

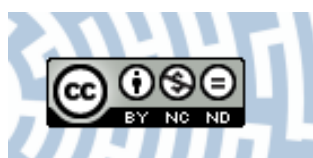


You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Własności piezoelektryczne włókien ceramicznych

Author: Lucjan Kozielski

Citation style: Kozielski Lucjan. (2016). Własności piezoelektryczne włókien ceramicznych. "Materiały Ceramiczne" (Vol. 68, nr 1 (2016) s. 44-48).



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



Własności piezoelektryczne włókien ceramicznych

LUCJAN KOZIELSKI

Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Instytut Technologii i Mechatroniki, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec
e-mail: lucjan.kozielski@us.edu.pl

Streszczenie

Ceramiczne materiały piezoelektryczne można otrzymywać w różnych postaciach i formach, zaczynając od tradycyjnej ceramiki objętościowej i cienkich oraz grubych warstw ceramicznych, a kończąc na formie włókien ceramicznych czy też praktycznie dowolnych kształtach, związanych z nowoczesnymi metodami wytwarzania wykorzystującymi drukarki 3D. Włókna piezoelektryczne wykazują wiele zalet w stosunku do objętościowej ceramiki tego samego typu. Można wśród nich wyróżnić lepszą anizotropię właściwości, elastyczność niemożliwą do osiągnięcia w ceramice objętościowej oraz większą wytrzymałość mechaniczną. Jednak metody, jakość składników wyjściowych oraz warunki wytwarzania tego typu włókien piezoelektrycznych dalej pozostają ogromnym obszarem badań i poszukiwań. Celami przedstawianego eksperymentu było wytworzenie piezoelektrycznych włókien metodą ekstruzji i zbadanie podstawowych parametrów materiałowych, elektrycznych i piezoelektrycznych oraz dokonanie analizy porównawczej właściwości w stosunku do komercyjnej ceramiki objętościowej.

Słowa kluczowe: włókna ceramiczne, ceramika piezoelektryczna, metoda ekstruzji

THE PROPERTIES OF PIEZOELECTRIC CERAMIC FIBRES

Ceramic piezoelectric materials can be prepared in various forms and shapes, starting from traditional bulk volumetric ceramics, and thin or thick ceramic layers finally ending in the form of ceramic fibres or even virtually any shape which is associated with novel production methods taking advantage of 3D printers. Piezoelectric fibres have a number of advantages compared to volumetric ceramics of the same type. Among them are improved anisotropy of properties, impossible to achieve in bulk ceramics, flexibility and associated with this greater mechanical strength. However, the methods, the quality of the starting components and the conditions for preparing this type of piezoelectric fibres still remain a vast area of research and investigations in order to effect optimum electrical and electromechanical properties of the final material. Objects of the experiment were to produce piezoelectric fibres by the extrusion method, examine electrical and piezoelectrical parameters, and comparative analysis with commercial bulk ceramics properties.

Keywords: Ceramics fibres, Piezoelectric ceramics, Extrusion method

1. Wprowadzenie

W wyniku niedawnego skoku technologicznego, pozwalającego na wykorzystanie różnych urządzeń o bardzo niskim zużyciu energii, takich jak czujniki MEMS oraz osobiste urządzenia do monitorowania zdrowia i analiz medycznych *Lab-on-a-chip*, powstało ogromne zapotrzebowanie na wydajne źródło mocy elektrycznej, które zastąpi baterie o skończonej żywotności [1, 2]. W ostatniej dekadzie, wielkie kroki zostały poczynione w kierunku osiągnięcia tego celu poprzez rozwój materiałów, komponentów i systemów do zbieranie energii z otoczenia. Tego typu techniki, określane w języku angielskim jako *Energy Harvesting*, oznaczają przechwytywanie i wykorzystywanie bezpowrotnie traconej energii w otaczającym nas środowisku i jej transformację na użyteczną energię elektryczną. Wśród różnych źródeł energii największą efektywność, po konwersji energii światła, posiadają mikro urządzenia przetwarzające energię wibracji i pola magnetycznego [3-5].

