

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.10.003

界面缓冲层对全旋涂式 PVDF-TrFE/ZnO 量子点传感器压电性能的影响

李洁,王晨,方兆舟,刘茜,赵春毛,李迎春

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要: 首先制备了聚偏氟乙烯-三氟乙烯 (PVDF-TrFE)/氧化锌 (ZnO) 量子点复合压电薄膜,采用广角 X 射线衍射仪、激光共聚焦显微镜及原子力显微镜等对其结构及形貌进行了表征。以其作为核心功能层,以聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为界面缓冲层,采用全旋涂法成功制备了 PVDF-TrFE/ZnO 量子点压电传感器,分别利用落球试验及激振试验研究了 PVP 对传感器压电性能的影响。结果表明,添加 PVP 界面缓冲层的压电传感器输出电压为 (1.84 ± 0.06) V,误差棒较小,且在抗疲劳测试中经过 3 500 次机械循环后,输出电压仍保持在 0.83 V。一方面, PVP 缓冲层的亲水性使其分别与压电层中的 ZnO 量子点、聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙炔磺酸 (PEDOT:PSS) 电极层紧密结合,利于电荷在压电层与电极之间的传输;另一方面, PVP 缓冲层良好的成膜性改善了压电层和 PEDOT:PSS 电极层的层间接触,利于收集更多的压电层电荷。制备的全旋涂式 PVDF-TrFE/ZnO 量子点压电传感器在柔性可穿戴领域具有广阔的应用前景。

关键词: 界面缓冲层;全旋涂法;聚偏氟乙烯-三氟乙烯/氧化锌量子点压电传感器;聚乙烯吡咯烷酮

中图分类号: TQ320.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)10-0013-06

Effects of Interface Buffer Layer on Piezoelectricity of PVDF-TrFE/ZnO Quantum Dots Sensors Prepared by a Fully Spin-coating Method

Li Jie, Wang Chen, Fang Zhaozhou, Liu Xi, Zhao Chunmao, Li Yingchun

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene/zinc oxide quantum dots (PVDF-TrFE/ZnO QDs) composite piezoelectric film was firstly prepared, and their structure and morphology were characterized by wide-angle X-ray diffraction, laser confocal microscopy, atomic force microscopy and so on. Further, the piezoelectric sensor of PVDF-TrFE/ZnO QDs with polyvinylpyrrolidone (PVP) as an interface buffer layer was successfully prepared by a fully spin-coating method. The effects of PVP layer on piezoelectricity of the sensor was studied by ball-drop test and excitation test respectively. The results show that the open-circuit voltage value of the sensor with PVP layer is (1.84 ± 0.06) V and the error bar is small. In the anti-fatigue test the output voltage remains at 0.83 V after 3 500 mechanical cycles. On the one hand, the hydrophilicity of the PVP buffer layer makes it closely bond with ZnO QDs in the piezoelectric layer and PEDOT:PSS electrode, which is good for the charge transfer between the piezoelectric layer and the electrode. On the other hand, the good film formation of the PVP buffer layer improves the interface contact between the piezoelectric layer and the PEDOT:PSS electrode, which is helpful to collect more charges from the piezoelectric layer. The PVDF-TrFE/ZnO QDs piezoelectric sensor prepared by a fully spin-coating method has a broad application in the field of flexible wearable.

Keywords: interface buffer layer; fully spin-coating method; PVDF-TrFE/ZnO QDs piezoelectric sensor; polyvinylpyrrolidone

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51903225), 山西省留学回国人员基金项目 (HGKY2019073), 山西省重点研发计划项目 (201903D121061), 山西省研究生教育创新项目 (2020SY357)

通信作者: 李洁, 副教授, 主要从事先进功能高分子材料的研究 E-mail: ajiestar@nuc.edu.cn

收稿日期: 2020-05-06

引用格式: 李洁, 王晨, 方兆舟, 等. 界面缓冲层对全旋涂式 PVDF-TrFE/ZnO 量子点传感器压电性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(10): 13-18.

