

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MECHANIKY TĚLES, MECHATRONIKY A BIOMECHANIKY

INSTITUTE OF SOLID MECHANICS, MECHATRONICS AND BIOMECHANICS

VÝVOJ NANOVLÁKNOVÉHO PVDF SENZORU

DEVELOPMENT OF PVDF NANOFIBERS SENSOR

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

Bc. Matyáš Klásek

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR doc. Ing. Zdeněk Hadaš, Ph.D.

BRNO 2020



Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav mechaniky těles, mechatroniky a biomechaniky
Student:	Bc. Matyáš Klásek
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Mechatronika
Vedoucí práce:	doc. Ing. Zdeněk Hadaš, Ph.D.
Akademický rok:	2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vývoj nanovláknového PVDF senzoru

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem práce je analyzovat aplikace s PVFD nanovlákny a navrhnout senzorickou strukturu, která má potenciál efektivně převádět deformaci na elektrický signál. Návrh senzoru aktivně využívá nanovláknové PVDF vrstvy, které aktivně vytvářejí elektrický signál.

Cíle diplomové práce:

- 1) Rešerše snímacích vrstev pro aktivní snímaní vibrací založená na PVDF vrstvách.
- 2) Návrh struktury snímače vzhledem k požadovaným parametrům.
- 3) Analýza odezvy výstupního napětí.
- 4) Návrh konstrukce senzoru s PVDF nanovlákny.
- 5) Integrace struktury do strojní součásti.

Seznam doporučené literatury:

PRIYA, S. a D. J. INMAN, ed., Energy Harvesting Technologies. Boston, MA: Springer US 2009.

BATRA, A. K. a A. ALOMARI, 2017. Power Harvesting via Smart Materials. B.m.: SPIE.

BOWEN, C. R., H. KIM, P. M. WEAVER a S. DUNN, 2014. Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. Energy & Environmental Science. 7(1), 25.

ZAMPETTI, E., A. BEARZOTTI a A. MACAGNANO, 2014. Flexible Piezoelectric Transducer Based on Electrospun PVDF Nanofibers for Sensing Applications. Procedia Engineering [online]. 87, 1509–1512. ISSN 18777058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2014.11.585 Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Jindřich Petruška, CSc. ředitel ústavu doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D. děkan fakulty

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá využitím nanovláken PVDF jako aktivní vrstvy vytvářející elektrický signál ve snímači. V práci je popsán PVDF a elektromechanické jevy, které s ním souvisejí. Je provedena rešeršní studie dosavadních aplikací nanovláken, na základě které je navržen snímač událostí využívající triboelektrický jev a elektrostatickou indukci. Dále je experimentálně ověřena elektrická odezva vrstev a vytvořen a implementován algoritmus sloužící k detekci a počítání napěťových pulzů. Nakonec je navržen způsob integrace snímače do kolejiště za účelem detekce průjezdu vlakových náprav.

Klíčová slova

Smart materiály, PVDF, nanovlákna, triboelektrický jev, piezoelektrický jev, senzor, detekce pulzů

Abstract

This diploma thesis deals with the feasibility of using PVDF nanofibers as an active sensor layer generating electrical signal. PVDF and related electromechanical effects are described. A research study is conducted regarding existing PVDF nanofiber applications and based on it, an event sensor design utilizing triboelectric effect and electrostatic induction is proposed. The electrical response of the layers is experimentally investigated and a pulse detection algorithm is conceived and implemented. Finally, a way of integrating the sensor into a rail track is proposed.

Keywords

Smart materials, PVDF, nanofibers, triboelectric effect, piezoelectric effect, sensor, pulse detection

Bibliografická citace

KLÁSEK, M. Vývoj nanovláknového PVDF senzoru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2020. 64 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Zdeněk Hadaš, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem Vývoj nanovláknového PVDF senzoru vypracoval samostatně pod vedením doc. Ing. Zdeňka Hadaše, Ph.D. s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu použitých zdrojů.

V Brně, 26. června 2020

Bc. Matyáš Klásek

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Zdeňku Hadašovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci.

Obsah

1	Úvod11			
2	Ele	ktro	omechanické jevy	12
	2.1	Pi	ezoelektrický jev	12
	2.1	.1	Princip	12
	2.1	.2	Piezoelektrické materiály	13
	2.1	.3	Piezorezistivní jev	14
	2.1	.4	Pyroelektrický jev	14
	2.2	El	ektrostrikce	15
	2.3	Tr	iboelektrický jev	16
	2.3	5.1	Triboelektrické řady	17
	2.3	8.2	Aplikace triboelektrického jevu	18
3	Pol	y(v	inyldendifluorid) – PVDF	20
	3.1	K	opolymery PVDF	20
	3.2	Po	olymorfismus PVDF	21
	3.3	Zí	ískávání β-fáze PVDF	22
	3.3	3.1	Tah	22
	3.3	3.2	Pólování	23
	3.4	1	Electrospinning	24
4	Re	šerš	e aplikace nanovláken PVDF v senzorice	
	4.1	V	ysvětlení použitých zkratek	
	4.2	SI	HM snímač na jednostranně vetknutém nosníku	
	4.3	Pı	užný taktilní sensor	
	4.4	Pı	ružný tlakový senzor	
	4.5	U	ltracitlivý ohybový snímač k monitorování dechu	
	4.6	Μ	MG snímač pro rehabilitační exoskelet	
	4.7	Н	ybridní generátor do boty	
	4.7	7.1	TPNG pro monitorování pohybů	
5	Zh	odn	ocení a návrh snímače	35
	5.1	P	racovní režim	35
	5.2	P	rotičlen k PVDF	35
	5.3	S	truktura snímače	36
	5.4	K	onstrukce snímače	
6	An	alý	za odezvy	40
	6.1	Е	xperimentální soustava	40

6.2	PVDF x elektroda	
6.3	Nylon (PA6) x elektroda	
6.4	PVDF x PA6	
6.5	PVDF+PA6 x elektroda	
6.6	Shrnutí	
7 D	etekce pulzů	
7.1	Popis funkce algoritmu	
7.2	Implementace algoritmu	
8 In	tegrace do kolejiště	
9 Za	ávěr	
Sezna	m použité literatury	
Sezna	m obrázků	61
Sezna	m použitých symbolů a zkratek	

1 Úvod

Chytré neboli SMART, materiály se uplatňují stále častěji v senzorech, aktuátorech a miniaturních generátorech. Jejich klíčové vlastnosti se nestále daří zlepšovat a jejich cena je zpravidla nižší než cena alternativních řešení. S pokračujícím prostupováním mikroelektroniky do všech oblastí života se dá očekávat, že jejich význam do budoucna pouze poroste.

Jedním z takových materiálů je také již dlouho známý polymer polyvinylidendifluorid, označovaný obvykle zkratkou PVDF. Kromě toho, že má tento polymer užitečné tepelné, chemické, mechanické i elektrické vlastnosti, má velký potenciál pro aktivní využití několika elektromechanických jevů, díky kterým je spousta materiálů "chytrá".

PVDF ve formě tenkých fólií je nejznámější piezoelektrický polymer, jež se využívá, pokud je například potřeba ohebnost, které není klasická keramika schopná. Relativně nedávno se ale začalo experimentovat s jeho nanovlákny, vyrobenými již dlouho známým procesem zvaným electrospinning. Tato vlákna vykazují zajímavé vlastnosti a existuje snaha nalézt způsoby, jak je úspěšně aplikovat ať už v senzorice nebo v energy harvestingu.

Velice nedávno, teprve v roce 2012, se také objevila myšlenka vytvářet elektrickou energii s pomocí triboelektrického jevu, tedy kontaktní elektrifikace dvou materiálů, a elektrostatické indukce, přičemž PVDF je jeden z nadějných materiálů i v tomto směru.

2 Elektromechanické jevy

Jsou jevy, které spojují mechanické veličiny s elektrickými. Tyto jevy jsou následkem specifické molekulární nebo krystalické struktury látek.

Piezoelektrický, pyroelektrický a triboelektrický jev přímo souvisí s PVDF, piezorezistivita a elektrostrikce jsou krátce vysvětleny pro úplnost.

Mezi lineární jevy se řadí jev piezoelektrický a pyroelektrický, mezi nelineární feroelektřina a elektrostrikce [1]. Pro tuto práci je podstatný i triboelektrický jev, způsobený mechanickým kontaktem rozdílných materiálů.

2.1 Piezoelektrický jev

Tento jev, jehož název pochází z řeckého výrazu pro slovo "stlačit", objevili v roce 1880 bratři Pierre a Jacques Curie, když měřili vzniklý náboj na mechanicky namáhaných krystalech křemene, turmalínu a dalších látek. [2] Přímý piezoelektrický jev znamená přeměnu mechanické energie přetvoření na elektrickou energii, obráceně se jedná o jev nepřímý.

2.1.1 Princip

Už bratři Curieové usoudili, že přímý piezoelektrický jev je následkem nesymetrického rozmístění částic, které nesou elektrický náboj, ve struktuře krystalů. Při deformaci krystalu se od sebe vzdalují těžiště kladných a záporných nábojů, čímž se vytvoří rozdíl elektrického potenciálu na povrchu mezi opačnými stranami. Mechanismus později podrobně prozkoumal německý fyzik Woldemar Voigt [3], který se zabýval fyzikou krystalů. Voigt popsal, u kterých 20 ze 32 tříd krystalové symetrie je piezoelektrický jev možný a pro každou třídu, které koeficienty mohou být nenulové.



Obrázek 2-1: Piezoelektrický jev v krystalu křemene: a) zatíženého tlakem, b) zatíženého tahem; [1]

2.1.2 Piezoelektrické materiály

Monokrystaly

Nejdéle známé piezoelektrické materiály jsou přírodní látky s pravidelnou strukturou v makroskopických krystalech jako je křemen - SiO₂ (modifikace α , do 537°C), topaz, berlinit, turmalíny nebo sacharóza.

