

基于无铅钛酸钡/石墨烯/PDMS 三相复合压电纳米发电机的研究

罗翠线¹, 王莹², 李朋伟³

(1. 山西财经大学信息学院, 山西太原 030006; 2. 山西大学物理电子工程学院, 山西太原 030006;
3. 太原理工大学信息与计算机学院, 山西太原 030024)

摘要: 本文利用固相法合成了无铅钛酸钡(BaTiO_3 , BTO)纳米颗粒, 并将其与不同含量的石墨烯(Graphene Oxide, GO)和聚二甲基硅氧烷(PolyDimethylSiloxane, PDMS)进行复合制备成薄膜. GO材料作为碳基导电相形成复合材料中的微电容, 提高了复合材料的压电性能. 对GO含量为0.6 wt%的 BaTiO_3 /Graphene/Polydimethylsiloxane (BTO/GO/PDMS)复合薄膜的电学和铁电性能进行了测试与分析. 实验结果表明: 所制备的BTO/GO/PDMS复合薄膜的介电常数为185, 剩余极化强度高达每平方米 $13.47 \mu\text{C}$ (高于纯相的 BaTiO_3 /Polydimethylsiloxane (BTO/PDMS)复合薄膜). BTO/GO/PDMS基纳米复合薄膜发电机的开路电压是BTO/PDMS基纳米发电机的2.78倍. 基于上述研究成果, 这种无铅绿色友好型柔性复合材料在振动能量采集和集成铁电器件方面具有广泛的应用前景.

关键词: BaTiO_3 /GO/PDMS; 三相复合薄膜; 柔性压电材料; 纳米发电机

中图分类号: TM282

文献标识码: A

文章编号: 0372-2112(2022)09-2189-07

电子学报 URL: <http://www.ejournal.org.cn>

DOI: 10.12263/DZXB.20210409

Lead-Free Barium Titanate/Graphene Oxide /PDMS Three-Phase Composite Piezoelectric Nanogenerator

LUO Cui-xian¹, WANG Ying², LI Peng-wei³

(1. College of Information, Shanxi University of Finance and Economics, Taiyuan, Shanxi 030006, China;

2. College of Physics and Electronic Engineering, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China;

3. College of Information & Computer, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: A lead-free barium titanate(BaTiO_3 , BTO)/graphene Oxide(GO)/Polydimethylsiloxane(PDMS) three-phase high-performance piezoelectric composite film is prepared. GO is used as a carbon-based conductive phase material to form micro-capacitors in the ferroelectric composite film, which improves the piezoelectric performance of the composite films. When the GO concentration is 0.6 wt%, the electrical and ferroelectric properties of the composite films are measured. The experimental results show that the prepared BTO/GO/PDMS composite film has a dielectric constant of 185 and a residual polarization of $13.47 \mu\text{C}$ per square centimeter (higher than the pure phase BTO/PDMS composite film). The maximum open circuit voltage of the BTO/GO/PDMS nanocomposite film generator is 2.78 times that of the BTO/PDMS nanocomposite film generator. Based on the above research results, this lead-free green-friendly flexible composite material has great application prospects in vibration energy harvesting and integrated ferroelectric devices.

Key words: BaTiO_3 /GO/PDMS; three-phase composite film; flexible piezoelectric material; nanogenerator

1 引言

无铅压电薄膜因其具有良好的电学和铁电性能在纳米电子领域(如晶体管和纳米发电机)吸引了学者的广泛研究^[1-4]. 但是, 采用基于无铅氧化锌或氮化铝薄

膜发电机的性能比采用含铅基薄膜(铅钛酸铅($\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$)和铌镁酸铅($\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$))的性能低得多^[5,6]. 因此, 近年来新型无铅压电材料及其高性能复合材料(等于或者优于含铅材料)成为了研究热

点^[7-9]. 相比其他的无铅基压电材料, 基于钛酸钡(BaTiO₃, BTO)的复合材料具有结构简单, 制备方便, 超级传感力, 化学和机械稳定性以及能量收集和转换特性好的优势, 被认为是具有前景的新型压电陶瓷材料^[10,11].