Tego typu aplikacje bazują na elektromechanicznych układach wytwarzanych z materiałów piezoelektrycznych lub magnetostrykcyjnych, jednak według najnowszych doniesień,

najlepsze współczynniki konwersji energii udaje się uzyskać w konstrukcjach opartych na kompozytach łączących obie te kategorie materiałowe [6,7]. Ten rodzaj synergii udaje się uzyskać w konstrukcjach warstwowych piezoelektryczno-magnetostrykcyjnych na bazie efektu magnetoelektrycznego (ME), odkrytego przez Piotra Curie już w 1894 roku [8], jednak potwierdzonego eksperymentalnie dopiero w 1960 roku [9].

Jest to zjawisko indukowania magnetycznego (elektrycznego) przez zmianę polaryzacji elektrycznej (magnetycznej) zewnętrznego pola [10]. Efekty mogą być liniowe i/lub nieliniowe względem pól zewnętrznych i są opisywane następującymi zależnościami:

$$P_i = \sum \alpha_{ij} H_j + \sum \beta_{ij} H_j H_k + \dots$$

$$M_i = \sum \alpha_{ij} E_j + \sum \beta_{ij} E_j E_k + \dots$$

gdzie P jest to polaryzacja elektryczna, M magnetyzacja, E i H odpowiednio natężenie pola elektrycznego i magnetycznego, a α i β są to liniowe i nieliniowe współczynniki magnetoelektryczne ME.

W artykule opisana jest technika wytwarzania włókien ceramicznych o zwiększonych współczynnikach piezoelektrycznych do przechwytywania energii, przeznaczonych do urządzeń zasilających opartych na efekcie piezoelektrycznym, ale przede wszystkim do konstrukcji łączącej oba wyżej wymienione zjawiska określane w literaturze jako efekt mechaniczno-magneto-elektryczny (MME). Zasilacze tego typu składają się z generatora z pojedynczych włókien piezoelektrycznych oraz magnetostrykcyjnej warstwy w formie konstrukcji wspornikowej, opisanej szczegółowo przez Jungo Ryu *et al.* [11].

2. Eksperyment

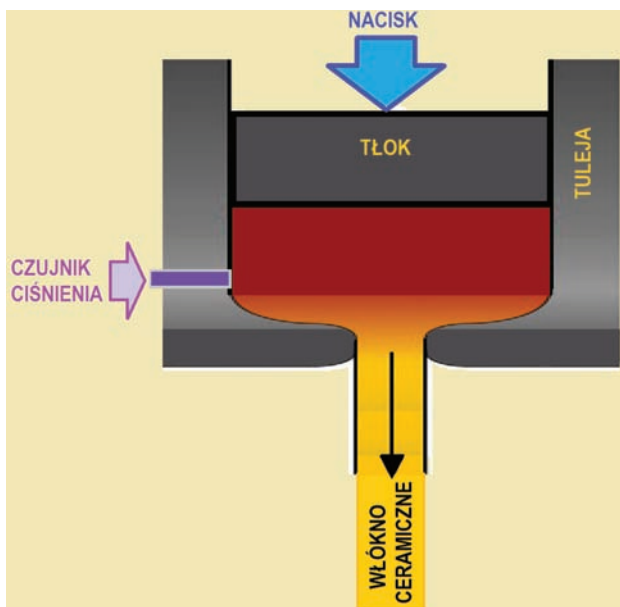
Do przeprowadzenia eksperymentu został wybrany materiał o najwyższych znanych współczynnikach piezoelektrycznych, którym jest ceramika PZT o składzie z obszaru morfotropowego dodatkowo domieszkowana niewielką ilością tlenku lantanu (3% mol.). Tlenek lantanu jest bardzo efektywnym dodatkiem; jony lantanu podstawiając się w wakansie ołowiu, powstałe podczas wysokotemperaturowego spiekania, zmniejszają ilość defektów punktowych, przyczyniając się efektywnie do poprawy własności elektro-mechanicznych.

