



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

摩擦纳米发电机及自驱动传感在柔性执行器中的应用

作者姓名: _____ 陈剑 _____

指导教师: _____ 王中林 研究员 _____

_____ 国家纳米科学中心 _____

学位类别: _____ 理学博士 _____

学科专业: _____ 凝聚态物理 _____

培养单位: _____ 国家纳米科学中心 _____

2019年6月

**Triboelectric Nanogenerator and Applications in Soft
Actuator as Self-powered Sensor**

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Natural science
in Condensed Matter Physics**

By

Chen Jian

Supervisor: Professor Zhong Lin Wang

National Center for Nanoscience and Technology

June 2019

中国科学院大学直属院系 研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。


作者签名：陈剑
日期：2019.05.30

中国科学院大学直属院系 学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密的学位论文在解密后适用本声明。

作者签名：陈剑
日期：2019.05.30

导师签名：
日期：2019.05.30

摘 要

摩擦纳米发电机是一种新型的能量收集与自驱动传感技术。摩擦纳米发电机的工作原理基于摩擦起电与静电感应的耦合。摩擦纳米发电机具备很多优点,如材料选择多,制备简单,输出高,应用广泛等,可以有效的用于收集环境中丰富的低频机械能。本文围绕摩擦纳米发电机在气氛影响液态金属摩擦起电、气流能量收集与流量传感、气动柔性执行器的传感与控制等方面展开。主要工作如下:

1. 研究了液态金属与聚合物的摩擦起电现象。实验发现,在不同气氛环境与液态金属摩擦,聚合物表面所带电荷的电性不同。在无氧环境与液态金属摩擦后,聚合物表面带负电;在无氧环境与液态金属摩擦后,聚合物表面带正电。可能是液态金属吸附与氧化导致带电电性的变化。

2. 设计了一种高转速高输出的无叶涡轮摩擦纳米发电机。在 48 kPa 的气压驱动下,无叶涡轮的转速高达 8000 rpm,并且稳定性非常好,长时间工作其输出也无明显衰减。优化后得到 6 个摩擦纳米发电机的总电流达到 180 μ A,电压 155V,功率 15 mW。经降压整流,在 3 分钟内将一个 4.7 mF 电容充电到 3.5 V,然后可以驱动一个无线运动传感器持续工作,并通过蓝牙发送信号到手机。最后,利用 3D 打印技术制备了小型化的 BT-TENG,用于气动柔性执行器中做自驱动流量传感。

3. 设计并制备了一种基于导电海绵-多孔硅胶的摩擦纳米发电机。受到压力时,硅胶内的气孔挤压变形,硅胶与海绵电极接触,并输出电信号。实验测试了 CSPS-TENG 不同压力下的开路电压,电压与压力具有很好的线性度,其拟合斜率为 1.8 V/N。另外,CSPS-TENG 能主动响应弯曲变形以及外物触碰,并输出不同电压信号。最后,将 CSPS-TENG 集成到气动柔性执行器中感知不同物体的触碰。

4. 摩擦纳米发电机用于气动柔性执行器姿态传感。将摩擦纳米发电机集成到气动柔性执行器的气腔内,作为整体和局部的姿态传感。所有摩擦纳米发电机的总电压与气动柔性执行器的整体弯曲角度成很好的线性,当柔性执行器从自然平直状态弯曲到 304°的过程中,TENGs 的电压线性增大,从 0 V 增加到 23 V。

每个摩擦纳米发电机的电压输出反映所在气腔的局部变形,可以辨别柔性执行器因不同受力而产生复杂变形姿态。最后,将柔性执行器用于可穿戴假手和柔性夹手,通过摩擦纳米发电机自驱动姿态传感,感知不同动作。

关键词: 摩擦纳米发电机; 自驱动传感; 气动柔性执行器

Abstract

Triboelectric nanogenerator is the new energy harvesting and self-powered sensing technologies. The working principle of triboelectric nanogenerator is based on the coupling of triboelectrification and electrostatic induction. Triboelectric nanogenerator has many advantages, such as wide choice of materials, simple preparation, high output, wide application, etc., and can be effectively used to collect abundant low-frequency mechanical energy in the environment. This paper focuses on the output performance and sensing performance of the triboelectric nanogenerator. Specifically, the influence of gas on the triboelectrification between liquid metal and polymers, flow energy collection and flow sensing, bending sensing of the pneumatic soft actuator. The main work is as follows:

1. The triboelectrification between liquid metal and polymers are studied. The polymers are negatively charged after contacting with a liquid metal in air environment. The polymers are positively charged after contacting with a liquid metal in inert gases environments. The possible reason is the adsorption and oxidation of liquid metal.

2. A bladeless turbine based triboelectric nanogenerator (BT-TENG) with high rotating speed and high output is designed. Under the pressure of 48 kPa, the bladeless turbine rotates at a speed of 8000 rpm, and the rotation is very stable as long as the input pressure is stable. After optimization, the short-circuit current, open-circuit voltage and power of the BT-6TENGs reach 180 A, 155V and 15 mW respectively. After step-down and rectified, the BT-6TENGs can charge a 4.7 mF to 3.5 V within 3 minutes, and then continuously power a wireless motion sensor to collect data and send signals to the phone via Bluetooth. Finally, a miniaturized BT-TENG is prepared by 3D printing technology, which can be used as self-driven flow sensor in pneumatic soft actuator.

3. A triboelectric nanogenerator based on conductive sponge-porous silicone

rubber is designed and prepared (CSPS-TENG). When subjected to pressure, the pores in the silicone rubber are squeezed and contact the sponge electrode. The open-circuit voltage of CSPS-TENG are linearly related to pressures. In addition, CSPS-TENG can actively respond to bending deformation and external contacts, and output different voltage signals. Finally, the CSPS-TENG is integrated into the pneumatic soft actuator to perceive the touch of different objects.

4. Triboelectric nanogenerator is used for bending sensing of pneumatic soft actuator. The triboelectric nanogenerator is integrated into the air cavity of the pneumatic soft actuator as bending sensor for the whole body or every part of the body. The add up voltage of all the triboelectric nanogenerators is linearly related to the bending angle of the pneumatic soft actuator. As the soft actuator bending from 0° to 304° , the voltage increases from 0 V to 23 V. The voltage output of each triboelectric nanogenerator reflects the local deformation of the air cavity and can identify the complex deformation configuration of the soft actuator. Finally, the soft actuator is applied to the wearable device and the flexible gripper, and the triboelectric nanogenerator can perceive different actions of the gripper.

Keywords: triboelectric nanogenerator, self-powered sensor, pneumatic soft actuator

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 微型发电机.....	1
1.3 纳米发电机.....	2
1.3.1 压电纳米发电机.....	2
1.3.2 摩擦纳米发电机.....	3
1.4 摩擦纳米发电机工作模式.....	3
1.4.1 接触分离式.....	4
1.4.2 水平滑移式.....	5
1.4.3 自由层式.....	5
1.4.4 单电极式.....	6
1.5 摩擦纳米发电机的起电原理.....	7
1.5.1 摩擦起电原理.....	7
1.5.2 摩擦序列表.....	9
1.6 摩擦纳米发电机的输出提高.....	10
1.6.1 提高工作频率.....	10
1.6.2 提高带电面积.....	12
1.6.3 提高电荷密度.....	13
1.7 摩擦纳米发电机的应用领域.....	17
1.7.1 低频随机动能收集.....	17
1.7.2 高压应用.....	22
1.7.3 自驱动传感.....	23
1.8 研究的内容和意义.....	25
第二章 气氛对液态金属摩擦起电的影响.....	27

2.1 引言.....	27
2.2 实验过程.....	27
2.3 实验解释.....	36
2.4 本章小结.....	36
第三章 气动涡轮摩擦纳米发电机与自驱动流量传感	39
3.1 引言.....	39
3.2 制备和测试方法.....	40
3.2.1 无叶涡轮的制备.....	40
3.2.2 摩擦纳米发电机的制备.....	40
3.3 实验和结果分析.....	41
3.3.1 涡轮摩擦纳米发电机工作原理.....	41
3.3.2 摩擦纳米发电机的输出.....	43
3.3.3 能量收集与自驱动流量传感.....	50
3.4 本章小结.....	52
第四章 摩擦纳米发电机触觉传感在柔性执行器中的应用	55
4.1 引言.....	55
4.2 刚柔混合执行器.....	56
4.2.1 刚柔混合结构.....	56
4.2.2 刚柔混合执行器.....	59
4.3 海绵/硅胶摩擦纳米发电机	62
4.3.1 制备方法.....	62
4.3.2 工作原理.....	65
4.3.3 输出性能.....	66
4.3.4 触觉传感.....	69
4.4 仿生夹手的应用.....	71
4.5 本章小结.....	72
第五章 摩擦纳米发电机形态传感在柔性执行器中的应用	75
5.1 引言.....	75
5.2 制备方案.....	76
5.3 工作原理.....	77

5.4 形态传感.....	82
5.5 应用.....	84
5.6 本章小结.....	89
第六章 结论.....	91
参考文献.....	93
发表论文目录.....	105
致谢.....	107

第一章 绪论

1.1 研究背景

能源对人类生活,工业生产和社会经济发展起到不可或缺的作用。对能源获取和利用的水平反应了一个国家的发展程度,能源安全关乎国家安全,20 世纪的两次石油危机充分证明了这点^[1]。我国的能源问题非常突出!主要表现在储备少,“贫油少气”。我国天然气和石油已探明的储量非常少,远低于世界人均水平,可以开采的年限不多,在不久的将来即将耗尽。结构不平衡,能源消耗和开采都以煤炭为主,还停留在煤炭时代。更为严重的是,燃烧这些化石能源会排放大量的 CO₂ 等温室气体以及颗粒物粉尘等污染,造成严重的气候、环境问题^[2]。

为了应对这些能源挑战,必须要开发新能源。国家大力开发可再生、清洁的新能源,它们主要有:风能、太阳能、水力能、海洋潮汐能、地热能、生物质能等。这些能源提高了我国新能源占比,丰富和改善了能源种类和能源结构,有效缓解化石能源燃烧对环境的污染。但是它们也存在一些不足,如资源分布不均、受天气影响大、主要位于偏远地区、安装维护成本高等^[3]。

至大尽微,除宏观能源外,微能源的开发和利用也非常重要。我们生活的环境中存在大量低频、低幅的随机机械能,例如人体运动、电器和交通工具的振动、风吹草动、娟娟水流,波浪起伏等。可以将这些机械能转化为电能为一些低功耗电子器件供电^[4,5]。

信息化和物联网的发展,需要大量的传感器和微电子系统来收集、传输和处理数据^[6-8]。它们大范围随机分布,能量供应是一大难题;并入电网成本高,用电池则更换难。因此,开发一种受环境影响小、发电-储电-用电循环、长时间免维护的能量收集技术和自驱动微型设备,是十分具有挑战和应用前景的技术。

1.2 微型发电机

为了收集环境中的随机微量能源,科学家们通过微加工技术制造出各种微型发电机^[9-11]。根据发电原理和材料的不同,可以分为电磁式、静电式、压电式微型发电机。

电磁式微发电机是基于磁铁与线圈的电磁感应。一般将磁性材料当质量块放置在弹性梁上组成振动系统。当受到激励时，弹性梁和磁铁块一起振动。变化的磁场会在线圈上感应出电流。电磁式发电机输出大，但是制备相当复杂，在微米尺度布置周期的磁铁和缠绕线圈是一件非常艰巨的任务^[12,13]。

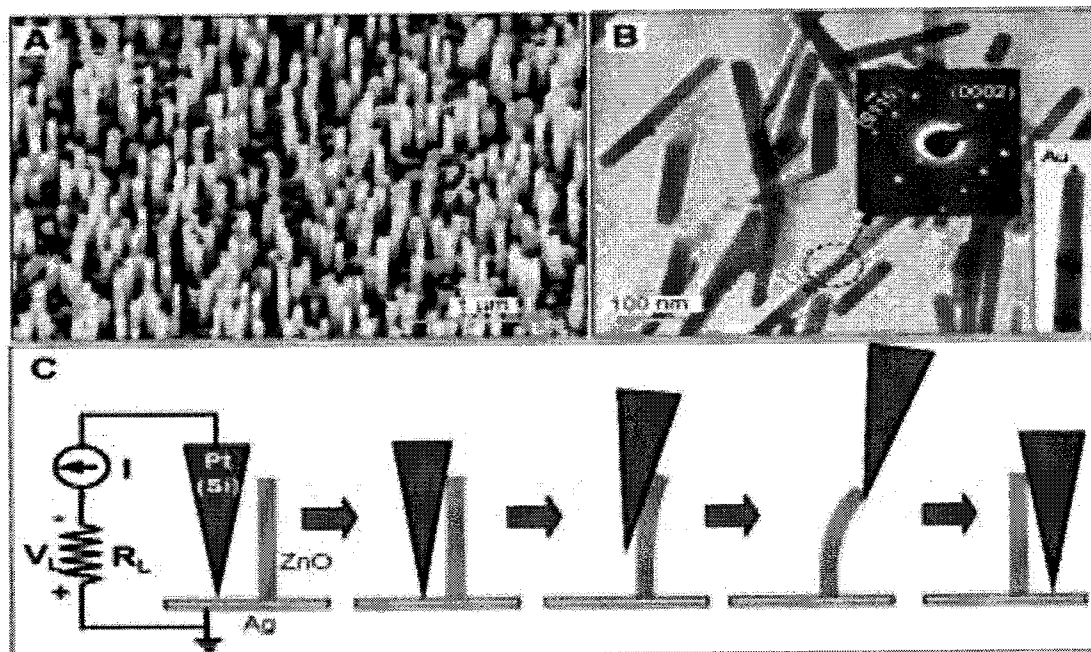
静电式微发电机是通过可变电容器往复运动输出能量^[14,15]。先通过一个外部电压源使平板电容充电。平板上下运动或平面移动导致电容发生变化而产生电势差。电势差驱动电子流动对外做功。静电式发电机的加工程序简单，不需要铁磁、压电等特殊材料。但是需要一个外部电源，这大大限制了其应用。驻极体静电发电机是一种改进方案^[16]。它由极化后的驻极体提供原始电场来替代外部电源。这种方案可以免除对外部电源的依赖，但是也引入了新的难题，那就是驻极体的极化以及衰减^[17]。

压电式微发电机主要是通过具有压电效应的材料做成悬臂梁结构来收集能量。压电效应是具有非中心对称的材料在受到应力时产生极化电场的现象。压电材料构成的悬臂梁弯曲变形时会产生电压，这电压能够驱动电子在外电路流动做功^[18]。锆钛酸铅陶瓷是常用的压电材料，具有输出高反应灵敏等优点，但是铅成分有毒^[19]。

1.3 纳米发电机

1.3.1 压电纳米发电机

压电纳米发电机是对以往微型发电机的继承、发展与创新，于2006年佐治亚理工王中林教授团队发明^[20,21]。如图1.1，氧化锌纳米线被导电原子力显微探针按压弯曲时，将机械能变为电能输出，形成一个压电纳米发电机，这是一个全新的物理领域。纳米材料的尺寸效应显著，它们的力、热、光、电性能与其他材料有很大不同。压电纳米发电机对微弱的振动响应更加灵敏，输出更大，可以有效收集小振幅和小频率的随机机械能。其次，氧化锌纳米线无毒害且生物相容，可以通过低温水浴法生长获得。另外，氧化锌纳米线同时具有压电性与半导体性，它们之间的耦合发展出电子学与光电子学领域。压电纳米发电机广泛用于自驱动传感、电子皮肤、人机交互、发光调控与光电探测等领域^[22-24]。

图 1.1 压电纳米发电机的工作原理^[20]。Figure 1.1 The working principle of piezoelectric nanogenerator^[20].

1.3.2 摩擦纳米发电机

摩擦纳米发电机由王中林教授团队在 2012 年发明，其原理是基于摩擦起电与静电感应的耦合。摩擦纳米发电机是继压电纳米发电机之后的又一项重要技术创新^[25]。摩擦纳米发电机拥有许多优点，比如选材广、输出大、制备简单、成本低、质量轻、柔性透明等。比起以往的静电发电机与摩擦起电器^[26,27]，摩擦纳米发电机通过将摩擦起电与静电感应耦合，摩擦电荷一直保留在电介质材料表面，不参与外电路的循环，它们不断积累直到饱和，因此可以持续输出较大的功率。

1.4 摩擦纳米发电机工作模式

按照工作原理的不同，摩擦纳米发电机可以分为 4 种模式：垂直方向接触-分离式，水平滑移式，自由滑移层式和单电极式^[28]，如图 1.2 所示。

Triboelectric Nanogenerator (TENG)

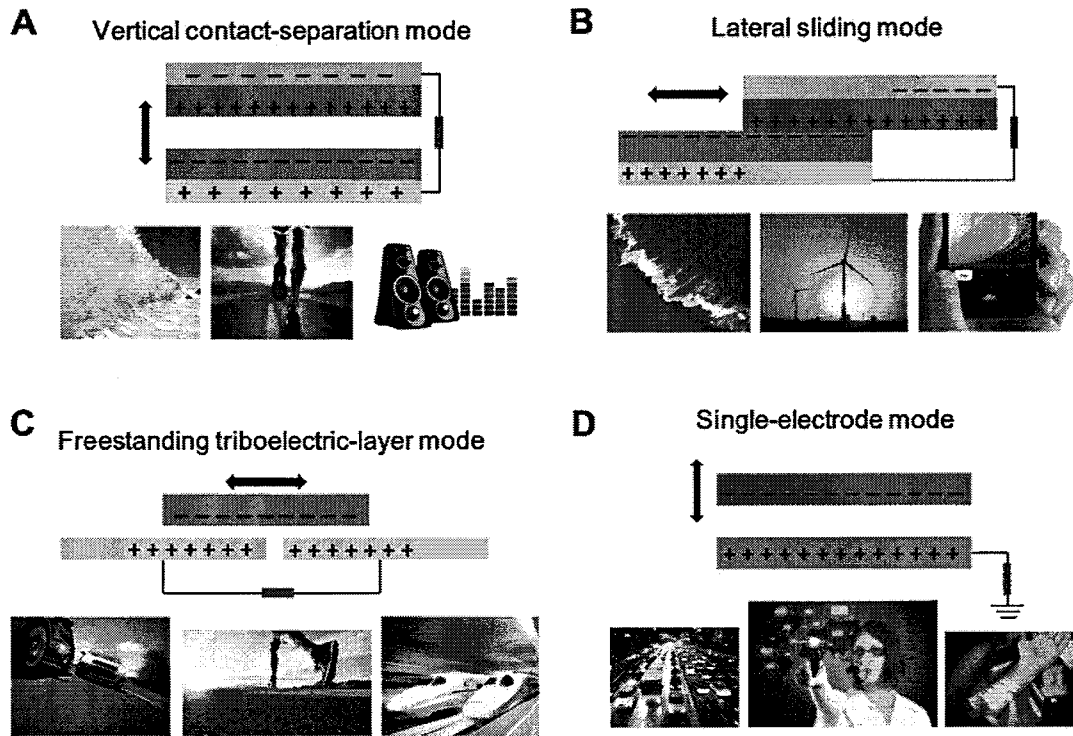


图 1.2 摩擦纳米发电机的四种工作模式[28]。(a) 接触分离式。(b) 滑移式。(c) 自由层式。
(d) 单电极式[28]。

Figure 1.2 Four kinds of triboelectric nanogenerator. (a) Contact-separation mode.(b) Lateral-sliding mode. (c) Freestanding triboelectric-layer mode. (d) single-electrode mode[28].

1.4.1 接触分离式

接触分离式摩擦纳米发电机的工作原理如图 1.3 所示，聚合物薄膜 Kapton 和 PMMA 在垂直方向面对面叠放，聚合物的背面是电极。由于摩擦起电，在多次接触-分离后聚合物 Kapton 会带负电而 PMMA 带正电，这些固定电荷提供原始电场。当两个带电聚合物由接触状态逐渐分离，两个电极间的电势差变大；当聚合物从分离状态相互接近，电极间的电势差变小。为了平衡这种电势变化，电子通过外电路流动在两个电极间重新分配，输出电流信号[29]。

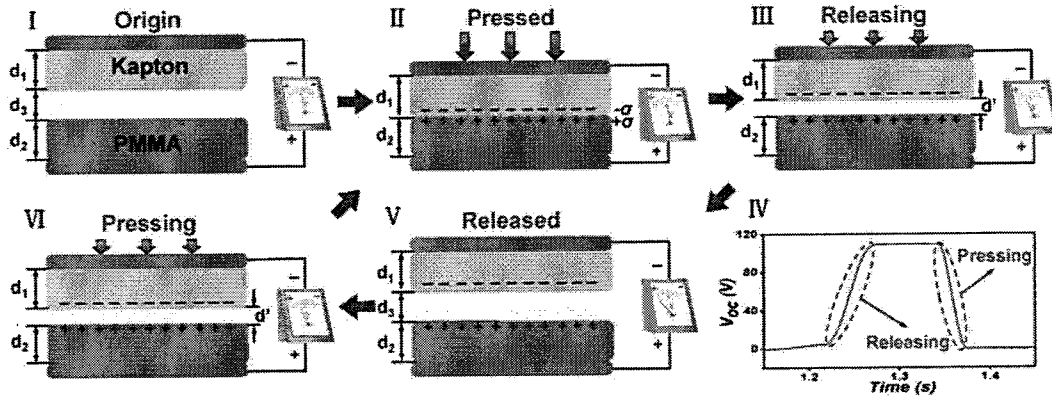


图 1.3 接触分离式摩擦纳米发电机的工作原理^[29]。

Figure 1.3 The working mechanism of contact-separation mode triboelectric nanogenerator^[29].

1.4.2 水平滑移式

水平滑移式摩擦纳米发电机可以看成是相对面积变化的电容。如图 1.4 所示，上下电极分别贴有 Nylon 和 PTFE。聚合物表面因为摩擦而带上等量异种电荷。在初始状态 (I) 正负电荷重叠，形成的电场相互抵消，上下电极电势差最小。由状态 (I) 到 (III)，带电聚合物滑移错开，上电极电势增加而下电极电势减少，两个电极间电势差变大。当外电路短接，电子会从低电势流向高电势形成电流。从状态 (III) 到 (IV) 再到 (I)，带电聚合物由错开滑移到重叠状态，导致两个电极的电势差减小，电子倒流回来形成相反输出^[30]。

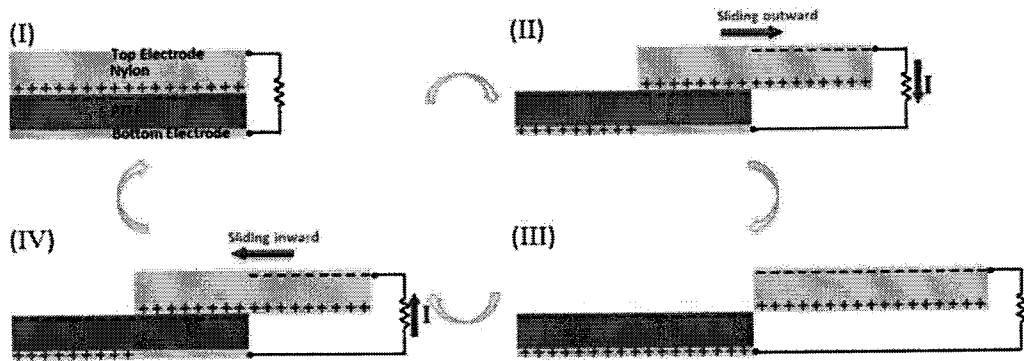


图 1.4 水平滑移式摩擦纳米发电机的工作原理示意图^[30]。

Figure 1.4 the working mechanism of Lateral-sliding mode triboelectric nanogenerator^[30].

1.4.3 自由层式

自由滑移层式摩擦纳米发电机的主要特点是两个电极在同一平面并排放置并固定不动，带电聚合物滑块在两个电极间来回自由运动。由于电极不动，避免

了很多连线的问题。如图 1.5 所示，聚合物带负电，当聚合物位于左边的电极正上方时，左边的电极的电势最低而右边电极电势最高。为了平衡这种电势差，电子从左边电极经外电路流到右边。当聚合物向右边滑动时，左边电极电势升高而右边电极电势降低。电子从右向左流动。直到聚合物完全与右边电极重合，右边电极电势下降到最低而左边电势上升到最高。最后聚合物再从右往左移动，输出一个反向电信号^[31]。这种模式的 TENG 还有多种变形，比如将电极和聚合物都做成按圆周周期排列的扇形，这样聚合物可以以很快的速度旋转得到很高的电流输出。

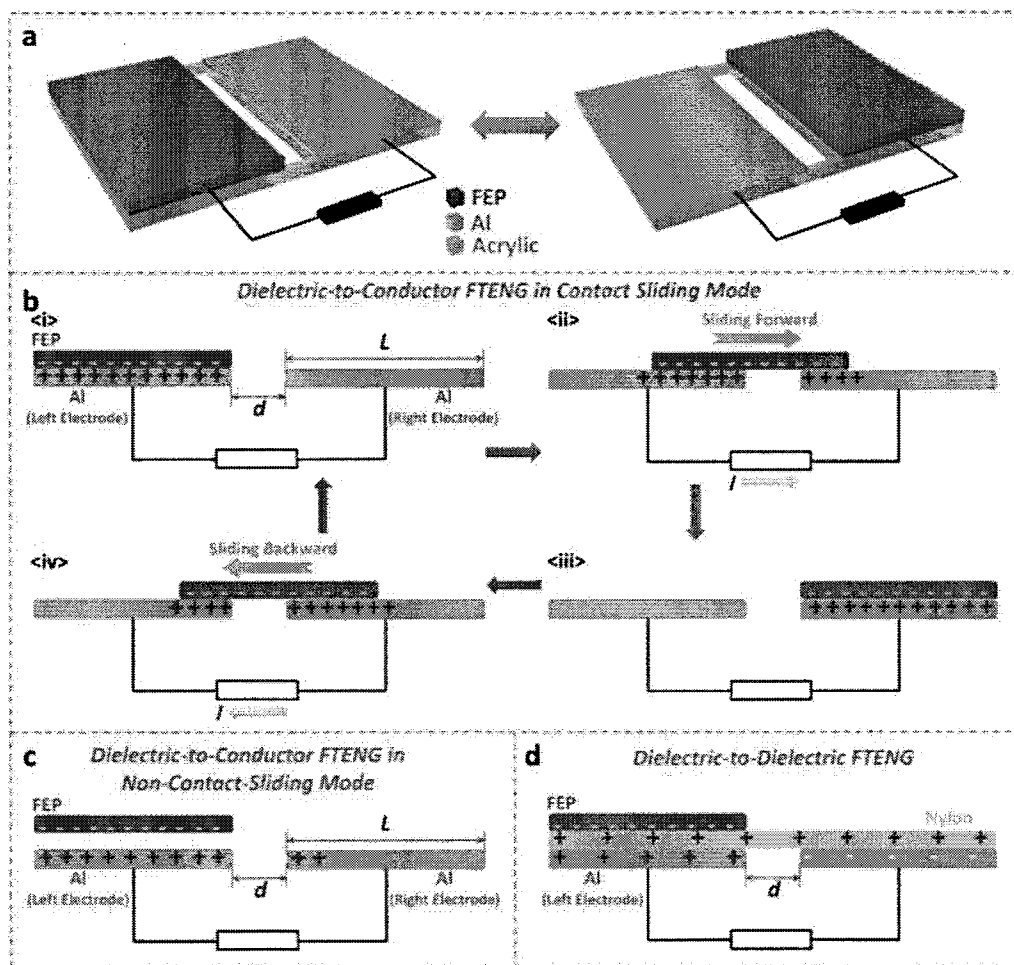


图 1.5 自由层式摩擦纳米发电机的工作原理示意图^[31]。

Figure 1.5 the working mechanism of Freestanding mode triboelectric nanogenerator^[31].

1.4.4 单电极式

单电极式摩擦纳米发电机的输出一般比较低，但是非常适用于只能放置一个

电极的特殊应用领域，比如触觉传感等。其工作原理如图 1.6，聚合物与电极摩擦后带负电而电极带等量正电。当聚合物远离电极时，电极的电势升高，电子从外电路（地线）流入电极。当聚合物靠近电极时，电极电势降低，电子通过外电路流走^[32]。

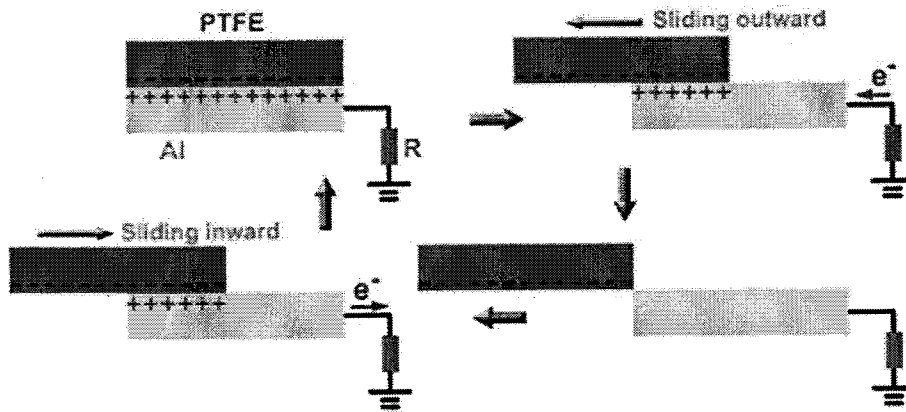


图 1.6 单电极式摩擦纳米发电机的工作原理^[32]。

Figure 1.6 The working mechanism of single-electrode mode triboelectric nanogenerator^[32].

1.5 摩擦纳米发电机的起电原理

1.5.1 摩擦起电原理

摩擦起电是一种非常常见的物理现象，两种不同的材料相接触摩擦，材料表面会发生电荷转移。当材料再分开，两种材料的表面就会剩余等量异性的净电荷。材料表面所带电荷的正负性质和电荷量，由两种材料的物化性质决定。电负性强的材料带负电，如聚四氟乙烯（PTFE）、聚氯乙烯（PVC）。电正性的材料后会带正电，如玻璃、尼龙等。但是摩擦起电的物理机理非常复杂，还没有统一解释，依然充满争议。主要在于无法确定转移的电荷载体到底电子、离子还是官能团或者都有，不同实验室得到的结果不尽相同^[33-36]。导致这差异的原因在于摩擦起电实验的控制条件太复杂，难以同时达到。而且也受限于实时表征起电电荷的仪器和设备。摩擦纳米发电机是一种很好的表征手段。摩擦纳米发电机的开路电压与转移电荷量刚好对应摩擦材料的表面电势和摩擦电荷量。这样就可以在摩擦材料正面进行摩擦起电实验，然后通过背面电极的输出实时监测电荷的产生和变化过程。基于这方案，Xu 等人通过摩擦纳米发电机测试了在不同温度下摩擦电荷量的变化。发现电荷随时间和温度的消逝规律很好的符合统计物理中热电子发射

的公式，证明了固体与电介质之间的摩擦起电是电子转移。推而广之，提出一种适用于所有材料摩擦起电物理过程的电子云-势阱模型。两种材料接触后，其电子云重叠，电子克服势阱发生跃迁转移；材料分开之后，由于势阱的存在，电荷保留在材料表面，如图 1.7。该模型能够很好的相容以往各种实验和假设。这无论是对摩擦起电的抑制还是增强都起到了很好的理论指导作用^[37]。

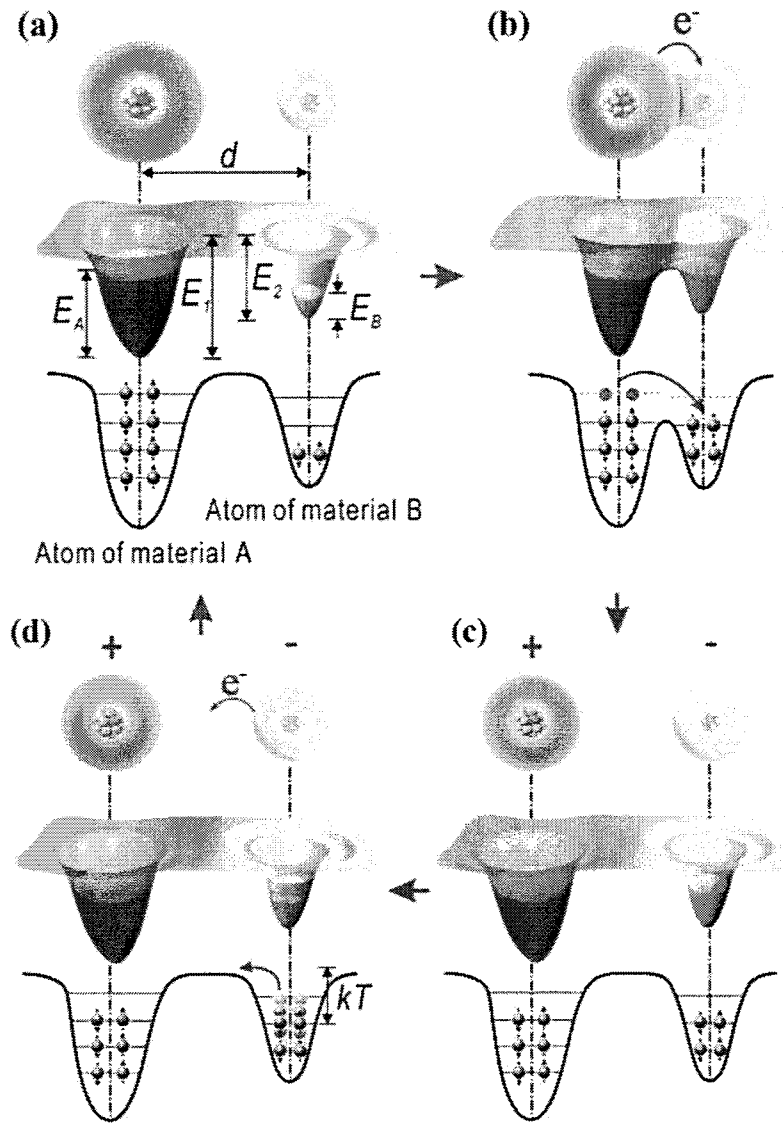


图 1.7 电子云-势阱模型的起电示意图^[37]。

Figure 1.7 The mechanism of electron cloud-potential well model^[37].

