Vol. 44, No. 3

JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

March, 2016

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2016.03.02

能量收集用压电陶瓷材料研究进展

郑木鹏、侯育冬、朱满康、严辉

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要:压电能量收集器件发展迅速,发电性能不断提高。然而,压电能量收集器受压电陶瓷材料本身低的机电转换性能限制,机电转换效率较低。制备具有高机电转换性能压电陶瓷材料具有重要的应用价值。评述了以获得高机电转换性能为目标所进行的压电陶瓷材料性能调控方面的研究成果,介绍了非谐振状态和谐振状态下,能量收集器件对压电陶瓷材料的性能要求,比较了能量收集用铅基、无铅压电陶瓷材料的机电转换性能,讨论了具有高机电转换性能压电陶瓷材料设计方法,为进一步开展能量收集用压电陶瓷材料的研究提供思路。总结了该领域存在的问题及对未来的展望。

关键词:能量收集;压电陶瓷;机电转换性能

中图分类号: TM282 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0359-08

网络出版时间: 网络出版地址:

Research Progress of Piezoelectric Ceramics for Energy Harvesting

ZHENG Mupeng, HOU Yudong, ZHU Mankang, YAN hui (College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The piezoelectric energy harvesters have been developed, and the corresponding performance has been improved in recent years. However, the electromechanical conversion efficiency of the piezoelectric energy harvester is still low, which is restricted due to the low electromechanical conversion performance of the piezoelectric ceramic itself. It is thus significant and meaningful to prepare piezoelectric ceramics with high electromechanical conversion performance. This paper mainly reviews research progress in the property modulation of piezoelectric ceramics with high electromechanical conversion performance, *i.e.*, performance requirement of piezoelectric ceramics for energy harvesting under the non-resonant and the resonant state, the comparison of electromechanical conversion performance between the lead-based and lead-free piezoelectric ceramics for energy harvesting, and various design methods of piezoelectric ceramics to obtain high electromechanical conversion performance. In addition, some questions and research aspects for future studies in this field are proposed.

Keywords: energy harvesting; piezoelectric ceramic; electromechanical conversion performance

近年来,各类能量收集器已经广泛应用于民用和军用器件。在这些应用中,最为突出的是为无线传感器节点供电。无线传感器网络应用的主要瓶颈是各节点的供电问题。由于布线或者更换电池的成本过高,网络中的稠密节点供电成为关键问题。在许多情况下,由于基础条件的限制,布线等传统操

作方式已经无法实现。

在室外,太阳能可以提供 15 000 μw/cm³ 的功率 密度,约比其他能源高出 2 个数量级。然而,在室内或阴暗环境中,因为室内的光能功率密度仅为 10~20 μw/cm³,太阳能不是一种有力的能源。此时,机械振动(300 μW/cm³)成为潜在的替代方案[1]。在人

收稿日期: 2015-10-13。 修订日期: 2015-11-11。

基金项目: 国家自然科学基金(51072008, 51172006)、北京市自然科学基金(2132007)、教育部博士点基金(20131103110031)、中国博士后科学基金(2015M580949)和北京工业大学京华人才支持项目(No.2015-JH-L04)资助。

第一作者:郑木鹏(1988—),男,讲师。

通信作者: 侯育冬(1974—), 男, 教授。

Received date: 2015–10–13. **Revised date:** 2015–11–11.

First author: ZHENG Mupeng (1988–), male, Assistant Professor.

E-mail: mpzheng@bjut.edu.cn

Correspondent author: HOU Yudong (1974–), male, Professor.

E-mail: ydhou@bjut.edu.cn

类生活和生产的周围环境中存在或强或弱的振动源,如工厂内各种机器的运转引起机器、厂房的受迫振动,闹市区由于汽车跑动引起的振动等。将环境中的振动能量回收,使其转化为可再利用的电能,具有重要的应用价值和社会意义。目前,振动能—电能的转换方式主要有3种:静电转换^[3]、磁电转换^[4-5]、压电转换^[6-7]。图1为3种振动能—电能转换器能量密度对比图^[2]。从图1可以看到,在这3种转换方式中,压电转换具有较高的能量密度。此外,压电转换还具有结构简单、无电磁干扰、加工制作容易和结构上易于小型化、集成化等优点。

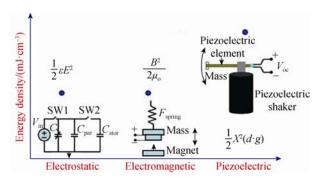
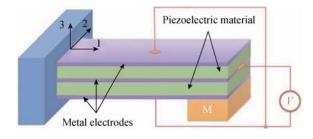


图 1 3 种振动能-电能转换器能量密度对比^[2]
Fig. 1 Comparison of energy density for three types of mechanical to electrical energy converters^[2]

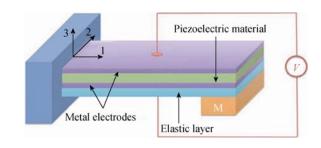
在过去的 10 年时间,研究人员对压电能量收集技术进行了大量研究,包括能量转换机制分析、机械结构设计与优化、微电子电路控制理论等诸方面[8-15]。常用的压电能量收集器结构通常分为悬臂梁和多层叠堆 2 种模式。图 2 为压电双晶片和压电单晶片悬臂梁结构示意图^[16]。在这种悬臂梁结构中,悬臂梁一端固定,另一端随环境中的机械振动做周期运动。环境中的振动能首先转换成图 2 中质量块 M 的动能,然后质量块 M 的动能转变成悬臂梁结构的弹性势能,压电层中变化的应变产生交变电压,通过压电层的电极输出。