Mezi syntetické piezoelektrické monokrystaly se řadí např. lithium niobát LiNbO₃ a lithium tantalát. Přestože výkon monokrystalů je zpravidla slabý v porovnání s populárními keramikami, existují i speciální tuhé roztoky jako PMN-PT nebo PZN-PT, které jsou schopné keramiku překonat [4]. Tyto tuhé roztoky najdou uplatnění ve snímačích a aktuátorech, kde se přírodní krystaly neprosadí. Křemen se využívá zejména jako vysoce stabilní oscilátor.

Keramiky

Piezoelektrické keramiky jsou velmi populární díky možnému rozsahu vlastností a nízké ceně. Keramiky se skládají z náhodně orientovaných mikroskopických oblastí, tzv. ferroelektrických domén. Domény je třeba orientovat souhlasně procesem zvaným pólování, kdy je keramika vystavena silnému stejnosměrnému elektrickému poli za vysokých teplot.

Nejvýznamnější zástupce je keramika PZT, tuhý roztok zirkoničitanu olovnatého s titaničitanem olovnatým, také nazývaný olovozirkonát titanát. Různých vlastností se dosahuje změnou obsahu příměsí [6]. Měkká keramika obsahuje donory, má vyšší vnitřní ztráty ale silnější odezvu, díky čemuž je vhodnější pro snímače. Přidání akceptorů má opačný efekt, tvrdá keramika má slabší odezvu, ale je stabilnější a snáší vyšší teploty.

Další zástupci jsou např. titaničitan barnatý BaTiO3 nebo zirkoničitan olovnatý

PbZrO₃.



Obrázek 2-3: Pólování; [5]

Polymery

Polymery jsou látky skládající se z velkého množství skupin atomů (strukturních jednotek) spojených do dlouhých řetězců.

Piezoelektrické polymery mají sice výrazně nižší nábojovou konstantu (poměr vzniklého náboje vůči deformaci, jednotka [C/N]) ve srovnání s keramikami, jejich napěťová konstanta (poměr intenzity elektrického pole vůči mechanickému napětí, jednotka [Vm/N]) je ale výrazně vyšší [7], což je velká výhoda pro snímače. Také mají nízkou dielektrickou konstantu, vysokou poddajnost, houževnatost, nízkou hustotu a nízkou a mechanickou impedanci a jsou dobře biokompatibilní.

Nejvýznamnější zástupce je bezesporu PVDF, který bude podrobněji probrán v následující kapitole. Polarizovaný PVDF má feroelektrické, piezoelektrické a pyroelektrické vlastnosti a jeho nábojová konstanta je záporná, což znamená, že při vystavení elektrickému poli, ve kterém se keramika zmáčkne, se PVDF roztáhne.

2.1.3 Piezorezistivní jev

Piezorezistivní jev je změna měrného odporu materiálu při vystavení mechanickému namáhání. Tento jev vykazuje velké množství látek, ale je využitelný jen, když je jeho vliv výrazně větší než vliv změny samotné geometrie vodivého úseku následkem namáhání. Vysokou citlivost vykazují polovodiče, ve kterých se podstatně mění mobilita elektronů a děr při deformaci.

Piezorezistivita je v určitém rozmezí deformace dobře lineární a lze ji popsat piezorezistivní konstantou. Pochopitelně je nemožné tento jev využít k přeměně energie, jedná se pouze o změnu elektrických vlastnostní vlivem mechanických dějů.

2.1.4 Pyroelektrický jev

Pyroelektrický jev, jehož název pochází z řeckého slova *pyros* = oheň, vychází ze stejného principu jako jev piezoelektrický s tím rozdílem, že k deformaci dochází následkem změny teploty. Je znám nejméně od 17. století [8], kdy bylo pozorováno, že krystal turmalínu vhozený do horkého popela začne popel přitahovat, ale jakmile se ohřeje, tak jej naopak odpuzuje.

Každý pyroelektrický materiál je zároveň piezoelektrický, ale ne naopak, protože pyroelektrický jev má dodatečné nároky na asymetrii krystalu – jen 10 z 32 tříd krystalů může být pyroelektrických.

Obrácený jev, při kterém se změní teplota látky při vložení do elektrického pole, se nazývá elektrokalorický jev.

2.2 Elektrostrikce

Elektrostrikce je podobná nepřímému piezoelektrickému jevu a může za něj být zaměňována, ale jedná se o samostatný efekt. Projevuje se ve všech látkách, bez nároků na asymetrii krystalové mřížky, mechanickou deformací v elektrickém poli následkem pokřivení vazeb a elektrických dipólů.

Na rozdíl od nepřímého piezoelektrického jevu se směr deformace se nemění při změně směru elektrického pole. Elektrostrikce není lineární, ale kvadratická a neexistuje k ní žádný obrácený děj.

2.3 Triboelektrický jev

Elektrifikace třením dvou materiálů je známá už od dob starověkého Řecka a setkáváme se s ní běžně prakticky každý den. Jev je způsobený vyrovnáváním lokálních rozdílů elektrochemických potenciálů v místech kontaktu – elektricky nabité částice přeskakují z jednoho objektu na druhý. Po oddělení zůstane objektům rozdílný celkový potenciál. K přenosu náboje stačí i statický dotyk, ale dynamické tření znásobuje efekt díky častému vytváření a zanikání lokálních kontaktů.

Triboelektrický jev je sice velmi jednoduše pozorovatelný, ale zároveň velmi špatně modelovatelný a nelze ani s absolutní jistotou prohlásit, který ze dvou povrchů obdrží kladný náboj při kontaktu [9]. I přes nedostatek teoretických základů se však zařízení využívající triboelektrický jev úspěšně vyvíjejí a aplikují. Zároveň se s ním také musí počítat v souvislosti se statickým výbojem, který může poškodit elektronické součástky nebo narušit komunikaci, především u letadel, které třením se vzduchem hromadí náboj na svém povrchu. Obdobně vzniká náboj na karoserii jedoucího automobilu, jehož vybití může být při dotyku člověka nepříjemné a v krajním případě může i vznítit hořlavé páry.

2.3.1 Triboelektrické řady

Materiály se zařazují do triboelektrických řad podle schopnosti předávat nebo přijímat elektrony. Čím dál od sebe v řadě jsou materiály od sebe, tím větší náboj by si měly při kontaktu vyměnit. Níže je uveden příklad řady obsahující běžné materiály.

Sklo
Vlasy
Nylon
Vlna
Kožešina
Hedvábí
Hliník
Papír
Bavlna
Ocel
Dřevo
Jantar
Guma
Styren
Akryl
Polyester
Polyetylen
Polypropylen
PVC
Teflon
Křemík

Tabulka 2-1: Triboelektrická řada běžných materiálů; [10]

Řada jde shora od nejkladnějších po nejzápornější. Materiály daleko od sebe, jako např. vlna a jantar, vytvoří při kontaktu silný náboj a materiály vedle sebe, jako ocel a dřevo, si vymění zanedbatelný nebo vůbec žádný.

2.3.2 Aplikace triboelektrického jevu

Navzdory své všudypřítomnosti a zdánlivé jednoduchosti, triboelektrický jev byl zpravidla považován jen za nežádoucí a snaha byla jeho účinky potlačit. První praktické využití v jednoduchém generátoru představili teprve v roce 2012 Feng-Ru Fan, Zhong-Qun Tian a Zhong Lin Wang v článku "Flexible triboelectric generator" [11]. Od té doby bylo dosaženo podstatného zlepšení hustoty výkonu podobných generátorů použitím jiných materiálů a struktur a zažila se zkratka TENG – z angl. triboelectric nanogenerator.

Triboelektrické generátory využívají kromě triboelektrického jevu také elektrostatickou indukci – indukce náboje na povrchu tělesa přiblížením jiného tělesa nesoucího elektrický náboj. Dielektrikum, které získalo náboj kontaktem s jiným materiálem, indukuje na své elektrodě náboj opačný.

2.3.3 Módy triboelektrických generátorů

Známe 4 základní pracovní módy triboelektrických generátorů [12]. Všechny 4 jsou zobrazeny na obrázku 2-4 níže.



Obrázek 2-3: Módy triboelektrických generátorů; [12]

První mód kontakt-oddělení (a) funguje na stejném principu, jaký byl popsán výše. Druhý mód (b) pracuje podobně, rozdíl potenciálů vzniká separací částí nebo celého povrchu triboelektrického páru, s tím rozdílem, že pohyb je paralelní a ne kolmý.

Režim s jednou elektrodou (c) je jednodušší varianta prvního módu, kde elektroda získává potenciál vůči zemi po oddělení nebo při přibližování povrchů. Výhodná především pokud je členem páru lidská kůže a stačí propojit elektrodu, které se dotýkáme, se zemí.

Čtvrtý režim s volnou vrstvou (d) zase staví na prostém laterálním posuvu, avšak elektrony proudí mezi elektrodami, jejichž potenciál se neustále mění pohybem volné vrstvy dle velikostí kontaktních ploch.

3 Poly(vinylidendifluorid) – PVDF

PVDF je nejznámnější a nejběžněji používaný piezoelektrický polymer, především kvůli jeho elektromechanickým parametrům, které jsou lepší oproti ostatním polymerů jako parylen-C a polyimid [13]. Jedná se o semikrystalický polymer vzniklý polymerací monomeru $H_2C = CF_2$ (obr. 3-1).



