

学校编码: 10384
学号: 20720141150082

分类号
密级
UDC

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

压电发电机、摩擦电发电机和热释电发电机
在能量收集中的应用

The applications of piezoelectric generator, triboelectric
generator and pyroelectric generator

on the energy harvesting

杨 权

指导教师姓名: 薛昊 副教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2017 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为()课题(组)的研究成果，获得()课题(组)经费或实验室的资助，在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

人类发现压电效应、摩擦电效应和热释电效应的已有一段很长的历史，但是将其应用于能量收集领域在近些年才引起人们的关注。随着全球对能源需求的不断上升，电子设备的日益普及，怎么样收集周围环境中常常被人忽略的能量成为了科研人员研究的重要课题。新型能量收集技术作为传统发电技术的互补形式，吸引了一大批科学家的关注。特别是新型能量收集技术中利用材料固有的压电效应、摩擦电效应和热释电效应制造的新型发电设备渐渐成为热门的研究方向。这些新型发电设备往往兼具发电和传感的功能，不仅能将周围环境中的机械能和热能直接转换为电能，还可以作为一个自供能传感器不间断的工作。在本论文中，我们制备了可穿戴式的柔性压电发电机来收集人体关节运动所产生的机械能；利用摩擦电效应设计了一种兼具风能发电和风速传感的摩擦电设备；使用具有较好加工性能的热释电材料制作了集呼吸发电和呼吸监测为一体的热释电口罩。这三种新型能量收集设备能有效地收集人体运动产生的机械能、环境中的风能和呼吸时的废热能。此外，实验中我们还进一步对器件的工作原理、输出性能和电信号特征做了深入的研究。

关键词：压电发电机；摩擦电发电机；热释电发电机

Abstract

Piezoelectricity, triboelectrification and pyroelectricity effects have a long history. But their applications in energy harvesting just arouse people's attention in recent years. With the increasing demand of energy and popularization of micro electronic equipment, how to harvest the energy in our daily life has become an important subject of scientific research. As a complementary form of the conventional power generation technology, new energy harvesting technology has received a lot of scientists' attention. Especially the technology based on piezoelectricity, triboelectrification and pyroelectricity is becoming a hot research area. These new energy harvesting devices can not only serve as a generator but also a self-powered sensor. They can transfer the mechanical energy and thermal energy directly into electricity and can work continuously without external power supply as a sensor. In this thesis, a wearable piezoelectric nanogenerator were prepared that is able to harvest mechanical energy generated from the movements of the fingers by attaching on the joint. A triboelectric generator was also designed which can serve as a wind-driven generator and a wind speed sensor. In order to harvest waste heat produced by breathing, we invented a power generation mask with the function of breath monitoring using a kind of flexible pyroelectric material. In a word, the mechanical energy generated from the movements of human body, the wind energy and the waste heat produced by breathing can be collected effectively by these three new energy harvesting devices. Furthermore, we also studied the working principles, output energy and the feature of electrical signal of these devices.

KEYWORDS: Piezoelectric generator; Triboelectric generator; Pyroelectric generator

摘要	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.1.1 能源短缺与环境污染	1
1.1.2 新能源的发展	2
1.2 压电发电机、摩擦电发电机和热释电发电机	5
1.2.1 传统发电机	5
1.2.2 压电效应与纳米压电发电机	6
1.2.3 摩擦电效应和摩擦电发电机	12
1.2.4 热释电效应与热释电发电机	22
第二章 可穿戴式柔性压电发电机	27
2.1 引言	27
2.2 可穿戴式柔性压电发电机的制作及测试	28
2.2.1 静电纺丝技术	28
2.2.2 $(\text{Na}_{0.83}\text{K}_{0.17})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT-BKT) 纳米纤维的制备	29
2.2.3 压电发电机的制作	30
2.2.4 BNT-BKT 压电发电机的性能测试	31
2.3 实验结果与分析	31
2.3.1 BNT-BKT 纳米纤维的结构与表面形貌	31
2.3.2 铁电特性表征与分析	34
2.3.3 BNT-BKT 纳米压电发电机的性能测试和应用	35
2.4 小结	38
第三章 用于收集风能及风速传感的双功能摩擦电发电机	39
3.1 引言	39
3.2 双功能摩擦电发电机的制作及相关测试	40