近年来, 研究人员开始致力于将高分子聚合物(聚偏氟乙烯(Poly(Vinylidene Fluoride), PVDF), 聚二甲基硅氧烷(PolyDiMethylSiloxane, PDMS), 丝质蛋白)和碳基材料(石墨烯(Graphene Oxide, GO), 乙炔黑等)添加到BTO纳米压电薄膜中, 从而达到小巧灵活的效果并且提高了换能器的性能^[12]. 由BTO纳米颗粒, 高分子聚合物和碳基材料组成的压电复合物展现出了明显的柔韧性和相对较大的输出电压^[13]. Park等人利用水热法合成了BTO纳米颗粒(此方法成本低廉且方便, 可进行大面积生产), 并且与石墨烯复合制备出了复合发电机, 其开路电压可以达到3.0 V, 短路电流为300 nA^[14]. Kim提出了基于丝素蛋白的可生物降解的无铅铁电复合压电发电机, 其最大输出电压为2.2 V, 电流密度达到0.12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ^[15]. 但是, 碳基复合物或者高分子聚合物分布不均匀或者出现团聚的现象可能会降低复合材料的比表面积, 从而导致介电常数的减小. 因此, 对碳基导电材料和BTO复合材料的定量研究及其在自供电微器件中的应用研究是非常有价值的.

本文分别合成了BTO和BTO/GO基复合纳米材料, 并利用复合材料制造了基于BTO/GO/PDMS的高性能薄膜, 并分析GO浓度随复合薄膜的介电常数, 电导率和剩余极化值的变化规律. 同时, 研究BTO/GO/PDMS复合膜作为纳米发电机的性能, 并且从微纳尺度下分析了复合材料内部压电性能增强的原因. 这种高性能的无铅复合柔性薄膜材料可以在能量转换和收集方面替代铅基材料, 特别是应用于可穿戴设备.

2 复合材料的合成与表征

2.1 BTO/GO复合材料的制备

本实验中BTO纳米颗粒的合成采用的是固态法^[16]. 根据化学计量比称量TiO₂纳米颗粒和BaCO₃纳米粉末, 然后将两种原材料放在乙醇溶剂中, 利用球磨机进行混合搅拌10 h. 将混合物放在85℃的干燥箱中14 h. 最后, 1350℃的高温条件下在马弗炉中对样品煅烧4 h, 得到BTO材料. 将制备的BTO纳米颗粒(30 wt%)和GO(0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 wt%)添加到乙醇中继续研磨, 将两者充分混合均匀, 干燥后得到BTO/GO复合材料.

2.2 BTO/GO复合材料的表征

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope,

SEM)图是为了更好的研究所合成材料的形貌结构, 并确认BTO纳米颗粒在GO中的均匀分布. 图1(a)~图(f)分别为BTO, BTO/GO(0.2 wt%), BTO/GO(0.4 wt%), BTO/GO(0.6 wt%), BTO/GO(0.8 wt%)和BTO/GO(1.0 wt%)的形貌图. 图1(a)是纯相BTO纳米材料的SEM图, BTO材料的形貌尺寸均匀, 平均粒径为200±40 nm(图1(a)中插图). 图1(b)~(f)可以看出, 随着GO含量从0.2 wt%增加到1.0 wt%, 与之相对的SEM图中GO的含量也随之增多. 图1(g)为BTO纳米颗粒的透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)图, 样品的形状为圆形, 尺寸均匀, 平均粒径和图1(a)一样, 为200±40 nm. 材料表面的晶相条纹通过透射电子显微镜TEM和高分辨透射电子显微镜(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)来确定. BTO样品表面的晶格结构为0.17 nm, 与BTO的{011}平面相对应, 如图1(h)所示(图1(g)中区域‘1’的HRTEM图). 由BTO/GO复合材料的TEM图(图1(i))知, BTO和GO之间均匀混合. 图1(j)显示了BTO的晶格间距为0.17 nm, 对应于赤铁矿{011}平面, GO的晶格间距为0.34 nm, 对应于碳{001}平面.

X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)分析是为了研究GO, BTO和BTO/GO的晶相结构. GO, BTO和BTO/GO复合材料的XRD图如图2所示. GO的XRD图谱显示2 θ 峰出现在10.27°^[17](图2中黑色曲线). 纯的BTO材料为钙钛矿型四方晶体结构(卡片号:05-0626), 而且无任何杂峰, 如图2中金绿色曲线. 除了纯相BTO样品外, 所有的样品都可以看到2 θ =10.27°的衍射峰, 这与样品中添加的GO有关. 随着GO含量的增加, 可以观察到图2中2 θ =10.27°的峰值逐渐增强. 图中所有GO的峰值相对很低, 这说明复合材料中GO的含量非常低. 相反, BTO纳米颗粒具有高度结晶性和强衍射峰, 表明其在复合材料中的含量很高.

