文章编号:1007 - 4252(2023)05 - 0005 - 361　　DOI: 10.20027/j.gncq.2023.0041

基于压电陶瓷泡沫的加速度传感器研究

王颖达[1],赵全亮[1],盛天宇[1],张萌颖[1],张怀文[2],王兴涛[3],何广平[1]
(1. 北方工业大学机械与材料工程学院,北京,100144;(2. 中国石油集团工程技术研究院有限公司,北京,102206;(3.遵义师范学院工学院,遵义,563006)

摘要:传统压电材料的低柔性与高压电性能具有相互制约的关系,限制了压电式加速度传感器的性能。因此,为了调和这种矛盾,利用聚氨脂泡沫作为模版制备了一种具有三维互连结构的 $Nb_{0.02}$-$Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$(PNZT) 压电陶瓷泡沫,并利用其设计和制作了一种压电式加速度传感器,实验测试了加速度频率响应、动态响应和灵敏度等特性。实验结果表明,该加速度传感器的灵敏度约为 0.4mV/g,线性度可达 99.4%。

关键词:加速度传感器;压电陶瓷泡沫;锆钛酸铅;压电传感器
中图分类号:TP212.1　　**文献标志码**:A

Accelerometer based on niobium-doped lead zirconate titanate piezoelectric ceramic foam

WANG Ying-da[1], ZHAO Quan-liang[1], Sheng Tian-yu[1], ZHANG Meng-ying[1], Zhang Huai-wen[2], WANG Xing-tao[3], HE Guang-ping[1]
(1. School of Mechanical and Materials Engineering, North China Univ. of Tech., Beijing, 100144, China;(2. CNPC Engineering Technology R&D Company Limited, 102206, Beijing, China;(3. College of Engineering and Technology, Zunyi Normal University, 563006, Zunyi, China)

Abstract: The low flexibility and high piezoelectricity properties of traditional piezoelectric materials are mutually restricted, which limits the performance of piezoelectric acceleration sensors. Therefore, in order to reconcile this contradiction, a kind of $Nb_{0.02}$-$Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$(PNZT) piezoelectric ceramic foam with a three-dimensional interconnection structure was prepared using polyurethane foam as a template. A piezoelectric accelerometer is designed and fabricated by this kind of PNZT foam. The characteristics of frequency response, dynamic response and sensitivity to acceleration were tested experimentally. The experimental results show that the sensitivity of the acceleration sensor is about 0.4mV/g, and the linearity can

收稿日期:2023-10-31;　　**修订日期**:2024-01-02
基金项目:北方工业大学有组织科研项目(110051360023XN278-11, 2023YZZKY12),遵义市红花岗区科技计划项目(2022-09),遵义师范学院服务地方产业革命项目(2022-01),遵义师范学院"2023 年学术新苗培养及创新探索项目"培育项目(2023-01-03).
作者简介:王颖达(1999-), 男, 硕士,主要研究方向为传感器技术研究 (E-mail:1837701767@ qq.com).
通信作者:赵全亮(1980-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为功能材料与微纳器件. (E-mail: zql-01@ 163.com)

reach 99.4%.

Key words: accelerometer; piezoelectric ceramic foam; lead zirconate titanate; piezoelectric sensor

0 引言

$Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT)压电材料由于其良好的压电性能,已经被广泛应用于微型传感器与驱动器领域[1-3]。其中,PZT 材料的压电系数与传感器的灵敏度密切相关[4]。已有研究表明,Nb 元素掺杂 PZT 材料可减小其氧空位的浓度,从而改善其压电性能[5-7]。因此,通过元素掺杂提高 PZT 材料的压电性能是提高传感器灵敏度的有效途径之一。

另一方面,PZT 基压电陶瓷柔性较差,当外界对其施加外力时,其形变较小导致压力灵敏度也较低。压电聚合物材料,如聚偏氟乙烯及其共聚物,具有柔性好和易于加工的优势,因此会在外力作用下容易产生大的变形。然而,它们的压电系数比 PZT 压电陶瓷小一个数量级以上,其压力灵敏度也不高。此外,分散在聚合物基体中的压电陶瓷纳米结构的复合材料既有无机压电材料的高压电性能,还具有聚合物材料的机械柔韧性和易加工性的优点[8]。例如,在聚合物材料中填充压电陶瓷零维颗粒[9-10]或者一维纳米线[11-13],以提高聚合物复合材料的压电性能和柔性。但是,材料成分中柔性的差异性和复合材料中陶瓷结构的不连续性使得从内向外的载荷传递效率很低,从而限制了压电性[14]。

