(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116323472 A
(43)申请公布日 2023.06.23

(21)申请号 202180051968.5
(22)申请日 2021.06.29
(30)优先权数据
63/102,752 2020.06.30 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.02.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2021/050892 2021.06.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/000083 EN 2022.01.06
(71)申请人 新科北美公司
地址 加拿大安大略省
(72)发明人 D·潘 A·A·卡恩 M·M·拉娜
G·黄 Y·张 S·伊斯兰
P·M·沃斯
(74)专利代理机构 北京市立方律师事务所 11330
专利代理师 李娜
(51)Int.Cl.
B82Y 30/00(2006.01)

权利要求书4页 说明书23页 附图27页

(54)发明名称

压电复合膜及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及能够将机械能转换成电能的复合膜。该膜包括基板和被配置为形成多个孔的压电纳米颗粒。本发明的膜是柔性和高度多孔的，提供了高介电常数和有益的孔隙率介导的机械性能。当用于压电纳米发电机(PNG)中时，该膜提供了增大的体膜应变和减小的膜阻抗，与已知的PNG相比，产生了具有增加的输出电压和电流的高效率PNG。还描述了合成该膜的方法。提供的方法简单并且具有成本效益。



CN 116323472 A

1.一种包括钙钛矿和聚合物的膜,其中,所述钙钛矿和所述聚合物被配置为形成多个细长的孔。

2.根据权利要求1所述的膜,其中,所述膜包括由所述孔互连的两个相对的主表面。

3.根据权利要求2所述的膜,其中,所述孔至少部分地垂直对准所述膜的所述两个相对的主表面。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的膜,其中,当向所述膜的主表面施加力时,所述孔变形。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的膜,其中,所述孔的长度为约20μm至25μm。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的膜,其中,所述孔的直径为约3μm至约5μm。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的膜,其中,所述钙钛矿包括纳米颗粒。

8.根据权利要求1-7中任一项所述的膜,其中,所述钙钛矿嵌入所述聚合物中。

9.根据权利要求1-8中任一项所述的膜,其中,所述膜包括结晶形式的所述钙钛矿。

10.根据权利要求9所述的膜,其中,所述钙钛矿晶体包括非中心对称结构。

11.根据权利要求1-10中任一项所述的膜,其中,所述钙钛矿包括混合卤化物钙钛矿。

12.根据权利要求11所述的膜,其中,所述钙钛矿包括(HHP)-甲脒铅溴碘($FAPbBr_2I$)。

13.根据权利要求1-12中任一项所述的膜,其中,所述膜包括结晶β相的所述聚合物。

14.根据权利要求1-13中任一项所述的膜,其中,所述聚合物选自由以下所组成的组:聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯(PVDF-TrFE)和聚丙烯酸乙酯(PEA)。

15.根据权利要求1-14中任一项所述的膜,其中,所述聚合物包括聚偏二氟乙烯(PVDF)。

16.根据权利要求1-16中任一项所述的膜,其中,所述膜包括质量比为约10wt%至约30wt%的所述钙钛矿。

17.根据权利要求16所述的膜,其中,所述膜包括质量比为约20wt%的所述钙钛矿。

18.根据权利要求1-17中任一项所述的膜,其中,所述膜包括质量比为约10wt%至约15wt%的所述聚合物。

19.根据权利要求18所述的膜,其中,所述膜包括质量比为约10wt%的所述聚合物。

20.根据权利要求1-19中任一项所述的膜,其中,所述膜包括多个偶极子,其中,所述偶极子是基本上对准的。

21.根据权利要求1-20中任一项所述的膜,其中,所述膜的厚度为约20μm至约50μm。

22.根据权利要求21所述的膜,其中,所述膜的厚度为约30μm。

23.根据权利要求1-22中任一项所述的膜,其中,通过两步结晶工艺形成所述膜。

24.一种压电纳米发电机,包括:

a.权利要求1-20中任一项所述的膜;

b.第一电极,和

c.第二电极,

其中,所述膜与所述第一电极和所述第二电极电接触。

25.根据权利要求24所述的压电纳米发电机,其中,所述第一电极包含金属或聚合物。

26.根据权利要求25所述的压电纳米发电机,其中,所述第一电极包含选自由以下所组

成的组的金属:铜、金和铝。

27.根据权利要求25所述的压电纳米发电机,其中,所述第一电极包含聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)。

28.根据权利要求25-27中任一项所述的压电纳米发电机,其中,所述第二电极包含金属或聚合物。

29.根据权利要求28所述的压电纳米发电机,其中,所述第二电极包含选自由以下所组成的组的金属:铜、金和铝。

30.根据权利要求28所述的压电纳米发电机,其中,所述第二电极包含聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)。

31.根据权利要求24-30中任一项所述的压电纳米发电机,其中,所述纳米发电机由基板封装。

32.根据权利要求31所述的压电纳米发电机,其中,所述基板包含聚酯。

33.根据权利要求31或32所述的压电纳米发电机,其中,使用热层压工艺封装所述纳米发电机。

34.一种航空器结构健康监测系统,结合有权利要求24-33中任一项所述的压电纳米发电机。

35.一种自供电装置,结合有权利要求24-33中任一项所述的压电纳米发电机。

36.根据权利要求35所述的自供电装置,其中,所述装置是可穿戴电子装置、医疗诊断装置或可植入装置。

37.一种用于生产膜的方法,包括以下步骤:

a.通过向第一溶剂中添加聚合物制备第一溶液;

b.通过向第二溶剂中添加钙钛矿制备第二溶液;

c.将所述第一溶液与所述第二溶液均匀混合以产生混合物;以及

d.将所述混合物保持在基本恒定的温度下以使所述聚合物和所述钙钛矿结晶。

38.根据权利要求37所述的方法,其中,然后浇铸和退火所述混合物以形成膜。

39.根据权利要求38所述的方法,其中,然后使用高压电极化对所述膜进行极化。

40.根据权利要求37-39中任一项所述的方法,其中,所述聚合物在所述钙钛矿之前结晶。

41.根据权利要求37-40中任一项所述的方法,其中,所述第一溶液包含质量比为约10wt%至约15wt%的所述聚合物。

42.根据权利要求41所述的方法,其中,所述第一溶液包含质量比为约10wt%的所述聚合物。

43.根据权利要求37-42中任一项所述的方法,其中,所述第二溶液包含质量比为约10wt%至约30wt%的所述钙钛矿。

44.根据权利要求43所述的方法,其中,所述第二溶液包含质量比为约20wt%的所述钙钛矿。

45.根据权利要求37-44中任一项所述的方法,其中,所述第一溶剂是N,N-二甲基甲酰胺。

46.根据权利要求37-45中任一项所述的方法,其中,所述第二溶剂是N,N-二甲基甲酰

胺。

47.根据权利要求35-46中任一项所述的方法,其中,所述混合物保持在约60℃的温度下。

48.根据权利要求35-47中任一项所述的方法,其中,所述聚合物选自由以下所组成的组:聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯(PVDF-TrFE)和聚丙烯酸乙酯(PEA)。

49.根据权利要求48所述的方法,其中,所述聚合物包括PVDF。

50.根据权利要求35-49中任一项所述的方法,其中,所述钙钛矿包括混合卤化物钙钛矿。

51.根据权利要求50所述的方法,其中,所述钙钛矿包括$FAPbBr_2I$。

52.一种通过权利要求35-51中任一项所述的方法生产的膜。

53.一种压电纳米发电机,包括通过权利要求35-51中任一项所述的方法生产的膜。

54.一种复合膜,所述复合膜包括基板和多个压电纳米颗粒,其中,所述基板和所述纳米颗粒被配置为形成多个孔,并且其中,所述复合材料包括由所述孔互连的两个相对的主表面。

55.根据权利要求54所述的复合膜,其中,所述基板是聚合物。

56.根据权利要求55所述的复合膜,其中,所述聚合物为结晶β相。

57.根据权利要求56所述的复合膜,其中,所述聚合物是PVDF。

58.根据权利要求54-58中任一项所述的复合膜,其中,所述压电纳米颗粒包括钙钛矿。

59.根据权利要求58所述的复合膜,其中,所述钙钛矿包括混合卤化物钙钛矿。

60.根据权利要求59所述的复合膜,其中,所述钙钛矿包括(HHP)-甲脒铅溴碘($FAPbBr_2I$)。

61.根据权利要求54-60中任一项所述的复合膜,其中,所述孔是细长的。

62.根据权利要求54-61中任一项所述的复合膜,其中,所述孔至少部分地垂直对准所述复合膜的所述两个相对的主表面。

63.根据权利要求54-57中任一项所述的复合膜,其中,所述压电纳米颗粒包括氧化锌(ZnO)纳米颗粒。

64.根据权利要求63所述的复合膜,其中,所述ZnO纳米颗粒在整个所述复合膜中随机分布。

65.根据权利要求63或64所述的复合膜,其中,所述复合膜包括质量比为约10wt%至约50wt%的所述ZnO纳米颗粒。

66.根据权利要求65所述的复合膜,其中,所述复合膜包括质量比为约50wt%的所述ZnO纳米颗粒。

67.根据权利要求63至66中任一项所述的复合膜,其中,所述ZnO纳米颗粒的直径为约25nm至约55nm。

68.根据权利要求67所述的复合膜,其中,所述ZnO纳米颗粒的直径为约35nm至约45nm。

69.根据权利要求63-68中任一项所述的复合膜,其中,通过超声处理使所述ZnO纳米颗粒分布在整个所述复合膜中。

70.根据权利要求63-69中任一项所述的复合膜,其中,从所述复合膜去除所述压电纳

米颗粒。

71.一种压电纳米发电机,包括:

a.权利要求54-70中任一项所述的复合膜;

b.第一电极,和

c.第二电极,

其中,所述膜与所述第一电极和所述第二电极电接触。

压电复合膜及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请依据35U.S.C.§119(e)要求2020年6月30日提交的临时专利申请S.N.63/102,752的权益,该申请的内容通过引用结合在此。

技术领域

[0003] 在其一个方面,本发明涉及一种复合膜,更具体地,涉及一种被配置为包括多个孔的压电复合膜。例如,该装置可以用作用于个人电子产品的无线数据通信和从振动和生物力学运动中获取能量的电源。该装置可应用于航空器、空间飞行器、可植入生物医学装置等中的结构健康监测。

背景技术

[0004] 开发越来越紧凑结构和高性能可持续电源已成为一个重要的研究领域,帮助部署自供电电子产品。包括柔性和紧凑结构的压电纳米发电机(PNG)已成为实现这一目的的可能候选[1]。例如,已有报道称,PNG在自供电纳米机电系统(NEMS)、电子/压电电子器件、植入式医疗器械和远程遥感中的应用[2-8]。

[0005] 据报道,使用自供电结构健康监测(SHM)来监测航空航天系统的运行状态[9]。据报道,此类SHM系统克服了传统的基于时间的、高成本的定期维护不足的故障模式,从而可以提高航空器结构的安全性、一致性和效率。

[0006] 有线传感器网络是目前航空器SHM的行业标准[11-12]。然而,有线网络的安装可能是一个容易出错的过程,需要大量人力和成本。或者,无线传感器网络系统可以有效地消除布线问题[13]。对于此类无线系统,可靠且持久的电源往往变得至关重要。为这种无线系统供电的一种新兴技术是压电能量采集装置,它可以从周围环境中采集能量[7,14]。

[0007] 已经研究了诸如摩擦电[15]和压电式[16-17]纳米发电机的能量采集技术,以及基于电磁学[18-22]和静电[23-25]方法的装置获取环境能量(例如来自振动、风、雨滴和海浪的能量)的能力。据报道,摩擦电纳米发电机(TENG)具有高能量转换效率、高输出电压和灵活的材料选择,并且重量轻、成本低[26-38];然而,TENG可能因缺乏耐久性和紧凑性而遭受损失,这可能限制其SHM应用,尤其是在航空器上。另一方面,据报道,压电纳米发电机(PNG)具有机械鲁棒性、环境适应性和灵敏度,表明SHM应用的潜力[39-42]。

[0008] 在PNG的制造中已经报道了许多材料,例如无机锆钛酸铅(PZT)、钛酸钡($BaTiO_3$)、氧化锌(ZnO)、$Na/KNbO_3$和$ZnSnO_3$纳米颗粒,据报道它们具有大的压电系数和高的能量转换效率[39-43,106-108]。诸如聚偏二氟乙烯(PVDF)和共聚物六氟丙烯[P(VDF-HFP)]-三氟乙烯(P(VDF-TrFE))和聚乙酸乙烯酯(PVAc)的有机压电聚合物也因其据报道的高柔性、生物相容性、简单的材料合成工艺和节能β相的存在而受到关注[109-113]。然而,与其无机对应物相比,固有的基于PVDF的PNG产生更低的电能输出[114-122]。

[0009] 改变压电膜的微观结构以增强应变相关压电极化已被报道为一种能量利用机制。诸如采用纳米线[43-46]、纵横比调谐、通过多级蚀刻工艺调节膜孔隙率[25,47-52]、级联多个器

件[53-56]、和减少电荷屏蔽效应的策略是结构驱动技术，据报道，这些技术可提高压电极限。例如，通过在氧化锌(ZnO)纳米线中创建孔，Su等人报道了PNG中约23倍的输出电流增大(27.7nA)，其中孔隙率提高了5.4％[47]。通过使用随机和高度多孔(50％)聚偏二氟乙烯(PVDF)结构(通过蚀刻工艺)，Mao等人报道了输出电压和电流分别为11.1V和9.7μA的PNG，这高于光刻辅助的多孔PVDF纳米线阵列报道的那些[48,53]。Yuan等人报道了一种级联型六层橄榄球形状的PNG结构，其输出性能提高到88.62V_{PP}和353μA[55]。

[0010] 尽管据报道，这些策略增强了压电性，但在单个压电膜中最佳地统一适当的机械和电气特性可能是一个挑战。例如，在压电材料中，单晶如锆钛酸铅(PZT)、(1-x)Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-x $PbTiO_3$(PMN-PT)[62]具有高的压电系数(d_{33})；然而，这些材料可能需要高温材料合成并且易碎。无铅压电材料可能更环保，但据报道，这种材料的输出性能仍然很低[63]。

[0011] 据报道，在柔性聚合物中分散高压电纳米颗粒(NP)以形成膜可提高制造可扩展性、器件柔性、机械强度和电输出[64-68]。然而，在这些报告中，必须使用NP分散促进剂来改善NP在聚合物支架中的均匀分散，这会对器件性能产生不利影响[69-74]。据报道，其他研究人员通过在与聚合物混合之前使压电NP的表面功能化[75]或通过使用有机-无机金属卤化物钙钛矿(OMHP)代替NP来解决这个问题；例如PVDF或聚二甲基硅氧烷(PDMS)基质中均匀分布的甲基铵铅碘($MAPbI_3$)或甲脒卤化铅($FAPbBr_3$)；然而，这些膜仍可能存在脆性和可扩展性问题[40,41,76,77]。

[0012] 尽管迄今为止在压电膜的开发方面取得了进展，但仍有改进的空间来解决现有技术的上述问题和缺点。

发明内容

[0013] 本发明的目的是消除或减轻现有技术的上述缺点中的至少一个。

[0014] 本发明的另一个目的是提供一种具有压电电势的新型膜复合材料。

[0015] 因此，在其一个方面，本发明提供了一种包括钙钛矿和聚合物的膜，其中钙钛矿和聚合物被配置为形成多个细长的孔。

[0016] 在其另一方面，本发明提供了一种生产膜的方法，包括以下步骤：(a)通过向第一溶剂中添加聚合物来制备第一溶液；(b)通过向第二溶剂中添加钙钛矿来制备第二溶液；(c)将第一溶液与第二溶液均匀混合以产生混合物；和(d)将混合物保持在基本恒定的温度下，以使聚合物和钙钛矿结晶。

[0017] 在其另一方面，本发明提供了一种复合膜，该复合膜包括基板和多个压电纳米颗粒，其中基板和纳米颗粒被配置为形成多个孔，并且其中该复合材料包括由孔互连的两个相对的主表面。

[0018] 因此，本发明人已经开发了一种复合压电膜，其包括基板和构造为形成多个孔的压电纳米颗粒。该膜是柔性和高度多孔的，提供高介电常数和孔率介导的机械性能。当用于PNG应用时，该膜提供了增大的体膜应变和减小的膜阻抗，与其他报道的PNG相比，产生了具有增加的输出电压和电流的高效率PNG。凭借增强的输出性能和大面积可扩展性，本发明膜被认为在自供电微/纳米无线装置中可作为紧凑、柔性电源应用，用于从一系列环境振动中获取机械能。本发明人还开发了一种简单、低成本的膜制备方法。

[0019] 据发明人所知，迄今为止，具有这种特征组合的膜是未知的。

[0020] 本领域技术人员在审查本说明书后,本发明的其他优点将变得显而易见。

附图说明

[0021] 将参考附图描述本发明的实施方案,其中相同的附图标记表示相同的部件,并且其中:

[0022] 图1示出了纯PVDF膜的特征。(a)纯PVDF(在75℃下退火)的顶表面的扫描电子显微镜(SEM)图像;(b)纯PVDF膜的横截面;(c)PVDF膜的FTIR光谱(在510cm^{-1}、和841cm^{-1}波数处的相应吸收)。

[0023] 图2示出了本发明膜的一个实施方案的特征(其中膜包括ZnO-PVDF)。(a)负载有直径为35-45nm的ZnO纳米颗粒(NP)的PVDF的顶表面SEM图像;(b)负载有ZnO NP的PVDF的横截面SEM图像。SEM图像表明纳米颗粒不是均匀分布的,而是聚集在PVDF膜的不同位置。这在蚀刻工艺之后产生不同尺寸的孔;(c)在用37wt%盐酸(HCl)蚀刻ZnO NP之后获得的多孔PVDF膜的顶表面SEM图像;(d)多孔PVDF表面的原子力显微镜(AFM)图像;(e)多孔PVDF的测量的表面粗糙度(100nm)。

[0024] 图3示出了本发明膜的另一个实施方案(其中该膜包括钙钛矿聚合物)。示出的钙钛矿聚合物膜包括$FAPbBr_2I$-PVDF,并被掺入压电纳米发电机(PNG)中。(a)PNG的制造过程;(b)本发明的钙钛矿聚合物膜的20wt%$FAPbBr_2I$@PVDF的XRD图谱;(c)多孔PVDF膜和本发明的钙钛矿聚合物膜的25wt%$FAPbBr_2I$@PVDF的FTIR结果;(d)大面积膜(约15cm×15cm)和制造的PNG的数字照片。

[0025] 图4示出了(a)图3的钙钛矿-聚合物膜(20wt%PVDF@$FAPbBr_2I$)的横截面SEM图像(插图显示了孔的近视图);(b)PVDF中的氟和(c)钙钛矿-聚合物膜中的铅的对应元素映射;图1的纯PVDF膜、图2的20%多孔PVDF膜和图3的具有60%孔隙率(由20wt%的$FAPbBr_2I$诱导的孔隙率)的钙钛矿-聚合物膜的类似区域的计算的(d)应力和(e)压电电势分布。

[0026] 图5示出了图3的钙钛矿聚合物膜中孔结构的形态。(a)钙钛矿聚合物膜的横截面SEM图像,表明长度为20-25μm的孔呈规则分布;(b)AFM图像中FAPbBr2I@PVDF膜的表面形貌学,表明孔的直径为约3-5μm。

[0027] 图6示出了图3的钙钛矿聚合物膜的PVDF和$FAPbBr_2I$纳米颗粒的结晶过程的示意图。y轴表示溶液中PVDF和FAPbBr2I的总浓度;(b)示出了FA^+阳离子和-CF2-基团之间相互作用的示意性演示。从FTIR光谱中,C-F键的红外吸收峰在1350-1100cm^{-1}波数范围内的蓝移证实了这种相互作用。

[0028] 图7示出了图3的钙钛矿聚合物膜的原子力显微镜(AFM)图像,其中$FAPbBr_2I$前体溶液在10wt%PVDF前体溶液中的质量比(wt%)不同。(a)5wt%;(b)10wt%;(c)15wt%;(d)20wt%;(e)25wt%;(f)30wt%;(g)$FaPbBr_2I$ NP(100nm)的晶界拓扑结构。

[0029] 图8示出了在800kpa的压缩压力下,图1的纯PVDF膜、图2的多孔PVDF膜和图3的钙钛矿聚合物膜的有限元模拟。(a)在800kpa的压缩压力下,纯膜、多孔PVDF膜和钙钛矿聚合物膜的有限元模拟。沿水平轴(A-F)(c)沿垂直轴计算(b)机械应力。

[0030] 图9示出了图3的钙钛矿聚合物膜(20wt%$FAPbBr_2I$@PVDF)的压电电势分布的示意性特征;其中存在单个孔和孔阵列(8个孔)结构。通过观察膜的横截面SEM图像,优化了孔的形状。(a)具有孔阵列结构(左)和具有单个孔结构(右)的膜的膜机械应力分布。箭头表示每

个孔的侧壁上放大的应力。(b)在存在大量孔结构的膜中,压电电势分布更高(左)。

[0031] 图10示出了能量采集器的特征系统。控制器单元通过工作站界面(Vibration View 9)操作。控制器单元(VR 9500)产生不同的控制信号,这些信号由功率放大器(Lab Works Inc.'s pa 138)放大以馈送电动振动筛(ET-126-1)来控制其运动。加速度计(3055D3)向控制器单元提供来自振动器的反馈信号,如果存在任何故障,控制器单元可以采取行动。振动器与金属锤机械耦合,以表征能量采集装置。装置的输出由示波器测量和查看。

[0032] 图11示出了图3的钙钛矿聚合物PNG的最大输出性能。(a)输出电压和(b)钙钛矿聚合物PNG在30Hz和2G加速度下的电流,施加的负载为138克(g)。

[0033] 图12示出了基于分布的应力分布的图3的钙钛矿聚合物PNG的能量生成机制示意图。

[0034] 图13示出了具有不同$FAPbBr_2I$质量比(0wt%、10wt%、20wt%、30wt%)的图3的钙钛矿聚合物PNG的(a)输出电压和(b)输出电流的变化。

[0035] 图14示出了PNG的输出性能。(a)V_{oc}和(b)由图1的纯PVDF、图2的多孔PVDF膜和图3的钙钛矿聚合物膜制成的PNG的I_{sc}。对于包含多孔PVDF膜和钙钛矿聚合物膜的PGN,最终膜内颗粒的原始质量比为20wt%。(c)通过开关测试对钙钛矿聚合物PNG的极化验证;(d)PVDF PNG和钙钛矿聚合物PNG的相对介电常数;(e)多孔ZnO-PVDF膜和(f)钙钛矿聚合物膜的KPFM图像。

[0036] 图15示出了图3的钙钛矿聚合物PNG在10-50Hz和2G加速度的输入激励下的频率相关输出性能。30Hz频率下的最大输出电压和输出电流分别为85V和30μA。较高频率(>30Hz)下输出的逐渐减少对应于138克(g)检测质量对PNG的影响减少。

[0037] 图16示出了当从电动振动器施加周期性弯曲力时,图3的钙钛矿聚合物PNG在10Hz和2G加速度下的柔性测试。生成的(a)输出电压(b)输出电流分别为14V和0.3mA,描述了钙钛矿聚合物PNG在弯曲条件下的性能。

[0038] 图17示出了同时使用图3的钙钛矿聚合物PNG作为电源和传感器的自供电集成无线电子节点(SIWEN)的框架。

[0039] 图18示出了自供电集成无线电子节点(SIWEN)的内部架构。(a)SIWEN的功能框图(b)LTC 3588-1模块的内部电路图(c)RSL-10片上系统(SoC)的架构。

