浙江理工大学学报，第 51 卷，第 4 期，2024 年 7 月
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI：10.3969/j.issn.1673-3851(n).2024.04.006

聚吡咯改性钛酸钡纳米颗粒/聚偏氟乙烯复合压电薄膜的制备及性能分析

余兆勇[a]，王诗雯[a]，王莉莉[b,c,d]，王懿佳[b,c,d]，余德游[b,c,d]，吴明华[b,c,d]
（浙江理工大学，a.纺织科学与工程学院（国际丝绸学院）；b.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室；
c.生态染整技术教育部工程研究中心；d.绿色低碳染整技术浙江省工程研究中心，杭州 310018）

摘　要：为解决钛酸钡（BT）/聚偏氟乙烯（PVDF）复合材料中两相材料间介电差异较大和 BT 难极化的问题，先以吡咯（Py）为聚合单体，通过细乳液聚合法制备聚吡咯改性 BT（记作 BT@PPy）纳米颗粒，然后将此作为纺丝液组分，利用静电纺丝法构筑 BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜；进一步将铜箔电极贴于复合压电薄膜上下表面，制备 BT@PPy/PVDF 压电纳米发电机。采用 FT-IR、TEM 和 XRD 等手段分析 BT@PPy 纳米颗粒的结构和形貌，测试复合压电薄膜的压电常数和压电纳米发电机的输出电压。结果表明：PPy 成功包覆 BT 纳米颗粒，形成核壳结构；添加质量分数为 1%的 BT@PPy 纳米颗粒填料，静电纺丝所得复合压电薄膜的剩余极化由未改性前的 0.125 $\mu C/cm^2$ 提升至 0.472 $\mu C/cm^2$，压电常数从 12 pC/N 增加到 23.2 pC/N；所制纳米发电机输出电压从 0.2 V 提升到 2.5 V，对外部压力感知敏感。聚吡咯对 BT 纳米颗粒的改性，提升了 BT/PVDF 复合压电层中 BT 的极化程度和压电层的压电常数，从而提高了所制压电纳米发电机的输出电压。研究结果可为制备高压电输出的压电纳米发电机提供有益参考。

关键词：钛酸钡；聚偏氟乙烯；聚吡咯；静电纺丝；压电纳米发电机

中图分类号：TQ342　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1673-3851 (2024)04-0466-08

引文格式：余兆勇，王诗雯，王莉莉，等. 聚吡咯改性钛酸钡纳米颗粒/聚偏氟乙烯复合压电薄膜的制备及性能分析[J]. 浙江理工大学学报（自然科学），2024，51(4)：466-473.

Reference Format：YU Zhaoyong，WANG Shiwen，WANG Lili，et al. Preparation of polypyrrole-modified barium titanate nanoparticles/polyvinylidene fluoride composite piezoelectric films and their performance analysis[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University，2024，51(4)：466-473.

Preparation of polypyrrole-modified barium titanate nanoparticles/polyvinylidene fluoride composite piezoelectric films and their performance analysis

YU Zhaoyong[a]，*WANG Shiwen*[a]，*WANG Lili*[b, c, d]，*WANG Yijia*[b, c, d]，*YU Deyou*[b, c, d]，*WU Minghua*[b, c, d]
（a. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk)；b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology，Ministry of Education；c. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles，Ministry of Education；d. Zhejiang Provincial Engineering Research Center for Green and Low-carbon Dyeing & Finishing，Zhejiang Sci-Tech University，Hangzhou 310018，China）

Abstract：In order to solve the problems of big dielectric difference between barium titanate (BT) and polyvinylidene fluoride (PVDF) in BT/PVDF composites and the difficulty of polarization of BT，polypyrrole-modified BT nanoparticles (BT@PPy) were prepared via microemulsion polymerization by using pyrrole (Py) as polymeric monomer，and then the BT@PPy nanoparticles as spinning solution components for preparing BT@PPy/PVDF composite piezoelectric films by electrospinning method；then

收稿日期：2023－12－13　　网络出版日期：2024－03－14
作者简介：余兆勇（1998－　），男，安徽池州人，硕士研究生，主要从事功能性纺织品开发方面的研究。
通信作者：吴明华，E-mail：wmh@zstu.edu.cn

the BT@PPy/PVDF piezoelectric nanogenerator was prepared by attaching copper film electrode to the upper and lower surface of the composite piezoelectric film. The structure and morphology of BT@PPy nanoparticles were characterized by FT-IR, TEM and XRD. The piezoelectric constants of the composite films and the output voltage of the piezoelectric nanogenerator were measured. The results showed that polypyrrole successfully coated BT nanoparticles and formed a core-shell structure; when the mass fraction of BT@PPy nanoparticle filler was 1%, the residual polarization of the composite piezoelectric film increased from 0.125 $\mu C/cm^2$ before modification to 0.472 $\mu C/cm^2$, and the piezoelectric constant increased from 12 pC/N to 23.2 pC/N. The output voltage of the nano-generator was increased from 0.2 V to 2.5 V, and the nano-generator had good sensitivity to sense external pressure. The polypyrrole modification of BT nanoparticles could improve the polarization degree of BT in the BT/PVDF composite piezoelectric layer and the piezoelectric constant of the piezoelectric layer, so as to increase the output voltage of the piezoelectric generator. The study results provide useful reference for the preparation of piezoelectric nanogenerators with high piezoelectric output.

