# 物理学报 Acta Physica Sinica



交联聚丙烯压电驻极体的压电性能及振动能量采集研究 武丽明 张晓青 Piezoelectric property of cross-linked polypropylene piezoelectret and its application in vibration energy harvester Wu Li-Ming Zhang Xiao-Qing

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 177701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.177701 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177701 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I17

# 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

#### 极化电压对聚丙烯压电驻极体膜压电性能的影响

Influence of polarization voltage on piezoelectric performance of polypropylene piezoelectret films 物理学报.2014, 63(15): 157703 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157703

#### 钛酸锶钡材料在外加电场作用下的拉曼光谱研究

Raman spectra studies on (BaSr)TiO<sub>3</sub> ceramics under dc electric fields 物理学报.2013, 62(23): 237702 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.237702

#### 聚丙烯压电驻极体膜的压电和声学性能研究

Piezoelectric and acoustic behavior of polypropylene piezoelectret films 物理学报.2013, 62(16): 167702 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167702

#### CaTiO3 基微波介质陶瓷的频率温度稳定性

Resonant frequency temperature stability of CaTiO<sub>3</sub> based microwave dielectric ceramics 物理学报.2013, 62(11): 117702 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.117702

### 铌酸钾钠基无铅透明陶瓷制备及性能

Preparation and performances of KNN-based lead-free transparent ceramics 物理学报.2012, 61(19): 197703 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.197703

# 交联聚丙烯压电驻极体的压电性能及 振动能量采集研究<sup>\*</sup>

武丽明 张晓青

(上海市特殊人工微结构材料及技术重点实验室,同济大学物理科学与工程学院,上海 200092)

(2015年4月7日收到;2015年5月4日收到修改稿)

以电子束辐照交联聚丙烯 (IXPP) 泡沫薄板为原材料, 首先利用热压工艺对微观结构进行改性, 然后采用 电晕充电方法对样品实施极化处理, 使之具有压电效应, 成为压电驻极体. 通过准静态和动态压电系数  $d_{33}$ 、 复电容谱, 以及等温衰减的测量, 研究了 IXPP 压电驻极体膜的机电耦合性能; 同时考察了基于 IXPP 压电驻 极体膜的振动能量采集器在 {3-3} 模式下对环境振动能的俘获. 结果表明, IXPP 压电驻极体的准静态压电 系数  $d_{33}$  可高达 620 pC/N; 厚度方向的杨氏模量和品质因数 (FOM,  $d_{33} \cdot g_{33}$ ) 分别是 0.7 MPa 和 11.2 GPa<sup>-1</sup>; 在 50, 70 和 90 °C 下进行等温老化, 经过 24 h 后, IXPP 压电驻极体膜的准静态压电系数  $d_{33}$  分别降低到初始 值的 54%, 43% 和 29%; 采用面积为 3.14 cm<sup>2</sup> 的 IXPP 压电驻极体膜为换能元件, 当振子质量为 25.6 g, 振动 频率为 820 Hz 时, 振动能量采集器在匹配负载附近可以输出高达 65  $\mu W/g^2$ 的功率.

关键词: 交联聚丙烯压电驻极体, 压电性能, 能量采集 PACS: 77.84.-s, 77.55.-g, 84.60.-h

#### **DOI:** 10.7498/aps.64.177701

## 1引言

随着低功耗电子器件和自主无线传感系统的 不断发展,能量收集技术愈来愈受到科学家和工程 技术人员的关注<sup>[1-7]</sup>.在环境振动能量采集器中 被广泛应用的压电材料包括压电陶瓷(例如PZT) 和铁电聚合物 PVDF<sup>[1-6]</sup>.新型压电材料的开发必 将推动振动能量采集器的发展.压电驻极体,也称 为铁电驻极体,是一种新型的人工微结构聚合物 基压电材料.它的压电性源于双极性空间电荷在 聚合物基体上的取向排列,以及材料特殊的微孔 结构<sup>[8-10]</sup>.压电驻极体膜的压电系数*d*<sub>33</sub>不仅比 PVDF高出两个量级以上,而且相对于陶瓷材料, 它还具有质轻、柔韧性良好等特点,可以制成任意 的形状和尺寸.另外,由于压电驻极体膜的品质因数(FOM, *d*<sub>33</sub>·*g*<sub>33</sub>)比压电陶瓷和PVDF铁电薄膜 高数个量级<sup>[11,12]</sup>,所以压电驻极体在振动能量采 集中具有明显的优势<sup>[13]</sup>.近期的文献报道线性聚 丙烯(PP)压电驻极体膜在{3-3}振动模式的激励 下能够输出6μW的能量<sup>[14-16]</sup>.因此,研究开发高 性能压电驻极体膜对这类材料在绿色微能源领域 的应用具有重要的意义.

