

清华大学优秀博士学位论文丛书



Tsinghua
theses

摩擦纳米发电机和 传感器件的设计与研究

李潇逸 著 Li Xiaoyi

Fabrication and Related Applications
of Triboelectric Nanogenerators and Sensors

清华大学出版社
TSINGHUA UNIVERSITY PRESS

清华大学优秀博士学位论文丛书

摩擦纳米发电机和 传感器件的设计与研究

李潇逸 著 Li Xiaoyi

Fabrication and Related Applications
of Triboelectric Nanogenerators and Sensors

贵州师范学院内部使用

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书系统地阐述了摩擦纳米发电机的基本原理及其在传感领域的广泛应用,同时也增加了压电(光)电子学的基本理论及在传感领域的应用。全书的内容主要包括:基于摩擦纳米发电机的能源收集器、多种结构摩擦纳米发电机的金属防腐蚀系统、摩擦纳米发电机的位移传感器、压电光电子学效应的光电应力传感器和压电光电子学效应的柔性光电应力传感器的设计与性能研究。

本书可作为能源、传感等领域课程教学的参考,也可供其他相关专业的师生和科研人员参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

摩擦纳米发电机和传感器件的设计与研究/李潇逸著. —北京:清华大学出版社, 2019

(清华大学优秀博士学位论文丛书)

ISBN 978-7-302-51959-1

I. ①摩… II. ①李… III. ①纳米技术—应用—发电机—设计—研究
IV. ①TM31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 300381 号

责任编辑:黎强 戚亚

封面设计:傅瑞学

责任校对:赵丽敏

责任印制:丛怀宇

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 刷 者:三河市铭诚印务有限公司

装 订 者:三河市启晨纸制品加工有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:155mm×235mm 印 张:9.25 字 数:134 千字

版 次:2019 年 10 月第 1 版

印 次:2019 年 10 月第 1 次印刷

定 价:99.00 元

产品编号:080943-01

一流博士生教育 体现一流大学人才培养的高度(代丛书序)^①

人才培养是大学的根本任务。只有培养出一流人才的高校,才能够成为世界一流大学。本科教育是培养一流人才最重要的基础,是一流大学的底色,体现了学校的传统和特色。博士生教育是学历教育的最高层次,体现出一所大学人才培养的高度,代表着一个国家的人才培养水平。清华大学正在全面推进综合改革,深化教育教学改革,探索建立完善的博士生选拔培养机制,不断提升博士生培养质量。

学术精神的培养是博士生教育的根本

学术精神是大学精神的重要组成部分,是学者与学术群体在学术活动中坚守的价值准则。大学对学术精神的追求,反映了一所大学对学术的重视、对真理的热爱和对功利性目标的摒弃。博士生教育要培养有志于追求学术的人,其根本在于学术精神的培养。

无论古今中外,博士这一称号都是和学问、学术紧密联系在一起,和知识探索密切相关。我国的博士一词起源于2000多年前的战国时期,是一种学官名。博士任职者负责保管文献档案、编撰著述,须知识渊博并负有传授学问的职责。东汉学者应劭在《汉官仪》中写道:“博者,通博古今;士者,辩于然否。”后来,人们逐渐把精通某种职业的专门人才称为博士。博士作为一种学位,最早产生于12世纪,最初它是加入教师行会的一种资格证书。19世纪初,德国柏林大学成立,其哲学院取代了以往神学院在大学中的地位,在大学发展的历史上首次产生了由哲学院授予的哲学博士学位,并赋予了哲学博士深层次的教育内涵,即推崇学术自由、创造新知识。哲学博士的设立标志着现代博士生教育的开端,博士则被定义为独立从事学术研究、具备创造新知识能力的人,是学术精神的传承者和光大者。

^① 本文首发于《光明日报》,2017年12月5日。

博士生学习期间是培养学术精神最重要的阶段。博士生需要接受严谨的学术训练,开展深入的学术研究,并通过发表学术论文、参与学术活动及博士论文答辩等环节,证明自身的学术能力。更重要的是,博士生要培养学术志趣,把对学术的热爱融入生命之中,把捍卫真理作为毕生的追求。博士生更要学会如何面对干扰和诱惑,远离功利,保持安静、从容的心态。学术精神特别是其中所蕴含的科学理性精神、学术奉献精神不仅对博士生未来的学术事业至关重要,对博士生一生的发展都大有裨益。