图 3 为压电能量收集器的工作过程[16-17],主要包含 3 部分:过程 1 为通过特殊的机械装置将环境中无序的机械振动转换成周期性振荡的机械能,在这个过程中,部分能量由于机械阻抗失配、能量衰减等因素而损失掉;过程 2 为利用压电材料的正压电效应将周期性振动的机械能转换为电能,在这个过程中,由于压电材料的机电转换效率等问题,部分能量损失掉;过程 3 为转换得到的电能经过整流、AC/DC 和 DC/DC 转换为可以使用的电能,在这一过程中,由于电路损耗,导致部分能量损失掉。在

上述压电能量收集器的工作过程中,过程1和过程3可以通过机械结构和电路设计加以解决,而过程2必须通过材料改性与优化加以解决。



(a) Piezoelectric bimorph cantilever structure



- (b) Piezoelectric unimorph cantilever structure
- 图 2 压电能量收集器基本结构示意图[16]

Fig. 2 Schematic diagram of basic structures of piezoelectric energy harvesters^[16]

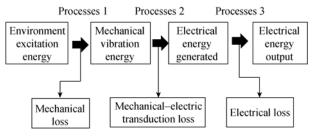


图 3 压电能量收集器的工作过程

Fig. 3 Working process of piezoelectric energy harvester

目前,常用的压电材料可以分为3类:第1类是压电单晶,这类材料的电性能优异,但是制备成本高、工艺复杂、可加工性差;第2类是压电聚合物,如聚偏氟乙烯PVDF及以它为代表的有机压电材料。这类材料具有材质柔韧、加工性能优异、压电电场常数高等优点,不足之处是它们的压电应变常数偏低且高温下性能劣化严重;第3类是压电陶瓷材料。与压电单晶和压电聚合物相比,压电陶瓷在材料性能、可加工性与制备成本方面具有综合优势。因而,当前压电能量收集材料的研究主要集中于通过材料设计与改性提高多晶陶瓷的机电转换性能方面。

为了将压电陶瓷材料应用于能量收集器件,要求压电陶瓷材料具有高的机电转换系数(d·g)。目前,该领域的研究热点主要集中在 PZT 基多元系压电陶瓷^[18-24]。通过工艺控制、掺杂改性等技术手段,陶瓷材料的机电转换系数(d·g)已经可以达到1×10⁻¹⁰ m²·N⁻¹以上。通过构建织构陶瓷等方法^[25],可以进一步提高 d·g 值,获得更加优异的机电转换性能。近年来,压电能量收集应用领域不断扩展,特别是随着人们环保意识的增强,对于压电材料无铅化的要求日益迫切,特别是家用和医疗领域,无铅压电材料的使用备受关注。目前,将无铅压电材料应用于能量收集器件的研究已有相关报道^[26-27]。这些工作都有力地推动了能量收集用压电陶瓷材料的发展,也进一步激发了人们的研究热情。

对国际上能量收集用压电陶瓷材料的研究进展 进行梳理,从材料性能要求、材料设计及性能调控 等方面,对能量收集用压电陶瓷的研究现状进行总 结与分析,并对未来发展趋势做一展望。

1 能量收集用压电陶瓷的性能要求

1996年,Williams等[5]提出使用压电材料将环境中的机械能转换为电能的技术方案。此后,各国科学家^[28-29]研究了各种类型的压电式能量收集器件,研究中普遍使用PZT、PVDF等压电材料。2006年,文献[18-19]率先开展了针对能量收集器应用的压电陶瓷材料改性研究,但当时对能量收集用压电材料性能的要求,还有很多不明确的地方。2010年,Priya^[9]从理论上对能量收集用压电陶瓷材料的选择与设计标准进行了初步总结,阐述了压电能量收集器在非谐振状态和谐振状态下,对压电陶瓷材料性能的要求。

1.1 非谐振状态下

在非谐振状态下,根据线性压电方程,可以推出在外加应力 X作用下的压电陶瓷能量密度与机电转换系数($d\cdot g$)之间的关系。在外力 F(F=XA,A) 为受力面积)作用下,陶瓷的开路电压可以定义为:

$$V = Et = -gXt = -\frac{gFt}{A} \tag{1}$$

式中: t 为陶瓷厚度; E 为电场; g 为压电电场常数。 又因为:

$$g = \frac{d}{\varepsilon_0 \varepsilon^X} \tag{2}$$

式中: ε_0 为真空介电常数; ε^X 为应力作用下的介电常数。

压电陶瓷产生的电量可以用式(3)表示:

$$D = \frac{Q}{A} = \frac{E}{\beta^X} = \frac{V \varepsilon_0 \varepsilon^X}{t}$$
 (3)