前期的研究发现,与线性聚丙烯 (PP) 压电驻 极体膜相比较,辐照交联聚丙烯 (IXPP) 压电驻极 体膜在热稳定性、机械性能和电学性能方面都表现 出较好的性能<sup>[9,17,18]</sup>.因此,本文以交联聚丙烯为 研究对象,首先考察 IXPP 压电驻极体膜的压电性 能,然后对基于 IXPP 压电驻极体膜的振动能量采 集器进行讨论.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 51173137 和 11374232)和中央高校基本科研(批准号: 同济大学 2014)资助的课题.

<sup>†</sup>通信作者. E-mail: x.zhang@tongji.edu.cn

<sup>© 2015</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

### 2 实验工作

#### 2.1 IXPP压电驻极体膜的制备

研究中采用商品 IXPP 泡沫薄板为原材料, 其 厚度和面密度分别为 1.5 mm 和 0.086 kg/m<sup>2</sup>.为了 测量 IXPP 样品的凝胶含量, 我们首先称量样品的 初始质量  $m_0$ ; 然后将样品浸入沸腾的 P-二甲苯液 体中冷凝回流 6 h, 在这一过程松散的分子链被提 取到 P-二甲苯溶液中, 而交联的网状分子链仍旧保 留在样品中; 最后把样品从 P-二甲苯溶液中取出 置于真空箱中干燥 24 h 后称重  $m_1$ .凝胶含量 $\Phi_{gel}$ 则通过下式计算获得:  $\Phi_{gel} = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%$ <sup>[17]</sup>.通 过测量发现本研究中的 IXPP 样品膜的凝胶含量 是 50.0%. 图 1 (a) 所示为 IXPP 样品在微结构改性 前断面的 SEM 图像. 由图 1 (a) 可以看出 IXPP 样 品是由大量的圆形或六面体孔洞构成, 其中孔洞 的直径最大可以达到 300 μm, 孔壁的厚度大约几 微米. 我们通过物理方法对薄膜的微结构进行了 改性: 将 IXPP 薄板放在平板硫化机中, 在 100 °C 和 15 MPa 的条件下热压 10 min, 然后再经过冷压, 得到改性后的 IXPP 膜. 图 1 (b) 为经过热压过程后 IXPP 膜断面的 SEM 图像. 由图 1 (b) 可以看出, 热 压膜的厚度减小到 180 μm 左右, 而孔洞的形状由 圆形变为扁平的圆盘形. 这种孔洞形貌不仅可以增 强 IXPP 膜的储电能力, 而且能够降低膜厚度方向 的压缩模量, 进而显著提升膜的压电效应<sup>[9,17,18]</sup>.



图 1 (网刊彩色) 交联聚丙烯膜的断面扫面电镜图 (a) 微结构改性前; (b) 微观结构改性后 Fig. 1. (color online) SEM images of the cross-sections of the IXPP films as received (a) and after the microstructure modification (b).

微孔膜必须经过恰当的极化处理才能获得压 电效应,成为压电驻极体.因此,我们采用三电极 电晕极化装置对微结构改性后的IXPP膜进行了极 化处理.实验中采用的电晕电压和栅网电压分别是 -25 kV和-10 kV,充电时间为60 s.为了测量膜 的压电性能,极化后的IXPP膜通过真空蒸镀方法 在两面覆上约100 nm厚的铝电极.