3.2.1 器件的设计与制作	40
3.2.2 输出电信号的测试	41
3.3 实验结果与分析	42
3.3.1 聚酰亚胺摩擦层 SEM 表征	42
3.3.2 双功能摩擦电器件输出性能测试和应用	42
3.4 小结	49
第四章 基于聚偏氟乙烯薄膜的热释电发电及呼吸监测口罩	50
4.1 引言	50
4.2 基于 PVDF 薄膜的热释电发电及呼吸检测口罩的制作和相关测试	51
4.2.1 热释电材料的选择	51
4.2.2 热释电口罩的制作	53
4.2.3 PVDF 薄膜的表征和热释电口罩的性能测试	53
4.3 实验结果和分析	54
4.3.1 PVDF 薄膜的结构	54
4.3.2 热释电口罩的性能测试及应用	54
4.4 小结	64
第五章 总结与展望	65
5.1 总结	65
5.2 展望	66
参考文献	67
硕士期间科研成果	74
致谢	75

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Preface	1
1.1.1 Energy crisis and Environment pollution	1
1.1.2 Development of new energy.....	2
1.2 Piezoelectric generator, triboelectric generator and pyroelectric generator	5
1.2.1 Traditional generator	5
1.2.2 Piezoelectric effect and piezoelectric generator	6
1.2.3 Triboelectric effect and triboelectric generator	12
1.2.4 Pyroelectric effect and pyroelectric generator.....	22
Chapter 2 Wearable and flexible piezoelectric generator	27
2.1 Preface	27
2.2 Preparation and character of piezoelectric generator	28
2.2.1 electrospinning technique	28
2.2.2 Preparation of $(\text{Na}_{0.83}\text{K}_{0.17})\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT-BKT) nanofiber	29
2.2.3 Fabrication of piezoelectric generator	30
2.2.4 Character of BNT-BKT based piezoelectric generator	31
2.3 Experimental results and analysis	31
2.3.1 Structure and morphology of BNT-BKT nanofiber	31
2.3.2 Ferroelectricproperty of BNT-BKT nanofiber	34
2.3.3 Character and applications of BNT-BKT piezoelectric generator.....	35
2.4 Summary	38
Chapter 3 A wind-driven triboelectric generator with the function of wind speed sensor	39
3.1 Preface	39

3.2 Fabrication and Testing of bi-functional triboelectric generator	39
3.2.1 Design and fabrication of the device	40
3.2.2 the testing of output performance	41
3.3 Experimental results and analysis	42
3.3.1 Morphology of polyimide layer	42
3.3.2 the testing and applications of the device	42
3.4 Summary	49
Chapter 4 A pyroelectric power generation mask with the function of breath monitoring	50
4.1 Preface	50
4.2 Fabrication and testing of the PVDF based pyroelectric mask	51
4.2.1 The choice of pyroelectric materials	51
4.2.2 Fabrication of the pyroelectric mask	53
4.2.3 Character of PVDF film and testing of output performance	53
4.3 Experimental results and analysis	54
4.3.1 Structure of PVDF film	54
4.3.2 Character and application of pyroelectric mask	54
4.4 Summary	64
Chapter 5 Summary and outlook	65
5.1 Summary	65
5.2 Outlook	66
Reference	67
Publications in the master degree duration	74
Acknowledgements	75

第一章 绪论

1.1 引言

1.1.1 能源短缺与环境污染

人类大规模使用化石能源已有两百多年的历史了，而化石能源也造就了人类文明世界的空前发展。但是随着世界人口爆炸式的增长，能源的可持续性受到了越来越严峻的考验。化石能源是一种由古代生物转化而来的一次能源，它是不可再生的^[1]，而且在全世界范围内它是非常有限的。从 BP 公司发布的“BP 世界能源统计年鉴 2016”中我们可得到，人类当前的能源结构主要依赖于化石能源（如图 1-1）。作为化石能源三大支柱的煤炭、石油和天然气，在 2015 年探明的储量分别为 8915.3 亿吨、1.6976 万亿桶、186.9 万亿立方米。如果按照人们现在消耗能源的速度，煤炭资源大约 114 年枯竭，石油大约 50.7 年后消耗殆尽，天然气只能够供人们使用 52.8 年。而能源危机势必导致世界范围内的冲突加剧，实际上，近 10 年来，许多地区冲突和战争都是因为各国争夺化石能源而引起的^[2]。

