

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J2108962

利用摩擦纳米发电机进行液固检测效果 可靠性影响因素分析^{*}

李 萌, 龙 威, 冯 朗, 向 琴
(昆明理工大学机电工程学院 昆明 650500)

摘 要:摩擦纳米发电机技术采用非接触式感应电测量方法,在自发电领域和智能传感领域得到了迅速的发展,但摩擦界面间起电原理和电荷转移过程受材料和环境影响,难以精确操控。本文利用气液间断型摩擦纳米发电机(L-S TENG)检测技术对PTFE管内流动介质进行实时监测,分析环境因素和结构参数对输出电特性的影响,揭示液-气-固三相在接触起电和感应电输出过程的作用机理及影响规律。研究发现:对于单电极 L-S TENG 系统,随着铜电极宽度的增加,开路电压显著增大,宽度从 1 mm 增至 3 mm 时,开路电压增长了 1.32 倍,当宽度增至 6 mm 时,较最初增长了 1.9 倍;随着液相温度从 1℃ 升高到 55℃ 时,开路电压呈现先升高后降低的趋势;随着管道老化程度的增加,转移到 PTFE 管壁的电子数降低,铜电极感应到的电荷数减少,电能转换效率降低;随着湿度的增加,相界面间的内源摩擦电效应减弱,开路电压降低;当环境中存在强激光照射时,可以有效激发界面上载流子的能量水平,使系统输出性能和电能转换效率大幅提高。

关键词:摩擦纳米发电机(TENG);摩擦伏特效应;检测可靠性;结构参数;环境参数

中图分类号: TH85 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 460.4030

Analysis of factors affecting reliability of liquid-solid testing using triboelectric nanogenerator

Li Meng, Long Wei, Feng Lang, Xiang Qin

(Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Triboelectric nanogenerator (TENG) technology has been rapidly developed in the field of self-generation and intelligent sensing due to non-contact inductive measurement method. However, because of the material characteristics and environmental factors on the electrification process and charge transfer process between friction interfaces, it is difficult to achieve accurate control and modulation. Therefore, a gas-liquid intermittent triboelectric nanogenerator (L-S TENG) detection technology is proposed to realize real-time monitoring of the types and physical characteristics of flow medium in PTFE tube. By analyzing the influence of environmental factors and structural parameters of the system, the mechanism and influence law of liquid-gas-solid three-phase in the contact electrification and induced electrical output process are revealed. It is found that the open circuit voltage increases significantly with the increase of the copper electrode width. With the width from 1 mm to 3 mm, the voltage increases by 1.32 times. When the width increases to 6 mm, it increases by 1.9 times. When the liquid temperature increases from 1℃ to 55℃, the open circuit voltage increases firstly and then decreases. As the tube ages, the number of electrons transferred to PTFE tube decreases, the number of charge induced by copper electrode decreases, and the power conversion efficiency decreases. With the increase of humidity, the internal friction electric effect between the phase interfaces weakens, and the open circuit voltage decreases. Under laser action, it can effectively stimulate the energy level of carriers on the interface, so that the output performance and power conversion efficiency of the system are greatly improved.

Keywords: triboelectric nanogenerator; frictional volt effect; detecting reliability; structure parameter; environmental factors

0 引言

摩擦纳米发电机(triboelectric nanogenerator, TENG)作为一种高效能量收集转化技术,可以将环境中低频、微弱、无序的机械能转换为电能,这也可以将传统检测技术不便直接测量的物理化学信号定量的转化为电信号,作为自驱动传感进行静/动态测量。近年来,TENG以其材料选择广、制造成本低、能量转化效率高等特点在自供电电化学系统和高效能量转换等方面得到广泛应用^[1-2]。

王中林院士在2012年首次提出了TENG^[3],并且针对4种不同模式的TENGs开展了原理分析和应用研究。近年来,国内外学者的研究进展主要集中在开展各种结构设计和创新,提高系统性能和输出功率^[4-5];开发不同的自驱动系统,实现更为广泛的微纳量级机械源收集^[6-7];设计开发新型自供电传感器,以开路电压信号静态测量,用短路电流信号实现动态测量^[8-9]。在结构方面:2013年Tang等^[10]通过研究叠层摩擦电纳米发电机,发现叠层弹簧结构可以增大单个发电机的输出电压、电流和电荷转移量;2017年Li等^[11]制作了一种基于多层纳米复合材料的柔性混合纳米发电机,将压电纳米发电机和摩擦电纳米发电机集成到一个只有两个电极的单一结构中,增强了纳米发电机的电输出。2021年Ghaderiaram等^[12]提出了一种全新的旋转摩擦电纳米发电机结构模型,同时使用接触分离模式和独立摩擦电层模式,实现了更高的功率密度。在能量收集方面:2017年Hai等^[13]设计了一种新型FM-TENG结构,通过FM-TENG封闭通道中的恒定气流协同收集摩擦电能。2020年Gong等^[14]开发了一种高度透明、生物相容的摩擦电纳米发电机,可用于能量收集和无线传感。在传感检测方面:2015年Ma等^[15]设计了一种由气流驱动的自恢复摩擦电纳米发电机(STENG),可实现湿度、空气流量和运动检测等多功能传感器;2021年,Zhao等^[16]通过油-固接触(O-S TENG)的接触电气化过程制备了一种可实时监测润滑油污染情况的自供电摩擦电传感器。Liu等^[17]将热压成型的聚乙烯薄膜和钢球组成人工关节结构,利用TENG对人工关节中产生的磨损碎片实现了实时监测。综上所述,TENGs技术功能适用性多样,应用前景广阔,但现有研究中最大的掣肘在于输出的模拟量信号受环境因素影响敏感,重复性误差相对较大。随着各种先进检测技术和方法的涌现^[18-20],部分学者采用信号处理后的频率特性来表征,一定程度上降低了测试结果的稳态误差,但不利于评估纳米摩擦发电机的输出性能和有效电荷密度,更无法解释界面摩擦和感应过程中载流子的种类和输运特征。特别是2021年以来,Dong Liu和林童教授团队先后发现环境湿度和噪音对TENG输出量有显著

影响:以聚乙烯醇/氯化锂(PVA/LiCl)为摩擦电层的耐湿TENG(HR-TENG)随相对湿度增加(从20%至99%),其输出量显著增加近5倍^[21];而在噪音环境下PAN-PVDF单层纳米纤维薄膜内部的摩擦电效应增强,能稳定输出94 V电压和17 μA 电流,输出功率密度250 mW/m^2 ,整流后可直接驱动各种电子器件^[22]。

