

文章编号 1004-924X(2018)09-2222-07

电化学沉积法制备 ZnO 柔性纳米发电机

张小舟, 王佩红*, 刘 星, 夏艳平, 龚泽洲
(安徽大学 物理与材料科学学院, 安徽 合肥 230601)

摘要: 本文利用电化学沉积法在 PET-ITO 柔性基底上成功制备出 ZnO 纳米发电机。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和电化学工作站对 ZnO 纳米棒进行了生长观察和性能测试。XRD 图谱显示, 在不同沉积时间下 ZnO 纳米棒都具有 (002) 峰的择优取向。SEM 表面形貌图显示, 电沉积时间为 2 h 时 ZnO 纳米棒呈现明显的六角纤锌矿结构。SEM 断面图表明, 电化学沉积 2 h 的纳米棒最长为 1.1 μm 。为了更好地观察不同沉积时间对纳米发电机的性能影响, 在沉积时间为 1, 1.5, 2 h 的条件下制备了 3 种纳米发电机。最终结果显示, 电沉积时间 2 h 制备的纳米发电机的电压输出性能最好, 输出电压为 960 mV。最后, 研究了电沉积法制作纳米发电机的工作机制。

关键词: ZnO 纳米发电机; 电化学沉积法; 柔性基底

中图分类号: TB853. 29 **文献标识码:** A **doi:** 10. 3788/OPE. 20182609. 2222

Fabrication of ZnO flexible nanogenerator by electrodeposition

ZHANG Xiao-zhou, WANG Pei-hong*, LIU Xing, XIA Yan-ping, GONG Ze-zhou

(School of Physics & Materials Science, Anhui University, Hefei 230601, China)

* Corresponding author, E-mail: wangpeihong2002@ahu.edu.cn

Abstract: In the present study, ZnO nanogenerators were fabricated on PET-ITO flexible substrates by electrochemical deposition. The ZnO nanorods were examined using an X-ray diffractometer, a scanning electron microscope, and an electrochemical workstation. The results show that the ZnO nanorods exhibit a preferred orientation of the (002) peak that varies with the deposition time. SEM images show that the ZnO nanorods that were electrodeposited in under 2 h exhibit a significant hexagonal wurtzite structure. SEM cross-sectional images of these ZnO nanorods show that they have a length of up to 1.1 μm . To better observe the piezoelectric properties of nano-generators for which the ZnO nanorods were deposited over different durations, three different types of nano-generator were prepared. The results show that the nanogenerator with the ZnO nanorods that were deposited in under 2 h has an output voltage of 960 mV. In addition, this paper explains the working mechanism of a nano-generator prepared using the electrodeposition method.

Key words: ZnO nanogenerator; electrochemical deposition method; flexible substrate

收稿日期: 2018-05-15; **修订日期:** 2018-06-29.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No. 61671017); 安徽省高校优秀青年人才支持计划重点资助项目 (No. gxyqZD2018004); 安徽省高等学校省级自然科学研究重点资助项目 (No. KJ2016A787); 安徽省自然科学基金面上项目 (No. 1508085ME72)

