

一维无铅压电微纳材料在能量转换领域的研究进展

程丽乾, 冯美, 张博然, 张慧峰

中国矿业大学(北京)材料科学与工程系, 北京 100083

摘要 能源危机和环境污染是当今社会发展面临的主要问题,绿色新能源及新能源材料是解决问题的关键。压电晶体可实现机械能与电能之间的相互转换,成为能源与材料领域的重点研究对象。在压电材料体系中,无铅体系由于具有较为优秀的压电性能、且不含有毒物质铅等一系列优势而倍受关注。随着材料向微纳化和低维化的发展,一维无铅压电微纳材料成为目前压电领域的研究热点之一,然而其合成与评价还处在起步阶段,与之相关的能量转换等方面的研究与应用也仍在探索阶段。本文以一维无铅压电微纳材料为对象,概况介绍了产物生长控制合成的方法,简要说明了在能量转换领域的相关应用,最后对一维无铅压电微纳材料在能量转换领域的发展趋势进行了展望,为一维无铅压电微纳材料在能量转换领域的理论研究、实际应用及未来发展提供参考。

关键词 无铅压电;一维材料;微纳尺度;能量转换

绿色新能源和新能源材料的开发利用是解决能源危机和环境污染的重要途径,相关的研究工作已经在国内外研究机构中广泛开展,其中一个重要的研究方向是从宏观尺寸向微米/纳米尺寸的拓展^[1-3]。在生物医用、通讯检测等领域有着重要应用的微纳尺度驱动器、传感器等器件都需要有与其尺寸相匹配的能量转换和收集装置,而传统的电池由于尺寸较大,在很大程度上制约了微纳尺寸功能器件和系统的发展^[4]。在这种背景下,研发微纳尺度的新型能源材料并将其开发成满足尺寸和性能要求的能量转换系统成为亟待解决的问题。

无铅压电材料可以实现机械能与电能的相互转换,并且不含PbO等有毒物质,满足绿色新能源的要求,吸引了研究者的广泛关注^[5]。2004年,Satio等^[6]制备了结构化无铅压电铌酸钾钠((K,Na)NbO₃,KNN)块体,其压电响应达到了416 pC/N,可与软性锆钛酸铅(Pb(Zr,Ti)O₃,PZT)陶瓷媲美,进一步推动了关于无铅压电材料的研究热潮。目前为止,人们对无铅压电材料的宏观三维块体和二维薄膜进行了较为深入的研究,并取得了巨大的进展。而对于一维无铅压电材料的研究工作仍处起步阶段,尚有很多问题需要解决^[7]。

1 压电能量转换系统的工作原理

压电材料是压电能量转换系统的基础,与微纳尺度新能源系统相匹配的是各种微纳尺度的压电材料,如微纳颗粒、一维微纳米线/微纳米管、二维微纳薄膜、三维微纳米块体等。近年来,关于微纳尺度压电材料的制备和器件化的工作报道逐年增多^[7-8]。例如,Xia等^[9]针对多种一维微纳材料的合成、表征及应用进行了研究。王中林等^[11-2,10]利用多种压电材料开展了能量转换和驱动系统的相关研究及应用。

基于压电材料本身具有的压电效应,可制得机械能与电能相互转换的器件。图1展示的是利用单根碳酸钡(BaTiO₃,BTO)纳米线制作的能量探测装置图,BTO纳米线的SEM照片见图1(b)所示。该装置的工作原理如图1(a)中所示。当把一个如图1(c)的矩形波施加在左端的压电块(piezostack)上时,样品在电场作用下会产生相应的形变,这种形变推动可移动基底(mobile base)进行往复运动,同时对棒产生力的施加。由于BTO本身具有压电效应,这种形变经由BTO后产生相应的电信号,这一电压信号经由右端的放大器输出,结果如图1(c)中输出信号^[11]。从输入的矩形波和输出的电压信号对比可知,二者具有相同的周期,可见整个装置实现了能