压电陶瓷泡沫是一种具有三维互连微米结构的材料,它兼具压电陶瓷和压电聚合物两者的优点[15-16],既可有效提高柔性,提高其载荷传递效率,又能够在多种变形模式(即压缩、拉伸和弯曲)下保持较好的压电性能[17-18]。对于压电式加速度传感器,压电陶瓷泡沫的高柔性可使其在受到加速度惯性力时产生较大的形变,与较高的压电系数共同作用会输出更大的电压,从而实现更高的传感灵敏度。目前,还尚未有基于压电陶瓷泡沫材料的加速度传感器的研究。

本工作利用溶胶-凝胶法制备了 $Nb_{0.02}$-$Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$(PNZT)溶胶,再结合聚氨脂泡沫制备了 PNZT 压电陶瓷泡沫,以其作为传感材料设计并制作了一种压电式加速度传感器,获得了加速度频率响应、灵敏度、线性度等特性,最后通过实验对其进行了测试分析。

1 结构设计

基于 PNZT 压电陶瓷泡沫的加速度传感器结构示意图如图 1 (a)所示。它的结构主要包含四个部分,分别是三维互连的 PNZT 压电陶瓷泡沫、玻璃片衬底、银浆下电极以及粘附在压电陶瓷泡沫上的铝箔上电极。该加速度传感器利用 PNZT 压电陶瓷泡沫的压电效应原理进行工作。当传感器受到外界施加的加速度时,PNZT 压电陶瓷泡沫沿垂直表面的方向上会产生变形,压电效应将使它的上下两个电极上出现正负相反的电荷,从而得到加速度对应的电压信号。

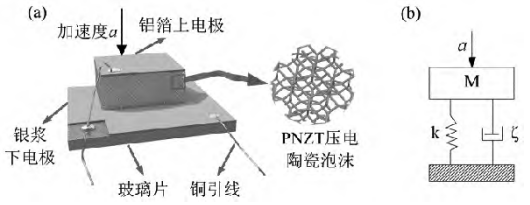

图 1 基于 PNZT 压电陶瓷泡沫的加速度传感器的 (a)结构示意图 (b)理论分析模型示意图

Fig. 1 (a) Schematic diagrams of structure and (b) theoretical model of the accelerometer based on PNZT ferroelectric ceramic foam

2 压电泡沫的制备与表征

2.1 PNZT 压电陶瓷泡沫的制备

将醋酸铅($Pb(C_2H_3O_2)$)、正丙醇锆($Zr(OCH(CH_3)_2)_4$)、钛酸丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$)和乙醇铌($Nb(OC_2H_5)_5$)加入到乙二醇甲醚($CH_3OCH_2CH_2OH$)和乙酰丙酮($CH_3COCH_2COCH_3$)中,经过 80℃水浴加热后加入一定量的醋酸,调节 PH 值在 3 左右,形成浓度为 0.5mol/L 的 $Nb_{0.02}$-$Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 溶胶[7]。其中乙二醇甲醚和乙酰丙酮分别作为溶剂和稳定剂。

选取聚氨酯泡沫(PU,TX704,ITW Texwipe)作为模板,将其完全浸入到 PNZT 溶胶中保持 5min。由于毛细效应,PU 泡沫完全吸收 PNZT 溶胶并填充孔隙后,然后再充分挤压 PU 泡沫,使多余的溶胶排出,并在 PU 泡沫表面留下一层粘附的 PNZT 溶胶。

在 80℃下干燥 1 小时后,再重复上述浸泡、挤压和干燥步骤,保证足够 PNZT 溶胶包覆在 PU 泡沫表面。最后将样品放置在马弗炉中 800℃退火 2h,冷却到室温后即可获得 PNZT 压电陶瓷泡沫。

