

Nanovlákenný generátor elektrické energie

Diplomová práce

Studijní obor:

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie 3942T002 – Nanomateriály

Autor práce: Vedoucí práce:

Bc. Zbyšek Meloun prof. Mgr. Jiří Erhart, Ph.D.



Technická univerzita v Liberci Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	Bc. Zbyšek Meloun
Osobní číslo:	M16000189
Studijní program:	N3942 Nanotechnologie
Studijní obor:	Nanomateriály
Název tématu:	Nanovlákenný generátor elektrické energie
Zadávající katedra:	Katedra fyziky

Zásady pro vypracování:

- 1. Principy a design triboelektrického nanovlákenného generátoru
- 2. Optimalizace designu a vlastností nanovlákenného generátoru
- 3. Měření vlastností nanovlákenného generátoru

Rozsah grafických prací:	dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy:	minimálně 50 stran
Forma zpracování diplomové práce:	tištěná

Seznam odborné literatury:

 YU, Bin et al. High-power triboelectric nanogenerator prepared from electrospun mats with spongy parenchyma-like structure. Nano Energy [online].
 2017, 34, 6975. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2017.02.010
 LI, Zhaoling et al. Nanofibrous membrane constructed wearable triboelectric nanogenerator for high performance biomechanical energy harvesting. Nano Energy [online]. 2017, 36, 341348. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2017.04.035

[3] WANG, Zhong Lin et al. Toward the blue energy dream by triboelectric nanogenerator networks. Nano Energy [online]. 2017, 39, 923. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2017.06.035

Rozsah práce: minimálně 50 stran

Vedoucí diplomové práce:	prof. Mgr. Jiří Erhart, Ph.D.
	Katedra fyziky

Datum zadání diplomové práce:18. října 2018Termín odevzdání diplomové práce:20. prosince 2018

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D. děkan prof. Mgr. Jiří Erhart, Ph.D. vedoucí katedry

V Liberci dne 18. října 2018

L.S.

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu práce prof. Mgr. Jiřímu Erhartovi, PhD. za vedení a podnětné nápady a Ing. Lubomíru Slavíkovi, Ph.D za zřízení a vedení univerzitní bastlírny. Bez jejího zázemí by tato práce vznikala jen těžko. Děkuji též doc. Ing. Pavlu Pokornému, Ph.D. za poskytnutí vybavení a cenných rad pro elektrické zvlákňování. Konečně bych rád poděkoval také své rodině za nedocenitelnou podporu.

Abstrakt

Pohyb člověka přestavuje zdroj dosud nevyužívané mechanické energie. Při účinném převodu na elektrickou energii se možnosti pohybují od napájení senzorů až po dobíjení mobilních telefonů. V současnosti je intenzivně zkoumáno využití elektrostatického náboje pomocí tzv. triboelektrických generátorů (TEG), které vykazují mnohem vyšší účinnost v porovnání s obdobami založenými například na piezoelektrickém jevu.

V této práci byly shrnuty základní funkční principy a fyzikální popis TEG společně s možnými výkony těchto zařízení. Často uváděné hustoty maximálních výkonů se pohybují až do cca 4 mW/cm². Rozebírána byla zejména realizovaná provedení nanovlákenných TEG. Byly popsány způsoby navyšování jejich výkonu a odolnosti. Jde zejména o tepelné, tlakové a chemické úpravy nanovlákenných vrstev. Zvlákňování samotné umožňuje kontrolu nad průměrem vláken a jejich stavbou. Větší kontaktní povrch při triboelektrifikaci vede k větším elektrostatickým nábojům, a tedy k větším výkonům TEG.

Elektrickým zvlákňováním byly připraveny nanovlákenné vrstvy. Ty byly použity jako kontaktní povrchy v TEG. Při sestavení tribosérie ukázaly vyšší míru nabíjení než běžně dostupné materiály. Maximální dosažený okamžitý výkon nanovlákenného TEG byl 2,02 mW/cm² na zátěži 2,63 M Ω . Průměrný výkon při této zátěži a frekvenci pulzů 1,33 Hz byl 0,636 μ W/cm². Zvolená frekvence odpovídala změřené frekvenci došlápnutí / ohybů kolen při chůzi. Byla simulována 24h zátěž se zvolenou frekvencí ohybů TEG. Pro generátor z běžných materiálů (PTFE páska a PA ponožka) dosahovala konečná hodnota (po 24 h) generovaného napětí asi dvojnásobku hodnoty z počátku měření. Nanovlákenný generátor propadl na hodnotu kolem 90 % počátečního napětí. Zatímco nárůst u prvního byl dán postupným nabíjením materiálů, pokles u druhého vycházel zřejmě z poškození nanovlákenných vrstev. Tomu nasvědčují i další provedené testy. Nanovlákenné vrstvy v testu odolnosti nebyly po zvlákňování nijak upravovány.

Byly také testovány tři typy elektrod s různými možnostmi aplikace: termofólie s vodivou vrstvou hliníku, stříbrná pasta a netkaná textilie krytá mědí. Ani u jedné z testovaných nebylo během 24h testu pozorováno poškození ovlivňující výkon TEG.

Klíčová slova: triboelektrický generátor, elektrické zvlákňování, nanovlákna, kontaktní nabíjení

Abstract

There is a source of a mechanical energy in a human movement which is currently unused. If a conversion to an electrical energy is effective, possibilities of use range from sensors powering to mobile phones charging. The use of an electrostatic charge through so called triboelectric generators (TEG) has been intensively studied. They show higher efficiency than similar ones based on the piezoelectric effect.

A summary of basic functional principles and a physical description has been included in this work. Possible output has been summarized as well. Publicated values of maximal performance reach up to ca. 4 mW/cm². Previously reported designs have been described especially for nanofiber TEGs. Possibilities of performance and durability enhancement have been mentioned too. This namely included thermal, pressure and chemical post treatment of the nanofiber mats. There is a chance to control the fiber diameters and their structure during the preparation of nanofibers through electrospinning. Bigger contact surface area means higher electrostatic charging and therefore higher TEGs outputs.

Nanofiber mats have been prepared by electrospinning. The mats have been used as the contact surfaces in TEG. They have shown higher rate of charging than the commonly available materials. Reached maximal peak performance of nanofiber TEG was 2,02 mW/cm² for 2,63 M Ω resistance. The average performance for the same resistance and for 1,33 Hz frequency was 0,636 μ W/cm². The frequency was counted from a number of steps or knees bendings during one-minute walk. 24 h TEGs bendings with this frequency was simulated. The final value of an output voltage was about two times higher than the initial one for the generator made from commonly available materials (PTFE tape and PA socks). On the contrary, the nanofiber generator voltage fell to the 90 % of the initial value. The rise of voltage may be caused by the gradual charging of materials. The voltage decay can be caused by the nanofiber mats damage. Other test results supply this hypothesis. The prepared mats were not treated for the durability test.

Three types of electrodes with a various possibilities of application were tested: space blanket with the conductive Al layer, Ag paste and nonwoven textile coated with Cu. None of them proved any damage with the effect on the output in the 24h test.

Keywords: contact charging, electrospinning, nanofibers, triboelectric generator

Obsah

1 Úvod	11
2 Literární část	14
2.1 Kontaktní nabíjení materiálů	14
2.1.1 Tribosérie	14
2.1.2 Principy	16
2.2 Generátor elektrické energie	23
2.2.1 Typy elektrokinetických generátorů	23
2.2.2 Základní struktura a princip	25
2.2.3 Modelování	
2.2.4 Možná funkční uspořádání	
2.3 Vývoj a využití TEG	
2.3.1 Materiály, výkony	31
2.3.2 Možnosti vylepšování	
2.3.3 Závěry pro experimentální část	45
3 Experimentální část	
3.1 Příprava TP	
3.1.1 Roztoky	
3.1.2 Zvlákňování	46
3.1.3 Příprava membrán	
3.2 Sestavení TEG	49
3.2.1 Krátké testy	
3.2.2 Testy odolnosti	51
3.3 Stanovení budící energie	55
3.4 Tribosérie	56
3.5 Charakterizace TP	60
3.5.1 SEM	60
3.5.2 EDS	65
3.5.3 Permitivita dielektrik (určování ekvivalentního vzduchového kor	ıdenzátoru)
	66
3.6 Elektrická charakteristika TEG	68
3.6.1 Výkon na zátěži	68
3.6.2 Průměrný výkon a účinnost převodu energie	71
3.6.3 Doplňkové testy	73
3.7 Test odolnosti	
3.7.1 Nanovlákna a membrány	79
3.7.2 Elektrody	81
4 Shrnutí a závěr	
Seznam použité literatury	89
Přílohy	95
A. Obsah přiloženého DVD	95
B. Nejistory měření	95
C. SEM: nvl. ve větším přiblížení, vrstvy po lisu a testu odolnosti	97
D. Vývoj podoby TEG	
E. Alternativní způsob buzení TEG	

Seznam obrázků

Obr. 2.1: a) nízkohustotní, b) vysokohustotní limita	.18
Obr. 2.2: Model překrývání elektronových oblaků atomů při kontaktním nabíjení	.19
Obr. 2.3 Schéma činnosti TEG	.26
Obr. 2.4: Náhradní elektrický obvod TEG	.29
Obr. 2.5: Pracovní módy TEG	.30
Obr. 2.6: Relativní zlepšení výkonu TEG po různých úpravách	.41
Obr. 2.7: Struktura PVDF	.43
Obr. 2.8: SEM snímky	.44
Obr. 3.1: Zvlákňovací zařízení	.47
Obr. 3.2: Uspořádání zařízení pro krátkodobé testy	.50
Obr. 3.3: Vnitřní uspořádání generátorové části testovacího zařízení	.51
Obr. 3.4: Ohebný textilní generátor	.52
Obr. 3.5: Testovací zařízení pro odolnostní testy	.53
Obr. 3.6: Určování vstupní mechanické energie pomocí deformace pružiny	.55
Obr. 3.7: Průběh napětí TEG pro sestavování tribosérie (JB PVDF 4)	.57
Obr. 3.8: Experimentální tribosérie	.58
Obr. 3.9: PVDF: snímky struktury nvl. a membrány	.60
Obr. 3.10: Orientace nvl	.62
Obr. 3.11: PA6: struktura nvl. a membrány	.63
Obr. 3.12: Struktura tří nejvýznamnějších běžných materiálů	.64
Obr. 3.13: Orientační nárůst UOC mezi měřeními na jednotlivých odporech vůči	
prvnímu měření (hodnoty opravných koeficientů)	.69
Obr. 3.14: Závislost vrcholového výkonu na velikosti zátěže	.71
Obr. 3.15: Průběh napěťových pulzů TEG při optimální zátěži	.73
Obr. 3.16: Vliv orientace vláken na UOC_pp	.74
Obr. 3.17: Nvl. vrstvy ošetřené různými tlaky (relativní UOC_pp vůči vrstvě bez	
úpravy)	.76
Obr. 3.18: Vliv poškození nvl. na UOC_pp	.77
Obr. 3.19: Vývoj vrcholového napětí (UOC) na TEG během simulace 24 h chůze	.79
Obr. 3.20: Nvl. TEG po testu	.80
Obr. 3.21: Vývoj UOC během simulace 24 h chůze při použití TEG z PTFE pásky a F	A
ponožky a třech typů elektrod	.82
Obr.P 1: Pohledy na nvl. při větších zvětšeních	.98
Obr.P 2: Tlakem ošetřená nvl. a nvl. po testu odolnosti	.99
Obr.P 3: Nvl. po testu odolnosti	100
Obr.P 4: Návrhy provedení generátorů	101
Obr.P 5: Předstupně konečného návrhu ohebného TEG	103
Obr.P 6: Zařízení pro definované buzení TEG pouštěním závaží	105

Seznam tabulek

Tab. 1: Tribosérie převzatá z práce Huanga et. al. (2016)	15
Tab. 2 Shrnutí pozorovaných a hypotetických principů kontaktního nabíjení podle	
Williamse (2012a)	23
Tab. 3: Příkony některých komerčně dostupných zařízení	31
Tab. 4: Přehled vyzkoušených materiálů, uspořádání a výkonů	34
Tab. 5: Složení roztoků pro elektrické zvlákňování a spin-coating	46
Tab. 6: Parametry zvlákňování	48
Tab. 7: Procentuální zastoupení prvků v PVDF TP, plošná EDS analýza	66
Tab. 8: Tloušťka vzduchových vrstev elektricky ekvivalentních k použitým	
dielektrikům	67
Tab. 9: Maximální výkon TEG při různých odporech	70
Tab. 10: Průměrné výkony, energie jednoho pulzu a účinnost převodu mechanické	
energie na elektrickou	72
Tab. P 1: Koeficienty rozšíření kA odpovídající počtu provedených měření	98

Seznam zkratek

EDS	energiově disperzní spektroskopie
JB	jehla – buben
mem.	membrána/y
NS	Nanospider
nvl.	nanovlákno/a
OSP	oboustranná lepící páska
PES@Cu	polyesterová tkanina krytá mědí (elektroda)
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEG	triboelektrický generátor
ТР	triboplocha

1 Úvod

Elektrostatické kontaktní nabíjení dvou odlišných materiálů je nazýváno triboelektrickým jevem (dále jen triboefekt) a známe jeho popis už ze starého Řecka od Thaléta z Milétu. Tehdy bylo pozorováno nabíjení jantaru třeného ovčí vlnou (tření je jen intenzivní kontakt). Odtud také předpona *tribo*- (tření) a slovo *ēlektron* (jantar) (Wikipedie 2018).

V roce 2012 tým profesora Wanga publikoval článek (Fan et al. 2012) v němž jako první ukázal na nové možnosti využití triboefektu v kombinaci s elektrostatickou indukcí pro získávání elektrické energie. Hlavní rozdíl oproti starořeckému experimentu je přitom v uspořádání triboelektrických materiálů. V uvedeném článku jsou ve formě folií připojeny z jedné strany k plochým elektrodám a druhou stranou přiloženy k sobě. Generátor pak pracuje v režimu ohýbání celé struktury, což vede ke změně míry kontaktu fólií. Na každé elektrodě se při změně míry kontaktu indukuje náboj opačného znaménka, než je na povrchu nejbližšího materiálu. Množství indukovaného náboje závisí na změně povrchu v kontaktu respektive na mikroskopickém oddálení fólií. Indukce znamená přesun náboje. Pokud jsou tedy elektrody propojeny přes vnější obvod se zátěží, indukovaný proud nábojů může konat práci. Model triboelektrického generátoru elektrické energie (dále jen TEG) popsaný na základě článku Fana et al. bude více rozebrán a zobecněn v kapitole 2.2. Prozatím se spokojme s tím, že oddálení ploch triboelektických materiálů (dále jen triboplochy – TP) bývá v kontaktním módu makroskopické (až několik cm), což je realizováno zpravidla nějakým pružným oddělovačem (přehnutá fólie, PUR pěna, pružina).

Do současnosti bylo publikováno mnoho článků zabývajících se přípravou a vylepšováním TEG založených na uvedeném principu. Zájem o tuto oblast je dán zejména rozvíjejícími se technologiemi chytrého textilu (Wu et al. 2016), všudypřítomných senzorů a internetu věcí (Wang et al. 2017). To jsou technologie vyžadující většinou menší množství elektrické energie, kterou je ale stále potřeba dodávat z vnějších zdrojů – zpravidla se přitom jedná o baterie/akumulátory. Pokud by se podařilo nahradit tato kapacitně limitovaná úložiště stálým zdrojem získávajícím energii z prostředí, odpadla by nutnost výměny nebo dobíjení. Wang *et al.* (2017) dokonce uvádí i možnost využití velkých 3D sítí TEG na mořích využívajících energii vln, u kterých je odhadován možný výkon 1,15 MW/km². To už je srovnatelné například s průměrným výkonem větrné elektrárny uváděným na stránkách ČSVE (2018): 1,5 MW pro rotor s průměrem 64 m.

Otestované nízkoenergetické aplikace zahrnují dvě skupiny využití. TEG fungující přímo jako samonapájecí senzory síly/tlaku (Park et al. 2015; Chang et al. 2015), zrychlení (Li et al. 2016) nebo vlhkosti (Guo et al. 2014). Druhou skupinu tvoří všechny aplikace, kdy TEG může sloužit jako zdroj energie. Pro ilustraci uveď me pár příkladů: napájení velkých sérií LED (řádově stovky), teploměru nebo hodinek (Li et al. 2017), UV detektor (Zheng et al. 2014), či aplikace zmiňované Changem (2015): detekce pH, organických molekul, kovových iontů, světla. Pro aplikace, které vyžadují jednorázově větší příkon (změření hodnoty, odeslání dat přes bezdrátové rozhraní…), je možné využít energie získané z delšího periodického buzení uložené v superkondenzátoru (Wang et al. 2015).

Mimo výběr vhodné dvojice materiálů existuje mnoho dalších způsobů, které mohou vylepšit výkon TEG. Ty budou podrobněji rozebrány v kapitole 2.3.2. Pro tuto práci bylo nicméně zvoleno zvýšení výkonu generátoru elektrickým zvlákněním vybraných materiálů do podoby nanovlákenných vrstev. Tímto způsobem došlo ke zvětšení měrného povrchu materiálů podobně jako v pracích týmů Zhenga (2014), Huanga (2015a; 2015b; 2016), Parka (2015), Li (2016; 2017), Cheona (2017) nebo Yu (2017a; 2017b). Prvním cílem tedy byla příprava TEG s vyšším výkonem než lze dosáhnout použitím levných, běžně dostupných materiálů nebo aspoň s výkonem srovnatelným s výsledky zmíněných prací. V dalším kroku byla hledána nejvhodnější podoba TEG, která by nabízela jeho přímé začlenění do chytrého oblečení s ohledem na co nejvyšší výkon, odolnost a nositelnost. Testována byla především různá uspořádání TP, oddělovače i podkladu a různé typy elektrod. Posledním cílem pak byla charakterizace zvolených TP a ověření vztahů mezi jejich materiálovými vlastnostmi a elektrickým výstupem.

V literární části se bude tato práce zabývat postupně samotným jevem kontaktního nabíjení materiálů (2.1). Srovná TEG s ostatními typy elektrokinetických generátorů a objasní jeho princip, možná uspořádání i základní způsob modelování elektrických výstupů (2.2). Nakonec budou shrnuty dosud dosažené výsledky týmů pracujících

na TEG a jimi navrhované způsoby využití společně s možnými směry zlepšování (2.3).

V rámci experimentální části budou popsány způsoby přípravy a testování připravených TP a TEG. První pododdíl (3.1) obsahuje popis použitých materiálů, přípravu a zvlákňování polymerních roztoků i způsob přípravy polymerních membrán. Vybrané polymery pro přípravu TP byly PA6 a PVDF. Kvůli srovnání jsou do testů zařazeny i jiné materiály, zejména ale PTFE – instalatérská páska a PA – ponožka, kvůli odolnosti a dobré opakovatelnosti. Kapitola 3.2 popisuje sestavování generátorů a testovacích zařízení pro všechny krátké testy (sestavování tribosérie – 3.4, elektrická charakteristika TEG – 3.6.1, 3.6.3) a testy odolnosti (3.7). Struktura TP byla hodnocena pomocí SEM (3.5.1). Složení TP bylo ověřeno pomocí poměrů prvků zjištěných EDS (3.5.2). Do výsledků bylo zařazeno i měření permitivity TP respektive určení ekvivalentní tloušťky vzduchu (3.5.3).

2 Literární část

2.1 Kontaktní nabíjení materiálů

2.1.1 Tribosérie

Kontaktní nabíjení nebo kontaktní elektrizace materiálů je nejznámější pod pojmem statická elektřina. V úvodu byla zmínka o tření jantaru a ovčí vlny. Prvenství má tato dvojice materiálů zřejmě z důvodu tehdejší dostupnosti a z důvodu dobře pozorovatelného efektu nabíjení jantaru, který poté může přitahovat drobné objekty. Samotný triboelektrický jev je nicméně nezávislý na typu materiálu, jeho elektrické podstatě (vodič, polovodič, izolant) a pozorovatelný je jak v kapalném tak pevném skupenství (Castle 1997). Rozdílná je ovšem míra nabíjení při zachování stejných budících podmínek, jako je například síla stlačující materiály k sobě. Takové rozdíly je teoreticky možné naměřit pro všechny materiály s užitím elektroskopu nebo elektrostatického voltmetru pro stanovení povrchového náboje. U stejných materiálů by se však měly rovnat nule. Castle (1997) uvádí, že v minulosti bylo naměřeno i nabíjení mezi stejnými materiály, ale zřejmě z důvodu mírně rozdílných povrchových vlastností. Výsledky mohou ovlivňovat mírně odlišné geometrie povrchů, nečistoty a oxidy. Obecně jsou výsledky ovlivňovány i okolními podmínkami jako je atmosféra (vzduch, vakuum, inertní plyn), relativní vlhkost, tlak nebo teplota. Navíc se všechny tyto parametry mohou v čase měnit. To vedlo ke konstatování, že elektrostatické nabíjení je špatně opakovatelný proces (Castle 1997; Diaz a Felix-Navarro 2004). Přes tato zkreslení byly v minulosti organické a anorganické materiály uspořádávány do sérií podle míry své tendence se při kontaktu nabíjet kladně nebo záporně – tzv. tribosérie.

Diaz a Felix-Navarro (2004) porovnali čtyři publikované kvalitativní tribosérie a konstatovali, že pouze 3 z 52 uvedených polymerů vykazovaly nesrovnalosti v pozicích. Porovnávané série ovšem neobsahovaly stejné počty materiálů a byly z nich vyloučeny anorganické izolanty a kovy. Poté uspořádali semikvantitativní sérii porovnáním s kvantitativními výsledky nabíjení polymerů s kovy ze čtyř různých laboratoří. Tato série je v upravené verzi (navíc pouze kvalitativní) publikována v příloze článku Huanga *et al.* (2016) a je uvedena v Tab. 1. Vlevo nahoře je nejvíce elektropozitivní materiál (nabíjí se kladně), vpravo dole pak nejvíce elektronegativní

Tab. 1: Tribosérie	e převzatá z	z práce	Huanga (et. al.	(2016)
--------------------	--------------	---------	----------	---------	--------

Polyformaldehyd (POM)	Polyisobutylén
Polyamid 11 (PA 11)	Polyuretanová pěna (PUR pěna)
Polyamid 66 (PA 66)	Polyethylentereftalát (PET)
VIna (pletená)	Polyvinylbutyral
Hedvábí (tkané)	Chloroprenový kaučuk (Neopren)
Hliník	Kaučuk
Papír	Polyakrylonitril (PAN)
Bavlna (tkaná)	Akrylonitril-vinylchlorid
Ocel	Polykarbonát
Dřevo	Polychloroether
Pečetící vosk	Polyvinylidenchlorid (PVC)
Tvrdá pryž	Polystyren (PS)
Nikl, měď	Polyethylen (PE)
Síra	Polypropylen (PP)
Mosaz, stříbro	Polyimid (PI)
Umělé hedvábí	Polyvinylchlorid (PVC)
Polymethylmethakrylát (PMMA)	Polyvinilidenfluorid (PVDF)
Polyvinylalkohol	Polychlorotrifluorethylen
Polyhydroxybutylvalerát (PHBV)	Polytetrafluoroethylen (PTFE)

Novější kvalitativní série publikovaná na stránkách společnosti AlphaLab, Inc. (Lee a Orr 2009) vykazuje několik nesrovnalostí. Zásadní rozdíl je v pozici polyuretanové pěny (PUR pěna), která podle studie z roku 2009 získává největší kladný náboj a v pozici kovů, které se podle této studie nabíjí prakticky stejně a rozdělují sérii na pozitivní a negativní část. Rozdílnou pozici kovů ve starších studiích citovaných Diazem a Felixem-Navarrem (2004) přisuzují Lee a Orr (2009) spíše teoretickému stanovení jejich pozice na základě chemických elektronových afinit, které se prakticky při tribonabíjení neprojeví z důvodu rychlého přesunu náboje. Zajímavá je také pozice vzduchu v tribosérii. V Tab. 1 sice není uveden, ale starší studie jej zpravidla dávaly na první místo. Lee a Orr (2009) naopak tvrdí, že vzduch není v plynné fázi schopen nabíjet jakékoli povrchy ani při vysokých tlacích a rychlostech proudění. Tyto nesrovnalosti mohou nastat při znečištění vzduchu pevnými částicemi nebo odparem z vlhkého povrchu (vznik záporných iontů). Autoři se snažili o lepší standardizaci testovacích podmínek a kvantifikaci nabíjení. Pozorovali například, že nabíjení probíhá odlišně a mnohdy nepředvídatelně při kontaktu izolantu s kovy, což vedlo ke sestavení a kvantifikaci tribosérie pouze na základě nabíjení izolantů. K podobným závěrům došli i další autoři (Castle 1997; Williams 2011).

Za zmínku k tribosériím stojí ještě dva fakty. První je limit povrchového náboje pro každou látku daný zejména elektrickou pevností vzduchu, tedy chvíle, kdy dojde k jiskrovému výboji mezi povrchy materiálů (Lee a Orr 2009). Druhý je souvislost chemické struktury materiálů s pozicí v tribosérii. Dusík obsahující polymery získávají nejkladnější náboj (obsahují pyridinové, aminové nebo amidové skupiny). Kolem nulového tribopotenciálu se pohybují obyčejné uhlovodíky a polymery obsahující halogenové funkční skupiny získávají naopak nejzápornější náboj (Diaz a Felix-Navarro 2004).

Motivace sestavování tribosérií byla většinou dána snahou vyhnout se jevu nabíjení v průmyslových výrobách, kde může vést k elektrickým výbojům a tím k narušení výrobních procesů (Diaz a Felix-Navarro 2004; Lee a Orr 2009). Dále pak nutností porozumět principům laserového tisku pro jeho další rozvoj (Williams 2012a), případně jí může být elektrostatické třídění polymerních odpadů (Hearn a Ballard 2005). Pro tuto práci (a obecně pro přípravu TEG) je tribosérie důležitá zejména kvůli výběru vhodných materiálů s co největším rozdílem elektroafinit. Čím větší je, tím větší množství náboje je možné separovat, a tím větší výkon TEG je možné získat.

2.1.2 Principy

Zatímco sestavené tribosérie se s mírnými odchylkami daly porovnávat a brát za prokázané empirické vztahy mezi triboelektrickými materiály, samotná podstata nabíjení stále není plně objasněna. Dokonce i lineární charakter tribosérie je možné zpochybnit třeba pozorováním z roku 1980, které zmiňuje Lacks (2012). Byl objeven kruh tří materiálů: skla, hedvábí a zinku. Při kontaktním nabíjení byl pozorován záporný náboj skla proti hedvábí a kladný proti zinku. A přesto se zinek proti hedvábí nabíjel kladně, což znemožňuje uspořádání do klasické tribosérie. Podobně narušuje jednoduchou řadu materiálů závislost nabíjení na stavbě jejich povrchu a pozorování nabíjení stejných materiálů proti sobě. Vysvětlení nutně musí zahrnovat objasnění principu nabíjení. Matsusaka (2010) rozebírá tři už dříve uvažované způsoby nabíjení materiálů. Jedná se o přenos iontů, elektronů a hmoty. Konkrétní mechanismy nicméně silně závisí na kombinaci materiálů a jejich vodivosti.

Bez ohledu na konkrétní princip (tehdy byl zvažován hlavně přenos iontů a elektronů), uváděl Castle (1997) jako relevantní předpověď nabíjení izolantů tzv. povrchovou stavovou teorii (PST). Z jeho práce vyplývají následující závěry.