#### 2.2 准静态压电系数 d<sub>33</sub> 的测量

实验中我们利用正压电效应来确定样品膜的 准静态压电系数 $d_{33}$ .首先将样品膜置于试样架上, 然后将质量为m的砝码加在样品上,利用静电计 (Keithley 6514)测量样品膜电极上的感应电荷量 在砝码加载或卸载过程中的变化量Q,利用公式  $d_{33} = \frac{Q}{mg}$ 来确定样品的准静态压电应变常数 $d_{33}$ , 其中g为重力加速度<sup>[19]</sup>.为了消除加载砝码过程 的附加冲量对数据的影响,本文的数据是在卸载砝码10 s时记录的数据. IXPP压电驻极体膜的准静态压电电压常数  $g_{33}$  可以通过式  $g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}$ 获得,其中 $\varepsilon_0$ 为真空介电常数, $\varepsilon_r$ 为相对介电常数.通过改变加在样品上的砝码质量,可以获得样品压电系数  $d_{33}$ 的压强特性.

## 2.3 IXPP 压电驻极体膜动态压电系数 *d*<sub>33</sub> 的测量

IXPP压电驻极体膜动态压电系数 d<sub>33</sub> 的测量 同样采用材料的正压电效应.为了测量样品的动态 d<sub>33</sub> 数值,将质量块和样品同时放在振动台上, 通过振动台施加不同频率的力,测量在不同频率 下的感应电荷量<sup>[20,21]</sup>.图2为测量动态 d<sub>33</sub> 的原理 图<sup>[22]</sup>,由信号发生器产生的不同频率的信号经过 功率放大器放大后驱动振动台,利用电荷放大器 测量样品电极上感应电荷的变化值,采用替代的 方法用振动计 (VM-6370) 测量加速度a,通过公式 F = ma计算出不同频率下加载到样品上的力.由  $d_{33} = Q_{rms}/F_{rms}$ 计算出薄膜的动态压电系数,其 中 $Q_{rms}$ 和 $F_{rms}$ 表示感应电荷量以及施加的力的有 效值.



图 2 动态压电系数和能量采集测试系统的示意图 (线路 1:动态压电系数测试;线路 2:能量采集测试<sup>[22]</sup>) Fig. 2. Schematic for measurements for the dynamic piezoelectric d<sub>33</sub> coefficient and the output power from

energy harvesters: line 1 is for the measurements of dynamic  $d_{33}$  coefficients; line 2 is for the measurements of energy harvesting<sup>[22]</sup>.

#### 2.4 IXPP 压电驻极体复电容谱的测量

IXPP 膜的压电性与其力学和介电性能紧密相关. 通过测量压电驻极体膜的介电谐振谱可获得材料的杨氏模量、机电耦合系数、动态压电系数 d<sub>33</sub>等参数.本研究中利用高精度阻抗分析仪 (Agilent 4294A)测量压电驻极体膜在自由振动模式下的复电容的频率谱.

#### 2.5 IXPP能量采集的测量

测量能量采集器输出能量的装置与测量动态 压电系数 d<sub>33</sub>的基本一致,实验中测量在不同振动 频率激励下流过负载电阻 R<sub>l</sub>的电荷量,获得不同 频率和负载条件下 IXPP 压电驻极体膜的输出功率 P<sub>out</sub>. P<sub>out</sub> 通过以下公式获得<sup>[15]</sup>,

$$P_{\rm out} = R_l I^2 = R_l \omega^2 Q_{\rm rms}^2, \tag{1}$$

其中I是流过负载的电流, $\omega$ 是振动的角频率.归 一化的输出功率 $P_n$ 为,

$$P_n = P_{\text{out}} \left(\frac{g}{a}\right)^2,\tag{2}$$

其中 $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ 为重力加速度, a为实际加速的 有效值.

在共振频率和匹配负载的条件下,能量采集器 可以输出最多的电能.样品的共振角频率ω<sub>n</sub>由下 式确定:

$$\omega_n = \sqrt{\frac{Y_3 A}{tm}},\tag{3}$$

其中m为振子质量, t为薄膜厚度. 而匹配负载 Ropt为

$$R_{\rm opt} = \frac{1}{\omega_n c},\tag{4}$$

其中C为样品的电容.