Obrázek 3-1: Mokulární struktura PVDF

Kromě piezoelektrických má PVDF skvělé i chemické vlastnosti [14]. Je vysoce nereaktivní, teplotě stabilní, odolný vůči UV záření a kompletně netoxický. Běžně se používá v elektronice jako izolant odolný vůči korozi a vyšším teplotám nebo v chemickém vybavení pro nakládání s vysoce čistými chemikáliemi. Komerční PVDF lze nalézt pod obchodními značkami jako Kynar®, Hylar® nebo Solef®.

3.1 Kopolymery PVDF

Kopolymer, nebo heteropolymer, je polymer vzniklý ze 2 nebo více druhů monomeru. Monomery se mohou střídat pravidelně, nahodile nebo v blocích. Pokud se heteropolymer skládá ze 3 monomerů, používá se termín terpolymer. Nejvýznamnější z nich jsou:

P(VDF-TrFE)

Kopolymer složený z monomerů vinyldenfluoridu a trifluorethylenu. P(VDF-TrFE) je zvláštní tím, že krystalizuje do elektroaktivní β-fáze přímo při obsahu TrFE vyšším než 20 molárních procent [15]. Smícháním PVDF a P(VDF-TrFE) lze dosáhnout lepší účinnosti elektromechanických dějů, ale s množstvím TrFE se také snižuje Curieova teplota [16].

Trifluorethylen je také nestabilní, potenciálně nebezpečná látka, která může explodovat při příliš vysokém tlaku nebo teplotě [17].



Obrázek 3-2: Molekula trifluorethylenu

P(VDF-TrFE-CFE) a P(VDF-TrFE-CTFE)

Tyto terpolymery vytvořené přidáním CFE (*chlorofluoroethylene*) a CTFE (*chlorotrifluoroethylene*) jsou tzv. relaxorová feroelektrika, což jsou látky s úzkou hysterezní křivkou vykazující silnou elektrostrikci a vysokou dielektrickou konstantu a pevnost [16, 17]. Díky těmto vlastnostem se používají primárně v kondenzátorech s velkou hustotou energie a aktuátorech.

3.2 Polymorfismus PVDF

Krystalická struktura PVDF má 5 různých polymorfů: α , β , γ , δ a ε . Při chladnutí po tavení obvykle krystalizuje do α -fáze [18], jenže α a ε nejsou polární a nejsou tedy ani feroelektrické, protože dipóly jsou u nich v každé jednotce uspořádány antiparalelně. Fáze β , γ a δ jsou naopak elektroaktivní, PVDF je v nich fero-, pyro- i piezoelektrický, a čím vyšší je jejich obsah, tím silnější je elektrická odezva. Největší dipólový moment na strukturní jednotku (8*10⁻³⁰ C*m) má fáze β [19], proto je také obecně nejvíce zkoumaná.



Obrázek 3-3: Alfa, beta a gamma fáze krystalické struktury PVDF; [19]

3.3 Získávání β-fáze PVDF

Jak již bylo zmíněno, využitelnost PVDF jako piezopolymeru je přímo uměrná obsahu elektroaktivních fází, především β. Způsobů, kterými lze tento obsah zvětšit, je několik. K identifikaci obsahu polymorfů se používají metody jako infračervená spektroskopie Fourierovy transformace (angl. FTIR – Fourier transformed infrared spectroscopy), rentgenová strukturní analýza (angl. X-ray diffraction) nebo diferenciální skenovací kalorimetrie [19].

3.3.1 Tah

Nejjednodušší používaná metoda je jednoosé natahování tenkých vrstev za vyšších teplot. Výsledek je závislý na parametrech procesu, které jsou teplota, poměr roztažení a rychlost natahování. Ze snah o optimalizaci [18][20] vyplývá, že vhodné podmínky jsou roztažení na pětinásobek původní délky za teploty 80°C. Vysoký poměr roztažení vytváří vysoké mechanické napětí, které je třeba k transformaci existujících krystalů. Za nižších teplot dochází k porušení materiálu, ale s dále rostoucí teplotou zase klesá efektivita transformace. Pomalé natahování zanechává větší zbytek α -fáze, ale při rychlém jsou zase β krystaly menší [20], stejně tak klesá celková krystalinita s poměrem R [18], protože část krystalů je zničena a stává se amorfní.



Obrázek 3-4: Vliv poměru roztažení R [-] a teploty na obsah β-fáze PVDF [%]; [18]

Dvouosé natahování bylo rovněž testováno např. v [21] se závěrem, že s poměrem $R = 4 \times 4$ může dosáhnout podobných výsledků jako nejlepší jednoosé.

3.3.2 Pólování

Stejně jako u keramiky, PVDF je třeba pólovat kvůli zarovnání vzniklých dipólů s aplikovaným elektrickým polem. Nejčastější metody jsou přímým kontaktem s elektrodami nebo koronou. Kontaktní pólování je obecně jednodušší, ale způsobuje větší lokální průrazy [22], tj. vytváření vodivých cest skrz materiál následkem překonání dielektrické pevnosti [V/m]. Dostupné množství nosičů náboje je v případě korony ionizující částice plynu významně menší než při přímém spojení se zdrojem napětí, a tak je omezen lavinovitý efekt průrazu.



Obrázek 3-5: Orientace dipólů β-fáze a) náhodná, b) zarovnaná; [23]

Pólování může být i "studené" (za pokojové teploty), ale vyšší teplota proces urychluje [23] a zároveň zlepšuje efektivitu, až do 65°C [24].



Obrázek 3-6: Elektrické schéma pólování koronou; [25]

Z FTIR analýzy ve zdroji [18] vyplývá, že elektrické pole nezpůsobí vznik dalších nebo zánik existujících polymorfů, ale navíc dodatečně transformuje další část α -fáze na β .

3.4 Electrospinning

Electrospinning (česky elektrostatické zvlákňování) je z hlediska principu relativně jednoduchá metoda výroby velmi jemných vláken průměrů od několika nanometrů po mikrometry z polymerních roztoků. Při přivedení napětí mezi stříkačku a kolektor elektrostatické síly překonají povrchové napětí a viskozitu roztoku a tlačí jej z kapiláry ve tvaru, který se nazývá Taylorův kužel. Při překročení kritické intenzity elektrického pole vytryskne kapalina ven a ve vzduchu se napíná, zatímco se odpařuje rozpouštědlo. Ultrajemná vlákna nakonec dopadají na kolektor.



Obrázek 3-7: Základní proces electrospinningu; [26]

Mezi parametry, které rozhodují o výsledné struktuře nanovláken, patří:

- Velikost napětí
- Objemový průtok roztoku
- Vzdálenost jehly od kolektoru a průměr kapiláry
- Koncentrace polymeru a viskozita roztoku
- Použité rozpouštědlo
- Vlhkost a teplota prostředí

Obecně je zkoumání vlivu parametrů na strukturu vláken shrnuto třeba v přehledovém článku [27] nebo v [28], jedná se však o složité fyzikální děje a některé výsledky studií si protiřečí. Nanovlákna PVDF vyrobená touto metodou za vhodných podmínek obsahují větší podíl β-fáze než klasické tažené folie. Téměř čisté β-fáze bylo dosaženo v [29] zvlákňováním PVDF rozpuštěného v DMF a acetonu s příměsí hmotnostních 3 % TBAC (tetrabutylammonium chloride).

Díky nízké ceně a potenciálně lepším elektromechanickým vlastnostem bez nutnosti dodatečných procesů, aktivní vrstvy složené z těchto nanovláken přitahují zájem v oblasti pyro- a piezoelektrických snímačů a energy harvesting generátorů.

4 Rešerše aplikace nanovláken PVDF v senzorice

V této kapitole budou shrnuty vybrané reprezentativní publikované aplikace nanovláken PVDF pro účel snímání mechanických veličin.

4.1 Vysvětlení použitých zkratek

• SHM – Structural Health Monitoring

Proces sledování stavu staveb a strojů za účelem včasného nalezení poškození. Hlavní metody SHM jsou snímání produkovaných vibrací a pozorování průběhu šíření vln v objektu.

• DMAc – Dimethylacetamide

Organická sloučenina se vzorcem CH₃C(O)N(CH₃)₂, která se používá jako polární rozpouštědlo při syntéze organických látek.

• DMF – Dimethylformamide

Organická sloučenina se vzorcem (CH₃)₂NC(O)H. Používá se jako pomalu se odpařující rozpouštědlo např. ve výrobě akrylu nebo různých plastů.

• PET – Polyethylentereftalát

Termoplast ze skupiny polyesterů. Vyrábí se z něj mimo jiné plastové lahve.

• ITO – Indium Tin Oxide

Směs oxidů india a cínu. ITO je zároveň průhledný a vodivý. Je součástí např. dotykových panelů, LCD a plasmových obrazovek a fotovoltaických panelů.

• PDMS – Polydimethylsiloxane

Nejpoužívanější polymer na bázi křemíku a kyslíku (silikony). Je průhledný, netoxický, nehořlavý a inertní. Slouží např. jako přídavná látka v potravinách (E900) nebo lubrikant. Za nízkých teplot se chová podobně jako guma.

• MMG, EMG – Elektromyografie a Mechanomyografie

Myografie je obecně studie funkce kosterního svalstva. Druhá část slova popisuje využitý fyzikální princip.

4.2 SHM snímač na jednostranně vetknutém nosníku

V článku [30] nazvaném "Effect of electrospun PVDF-fibers orientation for vibration sensing" autoři Fabriani, Chinnam, Casalotti a Lanzara představili návrh lehkého a levného snímače pro SHM.

Snímací vrstva byla vyrobena electrospinningem PVDF rozpuštěného v acetonu a DMAc s napětím mezi jehlou a kolektorem 12 kV a vzdáleností 20 cm. pro získání náhodně orientovaných a zarovnaných vláken byly použity dva různé kolektory: jedna obdélníková hliníková folie a dvě hliníkové elektrody umístěné určitou vzdálenost od sebe ve stejné rovině, viz. obrázek 4-1.