Při kontaktu dvou kovů platí, že pro dosažení termodynamické rovnováhy mezi povrchy jsou elektrony sdíleny přes rozhraní úměrně k rozdílům ve výstupní práci kovů. Jinými slovy jde o přenos náboje, který je rovný součinu tzv. kontaktního potenciálu a kapacity povrchů v kontaktu. Kapacita povrchů přitom při oddálení klesá a náboj se pohybuje tunelováním zpět dokud vzdálenost pro atomárně hladké povrchy nedosáhne 1 nm. Přímá úměra mezi vyměněným nábojem a výstupní prací materiálu byla experimenty ve vakuu taktéž dokázána pro kombinaci kov – izolant. Určovala se tzv. efektivní výstupní práce pro izolanty, ale teoretické vysvětlení pomocí modelu polovodiče se širokým zakázaným pásem selhalo. Byla proto navržena PST, která předpokládá, že efektivní výstupní práce pro izolanty je funkcí pouze povrchu materiálu. Na povrchu je předpokládána existence elektronových stavů i uvnitř zakázaného pásu. Tento model se ukázal být aplikovatelným i pro kombinaci izolant – izolant. Z teorie povrchových stavů uváděné už v rozsáhlé recenzi z roku 1980 (Lowell a Rose-Innes 1980) vyplynuly dvě limity PST. Z nízkohustotní limity (reprezentovaná Obr. 2.1), která předpokládá nízkou hustotu energetických stavů na jednotku energie a plochy, vyplývá vztah $\sigma_L = -eN(\Phi_1 - \Phi_2)$, kde je σ_L – nízkohustotní povrchová hustota náboje, e – náboj elektronu, N – konstanta úměrnosti přeneseného náboje vůči (efektivní) výstupní práci a Φ_1 , Φ_2 jsou povrchové výstupní funkce obou materiálů. Vysokohustotní limita (Obr. 2.1), pak předpokládá natolik velký vyměněný náboj mezi materiály, že navyšuje energetické stavy izolantu s vyšší výstupní funkcí, což vede k vyrovnání Fermiho mezí obou povrchů. Vzorec pro výpočet vysokohustotní povrchové hustoty náboje je pak $\sigma_H = -\varepsilon_0 (\Phi_1 - \Phi_2)/(ez)$, kde je ε_0 – permitivita vakua, z – vzdálenost povrchů. Princip je takový, že přesunutý náboj je tak velký, že vzniklá elektrostatická energie kompenzuje rozdíl ve výstupních pracích obou materiálů.

Reálně byly lineární výstupy z teorie srovnávány s daty získanými pozorováním nabíjení tonerů určených do laserových tiskáren. Lépe nabíjení předpovídala vysokohustotní limita, ale data převážně ležela v intervalu od teoretického výstupu do jeho dvojnásobku. Tato teorie nicméně relativně dobře fungovala jen pro makroskopickou analýzu povrchového náboje a nijak nereprezentuje podstatu nabíjení (což může být bráno i jako výhoda). (Castle 1997)



Obr. 2.1: a) nízkohustotní, b) vysokohustotní limita. Čárky reprezentují volné energetické hladiny, tečky pak elektrony. (Castle 1997)

PST vychází z teorie pásové struktury krystalických látek, která není použitelná pro amorfní či semikrystalické látky, jakými jsou polymery. Proto Xu *et al.* (2018) pro obecné vysvětlení přenosu elektronů mezi materiály navrhuje model překrývání elektronových oblaků atomů sousedních materiálů, který je názorně ukázán na Obr. 2.2. Atomy jsou reprezentovány jako potenciálové jámy, kde E_1 , E_2 jsou maximální energie, jichž mohou nabývat valenční elektrony, neboli hloubka potenciálové jámy. E_A a E_B jsou výšky maximálních energetických hladin daných atomů zaplněných elektrony, *d* je pak vzdálenost středů jader atomů. Při kontaktu materiálů dochází k takovému zmenšení vzdálenosti *d*, že se elektronové oblaky atomů překryjí a vznikne tak potenciálová dvojjáma, podobně jako při vzniku chemických vazeb (Obr. 2.2b), což vede k vyrovnání nejvyšších obsazených energetických hladin (vyrovnání Fermiho mezí). Po dostatečně rychlém oddálení, je vazba mezi dvěma atomy mechanicky narušena, a ty tak zůstanou nabité (Obr. 2.2c). Obr. 2.2d pak už jen ilustruje zvýšenou pravděpodobnost ztráty náboje na atomu při dodání energie, respektive zrychlení vybíjení triboploch TEG

při zahřívání, které odpovídá výsledkům citovaného článku. Tento model nicméně reprezentuje jen jeden z více možných způsobů nabíjení.



Obr. 2.2: Model překrývání elektronových oblaků atomů při kontaktním nabíjení

Kontaktní nabíjení izolantů podrobně rozebírá Williams (2011). V experimentální části své práce, která pocházela z roku 1975, připravil korálky (průměr 0,1 mm) z různých materiálů. Některé byly vytvořeny s povrchovým materiálem odlišným od jádra. Korálky poté pouštěl po nakloněné polymerní ploše a sledoval jejich nabíjení. Velikost náboje se systematicky měnila s typem povrchu plochy. Objevil se ale překvapivý rozdíl mezi kovovými kuličkami a stejnými kuličkami krytými kopolymerem styrenu a methyl-methakrylátu. Do polymerní plochy byly přidávány různé koncentrace uhlíku, což navyšovalo nabíjení kovových kuliček, ale pro polymerem kryté kuličky zvyšování náboje nebylo pozorováno. Bylo navrženo, že pro kovy je větší průnik náboje do hloubky materiálu. Pro potvrzení vytvořili polymerní filmy obsahující v povrchové vrstvě (síla 1,4 nm) zvýšenou koncentraci

a) atomy před kontaktem materiálů, b) v kontaktu, c) po kontaktu, d) při zvýšení teploty (Xu et al. 2018)

fluoropolymerů. Zatímco nabíjení kovových kuliček pak záviselo na objemovém složení, pro skleněné kuličky získali závislost na povrchové vrstvě. Williams svou hypotézu staví na předpokladu, že ionty adsorbují na povrch polymerů a elektrony pronikají tunelováním do větší hloubky. Porovnáváním se zdánlivě protichůdnými výsledky různých předchozích prací, došel k možné závislosti výměny iontů na typu polymeru (polymery s pohyblivými povrchovými ionty a neiontové polymery).

Polymery s pohyblivými ionty na povrchu mohou mít nerovnováhu nábojů začleněnou přímo ve své struktuře, a na jejich povrchu se pak nachází nízkomolekulární protiionty. Nebo mají takové polymery na povrchu přítomné různě pohyblivé ionty chemicky nevázané na strukturu polymeru. V takových případech při kontaktním nabíjení přednostně dochází k přenosu iontů, které jsou u takových polymerů dostupné podobným způsobem jako povrchové elektrony u kovů. Nedostupné ionty na povrchu neiontových polymerů při jejich kontaktu byly vysvětlovány přítomností hydroxidových iontů (pocházejících z adherované vody), ale Williams už o rok později (2012a), zahrnuje do vysvětlení i výzkumy, které potvrdily přenos náboje v nepřítomnosti vody, což nahrává možnému přenosu elektronů nebo přenosu hmoty. Hypotézu v roce 2011 ještě rozšířil o závislost na způsobu kontaktu povrchů – krátký a lehký kontakt má vést spíše k výměně iontů a delší kontakt může nahrávat tunelování elektronů pod povrch. Přičemž způsob výměny by měl záviset na dostupnosti elektronů na rozhraních materiálů. Postuloval také elektronovou výměnu pro neiontové polymery v kontaktu s kovem a pro delší kontakty izolantů. Iontovou výměnu pak přisoudil rozhraní kovu s iontovým polymerem (polymerem s pohyblivými ionty) a všem kontaktům dvou izolantů. V doplňkové diskusi k možnému přenosu hmoty (Williams 2012b) srovnával další práce a navrhnul přenos hmoty jako významný mechanismus při silnějších (třecích) kontaktech, kdežto pro lehčí (netřecí) kontakty dál počítal s iontověelektronovou výměnou jako s hlavním mechanismem. Tuto myšlenku v širším kontextu rozvinul (Williams 2012a) zřejmě především po seznámení se s Baytekinovou prací (2011). Hloubka prostupnosti nábojů určená z původních experimentů pro kombinaci kov – izolant může být dána i tím, že hrubší povrch kovu dokáže vytrhávat kousky hmoty z větší hloubky než hladší povrch polymeru.

Přenos hmoty pozoroval pro kombinaci polymerů PTFE a PDMS Baytekin (2011), který zároveň vyvrátil jednotné nabíjení povrchů, jako chybnou hypotézu. Pozoroval totiž pomocí Kelvinovy silové mikroskopie (mikroskopie povrchového potenciálu) odlišně nabité oblasti na povrchu materiálů po kontaktu (s odlišnými i stejnými materiály). Teprve tato mozaika různě nabitých oblastí celkově vytváří makroskopický náboj, který byl do té doby považován za jednolitý náboj celé plochy. Baytekin tak ukázal, že hustota náboje vytvořeného na povrchu je asi 100 krát větší, než se myslelo. Pandey (2018) potom prokázal přímou úměru mezi množstvím přenesené hmoty a přeneseným nábojem. Množství přenesené hmoty záleželo na mechanických vlastnostech připraveného PDMS, který byl kontaktován s PVC fólií. Platilo přitom, že čím měkčí byl PDMS, tím více hmoty bylo přeneseno, a tím větší byl i výsledný náboj. Podobný poznatek uvádí i Lacks (2012) – tvrdší materiály s hrubším povrchem efektivněji odtrhávají kousky hmoty z měkčích. Jednosměrný přenos materiálu (PDMS na PVC) v Pandeyho práci byl prokázán měřením hrubosti povrchu (laserová skenovací konfokální mikroskopie), prvkovou analýzou (EDS) i snímky ze SEM. Zároveň bylo zjištěno, že za přenos hmoty může adheze PDMS na PVC (tedy slabé interakce) a za nabíjením tak stojí mechanické heterolytické štěpení vazeb pod povrchem PDMS: vznik tzv. mechanoiontů. Lacks (2012) uvádí příklad z Bayetkinovy práce z roku 2012, kde přenos hmoty způsobil, že se PTFE kuličky po nějaké době kutálení po polystyrenu proti němu nabily kladně, protože povrch PTFE kuliček se převážně pokryl PS a naopak. Tyto práce tedy dokazují minimálně významný podíl přenosu hmoty na nabíjení izolantů.

Nedávno proběhlo měření přenosu náboje za využití konceptu TEG a zvyšující se teploty (Xu et al. 2018). Šlo o anorganické izolanty SiO₂ a Al₂O₃ kontaktované s titanem. Tedy kov proti izolantu. Izolant byl ovšem předem nabit třením PUR pěnou. Volba materiálů byla dána dostatečnou teplotní i mechanickou odolností do 673 K, což je teplota, kterou nedokáží snést ani teplotně odolné polymery bez chemických změn. Vyšší teplota měla za úkol překonat potenciálové bariéry materiálů, které při pokojové teplotě brání vybíjení povrchů. To bylo dokázáno porovnáním vybíjení materiálů při různých teplotách. Jako nejvhodnější metoda se ukázalo sledování přeneseného zkratového náboje mezi propojenými elektrodami TEG při 473 K.

Hlavní měření proběhlo poté, co byl TEG zahřátý na 473 K a ponechaný při této teplotě určitou dobu s triboplochami buď oddělenými nebo kontaktovanými. Výsledky ukázaly, že nejvíce záporného náboje zůstávalo na povrchu izolantu, který byl

v kontaktu s titanovou protielektrodou, zatímco pokud byly triboplochy oddálené, vybíjely se rychleji. Křivka vybíjení (hodnoceného ze zkratového proudu TEG) podle autorů studie odpovídá teoretickému modelu elektronové termionické emise. Podle starší literatury pak usuzovali, že pro iontový přenos by bylo třeba polymeru s mobilními ionty (PUR pěna je neiontová), nebo hydroniových a hydroxidových iontů pocházejících z adherované vody. Při podmínkách 1,5% vlhkosti a teplotě mnohem vyšší než je teplota varu vody pak označili za nepravděpodobný i druhý možný mechanismus. K přenosu iontů mohlo přitom v tomto případě docházet jen při vzdálenosti do 10 nm, jinak byla iontová emise nepravděpodobná. Jelikož se vybíjecí časy při kontaktu naopak prodloužily, autoři v závěru své práce pro kombinaci kov – izolant obhajují jako nejpravděpodobnější elektronový transport.

Pokud novější závěry budeme konfrontovat s nejucelenější Williamsovou hypotézou (2012a), pak se zdá konzistentní se závěry elektronového transportu pro kov – izolant (Xu et al. 2018), i s přenosem hmoty pro izolant – izolant (Baytekin et al. 2011; Lacks 2012; Pandey et al. 2018). Výsledky zmíněných pokusů nicméně prokazují nejednoznačnost principu kontaktního nabíjení, které sice souvisí minimálně s přenosem elektronů, iontů a přenosem hmoty, ale míra toho kterého principu je dána mnoha materiálovými vlastnostmi – tj. druhem materiálu, tvrdostí, vodivostí nebo členitostí povrchu. K tomu je ještě nutné přičíst závislost nabíjení na okolním prostředí – vlhkost, teplota, tlak, atmosféra. Dobře popsané jsou tedy jen výměny nábojů mezi dvěma kovy (pomocí vyrovnávání rozdílů výstupních prací), které ale nejsou pro TEG příliš podstatné. Jinak by se chtělo společně s Lacksem (2012) pochybovat vůbec o možnosti teoreticky předpovídat nabíjení materiálů. Přesto je to v makroskopickém měřítku pro některé případy možné. To nedokazuje jen docela dobrá opakovatelnost triboelektrických sérií, ale i částečný úspěch povrchové stavové teorie.

Pro přehlednost jsou pozorované principy a hypotézy mechanismu tribonabíjení shrnuty v Tab. 2, kterou publikoval Williams (2012a).

Tab. 2 Shrnutí pozorovaných a hypotetických principů kontaktního nabíjení podle Williamse (2012a).

Rozhraní	Mechanismus nabíjení	
Kov – kov	Elektrony	
Kov – izolant		
- neiontový izolant	Elektrony Přenos hmoty	
- izolant s pohyblivými ionty	Pohyblivé ionty	
Izolant – izolant		
 přítomny pohyblivé ionty 	Pohyblivé ionty	
- oba neiontové	Přenos hmoty Elektrony H ₃ O ⁺ , OH ⁻ (v přítomnosti vody)	

Kurzívou jsou odlišeny hypotetické principy od pozorovaných.

2.2 Generátor elektrické energie

2.2.1 Typy elektrokinetických generátorů

I nadále se bude tato práce zabývat výhradně TEG, přesto je dobré uvést aspoň nejvýznamnější alternativy. Sběr energie z mechanických podnětů umožňují i elektromagnetické generátory (EMG), ty ale v malých (nositelných) provedeních ztrácí svou známou efektivitu. V elektrárnách umožňují vznik velkých proudů a relativně malých napětí při vysoké frekvenci otáčení rotoru, ale jedná se o masivní zařízení. Vlastnosti permanentních magnetů se s miniaturizací zhoršují a komplikuje se i výroba miniaturních cívek. U cívek je nutné počítat se zvyšujícím se odporem na jednotku délky při snižování průměru vodičů, což částečně řeší koncept plochých cívek (plošné spoje). (Invernizzi et al. 2016) K těmto komplikacím je nutné připočíst i fakt vycházející z Maxwellových rovnic, totiž že generovaný proud je závislý na druhé mocnině frekvence. V porovnání s TEG, kde je tato závislost lineární, tak pro frekvence pod 5 Hz bude mít srovnatelný EMG obecně nižší výkon. (Wang et al. 2017)

Myšlenkový předchůdce dnešních TEG je piezoelektrický generátor (PEG), založený na jevu tlakem indukované polarizace, která se projevuje napětím mezi dvěma protilehlými stranami krystalického piezoelektrického materiálu. Stejně jako u prvního modelu TEG popsaném v úvodu (1) stojí za prvním piezoelektrickým generátorem profesor Wang. Ten společně se Songem (2006) navrhl využití nanodrátků ZnO

vyrostlých na ploché stříbrné elektrodě jako zdroje elektrické energie. Zkoušeny byly od té doby různé materiály. Schéma generátoru vypadá podobně jako u TEG: dvě elektrody sendvičově obklopují piezolektrický materiál na němž vzniká napětí. Při periodickém zatěžování mezi propojenými elektrodami prochází elektrický proud. Přes různá vylepšení však mají PEG nízký energetický výstup a nízkou efektivitu. To je ovšem dáno zejména materiálovými piezoelektrickými konstantami, které jsou nejvyšší pro keramiky (PZT: $d_{33} = 289$ pC/N), zatímco pro aplikaci třeba v oblečení jsou vhodnější polymery s obecně nižšími hodnotami pro konverzi energie (PVDF: $d_{33} = -33$ pC/N) (Invernizzi et al. 2016). Svoje uplatnění určitě mají, ale v honu po co největší efektivitě a výkonu je TEG překonávají.

Na rozdíl od Wanga (2017) zmiňuje Invernizzi *et al.* (2016) ještě další dvě kategorie převaděčů mechanické energie na elektrickou. Jedněmi jsou elektroaktivní polymery (EAP) měnící svůj tvar a velikost v elektrickém poli a naopak. Pro činnost ve smyslu generátorů vyžadují vnější elektrické pole. Dělí se ještě na dvě podkategorie. První jsou polymery elektronické – aktivované elektrostatickými silami mezi protielektrodami, které je sendvičově obklopují. Tyto elektronické polymery jsou dielektrické elastomery a díky jejich měkkosti je Maxwellův tlak mezi nabitými elektrodami prostě zmáčkne. Pokud pak dokážeme periodicky působit silou proti tomuto tlaku, vzniká nám vlastně nábojová pumpa, neboť se od sebe elektrody vlivem deformace polymeru vzdalují a zase se přibližují. Nicméně pro svou činnost vyžadují vysoká elektrická pole. Druhou podkategorií jsou kompozity iontových polymerů a kovů. Typicky iontové fluoropolymery jako Nafion[®] a Flemion[®], mají iontové skupiny přímo v řetězci a mohou tak vyměňovat kovové kationty. Difuze iontů skrz polymer způsobuje mechanickou deformaci. Obecně EAP nabízí větší energiovou hustotu než EMG a PEG, ale zároveň malé proudy a nutnost externího zdroje elektrického pole.

Poslední kategorií mimo TEG, kterou rozebírá Invernizzi *et al.* ve svém přehledu jsou generátory založené na tzv. obrácené elektrosmáčivosti na izolantu (REWOD). V principu jde o kapku elektricky vodivé kapaliny (výhodná je vysoká vodivost – kovy jako Hg, Ga nebo Ga/In/Sn) sendvičovanou mezi dvěma elektrodami, z nichž jedna je navíc pokryta vrstvou izolantu (polymeru). Při aplikaci elektrického pole dochází ke snížení kontaktního úhlu mezi vodivou kapalinou a izolantem (zvýšení kontaktu). Proud pak může být generovaný periodickou deformací vodivé kapky (zvyšování

a snižování povrchu v kontaktu s izolantem). Obdobně jako u EAP jde vlastně o přibližování a oddalování nábojů na elektrodách, musí tedy existovat vnější zdroj elektrického pole. Tento systém se dočkal vylepšení v podobě zvané *"Bubbler"*, kde se kontakt izolantu a vodivé kapaliny měnil přiváděním nevodivé kapaliny mezi izolant a elektrodu skrze díry v této elektrodě. Čím vyšší byl tlak, tím více nevodivé kapaliny, a tím menší kontakt vodivé kapaliny s izolantem. Na rozdíl od EAP je ale tento systém mnohem výkonnější. Nabízí vysokou hustotu energie (přes 10 mW/cm²) a vysoké hodnoty proudu při nízkých napětích. Hlavním problémem je zde nutnost externího napětí a hledání dostatečně odolného izolantu s vysokou permitivitou pro tenké filmy na povrchu jedné z elektrod. Zde se podle Invernizziho *et al.* (2016) nabízí spojení právě s TEG poskytujícím napětí pro vytvoření co nejefektivnějšího systému využití lidské mechanické energie (zejména chůze a běh).

TEG bude podrobně rozebrán v následujících článcích.

2.2.2 Základní struktura a princip

V úvodu byl nastíněn mechanismus činnosti TEG na jeho historicky prvním provedení. Zde bude podrobněji popsán základní mechanismus činnosti TEG na tzv. kontaktním módu, který je také nejnázornější. Popis je obdobou popisu v mnoha publikovaných pracích, například: Invernizzi *et al.* 2016; Wang 2017; Yoon *et al.* 2018...

Na Obr. 2.3 (a) je vidět základní struktura TEG použitá později i v experimentální části této práce. Modře je vyznačen izolant, který se vůči červeně značenému izolantu bude nabíjet záporně. Zatím ale nedošlo ke kontaktu, takže izolanty/triboplochy (TP) nemají žádný náboj. Vzdálenost z(t) mezi nimi je maximální. Její vývoj bude závislý na průběhu budící síly respektive obecně na čase. Tloušťky izolantů jsou d₁, d₂ a jejich permitivity ε_1 , ε_2 . Izolanty jsou připojeny k elektrodám (žlutě), které propojuje vnější obvod s odporem R nebo obecněji s impedancí Z. (b) Síla F₁ vykoná práci a dostane TP do kontaktu. Pokud jsou TP v kontaktu, dojde k ustavení energetické rovnováhy na rozhraní, což znamená přesun náboje mezi izolanty – TP se nabijí opačnými náboji stejné velikosti (k principu viz 2.1.2). Tyto náboje jsou však na rozhraní vzájemně kompenzovány, takže na elektrodách zatím není žádný náboj a obvodem neprotéká žádný proud. (c) Obecně platí, že k ustavení rovnováhy nábojů na TP (povrchový náboj se přestane zvětšovat) je potřeba jednak stabilní průběh budící síly F₁ a pak určitý počet

cyklů kontakt – oddálení, po nichž je povrchový náboj relativně neměnný a jeho plošná hustota je σ respektive -σ. Od okamžiku ustálení náboje se dají TP aproximovat modelem elektretu (materiálu se stálým elektrickým nábojem). Musí se ovšem počítat s tím, že hustota nábojů je nejvyšší na povrchu a uvnitř izolantů je prakticky nulová. Také musí docházet k pravidelným kontaktům TP, jinak by bylo nutné uvažovat vybíjení izolantů, ke kterému (zejména na vzduchu) postupně dochází. Indukovaná hustota náboje na elektrodách σ₁ je naopak závislá na vzdálenosti z(t).



Obr. 2.3 Schéma činnosti TEG.

(a) Žluté – elektrody, modrá – záporně se nabíjející TP, červená – kladně se nabíjející TP, d_1 , d_2 – tloušťky izolantů, ε_1 , ε_2 – permitivity izolantů, z(t) – vzdálenost mezi izolanty závislá na čase. (b) Síla F₁ dostává TP do kontaktu, a ty se nabíjí. Proud I obvodem je nulový. (c) Síla F₂ odděluje TP. Na obou TP se ustálila stejná absolutní hustota náboje σ , na elektrodách se v závislosti na vzdálenosti TP indukuje náboj s hustotou σ_1 . Obvodem protéká proud I. (d) Maximální vzdálenost TP. TP zůstávají v dostatečně krátkém čase stejně nabité. V celém zařízení nastává rovnovážný stav, náboj protékající obvodem je nulový.

Na základě změny vzdálenosti vnějším obvodem prochází indukovaný elektrický proud, který vzniká jako snaha o kompenzaci elektrického pole nábojů na TP. (d) V maximální vzdálenosti z(t) bude indukovaný náboj na elektrodách maximální a proud nulový. Maximální indukovaný náboj je vždy menší než náboj na TP. Závisí na permitivitě a tloušť ce dielektrika zeslabujícího elektrické pole. Při opětovném přibližování TP bude proud procházet v opačném směru (bude mít opačné znaménko), protože elektrické pole nábojů na jedné TP bude postupně kompenzováno náboji na druhé TP a hustota indukovaného náboje σ_1 se tak bude snižovat. Průběh proudu nemusí být pro přibližování stejný jako pro oddálení, závisí na průběhu sil $\mathbf{F_1}$ a $\mathbf{F_2}$.

Často bývá (stejně jako v případě této práce) pro zajištění oddálení použit oddělovač. Průběh síly **F**₂ pak závisí na jeho pružnosti.

Základní fyzikální popis zařízení vychází z Maxwellových rovnic, konkrétně z Ampérova-Maxwellova zákona vyjádřeného pro jednoduchost pomocí intenzity magnetického pole – **H** a elektrické indukce – **D** (rovnice 1), kde **J**_f je proudová hustota volných nábojů.

$$rot H = J_f + \frac{\partial D}{\partial t}$$
(1)

Pro popis TEG je důležitá elektrická indukce **D**, která vyjadřuje elektrické pole bez vlivu nábojů vázaných v prostředí. Ze vztahu $D = \varepsilon_0 E + P$, kde **P** je vektor polarizace můžeme dosadit do rovnice 1. Změna elektrické indukce podle času je tzv. Maxwellův proud respektive jeho hustota, kterou po dosazení vyjádříme

$$J_{M} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \varepsilon_{0} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}.$$
 (2)

Změna elektrické intenzity v čase je teoretickým základem pro EMG, zatímco pro TEG s ustálenými náboji na TP tento člen z rovnice vypadává. Co se s časem mění je polarizace **P**, která tak určuje Maxwellův proud v TEG. Ten je úměrný nábojové hustotě na povrchu TP a rychlosti cyklu kontakt-oddálení. Polarizace se v případě modelu TEG z Obr. 2.3 mění pouze v ose z a lze ji tak vyjádřit skalárně. Pro hustotu Maxwellova proud v TEG tedy platí (Wang 2017)

$$J_{Mz} = \frac{\partial Dz}{\partial t} = \frac{\partial Pz}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_I(z,t)}{\partial t}.$$
(3)

Pro základní fyzikální popis TEG je použit model deskového kondenzátoru, který je pouze rozšířen o tři typy izolantů. Jsou tedy uvažovány k elektrodám kolmé siločáry elektrického pole a mimo TEG nulová elektrická intenzita. V jednotlivých materiálech je intenzita považována v čase *t* za konstantu. Pro intenzitu pole tedy platí: v prvním dielektriku $E_{z1} = -\sigma_I(z,t)/\varepsilon_1$, ve druhém dielektriku $E_{z2} = -\sigma_I(z,t)/\varepsilon_2$ a v prostoru mezi nimi $E_{z2} = [-\sigma_I(z,t)+\sigma]/\varepsilon_0$. Z uvedeného modelu pro napětí na elektrodách vyplývá

$$U = -\sigma_I(z,t) \left[\frac{d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2} + \frac{z(t)}{\varepsilon_0} \right] + \frac{z(t)\sigma}{\varepsilon_0}.$$
(4)

Po dosazení do Ohmova zákona z rovnic 3 a 4, získáme pro celkové napětí v obvodu se zátěží R, vztah 5, kde S je plocha jedné elektrody. Rovnice 5 platí i pro případ, kdy elektroda slouží přímo jako jedna z TP – za tloušťku daného izolantu stačí dosadit nulu. (Niu et al. 2013; Wang 2017)

$$RS\frac{d\sigma_{I}(z,t)}{dt} = -\sigma_{I}(z,t)\left[\frac{d_{1}}{\varepsilon_{1}} + \frac{d_{2}}{\varepsilon_{2}} + \frac{z(t)}{\varepsilon_{0}}\right] + \frac{z(t)\sigma}{\varepsilon_{0}}$$
(5)

Máme tedy obyčejnou diferenciální rovnici prvního řádu pro výpočet výstupního napětí respektive proudu generátoru. Je třeba znát funkci, podle níž se mění vzdálenost TP a znát hustotu prvotního náboje na elektrodě (počáteční podmínka). Prakticky se, vzhledem k neexistenci analytického řešení rovnice 5 pro složitější uspořádání TEG (Hinchet et al. 2018), volí numerická řešení a model náhradního obvodu, jak bude ukázáno v následujícím článku (2.2.3).

2.2.3 Modelování

Ekvivalentní elektrický obvod je důležitý pro pochopení zařízení a umožňuje i lépe simulovat jeho chování v kombinaci s dalšími elektrickými prvky. K tomuto účelu se používají různé odvozeniny simulačního softwaru SPICE. Alternativní přístup je použití metody konečných prvků, která nabývá na významu se složitějšími strukturami TP. Pro modelování TEG s plochými TP v kontaktním módu je ale nejjednodušší použít právě ekvivalentní obvod. Následující odvození vychází z článků Niu *et al.* (2013; 2014) a Hincheta *et al.* (2018).