2.3 BTO/GO/PDMS复合薄膜的制备

首先将30 wt%的BTO纳米颗粒和不同含量的GO(0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 wt%)加入含有PDMS溶剂的容器中, 其中PDMS与固化剂的比例为10:1, 然后在常温下用玻璃棒搅拌, 使其充分混合均匀. 再将混合后的复合物滴在甩胶机上, 用1200 rpm的旋转速率旋涂在1.5 cm×1.5 cm的Si晶片上, 然后在常温下固化24 h. 固化后, 将BTO/GO/PDMS复合薄膜从Si衬底上剥离. 此后, 再将剥离后的BTO/GO/PDMS复合薄膜在80℃的25 kV/mm电场下极化10 h. 极化完后连接BTO/GO/PDMS复合薄膜到正负Cu电极, 利用聚苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene Terephthalate, PET)对其进行封装, 得到BTO/GO/PDMS纳米复合薄膜发电机(见图3).

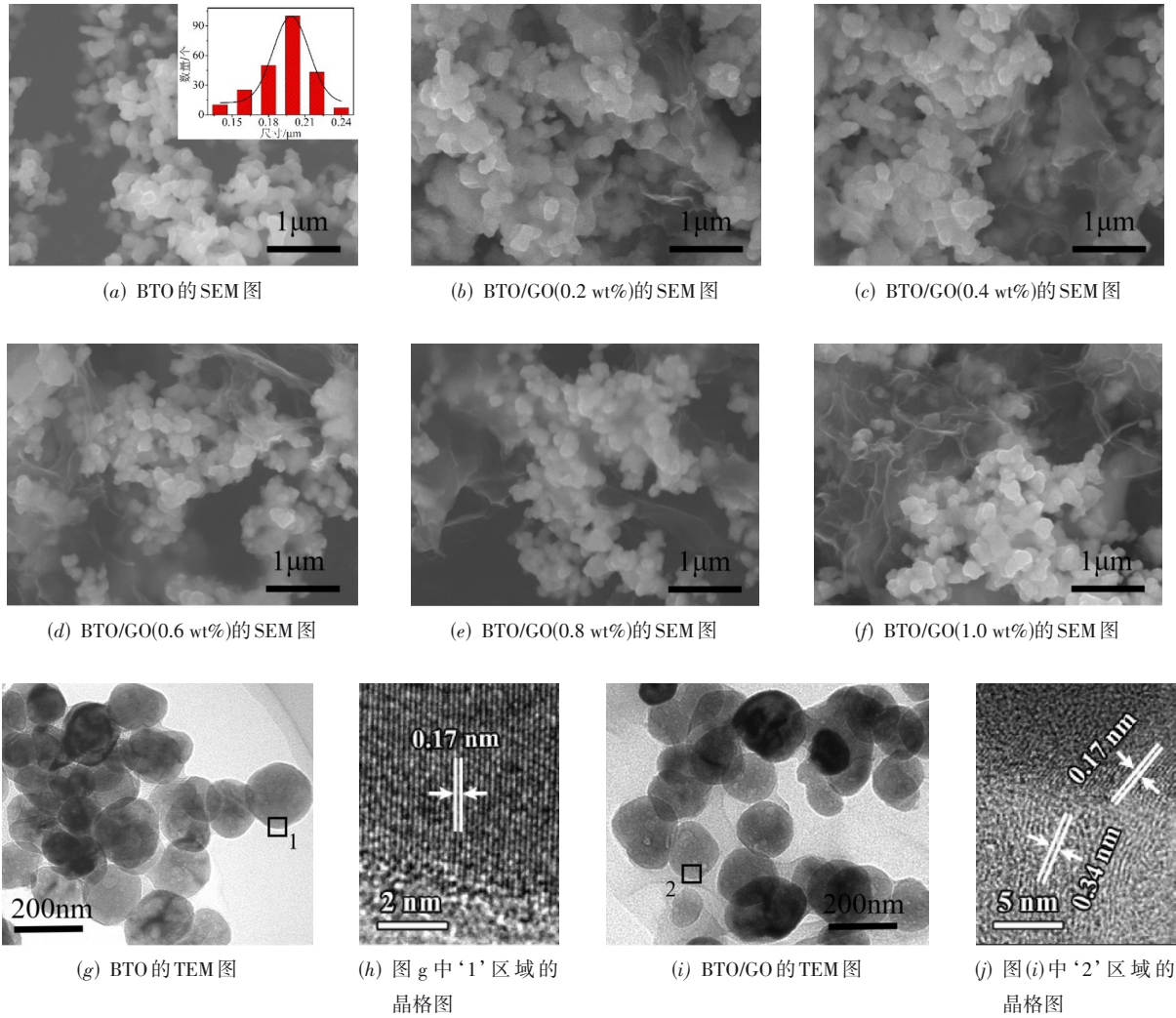


图1 BTO和BTO/GO复合材料的形貌结构

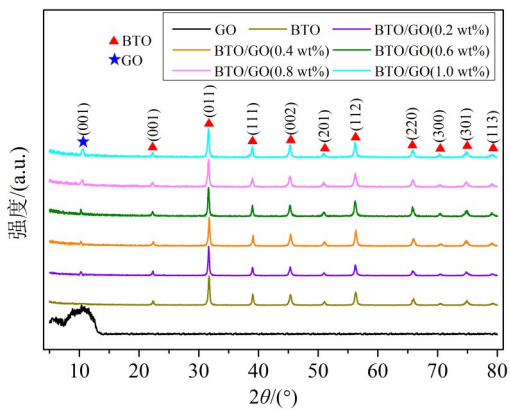


图2 BTO和BTO/GO复合材料的XRD图

3 BTO/GO/PDMS 复合薄膜发电机性能测试与分析

