

分类号: TQ342+.8

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2210410108

题 目: 纤维基摩擦纳米发电机的制备及其应用研究

英文并列

题 目: PREPARATION AND APPLICATION OF FIBER
BASED TRIBOELECTRIC NANOGENERATORS

学生姓名: _____ 许帅

导 师: _____ 倪庆清(教授)

专 业: _____ 纺织科学与工程

研究方向: _____ 先进纺织加工技术

论文答辩日期: _____ 2024 年 5 月 24 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。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。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：许明

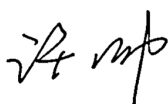
日期：2024年5月24日

安徽工程大学学位论文版权使用说明书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于 保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。
 不保密 ☒。

学位论文作者签名：



日期： 2024 年 5 月 24 日

指导教师签名：



日期： 2024 年 5 月 24 日

纤维基摩擦纳米发电机的制备及其应用研究

摘 要

摩擦纳米发电机 (TENG, Triboelectric nanogenerator) 通过将机械能转化为电能, 已经成为新型绿色能源和自供电传感设备的潜在候选者之一。基于纤维结构和形状的摩擦纳米发电机具备高柔性和纺织加工性, 能够将生物机械能转化为电能, 从而作为穿戴电子设备的移动可持续电源或独立的自供电传感器。本课题在纤维基层面进行设计, 从结构角度探究提高纤维状摩擦纳米发电机输出性能的可行性, 并在此基础上实现纤维基 TENG 的规模化、连续化制备。最终, 以符合纺织加工的纤维基 TENG 为基础, 制备全纺织结构的 TENG 织物, 搭建柔性智能可穿戴系统, 以满足实际场景中的应用。具体研究内容如下:

(1) 通过编织技术制备的纤维基同轴结构 TENG, 其外层为 PDMS@Ag@PET, 内层为 PA@Cu, 该结构赋予了 TENG 器件三种摩擦发电的工作模式, 包括单电极模式、接触分离模式和全模式。其中, 全模式为一个完整动程中实现单电极和接触分离模式的叠加。该部分重点围绕纤维基 TENG 工作模式对输出性能的影响开展, 通过控制线性电机运动动程和 TENG 电气输出平台搭建, 实现对全模式的解耦分析, 证实该工作模式能实现 TENG 单一模式的叠加, 从而在结构设计层次提高器件输出性能; 所制备的同轴结构 TENG 具有优异的电气输出性能, 在 3 Hz 机械运动频率下, 开路电压 V_{oc} 为 26.6

V, 短路电流 I_{SC} 为 $0.272 \mu A$, 短路电荷转移量 Q_{SC} 为 $12.84 nC$;

(2) 通过双层编织技术, 实现小直径纤维基摩擦纳米发电机的连续化、规模化制备, 其芯层为 PU, 导电层为镀银锦纶, 介电层为锦纶复丝 (PA), 构成 PA@Ag@PU 的复合结构, 直径仅为 $1 mm$; 由于 PU 芯层在编织过程中以主动送纱方式, 故所编织的复合纱保留了 PU 芯层高应变恢复性, F-TENG 弹性伸长率最高达到 70%, 并在 500 次循环拉伸-释放后的弹性保有率为 93.88%, 无塑性变形; 此外, F-TENG 的导电网络是通过编织结构形成的, 纱线相互交织形成网格化结构, 通过分析可知, 该结构呈现出多重导电纱并联特性, 这使得 F-TENG 承受压力和拉伸形变时, 电导率几乎保持不变, 适应于复杂运动状态下的能量转化; 在 5 Hz 机械运动频率下测试其电气输出, F-TENG 表现出 18 V 的开路电压, $6 nC$ 的短路电荷转移, 以及 $0.27 \mu A$ 的短路电流; 此外, F-TENG 可直接作为传感器件使用, 无需外部电源供给, 其传感灵敏度在 30 kPa 以下的高敏感区灵敏度为 $0.554 V \cdot kPa^{-1}$, 30 kPa 以上的低敏感区灵敏度为 $0.0356 V \cdot kPa^{-1}$, 证实了连续化制备纤维基 TENG 器件的应用前景;

(3) 以制备的同轴 TENG 器件和小直径 F-TENG 作为可穿戴元件单元, 发挥其结构与性能优势, 构建可穿戴系统, 实现现实场景中的应用。其中, 同轴结构 TENG 器件垂直纤维方向具有优异的弹性, 将其安置在鞋底, 可以有效地采集人类行走频率小于 3 Hz 的数据, 记录数据的响应时间小于 339 ms, 满足人体走路过程中的步数记录

指标。此外，基于两个同轴结构 TENG 器件输出电压信号的比较分析，能够实现步姿监测的功能；小直径 F-TENG 纤维直径小，可规模化制备，将其用针织纬平针设计成高性能的智能袜子，在人体不同运动状态下输出不同特征的波形信号。在此基础上，借助机器学习算法辅助算法实现静止、慢走、快走、跑步和跳跃五种运动状态的识别，识别准确率高达 98.67%。

关键词：摩擦纳米发电机；编织；电输出性能；可穿戴；运动识别

PREPARATION AND APPLICATION OF FIBER BASED TRIBOELECTRIC NANOGENERATORS

ABSTRACT

Triboelectric nanogenerator have emerged as one of the potential candidates for new green energy and self-powered sensing devices by converting mechanical energy into electrical energy. Moreover, the triboelectric nanogenerator based on fiber structure and shape with high flexibility and textile processability are capable of converting biomechanical energy into electrical energy, which can be used as a mobile sustainable energy for wearable electronic devices or as a standalone self-powered sensor. This project is developed at the fiber-based viewpoint to investigate the feasibility of increasing the output performance of fiber-based TENGs at the structural level, as well as to scale up and continuously prepare fiber-based TENGs on this basis. Eventually, based on the fiber-based TENG that conforms to textile processing, we will prepare TENG fabrics with full textile structure, build a flexible smart wearable system, and realize the application in real scenarios. The specific research contents are as follows:

(1) The fiber-based coaxial structure of TENG prepared by braiding technology, whose outer layer is PDMS@Ag@PET and inner layer is PA@Cu. It has a structure that endows the TENG device with three friction power generation operating modes: single-electrode mode, contact-separation mode, and full-mode, where full-mode is the superposition of

single-electrode and contact-separation modes realized in a complete dynamic course. This section focuses on the influence of fiber-based TENG operating modes on output performance, and realizes the decoupling analysis of the full mode by controlling the linear motor trajectory and the construction of the TENG electrical output platform. It confirms that this operating mode can realize the superposition of the single mode of TENG, and thus improves the output performance of the device at the structural design level. Additionally, the coaxial device prepared by the fiber-based TENG device has excellent electrical output performance, and the open-circuit voltage is increased at the mechanical motion frequency of 3 Hz. The open-circuit voltage V_{OC} is 26.6 V, the short-circuit current I_{SC} is 0.272 μA , and the short-circuit charge transfer Q_{SC} is 12.84 nC at the mechanical motion frequency.

(2) Continuous and large-scale production of small-diameter fiber-based triboelectric nanogenerators (F-TENGs) using double-layer braiding technology, with a core layer of PU, a conductive layer of silver-plated nylon, and a dielectric layer of PA, resulting in a composite structure of PA@Ag@PU with a diameter of only 1 mm. As the PU core layer is actively fed in the weaving process, the woven composite yarn retains the high strain recovery of the PU core layer, the elastic elongation of F-TENG reaches up to 70%, and the elasticity retention rate is 93.88% after 500 cycles of stretch-release without plastic deformation. In addition, the conductive network of F-TENG is formed by a woven structure, in which the yarns intertwine with each other to form a meshed structure. It is analyzed to show the parallel connection of multiple conductive yarns, which makes the conductivity of F-TENG remain almost unchanged when subjected to pressure and tensile deformation, which is adapted to the conversion of energy under complex motion states. At the mechanical motion frequency of 5 Hz, the F-TENG electrical output is tested, and

results show an 18 V open-circuit voltage, 6 nC short-circuit charge transfer, and 0.27 μA short-circuit current. In addition, the F-TENG can be used directly as a sensor device without external power supply, and its sensing sensitivity is $0.554 \text{ V}\cdot\text{kPa}^{-1}$ in the highly sensitive region below 30 kPa and $0.0356 \text{ V}\cdot\text{kPa}^{-1}$ in the low-sensitive region above 30 kPa, confirming that the the promising application of continuous preparation of fiber-based TENG devices.

(3) The constructed coaxial TENG device and small-diameter F-TENG are employed as wearable component units to take advantage of their structure and performance in order to build a wearable system and apply it in actual settings. Among them, the coaxial structure TENG device has excellent elasticity in the vertical fiber direction, and by placing it on the sole of a shoe. It can also collect data at a human walking frequency of less than 3 Hz by placing it on the sole of a shoe, and the response time of it are less than 339 ms, satisfying the step recording index during human walking. In addition, based on the comparative analysis of the output voltage signals of two coaxial structure TENG devices, the function of step monitoring can be realized. The high-performance smart sock with knitted weft flat knitting is built using small diameter F-TENG fibers, which are prepared on a large scale and have variable characteristics depending on the movement states of the human body. The fibers produce waveform signals. Based on this, the system can recognize five different types of motion states—stationary, slow walking, fast walking, running, and jumping—with the help of machine learning techniques. The recognition accuracy rate of the approach can be as high as 98.67%.

XU Shuai(Textile Science and Engineering)

Supervised by NI QingQing

KEY WORDS: Triboelectric nanogenerator; Braid; Electrical output performance; Wearable; Motion recognition

目录

摘 要	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论	9
1.1 引言	9
1.2 摩擦纳米发电机工作原理及工作模式	9
1.2.1 摩擦纳米发电机工作原理	10
1.2.2 摩擦纳米发电机工作模式	10
1.3 纤维基摩擦纳米发电机的制备方式	12
1.3.1 包缠工艺制备纤维基摩擦纳米发电机	13
1.3.2 编织工艺制备纤维基摩擦纳米发电机	13
1.3.3 中空结构摩擦纳米发电机	14
1.3.4 复合结构摩擦纳米发电机	15
1.4 选题依据和主要研究内容	17
1.5 创新点	18
第 2 章 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机制备及性能	19
2.1 引言	19
2.2 实验部分	19
2.2.1 实验材料与仪器	19
2.2.2 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机的制备	20
2.2.3 器件表征与测试	21
2.2.4 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机工作模式解耦表征	21
2.3 结果与讨论	22
2.3.1 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机形貌与机械性能	22
2.3.2 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机工作机理	24
2.3.3 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机电输出性能	26
2.3.4 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机工作模式解耦分析	28

2.3.5 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机的实用性能	31
2.4 本章小结	33
第 3 章 连续化小直径纤维基摩擦纳米发电机制备及性能	34
3.1 引言	34
3.2 实验部分	34
3.2.1 实验材料与仪器	34
3.2.2 小直径纤维基摩擦纳米发电机连续化制备	34
3.2.3 器件表征与测试	35
3.3 结果与讨论	35
3.3.1 小直径纤维基摩擦纳米发电机的形貌与机械性能	35
3.3.2 小直径纤维基摩擦纳米发电机的导电通路	37
3.3.3 小直径纤维基摩擦纳米发电机的工作机理和电输出性能	39
3.3.4 小直径纤维基摩擦纳米发电机的传感性能	42
3.4 本章小结	44
第 4 章 纤维基摩擦纳米发电机的可穿戴应用研究	45
4.1 引言	45
4.2 结果与讨论	45
4.2.1 基于同轴结构摩擦纳米发电机的记步和步姿监测	45
4.2.2 机器学习辅助小直径摩擦纳米发电机实现运动监测	48
4.3 本章小结	52
第 5 章 结论与展望	53
5.1 结论	53
5.1 展望	54
参考文献	55
攻读学位期间发表的学术论文目录	62
致谢	63

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着世界进入物联网（IoT）和第五代无线网络（5G）的时代，各种可穿戴的设备的快速发展为人类生活带来巨大的便利，并逐渐渗透到健康监测、医疗救助、智能运动、物体跟踪、智能家居等领域中，成为面向智能世界的工业革命基石^[1-4]。传统的电池为刚性结构，极大的限制了其在可穿戴设备中的应用，而现阶段柔性电池的研究依旧以“三明治”结构为主，不具备弯曲扭结及屈曲变形等多维度形变适应性。电化学体系下诸如电池、超级电容器等储能设备安全性和环保性也是作为能源供应系统的缺陷^[5-10]。摩擦纳米发电机（TENG, Triboelectric nanogenerator）是一种将摩擦起电和静电感应结合起来的新型能量收集技术，可将周围各种机械能转化为电能^[11-14]。而纤维和纺织基的纳米摩擦发电机（f/t-TENGs）更是能够将生物机械能转化为电能，可作为穿戴电子设备的移动可持续电源或独立的自供电传感器，在智能可穿戴领域具有广泛的前景^[15-19]。此外，与低输出压电纳米发电机、电磁发电机等 TENG 相比，纤维/纺织基 TENG 可能是目前最好的人体可穿戴式机械能采集器^[20-22]。其中，以成型织物为基底制备 TENG 面临着刚性的电极材料与柔性织物结合困难的问题，在实际应用中受到限制。而以基础的纤维/纱线为原料端，杨氏模量远小于二维结构，可以避免介电材料与电极材料之间的结合阻碍，有效提高 TENG 器件单元的柔性，是设计可穿戴 TENG 的有效解决方案^[23-25]。

1.2 摩擦纳米发电机工作原理及工作模式

摩擦纳米发电机概念由王中林团队在 2012 年首次报道，其利用两种不同材料在物理接触时产生的静电荷，当两个表面被机械力分开时，接触引起的摩擦电荷不能立即在材料表面耗散，并由此产生静电感应，导致摩擦纳米发电机的电极之间产生电势差，并最终驱动电子在两种材料的上下表面上的两个电极之间流动^[1]。经过数十年的发展，研究人员基于材料设计、结构优化和理论实践制备出各种摩擦纳米发电机器件，其工作机理可以被总结归纳为四种，即单电极模式、垂直接触分离模式、平面滑动模式和自由摩擦层模式^[26-30]。

1.2.1 摩擦纳米发电机工作原理

一种典型摩擦纳米发电器件结构如图 1-1 所示，摩擦层为介电材料，其背部通常为导电层，不参与接触分离过程^[31]。其工作机理包含一个完整的运动周期，即分离-接触-分离。

初始阶段，两种介电材料相互分离（图中 Kapton 和 PMMA 为例），此时上下两电极材料自身处于电荷平衡状态，没有电子转移；在机械外力作用下，两种介电材料相互接触，此时仍没有电荷转移产生；当撤去机械外力时，介电材料发生分离，此时由于不同材料得失电子能力不同，得电子能力强的材料表面产生更多负电荷，失电子能力强的材料相对带正电。由于电荷不会在介电材料表面立即消散，所以其正负电性在其背部导电层产生静电感应，产生等量异种电荷，进而促使上下两电极之间产生电势差。电流因此在外部电路中受电极之间的电势差驱动而产生，此时在外部电路中形成电流。而当摩擦纳米发电机两电极再次接触过程中，电势差逐渐减少并在接触时达到零，此时外部电路中电子反向移动，形成与分离时相反的电流。

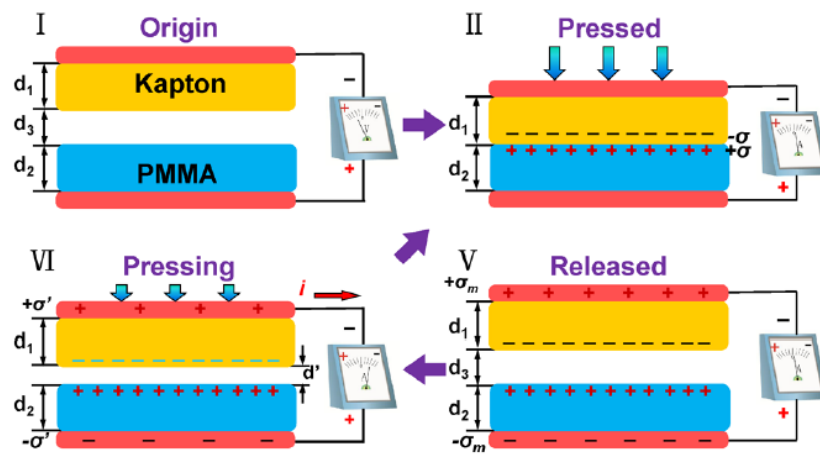


图 1-1 一种典型的摩擦纳米发电机工作过程^[31]

Fig.1-1 A classic process of TENGs working^[31]

1.2.2 摩擦纳米发电机工作模式

一般认为，当两种不同的材料接触后，在两个表面的某些部分之间形成化学键，称为粘附。电荷从一种材料移动到另一种材料，以平衡它们的电化学电位。转移的电荷可以是电子，也可以是离子/分子。

当分离时，一些键合的原子倾向于保留额外的电子，而另一些则倾向于给出

它们,可能在表面上产生摩擦电荷^[32]。介电表面摩擦电荷的存在可以成为驱动电极中电子流动的驱动力,以平衡产生的电势下降。基于这一原理,发展出四种工作模式,具体阐述如下。

垂直接触分离模式:如图 1-2 a 为例,两种不同的介电平面(多以膜的形式存在)相互对应,在堆叠结构的上、下表面均沉积有电极。两个介电膜之间的物理接触产生了相反的带电表面。一旦两个表面在外力作用下产生分离间隙,就会产生压降。如果两个电极通过负载电连接,一个电极中的自由电子将流向另一个电极,从而形成相反的电位,以平衡静电场。一旦间隙闭合,摩擦电荷产生的电势就会消失,电子就会回流。垂直接触分离模式是摩擦纳米发电机最为经典的结构模型,常被用于在宏观层面解释摩擦发电的机理,在此基础上,衍生出了其他工作模式。

平面滑动模式:初始结构与垂直接触分离模式相同,平行于表面的相对滑动也会在两个表面上产生摩擦电荷(图 1-2 b)。由于静电感应现象,在两个平面电极处产生电势差,在沿滑动方向引入了横向极化,从而趋使顶部和底部的电子流动以实现平衡摩擦电产生的电场。此外,若上下两层电极之间的电势静电击穿电极,则会形成直流电流,该工作模式也是设计直流摩擦纳米发电机的关键^[33]。

单电极模式:基本结构是由一个摩擦层材料和一个电极构成(图 1-2 c),其中电极通过负载或地面相连。当带有负电荷的介电材料分离时,电极层的正电荷就会减少,电子由地面流向电极,直至两块平面完全分开,达到电荷平衡。TENG 器件在单电极模式工作时,摩擦层材料之间不需要导线连接,电极能够自由移动,有利于收集转换不同形式的机械能。

自由摩擦层模式:该模式又称为独立式摩擦发电模式,其同样能够在没有附加电极的情况下从机械运动中获取能量,如图 1-2 d 所示。基本结构是由一个摩擦层材料和两个通过负载连接的电极板构成,摩擦层能够在自由运动时,由于与空气间的摩擦,因此产生一定量的电荷,然后借助静电感应驱动电子在两个平面空间对称分布且完全相同的电极板之间运动,从而在回路中实现电流的形成^[34]。

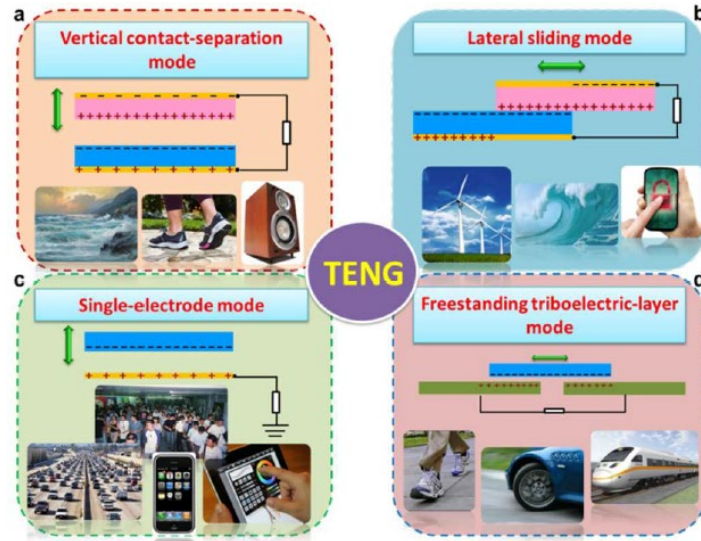


图 1-2 四种摩擦纳米发电机基本工作模式^[32]；(a) 垂直接触分离模式；(b) 平面滑动模式；(c) 单电极模式；(d) 自由摩擦层模式

Fig 1-2 Four fundamental working modes of TENGs^[32]; (a) The vertical contact-separation mode; (b) The plane sliding mode; (c) The single-electrode mode; (d) The free-standing mode