或者

$$\frac{Q}{V} = \frac{\varepsilon^X \varepsilon_0 A}{t} = C \tag{4}$$

式中: D 为电位移; C 为电容; β^X 为恒定应力条件下材料的介电极化率。介电极化率等于介电常数张量分量的倒数。可用本构方程来定义线性压电材料:

$$E = -gX + \beta^X D \tag{5}$$

式(5)表明: 在低频下(远低于谐振频率),一个 压电平行板可以等效为一个电容平行板。因此,在 交变应力作用下,有效电能定义为:

$$U = \frac{1}{2}CV^2 \tag{6}$$

单位体积内的能量(能量密度)u 为:

$$u = \frac{1}{2} (d \cdot g) \left(\frac{F}{A}\right)^2 \tag{7}$$

式中: d 为压电应变常数; g 为压电电场常数; F 为 所受外力; A 为受力面积。

将式(2)带入式(7)可得:

$$u = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{\varepsilon_0 \varepsilon^X} \right) \left(\frac{F}{A} \right)^2 \tag{8}$$

式(1)和式(7)表明:将一个固定电极面积和厚度的压电材料应用到能量收集器件,高的机电转换系数($d \cdot g$)和压电电场常数g能产生高的电压和功率。表 1 为不同商用压电陶瓷材料的压电性能和能量收集参数[1]。根据式(8),进一步发现要获得高的能量密度,材料必须同时具备高压电应变常数d和低介电常数 ε 。此外,电致阻尼对压电能量收集器也有一定影响,在评价能量收集用压电陶瓷时,介电损耗必须被考虑。因而,能量收集用压电陶瓷非谐振状态下的品质因数(FOMoff)可以用下式表示:

$$FOM_{off} = \frac{d \cdot g}{\tan \delta}$$
 (9)

1.2 谐振状态下

谐振状态下,压电陶瓷的能量转换效率定义为[30]:

$$\eta = \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{k^2}{1 - k^2}}{\frac{1}{Q_{\rm m}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{k^2}{1 - k^2}}$$
(10)

式中: k 为压电陶瓷的机电耦合系数; Q_m 为机械品质因数。

因此,压电陶瓷材料在谐振状态下要获得大的 能量转换效率,要有大的 k 和 O_m 。

表 1 不同商用压电陶瓷材料的能量收集参数

Table 1 Energy harvesting parameter of various commercially available piezoelectric ceramic materials

Company	Composition	$d_{33}/(\mathrm{pC}\cdot\mathrm{N}^{-1})$	$g_{33}/(\mathrm{Vm}\cdot\mathrm{N}^{-1})$	$d_{33} \cdot g_{33} / (\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1})$
A	PZT701	153	41.0×10^{-3}	6273×10 ⁻¹⁵
A	PZT703	340	30.0×10^{-3}	10200×10^{-15}
A	PZT502	450	25.0×10^{-3}	11250×10^{-15}
A	PZT507	700	20.0×10^{-3}	14000×10^{-15}
В	APC840	290	26.5×10^{-3}	7685×10^{-15}
В	APC841	300	25.5×10^{-3}	7650×10^{-15}
В	APC850	400	26.0×10^{-3}	10400×10^{-15}
В	APC855	620	21.0×10^{-3}	12600×10^{-15}
C	Pz24	190	54.0×10^{-3}	10260×10^{-15}
C	Pz26	300	28.0×10^{-3}	8400×10^{-15}
C	Pz39	480	30.0×10^{-3}	14400×10^{-15}
C	Pz29	575	23.0×10^{-3}	13225×10 ⁻¹⁵
D	EC-63	295	24.1×10^{-3}	7109×10^{-15}
D	EC-65	380	25.0×10 ⁻³	9500×10 ⁻¹⁵
D	EC-70	490	20.9×10 ⁻³	10241×10^{-15}
D	EC-76	583	19.1×10 ⁻³	11135×10 ⁻¹⁵

A-Morgan electroceramics; B-American piezoelectric ceramics international; C-Ferroperm piezoceramic; D-EDO.

能量收集用压电陶瓷谐振状态下的品质因数 (FOM_{on})可以用下式表示:

$$FOM_{on} = \frac{k^2 \cdot Q_{m}}{S^E}$$
 (11)

式中: SE 为压电陶瓷的弹性模量。

根据式(9)和式(11),可以进一步得出评价能量 收集用压陶瓷性能的无量纲品质因数(DFOM),定 义为:

DFOM =
$$\left(\frac{d \cdot g}{\tan \delta}\right)_{\text{off}} \times \left(\frac{k^2 \cdot Q_{\text{m}}}{S^E}\right)_{\text{on}}$$
 (12)

2 能量收集用压电陶瓷的研究现状

2.1 能量收集用铅基压电陶瓷

Islam 等 $^{[18-19]}$ 开展了针对能量收集器应用的压电材料改性研究。发现在 PZT 多元系统中可以获得高能量密度压电多晶陶瓷复合物,0.9Pb($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O₃ $-0.1Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃ +y% MnCO₃(y 从 0~0.9 ,质量分数),以及0.9Pb($Zr_{0.56}Ti_{0.44}$)O₃ $-0.1Pb[(Zn_{0.8}Ni_{0.2})_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ +y% MnO₂(y 从 1.0~3.0,摩尔分数),最佳的机电转换系数达到 15 000×10 $^{-15}$ m 2 ·N $^{-1}$ 左右。

文 献 [20–21] 对 具 有 高 d_{33} 的 (1-x)Pb($Zr_{0.47}Ti_{0.53}$)O₃-xPb[($Ni_{0.6}Zn_{0.4}$)_{1/3} $Nb_{2/3}$]O₃体系 进行了研究,获得具有高能量密度的压电陶瓷材料体系,其机电转换系数高达 20 000×10⁻¹⁵ m²·N⁻¹。同