3.1 复合薄膜的电学和铁电性能测试

为了探讨填充物GO的效果并对掺入不同含量的GO进行比较,所有制作的BTO/GO/PDMS纳米复合薄膜发电机都受到了激振器机械压力作用.图4(a)为相同机械压力下BTO/GO/PDMS复合薄膜的开路电压曲线.随着GO含量的增大,可以观察到输出电压最初开始增大到7.71 V,但是这种趋势在GO含量为0.8 wt%时停止(如图4(a)中插图所示).当GO浓度为0.8 wt%时,BTO/GO/PDMS发电机的输出电压几乎下降了2倍,这个结果表明需要最佳的GO浓度才能从纳米发电机中

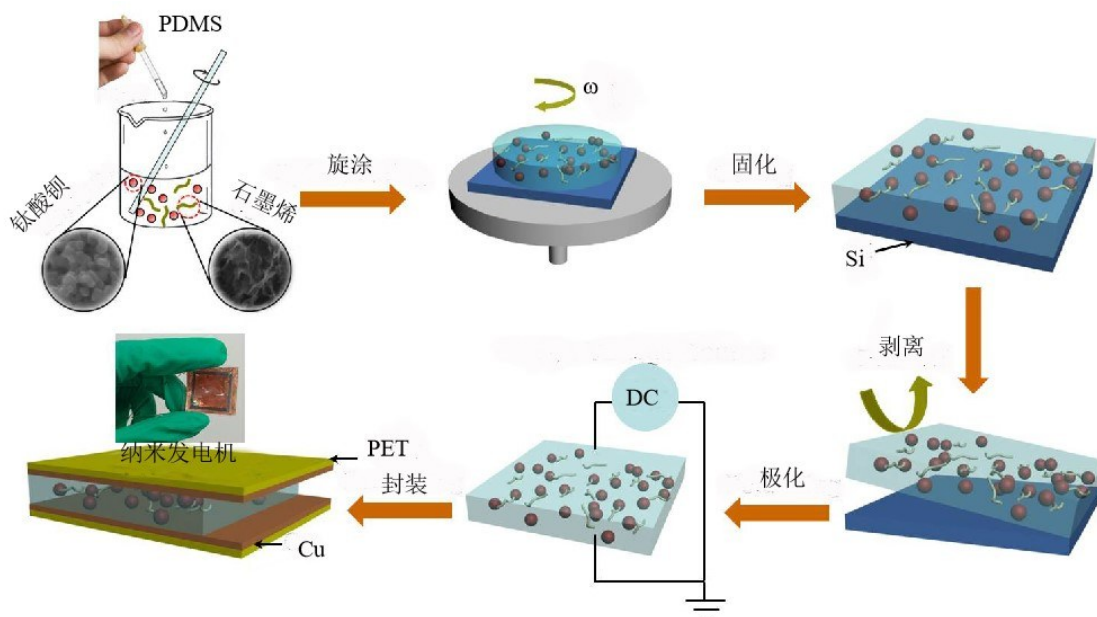


图3 BTO/GO/PDMS复合薄膜制备流程图

获得最大的能量。

图4(b)为BTO/GO/PDMS的介电常数随频率变化曲线。从图中可观察到,GO浓度非常高时,其测试的介电常数的值相对较高,反之亦然。这种现象可能是因为材料结构内部产生了许多微电容^[18]。材料的介电常数与频率有着非常紧密的关系。在较低的频率下,介电常数相对较高。这种现象可以用著名的Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)定理解释,该极化和导体与绝缘体界面处的极化相关。相反,介电常数在较高的频率下几乎维持固定值,而该值主要由材料结构内的微电容决定^[19]。