独创性和批判性思维是博士生最重要的素质

博士生需要具备很多素质,包括逻辑推理、言语表达、沟通协作等,但是最重要的素质是独创性和批判性思维。

学术重视传承,但更看重突破和创新。博士生作为学术事业的后备力量,要立志于追求独创性。独创意味着独立和创造,没有独立精神,往往很难产生创造性的成果。1929年6月3日,在清华大学国学院导师王国维逝世二周年之际,国学院师生为纪念这位杰出的学者,募款修造“海宁王静安先生纪念碑”,同为国学院导师的陈寅恪先生撰写了碑铭,其中写道:“先生之著述,或有时而不章;先生之学说,或有时而可商;惟此独立之精神,自由之思想,历千万祀,与天壤而同久,共三光而永光。”这是对于一位学者的极高评价。中国著名的史学家、文学家司马迁所讲的“究天人之际,通古今之变,成一家之言”也是强调要在古今贯通中形成自己独立的见解,并努力达到新的高度。博士生应该以“独立之精神、自由之思想”来要求自己,不断创造新的学术成果。

诺贝尔物理学奖获得者杨振宁先生曾在20世纪80年代初对到访纽约州立大学石溪分校的90多名中国学生、学者提出:“独创性是科学工作者最重要的素质。”杨先生主张做研究的人一定要有独创的精神、独到的见解和独立研究的能力。在科技如此发达的今天,学术上的独创性变得越来越难,也愈加珍贵和重要。博士生要树立敢为天下先的志向,在独创性上下功夫,勇于挑战最前沿的科学问题。

批判性思维是一种遵循逻辑规则、不断质疑和反省的思维方式,具有批判性思维的人勇于挑战自己、敢于挑战权威。批判性思维的缺乏往往被认为是中国学生特有的弱项,也是我们在博士生培养方面存在的一个普遍问题。2001年,美国卡内基基金会开展了一项“卡内基博士生教育创新计划”,针对博士生教育进行调研,并发布了研究报告。该报告指出:在美国和

欧洲,培养学生保持批判而质疑的眼光看待自己、同行和导师的观点同样非常不容易,批判性思维的培养必须要成为博士生培养项目的组成部分。

对于博士生而言,批判性思维的养成要从如何面对权威开始。为了鼓励学生质疑学术权威、挑战现有学术范式,培养学生的挑战精神和创新能力,清华大学在2013年发起“巅峰对话”,由学生自主邀请各学科领域具有国际影响力的学术大师与清华学生同台对话。该活动迄今已经举办了21期,先后邀请17位诺贝尔奖、3位图灵奖、1位菲尔兹奖获得者参与对话。诺贝尔化学奖得主巴里·夏普莱斯(Barry Sharpless)在2013年11月来清华参加“巅峰对话”时,对于清华学生的质疑精神印象深刻。他在接受媒体采访时谈道:“清华的学生无所畏惧,请原谅我的措辞,但他们真的很有胆量。”这是我听到的对清华学生的最高评价,博士生就应该具备这样的勇气和能力。培养批判性思维更难的一层是要有勇气不断否定自己,有一种不断超越自己的精神。爱因斯坦说:“在真理的认识方面,任何以权威自居的人,必将在上帝的嬉笑中垮台。”这句名言应该成为每一位从事学术研究的博士生的箴言。

提高博士生培养质量有赖于构建全方位的博士生教育体系

一流的博士生教育要有一流的教育理念,需要构建全方位的教育体系,把教育理念落实到博士生培养的各个环节中。

在博士生选拔方面,不能简单按考分录取,而是要侧重评价学术志趣和创新潜力。知识结构固然重要,但学术志趣和创新潜力更关键,考分不能完全反映学生的学术潜质。清华大学在经过多年试点探索的基础上,于2016年开始全面实行博士生招生“申请-审核”制,从原来的按照考试分数招收博士生转变为按科研创新能力、专业学术潜质招收,并给予院系、学科、导师更大的自主权。《清华大学“申请-审核”制实施办法》明晰了导师和院系在考核、遴选和推荐上的权力和职责,同时确定了规范的流程及监管要求。