Lin 等人利用原子力显微镜在微观尺度下研究了温度导致的摩擦电荷衰减规律，实验结果和电子云-势阱模型很好的符合。他们搭建两套温度控制系统分别控制两种摩擦材料处于不同的温度，探明了温度对摩擦起电的影响。通过调节两

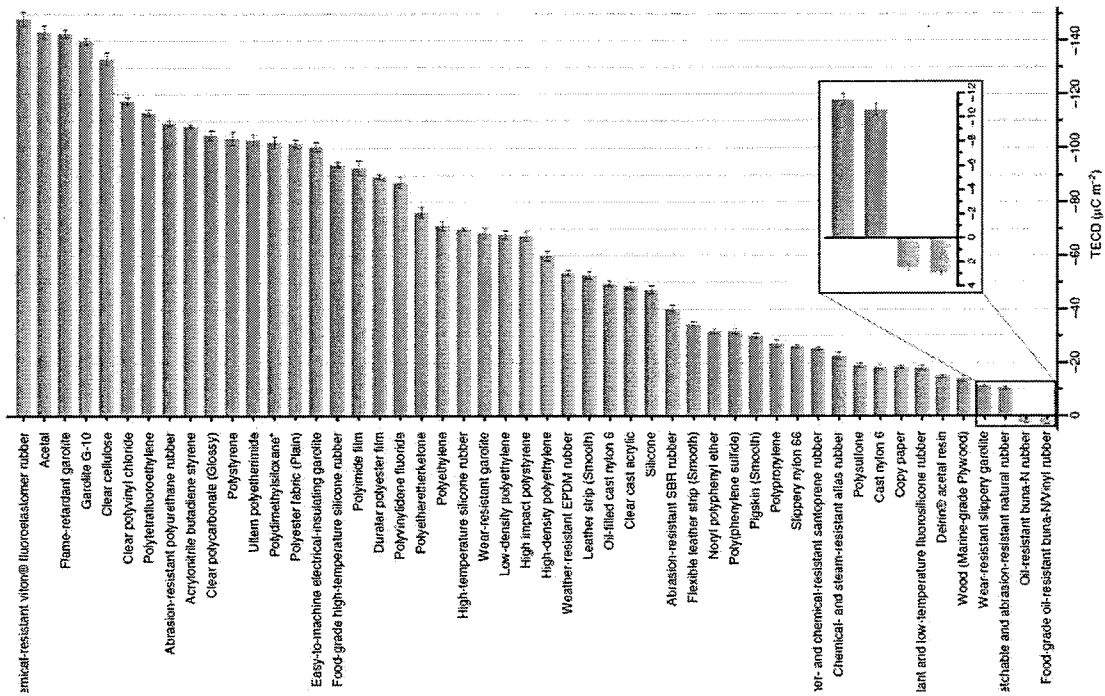
种材料之间的温度差,可以发现温度高的材料会因为失去电子而带正电,而温度低的材料会得到电子而带负电。而且通过调节温度,能实现带电极性的反转^[38]。

Xu 按照电子云-势阱模型的指导,通过退火处理来抑制材料的热电子发射,实现了在 678 K 的高温下依然能够工作的摩擦纳米发电机。而其他基于压电、电磁材料的发电机会因为高温而失效。这种耐高温的摩擦纳米发电机在极端情况有很大的应用前景,比如外太空或外星球的探索^[39]。

其次,电子云-势阱模型还可以解释为什么相同材料也能通过摩擦而带电,以及为什么摩擦电荷会出现马赛克分布图案。Xu 等人通过研究同种材料间的摩擦起电性质与不同弯曲曲率对其结果的影响,得出是微观应力和曲率的不同导致电子云-势阱的变化,才会使同种材料间摩擦也能发生电荷转移;以及材料表面会因为粗糙度不同导致应力不同,而出现电荷马赛克图案^[40]。

1.5.2 摩擦序列表

根据经验,科学家们将常见材料的相对带电能力绘制成一个序列表以供实验参考。按照摩擦序列表,研究者可以恰当的选取摩擦纳米发电机的材料和搭配方案,以达到提高输出的目的。在摩擦序列表中,聚四氟乙烯是电负性最强的材料,因此成为摩擦纳米发电机的首选起电材料^[41]。随着摩擦纳米发电机研究的深入,带动了摩擦起电机理的研究,并为摩擦起电序列表提供了很多有益的更新与补正。Zhou 等设计了一种接触分离的摩擦纳米发电机用来实时表征摩擦起电电量与电性。液态金属汞作为摩擦电极,放置在烧杯中;将各种常见的电介质与液态金属摩擦。根据摩擦纳米发电机的开路电压和转移电荷量,反映电介质材料带电的正负以及带电量。由于汞的液体流动性,可以很好的浸润接触物体的表面,不受所测试材料表面粗糙度和弹性模量的影响,能够得到更本征的结果。该研究提供了一套标准的摩擦起电测试方法,绘出来一张摩擦起电领域的材料基因组^[42],如表 1。这对于 TENG 制备选材具有重要指导意义。

表 1 常见材料的摩擦起电序列表^[42]。Table 1 Triboelectric series of common materials^[42].

1.6 摩擦纳米发电机的输出提高

输出性能是发电机最重要的参数。摩擦纳米发电机的输出具有电压大、内阻大、电流小的特点。提高摩擦纳米发电机的输出电流和功率是重大挑战之一。科学家们开发出多种方案来提高输出，比如：提高工作频率以提高输出电流；增大摩擦面积来提高表面带电总量；提高材料表面电荷密度等。

1.6.1 提高工作频率

提高摩擦纳米发电机的工作频率，可以加快电荷转移的速度，得到更高的电流。对于平面滑移式摩擦纳米发电机，常用的方法是将电极和聚合物细分成多周期的线性栅状。这样只需滑移一个栅格的距离就可以实现一次电荷完全转移。在滑移速度不变的情况下，能够加快电荷的转移速度，相同的时间内转移了更多的电荷量，得到更大的电流。Zhu 等人通过提高图案化结构的密度，得到平均输出功率为 3 瓦的摩擦纳米发电机，如图 1.8，实现了里程碑式的突破^[43]。但这种方案仅适用于滑动模式的 TENG。

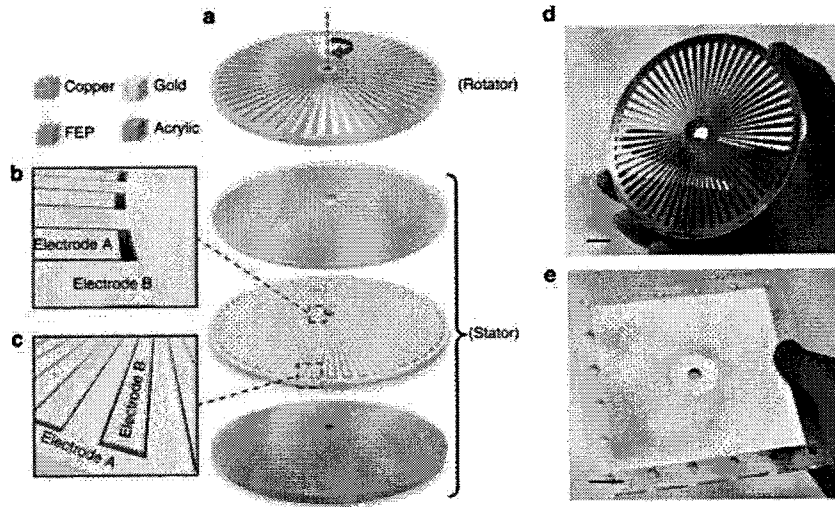


图 1.8 通过栅状电极提高电荷分离频率而提高输出^[43]。

Figure 1.8 Improving the output performance of the TENG by finer structures^[43].

Wu 等人将使用两个弹簧串联来吸收单次撞击的冲量，然后产生共振，提高接触分离次数和工作频率。如图 1.9，该方案实现了在外界单次撞击下弹簧自动储能转变为多次接触分离运动，最优结果能够将输出提高 10 倍^[44]。

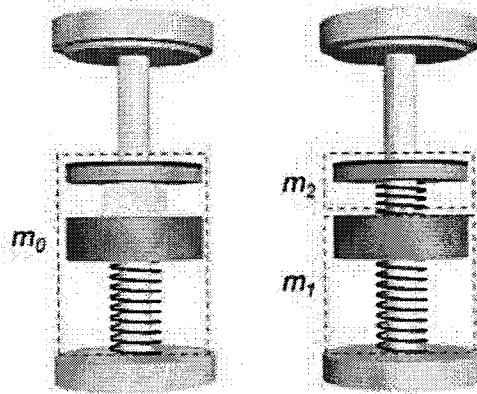


图 1.9 通过弹簧共振提高接触分离的频率^[44]。

Figure 1.9 improving the contact-separation frequency by springs^[44].

Tcho 等设计了一套齿轮箱变速系统，如图 1.10。齿轮箱可以将低频往复运动的输入转变为高频旋转，以此驱动旋转圆盘摩擦纳米发电机，很大的提高了输出^[45]。Tang 等人从拉线陀螺玩具中获取灵感，制造了一种超高转速的摩擦纳米发电机，如图 1.11。在往复拉力驱动下，摩擦纳米发电机的转速达到 11250 rpm，其功率约为 40.18 毫瓦，能直接驱动移动医疗设备等多种电子设备^[46]。

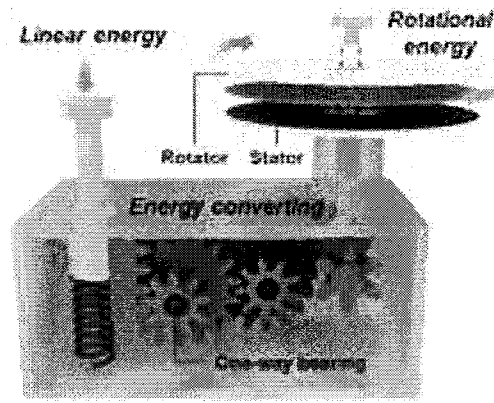


图 1.10 通过变速齿轮箱提高旋转速度^[45]。

Figure 1.10 improving the rotation speed by gear system^[45].

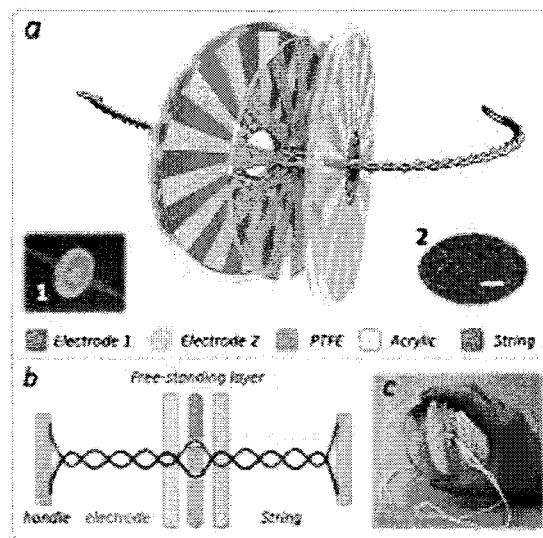


图 1.11 旋转陀螺式超高转速摩擦纳米发电机^[46]。

Figure 1.11 Whirligig-inspired ultra-high rotation speed TENG^[46].

1.6.2 提高带电面积

由于摩擦电荷主要位于材料表面，因此参与摩擦的面积越大，所带的电荷量也越多。在有限体积内，尽可能地增加摩擦材料的表面接触面积是提高摩擦纳米发电机输出的有效手段。

对摩擦材料构建微结构就是这个原理。研究者们开发了多种成熟的方法在聚合物表面构造微结构。模板法是最常用的一种，适用于可以甩胶成膜的聚合物。首先按照光刻流程在硅片表面做好微米级图案化的阻挡层，然后用干法物理刻蚀或者各项异性化学腐蚀来将硅片表面刻出需要的凹凸结构。聚合物在硅片表面甩

胶脱膜后得到反相的微图案。无法甩胶的聚合物可以通过电感耦合等离子刻蚀得到微图案。这些微结构的可以很大的提高摩擦纳米发电机的输出^[47]。其原理是这些微结构利用了高度维来增加表面积,这些表面在受到挤压摩擦后都会带上电荷,因此提高了输出。Wu 等人使用 VASP 从第一性原理角度计算验证了微纳结构对输出提升的原理,如图 1.12^[48]。

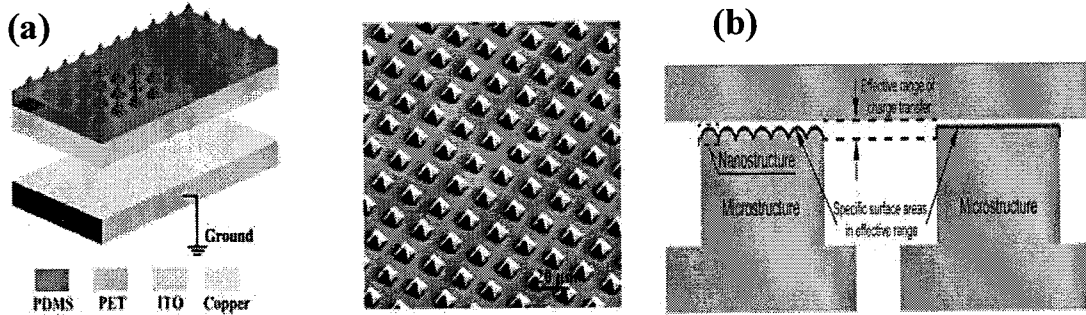


图 1.12 通过表面微结构提高实际带电面积。(a) 制备微米级金字塔形结构以提高输出^[47]。
(b) 第一性原理计算解释微结构提高电荷的机理^[48]。

Figure 1.12 Increasing the surface charge by micro-structured. (a) pyramid structure on PDMS surface to increase surface charge. (b) DFT calculation of the mechanisms

其次通过多层堆叠也是一个常用的办法,可以充分利用 3 维空间提高摩擦面积。Xie 等设计了一种多层堆叠的转盘式 TENG, 如图 1.13, 其输出密度达到 42.6 瓦每平方米 (2.68 千瓦每立方米) ^[49]。

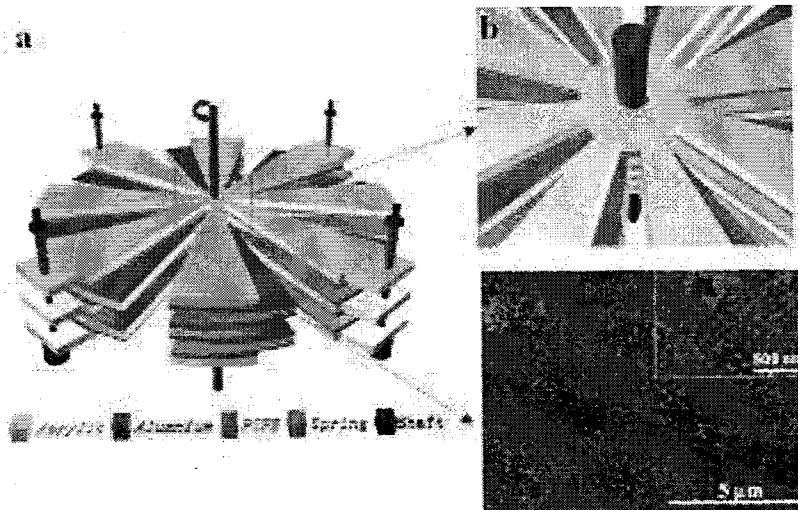


图 1.13 通过 3 维堆叠来提高摩擦带电面积^[49]。

Figure 1.13 Through 3D stack to increase the triboelectrification area^[49]。

1.6.3 提高电荷密度

材料表面的摩擦电荷密度是摩擦纳米发电机最关键的参数。Zhang 等人通过对比电磁发电机与摩擦纳米发电机的原理结构,将电荷密度等效为电磁发电机中的磁场强度。增加电荷密度可以同时增加电压和电流输出,能使功率按照平方增加。因此,吸引了很多研究者们致力于开发新方法来提高带电密度^[50]。

首先,摩擦材料的选择和搭配很关键,前文提到的摩擦序列表为此提供了指导。尽量选择在序列表中距离较远的材料有益于产生更多电荷,比如电负性极强的聚四氟乙烯。其次,对一般材料进行高压极化注入电荷是一种很好的方案。Zhou 等人系统的研究了极化电压、极化距离和极化时间对材料带电密度的影响,并且通过堆叠三层电介质来提高总带电密度,最高达 $278 \mu\text{C}$,比一般发电机提高了 7 倍,如图 1.14 所示^[51]。

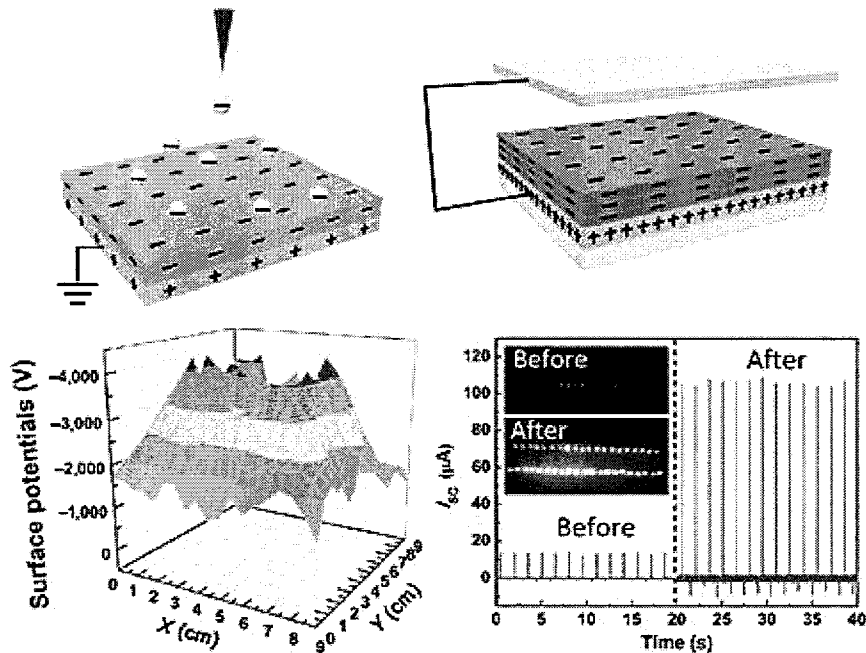


图 1.14 通过高压极化注入电荷来提高电荷密度^[51]。

Figure 1.14 increasing the surface charge density by corona^[51].

但是注入的电荷容易放电衰减,而再次极化又非常不易。如果能抑制击穿电介质放电,将可以显著提升材料表面带电密度和电荷的寿命。Wang 等人利用真空环境来抑制放电衰减,然后通过软接触、碎片化和铁电极化增强的组合方案逐渐将电荷密度提升到 $1 \text{ mC}/\text{m}^2$,如图 1.15。这种摩擦纳米发电机的输出功率提高了两个数量级^[52]。

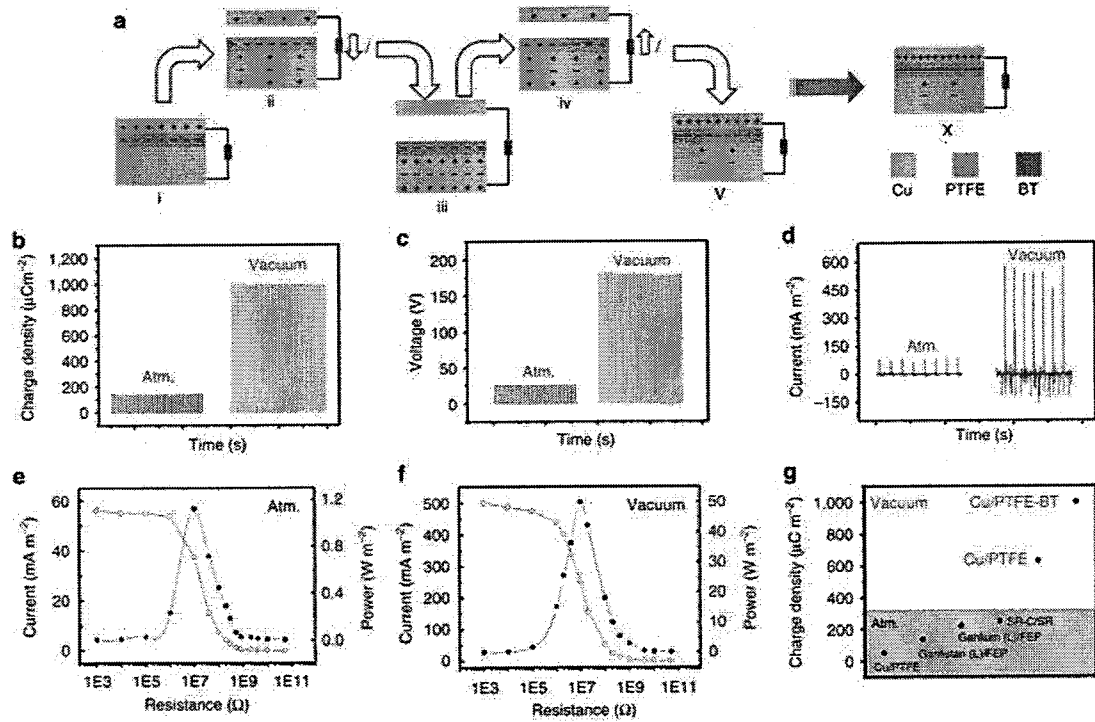


图 1.15 通过铁电增强与真空保护提高电荷密度^[52]。

Figure 1.15 Increasing the charge density by ferroelectric materials enhanced under vacuum^[52].

其次，如果能实现实时持续的电荷注入，就可以维持电荷在较大值而不会下降，得到稳定高输出的摩擦纳米发电机。Xu 等人借用电容器概念，在传统的摩擦纳米发电机中增加一个金属层用于存储电荷。通过额外独立的泵浦摩擦纳米发电机对这个金属层持续充电，使其达到很高的电荷密度。以金属层上的电荷作为主摩擦纳米发电机的驱动电压源，实现了非常高的电学输出。其等效表面电荷密度达到 $1 \text{ mC}/\text{m}^2$ ，远远高于以往文献报告的值，如图 1.16。而且由于不断有电荷补充进金属层，所以即便因为击穿电介质放电，金属层内的电荷量也能通过泵浦摩擦纳米发电机迅速补充。该电荷泵浦摩擦纳米发电机可以一直维持高电荷密度和高输出^[53]。这种方案类似于励磁电动机，对摩擦纳米发电机性能的提升产生重要的借鉴作用。

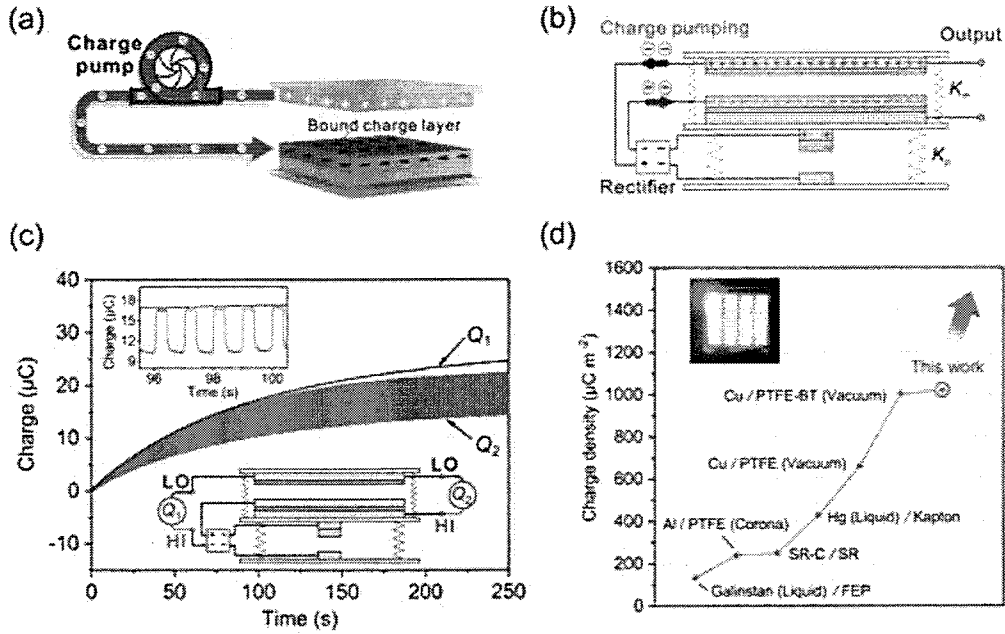


图 1.16 利用电荷泵浦增强摩擦纳米发电机带电密度^[53]。

Figure 1.16 Increasing the charge density by charge pumping^[53].

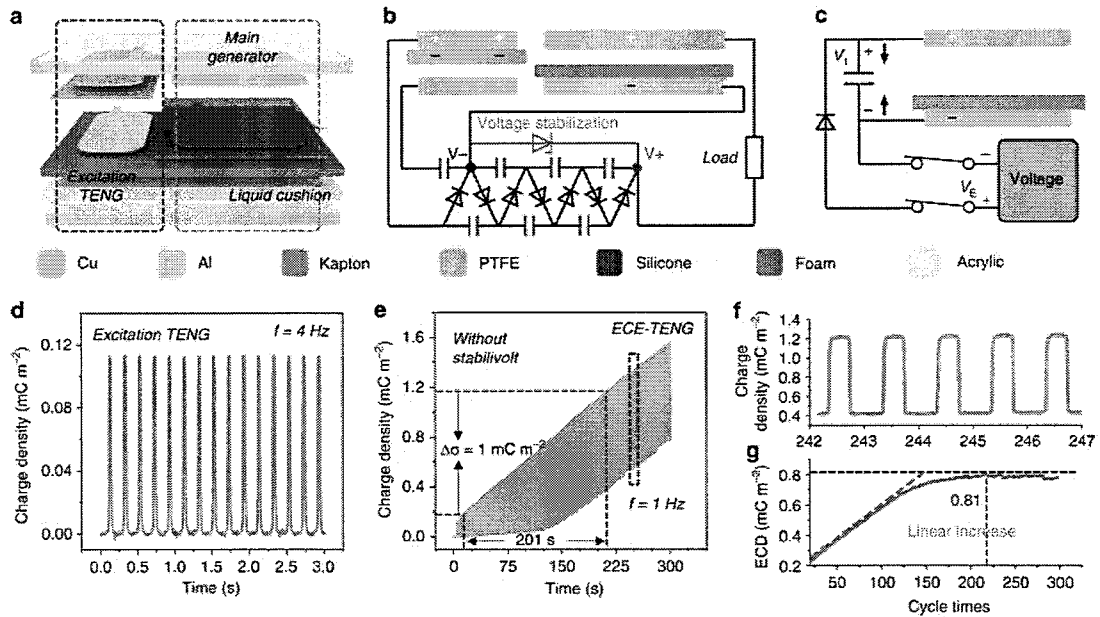


图 1.17 自激励泵浦摩擦纳米发电机的原理和输出^[54]。

Figure 1.17 The working principle and output performance of self charge excitation TENG^[54].

更进一步, Liu 等人使用倍压电路来实现摩擦纳米发电机带电量的自我激励。该方案省掉了辅助的泵浦摩擦纳米发电机, 仅用电容和二极管实现自电荷激励。而且可以是外电路激励或者自我激励, 如图 1.17, 其输出达到了 1.2 mC/m^2 。此方案结构简单, 设计灵巧^[54]。

1.7 摩擦纳米发电机的应用领域

由于摩擦纳米发电机原理简单、结构多样、选材广泛,使得摩擦纳米发电机可以很方便的移植应用到其他领域。通过将摩擦纳米发电机与其他领域有机结合,延展出许多交叉领域的研究,比如蓝色能源、微纳能源和自驱动传感等,如图 1.18 所示^[55]。由于摩擦纳米发电机具有低频输出大,输出电压高等特点,在环境随机动能收集、人机交互和高压应用的方面具有独特优势。

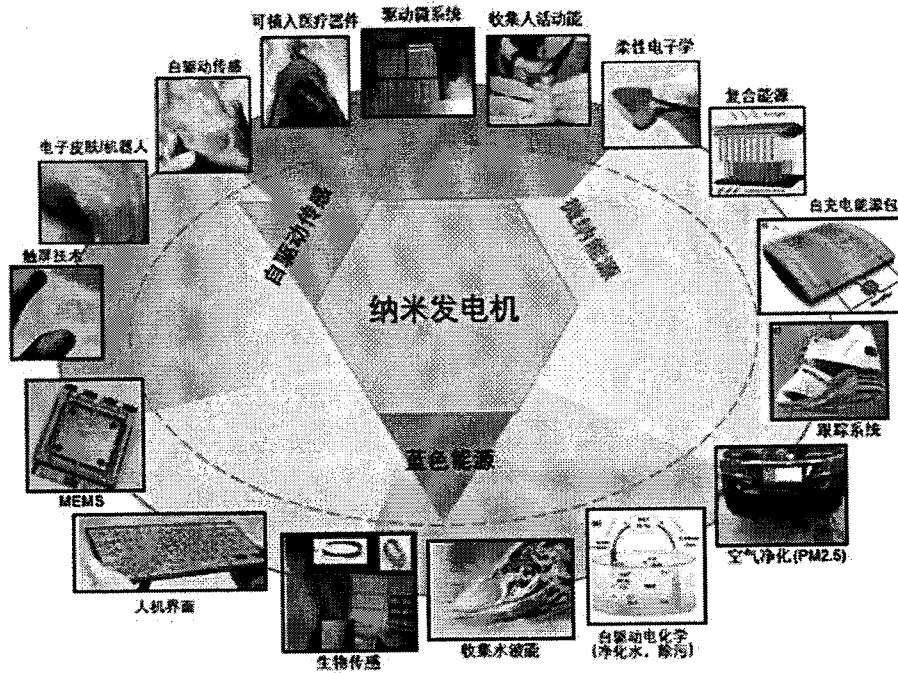


图 1.18 纳米发电机的应用领域^[55]。

Figure 1.18 The application of nanogenerator^[55].

1.7.1 低频随机动能收集

得益于摩擦纳米发电机对低频率、低振幅、随机的振动有很好的响应,可以应用于分布式小型微风能量收集、人体动能收集、海洋波浪能的收集等。

传统风力发电机只能收集较大风速的能量,对最常见的微风无能为力。通过模仿树叶在微风下摇曳, Feng 等人将即轻又薄的的摩擦纳米发电机贴于树叶表面。风吹动时,摩擦纳米发电机发生接触分离运动产生电能输出^[56]。Bian 等人设计了仿树叶结构的摩擦纳米发电机,并且组装成一颗人造发电树,如图 1.19。这发电树可以收集隧道里面车辆行驶产生的气流能量,并用可以用于检测隧道环境和交通状况^[57]。另外, Meng 等模拟旗帜飘扬的过程,设计了一种基于高分子材

料在电极上起伏波动的摩擦纳米发电机，如图 1.20。通过将电极分成栅状，能够将收集风能的效率提高 502 %^[58]。

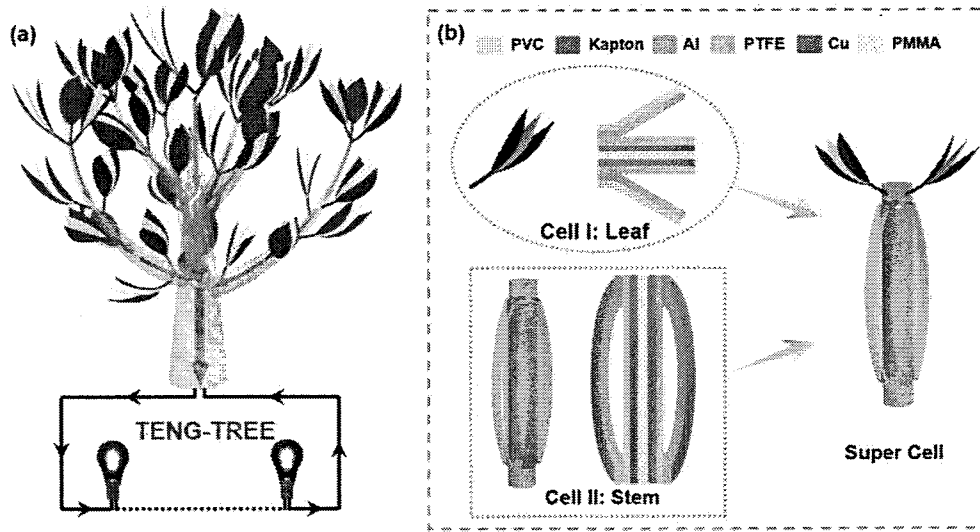


图 1.19 基于摩擦纳米发电机的人造树叶用于风能收集^[57]。

Figure 1.19 TENG based artificial leaves for wind energy harvesting^[57]。

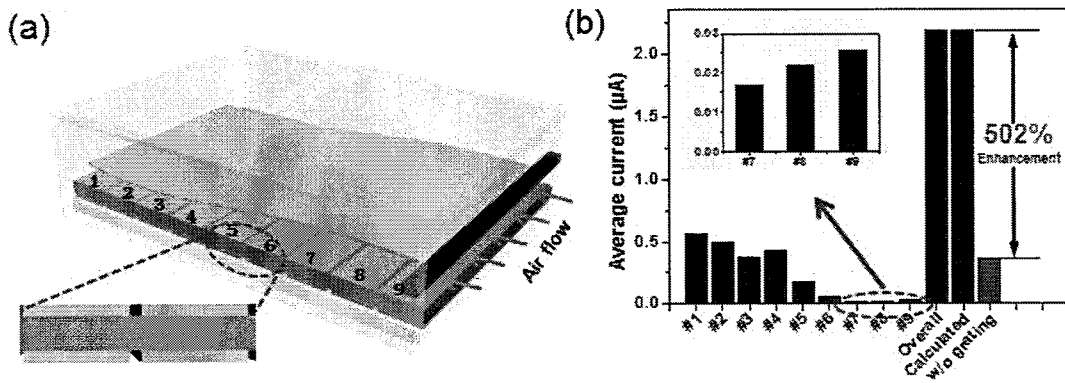


图 1.20 薄膜飘带式摩擦纳米发电机用于风能收集^[58]。

Figure 1.20 Undulating thin-film TENG for wind energy harvesting^[58]。

另外，人们日常一举一动都是能量来源，可以用摩擦纳米发电机收集为随身携带的移动设备充电。Wang 等开发出一种软管结构的摩擦纳米发电机，主要由硅胶空心管和内部电极组成。将管状摩擦纳米发电机编成各种可穿戴器件集成到衣物或鞋上，可以用于收集人体动能，如关节弯曲，四肢摆动，挤压扭曲等。这种管状摩擦纳米发电机不仅使用寿命长还耐水洗，能够随时收集能量并存储，为移动电子设备提供能量，如图 1.21^[59]。

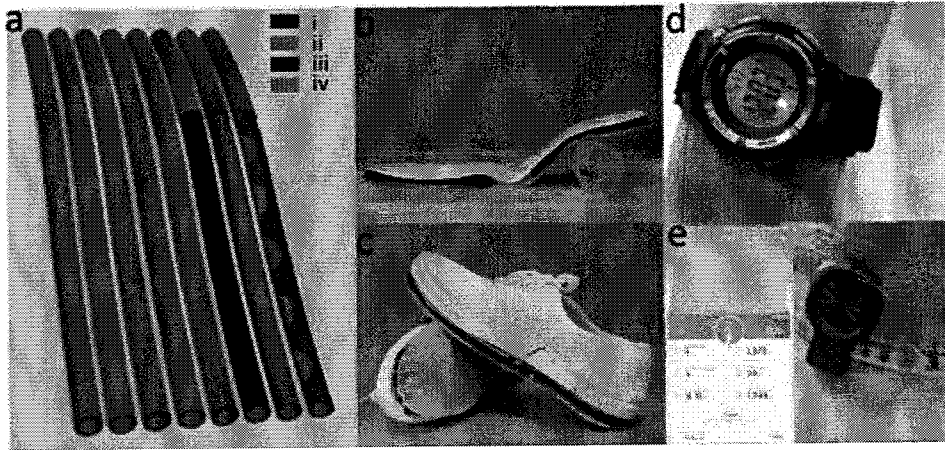


图 1.21 柔软套管式管状摩擦纳米发电机用于人体动能收集并为电子器件供电^[59]。

Figure 1.21 Helix-belt structured TENG for biomechanical energy harvesting^[59].

