

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171004006

柔性全编织摩擦纳米发电织物的制备

李辉¹, 王娇娜¹, 赵树宇¹, 李从举²

(1. 北京服装学院 材料科学与工程学院, 北京 100029;

2. 中国科学院北京纳米能源与系统研究所, 北京 100083)

摘要 为使柔性摩擦纳米发电机更好地贴合人体,且方便制备,将柔性摩擦纳米发电机进行服饰化。通过锥形编织的方法将锦纶(PA6)与涤纶(PET)缝纫线分别缠绕在镀银的金属长丝表面,形成2种皮芯结构的复合导电纤维绳,其中皮层PA6与PET纤维缝纫线作为摩擦层,芯层镀银金属长丝作为电极层,将2种复合导电纤维绳经机织制备成柔性自供能织物作为摩擦纳米发电机,收集人体运动机械能并转化为电能,进而为可穿戴设备供电;同时对该发电织物的表面形貌和输出性能进行表征。结果表明:这种摩擦纳米发电织物的开路电压为20.0 V,短路电流为1.50 μ A,瞬时功率最大为1.6 mW/m²;该柔性摩擦纳米发电机由缝纫线编织而成,具有很好的柔性、透气性以及水洗性,材料廉价易得,且制备工艺简单。

关键词 摩擦纳米发电机; 自供能; 全编织; 导电复合纤维绳; 纳米发电织物

中图分类号: TB 857.3 文献标志码: A

Preparation of flexible all-braiding triboelectric nanogenerator

LI Hui¹, WANG Jiaona¹, ZHAO Shuyu¹, LI Congju²

(1. School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract In order to well fit human body with flexible all-braided triboelectric nanogenerator (FTNG) and easily prepare FTNG, the FTNG was garmented. By using cone-spinning method, the skin-core structured composite yarns were formed by winding polyamide (PA6) and polyester (PET) sewing yarn onto the surface of Ag fiber surface, respectively. These composite yarns were woven into self-powered fabrics with a shuttle, in which PA6 cortex and PET cortex were used as friction layer and the core layer of Ag fiber was used as electrode for effective biomechanical energy harvesting and active wearable electronics. Based on the skin-core structured composite yarns and the advanced 2-D structural design, the open circuit voltage and short circuit current are 20.0 V and 1.50 μ A, respectively, and the maximum peak power density can reach 1.6 mW/m². In addition, the collected power is capable of charging a commercial capacitor.

Keywords triboelectric nanogenerator; self-powered; all-braiding; conductive composite fiber rope; nano power generation fabric

近年来可穿戴电子产品的出现,使消费者在消费理念上出现了重大转变,由于可穿戴电子设备可满足人们日常生活的各种需要,如上网、打电话、听音乐等,以及近些年出现的人体健康监测、运动量监

测、睡眠质量监测等。这些设备都是通过APP与手机、平板电脑等移动终端设备相连,而互联网使这些电子设备形成巨网,使人们的生活丰富多彩。

通常情况可穿戴设备都需要电池作为电源进行

收稿日期: 2017-10-13 修回日期: 2018-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51503005, 21274006); 北京市自然科学基金项目(2182014); 科技北京百名领军人才培养工程项目(Z161100004916168); 北京市优秀人才项目(2017000020124G089); 北京服装学院高水平教师队伍建设专项资金资助项目(BIFTQC201801)