由此可见,环境因素和工作参数的变化从微观层面影响材料内部结构的组成和摩擦界面间内源性的电荷输运规律,进而对TENG输出结果产生影响,使宏观表现出来的电荷密度、开路电压、短路电流等模拟信号不稳定。因此,本文以单电极液-固间断型摩擦电传感器(L-S TENG)为研究对象,深入分析环境湿度、液相温度、电极宽度、管道老化程度以及外界能量输入与否等环境参数和结构参数对系统输出特性和时域电信号的影响;最终明确水基气液固界面之间在形成摩擦感应电信号过程的物理机制,以及实验环节各种因素对这一过程造成的影响及其规律。

1 理论研究

摩擦起电的本质是材料之间的电荷转移,但摩擦起电现象的强弱与材料得失电子的能力有关。麦克斯韦通过联立高斯定律、高斯磁定律、法拉第定律和麦克斯韦-安培定律,建立了麦克斯韦式组。具体偏微分式表达式如下:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (4)$$

式中: $\mathbf{B}$ 代表磁场, $\mathbf{E}$ 代表电场, $\mathbf{H}$ 代表磁化场, $\mathbf{J}_f$ 代表自由电流密度, ρ_f 代表自由电荷密度, $\mathbf{D}$ 代表位移场,可以表示为:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (5)$$

式中: ϵ_0 为真空介电常数; $\mathbf{P}$ 为极化场密度,对于各项同性介质而言, $\mathbf{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \mathbf{E}$, $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$, ϵ 为电介质的介电常数。代入式(5)并求位移场对时间的偏导数,即可定义麦克斯韦位移电流:

$$\mathbf{J}_D = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + (\epsilon - \epsilon_0) \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (6)$$

位移电流不同于常规自由电子传导的电流,而是由于时间变化的电场加上随时间变化的原子束缚电荷的微小运动和材料中的电介质极化产生的,因此位移电流的大小和输运形式不仅受到摩擦材料本身的影响,同时也

受载流子自身能量状态和周围环境的影响。

本文研究对象为 PTFE 管道内间隔型液柱与固壁面内表面接触摩擦的液固界面,属于平面滑动型单电极摩擦纳米发电机,如图 1 所示。

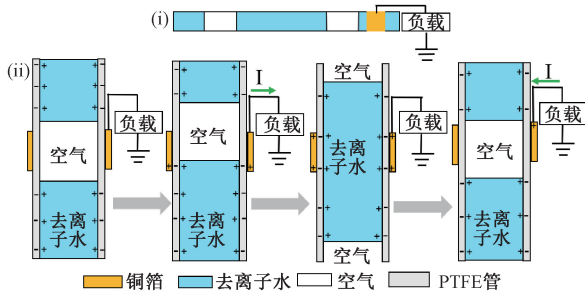


图 1 管道内液固界面摩擦纳米发电机的电子转移过程
Fig. 1 Electron transfer process of liquid-solid interface triboelectric nanogenerator in tube

由图 1 可知,在初始状态下,管道内下端液柱与周向固壁面产生摩擦电信号,但是因为远离主电极铜箔,因此电极上没有感应电荷的产生。随着下端液柱向上移动,液固界面与铜电极重合面积逐渐增大,管道上由于摩擦伏特效应得到电子形成极化电场,这部分积累的电荷在主电极铜箔上形成感应电场,并通过外电路传导出,经外接负载流入大地(即:参考电极)。当液柱向上流动通过电极后,二者之间的接触面积变小,主电极铜箔表面的正电荷不断减少,此时电子从地面参考电极流向电极。当液固界面完全与主电极分离时,铜箔与地面没有电势差存在,二者再次处于静电平衡状态,完成一次液柱检测周期。

假设液固界面与电极具有相同的长度 l 与宽度 w ,主电极与参考电极的间距为 g 。由于液固界面与主电极接触起电,管壁带负电,电荷密度为 $-\sigma$ 。由于管道材料 PTFE 为绝缘体,摩擦电荷均匀地分布在介电层表面,主电极中有等量异号的正电荷(σwl)。假设主电极与参考电极之间转移的电荷量为 Q ,那么,在开路条件下,主电极和参考电极的总电荷量可分别表示为 $\sigma wl - Q$ 和 Q 。在开路条件下,分别定义上述静电系统中等电势的管壁、主电极和参考电极为节点 1、节点 2 和节点 3,其中,两两节点之间就形成等效电容,如图 2 所示,在物理意义上,节点 1 与节点 3 之间的电容 C_b 包括 C_2 和 C_1 与 C_3 的串联:

$$C_b = C_2 + \frac{C_1 C_3}{C_1 + C_3} \quad (7)$$

同样的,节点 1 和节点 2 之间的实际电容(C_a),以及节点 2 和节点 3 之间的实际电容(C_0)可以用下式表示:

$$C_a = C_1 + \frac{C_2 C_3}{C_2 + C_3} \quad (8)$$

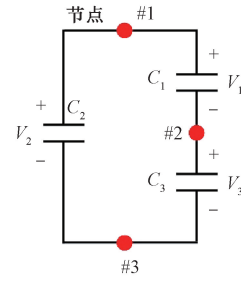


图 2 单电极摩擦纳米发电机等效电路模型
Fig. 2 Equivalent circuit model of single-electrode triboelectric nanogenerator

$$C_0 = C_3 + \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \quad (9)$$

开路条件下,节点 1、2 和 3 的总电荷量分别为 $-\sigma wl$ 、 σwl 和 0。根据每个节点的电容和电荷守恒定律,可得开路电压 V_{oc} [$C_1(x=0)$ 无穷大]:

$$V_{oc} = \frac{\sigma wl C_2}{C_1 C_2 + C_2 C_3 + C_3 C_1} \quad (10)$$

由式(10)可见,电极长度 l 对单电极摩擦纳米发电机的输出特性具有重要影响。考虑到边缘效应,非理想的二维平行电极的电容可以表示为:

$$C = \frac{\epsilon_0 w l}{d} \left\{ 1 + \frac{d}{w l} \left\{ 1 + \ln \left[1 + \frac{2\pi l}{d} + \ln \left(1 + \frac{2\pi l}{d} \right) \right] \right\} \right\} = \frac{\epsilon_0 w l}{d} \left[1 + \alpha \left(\frac{d}{l} \right) \right] \quad (11)$$

其中, d 表示两平行电极板之间的间距;边缘效应体现在 $\alpha(y)$ 中:

$$\alpha(y) = \frac{y}{\pi} \left\{ 1 + \ln \left[1 + \frac{2\pi}{y} + \ln \left(1 + \frac{2\pi}{y} \right) \right] \right\} \quad (12)$$

当电极长度无穷小时, x/l 和 g/l 很大,

$$V_{oc} = \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \pi l \quad (13)$$