Key words: barium titanate; polyvinylidene fluoride; polypyrrole; electrostatic spinning; piezoelectric nanogenerator

0 引　言

传统传感器因具有易脆、形变能力差等缺陷,导致其不利于制备成可穿戴设备应用于人体运动监测等复杂场景。柔性化是传感器的重要发展方向。柔性压电纳米发电机类的传感器具有制备简易、可自供电、化学稳定性好等优点,被广泛应用于健康监测、临床医学、工业制造等领域[1-4]。钛酸钡压电陶瓷(BT)具有无铅、环保、高压电系数等优点,是当前制备压电纳米发电机的首选材料[5]。但因自身的刚性,使其无法满足柔性可穿戴的要求。通过无机/有机复合压电材料制备压电纳米发电机,是实现 BT 应用于柔性可穿戴领域中的重要解决方案[6-7]。

聚偏氟乙烯(Polyvinylidene difluoride, PVDF)是一类具有良好生物相容性、卓越柔韧性等优点的半结晶压电聚合物,广泛应用于制备有机/无机压电纳米发电机[8]。然而,由于 BT 和 PVDF 之间介电性能差异较大(BT 介电常数为 300～3700,PVDF 的介电常数为 8～12)。在极化过程中,被 PVDF 包裹的 BT 难以极化,BT/PVDF 复合材料的剩余极化强度减少,降低了 BT/PVDF 复合压电纳米发电机的压电输出,进而导致其应用受限[9-11]。因此,提高 BT 在 BT/PVDF 复合压电层中的剩余极化强度,成为了制备柔性高压输出复合压电纳米发电机的关键。Shuai 等[12]先利用聚多巴胺包覆 BT,然后采用原位生长的方法将银纳米颗粒修饰在 BT 表面;结果发现,导电相银的引入提升了 BT/PVDF 薄膜中 BT 的压电效应及其所制备压电纳米发电机的压电输出。Dudem 等[13]将银纳米线(Ag-Nws)作为导电填料与 BT 一起分散到 PVDF 溶液中,经 70 ℃下固化制成 Ag-Nws/BT/PVDF 复合薄膜;发现与 BT/PVDF 压电薄膜所制纳米发电机相比,Ag-Nws/BT/PVDF 复合薄膜制备的压电纳米发电机表现出更高的电压输出。Yan 等[14]采用静电纺丝法分别制备了锑掺杂的氧化锡(ATO)导电纳米纤维和 BT 压电纳米纤维,加以混合、煅烧,形成了 BT/ATO 杂化纳米纤维,并采用溶液浇筑法制备杂化纳米纤维/PDMS 复合压电薄膜,通过塑化将薄膜作为压电层,将铜箔电极贴于压电层上下面,制备得到了压电纳米发电机;结果发现,ATO 导电填料的加入有利于压电层内部压电电荷传输,压电纳米发电机的开路电压短路电流高于未加入 ATO 的压电纳米发电机。上述研究者通过在 BT/PVDF 复合材料中引入金属导电填料,增强了 BT 局部周围电场,在一定程度上提高了压电纳米发电机的输出电压。然而,金属导电填料和 PVDF 基体间相容性差,使得金属导电填料在 PVDF 基材中易团簇搭接成导电路径,复合材料易被电场击穿而失去压电性。

一些导电性适中且与 PVDF 相容性好的材料,如聚吡咯(PPy)、碳黑、二维 MXene、石墨烯等引起研究者关注。这些材料适中的导电性有利于极化 BT 纳米颗粒,与 PVDF 较好的相容性有助于减少导电路径的形成,从而使复合压电材料不易击穿,进而保留较好的压电性。PPy 是一类导电性能好、制备简单、环境友好型的导电聚合物,目前已用于多个领域,如电池、电磁屏蔽材料、柔性传感等。将 PPy 掺入 PVDF 复合材料,可以提高复合材料的电导率和介电常数,并使 PVDF 材料内部形成多重界面极

化结构,从而提升压电性能[15]。

为制备高压电输出的压电纳米发电机,本文选择 PPy 对 BT 进行改性以获得改性纳米颗粒,并以此作为纺丝液中的填料与 PVDF 复合,利用静电纺丝技术构筑了填料质量分数为 1%的 BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜。进一步将 BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜作为压电层,铜箔作为电极,组装在压电薄膜上下端,制备压电纳米发电机。系统表征和分析 BT@PPy 纳米颗粒的结构和形貌,并测试复合压电薄膜的压电常数和压电纳米发电机的输出电压。本文的研究内容可为制备较高压电输出的压电纳米发电机提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

主要材料:钛酸钡(球形,D_{50} 为 100 nm,铁电体,上海罗恩化学有限公司);N,N-二甲基甲烷酰胺(DMF,纯度>97%,杭州高晶精细化工有限公司);3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570,分析纯,M_w=248.35,上海麦克林生化有限公司);双氧水(H_2O_2,30.0%,杭州高晶精细化工有限公司);聚偏氟乙烯(PVDF,工业级,平均分子量 3.7×10^5 g/mol,上海 3F 新材料有限公司);正十六烷($C_{16}H_{34}$,99.0%,上海罗恩化学有限公司);丙酮(99.0%,湖州双林化学科技有限公司)。

