

FLEXIBLE MAGNETOELECTRIC
MATERIAL SYSTEMS:

SELF-POWERED SENSORS AND ENERGY HARVESTERS

柔性磁电材料体系： 自供能感知与能源俘获

苏 彬 ◎ 著

非外借



华中科技大学出版社

<http://press.hust.edu.cn>

柔性磁电材料体系： 自供能感知与能源俘获

苏 彬 著

华中科技大学出版社
中国·武汉

内 容 简 介

本书以华中科技大学苏彬教授近年来的研究成果为基础,系统地介绍了柔性磁电材料体系的概念、理论模拟、体系的三种工作原理及其在自供能感知与能源俘获领域的应用。首先,第1章介绍了柔性磁电材料体系的设计思路及其与国内外其他力电转换材料体系的比较。第2章介绍了利用 Ansys Maxwell 仿真软件对各种柔性磁电材料体系的力电转换性能进行理论计算的原则和方法。随后在第3~8章介绍了柔性磁电材料体系的三种工作原理及其典型器件。最后,第9、10章介绍了基于磁流体液滴的柔性磁电材料体系。其中,第8章内容应用于能源俘获领域,其余章节内容应用于自供能感知领域。本书涵盖了材料、工艺、器件应用等多方面内容,总结了著者2018年回国后最新的研究成果,既有理论分析,又有应用扩展。因此,本书可供各个工程领域人员阅读,亦可作为在校师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

柔性磁电材料体系:自供能感知与能源俘获/苏彬著. —武汉:华中科技大学出版社, 2023. 1

ISBN 978-7-5680-8850-3

I. ①柔… II. ①苏… III. ①柔性材料-磁性材料-研究 IV. ①TM271

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2022)第 240265 号

柔性磁电材料体系:自供能感知与能源俘获

苏 彬 著

ROUXING CIDIAN CAILIAO TIXI: ZIGONGNENG GANZHI YU NENGYUAN FUHUO

策划编辑:张少奇

责任编辑:罗 雪

封面设计:廖亚萍

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

电话:(027)81321913

武汉市东湖新技术开发区华工科技园

邮编:430223

录 排:武汉市洪山区佳年华文印部

印 刷:湖北新华印务有限公司

开 本:710mm×1000mm 1/16

印 张:12.25

字 数:213千字

版 次:2023年1月第1版第1次印刷

定 价:98.00元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究



前言

柔性磁电材料,既不同于柔性电子材料,又不同于柔性磁学材料,是将低杨氏模量的磁性物质和导电物质分散在柔性介质(如高分子聚合物)中的一类复合材料。与单一研究低杨氏模量导电材料的柔性电子学或低杨氏模量磁性材料的柔性磁学体系相比,柔性磁电材料体系着重于研究“磁性材料”与“导电材料”的协同作用。该体系利用外力作用下体系内“磁性部分”与“导电部分”之间相互作用的改变来实现力-电的转换,从而应用到自供能感知与能源俘获领域。因此,柔性磁电材料是一类具有独特设计思路和应用前景的复合材料。

将“二元协同”的理念用于这类新型复合材料体系的构筑,是著者在自己多年学术研究的基础上提出的。“二元协同”思想,最早来自道家老子的《道德经》,随后被江雷院士用于构筑特殊浸润性材料体系。著者在江雷院士课题组工作多年,一直期待将这一思想用于新型材料体系的构筑。磁与电的相互转换现象奠定了人类近两百年自然科学的基石。然而,在材料学领域,特别是最近二十年研究热点中的柔性复合材料体系,如何整体看待“磁性材料”与“导电材料”的协同作用还未见诸报道。基于这种思路,著者尝试将这两类材料的“二元协同效应”用于新复合材料体系的构筑,形成具有力-电转换功能的柔性器件。

从 1800 年伏打电池的发明到 1831 年法拉第发现电磁感应现象,基于硬质材料的电子学到电磁学的研究历经了 31 年的发展时间。基于软质材料的电子学,始于 1985 年德国通用电气公司的柔性电子皮肤,到著者于 2019 年提出柔性磁电材料体系,历经 34 年的发展时间。由此观之,自然科学历史的发展具有惊人的相似性和周期性。



本书共分十章,主要针对柔性磁电材料体系的概念、理论模拟、体系的三种工作原理及其在自供能感知与能源俘获领域的应用方面进行了系统的论述。本书反映了著者回国后最新的研究成果,这些成果是由著者及其团队数年坚持研究取得的。本书在撰写过程中,参考了本团队部分研究生的论文和成果,在此向这些研究生表示衷心感谢,特别感谢我的学生黄剑瑜博士、岳亚妹博士提供的帮助。由于本书是首次提出“柔性磁电材料体系”并进行论述的学术专著,有些研究工作还在继续之中,认识还在不断深化,对一些问题的理解还不够深入,加之作者的学术水平和知识面有限,因此书中的不足和缺陷在所难免,殷切地期望同行专家和读者批评指正。