当电极长度无穷大时, x/l 和 g/l 趋于 0,

$$V_{oc} = \frac{\sigma g x \ln l}{\pi \epsilon_0 l} \quad (14)$$

综上所述,当 l 很小时, V_{oc} 随着 l 的增加而线性增加,但当 l 足够大时, V_{oc} 满足式(14)开始减小。因此,存在一个最优的 l 值使 V_{oc} 达到最大。因此,在理论上,单电极式摩擦纳米发电机的输出不会直接随着器件尺寸的增加而增加,而是存在一个最优值使得其输出达到最大值。

为了验证本文上述理论研究的可靠性,本文设计搭建间隔型液柱摩擦纳米发电机测试实验台检测液固界面的输出电信号,从电极宽度入手,进一步分析液体温度、管壁老化程度对液固界面介电系数的影响,以及环境参数改变时对极化电场的影响。

2 实验测试

2.1 实验原理及装置

基于摩擦伏特效应和静电感应原理,搭建如图3所示的单电极间断液柱型摩擦纳米发电机检测装置。

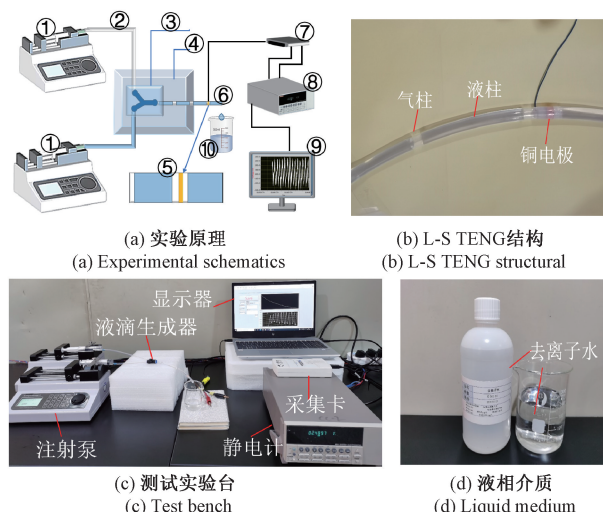


图3 实验系统原理及测试图

Fig. 3 Principle and test diagram of experimental system

以去离子水(如图3(d)所示)作为液相工作介质,环境空气为气相,如图3(a)所示:两台精密注射泵①和②(保定兰格 LSP02-2A)分别提供速度可调的气相(0.37 ml/min)和液相(3.7 ml/min),经过Y型液滴生成器③,在内径5 mm、壁厚0.5 mm的PTFE(聚四氟乙烯)管⑥内形成被气相间隔开的均匀液柱段。在液滴出口附近的管壁上粘附铜电极形成单电极式 TENG(如图3(b)所示),液柱在流经电极时与管壁间形成的摩擦电信号通过静电感应的方式由铜线送入数据采集卡⑦(NI USB-6211),经静电计⑧(Keithley 6514)处理后将模拟量电信号传输到显示器⑨上。为保证系统刚度和避免环境电磁干扰,液滴发生器固定在隔振台④上,静电计做接地处理。实验测试装置如图3(c)所示,测试前管道内部匀速通入液相流体对管壁内侧进行充分清洁和均匀浸润,避免液固界面之间存在气隙或者粘附层。

由于可本课题组地处高原地区,因此标准条件下实验环境参数为:环境大气压力 0.08 MPa,环境湿度 42%,环境温度 23℃。

2.2 测试方法及步骤

如图4(a)中i所示,去离子水被前后气体间隔形成宽度固定、速度均匀的液柱段。当液柱距电极较远时,如图4(a)中ii所示,液柱段与PTFE管壁内侧由于接触摩擦产生极化电场,根据麦克斯韦方程,随时间变化的极化

电场会在液固界面间形成位移电流,使管壁形成一定极化电荷密度的负电场;由于距离电极较远,这个变化的极化电场在电极上只能形成微弱的感应电荷,如图4(b)中 t_1 阶段。随着液柱逐渐靠近电极,液固接触区的管壁接收定向移动的电子被部分充电,表面电荷密度随着液柱与电极相对面积的增加而增加,最终饱和;同时,由摩擦电荷建立的静电场驱动铜电极上的电子流过外负载,导致铜电极上的自由电子向大地流动,形成如图4(a)中第2步向右的外电路电流,此时开路电压快速上升,如图4(b)中 t_2 阶段。当液柱段逐渐远离电极,液固界面间的位移电流随极化电场减弱逐渐减小,铜电极上形成的感应电势差也迅速减小,为平衡这个感应电势,从大地方向不断驱动自由电子通过外电路输送给铜电极,此时静电计检测到电势差骤降,如图4(b)中 t_3 阶段。液相经过电极时,液柱与管壁之间液固界面上的位移电流和极化电场主要由液相中定向移动的自由电子与水中溶解的带正电的 H^+ 形成双电层结构实现,如图4(c)所示。双电层形成初期,定向移动的主要是去离子水中的自由电子;当外界干扰增强时,也有一部分 OH^- 通过失电子的方式补充位移电流强度,此时液相内部失去负电荷的羟基在共轭效应的影响下可能发生相应的化学合成反应。

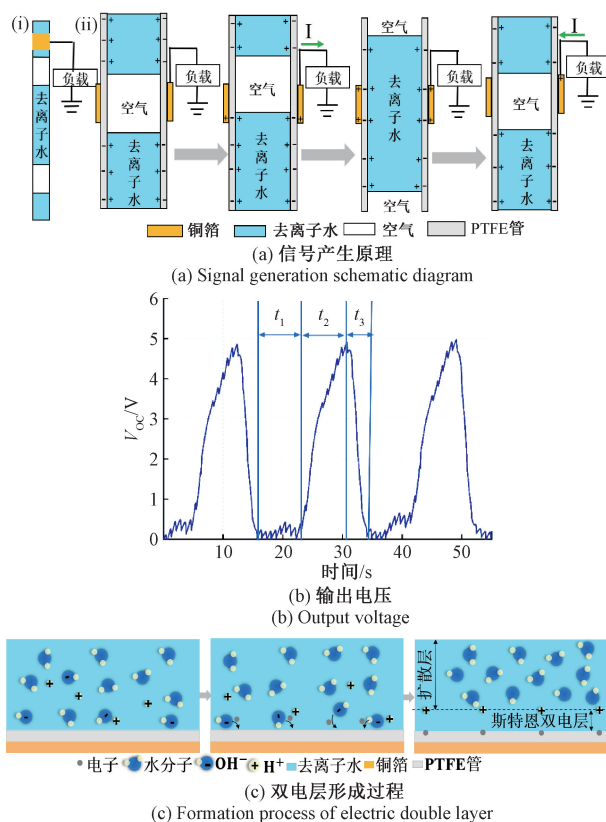


图4 检测过程及内部机制

Fig. 4 Detection process and internal mechanism

综上所述,实验装置的结构和环境发生改变时,既会从材料内部属性方面影响自由电子的数量和定向移动,又会从外部驱动电路方面改变铜电极上感应电荷积累形成的电势差。因此,本文从电极宽度、液相温度、管道老化程度、环境湿度和外界干扰因素几方面开展 TENG 传感检测可靠性的研究。