第一作者简介: 李辉(1991—)男,硕士生。主要研究方向为智能材料与纳米纤维。

通信作者: 王娇娜, E-mail: clywjn@bift.edu.cn。

供电,像苹果手表、谷歌眼镜等,摩擦纳米发电机的出现恰巧克服了这个缺点,通过2种材料的相互摩擦产生电能为电子设备供电。传统的摩擦纳米发电机的介电材料为商业化膜,如聚四氟乙烯(PTFE)、热塑性聚氨酯弹性体(TPU)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)等,而电极材料通常选择Ag、Au、Cu、Al等金属材料^[1]。虽然这样的摩擦纳米发电机输出性能好,但是由于材料本身不透气且电极材料坚硬,因此,器件整体透气性差,缺乏柔韧性,不适用于可穿戴设备的自供电系统。针对这个问题,近年来研究者进行了以柔性材料代替聚合物商业薄膜和金属片组装柔性摩擦纳米发电机的研究。Zhong等^[2]首先制备了一种使用碳纳米管为电极,棉线和PTFE作为摩擦材料的一种柔性纤维化的摩擦纳米发电机,并在传感器方面得到了应用。通过制备碳纳米管墨水,然后将棉线浸润到制备好的碳纳米管墨水中得到电极材料,并以同样的方法在碳纳米管上制备PTFE摩擦层。其电流只有20 nA,电压为3 V左右,平均功率输出密度为 $0.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。通过有机溶剂制备的材料具有化学毒性,不适合穿戴。Zhou等^[3]通过使用锦纶布和聚酯纤维布作为摩擦材料,国产的银纤维布作为电极,制备出了一种柔性摩擦纳米发电机。首先将聚酯纤维布和银纤维布剪成一定规格的布条,然后用聚丙烯胶带将准备好的银纤维布条黏贴到2层锦纶布条的正中间,在银纤维布条上贴上导线,这样就制备出银纤维布条在中间,锦纶布条夹在两边的柔性发电机中,但是,纤维布条在编制过程中容易发生扭曲、弯折,可编织性^[4]差。

为此,本文提出了一种以纤维为原料、全编织的柔性摩擦纳米发电机(FTNG)制备方法。通过将金属化的镀银长丝作为电极,将涤纶(PET)和锦纶(PA6)摩擦材料以编织的方式编织到金属化的镀银长丝四周,形成一种皮芯结构的复合导电编织绳,然后将复合导电编织绳编织成布,形成柔性摩擦纳米发电织物,并对其输出性能进行了系统测试。

1 实验部分

1.1 设计思路

摩擦纳米发电机工作方式主要分为接触分离式^[5]、滑动式^[6]、单电极模式^[7]、转盘式^[8]等。其原理主要是靠摩擦起电效应和静电感应将机械能转化为电能。将2种带有电极并具有不同带电特性的高分子材料贴合在一起,在外力的作用下产生形变,使2种材料发生相互摩擦。由于2种材料具有不同的得失电子能力,会产生电荷分离形成一个内建电势

差,2个电极通过静电感应在表面产生感应电荷,并在摩擦静电势的驱动下经外电路形成电流。

基于该原理,本文选取了摩擦序列表^[9]中相距较远且具备可编织性的2个摩擦材料,即PA6缝纫线与PET缝纫线。根据文献^[10]可知,平纹编织物的接触面积最大,因此,采用1上1下平纹的编织方法制备柔性全编织摩擦纳米发电机(FTNG)织物。由于制备的复合导电编织绳为皮芯结构,即外层为介电层,内层为电极,因此,电极层需要与介电层紧密结合。根据摩擦序列表,同时为确保复丝最细,编织后的接触面积最大且在编制过程中不拉断的最细的PA6和PET缝纫线。电极材料则选用金属化的镀银长丝,通过绳索编织机将电极材料与介电材料编织在一起,然后通过梭织机制备成全编织的摩擦纳米发电织物。由于这种柔性全编织摩擦纳米发电制备材料,完全基于纺织用的缝纫线,因此,具有很好的柔性与水洗性且廉价易得。同时,通过编织机编织而成的表面呈1上1下平纹结构,具有很好的透气性。

1.2 实验仪器与材料

仪器:6514型静电计,美国Keithley公司;NanoSEM 450型扫描电子显微镜,美国Nova公司;T24D-A型绳索编织机,温岭永祥编织机械有限公司。

材料:PA6缝纫线、PET缝纫线,均为1560 dtex,洪发色纱有限公司;金属化镀银长丝(2333 dtex),青岛亨通伟业特种织物科技有限公司。

1.3 试样的制备

将PA6、PET缝纫线使用绕线机将其分别缠绕到12根纱管上,然后将缠好PA6缝纫线的纱管安装到绳索编织机上,最后将金属化的镀银长丝从纱管中间穿过作为内芯。为了防止编织疏松导致电极外露,调节绳索编织机的编织速度,使PA6缝纫线在金属化的镀银长丝上完全包覆,形成皮芯结构的复合导电编织绳^[11],作为正极材料。然后以同样的方式将PET编织到金属化的镀银长丝上作为负极材料。将制备好的复合纱线使用梭织机,编织成表面成1上1下平纹柔性全编织摩擦纳米发电织物。