Zheng 等人设计了生物相容的摩擦纳米发电机，并植入到小鼠体内用于收集呼吸产生的机械能^[60]。将摩擦纳米发电机的输出经过整流后充入电容，为心脏起搏器供电，如图 1.22。理论上，每 5 次呼吸发的电就能够驱动心脏起搏器工作一次。Zheng 等后续工作中将 TENG 植入到大型哺乳动物猪的心包间隙，收集心脏跳动的能量。摩擦纳米发电机的输出达到 12V、5 μ A；并且能够长时间工作 72 小时。文章还实现了自驱动远程心率监测，展示了摩擦纳米发电机在自供电植入医疗器件中的重要应用^[61]。

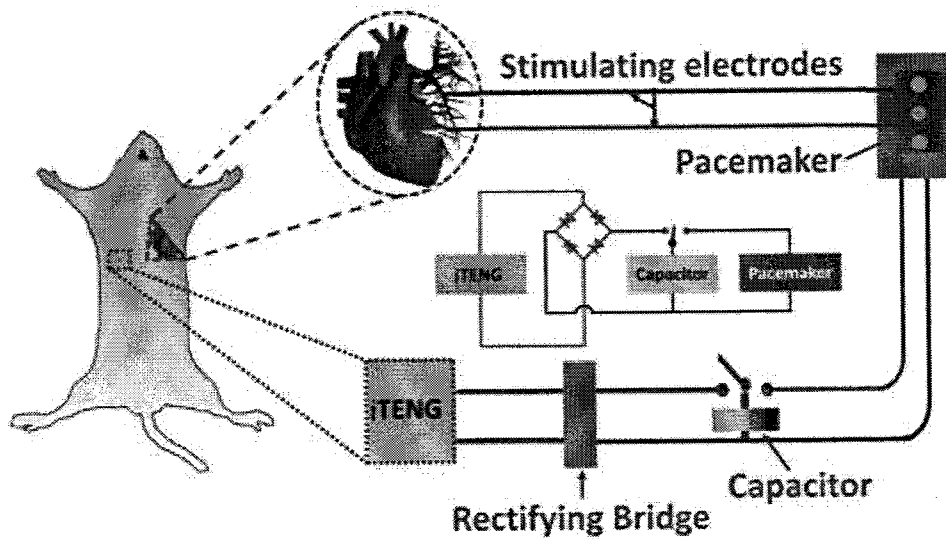


图 1.22 可植入式摩擦纳米发电机收集呼吸能量并为心脏起搏器供能^[60]。

Figure 1.22 Implantable TENG powering a pacemaker by harvesting breath energy^[60].

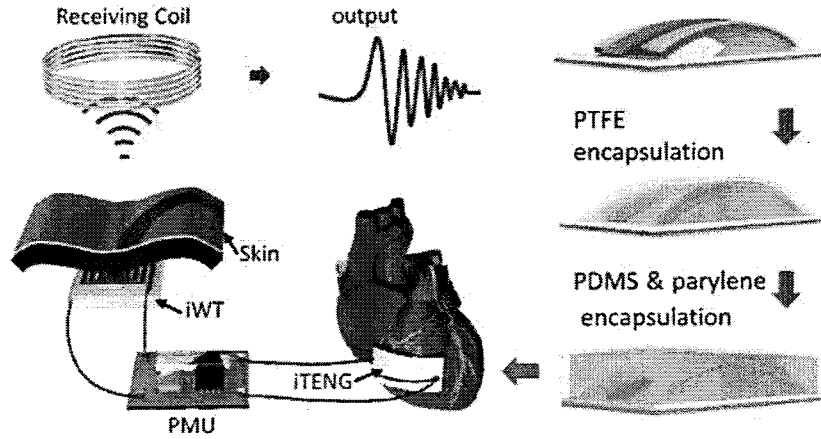


图 1.23 可植入摩擦纳米发电机用于收集猪心跳能量并检测心率^[61]。

Figure 1.23 The implantable TENG to harvest heartbeat energy and monitor heartbeat rate^[61].

摩擦纳米发电机的一个杀手级应用在于蓝色能源的收集。海洋占了地球表面 71% 的面积，蕴藏着非常丰富的资源和能源。但是海洋环境非常复杂，为探索、发掘这些资源和能源能带来很大的挑战。摩擦纳米发电机选材广泛、制备简单、结构灵活，可以高效的收集波浪能低频随机的振动^[62]。Yang 等人设计了一种 3 维多层电极的球形摩擦纳米发电机，每层电极间填充大量 FEP 小球用作摩擦起电材料，增加了带电面积和总带电量。每个这种球形摩擦纳米发电机能够将波浪起伏转变成 0.55 mW 的功率输出。另外文章还实现了多个摩擦纳米发电机的自组装构成网络的功能，邻近的摩擦纳米发电机能够自动组装层设计的网络形状，如图 1.24。这对大量摩擦纳米发电机的连接和布线提供了一种解决方案^[63]。

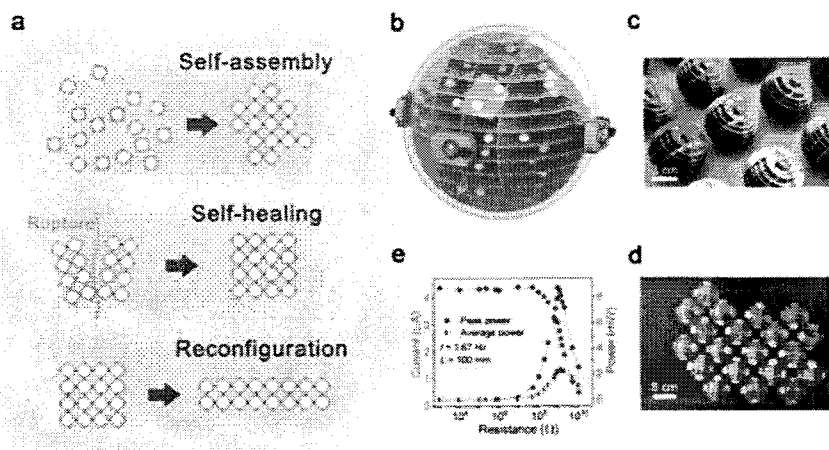


图 1.24 3D 电极结构自组装摩擦纳米发电机用于波浪能收集^[63]。

Figure 1.24 3D electrode self-assemble TENG for wave energy harvesting^[63].

摩擦纳米发电机在海洋能收集中另一个挑战是密封，一旦海水渗透到起电层

里面，会对输出产生很大的影响。Zhao 等人利用固液界面也能起电的特性，设计了阵列式固-液起电摩擦纳米发电机，以水作为自由层材料，在带电 PTFE 表面滑移或拍打而输出电能^[64]。由于波浪的起伏随机性很大，水在电极上无法同步接触分离，会因为相位不匹配导致电流在电极内部抵消。通过将电极分成栅栏阵列，可以有效抑制这种消耗，如图 1.25。这种设计极大地提高了输出，能够实现为一个无线传感器供电并每分钟发射一个信号。

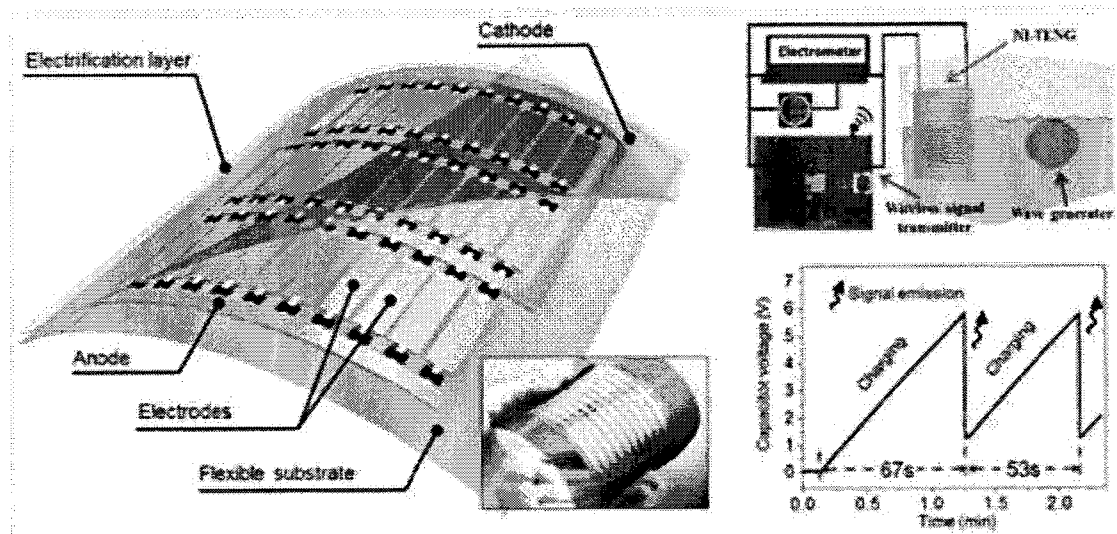


图 1.25 固-液摩擦纳米发电机用于海洋波浪能收集^[64]。

Figure 1.25 Solid-liquid TENG for wave energy harvesting^[64].

Xi 等人设计了一种基于摩擦纳米发电机的自驱动智能浮标用于海洋监测。浮标里面包含多层摩擦纳米发电机，在水波驱动下产生接触-分离而输出电能。通过一个能量管理电路实现对电能的高效采集和存储，转变为 2.5V 的稳压直流输出。然后驱动一套包括微处理器、传感器、通讯模块的管理监测系统，能够实时监测温度、加速度、电磁环境等重要海文参数，并通过无线发射到远端中继站。摩擦纳米发电机自驱动浮标将来可以用在海啸预测、航道监视、军事预警等方面，如图 1.26^[65]。

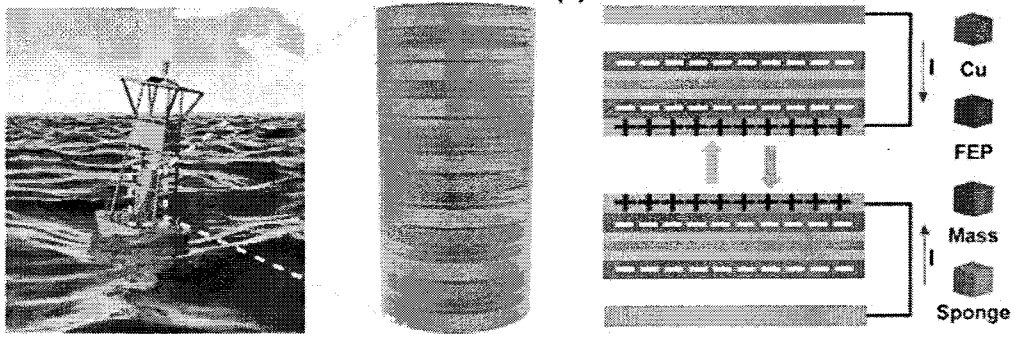


图 1.26 基于摩擦纳米发电机的自驱动智能浮标用于波浪能收集与海文无线检测^[65]。

Figure 1.26 TENG based buoy for wave energy harvesting and self-powered sensing^[65]。

1.7.2 高压应用

摩擦起电可以积累很高的电压，是一种非常方便的高压电源。传统摩擦静电器应用于粒子加速和产生 X 射线是很切合的应用案例。而摩擦纳米发电机通过将摩擦起电与静电感应耦合，除了输出电压高，还具有输出稳定、功率大、灵活可控等优点，在高压方面的应用更加广泛。

基于摩擦纳米发电机能够电离空气放电的事实，Li 等人将摩擦纳米发电机应用在质谱仪中作电离材料的高压源。通过一个滑移式摩擦纳米发电机产生的高压，可以轻松将微量样品电离。此外，可以通过滑移距离来精确控制产生的离子数量，如图 1.27。该方案实现了小剂量高精度的质谱分析，对于珍贵微量样品的监测和在极端条件等有重要应用^[66]。Cheng 等人详细研究了摩擦纳米发电机驱动等离子体放电的发生条件、过程、现象和模型解释。为摩擦纳米发电机在等离子体领域的应用铺平了道路^[67]。

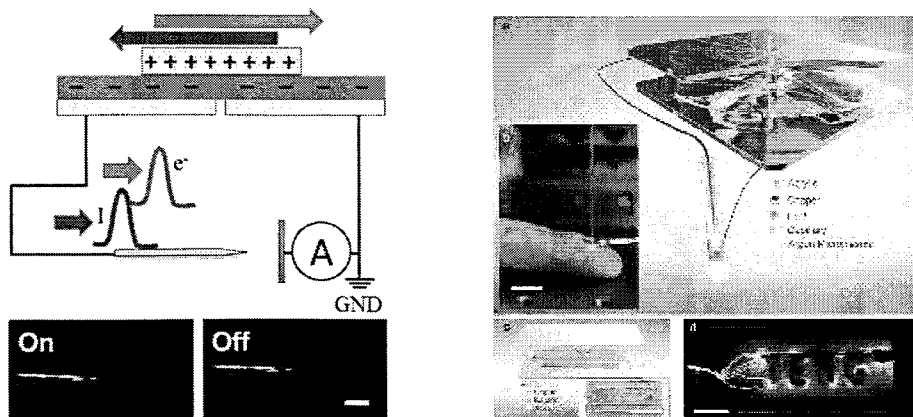


图 1.27 摩擦纳米发电机用在质谱仪中当电离高压源^[66]和用于室温等离子体产生^[67]。

Figure 1.27 Application of TENG in mass spectrum^[66] and ion source^[67]。

Xu 等人设计了一种超高压摩擦纳米发电机，可以应用与静电吸盘。将一个耐高压二极管接在摩擦纳米发电机的两电极之间，为电子提供一条单向导通的路径。该方案能够将接触分离模式的摩擦纳米发电机的开路电压提升 10 多倍，达到 3300 V。同时也提升了充电能力，可以将耐高压电容充到几千伏。基于这种超高压摩擦纳米发电机，设计了一种高压静电吸盘，可以吸起 0.35 Kg 的各种重物，如图 1.29。这中静电吸盘在太空探索和半导体行业中有重要应用。而此二极管电荷补偿摩擦纳米发电机为实现超高压提供了一种简单易用的方案^[68]。

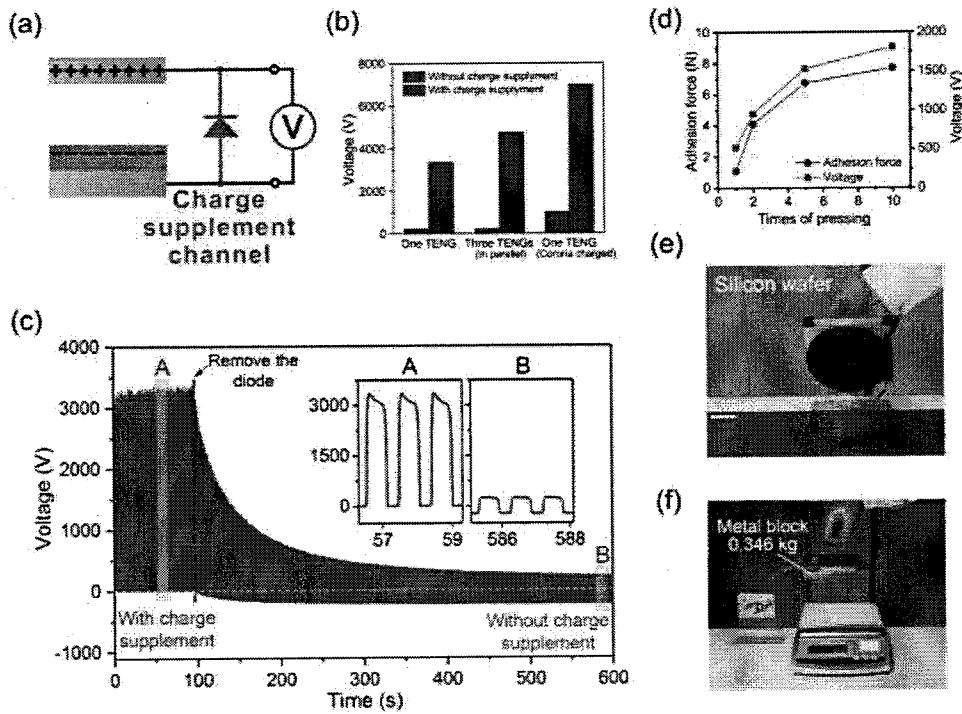


图 1.29 超高压摩擦纳米发电机用于静电吸盘^[68]。

Figure 1.29 Application of ultra-high voltage TENG in electroadhesion^[68].

1.7.3 自驱动传感

由于摩擦纳米发电机能主动感应外界触发并输出压电流信号，可以用作触觉、压力、位移等自驱动传感器，减少传感器网络的能量消耗。尤其是摩擦纳米发电机对低频触发有很高的输出，在可穿戴传感和人机交互等领域有独特优势。

Pu 等人以弹性体为起电材料，导电离子水凝胶作为电极，构建了一种柔性透明摩擦纳米发电机。它可以贴于皮肤表面用作触觉传感，如图 1.30，或者覆盖在机器人表面充当仿生电子皮肤^[69]。

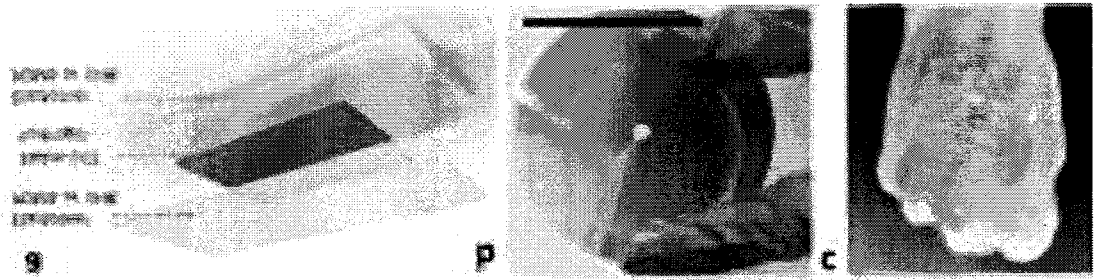


图 1.30 柔性透明摩擦纳米发电机用作触觉传感^[69]。

Figure 1.30 Flexible and transparent TENG as touch sensor^[69].

Wang 等人通过静电纺丝得到 PVA 纳米纤维薄膜，继而获得银纳米线电极。电极间用 PDMS 薄膜加以绝缘，而表面覆盖 PDMS 作为起电材料。得到透明可拉伸的摩擦纳米发电机阵列用于触觉传感^[70]。当手指或其他物体触碰时，阵列中对应部位的摩擦纳米发电机就会输出电压电流信号。摩擦纳米发电机对压力有很高的灵敏度（能感知 4.4Pa 的压力），并且可以实现多点触控传感和实时轨迹探测，如图 1.31。

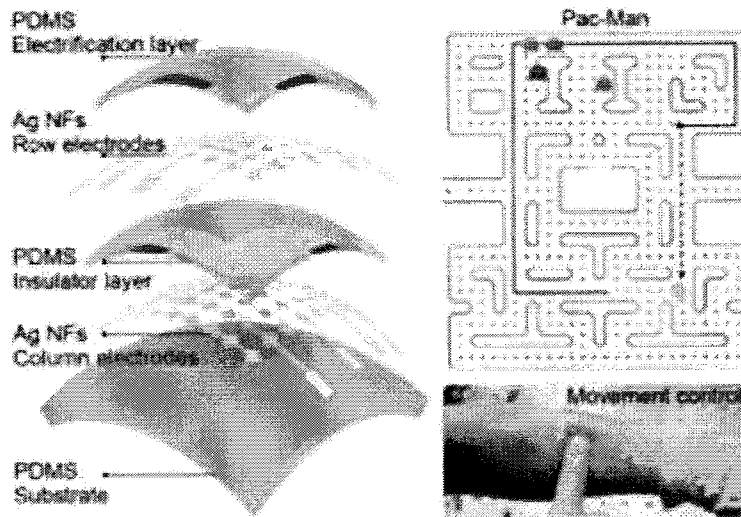


图 1.31 柔性透明摩擦纳米发电机用作压力传感于多点触控^[70]。

Figure 1.31 flexible and transparent TENG as pressure sensor and multi-point touch sensor^[70].

Lai 等人将摩擦纳米发电机集成到柔体机器人中，赋予其丰富的感知能力。由于柔体机器人全由硅胶软材料构成，传统硬质传感器无法嵌入其中。但是基于柔性摩擦纳米发电机的触觉传感和压力传感可以与肉体机器人很好的相容。作者以硅胶为起电材料，导电银屑嵌入其中当做电极构成一个单电极的摩擦纳米发电机。该发电机柔性可拉伸(100%)，对压力异常灵敏(<5 Pa)。将其集成到柔体机

机器人中充当自驱动电子皮肤，能够探测到柔体机器人靠近、抓取、释放物体的过程，如图 1.32。另外还能够感知人类的触碰。基于柔性摩擦纳米发电机的自驱动传感在柔性机器人中扮演着不可替代的作用^[71]。

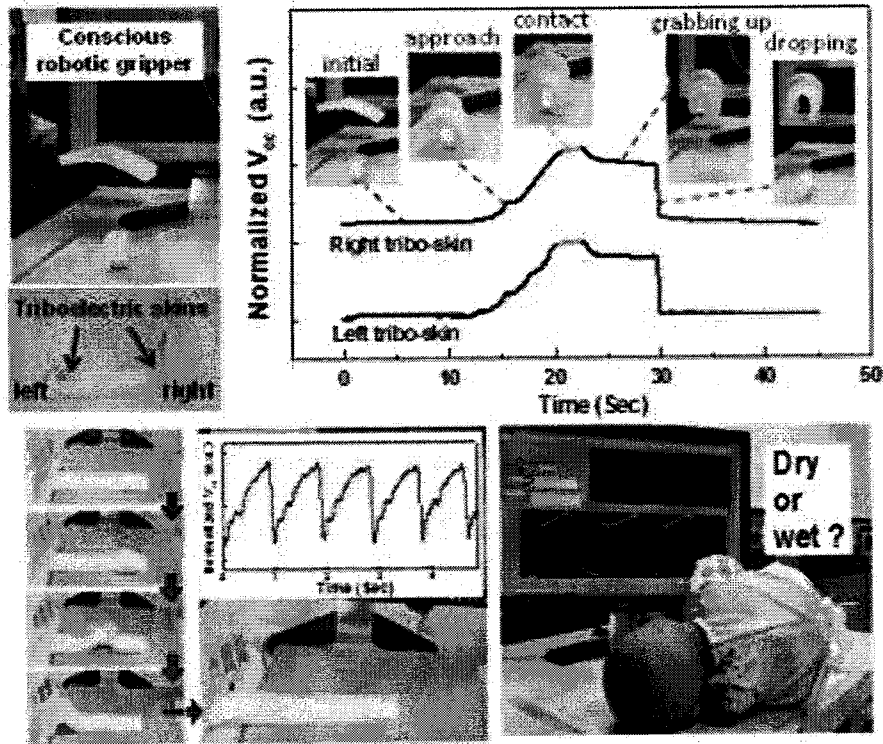


图 1.32 柔性摩擦纳米发电机的自驱动传感器在柔体机器人中的应用^[71]。

Figure 1.32 TENG based self-powered sensor and the application in soft robot^[71].

1.8 研究的内容和意义

综上所述，摩擦纳米发电机具有许多无法比拟的优点。其原理简洁，结构简单灵活，成本低，材料选择多样。摩擦纳米发电机可以应用在低频随机机械能的收集、高电压场源、自驱动传感等领域。正是这些优点，吸引了全世界的研究者们投入到摩擦纳米发电机的研究中。其中最具挑战的研究方向主要有：探索和完善摩擦起电的原理、提高输出、开发切合摩擦纳米发电机特性的应用领域。这也正是作者以下研究的出发点，具体内容如下：

1.研究了不同气氛下液态金属汞与聚合物 PTFE 的摩擦起电特性。实验发现有氧-无氧条件会导致 PTFE 带电性又负到正的转变。基于 EDS、XPS 等表征结果，提出是液态金属转移与氧化的可能解释。

2.设计了一种超高转速的无叶涡轮驱动摩擦纳米发电机 (BT-TENG), 很大的提高了发电机的输出。能够收集管内流体能量并实时驱动一个无线传感器。通过缩小尺寸成功集成到流体管道, 用作自驱动流量传感。

3. 设计了海绵/多孔硅胶摩擦纳米发电机, 用于气动柔性执行器中作自驱动压力传感和触觉传感。通过海绵, 实现了硅胶与常见材料的粘合, 制备了刚柔混合执行器。将摩擦纳米发电机集成到仿生夹手中, 当作自驱动压力传感和触觉传感, 可以实现区分不同物体的触碰和辨别抓取、释放物体的过程。

4. 将摩擦纳米发电机应用于柔性执行器中, 实现了自驱动变形传感。摩擦纳米发电机的植入并不会影响气腔气动变形过程, 但是却能感知气腔的膨胀程度与弯曲角度。摩擦纳米发电机的开路电压能很好的反应柔性执行器的整体和局部的弯曲角度。并应用在可穿戴设备与柔性机器手中, 摩擦纳米发电机的输出可以反应变形角度和运动状态。

第二章 气氛对液态金属摩擦起电的影响

2.1 引言

摩擦起电现象广泛存在于日常生活与工业生产中,但是它通常被认为是不利因素而加以抑制,因为静电放电经常导致生产事故、质量问题和设备损坏^[72]。摩擦起电的物理机理非常复杂,虽然进行了大量研究,起电机理至今仍存在很大争议^[73,74]。研究者们提出了多种可能的起电机理,包括电子转移、离子转移、化学键断裂和材料转移等^[48,75,76]。液态金属汞具有易流动和易提纯的优点,是研究摩擦起电原理常用的材料^[77-79]。而基于液态金属的摩擦纳米发电机具有非常高的功率和效率^[80]。液态金属的能够很好的自适应粗糙的固体表面,使整个表面都能均匀的带电,这大大提高了电介质表面电荷密度^[81]。

为了探究清楚液态金属与聚合物的起电特性与原理,我们在不同气氛条件下测试了液态金属摩擦纳米发电机(LM-TENG)的输出特性。通过开路电压,短路电路,转移电荷量等参数,来评估聚合物与液态金属摩擦起电的带电性质。实验发现在空气氛围下,聚合物与液态金属摩擦后都带负电。在惰性气体下,聚合物与液态金属摩擦后都带负电。并且验证了是氧气的有无决定了聚合物带电的正负。XPS和EDS等结果显示材料表面含有一层汞。基于上述实验,提出可能的解释。即无氧状态下,聚合物表面吸附一层带正电的汞离子,使得聚合物呈现正电性。有氧条件下,汞离子被氧化而呈现负电性。

2.2 实验过程

如图 2.1 所示,在手套箱中进行不同气氛的实验。液态金属置于小型烧杯中,连接到测试仪器的负极并接地。0.1mm 厚的铜箔剪裁成 3 cm 宽的长条状用作电极。电极整体被摩擦聚合物包裹,避免电极与液态金属接触造成短路。电极连接到测试仪器的正极。如图 2.1b 所示,LM-TENG 的工作原理。在外力作用下,聚合物逐渐浸入液态金属中。聚合物与液态金属因摩擦而产生电荷转移,使得聚合

物表面带上一定量正电荷。当聚合物浸入液态金属中时，电极电势降低，与液态金属之间的电势差减小，电子从电极流出，以达到平衡。当聚合物提出液态金属后，电极电势升高，与液态金属之间的电势差增大。为了平衡这电势差，电子经由外电路流入电极。其中 LM-TENG 的开路电压对应了聚合物表面的电势，而转移电荷量对应聚合物表面带电量。可以通过 LM-TENG 的输出判断聚合物表面电荷的正负和电荷量。

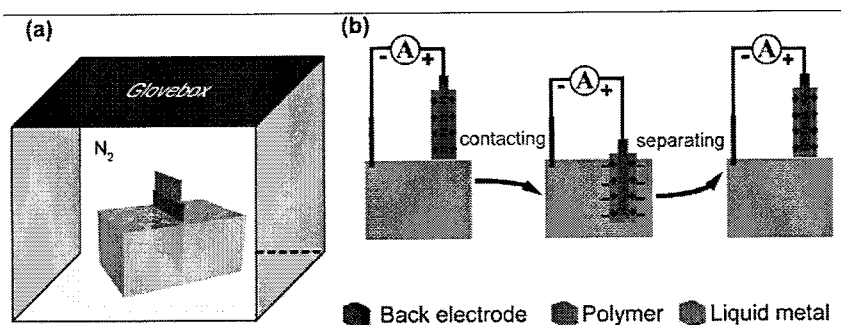


图 2.1 (a) 实验装置示意图。(b) 液态金属摩擦纳米发电机的原理。

Figure 2.1 (a) Schematic illustration of the device (b) The working mechanism of the LM-TENG.

使用示波器 (keysight DSOX2014A) $100\text{ M}\Omega$ 内阻的探头来测量 LM-TENG 的输出电压。如图 2.2a 所示，在氮气氛围下，LM-TNENG 的浸入过程的输出+300 V，提出过程-180 V（实际与液态金属摩擦的面积为 18 cm^2 ）。小插图显示了每个周期的具体过程。当聚合物浸入液态金属的过程，示波器输出负的电压信号，是电子从电极流出并进入示波器。说明浸入过程电极电势降低，对应聚合物带正电。通过电势计 simco-fmx 003 验证了聚合物表面电势为正。如图 2.2b 所示，浸入过程的电流为 $-3\text{ }\mu\text{A}$ ，提出过程的电流为 $+2\text{ }\mu\text{A}$ 。

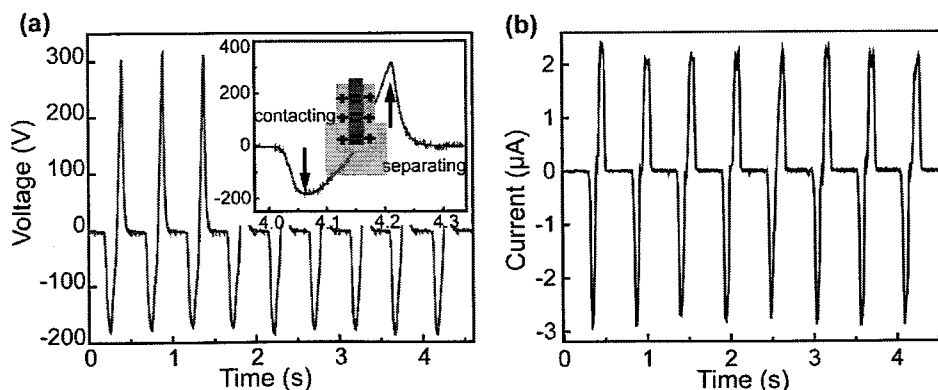


图 2.2 氮气环境下 LM-TENG 的开路电压 (a) 和短路电流 (b) 输出

Figure 2.2. The open circuit voltage, short circuit current of the TENG in the pure nitrogen

作为对比,还测试了在空气条件下的输出。按照同样的连线方式,其电压输出如下图 2.3a 所示,浸入过程电压为+180 V,提出过程电压为-370 V。小插图展示了一个周期的过程。由于聚合物带负电,在浸入的过程,电极电势上升,电子流入电极,形成正的电压、电流信号。而提出的过程,电极电势降低,导致电荷从电极流出,形成负的电压、电流信号。其短路电流如 2.3b 所示,约为 7 μA 。

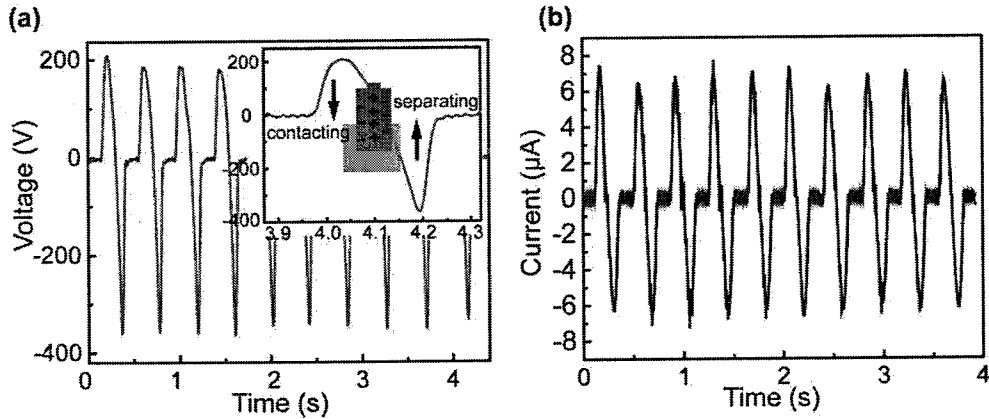


图 2.3 在空气氛围下液态金属摩擦纳米发电机的 (a) 开路电压和 (b) 短路电流输出。

Figure 2.3 (a) The open circuit voltage, and (b) short circuit current of the TENG under air.

