

学校编码: 10384  
学号: 20720121150048

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

微纳米压电纤维的制备、组装及其能量收集  
的应用

The preparation、assembly and application of  
micro-nanopiezoelectric fibers

张敏

指导教师姓名: 薛昊 副教授

专业名称: 材 料 学

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩日期: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2015 年 5 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ 薛昊副教授 ）课题（组）的研究成果，获得（ 薛昊副教授 ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ 薛昊副教授 ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于     年     月     日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权）

声明人（签名）：

年     月     日

## 摘要

本论文采用溶液纺丝法、高压静电纺丝法制备了多尺度微纳米压电纤维材料，并将其应用于压电能量收集器件的制备，论文示范和讨论了基于压电纤维的能量收集器件的性能和工作机理。

论文采用静电纺丝技术制备了  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  和  $(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  纳米纤维，并通过接收装置的设计实现了纤维定向排列。研究讨论了纺丝过程中聚合物黏度、纺丝电压、固化距离、前驱体溶液供给率和空气湿度等对静电纺丝制备得到的纤维形貌的影响，确定了最优的静电纺丝工艺参数。

论文通过研究水热反应等离子交换制备得到  $\langle 001 \rangle$  取向的  $\text{BaTiO}_3(\text{BT})$  纳米线，用纺丝成型技术制备得到了  $\text{BT}/\text{PVC}$  复合纤维，在纺丝过程中，剪切应力的作用下，实现了  $\text{BT}$  纳米线在聚合物基体中的取向控制。

基于微纳米压电纤维材料，通过将其与聚合物进行复合，丝网印刷和离子溅射技术制备电极结构，制备了用于机械能量收集和转换的柔性压电能量收集器件（压电纳米发电机），进行了相关性能的测试、分析与讨论。实验中对纳米发电机在按压、弯曲和振动等多种模式下的能量收集性能进行了测试。

以  $\text{PZT}$  纳米纤维组装的纳米发电机极化后在按压模式下，最大输出电压可达  $7.13\text{V}$ ，输出电流  $99\text{nA}$ ；弯曲模式下，输出电压  $17.88\text{V}$ ，输出电流  $206\text{nA}$ ；振动模式下，输出电压  $1.21\text{V}$ ，输出电流  $35\text{nA}$ 。

以  $\text{NKBT}$  纳米纤维组装的纳米发电机极化后在按压模式下的输出电压可达  $3.45\text{V}$ ，输出电流  $330\text{nA}$ ；在弯曲模式下，输出电压  $2.51\text{V}$ ，输出电流  $302\text{nA}$ ；在振动模式下，输出电压  $2.48\text{V}$ ，输出电流  $56\text{nA}$ 。

论文基于  $\text{BT}/\text{PVC}$  复合纤维、细铜线、尼龙线进行编织，制备了织物结构纳米发电机。将纳米发电机固定于手臂弯曲关节处，纳米发电机能有效将人体运动能量转化为电能，产生  $1.9\text{V}$  的输出电压和  $24\text{nA}$  的输出电流。

论文对压电能量收集器件进行了应用研究，纳米发电机输出的能量能运用于驱动  $\text{LCD}$ 、 $\text{LED}$  等小型电子设备，纳米发电机具有小型化、柔性、可穿戴等鲜明特点。

关键词：静电纺丝；压电；纳米发电机

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

In this thesis, the multi-scale micro-nano piezoelectric fiber materials were prepared by solution spinning or electrospinning technique, which were then applied to piezoelectric energy harvesting device. Based on piezoelectric fibers, the performance and working principle of the piezoelectric energy harvesting devices were discussed subsequently.

PZT and NKBT nanofibers were prepared by electrospinning technique, and the oriented nanofibers would be obtained by the new design of the fiber receiving device. The effects of the viscosity of polymer, spinning voltage, solidification distance, supply rate of precursor solution and air humidity on the morphology of fibers were also discussed. Thus, the optimal parameters of electrospinning process were determined.

In addition, the <001> oriented BaTiO<sub>3</sub> nanowires prepared by topochemical synthesis was studied. The BaTiO<sub>3</sub> nanowires-polymer composite fibers were fabricated by spinning method, and the BaTiO<sub>3</sub> nanowires with high aspect ratio were assembled into PVC matrix to form composite fibers. The shearing stress during the spinning process make the BaTiO<sub>3</sub> nanowires uniformly align along the fiber.