Li Jie, Wang Chen, Fang Zhaozhou, et al. Effects of interface buffer layer on piezoelectricity of PVDF-TrFE/ZnO quantum dots sensors prepared by a fully spin-coating method[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10): 13-18.

随着可穿戴技术领域的蓬勃发展,开展可穿戴设备的关键基础部件——柔性传感器的研究显示出越来越重要的意义。然而,传统传感器件已经难以满足灵活性、便携式和智能化等日益多样化的需求,开发具有柔性、低成本、可靠性和持久性的新型传感器件及相应的传感材料已成为当前迫切需要解决的问题。

自1969年H. Kaiwai^[1]发现经过高倍拉伸和高压极化、真空蒸发金属电极后的 β 相聚偏氟乙烯(PVDF)薄膜具有明显的压电特性之后,PVDF薄膜就引起了学术界和产业界的高度关注^[2-6]。经过几十年的发展,已形成了匀胶法、溶液流延法、小分子蒸发镀膜法和压膜法等多种加工制备方法,相关产品也在工业生产、医疗、日常生活以及国防等各领域得到广泛应用。然而,PVDF材料制备方法及其压电性能还存在一些问题亟待解决:如受传统拉伸—极化后处理方法的限制,PVDF压电聚合物薄膜的 β 相结构制备可控性差,难以获得大面积薄膜,导致大量原材料被浪费;又如PVDF压电膜的稳定性欠佳,压电信号随使用时间的延长会出现明显的削弱,究其原因主要是拉伸后的薄膜应力集中松弛导致;再如PVDF压电薄膜传感器的内阻大,输出能量比较小(通常为10~20 mV),易被噪声信号湮没。因此,PVDF压电薄膜材料不论是制备工艺还是压电性能均面临一定问题,进而无法完全满足其在可穿戴设备中的应用需求。

与PVDF相比,无论是溶液结晶还是熔融结晶的聚偏氟乙烯—三氟乙烯(PVDF-TrFE)均为 β 相结构,常采用退火工艺提高材料结晶度,从而增强其压电性能,使之成为未来可穿戴设备中的理想传感材料,制成多种传感器广泛应用于工业、结构健康监测、仿生、医学等领域压力的实际测量中^[7-10]。此外,由于氧化锌(ZnO)量子点具有压电特性,且具有价格低廉、环境友好、性能稳定、制备简单等优势,将PVDF-TrFE与ZnO量子点复合有利于大幅提高薄膜的压电性能^[11-16]。

除了核心压电功能层的结构设计之外,电极的选择及层间匹配对柔性传感器的压电输出会产生非常重要的影响。一般传统制备工艺中电极主要选用金属如金、银、铝,但金属颗粒沉积时较高的温度会导致压电层表面较大的变形,进而在压电传感器几十个周期的稳定性测试中,金属电极层易开裂或出现表面裂纹,限制了压电传感器的应用^[17-18]。因此,

为了获得压电输出性能优异的柔性传感器,合理选择电极,借鉴柔性电子器件结构中界面缓冲层的作用,在压电传感器电极与压电层间添加界面缓冲层来改善层间匹配,具有非常重要的意义^[18-19]。

笔者以氧化铟锡—聚萘二酸乙二酯(ITO-PEN)为柔性电极、聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)作为另一透明电极,采用全旋涂法制备PVDF-TrFE/ZnO量子点压电传感器,并通过采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为压电功能层和柔性电极PEDOT:PSS之间的缓冲层来改善压电器件界面层间匹配,分别利用落球试验及激振器试验研究了界面缓冲层PVP对传感器压电输出性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF-TrFE:偏氟乙烯与三氟乙烯物质的量之比80:20,分子量12万,北京爱普思隆科技有限公司;

PVP:K30,分子量约58000,天津市光复精细化工研究所;

氢氧化锂(LiOH):LiOH·H₂O含量不少于90.0%,天津市光复精细化工研究所;

乙酸锌[Zn(CH₃COO)₂]:分析纯,Zn(CH₃COO)₂·2H₂O含量不少于99.0%,天津市北辰方正试剂厂;

正丙胺(PA):分析纯,99%,阿拉丁试剂有限公司;