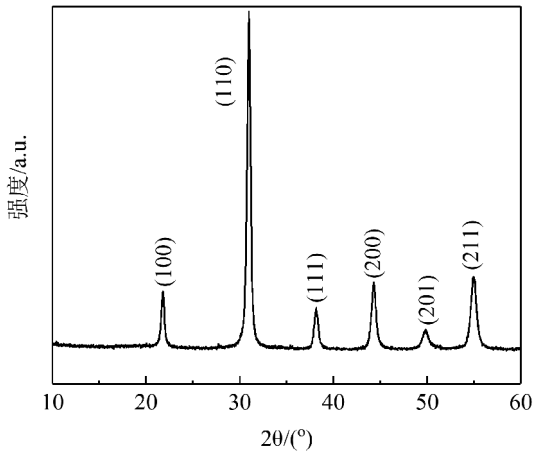

图 2　PNZT 压电陶瓷泡沫的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of PNZTpiezoelectric ceramic foam

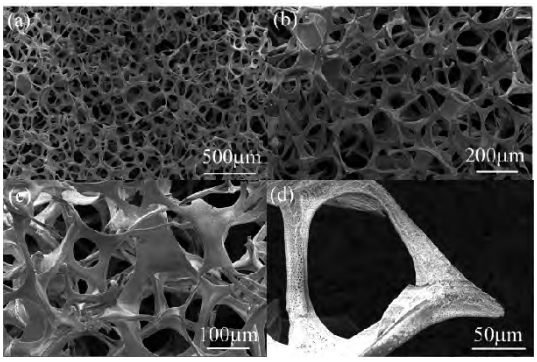

图 3　PNZT 压电陶瓷泡沫的 SEM 照片

(a)放大 50 倍, (b)放大 100 倍, (c)放大 200 倍, (d)放大 500 倍

Fig. 3 SEM images of PNZTpiezoelectric ceramic foam with (a) ×50, (b) ×100, (c) ×200 and (d) ×500 time magnifications

2.2　PNZT 压电陶瓷泡沫的微结构表征

图 2 为 PNZT 压电陶瓷泡沫的 X 射线衍射谱(XRD,Bruker AXS/D8)。可以看出,PNZT 压电陶瓷泡沫结晶良好,呈典型的钙钛矿型结构,没有其它任何二次相杂峰,且(110)晶面的衍射强度最高,因此属于随机取向晶体结构。

图 3 为不同放大倍数下 PNZT 压电陶瓷泡沫的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM,FEI,QUANTA FEG 650)照片。该 PNZT 压电陶瓷泡沫由多孔陶瓷骨架结构组成,平均孔径约为 100 μm 左右,骨架宽度约为 20 μm 左右,具有很好的三维相互连接的空间结构。

3　PNZT 压电陶瓷泡沫加速度传感器的制作与性能分析

3.1　PNZT 压电陶瓷泡沫加速度传感器的制作

基于 PNZT 压电陶瓷泡沫的加速度传感器的工艺流程如图 4(a)所示,具体实验步骤如下:

(1) 选用载玻片作为衬底,旋涂一层导电银浆作为下电极。其中转速为 3000rpm,时间为 20 秒。值得注意的是,在玻璃片一角留出未涂银浆区域,以便为上电极引出导线。

(2) 将制备好的 PNZT 压电陶瓷泡沫裁剪成尺寸约为 1cm ×1cm ×0.2cm 的方块作为加速度传感器的敏感材料,然后将其粘结在涂有未固化银浆的玻璃片上,再在 120℃下加热 5 分钟固化银浆,使 PNZT 压电陶瓷泡沫牢固粘结在玻璃片的下电极上。