图4(c)为复合材料的电导率随GO浓度的变化曲线。纳米材料中GO的浓度越高,复合薄膜的电导率相对越大。GO的质量分数分别是0 wt%、0.2 wt%和0.4 wt%时,复合材料的电导率以一个数量级进行线性增加。当GO浓度继续增大到0.6 wt%时,复合材料的交流电导率突然增大了两个数量级。值得注意的是,当GO的浓度大于0.6 wt%时,复合材料内部发生渗透现象,这时电导率随GO的浓度变化非常小,说明复合薄膜材料从绝缘相到导电相的转变^[20]。

进一步对复合薄膜的铁电性能进行测试,分析纳米材料内部电荷产生的影响。在电场强度为420 kV/cm时,对室温条件下BTO/GO/PDMS薄膜的双极极化回路曲线进行测试,如图4(d)所示。磁滞回线在高电压时饱和,这表明可以忽视泄漏电流对极化测量的外在影响。随着GO浓度从0增长到0.6 wt%,剩余极化强度显著变大。当GO含量达到0.6 wt%时,剩余极化强度为13.47 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,与纯相BTO相比,剩余极化

强度增长了近28%。然而,随着GO浓度从0.6 wt%增加到1.0 wt%,剩余极化强度急剧减小。所以在GO质量分数为0.6 wt%时薄膜实现了最佳的铁电性能,这与上述BTO/GO/PDMS复合发电机中的最佳GO浓度相对应。

3.2 纳米发电机的压电性能增强机理分析

图5为纳米复合薄膜发电机的压电性能增强机理示意图。GO在复合材料内部形成了微电容模型,其表面上的氧官能团在形成聚合链的过程中具有吸引电子的重要作用^[21]。如前述图2中的XRD图所示,复合物中的碳相随GO含量的增加而得到增强。由于GO薄片具有高流动性,因此其表面上存在很多自由移动的电荷。这些自由电荷通过在PDMS和BTO分子中形成偶极子并累积,且进一步在复合材料的微结构中产生新的偶极子。GO的比表面积较大,将产生更多新的偶极子,从而促进电荷的产生并提高薄膜的存储能力。从以上解释可以得出结论,使用GO作为填充剂可以提高纳米复合薄膜发电机压电性能。但是应该对GO含量进行优化,因为当添加的GO含量超过最佳值时,纳米复合薄膜发电机的性能会变差。因此,当浓度超过0.6 wt%(如图4(a)所示),GO将加快电子与空穴之间的复合速率,从而降低材料的压电性能^[22]。