1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷(PFOES):97%,北京百灵威科技有限公司;

PEDOT:PSS:电导率600~700 S/cm,上海欧依有机光电材料有限公司;

ITO-PEN:ITO表面方阻为6~8 Ω ,厚度为0.125 mm,深圳华南湘城科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

台式匀胶仪:KW-4A型,中国科学院微电子研究所;

场发射透射电子显微镜(TEM):JEM-2001型,日本Jeol公司;

广角X射线衍射(WAXD)仪:D/max-rB型,日本理学株式会社;

激光共聚焦显微镜(LSCM):LEXTOLS4100型,日本奥林巴斯仪器有限公司;

原子力显微镜(AFM):Bruker dimension型,德国布鲁克仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6510 型, 日本电子株式会社;

数字存储示波器: ISDS205B 型, 常州乐琪电子科技有限公司。

1.3 全旋涂法制备 PVDF-TrFE/ZnO 量子点传感器

(1) ZnO 量子点的超声醇碱法制备及表面修饰。

按照物质的量之比 1:2 将预先配制好的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / 乙醇溶液与 LiOH / 乙醇溶液室温下超声混合 60 min, 加入正己烷静置 12 h 后得到白色胶状沉淀。采用无水乙醇对沉淀进行超声洗涤并离心 3 次, 然后在丙酮中超声分散 30 min 后得到 ZnO 量子点分散液。采用 PA 和 PFOES 对制备的 ZnO 量子点进行超声修饰, PA 和 PFOES 的用量分别为 ZnO 质量的 4% 和 1%。

(2) PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜及其器件的制备。

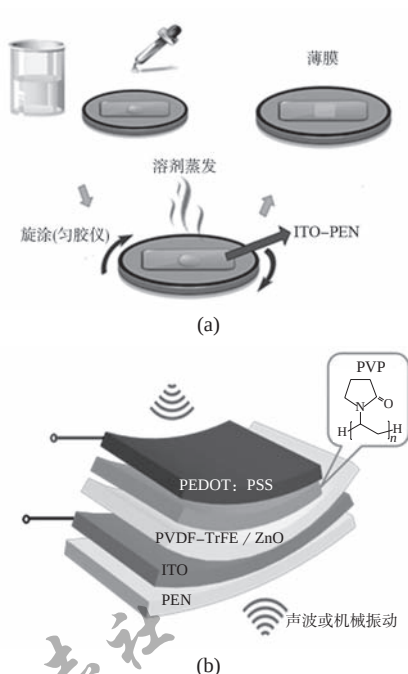
室温下量取 10 mL 二甲基甲酰胺, 并称量 1 g PVDF-TrFE, 配制澄清且均匀的 PVDF-TrFE 溶液。在溶液中注入质量分数 5% 的表面修饰的 ZnO 量子点分散液, 经 60 min 磁力搅拌、30 min 静置除气泡后获得浅黄色混合液。接着以 500 r/min 持续时间 18 s, 2000 r/min 持续时间 60 s 在 ITO-PEN 衬底上重复旋涂 3 次, 再将其在 120℃ 下真空烘箱中退火处理 60 min, 制得 PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜。

之后, 吸取 PVP 的乙醇溶液置于自制的 PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜中央, 以 500 r/min 持续时间 18 s, 2000 r/min 持续时间 60 s 进行旋涂 3 次, 并在 80℃ 下退火处理 1 h。最后, 吸取 0.2 mL PEDOT:PSS 导电液, 以 2000 r/min 旋涂 60 s 后再次置于烘箱, 升温至 120℃, 恒温退火 30 min, 制得含有 PVP 缓冲层结构的压电传感器, 标记为 Sensor2, 与之相对比, 不添加 PVP 缓冲层的三明治结构压电传感器, 标记为 Sensor1。进一步, 用铜胶带把导线从 ITO 电极与 PEDOT:PSS 电极引出, 作为两端电极。为便于连接电路进行压电输出测试, 用透明胶进行封装。PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜的制备及全旋涂法获得的器件结构示意图如图 1 所示。