[0040] 图19示出了图3的钙钛矿聚合物PNG在IoT(a)中的应用。在2G(30Hz)的施加加速度下钙钛矿聚合物PNG的测量的输出功率。使用的载荷是138g的金属块;(b)SIWEN输入(1μF)和输出电容(220μF)的充电特性;(c)数字照片显示手机接收的传感器信号;(d)SIWEN用于停车条件下的汽车发动机状态检测(插图显示了通过快速傅里叶变换的相应频域分布);(e)通过单一钙钛矿聚合物PNG对商用电容器(1μF)充电,同时使用汽车发动机进行激励;(f)发动机振动检测的相应数字照片。

[0041] 图20示出了本发明膜的另一实施方案的结构设计,其中膜包括多孔PVDF。示出的膜包括多孔PVDF,并结合到PNG和功能无线传感电路中。(a)多孔PVDF PNG功能部件示意图,其主要由PNG单元和集成电路单元组成;(b)原始电路的放大图;(c)制作完成的PNG装置;(d)借助于方框图的整个传感系统图示。

[0042] 图21示出了(a)图20的多孔PVDF膜(约15cm x 15cm)的制作完成的大规模实施方

案;(b)在65℃下退火的纯PVDF膜表面的横截面扫描电子显微镜(SEM)图像;(c)多孔PVDF膜中分布的ZnO-NP的横截面SEM图像。

[0043] 图22示出了图20中所示的多孔PVDF PNG的材料特性表征。(a)纯PVDF膜的扫描电子显微镜(SEM)图像;(b)ZnO NP在多孔PVDF膜的PVDF基质中的分布分析(插图为蚀刻前的膜);(c)ZnO NP蚀刻后多孔ZnO-PVDF膜的顶视图SEM(插图为蚀刻后的真实膜);(d)AFM表面形貌;(e)通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)光谱对PNG进行晶体表征,以确认β相形成。

[0044] 图23示出了图20的多孔PVDF膜表面的原子力显微镜(AFM)图像;(b)多孔PVDF膜的测量表面粗糙度。

[0045] 图24示出了图20的多孔PVDF PNG的能量产生机制的示意图。

[0046] 图25示出了图20的多孔PVDF PNG的测量实验和模拟电输出性能。(a)在30Hz频率和2G加速度下的峰间输出电压,其中多孔PVDF PNG顶表面以138克的标准质量加权;(b)在30Hz频率和2G加速度下的峰间输出电流,其中PNG顶表面以138克加权;(c)50wt%多孔PVDF膜的应力分布;(d)50wt%的电势分布。PVDF多孔膜,其中峰值输出电压为39.8伏;(e)短路电流的极性开关测试,以确认压电性;(f)多孔PVDF PNG的36000次循环(30Hz持续20分钟)稳定性试验。

[0047] 图26示出了(a)ZnO质量比为0至60wt%(此处未显示0和50wt%)的ZnO-PVDF的制备溶液;(b)当ZnO质量分数以30Hz的频率从0%(纯PVDF)增加到60%时,包括几乎相同厚度的ZnO-PVDF制备溶液的膜的测量的开路电压。

[0048] 图27示出了(a)纯PVDF膜的应力分布和(b)峰值输出电压为10.9伏的纯PVDF膜的电势分布。

[0049] 图28示出了(a)图20的多孔PVDF PNG(50wt%)在10Hz至50Hz的频率范围内的输出短路电流,以及(b)开路电压显示出具有反向极化的相同振幅,这证实了压电输出信号的真实性。

[0050] 图29示出了包含50wt%的多孔PVDF膜的图20的多孔PVDF PNG装置的高输出能力和应用前景的示范。(a)多孔PVDF膜在10Hz至50Hz的宽范围内的不同频率下的输出电压的比较;(b)通过以30Hz激发的多孔PVDF PNG充电的各种商用电容器两端的测量输出电压值为1μF、2.2μF、4.7μF、10μF、47μF和100μF;(c)在30Hz频率下多孔PVDF PNG的负载条件下测量的输出峰值功率和峰值功率密度;(d)当多孔PVDF PNG被以30Hz振动的线性电机激励时,EMM输入和输出电容器两端的测量的输出电压;(e)线性振动器的实际设置,其中装置安装在其顶部,且多孔PVDF PNG顶部为138克质量;(f)通过蓝牙™装置的信号传输。

具体实施方式

[0051] 本发明还涉及一种包括钙钛矿和聚合物的膜,其中钙钛矿和聚合物被配置为形成多个细长的孔。

[0052] 该膜的优选实施方案可以包括任何以下特征中任意两个或多个中的任一个或组合:

[0053] • 所述膜包括由所述孔互连的两个相对的主表面;

[0054] • 孔至少部分地垂直对准膜的两个相对的主表面;

[0055] • 当向膜的主表面施加力时,孔变形;

[0056] • 孔的长度为约20μm至25μm；

[0057] • 孔的直径为约3μm至约5μm；

[0058] • 钙钛矿包括纳米颗粒；

[0059] • 钙钛矿嵌入聚合物中；

[0060] • 所述膜包括结晶形式的钙钛矿；

[0061] • 钙钛矿晶体包括非中心对称结构；

[0062] • 所述钙钛矿包括混合卤化物钙钛矿；

[0063] • 钙钛矿包括(HHP)-甲脒铅溴碘($FAPbBr_2I$)；

[0064] • 该膜包含结晶β相中的聚合物；

[0065] • 所述聚合物选自聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯(PVDF-TrFE)和聚丙烯酸乙酯(PEA)；

[0066] • 所述聚合物包括聚偏二氟乙烯(PVDF)；

[0067] • 所述膜包括质量比为约10wt％至约30wt％的钙钛矿。

[0068] • 所述膜包括质量比为约20wt％的钙钛矿；

[0069] • 所述膜包括质量比为约10wt％至约15wt％的聚合物；

[0070] • 所述膜包括质量比为约10wt％的聚合物；

[0071] • 所述膜包括多个偶极子,其中所述偶极子基本上对齐；

[0072] • 所述膜具有约20μm至约50μm的厚度；

[0073] • 所述膜具有约30μm的厚度；

[0074] • 所述膜通过两步结晶工艺形成；

[0075] • 压电纳米发电机包括要求保护的膜、第一电极和第二电极,其中所

[0076] 述膜与所述第一电极和所述第二电极电接触；

[0077] • 要求保护的压电纳米发电机,其中所述第一电极包括金属或聚合物；

[0078] • 要求保护的压电纳米发电机,其中所述第一电极包括选自铜、金和

[0079] 铝的金属；

[0080] • 要求保护的压电纳米发电机,其中所述第一电极包括聚(3,4-乙烯二

[0081] 氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)；

[0082] • 要求保护的压电纳米发电机,其中所述第二电极包括金属或聚合物；

[0083] • 要求保护的压电纳米发电机,其中所述第二电极包括选自铜、金和

[0084] 铝的金属；

[0085] • 要求保护的压电纳米发电机,其中所述第二电极包括聚(3,4-乙烯二

[0086] 氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)；

[0087] • 要求保护的压电纳米发电机,其中所述纳米发电机由基板封装；

[0088] • 要求保护的压电纳米发电机,其中所述基板包括聚酯；

[0089] • 要求保护的压电纳米发电机,其中所述纳米发电机使用热层压工艺

[0090] 封装；

[0091] • 结合了要求保护的压电纳米发电机的航空器结构健康监测系统；

[0092] • 结合了要求保护的压电纳米发电机的自供电装置;和

[0093] • 要求保护的自供电装置,其中所述装置是可穿戴电子装置、医疗诊断装置或可

植入装置。

[0094] 本发明还涉及一种生产膜的方法,包括以下步骤:(a)通过向第一溶剂中添加聚合物来制备第一溶液;(b)通过向第二溶剂中添加钙钛矿来制备第二溶液;(c)将第一溶液与第二溶液均匀混合以产生混合物;和(d)将混合物保持在基本恒定的温度下,以使聚合物和钙钛矿结晶。

[0095] 该方法的优选实施方案可以包括任何以下特征中任意两个或多个中的任一个或组合:

[0096] • 然后将混合物浇铸并退火以形成膜;

[0097] • 然后使用高压电极化对膜进行极化;

[0098] • 聚合物在钙钛矿之前结晶;

[0099] • 第一溶液包括质量比为约10wt%至约15wt%的聚合物;

[0100] • 第一溶液包括质量比为约10wt%的聚合物;

[0101] • 第二溶液包括质量比为约10wt%至约30wt%的钙钛矿;

[0102] • 第二溶液包括质量比为约20wt%的钙钛矿;

[0103] • 第一溶剂是N,N-二甲基甲酰胺;

[0104] • 第二溶剂是N,N-二甲基甲酰胺;

[0105] • 将混合物保持在约60℃的温度;

[0106] • 聚合物选自聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯(PVDF-TrFE)和聚丙烯酸乙酯(PEA);

[0107] • 聚合物包括PVDF;

[0108] • 钙钛矿包括混合卤化物钙钛矿;

[0109] • 钙钛矿包括FAPbBr2I;

[0110] • 通过要求保护的方法生产的膜;以及

[0111] • 包括通过要求保护的方法生产的膜的压电纳米发电机。

[0112] 本发明还涉及一种复合膜,该复合膜包括基板和多个压电纳米颗粒,其中基板和纳米颗粒被配置为形成多个孔,并且其中该复合材料包括由孔互连的两个相对的主表面。

[0113] 该复合膜的优选实施方案可以包括任何以下特征中任意两个或多个中的任一个或组合:

[0114] • 所述基板是聚合物;

[0115] • 所述聚合物是结晶β相;

[0116] • 所述聚合物是PVDF;

[0117] • 所述压电纳米颗粒包括钙钛矿;

[0118] • 钙钛矿包括混合卤化物钙钛矿;

[0119] • 钙钛矿包括(HHP)-甲脒铅溴碘(FAPbBr2I);

[0120] • 孔是细长的;

[0121] • 孔至少部分地垂直对准复合膜的两个相对的主表面;

[0122] • 压电纳米颗粒包括氧化锌(ZnO)纳米颗粒;

[0123] • ZnO纳米颗粒在整个复合膜中随机分布;

[0124] • 复合膜包括质量比为约10wt%至约50wt%的ZnO纳米颗粒

[0125] • 复合膜包括质量比为约50wt％的ZnO纳米颗粒

[0126] • ZnO纳米颗粒的直径为约25nm至约55nm；

[0127] • ZnO纳米颗粒的直径为约35nm至约45nm；

[0128] • 通过超声处理使ZnO纳米颗粒分布在整个复合膜上；

[0129] • 从复合膜去除压电纳米颗粒；和

[0130] • 压电纳米发电机包括要求保护的复合膜、第一电极和第二电极，其中所述膜与所述第一电极和所述第二电极电接触。

[0131] 将参考以下示例性信息来描述本发明的优选实施方案，这些示例性信息不应用于限制或解释本发明。

[0132] **A. 钙钛矿聚合物复合膜**

[0133] 1.实验方法学

[0134] 1.1膜合成

[0135] a.纯PVDF膜

[0136] 制备纯或“固体”PDVF膜。为了制备PVDF溶液，PVDF以粉末形式(Sigma-Aldrich)购买，并通过在40℃下搅拌12小时将其溶解在N,N-二甲基甲酰胺溶剂(N,N-DMF；≥99％，Sigma Aldrich))(10wt％)中。温度保持在40℃，用于防止团聚并实现更好的溶解。为了制备PVDF膜，将溶液滴铸到放置在平坦加热板上的标准玻璃晶片上。玻璃基板的侧面用聚酰胺胶带覆盖，以防止溶液向外流动。在开始退火工艺之前，将溶液在环境条件下保持30分钟以脱气。为了在PVDF中形成自发电活性β相，调整固化温度并将其保持在80℃下1小时，然后从玻璃基板上剥离薄膜(约40-50μm)。通过FTIR光谱分析确认了PVDF中β相的形成(图1c)，并使用扫描电子显微镜(SEM)研究了表面形态(图1a-b)。最后，进行2-4小时的高压电极化(50-120V/μm)以对准电偶极子。对于高压极化，通过电镀方法制备两个镀金铜电极。为了最小化环境湿度和灰尘颗粒的负面影响，在真空箱中进行电极化。为了制作PNG，将膜放置在两个铜带之间，并热层压在两个聚酯基板之间。

[0137] b.多孔PVDF膜

[0138] 制备多孔PVDF膜。通过在40℃下搅拌溶液12小时，将PVDF粉末溶解在N,N-DMF中。为了产生不同的孔隙率，将ZnO纳米颗粒(NP)(35-45nm,US Research Nanomaterials,Inc.)分散到PVDF溶液中，并在40℃下搅拌24小时。调节PVDF和ZnO NP之间的质量比(20wt％)以在PVDF内部产生不同的孔。为了获得均匀混合的ZnO-PVDF复合溶液，将该溶液在超声波浴中进一步处理1小时。将均匀溶液滴铸到玻璃基板上并脱气30分钟。将该溶液在真空烘箱内在75℃下固化30分钟。然后，从玻璃基板剥离ZnO-PVDF膜(参见图2a-b的表面和横截面形态)。为了获得PVDF内部的孔隙率，通过将ZnO-PVDF膜浸入37wt％的HCl溶液中4小时，在超声浴中进行ZnO NP的一步蚀刻。然后用去离子水清洗膜，并在充氮烘箱中在60℃下干燥3小时(参见图2c-e的表面形态)。最后，进行2-4小时的高压电极化(50-120V/μm)以对准偶极子。为了制作PNG，将膜放置在两个铜带之间，并热层压在两个聚酯基板之间。

[0139] c.钙钛矿聚合物膜

[0140] 图3示出了本复合膜的一个实施方案，其中膜包括钙钛矿纳米颗粒和聚合物基板。钙钛矿可以包括包含具有非中心对称结构的晶体的任何钙钛矿，并且优选包括(HHP)-甲脒铅溴碘(FAPbBr$_2$I)。基板是电绝缘的，并且可以包括柔性聚合物，例如聚偏二氟乙烯

(PVDF)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯(PVDF-TrFE)或聚丙烯酸乙酯(PEA),并且优选包括PVDF。

[0141] 用于前体溶液的溶剂必须能够溶解钙钛矿和聚合物。不同的溶剂可用于钙钛矿前体溶液和聚合物前体溶液,只要每种溶剂都能溶解钙钛矿和聚合物即可。例如,溶剂可以是N,N-DMF、二甲基亚砜(DMSO)或四氢呋喃(THF),并且对于钙钛矿前体和聚合物前体溶液优选是N,N-DMF。

[0142] 为了制备钙钛矿聚合物膜,通过将碘化甲脒(FAI;≥99%,Sigma-Aldrich)和溴化铅(II)($PbBr_2$;≥98%;Sigma-Aldrich)以等摩尔比(0.5:0.5)溶解在N,N-DMF(≥99%;Sigma-Adrich)中,然后在60℃下搅拌12小时制备钙钛矿前体溶液。通过将PVDF溶解在N,N-DMF中并在50℃下持续搅拌24小时制备聚合物前体溶液。$FAPbBr_2I$和PVDF在N,N-DMF中的最终浓度分别为20wt%至10wt%。

[0143] 接下来,通过将钙钛矿前体溶液(20wt%的$FAPbBr_2I$)与聚合物前体溶液(10wt%的PVDF)均匀混合来制备钙钛矿聚合物复合溶液。为了优化浓度,合成10wt%、20wt%、和30wt%的复合溶液。将混合溶液滴铸到玻璃基板上并储存约1小时用于脱气过程。随后立即在120℃下退火,在2-3小时后获得结晶膜。为了对准钙钛矿聚合物膜中的偶极子,在50-120V/μm的电场下完成2-3小时的高压电极化。对于高压极化目的,通过电镀方法制备两个镀金铜电极。为了最小化环境湿度和灰尘颗粒的负面影响,在真空箱中进行电极化。

[0144] 1.2钙钛矿聚合物膜压电纳米发电机(P-PNG)的制备

[0145] 为了制备钙钛矿聚合物膜PNG,将钙钛矿聚合物膜夹在两个电极之间。电极可以是具有良好导电率和最佳功函数的任何合适的金属或聚合物,并且优选包括铜、金、铝或聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)。在本钙钛矿聚合物PNG中,使用铜电极。

[0146] 通过100μm绝缘铜导体从顶部和底部电极取出电线接头。然后通过热层压压制钙钛矿聚合物膜和电极,以消除空气间隙并在铜电极和钙钛矿聚合物膜之间提供均匀的粘附。所得结构为聚酯/铜/$FAPbBr_2I$-PVDF/铜/聚酯PNG(参见图3a)。

[0147] 1.3表征和测量

[0148] 为了研究混合卤化物在铁电体PVDF支架中的结晶度,进行X射线衍射(XRD)分析。Bruker D8 DISCOVER与Cu-KR辐射源($\lambda = 1.54$ Å)一起使用,以在0至70度的角度范围内扫描优化的薄膜样品(25wt%的$FAPbBr_2I$-PVDF)。

[0149] 傅里叶变换红外光谱(Nicolet iS50)用于通过测量400至1000cm^{-1}波数范围内的特征吸收峰来确认多孔PVDF膜和钙钛矿聚合物膜内的铁电体β相形成。

[0150] 使用Keithley-4200半导体参数分析仪测量样品的介电性能(C-V特性)。使用JSM-7200F场发射扫描电子显微镜(JSM-7200F)工具获得表面形貌,并通过分析洁净室环境(100级)中的能量色散X射线绘制PVDF内部的纳米颗粒分布。所有原子力显微镜(AFM)和开尔文探针力显微镜(KPFM)图像都是通过使用JPK Nanowizard II捕获的,配置为间歇接触模式(扫描率0.3Hz)。对于KPFM,使用具有铂涂层尖端(半径<20nm)的成像悬臂(弹簧常数42N/m)来探测接地样品。通过锁相回路保持恒定的尖端-样品相互作用,并且锁定放大器的内部参考是向样品表面施加的交流电压(3kHz)

[0151] 为了测量钙钛矿聚合物PNG的电输出性能,使用了由功率放大器和控制器控制的电动振动器(Lab works Inc.)。使用数字示波器(Tektronix2004C)和低噪声电流前置放大

器(SR 570型,Stanford Research System Inc.)测量来自PNG的电信号输出。

[0152] 2.结果和讨论

[0153] 2.1P-PNG的装置结构和工作机理

[0154] 图3a示出了本发明钙钛矿聚合物膜的一个实施方案的示意图,其中钙钛矿聚合物膜被制成PNG。如图所示,在最后的装置制造步骤中,钙钛矿聚合物膜夹在两个铜电极之间,并通过热层压工艺封装在聚酯基板之间。

[0155] 为了阐明PVDF内部的钙钛矿晶体形成,进行了宽范围的XRD扫描(衍射角2θ范围为10至50度)。主要衍射峰如图3b所示,衍射角(2θ)分别为14.64、29.43、33、42.12和44.39,可分别归属于立方钙钛矿结构的(100)、(220)、(222)、(224)和(300)晶面。

[0156] 半结晶PVDF聚合物具有四个不同的相(α、β、γ、和δ)其中β-相是唯一具有最高自发极化的相,并且β-相的存在可以通过傅里叶变换红外(FTIR)光谱来确认。图3c所示的FTIR光谱表明,与多孔PVDF膜[78-79]相比,本发明钙钛矿聚合物膜在约475cm^{-1}波数处具有更高的强度,并且在840cm^{-1}处具有类似的强度。虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束,但这一结果可能归因于PVDF的β相结晶度的提高,因为$FAPbBr_2I$的FA^+阳离子与PVDF的阴离子氟(-CF_2-)基团之间存在偶极相互作用80-81。

[0157] 本发明膜的压电系数(D_3)可以书写为:

[0158] $$D_3=\alpha_1 L_E \phi d_1+\alpha_2(1-\phi)d_2 \quad (1)$$

[0159] 其中α_1和α_2是极化率,d_1和d_2分别是膜中不同材料的压电系数,L_E是局部场系数,且φ是质量分数。假设有机相和无机相完全极化,即$\alpha_1=\alpha_2=1$,且φ=0.2,则可以估计压电系数D_3。局部电场($L_E=3\varepsilon/(2\varepsilon+\varepsilon_c)$)与$FAPbBr_2I$纳米颗粒($\varepsilon_c$)以及膜(ε)的相对介电常数有关。据报道,$\varepsilon_c$可以达到1000,这比ε大得多。因此,$L_E$估计为约0.1-0.3[82]。已确定PVDF和$FAPbBr_2I$相的压电系数相反。当取$d_1$约25pm/V和$d_2$约-29pm/V时,近似的$D_3$计算为-23pm/V [41]。此外,诸如纳米颗粒分布和膜几何形状的其他因素也会影响本发明膜的压电性。本发明钙钛矿聚合物膜(约15cm×15cm)和制造的柔性钙钛矿聚合物PNG装置的可扩展性如图3d所示。发现通过人手触摸施加到PNG的很小的力能够产生足够的能量来驱动LED(数据未示出)。

[0160] 如图4a中的扫描电子显微镜(SEM)图像所示,从本发明的钙钛矿聚合物膜的横截面中,观察到几乎周期性的垂直孔阵列。与固体PVDF膜和多孔PVDF膜(图1和图2)相比,钙钛矿聚合物膜中发现了自组装和高度多孔的结构。

[0161] 孔可具有任何长度,且长度优选为约15μm至约35μm,更优选为约20μm至25μm。孔的直径可以是任何尺寸,优选在约2μm至约8μm之间,更优选在约3μm至5μm之间。

[0162] 如图5所示,本发明钙钛矿聚合物膜的孔的长度为约20-25μm(如图5a中的SEM图像所示),直径为约3-5μm(图5b中的原子力显微镜(AFM)图像所示)。

[0163] 在结晶过程中,相分离在本发明钙钛矿聚合物膜中多孔结构的形成中起作用。因此,结晶过程可分为以下两个阶段[83]。在第一阶段(图6a中的示意图)(i)当将钙钛矿聚合物复合溶液加热至60℃时,N,N-DMF溶剂开始蒸发,且PVDF由于其相对较低的溶解度而结晶。然后它转变成无色膜,并保持在中间状态。(ii)钙钛矿聚合物复合溶液的$FAPbBr_2I$前体溶液部分然后开始接近其过饱和浓度(C_0)并形成纳米颗粒,这由颜色从无色变为红色表示。虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束,但嵌入本发明钙钛矿聚合物膜的PVDF支架中的$FAPbBr_2I$纳米颗粒的自组装过程的关键组分可能是PVDF和$FAPbBr_2I$的两种不同结晶过

程。

[0164] 在第二阶段，钙钛矿纳米颗粒倾向于锚定在PVDF支架上。虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束，但这可能归因于$FAPbBr_2I$的甲脒(FA)阳离子中的NH_3^+与PVDF的-CF_2-基团之间的强相互作用。由于根据($v=1304\sqrt{(k/u)}$ (cm^{-1})的表达式(其中v是频率，k是力常数(N/m)，且u是有效质量)，力常数减小，因此C-F键的红外吸收峰在1350-1100cm^{-1}波数范围内的蓝移(FTIR光谱如图6b所示)反映了这种相互作用。这种相互作用也可以从对应于PVDF聚合物链(图4b)和$FAPbBr_2I$晶体(图4c)的氟(F)原子和铅(Pb)原子的映射中观察到。如图4c所示，钙钛矿簇附着在PVDF聚合物上。虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束，但这可能是由于它们在N,N-DMF溶剂中的共同溶解度(两种材料可以在一步中生长)以及FA(钙钛矿)中的NH_3^+与PVDF的-CF_2-基团之间的偶极相互作用。

[0165] 可以通过调节钙钛矿与聚合物的质量比(wt％)来控制本发明钙钛矿聚合物膜的孔隙率和孔大小。AFM图像中显示的相应表面形态(图7)表明，在30wt％的$FAPbBr_2I$下，孔径逐渐增加至约7μm。在结晶过程中，质量比的增加应导致$FAPbBr_2I$ NP的团聚。虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束，但这可能归因于FA^+阳离子和PVDF的阴离子氟(-CF_2-)基团之间的上述强偶极相互作用。