#### 3 结果与讨论

#### 3.1 IXPP压电驻极体膜的性能

在压电驻极体的实际应用中,材料压电系数 的压强特性是评价样品压电性能的重要指标之一. 图 3 是 IXPP 膜的准静态压电系数 d<sub>33</sub> 与施加在样 品上的压强的关系曲线.实验的压强范围是 0.1 到 15 kPa. 从图中可以看出,在 0.1 至 1.3 kPa 的小压 强范围内,压电系数 d<sub>33</sub> 与压强之间呈非线性关系: d<sub>33</sub> 值随压强的增大先下降后上升.样品在 0.1, 0.2 和 1.3 kPa 下的准静态压电系数 d<sub>33</sub> 分别为 767, 517 和 640 pC/N.这种非线性关系可能与 IXPP 不平整 的表面形貌有关,相关文献中也有类似现象的报 道<sup>[21]</sup>.在 1.3 至 15 kPa 的较大压强范围内, IXPP 样品的压电系数 d<sub>33</sub> 保持良好的稳定性,其数值变 化的范围在 5% 之内,这与文献中报道的一致<sup>[17]</sup>.



图 3 IXPP 压电驻极体膜样品的准静态压电系数 d<sub>33</sub> 与 压强的关系图

Fig. 3. Quasi-static piezoelectric  $d_{33}$  coefficient of IXPP film sample as a function of applied pressure.

图4是IXPP压电驻极体样品的压电响应与频 率之间的关系图. 从图中可以看出, 在发生谐振之 前, IXPP样品的压电系数 d33 随着振动频率的增 加而逐渐增大,这主要是由IXPP压电驻极体膜在 小压强范围内的非线性效应引起的. 在实验中, 由 信号发生器产生固定输出电压的信号,并经过功率 放大器放大之后驱动振动台. 由于不同频率下的输 出信号电压值一定,但振动台的振动加速度与振动 频率有关,导致样品的振动加速度(或所受到的动 态力) 随振动频率发生变化. 经测量发现, 在 90 Hz 至750 Hz的测试频率范围内,施加在样品上的压 强为0.39 kPa(90 Hz)到0.12 kPa(750 Hz). 在这个 压强范围, IXPP压电驻极体膜的 d<sub>33</sub>表现出明显 的非线性(如图3所示). 图4中样品的面积为3.14 cm<sup>2</sup>, 施加在 IXPP 样品上的砝码质量是 25.6 g, 在 此条件下,样品的谐振频率出现在800 Hz;在共振 频率之后,样品的压电响应如理论预期的一样急剧 下降.



图 4 IXPP 压电驻极体膜样品的压电系数 d<sub>33</sub> 与频率的 关系图

Fig. 4. Piezoelectric  $d_{33}$  coefficient of IXPP film sample as a function of frequency.

图 5 所示为在不同温度下老化的 IXPP 压电驻极体样品的准静态压电系数 d<sub>33</sub> 与老化时间的关系图.由图中可以看出,所有样品的 d<sub>33</sub> 数值在老化的初始阶段都有一个非常明显的衰减过程,但是之后均趋于平缓.图5 还显示,随着老化温度的提高,IXPP 样品的热稳定性逐步下降:在50,70和90°C 的老化温度条件下,样品经过24 h后,其准静态压电系数 d<sub>33</sub> 分别降至初始值的54%,43%和29%.文献中报道的线性聚丙烯 (PP) 压电驻极体膜在 90°C 下经历 30 min 的老化处理,其剩余的压电系数 d<sub>33</sub> 只有初始值的17% 左右<sup>[23]</sup>,说明本研

究中的IXPP压电驻极体膜的热稳定性明显优于 线性PP.



图5 IXPP 压电驻极体膜样品的准静态压电系数 d<sub>33</sub> 的 等温衰减图

Fig. 5. Isothermal decay of quasi-static piezoelectric  $d_{33}$  coefficient of IXPP film samples at annealing temperatures of 50, 70 and 90 °C.