化石能源带给我们的不仅是其有限的储量，环境的污染也是它给人类带来的一个大问题。大量的开采煤炭石油等资源极易造成地形的变化，例如滑坡、地面塌陷等。不仅如此，煤炭加工洗煤的过程需要用到大量的水，而这些被污染的水体的排放又会严重影响开采地的水质。大量的消耗化石能源对全球生态也造成了巨大的影响，比如燃烧化石燃料产生了大量二氧化碳导致全球变暖，而其他一些颗粒排放物造成了雾霾天气，严重影响人体健康。特别是近些年，国内的雾霾天气日趋严重，据统计，2015 年，北京的的雾霾天达 186 天，占了全年的 51%^[3]。由此可看出，燃烧化石燃料对空气质量的影响是多么的巨大。根据图 1-1 可以得到，目前我国主要能源来源依旧还是以煤炭为主，但是燃烧煤炭的污染十分严重，如果不改变现有的能源结构，环境污染问题是无法解决的。因此为降低对化石能源的依赖程度，开发新型可持续的清洁能源变得非常的必要。

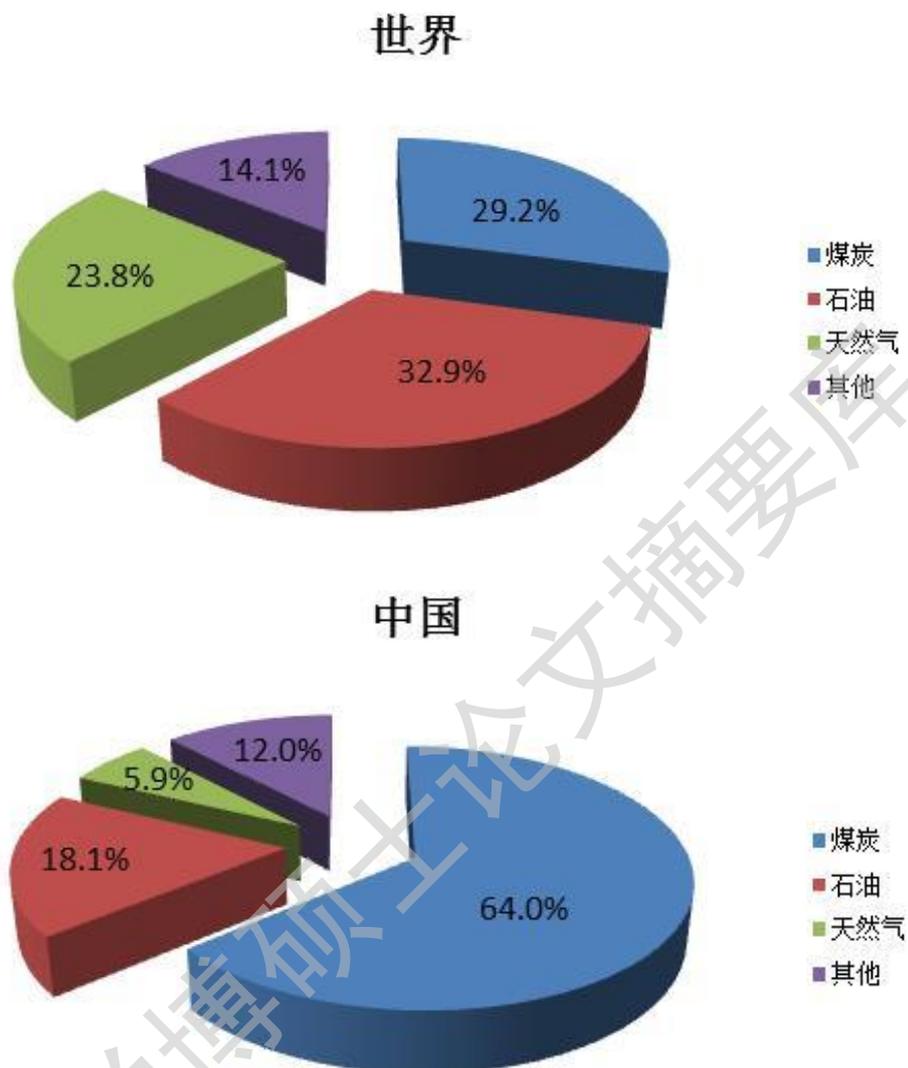


图 1-1 2015 年能源消费结构

1.1.2 新能源的发展

在如今的能源结构背景下，寻找新型的清洁能源是面对百余年后能源危机的重要手段。清洁能源又被成为绿色能源，顾名思义就是对环境污染很小的能源，其中包括可再生能源和核能^[4]。可再生能源（Renewable Energy）主要是指太阳能、风能、水能、生物质能、潮汐能等等^[5]。可再生能源相对于核能来说是更加清洁的，也是可循环再生的。虽然人们现在对这些清洁能源对环境的友好作用是认同的，但是由于其成本、安全性和功率密度的限制，在当前世界能源结构中还