Pokud nejsou elektrody TEG propojeny, nemůže dojít k přenosu náboje, což lze vyjádřit jako $\sigma_I = 0$. Z rovnice 4 po dosazení nulové indukované hustoty náboje, získáme vztah pro napětí otevřeného obvodu $U_{OC} = z(t)\sigma/\varepsilon_0$, které tak závisí pouze na náboji na TP a jejich vzdálenosti. Část rovnice, která předchozím dosazením vypadla je $-\sigma_I(z,t)[d_1/\varepsilon_1+d_2/\varepsilon_2+z(t)/\varepsilon_0]$. To se dá přepsat do tvaru součtu kapacit tří sériově zapojených kondenzátorů (rovnice 6). Jejich kapacity označíme jako C₁, C₂ a C_{var}, přičemž první dvě jsou konstantní (za předpokladu konstantní tloušťky izolantů). C_{var} je pak proměnná kapacita závisející na vzdálenosti TP. Jejich součet je označen jako C_{TEG}.

$$-Q_{I}\left[\frac{d_{1}}{S\varepsilon_{1}}+\frac{d_{2}}{S\varepsilon_{2}}+\frac{z(t)}{S\varepsilon_{0}}\right] = -Q_{I}\left[\frac{1}{C_{1}}+\frac{1}{C_{2}}+\frac{1}{C_{var}}\right] = -Q_{I}\frac{1}{C_{TEG}}$$
(6)

Zjednodušeným zápisem rovnice 4 pomocí napětí U_{OC} a kapacity C_{TEG} dostaneme vztah pro napětí generované TEG (7). Ze zjednodušeného zápisu je už vidět model náhradního obvodu sestávající se z kondenzátoru s proměnnou kapacitou C_{TEG} a zdroje napětí U_{OC} .

$$U = \frac{1}{C_{TEG}} Q_I + U_{OC} \tag{7}$$

Odsud už Niu *et al.* (2014) odvozuje zjednodušené analytické řešení Ohmova zákona pro napětí a proud na zátěži a sestavuje model pro simulační SPICE software (viz Obr. 2.4). Model obsahuje proměnný kapacitor C_{TEG} a zdroj střídavého napětí U_{OC}. Oba jsou závislé na proměnné vzdálenosti z(t). Do SPICE softwaru, jakým je třeba LTspice XVII stačí pro simulaci zadat *netlist* (textový soubor popisující obvod) a simulační čas. Software pak postupným řešením Kirchhoffových zákonů pro obvod může počítat zejména průběh napětí a proudu na zátěži. To je důležité pro určování optimální zátěže TEG (nejvyšší účinnost generátoru). Proměnné parametry v obvodu (C_{TEG}, U_{OC}) je nejlépe zadávat pomocí funkce zahrnující závislost vzdálenosti na čase.



Obr. 2.4: Náhradní elektrický obvod TEG

Hinchet *et al.* (2018) pokračoval ve zjednodušení modelu tak, aby zbyl pouze kondenzátor s proměnnou kapacitou, zatímco zdroj napětí byl konstantní. Uvažoval však pouze jedno dielektrikum. Dosáhl tím sjednocení elektrického modelu třeba s generátory typu EAP nebo REWOOD zmíněnými v článku 2.2.1. Simulační i analytické výstupy pro zjednodušený příklad TEG v kontaktním módu

s jedním izolantem se shodovaly v přístupu Niu i Hincheta. Hinchet navíc pro upravené uspořádání prokázal i dobrou shodu s experimentem.

2.2.4 Možná funkční uspořádání

Na Obr. 2.5 (zpracován podle Wanga (2017)) jsou vidět čtyři základní možná uspořádání TEG včetně kontaktního módu, který byl podrobněji popsán výše. Každé z nich je výhodné pro získávání energie z jiného mechanického zdroje. Jednotlivé módy se mohou různě upravovat mírou kontaktu, vynecháním jednoho z izolantů (u prvních dvou) nebo mohou být v praktických aplikacích kombinovány.

Rovnoběžný klouzavý mód (Obr. 2.5b) je obdobou kontaktního módu s tím rozdílem, že oddělení TP neprobíhá ve svislém směru, ale vodorovně. Tento mód nejvíce odpovídá běžné představě triboelektrifikace. Tření v tomto módu vyžaduje odolnější TP, ale zase není nutno řešit oddělovač. Jednoelektrodový mód (Obr. 2.5c) umožňuje maximální zjednodušení TEG, kdy je nutná pouze uzemněná elektroda. Na ní se vytváří náboj v kontaktu s prakticky jakýmkoli materiálem a potenciálový rozdíl proti zemi jej pak vede přes zátěž. Proti tomu mód s volnou tribovrstvou (Obr. 2.5d) nabízí flexibilní řešení bez nutnosti uzemnění. Zpravidla předpokládá předem nabitou TP s velikostí srovnatelnou s elektrodami oddělenými malou mezerou. Mezi těmito elektrodami klouže a mění tak plochu překryvu. Tam kde dochází k překryvu TP s elektrodou, dochází také k indukci protináboje, a tedy ke vzniku elektrického proudu tekoucího vnějším obvodem. (Wang 2017)





A svislý kontaktní, B rovnoběžný klouzavý, C jednoelektrodový, D s volnou tribovrstvou. Žlutě – elektrody, modře – záporně se nabíjející izolant, červeně – kladně se nabíjející izolant.

2.3 Vývoj a využití TEG

2.3.1 Materiály, výkony

Starner (1996) uvádí odhady maximálních výkonů lidského těla, jako je například pata dopadající při chůzi na zem – 67 W (člověk – 68 kg), zvedání rukou (cvičení) – 60 W, pohyb hrudníku při dýchání – 0,83 W nebo ťukání prstem na klávesnici – 6,9 mW. K napájení zařízení jako jsou chytré telefony nebo MP3 přehrávače je přitom vyžadován příkon od desetin po jednotky wattů. Příkony některých dalších zařízení jsou shrnuty v Tab. 3, která je sestavená z informací o optimálním napájení různých komerčně dostupných zařízení zejména z nabídky obchodů eBay a GM Electronics. Příkony bezdrátových rozhraní (bluetooth, MICS) byly uvedeny v práci Pentelopula a Bourbakise (2010). Příkon hodinek byl stanoven na základě kapacity standardní mincové baterie, která musí energii soustavně dodávat dva roky. Knoflíkový akumulátor nabit po myslitelné době deseti hodin. V tabulce jsou záměrně uvedeny méně energeticky náročné varianty komerčních zařízení z důvodu srovnání s výkony TEG.

Zařízení	Průměrný příkon [mW]		
Žárovka	25000,0000		
DC voltmetr (rozlišení 0,1 V)	125,0000		
OLED display	66,0000		
RFID anténa (MF522-AN)	42,9000		
LED (infra)	22,0000		
Nabíjení Li-ion akumulátoru 40mAh (10 h nabíjení)	14,4000		
Teplotní čidlo 1	5,6000		
LED (zelená)	3,8000		
Bluetooth	2,5000		
Teplotní čidlo 2	0,2400		
MICS	0,0250		
Náramkové hodinky	0,0018		

Tab. 3: Příkony některých komerčně dostupných zařízení

Proti požadovaným příkonům a myslitelnými energiím získatelným z těla jsou v tomto článku postaveny možnosti TEG. Pro srovnání výkonů a představení možných materiálů a módů pro výrobu TEG jsou v Tab. 4 uspořádány výsledky z patnácti prací, v nichž byl nějaký TEG připraven a popsán.

V Tab. 4 jsou elektronegativní TP označeny jako TP₁(-) a elektropozitivní jako TP₂ (+). Ve stejném políčku je uvedena i elektroda. Pokud není uvedeno jinak, byly elektrody ze stejných materiálů připojeny k oběma TP. Módy TEG budou uváděny jako A – D podle Obr. 2.5. Frekvence, pokud byla v článku uvedena se vztahuje k rychlosti kontakt – oddálení a závisí na ní výkon zařízení (Wang et al. 2017). Maximálního výkonu TEG dosahují při určité zátěži, v tabulce označované jako R_{ef} (efektivní zátěž). Napětí otevřeného obvodu (U_{oc}) znamená napětí bez zapojené zátěže měřené přímo mezi elektrodami generátoru. U_{OC} je uváděno místo údaje o hustotě povrchového náboje. Přímo na něm závisí, a jeho maximum nezávisí na frekvenci / rychlosti kontaků, pokud je výrazně vyšší než rychlost vybíjení TP. Schémata jsou převzata z citovaných prací a mají za cíl pouze přiblížit podobu daného TEG. V doplňkovém popisu ke každému generátoru jsou informace, které nejsou běžně uvedeny u všech. Zásadní pro srovnávání výkonů je informace o budící síle nebo aspoň mechanismu a maximální vzdálenosti elektrod (z_{max}). Ne všichni autoři tyto parametry jasně uvádí. Pokud jsou data dostupná, jsou shrnuta vždy na začátku doplňkových informací. Naproti tomu na konci je mimo vysvětlení zkratek číslo udávající počet testovaných cyklů kontakt – oddálení. Všichni autoři uvádí nulový nebo mizivý pokles výkonu pro uvedený počet cyklů. LM je zkratka pro lineární motor, který se dost často používá pro definované buzení TEG. Materiál₁@materiál₂ znamená materiál₁ pokrytý materiálem₂. Jde hlavně o naprášení elektrod. Pokud je k materiálu připojena zkratka nvl., znamená to materiál ve formě nanovláken, jinak jde většinou o fólie/filmy.

TEG pracují v různých režimech a jsou určeny do rozdílných podmínek, a proto je srovnání mírně zavádějící. Navíc je třeba mít na paměti, že uváděné hustoty výkonů představují výkony vrcholové nikoli průměrné. Až na pár výjimek se v literatuře průměrný výkon neuvádí. Efektivní výkony ve smyslu střídavého proudu také jednoduše stanovit nelze, protože průběhy generovaného proudu nejsou sinusoidy ale jednotlivé pulzy. Jejich šířka a průběh závisí na konkrétním TEG a budící síle. Přes zmíněné nedostatky však lze z tabulky získat aspoň základní představu o tom,

jakých výkonů mohou současné TEG dosahovat. Velmi pravděpodobná velikost takového generátoru v oblečení nebo třeba ve vložce do bot určitě bude přes 10 cm², takže lze uvažovat vrcholové výkony aspoň 10× větší než je jejich hustota uváděná v tabulce. V následujícím textu budou odkazy na jednotlivé generátory uváděny podle Tab. 4 jako písmeno T a čísla 1-15.

	Tab.	4: Přehled	vyzkoušených	materiálů,	uspořádání a	výkonů
--	------	------------	--------------	------------	--------------	--------

Т	TP ₁ (-) TP ₂ (+) elektrody	Mód f [Hz]	P _{max/plocha} [mW/cm ²]	R_{ef} [M Ω]	U _{oC} [V]	Schéma Článek
1	Kapton: 220 μm PET: 125 μm Au, naprášeno	A, B 0,33	0,017	/	3,3	A
	TEG ohýbán - 0,13% hladké, 10⁵ cyklů.	'≢ (Fan et al. 2012)				
2	PTFE: 50 μm Tkanina@Au: 80 μm Au: naprášeno (PTFE)	A, B 115	0,467	2	250	
	Třepotání ve větru o r na pevném podkladu.	(Bae et al. 2014)				
3	FEP*: 75 μm Voda: Cu: pouze TP ₁ , fyzikální depozice par	D 0,4	0,00046	40	43,2	
	Generátor na vodě – v s vodou. *FEP = kopo	ha FEP a PTFE	(Su et al. 2014)			
4	PTFE: 30 μm, nanopolokoule na povrchu Al: klouzající mřížka Au: statická mřížka	D 150	0,239	500	2400	
	Vnitřní TP ₂ klouže ry PTFE - není kontakto sebe. Vysoká účinnost napájí teploměr.	ěma k vedle V LED,	(Tang et al. 2014)			
5	FEP: klouzající mřížka, na pevné podložce Al: statická mřížka Al: je zároveň i TP ₁	D /	0,072	5	135	
	Podobné uspořádání j kovu, zrychlení 30 m/ nekontaktním módu a účinnosti . 8×10 ⁴ cykl	místo h, 5%	(Xie et al. 2014)			
6	PVDF nvl. : Ø 790 nm PA6 nvl. : Ø 550 nm Ag: fólie	A 5	2,660	9	1163	Ag Kapton PVDF Nylon Ag
	Buzeno LM, z _{max} 20 n na kaptonový podklac DC motorku. 36×10 ³	(Zheng et al. 2014)				

Т	TP ₁ (-) TP ₂ (+)	Mód	P _{max/plocha} [mW/cm ²]	R _{ef} [MO]	U _{oc} IV1	Schéma	
	elektrody	f [Hz]	[mw/cm ⁻]	[17122]	[V]	Clánek	
7	PVDF nvl. s GO* : Ø 400 nm, 0,7 % GO PHBV nvl. Al: fólie	A 1,8	0,230	8	340	 PVDF/GO nanofibers PHBV nanofibers AL electrode PET substrate 	
	Stlačováno periodicky folii. Ukázali vylepšen nábojové pasti. 18×10	(Huang et al. 2015a)					
8	Kapton: film 50 μm Hg Cu (kapton) a Hg (zároveň TP ₂)	B /	0,670	1000	679		
	Vytahováno/ponořová pohybem ruky. Pro 20 účinnost.	ytahováno/ponořováno rychlostí 0,25 m/s. 150 LED ohybem ruky. Pro 20 ponořovaných vrstev a R _{ef} 70,6% činnost.					
9	PTFE: film - přirozená nanostruktura POM* nvl.: Ø 500 až 800 nm, neuspořádaná Au: 100 nm vrstva naprašováním	A 5	3,573	1	236,8	(Zhang et al. 2015)	
	Buzeno vibračním zař PET podklad pro TP. 1 5×10 ³ cyklů. *polyfor	ízením s Mezi 1-1 maldehy	ilou 400 N (j .0 Hz nezálež ⁄d	přítlaky) želo na f	. Pevný		
10	PVDF nvl. : Ø 400 nm PA6 nvl. : Ø 200 nm uhlíková houba: dutá propojená vlákenná struktura, póry 100 μm, odpor několik kΩ	A /	0,002489	15,5	75	(Li et al. 2016)	
	Buzeno poklepáváním elektrody i kostry a ny 20 LED. Navrhováno z jehly na buben.						
11	PET: 125 μm film s nanotyčinkami ITO*: 300 nm vrstva deponovaná na PET ITO: je zároveň i TP ₂	A, B /	0,276	10	98	PET nanowire	
	Rychlost větru 27 m/s (nepravá). *In, Sn, O ₂	(Zhang et al. 2016)					
Т	TP ₁ (-) TP ₂ (+)	Mód	P _{max/plocha} [mW/cm ²]	R _{ef} [MO]		Schéma	
----	--	--------------------	--	-------------------------	-----	---------------------------	
	elektrody	f [Hz]		[17136]	[*]	Clánek	
12	papír@PVDF- TrFE*: nasprejován 1% roztok PVDF-TrFE PI : film tuha (TP ₁), Cu páska (PI)	В 1,8	0,001734	10	96		
	Buzeno LM silou 10 ľ zvyšovala výstup. Naj mřížkovým elektrodát PVDF a polytrifluoret	(Jang et al. 2017)					
13	PVDF nvl./PDMS: Ø 330 nm, nvl kryta PDMS, leptáno NaOH PAN nvl./PA6: Ø 320 nm, nvl kryta PA6, leptáno HCl Cu: naprášená vrstva	A 5	1,480	0,5	540	(Li et al. 2017)	
	Buzeno vibračním zař Díky úpravě nvl U _{OC} = bez úpravy. 6×10 ³ cy	mm. ti 60 V					
14	PVDF nvl.: nvl vrstva lisovaná při 25 MPa PHBV* nvl.: nvl vrstva lisovaná při 6 MPa Al: fólie použité při zvlákňování	A 2	0,310	10	695	(iv) (Yu et al. 2017a)	
	Buzeno ohýbacím zař nelisovaným membrá struktura, mj. zvyšuje Po usměrnění přímo n	ovitá					
15	PEO*: spin-coating na sklo, přenesen na elektrodu PDMS: spin-coating na elektrodu Ni: přilnavá páska, na akrylovém podkladu	A 5	4,000	200	970		
	Buzeno stlačováním 5 elektropozitivní mater podmínkách). Přímo r přes kondenzátor napa *polyethylenoxid	(Ding et al. 2018)					

T1 (první TEG) byl tvořen makroskopicky hladkými filmy PET (+) a Kaptonu (-). Zařízení bylo schopné po usměrnění výstupu dosáhnout nabití jednoho 22 μF kondenzátoru na 0,2 V po 450 cyklech deformace. Představme si třeba 450 ohybů kolene při chůzi. Nejde o žádný velký výkon, ale je srovnatelný s výkonem potřebným pro náramkové hodinky (viz Tab. 3) nebo napájení bezdrátového rozhraní MICS. Navíc se dají i v tribosérii z Tab. 1 najít materiály s větším rozdílem elektroafinit.

Jedním z nejoblíbenějších materiálů je nejvíce elektronegativní PTFE. Používá se často jako makroskopicky hladký film (T2, T4, T9). T2 používá zlatem krytou tkaninu jako druhou TP i elektrodu zároveň. V módu praporku otírajícího se ve větru o PTFE má T2 více než 2,7× vyšší výkon než T1, což by už mělo určitě zvládat příkon teplotního čidla 2 nebo přes kondenzátor napájení Bluetooth nebo zelené LED. Nejde přitom jen o změnu materiálu, ale i o podstatné zvětšení maximálního oddálení (předtím byly filmy přímo na sobě) a vysokou frekvenci, která ale je ve větru dosažitelná. Skoro o polovinu horší výkon, ale zase dobrou integrovatelnost do oblečení má T4 také založený na PTFE z jedné strany pokrytém vrstvou Au. Jako druhá TP slouží nekontaktovaná hliníková mřížka, a tak se jedná o TEG s volnou TP₂ (mód D). V mřížkovém provedení, jehož schéma je vidět na obrázku v tabulce, je mód D vysoce efektivní. Elektrody jsou vyleptány do podoby dvou hřebenů s šířkou mezer o něco větší než je šířka jednotlivých "ostnů"/pásků. Tedy tak, aby se "ostny" jednoho hřebenu vešly mezi "ostny" druhého. Elektrodu tak tvoří 900 µm široké pásky oddělené 100 µm širokými mezerami vyleptanými ve zlaté vrstvě. TP₂ je Al mřížka s 900 μm širokými pásky oddělenými 1100µm mezerami. Výkon T4 je zvýšen vytvořením polokulových nanoútvarů pomocí plazmy O₂ a Ar. Bylo testováno napájení teplotního čidla v reálném čase stejně jako napájení LED ve dvou běžných 3W "žárovkách" (E27, jen rozsvícení, nikoli plný jas). I když T5 neměl s klouzající mřížkou z FEP vyšší výkon než podobně sestavený generátor T4, dosáhl 85% účinnosti převodu mechanické energie na elektrickou. Potřeboval k tomu malou počáteční výchylku pružin a volnou TP v nekontaktním módu ve vzdálenosti 0,5 mm od povrchu. V tomto případě jde ale spíše o zajímavost, protože reálné podmínky mohou přinést i přes nižší účinnost mnohem vyšší výkon.

S T4 jde porovnat generátor T8, který při podobné rychlosti klouzání TP (0,25 m/s) dosahuje vyššího výkonu (0,67 mW/cm²). Rozdíl jde dobře zdůvodnit dokonalejším

kontaktem kapalné elektrody (Hg) s povrchem klouzavé TP (kapton). T8 navíc také dosahuje vysoké účinnosti až 70,6 %. Generátor napájel 150 LED v sérii. Ve srovnání vrcholového výkonu s příkony v Tab. 3 se dostáváme k úrovni energeticky náročnějšího teplotního čidla 1.

Vzhledem k tématu této práce je do Tab. 4 zahrnuto více TEG založených na nvl., i když jsou ve výzkumu TEG jen malou oblastí. Výkony jsou většinou vyšší než u předchozích uváděných TEG: T6 – 2,66 mW/cm², T9 – 3,573 mW/cm², T13 – 1,48 mW/cm², ale jedná se o větší budící síly a oddálení. Například pro T9, kde byla budící síla 400 N, by z chůze člověka o hmotnosti 40 kg a TP o velikosti 10 cm² mohl být získaný vrcholový výkon cca 36 mW. To už je srovnatelné s příkonem při nabíjení 40 mAh Li-ion akumulátoru nebo napájení infračervené LED. U nvl. je z důvodu nerozpustnosti PTFE oblíbeným elektronegativním polymerem PVDF, který vykazuje i piezoelektrické vlastnosti, což může mírně zvyšovat elektrický výstup (Peterson 1949). Naopak elektropozitivní materiály jsou voleny různě podle rozpustnosti, chemické odolnosti a dalších vlastností. Tradičně byl na kladném konci série PA, který se dá i dobře rozpouštět a zvlákňovat (T6, T10). Nově však byly vyzkoušeny třeba POM (T9) a PEO (T15). Generátor T15 přitom dosahuje ze srovnávaných nejlepšího výkonu 4 mW/cm² při 8× menší budící síle (50 N), než bylo potřeba pro druhý nejvyšší výkon (T9 - 3,573 mW/cm²). T15 mohl napájet kalkulačku i hodinky nebo rozsvicel stovky LED. V porovnání s tabulkou příkonů se reálně blíží napájení RFID antény. Přitom polymerní TP pro poslední generátor byly získány jednoduchou metodou spin-coatingu. Z uvedeného je vidět, že pro výrobu dobrých TEG nejsou potřeba žádné komplikované procesy (ani zvlákňování není složité), což zlepšuje jejich postavení proti alternativním generátorům.

Pro úplnost je třeba dodat, že když byly nvl. generátory vystaveny nižšímu tlaku, výkon byl výrazně nižší (srovnatelné s těmi na začátku tabulky): $T7 - 0,23 \text{ mW/cm}^2$, $T14 - 0,31 \text{ mW/cm}^2$. Dokonce i jen 0,002489 mW/cm² pro PA6 a PVDF nvl. na uhlíkové houbě (elektrody), když byl generátor T10 buzen jen lehkým poklepáváním prstem. Připomeňme, že odhadovaný maximální výkon klapání prstu na klávesnici (srovnatelné s buzením TEG poklepáváním) je 6,9 mW zatímco pro chůzi člověka o hmotnosti 68 kg je odhad 67 W (srovnatelné s působící silou ve stovkách Newtonů).

Z uvedeného vyplývají dva důležité fakty. Za prvé, TEG určený pro zisk energie z pohybu člověka může napájet většinu nízkoenergetických zařízení z Tab. 3. Při vhodné optimalizaci v reálném čase, případně nabíjet kondenzátor nebo baterii. Nabíjení úložného zařízení se hodí tam, kde není nutný nepřetržitý provoz: některé senzory, občasné vyslání dat přes bezdrátové rozhraní nebo třeba krátkodobé osvětlení. Za druhé, systém volby materiálů je v principu zvolit ty, které od sebe v tribosérii stojí nejdál s ohledem na jejich vlastnosti. Pokud nejsou pro danou aplikaci vhodné (nemají dobrou odolnost v uvažovaném prostředí, jsou toxické), případně se nedají vhodně zpracovat (například se nedají zvláknit), prověřuje se další možný materiál v sérii. Třetí fakt je nutnost rozlišovat výkony TEG buzených různě silnými podněty. Bylo by vhodné sjednotit testovací metodiku, jako to navrhuje například Zi et. al. (2015). Dosud je spíš běžné, že různé týmy používají různé metody a dobře srovnatelné jsou tak výsledky jen v rámci několika prací nebo třeba jen pro jednu práci. To když autoři hodnotí zlepšení výkonu pomocí nějakého vylepšení tribomateriálů nebo jejich struktury. Možnostmi vylepšování a jejich efektem se bude zabývat následující článek (2.3.2).

2.3.2 Možnosti vylepšování

V situaci, kdy je vybrána nejvhodnější dvojice tribomateriálů, zbývá ještě mnoho možností pro zlepšení vlastností TEG. Způsoby zlepšování lze rozdělit na tři kategorie. První představuje zvýšení mechanické odolnosti. Druhá přestavuje změnu vnějších podmínek a uspořádání generátorů pro optimalizaci výkonu. Třetí je více specifická a záleží na konkrétních používaných materiálech. Zahrnuje různé povrchové úpravy nebo vytváření kompozitních materiálů.

Dosud se práce snažila obecněji objasnit problematiku TEG. Tento článek se už ale bude převážně zabývat nvl. TEG získanými stejnosměrným elektrickým zvlákňováním. Výstupy foliového generátoru Dinga *et al.* (2018) viditelné v Tab. 4 (T15), podobně jako později výstupy experimentální části této práce, ukazují snadnost výroby TEG s relativně velkým výkonem i bez nvl. Inspirací této práce však byly možnosti nvl. struktury proti hladkým polymerním foliím prezentované Huangem *et al.* (2015b) – získal 10× větší elektrický výstup, nebo Zhengem *et al.* (2014), který v obdobném srovnání získal 4,1× větší výstup. Zlepšení budou dokumentována pomocí maximálního U_{oc}, které reprezentuje náboj na povrchu TP.

Nvl. TEG trpí hlavně nízkou odolností neošetřených nvl. vrstev. Pro režim klouzání (B) jsou vyloženě nevhodné a v kontaktním módu (A) může docházet k částečnému odtrhávání vlákenných pavučin. To vede k přilnutí odtrhnutých částí k protější TP, a tedy ke snížení potenciálového rozdílu a poklesu výkonu generátoru (Cheon et al. 2017). V citovaném článku tento problém řešili zahříváním nvl. vrstvy PVDF na teplotu blízkou teplotě tání (cca 160 °C) na 30 s. To vedlo k propojení vláken v místech křížení a celkovému zlepšení odolnosti vrstev. Obdobným způsobem zvýšil odolnost i Yu et. al. (2017a), který ale použil místo zahřívání lisování nvl. vrstev PVDF a PHBV za vysokého tlaku 25 respektive 6 MPa. Opět došlo ke spojení vláken. Navíc došlo i ke zlepšení elektrického výstupu, což bude rozebráno níže. Jiný přístup zvolil Li *et al.* (2017). Nvl. vrstvu PVDF pokryl roztokem prekurzorů PDMS, který se zesíťoval přímo na povrchu nvl. PAN nvl. pak pokryl PA6. Takto vytvořené kompozitní nvl. membrány pak měly vyšší mechanickou i teplotní stabilitu. Obecná odolnost závisí i na vlastnostech elektrod a kostry TEG. Elektrody se mohou odrbat (zejména naprášené vrstvy), zkorodovat v nepříznivém prostředí nebo rozpraskat. I poškození kostry generátoru, často zajišť ující oddálení TP, může znamenat ztrátu výkonu.

Možnosti změny výkonu pomocí změny uspořádání a vnějších podmínek patří k těm obecným, jejichž efekt už je částečně patrný z předchozího článku (2.3.1), kde byly srovnávány výkony různými silami buzených nvl. generátorů. V určité oblasti křivky je prakticky lineární závislost výkonu na budící síle, což umožňuje využití TEG jako samonapájecího čidla síly/tlaku (Bai et al. 2014; Chang et al. 2015). Větší síla zajišťuje větší plochu v kontaktu, a tedy i větší povrchovou polarizaci náboje. Výsledné napětí ovlivňuje i změna minimální kapacity kondenzátoru tvořeného elektrodami TEG. Ta je dána jejich maximálním oddálením (ze vztahu 6). Tento efekt pozoroval Ding et al. (2018), když měnil maximální oddálení mezi 3 až 6 mm. Místo větších maximálních vzdáleností se spíše vyplatí používat více paralelně propojených TEG, což zvýší energetickou hustotu na objem zařízení. Výstupní proud / výsledný výkon, na rozdíl od maximálního Uoc, závisí i na frekvenci kontakt – oddálení. Proud opět v určitém rozsahu frekvencí roste vcelku lineárně se zvyšující se frekvencí. Toho může využít například samonapájecí senzor rychlosti/zrychlení (Li et al. 2016). Jiným obecně problematickým parametrem je relativní vlhkost vzduchu. Vyšší vlhkost snižuje maximální povrchový náboj na TP, a tedy i výsledné U_{oc} a výkon (Huang et al. 2016; Li et al. 2017). V prostředí kapaliny pochopitelně TEG nebude pracovat vůbec, protože pak ani nemůže docházet k interakci dvou TP v kontaktu. Podobným problémem může být i prašné prostředí. TP se v něm vybíjí a mění se i jejich charakter (Bae et al. 2014).