2022 年 8 月于武汉



目录

第 1 章 绪论 /1

1.1 引言 /1

1.2 机电转换自供能传感器分类与存在的问题 /2

1.2.1 基于压电效应的自供能传感器 /2

1.2.2 基于摩擦电效应的自供能传感器 /4

1.2.3 基于电磁感应效应的自供能传感器 /6

1.2.4 机电转换自供能传感器存在的问题 /8

1.3 柔性磁电材料体系的设计原理及分类 /9

1.4 柔性磁电材料体系的研究进展 /12

1.5 柔性磁电材料体系面临的挑战 /17

第 2 章 柔性磁电材料体系 Ansys Maxwell 数值仿真分析 /18

2.1 引言 /18

2.2 磁粉/聚合物复合材料体系有限元等效模型的建立 /19

2.3 有限元仿真等效模型的验证 /28

2.3.1 准确性验证 /28

2.3.2 形状适用性验证 /31

2.4 有限元仿真等效模型对磁电传感器参数的优化设计 /33

2.4.1 磁性颗粒粒径对输出电压的影响 /33

2.4.2 磁性颗粒粒子数对输出电压的影响 /36

2.4.3 磁性单元和导电单元之间的距离对输出电压的影响 /39

2.5 磁粉/聚合物复合体系的仿真模拟规律小结 /40



第 3 章 基于磁材料形变的磁电复合块体	/41
3.1 磁电软复合块体传感器的设计与制备	/41
3.2 实验测试仪器与方法	/42
3.3 磁电软复合块体传感器的形貌结构表征	/43
3.4 磁电软复合块体传感器的力-电转换机理	/45
3.5 材料与器件的结构参数对力-电转换性能的影响	/48
3.6 磁电软复合块体传感器的自供能传感性能	/52
3.7 磁电软复合块体传感器阵列	/53
3.8 磁电软复合块体传感器在智能停车监控系统上的应用	/55
第 4 章 基于磁材料形变的磁电复合仿默克尔小体	/57
4.1 磁电复合仿默克尔小体传感器的设计与制备	/57
4.2 实验测试仪器与方法	/58
4.3 磁电复合仿默克尔小体传感器的数值仿真建模	/58
4.4 磁电复合仿默克尔小体传感器的形貌结构表征	/61
4.5 磁电复合仿默克尔小体传感器的力-电转换机理	/62
4.6 材料与器件的结构参数对力-电转换性能的影响	/65
4.7 磁电复合仿默克尔小体传感器在机器人触觉传感上的应用	/69
第 5 章 基于导电材料形变的液态金属基柔性磁电薄膜	/72
5.1 GLMA 基柔性磁电薄膜的设计与制备	/72
5.2 实验测试仪器与方法	/73
5.3 GLMA 基柔性磁电薄膜的形貌结构表征	/73
5.4 GLMA 基柔性磁电薄膜的力-电转换机理	/75
5.5 材料与器件的结构参数对力-电转换性能的影响	/79
5.6 GLMA 基柔性磁电薄膜的应力感知性能	/83
5.7 图案化 GLMA 基柔性磁电薄膜传感器	/85
5.8 GLMA 基柔性磁电薄膜在可穿戴感知上的应用	/87
第 6 章 基于导电材料形变的全柔性碳纤维织物基磁电体系	/88
6.1 碳纤维织物基磁电传感器件的设计与制备	/88
6.2 碳纤维织物与软磁复合物的形貌结构表征	/91
6.3 碳纤维织物基磁电传感器件的力-电转换性能及其机理	/93
6.4 软磁复合物和碳纤维织物的参数对力-电转换性能的影响	/96
6.4.1 软磁复合物的磁含量对力-电转换性能的影响	/96