收稿日期:2016-12-13;修回日期:2017-02-27

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(51602345);中央高校基本科研业务费专项资金(2016QJ01);清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室资助项目(KF201512)

作者简介:程丽乾,讲师,研究方向为压电陶瓷材料,电子信箱:chengliq@cumt.edu.cn

引用格式:程丽乾,冯美,张博然,等.一维无铅压电微纳材料在能量转换领域的研究进展[J].科技导报,2017,35(8):54-59;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2017.08.006

量的转换。

图1^[11]展示了利用单根无铅压电纳米线设计的能量探测装置,在此基础上将微纳压电材料与聚合物基体复合即可得到压电复合物,是实现微纳压电材料的器件化的一种方式。以单根ZnO纳米线为例,图2^[12]展示了其在随柔性基底发生形变产生压电能量转换效应的装置示意图。在Kapton基体上

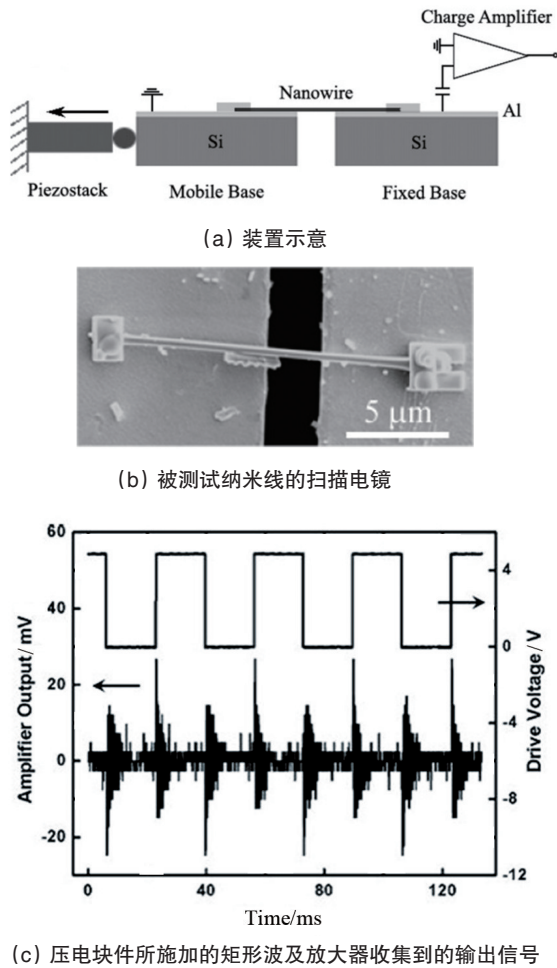


图1 BaTiO₃纳米线能量探测装置
Fig. 1 A setup for charge detection with an individual BaTiO₃ nanowire

施加作用力,使其产生形变并传递给ZnO纳米线,ZnO纳米线发生应变,其两端产生电势信号,并在外电路中产生电流信号^[12]。压电复合物利用类似的原理,进行开路电压、短路电流、输出功率及信号稳定性等方面的测试。将复合物中的微纳压电材料进行结构设计,可以提高复合物的输出电压值。如图3所示的工作,ZnO纳米线复合物的输出电压和电流分别达到了2 V和100 nA^[13]。

图2和图3所介绍的研究都通过人工方法将一维微纳压电材料的两端固定在聚合物基体上。然而,当复合物中需要添加大量微纳压电材料时,这种方法的实现较为困难,因此对复合物结构设计提出了更多的设想和要求。王中林课题组在微纳压电材料与聚合物基体的复合方面报道了多项有意义的研究进展。图4^[14]所示的工作中,在PDMS(聚二甲基