1.3 纤维基摩擦纳米发电机的制备方式

纤维基 TENG 通常由导电芯层与摩擦起电的外层材料组成核壳结构，其工作模式多为单电极摩擦发电，即通过外部介质（衣服、手等）与其接触分离，在摩擦起电层产生电荷积累并在导电芯层产生感应电荷，金属丝或带有导电金属或碳质材料涂层的普通纱线通常被用作纤维基摩擦纳米发电机的电极。此外，介电聚合物薄膜（如 PDMS, PVDF, PTFE 等）通常被涂在导电纱或金属丝上作为摩擦起电层^[35-37]。尽管基于纤维结构的摩擦纳米发电机已被证实可以高效的收集人体机械能为小型电子设备供电，但仍存在着一些关键问题，限制了其大规模制造和实际应用。例如，导电材料的涂层可能会在洗涤过程中或长期使用后从纤维基体上脱落；普通纱线上金属涂层和聚合物涂层的制造工艺成本高，工艺复杂；纤维基 TENG 不具备可裁剪性，后续纺织加工时柔韧性、强度均不够等^[25,38-41]。因此将 TENG 更好的融入织物，同时又兼具普通服装的质感，需要合理设计纤维基摩擦纳米发电机构件，选择合适的摩擦起电材料与制备方式。目前，学者们研究的纤维基摩擦纳米发电机工艺主要包括包缠、编织、中空结构和复合结构 TENG 四种。

1.3.1 包缠工艺制备纤维基摩擦纳米发电机

包缠纺纱是一种在纱线成型过程中将部分纤维或另一种纱（丝）包缠在芯纱（芯丝）上制成特种结构的方法，所制备的纱线条干均匀、强力高，有利于后续纺织加工成型。采用包缠纺纱工艺直接将介电材料的纱线包覆在导电纱线上是构建单电极摩擦纳米发电机的简易方式，Yu^[42]等人以不锈钢纤维（SS）为芯轴，包缠聚氨酯纤维（SP）作为覆盖层，可规模化制备如图 1-3 a 所示核壳纱线，后续通过机织或针织加工生产轻质、柔性的 T-TENG。该方法制备纤维状 TENG 生产效率高，纱线细度小，接近普通服装的质感，且制备的织物能够裁剪和缝纫进行加工。由此产生的 TENG 纺织品舒适、灵活、时尚，其生产工艺与工业化、大规模的纺织品生产相兼容。更为重要的是，舒适的 TENG 纺织品具有可洗涤、可裁剪的特性，可广泛用于服装的二次加工。实验证实，身穿的 TENG 纺织品（如手臂或脚部）能够从人体运动（如敲击、步行和奔跑）中有效收集各种形式的能量。这些服装用 TENG 纺织品的种种优点显示了它们在可穿戴电子产品或智能纺织品领域具有巨大的应用潜力。然而，包缠工艺中包覆纱线成型存在随机性，可能会导致芯层“露丝”现象，最终破坏纤维基摩擦纳米发电机器件整体的导电通路。

1.3.2 编织工艺制备纤维基摩擦纳米发电机

编织是一种将多根纱线按照特定的规律交织，使纱线相互集合在一起的纺织技术。现有的编织技术可以根据需要制备不同样式的纺织品，相较于包缠成纱方法，其优点在于工艺流程简单，对纱线磨损较小。Dong^[43]等人采用编织工艺，以镀银锦纶纱为芯轴，将 8 组 PTFE 纱线交织形成 PTFE-Ag 纱线电极，与 PTFE 摩擦序列相差较大的 PA66 围绕芯轴编织形成 PA66-Ag 纱线电极（如图 1-3 b-i 所示）。将两种能量纱作为异种电极单元，在电脑横机上制备成可伸缩、舒适的针织服装，可以有效地采集人体运动能量，其工作模式为垂直接触分离（如图 1-3 b-ii 所示）。织物在拉伸和松弛状态下发生两纱线电极的接触分离作用，触发静电感应产生异种电荷，并在在外部通路形成电流。编织工艺不同包缠成纱，其编织的摩擦电纤维具有可调控的编织角度和编织圈数，结构设计的可能性更为广阔。现阶段，中空结构的编织设计、多层编织设计的纤维基摩擦纳米发电机等仍有待研究。

1.3.3 中空结构摩擦纳米发电机

摩擦起电纱线作为织物基 TENGs 的基本单元, 决定其组成可穿戴器件的柔性、输出及传感等可扩展应用的性能, 但传统能量纱连续化制备工艺尚不成熟, 且金属电极层导电通路容易被破坏, 感应电荷分布不均。中空纤维作为 TENGs 的外摩擦层已具备工业化生产条件, 内层采用导电物质填充, 最为常用的材料即金属丝, 但其可拉伸性也限制了可拉伸 TENGs 中的应用。Wang^[44]等人通过将液态金属泵入均匀的超细聚合物中空纤维实现 TENG 纱线的规模化制备, 如图 1-3 c 所示, 空心聚四氟乙烯 (PTFE) 耐磨、耐酸碱性能优异, 并能通过改性定制成不同颜色, 满足可穿戴器件的审美需求。将该中空能量纱编织成织物器件, 开路电压达到 206 V ($6 \times 8 \text{ cm}^2$), 短路电流为 28.7 μA , 可以在 184 s 时间内将一个 10 μF 的电容器电压充至 3 V。基于单电极 TENG 原理, 当手指接触介质表面时, 可以检测到触点响应信号, 该 TENG 器件设计成多手指智能系统, 实现多个 LED 灯的控制。

利用液态金属或离子溶液电极, 因为液体具有易变形的优点, 可以避免中空能量纱在使用过程中产生的裂纹问题。但当织物被裁剪或损坏时, 会出现整个液体导体的泄漏, 从而导致整个 TENG 织物失效。因此, Jing^[45]等人使用有机凝胶导体作为摩擦电导纤维 (GS-fiber) 的电极, 采用凝胶光交联的方法与硅酮中空纤维制备核壳结构的导电纱, 如图 1-3 d 所示, 凝胶电极与中空纤维优异的界面结合及机械应力分布使得 GS 纤维具备优异伸缩性和机械性能, 编织成 TENG 纺织品, 可用于生物机械能的采集。然而, 现阶段制备中空结构的纤维基摩擦纳米发电机都无法真正解决规模化、连续化的难点, TENG 器件仍无法达到千米级别。现阶段, 研究者多考虑中空结构的设计, 缺少对中空结构摩擦纳米发电机工作机理上的扩展。未来, 发展中空结构的空间复杂性, 设计多元化工作模式的 TENG 具有一定可行性。

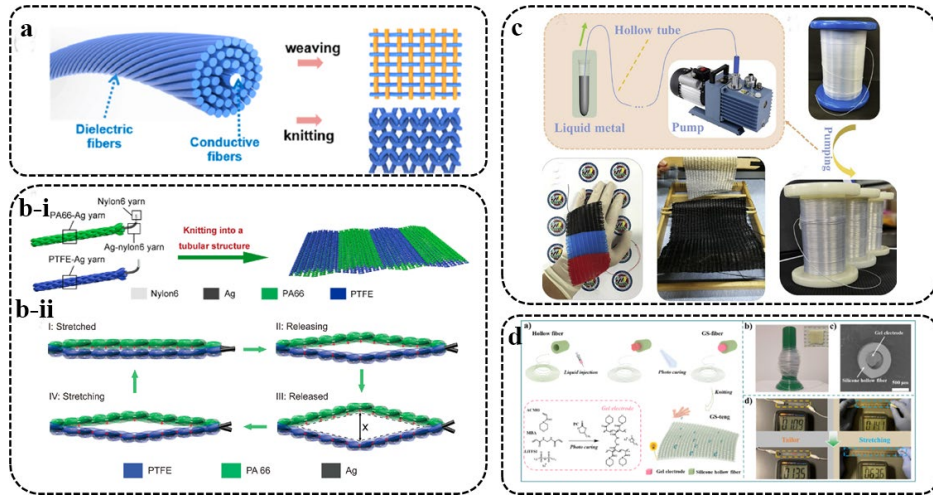


图 1-3 (a) 包缠纱结构示意图^[42]; (b) 编织结构能量纱示意图及其制备 TENG 工作机制^[43]; (c) 液态金属作为电极的中空能量纱^[44]; (d) 凝胶作为电极的中空能量纱^[45]

Fig. 1-3 (a) Structure diagram of wrapped yarn^[42]; (b) Schematic diagram of braided structural energy yarn and the working mechanism of prepared TENG^[43]; (c) Hollow energy yarn with liquid metal as electrode^[44]; (d) Gel as a hollow energy yarn for the electrode^[45]

1.3.4 复合结构摩擦纳米发电机

TENGs 应用于可穿戴器件中可以将生物机械能实时转化为电能，但这种分布式能量缺乏有效的存储，在众多柔性储能器件中，超级电容器（SCs）具有循环寿命长、结构设计空间宽阔及充电速度快等特点，是柔性能源存储器件最佳选择之一。将两者进行结合制备 TENGs-SCs 自充电能源器件被证实是一项可行的方式，该种模式的纤维基 TENG 也被称作复合结构摩擦纳米发电机。Mao^[46]等人采用一种往返编织策略，将柔性聚四氟乙烯纱线（PTFE）直接编织在聚二甲基硅氧烷/二氧化锰纳米线（PDMS/MnO₂ NW）包覆的碳布上制备 TENG 纱线，以获取生物运动能量（图 1-4 a）通过 MnO₂ NW 的负载质量，调节 PDMS/MnO₂NW 弹性体的介电常数，获得优异的发电性能，以此制备的 TENG 纺织品可将各种形式的生物运动能量转化为电信号，最大输出电压约为 380 V，可轻松点亮 200 个串联的 LED 灯。此外，此 TENG 纱与全固态纱线型非对称超级电容器（ASC，All-solid-state supercapacitor）桥接互联后织成布料，形成全纱线结构的柔性系统，能够持续地收集和存储生物运动能量（如图 1-4 b 所示）。

摩擦纳米发电机的电气输出受限于器件的工作面积，而上述织物中纤维状 TENG 和 SC 组件仅承担其单一功能，功能集成化程度较低，于是 Han^[47]等人设

计了一种纤维状同轴能量器件，其内芯为纤维状 SC，外壳层为单电极模式的纤维 TENG，用于能量采集，外摩擦层和内层构成自供电压力传感器（图 1-4 c）。通过系统地研究了各能量元件的电气性能，测试表明：纤维 SC 的长度比电容密度为 13.42 mF/cm ，具有良好的充放电率和良好的循环稳定性（96.6%的保留率）。纤维 TENG 的最大功率达到 $2.5 \text{ } \mu\text{W}$ ，成功为电子手表和温度传感器供电。该压力传感器具有 1.003 V/kPa 的良好灵敏度，便于实时监测手指运动，并作为触觉传感界面（如图 1-4 d-e）。该 TENG-SC 结合器件在机械变形作用下表现出稳定的电化学和力学性能，在未来人机交互系统、智能机器人皮肤、安全触觉开关等方面具有重要意义。

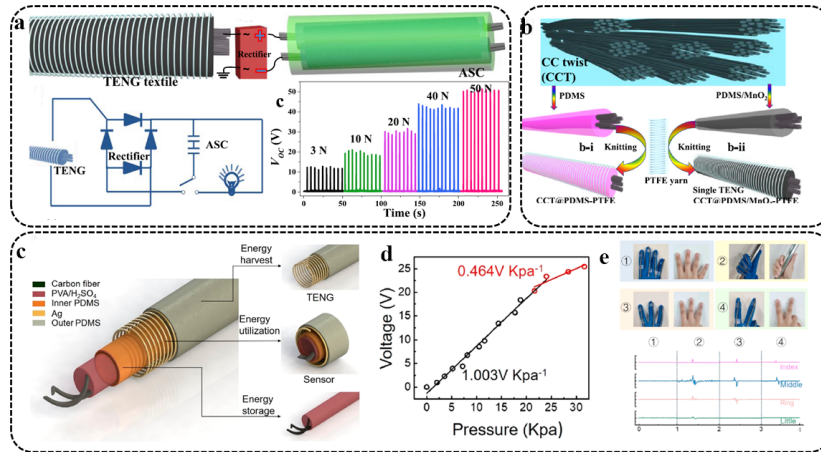


图 1-4 （a-b）纤维状 TENG 与纤维状 ASC 桥接互联^[46]；（c）同轴结构 TENG-SC 示意

图；（d-e）纤维状 TENG 作为自驱动压力传感和人机界面^[47]

Fig. 1-4 (a-b) Fiber-shaped TENG and fiber-shaped ASC bridge interconnection^[46]; (c) Schematic diagram of coaxial structure TENG-SC; (d-e) The fiber-shaped TENG applied as a self-power pressure sensor and human-machine interface^[47]

虽然现阶段研究人员在纤维状 TENG 的设计、制备和功能化应用做出了很多工作，但仍有一些问题亟需解决。

（1）无论是包缠、编织和中空管结构，纤维状 TENG 都是以单电极模式获取能量，其单一的工作模式限制了纤维基摩擦纳米发电机的产能效率；

（2）纤维 TENG 的构建必须符合摩擦纳米发电工作机理，需要发生接触分离的介电材料与静电感应的电极材料紧密配合。但纤维结构体积小、长径比大，介电层与导电层之间的组装结合会限制纤维基摩擦纳米发电机柔性和延展性，寻

找合适的摩擦电材料成型方式成为研究难点；

(3) 功能化的纤维状 TENG 如 TENG/SC 结构更为复杂，作为简易的可穿戴系统需要充分考虑纤维基摩擦纳米发电机的产能和纤维基储能器件之间的匹配，且其规模化制备尚未解决。

1.4 选题依据和主要研究内容

穿戴电子设备在物联网领域的应用潜力日益突显，然而传统电源的限制一直是一项巨大的挑战。为了解决这一挑战，可穿戴电源，特别是将可穿戴能源收集设备与能量存储设备集成为自供电设备，被认为是一种前景广阔的解决方法。在各类可穿戴能源收集装置中，摩擦纳米发电机（TENG）因其材料普及、结构简单、成本低廉和易于制造等优势而引发人们对可穿戴能量收集设备的极大兴趣。将先进的摩擦纳米发电机与传统的纺织工艺相结合，产生了基于纤维状的摩擦纳米发电机，为智能纺织品提供了机械能收集和多功能自供电可穿戴电源平台，并同时具备灵活、柔性、普适的特性。然而，在捕捉复杂的人体运动过程中，传统的纤维状摩擦发电机不仅限制了人体的运动，而且在拉伸、弯曲、扭转时，其输出性能可能会受到无法逆转的影响。因此，提升单根纤维状摩擦电的输出性能，开发更适用于收集人体运动能量且具有超长使用寿命的摩擦纳米发电机器件成为本研究的第一要点。利用单根纤维状摩擦纳米发电机的优势，开发规模化制备能量纱工艺，采用纺织加工技术集成为织物基摩擦纳米发电机是本研究的第二要点。进一步将织物基摩擦纳米发电机构成自充电供能系统从而驱动柔性可穿戴电子设备，实现不同场景下的应用，是本研究的第三要点。

基于以上目标，本研究从纤维的结构和材料选择出发，制备出更适用于人体穿戴的纤维状摩擦纳米发电机，将纤维状摩擦纳米发电机集成为织物基摩擦纳米发电机，构建可穿戴系统，具体研究内容如下：

(1) 多模共存纤维基摩擦纳米发电机的制备：采用编织机制备同轴纤维基摩擦纳米发电机，设计内层为具有较强摩擦电性能的纤维材料编织导电纤维形成内电极；外层选择与内层摩擦序列极性相差较大的材料，构筑摩擦纳米发电机外电极。同轴器件整体通过接触分离，实现垂直接触分离模式下能量输出，外层结构以单电极模式独立工作，并在实际场景中实现两种模式共同工作。通过 COMSOL Multiphysics 软件对该同轴纤维状摩擦纳米发电机进行有限元分析，明

确不同工作模式下材料表面的电荷分布,结合麦克斯韦方程和高斯定理分析该同轴摩擦纳米发电机将机械能转为电能的工作机理。进一步通过线性运动电机测试单一模式和多模式共存时纤维基 TENG 的输出性能,探究多模共存对提高摩擦纳米发电机输出的影响;

(2) 规模化制备纤维基摩擦纳米发电机:在(1)同轴纤维状摩擦纳米发电机基础上,根据不同模式下输出性能优化制备工艺,实现大规模、低成本、小直径且与纺织纤维细度匹配的纤维状摩擦纳米发电机的制备。进一步,通过评价该小直径、规模化纤维状 TENG (F-TENG) 的柔性与现有研究进行对比,包括拉伸、弯折、扭转时的输出性能,总结编织结构设计赋予导电网络的优势。并将纤维状摩擦纳米发电机与实际电子元件连接,通过外接电阻将改变串联阻值,分析 TENG 作为供能单元实际效能;初步构建以 F-TENG 为基本单元的全纺织可穿戴器件,通过测试其电输出性能和传感表现,奠定构建可穿戴系统的基础;

(3) 纤维基摩擦纳米发电机及可穿戴系统构建:充分发挥(1)和(2)部分制备的纤维基 TENG 优势,采用直接嵌合或纺织加工集成为织物的方式,将其应用在可穿戴领域,借助单片机或机器学习算法以及其他电子元件,搭建可穿戴系统,从而实现人体运动健康监测等功能。

1.5 创新点

(1) 多模增强纤维状 TENGs 体系的起电特性及相互作用机制

提出了一种多模增强纱线 TENGs 高起电性能体系的结构设计方法。系统研究分析不同模式之间 TENGs 的输出特性和相互作用影响机制,明确各模式之间 TENGs 起电的大小和工作机理;

(2) 规模化制备纤维状 TENGs 及功能化织物集成

提出一种基础编织技术实现规模化制备纤维状摩擦纳米发电机的方法。通过编织技术实现能量纱线一体化快速成型,同时以能量纱附加的机械性能设计功能化织物。

第 2 章 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机制备及性能

2.1 引言

物联网领域的电子设备穿戴应用潜力日益增大,然而传统电源的限制一直是一大挑战。为了克服这一挑战,自供电设备,特别是将可穿戴能源收集设备与能量存储设备集成的可穿戴电源展现出了巨大的前景。在各种可穿戴能源收集装置中,摩擦纳米发电机(TENG, Triboelectric Nanogenerator)因其材料普及、结构简单、成本低廉且易于制造等优势而引起人们极大兴趣。将先进的摩擦纳米发电机与传统的纺织工艺相结合,产生了基于纤维状的摩擦纳米发电机,为智能纺织品提供了机械能收集和多功能自供电,同时保持了灵活、柔性和普适的可穿戴电源平台。然而,单一的纤维状 TENG 器件采用的是单电极工作模式,在已确定的材料选择时,其电输出性能受到限制。

基于此,为了提高纤维基摩擦纳米发电机的能量输出以及扩展其工作模式,本章采取牺牲模板的方法设计一种具有同轴结构的纤维状 TENG。该新颖结构的 TENG 首次实现了摩擦纳米发电机的单电极模式和接触分离模式在同一个运动过程中衔接,其电输出性能为两种模式的叠加。通过纤维基 TENG 总体输出性能和单一模式下的输出性能进行解耦分析,证实同轴结构设计能有效提高摩擦纳米发电机的电输出性能,为高性能纤维基 TENG 开辟新的思路。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料与仪器

(1) 实验材料

铜丝(直径 0.1 mm);聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane,简称 PDMS, Dow Corning 公司,型号 Sylgard 184);聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene glycol terephthalate,简称 PET,单丝,直径 0.2 mm);导电银浆(P/O 为 3000H,中山市向日葵电子有限公司);丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(Acrylonitrile Butadiene Styrene,简称 ABS);丙酮(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);聚酰胺(Polyamides,简称 PA,复丝,70D/24F);丁腈手套(Nitrile,科学指南针)

(2) 实验仪器

十二锭同轴编织机(徐州恒辉,型号 KBL-90-12-1);电热恒温鼓风烘箱(DHG-9070A);磁力搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司 MYP19-2);

数字游标卡尺 (Pros Kit PD301); 线性电机 (LinMot P01-23); 静电计 (Keithley 6514); 电子万能拉力试验机 (WDW-20); 真空烘箱 (HD-E804-30AB); 电子天平 (华志科技有限公司, HZK-FA2105); 3D 打印机 (PEEK); 可变电阻箱 (上海东茂电子科技有限公司, ZX21, 电阻调节范围 $1\ \Omega$ -1000 $M\Omega$)