是只占了很小的比例(在图 1-1 中显示的数据表明,2015 年全球能源消费结构中,核能和可再生能源的比例只占到 14.1%)。如果人类想要走可持续发展这条路,加大清洁能源在现有能源结构中的比例是必须要落实的一项措施。

[1]太阳能

太阳是万物生存的一切动力之源,如果没有太阳,就没有这个世界。人类在新能源中利用太阳能的方法主要有两个,一个是光热转换,另一个是光电转换^[5]。

光热转换是指把太阳辐射出来的热能利用起来,这是在生产生活中非常常见的。比如,海水晒盐、制作晾晒风干的食物、太阳能热水器等等,这些都是直接利用了太阳所辐射出来的热能。光电转换就是我们熟知的太阳能发电,它是利用了半导体硅片在阳光下的光电效应,直接将太阳的辐射能转变为电能。太阳能发电的理论效率最大为 33.5%,现在市面上的商用单晶型太阳能电池的转换效率已经可以达到 20%以上^[6]。

虽然太阳能作为地球上最为庞大的能源,并兼具可持续清洁能源的特点,但是它在现有的能源结构中只占有极小的份额。其中的原因有以下几点:第一,成本太高,太阳能发电的价格几乎是普通发电厂价格的 1 倍多^[6]。第二,制备高纯度硅材料污染较为严重,耗能也是非常大的。第三,不稳定性。人们常常说的靠天吃饭在这里体现的尤为明显,因此限制了它的推广。

[2]水能

水能不仅清洁可持续,在地球上的储量也是非常丰富的。早在古代中国,人们就开始使用水力来为生产生活提供动力。在隋唐时候,人们就会制造水车来为农田灌溉。

水力发电的原理要求一个合适的地形,修建堤坝,让从高往低流的水带动水轮机转动,从而推动电机转动来发电。20 世纪 50 年代以来,我国就大力发展水力发电,不仅为国民提供了廉价的电能,还综合发挥了防洪、航运、供水、灌溉等功能^[7]。兴建水电站作为一种清洁的能源生产方式能大大的减少燃煤发电厂所带来的环境的破坏。但是事物是没有完美的。开发水力发电,对环境也会造成有一定的影响。利用水能发电,就必须要修建水坝,而修建水坝就会破坏当地的生态,比如大坝阻隔了河流,让一些鱼类无法自由的进行繁衍活动;由于需要蓄水,许多居民区就需要搬迁以防被淹没;而且兴建水坝的前期投入是非常大的。

[3]风能

风能作为可再生能源里的大佬，不管在何时都是那么的受人关注。2000 多年前，它就被人们用风车收集作为推动磨转动的动力。

根据 BP 年鉴的数据，2015 年，风能的发电量占可再生能源发电量的 52.2%，相较于 2014 年风能的发电量增加了 17.4%。风力发电的原理和水力发电的原理是类似的。风带动风车的叶片转动，然后带动发电机转子转动，从而产生电。但是其间需要增加一个变速箱，来获得一个使发电机正常工作的转速。风力发电不会产生任何污染，而且以现在的技术，即使在微风条件下也能发电，因此风力发电受到了许多国家的追捧。

但是它也是有短板的。风车的风叶为了获得足够的动力需要做的非常巨大，因此就需要大面积的土地来放置这些风车，很多地域都没办法满足这种要求；当风量比较大的时候，风车转速快，很容易威胁到空中飞行的鸟类；制造一台风力发电设备，成本还很高，而且风能的发电效率偏低。

[4]生物质能

生物质能是太阳能的另一种体现。它通过将太阳能储存在生物体中来收集太阳的能量。而生物质能是通过绿色植物的光合作用把太阳能固化下来，其中包含了植物、动物和微生物以及其活动产生的废弃物^[8]。