Obrázek 4-1: Nastavení electrospinningu, a) náhodně orientovaná, b) souhlasně orientovaná vlákna; [30]

Snímač, složený z vrstvy PVDF vláken mezi dvěmi měděnými elektrodami, byl nalepen na jednostranně vetknutý nosník ze sklolaminátu. Kmitání nosníku bylo vybuzeno uvolněním ze statického zatížení na volném konci a posun na volném konci byl zároveň měřen laserovým vibrometrem.

Měření bylo opakováno celkem šestkrát s různými vrstvami náhodně a souhlasně orientovaných vláken.



Obrázek 4-2: Schéma snímače; [30]

Experiment ukázal, že odchylka frekvence signálu snímače a laseru je menší než 1 % a maximum napětí výstupního signálu bylo okolo 100 mV. Pro souhlasně orientovaná vlákna byla průměrná frekvenční odchylka menší, 0.7 % oproti 0.85 %, ale součástí této menší průměrné hodnoty je i největší samostatná hodnota, takže s pouze 6 vzorky je těžké jednoznačně prohlásit, která varianta je lepší.

Závěrem autoři usuzují, že experiment ukazuje praktickou využitelnost těchto vláken ke snímání dynamické deformace s vysokou přesností.

4.3 Pružný taktilní sensor

V článku [31] "A highly flexible tactile sensor with self-poled electrospun PVDF nanofiber" je popsána optimalizace výroby nanovláken a jejich použití jako snímací vrstva v pružném senzoru přilepeném na kůži.

Zjištěné optimální podmínky výroby byly: koncentrace PVDF v roztoku DMF a acetone 17 hmotnostních procent, napětí 15 kV a vzdálenost mezi jehlou a kolektorem 15 cm. V článku je také popsán efekt vyšších a nižších hodnot na průměr vláken a vznik nechtěných smotků.

Samotný snímač se skládá z vrstvy nanovláken nalepené na PET substrát potřený směsí ITO, která tvoří spodní elektrodu, zatímco horní elektrodou je hliníková folie. Celý výrobek je potom obalený adhezním plastem pro omezení elektrického rušení.



Obrázek 4-3: Postup výroby taktilního senzoru; [31]

Snímač nalepený na prst byl vystaven cyklům ohýbání různé intenzity a byla měřena jeho elektrická odezva. Se získaným napětím proporcionálním k intenzitě ohybu a maximální amplitudou (peak-to-peak) napětí 3,5 V, autoři usuzují, že zařízení je adekvátní pro praktickou aplikaci.

4.4 Pružný tlakový senzor

Článek [32] "Flexible pressure sensor based on PVDF nanofiber" představuje návrh, výrobu a experimentální ověření snímače tlaku založeného na PVDF nanovláknech. Použitý roztok je opět PVDF rozpuštěný v DMF a acetonu, vzdálenost jehly od kolektoru 15 cm a napětí až 25 kV. Pružné elektrody byly vyrobeny rozpuštěním stříbrných nanovláken v ethanolu a následným nanesením na kluzný povrch a vysušením. Na tento povrch byl odstředivě nanesen PDMS.



Obrázek 4-3: Struktura tlakového snímače; [32]

Struktura byla namáhána tlaky mezi 36 a 102 kPa s frekvencí 1 a 5 Hz a také přilepena na ohýbaný prst a na kůži v oblasti hrtanu. Elektrická odezva se ukázala být zhruba lineární v závislosti na tlaku, viz. obrázek 4-4.



Obrázek 4-4: Průměrná hodnota napětí v závislosti na tlaku; [32]

Závěrem autoři uvádějí, že se jedná o jednoduchou a levnou metodu výroby pružných snímačů vhodných pro monitorování pohybu v nositelných zařízeních v reálném čase.

4.5 Ultracitlivý ohybový snímač k monitorování dechu

V článku [33] "Design of an ultrasensitive flexible bend sensor using a silverdoped oriented poly(vinylidene fluoride) nanofiber web for respiratory monitoring" je popsán vývoj snímače vysoce citlivého na proudění vzduchu. Jelikož se jedná o ohýbané zařízení, autoři se kromě obsahu β-fáze zaměřili především na orientaci nanovláken a pružnost elektrod.



Obrázek 4-5: Činnost snímače; [33]

Piezoelektrická vrstva byla vyrobena s příměsí stříbrných nanočástic a souhlasné orientace vláken dosaženo rychlou rotací kolektorového válce - konkrétně 2000 n/min. Poté byla část vyrobeného orientovaného PVDF s příměsí stříbra (autoři zkracují jako AgOriPVDF) použita jako základ elektrod, vodivých díky neelektrickému pokovování stříbrem (zkráceno jako SP-AgOriPVDF). Celý proces je znázorněn na obrázku 4-6.



Obrázek 4-6: Proces výroby ultracitlivého ohybového snímače; [33]

V porovnání s referenčními snímači s náhodně orientovanými vlákny a vodivými páskami byla elektrická odezva mnohonásobně vyšší, až 4.6 V peak-to-peak v otevřeném obvodu, a dobře stabilní po dobu 6000 sekund, což odpovídá 3000 cyklům. V závěru autoři usuzují, že tento design má obrovský potenciál v nositelných zařízeních.

4.6 MMG snímač pro rehabilitační exoskelet

Článek [34] "Development of MMG sensors using PVDF piezoelectric electrospinning for lower limb rehabilitation exoskeleton" představuje vývoj snímače pohybu potřebného k řízení rehabilitačního skeletu nohou. Cílem je zlepšit citlivost oproti komerčně používaným EMG senzorům, které produkují slabý signál a jsou náchylné k vnějšímu rušení. Exoskelet potřebuje rychle a přesně identifikovat záměr pohybu, aby dokázaly řídící systémy správně reagovat.

PVDF bylo připraveno metodou near-field electrospinning, což je varianta vyvinutá k výrobě přímých, spojitých nanovláken. Vlákna jsou namotávána na rotující kolektor z velmi krátké vzdálenosti, řádově menší než 1 milimetr. Přenos signálu z PVDF je zařízen hřebínkovou (IDT – interdigital transducer) elektrodou z vodivé stříbrné pasty, viz obrázek 4-7. Dále byla vyzkoušena repolarizace vláken pod napětím 750 V, jednu hodinu při teplotě 65°C, čímž se zvýšila síla signálu o 43%.



Obrázek 4-7: IDT elektroda; [34]

MMG snímač byl vystaven únavové zkoušce trvající 24 hodin, která neukázala žádnou degradaci kvality signálu a take úspěšně otestován v exoskeletu při chůzi a porovnán s dostupnými EMG sensory. Výsledná amplituda MMG signálu byla 14x větší než EMG se 7x lepším poměrem signálu k šumu.

4.7 Hybridní generátor do boty

V oblasti nositelných elektronických zařízení a chytrého oblečení vznikl zájem o malé a lehké generátory, schopné vyrábět energii z lidského pohybu, které by dokázaly nahradit baterie. Odpověď představují zejména piezoelektrické a triboelektrické nanogenerátory. Některé studie [35, 36] zkoumaly TPNG, kombinující oba jevy dohromady s použitím PVDF nanovláken.

Článek [35] "Human walking-driven wearable all-fiber triboelectric nanogenerator containing electrospun polyvinylidene fluoride piezoelectric nanofibers" popisuje návrh TPNG vkládaného do boty, generující elektrický výkon při došlápnutí, kde piezoelektřinu dodává PVDF a triboelektrický pár tvoří to stejné PVDF společně s PET textilií potaženou mědí a niklem, která je zároveň použitá jako kolektor při electrospinningu. Pro zvětšení povrchu pro tření byla regulována vlhkost okolí při výrobě, což způsobuje tvorbu dalších nanostruktur na vláknech.

Princip generátoru je zobrazen na obrázku 4-8. Došlápnutí způsobí pravidelný kontakt mezi materiály, při kterém si pár předává elektrický náboj. Jakmile se struktura odlehčí a vrstvy se zase odpojí, rozdíl potenciálů elektrod bude vyrovnán elektrickým proudem přes vnější obvod. Při dalším sešlápnutí se vytvoří opačný potenciálový spád a elektrický proud poteče opačným směrem, než je znovu dosaženo rovnovážného stavu.



Obrázek 4-8: Princip triboelektrického generátoru; [35]

Vliv piezoelektrického jevu na celkovou elektrickou odezvu systému byl také vyšetřen. Bylo testováno převrácení polarity napětí při electrospinningu a také samostatný PENG podobné struktury, ale ve kterém se PVDF a elektrody nemohly vzájemně pohybovat. Pokud směr polarizace PVDF souhlasí se směrem vzniklého triboelektrického napětí, celková odezva je zesílena, zatímco pokud fungují proti sobě, je zeslabena. Naměřené amplitudy napětí při došlápnutí a uvolnění byly okolo 110 a 210 V, když se efekty sčítaly a 100 a 200 V, když se odečítaly. Generátor dosáhl okamžitého výkonu až 2,1 mW.

4.7.1 TPNG pro monitorování pohybů

Jiný článek [36] "All-fiber hybrid piezoelectric-enhanced triboelectric nanogenerator for wearable gesture monitoring" jde ještě o krok dál. Electrospinning je použitý na výrobu obou částí triboelektrického páru, kde záporný člen je opět PVDF a kladný člen nanovlákna hedvábí a obě vrstvy jsou nanesené na vodivé textilie. Generátor zároveň funguje jako snímač pohybů, který napájí sám sebe, schopný např. detekovat pád uživatele a pomocí dalších obvodů o tom odeslat zprávu.

Stejně jako v [35], autoři otestovali oba směry polarizace a potvrdili, že v jedné variantě pracují piezoelektrický a triboelektrický jev společně, a v druhé variantě proti sobě. Bylo dosaženo vysoké hustoty výkonu až $0,31 \text{ mW/cm}^2$.