主要仪器:标准静态 d_{33} 测量仪(ZJ-4AN 型,中国科学院声学研究所);静电计(Keithley 6514 型,美国泰克科技有限公司);超声波细胞粉碎机(JY 92-IIN,宁波新芝生物科技股份有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A 型,上海一恒科技有限公司);视频接触角张力仪(DSA 20 型,德国 Kruss 公司);透射电子显微镜(JEM2100 型,日本电子株式会社);台式高速离心机(H1850,湖南湘湖实验室仪器开发有限公司);傅里叶红外光谱仪(Nicoletis 20 型,赛默飞世尔科技公司);万能材料试验机(NXBLE-32C10,东莞市中皓试验设备有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 核壳结构 BT@PPy 纳米颗粒的制备

为制备核壳结构的 BT@PPy 纳米颗粒,首先采用 KH-570 改性 BT 纳米颗粒,从而在表面引入可以和吡咯单体反应的乙烯基官能团[16]。具体实验步骤如下:

首先采用双氧水氧化法对 BT 改性,得到表面富有羟基的纳米颗粒 BT-OH[17-18]。随后采用硅烷偶联剂 KH-570 对 BT-OH 改性,制备表面富含乙烯基官能团的纳米颗粒 BT-K。具体步骤如下:取 5 g BT 纳米颗粒置入装有 50 mL 双氧水的圆底烧瓶中,106 ℃下回流 8 h,待样品冷却至室温,用去离子水 8000 r/min 离心洗涤样品 5 次,60 ℃真空干燥 24 h,即可得表面富集羟基的 BT-OH 纳米颗粒。

将 1 mL KH-570 加入装有 20 mL 乙醇和水的混合溶液($V_{乙醇}$:$V_{水}$=19:1)的烧杯中,然后乙酸调节混合溶液 pH 值 3~5,25 ℃下,预水解 1 h。随后将 0.5 g BT-OH 纳米颗粒加入上述溶液,60 ℃ 下磁力搅拌反应 4 h。反应结束后在 8000 r/min 离心条件下,用去离子水、乙醇交替离心洗涤纳米颗粒 5 次。60 ℃真空干燥产物 24 h,得到表面含乙烯基官能团的纳米颗粒 BT-K。

采用细乳液聚合法制备核壳结构 BT@PPy 纳米颗粒。以 0.6 mL 吡咯单体、0.2 g BT-K 纳米颗粒以及 5 μL 正十六烷混合为油相,以 50 mL 0.03 g/L 吐温-80 水溶液为水相。将油水两相混合,经磁力搅拌制得粗乳液。将粗乳液置于细胞粉碎机中,在 400 W(工作 10 s,间歇 5 s)功率下超声处理 10 min,制备得到单体细乳液。接着将 0.04 g 过硫酸钾引发剂加入细乳液中,于 70 ℃下磁力搅拌反应 8 h。待反应结束后在 8000 r/min 离心条件下,用去离子水、乙醇交替离心洗涤样品 5 次。60 ℃真空干燥产物 24 h,即可得到 BT@PPy 纳米颗粒。

1.2.2 BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜的制备

量取 15 mL 丙酮和 22.5 mL DMF 置入烧杯中,搅拌均匀成混合溶液。称取 2.69 g PVDF 粉末加入上述混合溶液中,40 ℃下磁力搅拌至 PVDF 粉末完全溶解。称取 0.0269 g (质量分数 1%)BT@PPy 纳米颗粒,加入上述 PVDF 溶液中,超声分散混合溶液 30 min。随后 40 ℃下磁力搅拌混合溶液 2 h,得到 BT@PPy/PVDF 静电纺丝液。在纺丝电压为 20 kV,纺丝液流速为 2 mL/h,收集复合压电薄膜的滚筒转速为 1000 r/min,纺丝时间为 4 h 的纺丝条件下,经静电纺丝得到 BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜。用 BT 纳米颗粒替代 BT@PPy 纳米颗粒,采用相同的方法可制备得到 BT/PVDF 复合压电薄膜。

1.2.3 BT@PPy/PVDF 压电纳米发电机的制备

裁剪 3 cm×3 cm 的 BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜作为压电层,裁剪相同尺寸的铜箔电极贴于 BT@PPy/PVDF 压电层上下面;同时为防止外部环境对压电纳米发电机的性能造成影响,选取聚酯(PET)进行封装。制备流程图见图 1。