[0166] 构建了模拟的钙钛矿聚合物PNG模型，以证明本发明钙钛矿聚合物膜的自组装高度多孔特性对输出压电电势的影响。这是使用COMSOL多重物理量5.3进行模拟的。将模拟结果与纯(无孔固体)PVDF膜和20％圆形多孔PVDF膜(ZnO NP采用圆形)的模拟结果进行比较。图4d表明，在800kPa的单轴压缩应力下，三种不同PNG模型(相同膜厚为30μm)的感应位移不同。如图4d所示，纯PVDF膜变形最小，而钙钛矿聚合物膜变形最大。虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束，但孔位置和尺寸可能影响机械应力分布，这可能有助于钙钛矿聚合物膜内部平均应力分布曲线的增加。

[0167] 根据有限元计算(沿图8b-c中的切割线)，纯PVDF膜内部的应力在单轴垂直应力下显得相当均匀。相反，在圆形多孔PVDF结构中，应力分布本质上是不对称的。与纯PVDF相比，圆形多孔PVDF模型中的应力分布被孔的存在破坏。在这种圆形多孔结构(图4d的中间模型)中，应力主要限制在每个孔周围，但沿外加力方向，即在孔的顶侧和底侧，应力更高。每个孔的局部压缩应变导致主要在垂直方向上的体膜应变(x方向应变S1约0％，y方向应变S2约3.4％)，并改变内部耦合。本发明钙钛矿聚合物膜的高度有序多孔结构(图4d的最右侧模型)不仅沿垂直方向变形(S_2约17％)，而且沿水平方向显著拉长(S_1约57％)。顶部的应力集中点对钙钛矿聚合物膜的孔施加推力，在两侧诱导松弛应变。图8b(最右边的模型)示出了结构侧壁上该较大孔的线性应力增强特性。这一现象类似于弯曲-拉伸机构[84-85]，该机构强调了机械主体的结构修改，可以进一步将施加的垂直应力放大到水平方向

[0168] 由于应变诱导的压电电势是每个孔周围应变的共同结果，因此多孔PVDF结构中的压电电势高于非多孔PVDF压电膜中的压电电势(图4e)。振动诱导的电位移D_3(每单位面积电荷)通过以下公式计算：

[0169] $D_3=e_{333}S_{33}+|e_{331}|S_{31}$ (2)

[0170] 其中e_{331}和e_{333}是压电常数[86]，且S_{31}和S_{33}分别是沿水平和垂直方向的感应应变。钙钛矿聚合物膜的D_3受到双向(水平和垂直)应变S_1(约57％)和S_2(约17％)的协同影响。因此，钙钛矿聚合物膜结构大大增加了应变感应压电电势或电压输出(根据平行板电容器模型，V

=Q/C,其中Q是总感应电荷,C是器件电容),这通过图4e中的有限元模拟得到证实,这表明钙钛矿聚合物膜的最大压电电势为≈40V,而纯PVDF膜和20%多孔PVDF膜分别为约11V和约15V(施加的应力相同,为800kPa)。

[0171] 应注意,如图所示,具有这种高度有序孔阵列的钙钛矿聚合物PNG可能比具有单个孔的结构(图9b中最右边的模型)产生甚至更高的电势。在孔阵列中,由于双向应力(由图9a中的箭头指示),内部孔结构的壁被高度压缩。在孔隙间距离之间,增强的应力进一步提高了钙钛矿聚合物膜的压电电势。据报道,Yuan等人通过制作橄榄球形状的PNG结构以利用弯曲拉伸应变效应,将六层PVDF-TrFE(三氟乙烯)基PNG的压电电势提高了2.2倍[53]。虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束,但本发明钙钛矿聚合物膜的改进的压电输出可至少部分归因于这种放大的机械应变。

[0172] 2.2P-PNG的能量采集性能

[0173] 本发明的钙钛矿聚合物膜为开发可扩展的PNG提供了一个平台,该PNG只需要在两侧上的两个薄金属电极。利用钙钛矿聚合物膜的微观结构特征以及$FAPbBr_2I$纳米晶体的形成,研究了对PNG性能的影响。将制造的装置放置在电动振动器的锤子上,并由顶部的138g金属块(不锈钢)夹在中间(图10所示的测试装置示意图)。从电动振动器在各种频率(10-50Hz)和加速度(1-2.5G)下产生的周期性机械振动测量产生的输出电压和电流。在30Hz和2G下,从3.8cm×3.8cm的有源器件区域记录约85V(峰间)的输出电压和约30μA(峰间)的短路电流(结果如图11所示)。

[0174] 虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束,但图12示出了包含本发明钙钛矿聚合物膜的PNG的工作机制,其中PNG的发电机制通过使用有限元模拟(COMSOL Multiphysics 5.3)从应力映射示意性地说明。当没有外加电场时,膜内部的净偶极矩几乎为零(图12a)。通过施加高电场(50-120V/μm)2-3小时,偶极子与电场方向对齐(图12b)。如果随后向装置施加压缩力,则膜中的净极化会因弯曲拉伸应变而发生变化,从而产生压电电势(图12c)。可以预期,由于弯曲拉伸机构导致的净偶极矩的快速变化,极化PNG中的极化变化可以产生甚至更高的电势[87-88]。如果两个电极彼此连接,则电流将流动以平衡该压电电势。当释放力时,由于薄膜应变减小,压电电势返回到零,然后累积的电子将回流(图12d)。由于形成了更大的多孔结构,钙钛矿聚合物膜可能会经历额外的阻尼周期,导致观察到第二输出电流脉冲(图12e)。

[0175] 本发明钙钛矿聚合物膜中的孔径(以及孔隙率)随着$FAPbBr_2I$前体的浓度而增加,这可能在PNG性能中起关键作用。研究发现,输出电压和电流随$FAPbBr_2I$的组成而增加(在20wt%时高达约85V和约30μA),随后降低(图13)。含有20wt%的$FAPbBr_2I$的PNG表现出最高的输出性能,并且在一定的阈值裕度之后,随着$FAPbBr_2I$ NP的进一步添加,PNG性能开始下降。虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束,但这可能归因于以下因素之一或其组合:(i)由于非常高的孔隙率,每单位体积的PVDF大大降低;(ii)$FAPbBr_2I$的更高质量比(>20wt%)降低了膜阻抗,其结果是,在通过电极化实现最大极化电荷之前导致更早的介电击穿,以及(iii)由$FAPbBr_2I$ NP的聚集产生的缺陷。

[0176] 将含有20wt%的$FAPbBr_2I$的PNG的最高测量输出电压和电流与纯PVDF和20wt%的多孔PVDF基PNG器件进行比较(图13)。与纯PVDF基PNG模型(约17V和约2μA)相比,20wt%的钙钛矿聚合物PNG的输出电压和电流分别增加了约5倍和约15倍。20wt%的钙钛矿聚合物

PNG的输出电压和电流也显著高于20％多孔PVDF PNG的输出电压和电流(约40V,约6μA)。钙钛矿聚合物PNG产生的电力源于本征压电极化[89-95],通过显示预期输出逆转的输出极性切换(图14c)进行验证。

[0177] 还研究了本发明钙钛矿聚合物膜的本征材料特性。多孔PVDF膜和钙钛矿聚合物膜的相对介电常数(20wt％FAPbBr$_2$I@PVDF)在1kHz至1MHz的频率范围内测量(图14d)。对于两种膜,在较低的频率状态下,介电常数在开始时都很高,这可能是由于纳米颗粒和聚合物界面之间的界面极化效应[96],这是由聚合物材料中的自由载流子引起的。然而,随着外加电场频率的增加,界面极化不能应对频率变化,这导致介电常数降低。发现相对介电常数的增加模式与测量期间高频杂散电容的升高相关。钙钛矿聚合物膜的较高介电常数(1kHz时为约12)提高了压电性能,因为它增加了压电系数(D_3)[97-99]。此外,FAPbBr$_2$I钙钛矿的介电常数提高通过降低膜的内部阻抗(Z)产生输出电流:

[0178] $$Z = R - J\frac{d}{2\pi A\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (3)$$

[0179] 其中R是膜电阻,d是厚度,A是面积,$\in_0$是真空介电常数且$\in_r$是相对介电常数。

[0180] 内部极化引起的电荷也受到FAPbBr$_2$I的相对介电常数的影响。通过使用开尔文探针力显微镜(KPFM)测量钙钛矿聚合物膜的表面电势。介电常数和极化之间的关系可以表示为100:

[0181] $$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\vec{E} \quad (4)$$

[0182] 其中$\vec{P}$是材料内的电极化、ε_0是自由空间的介电常数(8.854、ε_r相对介电常数)且$\vec{E}$是电场。

[0183] 根据方程式(4),由于钙钛矿的存在,钙钛矿聚合物膜的较高介电常数将可能改变膜内的应变感应电场,因此表面电势的大小将不同。一般来说,对于钙钛矿聚合物PNG,表面电势特别重要,因为它影响界面处的能带弯曲和载流子传输[101-105]。通过在间歇接触模式下使用铂(Pt)KPFM尖端(>>20nm半径)测量接触电势差,发现钙钛矿聚合物膜的平均表面电势为1.1V,这是多孔PVDF膜的两倍多(图14e-f)。在钙钛矿聚合物膜中观察到的平均表面电势变化非常小(<100mV),这消除了残余前体碘化甲脒(FAI)或溴化铅($PbBr_2$)造成的可能表面污染。

[0184] 还测量了钙钛矿聚合物PNG(图15)的环境振动相关输出电压和电流。通过保持力恒定,电动振动器的频率通过控制器单元(Vibration Research的VR 9500Revolution)在10-50Hz之间变化。在30Hz时获得最大输出,对应于其中机电耦合最大的谐振条件。为了评估钙钛矿聚合物PNG的柔性,以恒定的应变率(15.5cm/s)施加周期性弯曲力,并测量输出电压和电流。峰间输出电压为14V,电流为0.3μA(图16),这可通过增加弯曲半径进一步增强[74]。

[0185] 3.PNG作为IoT中可持续电源的应用

[0186] 使用包含本发明钙钛矿聚合物膜的P-PNG作为电源,以实现用于IoT分布式网络的自供电集成无线电子节点(SIWEN)。该SIWEN配置为与蓝牙™兼容个人电子设备进行远程通信以从一个或多个分布式传感器传输数据。

[0187] SIWEN的功能框图如图17所示。SIWEN结合了一个整流单元、两级能量传输系统、调节开关和低功率片上系统(SoC)用于调节传感器信号并将其传输到远端接收器(图18)。在将钙钛矿聚合物PNG与SIWEN集成之前,确认了实际的负载驱动能力。通过使用各种外部负

载电阻(100KΩ至80MΩ)的输出电流测量输送到负载的最大瞬时功率,在7MΩ的负载电阻下获得约105μW的峰值输出功率。

[0188] 钙钛矿聚合物PNG从电动振动器(以30Hz运行)的微小振动中回收机械能,储存能量并为SIWEN供电,以启动数据传输。两级能量传输系统(由两个电容器(Cp)启用)的测量充电特性如图19b所示。当输入电容器(1μF)的电压达到约5V(由齐纳二极管调节)时,它通过降压转换器模块向输出电容器(220μF)释放能量。Buck转换器模块由两个金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)开关组成。1μF输入电容器的输出电压降至约2-3V的稳定电压后,MOSFET开关将220μF输出电容器与其断开,输入电容器停止放电并开始充电。以这种方式,输出电容器以高能量传输效率充电至约3.1V,并可为通用电子节点供电。存储在220μF输出电容器中的电能用于驱动蓝牙™兼容片上系统(SoC)。另一种钙钛矿聚合物PNG作为传感单元并入系统中,该传感单元通过阻抗匹配桥与SoC的模数转换器(ADC)连接。在220μF电容器的输出电压达到3.1V后,立即发送触发信号以打开开关,通过该开关,输出电容器释放能量为SoC供电,并将数字数据传输到远程接收器。演示并记录能量采集、能量存储、数据收集和无线传输的完整操作。如图19c所示,两部智能手机正在接收SIWEN传输的数据,并解码模拟传感器(另一种钙钛矿聚合物PNG)信号。

[0189] 钙钛矿聚合物PNG也用于控制汽车的振动。图19d示出了钙钛矿聚合物PNG当安装在汽车上(发动机运行时)时的测量输出电压,其中装置输出反映了发动机的加速度和旋转速度相关振动模式。在打开发动机后,每分钟转数(rpm)在1-1.5、1.5-2、2-2.5千转/分钟(krev/min)的范围内变化,同时在每个rpm状态之间保持恒定的加速度。最初,测量约13V的峰间电压,这可能归因于启动时发动机突然振动。随后,钙钛矿聚合物PNG输出下降,这是因为在较高rpm范围内振动幅度逐渐降低。进行快速傅里叶变换,并揭示了由约40Hz的振动分量产生的装置输出的主要贡献,其接近钙钛矿聚合物PNG的共振频率。通过利用这种微小的发动机振动产生的能量,1μF的商用电容器在约1分钟内充电至4V。如图19所示,通过在1-1.4krev/min(红色曲线)、1-2krev/min(蓝色曲线)和0.75-2krev/min(黑色曲线)之间来回切换汽车转速,对电容器进行连续充电。1-1.4krev/min的最高充电性能可能归因于电容器的最高加速度和更频繁的激励(由于较低的转速切换时间)。对于其他两个较宽的转速范围,加速度较低,较长的转速切换时间允许电容器进一步释放其能量。

[0190] **B. 多孔 PVDF 膜**

[0191] 4.实验方法学

[0192] 4.1多孔PVDF膜的制备

[0193] 图20示出了本发明复合膜的另一个实施方案,其中基板包括聚合物,且压电纳米颗粒包括ZnO。然后将该多孔PVDF膜并入图示的PNG中。为了制备多孔PVDF膜,将PVDF粉末(Sigma Aldrich)在70℃下溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂(10wt%)中时间为24小时,然后在PVDF基质溶液中混合ZnO NP(35-45nm,US Research Nanomaterials,Inc.),并调整ZnO NP与PVDF之间的质量比以产生不同的孔隙率。将溶液在45℃的温度下在热板上搅拌另外4小时,然后延长超声处理30分钟,以使ZnO-NP在PVDF聚合物基质中的均匀分布最大化。然后将悬浮液滴铸到圆形Si晶片上,并在65℃下在真空烘箱中进行脱气,供应N_2以减少滴铸30分钟期间的气泡形成。接下来,在同一真空烘箱中在略微升高的温度(75℃)下进行另外45分钟的退火。然后将膜从基板上剥离并浸入37wt%的HCl溶液中4小时,以从PVDF基质

中去除ZnO NP。在HCl蚀刻后，通过去离子(DI)水洗涤膜，用N_2空气干燥，并将其置于60℃下的真空烘箱中过夜，以更好地干燥。

[0194] 4.2多孔PVDF膜PNG制备

[0195] 本发明多孔PVDF膜的高压电极化在70-120Vμm^{-1}的电场下进行5-6小时，直流电压为0-6kV。样品在整个极化过程中保持稳定。在高达6kV的最高电压下，未检测到短路或明显的电压波动。然后将极化的多孔PVDF膜插入两个铜电极之间。为了表征目的，电气连接由非常薄且柔性的铜导体从顶部和底部电极进行。最后，将聚酯/铜/多孔PVDF膜/铜/聚酯的分层结构插入并通过商用热层压机以消除任何空气间隙。

[0196] 4.3表征和测量

[0197] JSM-7200F场发射扫描电子显微镜工具用于表征本发明多孔PVDF膜的形态和结构性质。通过Nicolet iS50进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)以通过测量400至1000cm^{-1}波数范围内的特征吸收峰，确认多孔PVDF膜内的压电β相形成。原子力显微镜(AFM)图像通过使用JPK Nanowizard II(配置为间歇接触模式(扫描率0.3Hz))捕获。为了研究多孔PVDF PNG的电输出性能，使用由功率放大器和控制器单元控制的电动振动器(Lab works Inc.)。为了记录PNG的电气输出，使用数字示波器(Tektronix 2004C)和低噪声电流前置放大器(SR570型，Stanford Research System Inc.)。

[0198] 5.结果和讨论

[0199] 自供电无线结构健康监测系统可以是能量产生部分、能量管理电路和数据传输单元(RF模块)的组合。在图20(a)所示的系统中，PNG放置在两个金属板之间，以反映PNG在机械接头内运行的场景。该装置由本发明多孔PVDF膜(约50μm)组成，该膜夹在两个铜电极之间，并用聚酯基板封装。出于布线目的，顶部和底部电极均使用了非常薄且柔性的铜线(约100μm)。最后，通过商用热层压机压缩聚酯/铜/多孔PVDF膜/铜/聚酯的分层结构以通过确认每层之间的均匀粘附来消除任何空气间隙。如图20(b)所示，定制的无线电路被放置在金属薄板的凹槽内(如图20的(a)所示)，这反过来允许能量管理、存储、信号调节和数据传输。图20(c)示出了用于测量目的的使用适当包装和电极连接制备的多孔PVDF PNG装置。在图20(d)中，描述了定制设计的无线传感节点的操作。这里，来自多孔PVDF PNG的电输出被用于感测和为数据传输单元供电。从多孔PVDF PNG收集的交流电输出首先由桥式整流器单元整流，并馈送至能量管理模块(EMM)，以调节并存储输入电容器(1μF)中的采集能量(临时存储)。一旦输入电容器充满电，达到约5V(由齐纳二极管调节)，它就通过降压转换器模块向输出电容器(220μF)释放能量，并降至约2-3V的调节电压。然后，降压转换器的MOSFET开关将输出电容器(220μF)与其断开，输入电容器开始再次充电至约5V的调节电平，并继续充放电循环。输入电容器的充电和放电循环持续直到输出电容器充电到高达约3.1V，然后，它为整个数据传输系统供电。

[0200] 出于传感目的，PNG的交流输出通过阻抗匹配网络(IMU)馈入RF模块，该网络包含二极管和运算放大器(Op-Amp)，如图20(d)所示。射频模块的RSL-10片上系统(SoC)被编程为在预设的约1秒/数据传输周期内运行，在此期间，来自PNG的测量传感器信号被数字化并无线传输到远程接收器(移动电话)。介绍了一种基于延迟电路的输出电容器放电电平控制器，用于控制数据传输频率。包括整流器、EMM、RF模块和阻抗匹配单元在内的整个系统集成在直径为3cm的圆形印刷电路板(PCB)上，如图20(b)所示。系统地演示并记录能量采集、能

量存储、数据收集和无线传输的完整操作。对该系统进行了测试，并在线性电动振动器的不同振动条件下验证了其操作。

[0201] 为了展示大规模制造高质量多孔压电聚合物膜的能力，使用上述方法制造了大面积多孔PVDF膜(约15cm×15cm)(图21(a))。

[0202] 图22(a)示出了纯PVDF膜的顶表面扫描电子显微镜(SEM)图像，显示了样品的表面形态和组成，样品均匀无褶皱、晶粒、空隙、裂纹或变形。而图22(b)显示了本发明多孔PVDF膜基质中均匀分布的ZnO-NP的顶表面SEM图像(插图为完整的PVDF/ZnO NP基PNG膜)。将ZnO-NP引入PVDF基质的目的是在PVDF膜中形成孔隙率(通过HCl蚀刻)，以增强其机械性能，并通过Zn^{2+}阳离子和PVDF的$CF2^-$基团之间的偶极相互作用增强压电β相的发展。此外，与无机(例如SiO_2)或有机(例如聚苯乙烯)NP相比，ZnO在制备多孔纳米结构方面具有几个独特的优点，包括有成本效益、无毒、良好的可扩展性和易于通过酸性溶液去除。从图22(b)中可以看出，ZnO NP是随机分布的，并像簇一样聚集在PVDF膜内，这可能是由于它们的分子量(ZnO NP比PVDF分子更重)。图21(b-c)分别示出了PVDF基质中纯PVDF和分布式ZnO-NP的横截面SEM图像。

[0203] 在蚀刻工艺后，PVDF的表面变得非常粗糙(图23(a-b))。图22(c)中所示的扫描电子显微镜(SEM)图像示出了在去除ZnO-NP之后进行HCl蚀刻之后本发明多孔PVDF膜的顶表面，插图示出了在HCl蚀刻之后的多孔PVDF薄膜。在蚀刻过程期间，盐酸(HCl)首先与表面中的无机ZnO纳米颗粒反应，然后逐渐进入PVDF膜。由于ZnO NP在整个膜中随机分布，因此不仅在表面上而且在整个膜中形成了孔，并且孔的尺寸大于实际的纳米颗粒尺寸。图22(d)中的原子力显微镜(AFM)图像是多孔PVDF膜的三维表面拓扑图像。如图22(d)所示，多孔PVDF膜的表面粗糙度为约100nm(图23a-b)。

[0204] 除了孔隙率之外，获得PVDF的β相结晶度也是理想的，因为据报道，它比PVDF的其他多晶相(α、γ、δ)具有最高的自发极化。为了确认本发明多孔PVDF膜的β相形成，在400-1000cm^{-1}的波数范围内进行了傅里叶变换红外(FTIR)光谱分析。β相在431和840cm^{-1}处的特征峰可在图22(e)的FTIR光谱中观察到。虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束，但PVDF基质中β相的形成可能至少部分归因于PVDF偶极子和ZnO-NP表面电荷之间的相互作用。带正电的Zn阳离子(0001表面)和O-端阴离子(0001$^-$表面)分别与具有负电荷密度和正电荷密度的PVDF CF_2^-或CH_2^+基团相互作用，导致β相成核。在施加高极化电场时，PVDF的偶极子沿电场方向排列。

[0205] 在SHM系统中，来自电动振动器的振动和机械振动穿过表面传输，并相应地被压到位于振动锤和不锈钢块之间的多孔PVDF PNG上，从而产生压电输出。PNG重量系统可被证明为弹簧质量系统，类似于具有阻尼的自由振动系统。

[0206] 虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束，但图24示出了极化多孔PVDF PNG发电机制的示意图。开始时，多孔PVDF膜内部的净偶极矩为零，没有外部施加的力。当在装置上施加垂直压缩力时，PNG内的净极化发生变化，从而产生压电电势。这将迫使自由电子从一个电极移动到另一个电极。在释放力之后，压电电势将减小，电子将向后移动。

[0207] 如图25(a-b)所示，在50wt％ZnO@PVDF器件的有源器件面积为11.3cm^2时，30Hz频率下测量到的峰间输出开路电压(Voc)和短路电流(Isc)分别为约84.5V和22μA。与纯PVDF相比，多孔PVDF PNG的输出电流和电压性能分别提高了约11倍(约22μA p-p)和约8倍(约

84.5V p-p)。虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束,但PVDF内部的孔可能影响膜内部的应力分布,并提高应变诱导的压电电势。

[0208] 由于孔隙率是控制机械能采集能力的重要因素,对实际PNG器件性能的影响也进行了研究。由不同质量比(wt%)的ZnO NP混合物制备了不同孔隙率的PVDF薄膜(图26a)。当ZnO质量分数从0wt%(纯PVDF)增加到50wt%时,孔隙率百分比的增强进一步将PNG输出电压从18V(p-p)提高到84.5V(p-p)(在30Hz频率下测量)。然而,进一步增加ZnO质量比(60wt%)将输出电压降低到60V(p-p)(图26(b))。从50wt%的ZnO混合物制备的PNG膜显示最高的输出性能。

[0209] 为了验证实验结果,开发了基于有限元模拟的PNG模型(COMSOL Multiphysics 5.3)。然后将该模型与纯PVDF膜和50wt%的多孔PVDF膜进行比较。图25(c-d)示出了多孔PVDF膜在单轴压缩应力为800kPa时的应力分布和输出电压,而图27示出了纯PVDF膜的结果。具有相同膜厚度的两种PNG模型的感应位移和输出不同,多孔PVDF膜经历了比纯PVDF更大的变形,因此输出电压更大。虽然不希望受到任何特定理论或作用模式约束,但这种现象可能至少部分归因于孔的位置和PVDF膜上的尺寸影响应力分布。