Włókna ceramiczne dla przeprowadzenia tego eksperymentu zostały wytworzone metodą ekstruzji, a następnie wysokotemperaturowego spiekania w fazie stałej. Przygotowywanie proszków ceramicznych o składzie $(\text{Pb}_{0,97}\text{La}_{0,03})(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ rozpoczęto od ważenia stechiometrycznych ilości czterech wysokiej czystości tlenków ołowiu(II)

(PbO), lantanu(III) La_2O_3 , cyrkonu(IV) (ZrO_2) i tytanu(IV) (TiO_2), dostarczonych przez firmę Sigma Aldrich. Dodatkowo wprowadzono nadmiarową ilość 5% tlenku ołowiu(II), aby skompensować ubytki związane z silną ewaporacją tego tlenku podczas spiekania w wysokich temperaturach.

Kolejnym etapem było mielenie przez 24 godziny z prędkością 300 obr./min w młynie planetarno-kulowym RETCH PM400. Mielenie przeprowadzono na mokro z użyciem alkoholu etylowego oraz mielników w postaci kulek cyrkonowo-tytanowych YTZ o średnicy 3 mm. Po wysuszeniu zmieszanych proszków w temperaturze pokojowej zostały one poddane syntezie w temperaturze 925 °C w czasie 3 godzin. Zsyntezowane proszki ceramiczne poddano ponownemu mieleniu w analogiczny sposób jak na początku procesu.

Technika otrzymywania cienkich włókien ceramicznych jest procesem wieloetapowym i obejmowała na początku powlekanie cząstek proszku środkiem powierzchniowo czynnym, którym był kwas stearynowy ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), w celu uniknięcia tworzenia się aglomeratów proszkowych. Następnym etapem było wytworzenie termoplastycznego wsadu, polegające na wymieszaniu w temperaturze 130 °C polietylenu LDPE 1700 MN18C i powleczonego kwasem stearynowym proszku ceramicznego (58% obj.) przez 30 minut w mikserze Rheomix 600, Thermo Electron. Finalnym etapem było wyłaczanie włókien ceramicznych o średnicy 300 μm przy ciśnieniu 400 bar schematycznie przedstawione na Rys. 1. Ostatecznie wyłoczone włókna poddane zostały spiekaniu w podsypce będącej mieszaniną cyrkonianu ołowiu PbZrO_3 i tlenku cyrkonu ZrO_2 (PZ+Z) w temperaturze 1250 °C przez 6 godzin.



Rys. 1. Schemat wyłaczania włókien ceramicznych metodą ekstruzji.
Fig. 1. Diagram of ceramic fiber extrusion processing.

3. Wyniki i dyskusja

Ze względu na znaczny wpływ technologii na parametry otrzymanych materiałów zarówno proszki ceramiczne, jak i otrzymane włókna zostały przebadane pod wieloma względami. Gęstość rzeczywistą ρ_p zsyntezowanych proszków wyznaczono za pomocą piknometru Micrometrics Accucyc 1330 i wyniosła ona 7,83 g/cm³. Średni rozmiar ziaren proszku d_p zmierzono laserowym miernikiem cząstek LS230 Beckman-Coulter i był równy 3,1 μm . Powierzchnię właściwą ziaren (BET) zbadano dzięki analizatorowi absorpcji izotermicznej Beckman-Coulter SA3100 wykorzystującym hel jako gaz referencyjny i uzyskano wartość 6,7 m²/g, co jest wartością charakterystyczną dla nieporowatych ciał stałych. Wyniki tych pomiarów zostały zestawione Tabeli 1.

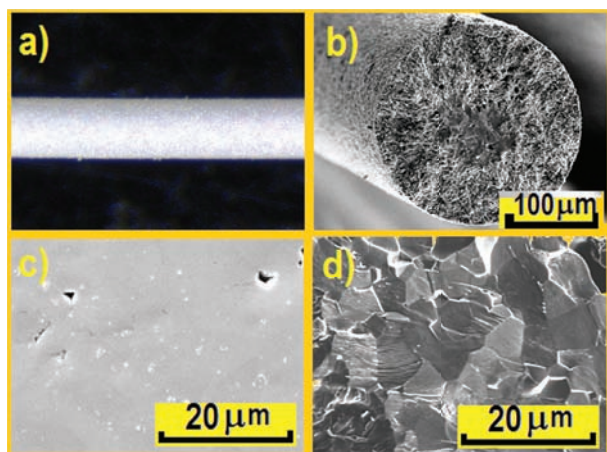
3.1. Analizy mikroskopowe

W kolejnej sekwencji pomiarowej przeprowadzono analizę parametrów związanych ze spiekaniem na podstawie zarówno analizy obrazów z mikroskopii optycznej (Leica Wild

Tabela 1. Podstawowe właściwości proszku i włókien związane z zastosowanym procesem technologicznym.
Table 1. Basic parameters of powder and fibres connected to the applied technological process.