时,作者进一步对机电转换性能与体系成分、烧结温度和烧结时间之间的关系进行了研究。结果表明:材料组分为 0.7PZT-0.3P(NZ)N 在 950 °C烧结 2h,其机电转换性能得到进一步优化,机电转换系数为 $20\,179\times10^{-15}\,m^2\cdot N^{-1}$ 。

由于压电能量收集器工作时要经受大量周期性机械振动甚至应力冲击,对能量收集用压电陶瓷材料的力学性能提出较高要求。2012年,Zhao等[31]对具有高机电转换系数的材料体系0.8Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃--0.2Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃+2%MnO₂进行了深入研究,获得材料体系的Young模量及断裂韧性等数据,表明上述材料具有优异的力学特性,满足能量收集器对机械特性的要求。

2013 年,Choi 等 [22] 在 0.69Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O₃-0.31Pb[(Ni_{0.6}Zn_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}]O₃体系中,获得了高的机电转换系数 21500×10⁻¹⁵ m²·N⁻¹。在该工作中,作者通过设计悬臂梁结构制作了压电发电模拟器件,获得了材料机电转换性能与能量收集器输出功率之间的关系。通过数字示波器测试了输出电压、输出电流和输出能量密度,研究发现:当振动频率在80~90 Hz时,可获得最大输出功率密度 231 mW·cm⁻³。

2013年, Yan 等^[25]利用 BaTiO₃ 模板仔晶,通过 织构陶瓷工艺,构建了具有准同型相界结构、高 <001>取向度的 PMN-PZT 织构陶瓷。研究表明:该 陶瓷的织构度达 94%以上,其电学性能远远超过普 通多晶陶瓷,特别是该材料机电转换系数高达 59 $180 \times 10^{-15} \,\mathrm{m^2 \cdot N^{-1}}$ 。

2014 年,Hur 等 [32] 对 0.72Pb($Zr_{1-x}Ti_x$)-0.28Pb [($Zn_{0.4}Ni_{0.6}$) $_{1/3}Nb_{2/3}$]O₃体系进行了低温烧结与掺杂改性研究。结果表明:引入 CuO 掺杂剂使陶瓷烧结温度降低到 900 ℃,体系的晶粒尺寸在 2 μ m 左右,机电转换系数为 19 858×10⁻¹⁵ m²·N⁻¹,具有可与全银电极匹配、构建多层能量收集器的应用前景。

与国外相比,国内能量收集用压电陶瓷材料研 究虽然起步较晚,但是近年来已取得显著进步。

2013 年,Zheng 等 $[^{24,33-35]}$ 以压电能量收集器应用为导向,研究了第 VIII 族离子掺杂 $0.2Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})$ O_3 - $0.8Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3$ 体系。研究发现,掺杂离子的引入不仅可以调节材料机电转换系数,还有利于提升陶瓷的断裂韧性。获得多种力电性能均衡的能量 收集 用压电陶瓷材料体系 (PZN-PZT+Fe: $d_{33}\cdot g_{33}$ = $10~639\times 10^{-15}~m^2\cdot N^{-1}$, K_{IC} = $1.30~MPa\cdot m^{1/2}$; PZN-PZT+Co: $d_{33}\cdot g_{33}$ = $13~120\times 10^{-15}~m^2\cdot N^{-1}$, K_{IC} = $1.32~MPa\cdot m^{1/2}$; PZN-PZT+Ni: $d_{33}\cdot g_{33}$ = $10~050\times 10^{-15}~m^2\cdot N^{-1}$, K_{IC} = $1.35~MPa\cdot m^{1/2}$)。

2014 年,Zheng 等[36]进一步采用铌铁矿前驱体法结合高能球磨工艺制备了粉体粒度在亚微米尺度(约为 200 nm)的 xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃—(1-x)Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O₃陶瓷粉体,利用该粉体制备了晶粒尺寸仍保持亚微米级别的细晶陶瓷。研究发现,晶粒尺寸为 0.65 μ m 的 0.3Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃—0.7Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O₃ 体系,具有最优异的电学和力学特性(d33 \cdot g33=8 340×10⁻¹⁵ m²·N⁻¹,K1C=1.33 MPa·m¹/²),有望应用于多层能量收集器。

Yuan 等 $^{[23]}$ 对 xPb($Zr_{0.5}Ti_{0.5}$)O₃—yPb($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃—(1—x—y)Pb($Ni_{1/3}$ — $Nb_{2/3}$)O₃(PZT—PZN—PNN) 体 系的相结构和机电转换性能进行了研究,通过调控 PZN 和 PNN 的相对含量,获得了优异的机电转换性能(d_{33} : g_{33} =21026× 10^{-15} m²·N⁻¹)。

2.2 能量收集用无铅压电陶瓷

近年来,随着环保意识的增强,对于压电材料无铅化的要求日益迫切,特别是家用和医疗领域,无铅压电材料的使用备受关注。在众多可供选择的无铅压电陶瓷中,(Na, K)NbO₃(NKN)基压电陶瓷格外引人注目,主要原因^[37]: 1) 通过改性在相对较宽的温度范围内具有稳定的压电特性; 2) 通过相界设计可以大幅度提升体系压电性能。2013 年,Seo 等^[26]研究了 CuO 掺杂对(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃陶瓷电学性能的影响,发现 CuO 的加入显著提升材料的 Q_m ,降低介电损耗。但是,对于 $d\cdot g$ 的提升效果并不明显,其 $d\cdot g$