图1示出摩擦纳米发电织物结构示意图。上层为包裹金属化镀银长丝的PET复合编织绳编织而成的PET织物,即负极材料;下层为包裹金属化镀银长丝的PA6织物,即正极材料。当2块织物摩擦时,由于摩擦起电效应和静电感应^[12],会将运动的机械能转化为电能,然后通过芯层的金属化的镀银长丝将能量导出,通过能量管理为电子设备供电。

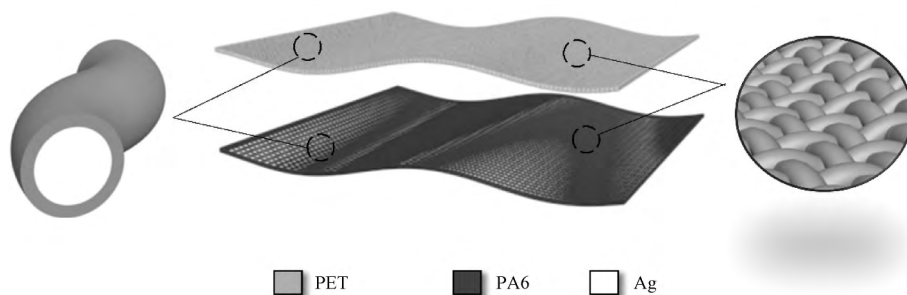


图 1 柔性全编织摩擦纳米发电织物结构示意图

Fig.1 Schematic illustration of FTNG

1.4 线性马达撞击测试

将 2 种纯纤维织物制备成 4 cm × 4 cm 规格,其中一块贴附于直驱线性电动机上。另一块贴附于固定台上,通过调节线性电动机加速度为 10 m/s²,最大速度为 6 m/s,水平运动行程为 20 mm,使其频率为 1.5 Hz (该频率接近人们行走时的频率)。以线性电动机作为动力源使 2 块织物在水平方向上进行接触分离。

然后将正极材料与负极材料内部的电极分别与静电计的输入端和接地端相连,测试该发电机在水平方向上接触分离式的输出特性,其中包括开路电压、短路电流、电荷转移量。然后通过并联外接电阻测定该 FTNG 的内阻以及最大输出功率。

1.5 形貌观察

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察复合导电编织绳的表面结构。由于复合导电编织绳通过绳索编织机编织而成,因此,表面呈正交结构,增加了其表面粗糙度,这种对柔性全编织摩擦纳米发电机的输出有一定影响。

2 结果与讨论

2.1 柔性全编织发电织物工作原理

这种基于纺织纱线的柔性全编织摩擦纳米发电织物是利用纱线间相对摩擦而产生电能的,其原理

如图 2 所示。PA6 织物与 PET 织物在不受任何外力的情况下,因为没有相对摩擦,所以既不产生摩擦电荷也不产生感应电荷^[13]。在不施加任何外力状态下的 2 种织物(见图中 a),一旦施加外力,使 2 种织物相互挤压,发生相对摩擦,根据摩擦序列表和摩擦起电效应^[14],PA6 相对于 PET 更容易在表面产生正电荷,PET 更容易产生负电荷,因此,2 种织物相互挤压,摩擦时 PA6 带正电荷,PET 带负电荷,此时由于正电荷与负电荷等量,因此,不产生电流(见图中 b)。当 2 种织物分开时,由于静电感应,被 PA6 缝纫线包裹的金属化的镀银长丝的电子产生负电荷,PET 包裹的金属化的镀银长丝产生正电荷,因此,产生由 PA6 到 PET 的电流,即由正电荷流向负电荷(见图中 c)。随着 2 种织物的距离增加,感应电荷也随之增加,直至摩擦材料与电极材料的感应电荷达到平衡^[15],此时由于电荷处于平衡状态,电子不发生转移,因此,不产生电流(见图中 d)。再次施加外力使二者接触过程中,感应电荷逐渐消失,PA6 缝纫线包裹的金属化的镀银长丝失去电子,PET 缝纫线包裹的金属化的镀银长丝得到电子,因此,产生由 PET 流向 PA6 的电流。正是由于这种距离的变化导致感应电荷的变化,使得电流不断变化。

