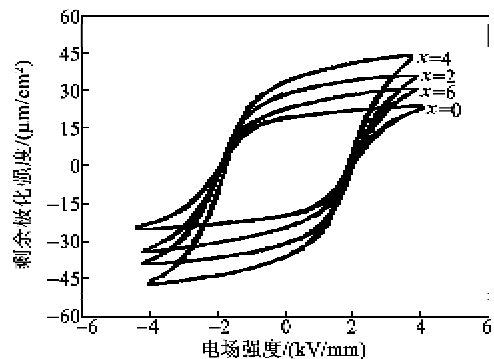


图 6 掺杂不同量 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 PZT-PZN 陶瓷电磁回线图

由图 1 中可知,La 掺杂可诱导三方相转变为四方相,处在准同型相界 MPB 处,当三方相和四方相共同存在 PZT-PZN 体系中时,在相对较低的电场下,三方相可转变为四方相,这导致了在 MPB 处较

高的剩余极化强度;因此,更多的 La 掺杂将引起远离 MPB,导致铁电性能的退化。另外,焦绿石相的形成恶化了铁电性能,因此剩余极化强度先增大,而后逐渐减小。

### 2.3.4 弹性柔顺系数

压电能量收集器是将振动能转化为电能的器件,连续的振动易引起压电晶片的破碎,因此要求压电陶瓷材料具有高的静态和动态抗张强度<sup>[5]</sup>,即高的弹性柔顺系数( $s_{11}^E$ )。

图 7 为各掺杂量下样品的短路弹性柔顺系数。由图可见,随着 La 含量的增加,柔顺系数先增大后减小,在  $x=4$  时,达到最大( $16.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ )。

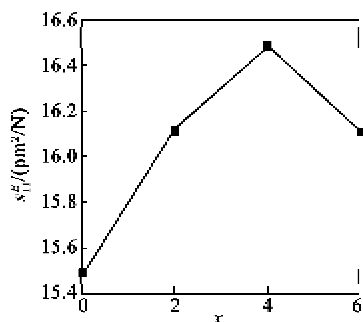


图 7 掺杂不同量  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 PZT-PZN 陶瓷柔性系数曲线图

陶瓷的弹性变形实际上是在外力的作用下原子间距由平衡位置产生了很小位移的结果。这个原子间微小的位移所允许的临界值很小,超过此值,就会产生键的断裂或产生原子间滑移塑性变形。由于  $\text{La}^{3+}$  取代了  $\text{Pb}^{2+}$  的位置使得电畴运动变的容易进行,甚至很小的电场强度或机械应力便可使畴壁发生移动,即较小的应力产生较大的形变,结果就导致了弹性柔顺系数的增加。另外,由于 La 的引入,使得陶瓷材料的致密度升高,而陶瓷材料的致密度对其柔性系数有很大贡献。致密度提高,则气孔率降低,陶瓷的均匀度和机械强度提高<sup>[6]</sup>,弹性柔顺系数则随之增大。

综上所述,La 掺杂的引入,易于电畴取向,提高了陶瓷材料的致密度,大幅度改善了 PZT 陶瓷的柔性系数。

表 1 为购买的陶瓷片 P-51(淄博百灵功能陶瓷有限公司)与自制陶瓷片 PZT-PZN 的性能比较。

由表可见,制备的陶瓷片的综合性能优于购买的陶瓷片,更适合于环境振动能量收集器的应用。

表 1 购买陶瓷片与自制陶瓷片性能比较

陶瓷	$d_{33}/(\text{pC}/\text{N})$	$k_p$	$k_{31}$	$\epsilon_r$	$s_{11}^E/(\text{m}^2/\text{N})$
P-51	580	0.62	0.35	2 600	$13.5 \times 10^{-12}$
PZT-PZN	560	0.642	0.376	3 125	$16.5 \times 10^{-12}$

### 3 结束语

分析了  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂对 PZT-PZN 陶瓷的微观结构、相转变、压电性能、机电耦合性能、介电性能及柔性系数的影响。实验结果表明,掺杂少量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  就能显著提高 PZT-PZN 陶瓷的机电性能。当掺杂量为  $x=4$  时,PZT-PZN 陶瓷在  $1200^\circ\text{C}$  烧结,显示出良好的性能: $d_{33} = 560 \text{ pC}/\text{N}$ ,  $k_{31} = 0.376$ ,  $k_p = 0.642$ ,  $s_{11}^E = 16.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ ,  $\epsilon_r = 3125$ 。具有优良压电性能的压电陶瓷的获得为制备出高转化效率的能量收集器打下了良好的基础。

### 参考文献:

- [1] TANG Gang, LIU Jingquan, MA Hua'an, et al. A survey on research of micro piezoelectric vibration energy harvesters[J]. Machine Design and Research, 2010, 26(4): 61-64.
- [2] 杜小振. 环境振动驱动微型压电发电装置的关键技术研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [3] HOU Y D, ZHU M K, TANG J L, et al. Effects of sintering process and Mn-doping on microstructure and piezoelectric properties of  $\text{Pb}((\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})_{0.80})\text{O}_3$  system[J]. Mater Chem Phys, 2006, 99(1): 66-70.
- [4] ZENG Xia, HE Xiyun, CHENG Wenxiu, et al. Dielectric and ferroelectric properties of PZN-PZT ceramics with lanthanum doping[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 485(1/2): 843-847.
- [5] 王宁. 基于压电悬臂结构的能量采集研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010: 22-23.
- [6] 李小兵, 田蔚, 赵建伟. 热压和常压烧结 PZN-PZT 陶瓷的温度稳定性[J]. 压电与声光, 2003, 25(4): 287-290.

LI Xiaobing, TIAN Shi, ZHAO Jianwei. Temperature stability of PZT-PZT ceramics prepared by hot-pressing and conventional sintering techniques[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2003, 25(4): 287-290.