Powierzchnia właściwa BET [m ² /g]	Średni rozmiar cząstek proszku d_p [μm]	Gęstość rzeczywista proszku ρ_p [g/cm ³]	Zmiana wymiaru włókien podczas spiekania S_{pd} [%]	Średni rozmiar ziaren w spieczonym włóknie d_z [μm]	Gęstość pozorna spieczonych włókien ρ_f [g/cm ³]
6,7	3,1	7,83	17,3 ± 2,4	3,66	7,98

M32), jak i SEM (Vega Plus 5136 MM, Tescan), przedstawionych na Rys. 2. Jakość wysokotemperaturowego procesu zagęszczania cienkich włókien określono w pierwszej kolejności na podstawie skurczu tych próbek z wykorzystaniem mikroskopu optycznego i skaningowego (Rys. 2a i 2b). Najpierw została zmierzona średnica surowych włókien, a następnie włókien otrzymanych po procesie spiekania (1250°C przez 6 godzin), a wyliczona zmiana wymiarów wyniosła $S_{pd} = 17,3\% \pm 2,4\%$, co jest wartością świadczącą o prawidłowym zagęszczeniu finalnego materiału. Porowatość obliczono poprzez wykorzystanie analizy obrazów uzyskanych z mikroskopii skaningowej (Rys. 2c), korzystając z oprogramowania komputerowego Gatan DigitalMicrograph; średnią porowatość otrzymanych włókien wyliczono na poziomie 5,18%, co jest wartością większą niż typowe wartości dla ceramiki objętościowej PZT. Jest to prawdopodobnie związane z wpływem na mikrostrukturę włókien obecności plastyfikatora termoplastycznego na etapie ich formowania, a także mikrometrową średnicą włókien, wywołującą silny efekt rozmiarowy związany z bardzo krótką drogą dyfuzji



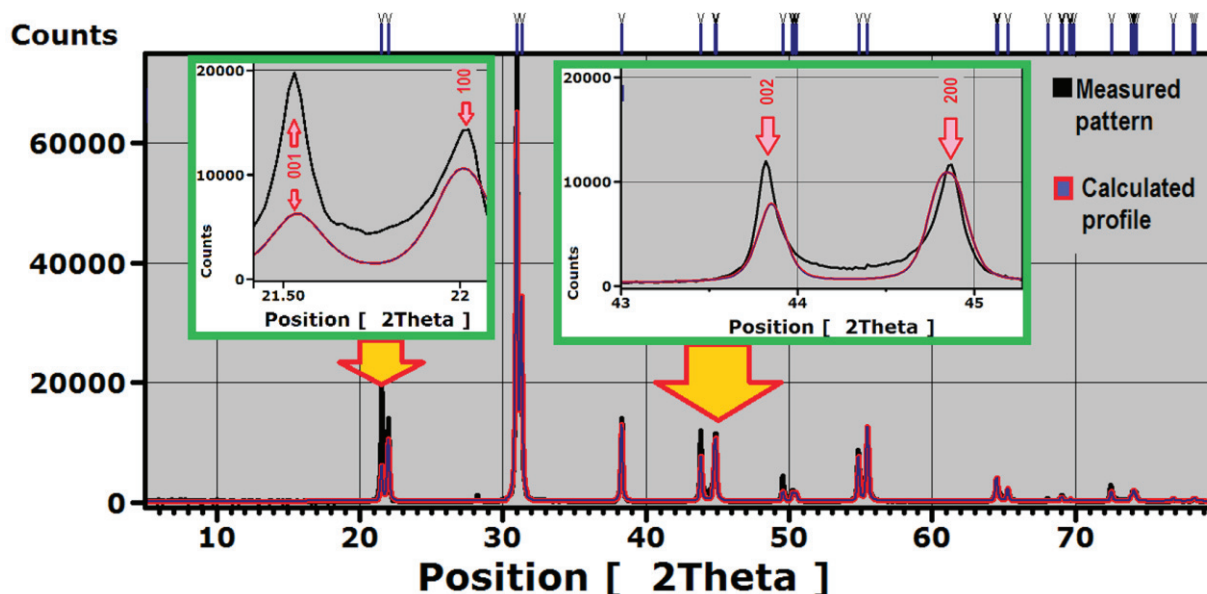
Rys. 2. Obrazy włókna i jego mikrostruktury uzyskane za pomocą mikroskopii optycznej (a) i skaningowej (b, c i d).
Fig. 2. Images of fibre and its microstructure obtained by optical (a) and scanning (b, c and d) microscopy.