6.4.2	软磁复合物的内径对力-电转换性能的影响	/97
6.4.3	碳纤维织物的厚度对力-电转换性能的影响	/99
6.4.4	碳纤维织物基磁电传感器的组装方式对力-电转换性能的影响	/100
6.5	全柔性碳纤维织物基磁电体系的高化学稳定性	/101
6.5.1	碳纤维织物基磁电传感器件在酸性环境下的稳定性	/101
6.5.2	碳纤维织物基磁电传感器件在碱性环境下的稳定性	/101
6.6	碳纤维织物基磁电传感器件在软体机器人上的应用	/103
6.6.1	碳纤维织物基全柔性软体机器人的设计	/103
6.6.2	碳纤维织物基全柔性软体机器人的充磁方式	/104
6.6.3	碳纤维织物基全柔性软体机器人的运动模式	/104
6.6.4	碳纤维织物基全柔性软体机器人的感知和识别功能	/105
6.6.5	碳纤维织物基全柔性软体机器人的感知-识别-运动一体化能力	/105
6.6.6	碳纤维织物基全柔性软体机器人在水下酸性和碱性环境中的应用	/107
第7章	基于磁电材料相对距离变化的超疏水磁电体系	/108
7.1	超疏水液滴磁电发电机的设计、制备与标准	/108
7.2	超疏水液滴磁电发电机的形貌结构表征	/109
7.3	超疏水液滴磁电发电机的力-电转换机理	/113
7.4	材料与器件的结构参数对力-电转换性能的影响	/116
7.5	超疏水液滴磁电发电机收集水滴的重力势能和集水应用	/118
第8章	基于磁电材料相对距离变化的柔性磁电织物体系	/121
8.1	磁性织物的织造与磁化	/122
8.1.1	磁性纱线的大规模制备	/122
8.1.2	磁性织物的织造过程	/122
8.1.3	磁性织物的磁化过程	/122
8.2	磁性织物的分析表征	/124
8.2.1	磁性织物的纺织性能测试	/124
8.2.2	磁性织物的磁性测试	/126
8.3	磁性织物的力-电转换性能测试	/127
8.3.1	磁性织物的力-电转换性能测试平台的搭建	/127



8.3.2	不同参数对柔性磁电式织物发电体系电学性能的影响	/127
8.4	利用磁性织物制备磁电式发电衣物	/131
8.4.1	磁电式发电衣的缝制过程	/131
8.4.2	发电衣的电学性能	/132
8.4.3	发电衣的仿真模拟	/132
8.5	磁电式发电衣为可穿戴电子设备供能	/135
8.5.1	磁电式发电衣为小型用电器供电	/135
8.5.2	磁电式发电衣为超级电容充电	/136
8.5.3	磁电式发电衣和超级电容为对讲机供电	/137
8.5.4	磁电式发电衣和超级电容为智能手环充电	/137
第9章	基于外力驱动磁流体移动的仿鲨鱼皮水下超疏油磁电体系	/139
9.1	水下超疏油磁电俘能器件的设计、制备与表征	/140
9.2	仿鲨鱼皮3D打印样品的形貌结构表征	/142
9.3	样品表面对磁流体黏附性的表征	/144
9.4	仿鲨鱼皮表面的结构参数对水下超疏油和减阻性能的影响	/146
9.4.1	鳞片上相邻肋条之间的距离对水下超疏油和减阻性能的影响	/147
9.4.2	鳞片间的垂直(y轴)分布距离对水下超疏油和减阻性能的影响	/147
9.4.3	鳞片的倾斜角度对水下超疏油和减阻性能的影响	/150
9.5	水下超疏油磁电俘能器件的力-电转换性能及其机理	/153
9.5.1	水下超疏油磁电俘能器件的力-电转换性能	/153
9.5.2	水下超疏油磁电俘能器件的力-电转换机理	/155
9.6	磁电俘能器件的结构参数对力-电转换性能的影响	/158
9.7	水下超疏油磁电俘能器件在收集滑动机械能上的应用	/160
第10章	基于磁流体的仿荷叶超疏水磁电体系	/163
10.1	仿荷叶超疏水磁流体发电机的制备与仿真建模	/163
10.2	仿荷叶超疏水磁流体发电机的形貌结构表征	/165
10.3	仿荷叶超疏水磁流体发电机的力-电转换机理	/166
10.4	材料与器件的结构参数对力-电转换性能的影响	/171
10.5	仿荷叶超疏水磁流体发电机用于收集波浪能	/177
参考文献		/179



第 1 章 绪论

1.1 引言

随着现代信息技术的快速发展,人类文明已经进入了万物相联、数据爆炸的物联网时代。传感器技术作为现代信息技术的源泉,在物联网应用中发挥着关键作用。传感器是获取大自然信息的最主要的设备之一,它为一些极端条件、特殊环境以及人类无法进入的空间提供了有效的信息检测方式,服务于石油勘测、环境监测、航空航天电子、医疗安全等社会生活和国家安全领域^[1]。新型传感器的研究已经关系到未来数字经济与智能产业化发展。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要》明确指出,聚焦高端芯片、操作系统、传感器等关键领域,推动传感器等技术创新^[2]。目前,全国多个省/市的十四五规划纲要同样要求加大传感器的研发和相关技术攻关力度,进一步扩展传感器的智能化和规模化应用^[3]。美国、欧盟和日本等也相继出台相关政策,意在大力推动传感器的发展和应用^[4-7]。