3 结果与讨论

3.1 结构参数对 TENG 输出性能的影响

1) 电极宽度的影响

本文以去离子水液柱与 PTFE 管道之间的接触摩擦过程为例,分别选择宽度为 1、3 和 6 mm 的铜电极,通过分析开路电压信号的变化规律探究电极宽度对液固界面摩擦感应输出电信号的影响。

如图 5(a) 所示,相同条件下,随着铜电极宽度的增加,检测到的开路电压也随之增大,当电极宽度与气柱段长度接近时,开路电压值达到最大。

进一步对比不同电极宽度下每个电脉冲信号的上升时间和周期变化,如图 5(b) 与 (c) 所示,当气柱宽度 $\geq$ 电极宽度时,输出电压的上升时间分为两个阶段,首先是液柱前段接近电极时,两者间重叠区域面积逐渐增加,这时电极上感应电荷迅速积累,电荷密度增强,开路电压上升很快。不同电极宽度的 t_1 阶段,液柱刚开始流经铜电极,基于静电感应原理,电荷不断的向铜电极转移,因此开路电压迅速上升; t_2 阶段,液柱即将离开铜电极,电荷转移速度下降,因此开路电压上升速率变缓,斜率相对于 t_1 时间段变小; t_3 阶段,气柱段经过铜电极,双电层结构逐渐被破坏,此时从大地方向的电子向电极表面补充电荷,所以开路电压迅速下降。可见,电极宽度越宽,形成感应电势快速充电的过程越快,能够累积的表面电荷总量越高,但是电荷密度减小,检测到的开路电压信号越强,但短路电流逐渐降低。当电极宽度为 1 mm 时,开路电压为 4.3 V;电极宽度为 3 mm 时,开路电压为 5.7 V,增长了 1.9 倍;电极宽度为 6 mm 时,开路电压为 8.2 V,较最初增长了近 2 倍。单个周期内,电极宽度为 1 mm 时,开路电压斜率较低,产生静电感应的面积太小,灵敏度低。当铜片宽度为 6 mm 时,电极宽度接近气柱宽度,虽然产生的静电感应明显,但当液相温度升高时,气柱段长度明显缩短,不利于后续实验的测量;当铜片宽度为 3 mm 时,不仅气柱和液柱长度保持稳定,而且静电仪检测反应灵敏响应迅速,因此本文实验的电极宽度采用 3 mm 为准。

2) 液相温度的影响

由于液固界面的材料特性和结构特性直接决定了摩擦伏特效应的形成和效果,本文进一步分析界面作用增强对 TENG 输出信号的检测效果。温度是反应分子微观

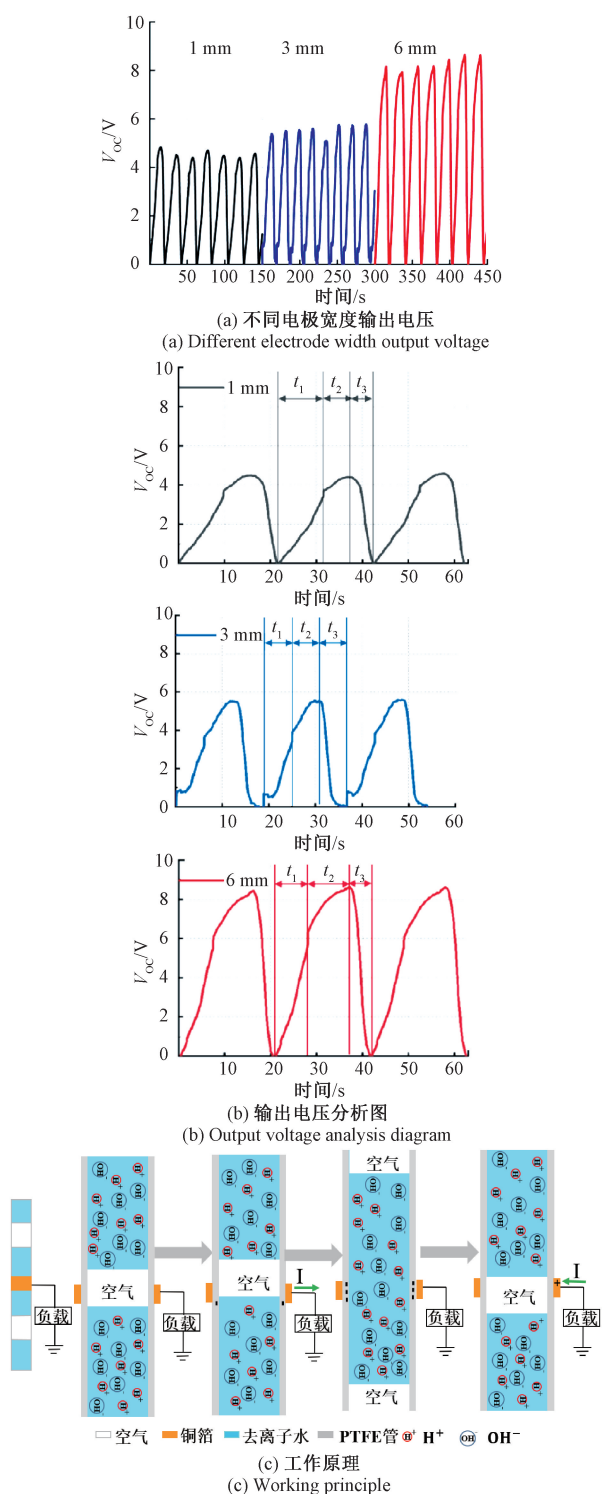


图 5 不同电极宽度输出电压及工作原理
Fig. 5 Output voltage and working principle of different electrode width

