

На правах рукописи

Шуцзе

Ян Шуцзе

**Новые композиционные материалы для
трибоэлектрических устройств**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный
руководитель: **Толочко Олег Викторович**
доктор технических наук

Официальные
оппоненты: **Пантелеев Игорь Борисович** – доктор технических наук,
профессор, заведующий кафедрой химической технологии
тугоплавких неметаллических и силикатных материалов,
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский
государственный технологический институт (технический
университет)"

Корусенко Петр Михайлович – кандидат физико-математических
наук, старший научный сотрудник института химии, кафедры
химии твердого тела, Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Санкт-
Петербургский государственный университет»

Ведущая
организация: Автономная некоммерческая образовательная организация
высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

Защита состоится 10 июня 2026 года в 14:00 на заседании диссертационного совета У.2.6.6.18 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, лит. П (Химический корпус), ауд. 55.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» <https://www.spbstu.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета У.2.6.6.18,
кандидат технических наук



Ларионова Т. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. С быстрым развитием Интернета вещей и искусственного интеллекта электронные устройства и их системы продолжают развиваться в направлении многофункциональности, миниатюризации и портативности, а также в направлении создания сетевых соединений большого количества сенсорных устройств. Вопрос обеспечения автономным питанием большого числа электронных устройств с низким энергопотреблением является актуальной технической проблемой. В случае широко используемых мобильных беспроводных датчиков вопросы безопасности батарей в течение их жизненного цикла, а также экологические и экономические сложности, связанные с их переработкой и утилизацией, становятся особенно актуальными.

Одним из возможных решений отмеченной проблемы является применение трибоэлектрического эффекта. Трибоэлектрическая наногенерация представляется весьма перспективной технологией, способной аккумулировать энергию из окружающей среды за счет преобразования энергии механических колебаний (таких как движение человека, вибрация машин, энергия ветра, воздуха или воды) в электричество. Трибоэлектрические наногенераторы (ТЭНГ) обладают рядом существенных особенностей, отличающих их от классических источников тока: широкий выбор материалов для пар трения, малые размеры, простая конструкция, низкая стоимость и высокая адаптивность к условиям окружающей среды. Все это открывает широкие возможности для применения ТЭНГ в областях носимой электроники, автономных сенсоров и Интернета вещей.

Основными требованиями к материалам для использования в ТЭНГ являются: высокая способность к контактной электризации, высокая диэлектрическая проницаемость, химическая инертность, атмосферная стойкость, высокая износостойкость. В последние годы научное сообщество активно работает над повышением эффективности ТЭНГ с помощью стратегий полимерных композиционных материалов (ПКМ). Исследования ведутся преимущественно в трех направлениях: во-первых, повышение плотности тока за счет введения наночастиц с высокой диэлектрической проницаемостью; во-вторых, увеличение эффективной площади контакта путем создания многоуровневых текстурированных поверхностей (например, за счет введения микро- и наноструктур); и в-третьих, создания специальных

композитных структур для упрощения конструкции устройства и снижения энергетических потерь.

Таким образом, эффективность и надежность ТЭНГ ограничена способностью трибоэлектрических материалов генерировать заряд, их диэлектрической проницаемостью и стабильностью свойств в различных условиях. Это делает разработку новых высокоэффективных материалов на основе полимерных композитных пленок ключом к преодолению существующих технологических барьеров.

Целью работы является разработка и создание эффективного композитного материала на основе полимерных матриц для использования в трибогенераторах в качестве донорного слоя.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработать технологию и приготовить полимерные композитные материалы на основе термопластичного полиуретана (ТПУ) и полидиметилсилоксана (ПДМС), содержащих в качестве наполнителей микро- и наночастицы различной природы.
2. Разработать методику и оборудование для трибоэлектрических испытаний.
3. Провести испытания и получить зависимости выходных характеристик ТЭНГ от состава, структуры и свойств донорного слоя из полученных полимерных композиционных материалов. Провести анализ полученных зависимостей.
4. Провести поиск и апробацию практических приложений для созданных материалов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые установлены зависимости выходных характеристик ТЭНГ от состава, структуры и свойств донорного слоя из полимерных композиционных материалов на основе термопластичного полиуретана с наполнителем в виде углеродных наноструктур, наночастиц гексаборида лантана, стеклянных микросфер и микроволокон в паре с политетрафторэтиленом с учетом влияния таких параметров работы ТЭНГ, как давление, частота, толщина и шероховатость поверхности трибослоев.

2. Определены диэлектрические характеристики композитных пленок на основе термопластичного полиуретана с различными наполнителями. Показано, что при использовании композиционных материалов зависимости выходных характеристик ТЭНГ от концентрации наполнителя имеют максимум: на первом этапе рост выходных характеристик вызван ростом диэлектрической проницаемости донорного слоя, последующее их снижение обусловлено увеличением диэлектрических потерь. Показано, что введение проводящих и непроводящих наполнителей в полимерную матрицу позволяет контролируемо изменять диэлектрические свойства композита.

3. Установлены концентрации углеродных наноструктур в полимерных композиционных пленках на основе термопластичного полиуретана и полидиметилсилоксана, а также концентрации наполнителей в виде стеклянных микрочастиц, стекловолокна и наночастиц гексаборида лантана в пленках на основе термопластичного полиуретана, позволяющие достичь максимальных выходных характеристик ТЭНГ.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

1. Разработаны практические схемы применения ТЭНГ. Показано, что ТЭНГ на основе разработанных композитных материалов способен работать как источник питания для малых электронных устройств, а также служить датчиком для отслеживания движений человека. Продемонстрирована возможность применения данного наногенератора в качестве автономного беспроводного датчика для мониторинга двигательной активности человека.