In the experiment, the required experimental precision electrode was prepared by screen printing or ion sputtering technique. The performance of nanogenerators(NGs) which were assembled into components from the prepared fibers were tested and discussed. The NGs showed high performance of converting the mechanical energy of pressing, bending and vibration into electrical energy.

When the NG based on PZT fibers worked in the mode of pressing, the output voltage can reach 7.13V and the current can reach 99nA. In the mode of bending, the output voltage can reach 17.88V and the current can reach 206nA. Which in the mode of vibration, the output voltage can reach 1.21V and the current can reach 35nA.

The NG that based on NKBT fibers worked in the mode of pressing, the output

voltage can reach 3.45V and the current can reach 330nA. In the mode of bending, the output voltage can reach 2.51V and the current can reach 302nA. In the mode of vibration, the output voltage can reach 2.48V and the current can reach 56nA.

According to the characteristics of BT/PVC composite fibers, a wearable fabric piezoelectric nanogenerator for energy harvesting application was designed. The NG composed of the BT/PVC composite fibers, fine copper wires and cotton threads can be easily integrated with clothing and convert the mechanical energy of human body motion into electric energy. The metal copper wires and cotton threads were woven into the fabric to construct the NG with interdigitated electrodes. By attaching the fabric nanogenerator on an elbow pad, the nanogenerator when was bended by human arms can generate 1.9V output voltage and 24nA output current.

The research results show that the sufficient output energy of self-assembly NGs could be applied to the small electronic devices, such as LCD and LED. Therefore, the NGs show the promising future for the future of the self-energy supply and the advantages of miniaturization, flexible, wearable.

**Keywords:** Electrostatic spinning; Piezoelectric; Nanogenerator

<b>摘要</b> .....	I
<b>Abstract</b> .....	III
<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>1.1 纳米纤维的概述</b> .....	1
1.1.1 纳米纤维的特点.....	1
1.1.2 纳米纤维的应用.....	3
<b>1.2 静电纺丝技术</b> .....	4
1.2.1 静电纺丝的背景.....	5
1.2.2 静电纺丝的基本原理.....	7
1.2.3 静电纺丝的影响参数.....	8
1.2.4 静电纺丝的优点.....	10
<b>1.3 压电材料</b> .....	12
1.3.1 压电材料的概述.....	12
1.3.2 压电复合材料.....	14
1.3.3 压电材料的运用.....	14
<b>1.4 纳米发电机</b> .....	15
1.4.1 纳米发电机的背景.....	15
1.4.2 机械能的收集.....	16
1.4.3 压电式纳米发电机的意义.....	17
<b>1.5 本论文的选题意义与研究方向</b> .....	17
<b>第二章 压电纤维的表征及其影响因素</b> .....	19
<b>2.1 实验试剂和仪器</b> .....	19
<b>2.2 压电纤维的制备</b> .....	20
2.2.1 溶液供给率对纤维的影响.....	21
2.2.2 聚合物溶液黏度.....	22



2.2.3	纺丝电压对纤维形貌的影响	22
2.2.4	固化距离对纤维的影响	23
2.2.5	湿度对纤维的影响	24
2.3	定向纤维的收集	25
2.4	表征方法	26
2.4.1	形貌与结构的表征	26
2.4.2	X射线衍射分析	26
2.4.3	电滞回线测试	27
2.5	电极的制备	27
2.6	纤维的组装	29
2.6.1	叉指电极	29
2.6.2	上下电极	30
2.7	测试模式	31
2.7.1	按压模式	31
2.7.2	弯曲模式	32
2.7.3	振动模式	33
<b>第三章</b>	<b>PZT 纳米纤维</b>	<b>35</b>
3.1	PZT 前驱体溶液的配制	35
3.2	PZT 纳米纤维的制备	36
3.3	PZT 电滞回线的测试	38
3.4	PZT 纳米纤维压电性能的测试	39
3.4.1	无序 PZT 纳米纤维的组装	39
3.4.2	有序 PZT 纳米纤维的组装	42
3.5	有序 PZT 纳米纤维的输出功率	45
3.6	本章小结	47
<b>第四章</b>	<b>NKBT 纳米纤维</b>	<b>48</b>
4.1	NKBT 前驱体溶液的配制	48
4.2	NKBT 纳米纤维的制备	49
4.3	NKBT 电滞回线的测试	51