3.3 压电发电机稳定性测试

为了验证纳米复合薄膜的压电性能,通过正向连接和反向连接的方式测量了BTO/GO/PDMS发电机的输出电压,如图6(a)。从图中可以观察到,当极性改

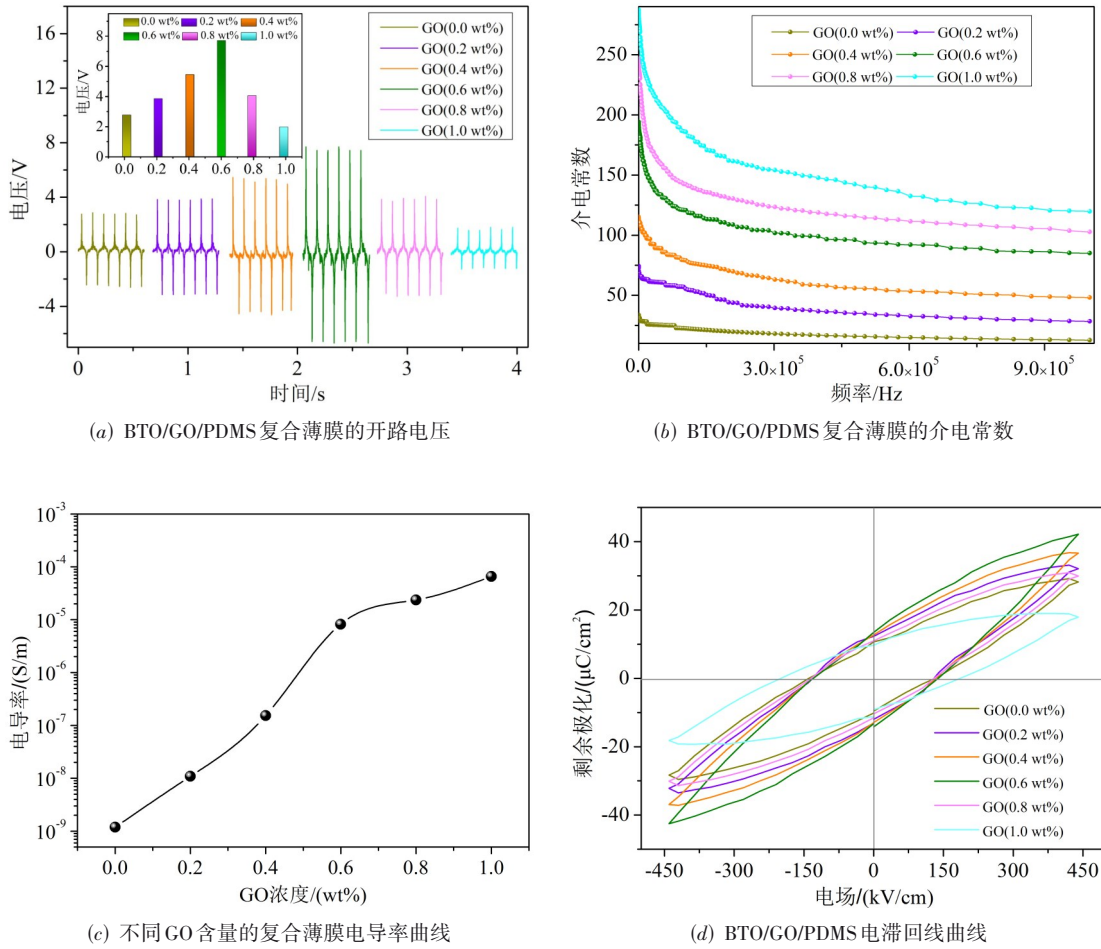
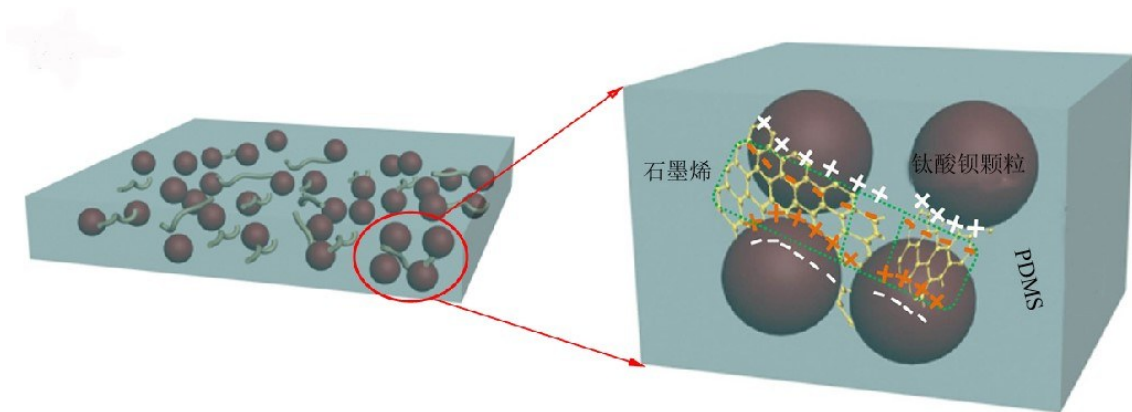


图4 不同GO含量的BTO/GO/PDMS复合薄膜的电学和铁电性能曲线



变时,两个发电机的开路电压幅值相同,方向相反,这验证了的确是纳米复合薄膜发电机的压电性能.最后,对GO含量为0.6 wt%的纳米复合薄膜发电机进行了弯曲循环测试,来验证其稳定性,确保纳米复

合薄膜发电机投入使用中的可靠性和耐用性,如图6(b)所示.图6(b)插图为200次循环测试中黑色方框中的放大信号,可以发现纳米复合薄膜发电机在经过连续的弯曲循环测试时,显示出良好的稳定性.