利用生物质能的方式主要有三种：第一种，直接燃烧，这也是利用生物质能的方式中最低级的一种。它将生物质直接燃烧产生能量来发电或者取暖。第二种是热化学转换，运用一定设备在特定的条件下将生物质制作为气态燃料、液态燃料或者固态燃料。第三种是生物质的生物化学转换，其中最为普遍的是农村的沼气池，它是利用微生物的发酵作用使一些农业废弃物转变为沼气或者乙醇等等。

[5]潮汐能

潮汐能的利用和陆地上河流的水能利用是类似的，都利用了水的势能。当海水涨潮和落潮的时候，这其中就含有巨大的势能和动能，而且这种能量是取之不竭的，完全不会带来污染。潮汐能发电和陆上水力发电的方式也是相同的，都需要利用有利地形来建造堤坝，储存大量的水来带动水轮机的转动，从而使发电机发电。但是因为潮汐发电的技术难度高和地理位置的限制，因此并没有很好的普及。

[6]核能

1957 年美国在宾夕法尼亚州建成了世界上第一座核电站。随后，由于世界对电能的需求还有对环境保护意识的提高，核电站作为不产生温室气体，污染小的新型清洁能源得到了广泛关注。核能的应用主要有两个，一个是核裂变，另一个是核聚变。现代核电站的发电运用的都是核裂变的原理即利用原子核分裂时释放的能量来驱动发电机发电。而核聚变，以现在人类的科技还没有办法做到使核聚变可控，如果人类掌握了核聚变可控的技术，那么地球上的核聚变资源完全能够满足人类百亿年的能源需求^[9]。

核能发电虽然不是可持续性的，但是却是清洁能源。从成本上来看，每千瓦时的电能，核电站所需的成本要比火电站低上 20%，因此核能作为一种清洁、高效的能源，可以在很大程度上解决当前世界的能源问题。

但是核能发电的门槛非常的高，世界上只有一些国家和地区拥有为数不多的核电站。这里面还牵涉到核扩散的问题，所以核能的普及也受到限制。其实现在学界对核能的安全性还是存在很大争议的，例如核废料的问题，到目前为止都没有一个永久可靠的办法来处理核废料。另外一个令人担忧的问题就是核电厂的安全性，迄今为止已发生了 3 起极为严重的核电厂安全事故。

以上所介绍的新能源发电或多或少存在一定的缺陷和应用限制，不仅如此这些发电技术除了太阳能发电外都是建立在法拉第电磁感应理论之上，最终都是使用能量来驱动电磁发电机产生电能。而且所介绍的这些新能源发电技术全是以大规模发电为目的，如果我们换个角度和思路来探索新型的环保的能量收集技术会不会有更好的效果？比如使用一些材料的电效应来收集生活中那些被人忽视的微小能量，从而与这些大规模的发电技术形成一种互补。

1.2 压电发电机、摩擦电发电机和热释电发电机

1.2.1 传统发电机

传统发电机的发电原理都是基于电磁感应定律。1831 年，法拉第发现了闭合的导线在磁场中运动会产生电流，从此就诞生了发电机的原型（图 1-2）。直到 1867 年，德国的发明家西门子对发电机做了重大的改进才使基于法拉第电磁感

应定律的发电机得到真正的实用化应用。

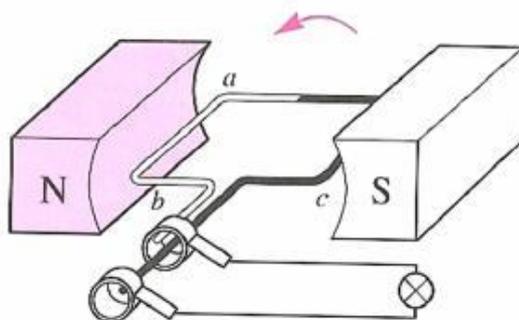


图 1-2 电磁发电机工作原理示意图

传统电磁发电机的工作过程可以分为两个部分：第一，从外部获得驱动力，例如利用水轮机、汽轮机、内燃机等等来收集水能、风能和化石燃料燃烧所产生的能量转化为机械能来驱动发电机转子的转动；第二，得到驱动力后，转子切割磁力线，从而产生感应电流输送到外电路的负载中。虽然其原理非常简单，但是制造一个电磁发电机的过程却是十分复杂，后期的维护也不简单。