2.2.2 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机的制备

为了制造同轴结构纤维基摩擦纳米发电机, 分别选择商用铜线(公称直径:0.1 mm)和涂覆银浆的 PET 单丝作为内电极和外电极。选用 PDMS 作为电介质层与人体或者衣服接触分离, 实现机械能转化为电能。

第一步, 将购买的 PET 单丝卷绕至编织机的 12 根锭子上, 随后启动编织机将 PET 单丝预编织 5 cm 长度以保证纤维被拉直束缚。然后, 将玻璃管插入编织机中心喂纱处, 再次启动编织机使得锭子上的 PET 纱线紧密编制在玻璃管周围, 形成空心管状结构。第二步, 编织完成后取下管状 PET 放入烘箱加热至 200 °C, 时间 2 h。该步骤为 PET 单丝热定型, 使其作为 TENG 支撑骨架拥有良好的稳定性与弹性。第三步, 将导电银浆完全涂覆在 PET 单丝表面, 在 60 °C 热固化温度下制备 Ag@PET 电极。然后, PDMS 包裹 Ag@PET 骨架作为电介质和保护层。具体方法为: 将 PDMS 的 A、B 组分按 10:1 的质量比混合, 在真空烘箱中彻底去泡 10 min, 然后将 Ag@PET 放入 3D 打印 ABS 塑料制作的模具中, ABS 模具为圆柱形, 直径与编织过程中的玻璃管一致, 随后浇注 PDMS 溶液。静置等待气泡完全消失后放入烘箱, 在 80 °C 下保温 2 小时, PDMS 完全固化。最后, 将模具溶解在丙酮溶液中, 去除内层的 ABS 支撑层, 得到纤维状的同轴结构 TENG。同时, 丙酮溶液和溶解的 ABS 塑料也可以通过过滤重复使用, 兼顾了环保性。内电极则采用编织机将十二锭尼龙复丝 (PA) 纱线卷绕在细铜丝上, 其复丝细度小, 柔软性好, 有利于介电材料良好包覆在导电 Cu 丝上, 避免了包缠工艺可能出现的“露丝”现象。

相关制备过程如示意图 2-1 所示, 步骤 a 为同轴纤维基 TENG 外电极实现过程, 步骤 b 为内电极实现过程。

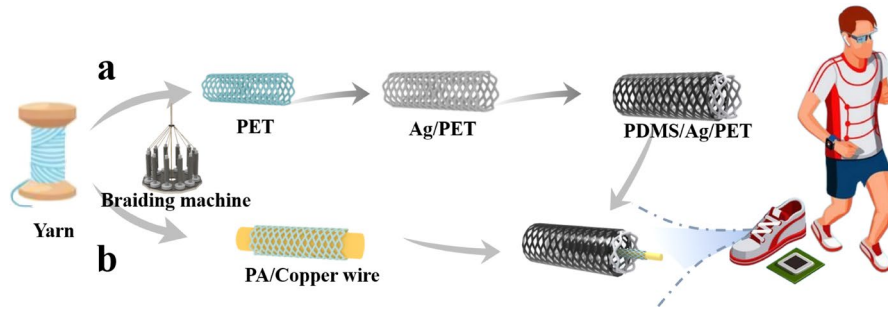


图 2-1 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机的制备：(a) 外电极；(b) 内电极

Fig. 2-1 Preparation of coaxial fiber-based triboelectric nanogenerator; (a) The outer electrode; (b) Inner electrode

2.2.3 器件表征与测试

为了验证 TENG 器件的弹性恢复性能，采用万能试验机对其物理性能进行了研究。所有直径都用数字卡尺测量。施加在 TENG 器件上的机械运动由直线运动电机模拟，其运动轨迹遵循三角函数，即接触 TENG 器件时加速度为 0，以确保不会产生额外的机械力作用。电输出性能包括开路电压 (V_{OC})、短路电流 (I_{SC}) 和短路电荷转移量 (Q_{SC}) 由静电计 (Keithley 6514) 测量，并由定制的 LabVIEW 程序记录。采用 COMSOL Multiphysics 中二维静电场模块进行有限元分析。耐水洗测试首先在烧杯中加入家用洗涤剂和磁力搅拌转子，然后将纤维基同轴结构 TENG 放入，摩擦纳米发电器件无封装，加入自来水。磁力搅拌器转速设置 320 转/分钟，室温洗涤 20 min，取出后 60 °C 烘干测试其电气性能。

2.2.4 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机工作模式解耦表征

为了对不同工作模式下同轴结构纤维基 TENG 的输出性能进行解耦，从而探究其结构设计对于提高纤维状 TENG 电输出的影响，本实验采用如下图 2-2 的测试模型，在线性电极端口套上丁腈手套 (Nitrile) 用于模拟显示场景中的手或衣服接触 TENG 器件，并将 TENG 器件贴在挡板上，电机端口与挡板的距离决定 TENG 器件的工作模式。其中，端口初始距离挡板 5 mm，即贴合 TENG 器件外层时为接触分离模式；端口初始距离挡板 23 mm，终止距离挡板 5 mm 即 Nitrile 只接触 TENG 器件的外层为单电极工作模式；端口从距离挡板 23 mm 到完全接触挡板则被视为全模式，即单电极模式与接触分离工作模式的叠加。具体配置如图 2-2 所示。在线性电机操作软件设置其运动轨迹曲线为余弦函数，单程运动间

隔时间分别为 500, 250 和 125 ms, 分别对应往返频率 1, 2 和 3 Hz。

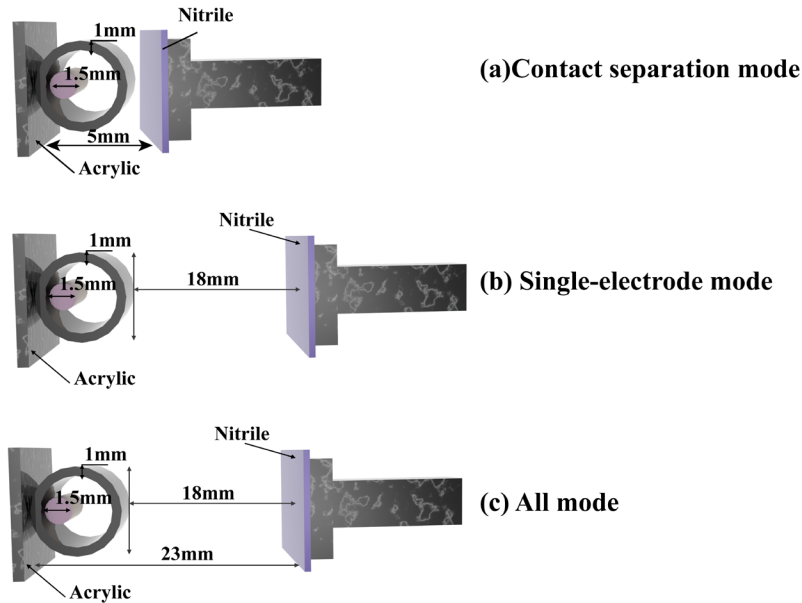


图 2-2 不同工作下 TENG 器件测试示意图；(a) 接触分离模式；(b) 单电极模式；(c) 全模式

Fig. 2-2 Schematic diagram of TENG device testing under different working conditions; (a) Contact separation mode; (b) Single-electrode mode; (c) All mode

2.3 结果与讨论

2.3.1 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机形貌与机械性能

图 2-3 为编织机制备同轴 TENG 器件的电子图片, (a-b) 为 PET 单丝围绕玻璃管编织过程, 在热定型后取出玻璃管会留下结构稳定的中空骨架, 该部分同时会作为负载导电层 Ag 的载体。图 2-3 (c-d) 为同轴结构内芯的制备, PA 纱线作为电正性较强的材料编织在导电层 Cu 丝上 (PA@Cu), 与后续包覆的电负性 PDMS 在管状内层接触分离, 实现摩擦发电, 详细工作机理在 2.3.2 节介绍。一个典型的同轴 TENG 外层如图 2-4 所示, 通过数字游标卡尺可知其外径为 5 mm, PDMS 层则包覆在 PET 骨架上, 其厚度为 1 mm。

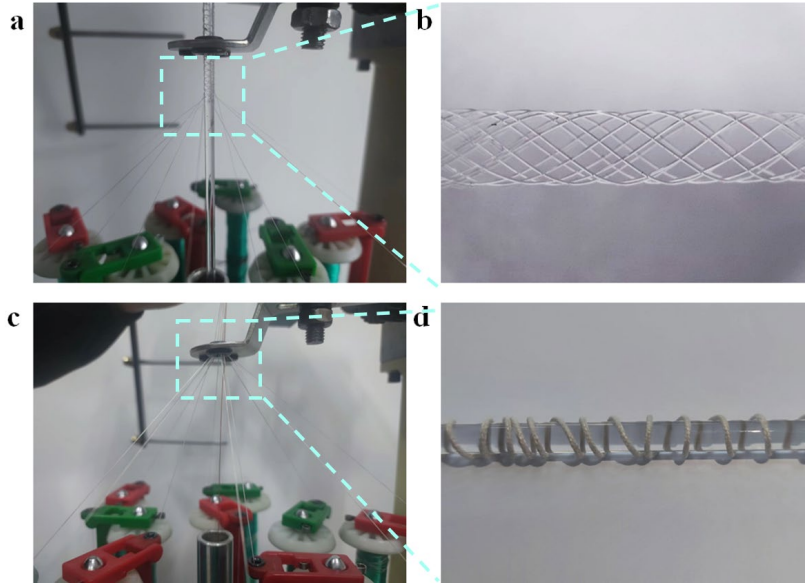


图 2-3 编织机制备同轴 TENG 部分材料过程；(a-b) 编织 PET 中空骨架制备；(c-d) 内层 PA@Cu 电极

Fig. 2-3 Preparation process of coaxial TENG part materials by braiding machine; (a-b) Preparation of braided PET hollow skeleton; (c-d) The inner PA@Cu electrode



图 2-4 同轴 TENG 外层 PET@Ag@PDMS 的电子图片

Fig. 2-4 Electronic picture of the outer layer of a coaxial TENG PET@Ag@PDMS

编织工艺成型和 PET 热定型后的高弹性回复能力赋予了该同轴结构 TENG 优异的机械性能^[48]。实验发现，在 TENG 成型过程中，包覆在 PET 骨架上的 PDMS 层厚度会影响器件的弹性回复能力。图 2-5 比较了不同厚度 PDMS 层的力-位移曲线。实验结果表明，没有 PDMS 层的单一编织 PET 骨架基本遵循胡克弹簧定律，即受力与位移呈线性关系，但是其弹性系数 k 值较小（1.38，图 2-5 b-c）。而当 PDMS 层厚度为 1 mm 时，其器件的力-位移曲线可以拟合为 $F = 7.92\Delta h$ ，同样遵循胡克弹簧定律（图 2-5 d）。但随着 PDMS 层厚度继续增加，作用在器件上的力不在符合位移的线性关系，其原因可能是 PDMS 的非胡克特性，厚度过大导致变形过程中压力向其他方向分散^[49]。

图 2-5 e 为 10000 次压缩-释放循环后的力学曲线，同轴 TENG 仍然表现出

稳定的胡克性质。为了进一步验证其机械性能的稳定性和在 $0.5 \sim 20 \text{ mm/min}$ 范围内对 TENG 施加不同的压力速率,如图 2-5 f 所示,即使在快速的压力作用下,同轴 TENG 仍表现出稳定的胡克弹簧性质(弹性模量即 k 值为 7.83)。因此,该结构设计赋予同轴 TENG 优异的机械性能,是其能高效耐久的电输出和第五章可穿戴应用的关键前提。

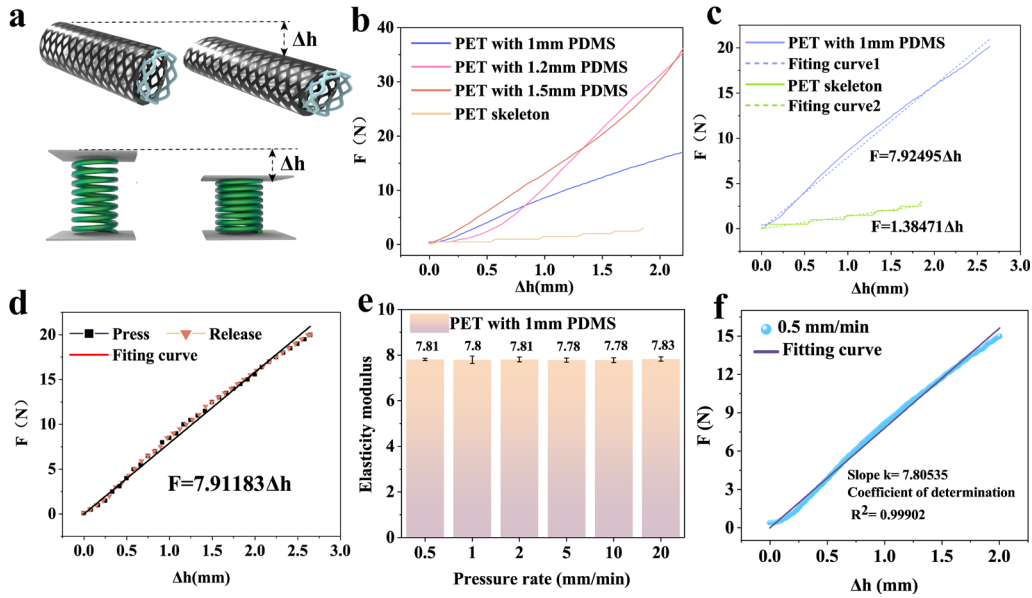


图 2-5 (a) 典型弹簧和同轴 TENG 之间的类比; (b-c) 不同 PDMS 厚度时力 F 和位移 Δh 曲线比较; (d) 第 10000 次循环压缩-释放后 TENG 的胡克弹簧性能验证; (e) 不同压力速率下的弹性模量; (f) 压力速率为 0.5 mm/min 时 F - Δh 的拟合曲线

Fig. 2-5. (a) The analogy between typical springs and F-TENG; (b-c) Comparison of force F and displacement Δh curves of different PDMS thicknesses; (d) Reversibility characterization of the F-TENG during the 10000th press-release cycle; (e) The elasticity modulus under different pressure rates; (f) The fitting curve at the pressure rate of 0.5 mm/min

2.3.2 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机工作机理

制备的同轴结构 TENG 包括两种能量产生模式,即单电极模式和垂直接触分离模式。基于摩擦起电和静电感应,单电极模式的工作机理如图 2-6 a 所示,其中丁腈手套(Nitrile)用于模拟手或衣物与 TENG 器件的接触/分离过程。具体来说,当 Nitrile 和外层 PDMS 相互接触时,在接触界面上发生表面电荷转移并达到电荷平衡状态。因此,在地面和 Ag 电极之间不存在电势。根据摩擦序列表可知, Nitrile 容易获得正电荷,而 PDMS 表面携带负电荷^[50]。因此,当二者分离

时，两种材料在其表面产生了等量异种的电荷，并且由于 Nitrile 和 PDMS 固有的绝缘特性，在接触分离过程中产生的异种电荷能够停留较长时间。在 Nitrile 和 PDMS 相互分离的同时，由于静电感应现象，Ag 电极获得正电荷。此时，Ag 层所产生的正电荷在外部电路中产生地面之间存在电位差，从而产生电流。一旦 Nitrile 再次接近 PDMS 层，距离的减小将使 Nitrile 获得比 Ag 电极更高的电势，从而对分离过程产生反向电流信号。

垂直接触分离模式的工作原理如图 2-6 b 所示。在该情况下，Nitrile 始终与外层 PDMS 保持接触，因此没有电荷转移，Ag 层与地面之间同样没有电位差，而同轴 TENG 内层的 PDMS 与 PA@Cu 电极有接触分离过程。与单电极模式类似，当 PDMS 层与 PA 材料接触时，持有一个负电荷；相应地，PA 层则获得一个正电荷。Ag 电极与 PA 丝包裹的铜线分离后，由静电感应产生相反的电荷。电子转移发生在外部电路中的银电极和铜线之间。反之，电位差减小，电流在外电路中从分离到接触的过程中反向流动。

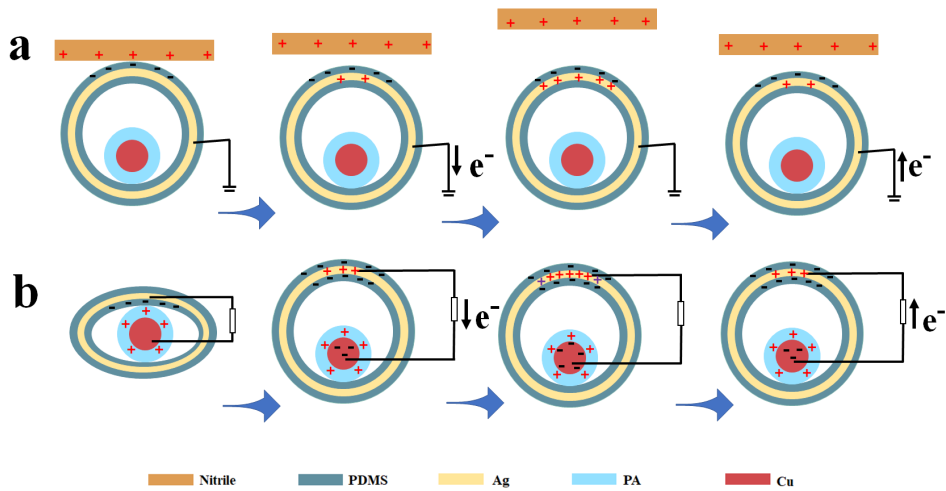


图 2-6 (a) 单电极模式摩擦发电机理；(b) 垂直接触分离模式摩擦发电工作机理

Fig.2-6 (a) The working mechanism of F-TENG in single-electrode mode. (b) The working mechanism of F-TENG in vertical contact-separation mode

此外，基于 COMSOL Multiphysics 有限元分析的理论模型也可以支持以上两种工作模式的瞬时交流电流^[51]。如图 2-7 a-b 所示，发生接触分离过程的表面在分离前基本为 0，在分离后产生异种电势，因此形成周期性电流输出。电子云势阱模型同样在微观水平上解释了电子传递过程^[52]。如图 2-8 所示，两种物质最

初是分离的，它们的电子云分别保持分离状态。电子被势阱紧紧地束缚在特定的轨道上，阻止它们自由地逃逸。当两个原子靠得足够近时，它们的电子云重叠，电子可以从一个表面转移到另一个表面。

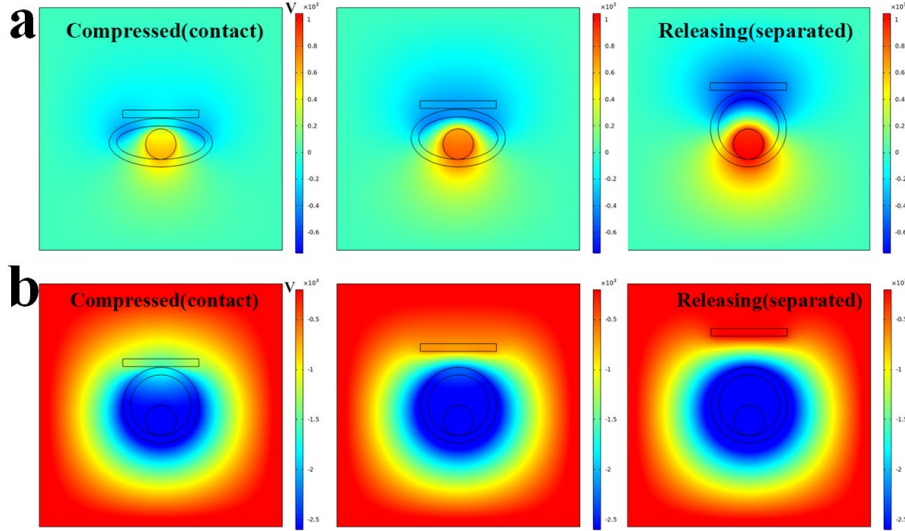


图 2-7 (a) 单电极模式有限元模拟；(b) 接触分离模式有限元模拟

Fig.2-7 (a) The finite element simulation of single-electrode model; (b) The finite element simulation of contact separation mode

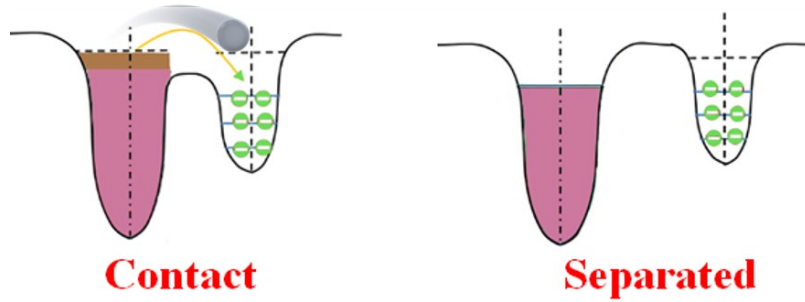


图 2-8 电子云势阱模型

Fig.2-8 An electron-cloud-potential-well model for explaining electron transference