1.4 测试与表征

采用 TEM 表征 ZnO 量子点的形貌, 将传感器在液氮中淬断, 采用 SEM 表征 PVP 缓冲层的形貌。

利用 WAXD 对 PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜



a—PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜制备; b—器件结构示意图

图 1 PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜的制备及器件结构示意图
结构进行表征, Cu 靶, 测试角度 $10^\circ \sim 40^\circ$ 。

采用 LSCM 及 AFM 对 PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜形貌进行表征。

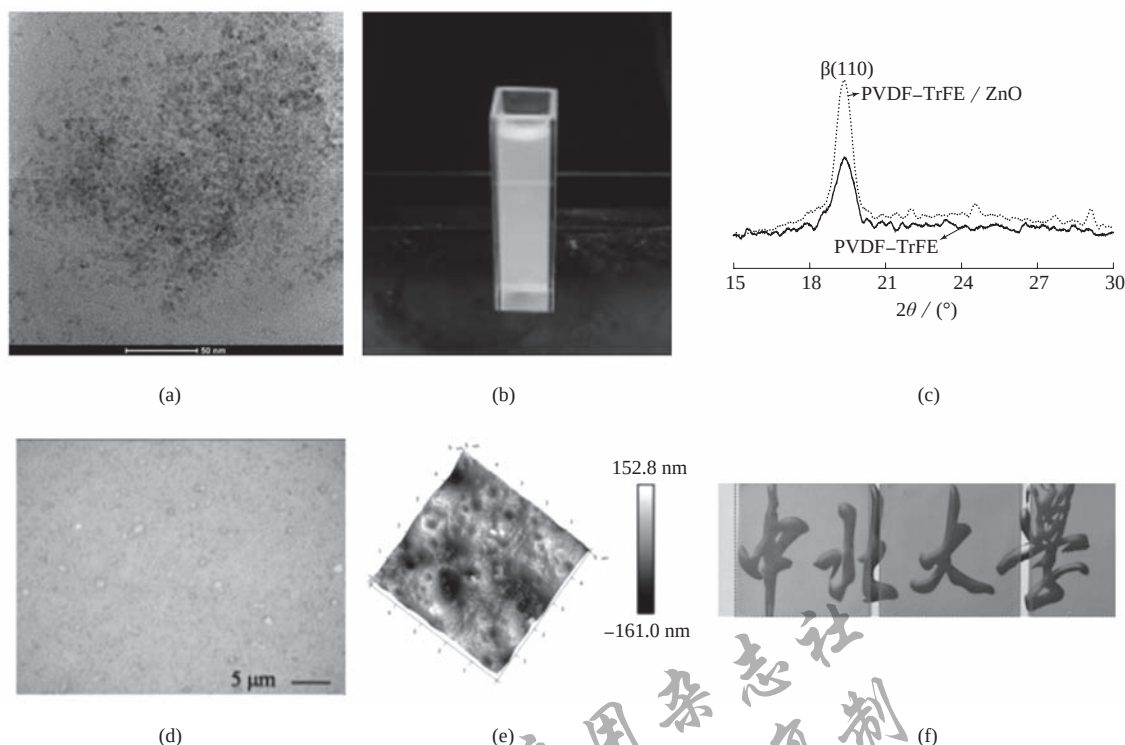
落球试验测试: 将封装好的尺寸为 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 待测器件的两个电极分别引出导线, 并在测试台上固定, 连接电荷放大器和示波器, 采集同一个钢球从同一高度自由落下而产生的电信号, 在信号模拟软件上读取滤波后的最大电压值; 试验中所用钢球直径 $D=15\text{ mm}$, 质量 $m=13.8054\text{ g}$, 高度 $h=40\text{ cm}$, 每个待测器件采集 5 次。

激振试验测试: 利用激振器使尺寸为 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 的传感器产生不同频率振动能量, 从而对能量收集器电信号进行记录; 最后通过振动能量收集试验对压电传感器进行 3500 次连续不间断的耐疲劳性的检测, 振动实验过程中激励信号为 13 Hz。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 量子点及 PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜形貌与结构表征