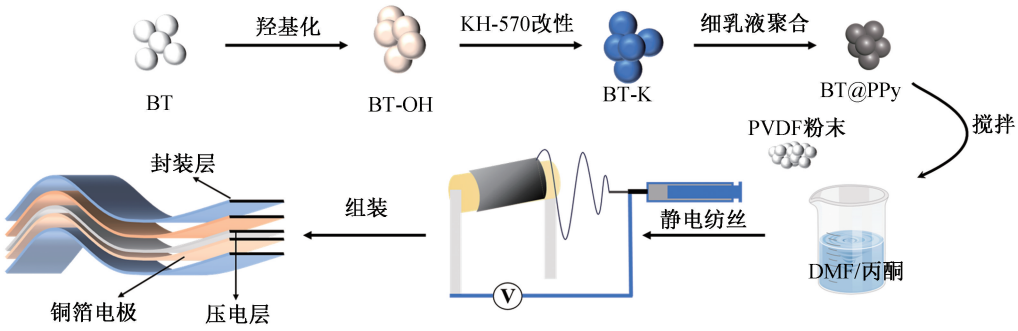


图 1　BT@PPy/PVDF 复合压电纳米发电机的制备流程示意图

1.3　测试与表征

1.3.1　BT@PPy 纳米颗粒的微观形貌观测

采用透射电子显微镜对 BT@PPy 纳米颗粒的微观形貌进行观测。测试条件:真空度优于 4×10^{-5} Pa,加速电压 40～200kV。

1.3.2　BT@PPy 纳米颗粒表面化学结构测试

采用傅里叶红外光谱仪测试纳米颗粒的特征官能团。测试条件为:透过率模式,扫描范围为 4000～400 cm^{-1}。

1.3.3　BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜 d_{33} 压电常数测试

采用准静态压电系数测量仪测试 BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜的 d_{33} 压电常数。测试条件:复合压电薄膜制备成 3 cm×3 cm,测试复合压电薄膜 5 个不同位置的 d_{33} 压电常数,取上述平均值作为复合压电薄膜最终的压电常数。

1.3.4　压电纳米发电机输出电压测试

采用静电计测试压电纳米发电机的电压输出信号。测试条件:采用质量为 20 g 的砝码对压电纳米发电机垂直方向施加压力,压电纳米发电机将所受到的机械能转换成电能。

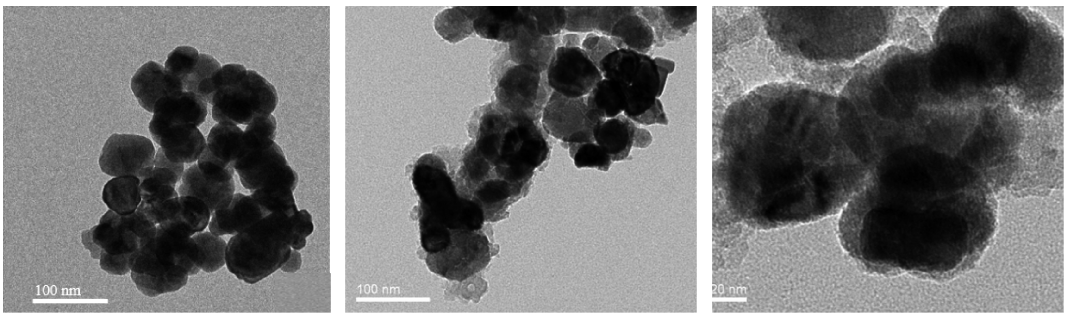
1.3.5　复合压电薄膜机械性能测试

采用万能材料试验机对 BT/PVDF 和 BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜的机械性能进行测试。拉伸测试条件:复合压电薄膜样品厚度为 0.1 mm、长度为 100 mm、宽度为 10 mm,薄膜拉伸速度设置为 10 mm/min。

2　结果与分析

2.1　BT@PPy 纳米颗粒的结构分析

采用 TEM 对 BT@PPy、BT 纳米颗粒的形貌进行测试表征,结果如图 2 所示。由图 2 可见,BT 纳米颗粒边缘光滑,区域灰度清晰,并无其他物质。在 BT@PPy 纳米颗粒的 TEM 图(图 2(b))中可以看出,BT 纳米颗粒周围出现浅色灰度的物质,边缘变得粗糙。为了更好地观察 BT@PPy 的核壳结构,进一步扩大 TEM 测试倍率,结果见图 2(c)。从图 2(c)可以看到,BT 纳米颗粒边缘被一层浅色的涂层均匀覆盖,呈现明显的核壳结构。综合 TEM 图结果,说明制备所得 BT@PPy 纳米颗粒为核壳结构的 BT@PPy 纳米颗粒。



(a) BT　　(b) BT@PPy　　(c) BT@PPy

图 2　BT 和 BT@PPy 纳米颗粒的 TEM 图

图 3 为 BT@PPy 纳米颗粒的 XRD 谱图。采用压电钙钛矿 BT 纳米颗粒的标准 PDF 卡片(JCPDS#81-2203)和 BT@PPy 纳米颗粒 XRD 谱图进行比对。可以看到:BT@PPy 纳米颗粒谱图并无杂峰,31.5°和 56.1°处出现 XRD 特征峰,对应压电钙钛矿 BT 纳米颗粒的(110)和(211)晶面。BT@PPy 纳米颗粒中所有的衍射峰都能和压电钙钛矿 BT 结构对应。这表明聚吡咯改性 BT 纳米颗粒并