Obr. 2.6: Relativní zlepšení výkonu TEG po různých úpravách

Vlivy prostředí na výkon TEG se dají částečně řešit úpravou materiálu, pokud to aplikace vyžaduje. Pro provoz ve vlhkém prostředí navrhnul Li et al. (2017) kombinaci hydrofobního povrchu nvl. PVDF krytých PDMS a ošetření protější TP z PAN/PA6 nvl. pomocí oktadecylisothiokyanátu. Sledovaná hydrofobní úprava pro PAN/PA6 zvětšila kontaktní úhel s vodou z 0 na 113°. Při 90% vlhkosti dosahoval upravený TEG o 467 % vyššího napětí (U_{OC}) než původní TEG. Podobně Huang *et al.* (2016) při 40% vlhkosti dokázal udržet U_{OC} o 48 % vyšší, když byly nanočástice SiO₂ přidávané do zvlákňovacího roztoku PVDF (10%) ošetřeny oktanolem. Na jejich povrch se tak místo hydroxylových navázaly hydrofobní alkylové skupiny a kontaktní úhel se zvýšil z 15 na 143°. Procentuální zlepšení hydrofobních úprav je zahrnuto do Obr. 2.6 (položky 11 a 3), ale na rozdíl od ostatních úprav nejde ani tak o vylepšení jako spíš o nezhoršení výkonu při ztížených podmínkách. Nanočástice SiO₂ ale byly do roztoku přidávány hlavně jako elektretické částice schopné hromadit a udržovat náboj, což v důsledku zvyšuje hustotu povrchového náboje kompozitních PVDF/SiO₂ nvl. Zatímco pro testování při zvýšené vlhkosti se ukázala optimální hm. koncentrace ošetřených částic ve zvlákňovacím roztoku 0,6 %. Pro normální podmínky to bylo 0,8 %. Proti TEG z čistých PVDF a PHBV nvl. vrstev bylo zlepšení U_{OC} kompozitních vláken 76% (Obr. 2.6 (1) – Až do konce tohoto článku budou dále jako odkaz na graf uváděna pouze čísla.). Podobně jako SiO₂ sloužily v dřívější práci stejného týmu (Huang et al. 2015a) rozptýlené částečky oxidu grafenu (GO). Fungují jako tzv. nábojové pasti. Důsledkem je vyšší povrchový náboj (vyšší U_{oc}). Jako optimální byla stanovena 0,7% koncentrace GO ve zvlákňovacím roztoku PVDF (10%). Výsledkem bylo 79% (2) navýšení U_{OC} proti čistému PVDF. Druhým důsledkem přidání GO bylo snížení středního průměru vláken z 650 na 400 nm. Způsobeno je zřejmě nabíjením částeček GO při zvlákňování a jejich následným elektrostatickým odpuzováním. To vede ke snižování průměru při stejných parametrech zvlákňování. Aby ověřili, že zlepšení výkonu nevychází ze snížení průměru, připravili samostatně čistá PVDF vlákna s průměrem 250 nm. Výsledek byl ale jen asi 30% (10) nárůst U_{oc}, což dokládá účinnost kompozitu. Podobný účinek byl pozorován (Cheon et al. 2017) při přidání stříbrných nanodrátků (AgNW). Ve 3% koncentraci v roztoku PVDF (28%) zajistily 54% (4) nárůst U_{oc}. Nebylo ale pozorováno významné snížení průměru při změně koncentrací AgNW (nvl. stále kolem 605 nm). Vlákna zůstávala hladká a snímky (transmisní elektronový mikroskop) prokázaly AgNW rovnoměrně podélně uložené uvnitř PVDF nvl. Cheon ale oproti předchozím pracím zkoumal i obsah piezoelektricky aktivní β-fáze (struktura je patrná z Obr. 2.7). Poměr β-fáze k α-fázi byl největší právě při 3% koncentraci AgNW, což bylo způsobeno iontově dipólovou interakcí CH₂ skupin (δ^+) se záporně nabitým povrchem AgNW (v důsledku povrchové oxidace Ag). Při vyšších koncentracích (testovali do 7 %) už podíl β-fáze klesal a výkon snižovala i zvýšená vodivost vláken přes shluky AgNW. Zlepšení vlastností je tedy připisováno nábojovým pastem, které AgNW představují a polární krystalické β-fázi PVDF, která zvyšuje piezoelektrickou polarizaci.

Soin *et al.* (2016) připravil TEG z membrán PVDF a PA6 získaných ponořením *spincoatingem* pokrytých křemíkových waferů do vody (inverze fází). I zde se formuje β -fáze interakcí s okolím (s vodou). Po přípravě čisté PVDF membrány vzrostl její obsah z 35 na 49 %. Do roztoku PVDF (20%) byl navíc přidáván prášek tvořený nanokrychličkami ZnSnO₃ s dobrými piezoelektrickými vlastnostmi, který napomohl i dalšímu zvýšení obsahu β -fáze až na 72 %. Ideální koncentrace ZnSO₃ byla 5 %. Potom U_{OC} narostlo proti čisté membráně o 73 % (5). Ale i PVDF membrána bez přídavku ZnSnO₃ připravená inverzí fází vykazovala o 307% vyšší U_{OC} než PVDF

membrána připravená lisováním za tepla. Za tepla lisované membrány mají obsah β-fáze výrazně nižší. Obecně k jejímu zformování dochází mimo tvorbu dipólů s jinou látkou i vlivem silného vnějšího elektrického pole (třeba právě u zvlákňování) nebo mechanickým tažením PVDF (Mokhtari et al. 2016). Druhý důvod pro přidání ZnSnO₃ do zvlákňovacího roztoku je jeho vyšší piezoelektrický koeficient proti PVDF. Soin zjistil nárůst koeficientu z - 44 na -65 pm/V, což je úhrnný efekt zvýšeného obsahu β-fáze PVDF a přidaných nanokrystalů.



Obr. 2.7: Struktura PVDF Nahoře nepolární α-fáze, dole piezoelektrická polární β-fáze (Li et al. 2013)

Účinek piezoelektricky získané polarizace na výkon TEG zkoumal i Huang *et al.* (2015b). Zkoušel PVDF zvláknit z kladné i záporné elektrody, čímž dosáhl toho, že jednou piezoelektrická polarizace působila souhlasně a jednou proti elektrickému poli vytvářenému triboelektrickými náboji TEG. Polarizace v PVDF nvl. je totiž souhlasná se směrem zvlákňovacího elektrického pole. Když tedy Huang zvlákňoval přímo na budoucí elektrodu TEG, musel pro zvýšení U_{OC} zvlákňovat z jehly připojené ke kladnému pólu zdroje. Přestože je účinek pozorovatelný a jedná se prakticky o součet piezo- a triboelektrifikace, rozdíl mezi oběma stavy je pro U_{OC} pouze 5% (7).

Huang ve stejném článku připravil různá uspořádání PVDF vláken s hladkými Al elektrodami nebo s mědí pokrytými textilními (PET) elektrodami. Pomocí vzdušné vlhkosti při zvlákňování dokázal kontrolovat i povrchovou strukturu vláken. Pokud byla vlhkost pod 30 %, vznikala hladká nvl, při 40 – 50% vlhkosti měla vlákna na povrchu druhotnou strukturu (viz Obr. 2.8), která zvyšovala jejich hrubost / měrný povrch. Rozdíl mezi takto připravenými vlákny (druhá TP byla textilie PET@Cu) činil 75 %

 U_{OC} při frekvenci 1,8 Hz. Efekt mělo i použití hrubší PET@Cu elektrody, která přinesla téměř 17% nárůst U_{OC} (nvl. s druhotnou strukturou), pokud byla použita místo hladké Al elektrody.



Obr. 2.8: SEM snímky Hladká PVDF nvl. (vlevo) a nvl. s druhotnou strukturou (vpravo), převzato z práce Huanga et al. (2015b). Měřítko odpovídá 500 nm.

V odstavci o zlepšování odolnosti bylo zmíněno lisování PVDF a PHBV nvl. provedené Yuem *et al. (2017a)*. Tento postup byl proveden zejména s ohledem na výkon nvl. TEG, který po lisování vzrostl o 190 % (6). Yu tento významný nárůst zdůvodňoval potlačením 3D struktury nvl. a vytvořením houbovité struktury s mnoha uzavřenými póry. Jako hlavní nevýhodu nvl. totiž zmiňuje jejich 3D strukturu s otevřenými póry, kde dochází při vzájemném tření vláken k částečnému rozptýlení polarizovaného náboje. Přitom pouze vrstva těsně u kontaktního povrchu přispívá k triboelektrifikaci, zatímco zbytek pouze snižuje indukci náboje. I poošetření tlakem (25 a 6 MPa pro PVDF respektive PHBV), kdy došlo k vytvoření houbovité 3D struktury, zůstala povrchová struktura nvl. vrstvy prakticky nezměněná. Uzavřené póry mohly sloužit jako nábojové pasti.

Účinek samotných nvl. byl zmíněn už v úvodu tohoto článku. Huangem *et al.* (2015b) byl pozorován až desetinásobný nárůst výkonu proti hladké PVDF fólii použité v TEG místo nvl. Z důvodu lepší přehlednosti není tento nárůst zahrnut v Obr. 2.6, ale i menší účinek PVDF a PA6 nvl. proti filmům pozorovaný Zhengem *et al.* (2014) přinesl 310% (8) zlepšení. I to je vůbec největší opravdové zlepšení patrné z grafu. Zajímavé přitom je, že Zheng sice připravil polymerní fólie spin-coatingem na křemíkovém waferu, ale místo inverze fází použil pro odstranění rozpouštědla sušení při 80 °C. To by mohlo vysvětlovat vyšší rozdíl folií proti nvl. membránám, který třeba u Soina *et al.* (2016) nebyl tak velký. Proti inverzi fází zde (u Zhengových fólií) bude menší obsah β-fáze a při porovnání SEM snímků i menší porozita (měrný povrch).

Rajeev *et al.* (2018) nicméně ukazuje, že β -fáze PVDF proti α -fázi snáze ztrácí elektrony. Zjistil také, že při dodané energii vyšší než 0,44 eV se mohou fáze měnit. Při činnosti jím vytvořeného piezo-/tribogenerátoru pak obsah β -fáze v PVDF filmu o několik procent narostl. Výkon TEG je tedy spíše ovlivňován strukturálními změnami povrchu, než vlivem přítomných fází PVDF.

2.3.3 Závěry pro experimentální část

Nvl. nejsou nutným řešením, přesto představují zajímavý způsob zvýšení výkonu TEG. Výhody jsou lehkost, prodyšnost, relativně snadná příprava takových povrchů, procesně snadné změny vlastností (přidání částic do zvlákňovacího roztoku, změna povrchové struktury kontrolou vlhkosti, kontrola průměrů napětím). Pokud bude nvl. zvyšována odolnost lisováním, tepelným spékáním vrstev nebo chemickou povrchovou úpravou, mohou najít v rozvíjející se oblasti TEG své uplatnění. Obecně je důležitá hlavně mikro- a nanostruktura TP, která zvyšuje kontaktní povrch. Povrchové hustotě náboje mohou pomoci i kompozitní struktury zlepšující vlastnosti polymerů nebo tvořící nábojové pasti.

Jako nejvhodnější polymery budou s ohledem na zpracovatelnost (zvláknitelnost) a postavení v tribosérii použity v experimentální části PA6 a PVDF. PVDF přitom může představovat i určitou výhodu při některých aplikacích s ohledem na piezoelektrické vlastnosti. Ty přitom získává zvýšením obsahu β-fáze při elektrickém zvlákňování jako bonus.

V Tab. 4 jsou vidět různá uspořádání generátorů s různými typy elektrod. Nejčastěji se vyskytují naprášené vrstvy kovů nebo kovové fólie. Většina uvedených generátorů nebyla navrhována s cílem přímé aplikace. Experimentální část se bude zabývat mj. i přímým začleněním do oblečení. To bude znamenat zohlednění odolnosti elektrodových materiálů a odpovídající návrh nositelného TEG.

3 Experimentální část

3.1 Příprava TP

3.1.1 Roztoky

Polymery vybrané pro přípravu TP byly PVDF - Sigma Aldrich (Mw = 18000 g/mol – pro nvl., Mw = 275 000 g/mol – pro membrány) a PA6 – BASF (Ultramid® B27, Mw = 66700 g/mol). Oba byly dodány ve formě pelet. Rozpouštědla byla od společnosti PENTA. DMAc a aceton jako čisté látky a kyseliny octová a mravenčí s koncentracemi 99 a 98 %.

Složení připravených roztoků je vidět v Tab. 5. Roztok PVDF byl míchán pět hodin při teplotě 70 °C a 400 otáčkách za minutu magnetickým míchadlem. Pro PA6 byly parametry míchání stejné až na teplotu: 40 °C. Polymery byly plně rozpuštěny. Před použitím roztoky vychladly za stálého míchání na laboratorní teplotu. Koncentrace a rozpouštědla byla zvolena na základě předchozích pokusů na pracovišti KNT (FT, TUL) s ohledem na zvlákňování na Nanospideru (NS). Pro zvlákňování z jehly bylo složení zachováno.

Polymer	Molekulová hmotnost (M _w) [g/mol]	Rozpouštědla	Koncentrace zvlákňování [%]	Koncentrace spin-coating [%]
PVDF	180 000	DMAc : aceton 4 : 1	26	20
PA6	66 700	k. octová : k. mravenčí 7 : 3	12	20

Tab. 5: Složení roztoků pro elektrické zvlákňování a spin-coating

3.1.2 Zvlákňování

Zvlákňovalo se stejnosměrným vysokým napětím. Zvlákňování probíhalo dvojím způsobem. Složení roztoků se neměnilo. První způsob bylo velkoplošné zvlákňování na Nanospideru (NS 1WS500U). Zvlákňovalo se ze struny na netkanou textilii (strunová elektroda zezadu). Vzdálenost mezi elektrodami činila 18 cm a rychlost odtahu netkané textilie byla 0,18 cm/min. Použité napětí bylo 70 kV (-10 kV vrchní a 60 kV spodní elektroda s roztokem) PVDF a 55 kV (-10 kV vrchní a 45 kV spodní elektroda) pro PA6 (viz Tab. 6). Zvlákňování bylo provedeno při teplotě 22,5 °C a 29% vlhkosti. Jako druhý způsob bylo zvoleno zvláknění z jehly na rotující buben (JB).

Buben byl vyroben ze závitové tyčky na níž byly matkami připevněny tři PMMA disky (průhledné, izolace tyčky). Disky měly na okrajích vyvrtané dírky pro provlečení tenkého drátku. Tím byla připevněna hliníková síťka tvořící plášť vzniklého válce. Ta byla uzemněna pomocí hliníkového mezikruží upevněného na vrchním disku (podstavě). Při rotaci válce se mezikruží vodivě dotýkalo pružné hliníkové síťky připevněné na jinou kovovou tyčku spojenou se zemnícím kabelem. Z druhé podstavy vyčnívala část závitové tyčky (osa válce), která byla sklíčidlem upevněna v hřídelové míchačce s kontrolovatelnou rychlostí otáčení. Míchačka byla připevněna ke stojanu a zároveň položena na podložce tlumící vibrace. Byly zkoušeny i jiné možnosti, ale největší stabilitu pro vyšší rychlosti vykazovalo uvedené uspořádání patrné z Obr. 3.1.



Obr. 3.1: Zvlákňovací zařízení Nanospider - vlevo, zvlákňování z jehly na rotující buben – uprostřed, uspořádání spin-coatingu - vpravo

Pro získání membrán s převážně rovnoběžnými vlákny (rovnoběžnými s vektorem obvodové rychlosti otáčení) byla použita rychlost míchadla 1200 rpm, což byla maximální stabilní rychlost. Vyrobený buben měl průměr 10 cm a výšku 6,5 cm. Potom obvodová rychlost bubnu při 1200 rpm činila cca 6,3 m/s, což odpovídá dokumentovanému úspěšnému pokusu o zrovnoběžnění nvl. PVDF z práce Na *et. al.* (2009). Pro dávkování roztoku byla použita pumpa (KDS 100) vytlačující roztok definovanou rychlostí z injekční stříkačky s kovovou jehlou (vnější průměr 0,9 mm). Na jehlu byl svorkou připojen zdroj záporného stejnosměrného napětí (Spellman SL60). Protielektroda (kovová síťka na válečku pokrytá Al folií) byla uzemněná. Vzdálenost špičky jehly od bubnu (od pláště) byla udržována na 15 cm. Teploty se pohybovaly mezi 25–27 °C a relativní vlhkost mezi 46-56 %. Doby zvlákňování se měnily, ale ovlivňovat

by měly pouze tloušťku zvlákněné vrstvy. Rychlost vytláčení polymeru ze stříkačky byla uzpůsobována aktuálním podmínkám, především zvlákňovacímu napětí. Pro PVDF se nejvíce osvědčila rychlost 1 ml/h, zatímco pro méně viskózní roztok PA6 (nižší koncentrace) to byla rychlost 2 ml/h. Zvlákňovací napětí pro jednotlivé roztoky jsou uvedena v Tab. 6. Z tabulky také vyplývá označení vzorků pro zbytek textu.

Proces byl optimalizován tak, aby roztok co nejméně odkapával a zvlákňování probíhalo pokud možno bez přerušování a z jedné trysky. Kontrola byla prováděna pohledem na kapku roztoku na špičce jehly. Pro lepší zviditelnění zvlákňovacích trysek byl použit černý papír jako pozadí. Hrany bubnu (u horní a dolní podstavy) byly přelepeny elektrikářskou páskou pro snížení intenzity elektrického pole v těchto místech. Díky tomuto opatření se při zvlákňování PVDF prakticky přestalo vytvářet více trysek. Vznikající tryska oscilovala mezi dolní a horní hranou bubnu, a tak vytvářela souvislou nvl. membránu. Občas odlétla kapka roztoku (buď na podložku nebo na buben). V případě PA6 se izolací hran bubnu pouze podařilo dosáhnout snížení počtu zvlákňovacích trysek. Byla pozorována obecně větší nestabilita procesu a častější kapkování roztoku. To zřejmě souviselo s nižší viskozitou.

	NS	5		JB P	VDF		JB PA6				
Uspořádání	PVDF	PA6	2	3	4	5	6	7	8	9	
Napětí [kV]	70	55	-24	-16	-17	-39	-28,5	-30	-16	-29	
Nátok [ml/h]	X	X	8,7	1	1	8,7	2	2	0,4	2	
Čas [min]	X	X	10	40	60	7	37	47	45	35	

Tab. 6: Parametry zvlákňování

3.1.3 Příprava membrán

Pro spin-coating byla použita stejná míchačka jako pro zvlákňování z jehly. Ve sklíčidle byl upnutý šroub s připevněným PMMA diskem. Na disku, na loži z PUR pěny, byla pomocí šroubků upevněna Petriho miska o vnitřním průměru 5,8 cm (viz Obr. 3.1).

Pro vytvoření polymerních filmů PVDF a PA6 byly použity 20% roztoky. Všechny filmy byly připraveny kápnutím 0,2 ml do středu skleněné misky, okamžitým roztočením (roztok rychle zasychá) a následným ponořením do misky s vodou (inverze fází). Roztočení představovalo 5 s při 10 rpm a 20 s při 2000 rpm, což stačilo pro vytvoření tenkého filmu po celé ploše Petriho misky. Přebytky polymerního roztoku buď odlétly nebo se koncentrovaly na okrajích misky. Ve vodě byly ponechány po dobu jedné minuty a poté několikrát omyty destilovanou vodou. Pro zajištění vyplavení zbytků rozpouštědla byly vyrobené membrány ponechány přes noc v destilované vodě. Poté byly vyjmuty a usušeny při pokojové teplotě. Vlhkost a teplota při přípravě byla 56 % respektive 26 °C.

3.2 Sestavení TEG

3.2.1 Krátké testy

Pro vytvoření vlastní tribosérie (3.4) i pro elektrickou charakteristiku TEG (3.6) bylo vyrobeno jedno testovací zařízení. Jeho základní konstrukce byla dřevěná a při testování byla upnuta ke stolu pomocí šroubovacích svorek. Do této konstrukce se upínal robustní TEG s měnitelnými TP sendvičovanými mezi kovové plechy a korkové stínění.

Celé zařízení v provozu je vidět na Obr. 3.2: Aby bylo dosaženo konstantního buzení, byla použita svorka s pružinou (a), která se natahovala po zarážku (b). Tím bylo zejména pro testy výkonu dosahováno stabilní vstupní energie (viz 3.3). Svorka byla k dřevěné konstrukci přidělána napevno. Kostru generátoru tvořily dva plechy (g) zajišťující rovnoměrný kontakt/oddálení TP při sevření/rozevření čelistí svorky. Rozměry plechů byly 9,5×3,5 cm a 7,5×4 cm. Oddálení TP po uvolnění čelistí zajišťuje 5 mm vysoká PUR pěna, která je ve formě dvou obdénlíků (2×3 cm) přilepená oboustrannou PP páskou (tloušťka 0,08 mm, dále jen OSP) ke korkové destičce (h, 4×7,5 cm) o tloušť ce 4 mm. PUR pěna je na jedné straně přilepena k OSP pevně (silně přitlačena). Z druhé strany je jen volně položena na OSP, aby vrchní deska TEG při buzení (cvakání kleštiček) neklouzala. Korek slouží jako základní stínění od okolních statických nábojů, které mohou vznikat například kontaktem čelistí s vyztužujícími plechy. Je použit hlavně z důvodu vysoké rezistivity. Korkové destičky jsou OSP přilepeny k plechům. Spodní plech je přitom o něco delší než korek, aby bylo možné generátorovou část upnout do testovacího zařízení (i). Pro připojení osciloskopu

nebo zátěže k TEG (c) slouží dva drátky propojené s elektrodami TEG (e). Propojení je zřetelnější na Obr. 3.3: Plné žluté obdélníky představují Al folii vodivě propojenou s měděnými drátky. Žlutým čárkováním je zobrazena oblast elektrody TEG, která je udržována ve vodivém kontaktu s Al folií pomocí papírové pásky viditelné na Obr. 3.2e.



Obr. 3.2: Uspořádání zařízení pro krátkodobé testy

Protože bylo zařízení používáno pro mnoho vzorků, pro všechny bylo sestaveno v principu stejně jako na Obr. 3.3: Jako pružný podklad elektrody a TP sloužila PVC fólie (i, popisovací průhledná fólie). fólie měla rozměry buď 4×3 cm nebo 4×1 cm (třetinová). Díky ní šlo TP v zařízení měnit bez jejich poškození. Celou PVC folii z lícové strany pokrývala OSP, na níž byla nalepena elektroda (g, Al fólie). Al fólie byla přehnuta přes okraj PVC fólie, aby vzniklo vodivé spojení na rubovou stranu (h, elektroda je šedá/stříbrná). Na lícové straně byla pomocí OSP připevněna TP o velikosti 3×3 cm (f, velká TP) nebo 3×1 cm (třetinová TP, vyznačena černou čárkovanou čarou). PVC fólie byla v oblasti pod TP podlepena OSP (h, OSP má žlutý kryt), která umožňovala připevnění PVC fólie na korek do prostoru mezi oddělovači (b, d). Až na sestavování tribosérie (3.4) byla vždy nahoře (ve smyslu Obr. 3.2)

elektronegativní TP₁ (Obr. 3.3b) a dole elektropozitivní TP₂ (d). TEG byl vždy sestaven tak, aby se plně překrývaly TP₁ a TP₂, a odhalené části elektrod se naopak nikdy nedostaly do kontaktu.



Obr. 3.3: Vnitřní uspořádání generátorové části testovacího zařízení.

Černé čárkování zvýrazňuje oblast třetinové TP, žluté tečkování vyznačuje oblast elektrody přilepené na PVC folii. Modrou barvou je zobrazena elektronegativní TP a červenou elektropozitivní TP. Žlutá plocha představuje vodivý kontakt/elektrodu.

Buzení probíhalo buď boucháním pěstí do napínacího ramena svorky (sestavování tribosérie) nebo napnutím svorky pomocí kladiva a následným uvolněním po sklouznutí kladiva z konce napínacího ramena svorky (3.6). Pro druhý jmenovaný způsob buzení bylo používáno plastické mazivo, aby kladivo snáze sklouzlo z napínáku a nebrzdilo tak pohyb čelistí. Spodní čelist svorky se přes PUR pěnu dotýkala přímo spodního plechu TEG ve středu TP.

3.2.2 Testy odolnosti

Za účelem simulace namáhání ohebného TEG v oblečení bylo sestaveno testovací zařízení viditelné na Obr. 3.8. Většina prvků pochází ze stavebnice Merkur. Zařízení bylo použito pro testy odolnosti TP a elektrod (3.7).

Uspořádání zařízení bylo následující (Obr. 3.8): Ohebný TEG (b) byl připevněn třemi šroubky k dřevěnému rotačnímu válci (c) tak, aby elektrody TEG byly přitlačeny k hliníkovým plíškům přilepeným na povrchu válce (e). Elektrické spojení dále a) Ag elektroda na PES, vnitřní strana



d) TP₁(-) na PES (v rámečku)



Obr. 3.4: Ohebný textilní generátor

b) Ag elektroda na PES, vnější strana



e) TP₂(+) na PES, PUR oddělovač (v rámečku)



c) Kompozitní rámeček (PVC/OSP/PE)



f) sestavený ohebný TEG přišroubovaný na válci



pokračovalo přišroubovanými měděnými drátky (f) k ose otáčení (c). Osu otáčení uvnitř dřevěného válce a napravo od něj tvořila ocelová tyčka, která byla dále vpravo (mimo fotku) sklíčidlem upevněna v hřídelové míchačce s kontrolovatelnou rychlostí otáčení (Heidolph). Osa otáčení v části nalevo od válce kvůli stabilitě procházela dalším děravým plíškem. Z důvodu sledování elektrických výstupů při chodu zařízení, musely být drátky vedeny dutou mosaznou trubkou. V místě spoje s další ocelovou tyčkou byly drátky vyvedeny a jejich konce byly přišroubovány přes vodivé objímky k navzájem nevodivě odděleným osám, aby nedošlo ke zkratování výstupu (h). Konečně výstup zařízení byl vyveden jako dvě na ose volně klouzající objímky s přišroubovanými drátky (g). Nevodivá spojení jednotlivých kovových částí osy zajišťovaly upravené PA hmoždinky přitažené PA páskou na stahování drátů. Uložení přítlačného válce (d) umožňovalo jeho volné otáčení.



Obr. 3.5: Testovací zařízení pro odolnostní testy

Princip spočíval v periodickém stlačování a ohybu TEG mezi rotačním a přítlačným válcem. Pro zajištění dobrého přítlaku byla plocha pod TEG podlepena korkem s optimalizovanou tloušťkou (2,3 mm). Mezera mezi oběma válci se započtením tloušťky korku je cca 0,5 mm. Pokud vezmeme v úvahu tloušťku celého TEG v oblasti TP, která je cca 1,9 mm, musí při každé otočce dojít k mírnému pružnému ohybu konstrukce, případně ke stlačení korku / PES látky, která je přilepena k přítlačnému válci. Pro funkci TEG stačí, že jsou TP při běhu zařízení v dostatečném a v periodách opakovaném kontaktu. Příslušné výstupy z testů jsou vyhodnocovány relativně. Průměry rotačního a přítlačného válce byly 12,4 respektive 30,2 mm.

Zařízení při maximální testovací rychlosti dřevěného válce 320 rpm vykazovalo dostatečnou mechanickou stabilitu i stabilitu elektrického výstupu.

Struktura ohebného TEG je dobře patrná z Obr. 3.4: Jako základ celého generátoru byla použita lehce pružná PES textilie s vysokou hustotou vláken ("kostýmovka") ve formě dvou obdélníků s rozměry 6×4 cm. Na ně byla nalepena (Cu@PES, termofólie) nebo přímo nanesena (Ag pasta) elektroda TEG (a). Vzor byl pro oba obdélníky stejný a elektroda byla přes okraj vyvedena na vnější straně textilie (b). To bylo nezbytné pro kontakt s Al plíšky na dřevěném rotačním válci, k němuž byl TEG přišroubován. Bylo vypozorováno, že nejlepších výsledků dosahuje TEG, pokud je textilní podklad zpevněn a vrací se do původního tvaru. Toho bylo dosaženo použitím ohebného rámečku s kompozitní strukturou (c). Jeho jádro bylo z PVC fólie zmiňované v předchozím článku (3.2.1) jako podklad elektrod. Z obou stran byl rámeček vyztužen OSP. Z jedné strany byl přilepen na PES podklad s elektrodou tak, aby jeho okraje lícovaly s okraji podkladové textilie. Z druhé strany byla přilepena PE fólie (z PE pytlíku), která sloužila jako další zpevnění a zároveň jako čelní kontaktní plocha. Vnitřní obdélníkový výřez měl rozměr 3,2×1,2 cm, a byl připraven pro pohodlné přilepení TP (na OSP) na elektrodu. Rámeček zároveň chránil elektrodu vyvedenou zpod TP před mechanickým poškozením. Získané dvě destičky ohebného TEG (d, e) se mimo TP liší ještě v horním okraji. U vrchní destičky (ve smyslu f) je rámeček pouze dodatečně spojen s podkladem pomocí PES nitě. U spodní destičky je k rámečku navíc nití připevněn jednou přeložený proužek PUR pěny o celkové délce 8 cm (e). PUR pěna slouží i zde jako oddělovač, který zajistí rychlé oddálení TP po uvolnění tlaku (TEG se dostane mimo sevření válců). Tři díry viditelné na obrázku (d) a (e) slouží pro upevnění TEG šrouby přímo na rotační válec. Toto uchycení a prošití nití v horních rozích destiček zlepšuje navíc upevnění rámečku k textilii. Šrouby uchycený TEG na válci je vidět na obrázku (f).