[0210] 作为确认源自多孔PVDF PNG的本征压电性的一般验证,进行了极性切换试验。当连接反向时,开路电压(图28a)和短路电流(图25e)的反向显示出具有反向极化的相同振幅,这证实了压电输出信号的真实性。PNG的输出在恒定振荡下持续了36000个周期(30Hz,持续20分钟),输出信号没有明显退化(图25(f))。

[0211] 为了验证基于多孔PVDF PNG的SHM系统的适用性,在10Hz至50Hz的频率范围内测量了多孔PVDF PNG开路电压(图29a)和短路电流(图28b)的宽带能量采集能力(通过Vibration Research的VR9500控制器单元改变电动振动器的频率)。压电输出增加到30Hz,此时记录到最大VOC,这与系统的谐振条件相对应,并且这是由于振荡器的必要输入功率增加。利用的能量通过全波桥式电路存储在不同价值的商用电容器中。图29(b)示出了高达3V的1.0μF、2.2μF、4.7μF、10μF、47μF和100μF电容器的充电特性,其中100μF的电容器需要140秒。据报道,两级充电系统的输入电容器中更高/更快的能量存储提高了输出电容器的能量传输效率,并缩短了它的充电时间[46]。随后,基于从大范围外部负载电阻测量的输出整流电流,研究了递送到负载的最大瞬时功率。如图29(c)所示,在负载电阻为7MΩ下,峰值输出功率($P=I^2R$)为78μW且相应的峰值功率密度为12μW/cm^2,(而空载峰值功率和峰值功率密度分别为46mW和41.02μW/cm^2),其足以驱动无线SHM系统。如图29(d)所示,多孔PVDF PNG通过以30Hz运行的电动振动器的振动产生电能,并用整流输出对输入电容器(1μF)充电。当输入电容器的充电电压达到约5V(由齐纳二极管调节)时,它通过降压转换器模块向输出存储电容器(220μF)释放能量。降压转换器模块由两个MOSFET开关启用。在1μF电容器的输出电压降至约2-3V的稳定电压后,通过MOS开关将220μF电容器与其断开,输入电容器再次开始充电。以这种方式,输出电容器以高能量传输效率充电至约3.1V,并可为通用电子节点供电。此特定示例中的电压驱动蓝牙™兼容片上系统(SoC)。作为传感单元,引入了另一个多孔PVDF PNG装置,该装置通过阻抗匹配电桥与SoC的模数转换器(ADC)连接。在220μF电容器的输出电压达到3.1V后,立即启动数字信号以打开开关,通过该开关,输出电容器释放能量以触发SoC,并将传感器的ADC采样数据点传输到远程接收器。图29(e)示出了该装置,其中该装置安装在线性机械振动器的顶部,并以130克的标准质量加权。图29(f)示出了蓝牙™智能手机

的接收器同时接收和解码模拟传感器信号。

[0212] 虽然已经参考说明性实施方案和示例描述了本发明，但该描述不旨在以限制性意义解释。因此，通过参考本说明书，本领域技术人员将清楚说明性实施方案的各种修改以及本发明的其他实施方案。因此，预期所附权利要求将涵盖任何此类修改或实施方案。

[0213] 本文所指的所有出版物、专利和专利申请的全部内容通过引用并入，其程度与每个单独的出版物、专利或专利申请被具体和单独地指示全部内容通过引用并入的程度相同。

[0214] 引用的参考文献列表

[0215] 1.C.Soci,A.Zhang,B.Xiang,S.A.Dayeh,D.Aplin,J.Park,X.Bao,Y.-H.Lo and D.Wang,Nano Lett.,2007,7,1003.

[0216] 2.Y.Qi and M.C.Mcalpine,Energy Environ.Sci.,2010,3,1275.

[0217] 3.R.S.Yang,Y.Qin,L.M.Dai and Z.L.Wang,Nat.Nanotechnol.,2009,4,34.

[0218] 4.M.Y.Choi,D.Choi,M.J.Jin,I.Kim,S.H.Kim,J.Y.Choi,S.Y.Lee,J.M.Kim and S.W.Kim,Adv.Mater.,2009,21,2185.

[0219] 5.T.Xu,X.Ding,Y.Huang,C.Shao,L.Song,X.Gao,Z.Zhang and L.Qu,Energy Environ.Sci.,2019,12,972.

[0220] 6.Y.F.Hu,Y.Zhang,C.Xu,L.Lin,R.L.Snyder and Z.L.Wang,Nano Lett.,2011,11,2572.

[0221] 7.C.L.Sun,J.Shi,D.J.Bayerl and X.D.Wang,Energy Environ.Sci.,2011,4,4508.

[0222] 8.G.-T.Hwang,H.Park,J.-H.Lee,S.Oh,K.-I.Park,M.Byun,H.Park,G.Ahn,C.K.Jeong,K.No,H.Kwon,S.-G.Lee,B.Joung and K.Jae,Adv.Mater.,2014,26,4880.

[0223] 9.X.Qing,W.Li,Y.Wang and H.Sun,Sensors,2019,19,545.

[0224] 10.M.H.F.Alibadi,Z.S.Khodaei,World Scientific Publishing Europe Ltd.London,UK,2018.

[0225] 11.W.Staszewski,S.Mahzan,and R.Traynor,Compos.Sci.Technol.2009,69,1678.

[0226] 12.L.Qiu,S.Yuan,C.Boller,Struct.Health Monit.2017,16,501.

[0227] 13.M.Q.Le,J.F.Capsal,M.Lallart,Y.Hebrard,A.V.D.Ham,N.Reffe,L.Geynet,and P.J.Cottinet,Prog.Aerosp.Sci.,2015,79,147.

[0228] 14.S.Wang,Z.L.Wang and Y.Yang,Adv.Mater.,2016,28,2881.

[0229] 15.S.Jang,H.Kim,Y.Kim,B.J.Kang and J.H.Oh,Appl.Phys.Lett.,2016,108,143901.

[0230] 16.C.Kumar,A.Gaur,S.Tiwari,A.Biswas,S.K.Rai and P.Maiti,Composites Communications,2019,11,56.

[0231] 17.S.S.Won,M.Sheldon,N.Mostovych,J.Kwak,B.S.Chang,C.W.Ahn,A.I.Kingon,I.W.Kim and S.H.Kim,Appl.Phys.Lett.,2015,107,202901.

[0232] 18.S.J.Park,S.H.Lee,M.L.Seol,S.B.Jeon,H.Bae,D.Kim,G.H.Cho,Y.K.Choi,Nano Energy,2019,55,115.

[0233] 19.T.X.Xiao,X.Liang,T.Jiang,L.Xu,J.J.Shao,J.H.Nie,Y.Bai,W.Zhong,Z.L.Wang,Adv.Funct.Mater.,2018,28,1802634.

[0234] 20.I.Sari,T.Balkan,H.Kulah,Sens.Actuators A Phys.,2018,145,405.

[0235] 21.C.R.Saha,T.O'Donnell,N.Wang,P.McCloskey,Sens.Actuators A Phys.,2008,147,248.

[0236] 22.S.P.Beeby,R.N.Torah,M.J.Tudor,P.Glynne-Jones,T.O'Donnell,C.R.Saha,S.Roy,J.Micromech.Microeng.,2007,17 1257.

[0237] 23.P.D.Mitcheson,P.Miao,B.H.Stark,E.M.Yeatman,A.S.Holmes,T.C.Green,Sens.Actuators A Phys.,2004,115,523.

[0238] 24.H.Tian,S.Ma,H.M.Zhao,C.Wu,J.Ge,D.Xie,Y.Yang,T.L.Ren,Nanoscale,2013,5,8951.

[0239] 25.Z.L.Wang,J.Song,Science.,2006,312,242.

[0240] 26.F.R.Fan,Z.Q.Tian,Z.L.Wang,Nano Energy,2012,1,328.

[0241] 27.W.Liu,Z.Wang,G.Wang,G.Liu,J.Chen,X.Pu,Y.Xi,X.Wang,H.Guo,C.Hu,

[0242] Z.L.Wang,Nat.Commun.,2019,10,1426.

[0243] 28.A.A.Khan,A.Mahmud,S.Zhang,S.Islam,P.Voss,D.Ban,Nano Energy,2019,62,691.

[0244] 29.Z.L.Wang,T.Jiang,L.Xu,Nano Energy,2017,39,9.

[0245] 30.J.Nie,Z.Ren,J.Shao,C.Deng,L.Xu,X.Chen,M.Li,Z.L.Wang,ACS Nano,2018,12,491.

[0246] 31.Y.Bai,C.B.Han,C.He,G.Q.Gu,J.H.Nie,J.J.Shao,T.X.Xiao,C.R.Deng,Z.L.Wang,Adv.Funct.Mater.,2018,28,1706680.

[0247] 32.X.Cao,M.Zhang,J.Huang,T.Jiang,J.Zou,N.Wang,Z.L.Wang,Adv.Mater.,2018,30,1704077.

[0248] 33.D.H.Kim,H.J.Shin,H.Lee,C.K.Jeong,H.Park,G.T.Hwang,H.Y.Lee,D.J.Joe,J.H.Han,S.H.Lee,J.Kim,B.Joung,K.J.Lee,Adv.Funct.Mater.,2017,27,1700341.

[0249] 34.H.S.Wang,C.K.Jeong,M.H.Seo,D.J.Joe,J.H.Han,J.B.Yoon,K.J.Lee,Nano Energy,2017,35,415.

[0250] 35.S.Li,J.Wang,W.PNG,L.Lin,Y.Zi,S.Wang,G.Zhang,Z.L.Wang,Adv.Energy Mater.,2017,7,1602832.

[0251] 36.J.Chen,H.Guo,X.He,G.Liu,Y.Xi,H.Shi,C.Hu,ACS Appl.Mater.Interfaces,2016,8,736.

[0252] 37.A.A.Khan,A.Mahmud,D.Ban,IEEE Transactions on Nanotechnology,2018,18,21.

[0253] 38.J.Chen,Y.Huang,N.Zhang,H.Zou,R.Liu,C.Tao,X.Fan and Z.L.Wang,Nat.Energy,2016,1,16138.

[0254] 39.X.Guan,B.Xu,J.Gong,Nano Energy,2020,70,104516.

[0255] 40.V.Jella,S.Ippili,J.Eom,J.H Choi,S.G.Yoon,Nano Energy,2018,53,46.

[0256] 41.R.Ding,X.Zhange,G.Chen,H.Wang,R.Kishor,J.Xiao,F.Gao,K.Zeng,X.Chen,

X.W.Sun,Y.Zheng,Nano Energy,2017,37,126.

[0257] 42.C.Hu,L.Cheng,Z.Wang,Y.Zheng,S.Bai and Y.Qin,Small,2016,12,1315.

[0258] 43.Y.Hu,C.Xu,Y.Zhang,L.Lin,R.L.Snyder,Z.L.Wang,Adv.Mater.,2011,23,4068.

[0259] 44.S.N Cha,S.M Kim,H.Kim,J.Ku,J.I.Sohn,Y.J.Park,B.G.Song,M.H.Jung,E.K.Lee,B.L.Choi,J.J.Park,Z.L.Wang,J.M.Kim,K.Kim,Nano Lett.2011,11,5142.

[0260] 45.S.Lu,Q.Liao,J.Qi,S Liu,Y Liu,G.Zhang,Y.Zhang,Nano Res.2016,9,372.

[0261] 46.J.Li,S.Chen,W.Liu,R.Fu,S.Tu,Y.Zhao,L.Dong,B.Yan,Y.Gu,J.Phys.Chem.C,2019,123,11378.

[0262] 47.Y.Su,K.Gupta,Y.Hsiao,R.Wang and C.Liu,Energy Environ.Sci.,2019,12,410.

[0263] 48.Y.Mao,P.Zhao,G.McConohy,H.Yang,Y.Tong,X.Wang,Adv.Energy Mater.,2014,4,1301624.

[0264] 49.G.Zhang,P.Zhao,X.Zhang,K.Han,T.Zhao,Y.Zhang,C.K.Jeong,S.Jiang,S.Zhang and Q.Wang,EnergyEnviron.Sci.,2018,11,2046.

[0265] 50.C.R.Bowen,H.A.Kim,P.M.Weaver and S.Dunn,Energy Environ.Sci.,2014,7,25.

[0266] 51.D.Chen,K.Chen,K.Brown,A.Hang,J.X.J.Zhang.,Appl.Phys.Lett.,2017,110,153902.

[0267] 52.Z.Zhang,C.Yao,Y.Yu,Z.Hong,M.Zhi,X.Wang,Adv.Funct.Mater,2016,26,6760.

[0268] 53.X.Yuan,X.Gao,J.Yang,X.Shen,Z.Li,S.You,Z.Wang and S.Dong,Energy Environ.Sci.,2020,13,152.

[0269] 54.J.-H.Lee,K.Y.Lee,M.K.Gupta,T.Y.Kim,D.-Y.Lee,J.Oh,C.Ryu,W.J.Yoo,C.-Y.Kang,S.-Y.Yoon,J.-B.Yoo,S.-W.Kim,Adv.Mater.,2013,26,765.

[0270] 55.J.Zhu,W.Song,F.Ma,H.Wang,Mater.Res.Bull.,2018,102,130.

[0271] 56.K.Zhang,S.Wang and Y.Yang,Adv.Energy Mater.,2017,7,1601852.

[0272] 57.C.-H.Wang,W.-S.Liao,Z.-H.Lin,N.-J.Ku,Y.-C.Li,Y.-C.Chen,Z.L.Wang,C.-P.Liu,Adv.EnergyMater.,2014,4,1400392.

[0273] 58.X.Xue,Y.Nie,B.He,L.Xing,Y.Zhang,Z.L.Wang,Nanotechnology 2013,24,22.

[0274] 59.Y.Fu,W.Zang,P.Wang,L.Xing,X.Xue,Y.Zhang,Nano Energy,2014,8,34.

[0275] 60.S.A.Han,T.-H.Kim,S.K.Kim,K.H.Lee,H.-J.Park,J.-H.Lee,S.-W.Kim,Adv.Mater.,2018,30,1800342.

[0276] 61.A.Mahmud,A.A Khan,P.Voss,T.Das,E.Abdel-Rahman,D.Ban,Adv.Mater.Interfaces,2018,5,1801167.

[0277] 62.J.H.Jung,M.Lee,J.Hong,Y.Ding,C.Chen,L.Chou,Z.L.Wang,ACS Nano,2011,5,10041.

[0278] 63.S.Xu,Y.-W.Yeh,G.Poirier,M.C.Mcalpine,R.A.Register,N.Yao,Nano

Lett.,2013,13,2393.

[0279] 64.G.Romano,G.Mantini,A.D.Carlo,A.D'Amico,C.Falconi,Z.L.Wang, Nanotechnology,2011,22,465401.

[0280] 65.K.I.Park,S.Xu,Y.Liu,G.T.Hwang,S.J.L.Kang,Z.L.Wang and K.J.Lee,Nano Lett.,2010,10,493.

[0281] 66.C.K.Jeong,I.Kim,K.I.Park,M.H.Oh,H.Paik,G.T.Hwang,K.No,Y.S.Nam and K.J.Lee,ACS Nano,2013,7,11016.

[0282] 67.S.-H.Shin,Y.-H.Kim,M.H.Lee,J.-Y.Jung,J.H.Seol,J.Nah,ACS Nano,2014, 8,10844.

[0283] 68.C.Baek,J.H.Yun,J.E.Wang,C.K.Jeong,K.J.Lee,K.I.Park and D.K.Kim, Nanoscale,2016,8,17632.

[0284] 69.K.I.Park,M.Lee,Y.Liu,S.Moon,G.T.Hwang,G.Zhu,J.E.Kim,S.O.Kim, D.K.Kim,Z.L.Wang and K.J.Lee,Adv.Mater.,2012,24,2999.

[0285] 70.C.K.Jeong,K.I.Park,J.Ryu,G.T.Hwang and K.J.Lee,Adv.Funct.Mater., 2014,24,2620.

[0286] 71.K.Shi,B.Sun,X.Huang,P.Jiang,Nano Energy,2018,52,153.

[0287] 72.S.K.Ghosh,A.Biswas,S.Sen,C.Das,K.Henkel,D.Schmeisser,D.Mandal,Nano Energy,2016,30,30621.

[0288] 73.Y.L.Zhao,Q.L.Liao,G.J.Zhang,Z.Zhang,Q.J.Liang,X.Q.Liao,Y.Zhang, Nano Energy,2015,11,719.

[0289] 74.B.S.Lee,J.Yoon,C.Jung,D.Y.Kim,S.Y.Jeon,K.H.Kim,J.H.Park,H.Park, K.H.Lee,Y.S.Kang,J.H.Park,H.Jung,W.R.Yu,S.G.Doo,ACS Nano,2016,10,2617.

[0290] 75.E.J.Lee,T.Y.Kim,S.Kim,S.Jeong,Y.Choi and S.Y.Lee,Energy Environ.Sci.,2018,11,1425.

[0291] 76.A.Sultana,M.Alam,P.Sadhukhan,U.K.Ghorai,S.Das,T.R.Middya,D.Mandal, Nano Energy,2018,49,380.

[0292] 77.R.Ding,H.Liu,X.Zhang,J.Xiao,R.Kishor,H.Sun,B.Zhu,G.Chen,F.Gao, X.Feng,J.Chen,X.Chen,X.Sun,Y.Zheng,Adv.Funct.Mater.,2016,26,7708.

[0293] 78.S.K.Ghosh,T.K.Sinha,B.Mahanty,D.Mandal,Energy Technology,2015,3, 1190.

[0294] 79.A.Sultana,P.Sadhukhan,M.M.Alam,S.Das,T.R.Middya,D.Mandal,ACS Applied Materials&Interfaces,2018,10,4121.

[0295] 80.S.K.Ghosh,T.K.Sinha,B.Mahanty,S.Jana,D.Mandal,J.Appl.Phys.,2016, 120,174501.

[0296] 81.W.Ma,J.Zhang,S.Chen,X.Wang,J.Macromol.Sci.,2008,47,434.

[0297] 82.H.L.W.Chan,M.C.Cheung,C.L.Choy,Ferroelectrics,1999,224,113.

[0298] 83.Q.Zhou,Z.Bai,W.Lu,Y.Wang,B.Zou,H.Zhong,Adv.Mater.,2016,28,9163.

[0299] 84.X.Li,M.Guo and S.Dong,IEEE Trans.Ultrason.Ferroelectr.Freq.Contr ol,2011,58,698.

[0300] 85.H.-X.Zou,W.-M.Zhang,W.-B.Li,Q.-H.Gao,K.-X.Wei,Z.-K.PNG,G.Meng, Smart Materials andStructures,2017,2611.

[0301] 86.X.Gao,J.Wu,Y.Yu,Z.Chu,H.Shi and S.Dong,Adv.Funct.Mater.,2018,28, 1706895.

[0302] 87.W.Yang,W.Gong,C.Hou.et al.Nat Commun.,2019,10,5541.

[0303] 88.Q.Sun,W.Seung,B.J.Kim,S.Seo,S.-W.Kim,J.H.Cho,Adv.Mater.,2015,27, 3411.

[0304] 89.Z.L.Wang,J.Chen and L.Lin,Energy Environ.Sci.,2015,8,2250.

[0305] 90.W.L.Wang,,K.J.Liao,C.G.Hu,S.X.Wang,C.Y.Kong and H.Y.Liao,Sensors and Actuators A:Physical,2003,108,55.

[0306] 91.T.Quan,Y.Yang,Nano Res.,2016,9,2226.

[0307] 92.W.Seung,H.-J.Yoon,T.Y.Kim,H.Ryu,J.Kim,J.-H.Lee,,S.Kim,Y.K.Park, Y.J.Park,S.-W.Kim,Adv.Energy Mater.2017,7,160098.

[0308] 93.S.Qin,Q.Zhang,X.Yang,M.Liu,Q.Sun,Z.L.Wang,Adv.Energy Mater.,2018, 8,1800069.

[0309] 94.J.Luo,Z.Wang,L.Xu,A.Wang,K.Han,T.Jiang,Q.Lai,Y.Bai,W.Tang,F.R.Fan, Z.L.Wang,NatCommun.,2019,10,5147.

[0310] 95.S.Priya,J.Electroceram.,2007,19,167.

[0311] 96.S.Luo,Y.Shen,S.Yu,Y.Wan,W.Liao,R.Sun and C.Wong,Energy Environ.Sci.,2017,10,137.

[0312] 97.A.Jain,P.K.J.,A.K.Sharma,A.Jain,R.P.N,Polym.Eng.Sci.,2015,55,158.

[0313] 98.R.Fries,A.J.Moulson,J.Mater.Sci.:Mater.Electron.,1994,5,238.

[0314] 99.T.Zheng,H.Wu,Y.Yuan,X.Lv,Q.Li,T.Men,C.Zhao,D.Xiao,J.Wu,K.Wang, J.Li,Y.Gu,J.Zhu and S.J.Pennycook,Energy Environ.Sci.,2017,10,52.

[0315] 100.S.Sadewasser,T.Glatzel,S.Schuler,S.Nishiwaki,R.Kaigawa and M.C.Lux-Steiner,Thin Solid Films,2003,257,431.

[0316] 101.H.Röhm,T.Leonhard,M.J.Hoffmann and A.Colsmann,Energy Environ.Sci.,2017,10,950.

[0317] 102.A.D.Schulz,H.Röhm,T.Leonhard,S.Wagner,M.J.Hoffmann,A.Colsmann, Nat.Mater.,2019,18,1050.

[0318] 103.A.H.Rahmati,S.Yang,S.Bauer and P.Sharma,Soft Matter,2019,15,127.

[0319] 104.A.Kuchler,High Voltage Engineering:Fundamentals-Technology-Applications,Springer Vieweg,Berlin,Germany 2018,79.

[0320] 105.K.Wang,Y.Hou,B.Poudel,D.Yang,Y.Jiang,M.-G.Kang,K.Wang,C.Wu, S.Priya,Adv.Energy Mater.,2019,9,1901753.

[0321] 106.K.I.Park,C.K.Jeong,J.Ryu,G.T.Hwang and K.J.Lee,Adv.Energy Mater., 3(12)2013,1539-1544.

[0322] 107.J.Yan and Y.G.Jeong,,ACS Appl.Mater.Interfaces,8(24)(2016)15700-15709.

[0323] 108.J.M.Wu,C.Xu,Y.Zhang,and Z.L.Wang,6(5)(2012)4335-4340.

[0324] 109.C.Kumar,A.Gaur,S.K.Rai and P.Maiti,,Nano-Struct.Nano-Objects,12(2017)174-181.

[0325] 110.A.Gaur,R.Shukla,B.Kumar,A.Pal,S.Chatterji,R.Ranjan and P.Maiti,,Polymer,97(2016)362-369.

[0326] 111.R.A.Whiter,V.Narayan and S.K.Narayan,Adv.Energy Mater.,4(18)(2014)1400519.

[0327] 112.S.Paria,S.K.Karan,R.Bera,A.K.Das,A.Maitra and B.B.Khatua,Ind.Eng.Chem.Res.,55(40)(2016)10671-10680.

[0328] 113.A.Gaur,S.Tiwari,C.Kumar and P.Maiti,Nanoscale Advances,1(2019)3200-3211.

[0329] 114.S.K.Karan,R.Bera,S.Paria,A.K.Das,S.Maiti,A.Maitra,B.B.Khatua,Advanced Energy Materials 6(2016)1601016.

[0330] 115.K.Shi,B.Sun,X.Huang,P.Jiang,Nano Energy 52(2018)153-162.

[0331] 116.P.Thakur,A.Kool,N.A.Hoque,B.Bagchi,F.Khatun,P.Biswas,D.Brahma,S.Roy,S.Banerjee,S.Das,Nano Energy 44(2018)456-467.