在博士生指导教师资格确认方面,不能论资排辈,要更看重教师的学术活力及研究工作的前沿性。博士生教育质量的提升关键在于教师,让更多、更优秀的教师参与到博士生教育中来。清华大学从2009年开始探索将博士生导师评定权下放到各学位评定分委员会,允许评聘一部分优秀副教授担任博士生导师。近年来学校在推进教师人事制度改革过程中,明确教研系列助理教授可以独立指导博士生,让富有创造活力的青年教师指导优秀的青年学生,师生相互促进、共同成长。

在促进博士生交流方面,要努力突破学科领域的界限,注重搭建跨学科的平台。跨学科交流是激发博士生学术创造力的重要途径,博士生要努力提升在交叉学科领域开展科研工作的能力。清华大学于2014年创办了“微沙龙”平台,同学们可以通过微信平台随时发布学术话题、寻觅学术伙伴。3年来,博士生参与和发起“微沙龙”12 000多场,参与博士生达38 000多人次。“微沙龙”促进了不同学科学生之间的思想碰撞,激发了同学们的学术志趣。清华于2002年创办了博士生论坛,论坛由同学自己组织,师生共同参与。博士生论坛持续举办了500期,开展了18 000多场学术报告,切实起到了师生互动、教学相长、学科交融、促进交流的作用。学校积极资助博士生到世界一流大学开展交流与合作研究,超过60%的博士生有海外访学经历。清华于2011年设立了发展中国家博士生项目,鼓励学生到发展中国家亲身体验和调研,在全球化背景下研究发展中国家的各类问题。

在博士学位评定方面,权力要进一步下放,学术判断应该由各领域的学者来负责。院系二级学术单位应该在评定博士论文水平上拥有更多的权力,也应担负更多的责任。清华大学从2015年开始把学位论文的评审职责授权给各学位评定分委员会,学位论文质量和学位评审过程主要由各学位分委员会进行把关,校学位委员会负责学位管理整体工作,负责制度建设和争议事项处理。

全面提高人才培养能力是建设世界一流大学的核心。博士生培养质量的提升是大学办学质量提升的重要标志。我们要高度重视、充分发挥博士生教育的战略性、引领性作用,面向世界、勇于进取,树立自信、保持特色,不断推动一流大学的人才培养迈向新的高度。



清华大学校长

2017年12月5日

丛书序二

以学术型人才培养为主的博士生教育,肩负着培养具有国际竞争力的高层次学术创新人才的重任,是国家发展战略的重要组成部分,是清华大学人才培养的重中之重。

作为首批设立研究生院的高校,清华大学自20世纪80年代初开始,立足国家和社会需要,结合校内实际情况,不断推动博士生教育改革。为了提供适宜博士生成长的学术环境,我校一方面不断地营造浓厚的学术氛围,一方面大力推动培养模式创新探索。我校已多年运行一系列博士生培养专项基金和特色项目,激励博士生潜心学术、锐意创新,提升博士生的国际视野,倡导跨学科研究与交流,不断提升博士生培养质量。

博士生是最具创造力的学术研究新生力量,思维活跃,求真求实。他们在导师的指导下进入本领域研究前沿,吸取本领域最新的研究成果,拓宽人类的认知边界,不断取得创新性成果。这套优秀博士学位论文丛书,不仅是我校博士生研究工作前沿成果的体现,也是我校博士生学术精神传承和光大的体现。

这套丛书的每一篇论文均来自学校新近每年评选的校级优秀博士学位论文。为了鼓励创新,激励优秀的博士生脱颖而出,同时激励导师悉心指导,我校评选校级优秀博士学位论文已有20多年。评选出的优秀博士学位论文代表了我校各学科最优秀的博士学位论文的水平。为了传播优秀的博士学位论文成果,更好地推动学术交流与学科建设,促进博士生未来发展和成长,清华大学研究生院与清华大学出版社合作出版这些优秀的博士学位论文。