V rámci skutečného nasazení do oblečení si lze představit i jiné pružné materiály místo použitého rámečku, které by mohly zmenšit jeho šířku a některé části TEG by mohly být spojeny nití nebo vhodnějším lepením než OSP. Experimentální provedení se snaží co nejlépe aplikaci imitovat se snadno dostupnými materiály a úsporou času přípravy. Vývoj a některé další technické poznámky k ohebnému TEG jsou shrnuty v příloze D.

3.3 Stanovení budící energie

Byla určena mechanická energie, kterou pružinová svorka dodá deskovému TEG při jednom sevření. Předpokladem je stlačení ramena svorky až po zarážku a následné netlumené uvolnění pružiny svorky. Stanovená energie je použita při určování účinnosti převodu mechanické energie na elektrickou v článku 3.6.2.



Obr. 3.6: *Určování vstupní mechanické energie pomocí deformace pružiny.*

Vlevo určení změny délky pružiny po stlačení svorky po zarážku. Vpravo určování tuhosti pružiny pomocí zavěšování závaží.

Po konci všech ostatních testů bylo zařízení pro krátké testy upraveno způsobem zřejmým z Obr. 3.6 (vlevo). Horní plastové rameno svorky bylo vybroušeno tak, aby při stlačování nedrhlo o šroubovací tyč, která procházela jeho středem souměrnosti. Změna délky pružiny byla jednoduše určena změřením délky pružiny před a po stlačení ramena svorky pomocí posuvného měřítka s rozlišením 0,05 mm. Bylo provedeno třináct měření délky pružiny po stačení, šest před stlačením. Pro lepší odečet délky pružiny pomocí posuvného měřítka byly nakonec použity dvě podložky, stejně jako při určování tuhosti pružiny Obr. 3.6 (vpravo). Pro stanovení tuhosti pružiny pak byla délka pružiny měřena po zatížení různými hmotnostmi. Závaží byla zavěšována tak, aby tíha působila ve směru středové osy šroubu na němž byla pružina navlečena. Šroub byl ve vrchní části hladký, a díky tomu významně nebránil stlačení pružiny. Postupným zavěšováním závaží tak bylo určeno deset různých dvojic hodnot působící tíhová síla – délka pružiny. Tuhost pružiny byla určena z předpokladu lineární závislosti změny

délky na působící síle: $k = F/\Delta x$. Pro výpočet mechanické energie pak $E_m = 0.5 k \Delta x^2$. Do nejistoty měření byla započtena chyba odečtu hodnoty posuvného měřítka a odchylka od aritmetického průměru měření délky pružiny pro stanovení energie a odchylka od aritmetického průměru spočtených tuhostí pružin pro stanovení tuhosti pružiny. Zvolen byl 95% interval pravděpodobnosti.

Výsledky byly následující. Tuhost pružiny byla 7170±120 N/m. Rozdíl délek pružiny před a po stlačení svorky po zarážku 2,88±0,16 mm. Konečně pak energie 29,7±3,4 mJ. K této hodnotě bude vztažena účinnost testovaných generátorů v uspořádání pro krátké testy v článku 3.6.2.

3.4 Tribosérie

Testování probíhalo se sestavením TEG určeným pro krátké testy (3.2.1). Spodní TP (ve smyslu Obr. 3.2) byla vždy hliníková fólie, tedy základová elektroda na PVC bez nalepené TP (Obr. 3.3g). Spodní TP nebyla měněna, vrchní TP ano. V závislosti na materiálu vrchní TP se tak spodní Al TP mohla nabíjet kladně i záporně. Hliník tedy sloužil jako výchozí materiál, který dělí získanou tribosérii na (vůči němu) elektropozitivní a elektronegativní část. Cílem bylo sestavení vlastní orientační tribosérie, která by zahrnovala běžně dostupné i nově připravené nvl. materiály. Tak bylo určeno, které materiály je z energetického hlediska nejvhodnější použít na výrobu TEG. Nebyl měřen přímo povrchový náboj, ale napětí otevřeného obvodu TEG. To na povrchovém náboji přímo závisí (viz 2.2.2, rovnice 4), a tak poskytuje relevantní srovnání materiálů. Měření napětí probíhalo na osciloskopu RIGOL DS1102E. Jeho vnitřní impedance byla 1 MΩ. Na vstupu byla připojena svorková sonda s útlumovým faktorem $10\times$. Hodnoty napětí brané jako napětí otevřeného obvodu (U_{oc}) jsou tak ve skutečnosti napětí na vnitřní impedanci osciloskopu (10 MΩ).

Pro každý materiál bylo po ustálení výstupního napětí zprůměrováno pět po sobě následujících hodnot vrcholového napětí. Protože však průběh napětí každého pulzu má kladnou i zápornou část, byla z každé periody započítána pouze první vrcholová hodnota napětí (ať už kladná nebo záporná). První vrcholek (Obr. 3.7b) představuje maximální/minimální napětí při oddálení TP. Druhý vrcholek (Obr. 3.7d) pochází z fáze přibližování TP. Buzení probíhalo boucháním pěstí do pružinové svorky. To, že budící síla byla dostatečně stabilní dokazovaly přímo grafy průběhu napětí. Pro ilustraci

poslouží Obr. 3.7 ukazující průběh napětí při buzení TEG sestaveného z nekryté Al elektrody proti nvl. membráně z JB PVDF 4.



Obr. 3.7: Průběh napětí TEG pro sestavování tribosérie (JB PVDF 4)

Z průměrných hodnot vrcholového napětí byla sestavena řada materiálů podle své schopnosti přijímat/ztrácet náboje (Obr. 3.8). Vzniklá tribosérie je kvantitativní na základě naměřených vrcholových napětí, ale podstatná je pouze míra odlišnosti nikoli konkrétní hodnoty. Postavení obyčejných materiálů je možné srovnat s úvodní tribosérií z literární části (Tab. 1). Na základě experimentů Leeho a Orra (2009) je reálná pozice všech kovů prakticky stejná – zhruba uprostřed tribosérie. Testované nabíjení dvou samotných Al folií je podle očekávání nenulové. Důvod je určitě jak v nedokonalých

provedeních Al elektrod (nebyly úplně hladké), tak v odlišnostech nabíjení mikroregionů (mozaikovém nabíjení). Zajímavé nicméně je, že ještě o něco méně se nabíjí nvl. PA6 získaná zvlákňováním na NS. Šlo o rubovou stranu nvl. membrány, tedy tu, která byla v kontaktu s netkanou podkladovou textilií. Ani lícová strana neukázala o mnoho lepší výsledky. Po nabíjení dvou hliníkových folií je lícová strana NS nvl. třetí nejméně elektropozitivní materiál. Všechny obyčejné elektropozitivní materiály jsou

před NS PA6 nvl., což neodpovídá ani tradičnímu postavení PA6 v tribosérii, ani předpokladu zvyšování výkonu pomocí nanostruktur.





Obr. 3.8: Experimentální tribosérie

V kontrastu se špatným výsledkem nvl. je postavení PA ponožky, která je nejvíc elektropozitivní ze všech obyčejných materiálů. Pod ní je jak bílé bavlněné prostěradlo nebo bílý kancelářský papír, tak šatová PES tkanina. PES tkanina se z testovaných obyčejných materiálů nejvíce blíží nábojové neutralitě a potvrzuje tak vhodnost volby podkladového materiálu pro testy odolnosti. Mimo dobrých mechanických vlastností by neměla ani výrazněji ovlivňovat elektrické výstupy. Proti obyčejným materiálům a nvl. z NS naopak vykazují viditelně vyšší výstupy PA6 nvl. získaná zvlákňováním z jehly na buben. Nejvíce elektropozitivní je potom vzorek 7 získaný při -30 kV, nátoku 2 ml/h a času zvlákňování 47 minut (viz Tab. 6). Nejníže z JB PA6 nvl. je vzorek 6 získaný při 28,5 kV, nátoku 2 ml/h a času zvlákňování 37 minut. Vlhkost při zvlákňování prvního byla 50 % a u druhého 46 %, teplota stejná. Rozdíl není v porovnání s rozdíly u elektronegativních materiálů nijak velký (cca 3 V) a mírné strukturální rozdíly mohou být dostatečným zdůvodněním.

Mezi elektronegativními materiály opět platí, že nejhůře dopadla NS nvl. Tentokrát jde o PVDF z rubové strany. Nicméně lícová strana už překonává běžné materiály jako je PE sáček a PP folile získaná z nepotištěné strany obalu od čokolády. Stále jde ale o malé vrcholové napětí do -5 V a zde může svou roli hrát i piezopolarita PVDF. NS zvlákňoval z kladné elektrody a pro lícovou stranu nvl. tak bude mít piezoelektrická polarizace stejný směr jako ta triboelektrická. To povede k součtu výstupů obou jevů. U rubové strany tomu bude přesně naopak (viz 2.3.2). To by mohlo být dostatečným vysvětlením nárůstu výkonu i bez vlivu podkladu, který ale může také hrát svou roli. I tak jde o špatný výsledek NS PVDF nvl., neboť i běžně dostupná PTFE instalatérská páska dosahuje více jak trojnásobně vyššího napětí. Dle klasické tribosérie by měl stát PTFE na elektronegativním konci. Z Obr. 3.8 je ale zřejmé, že nejlepší z obyčejných materiálů je popisovací PVC fólie, která je průhledná a slouží například na obkreslování tvarů obyčejnou tužkou. Zároveň jde o tu samou folii, která je používaná jako podklad ke všem TP pro krátké testy. V sestavené tribosérii se zařadila i před JB 2 PVDF vzorek s téměř -17 V. JB 2 PVDF byl zvlákněn ze záporné elektrody s napětím -24 kV, velkým nátokem 8,7 ml/h v čase 10 minut. Napětí -39 kV při stejné rychlosti nátoku vytvořilo o málo elektronegativnější vrstvu JB 5 PVDF. Vlhkost při zvlákňování byla 54 a 46 %. Nejlepší nvl. vrstvy JB PVDF 4 a 3 vznikly při -17 respektive -16 kV a nátoku roztoku 1 ml/h. JB 3 PVDF nvl. vykazovala více jak dvakrát lepší výstup než nvl. JB 4 PVDF. Vlhkost při zvlákňování byla 54 % pro vzorek 3 a 48 % pro vzorek 4. Oba vzorky přitom byly výrazně lepší než dříve zmiňovaná dvojice nvl. PVDF vrstev. V grafu nejsou zobrazena jejich napětí úplně z důvodu lepšího rozlišení menších výstupů. V několika testech výkonu nezahrnutých do této práce však byl vzorek JB 3 PVDF spotřebován, a proto byly nadále používány vzorky ze čtvrtého zvlákňování PVDF. Zároveň byly nadále kvůli úspoře materiálu používány pouze třetinové TP.

Podle sestavené tribosérie byla kromě JB 4 PVDF k testování výkonu a odolnosti vybrána nvl. JB 7 PA6. Z důvodu zjištění rychlého znehodnocení PVC fólie v testu odolnosti byla pro účely srovnání s běžně dostupnými materiály místo PVC fólie používána PTFE páska.

3.5 Charakterizace TP

3.5.1 SEM

Podle tribosérie (Obr. 3.8) bylo pro analýzu SEM vybráno šest nvl. TP (2×NS, JB: 2, 4, 6, 7). Pro srovnání byly zařazeny i snímky struktury připravených membrán společně se třemi nejvíce se nabíjejícími obyčejnými materiály (PTFE páska, PA ponožka, PVC fólie). Hlavním cílem bylo zobrazit povrchové struktury, zjistit uspořádanost a charakter nvl. a orientační rozmezí jejich průměrů.



Obr. 3.9: *PVDF*: snímky struktury nvl. a membrány a) NS, b) JB 2, c) JB 4, d) mem. Zvětšeno 5000×, SEM. Měřítko odpovídá 1 μm.

K charakterizaci byl použit elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA PLUS. Protože všechny vzorky byly nevodivé, byla na ně před mikroskopováním naprášena vrstvička platiny (na naprašovači Quorum Q150R ES). Pro zobrazení povrchové struktury byl používán komorový detektor sekundárních elektronů (SE2). Měření průměrů nvl. probíhalo při zvětšení 25000× s použitím druhého vestavěného detektoru s vysokým rozlišením (InLens) a softwaru pro obrazovou analýzu (softwarová výbava mikroskopu). Odhad intervalů, do nichž spadají průměry většiny vláken, byl proveden na základě změřených průměrů a na základě porovnání měřené oblasti s celkovou uniformitou vláken. Výsledné intervaly jsou naměřené extrémy v nanometrech zaokrouhlené na desítky nahoru (u maxima) respektive dolů (u minima). Pokud rozdíl mezi naměřenou a zaokrouhlenou hodnotou byl menší než 2 nm, bylo ještě přičteno (max.) respektive odečteno (min.) 10 nm.

Struktura povrchu nvl. PVDF je znatelná z Obr. 3.9. U vzorku NS (a) je povrch nvl. relativně hladký, zatímco u JB 2 (b) je viditelná druhotná struktura na povrchu vláken, která zvyšuje jejich hrubost. JB 4 (c) jsou opět obecně hladší. Vlákna tvoří volnou 3D vrstvu drženou při sobě zejména adhezními silami. Vzájemně jsou kolem sebe občas propletena (a), ale nejsou propojena. Membrána (d) vypadá při zvětšení 5000× téměř jako jednolitá plocha s občasnými defekty. Při vyšších zvětšeních byla patrná porézní struktura povrchu. Póry však mají odhadované rozměry v jednotkách nm. Snímky také vypovídají o obecné distribuci velikostí vláken. Zatímco pro NS (a) je rozptyl velikostí značný, pro JB 2 a JB 4 (b, c) bude rozptyl mnohem menší. Změřené a zaokrouhlené (dle postupu výše) extrémní hodnoty průměrů nvl. jsou pro NS: 60 až 440 nm, pro JB 2: 70 až 260 nm a pro JB 4 byla zjištěna vlákna v rozmezí 70 až 170 nm, což odpovídá i charakteru struktur z Obr. 3.9.

V návaznosti na oba způsoby přípravy bylo pozorováno, zda díky zvlákňování na točící se buben docházelo při dané rychlosti ke zrovnoběžnění vláken proti neuspořádaným nvl. vrstvám získaným na Nanospideru. Pro nvl. PVDF (JB 2, 4) byla rychlost bubnu dostatečná. Na Obr. 3.10b, c je znatelný preferovaný směr orientace nvl., zatímco pro NS nvl. podle očekávání žádný znatelný trend není. Ani jeden způsob zvlákňování se však nevyhnul tvorbě korálků. Většinou se jedná o kapky roztoku, které byly v elektrickém poli místo zvláknění rozprášeny do okolí, a které zaschly na povrchu vláken. V cílené aplikaci však nemusí být na škodu.

Na rozdíl od NS PVDF, jsou NS PA6 nvl. (Obr. 3.10d) mnohem jemnější, mají menší rozptyl průměrů a v nvl. vrstvě se korálky prakticky nevyskytují. Spolu s průměrem se proti PVDF zmenšily i rozestupy mezi vlákny, a ta tak vytváří hustší síť. Podobný charakter mají i vlákna získaná zvlákňováním na buben (e, f), ale korálků se zde vyskytuje podstatně více. Při daném rozlišení není zřetelný žádný preferovaný směr ani

pro JB nvl. Přesto se z některých snímků při vyšším rozlišením zdá, že rotace bubnu měla vliv na uložení nvl. Dva takové snímky ze zvětšení 5000× pořízené při pracovní vzdálenosti 3 mm detektorem InLens jsou pro možnost posouzení přiloženy k příslušným nvl. do pravého horního rohu snímků e) a f).



Obr. 3.10: Orientace nvl.

PVDF: a) NS, b) JB 3, c)JB 4, PA6: d) NS, e) JB 6, f) JB 7 Zvětšeno 1000×, urychlovací napětí 2 kV, SEM. Pracovní vzdálenosti jsou po řadě 3,7; 3,7; 3,5; 3,8; 3,6 a 3,3 mm. Všechna měřítka odpovídají 10 μm.

Průměry PA6 nvl. se většinově pohybují mezi 100 až 150 nm pro NS, mezi 80 až 160 nm u JB 6 a mezi 100 až 280 nm pro JB 7. Velká uniformita vláken z NS je patrná i z Obr. 3.11a. Mírně větší rozptyl pro JB vrstvy obdobně potvrzují i snímky b) a c). Povrch nvl. je ve všech třech případech relativně hladký. Vlákna podobně jako u PVDF tvoří mikroskopicky volnou 3D strukturu s velkým volným objemem, nejsou propojená. Připravená PA6 membrána (d) má na rozdíl od PVDF membrány velmi porézní povrchovou strukturu s nepravidelnými póry s rozměry i přes 1 μm.



Obr. 3.11: PA6: struktura nvl. a membrány a) NS, b) JB 6, c) JB 7, d) mem. Zvětšeno 5000×, SEM. Měřítka odpovídají 1 μm.

Více korálků na JB vzorcích pro oba polymery je možné zdůvodnit výrazně nižší stabilitou dané konfigurace zvlákňování proti NS. Občasné kapkování bylo pozorováno i přímo při zvlákňování. Vybrané vrstvy pochází z nejlepších vyzkoušených nastavení. Zajímavé je, že zatímco vrstva NS PVDF vznikala při 70 kV, JB 2 a 4 při -24 a -17 kV ve stejnosměrném poli, průměry vláken se o tolik neliší. Naopak u NS nvl. byly průměry i značně vyšší než pro JB. Důležitým faktorem jistě byla kromě použité technologie hlavně vyšší vzdálenost u NS (18 proti 15 cm) a výrazně nižší vlhkost

(až o 20% nižší než JB). Mírně vyšší maximální průměry JB 2 proti JB 4 mohu být dány vyšším nátokem roztoku (8,7 proti 1 ml/h JB 2 proti JB 4). Rychlost nátoku může hrát roli i ve vytváření výraznějších povrchových struktur JB 2 stejně jako zmíněná vlhkost, jak bylo rozebíráno v pododdíle literární části 2.3.2. Více jak dvojnásobný výkon JB 4 proti JB 2 zřejmý z tribosérie (Obr. 3.8), může být z hlediska provedené obrazové analýzy zdůvodněn jen průměrem a větší hladkostí JB 4, což ale odporuje předpokladu vyššího výkonu pro větší hrubost povrchu. Přestože jsou vidět značné strukturální rozdíly na mikro-/nanoúrovni, nízký výkon NS nvl. zůstává neobjasněn.



Obr. 3.12: Struktura tří nejvýznamnějších běžných materiálů

a) PTFE instalatérská páska, b) PA ponožka, c) PVC popisovací fólie. Zvětšeno 1000×, urychlovací napětí 2 kV, SEM. Pracovní vzdálenosti po řadě 3; 2,6 a 2,9 mm. Měřítka odpovídají 10 μm.

Obdobně jako u PVDF stojí za zmínku malý rozdíl průměrů vláken pro PA6. Jen tentokrát jsou rozměry vláken ještě blíže k vláknům z NS. Dle zvlákňovacích parametrů by JB 6 a JB 7 neměly být příliš odlišné vzorky a ani z výše uvedených SEM snímků nevypadají příliš odlišně, přesto se mírně odlišně nabíjí, jak je vidět z tribosérie. Pořád jsou ale výrazně elektropozitivnější než NS vzorky, od nichž je v oblasti obrazu odlišuje

hlavně menší uniformita velikostí a množství defektů zejména v podobě korálků. Z tohoto hlediska by se mohlo zdát, že defekty zvyšují výkon, ale výsledky obrazové analýzy PVDF to nepotvrzují.

Na Obr. 3.12 je vidět 1000× zvětšené struktury PTFE instalatérské pásky (a), PA ponožky (b) a PVC popisovací fólie (c). Je z nich patrné, že zatímco PTFE páska se rozděluje na malá vlákénka s průměry pod 1 µm a vytváří tak strukturu známou z Gore-Tex[®] membrán, PA ponožku tvoří uniformní a ne zcela válcová vlákna s průměry kolem 20 µm. PVC fólie, která se v tribosérii umístila z obyčejných materiálů nejlépe, má zcela odlišný charakter. Jelikož jde o topografické zobrazení (SE), lze uvést výraznou 3D strukturu povrchu. Je vidět také drobné částice na povrchu s průměry pod 1 µm. Obojí může přispívat ke zmiňovanému vysokému výkonu. Podobně ani PA ponožka a PTFE páska nijak svojí mikrostrukturou neodporují postavení v tribosérii.

3.5.2 EDS

Energiově disperzní spektroskopie byla použita pro ověření poměrů prvků v testovaných vzorcích. Plošná prvková analýza byla provedena v rámci SEM s použitím detektoru X-MAX 20, OXFORD Instruments. Mimo vzorků hodnocených v rámci obrazové analýzy byly zhodnoceny i nvl. vrstvy, které prošly testem odolnosti simulujícím namáhání TEG při 24h chůzi (3.7). Zjištěné procentuální zastoupení prvků je shrnuto v Tab. 7. Hliník v obou případech pochází pouze z podkladu nvl. membrán. Jedná se o původní elektrodu, na kterou byl polymer zvlákňován z jehly. Kvůli snazší manipulaci na něm byla vlákna ponechána. Všechny hodnoty jsou v procentech (součet jednoho sloupce je 100%). Sloupce nadepsané PVDF a PA6 představují teoretické hmotnostní podíly jednotlivých prvků v základní jednotce polymeru bez započtení vodíku. Prvky, které by se ve vzorku teoreticky neměly vyskytovat jsou zapsány menším fontem stejně jako nejistoty měření.

Výsledky pro PVDF potvrzují tento polymer jako základní složku vzorku i když jsou modifikovány různým množstvím kyslíku, dusíku a uhlíku. Mimo JB 4 po testu, jde ve všech případech zřejmě o organické znečištění z manipulace se vzorky. Stejné prvky by odpovídaly i původním rozpouštědlům z roztoku PVDF. Vzhledem k časovému rozestupu mezi zvlákňováním a EDS analýzou (měsíc a více) je vzhledem k relativně rychlému odpařování rozpouštědel následné znečištění pravděpodobnější. Zvýrazněný výsledek analýzy vzorku po testu odolnosti potvrzuje přenos hmoty při kontaktu PVDF s PA6. Tento přenos je významný a pouze jednosměrný, jak dokládá analýza příslušného vzorku PA6 nvl. Zdá se, že více jak polovina povrchu JB 4 po testu je pokryta útržky z PA6 vrstvy JB 7. Ani analýza vzorků PA6 neukazuje na žádné významné odchylky od očekávání. Pouze u vzorku z NS je výrazněji zvýšena koncentrace uhlíku. Mimo znečištění je možný i příspěvek od podkladové uhlíkové pásky.

P١	/DF TP										
	PVDF	NS		JB 2		JB 4		Membrána		JB 4 p	o testu
F	61,26	57,80	0,23	54,17	0,26	50,79	0,23	55,28	0,22	25,74	0,31
С	38,74	40,71	0,22	44,21	0,25	43,74	0,23	42,46	0,21	64,6	0,4
0	/	1,24	0,08	1,03	0,09	0,96	0,08	1,16	0,07	3,11	0,36
Ν	/	0,24	0,11	0,39	0,21	0,5	0,19	1,1	0,18	6,56	0,21
Al	/	/	/	0,19	0,03	4	0,06	/	/	/	/
PA	16 TP										
	PA6	NS		JB 6		JB 7		Membrána		JB 7 po testu	
С	70,60	82,15	0,28	73,13	0,39	71,77	0,34	72,15	0,37	75,01	0,37
0	15,67	10,55	0,15	13,54	0,19	11,71	0,16	14,18	0,18	13,96	0,21
Ν	13,72	7,3	0,15	13,25	0,42	12,07	0,37	13,67	0,4	11,03	0,37
Al	/	/	/	0,08	0,02	4,45	0,05	/	/	/	/

Tab. 7: Procentuální zastoupení prvků v PVDF TP, plošná EDS analýza

3.5.3 Permitivita dielektrik (určování ekvivalentního vzduchového kondenzátoru)

Byly stanoveny vzdálenosti elektrod ve vzduchových deskových kondenzátorech, které byly teoretickými ekvivalenty použitých TP a OSP. Permitivita dielektrik přímo stanovena nebyla, neboť nebyly měřeny jejich tloušťky. Pro nvl. vrstvu je nicméně dobrý předpoklad, že většinu jejího objemu tvoří vzduch. Z tohoto hlediska tak může jít i o přibližnou metodu stanovení její tloušťky.

K určení tloušťky vrstvy vzduchu elektricky ekvivalentní k příslušné tloušťce použitého materiálu byl sestaven deskový kondenzátor. Kondenzátor tvořily kruhové elektrody o průměru 13,98 mm zasazené do keramických objímek. Jako dielektrikum sloužila vrstva testovaného materiálu. Aby bylo zajištěno odpovídající stlačení testovaného materiálu, byl celý kondenzátor sevřen svorkou používanou i v rámci uspořádání krátkých testů. V tomto stavu byl zachován ručním utažením tří šroubů v objímce. Po odstranění kleštiček byly elektrody takto vzniklého kondenzátoru připojeny ke Kelvinově sondě přísušejcí k LCR metru Gwinstek LCR – 821. Měření kapacity kondenzátoru probíhalo při střední rychlosti, v módu paralelního obvodu při konstantním napětí 1 V. S ohledem na nízkofrekvenční aplikaci testovaných materiálů byla zvolena nejnižší možná frekvence testovacího proudu 12 Hz. Pro každý vzorek bylo zaznamenáno pět po sobě následujících hodnot naměřené kapacity. Z jejich průměru byla potom ze vztahu pro kondenzátor vypočtena ekvivalentní tloušťka vrstvy vzduchu. Byla taktéž stanovena nejistota měření (viz příloha B). Cílem bylo doplnit informace o testovaném zařízení a získat důležitý parametr pro případné pozdější modelování TEG.

Z Tab. 8 vyplývá, že největší ekvivalentní tloušťku vzduchu (dále jen ETV) mají nvl. vrstvy z Nanospideru. To odpovídá i makroskopickému pozorování skutečné tloušťky. S NS vrstvami se lépe manipuluje, méně se trhají, jsou silnější než JB. Proti většině JB vrstev má několikanásobně vyšší ekvivalentní tloušťku OSP, kterou jsou v TEG vrstvy přilepeny k elektrodám. Pro PA6 odráží hodnoty ekvivalentní tloušťku (JB 6: 37 min., JB 7: 47 min.). U PVDF zase doba zvlákňování odráží rychlost nátoku roztoku. Zatímco zvlákňování JB 4 trvalo čtyřikrát delší dobu než JB 2, rychlost nátoku JB 2 byla více jak osminásobná. Více jak dvojnásobná ekvivalentní tloušťky nvl. je možné brát s jistou rezervou i jako tloušťky nvl. vrstev, které jsou vzduchovými kompozity. Vypočtené ekvivalentní tloušťky membrán u obou polymerů jsou srovnatelné s JB nvl. vrstvami.