LM-TENG 的这种现象引出两个问题: 其一是为什么电负性极强的 PTFE 在氮气条件下和液态金属摩擦后会带上正电。其二为什么气氛由氮气变为空气时, PTFE 表面上带电性会从正电变为负电。

首先,需要验证这现象是偶然的特例还是普适规律。按照摩擦序列表,选取了一系列聚合物材料在氮气条件下和汞摩擦起电,包括聚四氟乙烯 (PTFE), 聚氯乙烯 (PVC), 聚酰亚胺 (Kapton), 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 双向聚丙烯 (BOPP), 聚己二酰己二胺 (Nylon)。这些材料涵盖了摩擦序列表中的电负性材料和电正性材料。实验结果无一例外,全部聚合物表面都呈现正的电势,这说明聚合物的种类对带电的正负并没有影响。其次,使用镓铟锡液态合金在氮气条件下和以上六种聚合物摩擦,得到的结果依然是全部聚合物表面均带正电。然后,在氮气填充的手套箱中重复以上实验,所有六种聚合物在和液态金属汞或镓铟锡合金摩擦后,表面都呈现正电性。上述实验证明在惰性气体下,聚合物电介质和液态金属摩擦后都会带上正的电势。作为对比,这上述六种聚合物分别和固态金属铜和铝充分摩擦后,测试聚合物表面的电势。其结果符合摩擦序列表,即

电正性的尼龙材料带正电，而其他电负性的聚合物带负电。

把所有的实验在空气氛围下再次测试。六种聚合物和汞摩擦后，表面全部带负电，即便是电正性的尼龙材料（镓铟锡液态合金由于极易被氧化形成一层氧化物膜浮于表面没法在空气中进行实验）。而聚合物与固态金属铜和铝的摩擦结果符合序列表。结果如下图 2.4 所示：

		PTFE	PVC	Kapton	PET	BOPP	Nylon
Hg (L)	N ₂	+	+	+	+	+	+
	Air	-	-	-	-	-	-
	Ar	+	+	+	+	+	+
Galn (L)	N ₂	+	+	+	+	+	+
	Air*	/	/	/	/	/	/
	Ar	+	+	+	+	+	+
Cu (S)	N ₂	-	-	-	-	-	+
	Air	-	-	-	-	-	+
	Ar	-	-	-	-	-	+
Al (S)	N ₂	-	-	-	-	-	+
	Air	-	-	-	-	-	+
	Ar	-	-	-	-	-	+

图 2.4 分别在纯氮、镓和空气中与金属接触后，聚合物表面电荷的极性

Figure 2.4 The polarity of the surface charges on the polymers after contacting with metals in pure nitrogen, argon and air, respectively

首先应该确定是什么气体成分导致电性的转变。考虑到手套箱内的气氛与空气的主要区别在于氧气和水分。因此单独研究两种成分对起电的影响。有研究表明水蒸汽在摩擦起电过程中的作用重要而特殊^[34]。通过控制变量，研究了湿度对 LM-TENG 的影响。实验在氮气手套箱中进行，通过将液态水放在手套箱中蒸发来达到改变湿度的效果。为了排除水中溶解的氧挥发出来影响实验，所用液态水提前除氧。首先用过量的氮气吹洗，将水中溶解的氧置换出来。然后通过加热进一步将残余氧释放出来^[82]。最后少量的氧可以通过开启净化循环，来进一步

去除。调节到氮气手套箱内的相对湿度达到当地空气环境值 60% RH，静置两小时使其充分平衡。然后测试手套箱中 LM-TENG 调节湿度后的电压输出。如图 2.5 所示，增加湿度前后电压对比图。当改变湿度后的输出展示在右半边蓝色部分，依然是先负后正的输出的波形。这说明湿度改变并不会改变材料表面所带电荷的极性，仅仅是输出稍微增大，带电量增加。这表明不是水蒸气改变摩擦电荷极性。

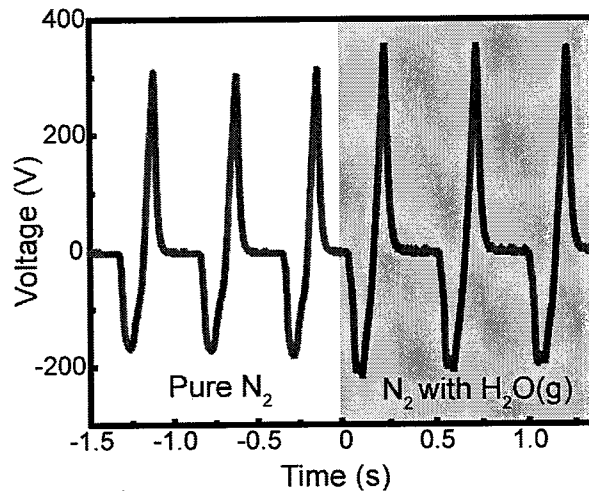


图 2.5 有无水蒸气对 LM-TENG 的输出影响

Figure 2.5 The voltage of the LM-TENG in pure nitrogen and nitrogen with H₂O (gas, 60% RH).

排除了水的影响，接下来考察氧气的效果。首先复原手套箱中纯氮气环境，通过吹洗、净化、再生，使手套箱恢复原始状态。然后将一瓶纯氧（99.99%）接在进气口，开启阀门将氧气通入原本纯氮气氛围的手套箱中。通过希玛 AR8100 氧气浓度检测仪读取手套箱中氧气含量，控制手套箱内氧气百分比和大气环境相当，也即达到 21%。然后再次测量 LM-TENG 的输出和表面电势。结果如下图 2.6 所示。当手套箱中通入氧气后，LM-TENG 的输出有了明显变化。在同样的测试方法下，其电压输出波形完全相反。这表明含氧气条件下，聚合物与汞摩擦后其表面所带电荷的极性由正电变为负电。实验证明导致聚合物与液态金属摩擦起电性质变化的原因是氧气。在有氧的氛围下，聚合物与汞摩擦后带负电；在无氧气的条件下，聚合物与汞摩擦后会带上正电。

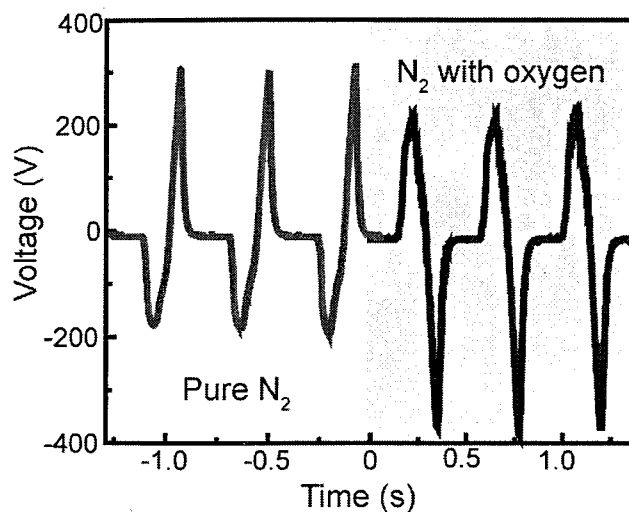


图 2.6 有无氧气对 LM-TENG 输出的影响

Figure 2.6 The voltage of the LM-TENG in pure nitrogen and nitrogen with oxygen (21%)

既然氧气的有无能改变带电的正负,变化的过程和变化点氧气浓度都值得探索。首先把手套箱清洗、净化达到初始纯氮条件。然后将氧气缓慢通入到纯氮气的手套箱中,调节里面氧气浓度。每次调节氧气含量后,静置 2 小时等待系统达到平衡。如图 2.7ab 所示,不同氧气浓度下 PTFE 与液态金属摩擦的输出。当氧气含量从 0.0 ppm 逐渐增加到 480 ppm 时,LM-TENG 的转移电荷量从+98 μC ,下降到+20 μC 。相应的,电压值也从+280 V 迅速下降然后+50 V。继续增加氧气含量到 680 ppm, LM-TENG 的转移电荷突然变为负值,达到-50 μC 。而电压也变为-90 V。之后持续增加氧气的浓度一直到 25 % (25000 ppm), LM-TENG 的电压和转移电荷量负向增加,并最终趋于稳定。

当参与摩擦的聚合物换成 PET 时,纯氮下转移电荷量为+150 μC ,开路电压为+300 V。在氧含量增加到 2000 ppm 时, PET 表面电性改变并且电荷量急剧变为-300 μC ,电压也变为-500 V。之后氧气含量继续增加,电压输出和转移电荷量趋于稳定。Kapton 也具有与 PET 类似的变化过程。可以看出,在转变点附近氧气浓度的轻微变化都可以导致材料表面带电正负性急剧的转变。这为 LM-TENG 用作氧气传感提供了基础。可以将 LM-TENG 用在要求无氧的环境中监测氧气的变化。还可以将多种材料组成阵列,利用它们带电性的转化点不同来做到不同浓度的传感。

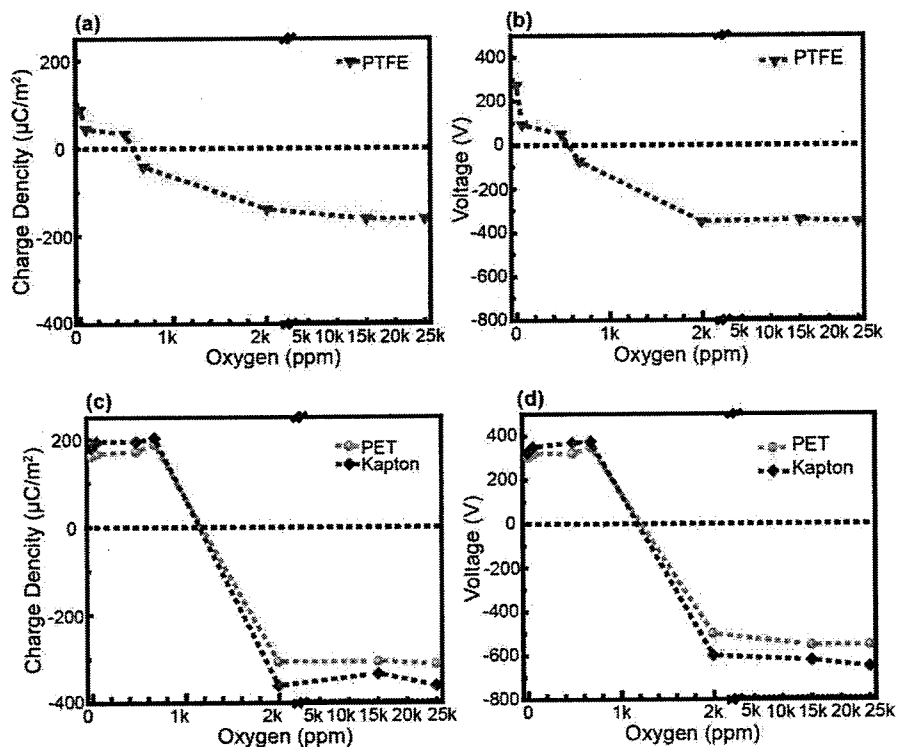


图 2.7 随着氧气含量变化，LM-TENG 的电压和电荷量的变化

Figure 2.7 The influence of oxygen concentration on the transferred charge and the open-circuit voltage of the LM-TENG.

当氧气浓度在转变点附近时，LM-TENG 的电压变化过程如图 2.8。可以看出，原本的 PTFE 自身带有负电，而与液态金属摩擦后表面负电减少正电荷开始积累。其电压输出的尖峰上一开始只有一个小凹陷，之后凹陷越来越大，直到波形紊乱无法判断。此时聚合物表面总体趋于中性。

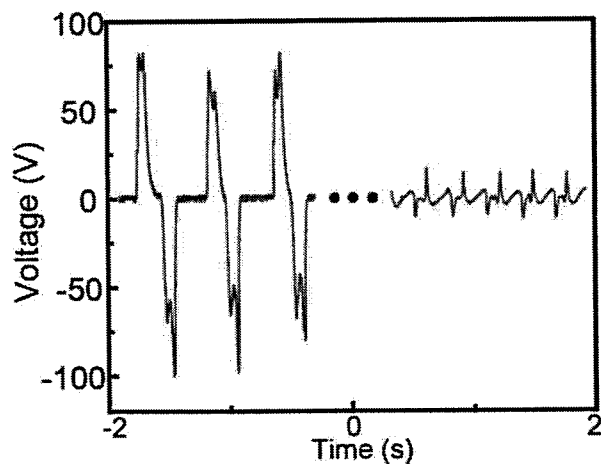


图 2.8 当氧气含量在电性转变点附近是输出变化过程

Figure 2.8 The voltage change process when the oxygen concentration at the transition point

为了研究清楚聚合物与汞的摩擦起电原理,利用不同的仪器对与汞摩擦后的 PTFE 样品进行了表征。首先利用扫描开尔文力显微镜 (SKFM) 模块从微观层面考察表面带电情况。将 PTFE 溶液在铝箔上甩胶,然后热成型得到 $4\ \mu\text{m}$ 厚的 PTFE 膜。分别在氮气环境和在空气环境,将 PTFE 与汞摩擦,然后用 SKFM 扫描表面电势。在膜上任选一个 $5\times 5\ \mu\text{m}^2$ 的微区进行电势成像。由图 2.9a 看出,在氮气环境下与汞摩擦后,PTFE 表面相对电势约为 $+7.5\ \text{V}$ 到 $+9.5\ \text{V}$ 。而在空气环境下与汞摩擦后,PTFE 表面相对电势分布在 $-6\ \text{V}$ 到 $-8\ \text{V}$ 之间 (图 2.9b)。

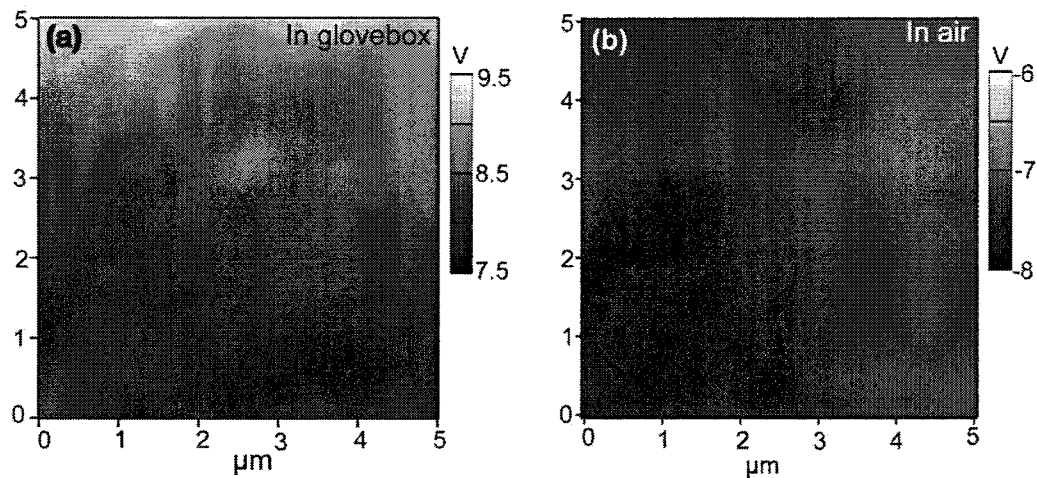


图 2.9 SKFM 表征 PTFE 表面电势 (a) 在手套箱中与汞摩擦后。(b) 在空气中与汞摩擦后
Figure 2.9 SKFM mapping the electrostatic distribution of the PTFE after contacting with mercury in the nitrogen (a) and in air (b) condition.

其次通过能谱仪 (EDS) 分析 PTFE 表面的材料成分变化。除了 PTFE 膜本身所具有的 C、F 元素外,还发现了汞元素的信号。如图 2.10a 所示,在氮气环境下与汞摩擦后的 PTFE 的表面 EDS 扫描图。整个 PTFE 表面都有汞的信号。同样的,对在空气中与汞摩擦后的 PTFE 膜进行 EDS 面扫描。结果也是 PTFE 表面密布汞元素。这说明摩擦以后,汞转移到了 PTFE 表面。这和汞是液体有关,汞离子间松散结合,可变形可流动,更容易转移吸附到其他材料表面。

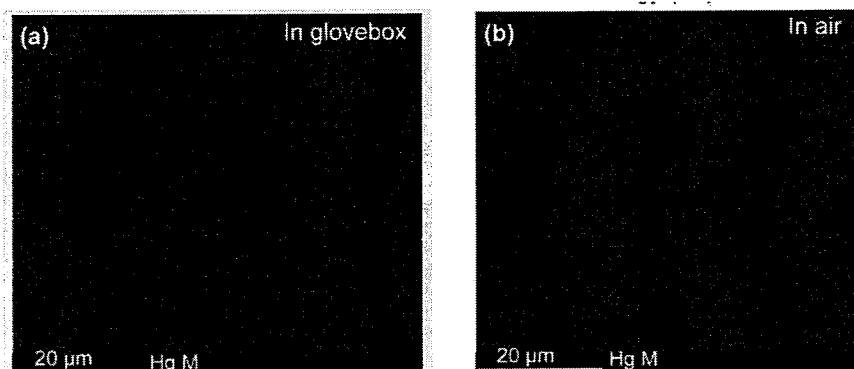


图 2.10 EDS 分析得到汞在 PTFE 的材料表面的分布。

Figure 2.10 EDX analysis of the PTFE after contacting in the nitrogen and in air.

另外，对上述两类 PTFE 表面进行了 X 射线光电子能谱分析 (XPS)。其中元素 C、O、F 元素的 XPS 谱线基本重合，区别在于 Hg 元素的能谱。如图 2.11

(a) 为氮气氛围下与汞摩擦后 PTFE 表面的 XPS 谱，图 2.11 (b) 为在空气氛围摩擦后 PTFE 表面的 XPS 值。双峰形状符合 Hg 的自旋轨道劈裂。分峰后得到结合能较低的原子态 Hg^0 (绿线) 和能量较高的离子态 Hg^{+2} (红线)。在空气条件下， Hg^{2+} 的结合能稍微高于氮气条件下，约为 0.2 eV。这很可能是因为空气条件下 Hg^{2+} 是以更稳定的氧化物形式存在^[83]。

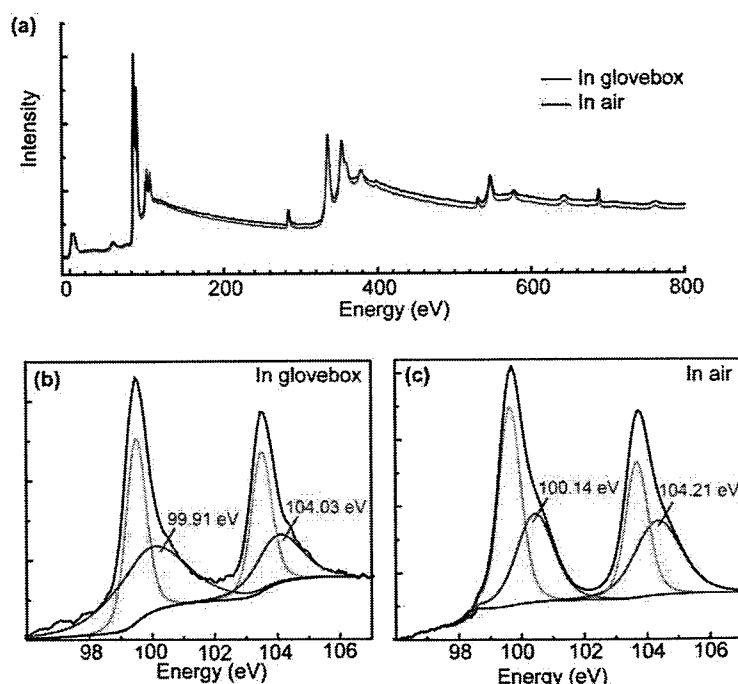


图 2.11 PTFE 在于汞摩擦后的 XPS 图谱。

Figure 2.11 High resolution XPS data spectra of the PTFE surface that was contacted with mercury in the nitrogen and air condition

2.3 实验解释

综上，聚合物与液态金属的摩擦起电试验发现：无氧氛围下所有的聚合物与液态金属摩擦后都带正电。含氧条件下，所有的聚合物与汞摩擦后都带负电。另外从 EDS 和 XPS 分析可得到，液态金属转移吸附在材料表面，液态金属价态有区别。基于此，我们提出可能的解释。在无氧条件下，聚合物与液态金属接触摩擦。由于液态金属的流动性，可以很好的浸润聚合物材料表面并且通过物理吸附覆盖整个聚合物表面。这层吸附的正离子使得聚合物统一呈现正电势，如图 2-12a b 所示。而在有氧条件下，聚合物与液态金属接触摩擦后，同样会吸附一层液态金属的正离子。但是高价态的正离子很活泼，遇到氧后迅速与之结合形成氧化物团簇。因此变成一层电负性的金属氧化物覆盖材料表面，使得所有聚合物统一呈现负的电势。如下图 2-12c d 所示。

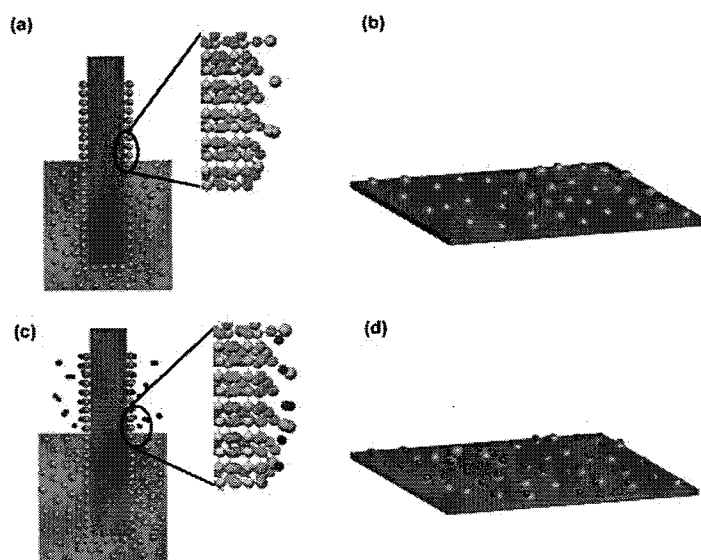


图 2.12 液态金属起电原理示意图。

Figure 2.12 Illustration of the proposed mechanism

2.4 本章小结

本章介绍了聚合物与液态金属在不同气氛下的摩擦起电实验，实验过程和內容总结如下：

(1) 两个新现象：聚合物在无氧条件下和液态金属摩擦，聚合物表面会带上正电；聚合物在有氧条件下和汞摩擦，聚合物表面会带上负电。

(2) 验证现象的普遍性：选用了 6 种聚合物，2 种液态金属和 2 种固态金属，3 种气体氛围，做了 72 组交叉实验。验证了这种现象是普遍的。

(3) 仪器表征发现液态金属转移到了材料表面。

(4) 提出了可能的解释：金属离子吸附在材料表面导致材料带正电。而正离子被氧化则带电变负。

第三章 气动涡轮摩擦纳米发电机与自驱动流量传感

3.1 引言

气体的流动非常常见，蕴含丰富的能量。传统收集气流能量的方案是使用涡轮机带动电磁发电机，通过叶片将流体的动能转变为线圈的转动。但是涡轮机的叶片直接承受很大的冲击力，而且叶片形状需要符合流体力学，这对于材料强度和设计制造要求非常高^[84]。

分布式微纳能源的收集要求简单、便携、经济、效率高。无叶涡轮与摩擦纳米发电机的结合是一个很好的解决方案。无叶片涡轮由很多光滑圆盘同轴、平行堆叠而成，圆盘之间通过垫片留下极小的间隙。流体从入口切向流进，流经圆盘间隙，最后从出口流出。由于流体粘性剪切力的存在，流体会将动量传递到圆盘上，驱动无叶涡轮机。圆盘越薄、间隙越小、层数越多则涡轮的输出越好^[85,86]。这种无叶涡轮具有结构简单、对材料要求低、转速高、可操控性强等优点。可以高效的将流体动能转变为轴的转动^[87-89]。摩擦纳米发电机（TENG）可以将这种轴功转化为电能。TENG 具有很多优点，比如结构简单，经济，效率高，选材广等，非常适合用于自驱动传感物联网和分布式微能源收集中^[90-92]。

无叶涡轮驱动的摩擦纳米发电机（BT-TENG）可以很好的用于流体能量收集与自驱动流量传感。无叶涡轮将流体动能转化为轴的高速旋转，然后驱动 TENG 输出电能。当入口气压为 48 kPa 下，BT-TENG 的转速达到 8000 rpm。得益于高速旋转，BT-TENG 的短路电流达到 63 μA ，功率为 3.6 mW。一个无叶涡轮可以带动多个 TENGs。通过将 6 个 TENGs 同轴堆叠，得到并联后短路电流达到 180 μA ，输出功率增加到 15 mW，这个功率足以驱动常见无线传感设备。作为应用演示，BT-6TENGs 可以连续驱动无线运动传感器，并且将收集到的运动数据通过蓝牙实时传输到手机上。无叶涡轮的转速和入口处流体压强以及管内流量等参数相关，所以 BT-TENG 的电流输出能直接反应入口压强和流体的流量，可以充当自驱动流量传感。通过 3D 打印的小型 BT-TENG，其短路电流与流量呈现很好的线性。这在水、气、油管道，液压机器，气动柔性机器人等方面有重要

应用。

3.2 制备和测试方法

3.2.1 无叶涡轮的制备

通过激光切割机将 0.3 mm 厚的钢片切割成涡轮用的圆片，直径为 72 mm。圆盘中心有一个直径 5 mm 的孔用来固定轴，轴的周围分布 4 个小圆孔用作气体出口。圆盘的最边缘均匀分布 5 个直径为 1 mm 的小孔，用来固定垫片和限制位置。小垫片的厚度是 0.3 mm，内径 1 mm，外径 1.5 mm。圆片与垫片周期堆叠构成转子。具体过程为：圆片平放，边缘五个小孔处同轴放好垫片，然后将第二片圆片堆叠上去。在第二圆盘的小孔处同轴放好垫片，再堆叠第三层圆盘，如此反复得到想要的周期层数。最后通过插销将垫片与圆盘固定，并将轴固定到中心，得到无叶涡轮的转子。而外部边框用亚克力通过激光切割机切割而成。无叶转子通过轴承固定在框架上，框架通过螺丝组装固定好。

用于流量传感的小型无叶涡轮机完全通过 3D 打印得到。构成转子的圆片厚 0.7 mm，直径 20 mm。以 0.3 mm 的间隙重复 10 个周期，总厚度 10 mm。

3.2.2 摩擦纳米发电机的制备

摩擦纳米发电机的电极由 PCB 制成。在 1.6 mm 厚的玻璃纤维板上沉积 2N 份弧度为 π/n 的扇形，按圆周排列拼成一个圆，按相间的扇形并联成一组，分成 AB 两组电极，其中心有一个 8 mm 圆孔用于透过转轴。电极板固定在无叶涡轮的外框上。自由转动电介质盘的基底是 0.3 mm 厚的玻璃纤维板，通过激光切割机切成圆形，中间切割一个 5 mm 的孔，用于固定在转轴并随轴转动。在转盘上粘贴一层 80 μm 厚的 PTFE 薄膜。通过刻刀划成与电极相同的扇形，留下相间扇形的一组 PTFE 来构成周期结构。如图 3.1 所示，BT-TENG 的 3D 模型图与无叶片涡轮转子实物图和 TENG 的实物图。

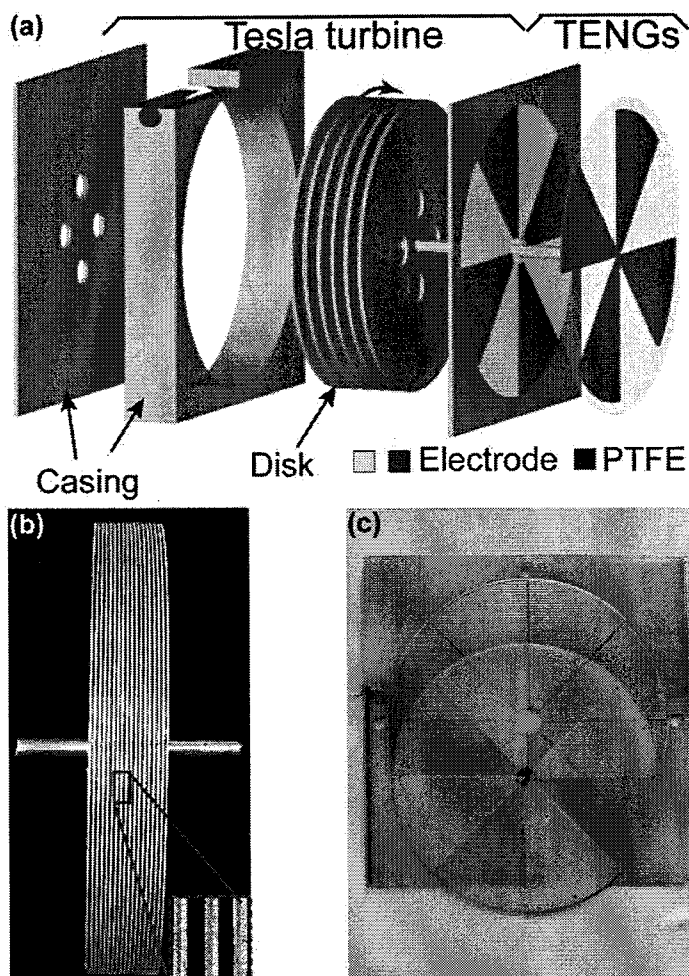


图 3.1 (a) BT-TENG 的模型图。(b) 无叶涡轮转子实物图。(c) 摩擦纳米发电机实物图

Figure 3.1 (a) Illustration of the BT-TENG. (b) photograph of the rotator. (c) Photograph of the TENG.

3.3 实验和结果分析

BT-TENG 的开路电压、短路电流和转移电荷量等参数通过静电计 (Keysight 6514) 测试得到。摩擦纳米发电机的电学输出频率通过单位时间内的周期计算得到。无叶涡轮的转速通过激光转速测试仪读取。一台空气压缩机提供测试所需的压缩空气。通过减压阀调节不同气压, 并读取气压值。浮子流量计用于测量管道内的流量用作标记。

3.3.1 涡轮摩擦纳米发电机工作原理

气体从边框切向流入内腔, 流经转子圆片间的缝隙, 向中间的出气口排出。

由于存在切向速度和边框的限制，气体会按照螺旋线旋转着流向出口。而气体与圆片间存在边界层，这种剪切粘性力将流体的动量传递到圆片上，带动圆片与流体一起旋转。如图 3.2 所示流体在两个圆盘间流动的 COMSOL 模拟图。红色螺旋状流线表明流体的流动路径。截面图展示了速度边界层。

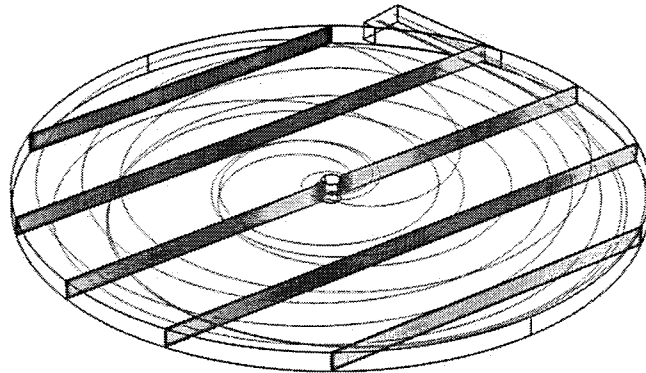


图 3.2 转子间隙内的流体模拟图

Figure 3.2 COMSOL simulation of the fluid inside the plate

无叶涡轮的转动通过轴传递给摩擦纳米发电机使电介质 PTFE 转动。在初始状态，PTFE 扇形位于电极 A 的正上方，处于重叠状态。随着轴的转动，PTFE 向电极 B 滑去，直到与电极 B 完全重叠，如图 3-3a 中过程 (I) 到 (III) 所示。然后再从电极 B 滑向电极 A，过程类似。开路状态的电势分布由 COMSOL 模拟得到，如图 3.3b 所示。

摩擦纳米发电机的具体发电原理是摩擦起电与静电感应的耦合。PTFE 与电极摩擦后会带上负电荷。初始状态下，PTFE 位于电极 A 上方，由于电极 A 接地，电势始终为零。电极 B 远离带负电的 PTFE，电势略小于零。当 PTFE 向 B 电极滑动，B 电极的电势降低，与 A 电极的电势差变大。当 PTFE 完全位于 B 电极上方时，B 电极电势降到最低，AB 电极的电势差达到最大，对应最大开路电压。当 PTFE 继续由电极 B 滑向电极 A，电极 B 的电势增大到接近零，电势差变小。这两步构成完整的一个电压输出周期。当 AB 电极处于短路状态下，就会得到 TENG 的短路电流。根据上述开路电压的原理，当 PTFE 由电极 A 由电极 B 滑动时，电极 B 的电势下降。为了平衡电势变化，电子将会从电极 B 流向电极 A，形成电流输出。当 PTFE 从电极 B 继续滑动到电极 A 时，电势差变小，电荷重新倒流回电极 B，形成一个反向的电流。

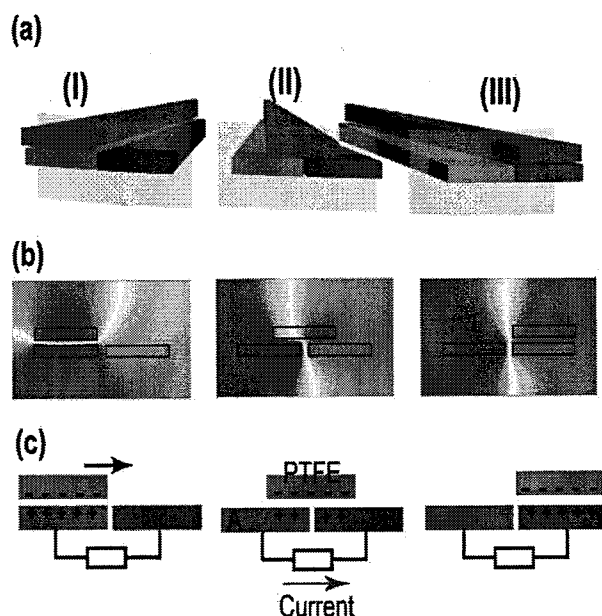


图 3.3 旋转式摩擦纳米发电机的工作原理。(a) 3D 模型图。(b) COMSOL 仿真电势分布和变化。(c) 发电原理图

Figure 3.3 The principle of the TENG. (a) The 3D model of the electrodes and dielectric. (b) COMSOL simulation of the potential distribution. (c) The illustration of the working principle of the TENG.