(3) 选用尺寸约为 1cm ×1cm ×0.01cm 的铝箔作为上电极,在其表面也旋涂一层银浆,并粘结加热固化在 PNZT 压电陶瓷泡沫的上表面。

(4) 最后在上、下电极上用银浆引出铜导线,从而完成 PNZT 压电陶瓷泡沫线加速度传感器的制作,如图 4(b)所示。

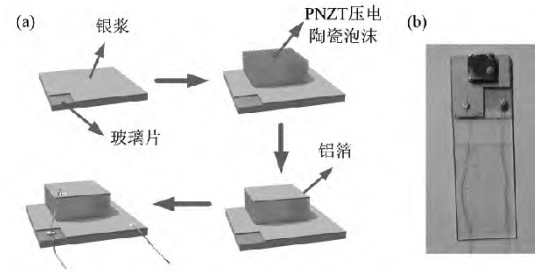

图 4　PNZT 压电陶瓷泡沫线加速度传感器的(a)制作流程示意图和 (b)实物照片

Fig. 4 (a) Fabrication process and (b) photograph of the accelerometer

3.2　PNZT 压电陶瓷泡沫加速度传感器的性能分析

图 5 为加速度传感器的测试装置示意图,主要

由信号发生器、功率放大器、激振器、PNZT 压电陶瓷泡沫加速度传感器、电荷放大器和示波器组成,具体型号如表 1 所示。其测试原理为信号发生器输出正弦驱动信号,通过功率放大器驱动激振器产生振动加速度,从而给固定其上的加速度传感器施加加速度。传感器中的压电陶瓷泡沫受到加速度惯性力产生压电效应,在其上、下电极产生电荷,经电荷放大器放大和滤波后,在示波器中获得传感器的输出电压信号。另外,本实验的环境温度约为室温 25℃,相对湿度约为 30%。由于 PZT 基压电陶瓷材料居里温度通常在 200℃以上,并且在实际应用温度 100℃以内和具有良好的稳定性,因此室温附近的温度对 PNZT 压电陶瓷泡沫加速度传感器的性能影响可以忽略不计。同时,在 30% 的相对湿度下 PZT 基压电陶瓷也能正常稳定工作,因此本实验中湿度的影响也可忽略。

图 5 测试装置示意图

Fig. 5 Schematic diagram ofthe measurement system

表 1 测试装置型号

Table1 Instruments used in the measurement system

仪器	型号	厂家
信号发生器	33600A	安捷伦科技有限公司
功率放大器	YE5871A	江苏联能电子技术有限公司
激振器	JZK-2	江苏联能电子技术有限公司
电荷放大器	YE582	江苏联能电子技术有限公司
示波器	DSO-X 3024A	安捷伦科技有限公司

图 6 为加速度传感器输出电压的幅值频率响应曲线。可以看出,当加速度的输入频率在小于 20kHz 左右时,加速度传感器输出电压基本保持恒定值;但当输入频率大于 20kHz 左右时,输出电压开始随频率的增加而迅速下降。通过测量 PNZT 压电泡沫的质量和体积,获得其密度为 0.225g/cm^3 左右,约为 PZT-5H 压电陶瓷密度(7.5g/cm^3[19])的 3%。这表明该压电泡沫的体积中约 97%为空气,具有极大的空气接触表面积,空气阻尼将会对其谐振状态产生很大的影响。当空气阻尼足够大时,则谐振峰会消失并导致大于谐振频率的输出电压信号幅值迅速下降。因此,大于谐振频率的输出电压信号幅值下降应是由强空气阻尼振动引起的。因此,输入电压幅值下降转折处的约 20kHz 频率,应是该传感器的一阶谐振频率附近。值得注意的是,上电极涂抹的银浆质量和铝箔的大小对传感器的有效质量影响较大,从而对谐振频率产生一定的影响。在未来工作中,还需进一步完善实验,探索压电泡沫的杨氏模量、压电系数及空气阻尼系数等参数的精确测量,以使实验结果能与理论分析相互验证。