热运动程度的最直观表现,因此本文研究不同液相温度下去离子水与 PTFE 管道和铜电极之间摩擦感应过程的变化,以及输出电信号随温度变化的规律。

如图 6(a) 所示, 相同条件下, 当液相温度从 1°C 升逐渐升高至 55°C 时, 检测到开路电压信号幅值呈现先升高后降低的趋势, 在液相温度与室温相同时 (23°C), 开路电压达到最大值。这与双电层的形成过程有关, 如图 6(c) 中 i 所示, 在液相温度较低时, 液柱段内水分子的活性整体较低, 与 PTFE 管摩擦时管壁吸收的电子数量较少, 转移到铜电极上的电子数量变少, 形成的电荷密度较小, 从而开路电压降低。因此, 在 $1^{\circ}\text{C} \sim 23^{\circ}\text{C}$ 范围内, 随着液柱温度的逐渐升高, 自由迁移的电荷转移速率逐渐增加, 电荷密度逐渐增强, 测得的开路电压幅值也逐渐升高。随着液相温度超过室温后进一步升高, 如图 6(c) 中 ii 所示, 液相内水分子的表面能增强, 分子间热运动程度增加, 自由电子与原子间的碰撞机会也随之增大, 阻碍了电子定向移动, 干扰了极化场的强度, 导致检测到的开路电压幅值也逐渐降低。进一步分析每个电脉冲信号的时域特征, 如图 6(b) 所示: 液柱在室温 23°C 时, 开路电压平均幅值为 6 V , 两个上升积累阶段 t_1 和 t_2 分别为 10 s 和 5 s , 放电时间 t_3 为 5 s 。在低温阶段, 温度为 1°C 时, 开路电压为 3.8 V , 仅为室温时的 63.3% ; 温度升至 11°C 时, 开路电压为 4.6 V , 提高至室温时的 76.7% ; 在低温升高到室温的过程中 t_1 时间段长度基本相同, 开路电压抖动明显, 这是由于液柱靠近电极过程中电荷转移不平稳导致的; t_2 时间段时长显著增加, 且该阶段内电荷密度速度增加, 这是由于极化电场的增强有助于增加界面上的分子活性, 因此这个阶段内开路电压骤然升高; t_3 时间段时长逐渐缩短, 开路电压迅速降低到 0 , 这说明经过前期的极化作用, 即使初始温度不同的去离子水, 其内部分子活性都在摩擦伏特效应的作用下有所提高, 且这种作用程度差别不大, 因此极化作用是在很短暂的时间内完成的。在高温阶段, 当液相温度为 33°C 时, 开路电压为 5 V , 降至室温时的 83.3% ; 当温度升至 43°C 时, 开路电压为 4.1 V , 降至室温时的 68.3% ; 当温度进一步升至 55°C 时, 开路电压仅为 2.5 V , 降至室温时的 41.7% 。对比电脉冲信号的时域特征不难发现, 当液相温度高于室温时, 液柱段经过电极时, 电极上快速完成充电过程, 充电时间 t_1 随着温度升高明显缩短。相反的, 电极上的放电过程分为两个过程, 先是快速放电的 t_2 阶段将开路电压迅速降至 0.5 V , 经过一段振荡衰减 t_3 , 最终释放掉全部的感应电荷, 这主要是温度过高, 液柱和气柱段间隔处电荷运动混乱导致的。

3) 管道老化对 TENG 的影响

通过上述分析可知, 液固界面之间极化程度和界面上分子活跃程度都影响最终检测到的感应电信号的大小, 特别是在实验过程中采用的 PTFE 管道, 作为高润滑疏水材料, 其相对分子量非常大 (一般为数百万), 使得在极化过程中, 管壁容易吸附界面上的残余电子, 从而影

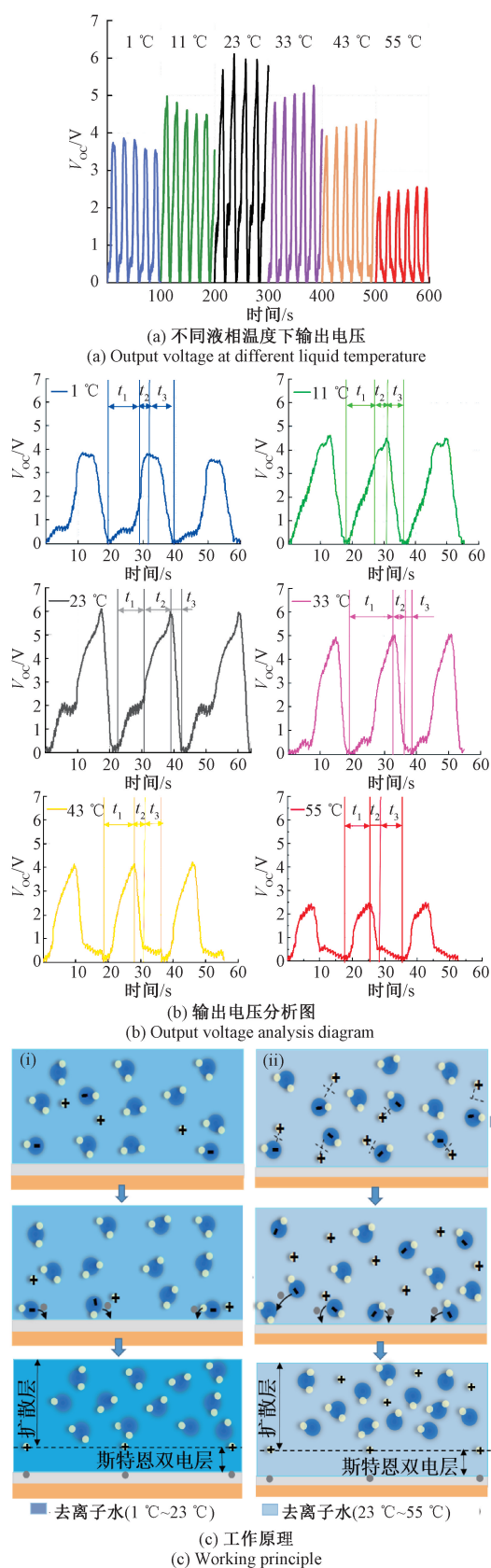


图 6 不同液相温度输出电压及工作原理
Fig. 6 Output voltage and working principle of different liquid temperature

响最终检测到的感应电信号。因此本文进一步分析多次使用后的管道和全新的管道在作为液滴检测装置时,对检测结果精度和可靠性的影响。

如图 7(a) 所示,相同条件下,新管道的开路电压比使用 15 天以上的旧管道开路电压高,但旧管道的开路电压要比新管道的开路电压平稳。如图 7(b) 所示,当采用旧管道时,开路电压为 4.1 V,而新管道的开路电压为 4.5 V 左右,两者变化规律一致,新管道测得的开路电压信号略大于旧管道。这主要是由于旧管道的管壁会存在残余电荷,增强了液固界面双电层结构中吸附层的斯特恩电势,如图 7(c) 所示,液柱段经过时从液固界面转移到 PTFE 管壁的电子数量降低,使得感应到铜电极的电荷数量也相应减少。在充电阶段 t_1 ,新管道接收自由电子的时间略长,最终可达到的开路电压也略高于旧管道,这是由于新管道上没有残余电荷,因此摩擦起电效应形成的极化电场强度变化更为快速,感应过程中形成的短路电流更强,界面上电势差更大,可积累的电荷密度也更大;在稳定阶段 t_2 ,旧管道可以持续相对更久的时间;而在放电阶段 t_3 ,新管道释放电荷更迅速,这是由于新管道