值仅为 $5\,000\times10^{-15}\,\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{N}^{-1}$ 。进一步通过模拟器件试制发现,CuO 掺杂后的材料其输出功率密度有较大提升,在振动频率为 $93\,\mathrm{Hz}$ 、负载为 $250\,\mathrm{k}\Omega$ 时,获得最高的输出功率密度为 $12\,\mathrm{mW}\cdot\mathrm{cm}^{-3}$ 。 $2014\,\mathrm{fm}$, Byeon等 $[^{27]}$ 研究了 $(\mathrm{Na_x}\mathrm{K_{1-x}})_{0.96}\mathrm{Li_{0.04}}(\mathrm{Nb_{0.90}}\mathrm{Ta_{0.10}})_{0.998}\mathrm{Zn_{0.005}}\mathrm{O_3}$ 陶瓷体系,通过控制 K 、Na 的比例,在 Na 含量为 $0.56\,\mathrm{m}$,获得最优的电性能: $d_{33}=261\,\mathrm{pC}\cdot\mathrm{N}^{-1}$, $k_{\mathrm{p}}=0.44$, $\varepsilon_{\mathrm{r}}=735$, $d_{33}\cdot g_{33}=10\,466\times10^{-15}\,\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{N}^{-1}$ 。同年,侯育冬等 $[^{38}]$ 采用新颖的水基溶胶凝胶技术,成功制备了高致密度的锰掺杂 $(\mathrm{Na_{0.5}}\mathrm{K_{0.5}})_{0.92}\mathrm{Li_{0.08}}\mathrm{NbO_3}$ 体系,材料的压电性能: $d_{33}=220\,\mathrm{pC}\cdot\mathrm{N}^{-1}$, $d_{33}\cdot g_{33}=9\,944\times10^{-15}\,\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{N}^{-1}$,该技术有望推广到 MEMS 压电能量器件。

除上述 NKN 基压电陶瓷材料应用于能量收集器,其它无铅材料,如 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3(NBT)$ 基和 (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃(BCZT)基无铅压电陶瓷材料也有相关的研究报道。2015年,Kang等^[39]在研究 (1-x) $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-xBaTiO_3(NBT-BT)$ 体系时发现:当 $BaTiO_3$ 含量为 0.04 时,表现出优异的压电电场常数 g_{33} =47.0×10⁻³ Vm·N⁻¹,其最大输出电压和输出功率分别为 8.95 V 和 18 nW。同年,Coondoo等^[40]报道了 Pr_6O_{11} 掺杂($Ba_{0.85}Ca_{0.15}$)($Ti_{0.90}Zr_{0.10}$)O₃ 无铅体系,并在 $BCZT-0.04\%Pr_6O_{11}$ 体系中获得了最优电性能: d_{33} =435 $pC\cdot N^{-1}$, $d_{33}\cdot g_{33}$ = 11 589×10^{-15} $m^2\cdot N^{-1}$ 。

图 4 为能量收集用铅基压电陶瓷与无铅压电陶瓷性能对比图。由图 4 可以看出,无铅压电陶瓷体系的机电转换性能与铅基陶瓷相比尚有较大差距。分析其原因,认为相比能量收集用铅基陶瓷较为成熟的结构设计与改性机制,无铅体系仍缺乏相关的针对能量收集性能要求的结构设计与掺杂改性机制作为理论指导;而且 Na、K 等碱金属离子在高温下

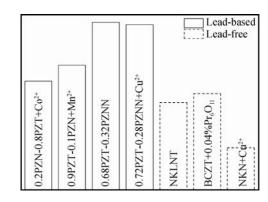


图 4 能量收集用铅基压电陶瓷与无铅压电陶瓷性能对比[18, 20,24,26-27,40-41]

Fig. 4 The performance comparison between lead-based piezoelectric ceramic and lead-free piezoelectric ceramics for energy harvesting^[18, 20,24,26–27,40–41]

的强挥发性, 使得采用传统电子陶瓷工艺难以于高 温烧结获得致密性良好的陶瓷体,极大影响了压电 性能的提升。因此, 能量收集用无铅压电陶瓷材料 还需要进一步、多方面的深入研究。

虽然性能方面与铅基压电陶瓷相比还有较大差 距,但在能量收集用无铅压电陶瓷材料方面的研究 还是为后续工作的开展提供借鉴意义。如图 5 所示, 可以推测 NKN 基体系和 BCZT 体系分别在高温和室 温能量收集器方面具有重要的应用前景和研究价值。

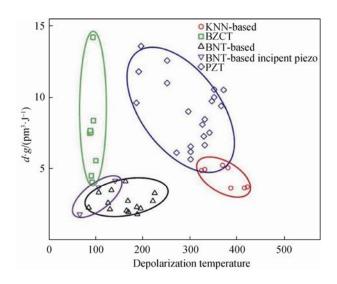


图 5 不同材料体系 d·g 值与退极化温度关系曲线[42] Fig. 5 $d \cdot g$ as a function of depolarization temperature for different kinds of material systems^[42]

能量收集用压电陶瓷的材料设计

由于环境中绝大多数的机械振动都是低频振 动,因此,低频能量收集是目前压电能量收集材料 的研究重点。由1.1节可知,在非谐振状态下,能 量收集用压电陶瓷材料的性能要求主要是高压电应 变常数(d)和低介电常数 (ε) 。根据 Landau–Devonshire 公式: $d_{33}=2\varepsilon_{\rm r}\varepsilon_0 Q_{11}P_{\rm r}$, 通常情况下, 压电应变常数 和介电常数呈正相关的变化趋势,即获得高压电应 变常数的同时,介电常数也较大,导致机电转换系 数较小。为解决这一难题,从材料设计角度出发提 出了多种解决方案。