图 2 是自制的 ZnO 量子点及 PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜的形貌与结构表征。由图 2a 的 TEM 图像可得 ZnO 量子点的粒径在 5 nm 左右, 由图 2b 可知其乙醇分散液在紫外灯下显蓝绿色。PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜与 PVDF-TrFE 薄膜的 WAXD 表征结果如图 2c 所示。图 2c 中衍射角 $2\theta=19.6^\circ$ 处的强衍射峰是 PVDF-TrFE β 相的衍



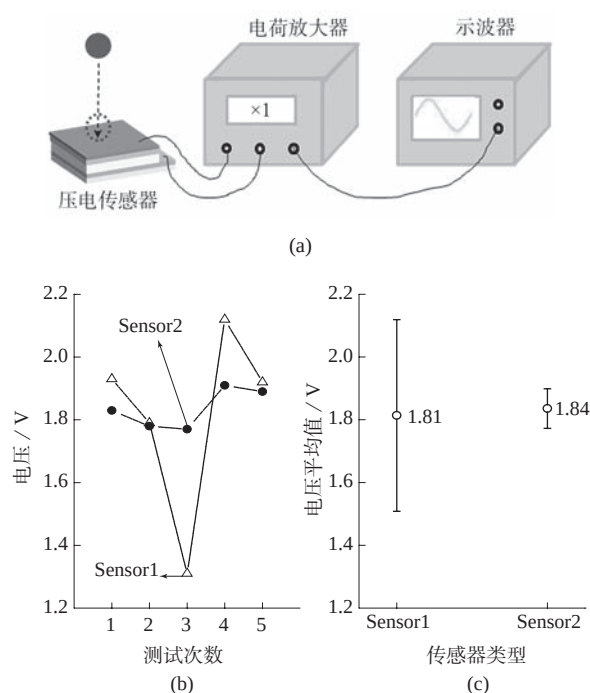
a—ZnO 量子点的 TEM 图像; b—ZnO 量子点在紫外灯激发下发光照片; c—PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜的 WAXD 曲线; d—PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜的 LSCM 图像; e—PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜的 AFM 图像; f—PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜的透明性照片

图2 自制的 ZnO 量子点及 PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜形貌与结构表征

射峰,与 PVDF-TrFE 薄膜相比, PVDF-TrFE/ZnO 量子点薄膜的 β 相衍射峰比 PVDF-TrFE 薄膜明显增强,这表明引入修饰后的 ZnO 量子点促进了 PVDF-TrFE 的 β 相结晶。由图 2d 和图 2e 可以看出修饰过的 ZnO 量子点团聚体的粒径为 200 nm 左右,且在薄膜中分散较均匀。由图 2f 可以看出,将 ZnO 量子点与 PVDF-TrFE 复合后制得的薄膜仍具有透明性。

2.2 界面缓冲层 PVP 对传感器压电输出性能的影响

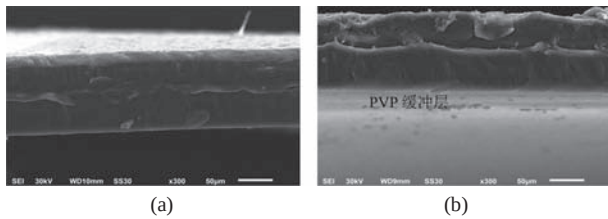
采用落球试验对自制的传感器的压电性能进行测试,结果见图 3。图 3a 是 Sensor1 和 Sensor2 的落球试验测试示意图。从图 3b 可以看出, Sensor1 的压电输出波动明显,而 Sensor2 的压电输出值更加稳定。通过图 3c 中两种传感器所测电压误差棒的比较可得, Sensor1 的电压平均值是 1.81 V,但是标准差却达到了 0.31,而添加缓冲层 PVP 的 Sensor2 电压平均值为 1.84 V,标准差为 0.06。为了更清晰地理解 PVP 缓冲层的影响,采用 SEM 进一步表征了 Sensor1 和 Sensor2 的断面形貌,见图 4。从图 4a 和图 4b 的对比可以看出, PVP 缓冲层与 PEDOT:PSS 电极结合紧密。综合上述分析可得, PVP 缓冲层的亲水性使其分别与压电层中