[0332] 117.X.Chou,J.Zhu,S.Qian,X.Niu,J.Qian,X.Hou,J.Mu,W.Geng,J.Cho,J.He,C.Xue,Nano Energy 53(2018)550-558.

[0333] 118.S.Ye,C.Cheng,X.Chen,X.Chen,J.Shao,J.Zhang,H.Hu,H.Tian,X.Li,L.Ma,W.Jia,Nano Energy 60(2019)701-714.

[0334] 119.H.Zhong,J.Xia,F.Wang,H.Chen,H.Wu,S.Lin,Adv.Funct.Mater.,27(2017)1604226.

[0335] 120.X.Chen,H.Tian,X.Li,J.Shao,Y.Ding,N.An,Y.Zhou,Nanoscale 7(2015)11536-11544.

[0336] 121.S.K.Ghosh,D.Mandal,Nano Energy,53(2018)245-257.

[0337] 122.M.O.G.Nayeem,S.Lee,H.Jin,N.Matsuhisa,H.Jinno,A.Miyamoto,T.Yokota,and T.Someya,PNAS,13(117)(2020)7063-7070.

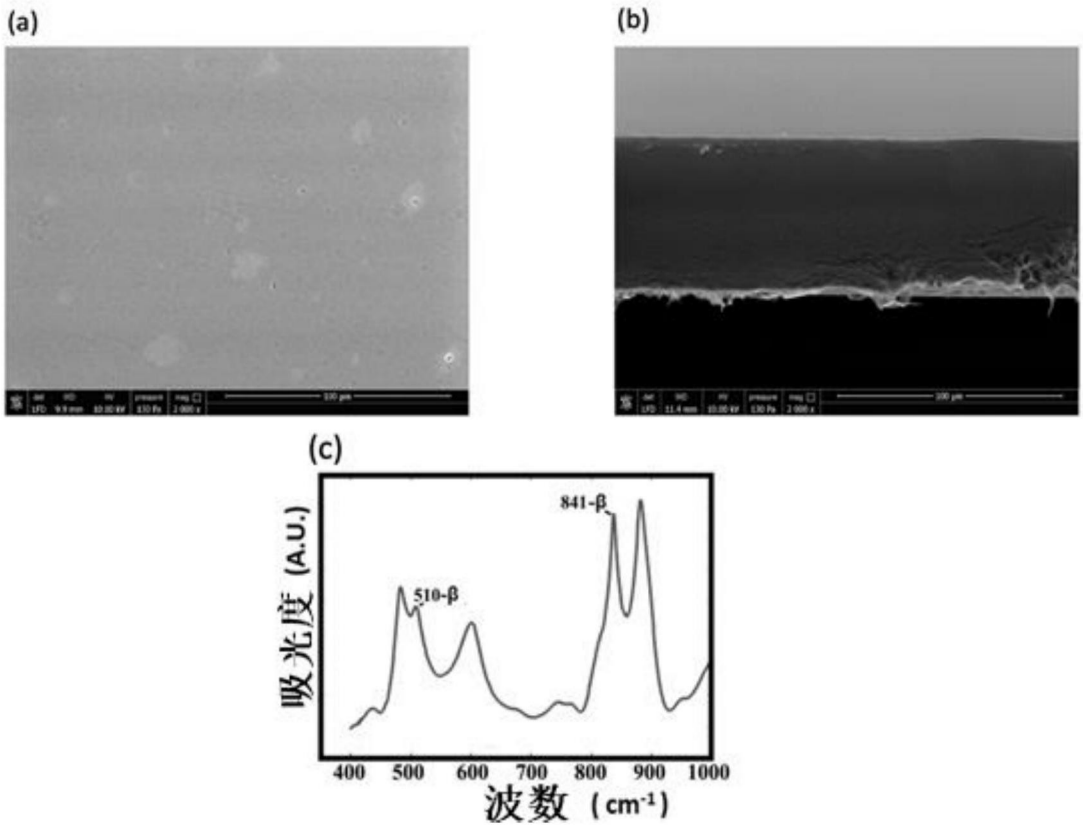


图1

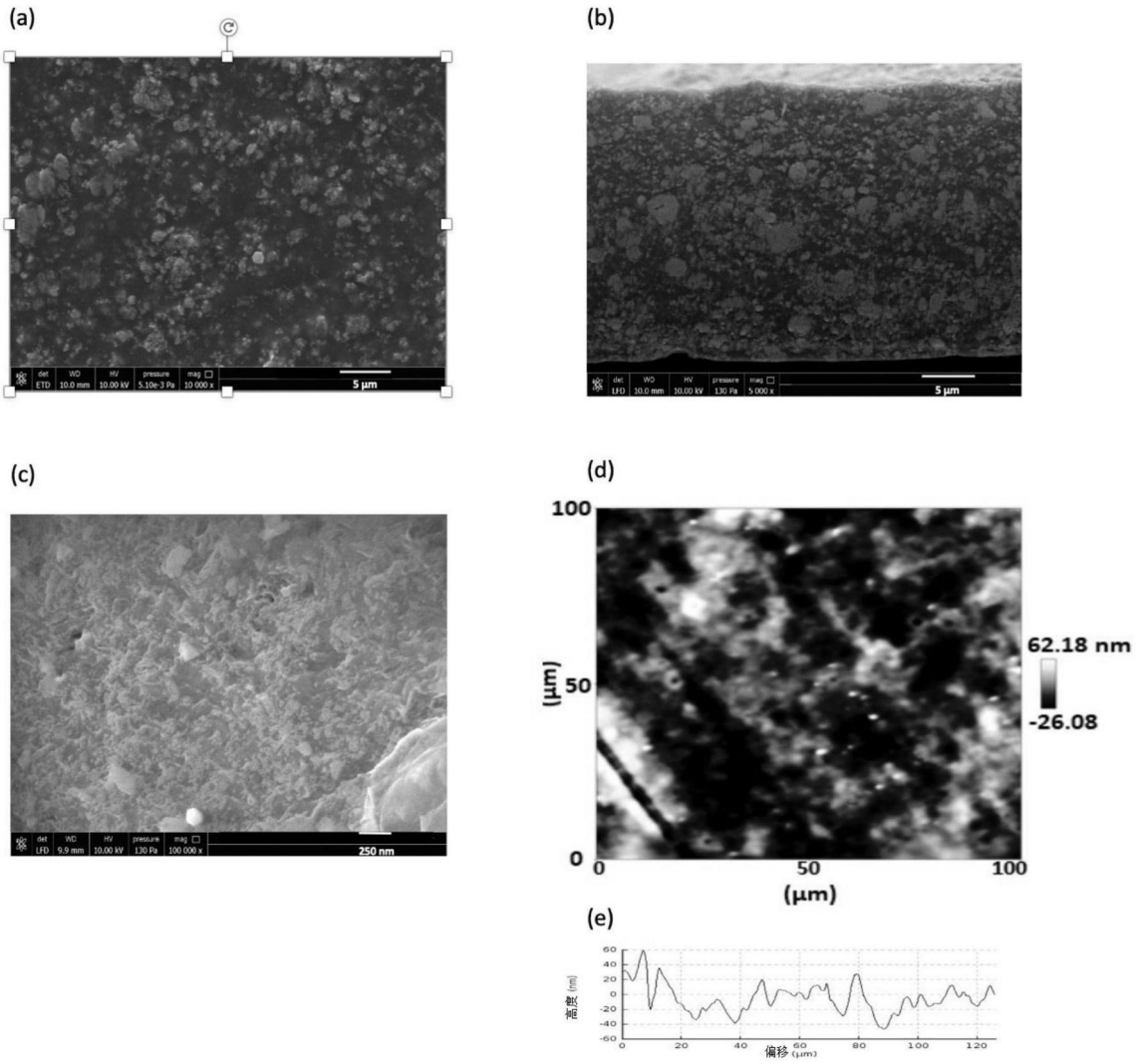

(a)
5 μm
(b)
5 μm
(c)
250 nm
(d)
100
50
0
(μm)
0
50
100
(μm)
62.18 nm
-26.08
(e)
高度 (nm)
偏移 (μm)

图2

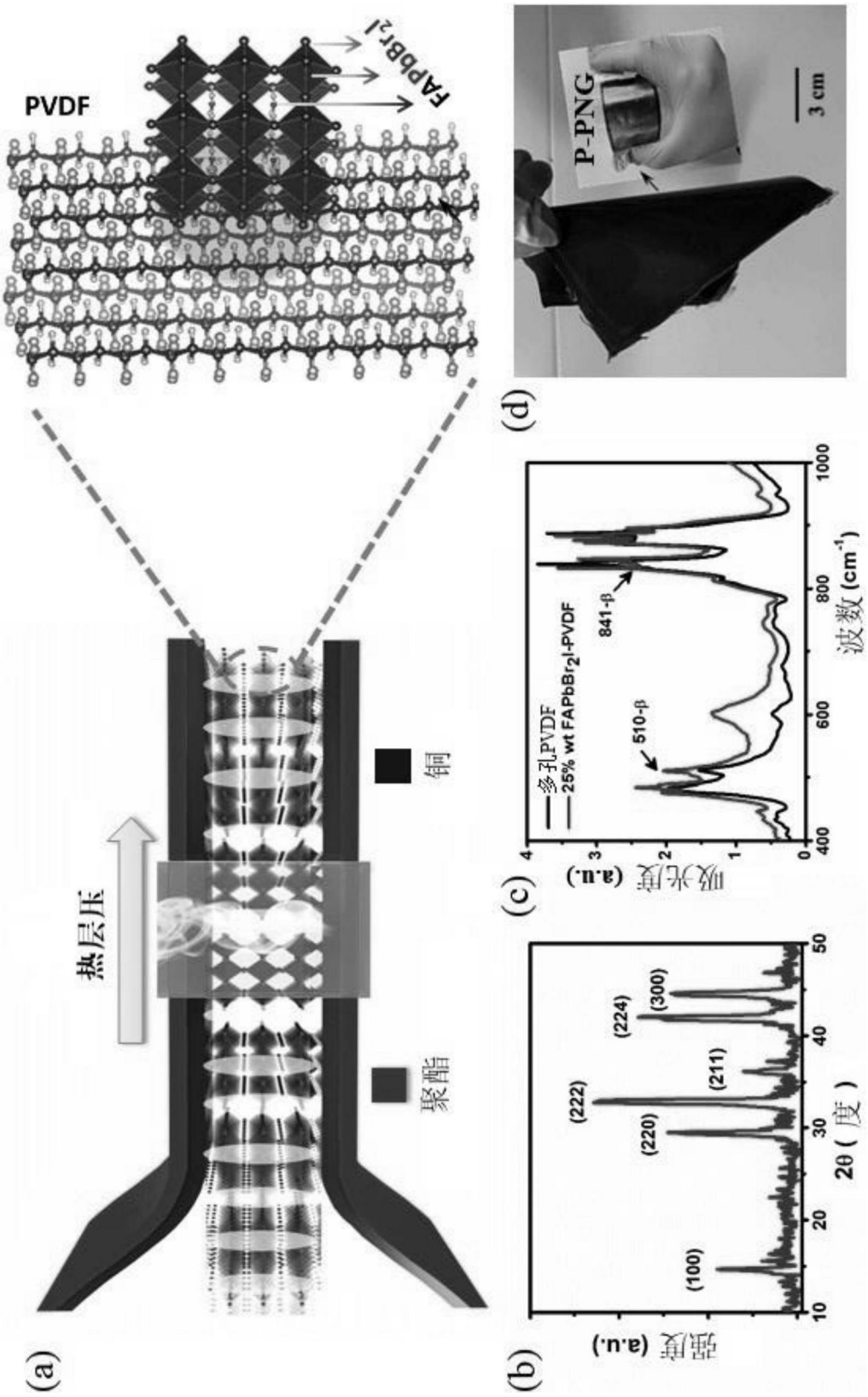

PVDF
FAPbBr2I
热层压
铜
聚酯
(a)
(b)
强度 (a.u.)
(100)
(220)
(222)
(211)
(224)
(300)
2θ (度)
(c)
吸光度 (a.u.)
多孔PVDF
25% wt FAPbBr2I-PVDF
510-β
841-β
波数 (cm-1)
(d)
P-PNG
3 cm

图3

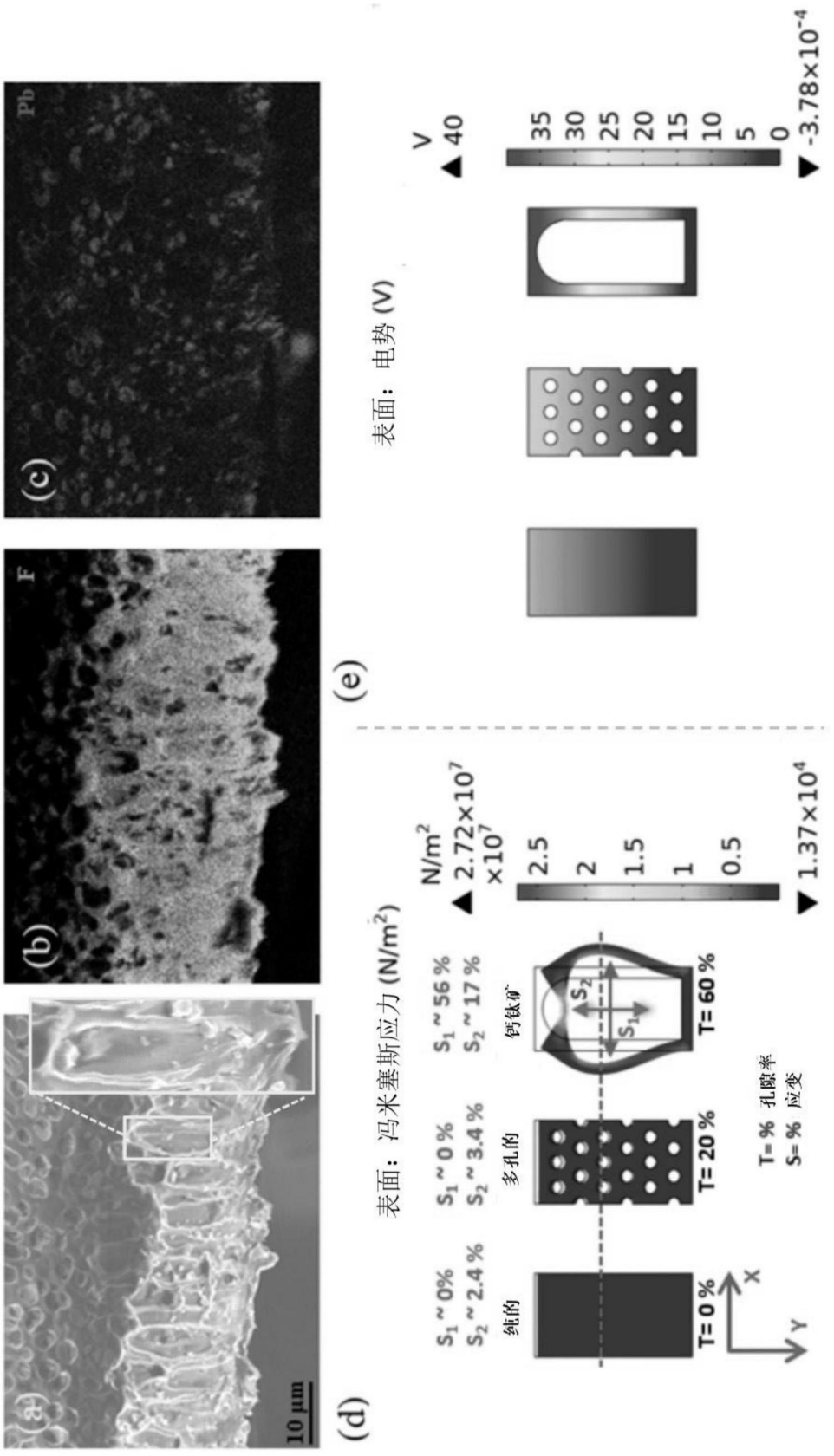

(a)
10 μm
(b)
F
(c)
Pb
(d)
表面：冯米塞斯应力 (N/m²)
N/m²
▲ 2.72×10⁷
×10⁷
2.5
2
1.5
1
0.5
▼ 1.37×10⁴
S₁ ~ 0%
S₂ ~ 2.4 %
纯的
S₁ ~ 0 %
S₂ ~ 3.4 %
多孔的
S₁ ~ 56 %
S₂ ~ 17 %
钙钛矿
T= 0 %
T= 20 %
T= 60 %
T= % 孔隙率
S= % 应变
X
Y
(e)
表面：电势 (V)
V
▲ 40
35
30
25
20
15
10
5
0
▼ -3.78×10⁻⁴

图4

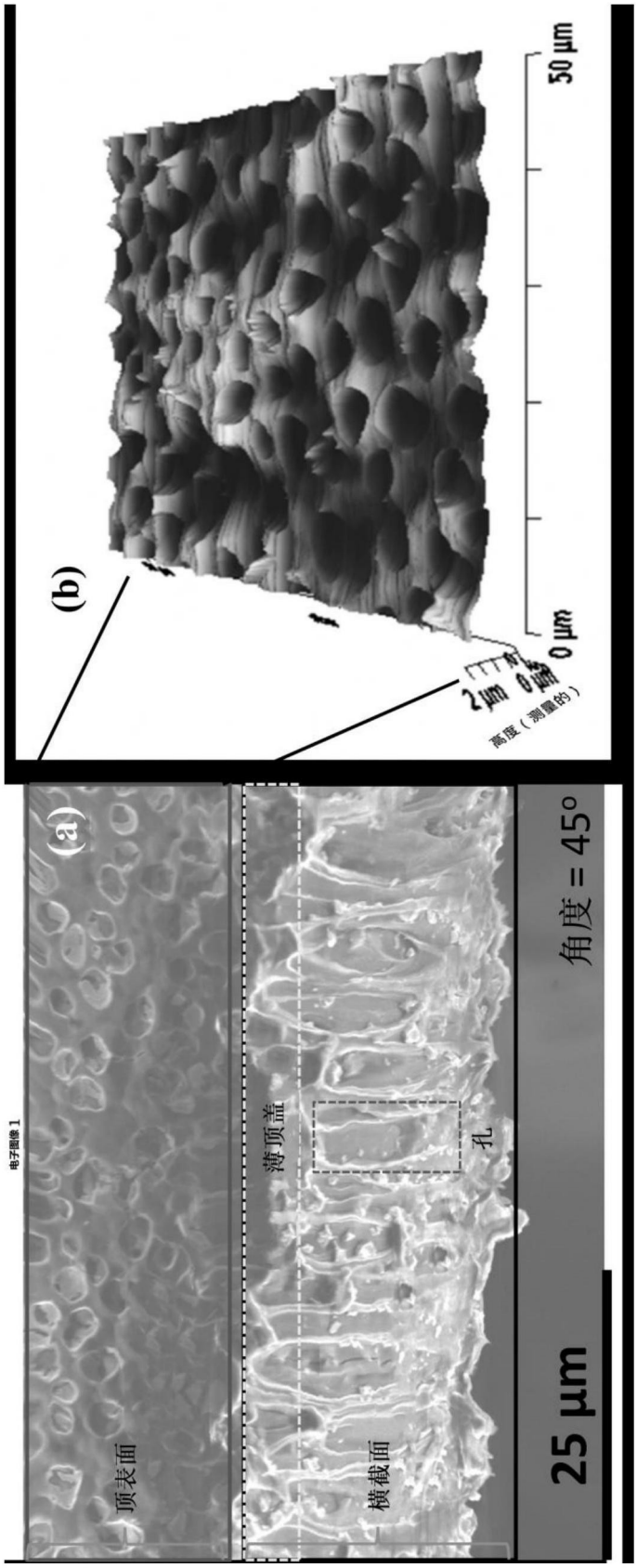


图5

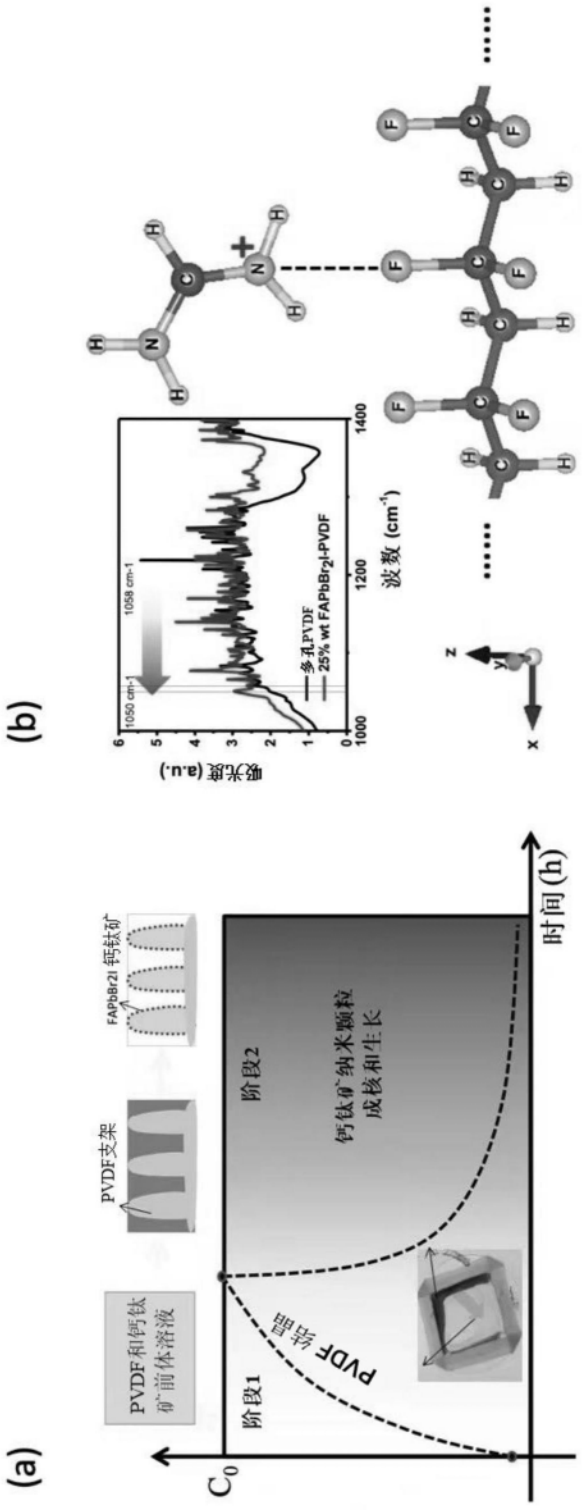

(a)
PVDF和钙钛矿前体溶液
PVDF支架
FAPbBr2I 钙钛矿
阶段1
阶段2
PVDF 结晶
钙钛矿纳米颗粒成核和生长
C_0
时间 (h)
(b)
1050 cm-1
1058 cm-1
多孔PVDF
25% wt FAPbBr2I-PVDF
归一化强度 (a.u.)
波数 (cm-1)
z
y
x