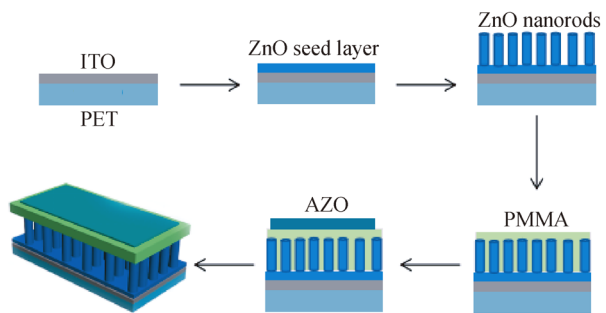
1 引 言

氧化锌(ZnO)是一种宽带隙半导体材料,其带隙为 3.3 eV。ZnO 的激子结合能很大(60 meV),它甚至在室内以上表现出稳定的激子发射温度^[1]。在过去的几十年中,ZnO 一直是最有应用潜力的半导体材料之一,它展现出良好的电气、光电^[2]、光化学和压电性质。其中,ZnO 的压电性能越来越受到关注。ZnO、铅钛酸铅(PZT)和氮化铝是目前最主要的压电材料^[3-5]。PZT 陶瓷表现出优异的压电性但非常脆弱;而 ZnO 不仅具有优异的压电性能,而且在工作过程中具有更大的灵活性^[6]。所以,ZnO 在过去几十年中一直备受科学界的广泛关注,并且在多种应用中具有卓越的性能。目前,已经开发了多种方法来生长 ZnO 纳米结构,例如脉冲激光沉积^[7]、磁控溅射^[8]、阴极电沉积^[9]等。其中,阴极电沉积能够确保在各种基材上的高沉积速率,具有易于制备,成本低,效益高等优点,所以,在这些方法中,阴极电沉积已经被认为是制备 ZnO 纳米棒阵列最有潜力的方法。但是,用电沉积法制备 ZnO 纳米发电机却鲜有报道。柔性 ZnO 纳米发电机在电子皮肤,传感器^[10-14]、能量收集系统^[15]、热电^[16]和铁电^[17]等方面的应用很广泛。由于 ZnO 纳米结构的性质在很大程度上取决于它们的尺寸、形状和形态^[18]。因此,本文通过改变电沉积的时间优化 ZnO 纳米棒的尺寸、形状和形态,以制备出压电性能最佳的纳米发电机。首先,在制备过程中通过电化学工作站观测 ZnO 纳米棒的生长过程,再通过 XRD 和 SEM 对其微观结构、表面和断面形貌进行表征。结果显示:沉积时间在 2 h 的时候,表现出(002)峰的择优取向,表面形貌呈现出完美的六角纤锌矿结构,断面显示纳米棒最长为 1.1 μm 。最后,通过电压测试得到,电沉积时间在 1 h 的纳米发电机的电压输出性能为 690 mV;电沉积时间在 1.5 h 的纳米发电机的电压输出性能为 741 mV;电沉积时间在 2 h 的纳米发电机的电压输出性能最好为 960 mV。结果表明,电沉积法制备的 ZnO 柔性纳米发电机具有良好的应用前景。

2 实验部分

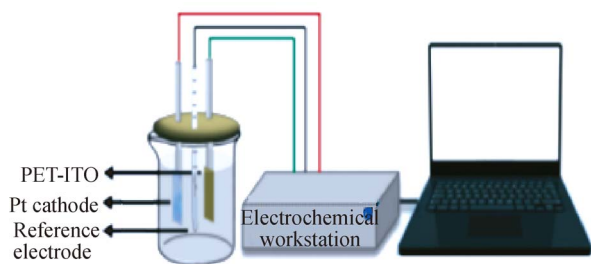
PET-ITO 基底具有良好的机械特性以及光

透性。图 1(a)描述了 ZnO 纳米发电机的制备流程。首先,使用氧化铟锡(ITO)(185 nm)聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)(0.125 mm)作为透明基底。基底在乙醇中超声处理 10 min,在去离子水中超声处理 10 min,氮气吹干备用。然后,用磁控溅射仪(MSP-3200)在柔性 PET-ITO 薄膜上溅射厚度为 100 nm 的 ZnO 种子层。其中,ZnO 靶材(99.99%纯度)直径为 60 mm,厚度为 5 mm。纯 Ar 气(99.999%)和 O₂ 气(99.999%)被用作溅射气体。真空室被抽空至 6.0×10^{-4} Pa,工作压力在 1.0 Pa 的条件下进行。其余溅射参数如下:溅射功率为 100 W,溅射 O₂/(Ar+O₂) 气体流量比为 0.5 和 Ar 气流速保持为 25 mL/min,溅射时间为 50 min。



(a) ZnO 纳米发电机制备流程

(a) Schematic diagram of fabrication process for ZnO thin film nanogenerator



(b) 三电极系统示意图

(b) Schematic diagram of three electrode system

图 1 纳米发电机制备流程与制备方法示意图

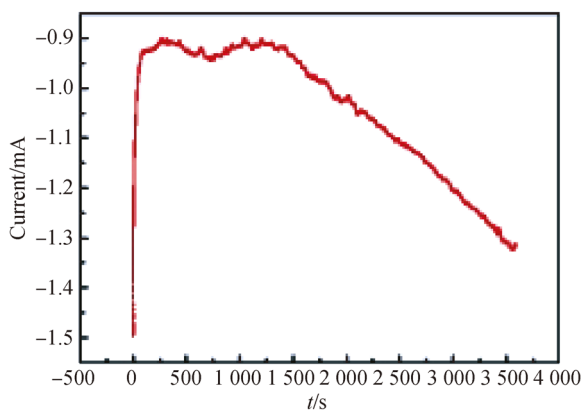
Fig. 1 Schematic diagram of process and method for nanogenerator preparation