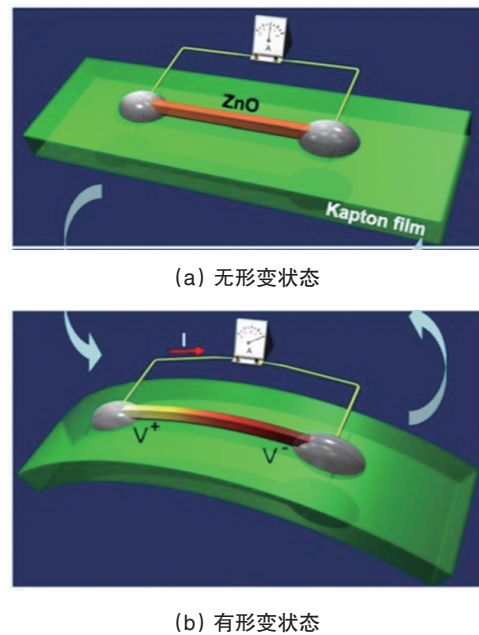


图2 ZnO随柔性基底发生形变产生压电能量转换效应的装置示意
Fig. 2 Schematic diagram of the electrical signal measurement of ZnO nanorodsticked to a flexible Kapton substrate with (a) no pressure, and (b) under pressure

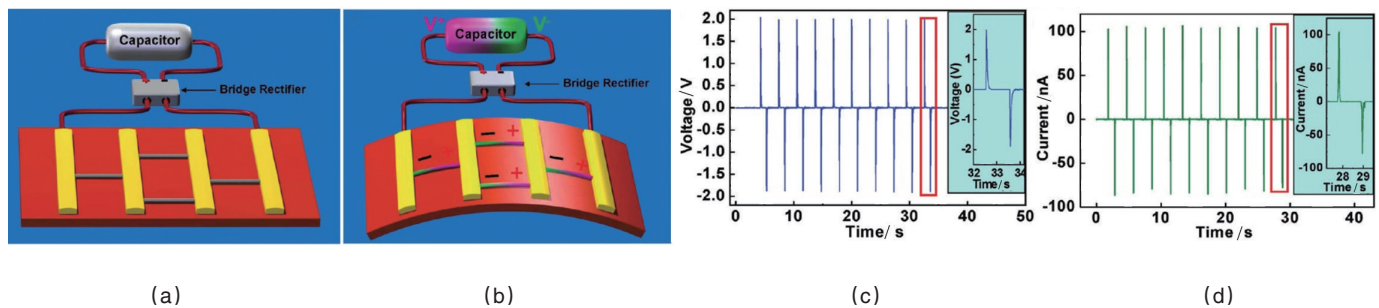
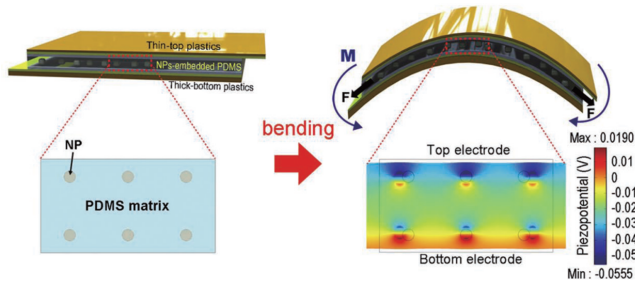


图3 ZnO纳米线压电复合物的结构及输出信号
Fig. 3 Schematic diagram of working principle and test results of electrical signal of ZnO piezoelectric nanowire composites

硅氧烷, polydimethylsiloxane) 基体中复合 BTO 纳米颗粒与碳纳米管, 碳纳米管的添加有助于 BTO 颗粒的分散, 并可以将基体的形变传递给 BTO 颗粒, BTO 颗粒则在应变下产生压电响应。通过对选取的 6 个 BTO 颗粒进行压电响应的模拟分析, 可以得到在外力作用下压电复合物发生形变后, 内部电势分布的变化^[14]。