2.3.3 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机电输出性能

图 2-9 为同轴 TENG 器件在单电极模式和接触分离模式下的电输出性能，包括开路电压 (V_{oc})、短路电流 (I_{sc}) 和短路电荷转移 (Q_{sc})，直线运动电机用于模拟不同频率的人体运动，频率范围为 1-3 Hz。在单电极模式下， V_{oc} 和 Q_{sc} 几乎保持恒定，分别为 9.2 V 和 5.99 nC。当频率从 1 Hz 增加到 3 Hz 时， I_{sc} 从 0.037

μA 增加到 $0.105 \mu\text{A}$ 。在接触分离模式下, I_{SC} 从 $0.0879 \mu\text{A}$ 增加到 $0.185 \mu\text{A}$, V_{OC} 和 Q_{SC} 分别保持在 12.8 V 和 3.64 nC 。典型的 TENG 输出与频率相关的变化可以用高斯定理^[53]和麦克斯韦位移电流^[12]来解释。根据电动力学可以推导出 V-Q-x 关系:

$$V = -\frac{Q}{S\epsilon_0} \left(\frac{d}{\epsilon} + x(t) \right) + \frac{\sigma x(t)}{\epsilon_0} \quad (2-1)$$

其中 Q 为转移电荷, x 为层间的分离距离。 d 、 S 、 ϵ 分别为摩擦电材料的厚度、电极面积和相对介电常数。 ϵ_0 为真空的介电常数, σ 为静电电荷密度。电压是 $x(t)$ 的函数, 对频率没有响应。对于短路电流, I - x 关系可由式给出:

$$Q = \frac{S\sigma x(t)}{\frac{d}{\epsilon} + x(t)} \quad (2-2)$$

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{S\sigma \frac{d}{\epsilon}}{\left(\frac{d}{\epsilon} + x(t) \right)^2} \frac{dx}{dt} = \frac{S\sigma \frac{d}{\epsilon} v(t)}{\left(\frac{d}{\epsilon} + x(t) \right)^2} \quad (2-3)$$

其中 $v(t)$ 为摩擦纳米发电机导电层的相对机械运动速度, 可以发现当机械运动频率固定即 $v(t)$ 不变时, TENG 输出的短路电流大小恒定。而改变运动频率, 则输出电流增加。上述测试表明所制备的同轴器件其两种工作模式真实存在, 且符合摩擦纳米发电机的一般性规律^[13]。

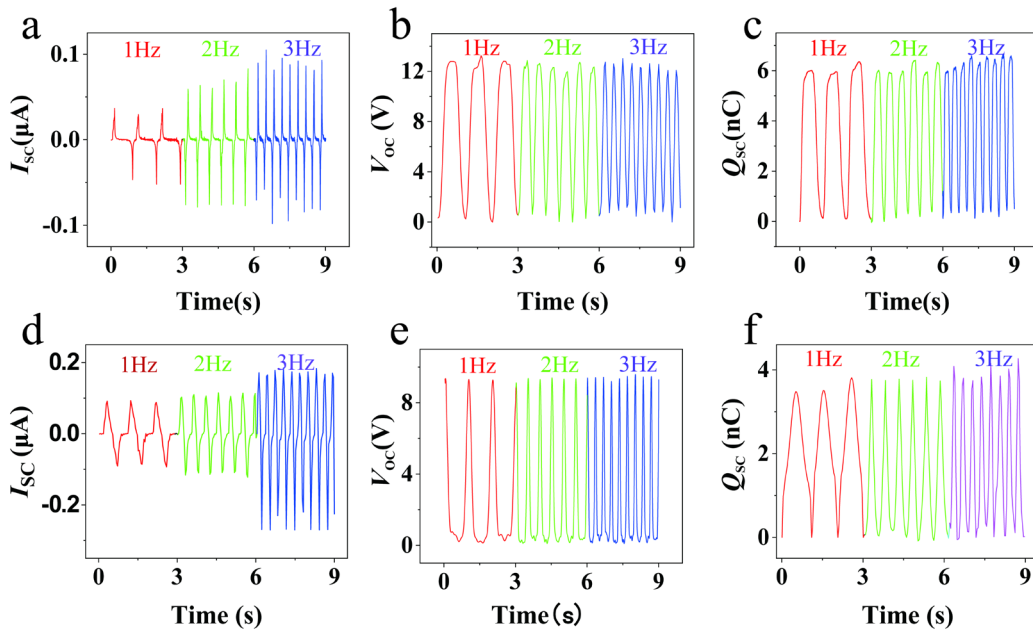


图 2-9 同轴 TENG 在不同工作模式和加载频率下的电输出: (a-c) I_{SC} 、 V_{OC} 和 Q_{SC} 在单电

极模式的电输出；(d-f) I_{SC} 、 V_{OC} 和 Q_{SC} 在接触分离模式的电输出

Fig. 2-9 Electrical output of the coaxial TENG in different working modes and loading frequencies; (a-c) Electrical output of I_{SC} , V_{OC} and Q_{SC} in single-electrode mode; (d-f) Electrical output of I_{SC} , V_{OC} , and Q_{SC} in contact-separation mode

2.3.4 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机工作模式解耦分析

本实验制备的同轴纤维基 TENG 已被证实存在两个独立的工作模式，而两种模式组合在一起即构成全模式（单电极模式+接触分离模式）。为了验证全模式对于提高 TENG 器件电输出的有效性，解耦分析十分关键。如图 2-10 a-c 所示， V_{OC} 和 Q_{SC} 分别约为 26.6 V 和 12.84 nC，电机频率在 3 Hz 时短路电流达到最大 0.272 μA 。图 2-10 d 以柱状图形式详细比较了单一模式和全模式在同一频率下（1 Hz）的输出电压、电流和电量，结果发现全模式的输出性能为单电极模式和接触分离模式的总和。为了进一步分解全模式的输出性能并精确其在整个运动过程中的模糊界限，实验通过控制高精度线性电机的运动曲线匹配单一工作模式的电流输出激发电。其实验配置详见 2.2.4 节，单电极模式下运动动程为 0-18 mm，全模式则为 0-23 mm（图 2-10 f）。

在全模式情景下测试 TENG 器件，可以发现 I_{SC} 不同于单一工作模式在一个运动周期内存在两个方向相反的电流，全模式在一个完整动程内具有四个电流信号。如图 2-10 e 所示，以激发的两个电流信号 A 和 B 为例，其在时域上的间隔为 100 ms。根据图 2-10 g 的线性电机运动轨迹分析，A 峰的出现表示 PA 电极与 PDMS 内侧的分离力矩，即接触分离模式开始工作。随后 I_{SC} 减小，在 100 ms 后，出现 B 峰，它表示 PDMS 外侧与 Nitrile 的分离时刻，此时单电极模式开始工作。特别的，电流峰值 A 和 B 之间的距离转化为电机运动轨迹上，即分别对应与 A（114，21.5）和 B（214，18），在actual上的空间距离恰好为 3.5 mm，与制备的同轴 TENG 的 PMDS 内层与 PA 电极距离一致，即纤维基同轴结构 TENG 发生两种模式切换时产生了与之对应的电输出信号，进一步证实全模式实现了两种单一摩擦纳米发电机工作模式的叠加。

为体现一个运动过程中两种模式共存的优势，展现从结构设计提高纤维基 TENG 输出性能的可行性，表 2-1 比较了相关研究工作，可以发现，在近似的摩擦电材料选择时，具有全模式的同轴结构 TENG 电输出性能更好，特别是输出电

压和产生的电荷转移量,进一步证实了在结构层面设计对于提高纤维基摩擦纳米发电机的重要意义。

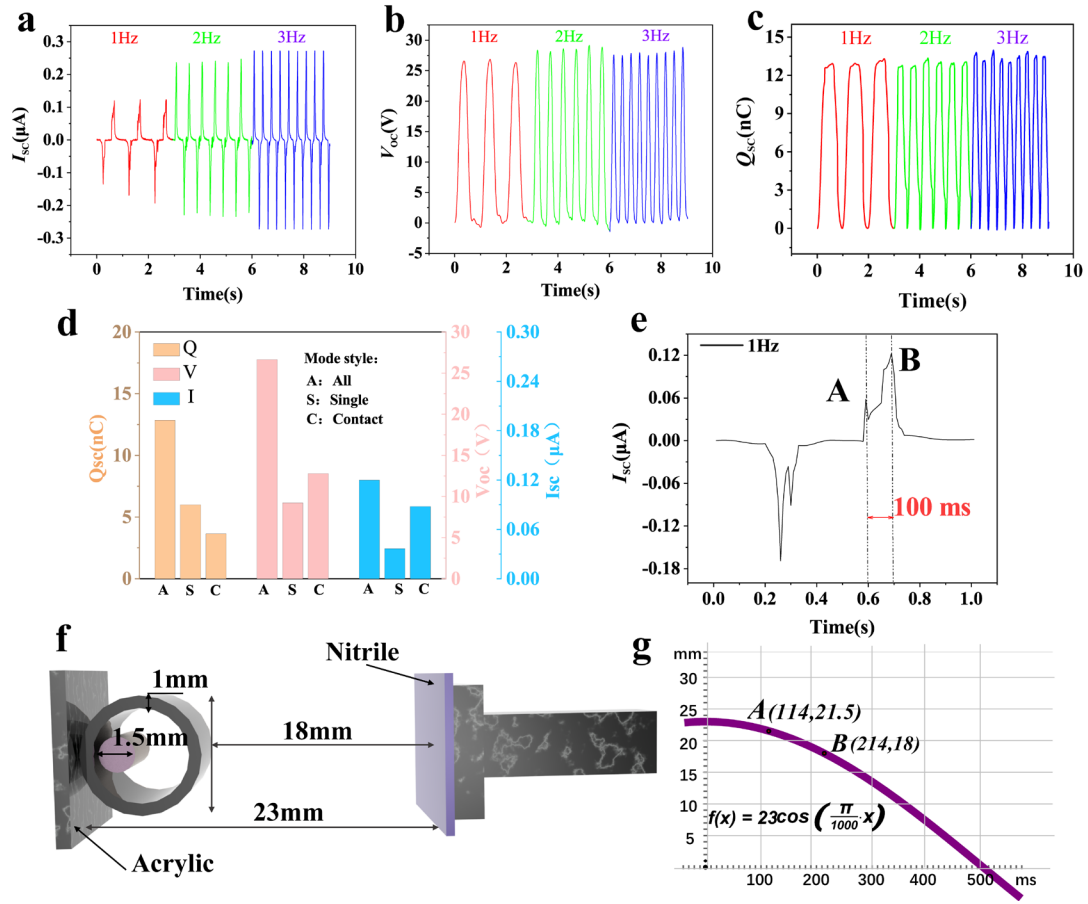


图 2-10 (a-c) 同轴 TENG 在不同机械运动频率 (1-3 Hz) 下的电输出性能, 包括 (a) I_{sc} 、(b) V_{oc} 和 (c) Q_{sc} ; (d) 1 Hz 时不同工作模式的输出性能比较; (e) 全模式 I_{sc} 的局部放大曲线; (f) 全模式输出性能的测试条件; (g) 线性电机的运动轨迹设置, 横坐标为时间, 纵坐标为位置

Fig. 2-10 (a-c) Electrical output performance of the coaxial TENG at different mechanical motion frequencies (1-3 Hz), including (a) I_{sc} , (b) V_{oc} , and (c) Q_{sc} ; (d) Comparison of output performance of different operating modes at 1Hz; (e) The partial magnification curve of I_{sc} of all-process mode; (f) Test conditions for full-mode output performance; (g) The position-time curve of the linear motor, and the horizontal coordinate is time and the vertical coordinate is position

表 2-1 相关工作比较
Table 2-1 The comparison of relative works

TENG	文献 ^[47]	文献 ^[54]	文献 ^[55]	文献 ^[56]	本工作
材料	Ag; PDMS	Ag@PA; PVDF	Steel rubber; LaTeX	Core: PU/CNTs/DS Sheath: rGO/PDMS	Core: PA@Cu Sheath: Ag@PET/PDMS
工作 模式	单电极/ 接触分离	单电极	接触分离	接触分离	单电极/接触分离 /全模式
	单电极 (5Hz) I _{sc} :2.9μA; V _{oc} :16.6V; Q _{sc} : 7.3nC				单电极(3Hz) I _{sc} :0.1μA; V _{oc} :9.2V; Q _{sc} : 5.99nC
输出 性能	接触分离 (5Hz) I _{sc} :0.4μA; V _{oc} :1.6V; Q _{sc} :3.2nC	3Hz I _{sc} :120nA; V _{oc} : 26V; Q _{sc} : 8.5nC	1Hz I _{sc} :25nA; V _{oc} : 20V; Q _{sc} : 6nC	5Hz I _{sc} : 0.68μA; V _{oc} :10V	接触分离(3Hz) I _{sc} :0.19μA; V _{oc} :12.8V; Q _{sc} : 3.64nC 全模式(3Hz) I _{sc} : 0.27μA; V _{oc} : 26.6V; Q _{sc} : 12.8nC

基于对同轴结构纤维基摩擦纳米发电机工作模式的解耦验证,可以得到全模式下 TENG 器件的工作机理,如图 2-11 所示。在一个完成的运动动程内,同轴 TENG 依次经历接触分离和单电极两种工作模式。特别地,在单一的单电极模式中,电子由地面像 Ag 层转移,而在多模式情形,电子从 Cu 线移动至 Ag 层。在接触分离模式向单电极模式转变的过程是瞬时发生的,且此时外部电路中电子流向一致。因此,全模式的工作机制可以使得 TENG 器件的电子同向叠加,从而在结构设计上提高输出性能。

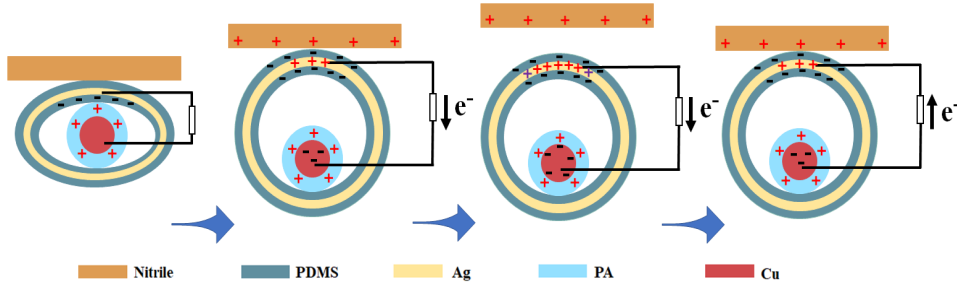


图 2-11 全模式时同轴 TENG 工作机理

Fig. 2-11 The working mechanism of coaxial TENG in All-process mode

2.3.5 同轴结构纤维基摩擦纳米发电机的实用性能

同轴 TENG 作为产能器件，其在实际应用中的带载能力十分关键。本实验采用串联可变电阻箱调节其外接电路阻值，对不同阻值时 TENG 输出的电压和电流进行记录，电阻调节范围充 $1\ \Omega$ 到 $1000\ \text{M}\Omega$ ，如图 2-12 所示。根据于欧姆定律，TENG 的输出电流随着外部负载电阻增加而下降，而器件的输出电压则呈现相反的趋势。因此，当外部负载电阻为 $300\ \text{M}\Omega$ 时，瞬时输出功率 ($W = I_{\text{peak}}^2 \cdot R$) 达到最大值 $4.47\ \mu\text{W}$ ^[47]。

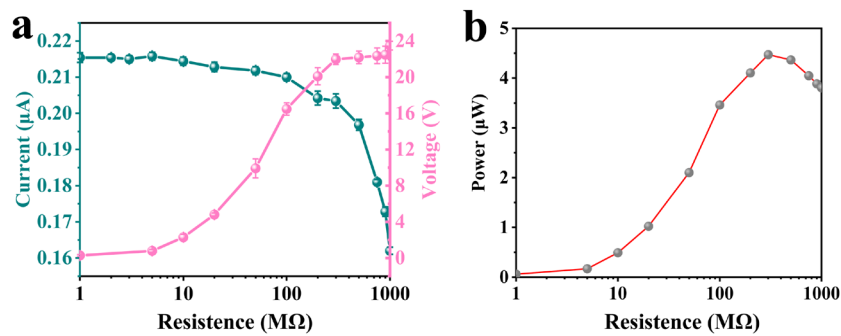


图 2-12 同轴 TENG 外接负载电阻与电压电流的关系；(b) 实际输出功率与外接负载关系

Fig. 2-12 Relationship between the external load resistance of coaxial TENG and voltage and current; (b) Relationship between actual output power and external load

TENG 器件承受机械外力作用实现电能输出，因此其耐用性决定其真实使用情景下的性能。图 2-13 a 展示了在不同弯曲情况下同轴 TENG 的电气输出，可以看出，在弯曲 90° 和 180° 时，TENG 的 V_{OC} 、 I_{SC} 和 Q_{SC} 与不弯曲时基本一致。同样，在线性运动电机上进行全模式 10000 次机械作用测试后，同轴 TENG 的电气输出性能没有减少（图 2-13 b）。相反，经历多次循环后，TENG 的输出电流有增加趋势，其原因可能为 PDMS 在微观尺度上的粗糙度增加（图 2-13 b 内插

图) 导致纤维基摩擦纳米发电器件工作时产生更多的接触面积。

作为纤维基的摩擦纳米发电, 其可洗涤性能同样需要考虑。通过模拟衣物洗涤环境, 测试其 20 次水洗后的电气输出性能, 如图 2-13 c 所示, 每次模拟洗涤后的电压、电流数据采用一段时间内平均值 (图 2-13 c 内插图 of 模拟洗涤环境电子图片和 6 s 时间区间内的开路电压和短路电流信号), 结果表明该同轴 TENG 在洗涤前后输出电压、电流基本不变, 其原因可能是采用牺牲模板法构筑 PDMS 层能够充分保护 TENG 器件内部导电通路, 提供稳定的静电感应层。

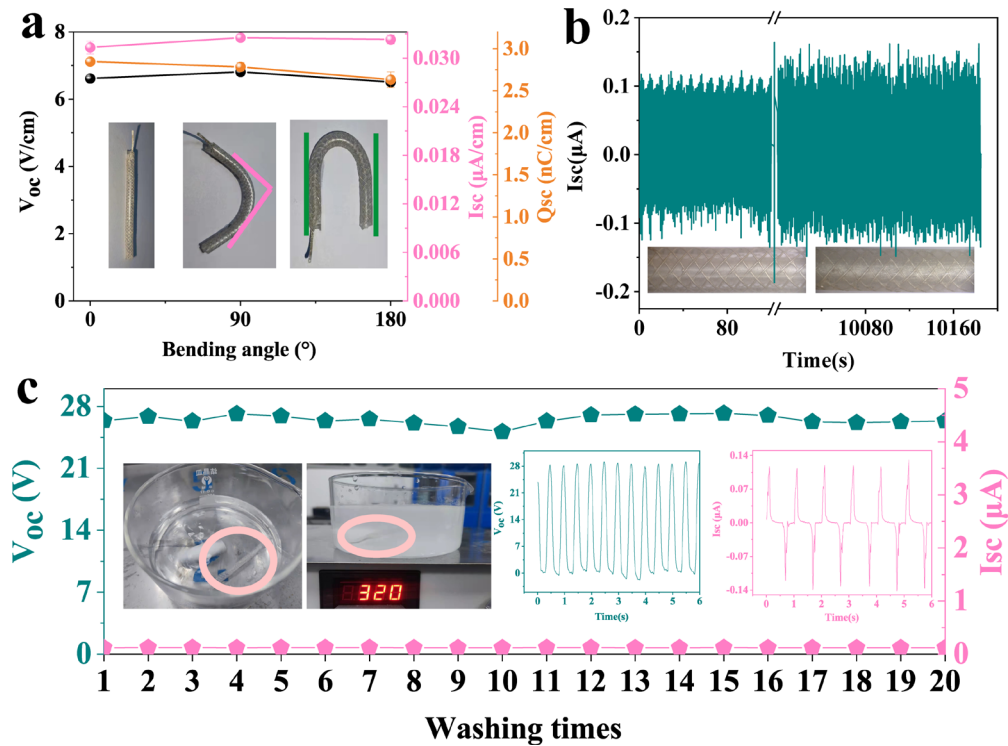


图 2-13 (a) TENG 在不同弯曲角度的电气输出; (b) 10000 次耐久性测试; (c) TENG 在模拟环境下耐水洗测试

Fig. 2-13 (a) Electrical output of the TENG at different bending angles; (b) The real-time current output of 10000 cycles durability tests; (c) Washable test of TENG under simulated environment