Obrázek 4-8: Schematické znázornění hybridního generátoru; [ZJ]

5 Zhodnocení a návrh snímače

Díky nízké ceně nanovláknového PVDF existuje snaha nahradit jím jiné materiály v zařízeních založených na piezoelektrickém jevu, a to jak obyčejné tažené PVDF folie, případně jiné polymery, tak i piezoelektrické keramiky, které by byly zpravidla použity na zařízeních typu kmitající nosník pro snímání vibrací. Vzhledem k obrovskému prostoru pro optimalizaci výrobního procesu a obsahu příměsí je pravděpodobné, že piezoelektrické vlastnosti se bude dařit nadále vylepšovat a bude dosaženo více a více konzistentních, prakticky využitelných výsledků.

Co se však jeví velice dosažitelné je použití PVDF jako záporného členu v páru triboelektrického generátoru, ať už v energy harvestingu nebo pro snímání doteků nebo zmáčknutí. Triboelektrifikace může produkovat velmi vysoký okamžitý výkon v kontextu energy harvestingu, koneckonců způsobuje i výboje, které jsou natolik silné, že jsou člověku nepříjemné. V hybridním TPNG [ZJ] byl příspěvek triboelektrického jevu do výsledné odezvy o řád větší, než příspěvek piezoelektrického jevu.

Existuje několik hlavních předností PVDF, které z něj dělají vhodný materiál do triboelektrického páru. První je jeho pozice nízko v triboelektrické řadě, tedy silná schopnost přijímat elektrony, což je zásadní pro dosažení silné odezvy. Druhá je mikroskopická struktura a plocha nanovláknové vrstvy, která napomáhá vytváření lokálních kontaktů. Dalšími výhodami jsou jeho mechanické vlastnosti a velká dielektrická konstanta.

Vzhledem k obtížné předvídatelnosti triboelektrického jevu není tento princip vhodný k přesnému měření veličin jako síla nebo zrychlení, je však ideální pro detekci událostí, jako je třeba průjezd automobilu nebo vlaku.

5.1 Pracovní režim

První je nutné zvolit pracovní režim triboelektrického snímače. Tyto režimy byly popsány v kapitole 2.3.2. Módy druhý a čtvrtý, tedy módy posuvné, jsou vhodné spíše ke generování výkonu z třecího pohybu. Pro senzor událostí se nabízí především režimy s kontaktem při stlačení a oddělením po odlehčení. Režim s volnou elektrodou je sice jednodušší, ale v tomto konkrétním případě není toto dodatečné zjednodušení potřeba, takže je preferována silnější potenciální odezva prvního módu.

5.2 Protičlen k PVDF

Dále je potřeba zvolit protičlen v triboelektrickém páru k nanovláknům PVDF. Při pohledu na libovolnou triboelektrickou řadu, např. tu na obrázku 5-1, je vidět, že spodní část se skládá hlavně z polymerů, mezi něž patří i PVDF. Kovy se zpravidla nachází v okolí středu se dřevem a papírem. Na vrchu jsou potom skla a slída, ale také nylon.

Vzhledem k charakteru namáhání daného senzoru nejsou vhodné žádné křehké materiály, takže nylon PA6 nebo PA6.6 se jeví jako dobrá volba.

Za zmínku stojí, že z kovů jsou hliník a olovo poměrně vysoko, takže v režimu s jednou elektrodou by byl hliník jasná volba díky své dostupnosti.





5.3 Struktura snímače

Obecné zjednodušené složení triboelektrického snímače je schematicky znázorněno na obrázku 5-2. Každá reálná soustava obsahuje také tlumení, nicméně pro daný účel není podstatné za předpokladu, že není významně silné – nadkritické.



Obrázek 5-2: Obecná zjednodušená struktura triboelektrického snímače nebo generátoru pracujícím v režimu kontakt-oddělení

Posuvná vazba není k fungování nutná, ale vzhledem k jemnosti vláken je vhodné zabránit jakémukoliv dření vrstev mezi sebou, protože tím může snadno dojít k jejich poškození. Snímač nebo především energy harvester bez posuvné vazby by mohl vypadat třeba tak, jak je navrženo na obrázku 5-3, s použitím jiného triboelektrického páru, např. PDMS x hliník.



Obrázek 5-3: Koncept pružného generátoru

5.4 Konstrukce snímače

K návrhu snímače byl použit program Autodesk[®] Inventor[®] 2020. Omezení pohybu na pouze vertikální osu zajišťují čtyři hliníkové 6mm vodící tyče upevněné ve spodním dílu, po kterých klouže horní díl. Tyče zároveň slouží jako vedení tlačných pružin. Model je zobrazen na obrázku 5-4. Komponenty jsou barevně rozlišeny pro lepší viditelnost.



Obrázek 5-4: Model navrženého snímače

Pružiny mají následující rozměry a parametry:

- Volná délka $L_0 = 14.5 \text{ mm}$
- Vnější průměr D = 8.8 mm
- Průměr drátu d = 0.8 mm
- Počet aktivních závitů n = 3.5
- Materiál: pružinová ocel
- Tuhost pružiny k = 2.3 N/mm

Celková tuhost tedy činí 9.2 N/mm. Nejdříve byla vybrána běžně komerčně dostupná pružina s vhodnými parametry a poté podle ní navrženo všechno ostatní. Horní a spodní díly mohou být vyrobeny 3D tiskem z ABS (akrylonitrilbutadienstyren).

Rozměry celé konstrukce jsou popsány na obrázku 5-5, přičemž při pohledu shora je horní a spodní díl stejný. Velikost kontaktních ploch je 30x25 mm, což odpovídá plochám měřeným v následující kapitole. Celková velikost nezatíženého zařízení je 3 x 6.8 x 3 cm.



Obrázek 5-5: Rozměry navrženého snímače (všechny údaje v milimetrech)

6 Analýza odezvy

6.1 Experimentální soustava

Analýza odezvy výstupního napětí byla provedena experimentálně na soustavě, která je schematicky znázorněna na obrázku 6-1. Použitý siloměr je model 208C01 od firmy PCB Piezotronics. Pohyb spodní elektrody zajišťuje vibrační systém (shaker) a je zároveň sledován interferometrem. Shaker je řízen sinusovým signálem a výstupní napětí je pozorováno na osciloskopu.



Siloměr

Obrázek 6-1: Schematické znázornění experimentální soustavy

Vrstvy se pravidelně dotýkaly a oddělovaly s frekvencemi 2 Hz, 4 Hz, 6 Hz, 8 Hz, 10 Hz, 15 Hz, 20 Hz a 30 Hz. Měřené úseky jsou 1 sekundu dlouhé. Vyzkoušené kombinace materiálů byly PVDF x elektroda, PA6 x elektroda, PVDF+PA6 x elektroda a PVDF x PA6. Rozměr elektrod je 30 x 25 mm.

PVDF vlákna byla vyrobena electrospinningem s následujícími parametry:

- Napětí 40 kV
- Průtok 10 µl/min
- Otáčky kolektoru 300 min⁻¹
- Vzdálenost kolektoru od jehly 15 cm
- Doba 90 minut

Vrstva PA6 byla rovněž vyrobena zvlákňováním se stejnými parametry, stejně tak vrstva PVDF+PA6 dohromady. Všechny vrstvy byly naneseny na hliníkovou fólii, která se poté dotýká měděné elektrody.

Výstup interferometru je proud v rozmezí 4 až 20 mA, který je měřen úbytkem napětí na odporu 553 Ω .

$$u_{min} = Ri_{min} = 553 * 0.004 = 2.212 V \tag{1}$$

$$u_{max} = Ri_{max} = 553 * 0.02 = 11.06 V \tag{2}$$

Pokud rozsah vzdálenosti, kterou interferometr dokáže měřit, je 10 mm, potom amplituda výstupního napětí na 1 milimetr je:

$$\frac{u_{max} - u_{min}}{10} = \frac{11.06 - 2.212}{10} = 0.884 \, V/mm \tag{3}$$





6.2 PVDF x elektroda

První kombinací je PVDF na horní elektrodě se samotnou mědí spodní elektrody.

Při změně frekvence bylo dbáno na to, aby amplituda výchylky spodní elektrody zůstala stejná, tedy aby amplituda napěťového signálu z interferometru byla stejná. V tomto případě amplituda činila 1.57 V, což odpovídá vzdálenosti 1.78 mm.

Naměřený průběh síly je pro ilustraci zobrazen na obrázku 6-3 při frekvencích 4 a 10 Hz. Lze vidět, že přítlačná síla zůstává přibližně stejná. Záporný překmit po odlehčení je způsoben vnitřní dynamikou soustavy.



Obrázek 6-3: Naměřené průběhy síly, 4 Hz a 10 Hz

Přestože měď není nejlepší kov do páru s PVDF, změřená odezva mnohonásobně převyšuje šum a dosahuje špiček okolo 7 V při 20 Hz.



Obrázek 6-4: PVDF x elektroda, 4 Hz



Obrázek 6-5: PVDF x elektroda, 10 Hz



Obrázek 6-6: PVDF x elektroda, 20 Hz

6.3 Nylon (PA6) x elektroda

Tento pár je přidán spíše pro zajímavost, očekávaná odezva byla velice slabá nebo vůbec žádná. Vzniklé napětí je sice skutečně mnohem menší než kterákoliv jiná dvojice obsahující PVDF, nicméně relativně stabilní a rozlišitelná od šumu, se špičkami mezi 600 a 700 mV v kladném pulzu při 20 Hz.

Pochopitelně není důvod takovouto kombinaci použít, ale slouží jako dobrá ilustrace triboelektrifikace obyčejných materiálů.