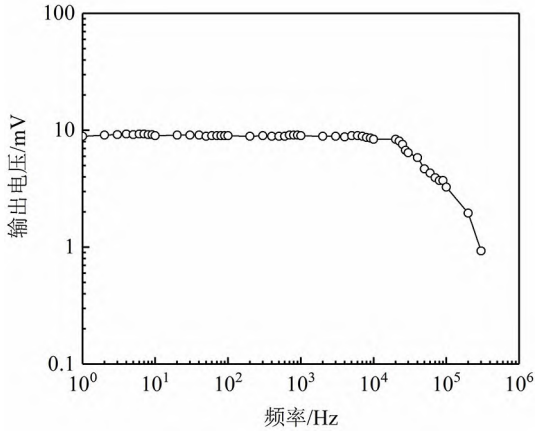

图 6 PNZT 压电陶瓷泡沫加速度传感器的频率响应特性

Fig. 6 Frequency response of the accelerometer

图 7 为不同振动加速度情况下加速度传感器的输出电压曲线。其中,加速度为 4.26g 时的输出电压曲线如图 8 所示。可以看出,随着施加的加速度不断增大,输出电压的幅值也随之增加。当加速度为 4.26 g 时,输出电压峰-峰值均稳定在约 3.47 × 10^{-3} V 左右,同时输出电压信号与激振器驱动信号频率和相位相同,即与加速度的振动频率和相位一致。由于此时的输入加速度频率为 80Hz,远小于一阶谐振频率 20kHz 附近,可以认为此时是准静态运动过程。

图 9 为图 7 中加速度传感器输出电压幅值与输入加速度幅值的关系。可以看出,输出电压与输入加速度具有很好的线性关系,直线拟合度达到了 99.4%,斜率约为 0.4,即该加速度传感器的灵敏度为 0.

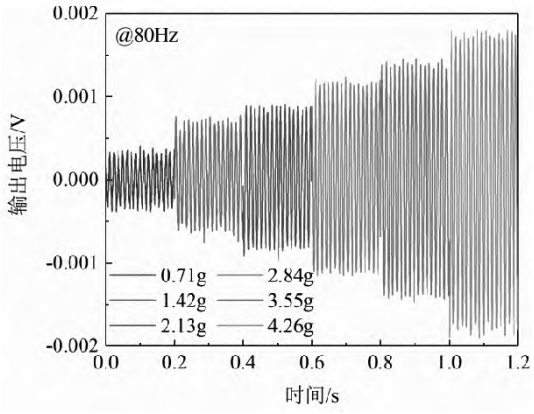

图 7　不同加速度下的 PNZT 压电陶瓷泡沫加速度传感器输出电压曲线

Fig. 7 Output voltages of the accelerometer under different accelerations

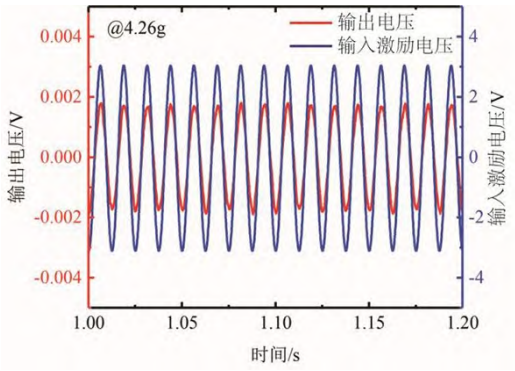

图 8　加速度为 4.26g 时的输出电压动态响应特性

Fig. 8 Dynamic response of the accelerometer with the acceleration of 4.26 g

4mV/g,这表明该传感器具有良好的线性度和灵敏度。通常,一般的机械设备正常振动加速度范围约为 0.5g 至 3g,超过 3g 则会产生预警振动。本文制作的振动加速度传感器测试工作范围为 0~4.26g,可以满足电力、机床、风机和轴承等应用领域常见的机械设备振动加速度测量。

4　结论

本文设计了一种基于 PNZT 压电陶瓷泡沫的加速度传感器,然后利用 PU 泡沫作为模板制备了钙钛矿相结构的 PNZT 压电陶瓷泡沫,它呈现出三维连通的微米级多孔结构。最后又利用该压电陶瓷泡沫制作了加速度传感器,并对其频率响应、动态响应和灵敏度特性进行了测试。结果表明,该加速度传感器的性能良好,灵敏度约为 0.4mV/g,线性度约为 99.4%。

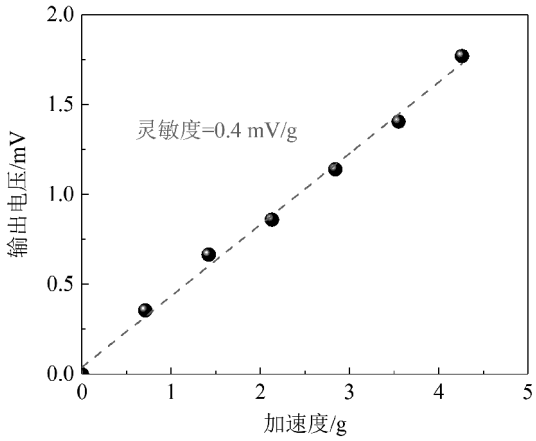

图 9　PNZT 压电陶瓷泡沫加速度传感器输出电压幅值与输入加速度幅值的关系

Fig. 9 Output voltage amplitude of the accelerometer as a function of the input acceleration amplitude