2.2 形貌分析

图 3 示出柔性全编织摩擦纳米发电织物的扫描

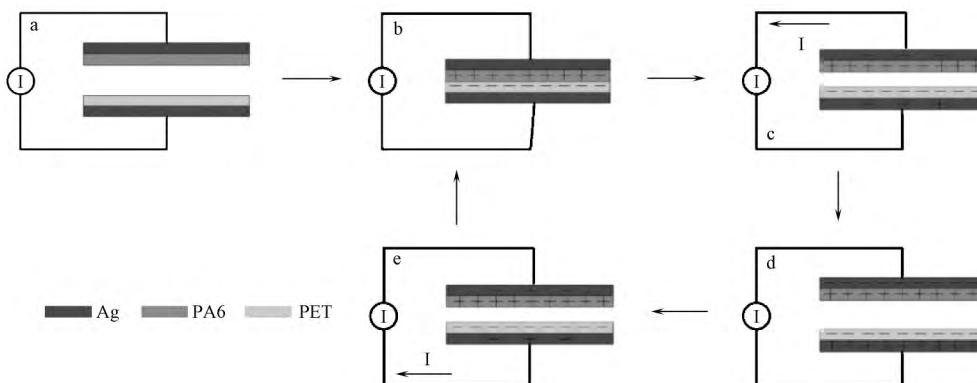


图 2 柔性全编织摩擦纳米发电织物的工作原理

Fig.2 Working principle of all-braided FTNG

电镜和实物照片。由图 3(a) 可知,该复合编织绳采用绳索编织机编织而成,因此表面呈正交结构。由图 3(b) 可知,其中白线与红线纬线分别为 PA6 织物与 PET 织物,经线为支撑线。每根纬线中都包裹着镀银化的金属长丝作为电极。这 2 块织物构成了 FTNG 的整体。

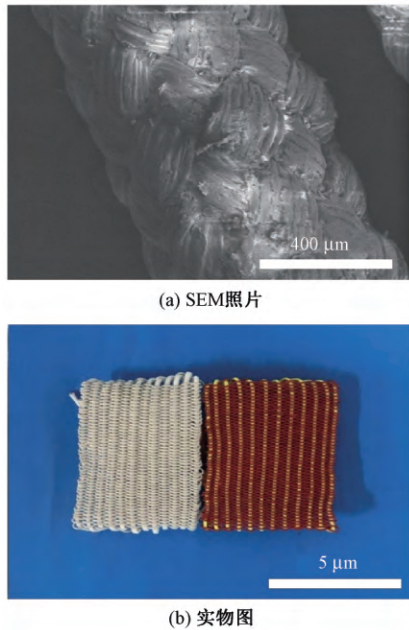


图 3 柔性全编织摩擦纳米发电织物照片

Fig. 3 SEM image (a) and physical map (b) of FTNG

2.3 输出特性分析

图 4 示出柔性全编织摩擦纳米发电织物的输出特性曲线。由图 4(a) 可知,其在 1.5 Hz 下的开路电压可达到 20 V。由图 4(b)、(c) 可知其短路电流可达到 1.5 μA,电荷量为 20 nC。