3.3.2 摩擦纳米发电机的输出

使用一台空气压缩机来驱动 BT-TENG，以便测试其电学输出性能。使用减压阀调节气压到 30 KPa，这个压力下 BT-TENG 工作较平稳。此处使用的 TENG 扇形电极弧度为 π 。TENG 的开路电压和短路电流输出如图 3.4a b，其开路电压达到了 230 V，短路电流为 15.5 μA 。对电流曲线在 1 s 时间内积分得到数学面积为 9.05，也即平均电流达到 9.05 μA ，接近峰值电流的 60%。通过单位时间内电信号的周期数推算出 BT-TENG 的工作频率为 125 Hz。而无叶涡轮的旋转频率测试得到为 7500 转每分 (rpm)，比其他文献报告的快了接近 10 倍[93][94]。另外，测试了不同外接电阻下 BT-TENG 的输出性能。当电阻从 100 Ω 增加到 1 M Ω 的过程中，电阻两端电流稳定在 16 μA 附近，变化不大。在 1 M Ω 到 100 M Ω 之间，电流急剧下降，最后在电阻为 1G Ω 时趋于 0 μA ，如图 3.4c。通过计算得到不同电阻下 BT-TENG 的输出功率，在电阻为 6 M Ω 时，功率达到极大值，约为 0.9 mW，如图 3.4d。

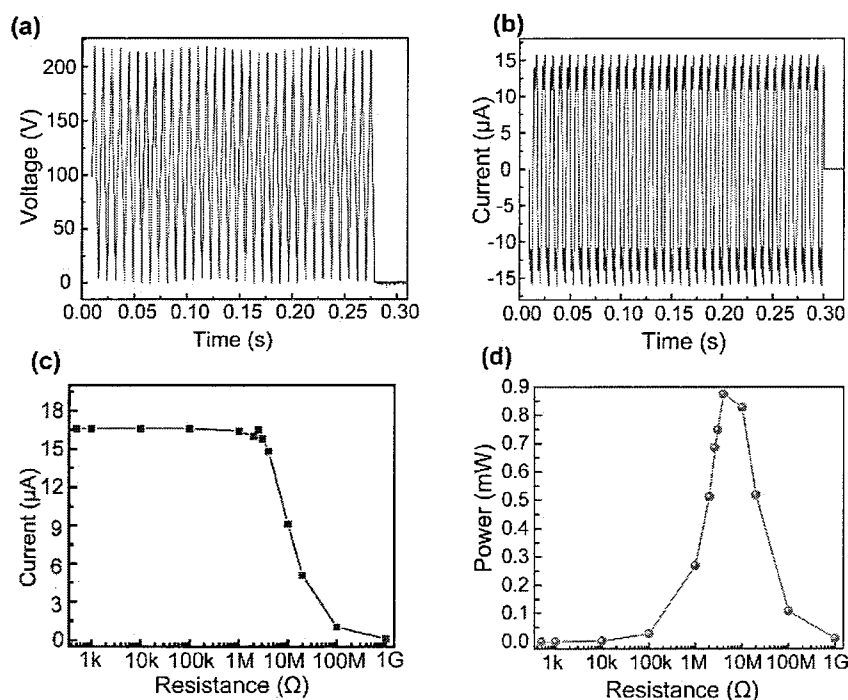


图 3.4 BT-TENG 电学性能。(a)开路电压。(b)短路电流。(c)电流随电阻变化。(d)匹配电阻。

Figure 3.4 Electrical output performance of the BT-TENG. (a) Open-circuit voltage. (b) Short-circuit current. (c)(d) Load matching test.

另外还研究了入口处气压对 BT-TENG 的影响。气压的变化通过调节减压阀来实现。当阀门逐渐开启，气压缓慢增加。气压较低时，BT-TENG 不旋转。当气压达到 10 kPa 时，BT-TENG 开始转动，其转速仅为 204 rpm。进一步增加气压到 12.5 kPa，转速突然增加到 2040 rpm。随着气压继续增加，转速稳步增加。直到气压达到 48 kPa 时，BT-TENG 转速达到 7500 rpm（如图 3.5a 所示）。此时已经达到 BT-TENG 的机械强度极限。进一步增加气压，虽然 BT-TENG 的转速可以提高到 12000 rpm，但是会导致旋转非常不稳定，亚克力外框容易损坏。

不同气压下的短路电流展示在图 3.5b。同样，随着气压增加，短路电流从 0.46 μA 迅速增加到 5 μA，随后稳步增加直到 19.5 μA。短路电流与转速直接相关，通过线性拟合，得到转速 R (rpm) 与电流 I (μA) 的关系为

$$I = 0.0026 \times R - 0.2036 \quad 1$$

其次，根据伯努利方程：

$$p + \rho g z + \frac{1}{2} \rho v^2 = C \quad 2$$

压强 p 与流速的平方成正比，而在此，流速与转速正相关。BT-TENG 转速

的平方与入口压强可以用直线很好的拟合，如图 3.5d 所示。这为 BT-TENG 作为流量传感奠定基础。

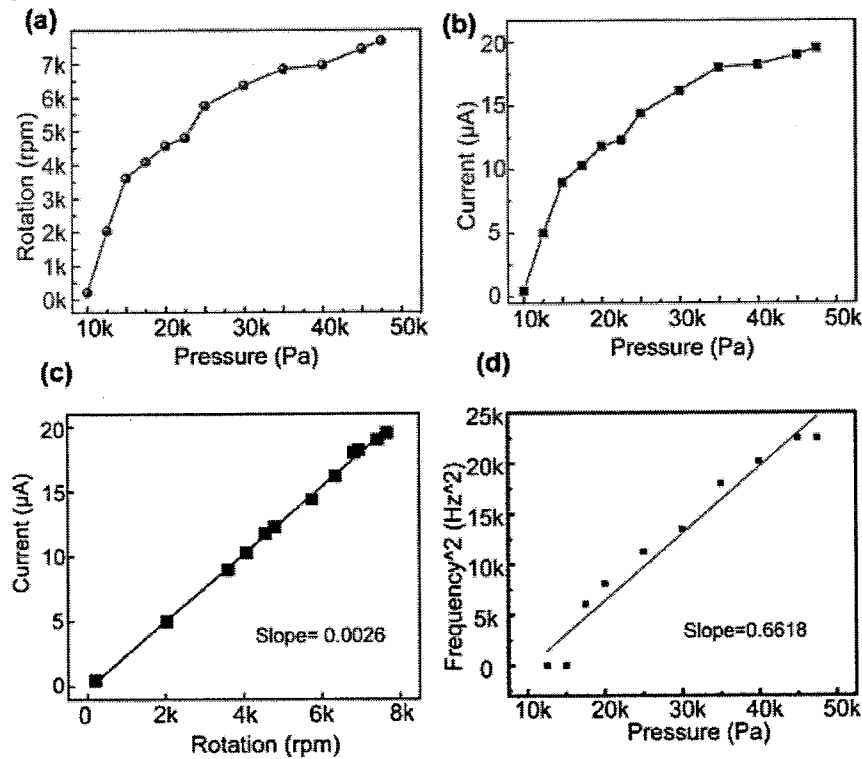


图 3.5 气压对输出的影响。(a) 不同气压下的转速。(b) 不同气压下的短路电流。(c) 转速与电流的线性拟合。(d) 转速 d 的平方与压强的关系。

Figure 3.5 output performance under different gas pressure. (a) Rotation speed under different pressure. (b) Current output under different pressure. (c) Current versus rotation speed. (d) rotation squared versus pressure.

另外。测试了电极形状对摩擦纳米发电机输出的影响。分别将电极和 PTFE 分割成 2、4、8、16、32 个周期，然后测试其电学输出。如图 3.6 所示。随着周期的增加，摩擦纳米发电机的工作频率相应的按照倍数增加，导致短路电流按照相应的倍数增加。但是随着周期增加，电极和 PTFE 越细，边界效应导致转移的电荷量逐渐减小，从 68 nC 下降到 38 nC。开路电压也相应的变小，从 210 V 变到 60 V。边界效应导致的开路电压的变化也可以从 COMSOL 仿真图中看出，随着周期增加，两个电极间最大电势差分别从 60 kV 降低到 0.9 kV。仿真为理想状态，数值仅作为参考。通过测试不同周期下的匹配电阻得到最大输出功率。当周期为 8 时，BT-TENG 短路电流为 60 μA，开路电压为 135 V。在匹配电阻为 3 MΩ

时，输出功率最大达到 3.6 mW。以下实验将使用优化后的 8 个周期的 TENG。

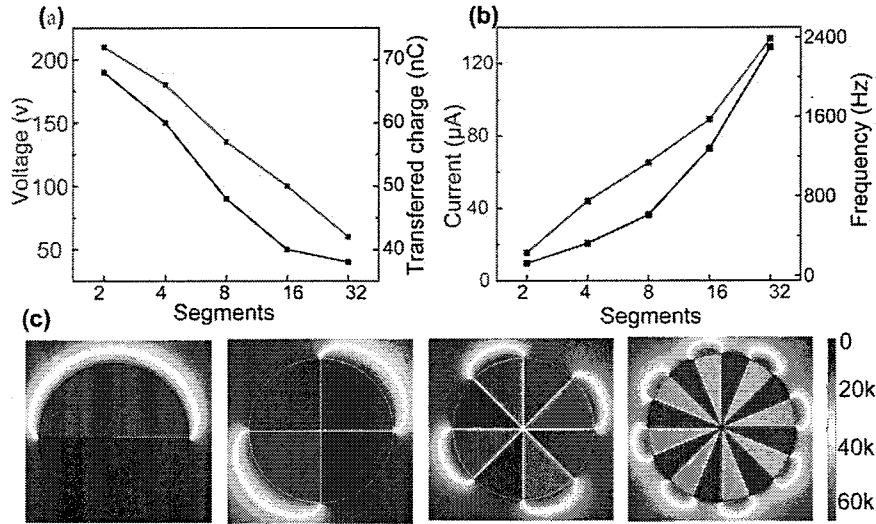


图 3.6 电极细分周期数对 TENG 输出的影响。(a) 开路电压和转移电荷量，(b) 电流和电学频率与周期数的关系。(c) COMSOL 仿真电势分布。

Figure 3.6 (a) The open circuit voltage and transferred charge of the BT-TENGs when the electrode was divided into different segments. (b) The short-circuit current and the working frequency of BT-TENGs when the electrode was divided into different segments. (c) The COMSOL simulation of the potential distribution.

涡轮的转子设计对摩擦纳米发电机的影响非常巨大。转子的层数和转子的直径是两个主要影响因素。首先研究了不同圆片层数对输出性能的影响。分别制作了圆片层数为 5、10、15、20 的四种转子。结合上面最优化后 8 周期的摩擦纳米发电机。得到短路电流如图 3.7 所示。当转子仅 5 层圆片时，BT-TENG 轻快转动。但是由于层数较少，提供动力不足，导致转速较慢，仅为 5250 rpm，短路电流只有 42 μA。当转子有 10 层圆片时，涡轮能提供足够动力，带动 TENG 以 8000 rpm 快速旋转，短路电流为 60 μA。继续增加圆盘的数量到 15 和 20 个，BT-TENG 的输出降低。这主要是因为圆片层数太多导致转子整体变重，阻力变大，转速下降导致输出降低。

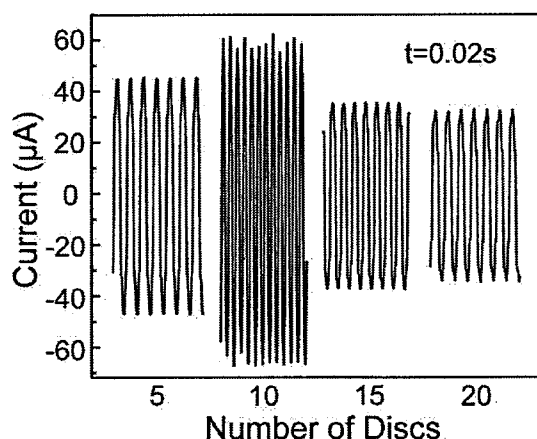


图 3.7 圆盘转子数对电流输出的影响

Figure 3.7 Output current under different number of discs

其次是转子的大小对输出也有很大的影响。制作了三种尺寸的转子，半径分别是 12 mm，24 mm，36 mm。TENG 和对应的转子一样大小。如图 3.8 所示，12 mm 的 BT-TENG 短路电流为 6 μA ，频率为 2400 Hz。而 24 mm 的 BT-TENG 短路电流提高到 20 μA ，虽然工作频率降低了，但是面积变大了 4 倍所致。36mm 的 BT-TENG 电流为 60 μA 。小尺寸的 BT-TENG 对流量更加敏感，适合较小流量时的能量收集与传感。

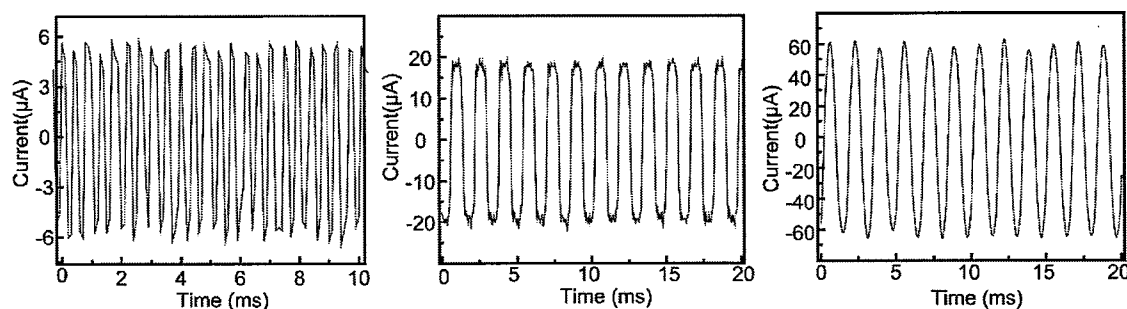


图 3.8 不同尺寸 BT-TENG 的电流输出。(a) (b) (c) 分别对应半径为 12、24、36 mm 的 BT-TENG。

Figure 3.8 Current output of different sizes BT-TENG. (a) (b) and (c) correspond to BT-TENG with radii of 12, 24 and 36 mm respectively.

实验研究了 BT-TENG 在高转速下输出性能的稳定性。入口气压设置为 48 kPa。当阀门开启后，BT-TENG 以非常高的加速度在 12 s 内就加速到最快状，达到 8000 rpm，而短路电流也从 0 μA 迅速上升到 60 μA 。之后，只要入口气压保持稳定，BT-TENG 的转动和输出就能保持稳定。在工作了 4 分钟后，关闭气体

阀门。BT-TENG 在惯性和摩擦阻力共同作用下缓慢减速，直到 60 s 后才完全停止，如图 3.9。根据角加速度定义和牛顿力学公式的两种计算方法：

$$\alpha = \frac{\Delta\omega}{\Delta t} \quad 3$$

$$\alpha = \frac{M}{I} \quad 4$$

在减速阶段，BT-TENG 仅在摩擦力产生的扭矩 M_f 作用下，用时 60s 从最大转速 8000 rpm 减小到零，假设 BT-TENG 的总转动惯量为 I_0 。那么阻力扭矩可以表示为：

$$M_f = \alpha I_0 = \frac{\Delta\omega}{\Delta t} I_0 = \frac{8000 \times 2\pi}{60} I_0 \quad 5$$

而在加速阶段，BT-TENG 在驱动力产生的扭矩 M_d 和摩擦阻力扭矩 M_f 的共同作用下，用时 12 秒从速度为 0 加速到 8000 rpm，总转动惯量依然为 I_0 。那么：

$$M_d - M_f = \alpha I_0 = \frac{\Delta\omega}{\Delta t} I_0 = \frac{8000 \times 2\pi}{12} I_0 \quad 6$$

可以得到驱动力扭矩 M_d 约为摩擦力扭矩 M_f 的 6 倍。这说明最优化后的无叶涡轮有足够的动力，可以带动至少 6 个 TENG 转动。

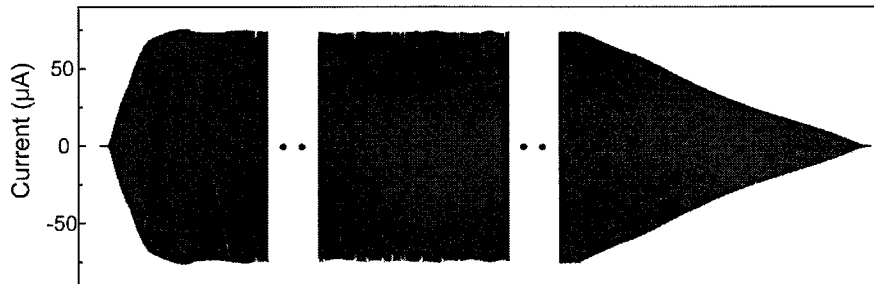


图 3.9 稳定性测试

Figure 3.9 The durability test of the BT-TENG.

为了验证上述结果，逐渐增加 TENG 的个数。如图 3.10a 所示，将多个 TENG 同轴堆叠。其中电极板通过螺杆螺母固定在涡轮的边框上，并与底下一层留有 5 mm 的空隙，避免相互干扰。而 PTFE 层固定到轴上与之转动。调整好每个 TENG 电极和 PTFE 的位置，以保证工作时相位匹配。将所有 TENGs 的输出直接并联以提高电流。如图 3.10b 所示，当 TENGs 的数量从一个增加到两个、三个时，总短路电流分别是 50 μ A、100 μ A、150 μ A。总电流基本按照倍数增加，平均到每个 TENG 的短路电流保持为 50 μ A。当 4 个 TENGs 集成在无叶涡轮上面时，

总短路电流增加到 $164 \mu\text{A}$ ，平均每个 TENG 的短路电流降低到 $41 \mu\text{A}$ 。这主要是因为随着 TENGs 数量的增加，摩擦阻力增加，导致转速下降所致。之后继续增加 TENG 的数量，当 6 个 TENGs 集成到涡轮上时，总输出短路电流最大，达到 $180 \mu\text{A}$ 。但是平均每个 TENG 的输出仅有 $30 \mu\text{A}$ ，主要因为此时转速已经减小很多。当增加到 7 个 TENGs 时，器件已经无法转动工作。说明 7 个 TENGs 产生的阻力已经大于无叶涡轮能提供的动力，这和前面计算结果相符合。以下使用 BT-6TENGs 做测试。由于是并联输出，其开路电压微小增加到约 155 V （如图 3.10c 所示）。BT-6TENGs 在匹配电阻为 $3 \text{ M}\Omega$ 下输出功率最大，达到 15 mW （总体尺寸为 $10 \times 10 \times 5 \text{ cm}^3$ ）。经过 20:1 的变压器进行降压处理后，输出电压降为 6 V （如图 3.10d 所示）。再经过全桥整流后，电流达到 1.5 mA ，如图 3-10e 所示。这可以在 50 秒内将一个 1 mF 的电容器充电到 4 V （如图 3.10f）。

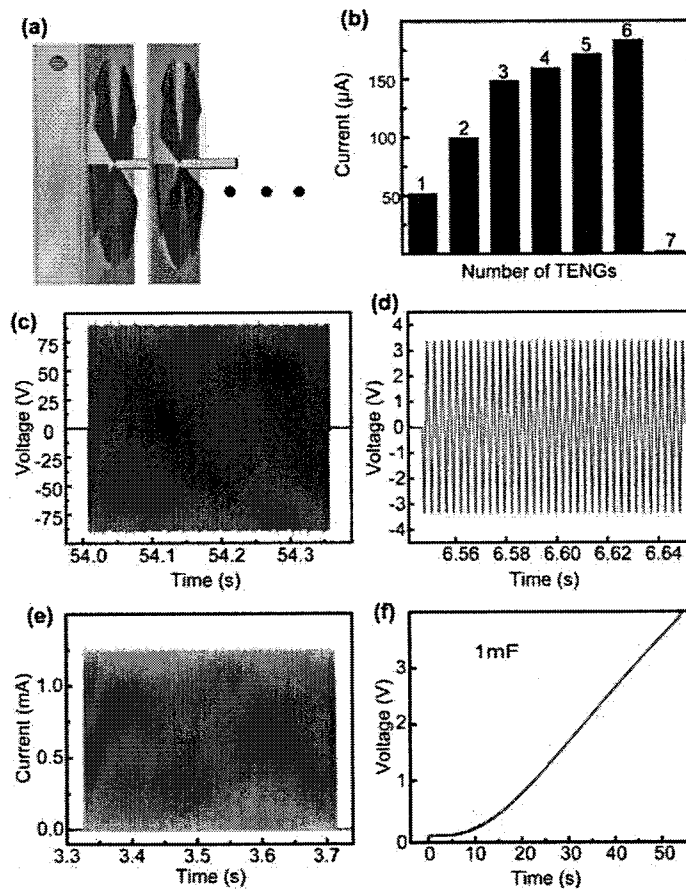


图 3.10 多个 TENGs 集成到单个无叶涡轮上的输出。(a) 示意图。(b) 总电流随 TENGs 个数的变化。(c) BT-6TENGs 的开路电压。(d) 降压后的电压。(e) 降压整流后的电流。(f) 充电容器的电压。

Figure 3.10 Output performance when multiple TENGs integrated into a bladeless turbine. (a) Illustration of BT-TENGs. (b) The short-circuit current of multiple TENGs. (c) Voltage of BT-6TENGs and (d) voltage after step-down. (e) short-circuit current of the BT-6TENGs after step-down and rectified. (f) Voltage of capacitor charged by BT-6TENGs.

3.3.3 能量收集与自驱动流量传感

实验表明 BT-6TENGs 的输出功率足够高，与小型电子设备的功耗相当。作为应用演示，以 BT-6TENGs 带动无线运动传感器工作。如图 3.11a 所示，为系统电路图。BT-6TENGs 的输出按照同相位并联后，经过一个 20:1 的变压器降压；再用一个全桥整流器对其进行整流。然后连到一个 4.7 mF 的电容，用于削峰填谷和储能。最后连接到无线运动传感器。整个系统的实物图如 3.11b 所示，左边是 BT-6TENGs、变压器、整流桥、电容、蓝牙计步器；右边手机安装好对应的 app 应用，用于接收运动数据。一开始，传感器处于关机状态。开启气阀，BT-6TENGs 开始工作，在 180 秒内将 4.7 mF 的电容充电到 3.5V。当电容电压达到器件工作电压以后，开启传感器。开启瞬间，传感器启动消耗电能，电容电压下降约 0.5 V。传感器开始并工作收集运动信息，这期间消耗少量电能。由于 BT-6TENGs 的功率高于传感器消耗的功率，电容电量和电压缓慢增加。每隔 10 秒，蓝牙唤醒并发送一次信号到与之连接的手机 app 里面。发射信号过程消耗大量能量，导致电容电压快速下降约 0.1 V。接着蓝牙休眠，BT-6TENGs 输出大于消耗，电容电量和电压回升。整个过程如图 3.11c 所示，小插图显示了电容电压以 10 秒为周期起伏，这正是蓝牙发射的周期。电容电压曲线还有一个大约 300 秒的长周期起伏，这主要是因为空气压缩机提供起源不稳定所致。运动数据通过手机 app 可以实时显示。图 3.11d 为手机端 app 的截图，其显示传感器已经振动了 292 次。压缩气体广泛存在工业生产中，该实验演示了 BT-6TENGs 用于回收压缩气体能量来驱动传感器的可能性。

除此之外，日常生活中有大量的蒸汽产生，如果加以回收利用，可以为偏远地区提供应急电能。如图 3.12 所示，一个热水壶产生的蒸汽可以带动一个 BT-TENG。其短路电流达到 30 μ A（如图 3.12b），开路电压为 130 V。蒸汽驱动的 BT-TENG 能点亮一个手电筒，作为应急光源（如图 3.12c）。

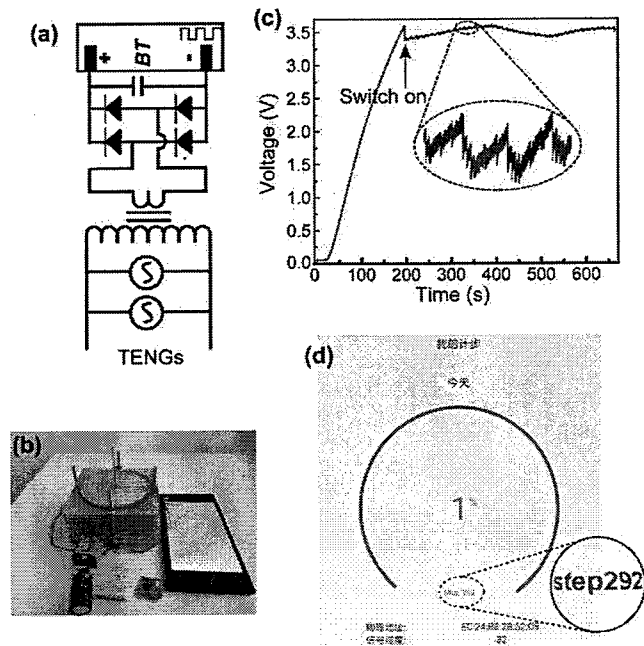


图 3.11 BT-6TENGs 驱动蓝牙计步器。(a) (b) 示意图与实物图。(c) 电容电压。(d) app 端截图。

Figure 3.11 Application of BT-6TENGs. (a)(b) The circuit diagram and photograph of the self-powered wireless Bluetooth pedometer. (The voltage of the capacitor. (d) The screenshot of the app in mobile phone.

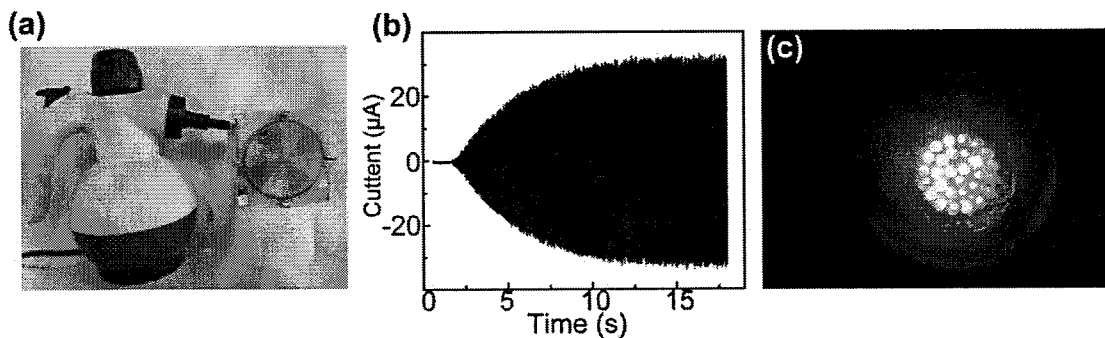


图 3.12 BT-TENG 收集热蒸汽能量。(a) 实物图。(b) 开路电流。(c) 点亮手电筒的截图。

Figure 3.12 Applications of the BT-TENG. (a) The photograph of the BT-TENG that was drove by water boiler and (b) and the short-circuit current was up to 30 uA. (c) it could light up a torch

其次，为了提高灵敏度以收集更微弱的气体流动，设计了一个 mini BT-TENG，并且完全通过 3D 打印制备好。如图 3.13a 所示，左边为 PCB 加工得到的 TENG 的扇形电极，20 mm 直径的圆被分为 8 个周期。右边为 3D 打印的无叶涡轮。白色的是转子，直径为 20 mm，高度 10 mm，圆盘厚 0.7 mm，间隙 0.3

mm。蓝色的是涡轮边框，侧面有进气出气孔。组装后的示意图展示在 3.13a 的右下角。流体从边框左边进入，流经圆盘间隙时将动量传递给涡轮的转子，然后从右边流出。涡轮转动通过轴传递给管道外面的 TENG，TENG 的电流反应了管道内流体的流速和流量。如图 3.13b 所示，实验室常用的吸耳球产生的气流就可以带动微型 BT-TENG 工作，其电流达到 $0.6 \mu\text{A}$ 。并且微型 BT-TENG 在小流量区间有更好的传感灵敏度。如图 3-13c 所示，管道流量为 11 L/min 时微型 BT-TENG 就开始工作，随着流量增加到 30 L/min ，电流也线性增加。而高于 30 L/min 后，BT-TENG 的转动则不稳定。在 $10\text{-}30 \text{ L/min}$ 的流量区间，输出电流与流量满足很好的线性关系（如图 3.13d）。这可以用于气动柔性执行器测量气动过程。

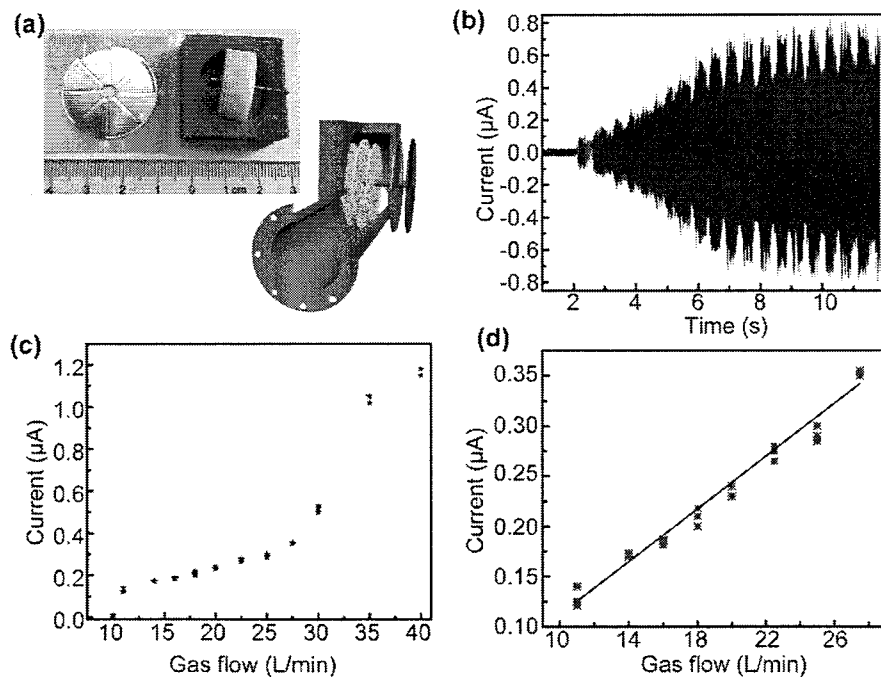


图 3.13 3D 打印的微型 BT-TENG 用于微弱流体能量收集与流量传感。(a) 实物图和示意图。

(b) 吸耳球吹动的电流输出。(c) (d) 电流与流量的关系。

Figure 3.13 The mini scale BT-TENG that fabricated by 3D printing. (a) photograph and 3D model of the mini BT-TENG. (b) Output current. And (c)(d) The output current versus flow.

3.4 本章小结

本文通过将 TENG 与无叶涡轮相结合，制备了一个高转速高输出的

BT-TENG。其转速达到约 8000 rpm。通过 6 个 TENGs 集成,最大输出达到 15 mW,可以实时持续驱动一个无线传感器工作。另外还可以用于收集热蒸汽的能量,在家用蒸汽发生器的驱动下输出电流达到 30 μ A,并能点亮一个手电筒。最后演示了用作自驱动流量传感的可能。3D 打印得到的微型 BT-TENG 对小流量有很好的灵敏度和线性度。这在气动柔性执行器,油气管道,工业管路中有重要应用。

第四章 摩擦纳米发电机触觉传感在柔性执行器中的应用

4.1 引言

大自然给科学家们带来许多灵感，尤其是在仿生机器人的研究方面[95]。高等生物具有精妙复杂的结构和多种多样的器官，这使得他们多才多能，可以胜任各种任务。近年来，科学家们通过从蠕虫、象鼻、章鱼等生物中得到启发，研发了气动柔体机器人[96]。它们具有重量轻，无限自由度，容易变形等优点，可以广泛用于服务、医疗等特殊领域[97-98]。但是柔性机器人对制作、传感、仿真、控制等方面提出很大挑战[99-102]。如图 4.1 所示，比较了传统刚性机械臂、柔性执行器、人类手指的优缺点。高等生物一般都具有坚硬的骨骼用于支撑和承重，骨骼上粘附有强劲而弹性的肌肉来提供动力。整个生物表面都覆盖一层感觉灵敏的皮肤，另外还有弹性的脂肪填充期间用于缓冲。相对应的，科学家们通过 3D 打印或铸造来制备人造机械骨骼，通过硅胶浇筑的方法制造柔性气动执行器当做仿生肌肉。并且研发了各种传感器当做电子皮肤[71,103-105]。

摩擦纳米发电机，基于摩擦起电和静电感应，是一种能源收集和自驱动传感新技术，适用于电子皮肤[106-108]。我们以导电海绵作为电极制备了摩擦纳米发电机。多孔结构的导电海绵可以让未固化的硅胶充分浸透融合，固化后形成一个复合材料，电极被硅胶紧密包裹。每当有外物靠近和触碰表面的硅胶，海绵电极都会输出对应的电压信号。另外，通过在液态硅胶中混合酒精，固化后可以得到多海绵/孔硅胶复合材料的摩擦纳米发电机（CSPS-TENG）。每个微孔内导电海绵与硅胶形成一个微型发电机。CSPS-TENG 对压力和弯曲有很好的响应。

最后将骨骼和硅胶构成的气动执行器、CSPS-TENG 相粘合。得到一种仿生骨-肉-皮结合的机器夹手。比起传统完全刚性机械臂和新兴全柔性夹手，这种混合机器抓手拥有更优异的综合性能。

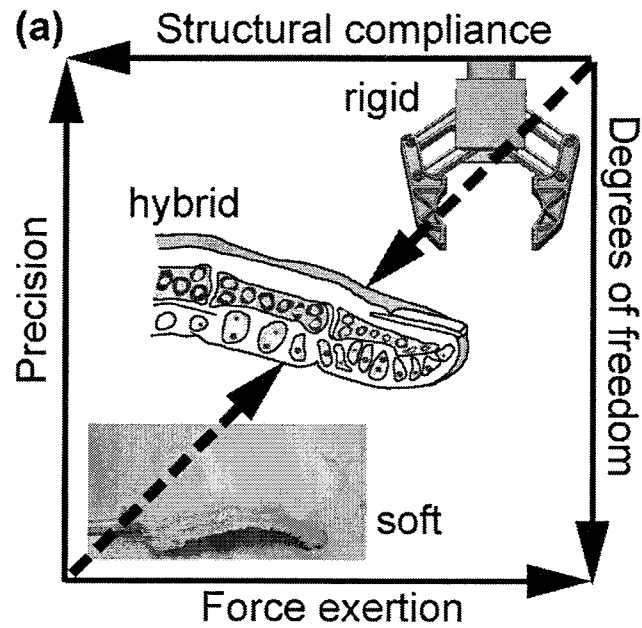


图 4.1 刚性抓手、柔性执行器和人手指的比较。

Figure 4.1 The comparison of the properties between soft robots, rigid robots and human fingers.