物联网的建立使得无线传感网络迅速兴起并发展^[8]。无线传感网络中常用的低功耗电子设备和无线传感器通常由电池如铅酸电池、锂离子电池、镍氢电池或锌汞电池等进行供能。然而,这些电池的电量和寿命有限,使用一段时间后将废弃,严重影响了使用的便捷性并提高了其使用成本,并且废旧电池还会污染环境^[9]。更为重要的是,一些传感设备常常位于较为偏远的位置,如海面上、太空天体表面以及人体内的植入传感器。这些特殊的应用场景使得对传感器中电池的更换/充电变得复杂、低效,甚至不可能(见图 1-1)。为了解决这些问题,自供能技术,也被称作能量俘获技术^[10],被学者提出。自供能技术是传感器从周围环境中收集能量并为其自身提供能源的一类新兴技术。周围环境能源包括太阳辐射、风、振动、磁场以及人体运动产生的机械能等。理论上这些可再生环境能源可以提供无穷无尽的能量来驱动各种传感系统,这为解决适



用于特殊应用场景传感器供能的难题提供了有效的解决方案。

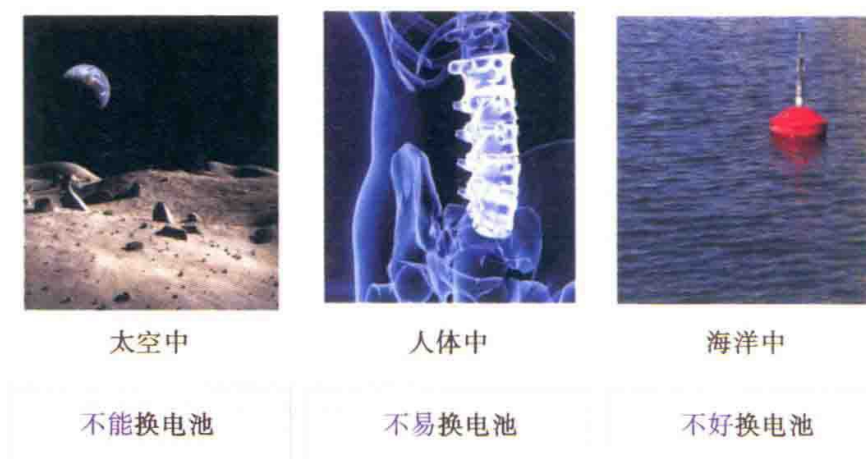


图 1-1 特殊应用场景中的传感器。电池更换困难,需要开发自供能力-电转换体系

1.2 机电转换自供能传感器分类与存在的问题

为了制备不需要电池的自供能应力感知器件,人们不断地探索开发各种清洁的能源替代技术,如太阳能光伏、热电、燃料电池等方案,其中每种方案的优缺点可以在已发表的综述文章^[11-13]中查找到,这些方案不是本书的讨论重点。本书着重讨论日常生活环境中存在的各种各样的零散机械能,例如震动、微风、生物活动、水流、波动等的能量,通过自供能感知与能源俘获器件,从而实现零散机械能的收集与利用。这类零散机械能的收集、转换、存储与利用技术是新一代清洁能源技术,将促进绿色可再生能源高效利用的革命性创新,推动相关材料、器件与产业的技术发展。目前主要通过以下三种基本原理来转换/俘获机械能:压电效应、摩擦电效应和电磁感应效应^[14-16](见图 1-2)。基于这三种原理的能量转换/俘获器件有其各自的特点和应用场景。

1.2.1 基于压电效应的自供能传感器

基于压电效应的自供能传感器在受到外部压力时,使压电材料发生形变,在材料内部发生极化并在表面两端产生电势,能将外部施加的力根据一定规律转换成电压信号,构建力与电压的规律关系,进而测量施加力的大小。压电应变常数(d_{33} 和 d_{31})与机电耦合系数(K)用于反映压电器件的力-电转换能力。