图6

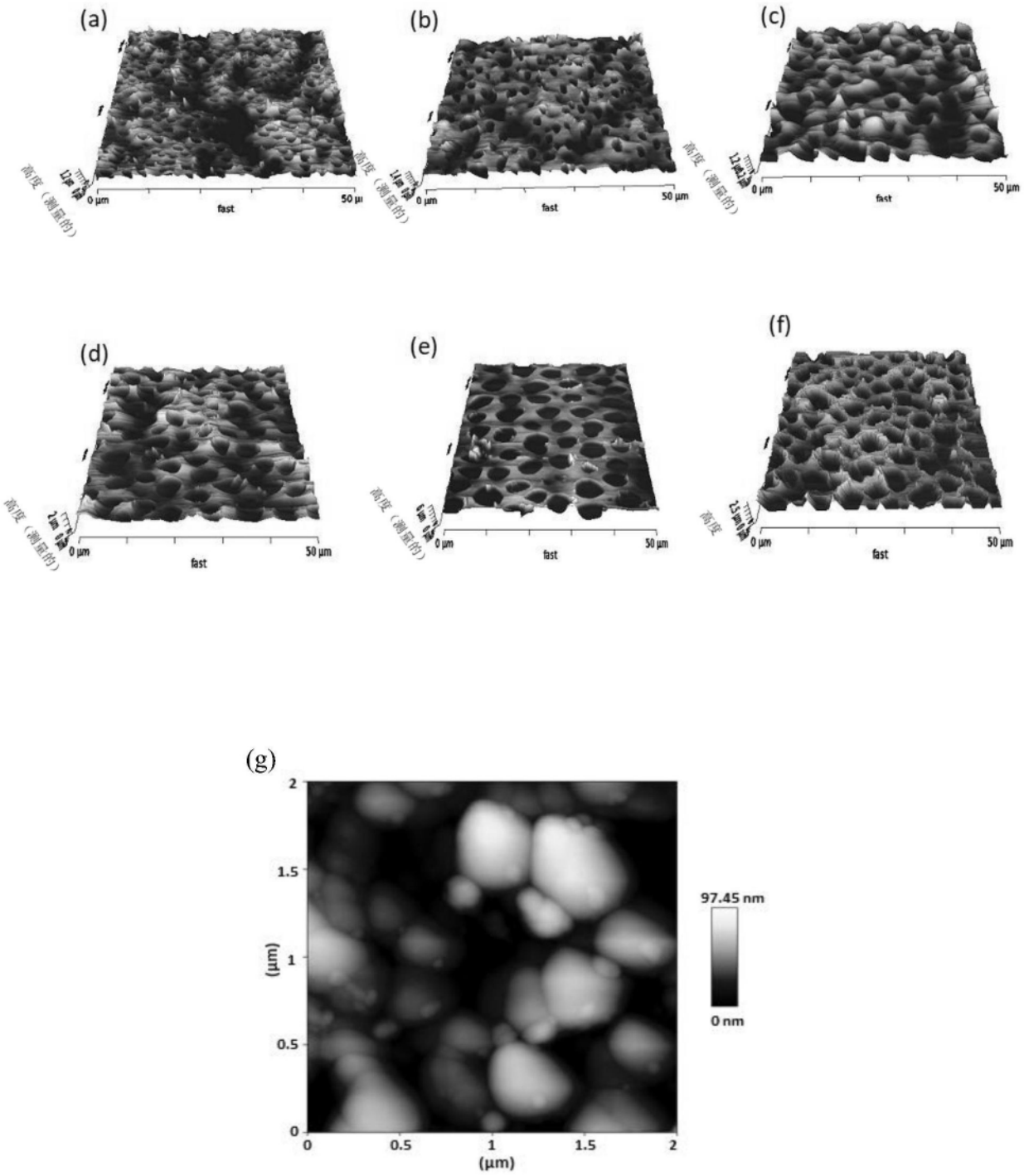


图7

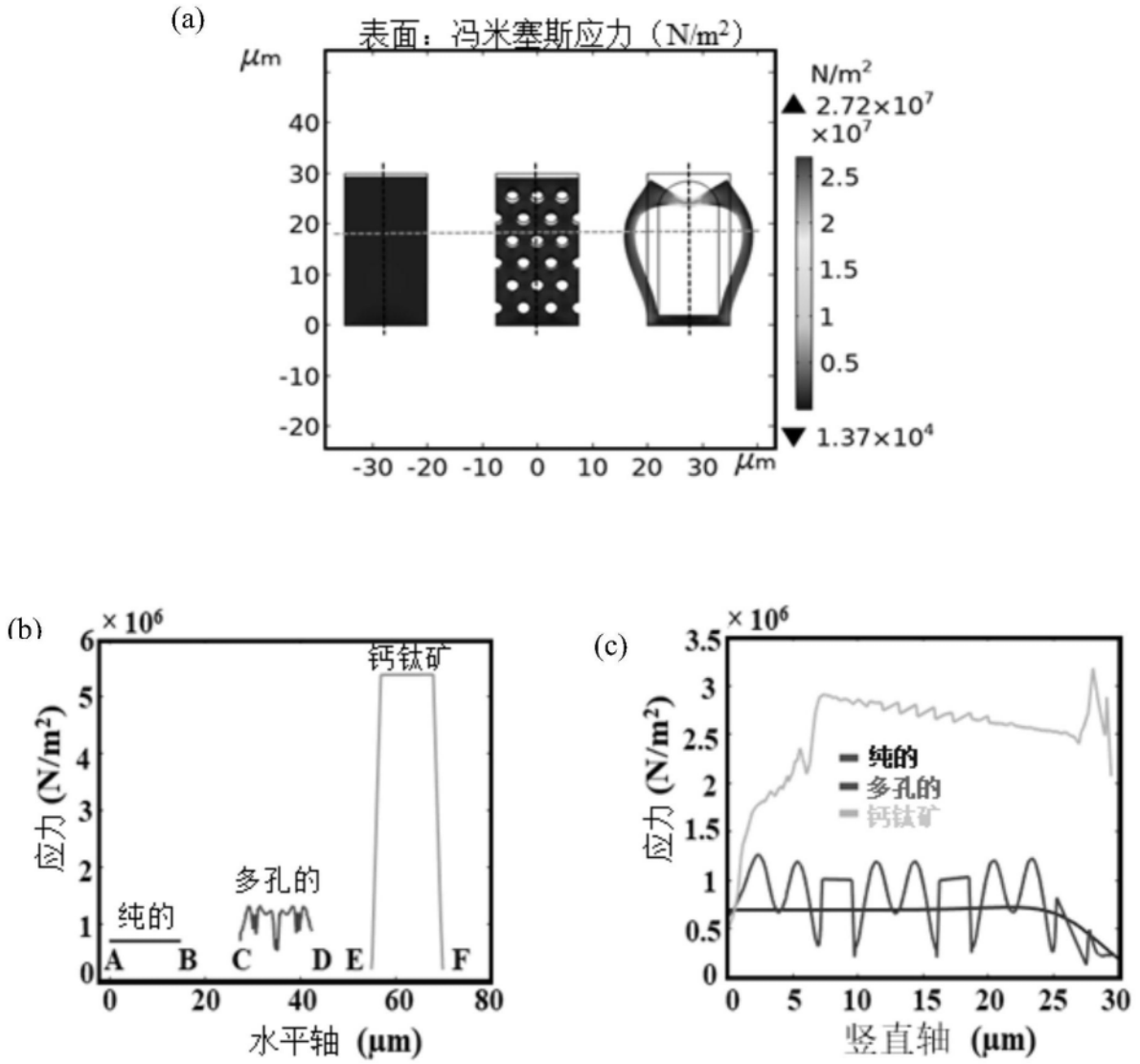

(a)
表面：冯米塞斯应力（N/m²）
μm
N/m²
2.72×10⁷
×10⁷
2.5
2
1.5
1
0.5
1.37×10⁴
40
30
20
10
0
-10
-20
-30 -20 -10 0 10 20 30 μm
(b)
× 10⁶
应力 (N/m²)
钙钛矿
多孔的
纯的
A B C D E F
0 20 40 60 80
水平轴 (μm)
(c)
× 10⁶
应力 (N/m²)
纯的
多孔的
钙钛矿
0 5 10 15 20 25 30
竖直轴 (μm)

图8

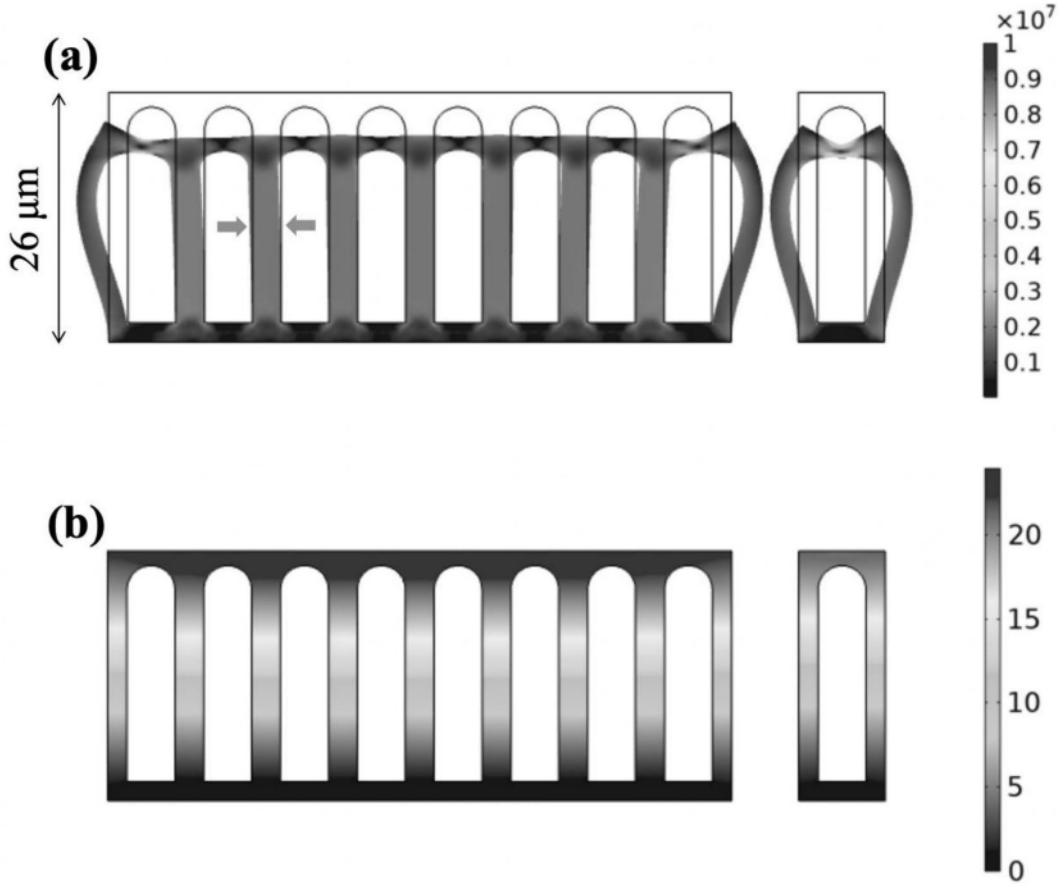


图9

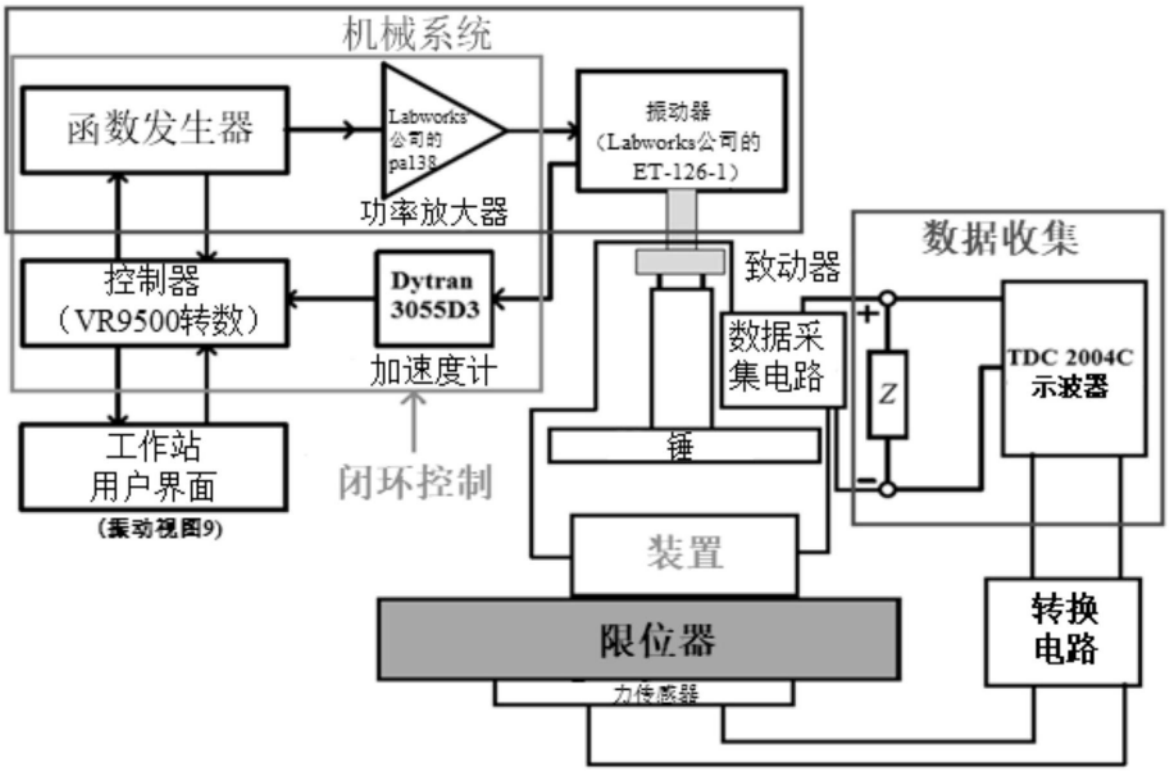

机械系统
函数发生器
Labworks公司的pa138
功率放大器
振动器（Labworks公司的ET-126-1）
控制器（VR9500转数）
Dytran 3055D3
加速度计
工作站用户界面
(振动视图9)
闭环控制
致动器
数据采集电路
数据收集
TDC 2004C示波器
Z
锤
装置
限位器
力传感器
转换电路

图10

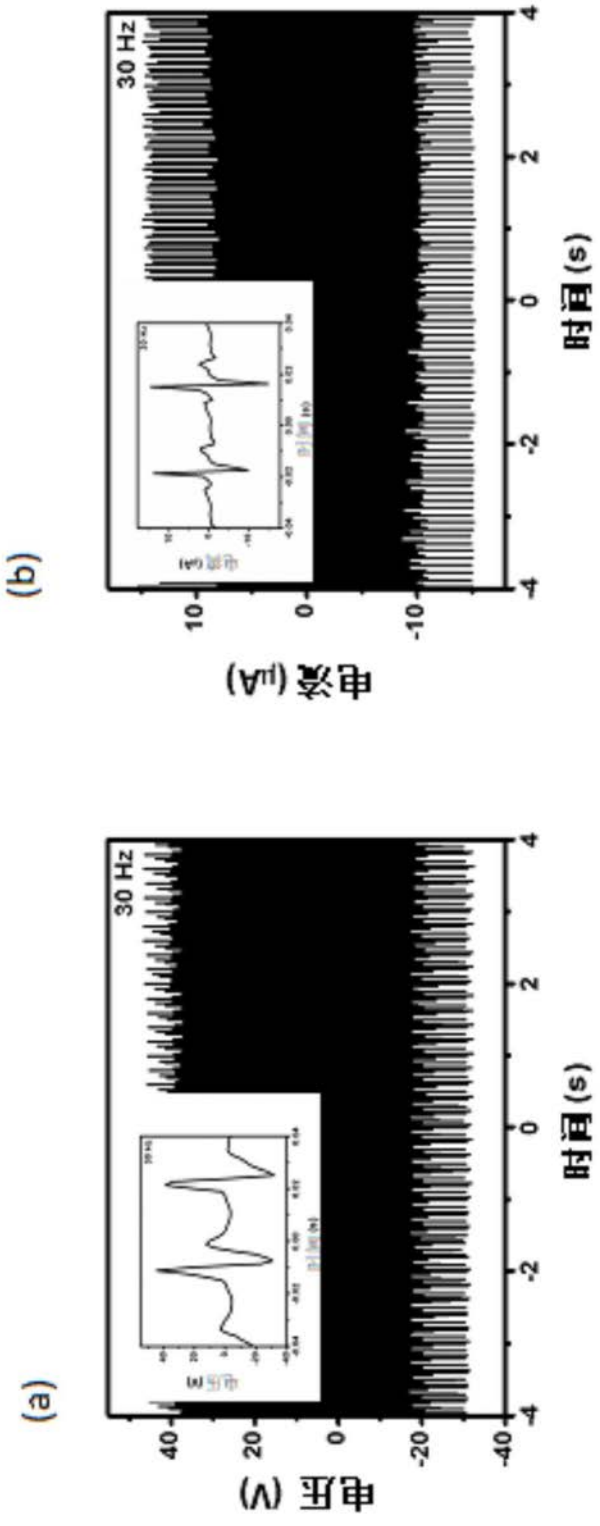


图11

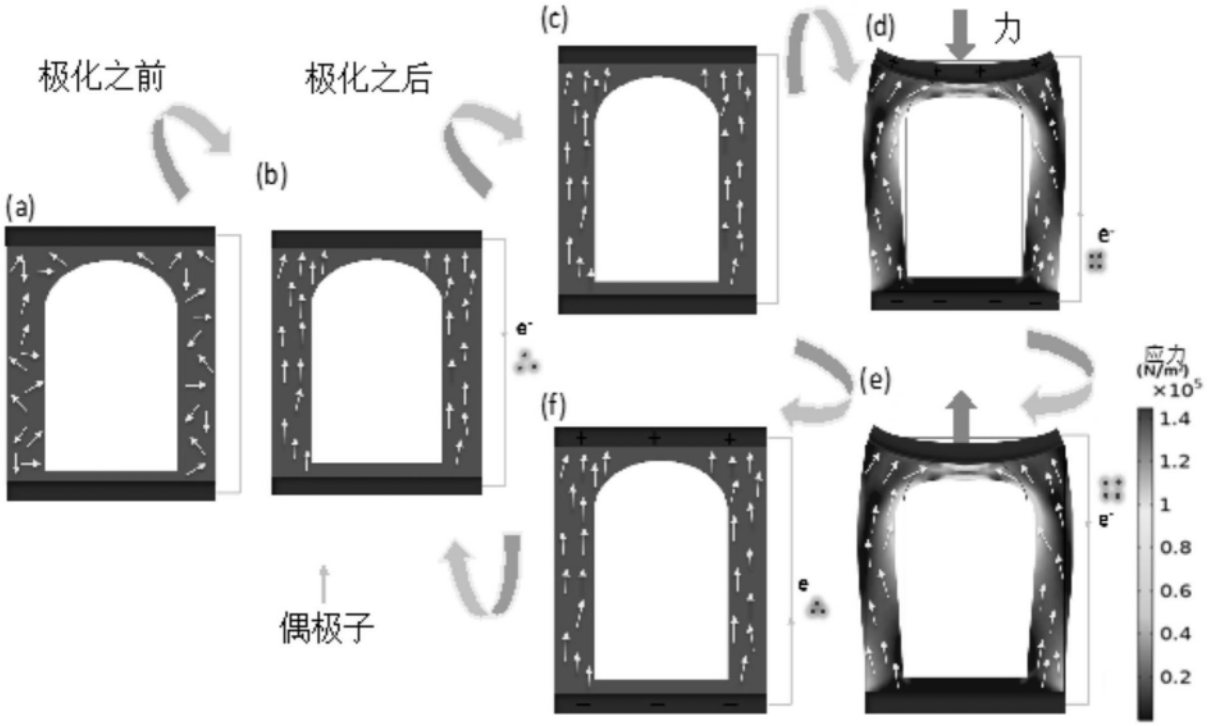

极化之前
极化之后
(a)
(b)
(c)
(d)
力
(e)
(f)
偶极子
e⁻
应力 (N/m²) ×10⁵
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2

图12

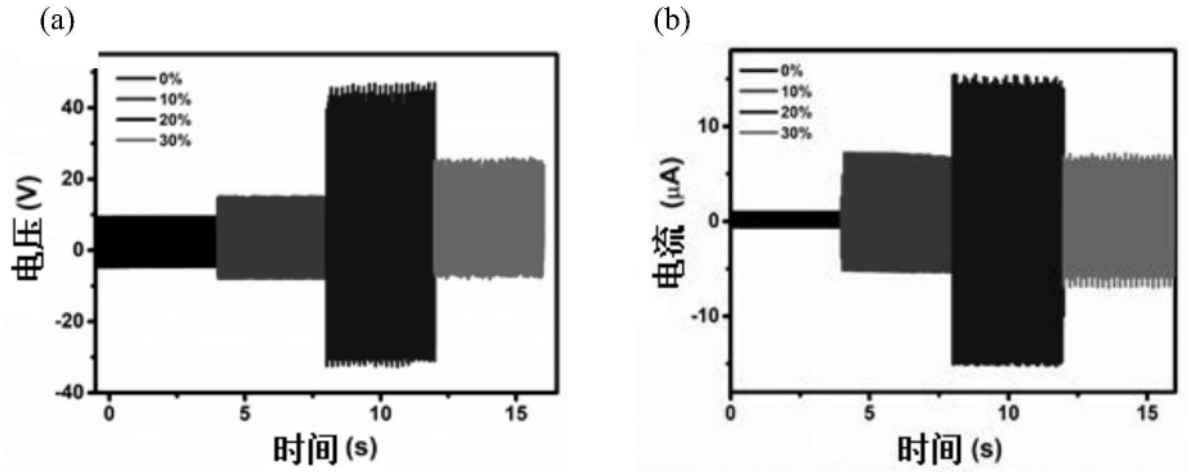

(a)
(b)
0%
10%
20%
30%
电压 (V)
电流 (μA)
时间 (s)
时间 (s)

图13

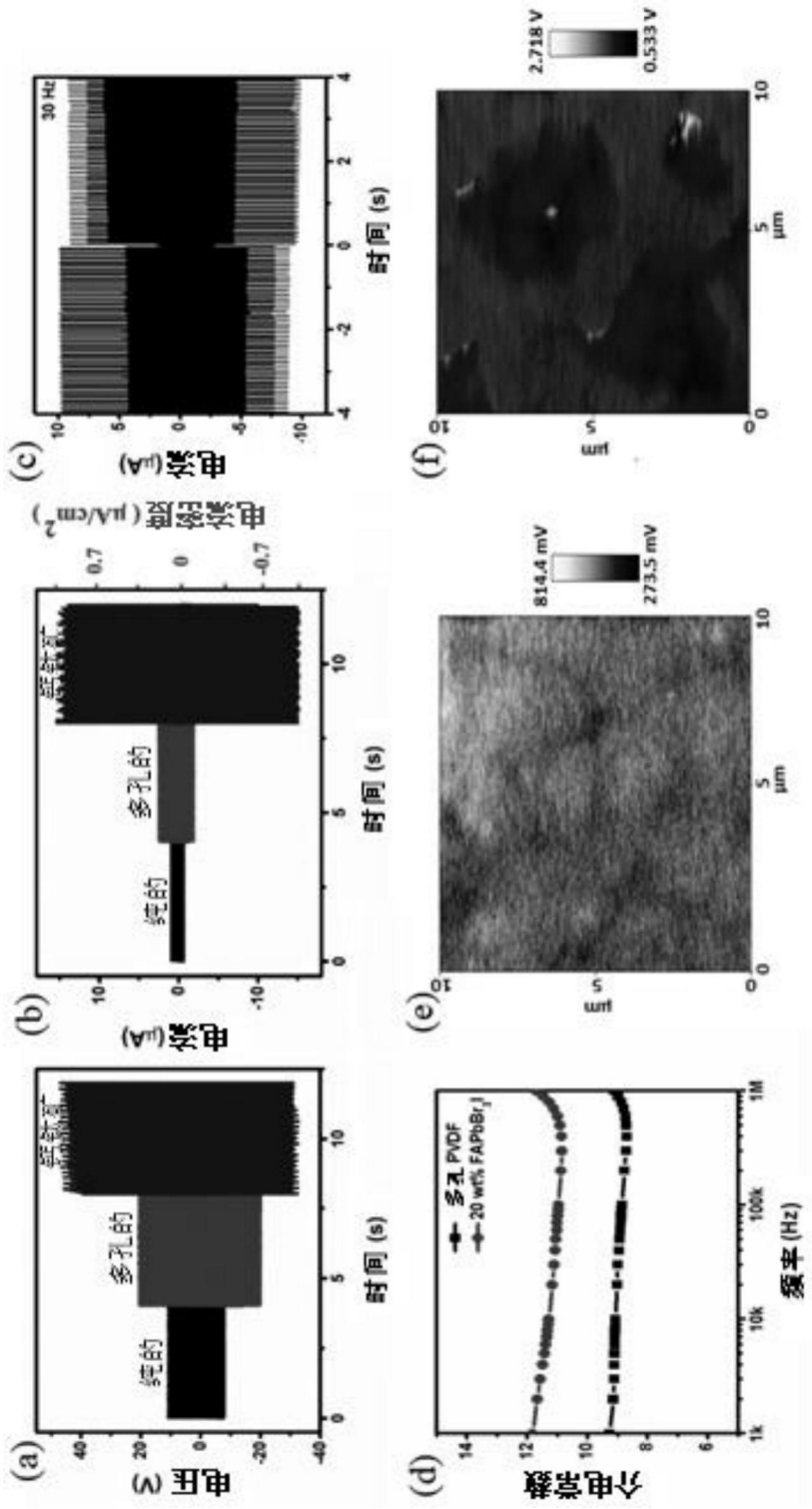

(a)
电压 (V)
时间 (s)
纯的
多孔的
(b)
电流 (μA)
电流密度 (μA/cm²)
时间 (s)
纯的
多孔的
(c)
电流 (μA)
时间 (s)
30 Hz
(d)
介电常数
频率 (Hz)
多孔 PVDF
20 wt% FAPbBr3
(e)
814.4 mV
273.5 mV
μm
(f)
2.718 V
0.533 V
μm