首先, Ahn 等[43]研究发现, 高的 d·g 值可以通 过调节 ABO3 钙钛矿结构中的 A/B 位离子的质量比 $(R_{\rm w}=W_{\rm A}/W_{\rm B})$ 来实现。研究表明:对于 A 位离子较大 的材料体系(如 PZT 基材料),其压电应变常数 d 和 介电常数 ε 具有类似的变化趋势。由于 $g=d/\varepsilon^T$,其压 电电场常数 g 值没有明显变化。因此, 在 A 位离子 较重的材料体系中, $d \cdot g$ 值主要由压电应变常数 d 来决定。而对于 B 位离子较大的材料(如铌酸盐系材 料、NBT 基材料),随着 1/Rw 的增大,压电应变常 数 d 逐渐增大,介电常数 ϵ 逐渐减小,呈现相反的变 化趋势,导致压电电场常数 g 迅速增大。因此,在 B 位离子较大的材料体系中,d g 值的大小主要由 g值的变化来决定。对比发现,通过设计适宜的 $R_{\rm w}$ 值,有助于获得高的 d·g 值。但是该研究仅属于唯 象理论,深层次的物理机制仍不清晰,如为什么A位离子较重材料的介电常数变化和 B 位离子较重材 料的介电常数变化趋势不一致等,还需要进一步研 究。此外,该研究采集的数据仍然有限,其规律性 还需要进行大量的试验论证。

PZT 压电材料在准同型相界(MPB)附近获得 压电性能和介电性能的最优值,且 d 和 ε 在 MPB 附近具有相同的变化趋势(见图 6),即同时增加或 同时减小[44],导致 d·g 值的提升变得困难。文献 [18-20]在研究 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PZT-PZN-PNN)体系中发现,通过改 变体系中 PNN、PZN、PZT 成分组成比例,可以调 控其相结构,发生 MPB 向四方相或三方相的转变。 尤其是在 MPB 向三方相一侧转变的过程中,d 与 ε 表现出不一致的变化速率,d减小的速率明显低于 ε 减小的速率,利用这一变化速率的差异,有助于在 特定组成获得高的d·g值。

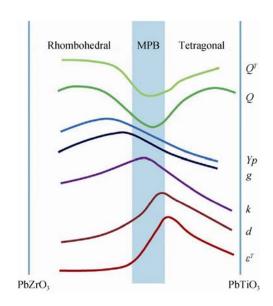


图 6 PZT 陶瓷在准同型相界 (MPB) 附近的电性能[44] Electrical performance for PZT ceramics in vicinity of Fig. 6 morphotropic phase boundary (MPB)[44]

掺杂改性是调控压电陶瓷材料性能的有效技术 手段。根据对材料结构和性能的影响,掺杂主要分

为2类: 第1类是受主掺杂,即用低价正离子取代 高价正离子,如 Li+、Fe3+取代 Zr4+、Ti4+等,离子 置换后在晶格中形成一定量的负离子缺位(氧空 位), 因而导致晶胞收缩, 抑制畴壁运动, 降低离子 扩散速率,矫顽电场增加,从而使极化变得困难, 压电性能降低, Q_m 变大,介电损耗减少;第2类是 施主掺杂,即用高价正离子取代低价正离子,如以 La³⁺、Bi³⁺、Nb⁵⁺、W⁶⁺等高价离子分别置换 Pb²⁺或 Zr⁴⁺、Ti⁴⁺等离子,施主掺杂可以在晶格中形成一定 量的正离子缺位(主要是铅空位),由此导致晶粒内 畴壁容易移动,矫顽场降低,使陶瓷的极化变得容 易,压电性能提高。但空位的存在增加了陶瓷内部 弹性波的衰减,引起 Q_m 降低,介电损耗增大。Hou 等[45-47]研究了第一过渡系金属离子掺杂 PZN-PZT 陶瓷体系,发现对基体引入不同电子结构的掺杂离 子能极大地影响陶瓷组织结构与电畴类型, 并可以 根据目标器件应用的要求不同而调整电学性能。这 些研究[24,33,35]除对"变价取代"机制进行深入分析, 还首次从微结构角度揭示了"等价取代"行为及晶界 第二相形成机制。针对压电能量收集器的掺杂改性 研究发现,当第 VIII 族掺杂离子超过固溶限之后, 掺杂离子在晶界区域的富集会对压电性能和介电性 能变化趋势产生不同的作用效果。超过固溶限之后, 压电应变常数在一定范围内保持稳定, 而介电常数 则迅速劣化,这种变化差异为设计能量收集用压电 陶瓷材料提供了一种改性新方法。