目前所用的压电材料可以分为无机压电材料、压电聚合物和压电复合物三

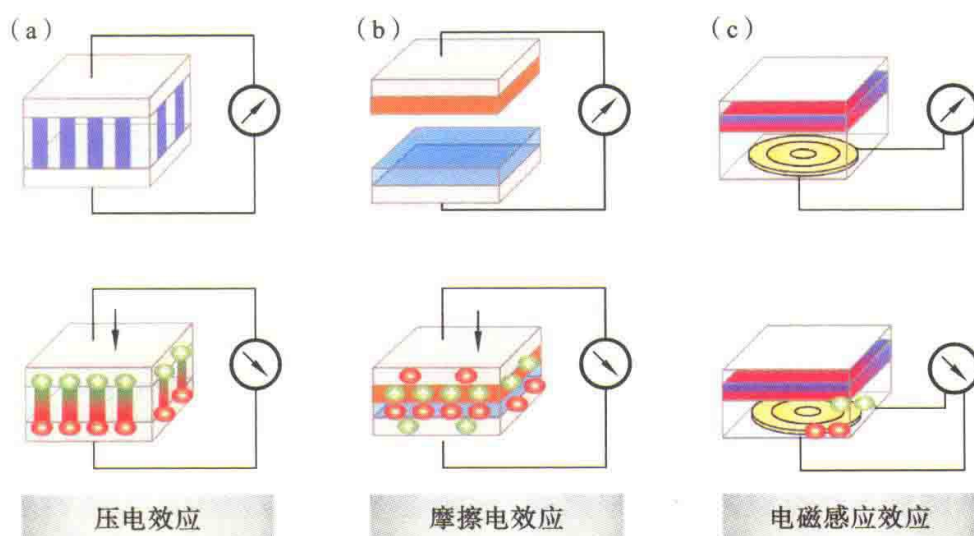


图 1-2 三种具有力-电转换功能的传感器件工作原理。(a) 基于压电效应的力-电转换机理;(b) 基于摩擦电效应的力-电转换机理;(c) 基于电磁感应效应的力-电转换机理

类。其中,无机压电材料又可分为压电单晶和压电陶瓷材料。压电单晶,如最常见的氧化锌(ZnO)材料,由于其具有压电常数大、环境友好和带隙宽等特点,已经被广泛用于自供能传感器^[17-19]。与压电单晶材料相比,压电陶瓷是指由许多具有随机晶体取向的小晶体组成的压电多晶体,在使用前通常需要通过极化过程来增强压电特性,主要包括锆钛酸铅陶瓷(PZT)、钛酸钡(BaTiO_3)和钡酸盐等。压电聚合物,主要包括聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物聚偏氟乙烯-三氟乙烯(P(VDF-TrFE)),既具有柔韧性好、质量轻、易于加工等优势,但又存在压电应变常数小、极化电场强度高等问题^[20,21]。为了同时获得压电常数大、柔性好、易加工的材料,通常将压电聚合物与无机压电材料进行复合,制备具有协同效应的压电复合物,如 PZT/PVDF 等^[21]。

研究学者报道了多种策略,包括对压电材料进行化学掺杂、构建纳米阵列微结构、表面钝化和构建异质结构等,用于增强自供能传感器的力-电转换能力^[22]。氧化锌(ZnO)的掺杂可分为 n 型掺杂和 p 型掺杂。n 型掺杂,可以改变晶格畸变,增大压电系数,从而改善其输出性能。p 型掺杂可以降低自由电子的屏蔽效应。Jin 等人^[23]制备了一系列金属掺杂 ZnO 材料,以 PVDF 为基底,制备了 ZnO-PVDF 薄膜,并探究不同金属掺杂对 ZnO 的形貌和自供能传感器的电输出性能的影响。该研究发现,经过锂(Li)金属掺杂后,Li-ZnO 基自供能传感器展现出最佳的电输出性能,平均电压可以达到 3.43 V,是无金属掺杂的



ZnO 基自供能传感器的 9 倍。Li-ZnO 基自供能传感器不仅能用于可穿戴设备以识别不同的手势,而且能在 2 Hz 的手指敲打频率下给电容器充电,并点亮二极管,展现出较高的力-电转换能力。此外,构建纳米阵列结构可以使表面电荷进行有效分离,从而增强压电效应。

Anand 等人^[24]分别制备了随机排布和垂直阵列排布的 ZnO 纳米棒,并探究阵列的结构排布对自供能传感器的力-电转换性能的影响。将这两种排布不同的 ZnO 纳米棒分别与 PVDF 复合,制备了两种 PVDF-ZnO 复合薄膜。研究表明,具有垂直阵列排布的 ZnO 纳米棒结构的自供能传感器具有最佳的输出电压,为 46.64 V,是随机排布的 ZnO 纳米棒结构的自供能传感器的 7 倍多。构建异质结构也是提升自供能传感器力-电转换性能的有效方法。Yin 等人^[25]设计并制备了具有氧化镍-氧化锌(NiO-ZnO)异质结构的自供能传感器,发现 NiO-ZnO 异质结构能在界面处形成稳定的 p-n 结,并降低屏蔽效应,从而提高自供能传感器的力-电转换性能。相比无异质结构的自供能传感器,具有 NiO-ZnO 异质结构的自供能传感器的输出电压可以达到 430 mV,是无异质结构的自供能传感器的 21 倍。Han 等人^[26]报道了通过钝化缺陷位点的方法来提高自供能传感器的力-电转换能力的工作。该工作研究了钝化二硫化钼(MoS_2)中的 S 空位对自供能传感器性能的影响。结果表明,钝化 MoS_2 中的 S 空位可以减少载流子和有效地降低屏蔽效应。在最佳条件下,经 S 钝化后的单层 MoS_2 基自供能传感器能输出 22 mV 的峰值电压和 0.73 pW 的峰值功率,分别是未钝化单层 MoS_2 基自供能传感器的 2 倍和 10 倍。