感谢清华大学出版社,悉心地为每位作者提供专业、细致的写作和出版指导,使这些博士论文以专著方式呈现在读者面前,促进了这些最新的优秀研究成果的快速广泛传播。相信本套丛书的出版可以为国内外各相关领域或交叉领域的在读研究生和科研人员提供有益的参考,为相关学科领域的发展和优秀科研成果的转化起到积极的推动作用。

感谢丛书作者的导师们。这些优秀的博士学位论文,从选题、研究到成文,离不开导师的精心指导。我校优秀的师生导学传统,成就了一项项优秀的研究成果,成就了一大批青年学者,也成就了清华的学术研究。感谢导师们为每篇论文精心撰写序言,帮助读者更好地理解论文。

感谢丛书的作者们。他们优秀的学术成果,连同鲜活的思想、创新的精神、严谨的学风,都为致力于学术研究的后来者树立了榜样。他们本着精益求精的精神,对论文进行了细致的修改完善,使之在具备科学性、前沿性的同时,更具系统性和可读性。

这套丛书涵盖清华众多学科,从论文的选题能够感受到作者们积极参与国家重大战略、社会发展问题、新兴产业创新等的研究热情,能够感受到作者们的国际视野和人文情怀。相信这些年轻作者们勇于承担学术创新重任的社会责任感能够感染和带动越来越多的博士生,将论文书写在祖国的大地上。

祝愿丛书的作者们、读者们和所有从事学术研究的同行们在未来的道路上坚持梦想,百折不挠!在服务国家、奉献社会和造福人类的事业中不断创新,做新时代的引领者。

相信每一位读者在阅读这一本本学术著作的时候,在吸取学术创新成果、享受学术之美的同时,能够将其中所蕴含的科学理性精神和学术奉献精神传播和发扬出去。



清华大学研究生院院长

2018年1月5日

导师序言

21 世纪人类的发展与能源、信息技术息息相关。随着人类开采进度的不断加快, 关乎人类生存命脉的化石能源也将在 21 世纪面临枯竭, 可再生能源被越来越多的人寄予厚望。除风能、太阳能等我们熟知的绿色可再生能源外, 还有一种清洁的、可再生的且取之不尽、用之不竭的能源——海洋波动能。海洋覆盖了超过地球 70% 的表面积, 海洋波动能储量巨大。但是因为海水波动低频的特点和能量收集技术的限制, 目前世界上对海洋能的利用还处在基础研究阶段。我国虽然拥有丰富的海洋能源, 但是至今还没有被有效地利用。自 2012 年王中林课题组研发第一台摩擦纳米发电机, 成功将机械能转化成电能后, 摩擦纳米发电机已成为新型能源和传感探测领域的焦点之一。与经典电磁发电机相比, 摩擦纳米发电机质量轻, 体积小, 价格低廉, 在低频下转换效率高, 能够使机械能高效率地转换成电能, 填补未来人类发展的巨大能源缺口。

摩擦纳米发电机也可以作为自驱动的传感器来探测由机械触发所产生的静态和动态过程的信息。其不仅在实验室中能够探测物体运动的速度、加速度、运动方向、起始点、终止点等物理信号, 而且对人们日常生活中较高的运动速度也能够精确测量, 如人体步行、骑行和汽车的行驶。这些自驱动的新型传感探测器件将成为构筑物联网的基本单元, 走进人们生活的各个方面, 使未来生活变得越来越便利。

摩擦纳米发电机与压电电子学效应问世至今, 相关的专著屈指可数。本书以李潇逸博士的科研工作为基础, 科学系统地介绍了摩擦纳米发电机在能源和传感领域的理论基础和潜在应用, 为海洋能源的大规模收集和各类传感器件的构建提出了不同思路, 为今后能源、防腐蚀、位移传感、光电探

测和国防等领域的科研工作者和研究生等提供了一份重要的参考资料和研究支持。

朱 静 清华大学材料学院

潘曹峰 北京纳米能源与系统研究所

2018年4月

摘要

社会经济的发展与信息能源密切相关。当今社会能源问题日益严重,所以对可持续能源的利用尤其重要。另一方面,随着物联网高速发展,传感器件必将影响生活的方方面面。摩擦纳米发电机能够有效地收集环境中的机械能,必将填补人类能源的巨大缺口,同时也能够成为自驱动传感器件。本书介绍了基于摩擦纳米发电机的新能源技术和各类传感器件的设计及应用。