界面材料性能更加致密稳定,聚四氟乙烯分子中 CF_2 单元按锯齿形状排列,相邻的 CF_2 单元形成一个螺旋状的扭曲链,氟原子几乎覆盖了整个高分子链的表面,碳-碳键和碳-氟键都非常稳定,电荷残余量小。随着使用时间的增加,管壁内侧与液柱面交替接触,反复完成极化-退极化过程,此时管壁内侧高分子链单元表面逐渐受到破坏,当累计吸收的能量超过 171.38 kJ,聚四氟乙烯可能解聚生成 1 mol 四氟乙烯。所以,利用本文的液滴型纳米摩擦发电机检测装置对流场的特征或流质的种类进行检测时,要定期更换电极附件的管道,这样才能保证检测结果的灵敏度和精确性。

3.2 环境条件对 TENG 的影响

1) 环境湿度的影响

当使用环境湿度较大时,环境中大量的水汽会吸附于 TENG 摩擦层表面形成一层导电水膜,减低极化电场的介电系数,加速摩擦电荷的耗散过程,导致其输出性能严重下降,这将严重影响 TENG 作为检测传感装置的灵敏度和可靠性。

如图 8(a) 所示,相同条件下随着环境湿度的增大,检测到的开路电压逐渐降低。如图 8(b) 所示,当环境湿度为 38% 时,开路电压为 10 V,随着液柱段接近并通过电极,在 14 s 内完成充电,而放电过程约为 5 s;当环境湿度增加到 48% 时,电极上的充电时间分成两个阶段,首先在快速充电阶段 $t_1 = 8$ s 内开路电压从 0 迅速增长到 4.5 V,然后在持续充电阶段 $t_2 = 5$ s 内开路电压从 4.5 V 逐渐增长到 6.4 V,最后在放电阶段 $t_3 = 4.5$ s 内开路电压从 6.4 V 骤减为 0;当环境湿度提高至 60%,开路电压为 4.7 V,不到最初检测信号幅值的 1/2,且充电过程进一步变缓,放电时间也缩短。在第 1 阶段充电过程中, t_1 时间段内电荷密度的增加出现严重抖动,如图 8(c) 所示这是由于环境湿度太高导致管壁外侧附着一层水蒸气,液柱段经过电极时在界面上迁移的极化电荷刚刚从液相转移至固壁面上,管壁外侧就会吸附环境水蒸气的自由正电荷与其中和,导致管壁表面净电荷密度不稳定,因此电极感应到的电势也不稳定;在第 2 阶段充电过程中, t_2 时间段内电荷密度迅速增长,这是由于经过第一阶段的积累,在管壁外侧也形成了相对稳定的双电层结构,此时管壁与内侧液柱段之间的电位差基本稳定,因此在发生摩擦伏特效应过程中,液相的自由电子可以更好的完成定向移动,铜电极上感应到的开路电压最终可以稳定到 4.7 V 左右;在放电阶段,无论是管壁上的极化电场还是电极上的感应电场,电荷密度都较低,因此与大地连通过程中释放电荷所需时间也相应缩短,导致 t_3 缩短。