1.2.2 压电效应与纳米压电发电机

压电效应始于 1880 年，居里兄弟在实验中发现电气石具有压电效应，之后一年他们又验证了逆压电效应。但是压电效应并没有在当时引起很大的重视。直到 30 多年后的第一次世界大战，蓝杰文为了设法侦测到德国的潜艇发明了石英压电晶体管声波产生器，压电效应才算是得到了重要的应用。

压电效应^[10](如图 1-3)是指某些电介质材料在某些方向上受到外力作用时，材料内部会发生极化的现象，并且在电介质材料的相对的表面上形成正负相反的电荷，当外力撤去时，材料又回复到不带电的平衡状态。与该效应相反的效应叫逆压电效应，即在某些电介质材料的某些特定的方向上施加电场，那么它在宏观上就会产生一定的变形，当电场撤掉之后，该电介质材料又恢复到原来的形状。产生压电效应和逆压电效应最为本质的原因就是外界的作用使材料内部的正负电荷中心分离，从而导致了材料宏观上的变化。

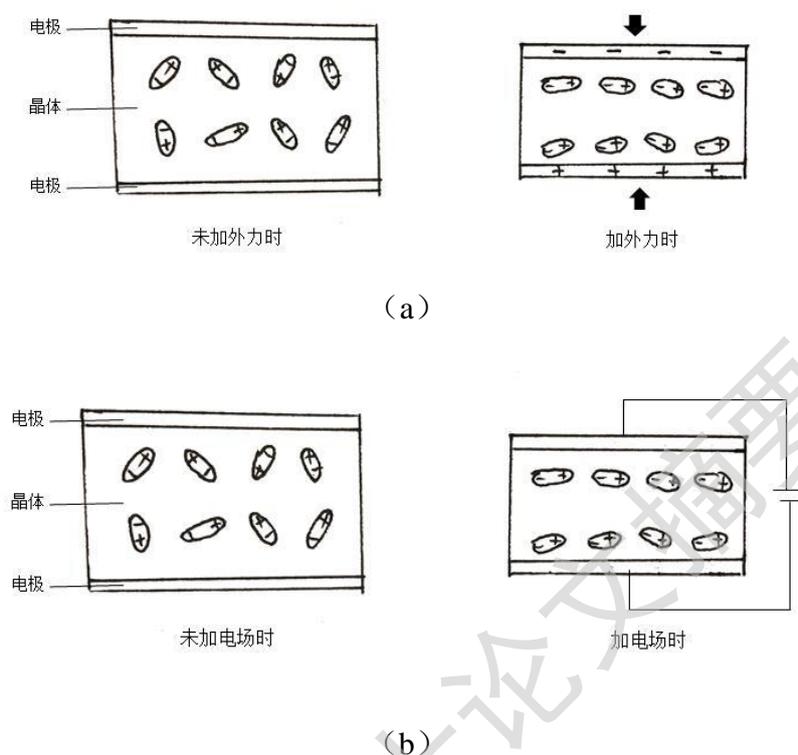


图 1-3 压电效应 (a); 逆压电效应 (b)

纳米压电发电机是将机械能直接转换为电能能量收集装置。其中的“纳米”是指发电机的发电功能是由纳米尺度级别的压电材料产生的。纳米压电发电机采用了纳米压电材料与其他材料复合的形式极大的提升了压电材料的柔性，使压电材料脱离了传统压电陶瓷由于力学性能脆硬的特征被限制的工作环境。

2006 年，美国的佐治亚理工学院的王中林教授提出了纳米压电发电机这个概念之后，该领域就得到了许多科研人员的不断开拓。

2006 年王中林教授在《科学》杂志上发表了一篇名为基于氧化锌纳米线阵列的纳米压电发电机 (Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays) 的论文^[11]。在论文中王中林教授用 AFM 的探针去拨动处于竖直状态的氧化锌纳米线，由于氧化锌纳米线受到了探针的施力，纳米线产生了弯曲变形。当 ZnO 纳米线处于弯曲状态时，纳米线以垂直轴线为中心的两个侧面分别处于拉伸和压缩的状态，由于材料的压电效应，纳米线拉伸的一侧电势变高，受到压应力的一侧电势变低。将在纳米线上端的 AFM 探针和纳米线下端的银电极连接成外电路后，外电路就会产生电势差。其工作原理如图 1-4 所示。虽然该纳米压电发电机原型的电压输出只有 8mV，但是它对能量收集装置这个领域来说却是

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库