本书设计了一种新型的摩擦纳米发电机,价格低廉、化学稳定性好、质量轻、体积小,依靠海水与其摩擦,将海洋中的机械能高效率地转换成电能,克服了传统电磁发电机笨重和昂贵的缺点,而且其能收集海水缓慢流动时的低频能量。其次,将FEP膜刻蚀有纳米线阵列增加摩擦面积,其输出性能均有2~3倍的提升。

摩擦纳米发电机能够从海洋环境中收集巨大的能量,并且这些能量能够直接应用于很多领域,如防止海洋环境中各种盐离子对金属的侵蚀作用等,而全球每年因腐蚀造成的损失达万亿元!于是本书设计了多种摩擦纳米发电机,其中最佳的输出性能为电流 $10\ \mu\text{A}$,电压 $200\ \text{V}$ 。另外,将摩擦纳米发电机组成能源收集阵列网络后输出性能显著提升。目前摩擦纳米发电机能够减少钢在盐水中80%的腐蚀。

摩擦纳米发电机不仅仅能够收集能量,同时也是传感探测器。本书设计的基于摩擦纳米发电机的位移传感器是一种自驱动传感器件,其不仅可在实验室条件下探测物体运动的速度、加速度、运动方向、起始点、终止点等物理信号,而且对生活中较高的运动速度,如人体步行、自行车还有汽车的速度都能够精确地测量。

本书还设计了基于硅基的柔性光电应力传感器。通过刻蚀得到不同高度的P型硅线阵列,再与N型ZnO组成LED发光阵列,采用柔性转移的方法,将硅线阵列剥离,改善了传统硅基器件易碎和间接带隙等问题。同时该柔性Si/ZnO阵列LED器件具有优异的柔性和稳定性。1000次弯曲和

制备 6 个月后,该器件还能正常工作。而且在相同的发光强度下,转移后的柔性 LED 器件的功率仅为面接触的 LED 器件的 8% 左右。当受到 65 MPa 的压强时其发光亮度能够增强 3 倍,于是可以反推出应力分布,该技术可以应用于触摸板技术、电子签名和智能皮肤等领域。

本书为海洋能源的收集和各类传感器件的构建提出了不同思路,可以在能源、防腐蚀、位移传感、光电探测和国防等领域得到广泛应用。

关键词: 摩擦纳米发电机; 传感器件; 压电光电子学效应; TENG; 硅线阵列

Abstract

Energy and information technology are related to the development of society. It is essential to develop sustainable energy due to the increasing energy crisis. Besides, with the speedy growth of Internet of Things, sensors will deeply affect all aspects of our life. Fortunately the triboelectric nanogenerators (TENGs) can harvest energy from the environment effectively, especially a huge number of energy in the ocean, which will fill the huge gap of the energy. Meanwhile TENGs could also be used as sensors, which are self-powered. We present the design and application of new energy technologies based on TENGs and various types of sensing devices.

We designed a novel type of nanowires modified TENGs to transfer the mechanical energy from the ocean to electrical energy. It is cheap, chemically stable, light in weight and small in size, comparing with the heavy and expensive shortcomings of traditional electromagnetic generators. It can collect low-frequency energy when the ocean flows slowly, in which conditional the traditional electromagnetic generator could not work effectively. The nanowires modified on the TENGs will largely increase the contact surface and then enhance the output performance by 2 ~ 3 times.

The energy collected by the TENGs has many applications, for example preventing the metal corrosion in the marine environment. The economic damage caused by corrosion can up to 1 trillion! We designed different structures of TENGs for protecting the metal corrosion. The best output of the TENGs is 10 μA and 200 V. In addition, numerous TENGs are fabricated to form a network to largely increase the output performance, and they can reduce 80% of the metal corrosion.

TENGs are not only energy collectors, but also can be used as sen-

sors. Here we design a TENGs based motion tracking sensor. It is self-powered and can detect speed, acceleration, moving direction, starting position, ending position and other physical signals. Meanwhile, it can accurately detect the speed of walking, biking and cars in our life.