在 ZnO 种子层溅射完成后,把 ITO 面对着铂电极,参比电极填充溶液 KCl(3.5 M),配置 0.01 mol/L 的六水合硝酸锌水溶液(共 200 mL),在磁力搅拌器中均匀混合后倒入电解槽中,将电解槽放入水浴锅内加热至 70 $^{\circ}\text{C}$,联接

电化学工作站 (CHI600D), 检查三电极的连通性。利用循环伏安法检测电路接通情况并确定该反应的电位范围, 随后选择“电流-时间曲线”制备 ZnO 纳米棒阵列, 偏压为 -0.9 V 。沉积时间分别为 1, 1.5, 2 h。待电沉积完毕, 用去离子水冲洗表面, 放在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱里烘干 20 min。为了获得更好的压电性能, 旋涂上 PMMA, 再溅射上 300 nm 厚的 AZO 作为顶电极。其中, 阴极电化学沉积法的系统示意图如图 1(b) 所示。溅射 AZO 的条件为: 溅射纯 Ar 气体 (99.999%), 本底压强为 $6.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 溅射压强为 1.0 Pa, 溅射功率为 100 W, Ar 气流速保持为 25 mL/min。采用 MACM18XHF 型 X 射线衍射仪采集 XRD 数据, 表面形貌和断面用 SEM (Hitachi, S-4800) 测量。最后, 通过线性电机测试系统对 ZnO 薄膜压电片进行拨动, 用示波器 (Gwinstek GDS-2102A) 采集能量收集器电压。

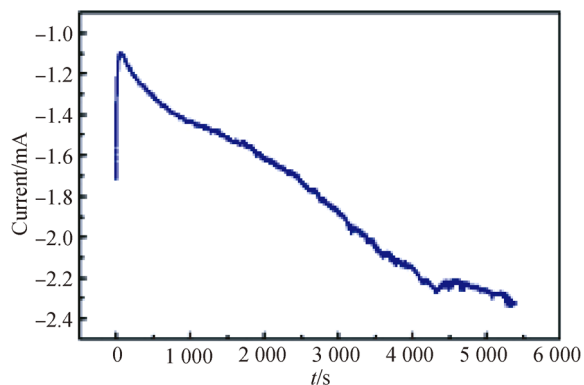
3 结果与讨论

图 2 为 ZnO 在不同的电沉积时间过程中通过电化学工作站记录的沉积电流-时间曲线。由图可以看出, ZnO 的沉积主要包括晶粒成核和晶粒生长两个过程。对于图 2(a), 2(b) 和 2(c), 电流先快速增加到最大 (晶粒成核), 然后逐渐减小 (晶粒生长)。在沉积一段时间后, 电流开始减小, 这说明成核导致薄膜表面电阻增大, 沉积速率降低。图 2(d) 为电沉积成品展示, 从图中可以清晰地看到 ZnO 薄膜被沉积在 PET-ITO 柔性基底上。