近些年来,介电谐振谱测量技术已被广泛用于确定压电驻极体材料的杨氏模量、相对介电常数、机电耦合系数,以及动态压电系数 $d_{33}$ 等材料的性能参数.图6是IXPP压电驻极体膜样品在厚度自由振动模式下的复电容谱.测量的频率范围是1kHz至1MHz,样品的面积为3.14 cm<sup>2</sup>,样品厚度是183  $\mu$ m.在双面自由振动的厚度伸缩(TE)模式下,IXPP压电驻极体膜样品的复电容 $\tilde{C}(f)$ 可以表示为<sup>[24,25]</sup>

$$\tilde{C}(f) = C' - iC'' = 1/(i\omega Z(\omega))$$

$$= \frac{\varepsilon A}{t} \frac{1}{1 - k_t^2 \frac{\tan\left(\frac{\omega}{4f_a}\right)}{\omega/4f_a}},$$
(5)

其中, C', C'',  $\varepsilon$ ,  $\omega$ , A,  $t \approx f_a \beta$ 别是电容实部, 电容虚部, 介电常数, 角频率, 样品面积, 样品厚度和反谐振频率. 压电驻极体膜的反谐振频率  $f_a$ , 杨氏模量 $Y_3$ , 材料体密度 $\rho$ 以及厚度t之间的关系为

$$f_{\rm a} = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{Y_3}{\rho}} \tag{6}$$

从复电容谱图中获得反谐振频率,并利用测量得到的样品厚度和体密度,就可以由(6)式计算出IXPP 压电驻极体样品厚度方向的杨氏模量.如图6所示, IXPP压电驻极体样品的反谐振频率为102 kHz,由 此计算出的杨氏模量 $Y_3 = 0.7$  MPa.利用具有复 数处理能力的拟合软件,我们用最小二乘法对复电 容数据进行了拟合<sup>[25]</sup>,从而获得样品的相对介电 常数 $\varepsilon_r$ 和机电耦合系数 $k_t$ 分别为1.6和0.08.与无 机压电材料 (例如PZT-5A:~1700)和铁电聚合物 PVDF(~12)相比, IXPP压电驻极体膜的相对介电 常数非常小.因此,如下文所述,若压电应变常数  $d_{33}$ 相同, IXPP压电驻极体膜的压电电压常数 $g_{33}$ 将显著高于其他两类压电材料,进而获得较高的品 质因数.



图 6 (网刊彩色) IXPP 压电驻极体膜样品的复电容谱图 Fig. 6. (color online) Dielectric resonance spectrum for an IXPP piezoelectret sample.

压电材料的选择是振动能量采集器设计的 关键.针对具体的应用条件,人们采用不同的品 质因数来比较压电材料的优劣.通常,当输入 的机械力为定值时,压电应变系数 $d_{33}$ 和压电电 压系数 $g_{33}$ 的乘积用来表征压电材料的品质因数 (FOM =  $d_{33} \cdot g_{33}$ )<sup>[13]</sup>.在较低频率下,当机械力施 加在压电材料上,压电材料产生的电能*P*可以由以 下公式得到:

$$P = \frac{1}{2} \frac{d_{33}^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \cdot F^2 \cdot \frac{t}{A} \cdot f$$
$$= \frac{1}{2} (d_{33} \cdot g_{33}) \cdot F^2 \cdot \frac{t}{A} \cdot f, \qquad (7)$$

其中 $\varepsilon_0$ 为真空介电常数,  $\varepsilon_r$ 为相对介电常数, F为 施加的力, f为振动频率,  $g_{33} = d_{33}/\varepsilon_0\varepsilon_r$ .由(7) 式可以看出, 对于厚度和面积相同的压电材料, 当 输入的机械力和频率为定值时, 品质因数FOM 较 大的压电材料会产生更多的电能.利用 $d_{33}$ 值和1 kHz下材料的相对介电常数, 经计算得到的IXPP 压电驻极体膜的品质因数FOM为11.2 GPa<sup>-1</sup>.这 一数值是文献报道的线性PP压电驻极体膜的品质 因数 (FOM: 8.6 GPa<sup>-1</sup>)<sup>[11,12]</sup>的1.3 倍, 说明IXPP 压电驻极体膜在能量采集中具有比线性PP更大的 优势.由于在谐振频率之前, IXPP压电驻极体膜 的相对介电常数随频率的变化而改变的数值较小 (例如在1 kHz 至10 kHz 范围内,相对介电常数的 变化值大约在0.4%以内),所以计算中我们采用的 是1 kHz 下相对介电常数的测量值.