(a) 压电复合物驱动器示意图 (b) 驱动器发生形变时, 内部电势的变化

图 4 复合 BTO 纳米颗粒与碳纳米管的驱动器

Fig. 4 The nanogenerator made of BaTiO₃ nanoparticles and graphitic carbons

为了获得成本效益高的能量转换系统, 使用性能优异的无铅压电材料并采用操作简便的复合物设计方法就成为关键。图 5 所示为一维 NaNbO₃ 纳米棒与 PDMS 基体复合得到的压电复合物, 其中的 NaNbO₃ 纳米棒是通过水热法制备的。将压电复合物置于两层涂覆 Au/Cr 电极的 Kapton 层之间, 再一同复合在 PS 膜上, 即得到具有 4 层结构的复合物压电驱动器。在进行压电信号测试前, 将复合物压电驱动器在电场中极化, 使 NaNbO₃ 纳米棒中的畴结构向同方向偏转, 更有助于外力作用下压电电势信号的产生^[15]。

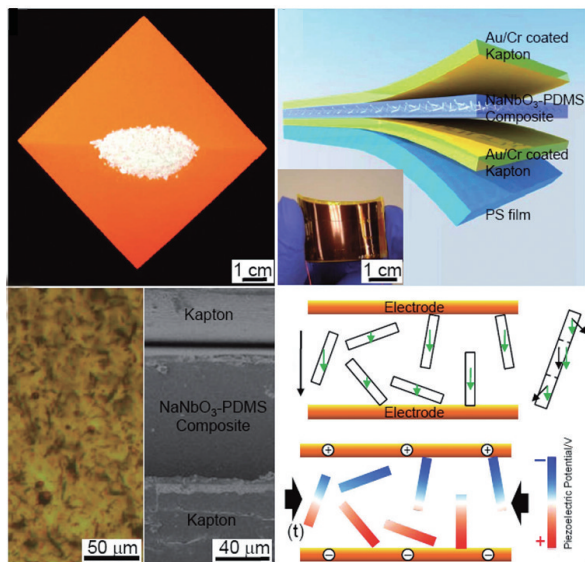


图 5 NaNbO₃ 基压电复合物的结构及原理示意

Fig. 5 Schematic of structure and principle of NaNbO₃ based composite diagram

2 压电能量转换系统的研究现状

关于一维微纳米材料的研究工作早期主要集中在元素单质和二元化合物体系, 而三元化合物由于结构复杂, 相关的研究直到最近几年才得到快速的发展^[16-17]。钙钛矿结构 (ABO₃) 的三元晶体具有优异的电学、磁学和光学性能, 并且在铁电、高温超导和巨磁阻等领域有着特殊的应用^[18]。PZT、BTO、NaNbO₃ 和 KNbO₃ 等纳米线在压电能量转换器件领域方面的研究正在逐步开展。例如, 化学法合成的取向 PZT 纳米线输出电压和电流分别可以达到 0.7 V 和 4 μA/cm², 能够将商用二极管点亮^[19]; 使用电纺丝法获得的 PZT 纳米线制备纳米驱动器, 输出电压和功率分别为 0.7 V 和 0.03 μW^[20]; 直径为 10 nm 的 BTO 纳米线显示出良好的铁电性能, 可被用于纳米尺度的非易失性存储器的制造^[21]; 水热法制备的 NaNbO₃ 纳米棒在发生 0.23% 形变时, 可以输出 3.2 V 的电压和 72 nA 的电流, 总能量密度达到 16 nA/cm²^[15]; 采用溶胶凝胶合成的铌酸钾纳米针, 水热法制备的铌酸钠纳米线等都为后续钙钛矿结构的一维微纳材料的研究奠定了基础^[22]。

尽管这些工作中报道的能量转换器已经具有了较高的性能, 然而无铅化、高效能、易合成的铁电纳米线仍然是制备纳米驱动器中值得深入探索的问题。以 BTO 和 KNN 一维纳米材料为代表的体系成为值得发掘和应用的目标。结合科研人员之前对无铅压电陶瓷块体的研究来看, 一维无铅压电微纳材料有望取得更优秀的表现, 目前仍有大量研究工作正在开展。