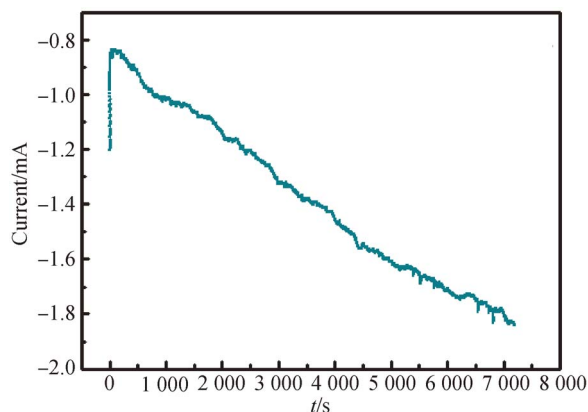
(a) 电沉积时间为 1 h 时的电流-时间曲线

(a) Current-time curve with electrodeposition time of 1 hour



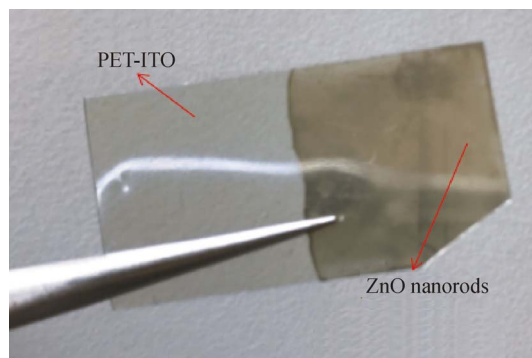
(b) 电沉积时间为 1.5 h 时的电流-时间曲线

(b) Current-time curve with electrodeposition time of 1.5 hours



(c) 电沉积时间为 2 h 时的电流-时间曲线

(c) Current-time curve with electrodeposition time of 2 hours



(d) 实物图

(d) Physical map

图 2 不同时间下制备 ZnO 能量收集器的沉积时间曲线及实物图

Fig. 2 Deposition time curves and physical map of ZnO energy harvesters prepared at different times

不同沉积时间下 ZnO 纳米棒阵列结构表面的 SEM 图见图 3。图 3(a) 为溅射了 100 nm 的 ZnO 种子层的基底图, 从图上可以看出, 当电沉积时间为 0 时, 无任何 ZnO 纳米棒生长。从图

3(b),3(c)和 3(d)中可以明显地看出,在电沉积时间为 1,1.5,2 h 时,ZnO 表面的六角纤锌矿结构越来越明显,晶核越来越小,这说明在水溶液体系下电沉积 ZnO 薄膜的影响因素中,沉积时间对于薄膜的生长有较明显的影响,电沉积时间为 2 h 的 ZnO 薄膜呈现出良好的六角纤锌矿结构,而具有良好的六角纤锌矿结构的 ZnO 薄膜有助于获得更加优异的压电性能。

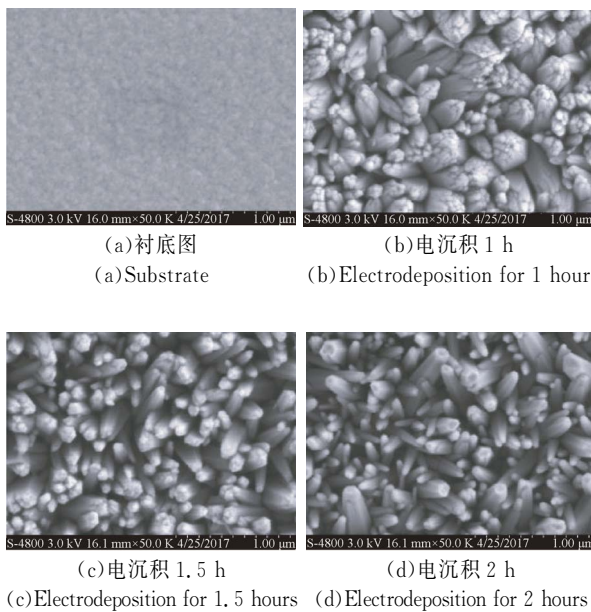
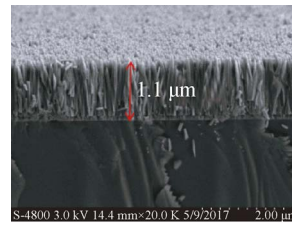
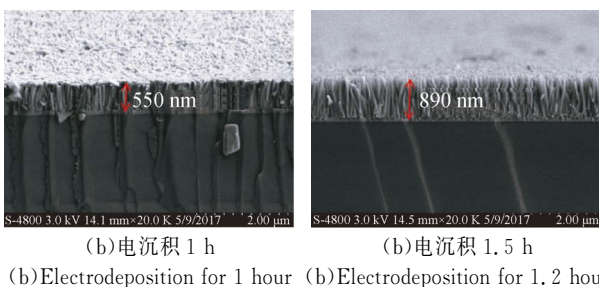


图 3 不同沉积时间下 ZnO 表面的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of ZnO surface at different deposition time

图 4(a)为电沉积 1 h ZnO 断面的 SEM 图,此时 Zn 离子浓度充足,结晶度不断增加,晶粒尺寸也在不断增加,由于沉积时间较短,所以 ZnO 纳米棒此时的长度为 550 nm。电沉积时间为 1.5 h 时,从图 4(b)可以观察到 ZnO 纳米棒最长为 890 nm。再次延长电沉积时间,观察到 ZnO 纳米棒长度为 1.1 μm,说明沉积时间越长,ZnO 沿着 c 轴的生长效果越明显。