a—落球试验测试示意图; b—Sensor1 与 Sensor2 电压测试曲线; c—Sensor1 与 Sensor2 的电压误差棒比较图

图3 落球试验对传感器输出电压的测试

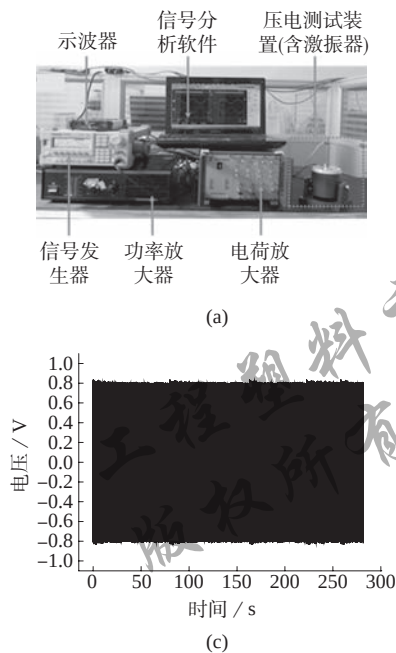
的 ZnO 量子点、PEDOT:PSS 导电液电极层紧密结合,形成良好的连接; PVP 缓冲层良好的成膜性改



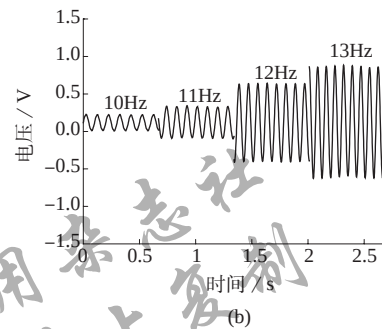
a—Sensor1 ; b—Sensor2

图4 传感器断面 SEM 图像

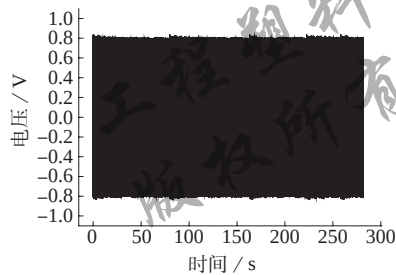
善了压电层和导电液电极的层间接触。因此,添加 PVP 缓冲层,有利于层间的电荷传输,有利于收集更多的压电层电荷,使压电器件的电压输出更大更稳定。



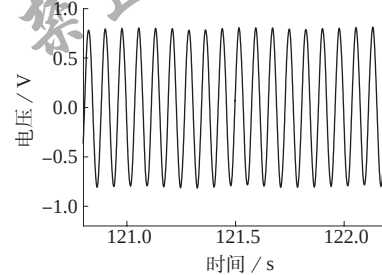
(a)



(b)



(c)



(d)

a—激振试验测试装置照片; b—不同频率振动下 Sensor2 开路电压-时间曲线; c—13 Hz 频率振动下 Sensor2 的 3500 次循环疲劳试验测试曲线; d—疲劳试验测试曲线在 120.8~122.2 s 时间段的局部放大图

图5 激振试验对传感器输出电压的测试

3 结论

以自制的 PVDF-TrFE/ZnO 量子点复合压电薄膜作为核心功能层,采用全旋涂法成功制备了 PVDF-TrFE/ZnO 量子点压电传感器。通过研究界面缓冲层 PVP 对传感器压电输出性能的影响,发现选用 PVP 作缓冲层的压电传感器的电压值为 (1.84 ± 0.06) V,误差棒较小,且在抗疲劳测试中经过 3500 次机械循环后,输出电压仍保持在 0.83 V。由于 PVP 缓冲层具有良好的亲水性和成膜性,有利于器件压电层与电极层界面的良好接触以及电荷传输,因此制备的带有 PVP 界面缓冲层的全旋涂式 PVDF-TrFE/ZnO 量子点压电传感器在柔性可穿戴领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Kawai H. The piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride)[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1969, 8:975-976.
 - [2] Lovinger A J. Ferroelectric polymers[J]. Science, 1983, 220:1115-1121.
 - [3] Salimi A, Yousefi A A. FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films[J]. Polymer Testing, 2003, 22:699-704.
 - [4] Lei Tingping, Yu Lingke, Zheng Gaofeng, et al. Electrospinning-induced preferred dipole orientation in PVDF fibers[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50:4342-4347.
 - [5] 张宇. 基于 PVDF 复合膜的柔性服装压力传感器的研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
- Zhang Yu. Research on flexible clothing pressure Sensor based on PVDF composite film[D]. Tianjin:Tianjin Polytechnic University, 2018.