4.4	NKBT 纳米纤维压电性能的测试	51
4.4.1	无序 NKBT 纳米纤维的组装	52
4.4.2	有序 NKBT 纳米纤维的组装	54
4.5	有序 NKBT 纳米纤维的输出功率	57
4.6	本章小结	58
<b>第五章</b>	<b>BT/PVC 复合压电纤维</b>	<b>60</b>
5.1	BT/PVC 复合纤维的制备	60
5.2	BT/PVC 复合纤维的压电性能测试	63
5.2.1	单根 BT/PVC 复合纤维的组装	63
5.2.2	BT/PVC 复合纤维的编织	64
5.3	本章小结	68
<b>第六章</b>	<b>纳米发电机的应用</b>	<b>70</b>
6.1	液晶显示屏 LCD	70
6.2	电子计算器与 LED	71
6.3	本章小结	72
<b>第七章</b>	<b>总结与展望</b>	<b>73</b>
7.1	总结	73
7.2	展望	74
<b>参考文献</b>		<b>76</b>
<b>攻读硕士学位期间科研成果</b>		<b>82</b>
<b>致谢</b>		<b>83</b>

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Overview of nanofibers</b> .....	1
1.1.1 Properties of nanofibers .....	1
1.1.2 Applications of nanofibers .....	3
<b>1.2 Overview of electrospinning</b> .....	4
1.2.1 Research background .....	5
1.2.2 Basic principle .....	7
1.2.3 Technology parameters for electrospinning.....	8
1.2.4 Advantages of electrospinning .....	10
<b>1.3 Piezoelectric materials</b> .....	12
1.3.1 Overview of piezoelectric materials.....	12
1.3.2 Piezoelectric compositematerials.....	14
1.3.3 Applications of piezoelectric materials .....	14
<b>1.4 Nanogenerators</b> .....	15
1.4.1 Background of NGs.....	15
1.4.2 Collection of mechanical energy.....	16
1.4.3 Significance of piezoelectric NGs .....	17
<b>1.5 Significance and contents of the thesis</b> .....	17
<b>Chapter 2 Preparation and characterization of nanofibers</b> .....	19
<b>2.1 Test reagents and equipment</b> .....	19
<b>2.2 Preparation of nanofibers</b> .....	20
2.2.1 The effect of solution supply rate .....	21
2.2.2 The viscosity of polymer solution .....	22

2. 2. 3	The effect of spinning voltage.....	22
2. 2. 4	The effect of solidification distance.....	23
2. 2. 5	The effect of humidity.....	24
2. 3	<b>Directional alignment of nanofibers.....</b>	<b>25</b>
2. 4	<b>Characterization methods.....</b>	<b>26</b>
2. 4. 1	The morphology and structure characterization.....	26
2. 4. 2	X ray diffraction analysis.....	26
2. 4. 3	The hysteresis loop test.....	27
2. 5	<b>The preparation of electrode.....</b>	<b>27</b>
2. 6	<b>Fiber assembly.....</b>	<b>29</b>
2. 6. 1	Interdigital electrode.....	29
2. 6. 2	Exterior electrode.....	30
2. 7	<b>Measurement mode.....</b>	<b>31</b>
2. 7. 1	Pressing mode.....	31
2. 7. 2	Bending mode.....	32
2. 7. 3	Vibration mode.....	33
<b>Chapter 3</b>	<b>PZT nanofibers.....</b>	<b>35</b>
3. 1	<b>Preparation of PZT precursor solution.....</b>	<b>35</b>
3. 2	<b>Preparation of PZT nanofibers.....</b>	<b>36</b>
3. 3	<b>The hysteresis loop of PZT.....</b>	<b>38</b>
3. 4	<b>Piezoelectric test of PZT nanofibers.....</b>	<b>39</b>
3. 4. 1	Unordered PZT nanofibers assembly.....	39
3. 4. 2	Oriented PZT nanofibers assembly.....	42
3. 5	<b>Output power of oriented PZTnanofibers.....</b>	<b>45</b>
3. 6	<b>Summary.....</b>	<b>47</b>
<b>Chapter 4</b>	<b>NKBTnanofibers.....</b>	<b>48</b>
4. 1	<b>Preparation of NKBT precursor solution.....</b>	<b>48</b>
4. 2	<b>Preparation of NKBT nanofibers.....</b>	<b>49</b>
4. 3	<b>The hysteresis loop of NKBT.....</b>	<b>51</b>