为了将多种力转换成电信号,扩大自供能传感器的应用范围,研究学者设计了多种结构,包括平行板结构、双拱形结构、管状压电结构、叉指电极结构、三电极结构、织物结构等^[27]。目前自供能传感器的应用非常广泛,如航空航天领域的智能传感,机械工程领域的开关、加速度计等,土木工程领域的振动检测等,医学领域的医用传感器件和交通领域的车速监测和重量测试等^[28]。

1.2.2 基于摩擦电效应的自供能传感器

基于摩擦电效应的自供能传感器在受到外部压力时,摩擦材料之间会彼此接触并发生摩擦。由于摩擦材料对电子的亲合力不同,电子在摩擦材料间转移,使两种摩擦材料分别带等量异号电荷。通过静电感应,在外部电极产生感应电压,能将外部施加的力根据一定规律转换成电压信号,构建力与电压的规律关系,进而测量施加力的大小。自 2012 年王中林院士团队^[29-31]提出自供能传感器以来,经过十年的发展,自供能传感器可以将各种力转换成电信号并进

行识别和监测,如监测手腕上的脉搏跳动,监测人的各种运动状态。此外,其还可以将环境中的机械能(风力、水滴、水流和波浪等的机械能)转换成电能,并通过电容器和电池将转换的电能储存起来,在能源收集领域中展现出广泛的应用前景^[32-34]。

自供能传感器由摩擦材料与电极组成,其工作模式可以分为四种,分别为垂直接触模式、滑动模式、分离模式和单电极模式。摩擦材料十分广泛,从物质的形态来分,包含了固、液和气三种,空气和液滴也能进行摩擦,然后将外力转换成电能。

随着纳米发电机的快速发展,研究学者提出多种策略用于提高自供能传感器的力-电转换能力,包括材料的选择、材料微结构的构建、材料的杨氏模量选择、电子/离子的注入、等离子体表面处理和化学掺杂等。自供能传感器的机理是在摩擦过程中,不同摩擦材料对电子的亲合力不同,导致电子发生转移。因此选用两种对电子的亲合力差别大的摩擦材料,能有效提高自供能传感器的力-电转换能力。Gooding 等人^[35]总结了不同摩擦材料对电子的亲合力。目前常用的摩擦材料聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene (PTFE)),正是因为其对电子的亲合力强,在与电正性摩擦材料的摩擦过程中会发生更多的电子转移,从而提高了力-电转换性能。

在摩擦材料上构建微结构可以增大摩擦材料之间的有效接触面积,进而提高表面电荷的密度。材料表面的微结构可以进一步分为形貌结构(金字塔阵列、圆顶阵列、波浪结构、互锁结构等)、多孔结构和纤维/织物结构等。Yao 等人^[36]设计了具有互锁微结构的摩擦层,用于增强自供能传感器的力-电转换性能。相比于平坦的摩擦层,由具有互锁微结构的摩擦层组装而成的自供能传感器在相同条件下,输出电压提高了 14 倍。具有最佳微结构的摩擦层的自供能传感器可以整合到机械手上,用于识别机械手的弯曲程度和物体表面的粗糙度。Fan 等人^[37]通过模板法分别制备了表面具有直线阵列、立方体阵列和金字塔阵列结构的摩擦材料,并研究不同的微结构形貌对自供能传感器的力-电性能的影响。其结果表明,具有金字塔阵列结构的摩擦材料组成的自供能传感器展现出最大输出电压,达 18 V。Chen 等人^[38]将介电材料整合到聚二甲基硅氧烷(PDMS)材料上,制备了具有多孔结构的摩擦材料,用于提升自供能传感器的力-电转换性能。其中,介电材料可以提高摩擦材料的介电常数,而多孔结构增大了 PDMS 膜的比表面积和减小了 PDMS 膜的厚度,两者的共同作用提高了摩擦材料的表面电荷密度。在最佳的介电常数和孔隙率下,自供能传感器的瞬



时功率达到 6.47 W/m^2 ，其功率比由单纯的 PDMS 膜制备的自供能传感器提高了 5 倍。Zhao 等人^[39]通过纺织技术制备了三种具有不同编织结构的自供能传感器，研究编织结构对自供能传感器的力-电转换性能的影响。实验结果表明，在 $5 \sim 25 \text{ kPa}$ 的压力范围内，具有机织结构的自供能传感器展现出最佳的力-电转换性能，灵敏度为 0.51 V/kPa 。