4 研究展望

- 1) 材料设计方面。现有能量收集用压电陶瓷研究工作主要通过大范围的组分调控获得机电转换性能优异的材料体系,因缺乏普适的预测模型与理论支撑,工作量大且性能提升有限。如何寻找关键工艺和物理参数,构建合理预测模型,实现介电常数与压电常数变化趋势的有效调控,获得高换能系数仍需要深入的理论与实验工作。
- 2) 制备工艺方面。当前研究中主要采用传统固相法制备陶瓷块体,制备方法单一,且无法避免陶瓷材料可加工性差等缺点。在未来的研究中,可采用高能球磨法或水热等化学法制备纳米尺寸的前驱陶瓷粉体,结合二次烧结或是放电等离子烧结烧结工艺,实现晶粒尺寸细化,提升材料力学性能(断裂韧性、疲劳特性等),获得力电性能均衡的细晶陶瓷材料,对于构建多层能量收集器件具有重要意义。此外,各种制膜工艺,如磁控溅射、脉冲沉积、溶

胶凝胶等,可以大面积在不同形状、不同材质的衬底材料上制备薄膜。通过薄膜的取向生长及界面调控,获取高机电转换系数,有望应用于 MEMS 器件。

3) 材料组成方面。目前,能量收集用压电陶瓷的研究仍以铅基 PZT 材料为主,其在军事和航空航天领域的应用短时间内无法替代,性能尚需进一步优化。而在民用领域,特别是家用和医疗领域,对于压电材料无铅化的要求日益迫切。但是,无铅材料性能与铅基材料相比还存在较大差距,主要体现在其机电转换性能较低,大部分低于 10 000×10⁻¹⁵ m²·N⁻¹,其机械力学性能尚不明确,需要进一步研究。

参考文献:

- [1] PRIYA S, INMAN D J. Energy harvesting technologies [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2009: 3–4.
- [2] PRIYA S. Advances in energy harvesting using low profile piezoelectric transducers [J]. J Electroceram, 2007, 19: 167–184.
- [3] MITCHESON P D, MIAO P, STARK B H, et al. MEMS electrostatic micropower generator for low frequency operation [J]. Sens Actuat A Phys, 2004, 115: 523–529.
- [4] EL-HAMI M, GLYNNE-JONES P, WHITE N M, et al. Design and fabrication of a new vibration-based electromechanical power generator [J]. Sens Actuat A Phys, 2001, 92: 335–342.
- [5] WILLIAMS C B, YATES R B. Analysis of a micro-electric generator for microsystems [J]. Sens Actuat A Phys, 996, 52: 8–11.
- [6] KEAWBOONCHUAY C, ENGEL T G. Maximum power generation in a piezoelectric pulse generator[J]. Ieee T Plasma Sci, 2003, 31: 123–128.
- [7] JANPHUANG P, LOCKHART R, UFFER N, et al. Vibrational piezoelectric energy harvesters based on thinned bulk PZT sheets fabricated at the wafer level [J]. Sens Actuat A Phys, 2014, 210: 1–9.
- [8] KIM H, PRIYA S, STEPHANOU H, et al. Consideration of impedance matching techniques for efficient piezoelectric energy harvesting [J]. Ieee T Ultrason Ferr, 2007, 54: 1851–1859.
- [9] PRIYA S. Criterion for material selection in design of bulk piezoelectric energy harvesters [J]. Ieee T Ultrason Ferr, 2010, 57: 2610, 2612
- [10] STEWART M, WEAVER P M, CAIN M. Charge redistribution in piezoelectric energy harvesters[J]. Appl Phys Lett, 2012, 100: 073001
- [11] ALI M, PRAKASH D, ZILLGER T, et al. Printed piezoelectric energy harvesting device [J]. Adv Energy Mater, 2013, 4: 1300427.
- [12] BEEBY S P, TUDOR M J, WHITE N M. Energy harvesting vibration sources for microsystems applications [J]. Meas Sci Technol, 2006, 17: R175–R195.
- [13] HAJATI A, KIM S G. Ultra-wide bandwidth piezoelectric energy harvesting [J]. Appl Phys Lett, 2011, 99: 083105.
- [14] KIM K B, KIM C I, JEONG Y H, et al. Energy harvesting characteristics from water flow by piezoelectric energy harvester device using Cr/Nb doped Pb(Zr,Ti)O₃ bimorph cantilever [J]. Jpn J Appl Phys, 2013, 52: 10MB01.
- [15] JUNG H J, MOON J W, SONG Y, et al. Design of an impact-type piezoelectric energy harvesting system for increasing power and

3127-3135.