可见,在使用 TENG 作为自驱动传感器进行检测时,一定要根据环境湿度事先对传感器进行标定和校正,否则环境湿度的变化会影响检测结果的可靠性。

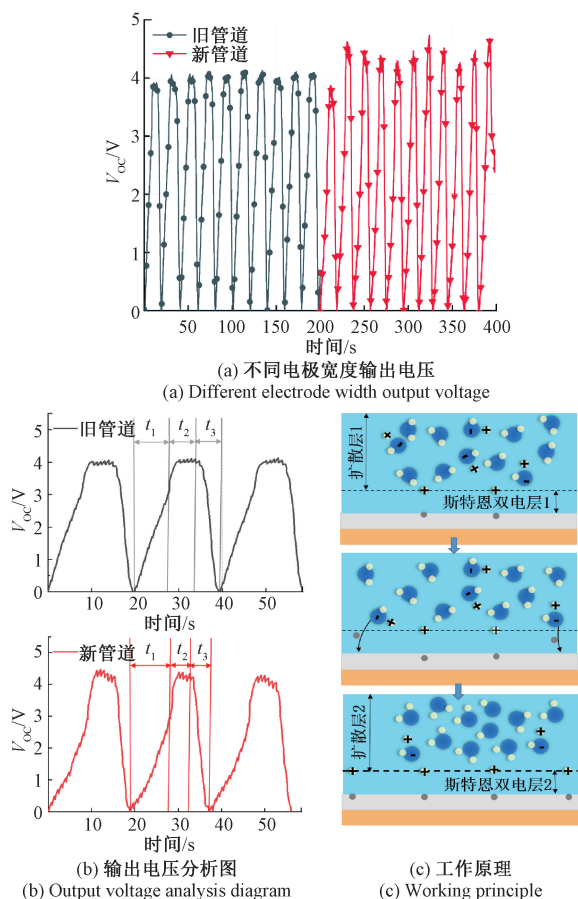


图7 新旧管道下输出电压及工作原理

Fig. 7 Output voltage and working principle under old and new pipes

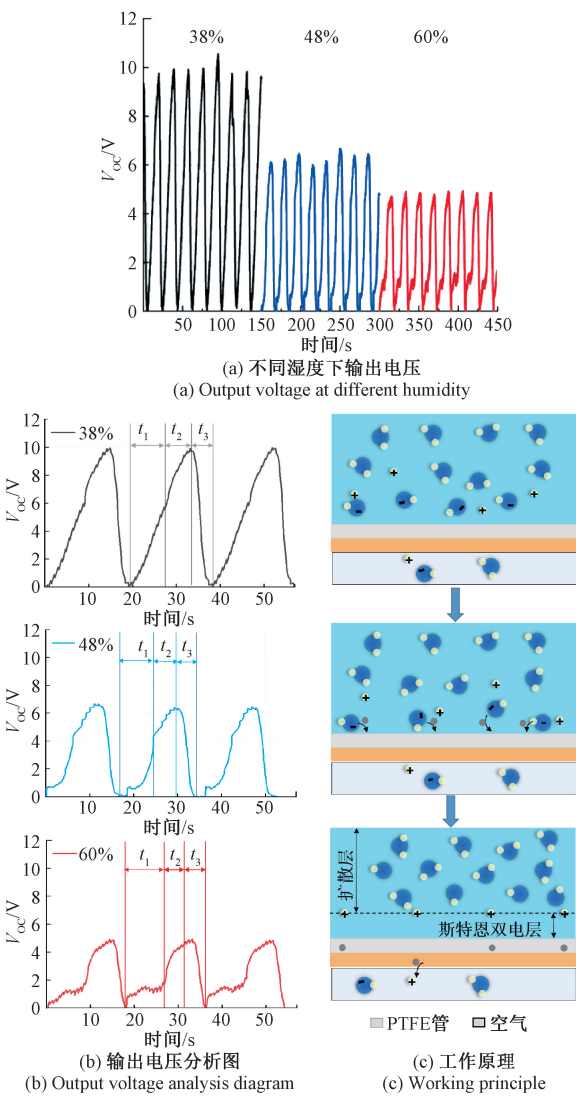


图 8 不同湿度下输出电压及工作原理

Fig. 8 Output voltage and working principle under different humidity

2) 有无激光对 TENG 的影响

2021 年 8 月,林童教授团队首次提出了“内源性摩擦起电”的概念^[22],为声电转换材料与器件以及电输出性能的提高提供了新的思路。众所周知,噪声在大气环境中传播时,相当于被激发的空气分子径向推涌的振荡子,属于纵波激元。当环境噪声作用在 TENG 结构时,空气分子被激发而携带的动能,以声子的形式撞击液固界面上的电子,很多原本能级不足以逸出的电子在吸收了这部分能量后可以脱离原本所在液相体系而实现向 PTFE 管壁的定向移动,从而增加了极化场内总电荷的密度,增强了位移电流。因此,本文针对另一种实验室常见的传递电磁相互作用的基本粒子——光子,分析其对 TENG 界面能量分布、器件性能提升和实现光电转换方面可能提供的可能性。

本文采用如图 9(a) 所示 ZHONNA 的十字绿色激光器(工作电压 3.7 V,工作电流 280 mA,激光功率 40 mW),将其置于铜电极正下方,并将一条激光线作用于 TENG 管道外侧。如图 9(b) 所示,当激光器持续作用通入去离子水液柱段的 PTFE 管道时,有激光时测得开路电压值显著高于无激光时的开路电压,且充电效率和放电速度都远远优于无激光时的情况。如图 9(c) 所示,单个周期内,没有激光作用时,输出电信号的开路电压在 (7.5~8.0) V 左右,充电过程先是快速充电的 t_1 阶段 (0.6 V/s),随着电荷密度的增加,极化电场增强,界面间电势差减弱,从而逐渐减缓充电过程,即缓慢充电的 t_2 阶段 (0.2 V/s),放电过程 t_3 相对较为缓慢 (1.6 V/s)。而

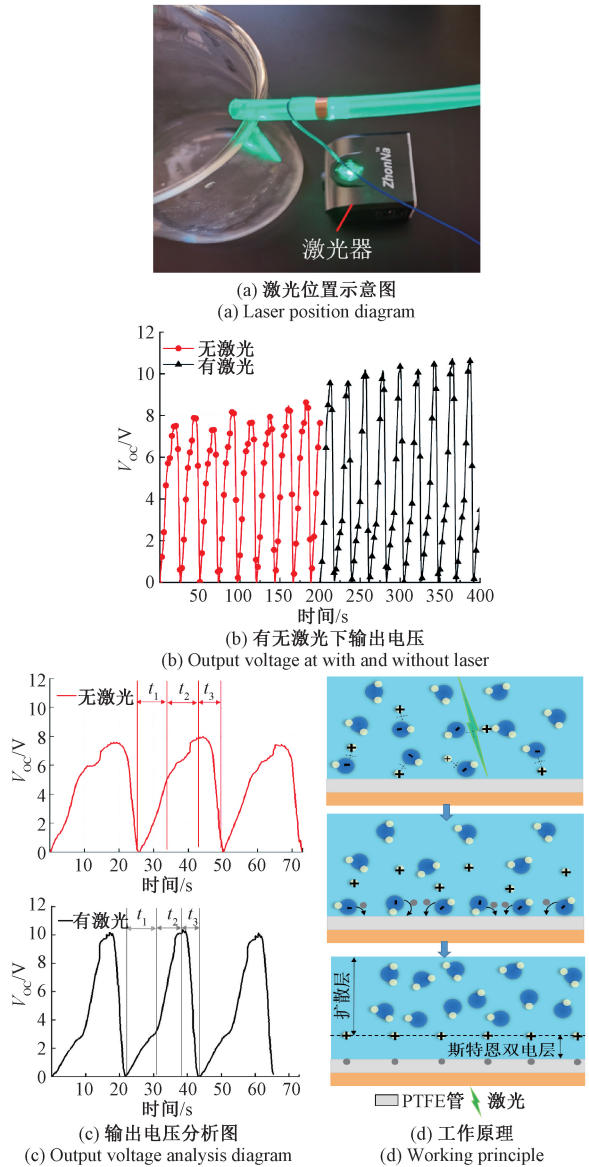


图 9 有无激光下输出电压及工作原理

Fig. 9 Output voltage and working principle under with and without laser

当激光作用于液固界面时,如图 9(d)所示,由于光子激发界面上液体一侧的电子使其功函数提升,提高了管壁一侧的费米能级,此时充电过程先是由双电层结构形成的电子定向移动,此时充电过程 t_1 相对较缓(0.3 V/s),但是随着输入光子能量的增强,界面间电子被激发后形成了快速充电的过程 t_2 (1.2 V/s),并且最终形成的开路电压稳定在 10 V 左右,是没有激光作用时的(1.3~1.5)倍,放电过程 t_3 也更为迅速(2 V/s)。

综上所述,外加激光作用于 TENG 的接触摩擦界面,可以有效激发界面上载流子的能量水平,影响介电材料的等效禁带宽度,增强器件的电输出性能,提高检测灵敏度。当激光透过 PTFE 管作用于水分子时,水分子被高能光子激发,会通过内部衰变或辐射发射释放能量,释放的能量使相邻原子电离,产生更多的 H^+ 和 OH^- 。因此,在壁面形成双电层时的电子数量增加,电荷转移的数量增多,开路电压增大,为设计和开发高输出性能 TENG 提供了一种有效的方法。

4 结 论

通过观测结构参数和环境条件对 TENG 电压输出性能的影响,明确了其具体影响规律。实验结果表明:电极宽度越大,开路电压输出值越大,较 1 mm 的电极宽度,3 mm 宽度的电极开路电压增长了 1.32 倍,6 mm 时,电极开路电压增长了 1.9 倍;在 1℃~55℃ 液相温度变化区间中,开路电压呈现先升高后降低的趋势,在与室温相同温度时,开路电压达到最优输出值;管道老化会对开路电压输出值产生负面影响,新管道较旧管道开路电压最大值增大 9.7%;湿度的增加会降低开路电压的输出值,60% 较 38% 的湿度条件,开路电压降低了 5.3 V;激光照射会增大开路电压输出值,激光照射下的开路电压是没有激光照射情况下的 1.3~1.5 倍,充电与放电速度增快。