(c)电沉积 2 h

(c)Electrodeposition for 2 hour

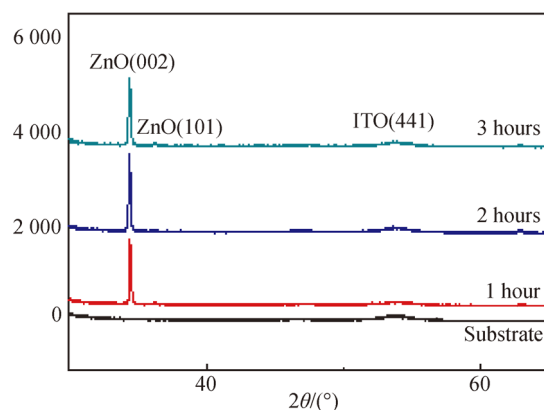
图 4 不同沉积时间下 ZnO 断面的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of ZnO cross-section at different deposition time

图 5(a)为不同沉积时间下 ZnO 纳米棒阵列的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图谱。ZnO 的两个特征峰出现在 34.4°,36.2°,对应 ZnO 的(002)和(101)方向。其中(002)方向具有良好的结晶度,说明 ZnO 纳米棒阵列沿着(002)晶向垂直 ITO 基底生长,具有 c 轴择优取向。Debye-Scherrer 方程如下:

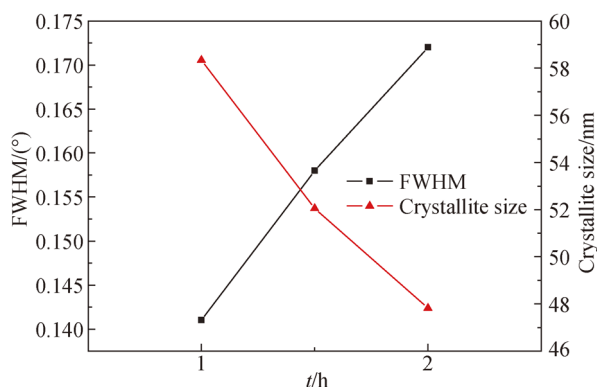
$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

其中: D 是晶粒尺寸, λ 是 X 射线波长, β 是衍射峰的半高全宽(Full Width Half Maximum, FWHM), θ 是布拉格衍射角。图 5(b)是根据公式(1)计算出的晶粒尺寸和 FWHM 与沉积时间的关系。图 5(b)中显示电沉积 1 h 的 FWHM 是最小的,因此它的晶粒尺寸最小。随着电沉积时间的增加,FWHM 增加,晶粒尺寸相应减少。其原因是:反应时间过长导致没有足够的 Zn 离子来形成更大的晶粒,晶核分化形成纳米棒导致晶粒尺寸变小。



(a)不同电沉积时间的 XRD 图谱

(a) XRD patterns of ZnO nanorods under different electrodeposition time



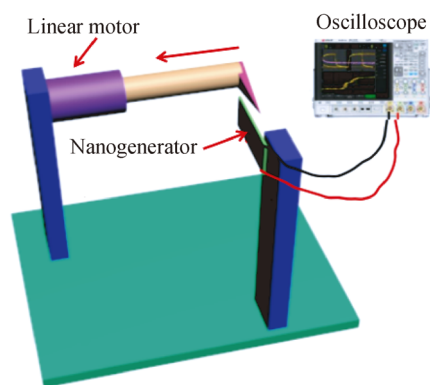
(b)不同沉积时间下 ZnO 结构的晶粒尺寸和半高全宽

(b) Grain size and FWHM at different deposition time

图 5 不同电沉积时间下 ZnO 结构的 XRD 图谱, 晶粒尺寸和半高宽

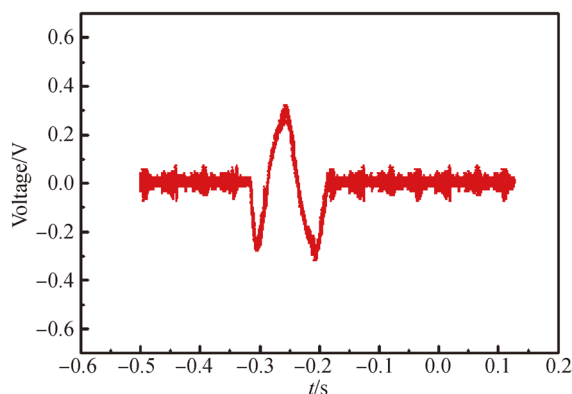
Fig. 5 XRD patterns, grain size and half-width at different deposition time