pary tlenku ołowiu między środkiem a powierzchnią włókna. Wielkość ziaren została wyznaczona poprzez analizę obrazów powierzchni próbek z wykorzystaniem oprogramowania komputerowego LINCE (Rys. 2d). Wyznaczony w ten sposób średni rozmiar ziaren włókien ceramicznych wyniósł $d_z = 3,66 \mu\text{m}$, co jest wartością często spotykaną dla materiału PZT spiekanego w wyżej wymienionym zakresie temperatur.

Finalna gęstość materiału ρ_f wyniosła $7,98 \text{ g/cm}^3$, co potwierdza prawidłowość dobrania parametrów procesu technologicznego, ze względu na bliskość do wartości teoretycznej. Wszystkie wyżej wymienione pomiary zostały zestawione w Tabeli 1.

3.2. Analiza rentgenowska

Rys. 3 przedstawia nałożone na siebie zarejestrowany dyfraktogram rentgenowski i wyliczony dla modelowej struktury wziętej z bazy wzorców dla badanego materiału. Z porównania dyfraktogramów modelowego i zmierzonego jasno wynika, że ceramiczne włókna PZT składają się jedynie z fazy tetragonalnej (grupa przestrzenna P4mm) bez żadnej fazy drugorzędnej (Rys. 3). Parametry sieci krystalicznej dla tetragonalnej struktury obliczono przy użyciu metody Rietvelda i wyniki przedstawiono w Tabeli 2. Współczynnik tetragonalności c/a jest nieco większy niż w przypadku objętościowych materiałów PZT, co może wskazywać na pewne różnice w składzie chemicznym i teoretycznie obiecuje wyższe współczynniki piezoelektryczne (Tabela 2). Jednak najbardziej interesującym efektem jest stosunkowo wysokie ukierunkowanie orientacji kryształitów w otrzymanych włóknach wzdłuż osi włókna. Wysokość pików (001) dla wartości kąta $2\theta = 21,5^\circ$ jest ponad dwa razy większa niż w strukturze wzorcowej, co zostało powiększone na wstawce po lewej stronie Rys. 3. Analogiczna sytuacja jest dla pików dla wartości kąta $2\theta = 43,8^\circ$; wskazano strzałką po prawej stronie na Rys. 3. Świadczy to o silnym utekstuiowaniu otrzymanych włókien ceramicznych w tej technologii.



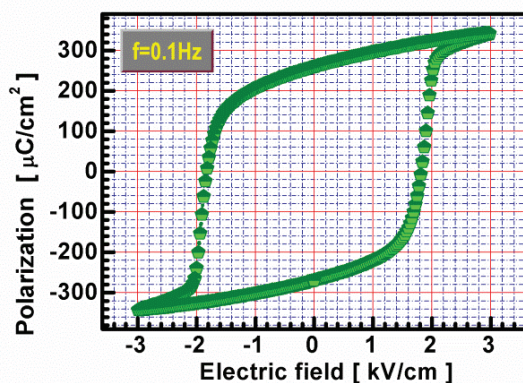
Rys. 3. Dyfraktogram rentgenowski włókien.
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of fibres.

Tabela 2. Parametry strukturalne włókien ceramicznych wyznaczone na podstawie analizy XRD.
Table 2. Ceramic fibre structural parameters determined by using XRD.