进一步分析了各个因素对 TENG 电压输出的影响机制。不同的电极宽度产生不同的静电感应面积,电荷密度的变化产生不同的输出电压;低温时,液柱段内水分子活性比室温条件下的低,管壁与液柱段摩擦时吸收的电子数量降低,高温时则因水分子间更强烈的热运动,自由电子与原子间碰撞更激烈,阻碍电子的定向移动,干扰了极化场的强度,从而电压输出值降低;旧管道管壁的残留电荷影响了电子数量的转移,电荷被铜电极感应的难度增强,因此旧管道的开路电压更低;环境湿度的增大在 TENG 摩擦层表面形成导电水膜,加速摩擦电荷的损耗;激光作用接触界面时,可以有效激发界面上载流子的能量水平,当激光透过 PTFE 管作用于水分子时,水分子被高能光子激发,会通过内部衰变或辐射发射释放能量,释放的能量使相邻原子电离,产生更多的 H^+ 和 OH^- 。

参考文献

- [1] ULISES T J, SUAN H P, NEIL M W. Wave impact energy harvesting through water-dielectric triboelectrification with single-electrode triboelectric nanogenerators for battery-less systems [J]. *Nano Energy*, 2020, 78:105-204.
- [2] WU C S, DING W B, WANG Z L, et al. Triboelectric nanogenerator: A foundation of the energy for the new era[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9 (1): 1802906.
- [3] FAN F R, TIAN Z Q, WANG Z L. Flexible triboelectric generator[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(2): 328-334.
- [4] YI J, DONG K, SHEN S, et al. Fully fabric-based triboelectric nanogenerators as self-powered human-machine interactive keyboards[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(7): 48-60.
- [5] JIN P L, BYEONG U Y, KYEONG N K, et al. 3D printed noise-cancelling triboelectric nanogenerator[J]. *Nano Energy*, 2017, 38: 377-384.
- [6] CHEN X, GAO L X, CHEN J F, et al. A chaotic pendulum triboelectric-electromagnetic hybridized nanogenerator for wave energy scavenging and self-powered wireless sensing system [J]. *Nano Energy*, 2020, 69(3): 104440.
- [7] HE M, DU W, FENG Y M, et al. Flexible and stretchable triboelectric nanogenerator fabric for biomechanical energy harvesting and self-powered dual-mode human motion monitoring[J]. *Nano Energy*, 2021, 86: 106 958.
- [8] KIM J N, LEE J, LEE H, et al. Stretchable and self-healable catechol-chitosan-diatom hydrogel for triboelectric generator and selfpowered tremor sensor targeting at Parkinson disease[J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105705.
- [9] HAN J, XU C Y, ZHANG J T, et al. Multifunctional coaxial energy fiber toward energy harvesting, storage, and utilization [J]. *ACS Nano*, 2021, 15 (1): 1597-1607.
- [10] TANG W, MENG B, ZHANG H X. Investigation of power generation based on stacked triboelectric nanogenerator [J]. *Nano Energy*, 2013, 2 (6): 1164-1171.
- [11] LI H Y, SU L, KUANG S Y, et al. Multilayered flexible nanocomposite for hybrid nanogenerator enabled by conjunction of piezoelectricity and triboelectricity [J]. *Nano Research*, 2017, 10(3): 785-793.
- [12] GHADERIARAM A, BAZRAFASHAN A, FIROUZI K, et al. A multi-mode R-TENG for self powered

- anemometer under IoT network[J]. Nano Energy, 2021, 87:106170.
- [13] HAI P, DONG M S, SANG H J, et al. Aerodynamic and aeroelastic flutters driven triboelectric nanogenerators for harvesting broadband airflow energy[J]. Nano Energy, 2017, 33:476-484.
- [14] GONG H, XU Z J, YANG Y, et al. Transparent, stretchable and degradable protein electronic skin for biomechanical energy scavenging and wireless sensing[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2020, 169: 112567.
- [15] MA M Y, LIAO Q L, ZHANG G J, et al. Self-recovering triboelectric nanogenerator as active multifunctional sensors [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(41): 6489-6494.
- [16] ZHAO J, WANG D, ZHANG F, et al. Real-time and online lubricating oil condition monitoring enabled by triboelectric nanogenerator[J]. ACS Nano, 2021, 15(7): 11869-11789.
- [17] LIU Y Y, ZHAO W W, LIU G X, et al. Self-powered artificial joint wear debris sensor based on triboelectric nanogenerator[J]. Nano Energy, 2021, 85:105967.
- [18] 韩棒棒, 赵治月, 赵俊雨, 等. 基于激光诱导荧光成像技术的截面含气率检测研究[J]. 仪器仪表学报, 2021, 42(10): 2-8.
- HAN B B, ZHAO ZH Y, ZHAO J Y, et al. Study on the detection of void fraction based on laser-induced fluorescence imaging technology[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2021, 42(10): 2-8.
- [19] 侯文秀, 谭超, 鲍勇, 等. 液固两相介质多频超声粒径分布测量[J]. 仪器仪表学报, 2021, 42(10): 55-63.
- HOU W X, TAN CH, BAO Y, et al. Particle size distribution measurement of liquid-solid two-phase medium with multi-frequency ultrasound [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2021, 42(10): 55-63.
- [20] 宋平, 杨小冈, 齐乃新, 等. 基于序列图像的空间目标姿态估计方法[J]. 仪器仪表学报, 2020, 41(11): 226-234.
- SONG P, YANG X G, QI N X, et al. An attitude estimation method for space object based on image sequence[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2020, 41(11): 226-234.
- [21] LIU D, LIU J M, YANG M S, et al. Performance enhanced triboelectric nanogenerator by taking advantage of water in humid environments[J]. Nano Energy, 2021, 88:106303.
- [22] SHAO H, WANG H X, GAO Y Y, et al. Single-layer piezoelectric nanofiber membrane with substantially enhanced noise-to-electricity conversion from endogenous triboelectricity [J]. Nano Energy, 2021, 89: 106427.

作者简介



李萌, 2018 年于榆林学院获得学士学位, 现为昆明理工大学硕士研究生, 主要研究方向为微流控及传热技术。

E-mail: a1842316019@163.com



Li Meng received her B.Sc. degree in 2018 from Yulin University. Now she is a graduate student in Kunming University of Science and Technology. Her main research interests include microfluidics and heat transfer.



龙威(通信作者), 2003 年于哈尔滨工业大学获得学士学位, 2005 年于哈尔滨工业大学获得硕士学位, 2010 年于哈尔滨工业大学获得博士学位, 现为昆明理工大学教授, 主要研究方向为流体传动与控制、气体润滑技术和微流控技术。

E-mail: daifor@163.com

Long Wei (Corresponding author) received her B.Sc. degree in 2003 from Harbin Institute of Technology, received her M.Sc. degree in 2005 from Harbin Institute of Technology, received her Ph.D. degree in 2010 from Harbin Institute of Technology. Now she is a professor in Kunming University of Science and Technology. Her main research interests include fluid power transmission and control, gas lubrication technology and microfluidics.