作为一种能量收集装置, 同轴 TENG 产生的电能需要被储存起来驱动便携式电子设备。实验通过如图 2-14 a 整流电路将 TENG 产生的脉冲信号转化为直流电, 最终将其存储在电容器中。图 2-14 b 为同轴 TENG 给商业电容器供电实例, 通过机械力作用在 TENG 器件上产生电能, 经过整流电路最终将 $10 \mu F$ 和 $22 \mu F$ 的商用电容电压充至 $1.5 V$, 充电时间分别为 71 和 117 s。图 2-14 b 插图则为

同轴 TENG 点亮电子手表实例，证实了纤维基 TENG 作为自供电能源器件的实用性，为后续柔性构建可穿戴系统铺好道路。

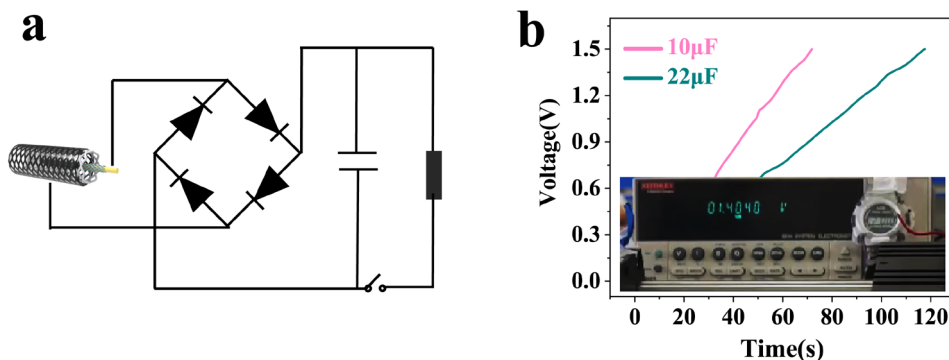


图 2-14 (a) 同轴 TENG 的整流电路；(b) 通过 TENG 为商用电容器充电，插图点亮电子手表

Fig. 2-14 (a) Rectifier circuit of coaxial TENG; (b) Charging a commercial capacitor via the TENG, illustrated as lighting up an electronic watch

2.4 本章小结

本章是基于编织技术设计制备同轴结构的纤维基摩擦纳米发电机，其外层为 PDMS@Ag@PET，内层为 PA@Cu，所得结论如下：

(1) 编织工艺赋予了同轴结构 TENG 优异的机械性能，通过调控介电层 PDMS 的厚度可以使其机械性能符合胡克弹簧定律，承受一万次压缩回弹基本维持初始性能；

(2) 同轴 TENG 具备三种摩擦纳米发电机的工作模式，包括单电极模式、接触分离模式和全模式，其中，全模式为一个完整动程中实现单电极和接触分离模式的叠加；

(3) 通过线性电机运动轨迹和不同工作模式测试情形搭建，实现对全模式的解耦分析，证实该工作模式能实现 TENG 单一模式的叠加，从而在结构设计层次提高器件输出性能；

(4) 所制备的同轴具有优异的电气输出性能，在 3Hz 机械运动频率下，开路电压 V_{OC} 为 26.6 V，短路电流 I_{SC} 为 0.272 μA ，短路电荷转移量 Q_{SC} 为 12.84 nC。同时，所制备的纤维基 TENG 器件电气输出稳定，在不同弯曲角度、水洗和机械形变后仍保持稳定输出。作为能源供给装置，其能够为微电子器件如商业电容器和电子手表供电。

第3章 连续化小直径纤维基摩擦纳米发电机制备及性能

3.1 引言

可穿戴的摩擦纳米发电机通常以纺织品或薄膜状电子皮肤的形式出现。然而，目前现有的平面器件难以适应人体在任意维度上的不规则运动，因此全纺织结构的 TENG 更有应用前景。纤维，纺织品的基本组成单元，通过织造、针织等加工方式实现大面积、柔性的织物集成。此时，用于制备织物形式的摩擦纳米发电机，研究具有可纺织加工成型的纤维基摩擦纳米发电机成为关键。在第二章已经证实同轴结构 TENG 有利于提高器件的电气输出性能，但其制备方式限制其规模连续化制备，且作为纺织加工的前驱体，纤维直径过大，难以加工成型。

基于此，本章通过双层连续编织技术，实现小直径纤维基摩擦纳米发电机的连续化、规模化制备。进一步，验证了制备纤维基 TENG 的机械性能、导电通路稳定性和电气输出性能，并以此构筑全纺织结构的 TENG 器件，如腕带和袜子，为第四章可穿戴应用奠定基础。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料与仪器

(1) 实验材料

镀银锦纶（70D/24F）；聚氨酯（Polyurethane，简称 PU。直径 0.1 mm）；聚酰胺（Polyamides，简称 PA，复丝，70D/24F）；聚对苯二甲酸乙二醇酯（Polyethylene glycol terephthalate，简称 PET，薄膜形式）

(2) 实验仪器

双层编织机（徐州恒辉，KBL-24-20-140）；磁力搅拌器（上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司 MYP19-2）；数字游标卡尺（Pros Kit PD301）；线性电机（LinMot P01-23）；静电计（Keithley 6514）；电子万能拉力试验机（WDW-20）；纱线拉伸仪（万辰，WDW-005）；可变电阻箱（上海东茂电子科技有限公司，ZX21，电阻调节范围 $1\ \Omega$ -1000 $M\Omega$ ）

3.2.2 小直径纤维基摩擦纳米发电机连续化制备

为了连续化制备小直径纤维基摩擦纳米发电机（后简称 F-TENG），选择商用聚氨酯（PU）作为同轴双层编织机的芯层，其作为内部支撑层具有良好的弹

性，利于 F-TENG 成型。导电材料选用 70D/24F 镀银锦纶纱，介电材料选用尼龙纱。首先，芯轴的 PU 纱线卷绕在筒子上，通过张力装置喂入至编织机。镀银尼龙纱缠绕在编织机的锭子上，并固定在外面的纱盘上。工作时，外纱盘分为顺时针和逆时针旋转。在整个工作过程中，盘面之间的往复运动有利于编织纱缠绕在芯段上形成第一层芯壳结构（Ag@PU）。同样，PA 纱在 Ag@PU 周围交织形成第二层，最终形成 PA@Ag@PU 的 F-TENG，制备过程示意图如图 3-1 所示。

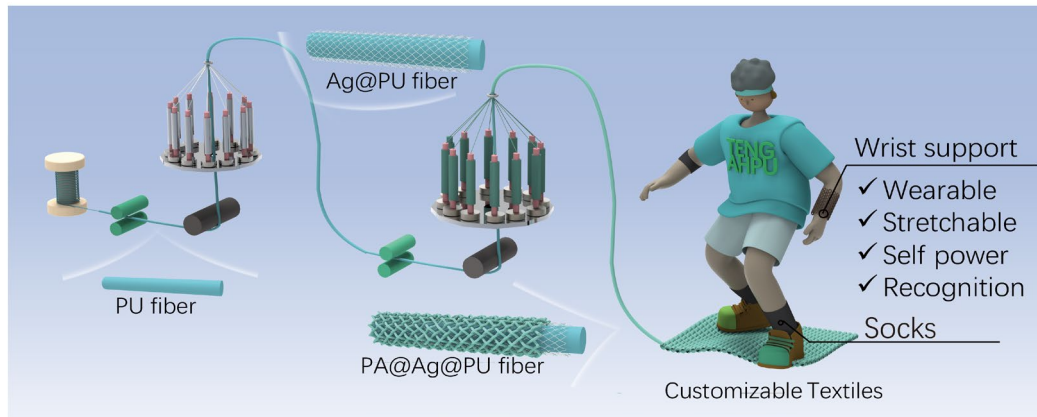


图 3-1 小直径纤维基 TENG 制备示意图

Fig. 3-1 Schematic diagram of preparation of small diameter fiber-based TENG

3.2.3 器件表征与测试

F-TENG 的导电性由电阻评价，通过数字万用表测量；F-TENG 机械性能采用配备力值传感器的纱线拉伸仪测试；纤维基摩擦纳米发电机其他表征与测试见 2.2.3 节，包括器件直径、电气输出、耐水洗测试和有限元仿真；静电势图绘制前通过第一性原理对分子式进行结构优化，所有密度泛函计算在广义梯度近似（Generalized gradient approximation, GGA）^[57]使用 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）^[58,59]公式。当能量变化小于 10^{-4} eV 时，认为电子能量自洽，应力变化小于 0.05 eV/Å 时，认为几何优化是收敛。

3.3 结果与讨论

3.3.1 小直径纤维基摩擦纳米发电机的形貌与机械性能

图 3-2 为编织机制备 F-TENG 器件的电子图片，可以看到纤维直径仅为 1 mm，其截面展示了 PA@Ag@PU 的复合结构。通过编织机两次编织过程，将摩擦纳米发电机的导电层 Ag 和介电层 PA 依次包覆在弹性的 PU 线上，该方法实

现了弹性的纤维基摩擦纳米发电机的连续大规模生产。

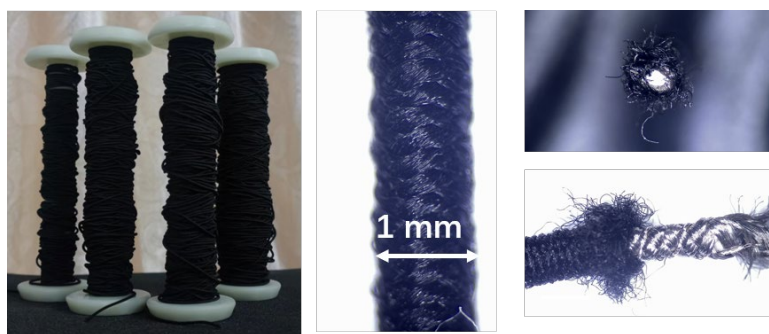


图 3-2 F-TENG 的电子图片

Fig. 3-2 Electronic picture of the F-TENG

图 3-3 a 显示为一段 F-TENG 器件弯曲、打结、加捻和卷绕的电子图片，其结果证实采用两步连续编织的方式成功制备小直径、高柔性的纤维基 TENG，具备加工成纺织品的前提。虽然编织的镀银锦纶和 PA 弹性很小，但它在轴向纱 (PU) 的周围形成了编织包覆层，当纱线被拉伸时，PU 的弹性变形没有受到严格限制，因此 F-TENG 在纱线长度方向具备了一定的弹性回复能力。如图 3-3 b 所示，F-TENG 从 10 cm 拉伸至 17 cm，弹性伸缩率达到 70%。进一步，F-TENG 通过针织的方式制备到袜子和腕带，如图 3-3 c 所示。此时，摩擦纳米发电器件为全纺织结构，和日常服装一样自由形变、透气和舒适。

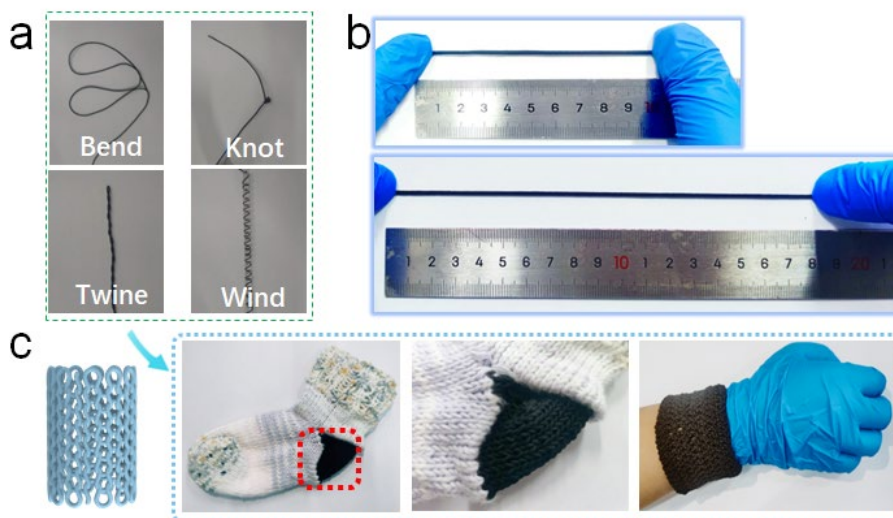


图 3-3 (a) F-TENG 形变电子图片；(b) F-TENG 拉伸前后；(c) F-TENG 分别被制备成袜子和腕带

Fig. 3-3 (a) Electronic image of F-TENG deformation; (b) Before and after F-TENG stretching;
(c) F-TENG was prepared into sock and wristband, respectively

纤维基 TENG 的机械性能是其应用的关键指标,图 3-4 a 描述了 F-TENG 的弹性特性,在最大弹性极限(70%)下研究其拉伸与恢复性能。结果表明,应力在 30%~60%之间时,滞回曲线与拉伸曲线保持较好的同步,说明该 F-TENG 具有良好的弹性回复能力,能够匹配人体大尺度形变的部分。进一步在 50%的应变下拉伸和释放 500 次用于检测纤维基 F-TENG 的抗拉伸疲劳性能,如图 3-4 b 所示,初始状态和第 500 次循环拉伸时的弹性回复率分别为 97.96%和 93.88%,弹性损失很小,证实其优异的机械性能。

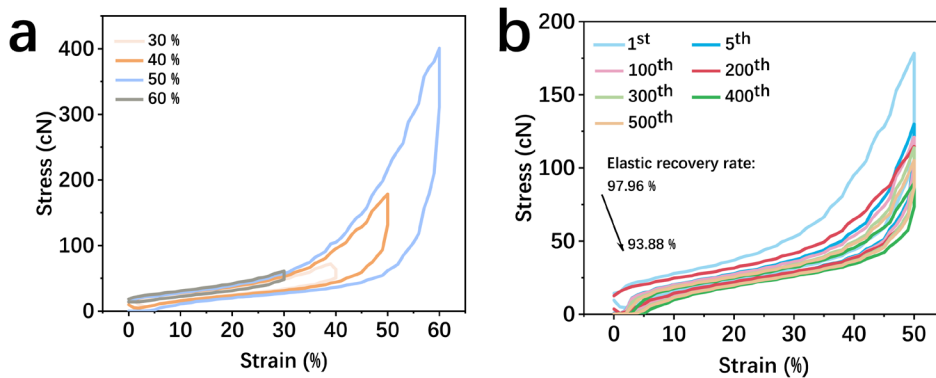


图 3-4 (a) 不同应变下 F-TENG 的应力-应变曲线及加载-卸载曲线; (b) F-TENG 在 50% 固定应变下的 500 次循环应力加载-卸载曲线

Fig. 3-4 (a) Stress-strain curve and load-unloading curve of F-TENG under different strains; (b)

500-cycle stress-loading and unloading curve of F-TENG under 50% fixed strain

3.3.2 小直径纤维基摩擦纳米发电机的导电通路

稳定的电导率影响摩擦纳米发电器件应用的电稳定性和耐用性。相比之下,在纤维材料中创建坚固的电通道是极具挑战性的。F-TENG 的导电层是镀银锦纶连续编织形成的,其中 Ag 通过独特的构造技术相互缠绕形成一个相互连接的网络。本实验通过评估拉伸、毅力和扭曲条件 F-TENG 的电阻来评估编织纱线的导电通路稳定性。图 3-5 a 显示的为 F-TENG 从初始状态至拉伸形变 70%时的电阻变化率。F-TENG 的初始电阻为 $0.28 \Omega/\text{cm}$,随着 F-TENG 纤维长度方向增加,其电阻变化率几乎不变,即在拉伸形变极限以下不会影响 F-TENG 内部的导电网络。同样, F-TENG 承受压力时,电阻变化率基本为 0,如图 3-5 b 所示,施加在 F-TENG 的压力从 0 到 1000 g。而在加捻测试中(图 3-5 c),随着捻度的增加,纤维基 F-TENG 的阻值反而减小。其原因可能是在加捻过程中,导电的镀银锦纶

纱线产生重叠交织，缩短电荷的传递距离，使得 F-TENG 电阻降低。

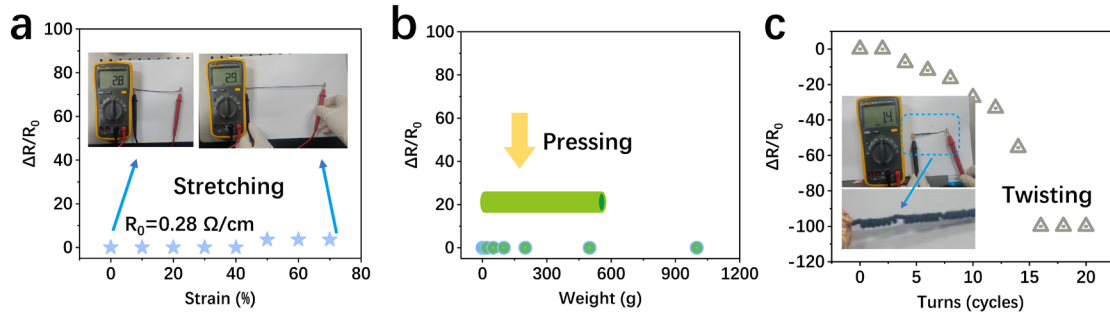


图 3-5 (a) F-TENG 拉伸时电阻变化率；(b) F-TENG 受压力时电阻变化率；(c) F-TENG 加捻时电阻变化率

Fig. 3-5 (a) Resistance change rate of F-TENG during stretching; (b) Resistance change rate of F-TENG under pressure; (c) Resistance change rate of F-TENG during twisting

为了比较不同的 TENG 导电通路制备方法并展示编织工艺的优点，构建了三种不同类型的理论模型（缠绕、同轴纺丝和编织），如图 3-6 所示。状态（I）和状态（II）分别对应初始状态和拉伸变形状态。图 3-6 a 为常见的缠绕导电路径。当纤维结构被拉伸，导电组分被分离时，纱线中的电子可以被认为许多串联的小电阻 R 。在初始状态下，导电螺纹不可避免地相互连接，导致电阻低于拉伸状态。其他制备导电通路的技术包括如图 3-6 b 所示的同轴纺丝工艺。该工艺在纤维基材料被拉伸时同样导电性下降，因为沿着形变方向的电子流的数量受到非刚性导电材料的电阻抗的影响，根据电阻定义公式（ $R=\rho L/S$ ， ρ 为电阻系数， L 为电阻长度， S 为电子流穿过的面积）。在拉伸情形时， L 的数值变大，而对于绝大多数正泊松比材料而言， S 反而减小，因此 R_I 将远大于 R_{II} 。相比之下，编织纱线的导电性能受压力或牵引力的影响较小。对于交织结构的导电网络，其电阻可以看作是如图 3-6 c 所示的一系列相互连接的小单元，形成多重并联结构。尽管每个单元的电阻受拉伸形变的影响不同，但编织网络中的单元总数保持不变，其总体阻值基本不变，这也解释了 F-TENG 在拉伸和压力作用下具有较小电阻变化率。因此，F-TENG 采用编织构建的导电网络可以为复杂运动情景下提供稳定的电荷传输，保证了可穿戴人机界面、生理监测和移动监控等应用背景下的良好电输出和信号采集。

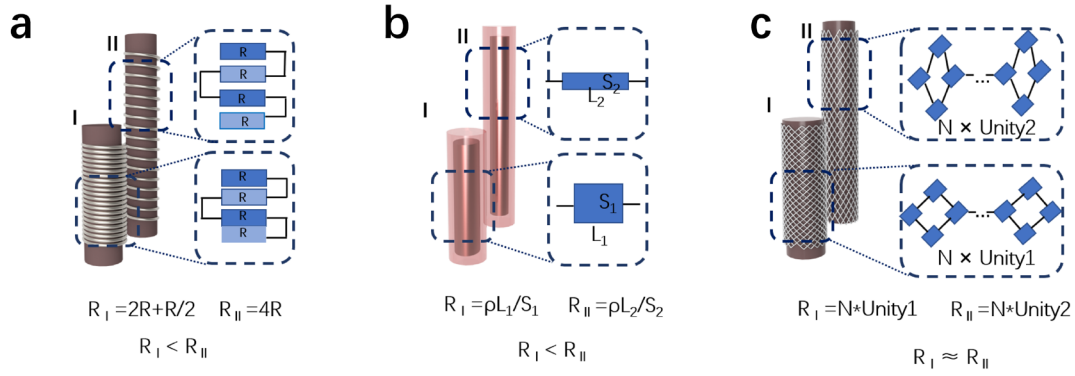


图 3-6 三种制备导电通路模型：(a) 缠绕；(b) 同轴纺丝；(c) 编织

Fig. 3-6 Three kinds of conductive path model; (a) Winding; (b) Coaxial spinning; (c) Braiding