为了探究电沉积时间对纳米发电机电压输出性能的影响, 本文采用线性电机测试系统来测试不同样品的性能。如图 6(a)所示, 线性电机测试系统由线性电机、控制伸缩频率的往复器和示波器组成。这样能够保证在同一条件下对不同电沉积时间制备的纳米发电机进行性能测试, 排除了其他干扰因素对实验结果的影响。图 6(b)显示, 在电沉积 1 h 下 ZnO 纳米发电机的输出为 660 mV。图 6(b)为电沉积为 1.5 h 制作的纳米发电机的电压输出为 741 mV。图 6(c)显示, 电沉积在 2 h 所制作的纳米发电机的电压输出为 960 mV。因此, 随着沉积时间的增加, 纳米发电机的压电输出性能有所增加, 生长出来具有明显的六角纤锌矿结构且沿着 c 轴的 ZnO 纳米棒越来越长, 与最终的纳米发电机的压电输出成正比相关。



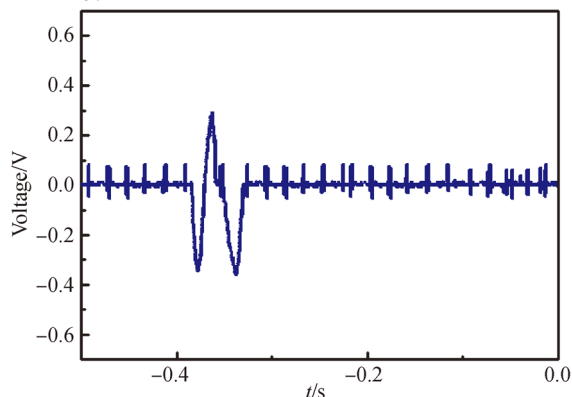
(a)线性电机测试系统

(a) Components of linear motor test system



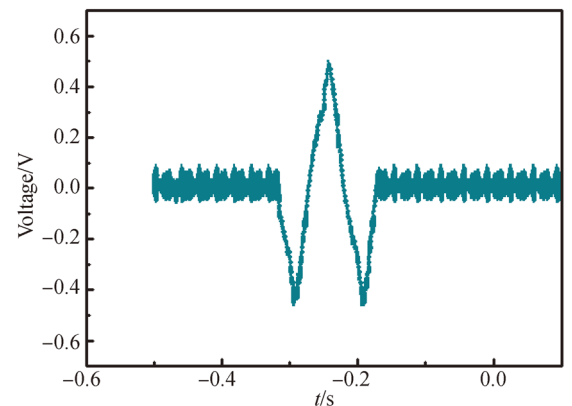
(b)电沉积时间为 1 h 时的电压输出曲线

(b) Voltage output curve with electroplating time of 1 hour



(c)电沉积时间为 1.5 h 时的电压输出曲线

(c) Voltage output curve with electroplating time of 1.5 hours



(d)电沉积时间为 2 h 时的电压输出曲线

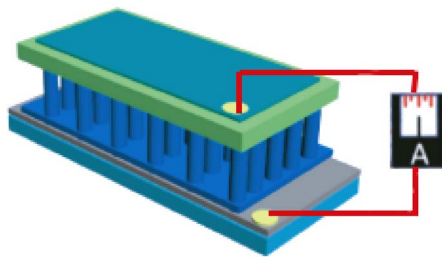
(d) Voltage output curve with electroplating time of 2 hours

图 6 线性电机测试系统和不同电沉积时间下制作的纳米发电机的电压输出

Fig. 6 Linear motor test system and voltage output of nanogenerators prepared with different electroplating time

利用图 7 可以进一步探讨纳米发电机中电荷及压电电压产生的原理^[19-20]。在没有激励的情况下(图 7(a)), 没有电场驱动电路中的电子, 因此电阻负载两端的电压为零。如图 7(b)所示, 当