## 3.2 基于IXPP压电驻极体膜的振动能 量采集

图 7 是不同负载条件下基于 IXPP 压电驻极体 膜的振动能量采集器的归一化输出功率与振动频 率之间的关系图. IXPP 压电驻极体样品的面积为 3.14 cm<sup>2</sup>, 振子质量为25.6 g, 准静态压电系数 d<sub>33</sub> 为620 pC/N, 样品在1 kHz 下的电容是23.3 pF. 在 短路条件下, 通过测量样品的输出电荷与振动频率 之间的关系图可以获得样品的共振角频率, 然后利 用(4) 式得到匹配负载电阻. 经计算, 图 7 中样品的 匹配负载约为9 MΩ. 如图 7 所示, 在匹配负载附 近, 基于 IXPP 压电驻极体的振动能量采集器输出 的最大功率为65 μW/g<sup>2</sup>. 从图 7 还可以看出, 在共 振频率之前, 振动能量采集器输出的功率随着频率 的增加而增加; 而当高于共振频率时, 输出功率急 剧下降.



图 7 基于 IXPP 压电驻极体膜的振动能量采集器在最佳 负载附近的归一化输出功率与振动频率之间的关系曲线. 其中散点为实验数据,实线是 duToit 模型的拟合曲线 Fig. 7. Normalized output power as a function of vibration frequency for a IXPP sample at the optimum load resistance. The scatter is the measured data, and the solid line is the simulation curve.

利用 duToit 提出的基于压电材料的能量采集 模型<sup>[26]</sup>,我们将实验结果与理论计算值进行了比 较.图8是 duToit 模型的示意图,其中 *R*<sub>p</sub> 为漏电 阻,其值远远小于负载电阻 *R*<sub>l</sub>, *v* 为输出电压, *w*<sub>B</sub> 为基底的位移, *w* 为振子相对于基底的位移.该系 统的控制方程为

$$\ddot{w} + 2\zeta_{\rm m}\omega_N\dot{w} + \omega_N^2w - \omega_N^2d_{33}v = -\ddot{w}_{\rm B},\qquad(8)$$

$$R_{eq}C_{p}\dot{v} + v + mR_{eq}d_{33}\omega_{N}^{2}\dot{w} = 0, \qquad (9)$$

其中 $\omega_n$ 为共振角频率,  $R_{eq}$ 为等效负载电阻 ( $R_{eq} \approx R_l$ ). 从而获得能量采集器的输出功率  $P_{out}$ 为

$$\left| \frac{P_{\text{out}}}{(\ddot{w}_{\text{B}})^2} \right|$$
  
= $m^2 d_{33}^2 R_{\text{e}q} \omega^2 \times \{ [1 - (1 + 2\zeta_{\text{m}} r)\Omega^2]^2 + [(1 + k_{\text{e}}^2)r\Omega + 2\zeta_{\text{m}}\Omega - r\Omega^3]^2 \}^{-1}, \quad (10)$ 

其中,  $\Omega = \omega/\omega_n$ ,  $k_e$ 为耦合系数,  $r = \omega_n R_{eq}C_p$ . 图7中的实线是 duToit 模型的拟合曲线,由此获 得的压电系数  $d_{33}$ 和机械阻尼系数  $\zeta_m$ 分别为 490 pC/N和0.08.由于 IXPP压电驻极体的  $k_e$  值非常 小,因此在拟合时忽略了  $k_e^2$  项,其他数据采用测量 值.通过比较发现实验值与模型吻合得非常好.



图 8 基于压电材料的振动能量采集器的一维模型 [26]. 其中  $R_p$  为漏电阻,  $R_l$  为负载电阻, v 为输出电压,  $w_B$  为 基底的位移, w 为振子相对于基底的位移

Fig. 8. General 1-D model of piezoelectric vibration energy harvester <sup>[26]</sup>.  $R_{\rm p}$  is the piezoelectric leakage resistance,  $R_{\rm l}$  the load resistance, v the output voltage,  $w_{\rm B}$  the base displacement, and whe seismic displacement relative to the base.