图14

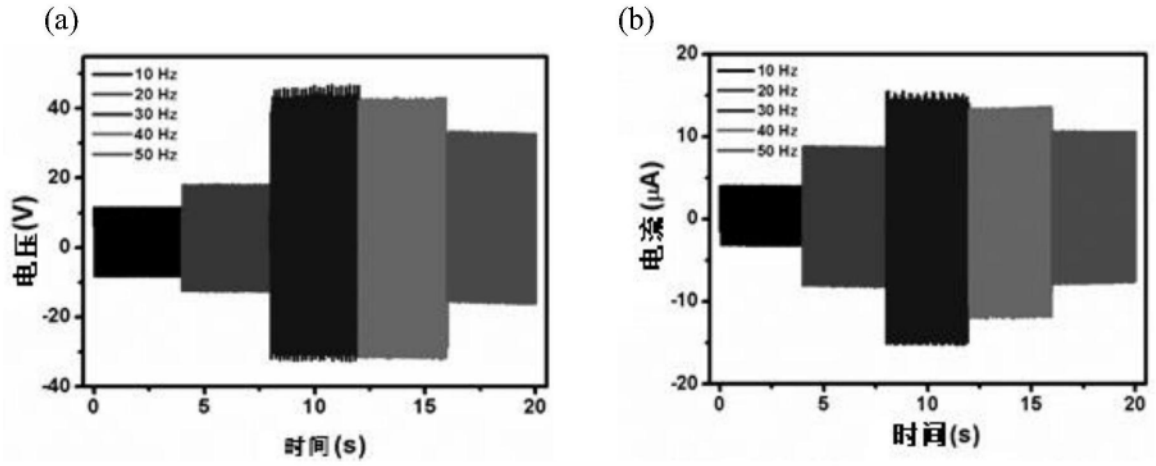

(a)
10 Hz
20 Hz
30 Hz
40 Hz
50 Hz
电压(V)
时间(s)
(b)
10 Hz
20 Hz
30 Hz
40 Hz
50 Hz
电流(μA)
时间(s)

图15

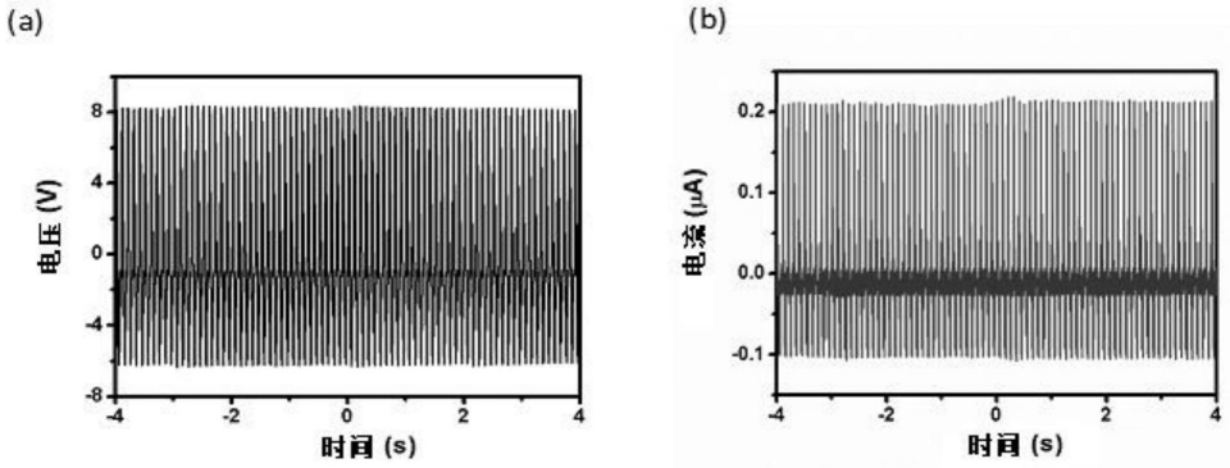

(a)
电压 (V)
时间 (s)
(b)
电流 (μA)
时间 (s)

图16

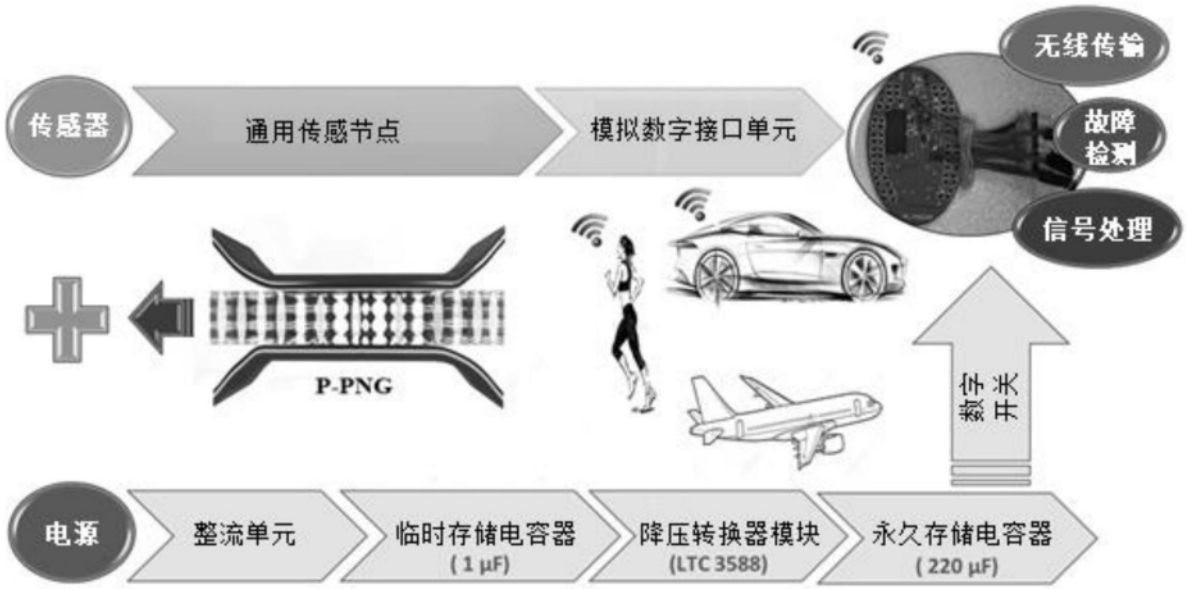

传感器
通用传感节点
模拟数字接口单元
无线传输
故障检测
信号处理
P-PNG
未来
电源
整流单元
临时存储电容器
(1 μF)
降压转换器模块
(LTC 3588)
永久存储电容器
(220 μF)

图17

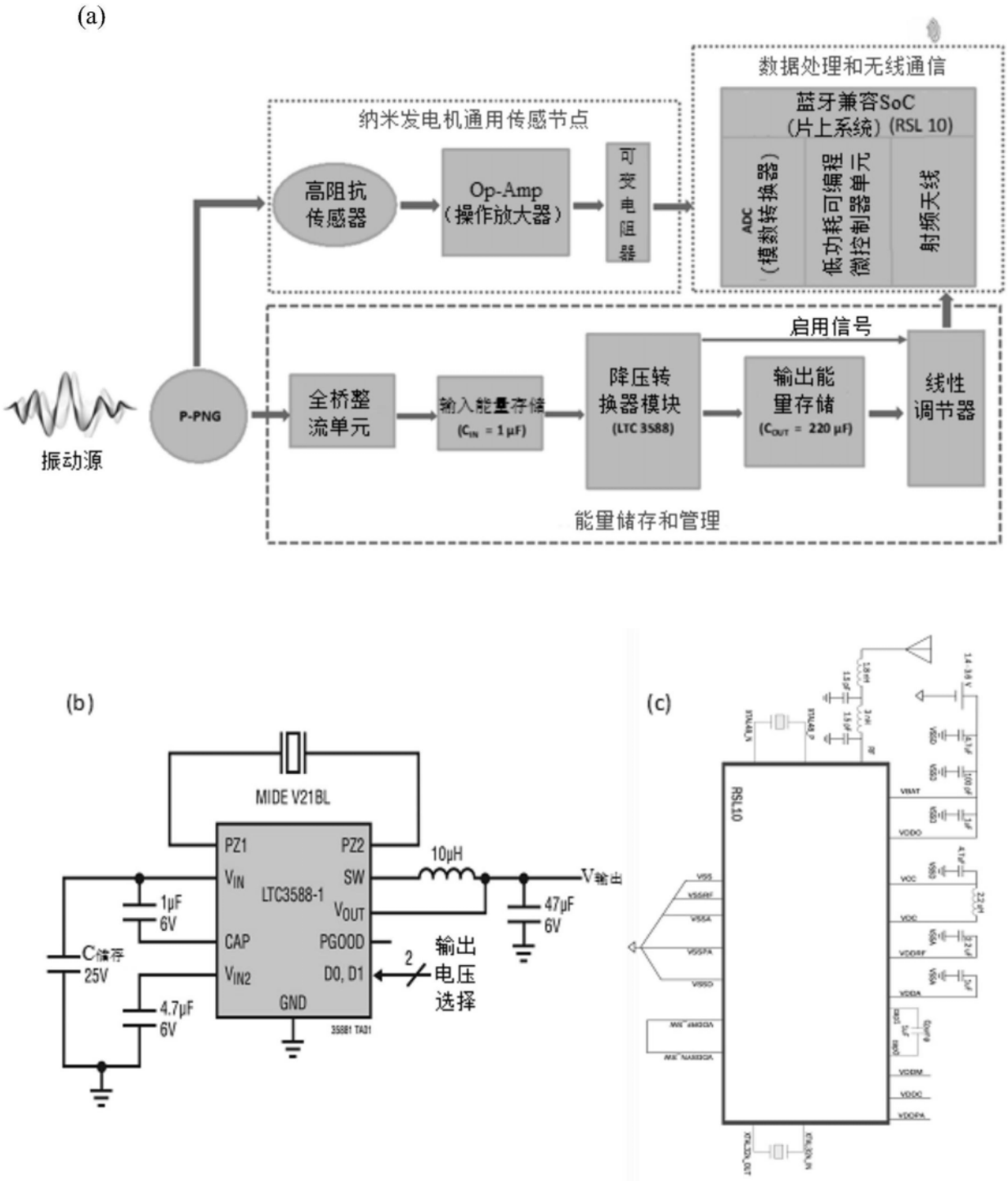

(a)
数据处理和无线通信
蓝牙兼容SoC
(片上系统) (RSL 10)
ADC
(模数转换器)
低功耗可编程
微控制器单元
射频天线
纳米发电机通用传感节点
高阻抗
传感器
Op-Amp
(操作放大器)
可变电阻器
启用信号
振动源
P-PNG
全桥整
流单元
输入能量存储
(C_{IN} = 1 μF)
降压转
换器模块
(LTC 3588)
输出能
量存储
(C_{OUT} = 220 μF)
线性
调节器
能量储存和管理
(b)
MIDE V21BL
PZ1
PZ2
V_{IN}
SW
LTC3588-1
V_{OUT}
CAP
PGOOD
V_{IN2}
D0, D1
GND
10μH
1μF
6V
47μF
6V
$C_{储存}$
25V
4.7μF
6V
2
输出
电压
选择
(c)
RSL10

图18

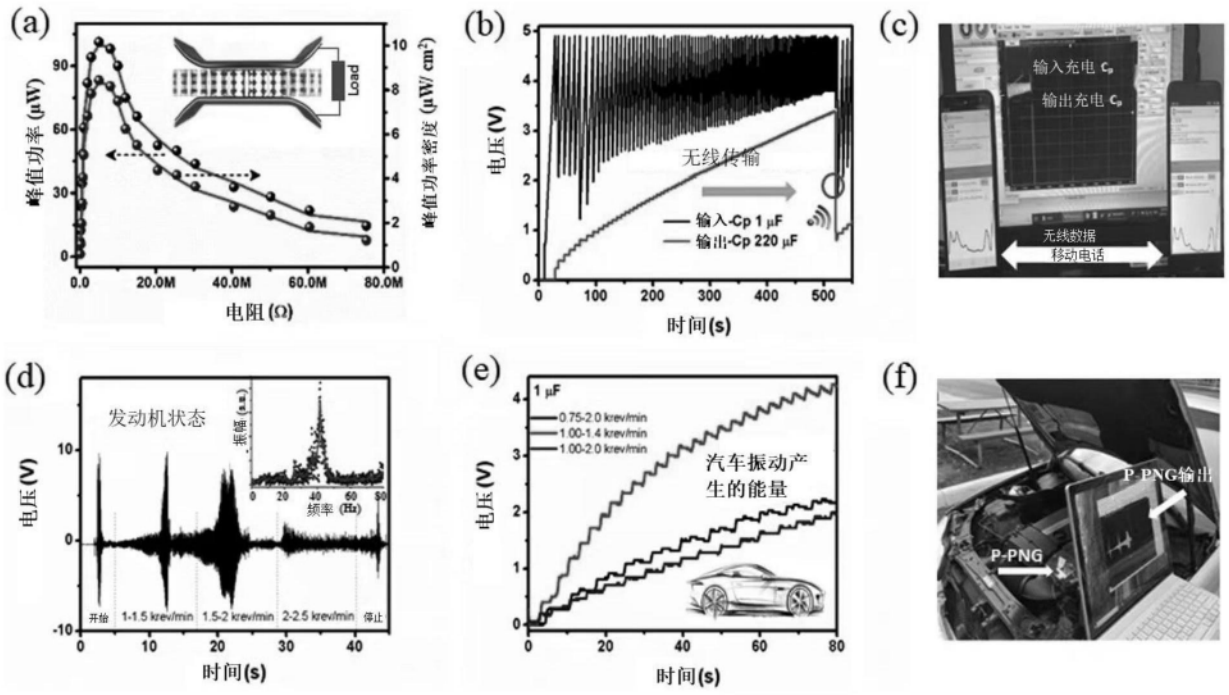

(a)
峰值功率 (μW)
峰值功率密度 (μW/cm²)
电阻(Ω)
Load
(b)
电压(V)
时间(s)
无线传输
输入-Cp 1 μF
输出-Cp 220 μF
(c)
输入充电 Cp
输出充电 Cp
无线数据
移动电话
(d)
发动机状态
电压(V)
时间(s)
振幅 (a.u.)
频率 (Hz)
开始
1-1.5 krev/min
1.5-2 krev/min
2-2.5 krev/min
停止
(e)
1 μF
0.75-2.0 krev/min
1.00-1.4 krev/min
1.00-2.0 krev/min
汽车振动产生的能量
电压(V)
时间(s)
(f)
P-PNG输出
P-PNG

图19

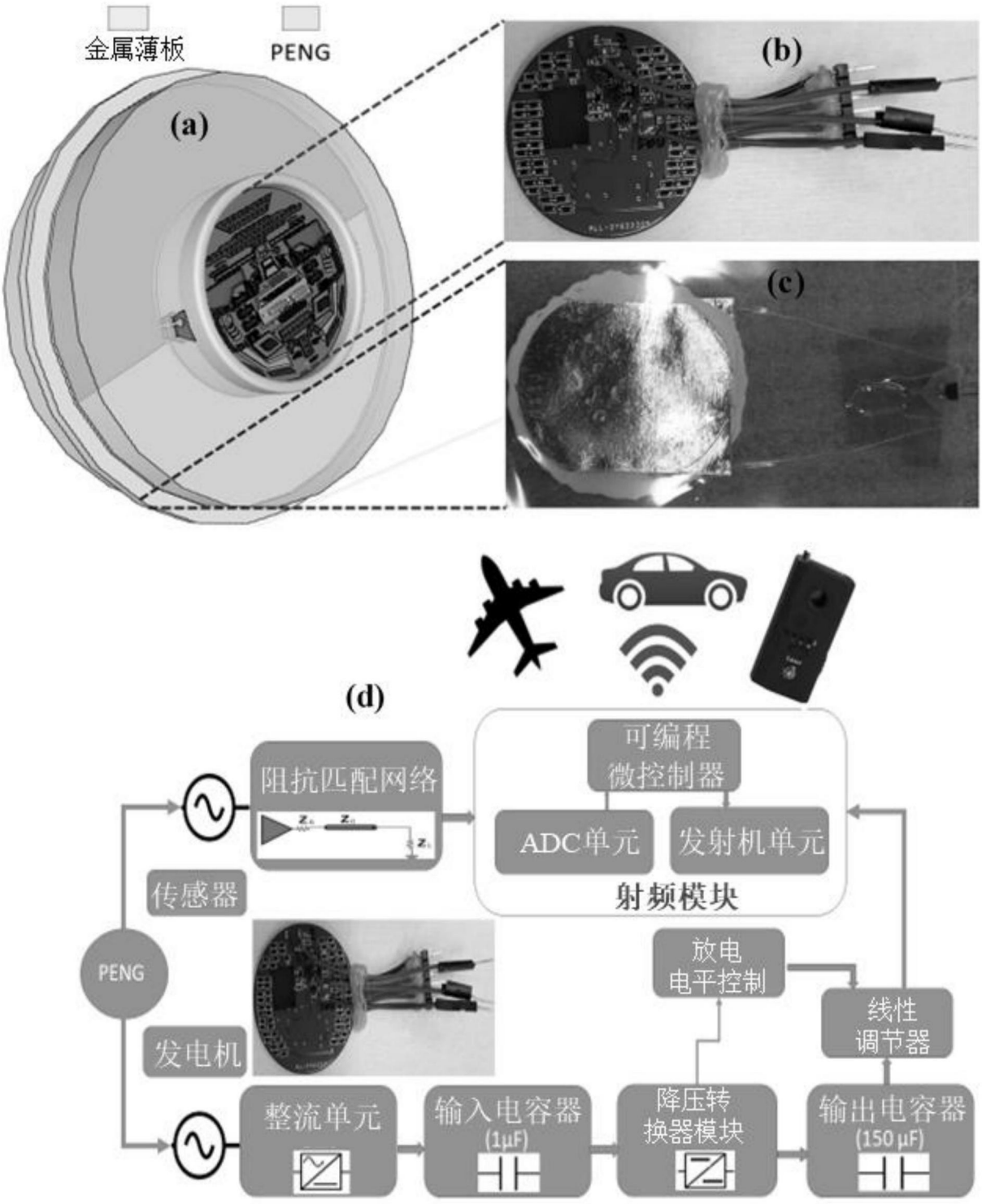
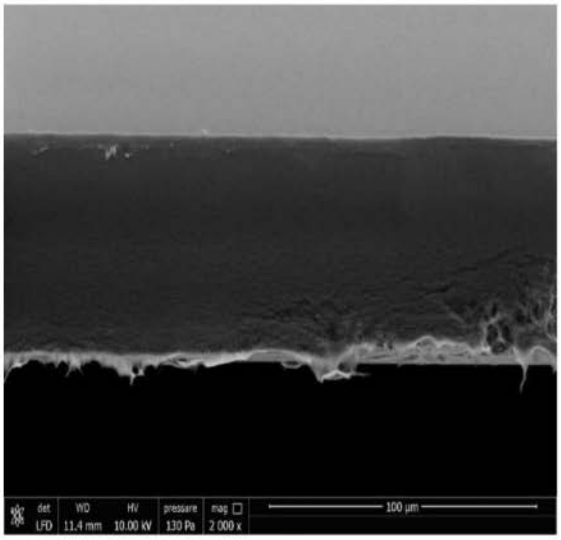

金属薄板
PENG
(a)
(b)
(c)
(d)
阻抗匹配网络
可编程
微控制器
ADC单元
发射机单元
射频模块
传感器
PENG
发电机
放电
电平控制
线性
调节器
整流单元
输入电容器
(1μF)
降压转
换器模块
输出电容器
(150μF)