We also present a flexible silicon based pressure sensor. The P-type Si wire arrays with different lengths can be fabricated by etching and then form the LED arrays with an N-type ZnO nanofilm. The LED array device can be transferred from the Si substrate. Therefore, a flexible LED array device made of Si-Microwires-ZnO-Nanofilm, with the advantages of flexibility, stability, light weight, and energy savings, is fabricated and can function as a strain sensor to demonstrate the two-dimensional pressure distribution. The flexible LED's intensity can be increased more than 3 times (under 65 MPa compressive strains) through piezo-phototronic effect. Additionally, the device is stable and energy saving. The flexible device can still work well after 1000 bending cycles or 6 months putted in the atmosphere, and the power supplied to the flexible LED array is only 8% of the power of the surface-contact LED. The promising Si-based flexible device has wide range application and may revolutionize the touchpad technology, electronic signature and smart skin.

We provide a novel method for harvesting the blue energy from the ocean and design various types of sensing devices, which can be widely used in energy, corrosion preventing, motion tracking sensing, pressure sensing and defense.

Key words: triboelectric nanogenerator; sensor; piezo-phototronic effect; TENG; Si wire array

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 摩擦纳米发电机简介	2
1.2.1 接触式摩擦纳米发电机	3
1.2.2 滑动式摩擦纳米发电机	4
1.2.3 单电极式摩擦纳米发电机	5
1.2.4 自由运动式摩擦纳米发电机	6
1.2.5 摩擦纳米发电机在传感领域的应用	7
1.3 压电电子学和压电光电子学简介	9
1.3.1 压电势和压电效应	9
1.3.2 压电电子学	10
1.3.3 压电电子学效应对金属-半导体的接触作用	11
1.3.4 压电电子学效应对 PN 结的作用	11
1.3.5 压电电子学在传感领域的应用	12
1.3.6 压电光电子学	13
1.3.7 压电光电子学效应在光电探测领域的应用	14
1.3.8 压电光电子学效应在发光二极管及光电应力传感领域的应用	14
1.3.9 压电电子学和压电光电子学的展望	14
1.4 选题思想和主要内容	15
第 2 章 基于摩擦纳米发电机的能源收集器设计与性能研究	17
2.1 引言	17
2.1.1 蓝色能源	17
2.1.2 传统海洋发电技术的不足	18
2.1.3 新型海洋发电技术	18

2.1.4	本章工作	19
2.2	基于单条式摩擦纳米发电机柔性能源收集器的设计与制备	20
2.2.1	实验材料及仪器	20
2.2.2	柔性能源收集器的制备	20
2.3	摩擦纳米发电机能源收集器的原理	21
2.4	单条式摩擦纳米发电机柔性能源收集器的性能研究	23
2.5	表面纳米结构对摩擦纳米发电机能源收集器输出性能的影响	24
2.6	基于摩擦纳米发电机能源收集器的应用示例	25
2.6.1	温度、湿度测量及计时器	26
2.6.2	驱动红外探测系统	27
2.6.3	摩擦纳米发电机在化学成分传感探测领域的应用	28
2.7	本章小结	30
第3章	基于多种结构摩擦纳米发电机金属防腐蚀系统的设计与性能研究	31
3.1	引言	31
3.2	金属防腐蚀方法和阴极保护原理	32
3.3	基于旋转式摩擦纳米发电机金属防腐蚀系统的设计与性能研究	33
3.3.1	实验材料及仪器	33
3.3.2	旋转式摩擦纳米发电机的设计和制备	33
3.3.3	旋转式摩擦纳米发电机的工作原理	34
3.3.4	旋转式摩擦纳米发电机的输出性能	36
3.3.5	基于旋转式摩擦纳米发电机金属防腐蚀系统的性能研究	37
3.4	基于浮标式摩擦纳米发电机金属防腐蚀系统的设计与性能研究	42
3.4.1	实验材料与仪器	42
3.4.2	浮标式摩擦纳米发电机的设计与制备	43
3.4.3	浮标式摩擦纳米发电机的工作原理	44