3 一维无铅压电微纳材料

无铅压电低维材料在尺度上正逐步实现微米/纳米化, 已成为铁电纳米/微米材料的研究热点之一。无铅微纳材料不仅在科学研究上具有重要价值, 而且在实际应用中具有良好的前景。例如, 利用化学法合成的单晶纳米材料能够避免传统陶瓷材料的多晶性影响, 如晶界、气孔等问题, 可作为无铅压电体系进行基础理论研究的理想材料。更进一步地, 由于低维压电纳米材料的特殊形貌和压电性能, 可与有机物复合制备微纳尺度的能量转换器、传感器或驱动器。这种微细能量交换系统无需额外提供电源, 体系了能源的独立性和可持续性。因此, 如何制备出一维无铅压电微纳材料, 如何用先进仪器进行小尺度范围的表征, 如何将其制备成纳米驱动器或传感器并进行检测, 成为一系列亟待解决的课题, 对于无铅压电体系具有重要的研究意义。

3.1 一维无铅压电微纳材料的制备方法

一维微纳压电材料因其微纳尺寸而具有独特的性能, 受到研究者的广泛关注。2001 年, Cho 等^[23]报道了采用水热法合成 PZT 纳米线的工作。Limmer 等^[24]使用电液溶胶凝胶模板法制备了 PZT 纳米棒。2002 年, Urban 等^[25]报道了合成 BTO 和 SrTiO₃ 纳米线的相关工作。Liu 等^[26]也报道了水热法制备

KNbO₃纳米棒的实验结果。

一般来讲,宏观一维压电材料可以通过机械切割块体陶瓷的方法得到,所获得的一维压电材料阵列为多晶结构。而一维微纳压电材料的制备相对复杂和困难,通常需要采用一些特殊的制备方法。文献[7]报道了多种方法合成一维微纳铁电电压电材料的案例,较为典型的制备方法示意如图6^[7]中所示。图6(a)中使用液滴作为晶种,限制目标产物的生长方向,获得一维材料形貌^[9];图6(b)中利用阳极氧化铝(AAO)模板的一维通道,引导一维材料的生成;图6(c)中使用静电纺丝法,在电场的作用下,控制产物的一维方向生长^[27-29];图6(d)~(f)中不使用模板,利用晶体的各向异性、表面改性剂和自组装等特性实现一维产物的制备。

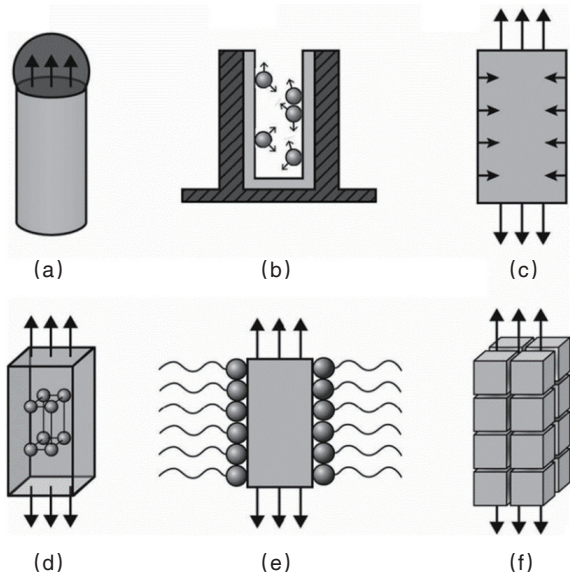


图6 一维微纳材料的不同制备方法

Fig. 6 Synthesis methods of one dimensional nanostructures

3.2 一维无铅压电微纳材料的压电性能表征

与多晶的无铅陶瓷块体材料相比,化学法合成的一维微纳晶体可能具有单晶特性,与烧制制成的多晶块体在结构上呈现不同,排除了晶粒大小及晶界等的影响,可从单晶的角度确认研究结果的可靠性。同时,由于产物具有微纳米尺寸,可能存在的尺寸效应也许会使压电材料呈现与块体材料不同的性能,为压电材料的研究提供新的视角和方向。此外,无铅一维微纳晶体具有特殊形貌,体现了其生长情况各向异性。因此,一维无铅压电微纳材料被认为是探究压电材料结构和性能的理想材料。