图20


5


det WD HV pressure mag
LFD 11.4 mm 10.00 kV 130 Pa 2 000 x
100 µm

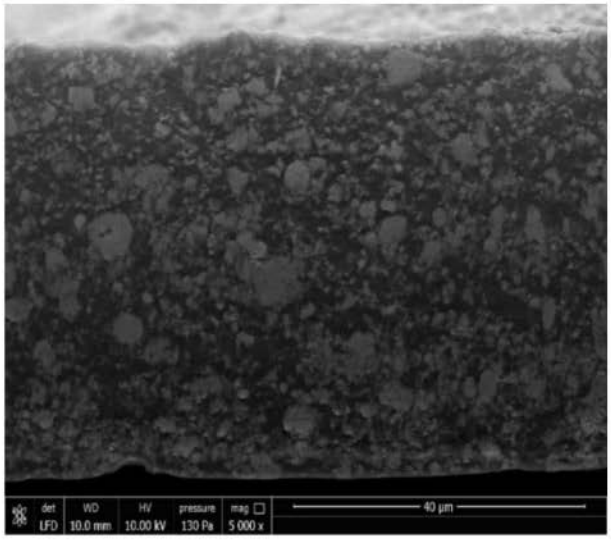

det WD HV pressure mag
LFD 10.0 mm 10.00 kV 130 Pa 5 000 x
40 µm

图21

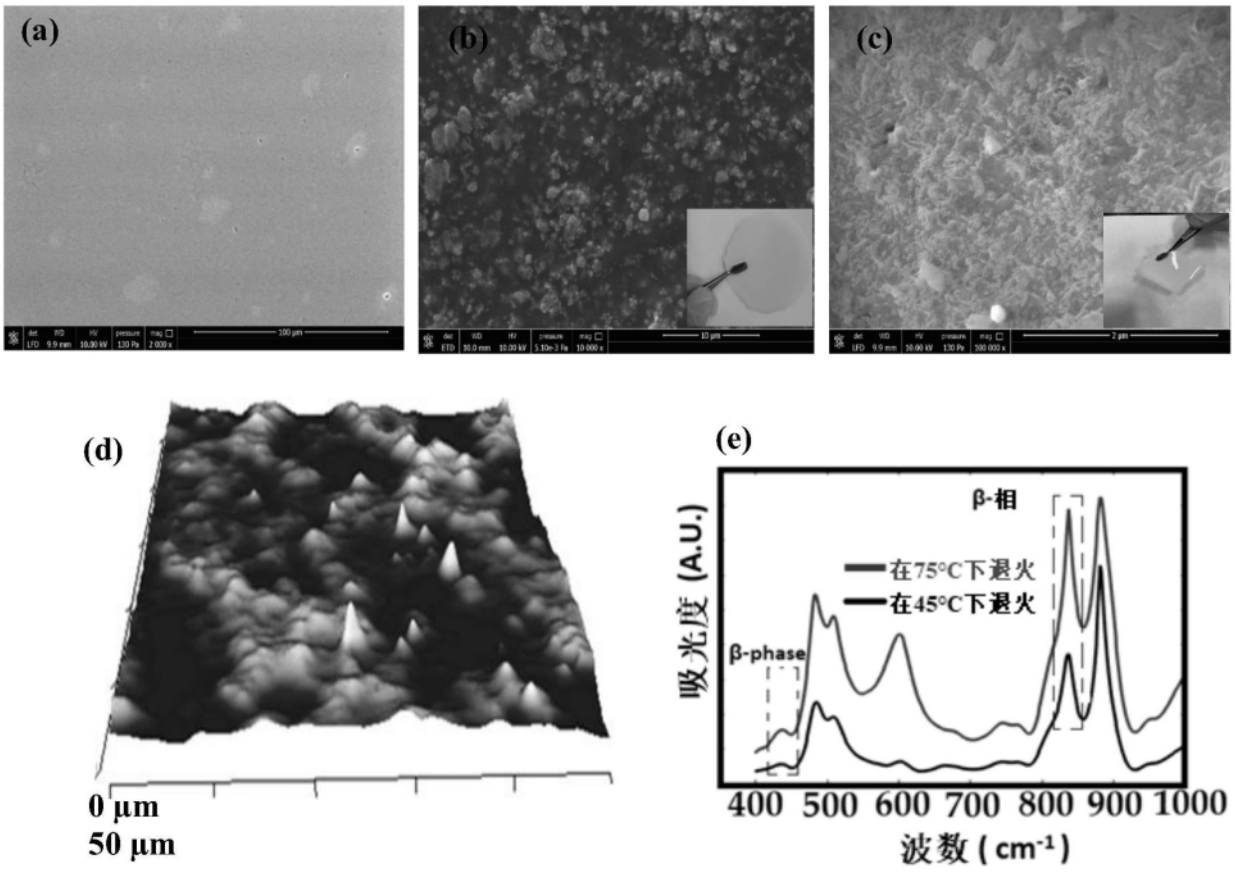
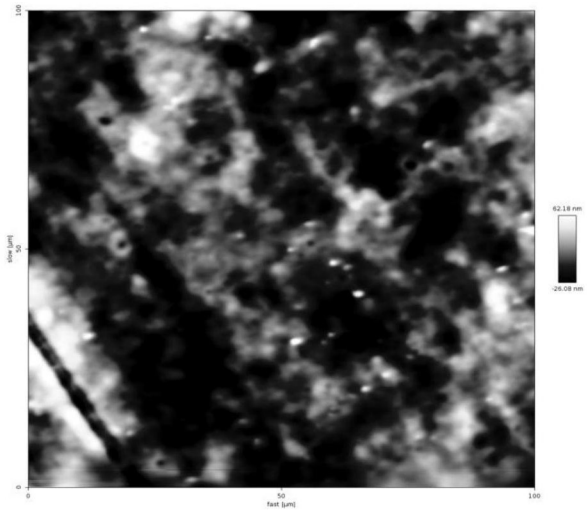

(a)
(b)
(c)
(d)
0 μm
50 μm
(e)
β-相
在75°C下退火
在45°C下退火
β-phase
吸光度 (A.U.)
400 500 600 700 800 900 1000
波数 (cm-1)

图22



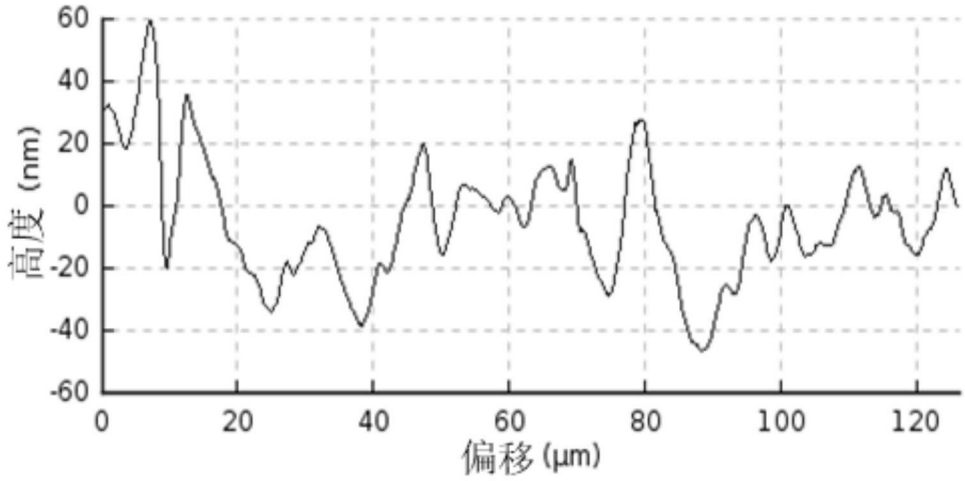


图23

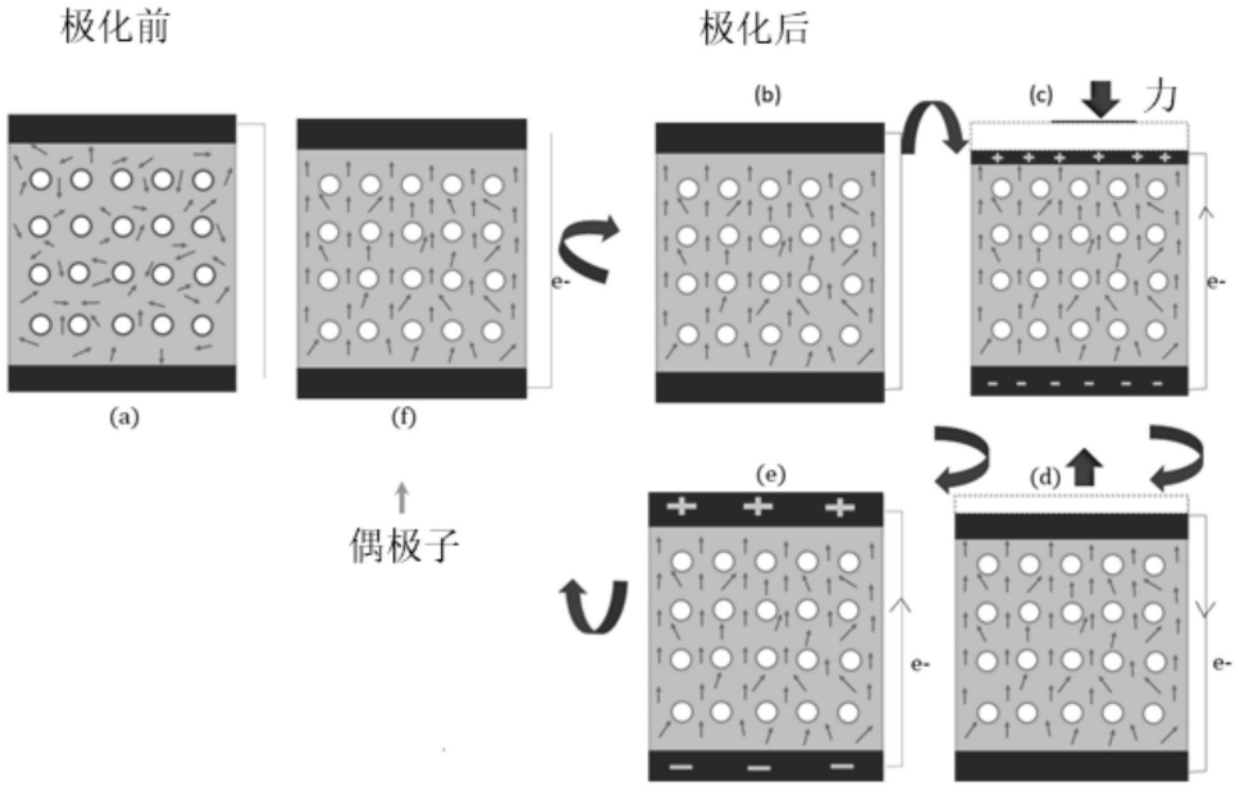


图24

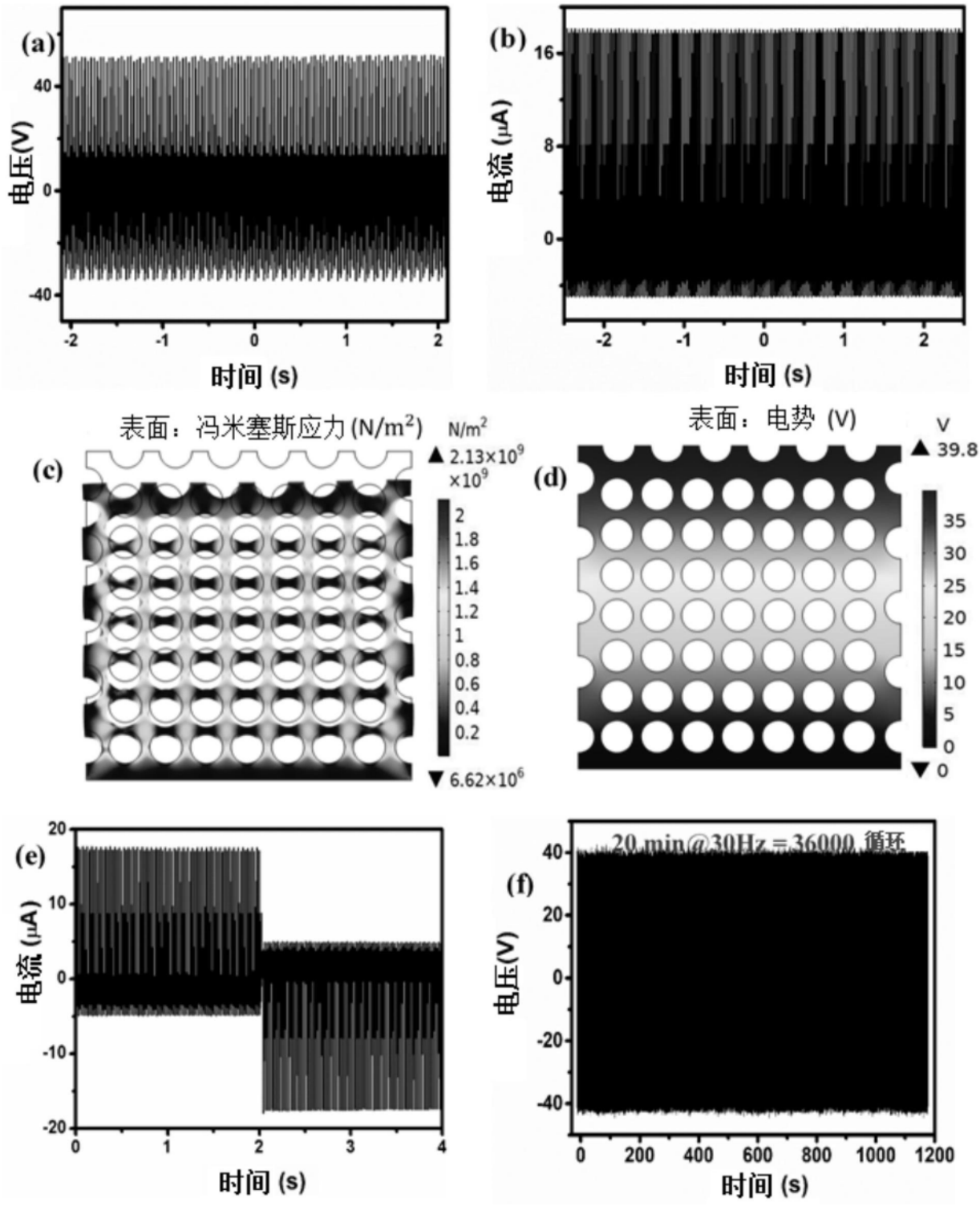

(a)
电压(V)
时间 (s)
(b)
电流 (μA)
时间 (s)
表面：冯米塞斯应力 (N/m²)
(c)
表面：电势 (V)
(d)
(e)
电流 (μA)
时间 (s)
(f)
20 min@30Hz = 36000 循环
电压(V)
时间 (s)

图25


VELP

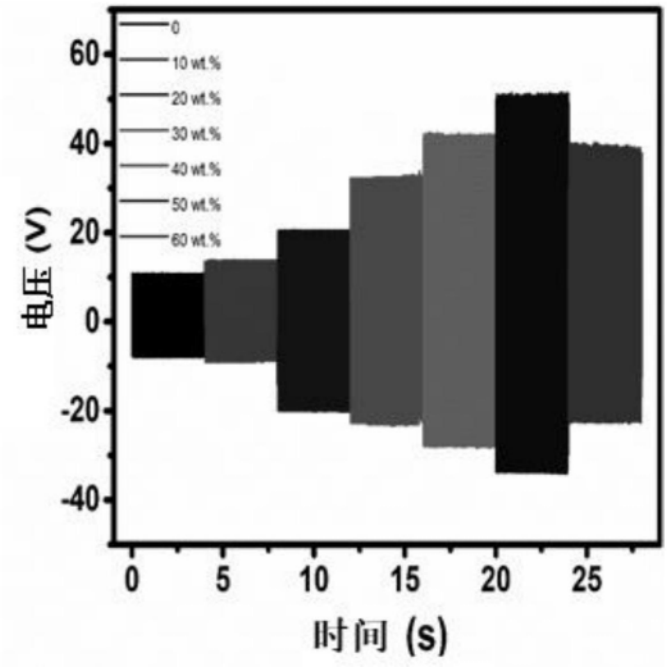

0
10 wt.%
20 wt.%
30 wt.%
40 wt.%
50 wt.%
60 wt.%
电压 (V)
60
40
20
0
-20
-40
0
5
10
15
20
25
时间 (s)

图26

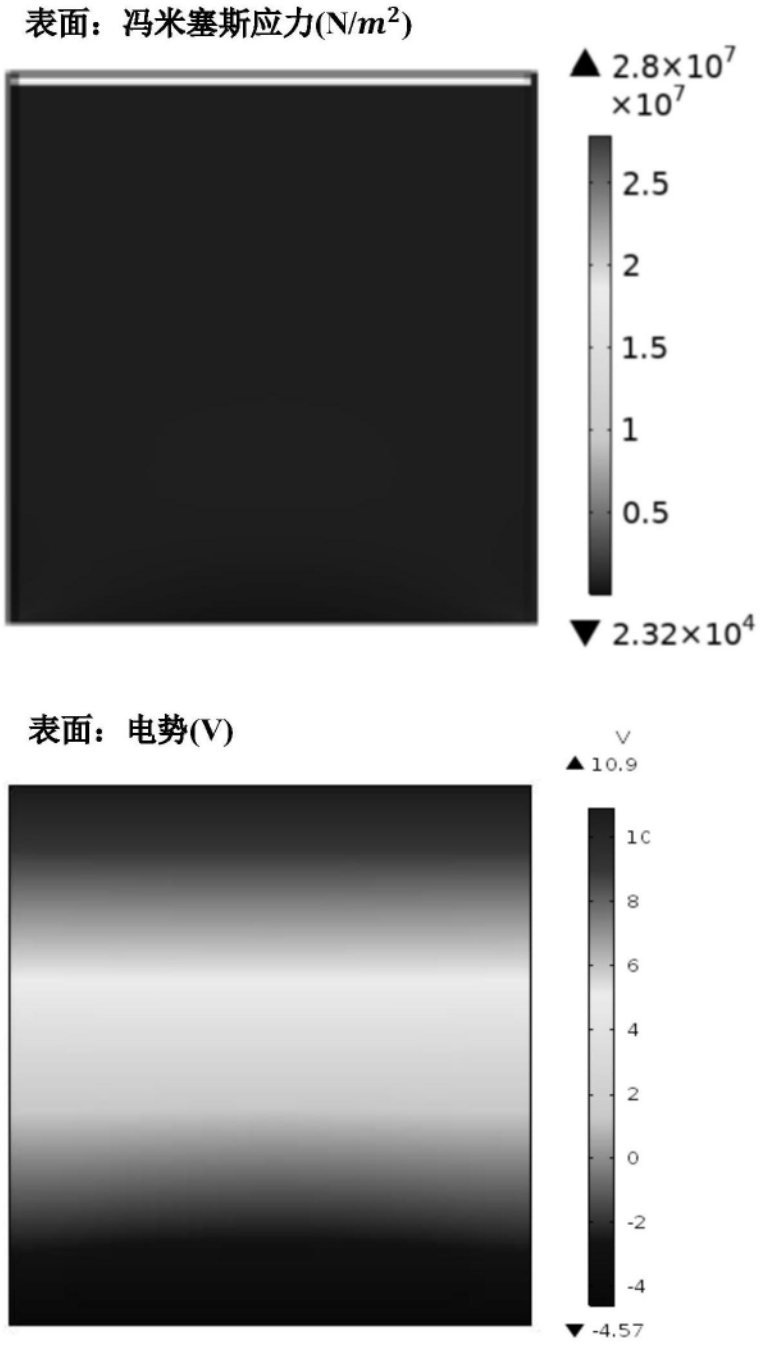

表面：冯米塞斯应力(N/m^2)
▲ 2.8×10^7
×10^7
2.5
2
1.5
1
0.5
▼ 2.32×10^4
表面：电势(V)
V
▲ 10.9
10
8
6
4
2
0
-2
-4
▼ -4.57

图27

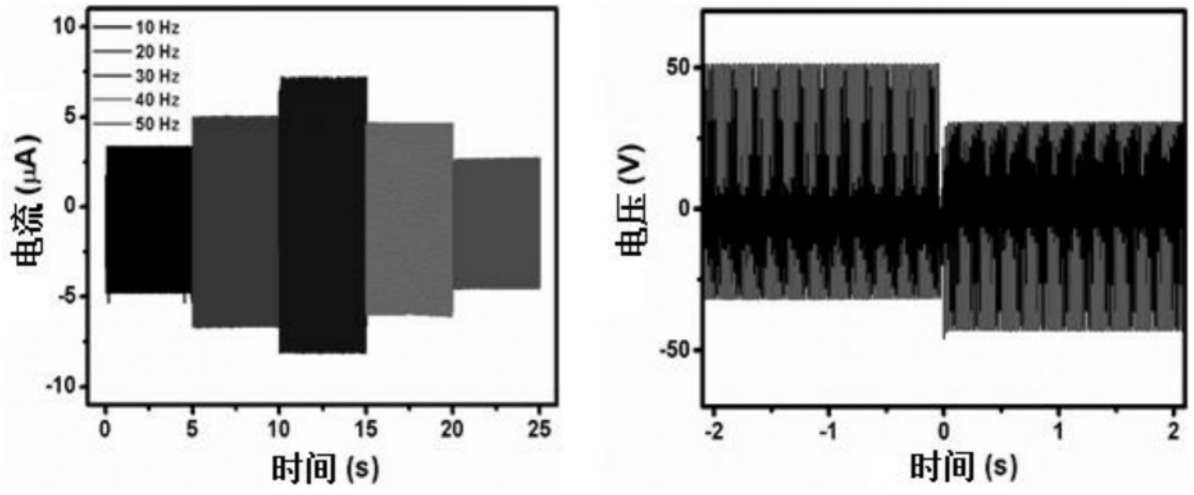


图28

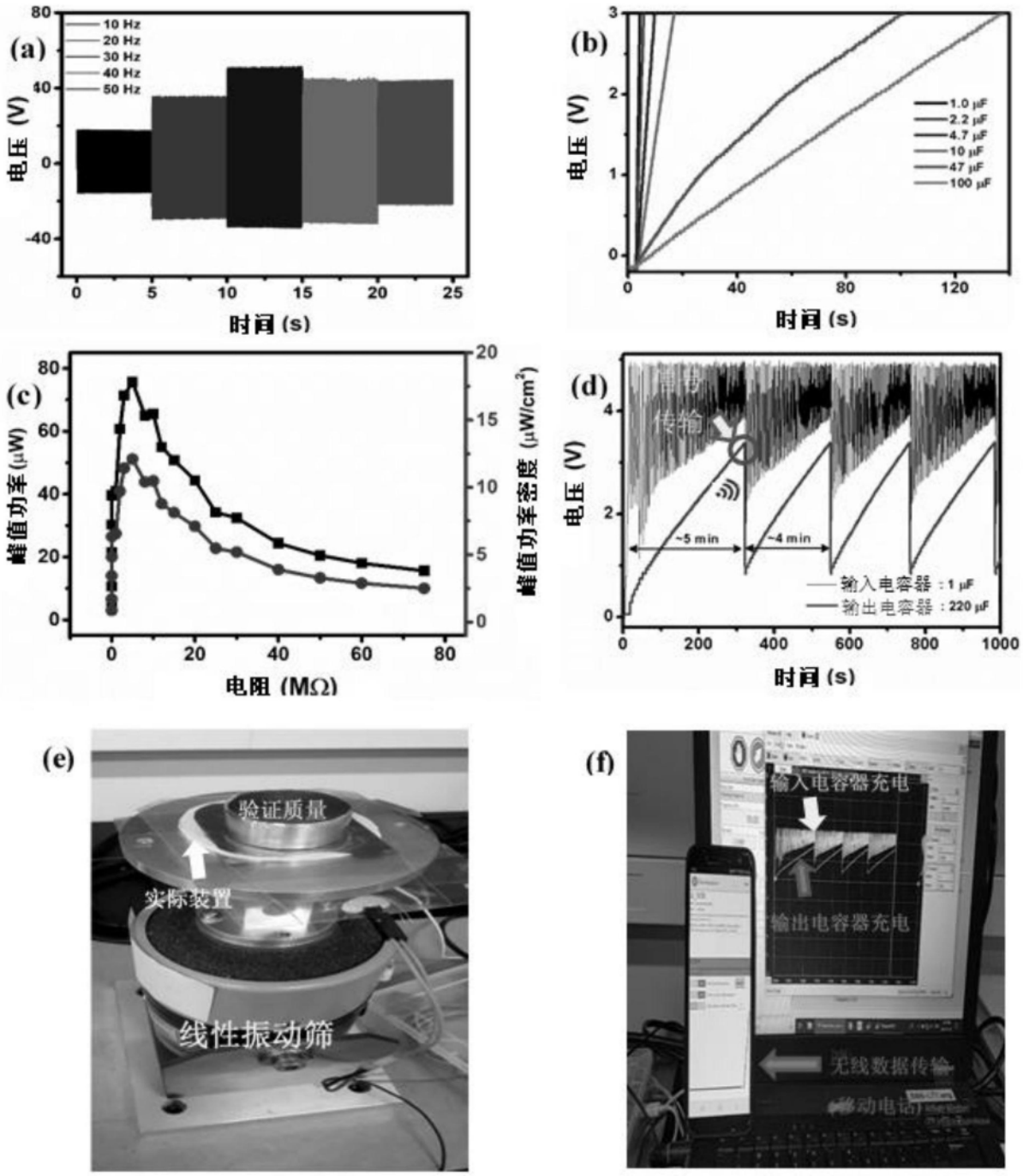

(a)
10 Hz
20 Hz
30 Hz
40 Hz
50 Hz
电压 (V)
时间 (s)
(b)
1.0 μF
2.2 μF
4.7 μF
10 μF
47 μF
100 μF
电压 (V)
时间 (s)
(c)
峰值功率(μW)
峰值功率密度 (μW/cm²)
电阻 (MΩ)
(d)
无线传输
~5 min
~4 min
输入电容器：1 μF
输出电容器：220 μF
电压 (V)
时间 (s)
(e)
验证质量
实际装置
线性振动筛
(f)
输入电容器充电
输出电容器充电
无线数据传输
移动电话

图29