Obrázek 6-7: Nylon (PA6) x elektroda, 20 Hz

6.4 PVDF x PA6

Kombinace PVDF na horní elektrodě a nylon na spodní elektrodě byla opět testována s amplitudou výchylky 1.78 mm (obrázky 6-8, 6-9 a 6-10). Dle očekávání je odezva několikrát silnější než u PVDF s elektrodou za identických podmínek. Pulzy stabilně dosahují několika desítek voltů.







Obrázek 6-9: PVDF x PA6, 10 Hz





Dále byla také naměřena odezva při výrazně slabším dotyku. Amplituda pohybu shakeru byla snížena na 1.31 milimetru s frekvencí 2 Hz. Výsledek je na obr. 6-11. Lze vidět, že i za těchto horších podmínek je signál pořád řádově v jednotkách voltů.



Obrázek 6-11: PVDF x PA6, 2 Hz, 1.33 mm

6.5 PVDF+PA6 x elektroda

Vyrobena a vyzkoušena byla také vrstva zvlákněné směsi PVDF a PA6 dohromady. Vrstva byla umístěna na horní elektrodu a testována s amplitudou výchylky 1.23 mm.



Obrázek 6-12: PVDF+PA6 x elektroda, 20 Hz, 1.23 mm

6.6 Shrnutí

Bylo potvrzeno, že pár PVDF x PA6 je adekvátní pro danou aplikaci a produkuje významně větší napětí než PVDF s měděnou elektrodou. Závislost odezvy na frekvenci – tedy rychlosti dotyku – se jeví lineární, jak lze vidět na obrázku 6-13.



Obrázek 6-13: Graf závislosti maximální amplitudy na frekvenci, PVDFxPA6

Pokus se směsí PVDF+PA6 x elektroda nepřinesl žádná zásadní překvapení ohledně tření mezi vlákny. Kontaktem s elektrodou sice napětí vzniká, ale příměs nylonu odezvu nepochybně zhoršuje.

Za zmínku stojí, že v některých případech jsou kladné pulzy vyšší než záporné pulzy (v absolutní hodnotě) nebo naopak. Pravděpodobná příčina je odlišná rychlost vytvoření a roztržení všech kontaktů mezi materiály. Pokud jsou vrstvy např. nějakým způsobem zvlněné, nesetkají se celé plochy ve stejný okamžik a pulz by měl být širší a s menší špičkou. Podobně pokud se při vzdalování projeví lokální přilnavost následkem třeba vlhkosti nebo nečistot, nebudou všechny kontakty přerušeny současně.

Piezoelektrický jev pravděpodobně hraje určitou roli v naměřené elektrické odezvě, ale je obtížné odhadnout jestli ji zesiluje nebo zeslabuje a o kolik, protože silně závisí na prostorové orientaci molekul.

7 Detekce pulzů

Vzhledem k charakteru signálu senzoru je potřeba analyzovat data a zjistit přítomnost pulzů. Na triviální sady dat lze použít jednoduché funkce založené na porovnávání posledních 2 hodnot, ale pouze tento přístup selhává, pokud je přítomen šum, což znamená prakticky vždy.

Navržený algoritmus má za cíl zjistit počet událostí, tedy párů kladných a záporných pulzů. Zároveň je potřeba určitá odolnost proti tvarovým výchylkám a především šumu. Ošetřit šum lze pomocí prahových hodnot, tedy hodnost, které musí být překročeny, aby mohl být signál považován za pulz. Prahové hodnoty by měly být stanoveny tak, aby pravděpodobnost, že je náhodný šum přesáhne, byla zanedbatelná.

Zároveň je nutná hystereze, protože šum může způsobit krátkodobé kmitání okolo hraniční hodnoty. Hodnota, na které pulz začíná, je tedy větší než hodnota, pod kterou se musí signál vrátit, aby byl pulz ukončen.

7.1 Popis funkce algoritmu

Navržený algoritmus prochází data hodnotu po hodnotě a přepíná mezi pěti stavy. Tyto stavy jsou:

- Výchozí
- Kladný pulz náběh
- Kladný pulz pokles
- Záporný puls náběh
- Záporný puls pokles

Jakmile ve výchozím stavu signál překročí hraniční hodnotu, přepíná se do jednoho z náběžných stavů. Poté, když signál přestane stoupat (v absolutní hodnotě), je velikost vrcholu uložena a přepíná se na stav poklesu. Pokud signál začne opět růst, program se vrací do předchozího stavu a opět čeká na pokles. Je-li příští vrchol v rámci stejného pulzu vyšší než uložená špička, bude hodnota přepsána. Pulz je ukončen, až když signál klesne pod další hraniční hodnotu a nastává opět výchozí stav, s uložením polarity poslední pulzu. Definitivní ukončení pulzu a inkrementace vnitřního čítače nastává však až začátkem pulzu opačné polarity.

7.2 Implementace algoritmu

Pro implementaci algoritmu bylo zvoleno prostředí MATLAB, především díky jednoduchosti práce s datovými soubory a vykreslování výsledků. Samotná logika ale

neobsahuje žádné nestandardní instrukce, funkce nebo operátory, a tak ji lze jednoduše implementovat v kterémkoliv programovacím jazyce.

Algoritmus je zabalen do funkce a grafický výstup této funkce je uveden na obrázku 7-1. Textový výstup navíc je počet kladných a záporných pulzů. Tato vstupní data byla vytvořena složením naměřených segmentů a nulových úseků a následným superponováním šumu s normálním rozdělením. Kladné pulzy jsou zvýrazněny červeně a záporné pulzy tmavě modře. Vrchol každého pulzu je rovněž označen a jeho hodnota je vrácena z funkce uvnitř vektoru kladných a záporných špiček.



Obrázek 7-1: Výstupní graf funkce PulseDet.m, složená data

Na obrázku 7-2 jde vidět hystereze prahových hodnot, kdy pulz začíná jinde, než končí a také, že tvar pulzu nemusí být hladký, aby byl správně identifikován. Funkce dokáže také jednoduše zjistit a pracovat se statickou odchylkou, jelikož kvůli cyklické povaze triboelektrického snímače nebo generátoru je střed dat velice blízko nuly. Pokud blízko nuly není, proběhne korekce a data jsou analyzována identicky, jako je to na obrázku 7-2, kde je střed dat 50 místo 0.

Funkce má 3 vstupní argumenty: data, prahový parametr a velikost bufferu pro pulzy. Velikost bufferu je zadána, aby nemusel vektor špiček cyklicky měnit svoji velikost. Přebytečné místo bufferu je nakonec odříznuto z výstupního vektoru, takže stačí vložit velké číslo. Prahový parametr v této implementaci posouvá hraniční hodnotu pro začátek pulzu.

Protože algoritmus pracuje cyklicky vždy jen s aktuální a předchozí hodnotou, je jednoduše implementovatelný i na online analýzu na mikrokontroléru nebo FPGA.

Online by rovněž nebyl potřeba žádný vstupní parametr, protože lze např. z dat první sekundy po zapnutí statisticky zpracovat sílu šumu a nastavit odpovídající hraniční hodnoty. Na offline datech může šum kolem nuly být třeba 30%, ale klidně také 99% celého souboru, a je tak obtížné navrhnout univerzální automatické řešení.

Funkci PulseDet.m lze najít mezi přílohami této práce.



Obrázek 7-2: Výstupní graf funkce PulseDet.m, posunutá data

8 Integrace do kolejiště

Jak již bylo zmíněno, jedna z událostí, které lze snímat je průjezd vozidel. Integrací snímače do železničních kolejí by bylo možné rozpoznat průjezd jednotlivých kol v podobě napěťových pulzů.

Z hlediska statického zatížení vypadá řetězec každého pražce tak, jak je znázorněno na obrázku 8-1, kde m_k a m_p jsou hmotnosti na kolo vlaku a pražce a k_p a k_s tuhosti podložky kolejnice a štěrku. Dynamický model by byl potřeba v případě analýzy vibrací, jako je to rozebráno v článku [37]. Řetězec může být samozřejmě rozšířen o tuhost samotné kolejnice a v opačném směru o hmotnost štěrku a tuhost podloží, ale zde je podstatný zejména vertikální posuv kolejnice vzhledem k pražci.



Obrázek 8-1: Mechanický řetězec z hlediska statického zatížení

Správa železnic uvádí, že maximální přípustná hmotnost na kolo je 11 tun pro trať třídy C [38], takže maximální přítlačná síla činí přibližně 110 kN. Tuhost podložky pod patu kolejnice může být přibližně 50 až po více než 250 kN/mm, podle charakteru trati.

Snímač by měl být schopen zachytit průjezd každého vlaku, tedy i podstatně lehčího, než je maximální přípustná hmotnost. Vzdálenost mezi triboelektrickými vrstvami musí být dostatečně krátká, aby byla bezpečně vymezena.

V případě velkého zatížení a malé tuhosti, např. 10 t a 50 kN/mm, podložka se stlačí o přibližně 2 mm. V případě velké tuhosti (100 kN/mm) a nízké hmotnosti, kterou může být třeba prázdný osobní vůz [39]. Tento vůz má 4 nápravy a vlastní hmotnost 44 t. Jeho hmotnost na kolo tedy může být 5.5 t. Stlačení podložky je potom přibližně půl milimetru.

Pokud zvolíme vzdálenost k vymezení jen 0.4 mm, je třeba strukturu snímače ochránit před vystavením celé tíhové síle vozu po vymezení této vzdálenosti, jelikož by pravděpodobně došlo k jejímu zničení. Toho lze dosáhnout přenesením síly přes další tuhost v sérii. Pokud jsou pružiny v sérii, působí na každou z nich stejná síla a celková změna délky je mezi nimi rozdělena dle převráceného poměru tuhostí.