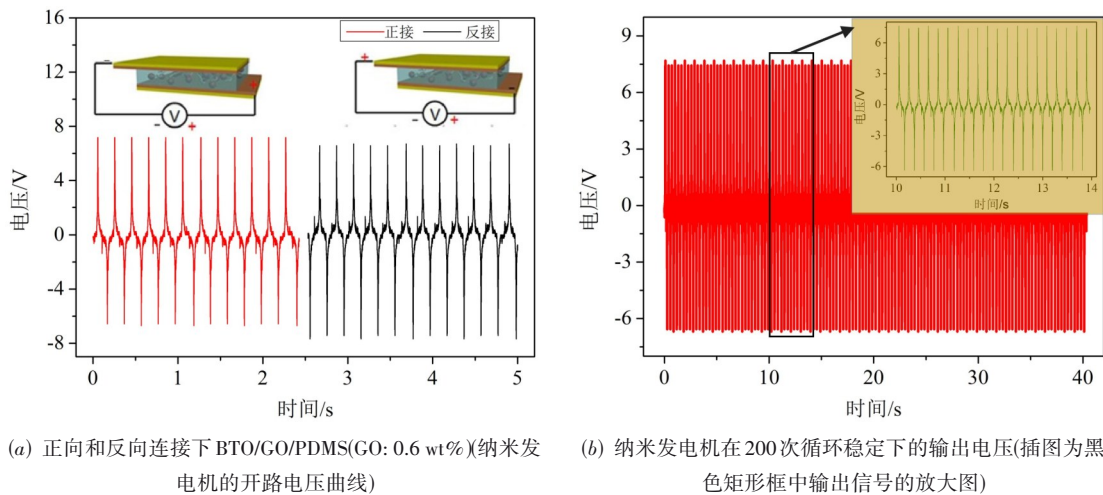


图 6 纳米发电机稳定性测试

4 结论

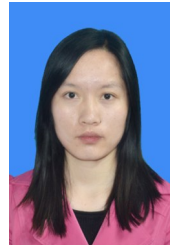
本文分别制作了无铅 BTO/PDMS 和五种不同 GO 含量的 BTO/GO/PDMS 发电机, 该纳米复合薄膜发电机可以在周期性的形变过程中输出稳定的电压. GO 可以看作 BTO/PDMS 复合材料中的导电相来改善其压电性能. 当 GO 的质量分数为 0.6 wt%, BTO/GO/PDMS 薄膜的介电常数, 电导率和剩余极化值分别为 185, 8.5×10^{-5} S/m 和 $13.47 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 同时, 测得复合薄膜的最大开路电压为 7.71 V. 实验结果表明无铅 BTO/GO/PDMS 纳米复合薄膜发电机具有良好的电学和铁电性能, 对无铅柔性材料在纳米电子领域中的应用具有重要价值.

参考文献

- [1] 顾聪, 陈远晟, 王浩, 等. 直管谐振式低频压电能量回收系统[J]. 电子学报, 2020, 48(10): 2071-2076.
GU C, CHEN Y S, WANG H, et al. Low frequency piezoelectric acoustic energy harvest system with straight tube resonance[J]. Acta Electronica Sinica, 2020, 48(10): 2071-2076. (in Chinese)
- [2] LIU J D, YU D, ZHENG Z P, et al. Lead-free BiFeO₃ film on glass fiber fabric: Wearable hybrid piezoelectric-triboelectric nanogenerator[J]. Ceramics International, 2021, 47(3): 3573-3579.
- [3] 陈远晟, 黄勤斌, 赵菽翀, 等. 基于涡激振动的微型风能采集研究[J]. 电子学报, 2021, 49(6): 1237-1240.
CHEN Y S, HUANG Q B, ZHAO S C, et al. Micro-wind energy harvesting by vortex-induced vibration[J]. Acta Electronica Sinica, 2021, 49(6): 1237-1240. (in Chinese)
- [4] 曹良足, 殷丽霞. 压电换能器电调介质滤波器的设计与实现[J]. 电子学报, 2017, 45(8): 1964-1969.
CAO L Z, YIN L X. The implementation and design of piezoelectric transducer-tuned dielectric filter[J]. Acta Electronica Sinica, 2017, 45(8): 1964-1969. (in Chinese)
- [5] SUN Y, LIU Y, ZHENG Y D, et al. Enhanced energy harvesting ability of ZnO/PAN hybrid piezoelectric nanogenerators[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(49): 54936-54945.
- [6] 朱杰. 柔性压电纳米发电机的设计构建与应用研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
ZHU J. Design and Application of Flexible Piezoelectric Nanogenerator[D]. Taiyuan: North University of China, 2018. (in Chinese)
- [7] YAN S H, ZHENG Z S, LI Y L, et al. Effect of internal stresses on temperature-dependent dielectric properties of Fe-doped BZT ceramics[J]. Ceramics International, 2017, 43(15): 12605-12608.
- [8] 白凤仙, 马慧卿, 孙建忠, 等. 悬臂梁电极长度对压电俘能电气特性的影响研究[J]. 电子学报, 2019, 47(11): 2256-2262.
BAI F X, MA H Q, SUN J Z, et al. Study of the electrode length of cantilever on electrical characteristics of piezoelectric energy harvesting[J]. Acta Electronica Sinica, 2019, 47(11): 2256-2262. (in Chinese)
- [9] 罗翠线, 秦敏哲. 基于模态分离技术的 $3 \times n$ 阵列式低频宽带压电振动发电机的设计研究[J]. 电子学报, 2020, 48(3): 554-560.
LUO C X, QIN M Z. A $3 \times n$ element piezoelectric vibration generator with low frequency and wide bandwidth exploiting modes separation technique[J]. Acta Electronica Sinica, 2020, 48(3): 554-560. (in Chinese)
- [10] 王娇, 刘少辉, 陈长青, 等. 钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质的界面改性与储能性能[J]. 物理学报, 2020, 69