<b>4. 4</b>	<b>Piezoelectric test of NKBT nanofibers</b> .....	51
4. 4. 1	Unordered NKBT nanofibers assembly .....	52
4. 4. 2	Oriented NKBT nanofibers assembly .....	54
<b>4. 5</b>	<b>Output power of oriented PZTnanofibers</b> .....	57
<b>4. 6</b>	<b>Summary</b> .....	58
<b>Chapter 5 BT nanowires-polymer fiber</b> .....		60
<b>5. 1</b>	<b>The preparation of BT nanowires-polymer fiber</b> .....	60
<b>5. 2</b>	<b>Piezoelectric test of BT nanowires-polymer fiber</b> .....	63
5. 2. 1	Single BT nanowires-polymer fiber assembly.....	63
5. 2. 2	Fabric of BT nanowires-polymer fibers .....	64
<b>5. 3</b>	<b>Summary</b> .....	68
<b>Chapter 6 Application of NGs</b> .....		70
<b>6. 1</b>	<b>LCD</b> .....	70
<b>6. 2</b>	<b>Calculator and LED</b> .....	71
<b>6. 3</b>	<b>Summary</b> .....	72
<b>Chapter 7 Summary and outlook</b> .....		73
<b>7. 1</b>	<b>Summary</b> .....	73
<b>7. 2</b>	<b>Outlook</b> .....	74
<b>References</b> .....		76
<b>Publications</b> .....		82
<b>Acknowledgments</b> .....		83

## 第一章 绪论

20 世纪 90 年代初, 随着首届国际纳米科技学术会议(Nanoscale Science and Technology)在美国的召开, 参会人员对纳米科技发展的不断深入讨论与对纳米科技前景的展望, 以及决定创办 Nanostructure Materials、Nanotechnology、Nanobiology 等学术刊物<sup>[1]</sup>, 纳米科技开始步入了一个快速发展的时期。纳米科技的发展促进了纳米纤维技术的发展, 并使纳米纤维技术成为了纤维科学研究的热点和前沿<sup>[2][3][4]</sup>。

### 1.1 纳米纤维的概述

在日常生活中, 人们可以发现纤维无处不在, 如常出现在衣服中属于天然纤维的棉花、羊毛、蚕丝、亚麻等; 在 20 世纪出现的人造纤维、合成纤维、陶瓷纤维、矿物纤维和金属纤维等。在上述所有的纤维中, 通过对比可以发现这些纤维具有明显共同的两个特点: 一是拥有较大的长度直径比; 二是直径相对细小, 这也是纤维拥有柔韧性的前提。在传统纤维中, 纤维的直径普遍为 5 至 50 $\mu\text{m}$ , 研究开发的超细纤维直径则可降至 0.4 $\mu\text{m}$ 。但相对于现在主要的研究对象纳米纤维来说, 这都还不是真正意义上的超细纤维, 只能说它与蚕丝相比的话比较细小一些。

纳米纤维从狭义上来说是指直径 1~100nm 的纤维, 而广义上来说直径 1 $\mu\text{m}$  以下的纤维都可称之为纳米纤维, 甚至 0 维与 3 维纳米材料或 1 维与 3 维纳米材料复合而成的纤维也可称为纳米纤维。且随着纳米科技的进一步发展, 纳米纤维的定义范围并没有局限于此, 反而进一步扩大为把所有含有纳米结构同时又拥有新特性的纤维也归入了纳米纤维的范畴。

#### 1.1.1 纳米纤维的特点

纳米纤维的主要特点有以下四个方面：

- (1) 表面效应；
- (2) 小尺寸效应；
- (3) 量子尺寸效应；
- (4) 宏观量子的隧穿效应。

此外，在电学、光学、力学、热稳定性等方面也具有优良的性能，在传感器、能量转换、场发射和光电子等方面具有广泛的运用前景<sup>[5][6][7][8]</sup>。