未改变 BT 纳米颗粒的压电钙钛矿结构,且 BT@PPy 纳米颗粒的晶体结构为钙钛矿结构。

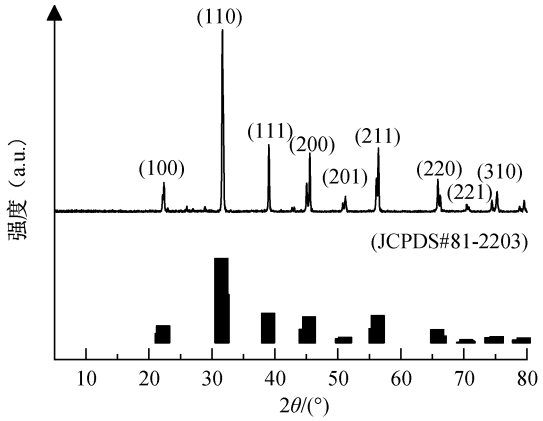


图 3 BT@PPy 纳米颗粒的 XRD 谱图

采用 FT-IR 分析 BT、BT-OH、BT-K、BT@PPy 等 4 种纳米颗粒分子结构,结果如图 4 所示。由图 4 可知,4 种纳米颗粒在 540 cm^{-1} 处均出现 Ti—O 键的伸缩振动峰。BT 纳米颗粒经羟基化改性后,3450 cm^{-1} 处出现新的特征峰,这归属于—OH 拉伸振动峰[19]。这说明通过过氧化氢氧化法处理,BT 纳米颗粒表面成功引入了羟基。BT-K 纳米颗粒的红外谱图在 1720 cm^{-1}处出现 C═O 的对称伸缩振动峰,1640 cm^{-1} 出现 C═C 的伸缩振动峰。同时 3450 cm^{-1}处的—OH 特征峰减弱,说明 BT-OH 纳米颗粒表面的—OH 和 KH-570 水解的 Si—OH 发生反应,KH-570 实现了对 BT-OH 纳米颗粒的改性。BT@PPy 纳米颗粒红外谱图中出现聚吡咯的红外特征峰,其中 1303 cm^{-1}处为吡咯的 C—N 平面伸缩振动吸收峰[20],1490 cm^{-1}处为吡咯环的 C—C 伸缩振动峰[21-22]。综合 TEM 和 BT@PPy 红外谱图结果,说明以吡咯为单体,采用细乳液聚合法,可成功制备出壳层为 PPy 的核壳型纳米颗粒。

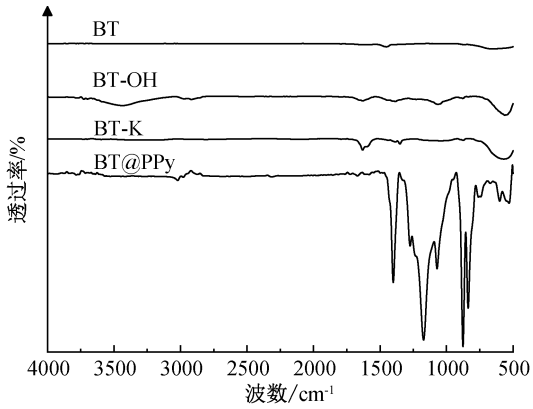


图 4 BT、BT-OH、BT-K、BT@PPy 纳米颗粒的 FT-IR 光谱图

对 BT、BT-OH、BT-K、BT@PPy 等 4 种纳米颗粒的水接触角测试,结果如图 5 所示。由图 5 可见,BT 纳米颗粒和 BT-OH 纳米颗粒都具有亲水性。BT 纳米颗粒经过过氧化氢羟基化改性后,其表面富有亲水性羟基,羟基和水分子间形成氢键,故 BT-OH 纳米颗粒水接触角可以达到 0°。通过 KH-570 改性 BT-OH 纳米颗粒可得 BT-K,KH-570 中乙烯基基团代替了 BT-OH 纳米颗粒表面亲水性基团羟基,故 BT-K 纳米颗粒呈现疏水性,水接触角从 0°提高至 142.9°。通过细乳液聚合法制备的 BT@PPy 纳米颗粒,其表面包覆一层均匀的 PPy 壳层,减弱了 BT-K 纳米颗粒的疏水性,水接触角减小到 124.1°。上述 4 种纳米颗粒的水接触角测试结果进一步证明了纳米颗粒成功被 PPy 包覆。

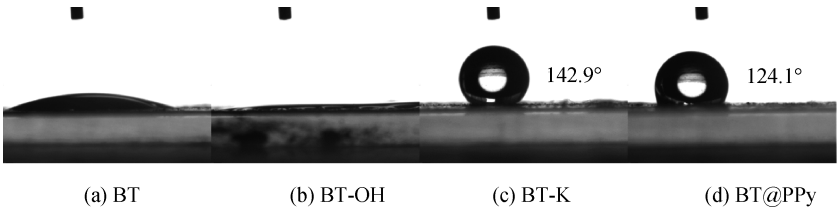


图 5 纳米颗粒的水接触角照片

2.2 BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜的剩余极化强度和压电参数分析

图 6 为 BT@PPy/PVDF 和 BT/PVDF 复合压电薄膜在外加电场为 200 kV/mm 条件下测试得到的电滞回线,从电滞回线中得到 BT@PPy/PVDF 和 BT/PVDF 复合压电薄膜的剩余极化强度。一般来说,薄膜的剩余极化强度越大,表明薄膜极化越充分,薄膜的压电性能越好。由图 6 可见,BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜的剩余极化强度为 0.472 $\mu C/cm^2$,BT/PVDF 复合压电薄膜的剩余极化强度为 0.125 $\mu C/cm^2$。这表明,PPy 包覆改性 BT 纳米颗粒有助于在静电纺丝过程中极化 BT 纳米颗粒,从而提高复合压电薄膜的剩余极化强度。

图 7 为 BT@PPy/PVDF 和 BT/PVDF 复合压电薄膜的 d_{33} 压电常数以及 β 相含量的测试结果。由图 7 可知,BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜的 d_{33}