- durability of piezoelectric ceramics [J]. Jpn J Appl Phys, 2014, 53: 08NB03
- [16] KIM S G, PRIYA S, KANNO I. Piezoelectric MEMS for energy harvesting [J]. Mrs Bull, 2012, 37: 1039–1050.
- [17] IBRAHIM S W. A review on frequency tuning methods for piezoelectric energy harvesting systems [J]. J Renew Sustain Ener, 2012 4: 062703
- [18] ISLAM R A, PRIYA S. Realization of high-energy density polycrystalline piezoelectric ceramics [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88: 032903.
- [19] ISLAM R A, PRIYA S. High-energy density ceramic composition in the system Pb(Zr,Ti)O₃–Pb[(Zn,Ni)_{1/3})Nb_{2/3}]O₃ [J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89: 3147–3156.
- [20] SEO I T, CHA Y J, KANG I Y, et al. High energy density piezoelectric ceramics for energy harvesting devices [J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94: 3629–3631.
- [21] CHA Y J, SEO I T, KANG I Y, et al. Effect of the structural properties on the energy density of $Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3-Pb[(Ni_{0.6}Zn_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ ceramics [J]. J Appl Phys, 2011, 110: 084111.
- [22] CHOI C H, SEO I T, SONG D, et al. Relation between piezoelectric properties of ceramics and output power density of energy harvester [J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33: 1343–1347.
- [23] YUAN D W, YANG Y, HU Q R, et al. Structures and properties of Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics for energy harvesting devices [J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97: 3999–4004.
- [24] ZHENG M, HOU Y, WANG S, et al. Identification of substitution mechanism in group VIII metal oxides doped Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ ceramics with high energy density and mechanical performance [J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96: 2486-2492
- [25] YAN Y, CHO K H, MAURYA D, et al. Giant energy density in [001]-textured Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbZrO₃–PbTiO₃ piezoelectric ceramics [J]. Appl Phys Lett, 2013, 102: 042903.
- [26] SEO I T, CHOI C H, SONG D, et al. Piezoelectric properties of lead-free piezoelectric ceramics and their energy harvester characteristics [J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96: 1024–1028.
- [27] BYEON S, YOO J. Dielectric, piezoelectric properties and temperature stability in modified (Na,K,Li)(Nb,Ta)O₃ ceramics for piezoelectric energy harvesting device [J]. J Electroceram 2014, 33: 202–207.
- [28] KYMISSIS J, KENDALL C, PARADISO J, et al. Parasitic power harvesting in shoes [J]. Second International Symposium on Wearable Computers-Digest of Papers, 1998: 132–139.
- [29] JUNG S M, YUN K S. Energy-harvesting device with mechanical frequency-up conversion mechanism for increased power efficiency and wideband operation [J]. Appl Phys Lett, 2010, 96: 111906.
- [30] RICHARDS C D, ANDERSON M J, BAHR D F, et al. Efficiency of energy conversion for devices containing a piezoelectric component [J]. J Micromech Microeng, 2004, 14: 717–721.
- [31] ZHAO Y, BEDEKAR V, ANING A, et al. Mechanical properties of high energy density piezoelectric ceramics [J]. Mater Lett, 2012, 74: 151–154
- [32] HUR J, SEO IT, KIM D H, et al. Piezoelectric ceramics for use in

- multilayer actuators and energy harvesters [J]. J Am Ceram Soc 2014, 97: 3157-3163
- [33] ZHENG M P, HOU Y D, GE H Y, et al. Effect of NiO additive on microstructure, mechanical behavior and electrical properties of 0.2PZN-0.8PZT ceramics [J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33: 1447-1456.
- [34] ZHENG M, HOU Y, GE H, et al. The formation of (Zn,Ni)TiO₃ secondary phase in NiO-modified Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbZrO₃–PbTiO₃ ceramics [J]. Scripta Mater, 2013, 68: 707–710.
- [35] ZHENG M P, HOU Y D, XIE F Y, et al. Effect of valence state and incorporation site of cobalt dopants on the microstructure and electrical properties of 0.2PZN-0.8PZT ceramics [J]. Acta Mater, 2013, 61: 1489-1498.
- [36] ZHENG M, HOU Y, ZHU M, et al. Shift of morphotropic phase boundary in high-performance fine-grained PZN–PZT ceramics [J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34: 2275–2283.
- [37] LI J F, WANG K, ZHU F Y, et al. (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges [J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96: 3677–3696.
- [38] 侯育冬, 张立娜, 朱满康, 等. 一种应用于能量收集器件的无铅压 电陶瓷材料及制备方法 [P]. CN Patent, 201410459529. 2014-12-17. HOUYD, ZHANGLN, ZHUMK, et al. A kind of lead-free piezoelectric ceramic and preparation methods for energy harvesting
- devices (in Chinese). CN Patent, 201410459529. 2014–12–17.

 [39] KANG W S, KOH J H. (1–x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃–xBaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics for energy-harvesting applications [J]. J Eur
- Ceram Soc, 2015, 35: 2057–2064.

 [40] COONDOO I, PANWAR N, AMOR N H, et al. Enhanced piezoelectric properties of praseodymium-modified lead-free (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O₃ ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98:
- [41] HUR J, SEO I T, KIM D H, et al. Piezoelectric ceramics for use in multilayer actuators and energy harvesters [J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97: 3157–3163.
- [42] RODEL J, WEBBER K G, DITTMER R, et al. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application [J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35: 1659–1681.
- [43] AHN C W, CHOI J J, RYU J, et al. Composition design rule for energy harvesting devices in piezoelectric perovskite ceramics [J]. Mater Lett, 2015, 141: 323–326.
- [44] LIU G, ZHANG S J, JIANG WH, et al. Losses in ferroelectric materials [J]. Mater Sci Eng R, 2015, 89: 1–48.
- [45] HOU Y D, LU P X, ZHU M K, et al. Effect of Cr₂O₃ addition on the structure and electrical properties of Pb((Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.20}(Zr_{0.50}Ti_{0.50})_{0.80}O₃ ceramics [J]. Mater Sci Eng B Solid State Mater for Adv Technol, 2005, 116: 104–108.
- [46] HOU Y D, ZHU M K, GAO F, et al. Effect of MnO₂ addition on the structure and electrical properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.20}(Zr_{0.50}Ti_{0.50})_{0.80}O_3$ ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87: 847–850.
- [47] HOU Y D, ZHU M K, WANG H, et al. Effects of CuO addition on the structure and electrical properties of low temperature sintered Pb((Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.20}(Zr_{0.50}Ti_{0.50})_{0.80})O₃ ceramics [J]. Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol, 2004, 110: 27–31.