Shin 等人^[40]通过化学掺杂方法分别在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 表面掺杂不同的卤素官能团和在不同的基底表面掺杂氨基官能团。结果表明，在 PET 表面掺杂卤素官能团后，材料表面呈现电负性，且掺杂氯元素后材料的电负性最强，而在不同基底表面掺杂氨基官能团后，材料表面呈现电正性，在聚醚酰亚胺 (PEI) 基底表面氨基官能团以支链形式排布的材料具有最大的电正性。选用电负性最强和电正性最强的两种摩擦材料而制备的自供能传感器展现出最佳的力-电转换性能，其功率密度可以达到 55 W/m^2 ，比由电负性最弱和电正性最弱的两种摩擦材料组装的自供能传感器的功率密度高出两个数量级。Wang 等人^[41]制备了具有纳米结构的摩擦层，然后在摩擦层相互接触的条件下，对上下两端电极施加时长为 1 h 的 10 kV 电压，对自供能传感器注入电荷。结果表明，注入电荷能使自供能传感器的电荷密度提升 53%，其输出的电压能达到 1008 V 。此外，Wang 等人^[42]通过对自供能传感器的介电层表面进行离子注入，提高了自供能传感器的表面电荷密度，从而进一步提高了自供能传感器的力-电转换能力。结果表明，在表面注入离子后，自供能传感器的开路电压从 200 V 提升至 1000 V ，短路电流密度从 18 mA/m^2 提高至 78 mA/m^2 。随着自供能传感器的快速发展，自供能传感器的应用范围不断扩大，包括多种传感和能量收集领域，如可穿戴传感、风/水/波浪等能量收集等。

1.2.3 基于电磁感应效应的自供能传感器

电磁感应效应由法拉第最早发现并提出，其核心是穿过闭合回路的磁通量发生变化时回路中将产生感应电动势^[43]。电磁感应理论为“磁生电”现象提供了可靠的理论基础，同时也为可穿戴自供能器件的发展开辟了新的方向^[44]，在实用方面具有重要的意义。根据法拉第电磁感应定律，产生的电动势可采用以下公式计算^[16]：

$$E = -N \cdot \frac{\Delta\Phi}{\Delta t} = -\sum_{i=1}^N \frac{\Delta\Phi_i}{\Delta t} = -\sum_{i=1}^N \frac{\Phi_{i\text{after}} - \Phi_{i\text{before}}}{\Delta t}$$

式中： E 为输出电压 (单位为 V)； N 为闭合线圈的匝数； $\Delta\Phi$ 为穿过闭合线圈的磁通量的变化； Δt 则为磁通量发生变化所消耗的时间。

由法拉第电磁感应定律可知,穿过闭合线圈的磁通量发生变化,就可以产生感应电动势^[45],而磁通量的变化既可以由磁性材料或闭合线圈发生相对形变引起,也可以由材料与闭合线圈发生相对位移而引起。因此,与压电和摩擦电材料相比,电磁材料就具有了一项独特优势:材料本身与外界不需要发生挤压等相对接触,只要磁性物质与闭合线圈的相对位置发生变化,就能够产生感应电动势。因此利用电磁材料来收集人体运动中的生物机械能是一种理想的选择。在此之后,科研人员就开始了各类电磁式发电机的研究工作。

早期研究人员研制出多种类型的电磁式发电机,如将硬质磁铁固定在织物中^[46],或是固定在中空的球体或管状物内^[47],从而实现将人体运动中的生物机械能收集起来并转换为电能。如 Park 等人就利用压缩弹簧、钕铁硼磁体和导电铜线圈,制备了一种小型电磁式发电机^[48](见图 1-3(a))。他们将两个圆柱形钕铁硼磁体分别与两个螺旋弹簧相连接,然后将弹簧分别固定在一个体积为 3.9 cm^3 的圆筒顶部和底部,使得磁体在弹簧的作用下分别悬浮于圆筒内部的上下两端。之后他们在圆筒外侧缠绕导电铜线以组成闭合线圈,线圈缠绕的位置与磁体保持一致,再将一个非磁性球体放置在圆筒的中心位置。制备完成后,当以一固定的频率往复摇动该圆筒时,圆筒内的球体会规律地撞击两端的钕铁硼磁体并使其往复移动,从而在闭合线圈内产生感应电动势。经过测试,当研究人员携带这种电磁式发电机走路和慢跑时,分别能够产生 $32\text{ }\mu\text{W}$ 和 $78\text{ }\mu\text{W}$ 的平均输出功率。