压电常数相对 BT/PVDF 复合压电薄膜由 12 pC/N 增加到 23.2 pC/N,β 相含量由 42%提升到 78%。这是因为 BT@PPy 纳米颗粒表面的 PPy 为导电聚合物,可为电荷的转移和积累提供通道和载流子。静电纺丝施加高压过程中,PPy 导电壳层中的移动电荷在外加电场作用下在 BT 表面移动并重新排列。BT 纳米颗粒表面局部电场得到增强,从而驱动 BT 内部的电偶极子沿极化方向排列[23-25],复合压电薄膜的剩余极化强度由此提高。因此,BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜 d_{33} 压电常数和 β 相含量得以提升。BT@PPy 纳米颗粒极化机理示意图见图 8。

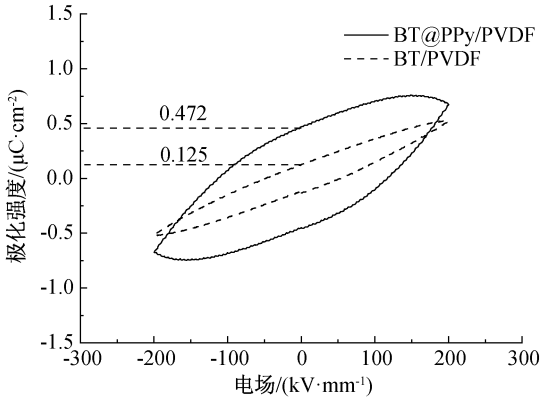


图 6　BT@PPy/PVDF 和 BT/PVDF 复合压电薄膜的电滞回线

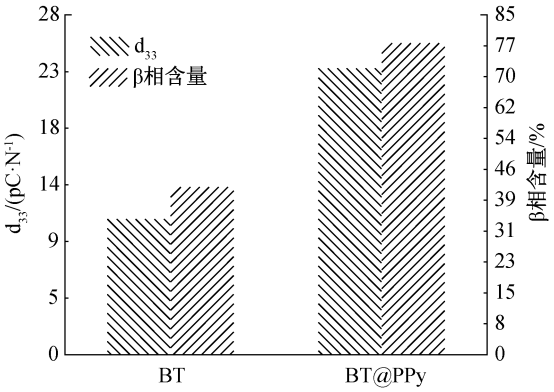


图 7　BT@PPy/PVDF 和 BT/PVDF 复合压电薄膜的 d_{33} 压电常数以及 β 相含量

2.3　BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜的机械性能分析

对 BT@PPy/PVDF 和 BT/PVDF 复合压电薄膜机械性能进行测试,结果如图 9 所示。由图 9 可见,BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜最大拉伸强度和断裂伸长率分别为 4.48 MPa 和 44%,高于 BT/PVDF 复合压电薄膜。这是由于 PPy 改性 BT 纳米颗粒后,降低了 BT 纳米颗粒的表面能。由此 BT

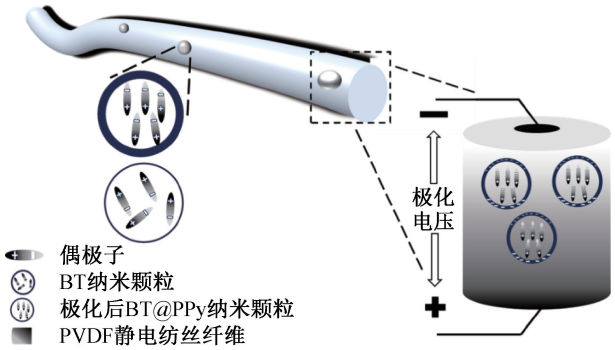


图 8　BT@PPy 纳米颗粒极化机理示意图

纳米颗粒与 PVDF 基体的相容性得到了改善,导致 BT 纳米颗粒不易团聚于 PVDF 基体中。在相同的外部作用力下,BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜因纳米颗粒团聚导致应力集中的区域减少[26],故其机械性能优于 BT/PVDF 复合压电薄膜。

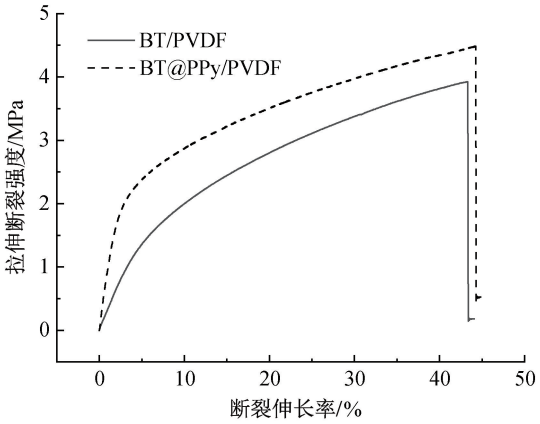


图 9　BT@PPy/PVDF 和 BT/PVDF 复合压电薄膜的拉伸性能曲线

2.4　BT@PPy/PVDF 压电纳米发电机的电输出性能分析

将 BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜和 BT/PVDF 复合压电薄膜,组装成压电纳米发电机,并采用静电计测输出电压,结果如图 10 所示。由图 10 可知,BT/PVDF 压电纳米发电机的输出电压为 0.2 V,BT@PPy/PVDF 压电纳米发电机的输出电压为 2.5 V。未改性 BT 纳米颗粒易团聚于 PVDF 基体中,且 BT 和 PVDF 两者之间介电差异较大,导致复合薄膜无法充分极化,压电纳米发电机的电压输出受限。经 PPy 包覆 BT 后,BT 纳米颗粒和 PVDF 基体相容性改善,复合压电薄膜极化强度提高。因此,BT@PPy/PVDF 复合压电纳米发电机较 BT/PVDF 复合压电纳米发电机的电压输出更高。