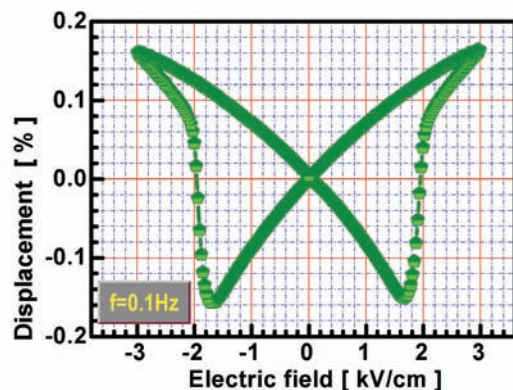
Grupa przestrzenna	Gęstość teoretyczna [g/cm ³]	Parametry komórki elementarnej [Å]			Stopień tetragonalności c/a [-]
		a	b	c	
P4mm	8,01	4,0492	4,0492	4,1103	1,015

Tabela 3. Zestawienie podstawowych parametrów ferro- i piezoelektrycznych.
Table 3. A summary of key ferromagnetic and piezoelectric parameters.

Rezystancja R_v [GΩ]	Stała dielektryczna ϵ_r [-]	Koercja E_c [kV/mm]	Polaryzacja remanentna P_{rsr} [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Współczynnik piezoelektryczny d_{33} [pC/N]	Przemieszczenie D [%]	Straty energii przepolaryzowania W_{loss} [J/cm ²]
563	16900	18,2	26,4	331	0,32	0,39



a)



b)

Rys. 4. Ferroelektryczne (a) i piezoelektryczne (b) charakterystyki włókien PZT.
Fig. 4. Ferroelectric (a) and piezoelectric (b) characteristics of PZT fibres.

3.3. Analiza pomiarów własności piezoelektrycznych

Przedstawione na Rys. 4 charakterystyki demonstrują, że zmiana formy bardzo znacząco wpływają na piezoelektryczne i ferroelektryczne właściwości ceramiki PZT otrzymanej w formie włókien w stosunku do typowych parametrów ceramiki objętościowej, prezentowanych w literaturze i firmowych danych katalogowych. Pomiarzy zostały przeprowadzone na specjalistycznym urządzeniu do pomiarów własności włókien ceramicznych Piezoelectric Evaluation System aixPES, znajdującego się w Szwajcarskim Laboratorium Zaawansowanych Technologii Ceramicznych EMPA.

Najbardziej zaskakująca różnica dotyczy wartości rezystancji, która jest o 3 rzędy wielkości wyższa od typowej ceramiki objętościowej PZT i wynosi $R_v = 563 \text{ G}\Omega$ (przy częstotliwości 10 Hz). Stała dielektryczna jest również wyższa prawie o rząd wielkości i wynosi $\epsilon_r = 16900$, mierzona przy tej samej częstotliwości.

Te zmienione wartości podstawowych parametrów elektrycznych rzutują również na odmienne właściwości ferroelektryczne. Najbardziej imponującą różnicą w tych parametrach jest bardzo duża wartość pola koercji włókien $E_c = 18,2 \text{ kV/mm}$. Jest to wartość o 15 % wyższa niż

w komercyjnych materiałach objętościowych prezentowanych w danych katalogowych producentów i jest związana z wyższą wartością rezystancji materiału w tej formie [12]. Konsekwentnie również mniejsza jest wartość polaryzacji remanentnej $P_{rsr} = 26,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Rys. 4a). Warto przy okazji zauważyć różnicę tego parametru w zależności od orientacji pola elektrycznego, która wynosi odpowiednio $P_{r+} = 25,99 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ i $P_{r-} = 26,83 \text{ C}/\text{cm}^2$. Jest to w oczywisty sposób związane z wymienionym wcześniej preferowanym kierunkiem orientacji krystalitów (001) i niezerową wartością polaryzacji spontanicznej związanej z niecentrosymetrycznym typem komórki elementarnej (polarnym). W konsekwencji także piezoelektryczny współczynnik d_{33} osiąga wysoką wartość $d_{33} = 331 \text{ pC/N}$, jak również przemieszczenie indukowane polem elektrycznym $D = 0,32\%$ (Rys. 4b). Straty energii procesu przepolaryzowania włókna wydzielane w postaci ciepła również są stosunkowo niskie i wynoszą $W_{\text{loss}} = 0,39 \text{ J}/\text{cm}^2$. Wszystkie wyżej wymienione parametry zestawiono w Tabeli 3.