然而,表征这种纳米结构的压电性能是有难度的,无法用传统测试陶瓷块体的仪器进行表征。随着纳米尺度表征技术的进步,人们开始使用原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)对铁电电压电体的性能进行评价^[30]。在AFM的基础上,通过利用压电力显微镜(piezoresponse force microscopy, PFM)可以对不同组成结构的压电材料的压电响应进行

测试。当探针施加的电压信号传导到样品面,样品靠近表面的部分受到交流电压激励,产生谐振。当电压强度达到一定程度,电场作用会使得样品内部的极化方向趋向于与电场方向一致,即受到一定的极化。这种极化使得样品的畴结构发生改变,有利于获得高的压电响应^[31]。图7^[32]展示了AFM扫描测试系统示意。在适当的范围内,改变电压的大小可以控制样品的形变量改变,进而建立电压与样品形变量间的关系。利用PFM技术,可调整多种测试条件,例如温度、电压强度以及电压施加频率来观测样品在不同情况下相应的情况。因此,可对一维无铅压电微纳结构的成分、微观结构、压电性能等方面进行探索,并尝试建立三者之间的关系^[32]。这种在微纳尺度得到的测试结果为无铅压电体系的研究进一步提供了参考依据。

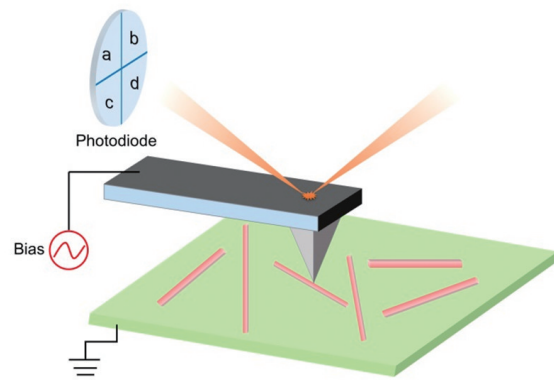
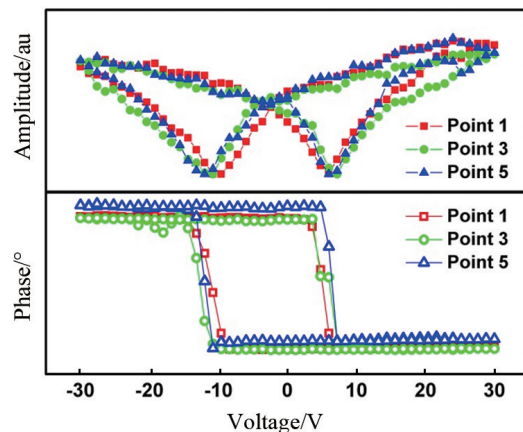


图7 AFM扫描测试系统示意

Fig. 7 Schematic diagram of AFM scanning test system

以KNN纳米棒测试为例,结果如图8^[32]所示。利用PFM系统对单根KNN纳米棒进行压电性能测试,对不同区域进行标记,并将记为1、3、5测试点处的数据进行采集,得到的压电位移和相翻转结果如图8所示。从图中可以看出,三点测试