参考文献:

[1] Zhao Q L, Li Z X, He G P, et al. Fabrication and characterization of a high Q-factor microcantilever enhanced by lead zirconate titanate thick film [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(1): 65-69.

[2] Do Y H, Jung W S, Kang M G. Preparation on transparent flexible piezoelectric energy harvester based on PZT films by laser lift-off process [J]. Sensors And Actuators A-Physical, 2013, 200: 51-55.

[3] 沈意平, 刘缘, 王钢, 等. 基于 Lamb 波的压电陶瓷/环氧树脂复合材料传感器制备及应用[J].仪器仪表学报, 2019, 40(12): 19-25.

[4] 王光庆, 王学保, 李秀玲, 等. 能量采集型压电超声驱动器的设计与实验研究[J]. 仪器仪表学报, 2018, 39(12): 55-63.

[5] Zhao Q L, Wang Y K, He G P, et al. Energy storage and thermodynamics of PNZST thick films with coexisting antiferroelectric and ferroelectric phases [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2021, 18(1): 154-161.

[6] Nguyen M D, Trinh T Q, Dekkers M, et al. Effect of dopants on ferroelectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate thin films on Si substrates [J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 1013-1018.

[7] 狄杰建, 李明勇, 刘京京, 等. 铌掺杂锆钛酸铅薄膜的制备及其用于微机电系统的机电特性 [J]. 硅酸盐学

报, 2017, 45(07): 990-994.

[8] Park K, Lee M, Liu Y, et al. Flexible Nanocomposite generator made of $BaTiO_3$ nanoparticles and graphitic carbons [J]. Advanced Materials, 2012, 24(22): 2999-3004.

[9] Insung C, Su J L, Jong C K, et al. Piezoelectricity of picosecond laser-synthesized perovskite $BaTiO_3$ nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2020, 511: 145614.

[10] Wang C W, Zheng M P, Gao X, et al. High performance flexible piezocomposites based on a particle alignment strategy [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 9:770-772.

[11] Park K I, Jeong C K, Ryu J, et al. Flexible and large-area nanocomposite generators based on lead zirconate titanate particles and carbon nanotubes [J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(12): 1539-1544.

[12] Xu S Y, Yeh Y W, Gerald P, et al. Flexible piezoelectric PMN-PT nanowire-based nanocomposite and device[J]. Nano Letters, 2013, 13(6): 2393-2398.

[13] Gu L, Cui N, Cheng L. Flexible fiber nanogenerator with 209V output voltage directly powers a light-emitting diode [J]. Nano Letters, 2013, 13(1): 91-94.

[14] Zhang G Z, Zhao P, Zhang X S, et al. Flexible three-dimensional interconnected piezoelectric ceramic foam based composites for highly efficient concurrent mechanical and thermal energy harvesting [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(8): 2046-2056.

[15] Zhang Y, Jeong C K, Wang J J. Flexible energy harvesting polymer composites based on biofibril-templated 3-dimensional interconnected piezoceramics [J]. Nano Energy, 2018, 50: 35-42.

[16] Zhang Y, Chang K J, Yang T N, et al. Bioinspired elastic piezoelectric composites for high-performance mechanical energy harvesting [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(30):14546-14552.

[17] Li J F, Zhu Z X, Lai F P. Thickness-Dependent Phase Transition and Piezoelectric Response in Textured Nb-Doped Pb($Zr_{0.52}$ $Ti_{0.48}$) O_3 Thin Films [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 114: 17796 - 17801.

[18] Zhao Q L, Tan P P, He G P, et al. Effects of electrodes on ferroelectric properties of PNZT films prepared by sol-gel method [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 78: 258-261.

[19] 王荣津, 等. 水声材料手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1983.