- (21): 59-72.
- WANG J, LIU S H, CHEN C Q, et al. Interface modification and energy storage properties of Barium titanate-based/polyvinylidene fluoride composite[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(21): 59-72. (in Chinese)
- [11] 江晓钰. 钙钛矿结构钛酸钡的合成与协同催化性能研究[J]. *电子技术*, 2020, 49(12): 192-194.
- JIANG X Y. Study on synthesis and synergistic catalytic performance of perovskite Barium titanate[J]. *Electronic Technology*, 2020, 49(12): 192-194. (in Chinese)
- [12] BOWLAND C C, MALAKOOTI M H, SODANO H A. Barium titanate film interfaces for hybrid composite energy harvesters[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(4): 4057-4065.
- [13] LIU Z W, ZHAO K, XING G X, et al. One-step synthesis of unique thorn-like BaTiO₃-TiO₂ composite nanofibers to enhance piezo-photocatalysis performance[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(5): 7278-7284.
- [14] PARK K I, LEE M, LIU Y, et al. Flexible nanocomposite generator made of BaTiO₃ nanoparticles and graphitic carbons[J]. *Advanced Materials(Deerfield Beach, Fla.)*, 2012, 24(22): 2999-3004, 2937.
- [15] KIM K N, CHUN J, CHAE S A, et al. Silk fibroin-based biodegradable piezoelectric composite nanogenerators using lead-free ferroelectric nanoparticles[J]. *Nano Energy*, 2015, 14: 87-94.
- [16] 罗翠线, 魏文伯. 无铅 BaTiO₃/GO/PDMS 复合的柔性叉指式压电发电机的设计与试验[J]. *光学精密工程*, 2019, 27(9): 2002-2010.
- LUO C X, WEI W B. Flexible interdigital piezoelectric vibration generator based on BaTiO₃/GO/PDMS lead-free composite[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2019, 27(9): 2002-2010. (in Chinese)
- [17] MOON I K, LEE J, RUOFF R S, et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization[J]. *Nature Communications*, 2010, 1: 73.
- [18] ATAUR RAHMAN M, CHUNG G S. Synthesis of PVDF-graphene nanocomposites and their properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 581: 724-730.
- [19] TIAN M, MA Q, LI X L, et al. High performance dielectric composites by latex compounding of graphene oxide-encapsulated carbon nanosphere hybrids with XNBR[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(29): 11144-11154.
- [20] DANG Z M, YUAN J K, ZHA J W, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer matrix composites[J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(4): 660-723.
- [21] YAQOOB U, UDDIN A S M I, CHUNG G S. The effect of reduced graphene oxide on the dielectric and ferroelectric properties of PVDF-BaTiO₃ nanocomposites[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(36): 30747-30754.
- [22] YAQOOB U, CHUNG G S. Effect of reduced graphene oxide on the energy harvesting performance of P(VDF-TrFE)-BaTiO₃ nanocomposite devices[J]. *Smart Materials and Structures*, 2017, 26(9): 095060. .

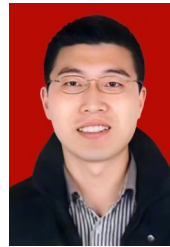
作者简介



罗翠线 女, 1990年3月出生于陕西省咸阳市. 现为山西财经大学信息学院讲师、硕士生导师, 主要研究方向为压电式换能与传感器件.
E-mail: 20191008@sxufe.edu.cn



王莹 女, 1987年6月出生于山西省孝义市. 现为山西大学物理电子工程学院讲师, 主要研究方向为传感器与智能传感控制.
E-mail: wangying52@sxu.edu.cn



李朋伟(通讯作者) 男, 1981年5月出生于河南省漯河市. 现为太原理工大学信息与计算机学院教授、硕士生导师, 主要研究方向为半导体材料与电子器件.
E-mail: lipengwei@tyut.edu.cn