4.2 刚柔混合执行器

实验所用的硅胶为道康宁 Smooth-On Ecoflex 00-30 铂金催化硅橡胶。浇筑硅胶所需的模子是使用 3D 打印得到，材料为聚乳酸（PLA）。上下模子接触的界面通过热塑胶密封好，以避免液态硅胶泄露。使用真空干燥箱抽出液态硅胶溶解的气泡，以及加热固化硅胶。3 mm 厚 40 ppi（pore per inch）的海绵嵌入硅胶中形成复合材料用于限制硅胶变形。

4.2.1 刚柔混合结构

海绵硅胶嵌套的复合材料（sponge-silicone composite, SSC）制备方案如图 4.2a 所示，通过 3D 打印得到 2 mm 深的方形的模子。将充分混合好的液态硅胶倒入并填满模子。将一块 3mm 厚的海绵，剪裁到和模子一样形状大小，然后压到模子底部。放到真空干燥箱中抽出气泡，使硅胶充分填满海绵内部孔隙。最后加热固化脱模，得到相互嵌套紧密粘结的海绵硅胶复合材料。这种通过机械力粘结的方案克服了硅胶物理化学性质稳定无法与其他非硅系材料粘结的难题。由于海绵的厚度大于硅胶层的厚度，所以 SSC 的一面是裸露的海绵，另一面是硅胶

(如图 4.2b 所示)。硅胶难以与非硅系材料粘结,但是可以将材料与海绵一侧相粘结。透过海绵的过渡来实现一般材料与硅胶的结合。只需要在 SSC 裸露海绵的一侧喷上海绵胶水,然后将其贴在其他材料上面,就可以将柔性硅胶与其他硬质材料粘结,实现刚柔混合的结构。图 4.2c 展示了另外一种实现刚柔混合结构的方案,其中海绵是关键。首先用海绵胶水将一般的硬性材料与 2 mm 厚的海绵稳固粘结,然后将其放入模子底部。将液态硅胶充分混合搅拌,然后倒入模子中。使用真空干燥箱抽出气泡,促使硅胶充分浸透海绵中。加热固化后,硅胶即稳稳的与一般材料粘结在一起。如图 4.3 所示,扫描电子显微镜显示海绵硅胶之间相互嵌套在一起。

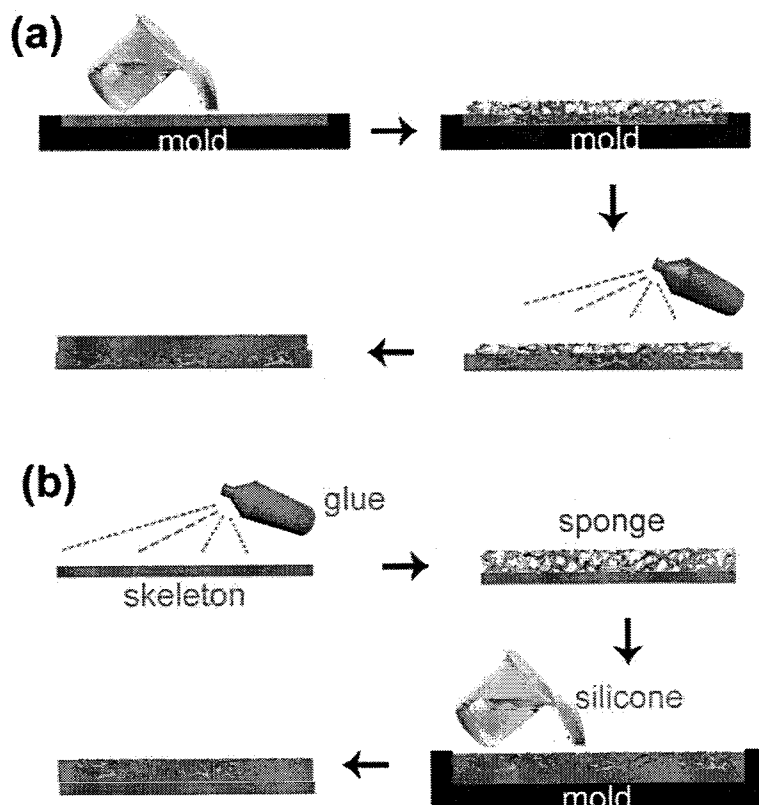


图 4.2 通过海绵/硅胶复合材料实现刚柔混合结构的两种方案。

Figure 4.2 two schemes for soft-rigid hybrid structure through sponge/silicon composite.

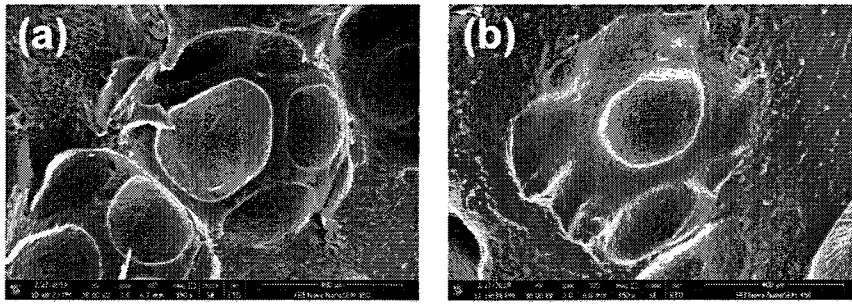


图 4.3 SEM 图显示海绵骨架与硅胶相互嵌套包裹。

Figure 4.3 SEM figure shows that the sponge skeleton is nested with silicone.

为了验证上述方案的粘结强度，将不同的材料按照上述方案与硅胶粘结起来，然后进行 90° 剥离测试。这些材料包括将要用作骨架的金属铜、铝和亚克力板。还有制作电子电路器件需要的印刷电路材料，如玻璃纤维板和聚酰亚胺薄膜。图 4.4a 是剥离测试示意图。将硬质材料通过双面胶固定在桌面。用夹具将硅胶固定在测力计 (Handpi HP-10) 上，而测力计固定在线性马达 (Linmot E1100) 上并随之运动。设置线性马达的拉伸速率为 0.2 mm/s 。首先测试的是金属铜与硅胶的粘结强度，结构如图 4.4b 所示。随着线性马达运动，硅胶被拉长变形，测力计读数缓慢上升。当拉力大于 0.35 N/mm 时，开始发生失效，剥离力曲线有突然的下降。随着线性马达继续运动，剥离力达到最大值约为 0.45 N/mm 。最后硅胶层从金属铜上面剥离。图 4.4b 的小照片，显示了铜-硅胶剥离后的界面图。可以看出，剥离后铜表面散落分布许多胶水、海绵、硅胶的残留物。如图 4.4c 展示了硅胶与聚酰亚胺 (Kapton) 之间的剥离力曲线。同样的，初始阶段剥离力缓慢增加，这期间不会发生失效，主要是硅胶的拉伸抵消线性马达的位移。当剥离力达到 0.2 N/mm 后，力曲线出现波动，说明材料局部突然断裂。剥离力的最大值达到 0.34 N/mm 。剥离界面的照片展示在图 4.4c 中，可以看出海绵骨架基本被剥离聚酰亚胺表面。其他材料如铝、亚克力、剥离纤维 FR4 板等与硅胶间的剥离力曲线如图 4.4d 所示，可以看出它们的最大剥离力都超过了 0.3 N/mm 。通过 SSC 将硅胶与不同材料粘结的方案，具有简单、通用、稳固的优点。这个方案中，海绵至关重要。正是海绵的 3D 骨架与开孔结构，使得硅胶可以渗透其中，固化后形成相互嵌套的机械粘结。而海绵孔的密度是影响剥离力强度和失效模式的主要因素。因此，使用不同密度的海绵来制备 SSC 层，并且与玻璃纤维环氧树脂

板 (FR4) 粘结, 然后进行剥离测试。其结果如图 4-4e 所示。当海绵密度为 40 ppi 时, 剥离力最大, 达到 0.62 N/mm。如果海绵密度太小 (20,30 ppi), 则骨架太稀疏, 导致与基底接触粘结的线框太少, 而容易剥离。假如海绵密度太多 (50、60 ppi), 则海绵骨架和孔径都太细, 导致海绵骨架或者填充的硅胶容易剥离断裂。失效界面的光学照片展示在图 4.4f, 上图中使用的 40 ppi 海绵, 下图中使用的是 50 ppi 的海绵, 对比发现高密度海绵有更多的残留在 FR4 表面, 主要发生 SSC 材料的连续性失效。这些实验表面 SSC 粘结的方案可以实现硅胶与不同材料的粘结。以下将基于此方法, 构建刚柔混合执行器和机械夹手。

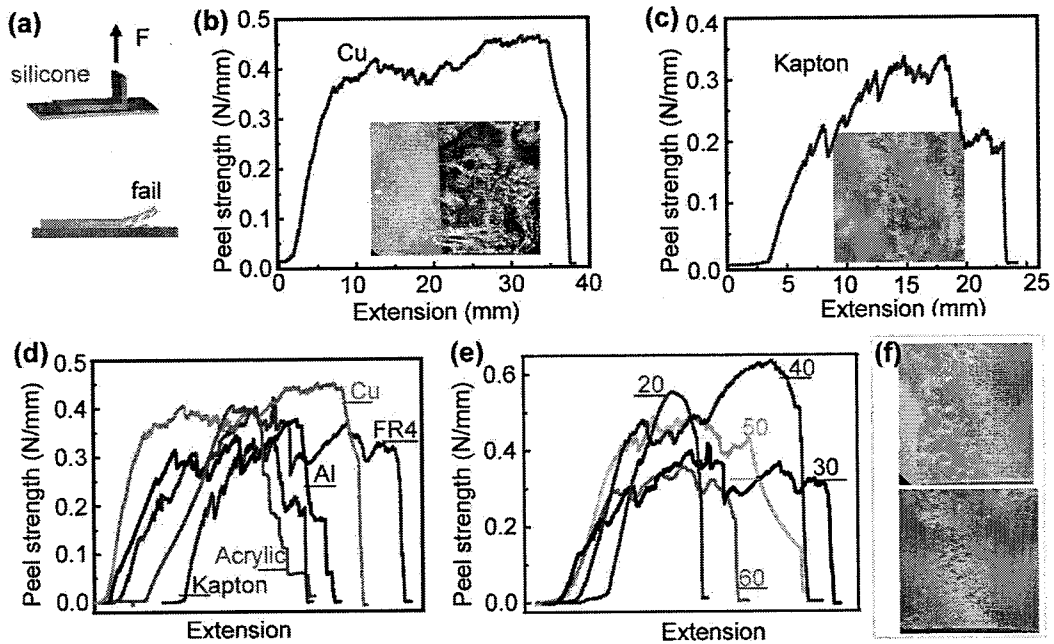


图 4.4 剥离强度试验。(a) 示意图。(b) (c) (d) 不同材料与硅胶的剥离力。(e) 不同孔密度海绵的剥离力。(f) 失效照片图。

Figure 4.4 Peel strength test. (a) schematic diagram. (b) (c) (d) peeling force between different materials and silicone. (e) peeling force of sponges with different pore densities. (f) failure photographs.

4.2.2 刚柔混合执行器

气动柔体执行器制备方案如图 4.5a 所示。首先将铂金催化硅橡胶的 AB 两个组分充分混合。然后倒入模子里面。将它们放入真空干燥箱中抽出溶解的气泡, 然后加热到 80°C 使硅胶完全固化, 最后脱模得到气动柔性执行器的上半部分。将前面制备的 SSC 层剪裁成长条形, 用做执行器的应变限制部分。利用未固化

的液态硅胶当胶水，粘接执行器的鳍状气腔部分和 SSC 材料的硅胶面，得到气动柔性执行器（PSA）。其中 SSC 内嵌的海绵作为变形限制材料，在压缩气体驱动下，使得上下两部分产生不对称变形而弯曲。将铰链状骨架通过海绵胶水粘在 SSC 材料海绵一侧，得到气动刚柔混合的执行器（pneumatic soft-rigid hybrid actuator, PSRA）。其中 SSC 的实物图如图 4.5b 中箭头所示，可以明显的看出裸露出来的海绵和上半部硅胶。通过铰链骨架将组装好的 PSRA 固定在支架上。在压缩气体的驱动下，柔性气腔部分膨胀导致弯曲，带动骨架弯曲，如图 4.5c 所示。

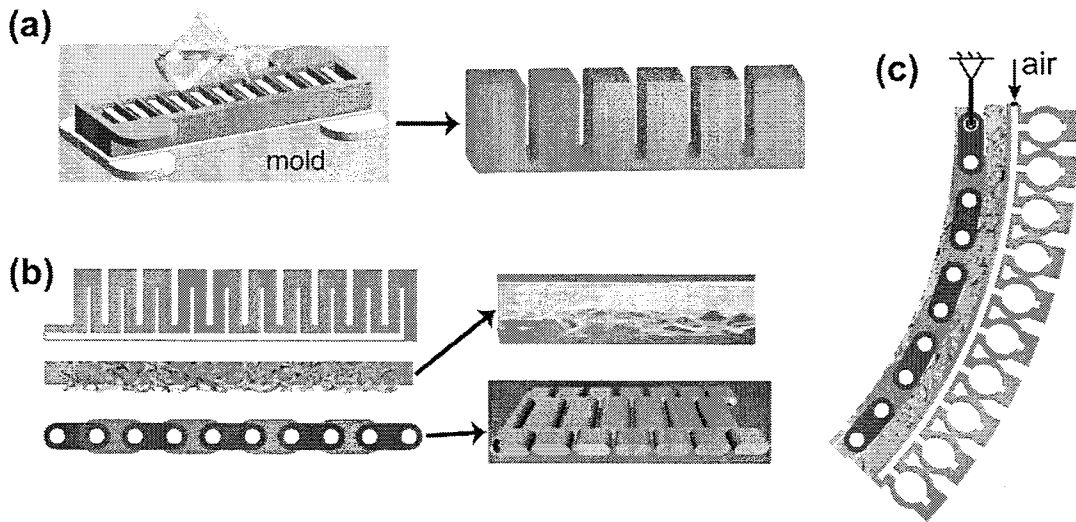


图 4.5 刚柔混合致动器。(a) (b) 制备流程图。(c) 制动示意图。

Figure 4.5 soft-rigid hybrid actuator. (a) (b) fabrication process. (c) illustration of the PSRA

通过插销将 PSRA 的金属铰链骨架固定悬挂在亚克力做的支架上。不通气压状态下，PSRA 在重力下自然下垂。如图 4.6a 所示，在压缩气体驱动下，PSRA 向内侧弯曲。由于骨架的头部的位置和朝向都已经被固定，所以可以当做参考原点。只要知道铰链或者气腔每一节的弯曲弧度，那么整个致执行器的形态就可以通过积分得到。结合弧度传感器，可以实现控制混合执行器尖端的位置和动作。作为对比，完全柔性 PSA 则无法做到。如图 4.6b 所示，完全硅胶构成的 PSA 无法粘结固定在支架上，只能通过硅胶气管悬挂着。这很容易受外界扰动而晃动。当压缩气体驱动时，PSA 整个弯曲卷成‘O’形，其中每个点的位置都已经改变。这对于 PSA 姿态的传感、建模和控制都是巨大挑战。另外，实验比较了 PSRA 与 PSA 的抓取能力。如图 4.6c 所示，PSRA 在压缩气体驱动下弯曲成一个‘U’

字型，80 克重的胶带可以挂在其中。但是 PSA 在气动过程中无法维持自身形状，更无法抓稳胶带。这显示了刚柔混合抓手具有易于支撑固定、建模、控制，以及抓取力强的优点。

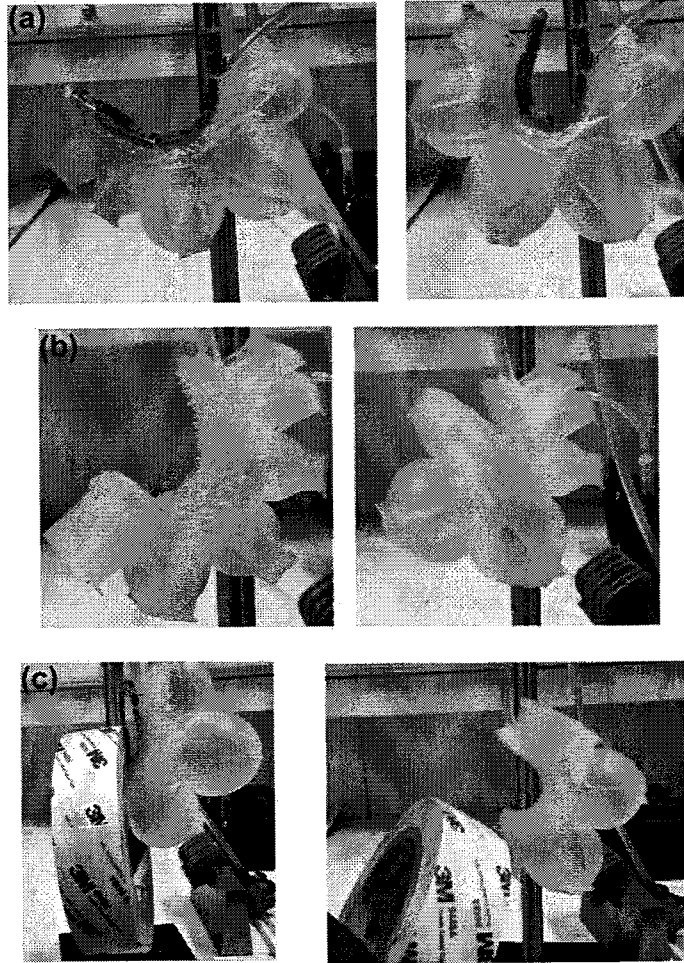


图 4.6 刚柔混合与全柔性执行器的对比。(a) (b) 变形过程的对比。(c) 抓取能力对比。

Figure 4.6 comparison between PSRA and PSA. (a) (b) comparison of the deformation process. (c) comparison of grasping ability.

此外，单个的执行器只能简单的弯曲，无法执行复杂变形和复杂的功能。而 PSRA 的骨架为组装和集成提供了可能。如图 4.7a 和 b 所示，将两个 PSRA 的骨架首尾相连。当压缩气体驱动时，两个执行器同时变形，形成一个“ ω ”的形状。当两个混合执行器器首尾相连但却反向朝向时，两个执行器弯曲方向相反，形成一个“S”形状。这意味着可以将他们组装成复杂结构以执行复杂功能。

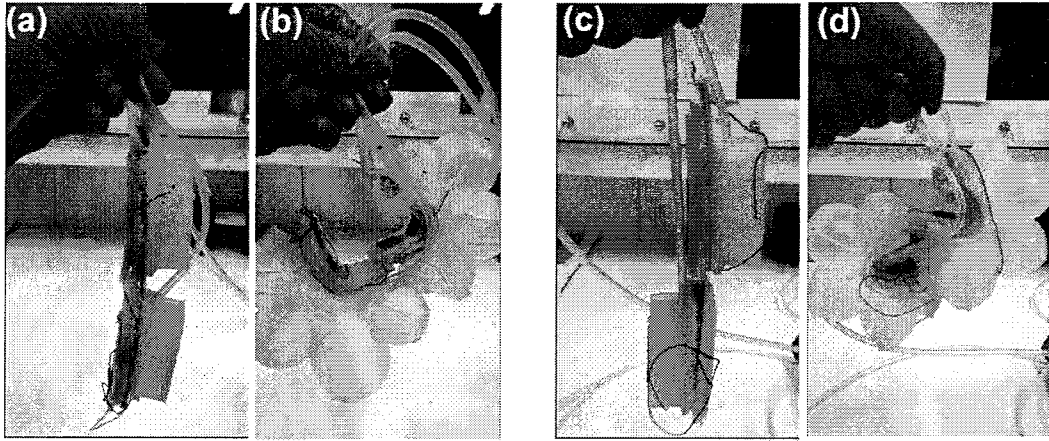


图 4.7 将两个 PSRA 组装完成复杂变形。

Figure 4.7 Illustration of assembling two PSRAs to perform complex deformation

4.3 海绵/硅胶摩擦纳米发电机

4.3.1 制备方法

另外设计了一种海绵/多孔硅胶摩擦纳米发电机 (CSPS-TENG)。如图 4.8 所示, 首先将 Ecoflex 00-30 的 AB 组分搅拌混合。然后加入占 AB 总重量约 10 % 至 15 % 的乙醇, 再次充分搅拌。然后倒入 3D 打印的 5 mm 深 20mm×20mm 大小的方形模子中。将 5mm×15mm×15mm 的导电海绵浸入到硅胶/酒精混合物中。然后放置在 60°C 的鼓风烘箱中预热。分散在硅胶中的酒精分子在受热后开始蒸发、膨胀、汽化, 在局部形成一个微小的气泡。在硅胶的表面张力的束缚下, 气泡达到一定的大小后就形成热力学稳定而不再膨胀。一个小时后硅胶基本固化, 得到微小的酒精气泡遍布其中。将它们放置在 85°C 的鼓风干燥箱中加热 2 小时, 由于酒精的沸点约为 78.3 °C, 硅胶气泡内的酒精将沸腾、汽化并完全挥发逸出硅胶, 留下空^[109]。这就得到了海绵/多孔硅胶摩擦纳米发电机 (CSPS-TENG)。

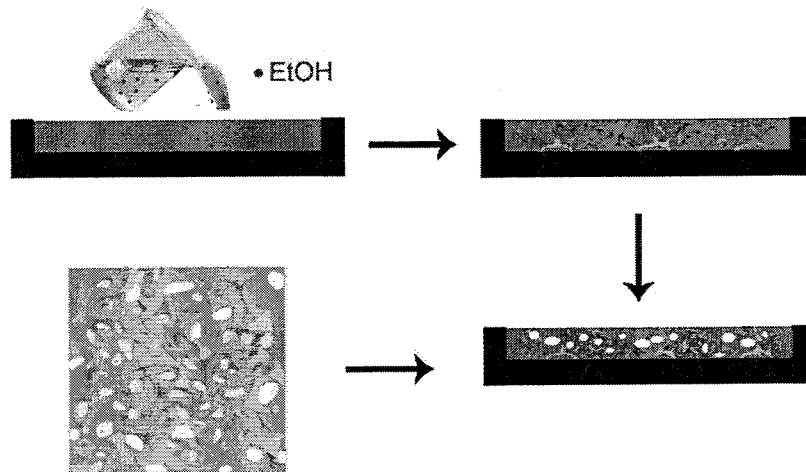


图 4.8 海绵/多孔硅胶摩擦纳米发电机的制备方案。

Figure 4.8 The fabrication process of CSPS-TENG.

如图 4.9 所示，按照上述方案制备的多孔硅胶，可以清楚的看到遍布整体的气泡。气泡直径分布在在 0.5 mm 到 1 mm 之间。在有导电海绵的部分，由于导电海绵遮挡无法在光学显微镜下看到，我们将其截面在扫描电子显微镜下观察。

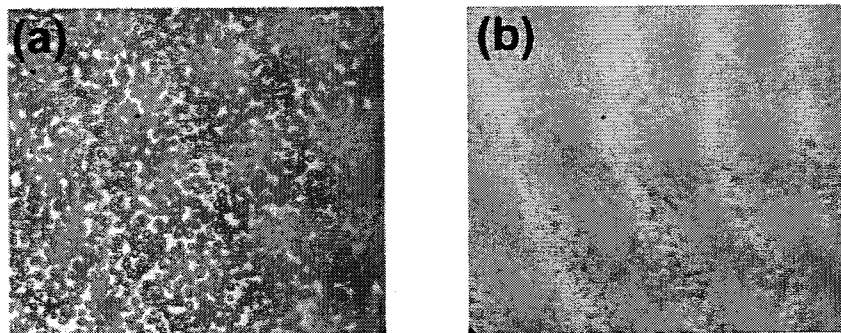


图 4.9 多孔硅胶的实物照片。

Figure 4.9 Photos of porous silicone.

如图 4.10 所示为 CSPS-TENG 所用到的导电海绵的电子显微镜图。导电海绵的骨架在 3 维空间中形成闭合连续的框架，框架外是连续相的开孔。其中导电海绵纤维状的框架尺寸约为 50 μm ，而框架所围的开孔的直径大概为 300 μm 。如果在导电海绵内部任选一处圈出一个直径大于 300 μm 的球形，那么球包围的空间必然包含有导电海绵的框架。这是形成 TENG 的关键。

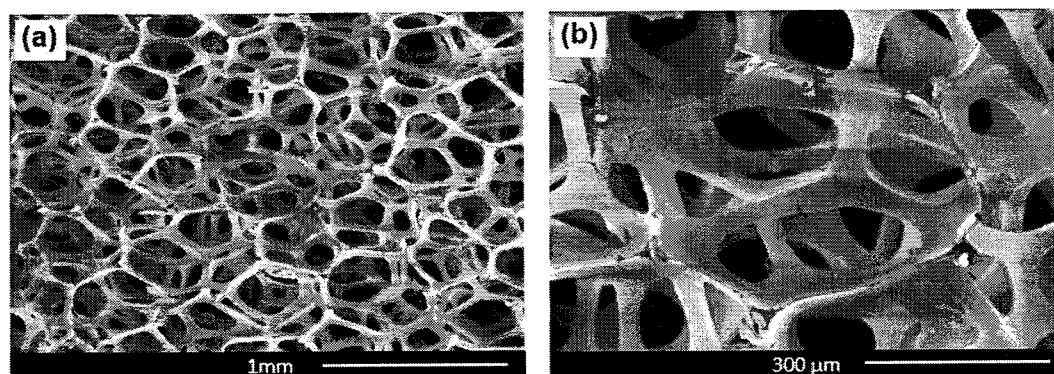


图 4.10 摩擦纳米发电机所用海绵的 SEM 电镜图。

Figure 4.10 SEM picture of conductive sponges.

如图 4.11 所示，为制备好的 CSPS-TENG 的横截面 SEM 图。从图 4.11a 中明显可以看出海绵/硅胶复合材料内部分布着许多圆孔。根据截面在球形气泡不同的位置，分别得到小于一半的球缺、半球和大于半的球缺。由于球形气泡的直径，那么每个球形气泡内部都会包含有导电海绵的骨架。如图 4.11b 所示为其中一个半球的截面。可以清楚的看到半球内部悬空横亘着的导电海绵骨架。同样，大于半球的球缺也可以透过窗口隐约看到内部的海绵框架。如图 4.11c 和 d 所示，同样可以看到硅胶空泡大于 $500\mu\text{m}$ ，空泡内部都包含有海绵骨架。导电海绵和硅胶内壁构成摩擦材料和电极，而气泡提供接触分离的空间和恢复力。

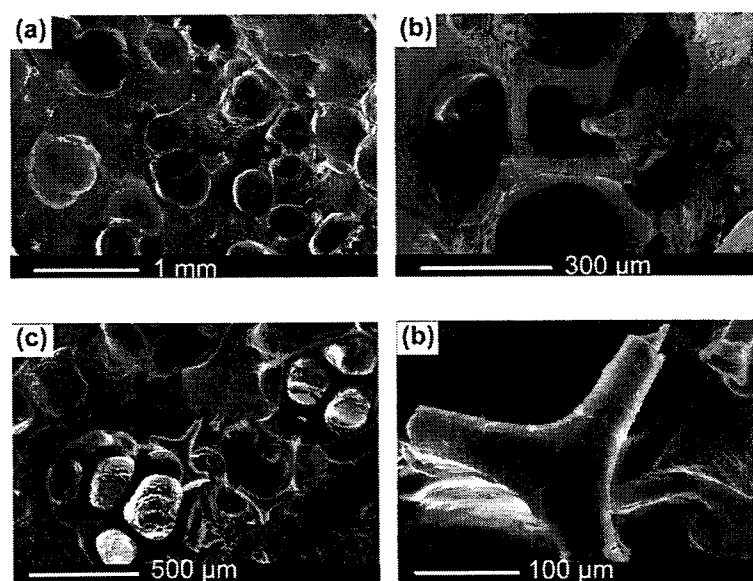


图 4.11 CSPS-TENG 的横截面 SEM 图。

Figure 4.11 SEM picture of the cross section of CSPS-TENG.

TENG 要求两种不同的材料发生摩擦起电。为了验证泡内的海绵是否被硅胶

覆盖，对气泡附近的内壁和海绵骨架做 X 射线能谱（EDS）分析。其结果如图 4.12 所示。首先在 SEM 视野下选取合适的含海绵骨架的气泡，然后沿着其中一条海绵骨架划线，用作 EDS 线扫描分析的基线。硅胶主要含有元素为 C, Si, O, H, 而导电海绵表面主要覆盖 Ni 元素。其中 Si 元素为硅胶特有而 Ni 元素为导电海绵特有，它们可以区别硅胶和导电海绵。如图 4.12a 所示，EDS 分析可以看出，左边气泡壁部分主要是红色的 Si 元素信号。到海绵部分时，则是以 Ni 元素的信号为主，含有少量 Si 元素的信号。这说明，气泡内部导电海绵的表面是裸露的镍，没有被硅胶包裹。图 4.12b 为另外一个部位的 EDS 分析，可以得到相同的结果。气泡内的导电海绵不会被硅胶包裹，表面材料依然是金属镍。这保证了每个气泡内部有两种不同材料，作为电极和起电材料的镍，以及起电材料硅胶。海绵不会被硅胶包裹的原因，可能是因为海绵疏硅胶，在形成气泡后，其表面原本附着的硅胶会在重力下从海绵上掉落。

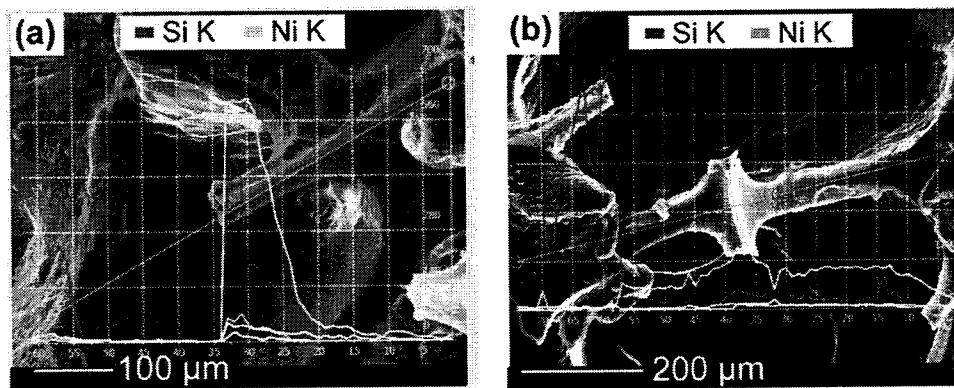


图 4.12 气泡内的 EDS 分析。

Figure 4.12 EDS analysis of pores

4.3.2 工作原理

基于以上分析结果，可以确定 CSPS-TENG 的发电原理。图 4.13a 展示的是一个制备好的 CSPS-TENG 的实物图。中间黑色部分为导电海绵，其大小为 $15 \times 15 \text{ mm}^2$ ，厚度为 5 mm，四周遍布白色的气泡。图 4.13b 描画了 CSPS-TENG 的测试方式，整个测试过程保证上下两面的板子始终紧贴 CSPS-TENG 不会出现松动和分离现象。在受到压力时，整个海绵/硅胶材料挤压变薄，其中内部的每个孔都被挤压变形。如图 4.13c 所示，分四个步骤具体演示 CSPS-TENG 的工作过程。由于硅胶与镍得失电子能力的不同，硅胶将会从镍上获取电子带负电。不

受力状态下，气泡保持球形，电极离气泡内壁带负电的硅胶较远。此时电极上的电势为负但是绝对值较小。当受到压力时，整个海绵/硅胶材料被挤压。内部的每一个气泡的内壁向中间电极靠近，电极的电势降低。CSPS-TENG 输出一个下降沿的开路电压。短路下，电极里的电子会经由外电路流走以平衡电势的变化，输出负的短路电流。当外力释放，气泡在硅胶自身的弹性力下恢复球形。硅胶内壁与电极逐渐分离，导致电极的电势增加，开路电压输出上升沿信号。短路电流为正的。之后循环这四个步骤，得到周期的电学输出。任意一个气泡，都是一个微型 TENG，所有气泡并联叠加组成宏观的 CSPS-TENG。由于所有气泡的变化过程同步，因此并不会出现内部电流抵消。

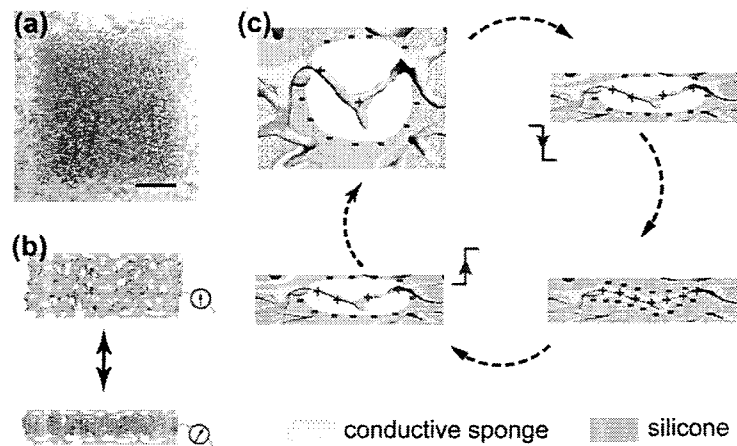


图 4.13 CSPS-TENG 的工作原理。(a) CSPS-TENG 实物的顶视图。(b) 压力模式下工作测试方案。(c) 发电过程和原理。

Figure 4.13 working principle of CSPS-TENG. (a) top view of the CSPS-TENG. (b) test scheme under pressure mode. (c) working principle.