图 9 是在负载电阻为 9 MΩ 和振动频率为 800 Hz 的条件下, 一个 IXPP 压电驻极体膜样品的归一 化输出能量与振子质量之间的关系曲线. 由图中可 以看出, 归一化输出能量随着振子质量的增加急剧 增大, 二者呈二次方指数关系, 此结果与 duToit 理 论模型一致.

图 10 是在不同频率下, 能量采集器的归一化 输出能量与负载电阻之间的关系曲线. 由图中可 以看出, 在任一振动频率下都存在一个最佳负载电 阻, 能量采集器在这一负载电阻下能够输出最大功 率. 与图7所示的实验结果相比较, 图9中800 Hz 下输出的最大功率数值较小, 这是因为图9中采用 的IXPP压电膜样品的灵敏度比较低.



图 9 振动能量采集器的归一化输出功率与振子质量的关 系曲线

Fig. 9. Normalized output power as a function of seismic mass for a IXPP sample at the optimum load resistance and resonance frequency.



图 10 振动能量采集器的归一化输出功率与负载的关系 曲线

Fig. 10. Normalized output power as a function of load resistance for a energy harvester based on IXPP piezoelectret film.

#### 4 结 论

通过热压处理和电晕极化,成功制备出了 IXPP压电驻极体膜. 结果表明,IXPP压电驻极 体膜的准静态压电系数 $d_{33}$ 可高达620 pC/N;厚度 方向的杨氏模量和品质因数(FOM, $d_{33}$ · $g_{33}$ )分别 是0.7 MPa和11.2 GPa<sup>-1</sup>;在50,70和90°C下进 行等温老化,经过24 h后,IXPP压电驻极体的准 静态压电系数 $d_{33}$ 数值分别降低到初始值的54%, 43%和29%;采用面积为3.14 cm<sup>2</sup>的IXPP压电驻 极体膜为换能元件,当振子质量为25.6 g和振动频 率为820 Hz时,样品在最佳负载(9 MΩ)附近可以 输出高达65  $\mu$ W/ $g^2$ 的功率.

作者感谢德国达姆斯塔特工业大学Gerhard M. Sessler 教授的有益讨论.

#### 参考文献

- Erturk A, Inman D J 2011 Piezoelectric Energy Harvesting (New York: John Wiley& Sons) pp19–48
- [2] Mitcheson P D, Rao G K, Green T C 2008 Proc. IEEE
   96 1457
- [3] Cook-Chennault K A, Thambi N, Sastry A M 2008 Smart Mater. Struct. 17 043001
- [4] Guan M J, Liao W H 2007 Smart Mater. Struct. 16 498
- [5] Okamoto H, Suzuki T, Mori K, Cao Z, Onuki T, Kuwano H 2007 Int'l. J. Energy Res. 33 1180
- [6] Fan K Q, Xu C H, Wang W D, Fang Y 2014 Chinese Phys. B 23 084501
- [7] Wu S H, Du L D, Kong D Y, Ping H Y, Fang Z, Zhao Z 2014 Chin. Phys. B 23 044302
- [8] Bauer S, Gerhard-Multhaupt R, Sessler G M 2004 Phys. Today 57 37
- [9] Zhang X Q, Zhang X W, You Q, Sessler G M 2014 Macromol. Mater. Eng. 299 290
- [10] Cao G X, Zhang X, Sun Z L, Wang X W, Lou K X, Xia Z F 2010 Acta Phys. Sin. 59 6514 (in Chinese) [曹功勋, 张晓青, 孙转兰, 王学文, 娄可行, 夏钟福 2010 物理学报 59 6514]
- [11] Sessler G M, Hillbenrand J 2013 Appl. Phys. Lett. 103 122904
- [12] Zhang T L, Huang X, Zheng K, Zhang X W, Wang Y J, Wu L M, Zhang X Q, Zheng J, Zhu B 2014 Acta Phys. Sin. 63 157703 (in Chinese) [张添乐, 黄曦, 郑凯, 张欣 梧, 王宇杰, 武丽明, 张晓青, 郑洁, 朱彪 2014 物理学报 63 157703]