2.5　BT@PPy/PVDF 压电纳米发电机的灵敏度分析

为了更好地拓展压电纳米发电机的应用领域,

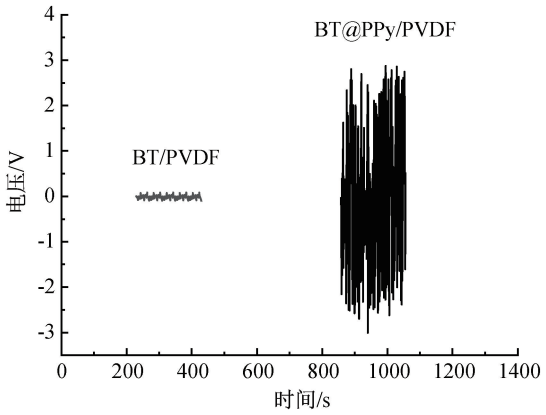


图 10 BT/PVDF 和 BT@PPy/PVDF 压电纳米发电机的输出电压和时间曲线

采用图 11 所示的测试策略,对 BT@PPy/PVDF 压电纳米发电机进行灵敏度测试。将砝码(5、6、7、10、13、15 g 和 20 g)逐次放置于 BT@PPy/PVDF 压电纳米发电机上方 1 cm 处,通过砝码对压电纳米发电机表面施加压力,观察受到不同压力后压电纳米发电机将机械能转换成电能情况,结果如图 12 所示。通过式(1)计算压电纳米发电机的灵敏度:

$$S = U/P \tag{1}$$

其中:U 为 BT@PPy/PVDF 复合压电纳米发电机的开路电压,P 是其所受的外加压强大小,S 则为其灵敏度。

由图 12 可见,施加在 BT@PPy/PVDF 复合压电纳米发电机表面的外部压强和输出电压之间存在线性规律,函数关系为 $y=1.07\times10^{-3}x+0.175$,经计算得知压电纳米发电机在 5~40 Pa 的压强范围内,以 1.07 V/kPa 的较高灵敏度感知外部压力。

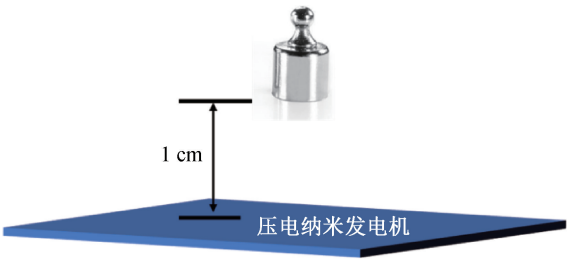


图 11 压电纳米发电机灵敏度测试示意

3 结 论

本文采用 PPy 对 BT 进行改性以获得 PPy 改性 BT(BT@PPy)纳米颗粒,然后以其为填料,通过静电纺丝技术构筑 BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜,并将薄膜表面上下粘贴铜箔电极制备成压电纳米发电机。对制备所得 BT@PPy 纳米颗粒、BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜的结构性能,BT@PPy/PVDF 复合压电纳米发电机的输出电压进行表征和分析。所得主要结论如下:

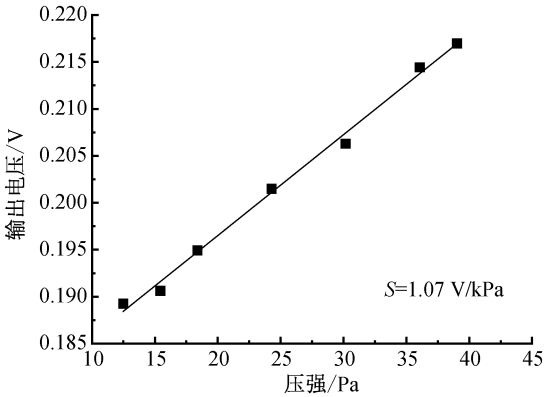


图 12 BT@PPy/PVDF 压电纳米发电机输出电压与压强的关系曲线

a)制备的 BT@PPy 纳米颗粒是以 PPy 为壳、BT 为核的核壳型纳米颗粒;

b)BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜的 β 相含量为 78%,BT@PPy 纳米颗粒填料的质量分数为 1% 时,剩余极化强度为 0.472 $\mu C/cm^2$,压电常数为 23.2 pC/N,具备较优的力学性能;

c)以 BT@PPy/PVDF 复合压电薄膜制备的"三明治"结构压电纳米发电机输出电压较高达到 2.5 V,且在 0~50 Pa 压力范围内以 1.07 V/kPa 的良好敏感度感知所受压力;

d)PPy 对 BT 纳米颗粒的改性提高了 BT/PVDF 复合压电层中 BT 的极化程度以及压电层的压电常数,从而提升了制备所得压电纳米发电机的输出电压。

参考文献:

[1] Deng W L, Zhou Y H, Libanori A, et al. Piezoelectric nanogenerators for personalized healthcare[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(9): 3380-3435.