- [6] Huang Liyu, Lu Chunxiang, Wang Fei, et al. Piezoelectric property of PVDF / graphene composite films using 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane as a modifying agent[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 688:885–892.
- [7] Cui Zhaoliang, Drioli E, Lee Y M. Recent progress in fluoropolymers for membranes[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39:164–198.
- [8] Gören A, Costa C M, Machiavello M N T, et al. Effect of the degree of porosity on the performance of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) / poly(ethylene oxide) blend membranes for lithium-ion battery separators[J]. Solid State Ionics, 2015, 280:1–9.
- [9] Jia Nan, He Qian, Sun Jing, et al. Crystallization behavior and electroactive properties of PVDF, P(VDF-TrFE) and their blend films[J]. Polymer Testing, 2017, 57:302–306.
- [10] Chen H J, Han S, Liu C, et al. Investigation of PVDF-TrFE composite with nanofillers for sensitivity improvement[J]. Sensors & Actuators A Physical, 2016, 245:135–139.
- [11] Thakur P, Kool A, Hoque N A, et al. Superior performances of in situ synthesized ZnO / PVDF thin film based self-poled piezoelectric nanogenerator and self-charged photo-power bank with high durability[J]. Nano Energy, 2018, 44:456–467.
- [12] Jaleh B, Jabbari A. Evaluation of reduced graphene oxide / ZnO effect on properties of PVDF nanocomposite films[J]. Applied Surface Science, 2014, 320:339–347.
- [13] 葛磊. 纳米功能复合材料的制备及其在生物传感中的应用研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
- Ge Lei. The fabrication of functional nanocomposite materials and their application in biosensors[D]. Jinan: Shandong University, 2014.
- [14] Han J, Li D, Zhao C M, et al. Highly sensitive impact sensor based on PVDF-TrFE / nano-ZnO composite thin film[J]. Sensors, 2019, 19:830–833.
- [15] 林爽. 基于 PVDF 共聚物掺杂金属及金属氧化物复合介电材料的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- Lin Shuang. Fabrication, dielectric properties study of the dielectric composites based on poly(vinylidene fluoride) series polymers filled with metal and metal oxide[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [16] Nguyen V S, Rouxel D, Vincent B, et al. Influence of cluster size and surface functionalization of ZnO nanoparticles on the morphology, thermomechanical and piezoelectric properties of P(VDF-TrFE) nanocomposite films[J]. Applied Surface Science, 2013, 279:204–211.
- [17] 刘旭, 贾昭, 王博. PVDF 柔性传感器的制备研究[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2015, 29(4):40–43.
- Liu Xu, Jia Zhao, Wang Bo. Research on fabrication of PVDF flexible sensor[J]. Journal of Chongqing University of Technology: Natural Science, 2015, 29(4):40–43.
- [18] 赵春毛. 基于 PVDF-TrFE / ZnO 复合薄膜的柔性压电传感器的制备及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2019.
- Zhao Chunmao. Preparation and properties study of flexible piezoelectric sensor based on PVDF-TrFE / ZnO composite film[D]. Taiyuan: North University of China, 2019.
- [19] 汪秀梅. 柔性有机薄膜晶体管界面特性及器件可靠性研究[D]. 福州: 福州大学, 2018.
- Wang Xiumei. Study of the interfacial characteristic and reliability of flexible organic thin-film transistor[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2018.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 2004~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元/套。

2. 2000~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2019 年 20 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3 600 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 中国工商银行济南市经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>