- [13] Xu R, Kim S G 2012 PowerMEMS 2012 Atlanta, GA, USA, December 2–5, 2012, pp.464–467
- [14] Anton S R, Farinholt K M 2012 Proc. of SPIE 8341 83410G
- [15] Pondrom P, Hillenbrand J, Sessler G M, Bös J, Melz T 2014 Appl. Phys. Lett. 104 172901
- [16] Anton S R, Farinholt K M, Erturk A 2014 J. Intell. Mater. Syst. Struct. 25 1681
- [17] Zhang X, Huang J, Chen J, Wan Z, Wang S, Xia Z 2007 Appl. Phys. Lett. **91** 182901
- [18] Zhang X, Pan D, Wang X, Cao G, Sun Z, Xia Z 2011 J. Electrostact 69 554
- [19] Hillenbrand J, Sessler G M 2000 IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 7 537
- [20] Kressmann R 2001 J. Appl. Phys. 90 3489
- [21] Hillenbrand J, Sessler G M 2004 IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 11 72
- [22] Zhang X, Wu L M, Sessler G M, "Energy harvesting from vibration with cross-linked polypropylene piezoelectrets" to be published
- [23] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M 2007 J. Appl. Phys. 101 054114
- [24] Neugschwandtner G S, Schwödiauer R, Vieytes M, Bauer-Gogonea S, Bauer S, Hillenbrand J, Kressmann R, Sessler G M, Paajanen M, Lekkala J 2000 Appl. Phys. Lett. 77 3827
- [25] Mellinger A 2003 IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 10 842
- [26] DuToit N E, Wardle B L, Kim S 2005 Intergr. Ferroelectr. 71 121

# Piezoelectric property of cross-linked polypropylene piezoelectret and its application in vibration energy harvester\*

Wu Li-Ming Zhang Xiao-Qing<sup>†</sup>

(Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology & School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

( Received 7 April 2015; revised manuscript received 4 May 2015 )

#### Abstract

Piezoelectrets, also known as ferroelectrets, are space-charge electrets based polymer foams with strong piezoelectric effect. The piezoelectric effect in piezoelectrets originates from the regularly arranged dipolar space charges in the polymer matrix, achieved by properly charging the specific foam structure. The large figure of merit (FOM,  $d_{33} \cdot q_{33}$ ) in piezoelectrets implies that such kinds of materials are promising candidates in energy harvesters. In this article, the electron-irradiated cross-linked polypropylene (IXPP) foam sheets are rendered piezoelectric (i.e. to become piezoelectrets) by modification of the microstructure using hot-pressing process and polarization using corona charging at room temperature. The electromechanical properties of the fabricated IXPP piezoelectrets are investigated by measurements of quasi- and dynamic piezoelectric  $d_{33}$  coefficients, dielectric resonance spectrum, and isothermal decay at elevated temperatures. The energy harvesting from vibrations by using the IXPP piezoelectret films, at various vibration frequencies, load resistances, and seismic masses, are also studied. Results indicate that the quasi-static piezoelectric  $d_{33}$  coefficients of IXPP films up to 620 pC/N can be achieved. The variation of quasi-static piezoelectric  $d_{33}$  coefficient is dependent on the applied pressures, from 0.1 to 1.3 kPa, while it shows good linearity at larger pressures from 1.3 to 15 kPa. The typical values of Young's modulus in the thickness direction and the figure of merit (FOM) are 0.7 MPa and 11.2 GPa<sup>-1</sup>, respectively. The  $d_{33}$  coefficients will drop to 54%, 43%, 29% of the initial values after annealing the samples for 24 h at 50, 70, 90 °C, respectively. At an exciting frequency of 820 Hz, the normalized output power of 65  $\mu W/g^2$  is obtained from an IXPP film with an area of  $3.14 \text{ cm}^2$  and a seismic mass of 25.6 g around the optimum load resistance. Such thin, light and flexible IXPP piezoelectret films may be applied in vibration energy harvesters for powering low-power electronic devices.

Keywords: cross-linked polypropylene piezoelectrets, piezoelectricity, energy harvesting PACS: 77.84.–s, 77.55.–g, 84.60.–h DOI: 10.7498/aps.64.177701

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51173137, 11374232), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. Tongji University 2014).

 $<sup>\</sup>dagger$  Corresponding author. E-mail: x.zhang@tongji.edu.cn