纳米发电机被压缩时,顶部和底部电极之间产生压电电位差。产生电位的本质是 ZnO 纳米棒中阳离子和阴离子中心的相对位移,导致微尺度偶极矩的变化。来自 ZnO 纳米棒内部的所有单元的极化导致沿着应变方向的宏观电势下降,称为“压电势”。纳米棒 c 轴的晶体学取向将决定顶部和底部电极产生的电荷类型。如图 7(b)所示,对于所有沿着正 c 轴排列的 ZnO 纳米棒,在压缩应变下,其顶部产生负电荷,而在底部电极处产生正电荷。极化感应电场(E)驱动外部电路中的电子流动。相反,如图 7(c)所示,当垂直压缩力被去除时,PET-ITO 基底的释放导致电场方向反转,电子沿相反方向(从下到上)回流,并且在相反方向检测到电信号方向。而不同电沉积时间会使 ZnO 纳米棒的长度发生改变,越长的 ZnO 纳米棒,同一测试条件下,形变程度越大,从而产生更多的极化电荷,宏观上会产生更大的压电势^[21-22]。所以电沉积时间为 2 h 的时候,电压值最高。



(a) 不拨动
(a) No excitation

参考文献:

- [1] BAGNALL D M, CHEN Y F, ZHU Z, *et al.*. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70 (17): 2230-2232.
- [2] 汤洋, 郭邈达, 张增光, 等. 硝酸铵诱导电沉积氧化锌纳米柱的铝掺杂及光学性质操控[J]. *光学精密工程*, 2015, 23(5): 1288-1296.
TANG Y, GUO Y D, ZHANG Z G, *et al.*. Aluminum doping and optical manipulation of zinc oxide nanorod induced electrodeposited ZnO nanorods [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23 (5): 1288-1296. (in Chinese)
- [3] WANG P, DU H, SHEN S, *et al.*. Deposition, characterization and optimization of zinc oxide thin film for piezoelectric cantilevers [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(24): 9510-9517.

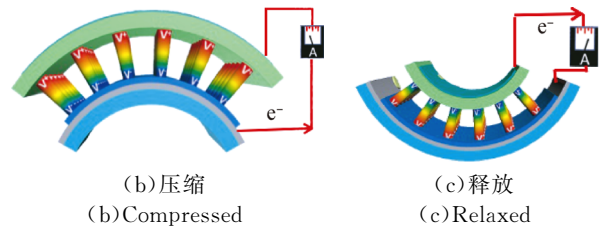


图 7 纳米发电机的工作原理

Fig. 7 Working principle of fabricated nanogenerators

4 结 论

本文在 PET-ITO 柔性衬底上用电化学沉积法制备了 ZnO 纳米发电机,详细研究了不同电沉积时间对 ZnO 纳米棒阵列结构及纳米发电机性能的影响。XRD 测试结果表明,ZnO 纳米棒有着优良的 c 轴择优取向,生长方式都是先结核再生长。随着电化学沉积时间的增长,ZnO 纳米棒的六角纤锌矿结构越发明显。SEM 断面图显示,电化学沉积时间为 2 h 的 ZnO 纳米棒长度达到了 $1.1 \mu\text{m}$ 。在同一测试条件下,电沉积 2 h 的纳米发电机的输出电压最高,可达 960 mV。这是由于长度更长的 ZnO 纳米棒在同一测试条件下更容易发生形变,产生更大的压电势,导致电压值变大。实验结果表明,电化学沉积法制备的柔性纳米发电机在未来自供电生物传感器,电子皮肤,能量采集方面有着良好的应用前景。

- [4] ELFRINK R, KAMEL T M, GOEDBLOED M, *et al.*. Vibration energy harvesting with aluminum nitride-based piezoelectric devices [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, 19(9): 094005.
- [5] JANPHUANG P, LOCKHART R, UFFER N, *et al.*. Vibrational piezoelectric energy harvesters based on thinned bulk PZT sheets fabricated at the wafer level [J]. *Sensors and Actuators A Physical*, 2014, 210(1): 1-9.
- [6] YANG W, HAN W, GAO H, *et al.*. Self-powered implantable electronic-skin for in situ analysis of urea/uric-acid in body fluids and the potential applications in real-time kidney-disease diagnosis [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(4): 2099-2017.
- [7] SHEWALE P S, LEE S H, YU Y S. UV sensitive pulsed laser deposited ZnO thin films: Influence of growth temperature [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018: 744:849-858.