通过外加不同阻值的电阻,测定了该柔性全编织摩擦纳米发电织物的最大输出功率,由图 4(d) 可看出,其开路电压随着外加电阻阻值的增大而增大,当外界电阻达到一定值时,其开路电压出现平台,不在变化。而输出功率随着外接电阻的增大先升高后降低。在外接电阻约为 $7 \times 10^7 \Omega$ 时其功率达到最大值 1.6 mW/m²。输出功率为

$$P = \frac{E^2}{\frac{r^2}{R} + 2r + R}$$

式中: R 为外接电阻 Ω ; r 为柔性全编织摩擦纳米发电机内阻 Ω ; E 为开路电压, V。可知,当 R 等于 r 时,即外接电阻等于发电机的内阻时,其输出功率最大。

2.4 应用性能分析

图 5 示出通过使用制备的柔性全编织摩擦纳米发电织物给 2.2 μF 电容充电^[17]曲线。由于柔性摩擦纳米发电织物输出的是交流电^[18],而日常生活中电子设备使用的是直流电^[19];因此,必须将柔性全

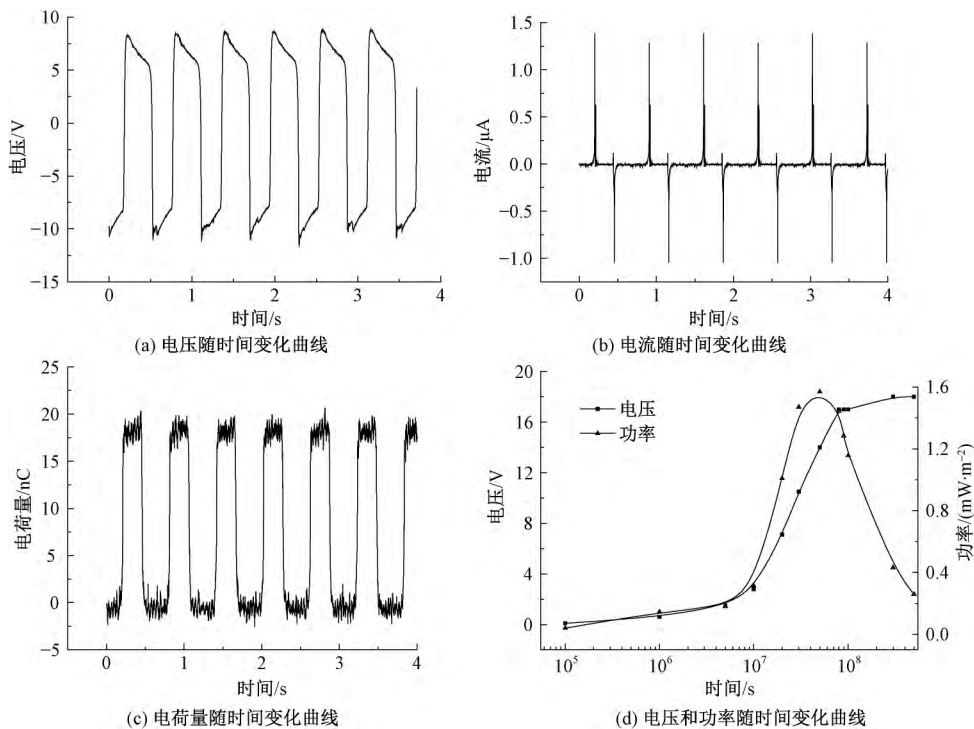


图 4 柔性全编织摩擦纳米发电机织物的输出特性曲线

Fig. 4 Electrical outputs curves of all-braided FTNG. (a) Voltage change curve with time; (b) Current change curve with time; (c) Quantity of electric charge curve with time; (d) Voltage and power change curve with time

编织摩擦纳米发电织物进行整流后才可应用于电子设备。图 6 为充电电路图,最右端为柔性全编织摩擦纳米发电织物,然后与整流桥直接相连后给电容充电,电容两端接静电计,可实时观察电容电量。从图 5 可看到,将柔性摩擦纳米发电机进行整流后,450 s 可为 2.2 μ F 的电容充电至 9 V。