Point 1, 3, 5为单根纳米棒选取的测试点

图8 单根KNN纳米棒进行的压电性能测试

Fig. 8 Piezoelectric property testing result of an individual nanorod

结果基本保持一致,体现了单根KNN纳米棒沿着长度方向成分、结构和性能的稳定性^[33]。从图8(a)可以看出,得到的位移结果呈现“蝴蝶曲线”。值得注意的是,在施加电压为30 V的状态下对应的位移值呈现较为平缓的变化,并没有出现持续上升的状态,说明此时对应的位移基本上没有受到静电力的影响,较为真实地反应了样品本征。同时,从相的结果来看,所有测试点的数据都呈现了良好的180°翻转。此外,在BTO微米线中也测试出了类似结果,验证了利用PFM测试一维无铅微纳材料压电性能的可行性^[34]。

4 结论与展望

微纳尺度的一维无铅压电结构,不仅是目前压电体系中的研究热点,而且在能量转换及收集系统中也取得了创新性的进展。近年来,针对一维压电材料,例如纳米棒、纳米线、纳米管等的合成手段进步显著,微纳尺度的表征仪器及手段也逐渐丰富。结合一维无铅压电微纳材料在能量转换领域的研究现状,未来的发展趋势和重点应该包括以下3点。

1) 采用先进纳米尺度表征仪器,例如AFM系统,对微纳尺度的一维无铅压电结构进行本征压电性能等方面的评价。

2) 一维无铅压电微纳材料的形貌和结构的可控制备,例如产物尺寸、成分、生长方向等方面的有效控制。

3) 能量转换装置结构的精巧设计,充分利用一维无铅压电微纳结构的特点,完成高效的能量转换。在此基础上,关于高性能一维无铅压电微纳材料基的能量转换材料有望获得更大的研究成果和实用价值。

参考文献(References)

- [1] Wang Z L. Piezoelectric nanostructures: From growth phenomena to electric nanogenerators[J]. *MRS Bulletin*, 2007, 32(2): 109-116.
- [2] Qin Y, Wang X and Wang Z L. Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging[J]. *Nature*, 2008, 451(7180): 809-813.
- [3] Wang Z L. Piezotronic and piezophototronic effects[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(9): 1388-1393.
- [4] Wang Z L. Piezopotential gated nanowire devices: piezotronics and piezo-phototronics[J]. *Nano Today*, 2010, 5(6): 540-552.
- [5] Cross E. Materials science-lead-free at last[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 24-25.
- [6] Saito Y, Takao H, Tani T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 84-87.
- [7] Rørvik P M, Grande T, Einarsrud M A. One-dimensional nanostructures of ferroelectric perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(35): 4007-4034.
- [8] Hu J T, Odom T W, Lieber C M. Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1999, 32(5): 435-445.
- [9] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(5): 353-389.
- [10] Wang X, Song J, Liu J, et al. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves[J]. *Science*, 2007, 316(5821): 102-105.
- [11] Wang Z, Hu J, Suryavanshi A P, et al. Voltage generation from individual BaTiO₃ nanowires under periodic tensile mechanical load[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(10): 2966-2969.
- [12] Yang R, Qin Y, Li C, et al. Converting biomechanical energy into electricity by a muscle-movement-driven nanogenerator[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(3): 1201-1205.
- [13] Zhu G, Yang R, Wang S, et al. Flexible high-output nanogenerator based on lateral ZnO nanowire array[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 3151-3155.
- [14] Park K I, Lee M, Liu Y, et al. Flexible nanocomposite generator made of BaTiO₃ nanoparticles and graphitic carbons[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(22): 2999-3004, 2937.
- [15] Jung J H, Lee M, Hong J I, et al. Lead-free NaNbO₃ nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12): 10041-10046.
- [16] Rao C N R, Deepak F L, Gundiah G, et al. Inorganic nanowires[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2003, 31(1-2): 5-147.
- [17] Mao Y B, Park T J, Wong S S. Synthesis of classes of ternary metal oxide nanostructures[J]. *Chemical Communications*, 2005, (46): 5721-5735.
- [18] Bhalla A S, Guo R Y, Roy R. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology[J]. *Materials Research Innovations*, 2000, 4(1): 3-26.
- [19] Xu S, Hansen B J, Wang Z L. Piezoelectric-nanowire-enabled power source for driving wireless microelectronics[J]. *Nature Communications*, 2010, 1.
- [20] Chen X, Xu S, Yao N, et al. 1.6 V nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(6): 2133-2137.
- [21] Yun W S, Urban J J, Gu Q, et al. Ferroelectric properties of individual barium titanate nanowires investigated by scanned probe Microscopy [J]. *Nano Letters*, 2002, 2(5): 447-450.
- [22] Pribosic I, Makovec D, Drofenik M. Formation of nanoneedles and nanoplatelets of KNbO₃ perovskite during templated crystallization of the precursor gel[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(11): 2953-2958.
- [23] Cho S B, Oledzka M, Riman R E. Hydrothermal synthesis of acicular lead zirconate titanate (PZT)[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 226(2-3): 313-326.
- [24] Limmer S J, Seraji S, Forbess M J, et al. Electrophoretic growth of lead zirconate titanate nanorods[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(16): 1269-1272.
- [25] Urban J J, Yun W S, Gu Q, et al. Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(7): 1186-1187.
- [26] Liu J F, Li X L, Li Y D. Novel synthesis of polymorphous nanocrystalline KNbO₃ by a low temperature solution method[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2002, 2(6): 617-619.
- [27] Yi X, Li J. Synthesis and optical property of NaTaO₃ nanofibers prepared by electrospinning[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009, 53(2): 480-484.
- [28] Fukushima S, Karube Y, Kawakami H. Preparation of ultrafine uniform electrospun polyimide nanofiber[J]. *Polymer Journal*, 2010, 42(6): 514-518.
- [29] Starr J D, Andrew J S. Janus-type bi-phasic functional nanofibers[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(3): 4151-4153.