4.3.3 输出性能

将 CSPS-TENG 的两面粘上 3M 泡沫胶带，并粘在测力计（Handpi HP 10）上。将测力计固定在线性马达上，调节位置使前端紧贴着 CSPS-TENG。设置好线性马达的参数，让推力杆周期的挤压 CSPS-TENG。如图 4.14a 所示，为测力计实时输出的压力曲线图。压力按照正弦曲线周期循环，其峰值大小约为 2.8 N，频率约为 0.27 Hz。如图 4.14b 所示，为 CSPS-TENG 的开路电压输出曲线，频率也是 0.27 Hz，峰值电压为 3.8 V。CSPS-TENG 的转移电荷量为 1.4 nC。

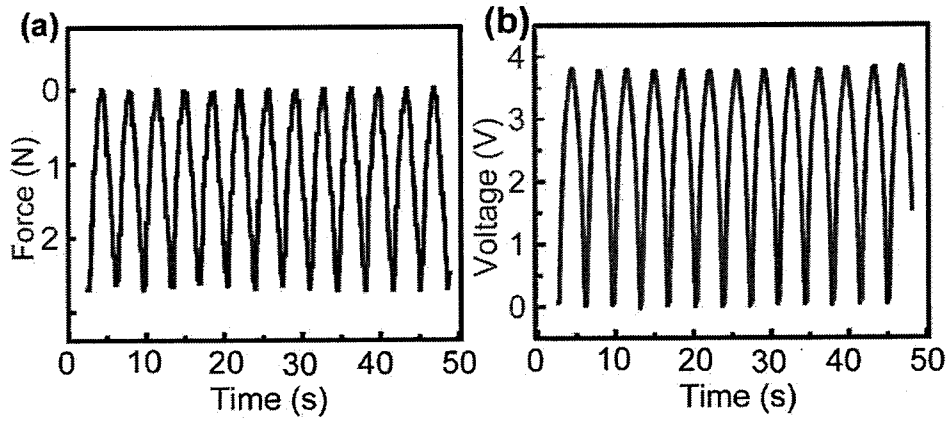


图 4.14 (a) 压力曲线。(b) CSPS-TENG 在压力下的输出。

Figure 4.14 (a) Applied pressure. (b) output voltage of the CSPS-TENG

进一步，测试了不同压力下 CSPS-TENG 的开路电压。不同压力是通过调节线性马达运动位置来实现。设置线性马达以 1mm 的运动距离反复挤压 CSPS-TENG。之后每次增加 1mm 的运动距离来实现对 CSPS-TENG 不同的挤压程度和不同的压力，并记录其开路电压输出和压力。其结果如图 4.15 所示。挤压 1 mm 时，产生的峰值压力为 3 N，对应的开路电压峰值为 4 V。继续增加挤压量，压力和开路电压对应增加。值得注意的是由于 CSPS-TENG (5mm 厚) 两端垫了 3M 泡沫胶带 (3mm×2)，所以整体可以压缩 6mm。整个测试过程的加速度和最大速度都没改变。

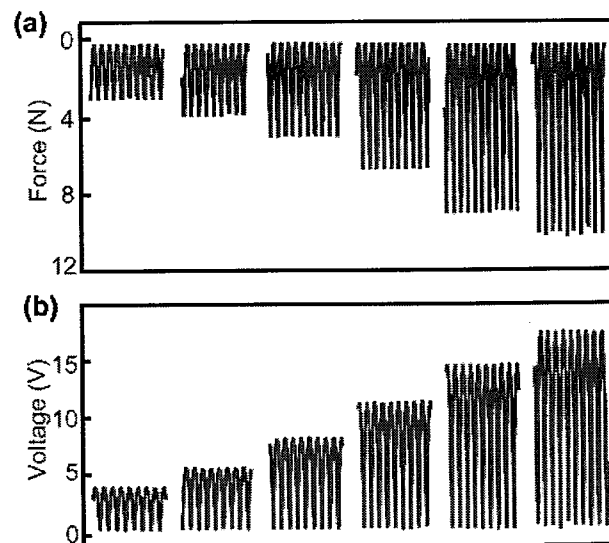


图 4.15 不同压力下 CSPS-TENG 的开路电压输出。

Figure 4.15 open-circuit voltage versus pressures.

将压力峰值和开路电压峰值对应绘成散点图。然后线性拟合，得到直线方程为： $V=1.8 \times F-1.2$ 。其中斜率的标准差仅为 0.06，说明线性度很好。压力每变化 1 N，CSPS-TENG 的开路电压变化 1.8 V，如图 4.16。由于 CSPS-TENG 的面积为 $15 \times 15 \text{ mm}^2$ ，经过换算得到，在 1.3 MPa 到 4.0 MPa 之间，压强每变化 1 MPa，电压变化 4.1 V。

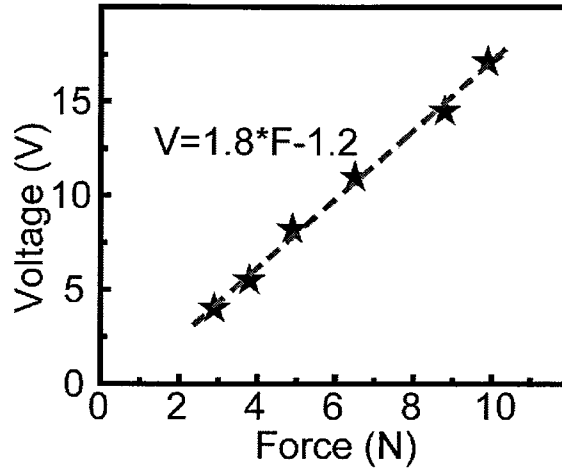


图 4.16 线性拟合开路电压与压力间的关系。

Figure 4.16 linear fitting of the open circuit voltage and pressure.

除了垂直方向挤压，其他形式的变形也同样可以使气泡变形并导致 CSPS-TENG 输出电信号，比如弯曲。实验中使用一个尖头镊子夹住 CSPS-TENG 的两条对边对其进行反复弯折，得到开路电压如图 4.17a 所示，峰值大概为 5 V。转移电荷量大约为 1.5 nC，如图 4.17b。

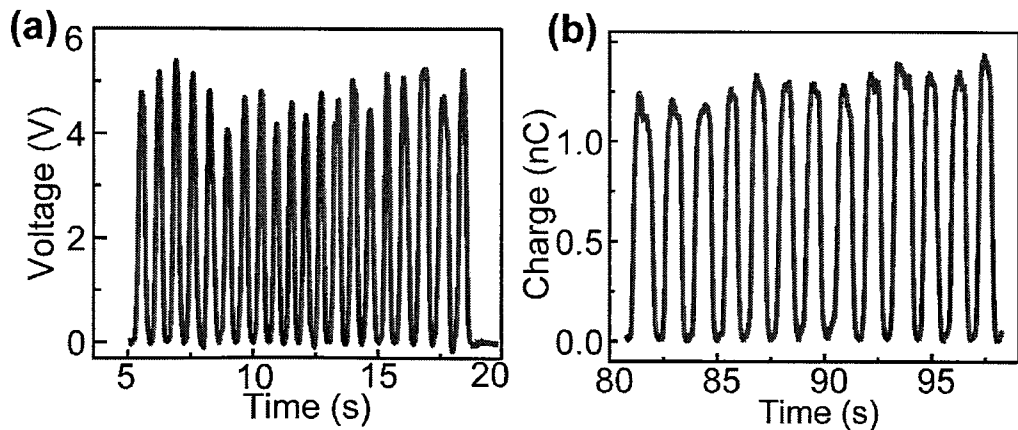


图 4.17 弯曲下 CSPS-TENG 时对应的开路电压 (a) 和转移电荷 (b)

Figure 4.17 Open-circuit voltage and transferred charges of the CSPS-TENG when bending

实验研究了 CSPS-TENG 在弯折下的寿命。将 CSPS-TENG 平放在线性马达上反复弯曲。并实时测试其对角的电阻，其结果如图 4.18。原始状态下电阻为 2.2 k Ω 。线性马达以 2.5Hz 的频率开始弯折 CSPS-TENG。一开始电阻快速增加，当 600 s 时电阻增加到 3.5 k Ω 。再往后，电阻基本趋于稳定。当 1200 s，弯折了 3000 次后，电阻基本稳定在 3.5 k Ω 。这说明 CSPS-TENG 的稳定较好，反复弯折下电阻变化不大，将实验后的 CSPS-TENG 的截面在扫描电镜下观察。可以看出导电海绵出现了微小的裂缝，但是对发电机输出影响不大，如图 4.19。

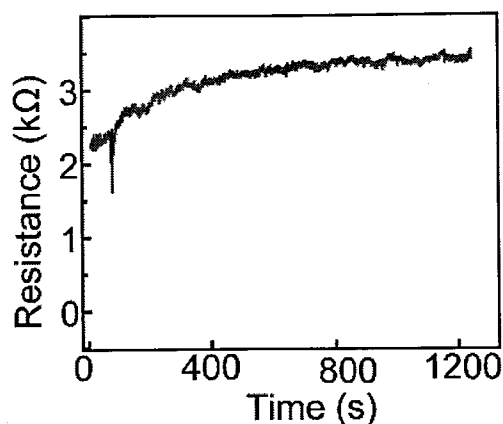


图 4.18 长时间弯折下海绵对角线电阻

Figure 4.18 Resistance of the sponge during bending

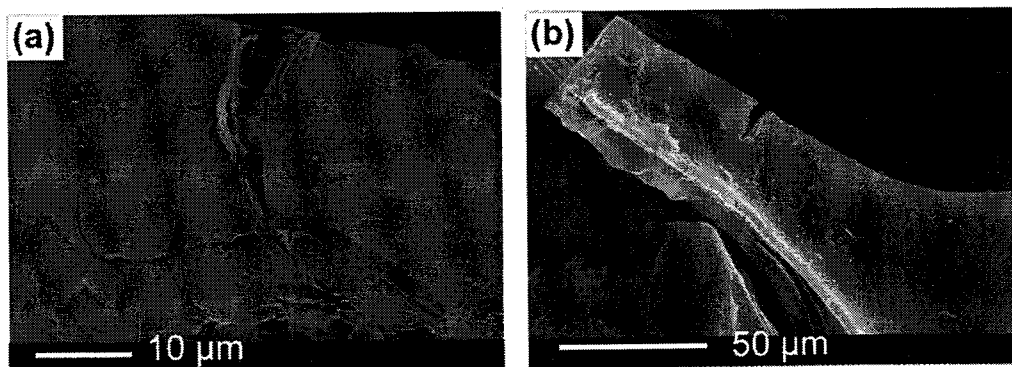


图 4.19 导电海绵裂缝图

Figure 4.19 The crack of the sponge

4.3.4 触觉传感

CSPS-TENG 在单电极接触分离模式下可以作为触觉传感。硅胶作为起电材料与自由层摩擦起电，而导电海绵当作电极。工作过程不会挤压弯折海绵，且分

离距离更充分输出更大。如图 4.20a 和 b 所示，测试了不同材料当做自由摩擦层与 CSPS-TENG 接触-分离产生的电学输出。其中 PTFE 与硅胶的起电性能最差，其开路电压仅为 2 V，转移电荷量不到 1 nC。PU 材料的输出最大，开路电压达到 26 V，转移电荷量为 8.1 nC。

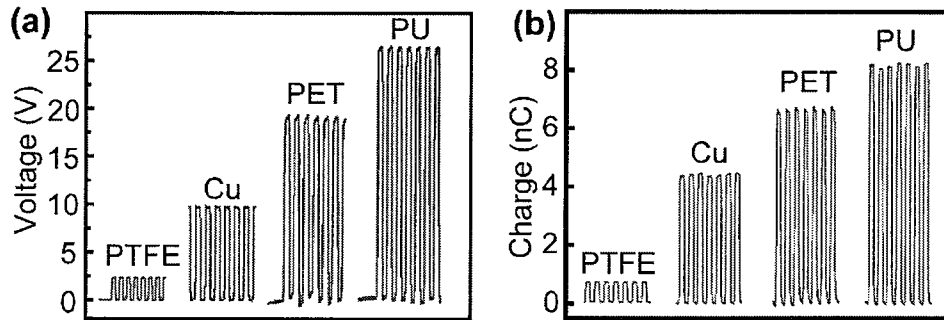


图 4.20 不同材料对 CSPS-TENG 的输出性能。(a) 开路电压。(b) 转移电荷量。

Figure 4.20 (a) voltage and (b) transferred charges of CSPS-TENG when different materials contact with it

用全桥整流器对 PU 材料的电流整流，其结果如图 4.21 所示，电流约为 0.45 μA 。用它对一个 10 μF 的电容器充电，约需 4 分钟即可充到 1 V。测试接触分离模式发电机的寿命。如图 4.22 所示，选取了 4 个时间段，每段时间内都连续测试了半小时，其结果可以看出电压输出很稳定，即便是一个月后再次测试也没有衰减下降。

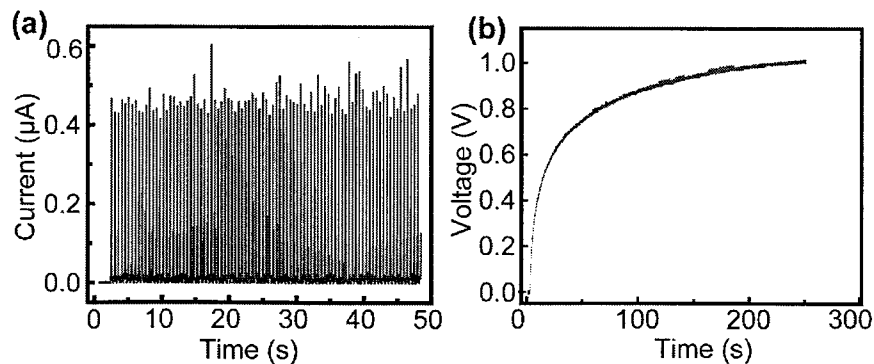


图 4.21 (a) PU 与 CSPS-TENG 接触分离的电流输出，(b) 给一个电容充电的电压。

Figure 4.21 (a) current output of CSPS-TENG when contact-separate with PU, and (b) voltage of the capacitor

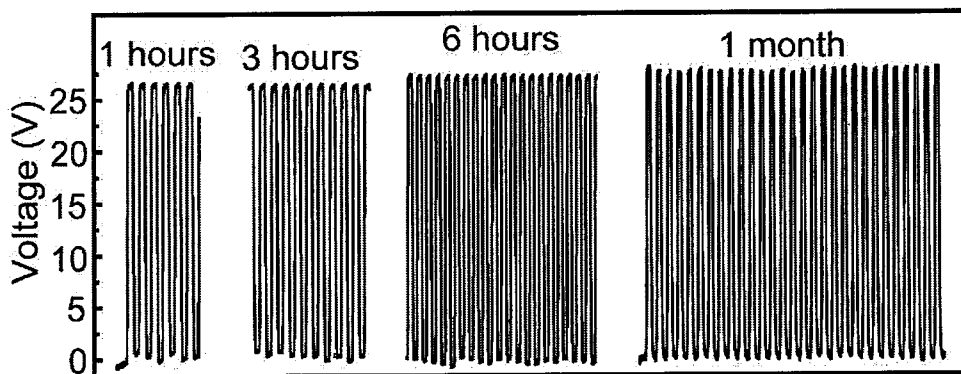


图 4.22 CSPS-TENG 的稳定性测试

Figure 4.22 stability test of CSPS-TENG

4.4 仿生夹手的应用

以上实验表明 CSPS-TENG 能主动响应压力和不同物体接触，可以作为传感器集成到 PSRA 中。按照前文 SSC 粘结的方案，将 CSPS-TENG 粘结在铰链下表面。当带着手套的手指触碰 CSPS-TENG 时，其输出电压高达 20 V。当油性笔触碰时，开路电压为 5 V（图 4.23）。根据摩擦序列表，可以从电压的变化分辨出不同材料的触碰，这种自驱动触觉传感将来可以用在人机交互中。

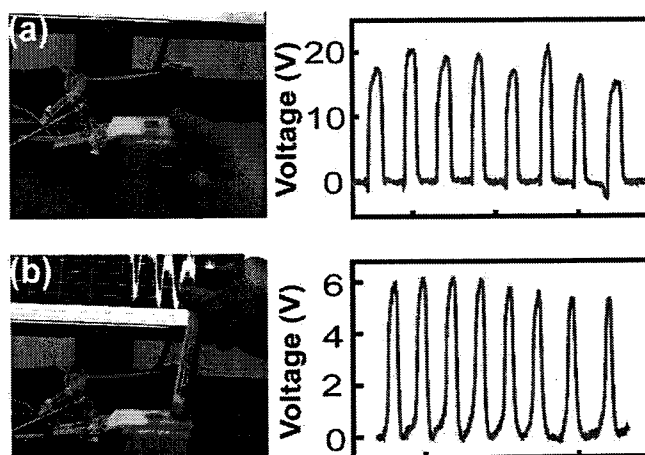


图 4.23 (a) CSPS-TENG 集成到 PSRA 对手指触摸的电压输出，(b) 笔杆触碰的电压。

Figure 4.23 (a) Voltage output of CSPS-TENG when touch by a finger, and (b) by a pen

并且将两个 PSRA 组装成一个夹手，如图 4.24 所示。夹手可以快速的夹稳灯泡等易碎物体。而夹取与放开的过程，CSPS-TENG 自驱动传感器都会输出相应的电压信号，约为 4 V。另外，当 PSRA 抓取和释放更大更重的塑料瓶时，产

生的电压也更大，约为 12V，如图 4-24b。

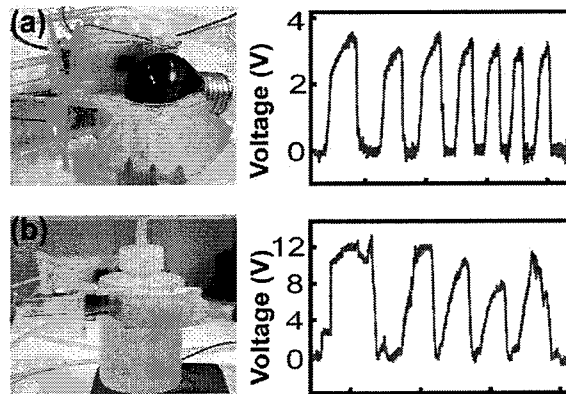


图 4.24 (a) 夹手抓取灯泡时 CSPS-TENG 的电压输出和 (b) 抓取塑料瓶时电压输出。

Figure 4.24 (a) voltage output of CSPS-TENG when gripping the bulb and (b) voltage output when grasping the plastic bottle.

为了提高识别的准确性，可以使用多个 CSPS-TENGs 组成阵列得到多个信号来相互佐证。如图 4.25 所示，将两个 CSPS-TENGs 并排集成到单个 PSRA 中，当抓取和释放物体时，两个发电机几乎同步响应输出电压信号。将来可以集成更大的阵列来构成容错传感器网络。

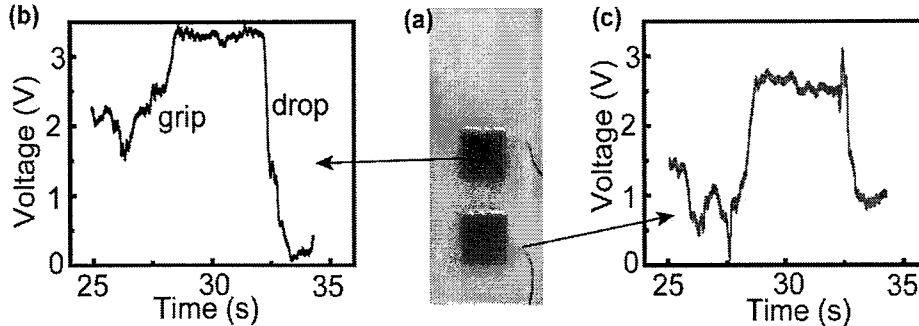


图 4.25 (a) 两个 CSPS-TENGs 排列图，(b) (c) 抓取灯泡时的电压输出。

Figure 4.25 (a) two CSPS-TENGs arrangement side by side, (b) (c) the voltage output of the two CSPS-TENG when grasp a bulb.

4.5 本章小结

本章中，开发了刚柔混合技术，通过海绵的多孔结构实现了硅胶与大多数常用材料的粘结。并成功将气动柔性执行器粘结到骨架上，实现刚柔混合的执行器，该执行器便于组装，传感，控制。另外制备了 CSPS-TENG，对压力有很好的线

性响应。并且可以做自驱动触觉传感。最后将 CSPS-TENG 集成到混合执行器中，能主动感知抓取的物体。

第五章 摩擦纳米发电机形态传感在柔性执行器中的应用

5.1 引言

近年来,研究者们致力于新型服务机器人与可穿戴机器人的研究。不同于传统的工业机械臂,要求精确地重复预先设定的简单动作,新型机器人要求其在复杂的社会与周围环境或人交互。这对于执行器、传感、智能化都提出了新的要求。从章鱼触手和象鼻等生物中获取灵感,柔性气动执行器(pneumatic soft actuator, PSA)应运而生^[110,111]。PSA 具有很多优点,比如:制造流程简单,材料成本低,自由度高且可以连续变形到达空间任意位置,重量轻而输出的力大,柔性可以自适应作用物体等^[98,112,113]。

但是 PSA 也存在几个挑战,比如如何制造复杂气路结构以实现所需的变形和功能,开发新材料和新的制备方案,对执行器自身形态的传感、控制。其中开发传感器用于 PSA 姿态的传感受到广泛的关注^[114-118]。为了适应 PSA 气体驱动和柔性硅胶构成的特点,对传感器提出很多限制。另外,PSA 比较柔软,在受到外界重力或者障碍物的影响时,每段的变形状态都不尽相同。传统方案是在 PSA 限制层内嵌一个电阻式应变传感器,通过检测应变的大小来推导弯曲弧度。但是这精度不高,而且是基于 PSA 在完美弧形弯曲的前提下,大多数情况下 PSA 致动过程都无法满足^[119,120]。

考察 PSA 的变形过程,是鳍状气腔在气压驱动下产生膨胀而导致限制层向内弯曲。气腔膨胀是变形的原动力,并且气腔膨胀的变形更大,因此更合理的传感方案是将传感器内置到气腔中。通过检测气腔的变形来推导限制层的弯曲状态。为了提高精度,可以在每个气腔都嵌入传感器。通过测量出每个气腔的变形状态,可以推导出整个执行器的形态。因此,我们设计了将导电海绵嵌入气腔构成的单电极摩擦纳米发电机,用于气腔膨胀和 PSA 形态的自驱动传感。摩擦纳米发电机的工作原理是基于接触起电和静电感应。接触起电普遍存在,PSA 所用的硅胶自身就是很好的电负性材料。并且摩擦纳米发电机能够输出很大的电压信号,特别是在低频的 PSA 变形过程。得益于导电海绵多孔透气的特性,在嵌入

到气腔内也不会影响 PSA 的气路流动和变形过程。

5.2 制备方案

如图 5.1a 所示展示了一个气动柔体执行器的 3D 模型图。其主要分为两个部分：鳍状气腔组和变形限制层。从截角图可以看到每个鳍状气腔的中空内部以及底部气路。图 5.1b 展示了三个气腔为例的前视截面图，左图是在无气压时，PSA 处于自然状态。当气压驱动时，所有的鳍状气腔都膨胀，并挤压排斥相邻的气腔，从而形成在长度方向伸长的趋势。但是底部限制层不可拉伸变长，这种不对称的变形导致整个 PSA 只能通过向内侧弯曲来增加外层的空间。实时精确地测量这弯曲角度对于柔性执行器的控制至关重要。

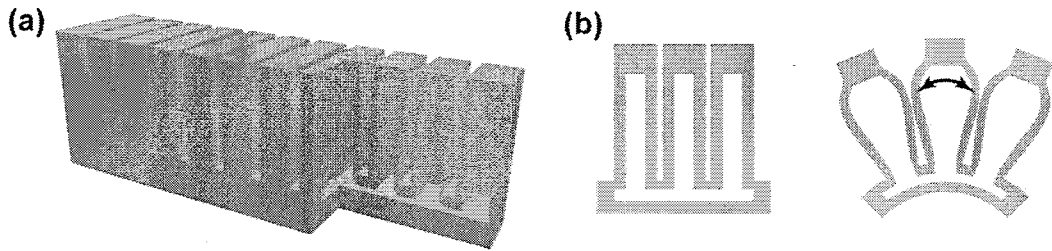


图 5.1 (a) PSA 的 3D 模型图。(b) 变形过程的演示。

Figure 5.1 (a) illustration of the 3D structure of PSA (b) demonstration of the dynamic deformation process.

我们在气腔内部设计 TENG 来感应这种变形进而寻找与弯曲弧度的关系。如图 5.2 所示的方案，将电极竖立在气腔内部，形成单电极的 TENG。电极同时充当起电材料与硅胶内壁摩擦起电。此 TENG 不需要改动气腔壁，其自由膨胀变形的过程就可以与电极产生接触分离，并输出电压信号。

依照上述方案构建 TENG。其中内嵌电极的选择至关重要。一般的导电金属与硅胶都无法相粘，难以固定竖立在内部空隙，而且还极有可能影响原本的气体流动与硅胶变形。基于我们前面的研究，发现海绵材料能够与硅胶形成机械粘结。由于海绵是多孔结构，能够吸收液态的硅胶。当硅胶固化后，海绵与硅胶形成相互嵌套的复合体，达到连接的效果。因此选择导电海绵作为电极构建 TENG。PSA 的制备流程和在内腔内制备 TENG 具体方案如图 5.2 所示。将 Ecoflex 00-30 硅胶的 A 和 B 两个组分充分搅拌混合后倒入 3D 打印的模子。在真空干燥箱中抽

真空以析出气泡，并在 80°C 下加热使硅胶固化。将硅胶脱模后得到鳍状气腔部分。将 2 mm 厚导电海绵用激光切割机切成与 PSA 气腔一样大小的方块 ($18\text{ mm}\times 14\text{ mm}$)。然后用导电银浆把铜线与导电海绵焊接好。把导电海绵塞进 PSA 气腔里面，与气腔硅胶内壁构成单电极 TENG。将 2 mm 厚的一般海绵切割成长条形放置在模子中，浇筑液态硅胶并固化得到应变限制层。海绵充当限制作用，使底部硅胶不会膨胀。然后在限制层涂一层未固化的硅胶，将有 TENG 的气腔部分放置其上，硅胶固化后两部分紧密粘结在一起。导电海绵也会与基底稳稳的粘在一块。如图 5-2b 所示，使用的导电海绵的 SEM 图以及与硅胶粘结的示意图。导电海绵固定在基底上，保证了在气腔膨胀过程，海绵保持中立不会倒向某一边。而导电海绵多孔透气的特性，保证了气腔内部气流畅通，气压均匀，使得 TENG 的存在并不会对 PSA 的原本形状与气动特性有影响。

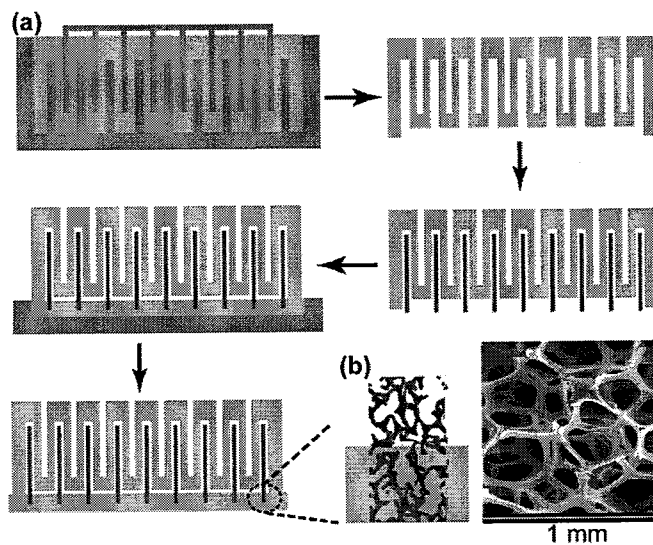


图 5.2 (a) 在 PSA 气腔内构建 TENG 的方案。(b) 海绵/硅胶粘结方案与海绵的 SEM 图。

Figure 5.2 (a) fabrication of PSA and the TENG (b) illustration of sponge/silicone composite and the SEM picture of the sponge.

5.3 工作原理

气腔内壁与海绵电极构成单电极 TENG，气腔膨胀-收缩时与电极发生接触分离而输出电信号，其发电原理如图 5.3 所示。由于带电能力的差别，多次接触摩擦后气腔内壁的硅胶带上负电而与海绵电极带正电。自然状态下，电极与硅胶

紧紧贴着。在气压驱动下，硅胶膨胀并慢慢远离电极。电极的电势增加，电子将从外电路流入电极以平衡电势变化。当气压撤去，气腔将缓慢收缩恢复原形。带电硅胶靠近电极，导致电极电势降低，电子通过外电路流出。

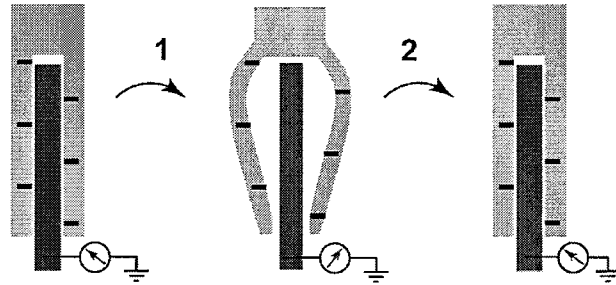


图 5.3 TENG 的工作原理

Figure 5.3 working principal of the TENG

如图 5.4 为接触-分离始末两个状态的 COMSOL 有限元仿真结果。设置气腔内壁的硅胶总带电量为-2 nC。在接触状态，负电荷产生的电势分布如图 5.4a 所示，最低电势达到-41 V；黑线标示出电极位置，其电势大小展示在右图，约为-40 V。在分离状态，气腔的电势分布如图 5.4b，最低电势约为-35 V，沿黑线的电势分布标示了电极所在气腔中心的电势，约为-35 V。因此，气腔膨胀和收缩产生接触分离得到的电势差约为 6 V。

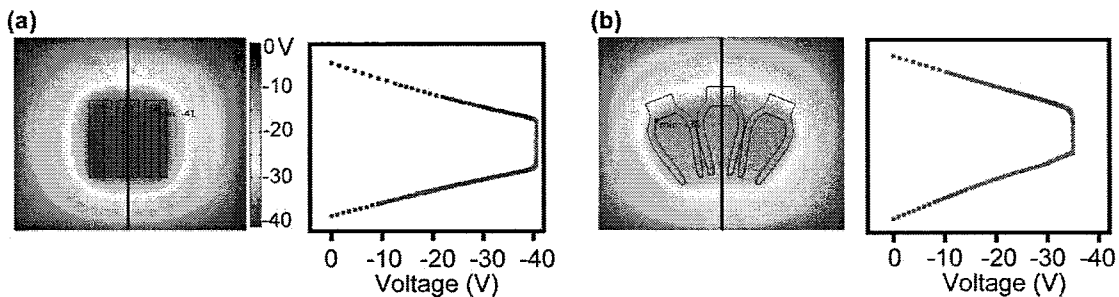


图 5.4 COMSOL 仿真电势分布图，(a) 接触状态和 (b) 分离状态。

Figure 5.4 potential distribution of PSA by COMSOL simulation (a) contacted state and (b) separated state.

为了测试 TENG 集成到 PSA 内后的输出性能，制备了一个具有 3 个气腔的 PSA 单元，并且在中间气腔嵌入一个单电极 TENG。PSA 的气动源由线性马达推动一个 60 ml 的注射器提供。可以通过线性马达设置泵入气体体积、泵入速度、停留时间等参数。开路电压、短路电流、转移电荷量等电学输出用 Keysight 6514 测得。设置线性马达运动距离为 8mm，也即泵入 16/3 ml 的气体到三气腔的 PSA

中。单个 TENG 的开路电压如图 5.5a 所示, 稳定在 5.7 V 左右, 工作频率约为 0.7 Hz。而转移电荷量如图 5.5b 所示, 约为 2.5 nC。这与 COMSOL 仿真的结果相近。

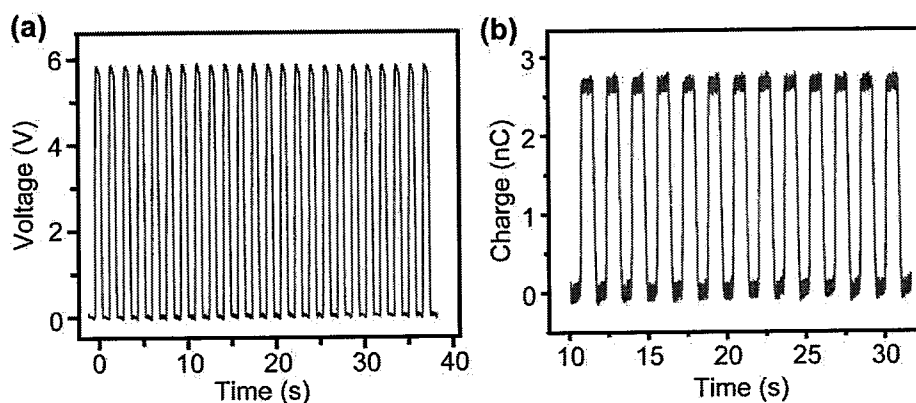


图 5.5 单个 TENG 的电学输出。(a) 开路电压。(b) 转移电荷量。

Figure 5.5 electrical output of a TENG (a) open circuit voltage. (b) transferred charge

改变线性马达运动距离, 测试不同泵入气体体积下 PSA 的变形与 TENG 的输出。如图 5.6a 所示, 一开始线性马达运动距离为 2 mm, 也即周期的泵入-抽出 4/3 ml 的气体量, 其开路电压对应第一个台阶, 约为 1.8 V。稳定运行约 15 s 后, 设置线性马达增加 2 mm 的运动距离, 使得泵入气体体积增加到 8/3 ml, 开路电压立马升高到 2.7 V, 对应第二个台阶。之后每次增加 2 mm 的运动量, 电压都对应增加一个台阶。当线性马达压缩距离达到 20 mm, 泵入气体体积达到 40/3 ml 时, TENG 的开路电压达到 14.2 V。图 5.6a 中的内插图展示了当泵入 40/3 ml 气体时 PSA 的照片。TENG 的开路电压输出与气体体积成很好的线性。如图 5.6b 所示, 开路电压与泵入气体体积的关系与线性拟合, 其斜率为 0.83 V/ml, TENG 对于气体体积有较好的灵敏度。实验过程通过摄像机记录 PSA 的致动过程, 并测量不同体积下 PSA 首尾切线所成的角度。如图 5-6c 所示, 当体积从 4/3 ml 增加到 16/3 ml 时, 弯曲角度从 31.5° 线性增加到 45.5°。体积从 16/3 ml 增加 8 ml 时, 角度的变化放缓, 从 45.5° 稍微增加到 48°。体积从 8 ml 到 40/3 ml 的过程, PSA 的弯曲角度从 48° 线性增加到 82.5°。角度的非线性变化很可能是由于重力的原因。

PSA 和 TENG 都具有很好的稳定性, 在持续不间断地工作 3 小时、7500 个循环后, TENG 的电压输出稳定在 5.6 V 左右, 无明显衰减; 如图 5.7 所示, 开

始与结束阶段的开路电压。

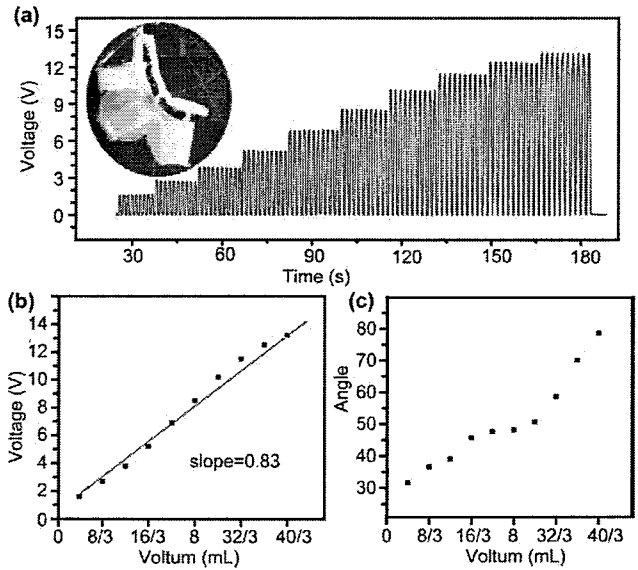


图 5.6 不同气体体积下 TENG 的输出与 PSA 的弯曲角度。(a) 不同气体体积下开路电压的输出。(b) 线性拟合开路电压与气体体积。(c) PSA 弯曲角度与气体体积的关系。

Figure 5.6 TENG output and bending angle of PSA at different gas volumes. (a) voltage of TENG at different gas volumes. (b) linear fitting of voltage and gas volume. (c) the relation between PSA bending Angle and gas volume.