3.3.3 小直径纤维基摩擦纳米发电机的工作机理和电输出性能

利用 F-TENG 收集能量和记录传感信号是基于摩擦电纳米发电机的机制，该机制耦合了接触通电和静电感应的影响。F-TENG 的工作原理如图 3-7 所示，属于单电极模式，考虑到 F-TENG 最终会集成为纺织品，与其他衣物和人体的接触分离较多，因此在线性电机平台使用贴附 PET 薄膜的端口模拟实际情景^[47]。

由于 PA 纤维具有更强的获得电子的能力，因此 PA 表面容易带正电，而外面的 PET 则容易带负电。通过第一性原理计算 PET 和 PA 分子的静电势图可以验证这一观点^[60]。如图 3-7 a 所示，PET 分子具有较低电子密度势场（电负性占据大数面积），使其成为摩擦电负性材料；PA 组分则是一种摩擦电负性物质，因为它具有较大的电子密度和红色的周围区域。由于电子捕获能力不同，在接触过程中电子从 PA 转移到 PET，在 PA 和 PET 上分别产生等量的正电荷和负电荷^[50]。随着 PET 进入 PA 层，镀银锦纶组成的导电层电势升高，促使自由电子从地面进入 Ag 电极。当 PET 靠近摩擦介电材料 PA 时，驱动反向电流（图 3-7 b）。此外，基于有限元分析的理论模型支持上述两种工作模式的瞬时交流电流，如图 3-7 c 所示，在接触分离后，PA 和 PET 表面产生了异种电势，且随着分离距离变大，电势差增加。在微观层面上，电子云势阱模型同样可以解释其电子转移过程，参照 2.3.2 节。

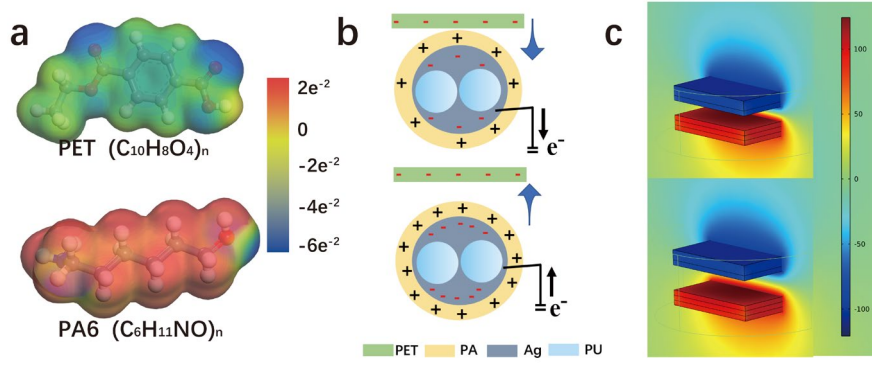


图 3-7 (a) PET 和 PA 的静电势图；(b) 工作时电子转移示意图；(c) 工作模式有限元模拟

Figure 3-7 (a) Electrostatic potential diagram of PET and PA; (b) Schematic diagram of electron transfer at work; (c) Finite element simulation of working mode

纤维基 F-TENG 的输出电性能测试如图 3-8 所示，包含开路电压 (V_{OC})、短路电流 (I_{SC}) 和短路电荷转移 (Q_{SC})。通过控制线性电机的运动曲线实现不同的接触分离频率，从而探究 F-TENG 电输出的规律。在频率 1~5 Hz 时，F-TENG 输出的电压和电量基本不变，输出电压为 18 V，电荷转移量为 6 nC。短路电流则随着频率增加而增加，在 1 Hz 时为 0.07 μA ，5 Hz 时上升为 0.27 μA 。上述 F-TENG 的电气输出性能同样符合一般 TENG 器件的规律，可以用高斯定理和麦克斯韦位移电流解释，其推导过程参照 2.2.3 节公式 (2-1)，(2-2) 和 (2-3)。

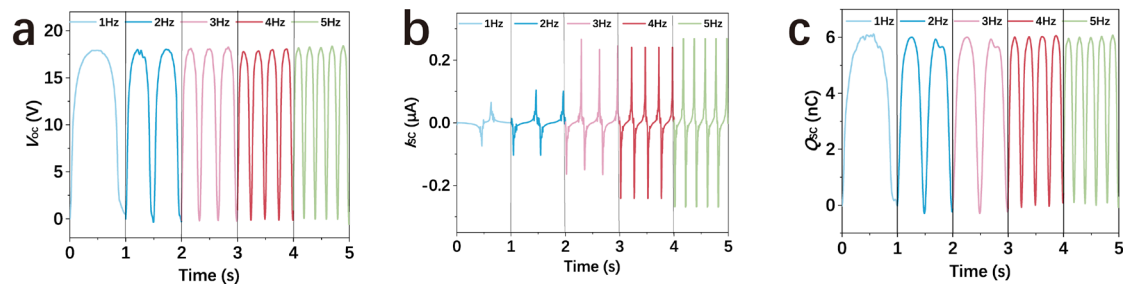


图 3-8 纤维基 F-TENG 在不同机械运动频率 (1-5 Hz) 下的电输出性能，包括 (a) V_{OC} 、(b) I_{SC} 和 (c) Q_{SC}

Fig. 3-8 Electrical output performance of the F-TENG at different mechanical motion frequencies (1-5 Hz), including (a) V_{OC} , (b) I_{SC} , and (c) Q_{SC}

此外，图 3-9 a 描述了与各种外部负载电阻的电输出，以研究纤维基 F-TENG 的可行性和实用性。当负载电阻上升时，输出电压遵循增长模式。由公式 $P=U^2/RL$ 可知，在外阻为 10 M Ω 时，瞬时功率密度达到 0.15 mW/m，其中 U、R、L 分别

为负载电压、电阻、纤维基 F-TENG 有效长度。与此同时, F-TENG 的稳定性和耐用性对于长期应用至关重要。图 3-9 b 为连续接触分离的耐久性测试, 实验发现, 即使在重复工作 10000 次后, F-TENG 仍能稳定输出电能, V_{OC} 在 17 V 左右, 表明连续化、规模化制备的 F-TENG 具有稳定的电输出能力。图 3-9 c 描述了不同洗涤周期前后的电输出。洗涤 20 次后, 与初始状态相比, V_{OC} 和 I_{SC} 没有明显变化。F-TENG 表现出良好的耐洗性稳定性, 这对可穿戴设备至关重要。

由于编织的 F-TENG 纱线输出可靠, 变形能力强, 因此可以直接作为可穿戴电源, 有效地激活电子设备。整流桥将交流信号脉冲转换成直流电输出, 然后存储在商用电容器中 (图 3-9 d)。由图 3-9 e 可以看出, 不同商用电容器 (1 μF 、2.2 μF 、4.7 μF 、10 μF 和 22 μF) 分别在 1.5、5.6、12.9、23.9 和 89 s 内达到 1.5 V 的电压平台, 且电容越小, 充电速率越快。

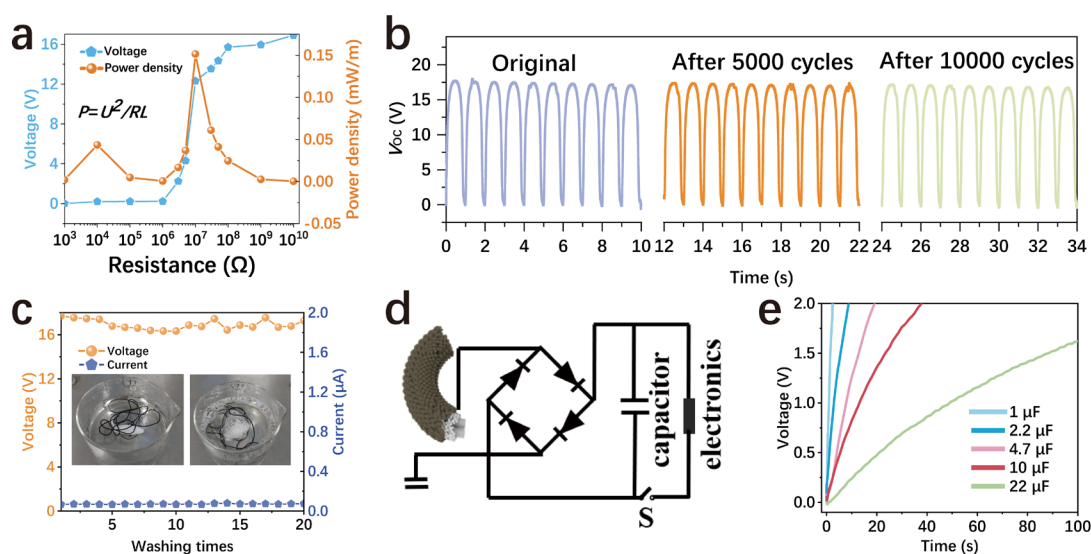


图 3-9 (a) 瞬时功率作为外部负载电阻的函数; (b) 10000 次耐久测试的 F-TENG 电压输出; (c) F-TENG 的可洗涤性分析, 插图为模拟洗涤环境; (d) 整流电路; (e) F-TENG 为不同商用电容器充电曲线

Fig. 3-9 (a) Instantaneous power as a function of external load resistance; (b) F-TENG voltage output for 10000 endurance tests; (c) Washable analysis of F-TENG, the illustration is a simulated washing environment; (d) Rectifier circuit; (e) F-TENG charging curves for different commercial capacitors

3.3.4 小直径纤维基摩擦纳米发电机的传感性能

TENG 通过将机械运动的能量转化为电能,机械运动与电信号输出产生了关联性,因此 TENG 同时兼具传感功能,其输出的电信号可以被视为传感的响应信号,且无需外部电源供给。故探究施加在 F-TENG 器件上的载荷与电输出之间关系对于构建纤维基自供电传感器尤为关键,其也为后续搭建可穿戴系统铺平道路。如图 3-10 a 所示,采用采集不同的负载力值和 F-TENG 输出的电流、电压拟合,得到压力与电输出的构效关系,从而确定其传感性能。其中对 F-TENG 施加的压力由线性电机的力传感器实现,而压力灵敏度定义为电压变化与负载压力之比。它可分为两个典型的传感区域,即 30 kPa 以下的高敏感区(灵敏度为 $0.554 \text{ V} \cdot \text{kPa}^{-1}$)和 30 kPa 以上的低敏感区(灵敏度为 $0.0356 \text{ V} \cdot \text{kPa}^{-1}$)。这是由于 F-TENG 的结构,导致纤维传感器的变形在较低压力下的初始接触阶段相对较大,而随着压力的增加而增加很少。当在开路 (V_{oc}) 条件下去除外部压力时, V_{oc} 将两层介电材料之间的垂直间隙距离 (d) 决定,如下公式:

$$V_{oc} = \frac{\sigma \cdot d}{\epsilon_0} \quad (3-1)$$

其中 ϵ_0 为真空中的介电常数, σ 为摩擦电荷密度。考虑到理想情况, F-TENG 在压力下会根据胡克定律反弹:

$$P = \frac{k \cdot x}{S} = \frac{k \cdot (d_0 - d)}{S} \quad (3-2)$$

式中, P 为压力, k 为 TENG 材料的弹性系数。 d_0 为最大分离状态下两摩擦层之间的距离。定义两个状态的 TENG 电压输出分别为 $V_{oc,0}$ 和 V_{oc} 。则输出信号的变化率(K)可表示为:

$$K = \frac{V_{oc,0} - V_{oc}}{V_{oc,0}} = \frac{(d_0 - d)}{d_0} = \frac{S}{k \cdot d_0} \quad (3-3)$$

因此,开路电压的相对变化理论上与施加的压力直接成线性关系。当压力增加时,电压波动也随之增加。产生不同灵敏度的原因可以归结为摩擦层受压力的影响不同,仅在某一变形区域遵循胡克定律。在低压区,压力的增加导致摩擦层间隙距离的剧烈变化,由上式估计。当压力达到一定程度时, TENG 摩擦层之间的间隙距离几乎没有变化,压力的升高只会增加两摩擦层之间的有效接触面积。

因此，输出电压变化缓慢，灵敏度会小得多。

由于 TENG 电输出的产生是基于接触分离过程的，因此可以使用电压变化率来反映器件的输出性能。本实验用 V_{OC} 变化率 ($\Delta V/V_0$) 和承受压力范围来评价 F-TENG 的灵敏度。图 3-10 b 展示了与相关研究的对比，F-TENG 具有更宽的检测范围和传感信号输出^[35,47,61-66]。此外，时间响应速率是评价传感性能好坏的另一指标，如图 3-10 c 所示。F-TENG 的即时反应时间和恢复时间分别小于 205 ms 和 229 ms。由于其优异的灵敏度和灵活性，F-TENG 通过传统的钩针编织方法编织成关节区域的手腕支架（图 3-10 d-e）。正如我们所知，钩针和针织技术是辉煌和华丽的，图案是多样的。因此，F-TENG 面料可以设计成定制的手腕支撑，具有更好的贴合性，弹性和透气性。作为传感器，记录佩戴腕部支架时手掌握紧和伸展的传感器信号（图 3-10 f）。可以发现，手关节运动引起电压变化，意味着人体较大形变量的运动信号区域可以被柔性的 F-TENG 纺织品记录。

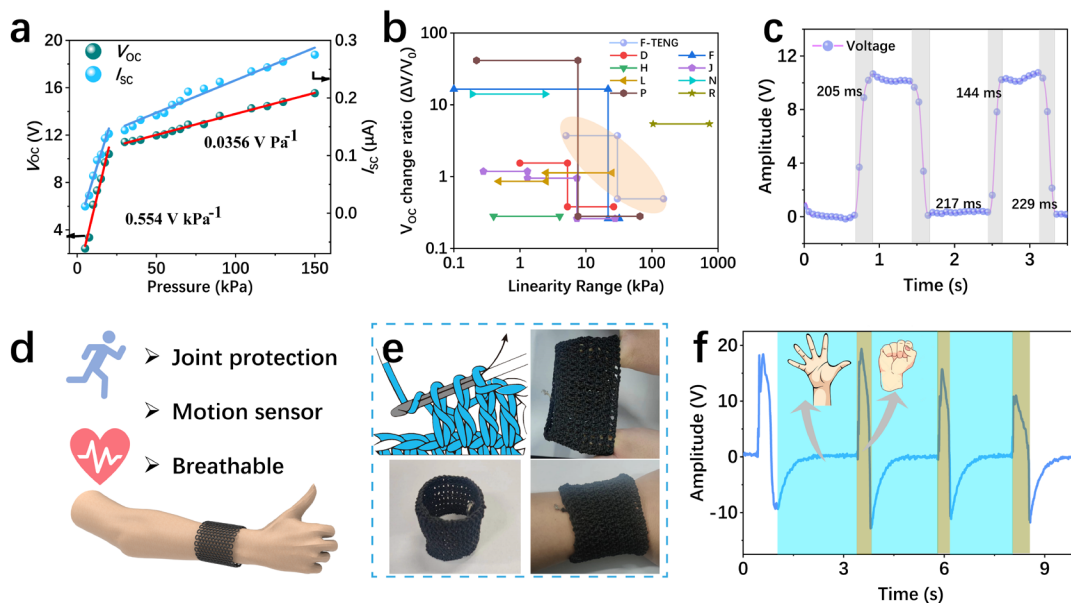


图 3-10 (a) 在外部压力下 F-TENG 电压电流输出；(b) 与相关柔性 TENG 器件的 V_{OC} 变化率和线性范围的比较；(c) F-TENG 工作时电压信号的响应时间；(d-e) 将 F-TENG 制备成腕带；(f) 手腕运动时电压输出信号

Fig. 3-10 (a) Voltage and current output of the F-TENG under external pressure; (b) Comparison of V_{OC} change rates and linear ranges with relevant flexible TENG devices; (c) Response time of voltage signal during operation of F-TENG; (d-e) F-TENG was prepared into wristband; (f) Voltage output signal during wrist movement

3.4 本章小结

本章是基于双层连续编织技术,实现小直径纤维基摩擦纳米发电机的连续化、规模化制备。通过验证 F-TENG 的机械性能、导电通路稳定性和电气输出性能确定连续化制备纤维基 TENG 的可行性,在此基础上构筑全纺织结构的 TENG 器件,如腕带和袜子,所得结论如下:

(1) 连续编织的 F-TENG 芯层为 PU,导电层为镀银锦纶,介电层为 PA,构成 PA@Ag@PU 的复合结构,纤维长度方向直径为 1 mm。编织结构和弹性 PU 芯纱赋予了 F-TENG 可拉伸性能,弹性变化率为 70%,500 次循环拉伸-释放后的弹性回复率为 93.88%,机械性能优秀,适合后续纺织加工;

(2) 通过编织镀银锦纶纱线构筑的 F-TENG 导电层具有稳定的导电通路,在承受压力和拉伸形变时,电导率几乎不变,因此能够在复杂人体运动中维持稳定的电输出。分析导电通路模型与缠绕、同轴纺丝方式对比,证实编织导电网络的优越性;

(3) F-TENG 的工作机理遵循单电极模式,其一个完整工作周期的电荷转移可以用有限元模拟和电子云势阱模型解释。其电气输出在频率 1~5 Hz 时,输出电压为 18 V,电荷转移量为 6 nC。短路电流则随着频率增加而增加,在 1 Hz 时为 0.07 μA ,5 Hz 时上升为 0.27 μA ;

(4) F-TENG 同样可以作为传感器件,无需外部电源供给。通过施加不同的负载力值和 F-TENG 输出的电流、电压拟合,得到压力与电输出函数,分为两个传感区域,30 kPa 以下的高敏感区灵敏度为 0.554 $\text{V}\cdot\text{kPa}^{-1}$,30 kPa 以上的低敏感区灵敏度为 0.0356 $\text{V}\cdot\text{kPa}^{-1}$ 。

第 4 章 纤维基摩擦纳米发电机的可穿戴应用研究

4.1 引言

纤维基摩擦纳米发电机的最终目标是建立功能化的可穿戴系统,为了实现这一目标, TENG 需要搭配其他器件和技术构筑一个完整的体系,其中包括能源供给、电信号产生和信息采集分析等。在第二章和第三章中,分别制备两种纤维基的摩擦纳米发电机,即同轴结构的 TENG 和可以连续化、规模化制备的小直径 F-TENG。它们作为纤维状器件各有优势,前者具备全模式的工作机制,在已确定的材料选择时,其电输出性能更高,且机械性能符合胡克弹簧模型,压缩弹性回复能力强;后者可以大规模制备,纤维直径小,适合后续加工制备全纺织结构的 TENG 织物。因此,发挥前两章制备的纤维基 TENG 优势对于构建柔性可穿戴系统尤为关键。

本章基于前面章节制备的纤维基 TENG 器件,充分发挥其优势,并以 TENG 为核心建立可穿戴系统,实现纤维基摩擦纳米发电机的最终目标。具体包括将高弹性回复的同轴结构 TENG 应用于鞋底,通过走路时的步频与电信号输出关联,实现步数记录与步姿监测功能;将规模化制备的小直径 TENG 通过针织加工制备可穿戴的袜子,其输出的摩擦电信号借助机器学习辅助实现人体运动的识别。

4.2 结果与讨论

4.2.1 基于同轴结构摩擦纳米发电机的记步和步姿监测

纤维基同轴 TENG 具有优异的径向压缩恢复性能。因此,将其作为可穿戴器件放置在脚下部分可以检测足部引起的形变,从而描述人体运动行为。其具体实施情况如图 4-1 a-b 所示,将同轴结构 TENG 器件放入鞋垫,以匹配脚的压力区域。人在走路时,脚底会与同轴 TENG 接触。而 PDMS 内层和 PA@Cu 电极的接触分离过程完全符合一个完整的行走步骤。又因为同轴 TENG 器件展示出色的胡克弹簧行为,使其能快速反弹,释放压力。因此,在人运动行走过程中,同轴结构 TENG 能够将机械能同步转化为电能输出。与此同时,蓝牙模块承担鞋垫位置的电信号的输出和接收,并由微控制器进行处理,最终转化为步长信息显示在 OLED 屏幕上(图 4-1 c-d)。人体行走过程中实际记录的电压-时间曲线如图 4-1 f 和图 4-1 h 所示。结果表明,电压信号具有良好的稳定性和重复性,局部放大

呈近似矩形，具有梯度的平台利于信号识别产生与消失的节点。特别地，作为传感单元的同轴结构 TENG，在按压和释放时分别表现出 339 ms 和 223 ms 的快速的机械响应。讨论 TENG 的工作频率范围也很重要，从图 4-1 g 可以看出，同轴结构 TENG 可以有效地采集人类行走频率小于 3 Hz 的数据，满足人类一般情景下的走路步频，体现出同轴 TENG 作为传感元件的宽工作区间。