		PVD	FTP			OSD			
	NS	JB 2	JB 4	Mem.	NS	JB 6	JB 7	Mem.	USP
d [µm]	257	101,2	41,08	41,8	590	23,65	43,73	35,3	160,7
$\sigma_{d}[\mu m]$	10	1,4	0,40	0,4	90	0,29	0,54	0,4	1,9

Tab. 8: Tloušťka vzduchových vrstev elektricky ekvivalentních k použitým dielektrikům

3.6 Elektrická charakteristika TEG

3.6.1 Výkon na zátěži

Testování výkonu využívá sestavení TEG pro krátké testy (3.2.1). Buzení představuje stlačování pružinové svorky po zarážku a následné uvolnění svorky. Minimální zbrždění / ztrátu energie při uvolnění zajišťovalo použití kladiva. Z vyzkoušených typů buzení se ukázalo jako nejlepší (viz příloha E). Kovovou plochou kladiva potřenou plastickým mazivem byla svorka stlačena. Následným pokračujícím tlakem a sklouznutím plochy kladiva z ramena svorky byla nahromaděná energie pružiny svorky uvolněna. Svorka musela překonat odpor PUR pěny a stlačit TP k sobě. PUR pěně asi dvě vteřiny po uvolnění sevření trvá, než TP vrátí do maximální vzdálenosti (výška PUR pěny byla 5 mm). Mezi jednotlivými sevřeními čelistí byl proto ponecháván tento čas na oddálení TP. Mezi jednotlivými testy stejného TEG byly TP ponechávány v kontaktu. Bylo experimentálně ověřeno, že jsou-li TP v kontaktu, náboj na jejich povrchu se méně rozptyluje do okolí (v souladu s Xuem et al. (2018)).

Místo velkých TP (3×3 cm) byly použity třetinové (3×1 cm). Šlo zejména o úsporu testovaného materiálu a zamezení případných interakcí TP s PUR pěnou. Testována byla tři sestavení TEG: 1 PVDF mem. / PA6 mem., 2 PVDF nvl. / PA6 nvl., 3 PTFE páska / PA ponožka. Je známo, že každý TEG má určitou optimální zátěž, při níž je jeho výkon nejvyšší. Aby byla tato zátěž zjištěna, byla sestavena odporová série. Za sebou byly na nepájecí destičce zapojeny odpory o hodnotách 0,56 M Ω , 1 M Ω , 1 M Ω , 1 M Ω , 4,3 $M\Omega$, což vedlo k osmi různým zapojením kombinací těchto odporů. Výsledná zátěž TEG byla ovlivněna vnitřní impedancí osciloskopu, která byla včetně použité sondy 10 MΩ. Ke každému náhradnímu odporu, získanému paralelním zapojením osciloskopu a rezistoru, je stanoven maximální výkon získaný z vrcholového napětí při secvaknutí čelistí svorky. Pro vytvořené TEG zvolený rozsah odporů stačil. Vrcholový výkon v jeho rámci dosáhl maxima a začal klesat. Z vývoje vrcholového výkonu pro daných osm zapojení odporů, byla vybrána nejvhodnější zátěž. Pro vybranou zátěž byla stanovena elektrická energie jednoho napěťového pulzu a také průměrný výkon při frekvenci pulzů 1,33 Hz. Zvolená frekvence odpovídá chůzi při níž dojde k 40 došlápnutím jedné nohy za minutu (nebo 40 ohybům kolene). Jde o pokusem stanovenou rychlost pro středně rychlou chůzi.

Pro testování výkonu sestavených TEG bylo třeba ustálení povrchových nábojů na TP / ustálení vrcholového U_{oc}. Pro každý test bylo tedy nejprve provedeno 20 cyklů kontakt – oddálení, při nichž bylo měřeno U_{oc}. To se během 20 cyklů z krátkodobého hlediska ustálilo. Poté byla sonda osciloskopu rychle přepojena paralelně k testovanému odporu a TEG do série s ním. Konečně bylo provedeno 12 cyklů. Z posledních sedmi byly vybrány tři nejlepší průběhy napěťových pulzů na zapojené zátěži. Z nich byla stanovena tři vrcholová napětí a jejich průměr (U) společně s hodnotou zátěže (R) stanovil hodnotu maximálního výkonu ($P_{max} = U^2/R$). Stanovená nejistota nepřímého měření maximálního výkonu udává rozpětí hodnot s 68% pravděpodobností (viz příloha B).

Protože byl mezi jednotlivými měřeními na různých odporech pozorován nárůst napětí U_{oc} (viz Obr. 3.13), bylo jako základ bráno U_{oc} z prvního měření (tj. na odporu 0,56 MΩ). Šlo o konečné vrcholové napětí z 19. nebo 20. cyklu, které bylo v posledních několika cyklech prakticky konstantní. U_{oc} z prvního měření bylo vyjádřeno jako 100 %. Pokud v následujícím měření stejného TEG narostlo U_{oc} , výsledky takového měření byly všechny sníženy o procentuální hodnotu nárůstu U_{oc} . Graf níže ukazuje určitý trend nabíjení mezi měřeními. Doby mezi nimi nebyly vždy stejné, rozptyl náboje mohl mít různý vliv na změřená napětí. Zjištěné hodnoty vystupovaly v roli opravných koeficientů. Je vidět, že v případě TEG 1 a TEG 3 během osmi přerušovaných testů narostlo napětí asi o 75% proti prvnímu měření, pro TEG 2 je to jen asi 25% nárůst.



Obr. 3.13: *Orientační nárůst* U_{oc} mezi měřeními na jednotlivých odporech vůči prvnímu měření (hodnoty opravných koeficientů)

Průběhy napětí z jednotlivých cyklů byly zaznamenávány pomocí detekce nárůstů napětí (funkce osciloskopu: detekce hran). To bylo využito pro určení přesnějšího průběhu napětí s vyšším časovým rozlišením. Funkce detekce hran byla pro stanovení průměrného výkonu užitečná především kvůli nízkofrekvenčnímu buzení. Bylo použito časové dělení 2 ms na jeden díl osciloskpou, což znamená maximální rozlišení 0,1 ms. To je zásadní rozdíl proti sestavování tribosérie (3.4) i proti testům odolnosti (3.7), kde byla pro srovnání dostačující vrcholová hodnota napětí.

	Odpor [$M\Omega$]	0,53	0,91	1,35	1,67	2,04	2,31	2,63	3,01
TEG 1 (mem.)	P _{max} [mW/cm ²]	0,40	0,59	0,78	0,83	0,89	1,19	1,01	0,88
	σ_{Pmax} [mW/cm ²]	0,13	0,14	0,12	0,20	0,26	0,22	0,17	0,22
TEG 2 (nvl.)	P _{max} [mW/cm ²]	0,82	1,2	1,47	1,93	1,87	2,01	2,02	1,84
	$\sigma_{Pmax} [mW/cm^2]$	0,21	0,19	0,17	0,19	0,23	0,20	0,19	0,16
TEG 3 (PTFE/PA)	$P_{max} [mW/cm^2]$	0,23	0,31	0,40	0,53	0,52	0,52	0,71	0,56
	$\sigma_{Pmax} [mW/cm^2]$	0,09	0,13	0,11	0,13	0,12	0,13	0,17	0,13

Tab. 9: Maximální výkon TEG při různých odporech.

Tab. 9 Shrnuje vypočtené maximální výkony při daných zátěžích přepočtené na cm². Jedná se tedy o hustotu výkonu, ale pro jednoduchost bude uváděna jen jako výkon. Nejvyšší hodnota maximálního výkonu byla dosažena pro nvl. TEG 2: $(2,02\pm0,19) \text{ mW/cm}^2$ při zátěži 2,63 M Ω . Téměř o polovinu menší byl maximální výkon membránového generátoru (TEG 1), konkrétně (1,19±0,22) mW/cm² při o málo nižší zátěži 2,31 M Ω . Srovnávací TEG z běžných materiálů dosahoval maxima výkonu (0,71±0,17) mW/cm² při 2,63 M Ω . Vývoj vrcholového výkonu v závislosti na zátěži ve sledované oblasti však není nijak skokový, jak dokládá Obr. 3.14. Do grafu jsou mimo spočtených bodů zaneseny také spojnice trendu odhadnuté pomocí polynomu třetího stupně, které naznačují širší oblast efektivní zátěže (tedy zátěže s dobrým/vysokým výkonem) zhruba mezi dvěma až třemi M Ω pro všechny tři hodnocené TEG. Z grafu je také patrné, že se rozdíly maximálních výkonů zejména mezi TEG 2 a TEG 1 zvětšují se zátěží blížící se optimu.



Obr. 3.14: Závislost vrcholového výkonu na velikosti zátěže

3.6.2 Průměrný výkon a účinnost převodu energie

Průměrný výkon byl stanoven z průběhu napětí na zátěži s maximálním vypočteným výkonem (dle Tab. 9). Pro stanovení průměrného výkonu jednoho pulzu při optimální zátěži byl celý napěťový průběh pulzu (příklady pulzů na Obr. 3.15) nejprve přepočten na průběh výkonu. Průběh byl numericky integrován lichoběžníkovou metodou v časovém intervalu průběhu pulzu. Tak byla stanovena elektrická energie získaná z jednoho sevření čelistí svorky. Elektrická energie uvolněná při oddalování TP po uvolnění tlaku byla zanedbatelná proti vyhodnocovanému pulzu, a nebyla do celkové energie zahrnuta. Pro každý generátor byly zjištěny a zintegrovány průběhy tří pulzů při optimální zátěži (stejné pulzy, jejichž maxima byla použita pro stanovení maximálního výkonu). Jako nejistota je uvedena pouze hodnota odchylky aritmetického průměru tří vypočtených hodnot práce (ze tří průběhů výkonu) na jeden pulz násobená Studentovým koeficientem pro 95% pravděpodobnost (hodnota 4,3). Z toho vychází i nejistota pro průměrný výkon při frekvenci 1,33 Hz (průměrný výkon je průměrná práce násobená frekvencí). Rozlišení časového intervalu trvání pulzu od oblasti šumu
signálu bylo provedeno vizuálně z grafu. Ilustrační průběh typických napěťových pulzů při maximálním vrcholovém výkonu všech hodnocených TEG je vidět na Obr. 3.15.

	TEG 1 (mem.)	TEG 2 (nvl.)	TEG 3 (PTFE/PA)			
$P [\mu W/cm^2]$	$0,549 \pm 0,050$	$\textbf{0,636} \pm \textbf{0,047}$	$\textbf{0,}143 \pm \textbf{0,}005$			
E_{el} [μJ]	$1,23 \pm 0,11$	$1,43 \pm 0,11$	$0,323 \pm 0,011$			
η [%]	0,0042 ± 0,0006	0,0048 ± 0,0007	0,0011 ± 0,0001			
$E_m [\mu J]$	29700 ± 3400	f [Hz]	1,333			

Tab. 10: Průměrné výkony, energie jednoho pulzu a účinnost převodu mechanické energie na elektrickou

Z uvedeného grafu je vidět, že nejvyšší napěťový vrcholek má nanovlákenný TEG 2. Průběh zbytku pulzu zhruba kopíruje trend membránového TEG 1, ale poslední dva napěťové vrcholky jsou pro TEG 2 výrazně vyšší. Naproti tomu generátor TEG 3 vykazuje obecně nižší vrcholky a odlišný průběh napětí při jednom pulzu. Navíc je zřejmé, že zatímco napěťový pulz vyvolaný sevřením čelistí svorky trval u TEG 1 i TEG 2 téměř 6 ms, doba pulzu pro TEG 3 je jen kolem 4 ms. Grafu průběhu napětí odpovídají výsledky integrace pulzů (Tab. 10).

Maximální zisk elektrické energie z jednoho pulzu vykázal nvl. TEG 2 $(1,43 \pm 0,11 \mu J)$. Membránový TEG 1 v tomto ohledu o mnoho nezaostává $(1,23 \pm 0,11 \mu J)$. Výrazně ale vyniká rozdíl vůči TEG 3 $(0,323 \pm 0,011 \mu J)$. Z těchto hodnot vychází i účinnost generátoru jako celku vztažená k dodané mechanické energii. Ta je nízká, činí maximálně 0,0048 ± 0,0007 % pro TEG 2.Hodnota účinnosti je nicméně dána konstrukcí generátoru pro krátké testy. Ta z velké části rozptyluje dodanou mechanickou energii. Působící síla mimo přítlaku TP stlačuje také PUR pěnu a korkové plochy.



Obr. 3.15: Průběh napěťových pulzů TEG při optimální zátěži

3.6.3 Doplňkové testy

V uspořádání krátkých testů byly provedeny ještě některé testy doplňující informace o nvl. TEG. Provedení doplňkových testů bylo obdobné testům výkonu, ale bez odporů. Tzn. buzení svorkou napínanou kladívkem s frekvencí asi 0,5 Hz nebo mírně nižší, 30 snímků na osciloskopu s nastavenou detekcí hrany (nárůstu signálu). Z posledních deseti snímků, kdy už bylo napětí v otevřeném obvodu (prakticky 10 M Ω vnitřní impedance osciloskopu) relativně ustálené, bylo vybráno pět snímků pro určení maximálního napětí prvního vrcholku při secvaknutí svorky. Takto bylo postupováno pro každý sestavený TEG. Testy byly prováděny s třetinovými TEG. Při vyhodnocování těchto testů byla použita rozdílová hodnota mezi minimem a maximem pulzu, tedy napětí *peak-to-peak*. K této úpravě vedla změna grafu průběhu napětí pozorovaná zejména pro vlákna lisovaná různými tlaky. Hodnota napětí otevřeného obvodu *peak-topeak* (U_{OC_pp}) by měla vést k věrnějšímu porovnání elektrického výstupu TEG. Na významu nabývá zejména při porovnávání výstupu dvou TEG se stejným základním materiálem, který je ale u různých vzorků různě upravený.

Na základě makroskopické představy byla uvažována možnost, že by jedním směrem orientovaná vlákna jedné TP mohla společně se stejně orientovanou druhou TP vytvářet podobnou strukturu jako dvě do sebe zapadající vlnité desky. Pak by mohl být efektivní povrch v kontaktu větší než pro náhodně orientovaná vlákna. Zároveň by to mohlo vysvětlit rozdíl ve výkonu mezi NS nvl. a JB nvl. Pro ověření této představy byly důležité snímky ze SEM, které tuto možnost zcela nevyloučily (pro JB PVDF potvrdily rovnoběžnost vláken, pro JB PA6 aspoň náznak orientace). Klíčovou informaci poskytly testy napětí. Dále v tomto pododdíle je kolmost a rovnoběžnost vláken vztažena k delší straně třetinové TP.



Obr. 3.16: Vliv orientace vláken na U_{OC_pp}.

Šrafování označuje směr předpokládané orientace vláken v TEG vůči delší straně obou TP (rovnoběžná s osou y). V případě dvou posledních sloupečků vpravo dvojité šrafování představuje na sebe kolmo tisknutá nvl. Poznámky k orientaci vláken v legendě se vztahují k delší straně třetinové TP. Vzorky byly natočeny tak, že předpokládaná orientace vláken jedné TP byla kolmá k předpokládanému směru orientace vláken druhé TP. Výsledky byly srovnány s uspořádáním, kdy byly předpokládané orientace rovnoběžné. Pro ověření byly zkoušeny obě možnosti kolmé orientace (rovnoběžně s delší stranou TP jednou vlákna PVDF, jednou PA6). Obdobně byly pro ověření výsledků zkoušeny i obě možnosti rovnoběžné orientace. Tzn. jednou měla být vlákna obou TP kolmá a jednou rovnoběžná k delší straně TP. Zároveň byly jednotlivé nvl. TP ve všech použitých orientacích testovány proti hliníkové elektrodě. Předpokládaná orientace vláken vycházela ze směru točení bubnu při zvlákňování.

Graf z Obr. 3.16 ukazuje na minimální rozdíly nvl. TEG mezi uspořádáními rovnoběžnými a kolmými. V uspořádání, kdy jsou na sebe nvl. kolmá, dosahuje TEG vyššího napětí než obě uspořádání rovnoběžná. To vyvrací zmíněnou makroskopickou úvahu. Při zahrnutí nejistoty měření, mohou být v podstatě všechna čtyři uspořádání ve výkonu ekvivalentní. Malé rozdíly ve výkonu jsou způsobeny spíše lokálními vlastnostmi konkrétních částí připravených TP, než orientací vláken. To dokazuje i počáteční srovnání kolmých a rovnoběžných nvl. proti hliníkové elektrodě. Zatímco PVDF dosahuje většího výkonu při rovnoběžném uspořádání, u PA6 jsou na tom oba směry prakticky stejně. Výsledky tak především vypovídají o tom, že byť jsou vytvořené TP na první pohled uniformní, výkonnostní rozdíly mezi jednotlivými částmi JB nvl. vrstvy jsou pozorovatelné. Druhý důležitý závěr je ten, že U_{OC_pp} nvl. TEG není pouhým součtem absolutních hodnot U_{OC_pp} získaných vůči hliníkové elektrodě. To je dobře patrné z uvedeného grafu a potvrzuje to účelnost použití dvou nvl. vrstev, které tak lépe mohou dostat do kontaktu větší efektivní plochu.

Druhý doplňující test je založen na pozorování uvedeném v části o zlepšování výstupů TEG (2.3.2). Jako jeden z účinných způsobů zvyšování výkonu bylo zmíněno lisování nvl. vrstvy pro vytvoření houbovité struktury (s propojenými vlákny).

Šest vzorků o velikosti velkých TP (3×3 cm) bylo lisováno hydraulickým lisem s počítačem kontrolovaným průběhem působící síly. Konstantní síla působila na vzorek vždy po dobu jedné minuty. Poté bylo sevření lisu rychle uvolněno. Pro oba vzorky byly zvoleny tři působící síly: 4,5; 13,5 a 22,5 kN, což pro lisované plochy znamená tlak 5, 15 a 25 MPa. Z každé velké TP byla vystřižena jedna malá (3×1 cm), která byla

testována v uspořádání krátkých testů a vzorek pro SEM (obrázky jsou v příloze C). Test každého vzorku proběhl jen proti hliníku.



Obr. 3.17: *Nvl. vrstvy ošetřené různými tlaky (relativní* $U_{OC_{pp}}$ vůči vrstvě bez úpravy). *PVDF nvl. modře/vlevo, PA6 nvl. červeně/vpravo.*

Grafy (Obr. 3.17) ukazují procentuální změnu napětí po úpravě nvl. vrstev vztaženou k původní vrstvě bez úpravy. U upravených vzorků PVDF byl pozorován nárůst minimální i maximální hodnoty napětí v rámci jednotlivých pulzů. Pokud byl vyhodnocován jen první vrcholek napětí PVDF (maximum), vycházel maximální procentuální nárůst napětí asi 28 % při ošetření nejnižším použitým tlakem 5 MPa. Pokud však byl porovnáván rozdíl mezi prvními dvěma vrcholky (minimem a maximem), průměrný výsledek (viz Obr. 3.17) je pro stejný vzorek jen o necelých 6 % vyšší než pro vlákna bez úpravy. Vzhledem k nejistotě měření jsou zanedbatelné i pozorované nárůsty napětí při 15 a 25 MPa. Podobně při vyhodnocení pouze prvního extrému průběhu napětí PA6 nvl. byla pozorovatelná významná změna U_{OC} po ošetření tlakem 15 MPa. U_{oc} kleslo asi na 80 % původní hodnoty. Z uvedeného grafu je ovšem vidět, že při vyhodnocování rozdílů mezi minimem a maximem průběhu pulzu, je napětí U_{OC_pp} průměrně snížené jen na 87 % hodnoty vzorku bez úpravy. Z grafů navíc není patrný žádný trend změny napětí s tlakem. V případě zmíněného vzorku PA6 nvl. se tak zřejmě jedná pouze o mírně odlišnou část vzorku nebo mírné poškození při lisování. Vzhledem k nejistotám měření není pozorovatelný významný rozdíl mezi upravenými vzorky a neupraveným vzorkem. Vyhodnocovaný průběh pochází pouze z intervalu přibližování TP, čímž je vyloučeno i ovlivnění různými rychlostmi oddalování TP.

Z tohoto doplňkového testu tak hlavně vyplývá závislost podoby průběhu napětí na struktuře TP, která byla lisováním ovlivněna, jak vyplývá i z pořízených snímků ze SEM (viz příloha C). Zlepšení výstupů se při použitých tlacích nepotvrdilo.

Poslední doplňkový test ověřoval vliv poškození nvl. vrstvy na výstup TEG. Nvl. vrstva byla nejprve přilepena OSP na PVC podklad. Poté byla záměrně poškozena tak, že byla na kontaktní stranu TP nalepena OSP, která byla následně stržena. Poškozené vrstvy byly otestovány nejprve samostatně proti hliníkové elektrodě a potom jako jeden TEG (proti sobě). Vyhodnocováno bylo U_{OC}, respektive rozdílová hodnota mezi maximem a minimem napěťového pulzu.



Obr. 3.18: Vliv poškození nvl. na U_{OC_pp}

Obr. 3.18 odhaluje rozsah poškození nvl. Na rozdíl od předcházejících doplňkových testů, je zde změna výkonu na první pohled patrná. Největší vliv na výkon přitom mělo poškození vrstvy PVDF. U_{OC_pp} PVDF nvl. proti hliníku kleslo skoro na polovinu původní hodnoty (53±7 %), pro PA6 nvl. nebyl pokles tak velký (84±6 %). Při sestavení TEG z obou poškozených nvl. vrstev však U_{OC_pp} kleslo asi na čtvrtinu hodnoty nepoškozeného generátoru (19,5±1,8 %).

Poškození vrstev se projevilo především útržky vrstev, které měly po získání elektrostatického náboje tendenci přilnout k protější TP. Tím snižovaly hodnotu maximální proměnné kapacity TEG a tedy i výkon zařízení. Pro TEG s oběma TP z nvl. byl tento efekt výraznější. To bylo dáno zřejmě výrazně vyššími adhezními silami mezi vlákny. Jejich důsledkem bylo ještě více útržků vrstev splývajících při oddálení mezi

oběma TP. Jestli jsou tyto poklesy výkonu reálné pro střednědobou zátěž se snažil odhalit test odolnosti.

3.7 Test odolnosti

Uspořádání testů respektive konstrukce testovacího zařízení a podoba TEG byla rozebrána v článku 3.2.2. Dřevěný váleček s připevněným TEG byl otáčen rychlostí 320 rpm udržovanou hřídelovou míchačkou Heidolph. Tato rychlost měla za cíl při osminovém čase (tzn. 3 h) simulovat 24 h chůze o frekvenci kroků asi 1,33 Hz (experimentálně určená hodnota středně rychlé chůze), neboli 80 kroků za minutu. Protože byla simulována zátěž pouze jednoho TEG, jednalo se o simulaci polovičního počtu cyklů, tedy 40 za minutu simulovaného času (320 za minutu času reálného). Výstup TEG byl pro kontrolu stále připojen na osciloskop, ale záznam hodnot probíhal pomocí funkce *record* jen bezprostředně po začátku testu a pak ve stanovených časech 2,5; 7,5; 15; 30; 60; 90; 120 a 180 minut od začátku testu. Stanovené časy odpovídají simulované době chůze 0,33; 1; 2; 4; 8; 12; 16 a 24 hodin.

Záznamy byly pořizovány při časovém dělení 100 ms, což znamená rozlišení 1 ms. Při tomto rozlišení už nejsou zřetelné průběhy napětí jednotlivých pulzů. Je vidět jen celkový vrcholek pocházející z fáze přibližování a vrcholek z fáze oddalování TP. U_{oc} bylo odečítáno z vrcholků napětí při přibližování TP. Pro ně byla předpokládána větší stabilita vzhledem ke stále stejnému průběhu stlačování TEG mezi dvěma válci. Dělení osy napětí bylo přizpůsobováno aktuálním hodnotám a vychází z něj systematická nejistota měření osciloskopu (viz příloha B). Z každého času bylo zprůměrováno pět relevantních hodnot vrcholového napětí (minima) z jedné obrazovky záznamu a stanovena nejistota měření. Všechny výsledky jsou vztaženy k prvnímu měření v čase 0 h (100 %). Jednotlivé TEG tedy nejsou porovnávány na základě svých výkonů, ale je porovnávána jen změna jejich výkonu v čase. Další komentář bude používat místo reálných časů časy simulované. Pouze poznámky k průběhu testů budou uvedeny v reálném čase a označeny zkratkou r.č. v závorce.

3.7.1 Nanovlákna a membrány

Srovnání vývoje U_{oc} membránového a nanovlákenného TEG (Obr. 3.19) ukazuje počáteční pokles výstupního napětí do doby 1 h od počátku testu. Tento pokles se zdá srovnatelný pro nvl. i mem. (90±5 a 85±7 %). Změřená průměrná hodnota pro membránový generátor v čase 0,33 h byla 218 % původního U_{oc}, což bylo vyloučeno z výsledků jako hrubá chyba měření s původem v testovacím zařízení. Hodnoty v čase 2 h opět ukazují nárůst napětí. Pro nvl. TEG s logaritmickým trendem rostou hodnoty od 1 do 8 h testu, kdy U_{oc} dosahuje 114±7 % počáteční hodnoty. V tomto intervalu rostou i hodnoty pro mem. TEG s výjimkou hodnoty na 4 h



Obr. 3.19: Vývoj vrcholového napětí (U_{oc}) na TEG během simulace 24 h chůze.

simulačního času. Tři minuty před tímto měřením se na testovacím zařízení ukroutily elektrické kontakty a oprava trvala asi 20 minut (r.č.). Měření pak proběhlo 5 minut (r.č.) po opětovném spuštění testu. Na 12 a 16 h se prostřídaly poklesy výkonů nvl. respektive mem. TEG. Nejvyšší naměřené nárůsty výstupů byly 114±7 % pro mem. a 116±8 % pro nvl. TEG na 12 respektive 16 hodinách simulovaného času. Konečné hodnoty ukázaly na mírný pokles U_{OC} na 98±6 % pro mem. a 89±6 %. Nvl. TEG na rozdíl od membránového utrpěl i makroskopicky pozorovatelné poškození vrstev (viz Obr. 3.20).



Obr. 3.20: Nvl. TEG po testu Vlevo PA6 nvl., vpravo PVDF.

Z doplňkového testu poškozených vrstev nvl. i z EDS analýzy vzorků po testu (provedená na vrstvách z Obr. 3.20) se zdá být pravděpodobné snižování výkonu i v průběhu simulace 24h chůze. Graf z Obr. 3.19 ukazuje klesavou tendenci během prvních měření, ale následně hodnoty opět rostou. Vzhledem k nabíjení vrstev pozorovanému na zvyšování Uoc mezi jednotlivými testy výkonu (2.3.1) se dá předpokládat, že růst je dán právě pozvolným nabíjením materiálů, které ale muselo někdy po 16 h simulačního času dosáhnout maxima a při posledním měření se už významněji projevilo poškození vrstev. Hlavní vliv měly zřejmě útržky nabitých vláken spojující obě TP a přenos hmoty mezi TP, který měnil jejich chemický charakter. Pokles na 12 h může souviset s aktuálním stavem TP, ale i dočasným stavem testovacího zařízení. Žádné změny však nebyly v průběhu testu pozorovány. To samé platí i pro mem. TEG a situaci na 16 h, kde ale může jít i o systematický pokles napětí ke konečné hodnotě. Pokles U_{OC} na 4 h je u mem. TEG téměř jistě způsoben delší odstávkou zařízení, která způsobila vybití TP. Zaznamenaná hodnota by mohla vypovídat o klesajících hodnotách U_{oc} generátoru, pokud by nedocházelo k průběžnému nabíjení vrstev. Z grafu je také patrné, že ztráta výkonu mem. TEG je procentuálně obdobná ztrátě výkonu nvl. TEG. Pro ověření, zda se nejedná jen o celkovou degradaci ohebného TEG (zejména elektrod a spojení) byly provedeny samostatné testy s TEG z PTFE pásky a PA ponožky s vodivou termofolií (povrstvenou hliníkem) iako elektrodovým materiálem. Zároveň byly otestovány i jiné elektrodové materiály.

3.7.2 Elektrody

Při nasazení TEG v oblečení je důležité, aby byl vhodný nejen materiál TP, ale i vhodná elektroda. Ta musí být dostatečně odolná a dobře začlenitelná do oblečení. Jako elektrody byly vyzkoušeny vodivá PES netkaná textilie krytá mědí (PES@Cu, připravena spoluprací SINTEX, TUL, VEČERNÍK s.r.o.), generátorová tkanina pokrytá stříbrnou pastou (G 3692, Acheson) a termofólie s vodivou vrstvou hliníku. Vodivá PES textilie a termofólie byly zpočátku připevňovány našitím na základovou textilii. Z důvodu časové náročnosti a malé odolnosti při použití tohoto postupu, byly elektrody v experimentálním uspořádání přilepovány OSP, stejně jako TP na elektrody. Ag pasta byla nanesena přímo na podkladovou tkaninu generátoru.