- [30] Liu Y, Zhang Y, Chow M J, et al. Biological ferroelectricity uncovered in aortic walls by piezoresponse force microscopy[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(6): 078103.
- [31] Yu Q, Li J F, Sun W, et al. Orientation-dependent piezoelectricity and domain characteristics of tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ thin films on Nb-doped SrTiO_3 substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(1): 012908.
- [32] Cheng L Q, Wang K, Li J F, et al. Piezoelectricity of lead-free (K, Na) NbO_3 nanoscale single crystals[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(43): 9091–9098.
- [33] Cheng L Q, Wang K, Yu Q, et al. Structure and composition characterization of lead-free (K, Na) NbO_3 piezoelectric nanorods synthesized by the molten-salt reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(8): 1519–1524.
- [34] Wang Z, Hu J, Yu M F. One-dimensional ferroelectric monodomain formation in single crystalline BaTiO_3 nanowire[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(26): 263119.

Advances of one dimensional lead-free piezoelectric micro/nano-materials in the field of energy conversion

CHENG Liqian, FENG Mei, ZHANG Boran, ZHANG Huifeng

Department of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract Green energies, with their new candidates, have attracted worldwide interest due to the threatening of the global environmental pollution and the energy crises. The piezoelectric materials can generate an output signal with a strain, and has become one of the key research objects in the field of energy and materials. The lead-free system has attracted much attention among the piezoelectric material systems due to its comparable piezoelectric properties and the lead-free nature. With the development of micro/nano-structures, one dimensional lead-free piezoelectric micro/nano-materials have become one of the most popular research topics in the field of piezoelectric systems. However, the preparation and the characterization of one-dimensional lead-free piezoelectric micro/nano-materials is still in the initial stage. Moreover, the related research and application of the energy conversion and other aspects are also under the exploration. One dimensional lead-free piezoelectric micro/nano-materials are taken as a focus in this review, together with the syntheses methods of crystal growth and a brief description of the application in the field of the energy conversion, and the prospect of one-dimensional lead-free piezoelectric micro/nano materials in the field of energy conversion is also discussed.

Keywords lead-free piezoelectrics; one dimensional materials; micro/nano-scale; energy conversion

(责任编辑 祝叶华)