除了步数记录功能，同轴结构 TENG 在鞋垫处还可以矫正行走姿势功能。图 4-1 e 显示了当脚被抬起且行走姿势错误时，鞋垫传感器在 OLED 屏幕上显示信息步姿错误的预警信息。图 4-1 i 表示 A 和 B 两个区域的电压信号（对应图 4-1 b）。正常行走时，3 秒内电压-时间曲线的数学积分面积总和很小，而一旦行走时脚着地不稳定，就会导致某一区域的电压信号输出不稳定，相应的积分面积更大。程序的逻辑执行过程如图 4-1 j 所示，如果将两个同轴 TENG 装置分别放置在 A 和 B 位置，两个通道将产生与正常行走几乎相同的信号。通过计算电压-时间曲线在 $[T_1, T_2]$ 区间内的面积差来判断两部分是否存在非同步状态，当判断结果为 $\int_{T_2}^{T_1} |V_B - V_A| > M$ 为“True”时，状态区间发生偏移，程序退出循环，则微控制电路模块输出“Warning”信号，从而对错误的走路姿势发出预警。并且，积分的 M 值可以通过大量的实际试验来确定。这些电压信号也通过无线传输，并经过处理后显示在 OLED 屏幕上。

实现上述记步功能和步姿监测功能由单片机电路设计，详细设计原理如图 4-2 所示，包含两个功能区域。功能 1) 通过电压跟随器将 TENG 输出的脉冲信号转换为高电平或低电平电压输出，然后通过单片机（STM32F103C8T6）记录波形数，实现走路频率记录。功能 2) 是利用电压比较器将同轴结构 TENG 在一定间隔内的输出电压积分为输入信号，然后与预设电压 M 比较，判断输出是高电平还是低电平。最后，将其结果发送给单片机并判断行走姿势。所有输出信息通过蓝牙模块发送到 OLED 屏幕显示，从而搭建基于同轴结构 TENG 的可穿戴系统。

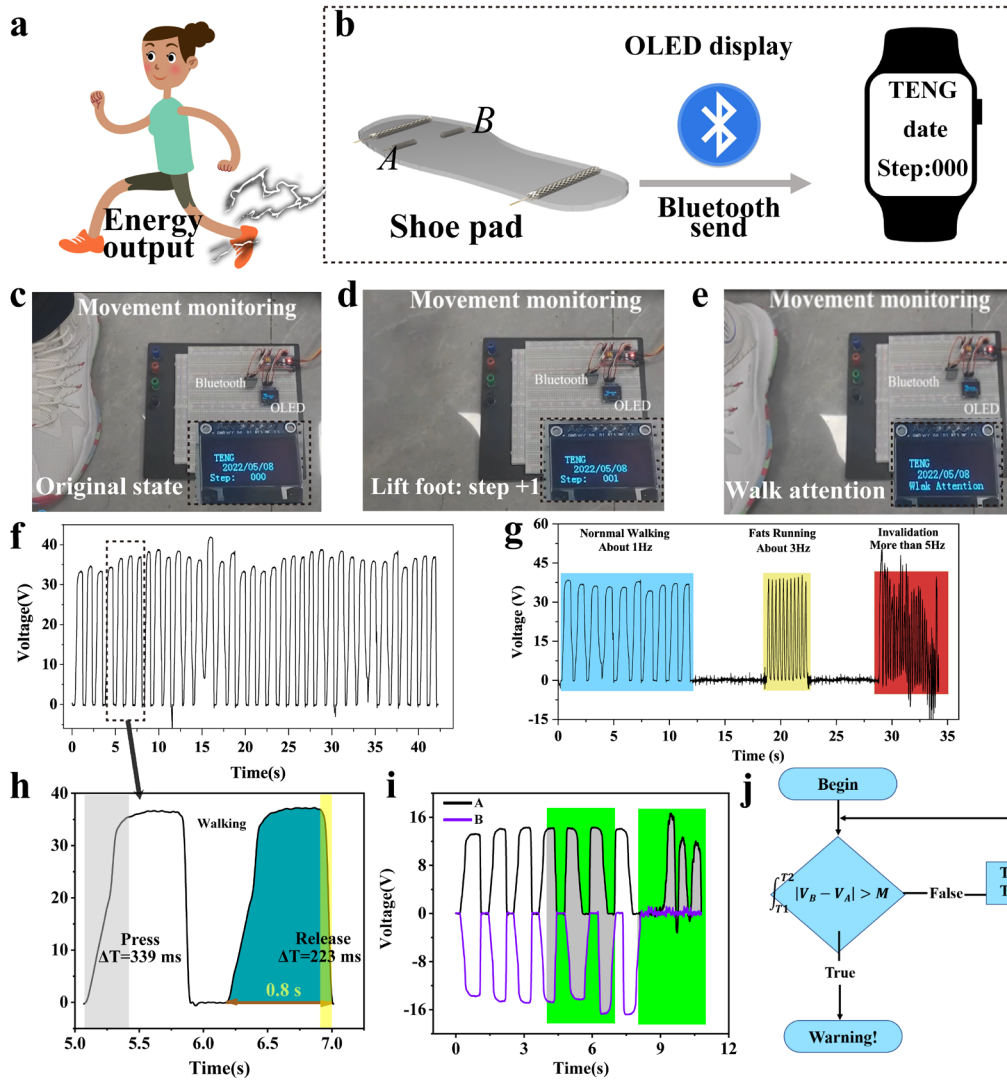


图 4-1 (a-b) 可穿戴智能鞋垫概念图，包括信号采集、无线传输、信息显示；(c-e) 同轴 TENG 用于智能鞋垫的实例演示；(f)、(h) 智能鞋垫实时输出电压信号；(g) 同轴结构 TENG 在不同频率下的数据采集；(i) A 区和 B 区实时电压信号用于监测行走步姿；(j) 实现步姿预警的逻辑算法

Fig. 4-1 (a-b) Concept of wearable smart insoles, including signal acquisition, wireless transmission, and information display; (c-e) Demonstration of coaxial TENG for smart insoles; (f), (h) Intelligent insole real-time output voltage signal; (g) Data acquisition of coaxial TENG at different frequencies; (i) Real-time voltage signals in zone A and Zone B are used to monitor walking posture; (j) A logical algorithm to realize gait warning

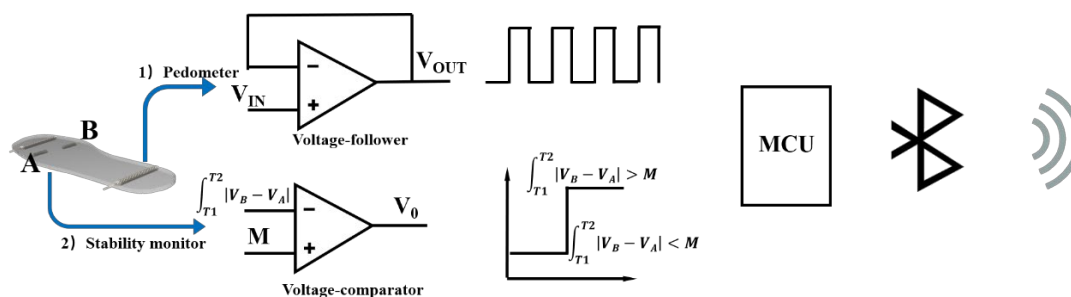


图 4-2 利用同轴结构 TENG 进行人体运动监测的单片机设计

Fig. 4-2 Design of single-chip computer for human movement monitoring using coaxial structure

TENG

4.2.2 机器学习辅助小直径摩擦纳米发电机实现运动监测

人体运动识别在疾病预防、步态报警、虚拟现实（VR）、智能运动等多种应用中仍然是一个关键问题^[67-69]。然而，从传感器获得的数据仅仅是一个时间序列信号，不能作为视觉或定量指标。此外，大多数视觉记录方法都存在遮挡或数据刷新的问题^[14,70]。因此，探索一种刷新速度快、灵敏度高的人体可穿戴传感器具有重要意义。此外，如何开发一种能够实现人体运动识别和舒适穿着的智能算法仍然是一个挑战。在本章，使用 F-TENG 设计制备的智能袜子如图 4-3 所示，采用针织的纬平针结构，即由同一类型的纱线在一个方向上的连续组成。该方法的优点在于制备的织物表面光滑，纹理清晰，质地细腻，手感愉悦，且具有优异的伸长率，特别是在水平和垂直拉伸方向。随后，志愿者将其穿戴在脚上进行各种动作，并用机器学习方法将生成的信号转换成相应的运动标签。

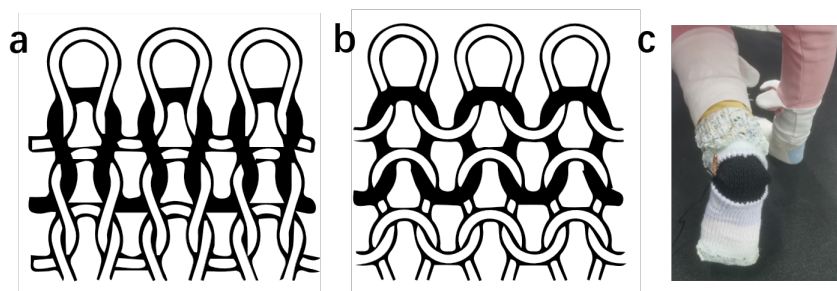


图 4-3 智能袜子的制备方法；（a）纬平针组织正面；（b）纬平针组织的反面；（c）针织袜子的光学图片

Fig. 4-3 Preparation method of smart socks; (a) Weft flat stitch face; (b) The opposite side of the weft flat stitch; (c) Optical images of knitted socks

通过脚上穿的袜子很容易区分志愿者的不同动作，如图 4-4 a 所示。I、II、III、IV、V 分别代表站立、慢走、正常行走、跑、跳五种常规动作。由于 TENG 设备的传感机制是将机械运动转化为电输出，因此可以在保持信号质量的情况下准确描绘人体的各种运动，从而导致不同运动的波的特征差异较大（图 4-4 b）。记录同一人慢走、正常走、跑、跳的运动数据，如图 4-4 c-f 所示。可以看到，输出的电压波形明显不同，特别是频率、尖峰、幅度等，这意味着它可以对应运动检测的各种特征。

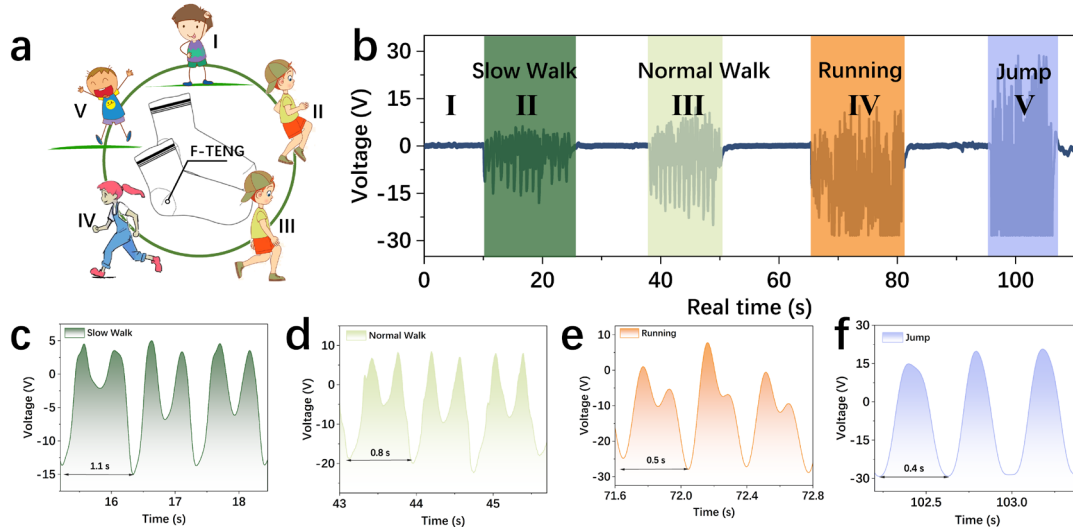


图 4-4 (a) 穿戴在脚上的 F-TENG 袜子的示意图，用于各种动作识别；(b) 采集到的典型人体运动信号的输出图像，包括 (c) 慢走，(d) 正常走，(e) 跑，(f) 跳

Fig. 4-4 (a) Schematic diagram of F-TENG socks worn on the feet for various movement recognition; (b) An output image of the collected typical human movement signals, including (c) Slow walking, (d) Normal walking, (e) Running, and (f) Jumping

为了实现更准确的动作识别，本实验提出了一种用于 TENG 器件动作识别的算法，如图 4-5 所示，该算法由数据采集、智能算法、特征分类和动作识别四个部分组成。从 F-TENG 集成的袜子中获得电压输出数据，然后按一定的时间间隔进行划分。随后，通过信号处理提取不同波形的特征，如图 4-5 c 所示，包含最大值、最小值、峰峰值、平均值、标准差、偏度、峭度、均方根、波形因数、冲击因数、振幅因数和波能量共十二个特征，具体计算由下表 4-1 列出，其中 s_i 为信号的采样数据点幅值， N 每个样本的采样数据点数。

表 4-1 波形特征值计算方式

Table 4-1 Methods of waveform characteristic values calculation		
时域特征	对应英文	计算方式
平均值	Mean	$\bar{s} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i$
标准差	StandardDeviation	$\rho_t = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (s_i - \bar{s})^2 \right)^{\frac{1}{2}}$
偏度	Skewness	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(s_i - \bar{s})^3}{\rho_t^3}$
峭度	Kurtosis	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(s_i - \bar{s})^4}{\rho_t^4}$
最大值	Maximum	$s_{\max}$
最小值	Minimum	$s_{\min}$
峰峰值	Peak to Peak	$s_{\max} - s_{\min}$
均方根	Root mean square	$RMS = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i^2 \right)^{\frac{1}{2}}$
振幅因数	CrestFactor	$s_{\max} / RMS$
波形因数	ShapeFactor	$RMS / \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i \right)$
冲击因数	ImpulseFactor	$s_{\max} / \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i \right)$
能量	Energy	$\sum_{i=1}^N s_i^2$

在此基础上使用一维卷积神经网络（1D-CNN）方法对人体运动模式进行有效分类，如图 4-5 d 所示。将预处理后的特征值作为输入学习样本，并进行多次卷积池化以完成分类。图 4-5 e 为志愿者进行动作识别时实际演示，利用 F-TENG 器件产生原始数据通过 Keithley 6514 与 MATLAB 建立通信协议，对采集到的传感信号进行采集并提取波形特征。基于 Adam 梯度下降算法，在 MATLAB 中开发 CNN 模型。输入 MATLAB 分析的每个数据的长度为 5000，采样频率为每秒 1000 个数据点，整个样本分别以 67%和 33%的比例分为训练集和测试集。综合考虑学习精度、损失函数和学习率，证明了 1D-CNN 算法的高效性（图 4-5 f）。结果表明，经过 200 次训练后，所使用的分类框架能够获得较好的分类精度和鲁棒性。此外，利用 t-SNE 可视化将卷积神经网络输出的高维数据转换为低维空间，

以 99% 的置信度显示 5 个动作，形成 5 个不同颜色的聚类（图 4-5 g），不同动作的特征区分明显。图 4-5 h 混淆矩阵的结果表明，搭建的机器学习模型对运动识别的准确率高达 98.67%，表明所设计的基于 F-TENG 智能袜子具有良好的稳定性。以上结果展示了柔性 F-TENG 器件和智能算法系统的结合为下一代智能化可穿戴电子产品的设计提供了一个出色的解决方案。

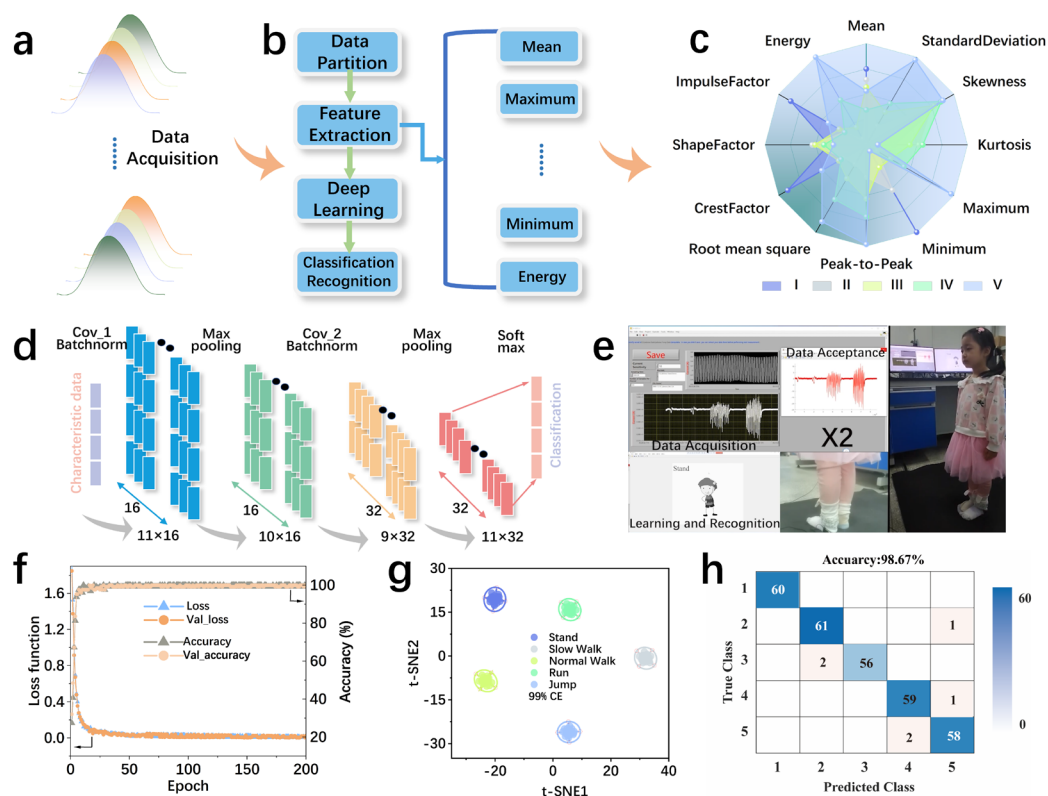


图 4-5 (a-c) 机器学习监督下的动作捕捉过程图；(d) 1D-CNN 算法详细架构；(e) 志愿者参与动作识别实际演示的电子图片；(f) 200 步训练和验证数据集的分类精度和损失函数；(g) 使用 t-Distributed Stochastic Neighbor Embedding (t-SNE) 降维对机器学习输出数据进行可视化；(h) 机器学习得到的混淆矩阵，准确率为 98.67%

Fig. 4-5 (a-c) Motion capture process supervised by machine learning; (d) Detailed architecture of 1D-CNN algorithm; (e) An electronic picture of an actual demonstration of movement recognition by the volunteer; (f) Classification accuracy and loss functions for 200-step training and validation datasets; (g) Visualization of machine learning output data using t-SNE dimensionality reduction; (h) Confusion matrix obtained by machine learning with an accuracy of 98.67%

4.3 本章小结

本章节是基于同轴结构 TENG 器件和小直径 F-TENG 在实际场景中的应用,其最终目标是为了建立功能化的可穿戴系统。其中在第二章制备的同轴结构 TENG 器件压缩回弹性能好,故应用于鞋底实现走路时步数的记录和监测;在第三章中规模化制备的 F-TENG 直径小,适合后续纺织加工,因此通过针织技术制备成智能袜子,穿戴时借助机器学习辅助,实现人体运动的识别,得出结论如下:

(1) 同轴结构 TENG 可以有效地采集人类行走频率小于 3 Hz 的数据,记录数据的响应时间小于 339 ms,有效实现了人体走路时的步数记录。同时,基于输出电压信号的比较,同轴结构 TENG 器件能够实现步姿监测的功能,数据结果由蓝牙模块发送,实现远程显示;

(2) 小直径 F-TENG 通过针织纬平针设计成高性能的智能袜子,将其穿戴在志愿者脚上,可以记录人体运动时的摩擦电输出信号。不同运动状态如静止、慢走、快走、跑步和跳跃时 TENG 器件输出波形不同。通过将输出信号数据的波形特征采集作为机器学习输入集,基于 1D-CNN 算法实现不同运动状态的识别,预测准确度达到 98.67%,该研究为全纺织结构的柔性可穿戴系统提供了新的解决方案,加速可穿戴电子产品的发展。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