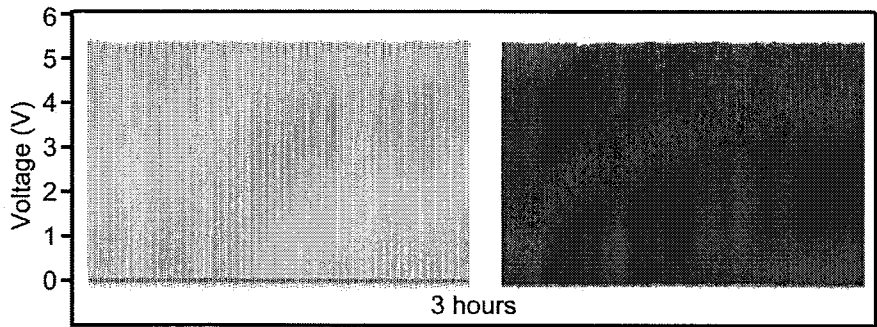


图 5.7 TENG 的稳定性测试.

Figure 5.7 stability test of TENG

由于硅胶气腔有很好的密封效果，能够很好的保护嵌入其中的 TENG 不受温湿度影响。设置线性马达的运动距离为 5 mm。一开始，PSA 完全干燥，将其悬挂在空气中测试一段时间，其输出约为 3 V。然后将 PSA 完全浸入水中。开启静电计，得到浸入水中的开路电压输出约为 15 V，比在空气中增加了接近 5 倍。将 PSA 从水里提出悬挂在空气中，此时的 PSA 外表面非常潮湿，开启静电计记录 TENG 的电压输出，其值又降到 3 V 左右，与之前完全干燥情况一样，如图

6.8a 所示。对应的转移电荷量如图 5-8b 所示。在空气中的转移电荷量为 1 nC，而在水中时转移电荷量增加到 4.5 nC，从水中提出来后立即降到 1 nC 左右，与电压变化过程相似。为了排除 PSA 外表面与水之间的摩擦起电的影响，我们将 PSA 的气动过程暂停，只是将 PSA 浸入与提出水面，其电压输出基本可以忽略，如图 6.8c 所示。

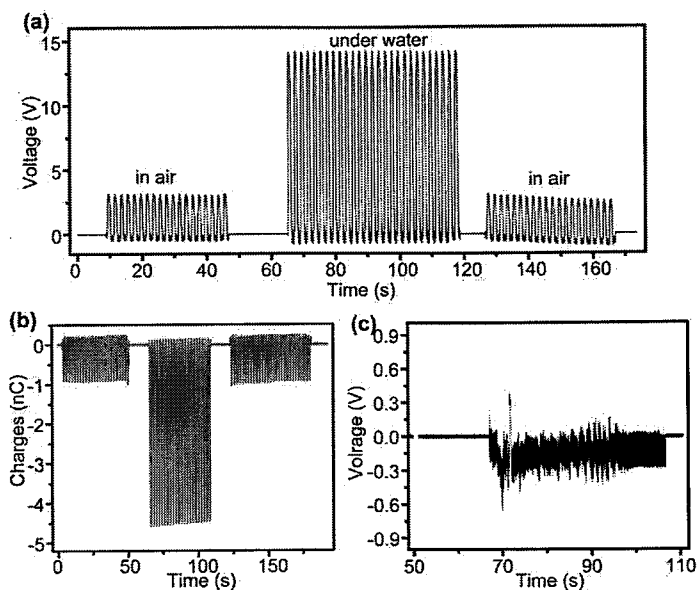


图 5.8 (a) TENG 在干燥、水中和潮湿状态下的电压输出和 (b) 转移电荷量。(c) 与水接触分离的输出。

Figure 5.8 (a) TENG voltage outputs in dry, water and wet conditions, and (b) transferred charge.

(c) Output of TENG when contact-separate with water.

干燥情况下 TENG 的输出和浸过水潮湿的 TENG 的输出无差别，可以知道湿度并没有影响气腔里面的 TENG 的性能。造成水中输出增大的原因很可能是边界条件的改变。由于水很容易消除材料表面所带电荷，并且可以形成静电屏蔽，消除干扰。为了验证，通过在 COMSOL 仿真来模拟边界条件变化对输出的影响。保持其他参数与图 5.4 的计算相同，仅将气腔外表面与水接触的部位全部设置成零电荷条件，然后重新计算。图 5.9a 展示了无气压时 PSA 的电场分布，气腔中间电极处达到 -93 V。而图 5.9b 展示了膨胀时的电场分布，气腔中间电极位置的电势仅仅为 -62 V。可以看出边界条件的改变确实导致了两个状态下电势差的增加，从原本的 6 V 增加到了 29 V，符合实验结果。

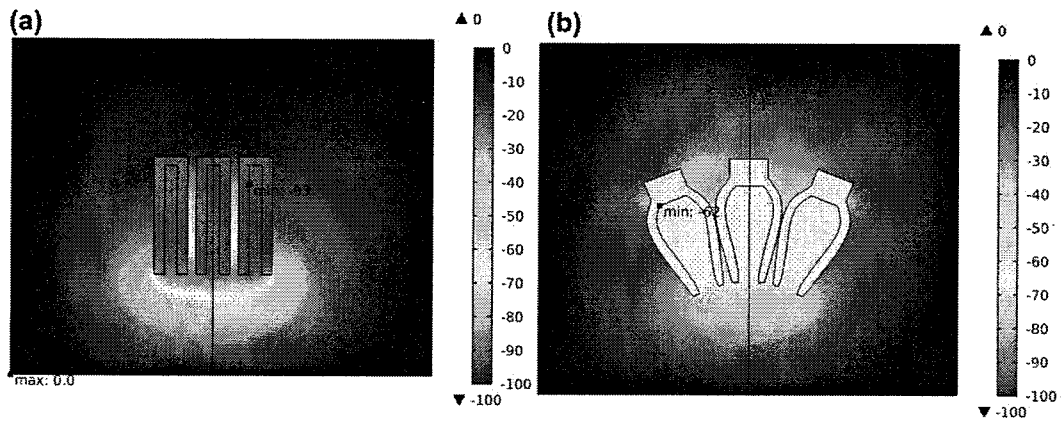


图 5.9 (a) 接触状态下电势分布图, (b) 分离状态下电势分布图。

Figure 5.9 (a) potential distribution at contacted state and (b) at separated state.

5.4 形态传感

单个 TENG 的电压、电荷量输出很好对应单个气腔的局部膨胀, 那么多个气腔组成的完整 PSA 的局部或整体的弯曲变形就能通过某个或者某些 TENG 的输出来反应。为了寻找他们之间的关系, 制备了含有 11 个气腔的完整 PSA。除头部第一个气腔用于接气管, 其他 10 个气腔各嵌入了一个 TENG。图 5.10a 为一个制备好的 TENG-PSA 测试过程的实物图, 其头部被悬挂着。初始状态下 PSA 的整个身躯在重力作用下自然下垂。泵入气体后, 气腔膨胀造成 PSA 弯曲, TENG 输出电信号。设置线性马达运动距离为 15 mm, 泵入气体体积为 10 ml, 平均到每个气腔为 1 ml。从头部开始的第一个 TENG 的开路电压约为 2.5 V。通过并联更多的 TENG 可以增加输出提高灵敏度。依次将单电极的 TENG 直接并联一起, 开路电压输出如图 5-10b 所示。开路电压随着 TENG 数量的增加而增加。最后 10 个 TENG 的总电压达到 12.4 V, 平均每个 TENG 贡献 1.24 V。增加并联 TENG 个数, 开路电压并非线性增加, 可能的原因是相位匹配问题以及重力影响导致不同部位的 TENG 输出不同, 如图 5.10b。可以将 10 个 TENG 并联增大后的输出作为参数来衡量反应 PSA 的整体变形程度。将 PSA 在自由悬挂状态下, 通过线性马达的运动改变泵入气体体积, 按步进的方案每次增加或减少 5mm 的运动距离。PSA 将会随之发生弯曲变形, TENG 的总电压相应改变。如图 5.10c 所示, 运动距离从 0 开始, 通过 5 次增加到 25mm, TENG 的总电压相应的以台阶形式

从 0 V 增加到 23.5 V。然后同样以 5 mm 的变化量从 25 mm 处倒退回 0 mm 的初始位置。TENG 的总电压随之以台阶形式降低到 0 V。上升过程与对应下降过程的电压近似相等，反应出 TENG 在循环工作下的稳定性和重复性好。通过测量 PSA 首尾两端切线所成角度与对应电压的关系，得到图 5-10d。可以用直线很好的拟合电压与角度，其斜率为 $0.076 \text{ V}/^\circ$ ，斜率的标准差为 0.004，说明电压可以很好的反应出 PSA 的总体弯曲角度。图 5.10e 为每个弯曲状态下 PSA 的实物图，图中标示了首尾端点切线方向以及切线所成的角度。从图中可以看出，PSA 自身各个部位的弯曲情况不尽相同。这主要是由于重力影响的差异造成的，越是靠近头部的气腔受到越大的合力，而尾部的气腔受力较小。而且弯曲到不同位置时，沿气腔膨胀方向的重力分力也在变化，同样都会影响电压的输出。因此每个气腔对应的 TENG 的电压输出会不相同。

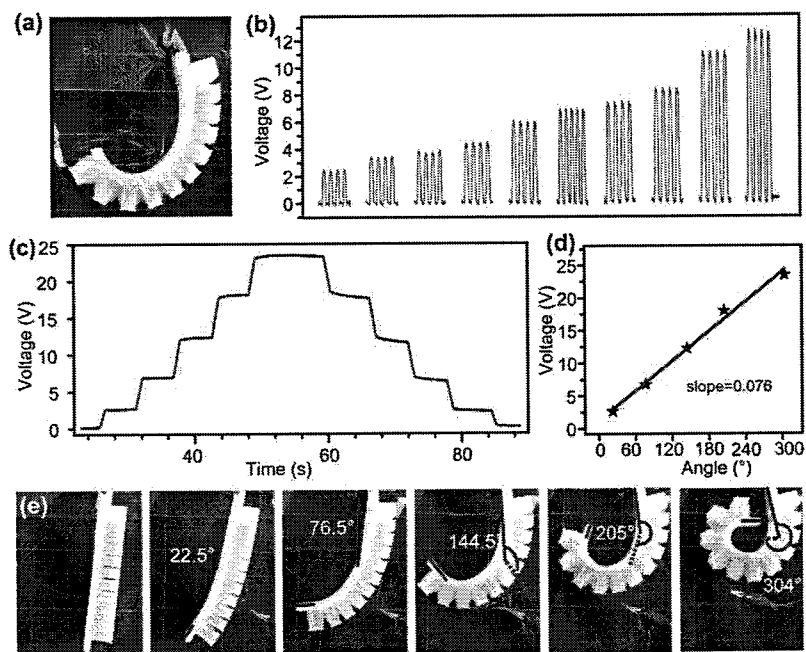


图 5.10 (a) PSA 弯曲状态的实物图。(b) 不同个数 TENG 的总电压。(c) 不同气体体积时 TENG 电压。(d) 电压与弯曲角度的线性拟合。(e) PSA 弯曲实物图。

Figure 5.10 (a) picture of the PSA. (b) the total voltage as number of TENGs increasing. (c) TENG voltage at different gas volumes. (d) linear fitting of voltage and bending Angle. (e) pictures of PSA at different bend angle.

为了感知这种自身每部分的变形差异和变形细节，可以通过分别测量每个气腔内 TENG 的电压来实现。如图 5.11a 所示，将 PAS 平放在光滑桌面上，桌面涂

有润滑油，以减少硅胶材质与桌面的粘附力和摩擦力。在气压驱动下，PSA 弯曲拱起，首尾两端着地支撑着 PSA 的自重。PSA 最高点处的气腔趋于水平膨胀，不会受垂直方向重力的影响。而越往两端，重力积累越大，而且气腔膨胀方向受到重力的分力越大。这些因素共同限制了气腔的膨胀。这种受力情况和变形差异很好的反应在 TENG 的输出上，如图 5.11b 所示，每个 TENG 的开路电压，按从左到右的顺序对应每个气腔。中间处 TENG 的输出最大，达到 8 V，由中间向两端逐渐减小，靠近端点处的电压降低到约 2V。每个 TENG 输出电压的相对大小正好对应所在 PSA 气腔的膨胀和弯曲情况。其次，将 PSA 侧向放置浮于水面，来尽量减少或排除受力的影响，让 PSA 在完全自由的情况下变形。如图 5.11c 所示，由于 PSA 在膨胀方向不受限制力，每个部位的变形弯曲的弧度将对称相等。所以在受到气压驱动时，PSA 卷曲成完美的圆弧形。TENG 开路电压如图 5.11d 所示，左边 TENG 的输出对应 PSA 头部气腔，右边 TENG 的输出对应 PSA 尾部气腔，最小电压约为 8 V，最大的输出约为 10 V，每个 TENG 之间的差值非常小，反映了变形的差异小。

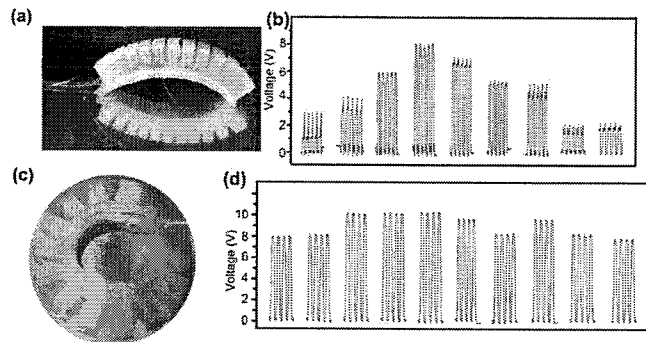


图 5.11 (a) (b) 平放状态下 PSA 的变形和 TENG 的输出。(c) (d) 浮于水中时 PSA 弯曲情况与对应电压。

Figure 5.11 (a) (b) deformation of PSA and output of TENG under flat state. (c) (d) PSA bending and corresponding voltage when floating in water.

5.5 应用

由于 PSA 太过柔软，无限多自由度，任何微小的受力都会影响其形态和运动过程。导致传感、建模和控制都非常困难。所以，实际应用中经常通过机械限制的方法来减少其不必要的自由度。如图 5.12a 所示，使用胶带将 PSA 首尾两端

气腔裹住，限制不让其膨胀和弯曲变形。只留下中间一个气腔自由膨胀驱动 PSA 弯折，正如拇指上的关节一样。PSA 被分成 3 段，首尾两端各含 5 个气腔，中间关节只有一个气腔，如图 5.12a 所标示。将其头部悬挂，泵入气体，关节弯曲，造成首尾两端弯曲形成一个夹角。分别测试 3 个部位的 TENG 电压输出。由于首尾两段被限制不能膨胀，所以输出非常小，平均每个 TENG 产生的开路电压小于 1 V。而关节处产生较大变形，其 TENG 的电压达到 8 V。说明 TENG 的输出可以反应出 PSA 两端被限制，形态发生重构。而关节处的 TENG 电压输出可以反应弯曲角度。按照之前的方案，通过线性马达泵入不同体积气体驱动关节弯曲，并测量关节处的 TENG 电压输出。不同气体体积下电压输出如图 5-12c 所示。气体体积按照 $10/3$ ml 的量依次增加，关节处 TENG 的电压也相应增加。从最开始 0.18 V 逐渐增加到 6.8 V。并测量了每个状态下关节对应的夹角，弯曲角度与电压输出的关系如图 5.12d 所示，电压随着角度增加而增加。

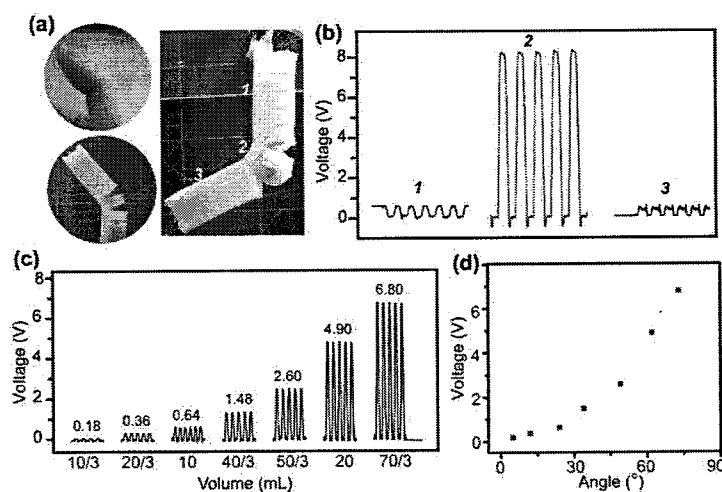


图 5.12 (a) 三段式 PSA 的实物图，(b) 对应每段的输出。(c) 不同气体体积下关节处 TENG 的电压输出，(d) 电压与角度的关系。

Figure 5.12 (a) Pictures of three-parts PSA, and (b) voltage output of each part. (c) voltage output of TENG at the joint under different volumes, and (d) relation between TENG voltage and PSA angle.

另外，按照同样的方案将 PSA 编成类似于食指的两个关节形状。如图 5.13a 所示，两个关节将 PSA 分成五段，由数字 1-5 标示，对应每段含有气腔个数分别为 3-1-3-1-3。当气压驱动时，PSA 的两个关节弯曲，对应每段处的 TENG 的

平均开路电压输出如图 5.13b 所示。被限制的 1、3、5 部分输出非常小，而两个关节部分 TENG 的开路电压达到 7 V 和 10 V。将两个关节的 TENG 并联，考察其总电压与流量、变形角度的关系。通过线性马达向 PSA 泵入和抽出气体，以 10/3 ml 的体积增量改变泵入总体积。然后测试两个关节处 TENG 的总电压。电压与气体体积的对应关系如图 5.13c。当气体体积从 10/3 ml 依次增加到 30 ml 时，两关节处的电压也从 5 V 增加到 22 V。TENG 的电压随体积的变化关系如图 5.13d 所示，可以用一条直线很好的拟合。直线的斜率为 0.63 V/ml，斜率的标准差小于 0.03，电压对于气体体积变化的线性度和灵敏度都很好。随着气压增加，PSA 首尾两端的夹角从 6.5° 逐渐增加到 117°。电压与角度的对应关系如图 5.13e。

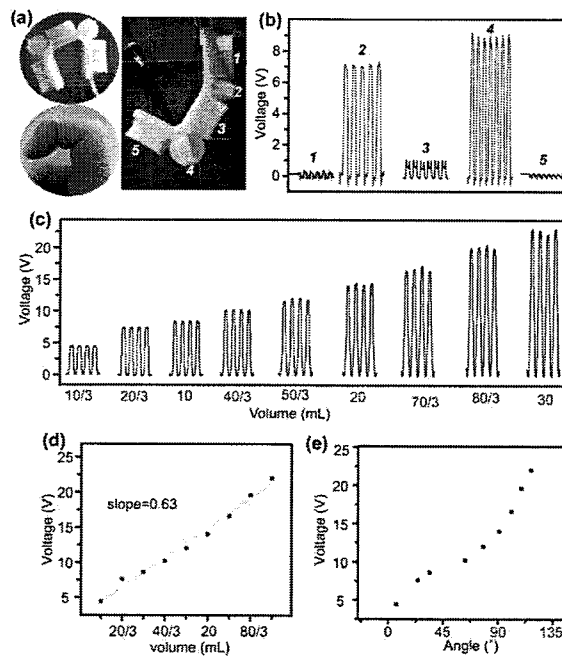


图 5.13 (a) 2 关节 PSA 的实物图，(b) 对应每段的输出。(c) 不同体积下两关节处 TENG 总的电压输出，(d) 电压与流量的关系，(e) 电压与角度的关系。

Figure 5.12 (a) Picture of two-joints PSA, and (b) voltage output of each part. (c) voltage output of TENG at joints under different volumes, and (d) relation between TENG voltage and gas volume, (e) voltage versus PSA angle.

两个实验方案展示了 TENG 作为角度传感，可以感知 PSA 仿手指关节的运动。这在基于 PSA 的可穿戴机器人中有重要应用，比如增强和扩展正常人能力的义肢，或给残疾人当假肢。如图 5.14a 所示，将 PSA 固定在手掌小指一侧充当第六只手指以提升人手抓取物体的能力和稳定性。在气压驱动下，假指可以和其

他五个手指一起弯曲抓取物体，而 TENG 的电压可以实时反应弯曲的幅度，假指弯曲成 90° 时，TENG 的电压输出约为 12 V，如图 5.14b。

另外，以关节状的 PSA 做成动力手套，可以为丧失手指运动能力的病人提供动力，实现抓取物体等功能。而 TENG 可以反馈手指动作幅度。将一个关节和两个关节的 PSA 分别对应的固定在拇指和食指上，PSA 带动两个手指弯曲握住物体（图 5.14c），而弯曲的过程可以从 TENG 的电压反应出来，如图 5.14d，PSA 驱动拇指小幅度弯曲时电压输出为 15 V。

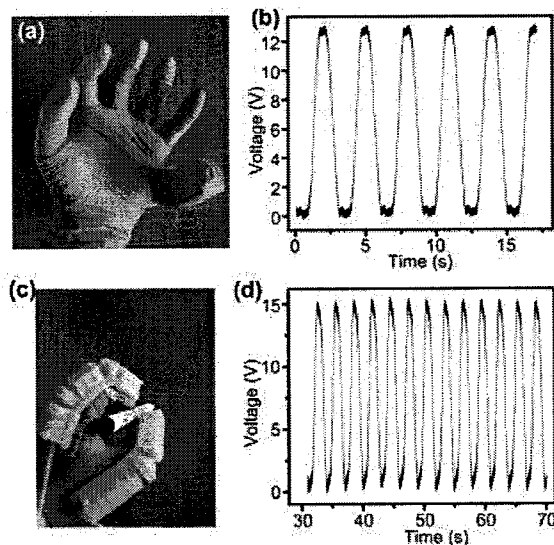


图 5.14 (a) PSA 作为第六只手指，(b) 其在弯曲时的电压输出。(c) PSA 做成助残手套及 (d) 驱动过程的电压输出。

Figure 5.14 (a) PSA as the sixth finger, (b) its voltage output when bending. (c) PSA made into auxiliary gloves and (d) voltage output during the driving process.

PSA 拥有非常高的自由度和自适应特性，而且安全舒适；在服务机器人领域有重要应用，能够满足与复杂的人类社会交互。如图 5.15a 所示，用含两个关节的柔性执行器驱动机械手的食指，可以让机械手食指的两个关节发生弯曲，每个关节处的 TENG 的电压反映出关节弯曲的大小。图 5.15b 为较远处关节对应的电压输出，约为 10 V，如图 5.15c 为靠近手掌的关节处 TENG 的输出，电压约为 9V。另外，将一个关节的 PSA 固定在拇指上。在较大体积气体驱动下，拇指弯曲角度更大，能够碰到中指，对应关节处 TENG 的电压输出为 9 V。而较小体积下，拇指只能弯曲一个较小的角度，对应的电压输出只有 5 V。通过 TENG 自驱动形态传感，可以感知 PSA 的变形过程，为将来反馈控制提供了基础，使得将

来柔性机器人可以胜任更多的任务。

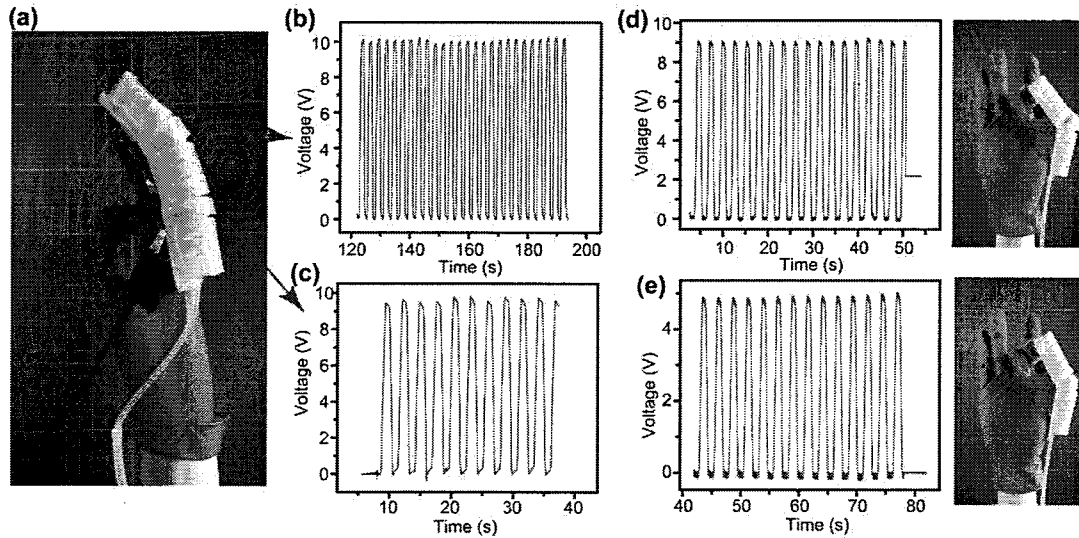


图 5.15。(a)PSA 驱动机械手的照片。(b)第一关节处的电压；(c)第二关节处的电压。(d)(e) 关节处于不同弯曲角度时的电压。

Figure 5.15. (a) Photograph of the artificial hand with PSA. (b) the voltage of the first joint and (c) the voltage of the second joint. (d)(e) The voltage of the joint when bend at different angles.

此外，将两个 PSA 相向固定，可以方便的组装成一个柔性夹手，。这类夹手在夹取蔬菜、水果、鸡蛋、动物组织与器官等易损伤易破碎的物品中具重要应用潜力。如图 5.16a 所示，初始状态柔性抓手自然张开。当压缩气体驱动时，两者相向弯曲，末端间距缩小。夹取越小的物体，需要弯曲的角度越大。由于 TENG 的电压输出可以反应 PSA 的弯曲角度，因此可以通过 TENG 的电压来判断夹取物体的大小。如图 5.16b 所示，用夹手夹取一个直径为 30 mm 的小塑料杯。当泵入气体的体积为 70/3 ml 时，柔性抓手才能刚好触碰到并夹稳小塑料杯。此时两个 PSA 内所有 TENGs 的电压输出为 15 V。而柔性夹手夹起一个 85 mm 大的杯子，只需要弯曲较小的角度。泵入气体体积为 50/3 ml 时就可以恰好触碰并稳稳夹住杯子，此时 TENG 的电压输出仅为 12 V，如图 5.16d 所示。柔性夹手只需要弯曲很小的角度，就可以抓稳一个口径为 135mm 的塑料碗，对应的开路电压只有 5 V，如图 5.16c 所示。另外，夹取不同重量的物体输出的电压也不同。如图 5.16e，塑料碗中含有 36g 的铜块。虽然在泵 20/3ml 的气体时 PSA 就可以触碰到碗口，但是此时并无法夹稳。只有当气体量增加到 20 ml 时才能稳稳夹住

含重物的碗，此时的电压约为 13V，比抓取空碗的电压大。

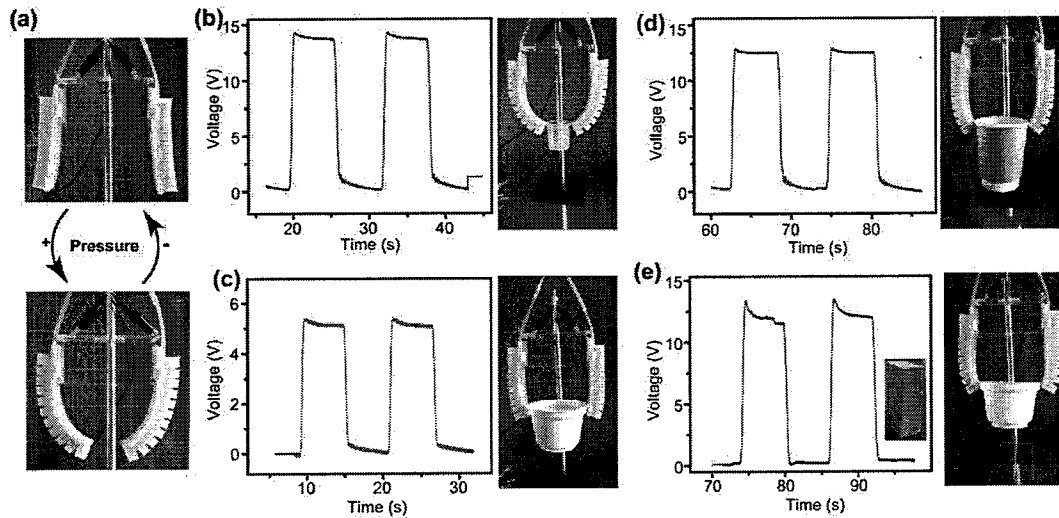


图 5.16 (a)由两个 PSA 组成的抓手的照片。(b)夹取小塑料杯时的电压输出;(c)夹取纸杯时的电压输出。(d)抓住一个塑料碗时的电压输出;(e)抓住一个装有铜块的塑料碗时的电压输出。

Figure 5.16 (a) Photograph of the soft gripper that is consisted of two soft actuators. (b) Voltage output when gripping a small cup and (c) a middle size cup. (d) Voltage output when gripping a large cup and (e) the large cup containing a heavy copper block.

5.6 本章小结

综上所述，我们设计了一种嵌入 PSA 气腔内部的 TENG，用以感知 PSA 的变形过程。通过将导电海绵稳稳竖立在气腔中间当电极，与硅胶材质的气腔内壁构成接触分离式的单电极 TENG。TENG 的植入并不会影响气腔气动变形过程，但是却能感知气腔的膨胀程度。TENG 的开路电压与泵入气腔的气体体积成很好的线性关系，另外 TENG 的输出还能很好的反应 PSA 的弯曲角度。所有的 TENG 并联输出，可以测量 PSA 的整体变形。每个气腔的 TENG 也可以单独作为传感器感知所在气腔的膨胀与局部弯曲。可以灵敏的感知不同受力情况下 PSA 的弯曲情况。另外，将 PSA 制备成可穿戴设备与柔性机器人，TENG 的输出同样可以反应变形角度和运动状态，在未来智能机械手中具有重要应用。

第六章 结论

本文围绕摩擦纳米发电机与基于摩擦纳米发电机的自驱动传感在气动柔性执行器中的应用等方面，做了如下几个工作：

1. 研究了不同气氛下液态金属汞与聚合物的摩擦起电特性。在无氧条件下和液态金属摩擦，聚合物表面会带上正电；在有氧条件下和汞摩擦，聚合物表面会带上负电。基于 EDS、XPS 等仪器表征结果，发现材料表面含有液态金属。提出可能解释是，液态金属正离子吸附在材料表面导致材料带正电。而正离子被氧化则带电变负。

2. 设计了一种超高转速的无叶涡轮驱动摩擦纳米发电机 (BT-TENG) 并用于自驱动流量传感。BT-TENG 的转速达到约 8000 rpm，很大的提高了发电机的输出，最大达到 15 mW，能够收集管内流体能量并实时驱动一个无线运动传感器。还可以收集日常蒸汽能量，并点亮一个手电筒。通过 3D 打印得到微型 BT-TENG，可以集成到流体管道中，用作自驱动流量传感，对小流量有很好的灵敏度和线性度。

3. 设计了海绵/多孔硅胶摩擦纳米发电机，用于气动柔性执行器中作自驱动压力传感和触觉传感。通过海绵，实现了硅胶与常见材料的粘合，制备了刚柔混合执行器。将 TENG 集成到仿生夹手中，当作自驱动压力传感和触觉传感，可以实现区分不同物体的触碰和辨别抓取、释放物体的过程。

4. 将 TENG 应用于柔性执行器中，实现了自驱动变形传感。TENG 的植入并不会影响气腔气动变形过程，但是却能感知气腔的膨胀程度与弯曲角度。TENG 的开路电压与泵入气腔的气体体积成很好的线性关系，另外还能很好的反应 PSA 的整体和局部的弯曲角度，比如分辨不同受力情况下 PSA 的不同弯曲情况。将 PSA 制备成可穿戴设备与柔性机器人手，TENG 的输出可以反应变形角度和运动状态，在未来智能机械手中具有重要应用。

主要创新点在于：

1. 研究了气氛对聚合物与液态金属摩擦后带电性质的影响。发现氧气的有

无，可以导致聚合物表面摩擦电荷由负到正的转变；

2. 设计了高转速高输出的摩擦纳米发电机。可以用于流体能量收集，并驱动无线传感器。还可以作为自驱动流量传感；
3. 将摩擦纳米发电机嵌入柔性执行器中，做到了对柔性执行器局部和整体变形的传感。实现了在可穿戴设备和柔性机械手中的交互与控制。

以后的工作将把基于液态金属摩擦纳米发电机的柔性自驱动气氛传感集成到气动柔性执行器中，用来判断环境氧分浓度。制备灵敏度更好的无叶涡轮摩擦纳米发电机自驱动流量传感器，用于气动柔性执行器中的气路管道内，监测气动过程。将各种基于海绵的摩擦纳米发电机集成到柔性执行器中当作自驱动传感器，来控制自身形态和与人类社会交互。最终得到多传感协同工作智能的气动柔性机器。