V soustavě zobrazené na obrázku 8-2 platí za předpokladu $k_p >>> k_2 > k_1$, že když dojde k "průrazu" (analogie s elektrickým rezistorem) pružiny k_1 , bude struktura dále namáhána pouze silou, jaká se rovná $F = k_2 * x_p$, kde $x_p = F_t / k_p$, protože tuhosti k_1 a k_2 jsou zanedbatelné oproti k_p . Tuhost k_2 musí být dostatečně velká, aby "nekradla" výchylku pružině k_2 , ale zároveň dostatečně malá, aby nemohla zničit snímač.



Obrázek 8-2: Schéma soustavy s přidanou tuhostí v sérii

Adekvátní tuhost k_2 je přibližně 10* k_1 , tedy asi 90 N/mm, pokud je k_1 navržena na 9.2 N/mm, poté převezme jen desetinu výchylky. Za každý milimetr stlačení navíc potom k_2 přenese sílu 90 N, což i v nejhorším případě způsobí normálové napětí stále o 2 řády menší, než je mez kluzu ABS (20-50 MPa).

Snímač, upravený tak, aby vzdálenost mezi elektrodami byla jen 0.6 mm, s rezervou pro tloušťku vrstev a nepatrné stlačení pod hmotností horního dílu a pružiny

 k_2 (dohromady mezi 50 a 100 g), by mohl být připevněn ke straně pražce tak, jak je znázorněno na obrázku 8-3.



Obrázek 8-3: Umístění snímače u pražce

9 Závěr

Tato diplomová práce se zabývala možností využití vrstev nanovláken polyvinylidendifluoridu (PVDF) jako prvku, který vytváří elektrický signál, v senzorech. Nanovlákna PVDF vyrobená procesem elektrostatického zvlákňování v poslední době přitahují pozornost nejen díky vysokému potenciálnímu obsahu elektroaktivní β-fáze, což je důležité pro piezoelektrickou odezvu, ale i díky své schopnosti dobře přijímat elektrony při kontaktu s jinými materiály.

První část obsahuje popis elektromechanických jevů, které PVDF vykazuje. Dále je popsán samotný PVDF, jeho kopolymery, krystalické polymorfy a princip elektrostatického zvlákňování.

V následující části je vypracována rešerše aplikací vrstev PVDF nanovláken k aktivnímu snímání mechanických dějů. Z rešerše vyplývá, že tyto vrstvy mají potenciál především v nositelných zařízeních a generátorech. Na základě toho je navržen snímač událostí využívající hlavně triboelektrický jev mezi vlákny PVDF a nylonu 6 (PA6) při kontaktu a oddělení.

Poté je představena a analyzována experimentálně naměřená odezva výstupního napětí. Z vyzkoušených párů materiálů (PVDFxCu, PVDFxPA6, PA6xCu, PVDF+PA6xCu) byl dle očekávání jednoznačně nejlepší PVDF x PA6, s výškou pulzu až několik desítek voltů při rychlém kontaktu. Maximální amplituda se také na rychlosti kontaktu jeví lineárně závislá.

V kapitole 7 je popsán vytvořený algoritmus k detekci a počítání pulzů obou polarit. Algoritmus je implementován v prostředí MATLAB[®] a pracuje vždy jen s aktuální a předešlou hodnotou tak, jak by musel fungovat, kdyby přijímal data v reálném čase. Výstup funkce je vektor maximálních hodnot každého pulzu, počet pulzů a grafické znázornění zpracování dat.

Nakonec je navržen způsob zabudování snímače do kolejiště za účelem detekce průjezdu náprav vlaků, kde by se využívalo stlačení elastické podložky pod patou kolejnice. Snímač je připojen k pražci a síla je na něj přenášena přes pružinu s přibližně desetkrát větší tuhostí z důvodu ochrany před plnou váhou vlaku.

Na výsledky této práce by se dalo v budoucnu navázat například vyšetřením vlivu parametrů výrobního procesu, které ovlivňují tloušťku, tvar a orientaci vláken, na elektrickou odezvu. Může být stanovena optimální impedance spotřebiče a zjištěn generovaný výkon v kontextu energy harvestingu a také vyzkoušeny různé jiné materiály do páru s PVDF.

Seznam použité literatury

[1] ERHART, Jiří. Piezoelektřina a feroelektřina: Jevy a jejich vlastnosti. In: *Nano[studijní] materiály* [online]. [cit. 2020-04-12]. Dostupné z: <u>https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/1057/mod_resource/content/5/FPM_Piezo_prednask</u> <u>a1.pdf</u>

[2] *History of Piezoelectricity* [online]. [cit. 2020-04-12]. Dostupné z: https://piezo.com/pages/history-of-piezoelectricity

[3] MASON, Warren P. Piezoelectricity, its history and applications. *The Journal of the Acoustical Society of America*. 1981, **70**(6), 1561-1566. DOI: 10.1121/1.387221. ISSN 0001-4966. Dostupné také z: <u>http://asa.scitation.org/doi/10.1121/1.387221</u>

[4] YANG, Zhengbao a Jean ZU. Comparison of PZN-PT, PMN-PT single crystals and PZT ceramic for vibration energy harvesting. *Energy Conversion and Management*. 2016, **122**, 321-329. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.05.085. ISSN 01968904. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890416304708

[5] RADZI, Muhamad Haffiz Mohd a Kok Swee LEONG. *Investigation of the piezoelectric charge coefficient d33 of thick-film piezoelectric ceramics by varying poling and repoling conditions*. 2015, , 070083-. DOI: 10.1063/1.4915801. Dostupné také z: <u>http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4915801</u>

[6] *American Piezo: Piezo Theory* [online]. [cit. 2020-06-26]. Dostupné z: https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-theory.html

[7] HARRISON, J.S. a Z. OUNAIES. *Piezoelectric polymers*. NASA/CR-2001-211422. 2001.

[8] LANG, S.B. A 2400 year history of pyroelectricity: from Ancient Greece to exploration of the solar system. *British Ceramic Transactions*. 2013, **103**(2), 65-70. DOI: 10.1179/096797804225012765. ISSN 0967-9782. Dostupné také z: http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/096797804225012765

[9] PAN, Shuaihang a Zhinan ZHANG. Fundamental theories and basic principles of triboelectric effect: A review. *Friction*. 2019, **7**(1), 2-17. DOI: 10.1007/s40544-018-0217-7. ISSN 2223-7690. Dostupné také z: <u>http://link.springer.com/10.1007/s40544-018-018-0217-7</u>

[10] COX, Emmette. *The Triboelectric Series: An Introduction for Static Electricity Labs* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <u>https://www.carolina.com/teacher-resources/Interactive/the-triboelectric-series-an-introduction-for-static-electricity-labs/tr35107.tr</u>

[11] FAN, Feng-Ru, Zhong-Qun TIAN a Zhong LIN WANG. Flexible triboelectric generator. *Nano Energy*. 2012, **1**(2), 328-334. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.01.004. ISSN 22112855. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285512000481

[12] LEE, Jin, Jae LEE a Jeong BAIK. The Progress of PVDF as a Functional Material for Triboelectric Nanogenerators and Self-Powered Sensors. *Micromachines*. 2018, 9(10), 328-334. DOI: 10.3390/mi9100532. ISSN 2072-666X. Dostupné také z: http://www.mdpi.com/2072-666X/9/10/532

[13] RAMADAN, Khaled S, D SAMEOTO a S EVOY. A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers. *Smart Materials and Structures*. 2014, **23**(3), 328-334. DOI: 10.1088/0964-1726/23/3/033001. ISSN 0964-1726. Dostupné také z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/23/3/033001

[14] PVDF. *Aliaxis* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: https://www.aliaxis-ui.cz/pvdf.html

[15] JIA, Nan, Qian HE, Jing SUN, Guangmei XIA a Rui SONG. Crystallization behavior and electroactive properties of PVDF, P(VDF-TrFE) and their blend films. *Polymer Testing*. 2017, **57**, 302-306. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.12.003. ISSN 01429418. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941816304032

[16] Fluorinated Electroactive Materials. *Piezotech* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: https://www.piezotech.eu/en/Products/

[17] PVDF-TrFE. *PolyK Technologies* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: http://www.polyk-lab.com/PVDF-TRFE

[18] SENCADAS, V., R. GREGORIO a S. LANCEROS-MÉNDEZ. A to β Phase Transformation and Microestructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch. *Journal of Macromolecular Science, Part B.* 2009, **48**(3), 514-525. DOI: 10.1080/00222340902837527. ISSN 0022-2348. Dostupné také z: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222340902837527

[19] MARTINS, P., A.C. LOPES a S. LANCEROS-MENDEZ. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*. 2014, **39**(4), 683-706. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006.
ISSN 00796700. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670013000865

[20] WANG, Feipeng, Peter FRUBING a Reimund GERHARD. Influence of uniaxial stretching rate and electric poling on crystalline phase transitions in poly(vinylidene fluoride) films. *2010 10th IEEE International Conference on Solid Dielectrics*. IEEE, 2010, 2010, 1-4. DOI: 10.1109/ICSD.2010.5567941. ISBN 978-1-4244-7945-0.

Dostupné také z: http://ieeexplore.ieee.org/document/5567941/

[21] TING, Yung, SUPRAPTO, Chun-Wei CHIU a Hariyanto GUNAWAN. Characteristic analysis of biaxially stretched PVDF thin films. *Journal of Applied Polymer Science*. 2018, **135**(36). DOI: 10.1002/app.46677. ISSN 00218995. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/app.46677 [22] MAHADEVA, Suresha K, John BERRING, Konrad WALUS a Boris STOEBER. Effect of poling time and grid voltage on phase transition and piezoelectricity of poly(vinyledene fluoride) thin films using corona poling. *Journal of Physics D:Applied Physics*. 2013, **46**(28). DOI: 10.1088/0022-3727/46/28/285305. ISSN 0022-3727. Dostupné také z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/46/28/285305

[23] ESTERLY, Daniel M. *Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties*. 2002. Master's thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University.