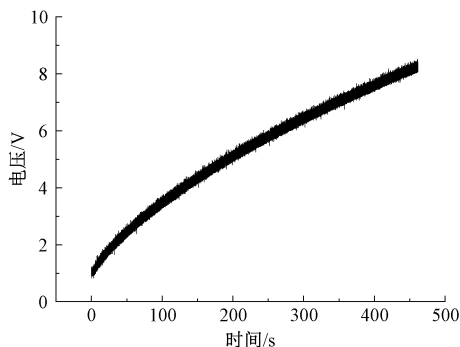


图 5 电容充电曲线

Fig. 5 Curves of charging capacity

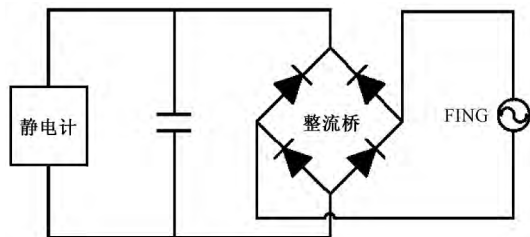


图 6 充电电路

Fig. 6 Charging circuit

3 结 论

本文制备的柔性全编织摩擦纳米发电织物材料选用常用的纺织纤维纱线,具有很好的柔软性、穿戴舒适性和可编织性。通过使用编织机将摩擦材料编织到银纤维电极材料上,形成一种皮芯结构,解决了在编织过程中电极裸露在外导致短路的问题。并且该发电机完全采用梭织的方式进行织造,可批量化编织成织物,实现柔性摩擦纳米发电的服饰化。

FZXB

参考文献:

[1] WANG Z L. Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(11): 9533 – 9557.
 [2] YUAN Z, ZHOU T, YIN Y, et al. Transparent and flexible Triboelectric sensing array for touch security applications [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 8364 – 8369.

[3] CAO R, ZHOU T, WANG B, et al. Rotating-sleeve triboelectric-electromagnetic hybrid nanogenerator for high efficiency of harvesting mechanical energy [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 8370 – 8378.
 [4] LI C J, YIN Y, WANG B, ZHOU T, et al. Self-powered electrospinning system driven by a triboelectric nanogenerator [J]. *ACS Nano*, 2017, DOI: 10.1021/acsnano.7b05626.
 [5] ZHONG J, ZHANG Y, ZHONG Q, et al. Fiber-based generator for wearable electronics and mobile medication [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6273 – 6280.
 [6] ZHOU T, ZHANG C, HAN C B, et al. Woven structured triboelectric nanogenerator for wearable devices [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 14695 – 14701.
 [7] YU X, PAN J, ZHANG J, et al. A coaxial triboelectric nanogenerator fiber for energy harvesting and sensing under deformation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(13): 6032 – 6037.
 [8] PU X, LI L, LIU M, et al. Wearable self-charging power textile based on flexible yarn supercapacitors and fabric nanogenerators [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(1): 98 – 105.
 [9] WANG S, LIN L, WANG Z L. Triboelectric nanogenerators as self-powered active sensors [J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 436 – 462.
 [10] 郭隐森,张青红,李耀刚,等. 可穿戴摩擦纳米发电机的研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2016, 35(2): 91 – 100.
 GUO Yinben, ZHANG Qinghong, LI Yaogang, et al. Research progress on wearable triboelectric nanogenerator [J]. *China Material Progress*, 2016, 35(2): 91 – 100.
 [11] ZHANG Z, YANG Z, WU Z, et al. Weaving efficient polymer solar cell wires into flexible power textiles [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(11): 761 – 785.
 [12] ZHONG J, ZHANG Y, ZHONG Q, et al. Fiber-based generator for wearable electronics and mobile medication [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6273 – 6280.
 [13] NIU S, WANG S, LIN L, et al. Theoretical study of contact-mode triboelectric nanogenerators as an effective power source [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(12): 3576 – 3583.
 [14] NIU S, LIU Y, WANG S, et al. Theory of sliding-mode triboelectric nanogenerators [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(43): 6184 – 6193.
 [15] WANG S, XIE Y, NIU S, et al. Freestanding triboelectric-layer-based nanogenerators for harvesting energy from a moving object or human motion in contact and non-contact modes [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2818 – 2824.

(下转第 56 页)