4. Podsumowanie

Metodą termoplastycznego wytlaczania (ekstruzji) proszku, otrzymanego z mieszaniny prostych tlenków, uzyskano wysokiej klasy włókna ceramiczne PZT o zwiększonych

parametrach ferroelektrycznych i piezoelektrycznych. Najważniejszym wnioskiem wynikającym, z przeprowadzonego eksperymentu jest to, że materiały PZT zmieniają istotnie własności elektryczne w stosunku do parametrów podawanych przez producentów tego typu materiałów wraz ze zmianą formy finalnego produktu, co ma również związek z koniecznymi zmianami reżimu technologicznego.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach realizacji grantu TANGO – wspólnego przedsięwzięcie NCN i NCBR dla praktycznego wykorzystania badań podstawowych TANGO1/267100/NCBR/2015.

Literatura

- [1] Cook-Chennault, K. A., Thambi, N., Sastry, A. M.: Powering MEMS portable devices – a review of non-regenerative and regenerative power supply systems with special emphasis on piezoelectric energy harvesting systems, *Smart Mater. Struct.*, 17, (2008), 1-33.
- [2] Cardenas-Valencia, A. M., Dlutowski, J., Knighton, S., Biver, C. J., Bumgarner, J., Langebrake, L.: Aluminum-anode, silicon-based micro-cells for powering expendable MEMS and lab-on-a-chip devices, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 122, (2007), 328-336.
- [3] Beeby, S. P., Tudor, M. J. White, N. M.: Energy harvesting vibration sources for microsystems applications, *Meas. Sci. Technol.*, 17, (2006), 175-195.
- [4] Jabbar, H., Song, Y. S., Jeong, T. T.: RF energy harvesting system and circuits for charging of mobile devices, *Consumer Electronics, IEEE Transactions*, 56, 1, (2010), 247-253.
- [5] Liu, J. Q., Fang, H. B., Xu, Z. Y., Mao, X. H., Shen, X. C., Chen, D., Liao, H., Cai, B. C.: A MEMS-based piezoelectric power generator array for vibration energy harvesting, *Microelectronics J.*, 39, (2008), 802-806.
- [6] Fang, H. B., Liu, J. Q., Xu, Z. Y., Dong, L., Wang, L., Chen, D., Cai, B. C., Liu, Y.: Fabrication and performance of MEMS-based piezoelectric power generator for vibration energy harvesting, *Microelectronics J.*, 37, (2006), 1280-1284.
- [7] Erturk, A., Hoffmann, J., Inman, D. J.: A piezomagnetoelastic structure for broadband vibration energy harvesting, *App. Phys. Lett.*, 94, (2009), 254102 – 1 – 3.
- [8] Curie P.: *J. Physique*, 3i`eme s'erie III (1894).
- [9] Astrov, D.: Magnetolectric effect in chromium oxide, *Sov. Phys. JETP*, 13, (1960), 729-733.
- [10] Rivera, J. P.: A short review of the magnetoelectric effect and related experimental techniques on single phase (multi-) ferroics, *Eur. Phys. J. B*, 71, (2009), 299-313.
- [11] Ryu, J., Kang, J. E., Zhou, Y., Choi, S. Y., Yoon, W. H., Park, D. S., Choi, J. J., Hahn, B. D., Ahn, C. W., Kim, J. W., Kim, Y. D., Priya, S., Lee, S. Y., Jeongh, S., Jeong, D. Y.: Ubiquitous magneto-mechano-electric generator, *Energy & Environmental Sci.*, 8, (2015), 2402-2408.
- [12] http://www.ctscorp.com/components/pzt/downloads/PZT_5Aand5H.pdf



Otrzymano 22 września 2015, zaakceptowano 10 grudnia 2015.