[2] Xu Q, Wen J, Qin Y. Development and outlook of high output piezoelectric nanogenerators[J]. Nano Energy, 2021, 86: 106080.

[3] 王中林. 压电电子学效应及纳米发电机带来能源与传感新革命[J]. 科技导报, 2022, 40(17): 1-2.

[4] 王中林. 纳米发电机作为可持续性电源与有源传感器的商业化应用[J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(6): 759-762.

[5] Athira B S, George A, Vaishna Priya K, et al. High-performance flexible piezoelectric nanogenerator based on electrospun PVDF-$BaTiO_3$ nanofibers for self-powered vibration sensing applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(39): 44239-44250.

[6] Mahanty B, Ghosh S K, Lee D W. High-performance polyaniline-coated electrospun P(VDF-TrFE)/$BaTiO_3$ nanofiber-based flexible piezoelectric nanogenerator[J]. Materials Today Nano, 2023, 24: 100421.

[7] Shi K M, Huang X Y, Sun B, et al. Cellulose/$BaTiO_3$ aerogel paper based flexible piezoelectric nanogenerators and the electric coupling with triboelectricity[J]. Nano Energy, 2019, 57: 450-458.

[8] Lu L J, Ding W Q, Liu J Q, et al. Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators[J]. Nano Energy, 2020, 78: 105251.

[9] Chi Q G, Liu G, Zhang C H, et al. Microstructure and dielectric properties of BZT-BCT/PVDF nanocomposites [J]. Results in Physics, 2018, 8: 391-396.

[10] Silakaew K, Swatsitang E, Thongbai P. Novel polymer composites of RuO_2@n$BaTiO_3$/PVDF with a high dielectric constant[J]. Ceramics International, 2022, 48(13): 18925-18932.

[11] Wang Y, Yang D D, Hessien M M, et al. Flexible Barium titanate@polydopamine/polyvinylidene fluoride/polymethyl methacrylate nanocomposite films with high performance energy storage[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5(3): 2106-2115.

[12] Shuai C J, Liu G F, Yang Y W, et al. A strawberry-like Ag-decorated Barium titanate enhances piezoelectric and antibacterial activities of polymer scaffold[J]. Nano Energy, 2020, 74: 104825.

[13] Dudem B, Kim D H, Bharat L K, et al. Highly-flexible piezoelectric nanogenerators with silver nanowires and Barium titanate embedded composite films for mechanical energy harvesting[J]. Applied Energy, 2018, 230: 865-874.

[14] Yan J, Qin Y B, Li M F, et al. Charge-boosting strategy for wearable nanogenerators enabled by integrated piezoelectric/conductive nanofibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(49): 55039-55050.

[15] Shi S H, Pan Z B, Cheng Y, et al. Three-dimensional polypyrrole induced high-performance flexible piezoelectric nanogenerators for mechanical energy harvesting[J]. Composites Science and Technology, 2022, 219: 109260.

[16] Raza A, Tahir M, Nasir A, et al. Sepiolite grafted polypyrrole: Influence of degree of grafting on structural, thermal, and impedance properties of nanohybrid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(37): 49085.

[17] 谢琐. 基于钛酸钡的复合粒子制备及其聚偏氟乙烯介电复合材料结构与性能研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2020: 16-95.

[18] Fan Y Y, Wang G Y, Huang X Y, et al. Molecular structures of (3-aminopropyl) trialkoxysilane on hydroxylated Barium titanate nanoparticle surfaces induced by different solvents and their effect on electrical properties of Barium titanate based polymer nanocomposites[J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 798-807.

[19] Chang S J, Liao W S, Ciou C J, et al. An efficient approach to derive hydroxyl groups on the surface of Barium titanate nanoparticles to improve its chemical modification ability[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 329(2): 300-305.

[20] 焦海山,曹萍,陈颖,等. 纳米聚吡咯/甲壳素复合膜的制备及其生物相容性观察[J]. 中国修复重建外科杂志, 2018, 32(8): 1081-1087.

[21] 刘杨. 基于 Mn_2O_3@PPy 正极和 $H_2Ti_3O_7 \cdot xH_2O$ 负极的柔性锌离子电池研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022: 21-127.

[22] Li Y J, Ni X Y, Shen J, et al. Preparation and performance of polypyrrole/nitric acid activated carbon aerogel nanocomposite materials for supercapacitors [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(2): 493-502.

[23] Zhou Z, Zhang Z, Zhang Q L, et al. Controllable core-shell $BaTiO_3$@Carbon nanoparticle-enabled P(VDF-TrFE) composites: A cost-effective approach to high-performance piezoelectric nanogenerators[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(1): 1567-1576.

[24] Zhou Z, Du X X, Zhang Z, et al. Interface modulated 0-D piezoceramic nanoparticles/PDMS based piezoelectric composites for highly efficient energy harvesting application [J]. Nano Energy, 2021, 82: 105709.

[25] 曾紫超. PVDF 基压电骨支架的仿生制备及其性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022: 15-55.

[26] 洪莹,吴夏琼,吴明华, 等. pBT/PVDF 压电薄膜的制备及其应用[J]. 现代纺织技术, 2023, 31(4): 84-92.

(责任编辑:刘国金)