为了尽可能多地利用人体在运动时产生的机械能,2008 年 Donelan 等人^[44]开发了一种生物力学能量俘获装置(见图 1-3(b))。这种能量俘获器安装在膝盖处,在摆动阶段结束时有选择地进行发电,从而帮助关节减速。受试者每条腿上各戴一个装置行走时,平均产生 5 W 的电能,约为鞋上装置的 10 倍。获取产生 1 W 电所需的额外代谢能量的成本不到传统人力发电的八分之一,这使得这种方法非常适合为电动义肢和其他便携式医疗设备充电。2013 年 Rao 等人^[49]利用 3D 打印技术研究出了一种具有球形结构的电磁式纳米发电机,他们将一直径为 1.27 cm 的球形钕铁硼磁体放置在由尼龙塑料打印而成的空心圆球内,然后在圆球外缠绕导电铜线以组成闭合线圈。得益于独特的结构设计,这种电磁式纳米发电机可以同时收集多个运动方向上的机械能并将其转换为电能。他们将此发电机固定在人体脚踝上,并分别测得人在慢跑和骑车等不同运动状态下的电学输出性能。测试后发现,当研究人员分别骑车、步行和慢跑并持续 10 min 时,该电磁式发电机会分别产生 20 mJ 、 40 mJ 和 142 mJ 的能

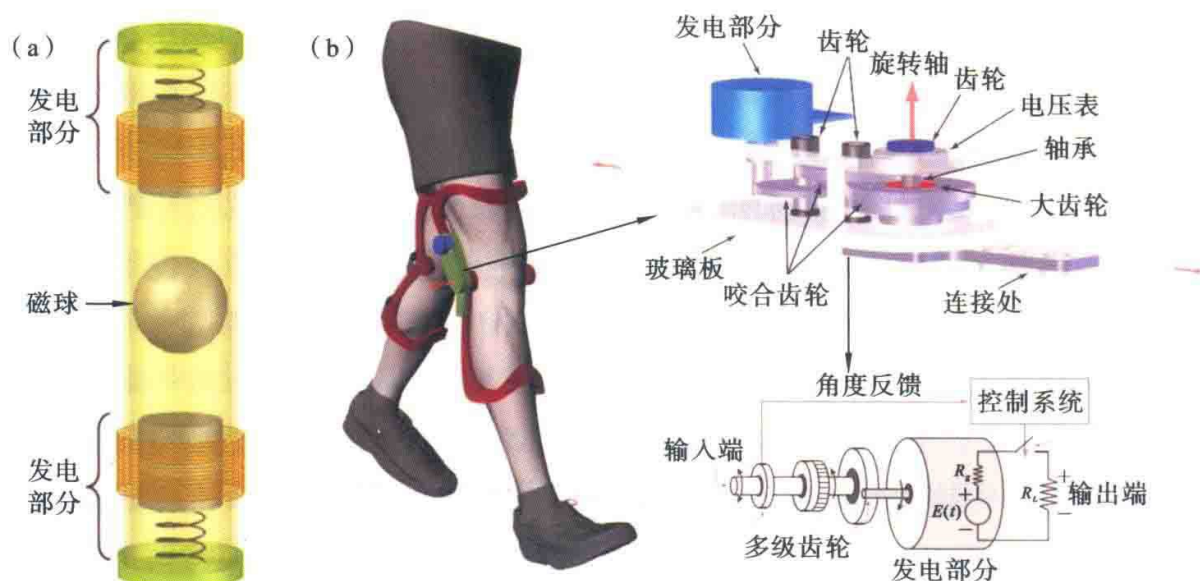


图 1-3 两种典型的基于电磁材料的俘能器件^[44,48]

量输出。类似地,Liu 等人^[50]将两块直径为 3 mm 的线圈和圆盘形磁体分别固定在一丙烯酸玻璃管内侧两端处,然后在玻璃管内侧中心处放置一直径为 6 mm 的圆盘形磁体,并在玻璃管外侧缠绕导电线圈,从而制得了一种非线性电磁式发电机。当测试人员以 6.7 Hz 的频率往复摇动玻璃管时,这种电磁式发电机能够产生 568.66 μW 的输出功率。

1.2.4 机电转换自供能传感器存在的问题

表 1-1 总结了上述三种机电转换自供能传感器的优点与缺点。虽然压电材料和摩擦电材料可以有效收集各种闲散机械能,但是存在如下两个重要问题:

(1) 高内阻导致的低电流输出。大多数商用电子设备的阻抗通常只有几欧姆到几千欧姆,远低于现有压电材料的阻抗(数百万欧姆)。即使压电/摩擦电材料产生数百伏的电压,其高内阻和低外阻抗的不匹配问题也限制了其可用的电流输出^[51,52]。因此迫切需要建立一种低内阻的机电转换方式。

(2) 压电/摩擦电材料在工作时必须要有按压等外界接触才能将机械能转换为电能,故容易引起材料损耗。同时,其力电转换产生的表面电荷在样品表面,受限于表面电荷密度以及周围环境条件,如湿度、灰尘等。

与压电和摩擦发电器件相比,磁电器件自身内阻小(几欧姆到几千欧姆),因此具有输出电流大、不受湿度影响等优点,但同时存在输出电压低,器件体积大、硬质和笨重的问题。