[24] HUAN, Yan, Yayan LIU a Yifei YANG. *Simultaneous stretching and static electric field poling of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer films*. 2007, **47**(10), 1630-1633. DOI: 10.1002/pen.20843. ISSN 00323888. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20843

[25] GIACOMETTI, José A., Sergei FEDOSOV a Mauro M. COSTA. Corona charging of polymers: recent advances on constant current charging. *Brazilian Journal of Physics*. 1999, **29**(2), 269-279. DOI: 10.1590/S0103-97331999000200009. ISSN 0103-9733.

[26] Technologie. *Nanopharma* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: https://www.nanopharma.cz/cs/produkty-a-technologie/technologie

[27] HAIDER, Adnan, Sajjad HAIDER a Inn-Kyu KANG. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*. 2018, 11(8), 1165-1188. DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.11.015. ISSN 18785352. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535215003275

[28] Electrospinning overview. *ElectrospinTech* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: http://electrospintech.com/electrospin-overview.html

[29] YEE, Wu Aik, Masaya KOTAKI, Ye LIU a Xuehong LU. Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers. *Polymer*. 2007, **48**(2), 512-521. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.11.036. ISSN 00323861. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386106012924

[30] FABRIANI, Federico, Krishna Chytanya CHINNAM, Arnaldo CASALOTTI a Giulia LANZARA. Effect of Electrospun PVDF-Fibers Orientation for Vibration Sensing. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019, **544**. DOI: 10.1088/1757-899X/544/1/012056. ISSN 1757-899X. Dostupné také z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/544/1/012056

[31] JOSEPH, Jose, Manish KUMAR, Suryasnata TRIPATHY, G D V Santhosh KUMAR, Shiv Govind SINGH a Siva Rama Krishna VANIARI. A Highly Flexible Tactile Sensor with Self-Poled Electrospun PVDF Nanofiber. *2018 IEEE SENSORS*. IEEE, 2018, 2018, 1-4. DOI: 10.1109/ICSENS.2018.8589807. ISBN 978-1-5386-4707-3. Dostupné také z: https://ieeexplore.ieee.org/document/8589807/

[32] WANG, Gong, Tao LIU, Xiang-Chao SUN, et al. Flexible pressure sensor based on PVDF nanofiber. *Sensors and Actuators A: Physical.* 2018, **280**, 319-325. DOI: 10.1016/j.sna.2018.07.057. ISSN 09244247. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424718306678

[33] JIN, Lu, Yan ZHENG, Zekun LIU, Jiashen LI, Heng ZHAI, Zhongda CHEN a Yi LI. *Design of an Ultrasensitive Flexible Bend Sensor Using a Silver-Doped Oriented Poly(vinylidene fluoride) Nanofiber Web for Respiratory Monitoring*. 2019, **12**(1), 1359-1367. DOI: 10.1021/acsami.9b18823. ISSN 1944-8244. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.9b18823

[34] PAN, Cheng-Tang, Chun-Chieh CHANG, Yu-Sheng YANG, Chung-Kun YEN, Yu-Hsuan KAO a Yow-Ling SHIUE. Development of MMG sensors using PVDF piezoelectric electrospinning for lower limb rehabilitation exoskeleton. *Sensors and Actuators A: Physical.* 2020, **301**. DOI: 10.1016/j.sna.2019.111708. ISSN 09244247. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424719304157

[35] HUANG, Tao, Cheng WANG, Hao YU, Hongzhi WANG, Qinghong ZHANG a Meifang ZHU. Human walking-driven wearable all-fiber triboelectric nanogenerator containing electrospun polyvinylidene fluoride piezoelectric nanofibers. *Nano Energy*. 2015, **14**, 226-235. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.01.038. ISSN 22112855. Dostupné také z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285515000488</u>

[36] GUO, Yinben, Xiao-Sheng ZHANG, Ya WANG, Wi GONG, Qinghong ZHANG, Hongzhi WANG a Juergen BRUGGER. All-fiber hybrid piezoelectric-enhanced triboelectric nanogenerator for wearable gesture monitoring. *Nano Energy*. 2018, **48**, 152-160. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.03.033. ISSN 22112855. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285518301721

[37] TIANCHEN, Yuan, Yang JIAN, Song RUIGANG a Liu XIAOWEI. Vibration energy harvesting system for railroad safety based on running vehicles. *Smart Materials and Structures*. 2014, **23**(12). DOI: 10.1088/0964-1726/23/12/125046. ISSN 0964-1726. Dostupné také z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/23/12/125046

[38] Mimořádné zásilky. *Správa železnic* [online]. 2015 [cit. 2020-06-20]. Dostupné z: https://provoz.szdc.cz/Portal/Show.aspx?oid=1197476

[39] Vůz CZ-ČD Bdmpee233. *Atlas vozů* [online]. [cit. 2020-06-20]. Dostupné z: https://www.atlasvozu.cz/rada/cd/5-Bdmpee233.html

Seznam obrázků

Obrázek 2-1: Piezoelektrický jev v krystalu křemene	12
Obrázek 2-3: Pólování	13
Obrázek 2-3: Módy triboelektrických generátorů	18
Obrázek 3-1: Mokulární struktura PVDF	20
Obrázek 3-2: Molekula trifluorethylenu	21
Obrázek 3-3: Alfa, beta a gamma fáze krystalické struktury PVDF	21
Obrázek 3-4: Vliv poměru roztažení a teploty na obsah β -fáze PVDF [%].	22
Obrázek 3-5: Orientace dipólů β-fáze	23
Obrázek 3-6: Elektrické schéma pólování koronou	23
Obrázek 3-7: Základní proces electrospinningu	24
Obrázek 4-1: Nastavení electrospinningu	27
Obrázek 4-2: Schéma snímače	28
Obrázek 4-3: Postup výroby taktilního senzoru	29
Obrázek 4-3: Struktura tlakového snímače	29
Obrázek 4-4: Průměrná hodnota napětí v závislosti na tlaku	30
Obrázek 4-5: Činnost snímače	31
Obrázek 4-6: Proces výroby ultracitlivého ohybového snímače	31
Obrázek 4-7: IDT elektroda	32
Obrázek 4-8: Princip triboelektrického generátoru	33
Obrázek 4-8: Schematické znázornění hybridního generátoru	34
Obrázek 5-1: Konvenční triboelektrická řada	36
Obrázek 5-2: Obecná zjednodušená struktura triboelektrického snímače ne	bo
generátoru pracujícím v režimu kontakt-oddělení	37
Obrázek 5-3: Koncept pružného generátoru	37
Obrázek 5-4: Model navrženého snímače	38
Obrázek 5-5: Rozměry navrženého snímače	39
Obrázek 6-1: Schematické znázornění experimentální soustavy	40
Obrázek 6-2: Příklad průběhu signálu z interferometru, 4 Hz	41
Obrázek 6-3: Naměřené průběhy síly, 4 Hz a 10 Hz	42
Obrázek 6-4: PVDF x elektroda, 4 Hz	43
Obrázek 6-5: PVDF x elektroda, 10 Hz	43
Obrázek 6-6: PVDF x elektroda, 20 Hz	44
Obrázek 6-7: Nylon (PA6) x elektroda, 20 Hz	45
Obrázek 6-8: PVDF x PA6, 4 Hz	46
Obrázek 6-9: PVDF x PA6, 10 Hz	46
Obrázek 6-10: PVDF x PA6, 20 Hz	47
Obrázek 6-11: PVDF x PA6, 2 Hz, 1.33 mm	47
Obrázek 6-12: PVDF+PA6 x elektroda, 20 Hz, 1.23 mm	48

Obrázek 6-13: Graf závislosti amplitudy na frekvenci, PVDFxPA6	49
Obrázek 7-1: Výstupní graf funkce PulseDet.m, složená data	51
Obrázek 7-2: Výstupní graf funkce PulseDet.m, posunutá data	52
Obrázek 8-1: Mechanický řetězec z hlediska statického zatížení	53
Obrázek 8-2: Schéma soustavy s přidanou tuhostí v sérii	54
Obrázek 8-3: Umístění snímače u pražce	55

Seznam použitých symbolů a zkratek

BaTiO ₃	Titaničitan barnatý
CFE	Chlorofluoroethylen <i>e</i>
CTFE	Chlorotrifluoroethylene
DMAc	Dimethylacetamide
DMF	Dimethylformamide
EMG	Elektromyografie
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
IDT	Interdigital transducer
ITO	Indium Tin Oxide
LiNbO ₃	Lithium niobát
MMG	Mechanomyografie
PA6	Nylon 6
PA6.6	Nylon 66
PDMS	Polydimethylsiloxane
PENG	Piezoelectric nanogenerator
PET	Polyethynlentereftalát
PMN-PT	Piezoelektrický tuhý roztok
PVDF	Polyvinylidendifluorid
PZN-PT	Piezoelektrický tuhý roztok
PZT	Tuhý roztok Pb, Zr, Ti
SHM	Structural Health Monitoring
SiO ₂	Oxid křemičitý (křemen)
TBAC	Tetrabutylammonium chloride
TENG	Triboelectric nanogenerator
TrFE	Trifluorethylen
UV	Ultraviolet
d	Průměr drátu [m]
D	Vnější průměr pružiny [m]
F	Síla [N]
Ft	Tíhová síla [N]
k	Tuhost [N/m]
k _p	Tuhost podložky [N/m]
ks	Tuhost štěrku [N/m]
L_0	Volná délka pružiny [m]

Hmotnost kola [kg]

 m_k

mp	Hmotnost pražce [kg]
n	Počet aktivních závitů
R	Poměr roztažení
x _p	Stlačení podložky