摩擦纳米发电机是一种将摩擦起电和静电感应结合起来的新型能量收集技术,可将周围各种机械能转化为电能。而纤维的纳米摩擦发电机更是能够将生物机械能转化为电能,可作为穿戴电子设备的移动可持续电源或独立的自供电传感器,在智能可穿戴领域具有广泛的前景。本文旨在纤维基层面进行设计,在结构层面探究提高纤维状 TENG 的输出性能的可行性,并在此基础上实现纤维基 TENG 的规模化、连续化制备。最终,以符合纺织加工的纤维基 TENG 为基础,制备全纺织结构的 TENG 织物,搭建柔性智能可穿戴系统,实现实际场景中的应用。主要结论如下:

(1) 通过编织技术制备的纤维基同轴结构 TENG, 其外层为 PDMS@Ag@PET, 内层为 PA@Cu, 具备了三种摩擦纳米发电机的工作模式, 包括单电极模式、接触分离模式和全模式, 其中, 全模式为一个完整动程中实现单电极和接触分离模式的叠加; 通过控制线性电机运动轨迹和 TENG 电气输出平台搭建, 实现对全模式的解耦分析, 证实该工作模式能实现 TENG 单一模式的叠加, 从而在结构设计层次提高器件输出性能; 所制备的同轴具有优异的电气输出性能, 在 3 Hz 机械运动频率下, 开路电压 V_{oc} 为 26.6 V, 短路电流 I_{sc} 为 0.272 μA , 短路电荷转移量 Q_{sc} 为 12.84 nC; 制备的纤维基 TENG 器件电气输出稳定, 在不同弯曲角度、水洗和机械形变后仍保持稳定输出。作为能源供给装置, 其能够为微电子器件如商业电容器和电子手表供电;

(2) 通过双层编织技术, 实现小直径纤维基摩擦纳米发电机的连续化、规模化制备, 其芯层为 PU, 导电层为镀银锦纶, 介电层为 PA, 构成 PA@Ag@PU 的复合结构, 纤维长度方向直径为 1 mm; 编织结构和弹性 PU 芯纱的组合实现了 F-TENG 高达 70% 的拉伸性能, 在 500 次循环拉伸-释放后的弹性回复率为 93.88%; 制备的 F-TENG 因此导电网络由编织纱线组成, 在承受压力和拉伸形变时, 电导率几乎不变, 能够在复杂人体运动中保持稳定的摩擦电输出; 通过电气输出测试得到 F-TENG 输出电压为 18 V, 电荷转移量为 6 nC, 5 Hz 机械运动频率下短路电路为 0.27 μA ; F-TENG 作为传感器件时, 无需外部电源供给, 其传

感灵敏度在 30 kPa 以下的高敏感区灵敏度为 $0.554 \text{ V} \cdot \text{kPa}^{-1}$ ，30 kPa 以上的低敏感区灵敏度为 $0.0356 \text{ V} \cdot \text{kPa}^{-1}$ ；

(3) 所制备的同轴 TENG 器件和小直径 F-TENG 分别发挥其优势，构建可穿戴系统，实现实际场景的应用。其中，同轴结构 TENG 安置在鞋底，可以有效地采集人类行走频率小于 3 Hz 的数据，记录数据的响应时间小于 339 ms，实现了人体走路时的步数记录。同时，基于输出电压信号的比较，同轴结构 TENG 器件能够实现步姿监测的功能；小直径 F-TENG 通过针织纬平针设计成高性能的智能袜子，借助机器学习中 1D-CNN 算法实现静止、慢走、快走、跑步和跳跃五种运动状态的识别。

5.1 展望

针对本研究课题体系，尚有一些不足，未来亟待完善：

(1) 同轴结构 TENG 的设计被证实是一种有效提高纤维基 TENG 电输出性能的方式，但其制备工艺限制了其规模化、连续化的制备，未来希望从工艺角度设计实现其规模化制备；

(2) 小直径 F-TENG 本质上为紧密的同轴结构，其是否存在多种工作模式以及多模式下提高 TENG 输出性能需要严谨的验证，并基于此阐明多模式工作机理的普适性；

(3) 研究课题尚未从材料改性角度提高纤维基 TENG 的输出性能，未来希望从结构设计和材料改性两方面综合考究，制备更好电气输出的纤维基 TENG 器件，并将其应用在可穿戴产品端。

参考文献

- [1] Jiang D, Lian M, Xu M, et al. Advances in triboelectric nanogenerator technology-applications in self-powered sensors, Internet of things, biomedicine, and blue energy[J]. Advanced Composites and Hybrid Materilas, 2023, 6(2): 57.
- [2] Paosangthong W, Torah R, Beeby S. Recent progress on textile-based triboelectric nanogenerators[J]. Nano Energy, 2019, 55: 401-423.
- [3] Sun J, Zhang L, Gong S, et al. Device physics and application prospect of the emerging high-voltage supply technology arising from triboelectric nanogenerator[J]. Nano Energy, 2024, 119: 109010.
- [4] Wang H, Cheng J, Wang Z, et al. Triboelectric nanogenerators for human-health care[J]. Science Bulletin, 2021, 66(5): 490-511.
- [5] Xu S, Nie W, Sun P, et al. Replacement of commercial glass fiber separator in zinc ion batteries by wet forming of waste ZrO₂ fibers[J]. Materials Letters, 2023, 331: 133546.
- [6] Xu S, Sun P, Sun J, et al. Polypyrrole coated ammonium vanadate cathode endow high-rate capability to aqueous zinc-on batteries[J]. Materials Letters, 2023, 347: 134586.
- [7] Nie W, Sun J, Xu S, et al. Boosted Charge-Transfer behavior for ultrafast Zn storage by constructing intrinsic heterojunction of ammonium vanadate nanoribbons coupling with interlaminar MXenes nanosheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 478: 147385.
- [8] 许帅, 孙江东, 孙鹏飞, 等. 柔性纤维状电池研究进展[J]. 复合材料学报, 2023, 40(02): 665-677.
- [9] 聂文琪, 许帅, 孙江东, 等. 锌@聚吡咯/织物电极的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(12): 5792-5802.
- [10] 刘荆堰, 陈子航, 姜啟恒, 等. PVDF/SBS 柔性复合纤维薄膜压电-摩擦电纳米发电机[J]. 复合材料学报, 2023, 40(07): 4022-4029.
- [11] Wang S, Lin L, Wang Z L. Nanoscale Triboelectric-Effect-Enabled Energy

- Conversion for Sustainably Powering Portable Electronics[J]. Nano Letters, 2012, 12(12): 6339-6346.
- [12] Wang Z L. On the first principle theory of nanogenerators from Maxwell's equations[J]. Nano Energy, 2020, 68: 104272.
- [13] Shao J, Willatzen M, Wang Z L. Theoretical modeling of triboelectric nanogenerators (TENGs)[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 128(11): 111101.
- [14] Xu S, Nie W, Sun J, et al. Multi-mode and durable fiber triboelectric nanogenerator for power and sensor enabled by Hookean vascular stent structure[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 472: 145088.
- [15] Chang C-Y, Yang J-R, Liu Y-S, et al. Facile surface functionalization of triboelectric layers via electrostatically self-assembled zwitterionic molecules for achieving efficient and stable antibacterial flexible triboelectric nanogenerators[J]. Materials Horizons, 2023,11(3): 646–660.
- [16] Wang Y, Yang Y, Wang Z L. Triboelectric nanogenerators as flexible power sources[J]. NPJ Flexible Electronics, 2017, 1(1): 10.
- [17] 丁亚飞, 陈翔宇. 基于摩擦纳米发电机的可穿戴能源器件[J]. 物理学报, 2020, 69(17): 8-27.
- [18] 李兆彤, 吕丽华. 基于纺织结构的摩擦纳米发电机研究进展[J]. 棉纺织技术, 2023, 51(02): 81-84.
- [19] 杨云, 石树正, 郭昀, 等. 基于导电海绵的柔性可拉伸摩擦纳米发电机[J]. 微纳电子技术, 2022, 59(06): 543-549.
- [20] 龙静. 基于硅橡胶皮芯纤维摩擦纳米发电机制备及性能研究[D]. 东华大学, 2023.
- [21] 张志. 纺织基柔性可穿戴纳米发电机的制备及性能研究[D]. 东华大学, 2020.
- [22] 田竹梅. 面向自供电人体运动信息采集的柔性摩擦纳米发电机研究[D]. 中北大学, 2018.
- [23] 司苏求, 刘玮. 纺织品摩擦纳米发电机的研究进展[J]. 微纳电子技术, 2024, 61(02): 7-18.
- [24] Mondal S, Maiti S, Paul T, et al. CsPbI₃-PVDF composite-based multimode hybrid

- Piezo-Triboelectric Nanogenerator: Self-Powered Moisture Monitoring System[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(7): 9231-9246.
- [25] Zheng Z, Ma X, Lu M, et al. High-performance all-textile Triboelectric Nanogenerator toward intelligent sports sensing and biomechanical energy harvesting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024,16(8): 10746–10755.
- [26] Chen H, Guo S, Zhang S, et al. Improved flexible Triboelectric Nanogenerator based on tile-nanostructure for wireless human health monitor[J]. Energy & Environmental Materials, 2023,0: e12654.
- [27] Gai Y, Jiang Y, Li Z. Advances in health rehabilitation devices based on triboelectric nanogenerators[J]. Nano Energy, 2023, 116: 108787.
- [28] He W, Fu X, Zhang D, et al. Recent progress of flexible/wearable self-charging power units based on triboelectric nanogenerators[J]. Nano Energy, 2021, 84: 105880.
- [29] Shang R, Chen H, Cai X, et al. Machine learning-enhanced Triboelectric sensing application[J]. Advanced Materials Technologies, 2024: 2301316.
- [30] Shao Z, Chen J, Xie Q, et al. Functional metal/covalent organic framework materials for triboelectric nanogenerator[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 486: 215118.
- [31] Zhu G, Pan C, Guo W, et al. Triboelectric-generator-driven pulse electrodeposition for micropatterning[J]. Nano Lett, 2012, 12(9): 4960-4965.
- [32] Wang Z L, Chen J, Lin L. Progress in triboelectric nanogenerators as a new energy technology and self-powered sensors[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(8): 2250-2282.
- [33] Chen C, Guo H, Chen L, et al. Direct current fabric Triboelectric Nanogenerator for biomotion energy harvesting[J]. ACS Nano, 2020, 14(4): 4585-4594.
- [34] 晏珊. EVOH 纳米纤维基摩擦层材料的设计调控及 TENG 的性能研究[D].东华大学, 2022.
- [35] Chen C, Chen L, Wu Z, et al. 3D double-faced interlock fabric triboelectric nanogenerator for bio-motion energy harvesting and as self-powered stretching and 3D tactile sensors[J]. Materials Today, 2020, 32: 84-93.

- [36] Gang X, Guo Z H, Cong Z, et al. Textile Triboelectric Nanogenerators simultaneously harvesting multiple "high-entropy" kinetic energies[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(17): 20145-20152.
- [37] He T, Wang H, Wang J, et al. Self-sustainable wearable textile Nano-Energy Nano-System (NENS) for next-generation healthcare applications[J]. Advanced Science, 2019, 6(24): 1901437.
- [38] Chen Y, Ling Y, Yin R. Fiber/yarn-based Triboelectric Nanogenerators (TENGs): fabrication strategy, structure, and application[J]. Sensors, 2022, 22(24): 9716.
- [39] Dudem B, Mule A R, Patnam H R, et al. Wearable and durable triboelectric nanogenerators via polyaniline coated cotton textiles as a movement sensor and self-powered system[J]. Nano Energy, 2019, 55: 305-315.
- [40] Somkuwar V U, Pragma A, Kumar B. Structurally engineered textile-based triboelectric nanogenerator for energy harvesting application[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(12): 5177-5189.
- [41] Zhang Q, Liang Q, Liao Q, et al. Service behavior of multifunctional Triboelectric Nanogenerators[J]. Advanced Materials, 2017, 29(17): 1606703.
- [42] Yu A, Pu X, Wen R, et al. Core-shell-yarn-based Triboelectric Nanogenerator textiles as power cloths[J]. ACS Nano, 2017, 11(12): 12764-12771.
- [43] Dong S, Xu F, Sheng Y, et al. Seamlessly knitted stretchable comfortable textile triboelectric nanogenerators for E-textile power sources[J]. Nano Energy, 2020, 78: 105327.
- [44] Wang W, Yu A, Liu X, et al. Large-scale fabrication of robust textile triboelectric nanogenerators[J]. Nano Energy, 2020, 71: 104605.
- [45] Jing T, Xu B, Yang Y. Organogel electrode based continuous fiber with large-scale production for stretchable triboelectric nanogenerator textiles[J]. Nano Energy, 2021, 84: 105867.
- [46] Mao Y, Li Y, Xie J, et al. Triboelectric nanogenerator/supercapacitor in-one self-powered textile based on PTFE yarn wrapped PDMS/MnO₂NW hybrid elastomer[J]. Nano Energy, 2021, 84: 105918.

- [47] Han J, Xu C, Zhang J, et al. Multifunctional coaxial energy fiber toward energy harvesting, storage, and utilization[J]. ACS Nano, 2021, 15(1): 1597-1607.
- [48] Xu H, Liu H, Huang Y, et al. Three-dimensional structure design of tubular polyvinyl chloride hybrid nanofiber membranes for water-in-oil emulsion separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 620: 118905.
- [49] Xue L, Li H, Li A, et al. Non-hookean droplet spring for enhancing hydropower harvest[J]. Small, 2022, 18(18): 2200875.
- [50] Zou H, Zhang Y, Guo L, et al. Quantifying the triboelectric series[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1427.
- [51] Cai Y-W, Zhang X-N, Wang G-G, et al. A flexible ultra-sensitive triboelectric tactile sensor of wrinkled PDMS/MXene composite films for E-skin[J]. Nano Energy, 2021, 81: 105663 .
- [52] Xu C, Wang A C, Zou H, et al. Raising the working temperature of a Triboelectric Nanogenerator by quenching down electron thermionic emission in contact-electrification[J]. Advanced Materials, 2018, 30(38): 1803968.
- [53] Wang Z L, Wang A C. On the origin of contact-electrification[J]. Materials Today, 2019, 30: 34-51.
- [54] Li Y, Zhang Y, Yi J, et al. Large-scale fabrication of core-shell triboelectric braided fibers and power textiles for energy harvesting and plantar pressure monitoring[J]. EcoMat, 2022, 4(4): e12191.
- [55] Zhao C, Liu D, Wang Y, et al. Highly-stretchable rope-like triboelectric nanogenerator for self-powered monitoring in marine structures[J]. Nano Energy, 2022, 94: 106926.
- [56] Fu K, Zhou J, Wu H, et al. Fibrous self-powered sensor with high stretchability for physiological information monitoring[J]. Nano Energy, 2021, 88: 106258.
- [57] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical review b, 1999, 59(3): 1758.
- [58] Blochl. Projector augmented-wave method[J]. Physical review. B, Condensed matter, 1994, 50(24): 17953-17979.

- [59] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. *Journal Of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [60] Graham S A, Chandrarathna S C, Manchi P, et al. Triboelectric charge modulation to understand the electrification process in nanogenerators combined with an efficient power management system for IoT applications[J]. *Nano Energy*, 2023, 111: 108413.
- [61] Bai Z, He T, Zhang Z, et al. Constructing highly tribopositive elastic yarn through interfacial design and assembly for efficient energy harvesting and human-interactive sensing[J]. *Nano Energy*, 2022, 94: 106956.
- [62] Wei C, Cheng R, Ning C, et al. A self-powered body motion sensing network integrated with multiple Triboelectric fabrics for biometric gait recognition and auxiliary rehabilitation training[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(35): 2303562.
- [63] Bhatta T, Sharma S, Shrestha K, et al. Siloxene/PVDF composite nanofibrous membrane for high-performance Triboelectric Nanogenerator and self-powered static and dynamic pressure sensing applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(25): 2202145.
- [64] Ke K-H, Chung C-K. High-performance Al/PDMS TENG with novel complex morphology of two-height microneedles array for high-sensitivity force-sensor and self-powered application[J]. *Small*, 2020, 16(35): 2001209.
- [65] Bai Y, Zhou Z, Zhu Q, et al. Electrospun cellulose acetate nanofibrous composites for multi-responsive shape memory actuators and self-powered pressure sensors[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 313: 120868.
- [66] Lin M-F, Xiong J, Wang J, et al. Core-shell nanofiber mats for tactile pressure sensor and nanogenerator applications[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 248-255.
- [67] Luo Y, Wang Z, Wang J, et al. Triboelectric bending sensor based smart glove towards intuitive multi-dimensional human-machine interfaces[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106330.
- [68] Yang J, Liu S, Meng Y, et al. Self-powered tactile sensor for gesture recognition

using deep learning algorithms[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(22): 25629-25637.

[69] Cao X, Xiong Y, Sun J, et al. Multidiscipline applications of Triboelectric Nanogenerators for the intelligent era of internet of things[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1): 14.

[70] Jiang X, Chen R, Zhu H. Recent progress in wearable tactile sensors combined with algorithms based on machine learning and signal processing[J]. APL Materials, 2021, 9(3): 030906.

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] **Shuai Xu**, Wenqi Nie, Jiangdong Sun, et al. Multi-mode and durable fiber triboelectric nanogenerator for power and sensor enabled by Hookean vascular stent structure. Chemical Engineering Journal, 2023,472,145088.
- [2] **Shuai Xu**, Wenqi Nie, Pengfei Sun, et al. Replacement of commercial glass fiber separator in zinc ion batteries by wet forming of waste ZrO₂ fibers. Materials Letters 2023, 331, 133546.
- [3] **Shuai Xu**, Pengfei Sun, Jiangdong Sun, et al. Polypyrrole coated ammonium vanadate cathode endow high-rate capability to aqueous zinc-on batteries. Materials Letters 2023, 347, 134586.
- [4] 许帅, 孙江东, 孙鹏飞, 等. 柔性纤维状电池研究进展[J]. 复合材料学报, 2023, 40(2), 665-677.
- [5] 聂文琪, 许帅, 高俊帅, 等.聚(3-羟基丁酸-3-羟基戊酸酯) 改性涤纶长丝的降解性能[J]. 纺织学报, 2023, 44(9), 35-42.
- [6] 聂文琪, 许帅, 孙江东, 等.聚吡咯包缠纱应变传感器的制备及性能[J]. 高分子通报, 2022, 12, 99-105.
- [7] 聂文琪, 许帅, 孙江东, 等.锌@聚吡咯/织物电极的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(12), 5792-5802.
- [8] 基于摩擦纳米发电机的柔性可穿戴系统研究（安徽省教育厅研究生项目，主持, 2022xscx095）

致谢

光阴荏苒，我即将告别在安徽工程大学的七年的时光。在这段充实而难忘的旅程中，我收获了无尽的知识 and 感悟，结识了许多可爱的人。在此，我想借着论文的篇幅，深深感谢那些曾经在我人生道路上给予我无私帮助和支持的人们。

首先，我要衷心感谢我的导师倪庆清教授。您不仅是我的学术导师，更是我的人生导师。每次在您的办公室里与您交流，都让我受益匪浅。在一次复杂实验中，您亲自指导我，让我更加深入地理解了科研的方法和技巧。还需要感谢徐珍珍教授和聂文琪老师，在实验遇到困难时给予我帮助，陷入迷茫时为我指明方向。感谢你们带我参加多个学术会议，让我开阔科学视野，有了很多与院士专家交流的机会。感谢你们不知疲倦的为我解决科研中的困惑，陪我们一同探索实验中的难题。感谢你们如朋友般的关怀，陪伴我度过这难忘的三年。感谢课题组邢剑老师、杨莉老师、阮芳涛老师、邹梨花老师、胡侨乐老师、王赫老师和申莹老师对我的帮助，一周一次的组会为我答疑解惑，开阔思路，同时对我的实验研究也提出了很多宝贵的意见。

其次，我要感谢实验室的师兄师姐、学弟学妹们和同学们。感谢性格开朗的夏成龙、陈缘、杨庆永师兄让我学会积极面对生活，感谢孙江东师兄不辞辛劳地和我一起攻克难关，让我深刻体会到团队的力量和合作的重要性，感谢江舒和孙鹏飞师弟在我每次论文被拒稿时给予的鼓励，我们一起干饭、排忧解难的日子仍然铭记在心。还要感谢课题组的李泉军、孙少阳、程亚玲、吴浩、阚晨光、祖逸凡、胡黄飞、王容容、窦甜甜、李杰等人对我生活、学习和科研上的帮助。

最后，我要感谢我的家人和朋友们。是你们在我迷茫和困惑时给予我无尽的支持和鼓励，教会我做人做事的道理，也培养了我对科学研究的深厚热情。朋友们也在我最需要帮助时伸出援手，让我感受到了友情的可贵。

在此，我想对所有支持和帮助过我的人们表示最诚挚的感谢和最美好的祝福！愿所有的梦想在历经磨难后都能开出花！