## 1、电学性能

目前，纳米纤维的电学性能主要运用于锂离子电池材料、半导体器件、传感器、太阳能等方面，比如半导体一维材料和碳纳米管的优良电学性能得到了大家广泛的认可<sup>[9][10][11]</sup>。ZL Wang 等<sup>[12]</sup>制备的直流纳米发电机（Direct-Current Nano-generator）以 ZnO 纳米线为基础，可在超声波的作用下，产生微电流。Alex Zettl 等<sup>[13]</sup>以碳纳米管为轴制备的 Rotational Actuators 可运用在细胞内输送药物、“化学计算”、研制纳米机器及其他领域。

## 2、光学性能

光学性能会受纳米纤维形态的严重影响，存在蓝移和红移、宽谱带强吸收、发光减弱增强等现象<sup>[14][15]</sup>。因此，新型光子器件的开发要深入研究纳米纤维的发光机制。Shi Liang 等<sup>[16]</sup>在对 ZnS 纳米阵列的光学性能研究中发现，ZnS 不同形貌对光学性能有不同的影响，其中纳米管的带隙发射光谱（340nm）最强；但对于 530nm 的绿光发射，纳米管的则最强。图 1.1 和图 1.2 是纳米阵列的 SEM 照片和发射光谱图。

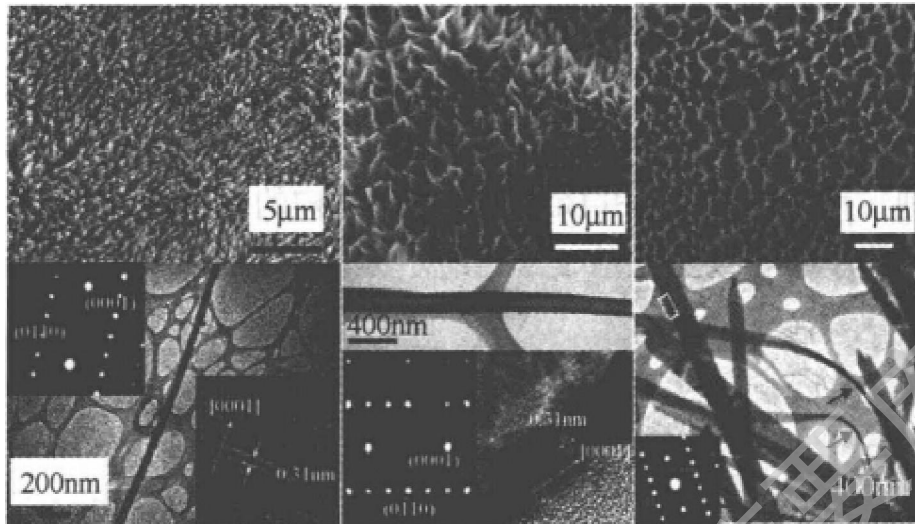


图 1.1 ZnS 纳米结构阵列

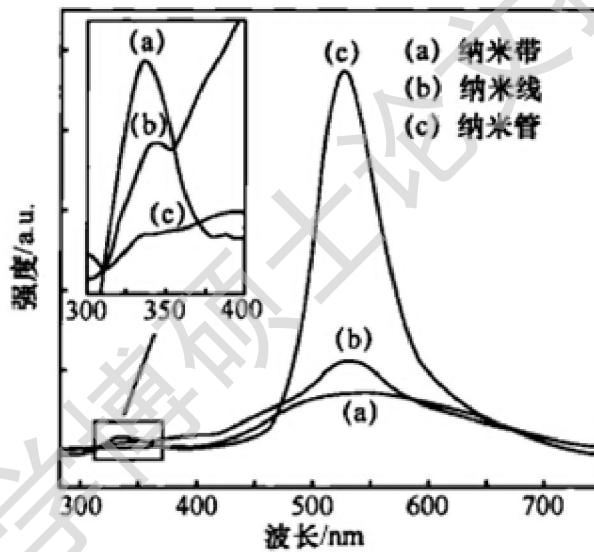


图 1.2 ZnS 在不同形貌下的室温阴极荧光谱

### 3、敏感性能

纳米纤维在温敏、湿敏和气敏等领域具有良好的特性，可用作传感器，作为传感器其灵敏度高、响应时间短、漂移小及稳定性好等优点，有望将来用于诊断和显示器等领域。如普通薄膜传感器在对氨气和二氧化氮的灵敏度上比  $\text{In}_2\text{O}_3$  传感器低 4 到 5 个数量级，在紫外光照射下的恢复时间也相对较慢<sup>[17]</sup>。

#### 1.1.2 纳米纤维的应用



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.