Z průběhu grafu z Obr. 3.21 je zřejmý trend nárůstu U_{oc} v čase, což odráží nabíjení TP. Zároveň je vidět, že míra nabíjení klesá v čase a generované napětí se saturuje. Proto byly datové body proloženy logaritmickými křivkami trendu, které zhruba odpovídají nabíjecím křivkám. Nezávisle na typu elektrody dosahovaly výstupy na konci 24h testu kolem 200 % počáteční hodnoty (nejvíce pro PES@Cu 204±14 %). Logaritmickému nárůstu nejvíce odpovídají data pro Ag s výjimkou měření na 16 h. Jeho průměrná hodnota je o 18 % nižší než měření na 12 h. Pět minut (r.č.) před měřením se uvolnil a odpadl šroubek z točivého kontaktu a test byl tak na několik minut přerušen. Výstup se po opravě stabilizoval, což dokládá i menší nejistota měření, která se dostala na počáteční úroveň z časů 0 až 2 h. Druhé nejstabilnější měření vykazuje TEG na PES@Cu. Od naznačeného trendu se mírně odchylují hodnoty na 8 a 16 h (191±13 respektive 179±11 %). Nejméně jednoznačný je trend pro TEG na termofólii. Měření se odchyluje hned ve třech hodnotách od naznačené nabíjecí křivky. Jde o poklesy na 2 h. Proti předcházejícímu měření poklesla průměrná hodnota U_{OC} o 21 % (ze 122±12 % na 101± 10 %). Dvě minuty (r.č.) před naměřením tohoto poklesu byl test chvíli pozastaven kvůli úpravě zařízení, která stabilizovala výstup, ale způsobila okamžitý pokles napětí. Po měření na 4 h byla provedena technická pauza pro kontrolu vodivosti v obvodu. Byl pozorován mírný nárůst odporu v oblasti točivých přechodů. Nebyly provedeny změny na zařízení. Při dalším měření však pokleslo napětí průměrně o 26 % (z 160±14 na 134±10 %). Před a po měření na 16 h byla pozorována zvýšená nestabilita výstupu. Zvýšené poškození TEG nebylo pozorováno. 24 minut (r.č.,

192 min. simulačního) před závěrem testu upadl jeden konektor. Po opravě, která trvala asi 5 minut (r.č.) se výstup stabilizoval.



Obr. 3.21: Vývoj U_{oc} během simulace 24 h chůze při použití TEG z PTFE pásky a PA ponožky a třech typů elektrod

Z nasbíraných dat není patrné, že by docházelo k poškozování elektrod/TEG, které by výrazněji ovlivňovalo výkon TEG. Vliv poškození na výkon TEG, dochází-li k němu, je proti nabíjení TP zanedbatelný. Pokud došlo k poklesům napětí vůči trendu, bylo to vždy spojeno s předchozí odstávkou zařízení, a tedy vybíjením TP. Zdá se však, že zatímco nabíjení probíhalo v určité míře po celou dobu testu, výrazné poklesy byly jen krátkodobé. To by mohlo být způsobeno postupným pronikáním náboje do hloubky TP. Hloubkové náboje by pak udržovaly dlouhodobý růstový trend a jednobodové poklesy by byly způsobeny rozptylem povrchových nábojů.

Hlavním cílem testu bylo zjištění vhodnosti použití různých elektrod v oblečení z hlediska odolnosti. Z tohoto hlediska není v rámci nejistoty měření mezi jednotlivými elektrodami rozdíl. Zde hraje velkou roli přilepení pomocí OSP. Byl testován TEG

s termofólií, kde byla TP přilepena pouze liniově (viz příloha D). Potom velmi rychle docházelo k odření elektrody, a tedy ke snížení výstupu. Podobně důležitý byl kompozitní rámeček, který mj. taktéž zabraňoval odírání elektrodové vrstvy. Nejsnazší způsob přípravy elektrod je určitě nanesení Ag pasty / vodivého inkoustu na textilii. V případě Ag pasty je však potřená tkanina trochu tužší a nesnesla by zřejmě větší ohyb. Pro možnost našití, pro zajištění dobré prodyšnosti i pro svou lehkost, je velmi dobrým kandidátem na elektrodu i PES@Cu. Ta už se používá v návrzích oblečení proti elektrosmogu. Naproti tomu termofólie je zástupce běžně dostupných materiálů, který ale nemá nejlepší vodivost (jeden ze dvou zakoupených vzorků dokonce nevodil vůbec) ani odolnost. Našívat se nedá (trhá se). Pro testy byla použita zejména kvůli hladkému povrchu (dobře se lepí OSP). Testy odolnosti elektrod neprokázaly nižší odolnost, než mají zbylé dva typy elektrod, a proto byla termofólie použita i pro testy nvl. a mem. TEG.

Porovnáním průběhů napětí z Obr. 3.21 s průběhem nvl. a mem. TEG z Obr. 3.19 lze odhadovat, že tendence k průběžnému nabíjení je podobná pro nvl., mem. i PTFE/PA TEG. Její trend má tvar logaritmické křivky. Protože testy byly jinak provedeny stejným způsobem, relativní poklesy napětí nvl. i mem. TEG jsou zřejmě způsobeny poškozením vrstev. Naopak z hlediska odolnosti se ukazuje kombinace PTFE pásky a PA ponožky jako dobrá volba pro stabilní výkon minimálně pro 24h test. Navíc U_{OC} tohoto TEG narostlo asi na 200 %, zatímco pro nvl. a mem. jde o pokles až pod 90 % původní hodnoty napětí.

4 Shrnutí a závěr

Elektrostatickým zvlákňováním na Nanospideru a z jehly byly připraveny různé nanovlákenné vrstvy PVDF a PA6. Pro srovnání byly z roztoků stejných polymerů *spincoatingem* a následnou inverzí fází připraveny i membrány.

Nvl. vrstvy byly společně s vybranými obyčejnými materiály uspořádány do **tribosérie** podle hodnoty vrcholového napětí při oddalování TP. Pro další testy byly vybrány vzorky PVDF 4 a PA6 7 zvlákněné z jehly na rotující buben. Pro srovnání byla vybrána PTFE instalatérská páska a PA ponožka. Výběr byl podmíněn jejich postavením v tribosérii a předpokládanou odolností, která se v testech odolnosti potvrdila. Sestavování tribosérie ukázalo několik důležitých faktů: Nvl. z NS se nabíjela jen málo. Polarita napětí při oddalování odpovídala předpokládané elektroafinitě materiálů. Dvě stejné TP (Al elektrody) se vůči sobě prokazatelně nabíjely, jak je popisováno v dřívějších pracech (Castle 1997). Tribosérie také prokazuje vhodnost použití PES tkaniny jako podkladu pro sestavení ohebného TEG. Díky zanedbatelnému nabíjení, by neměl výrazně ovlivňovat elektrické výstupy.

Obrazová analýza (SEM) zkoumala zejména strukturální rozdíly mezi jednotlivými nvl. vrstvami. Bylo pozorováno zrovnoběžnění PVDF vláken při zvláknění na buben s obvodovou rychlostí cca 6,3 m/s. U PA6 nebyla orientace nvl. při stejném zvětšení jednoznačná, ale snímky získané při zvětšení 5000× naznačují trend uspořádání vláken ve směru rotace bubnu. S výjimkou NS PA6, bylo pozorováno ve všech vrstvách množství korálků. Nebyl však prokázán žádný negativní efekt těchto defektů na výkon TEG. Naopak méně pravidelná struktura může být přínosem. Druhotné struktury na povrchu nvl. jsou jedním z výraznějších znaků odlišujících SEM snímky silně se nabíjejících JB PVDF od málo se nabíjejících NS PVDF. Ty by tak mohly přispívat k vyššímu výkonu podobně jako v práci Huanga et. al. (2015b). Další odlišností je větší rozptyl průměrů vláken NS proti JB (60 – 440 u NS proti 70 – 260 nm JB 2 a 70 – 170 nm JB 4). Menší průměr by měl také zvyšovat nabíjení (Huang et al. 2015a). JB 7 PA6 má nicméně navzdory tomuto předpokladu větší výkon i průměry než NS PA6 (100 – 280 JB 7 proti 100 – 150 nm NS PA6) a liší se od sebe hlavně praktickou absencí korálků ve struktuře NS PA6. Hlavní odlišností v parametrech zvlákňovacího procesu u NS a JB je zvýšená vlhkost zvlákňování JB (46 – 56 % proti 29 % pro NS), která by

mohla být zásadní jak pro formování druhotných struktur, tak pro celkovou změnu výkonu.

Výsledky **EDS** analýzy neodhalily významnější odchylky od očekávaných poměrů prvků. Pouze vzorek PVDF 4 nvl. vystřižený z TEG po testu odolnosti měl na sobě přichycené značné množství PA6 z protější TP. To dokládá jednosměrný přenos hmoty při kontaktní triboelektrifikaci.

Byly sestaveny tři typy testovaných TEG. Jednalo se o páry dvou membrán PVDF a PA6 (TEG 1), nvl. vrstev PVDF 4 a PA6 7 (TEG 2) a o PTFE instalatérskou pásku proti PA ponožce (TEG 3). Maximálních výkonů dosahoval TEG 1 při 2,31 MΩ. Pro TEG 2 i TEG 3 byla hodnota optimálního odporu 2,63 MΩ. Při těchto hodnotách v uvedeném pořadí dosahovaly TEG průměrných maximálních hustot výkonů 1,19±0,22; 2,02±0,19 a 0,71±0,17 mW/cm². To jsou vrcholové hodnoty srovnatelné i s výsledky podobných prací. Například TEG vytvořený Zhengem et. al. (2014) také z nvl. PA6 a PVDF dosahoval 2,66 mW/cm² při 9 MΩ nebo TEG z PVDF nvl. krytých PDMS a PAN nvl. krytých PA6 dosahoval 1,48 mW/cm² při 0,5 MΩ (Li et al. 2016). Při porovnání maximálních výkonů vypadá, že je nvl. TEG 2 více jak o 40 % výkonnější než membránový TEG 1 a o téměř 75 % výkonnější než TEG 3. Výsledky integrace elektrické energie obsažené v průběhu jednoho pulzu napětí ale dokazují, že maximální výkon není přímo úměrný možnému zisku energie. Z těch samých průběhů pulzů byly vypočteny průměrné zisky energie 1,23 ± 0,11, 1,43 ± 0,11 a 0,323 ± 0,011 µJ

(TEG 1 – 3), což při frekvenci chůze 1,33 Hz představuje nejvyšší **průměrný výkon** pro TEG 2: 0,636 ± 0,047 μ W/cm². To už je pro TEG 2 jen asi 14% zlepšení proti TEG 1, ale více jak 77% zlepšení proti TEG 3. Nvl. TEG 2 je sice nejvýkonnější ze srovnávaných, ale membránový TEG 1 za ním příliš nezaostává. Průměrný výkon TEG 2 (3 cm²) by měl být dostatečný (při použití vhodného obvodu s usměrňovačem) pro přímé napájení nízkoenergetických zařízení, jako jsou náramkové hodinky. Přes kondenzátor nebo baterii, pak může po nabíjení v řádu minut krátkodobě napájet třeba teplotní čidlo 2 nebo MICS bezdrátové rozhraní z Tab. 3. Bylo vyzkoušeno i přímé rozblikání série 17 LED v uspořádání testu odolnosti (viz video na DVD, příloha A). Další možnosti závisí na zvyšování síly a frekvence buzení.

Zjištěná **účinnost** převodu mechanické energie na elektrickou (krátký test) nebyla nijak vysoká, nejvýše 0,0048 ± 0,0007 % pro TEG 2. To poněkud kontrastuje s nejvyšší dosaženou efektivitou pro TEG ve výši 85 % (Xie et al. 2014). V citované práci však byly navozeny velmi specifické podmínky. Šlo o mřížkovou TP napnutou mezi pružinami. Počáteční výchylka byla velmi malá (1 mm), mezi TP nedocházelo ke tření (nekontaktní mód) a integrována byla veškerá energie až do úplného útlumu kmitů. V případě TEG 2 šlo o dvě desky oddělené PUR pěnou, které se při secvaknutí čelistí svorky velmi rychle přiblížily. Část mechanické energie se navíc spotřebovala na deformaci celé konstrukce zařízení. Pro porovnání s ostatními články je tedy více relevantní často udávaná hodnota vrcholové hustoty výkonu (viz výše).

Z provedených **doplňkových testů** vyplývají jednoduché závěry. Elektrický výkon nvl. vrstev není výrazně ovlivněn lisováním v rozmezí tlaků 5 až 25 MPa. Orientace nvl. v připravených vrstvách buď není dostatečná, nebo, což se zdá pravděpodobnější, nemá vliv na U_{oc}. Poškození nvl. vrstev přilepením a odtržením OSP výrazně snížilo výkonnost celého generátoru. Pokud byly obě TP tvořeny nvl., projevilo se poškození výrazněji. Pozorované snížení U_{oc} bylo více jak 80%. Příčina je zejména v nabitých útržcích nvl. vrstev spojujících obě TP, které pak významně snižují maximální kapacitu kondenzátoru z náhradního modelu deskového TEG. Poškození nvl. vrstev se projevilo zejména v testech odolnosti, tedy v rámci simulace 24 h chůze. Konečné výsledky byly průměrně na 89±6 % hodnoty U_{OC} z počátku testu pro nvl. TEG a na 98±6 % U_{OC} mem. TEG. Takto nevypadá pokles významně, ale srovná-li se s nárůstem napětí ve stejném testu TEG založených na PTFE pásce a PA ponožce na hodnoty okolo 200 % počátečního U_{oc}, jde o pokles značný. Roli pochopitelně mohou hrát i odlišné principy nabíjení. Jsou zde však jednoznačné důkazy, že jde především o míru poškození. Je jím hlavně počáteční rychlý pokles napětí nvl. i mem. TEG v simulačním čase do 1 h následovaný logaritmickým nárůstem napětí (Obr. 3.19). Pokud to srovnáme s tendencí zvyšování U_{OC} mezi jednotlivými testy výkonu (Obr. 3.13) a s logaritmickými nabíjecími křivkami při testech odolnosti různých elektrod (Obr. 3.20), je výsledek jednoznačný. Pro doplnění lze ještě odkázat na viditelný stav TP po testu odolnosti (Obr. 3.20) a na přenos hmoty prokázaný EDS. Zde se lze bavit i o principech nabíjení TP. Vzhledem k neiontovému charakteru použitých polymerů zbývá dle Tab. 2 přenos hmoty a elektronů. Hypoteticky může jít i o přenos hydridových a hydroxoniových iontů, vzhledem k relativní vlhkosti vzduchu při testu nvl. TEG (kolem 40 %). Přenos hmoty byl prokázán, ale je otázka zda se jedná o mechanismus pozitivně přispívající nabíjení. Postupné nabíjení by mohlo nasvědčovat i tunelování elektronů do větších hloubek nvl. vrstvy, podobně jako to popisuje Williams (2011).

Test odolnosti elektrod neprokázal při fixaci elektrod OSP výraznější poškození pro žádnou z nich. Z testů tak vyplývá zejména možnost volby elektrody na základě požadované aplikace. PES@Cu se zdá být dobrou volbou vzhledem k prodyšnosti i jednoduchosti manipulace s možností našití. Ani Ag elektroda nahrazující v testu klasické vodivé inkousty nemusí být špatnou volbou vzhledem ke snadnosti přípravy. Termofólie v testu je hlavně ukázkou možností běžně dostupných materiálů a může být používána i pro rychlé prototypování ohebných TEG. Na rozdíl od alobalu (Al fólie) je totiž mechanicky odolnější, lehčí, tenčí a lépe se s ní pracuje. Pro jiné uspořádání než pevně fixovanou TP na elektrodě by ale bylo nutné provést další testy odolnosti.

Pro laboratorní testy je velmi užitečná používaná OSP, která proti vyzkoušenému šití výrazně zkracuje a usnadňuje přípravu TEG. Podobný význam pro laboratorní testy má i popisovací PVC folie. Ta je sama o sobě dobře se nabíjejícím tribomateriálem, ale trpí nižší odolností při soustavném ohýbání, proto byla v testech nahrazena PTFE páskou. Dobré uplatnění našla zejména jako základní složka rámečku zajišťujícího vracení ohebného TEG do výchozího stavu. Užitečná je i pro tvorbu přenositelných TP pro krátkodobé testy, což umožňuje více použití jedné TP do různých testů (pokud to umožňuje charakter TP). To bylo ostatně jedním z hlavních důvodů pro použití dvou sestavení TEG: pro krátké testy a testy odolnosti. Možnost použití stále stejného konstrukce pouze s měnitelnými TP na PVC destičkách značně snižuje časovou náročnost přípravy TEG a zároveň zachovává základní parametry TEG. V uspořádání pro krátké testy však nelze příliš hodnotit chování TEG do textilu.

Z přípravy TEG pro testy odolnosti vzešlo poměrně odolné uspořádání, z něhož by mohly vycházet i další standardy pro testy odolnosti. Kompozitní rámeček by vyžadoval trochu jiné uchycení, které by tolik nenamáhalo jeho spodní část v ohybu. Proti původnímu rámečku pouze z PVC však už nedošlo ke zlomení rámečku ani v místě největší zátěže. Přichycení nití k podkladové textilii ve všech rozích zajistilo, že se rámeček neodlepoval od podkladové tkaniny. Pro navození reálnějších podmínek by bylo možné měnit podklady generátoru připevněném na bubnu, které by mohly mít povrch a tvar očekávaný od podkladu v aplikaci (třeba lidské koleno nebo pata). Optimalizace by se mohla týkat i vzdálenosti bubnů od sebe, nebo jejich průměrů, určujících sílu přítlaku a míru ohybu.

Závěrem lze konstatovat, že přípravou nvl. vrstev byl získán TEG s vyšším výkonem, než nabízí běžně dostupné materiály a vrcholovým výkonem srovnatelným s předcházejícími pracemi. Změnou parametrů zvlákňování se velmi snadno dá měnit charakter nvl. vrstev, a tedy i míra jejich nabíjení. To je bezesporu výhodou pro navrhování, ale komplikací pro možnou výrobu vyžadující stále stejné výstupy. Klíčová pro zvyšování výkonu se zdá hrubost povrchu, kterou mohou zvyšovat druhotné struktury i korálky na vlákenných vrstvách. Tomu odpovídají zvlákňovací parametry vlhkost a stabilita zvlákňování. Ta závisí zejména na rychlosti nátoku a použitém napětí. Pro získání jasných vztahů mezi parametry zvlákňování a výkonem TEG je však třeba další systematický výzkum.

Z aplikačního hlediska je největším problémem odolnost nvl. Možná trochu překvapivě na tom nejsou o mnoho lépe ani *spin-coatingem* a inverzí fází připravené membrány (ale ani výkonově příliš nezaostávají). V tomto ohledu by bylo třeba ověřit, jestli lisování nvl. nezlepšilo jejich odolnost, případně vyzkoušet tepelné nebo chemické ošetření vlákenných vrstev.

Seznam použité literatury

BAE, Jihyun, Jeongsu LEE, SeongMin KIM, Jaewook HA, Byoung-Sun LEE, YoungJun PARK, Chweelin CHOONG, Jin-Baek KIM, Zhong Lin WANG, Ho-Young KIM, Jong-Jin PARK a U.-In CHUNG, 2014. Flutter-driven triboelectrification for harvesting wind energy. *Nature Communications* [online]. **5**, 4929. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms5929

BAI, Peng, Guang ZHU, Qingshen JING, Jin YANG, Jun CHEN, Yuanjie SU, Jusheng MA, Gong ZHANG a Zhong Lin WANG, 2014. Membrane-Based Self-Powered Triboelectric Sensors for Pressure Change Detection and Its Uses in Security Surveillance and Healthcare Monitoring. *Advanced Functional Materials* [online].
24(37), 5807–5813. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201401267

BAYTEKIN, H. T., A. Z. PATASHINSKI, M. BRANICKI, B. BAYTEKIN, S. SOH a B. A. GRZYBOWSKI, 2011. The Mosaic of Surface Charge in Contact Electrification. *Science* [online]. **333**(6040), 308–312. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.1201512

CASTLE, G. S. P., 1997. Contact charging between insulators. *Journal of Electrostatics* [online]. **40**(Supplement C), Proceedings of the 8th International Conference on Electrostatics, 13–20. ISSN 0304-3886. Dostupné z: doi:10.1016/S0304-3886(97)00009-0

ČSVE, 2018. *Velikost větrné elektrárny a její vývoj - ČSVE - Větrné elektrárny* | *Větrná energie* [online] [vid. 2018-09-10]. Dostupné z: http://www.csve.cz/clanky/velikost-vetrne-elektrarny-a-jeji-vyvoj/110

DIAZ, A. F. a R. M. FELIX-NAVARRO, 2004. A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: the influence of chemical structure and properties. *Journal of Electrostatics* [online]. **62**(4), 277–290. ISSN 0304-3886. Dostupné z: doi:10.1016/j.elstat.2004.05.005

DING, Peng, Jinkai CHEN, Umar FAROOQ, Pengfei ZHAO, Navneet SOIN, Liyang YU, Hao JIN, Xiaozhi WANG, Shurong DONG a Jikui LUO, 2018. Realizing the potential of polyethylene oxide as new positive tribo-material: Over 40 W/m2 high power flat surface triboelectric nanogenerators. *Nano Energy* [online]. **46**, 63–72. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2018.01.034

FAN, Feng-Ru, Zhong-Qun TIAN a Zhong LIN WANG, 2012. Flexible triboelectric generator. *Nano Energy* [online]. **1**(2), 328–334. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2012.01.004

GUO, Hengyu, Jie CHEN, Li TIAN, Qiang LENG, Yi XI a Chenguo HU, 2014. Airflow-Induced Triboelectric Nanogenerator as a Self-Powered Sensor for Detecting Humidity and Airflow Rate. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. **6**(19), 17184–17189. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/am504919w

HEARN, G. L. a J. R. BALLARD, 2005. The use of electrostatic techniques for the identification and sorting of waste packaging materials. *Resources, Conservation and*

Recycling [online]. **44**(1), 91–98. ISSN 0921-3449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2004.08.001

HINCHET, Ronan, Ali GHAFFARINEJAD, Yingxian LU, Javad Yavand HASANI, Sang-Woo KIM a Philippe BASSET, 2018. Understanding and modeling of triboelectric-electret nanogenerator. *Nano Energy* [online]. **47**, 401–409. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2018.02.030

HUANG, T., H. YU, H. WANG, Q. ZHANG a M. ZHU, 2016. Hydrophobic SiO2 Electret Enhances the Performance of Poly(vinylidene fluoride) Nanofiber-Based Triboelectric Nanogenerator. *Journal of Physical Chemistry C* [online]. **120**(47), 26600–26608. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.6b07382

HUANG, Tao, Mingxia LU, Hao YU, Qinghong ZHANG, Hongzhi WANG a Meifang ZHU, 2015a. Enhanced Power Output of a Triboelectric Nanogenerator Composed of Electrospun Nanofiber Mats Doped with Graphene Oxide. *Scientific reports* [online]. **5**, 13942. Dostupné z: doi:10.1038/srep13942

HUANG, Tao, Cheng WANG, Hao YU, Hongzhi WANG, Qinghong ZHANG a Meifang ZHU, 2015b. Human walking-driven wearable all-fiber triboelectric nanogenerator containing electrospun polyvinylidene fluoride piezoelectric nanofibers. *Nano Energy* [online]. **14**, Special issue on the 2nd International Conference on Nanogenerators and Piezotronics (NGPT 2014), 226–235. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2015.01.038

CHANG, T.-W., Y.-Y. KE a Z.-H. LIN, 2015. Development of fiber-based devices as energy harvesters and self-powered sensors. In: *ECS Transactions* [online]. s. 51–55. Dostupné z: doi:10.1149/06913.0051ecst

CHEON, Siuk, Hyungseok KANG, Han KIM, Youngin SON, Jun Young LEE, Hyeon-Jin SHIN, Sang-Woo KIM a Jeong Ho CHO, 2017. High-Performance Triboelectric Nanogenerators Based on Electrospun Polyvinylidene Fluoride–Silver Nanowire Composite Nanofibers. *Advanced Functional Materials* [online]. **28**(2), 1703778. ISSN 1616-3028. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201703778

INVERNIZZI, F., S. DULIO, M. PATRINI, G. GUIZZETTI a P. MUSTARELLI, 2016. Energy harvesting from human motion: Materials and techniques. *Chemical Society Reviews* [online]. **45**(20), 5455–5473. Dostupné z: doi:10.1039/c5cs00812c

JANG, Shin, Hyounjin KIM a Je Hoon OH, 2017. Simple and rapid fabrication of pencil-on-paper triboelectric nanogenerators with enhanced electrical performance. *Nanoscale* [online]. **9**(35), 13034–13041. ISSN 2040-3372. Dostupné z: doi:10.1039/C7NR04610C

LACKS, Daniel J., 2012. The Unpredictability of Electrostatic Charging. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. **51**(28), 6822–6823. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201202896

LEE, Bill W. a David E. ORR, 2009. The Triboelectric Series - AlphaLab, Inc. *AlphaLab, Inc.* [online]. [vid. 2018-09-07]. Dostupné z: https://www.alphalabinc.com/triboelectric-series/

LI, Li, Mingqiu ZHANG, Minzhi RONG a Wenhong RUAN, 2013. Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching. *RSC Advances* [online]. **4**(8), 3938–3943. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C3RA45134H

LI, Tao, Ying XU, Magnus WILLANDER, Fei XING, Xia CAO, Ning WANG a Zhong Lin WANG, 2016. Lightweight Triboelectric Nanogenerator for Energy Harvesting and Sensing Tiny Mechanical Motion. *Advanced Functional Materials* [online]. **26**(24), 4370–4376. ISSN 1616-3028. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201600279

LI, Zhaoling, Jiali SHEN, Ibrahim ABDALLA, Jianyong YU a Bin DING, 2017. Nanofibrous membrane constructed wearable triboelectric nanogenerator for high performance biomechanical energy harvesting. *Nano Energy* [online]. **36**, 341–348. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2017.04.035

LOWELL, J. a A. C. ROSE-INNES, 1980. Contact electrification. *Advances in Physics* [online]. **29**(6), 947–1023. ISSN 0001-8732. Dostupné z: doi:10.1080/00018738000101466

MATSUSAKA, S., H. MARUYAMA, T. MATSUYAMA a M. GHADIRI, 2010. Triboelectric charging of powders: A review. *Chemical Engineering Science* [online]. **65**(22), 5781–5807. ISSN 0009-2509. Dostupné z: doi:10.1016/j.ces.2010.07.005

MOKHTARI, F., M. SHAMSHIRSAZ a M. LATIFI, 2016. Investigation of β phase formation in piezoelectric response of electrospun polyvinylidene fluoride nanofibers: LiCl additive and increasing fibers tension. *Polymer Engineering & Science* [online]. **56**(1), 61–70. ISSN 1548-2634. Dostupné z: doi:10.1002/pen.24192

NA, Haining, Qunying LI, Hua SUN, Ci ZHAO a Xiaoyan YUAN, 2009. Anisotropic mechanical properties of hot-pressed PVDF membranes with higher fiber alignments via electrospinning. *Polymer Engineering & Science* [online]. **49**(7), 1291–1298. ISSN 1548-2634. Dostupné z: doi:10.1002/pen.21368

NIU, Simiao, Sihong WANG, Long LIN, Ying LIU, Yu Sheng ZHOU, Youfan HU a Zhong Lin WANG, 2013. Theoretical study of contact-mode triboelectric nanogenerators as an effective power source. *Energy & Environmental Science* [online]. **6**(12), 3576. ISSN 1754-5692, 1754-5706. Dostupné z: doi:10.1039/c3ee42571a

NIU, Simiao, Yu Sheng ZHOU, Sihong WANG, Ying LIU, Long LIN, Yoshio BANDO a Zhong Lin WANG, 2014. Simulation method for optimizing the performance of an integrated triboelectric nanogenerator energy harvesting system. *Nano Energy* [online]. **8**, 150–156. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2014.05.018

PANDEY, Rakesh K., Hiroto KAKEHASHI, Hideyuki NAKANISHI a Siowling SOH, 2018. Correlating Material Transfer and Charge Transfer in Contact Electrification. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. **122**(28), 16154–16160. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.8b04357