- [8] MAHDHI H, ALAYA S, GAUFFIER J L, *et al.*. Influence of thickness on the structural, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited by sputtering magnetron [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 697-703.
- [9] ISMAIL A H, ABDULLAH A H, SULAIMAN Y. Physical and electrochemical properties of ZnO films fabricated from highly cathodic electrodeposition potentials [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2017, 103: 171-179.
- [10] 周剑, 何兴理, 金浩, 等. 基于 ZnO 压电薄膜的柔性声表面波器件 [J]. *光学精密工程*, 2014, 22(2): 346-350.
ZHOU J, HE X L, JIN H, *et al.*. Flexible surface acoustic wave device based on ZnO piezoelectric thin films [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22(2): 346-350. (in Chinese)
- [11] 郑高峰, 何广奇, 刘海燕, 等. 电纺氧化锌纳米纤维乙醇、丙酮气敏传感器 [J]. *光学精密工程*, 2014, 22(6): 1555-1561.
ZHENG G F, HE G Q, LIU H Y, *et al.*. Electrospinning of zinc oxide nanofibers ethanol and acetone gas sensing sensors [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22(6): 1555-1561. (in Chinese)
- [12] 周剑, 吴学忠, 肖定邦, 等. 柔性声表面波器件的波模式分析 [J]. *光学精密工程*, 2016, 24(6): 1328-1334.
ZHOU J, WU X ZH, XIAO D B, *et al.*. Wave mode analysis of flexible SAW devices [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2016, 24(6): 1328-1334. (in Chinese)
- [13] 刘成有, 宁丹, ZHANG B P, 等. ZnO 薄膜非线性光学特性的实验研究 [J]. *光学精密工程*, 2005, 13(3): 265-271.
LIU CH Y, NING D, ZHANG B P, *et al.*. Experimental research on nonlinear optical properties of ZnO thin films [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(3): 265-271. (in Chinese)
- [14] 陈国炜, 朱荣. 基于氧化锌纳米线的硅谐振式加速度计 [J]. *光学精密工程*, 2009, 17(6): 1279-1285.
CHEN G W, ZHU R. Silicon resonant accelerometer based on zinc oxide nanowires [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(6): 1279-1285. (in Chinese)
- [15] DENG W, JIN L, CHEN Y, *et al.*. An enhanced low-frequency vibration ZnO nanorod-based tuning fork piezoelectric nanogenerator [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(2): 843-847.
- [16] LIU K, SAKURAI M, AONO M. Pinecone-shaped ZnO nanostructures: Growth, optical and gas sensor properties [J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2011, 157(1): 98-102.
- [17] HAGINO S, YOSHIO K, YAMAZAKI T, *et al.*. Electronic ferroelectricity in ZnO [J]. *Ferroelectrics*, 2001, 264(1): 235-240.
- [18] GONG Z, ZHANG M, YAO G, *et al.*. Effect of electrodeposition time on microstructure, Wettability and optical properties of ZnO Nanorod Arrays [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(10): E328-E332.
- [19] HU Y, ZHANG Y, XU C, *et al.*. Self-powered system with wireless data transmission [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(6): 2572-2577.
- [20] GUPTA M K, KIM S W, KUMAR B. Flexible high performance lead-free $\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ microcubes-structures based piezoelectric energy harvester [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(3): 1766-1773.
- [21] FAN F R, TANG W, WANG Z L. Flexible nanogenerators for energy harvesting and self-powered electronics [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4283-4305.
- [22] NAGARAJU G, KO Y H, YU J S. Effect of diameter and height of electrochemically-deposited ZnO nanorod arrays on the performance of piezoelectric nanogenerators [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 149: 393-399.

作者简介:



张小舟(1994—),男,安徽六安人,硕士研究生,2016年于安庆师范大学获得学士学位,主要从事 ZnO 压电薄膜制备方面的研究。E-mail: 1348226219@qq.com

导师简介:



王佩红(1978—),男,安徽阜阳人,博士,副教授,博士生导师,2001年、2004年于安徽大学分别获得学士、硕士学位,2010年于上海交通大学获得博士学位,主要从事压电薄膜材料、微加工技术、振动能量采集及摩擦纳米发电机(TENG)等方面的研究。E-mail: wangpeihong2002@ahu.edu.cn