PANTELOPOULOS, A. a N.G. BOURBAKIS, 2010. A Survey on Wearable Sensor-Based Systems for Health Monitoring and Prognosis. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Part C (Applications and Reviews)* [online]. **40**(1), 1–12. ISSN 1094-6977, 1558-2442. Dostupné z: doi:10.1109/TSMCC.2009.2032660

PARK, H., Y.R. JEONG, J. YUN, S.Y. HONG, S. JIN, S.-J. LEE, G. ZI a J.S. HA, 2015. Stretchable Array of Highly Sensitive Pressure Sensors Consisting of Polyaniline Nanofibers and Au-Coated Polydimethylsiloxane Micropillars. *ACS Nano* [online]. **9**(10), 9974–9985. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.5b03510

PETERSON, John W., 1949. The Influence of Piezo-Electrification on Tribo-Electrification. *Physical Review* [online]. **76**(12), 1882–1883. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.76.1882.2

RAJEEV, Sreenidhi Prabha, S SABARINATH, Ck SUBASH, Uvais VALIYANEERILAKKAL, Pattiyil PARAMESWARAN a Soney VARGHESE, 2018. α - & β -crystalline phases in polyvinylidene fluoride as tribo-piezo active layer for nanoenergy harvester. *High Performance Polymers* [online]. 095400831879614. ISSN 0954-0083, 1361-6412. Dostupné z: doi:10.1177/0954008318796141

SOIN, N., P. ZHAO, K. PRASHANTHI, J. CHEN, P. DING, E. ZHOU, T. SHAH, S.C. RAY, C. TSONOS, T. THUNDAT, E. SIORES a J. LUO, 2016. High performance triboelectric nanogenerators based on phase-inversion piezoelectric membranes of poly(vinylidene fluoride)-zinc stannate (PVDF-ZnSnO3) and polyamide-6 (PA6). *Nano Energy* [online]. **30**, 470–480. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2016.10.040

STARNER, T., 1996. Human-powered wearable computing. *IBM Systems Journal* [online]. **35**(3.4), 618–629. ISSN 0018-8670. Dostupné z: doi:10.1147/sj.353.0618

SU, Yuanjie, Xiaonan WEN, Guang ZHU, Jin YANG, Jun CHEN, Peng BAI, Zhiming WU, Yadong JIANG a Zhong LIN WANG, 2014. Hybrid triboelectric nanogenerator for harvesting water wave energy and as a self-powered distress signal emitter. *Nano Energy* [online]. **9**, 186–195. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2014.07.006

TANG, Wei, Chang Bao HAN, Chi ZHANG a Zhong Lin WANG, 2014. Cover-sheetbased nanogenerator for charging mobile electronics using low-frequency body motion/vibration. *Nano Energy* [online]. **9**, 121–127. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2014.07.005

TANG, Wei, Tao JIANG, Feng Ru FAN, Ai Fang YU, Chi ZHANG, Xia CAO a Zhong Lin WANG, 2015. Liquid-Metal Electrode for High-Performance Triboelectric Nanogenerator at an Instantaneous Energy Conversion Efficiency of 70.6%. *Advanced Functional Materials* [online]. **25**(24), 3718–3725. ISSN 1616-3028. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201501331

WANG, Jie, Xiuhan LI, Yunlong ZI, Sihong WANG, Zhaoling LI, Li ZHENG, Fang YI, Shengming LI a Zhong Lin WANG, 2015. A Flexible Fiber-Based Supercapacitor– Triboelectric-Nanogenerator Power System for Wearable Electronics. *Advanced* *Materials* [online]. **27**(33), 4830–4836. ISSN 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201501934

WANG, Z. L., 2006. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science* [online]. **312**(5771), 242–246. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.1124005

WANG, Zhong Lin, Tao JIANG a Liang XU, 2017. Toward the blue energy dream by triboelectric nanogenerator networks. *Nano Energy* [online]. **39**, 9–23. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2017.06.035

WANG, Z.L., 2017. On Maxwell's displacement current for energy and sensors: the origin of nanogenerators. *Materials Today* [online]. **20**(2), 74–82. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2016.12.001

WIKIPEDIA, PŘISPĚVATELÉ, 2018. *Triboelectric effect* [online]. [vid. 2018-09-07]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php? title=Triboelectric_effect&oldid=851223851

WILLIAMS, Meurig W, 2011. Mechanisms of Triboelectric Charging of Insulators, a Coherent Scenario. *Proceedings of the 2011 ESA Annual Meeting on Electrostatics* [online]. 12. Dostupné z: doi:http://www.electrostatics.org/esa2011proceedings.html

WILLIAMS, Meurig W., 2012a. Triboelectric charging of insulating polymers–some new perspectives. *AIP Advances* [online]. **2**(1), 010701. Dostupné z: doi:10.1063/1.3687233

WILLIAMS, Meurig W., 2012b. Triboelectric charging of insulators – Mass transfer versus electrons/ions. *Journal of Electrostatics* [online]. **70**(2), 233–234. ISSN 0304-3886. Dostupné z: doi:10.1016/j.elstat.2012.01.001

WU, H., Y. HUANG, F. XU, Y. DUAN a Z. YIN, 2016. Energy Harvesters for Wearable and Stretchable Electronics: From Flexibility to Stretchability. *Advanced Materials* [online]. **28**(45), 9881–9919. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201602251

XIE, Yannan, Sihong WANG, Simiao NIU, Long LIN, Qingshen JING, Jin YANG, Zhengyun WU a Zhong Lin WANG, 2014. Grating-Structured Freestanding Triboelectric-Layer Nanogenerator for Harvesting Mechanical Energy at 85% Total Conversion Efficiency. *Advanced Materials* [online]. **26**(38), 6599–6607. ISSN 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201402428

XU, Cheng, Yunlong ZI, Aurelia Chi WANG, Haiyang ZOU, Yejing DAI, Xu HE, Peihong WANG, Yi-Cheng WANG, Peizhong FENG, Dawei LI a Zhong Lin WANG, 2018. On the Electron-Transfer Mechanism in the Contact-Electrification Effect. *Advanced Materials* [online]. **30**(15), 1706790. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201706790

YOON, Hong-Joon, Hanjun RYU a Sang-Woo KIM, 2018. Sustainable powering triboelectric nanogenerators: Approaches and the path towards efficient use. *Nano*

Energy [online]. **51**, 270–285. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2018.06.075

YU, Bin, Hao YU, Hongzhi WANG, Qinghong ZHANG a Meifang ZHU, 2017a. Highpower triboelectric nanogenerator prepared from electrospun mats with spongy parenchyma-like structure. *Nano Energy* [online]. **34**, 69–75. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2017.02.010

YU, X., J. PAN, J. ZHANG, H. SUN, S. HE, L. QIU, H. LOU, X. SUN a H. PENG, 2017b. A coaxial triboelectric nanogenerator fiber for energy harvesting and sensing under deformation. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. **5**(13), 6032–6037. Dostupné z: doi:10.1039/c7ta00248c

ZHANG, Feifei, Baozhang LI, Jianming ZHENG a Chunye XU, 2015. Facile Fabrication of Micro-Nano Structured Triboelectric Nanogenerator with High Electric Output. *Nanoscale Research Letters* [online]. **10**, 298. ISSN 1556-276X. Dostupné z: doi:10.1186/s11671-015-1001-5

ZHANG, Lei, Binbin ZHANG, Jun CHEN, Long JIN, Weili DENG, Junfeng TANG, Haitao ZHANG, Hong PAN, Minhao ZHU, Weiqing YANG a Zhong Lin WANG, 2016. Lawn Structured Triboelectric Nanogenerators for Scavenging Sweeping Wind Energy on Rooftops. *Advanced Materials* [online]. **28**(8), 1650–1656. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201504462

ZHENG, Y., L. CHENG, M. YUAN, Z. WANG, L. ZHANG, Y. QIN a T. JING, 2014. An electrospun nanowire-based triboelectric nanogenerator and its application in a fully self-powered UV detector. *Nanoscale* [online]. **6**(14), 7842–7846. Dostupné z: doi:10.1039/c4nr01934b

ZI, Yunlong, Simiao NIU, Jie WANG, Zhen WEN, Wei TANG a Zhong Lin WANG, 2015. Standards and figure-of-merits for quantifying the performance of triboelectric nanogenerators. *Nature Communications* [online]. **6**, 8376. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms9376

Přílohy

A. Obsah přiloženého DVD

Na přiloženém DVD se nachází text diplomové práce uložený ve formátu pdf. Mimo to jsou na DVD uložena zdrojová data a sešity s výsledky ve formátu *.ods. Jsou pojmenované podle pododdílů a článků k nimž se vztahují. Obrázky použité v práci jsou na DVD uloženy v plném rozlišení pod číselným označením uváděným v textu.

Na DVD se také nachází demonstrační video, na němž je vidět blikání 17 sériově zapojených LED buzených nvl. TEG 2 z testu odolnosti. Buben, na němž se otáčel generátor, měl rychlost 320 rpm. Blikání bylo ale pozorováno i při nižších rychlostech. Výstup TEG 2 byl usměrněn integrovaným usměrňovacím můstkem. Bylo vyzkoušeno, že pro rozsvícení jedné LED na úroveň jasu srovnatelnou s testem je třeba napětí stejnosměrného zdroje ve výši 1,6 V.

B. Nejistoty měření

Postupně budou shrnuty principy výpočtů nejistot jednotlivých měření. Principy vychází ze standardních postupů určování nejistot. Pokud není uvedeno jinak, standardní kombinovaná nejistota měření (u_C) se počítá jako geometrický součet statistické nejistoty u_A a systematické chyby přístrojů a nejistoty odečtů měření u_B, tedy $u_C = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}$. Nejistota typu B se mohla sestávat z *j* zdrojů *z*. Nejistota u_{Bj} byla určena podle vztahu $u_{Bj} = z_j / \Theta$, kde z_j je nejistota měření přístroje určená podle manuálu a parametr Θ má hodnotu $\sqrt{3}$, což odpovídá rovnoměrnému rozdělení přístrojem naměřených hodnot. V rámci všech měření odpovídá u_A směrodatné odchylce aritmetického průměru (s) z počtu *n* měření. Pokud byl počet měření menší než deset, byla směrodatná odchylka přenásobena koeficientem rozšíření k_A, který odpovídá hodnotám z Tab.P 1.

Počet měření	2	3	4	5	6	7	8	9
Koeficient rozšíření k_A	7,0	2,3	1,7	1,4	1,3	1,3	1,2	1,2

Tab.P 1: Koeficienty rozšíření k_A odpovídající počtu provedených měření

Celková rozšířená nejistota má hodnotu $U = k_C u_C$. Standardní kombinovaná nejistota u_C byla s výjimkou testu odolnosti (pouze 68% pravděpodobnost) rozšířena

tak, aby postihovala 95 % možných reálných hodnot měření, tedy koeficientem rozšíření $k_c = 2$.

Nejistota měření pro sestavení tribosérie (2.1.1), určení vrcholových výkonů (3.6.1), i doplňkových testů (3.6.3) byla určena stejným způsobem. Směrodatná odchylka byla přenásobena koeficientem rozšíření k_A pro daný počet měření a sečtena s nejistotou měření osciloskopu u_B vypočtenou dle níže uvedeného vzorce. Pro určování tribosérie bylo provedeno 7 měření u běžných materiálů a 5 u nvl. materiálů (vycházelo z nastavovaného dělení osy x – počtu pulzů na jednu obrazovku). Pro hodnocení vrcholových výkonů byla použita tři měření. Doplňkové testy byly hodnoceny na základě 5 hodnot napětí pro každé měření. Nejistoty měření byly vyhodnoceny shodně i pro testy odolnosti (3.2.2) – 5 hodnot pro každý časový bod. Rozdíl byl jen v konečném pravděpodobnostním intervalu. Vzhledem k větší nestabilitě výstupu byl zvolen pro přehlednost výsledků interval s 68% pravděpodobností (tedy s koeficientem rozšíření $k_B = 1$). Pro všechna měření na osciloskopu byla systematická chyba určena podle vzorce z manuálu přístroje, která pro útlumový faktor sondy 10× vypadá následovně:

 $z_{osciloskop} = DC Gain Accuracy + 0,1 div + 10 mV + konst.$

kde *DC Gain Accuracy* jsou 3 nebo 4 % z odečteného výsledku podle toho, zda je na osciloskopu nastaveno dělení 20 – 50 mV (4 %) nebo 0,1 – 100 V (3 %), div je nastavená hodnota dělení a konst. je hodnota 20 mV pro dělení od 20 mV do 2,45 V a hodnota 500 mV pro dělení 2,5 – 100 V.

Určení systematické nejistoty LCR metru je dle manuálu určeno ze vztahu:

$$z_{LCR} = 2 LSB + 0.03 \% + 0.02 \% * ((1+k_A)(1+|D|)(1+k_B+k_C)),$$

kde LSB je digit s nejmenší váhou (*least significant bit*), k_A, k_B, k_C jsou parametry vycházející z nastavení přístroje a při prováděném měření nabývají hodnot 2, 3 a 7. D je pak faktor rozptylu, který LCR metr zobrazuje spolu s výsledkem. Procenta ve vzorci znamenají procento ze zobrazeného výsledku. Nejistota určení velikosti vzduchové mezery v ekvivalentním kondenzátoru (3.5.3) byla jako nejistota nepřímého měření dána vztahem:

$$U_{d} = \sqrt{\left(\frac{-S \varepsilon_{\text{vzduch}}}{C^{2}} U_{C}\right)^{2} + \left(\frac{\varepsilon_{\text{vzduch}}}{C} U_{S}\right)^{2}} ,$$

kde S je plocha deskového kondenzátoru, C změřená kapacita, U_C pak vypočtená nejistota měření kapacity vycházející ze směrodatné odchylky pro 5 změřených hodnot a nejistoty měření LCR metru popsané výše. Je započtena i systematická chyba odečtu hodnoty na posuvném měřítku 0,05 mm, která má přímý vliv na chybu určení plochy deskového kondenzátoru (U_s).

Nejistota stanovení budící energie (3.3) je dána chybou odečtu posuvného měřidla (u_B), která činí 0,05 mm a směrodatnou odchylkou $\sigma_{\overline{x}}$, která byla vyhodnocena pro 6 měření délky pružiny v uvolněném stavu, 15 měření délky délky pružiny ve stlačeném stavu a 10 měření tuhosti pružiny (uvažováno jako přímé měření). Směrodatné odchylky byly rozšířeny příslušnými koeficienty k_A a označeny v uvedeném pořadí jako u_{A1}, u_{A2} a u_{A3}. První dvě byly zkombinovány s u_B a rozšířeny koeficientem k_C. Poté byly sečteny podle kvadratického pravidla pro hromadění chyb při výpočtu zkrácení pružiny Δx a vyjádřeny jako rozšířená nejistota U_{Δx}. U_k byla stanovena pouze jako rozšířená nejistota u_{A3}. Nejistota nepřímého měření byla stanovena z příslušných parciálních derivací vztahu $E_m = 0.5 k \Delta x^2$ jako $U_{Em} = \sqrt{(k \Delta x U_{\Delta x})^2 + (0.5 \Delta x^2 U_k)^2}$.

Průměrná energie na jeden pulz v testu 3.6.2 byla pro každý vzorek určena integrací tří průběhů napětí. Nejistota určení průměrné energie byla stanovena pouze jako směrodatná odchylka aritmetického průměru těchto tří výsledků násobená Studentovým součinitelem pro 95% pravděpodobnost $t_{p95, 3} = 4,3$.

C. SEM: nvl. ve větším přiblížení, vrstvy po lisu a testu odolnosti

Obr.P 1 doplňuje popis ze článku 3.5.1. Je vidět větší rozptyl průměrů NS nvl. pro PVDF (a) a velká uniformita pro vlákna NS PA6 (b). Oba typy vláken mají přitom hladké povrchy. Bez výraznějších povrchových struktur jsou i PA6 nvl. JB 6, 7 (e, f). Dobře je také vidět větší drsnost povrchu JB 2 PVDF nvl. (c) proti JB 4 PVDF nvl. (d).

Obr.P 2 ukazuje viditelné změny struktury nvl. vrstev po lisování při různých tlacích a porovnává je se změnou stejné vlákenné vrstvy po simulaci 24 h chůze (po testu odolnosti). Snímky a – d zachycují nvl. JB PVDF 4 při aplikacích tlaků 5, 15, 25 MPa

a stejnou vrstvu po testu odolnosti. Obdobně jsou uspořádány snímky e – h pro JB PA6 7.



Obr.P 1: Pohledy na nvl. při větších zvětšeních

a) NS PVDF (10000×), b) NS PA6 (25000×), c) JB PVDF 2 (25000×), d) JB PVDF 4 (25000×), e) JB PA6 6 (25000×), f) JB PA6 7 (50000×). Měřítko a) odpovídá 10 μm, měřítka b – c) odpovídají 1 μm a pro f) 100 nm.



Obr.P 2: Tlakem ošetřená nvl. a nvl. po testu odolnosti

a-d) JB PVDF 4: po řadě 5, 15, 25 MPa a po testu odolnosti, stejně jsou podle úprav seřazeny snímky e-h) JB PA6 7. Zvětšení pro všechny snímky je 1000×, měřítka 10 μm.



Obr.P 3: Nvl. po testu odolnosti. Vlevo JB PVDF 4, vpravo JB PA6 7. Zvětšeno 5000×. Měřítka odpovídají 1 μm.

Při tlaku 5 MPa nebyly pozorovány žádné změny proti neupraveným vrstvám (viz Obr. 3.10c, f). Tlak 15 MPa způsobil jen lokální defekty, které nejsou ze snímků b) ani f) příliš patrné. Po aplikaci tlaku 25 MPa se však na povrchu PVDF nvl. objevily polymerní blány/povlaky (c), které pokrývaly velké oblasti nvl. plochy. Pod těmito tenkými blánami je ze snímků zřetelná přetrvávající struktura nvl. Ještě větší podíl blánou pokryté plochy měl povrch nvl. vrstvy po testu odolnosti (f). Při bližším pohledu na nvl. PVDF po testu (Obr.P 3 vlevo) je vidět i změnu povrchové struktury nvl. Vypadá to, že je více vláken nataveno a spečeno k sobě. Zploštělá a navzájem propojená vlákna jsou vidět i při bližším záběru na PA6 7 nvl. po stejném testu (Obr.P 3 vpravo), což se projevuje i na celkovém vzezření nvl. vrstvy při nižším zvětšení (Obr.P 2h). Tlak 25 MPa působící po dobu jedné minuty nezpůsobil u PA6 tak výrazné změny. Zajímavé je také, že na snímcích po testu odolnosti, je vidět určitá orientace vláken lépe než na jiných snímcích vrstev PA6.

Výše uvedené obrázky tedy naznačují, jakým způsobem vypadá poškození/změna povrchu nvl. vrstev způsobená vyšším tlakovým namáháním. Změna charakteru povrchu se ještě výrazněji projevila při simulaci 24 h namáhání s frekvencí lidské chůze. Pozorované blány vznikají zřejmě částečným roztavením a opětovným zaschnutím polymerního materiálu.

D. Vývoj podoby TEG



Obr.P 4: Návrhy provedení generátorů

a) PUR pěnový rámeček jako oddělovač na PES tkanině, b) přehnutá PVC fólie jako pružný oddělovač a odstínění výstupů generátoru pomocí korku, c) generátor na PES textilii s PUR rámečkem a termofólií jako elektrodou, liniové lepení TP - na obrázku d) je sestavený TEG (z c) zašitý a připravený k použití (výstup zajišťují dva našité kontakty z Al fólie)

Návrh uspořádání TEG pro tuto práci se postupně vyvíjel. Pro ilustraci vývoje, Obr.P 4 ukazuje několik návrhů, které nakonec nebyly použity, ale ukazují základní myšlenky.

Původně měl být navržen jeden TEG pro krátké testy i testy odolnosti. Z důvodu snazší realizace a opakovatelnosti výstupů se ale brzy tyto návrhy rozdělily. Pro krátké testy bylo po prvních jednoduchých testech bez řádného oddělovače navrženo uspořádání patrné z Obr.P 4a. PVC fólie byla přehnuta, aby sloužila jako podkladový materiál / kostra TEG a zároveň jako pružina. TP byly přilepeny pomocí OSP na hliníkovou fólii taktéž přilepenou OSP k podkladu. Na obrázku jsou jako TP použity PVC fólie a nastříhané vlasy. Pro omezení vlivu elektrostatických nábojů z okolí (zejména nabíjení podkladové PVC fólie poklepáváním prstem) byly z obou stran

přilepeny korkové destičky (opět OSP). Jednou stranou byl pak TEG přilepen ke stolu. Při poklepávání prstem byl napěťový výstup dobrý. Pro konečné provedení krátkých testů byly nicméně nakonec využity jen dílčí prvky: PVC folie jako podklad, korek jako stínění a OSP jako základní pojivo (viz článek 3.2.1).

Myšlenka TEG začlenitelného do oblečení od začátku počítala s PUR pěnovým rámečkem na PES textilii (b). Pro jednoduchost měl být přilepen OSP (bílá páska na obrázku kryje OSP). Jako elektroda měla sloužit termofólie s vodivou vrstvou hliníku s našitým kontaktem ze složené Al folie, jak je vidět na Obr.P 4c. Elektrické kontakty směřovaly každý na jinou stranu, aby nedošlo ke zkratování výstupu. Bylo navrženo, aby TP byly lepeny jen bodově, za účelem zvýšení indukce náboje na elektrodách, ale z důvodu snazší experimentální realizace bylo zvoleno liniové lepení pomocí proužků OSP. Proužky jsou na obrázku vidět pod průhlednou PVC folií. Takto měla být podlepena každá TP. Oddálení TP měl zajistit PUR pěnový rámeček našitý na podklad (PES tkanina). Rámeček byl na kratších stranách široký 1 cm a na delších stranách 0,5 cm. PVC fólie a PES tkanina byly zvoleny jako TP s předpokládanou dobrou odolností. TEG z Obr.P 4c byl dokončen přehnutím a sešitím látky (d, tak aby byly TP proti sobě). Takto vytvořený TEG ale měl při buzení rukou jen malý napěťový výstup, protože se špatně vracel do výchozího oddálení TP. Látka byla moc volná a rámeček moc měkký. Proto bylo navrženo uspořádání patrné z Obr.P 5 vlevo.

Pro zachování tvaru TEG a zajištění návratu do původního stavu byla tkanina vypnuta na rámeček z PVC přilepený OSP k podkladu. Rámeček byl zvolen místo plné plochy kvůli možnosti zachování co největší prodyšnosti a ohebnosti při uvažované aplikaci v oblečení. TP byly umisťovány do středu rámečku opět liniovým lepením na elektrodu. PUR pěnový rámeček byl uchycen pouze cípy podkladové tkaniny přišitými u delších vnitřních okrajů PVC rámečku (viz obrázek). Tak docházelo jen k malému výchozímu stlačení oddělovače. Celý TEG byl sešit na kratších stranách. Při zkoušce v uspořádání testu odolnosti se ukázala nedostatečná odolnost PVC folie. Po 24h namáhání se rámeček zlomil na nejvíce namáhaných místech (naznačeno žlutými čarami) a na mnoha jiných místech popraskal. TP z PVC fólie se rozpadla úplně a pod oběma TP byla odřená elektroda z termofólie tak, že vodivá hliníková vrstva prakticky zmizela. To bylo způsobeno otíráním TP o elektrodu při kontaktech.



Obr.P 5: Předstupně konečného návrhu ohebného TEG

Vlevo: TEG sestavený podobně jako konečný návrh. Odlišnosti: Rámeček jen PVC připevněné OSP k podkladu. PUR pěna tvoří celý rámeček, který je upevněn pomocí dvou cípů PES textilie (ty jsou přišity). Návrh počítal se sešitím na obrázku volné strany TEG. Lepení TP bylo liniové.

Vpravo: Jedna strana TEG v němž byl PVC rámeček sendvičován mezi PES tkaninu a ochranu elektrod měla zajistit elektrikářská páska (černá – je vidět dole). Při zátěži se shrnula a kontakt elektrody se zničil. PUR pěna byla umístěná pouze na straně protilehlé k pevnému uchycení na buben.

V dalším návrhu už byly TP celoplošně přilepeny k elektrodám pomocí OSP. Místo PVC byla zvolena PTFE páska a místo PES tkaniny byla jako druhá TP použita PA ponožka. (Pružná ponožka nebyla vhodná k liniovému lepení, ale pro celoplošné už ano.) Aby byla zajištěna větší odolnost PVC rámečku, byl sendvičován mezi dvě OSP a PES textilii, takže na Obr.P 5 vpravo není viditelný. Díky umístění rámečku až pod podkladovou tkaninu byl očekáván lepší kontakt TP (a tedy vyšší výstupy). Oddělovač už nebyl celý PUR rámeček, ale pro účely testování byl jen na jeden kratší konec jedné strany TEG našit jednou přehnutý proužek PUR pěny o šířce 1 cm (shodně s konečným uspořádáním pro testy odolnosti). To zjednodušilo přípravu TEG, zlepšilo kontakt TP při stlačení a umožnilo lepší vizuální kontrolu stavu během testů odolnosti. Termofólie vycházející zpod TP měla být před mechanickým poškození chráněna elektrikářskou černou páskou (na obrázku je viditelná pouze zachovalá část dole). Elektrikářská páska se však při testu odolnosti odlepovala a shrnovala. Výsledkem bylo úplné zničení nechráněných částí elektrod, jak je vidět na obrázku. V důsledku uvedených pozorování bylo nakonec zvoleno uspořádání popsané v článku 3.2.2.

E. Alternativní způsob buzení TEG

Mimo způsoby buzení uvedené v hlavní části práce bylo zkoušeno i buzení poklepáváním prstem či boucháním pěstí. Hlavním cílem bylo pro krátké testy docílit buzení jednoznačně definovanou silou, která by byla i jednoduše spočitatelná a opakovatelná. Pro tento účel bylo sestaveno zařízení ze stavebnice Merkur viditelné na Obr.P 6. To mělo periodicky zvedat a pouštět kovový váleček o definované hmotnosti přímo na TEG v uspořádání pro krátké testy (g). Závaží bylo přivázáno na provázek a zavěšeno do trubky připravené stočením PVC fólie přímo na míru válečku (f). Provázek byl připevněn na železnou tyčku/osu (b), která byla zvedána ramenem otáčejícím se kolem osy. Otáčení osy s připojeným ramenem je na obrázcích provedeno pomocí ruční páky, ale testováno bylo i otáčení vrtačkou upevněnou sklíčidlem na osu otáčení. Železná osa s připevněným provázkem byla zvedána v připravené drážce (a). Přes kladku (e) se zvedal i železný váleček v PVC trubce. V okamžiku, kdy osa sklouzla z otáčejícího se ramene (konec řešen přilepeným ohebným proužkem PVC fólie), spadla zpět a uvolněné závaží dopadlo na TEG (g). Po otočení ramene d) kolem osy otáčení se celý postup opakoval.

Hlavním problémem tohoto buzení se ukázal být nestabilní elektrický výstup a problémy s vypadáváním provázku z drážky kladky. Problematické bylo také otáčení ramene, které vlivem nedokonalého upevnění (přitažení šroubkem) občas na ose prokluzovalo. Princip buzení byl tedy přijatelný, ale praktické provedení by vyžadovalo další optimalizaci zařízení. Z důvodu zjednodušení a zejména z důvodu stabilizace výstupu bylo nakonec zvoleno buzení svorkou (viz 3.2.1).

I uspořádání pro testy odolnosti bylo optimalizováno. Nakonec byl použit menší průměr dřevěného válce kvůli větší deformaci ohebného TEG a byla také upravována osa otáčení se sběrnými kontakty (místo ocelových kroužků původně byla jen očka z drátků). Princip zařízení nicméně zůstal stejný a úpravy tak nebudou dále rozebírány.



Obr.P 6: Zařízení pro definované buzení TEG pouštěním závaží

Nahoře pohled z boku. Dole pohled shora.

a) drážka pro zvedání osy s provázkem, b) osa s upevněným provázkem, c) osa otáčení zvedacího ramena, d) otáčející se rameno zvedající osu s upevněným provázkem, e) kladka pro zvedání závaží, f) trubice z PVC folie s válcovým závažím uvnitř, g) TEG v uspořádání pro krátké testy (bez svorky)