2. Разработан композиционный материал на основе термопластичного полиуретана с добавлением углеродных нанотрубок, демонстрирующий высокие выходные электрические характеристики и долговечность работы в качестве донорного трибослоя ТЭНГ.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов научных результатов работы обеспечены использованием апробированных экспериментальных методик, с использованием поверенной измерительной техники. Все результаты и выводы не противоречат современным научным представлениям, опубликованы в печатных рецензируемых изданиях.

Методология и методы исследования

Объектом исследования являлись материалы, используемые в качестве донорных трибослоев трибоэлектрических наногенераторов. Предметом исследования — влияние свойств композиционных материалов на основе термопластичного полиуретана и полидиметилсилоксана, применяемых в качестве донорного слоя, на выходные характеристики трибоэлектрических наногенераторов, работающих в контактно-разделительном режиме.

Методология исследования подразумевает анализ теоретических и экспериментальных данных, описанных в научно-технической литературе, с целью выбора перспективных материалов и подходов увеличения выходных характеристик ТЭНГ; разработку технологических процессов синтеза выбранных материалов; получение экспериментальных образцов и их характеризацию при использовании современных методов анализа; разработку испытательного стенда и режимов испытаний; проведение испытаний; статистическую обработку полученных результатов и их анализ.

Исследование морфологии частиц наполнителей проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), анализ химического и фазового составов проводился методами рентгеноспектрального анализа и рентгено-фазового анализа. Морфология поверхности композитных пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии. Измерение диэлектрических свойств проводилось методом импеданса. Обработка экспериментальных данных проводилась путем статистического анализа. Измерения выходных характеристик ТЭНГ

Положения, выносимые на защиту:

1. Максимальные характеристики ТЭНГ при использовании композитных пленок с проводящими частицами получены вблизи порога перколяции композита: 0,5 масс.% графена и 0,75 масс.% углеродных нанотрубок. На первом этапе рост выходных характеристик вызван ростом диэлектрической проницаемости, последующее их снижение обусловлено увеличением диэлектрических потерь.
2. При использовании непроводящих частиц в качестве наполнителя полимерных пленок максимум выходных характеристик ТЭНГ обусловлен максимальной диэлектрической проницаемостью композита. Максимальные характеристики ТЭНГ получены при введении 40 масс.% стеклянных микросфер: напряжение — 127 В и ток — 0,31 μ А.

3. Разработанные практические модели использования ТЭНГ могут быть применены для создания прототипов электронных устройств, позволяющих осуществлять мониторинг движения человека и зарядку портативной электроники.

Личный вклад автора

Автору принадлежит определяющая роль в выборе объекта исследования, постановке задач и целей, проведении экспериментов и анализе результатов. Исследование проводилось автором лично. Подготовка публикаций по теме диссертации проводилась совместно с соавторами и научным руководителем.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов научных результатов работы обеспечены использованием апробированных экспериментальных методик с использованием поверенной измерительной техники. Все результаты и выводы не противоречат современным научным представлениям, опубликованы в печатных рецензируемых изданиях.

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на следующих международных конференциях: Третий российско-китайский научно-технический форум, Харбин, Китай, 22–26 октября 2023 года, Международная конференция Шелкового Пути по интеграции и сотрудничеству индустрии, образования и науки, Баотоу, Китай, 20-21 сентября 2024 г., Восьмой международный семинар по электромагнитным свойствам новых материалов, Москва, Россия, 26–30 августа 2024 года, VII Всероссийский форум «Передовые цифровые и производственные технологии», Санкт-Петербург, Россия 17-18 ноября 2025 года.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 4 работы в журналах, входящих в первый и второй квартиль (Q1 и Q2) международной базы цитирования «Scopus».

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержит 135 машинописных листов, включая 66 рисунков, 4 таблицы, 115 наименований библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи исследования, отражены основные достигнутые результаты, которые выносятся на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор современных научных работ по теме исследования. Проанализированы исследовательский фон и перспективы развития трибоэлектрических наногенераторов, обобщено текущее состояние исследований от разработки до применения. Рассмотрены пути улучшения материалов для трибоэлектрических наногенераторов с целью повышения их выходной производительности и расширения сфер практического применения. Изложены концепция и научная значимость данной работы.

Показано, что выбор материалов для трибослоев должен осуществляться с учетом возможности направленного изменения диэлектрических и механических характеристик. Введение углеродных наноматериалов (фуллереновая сажа (0D), углеродные нанотрубки (1D), графен (2D)) позволяет в широких пределах варьировать диэлектрические и механические свойства полимерных композиционных материалов, причем большая удельная поверхность повышает способность к возбуждению и хранению зарядов. Однако углеродные структуры обладают собственной проводимостью, что при увеличении их содержания в композите выше порога перколяции ведет к образованию проводящей сети. Стекланные волокна и микросферы соответственно усиливают механическую прочность матрицы и регулируют микрогеометрию поверхности, обеспечивая одновременно износостойкость и равномерность электризации. Наночастицы гексаборида лантана за счет низкой работы выхода электрона могут усиливать эффективность переноса электронов и одновременно повышают долговечность работы устройства.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, методов приготовления композитных пленок и методике испытаний. В работе использовались три типа полимеров: термопластичный полиуретан (ТПУ), полидиметилсилоксан (ПДМС) и политетрафторэтилен (ПТФЭ). Пленка чистого ПТФЭ толщиной 50 мкм во всех случаях использовалась в качестве акцепторного слоя. На одну сторону пленки ПТФЭ методом магнетронного

распыления наносилось серебряное покрытие толщиной около 100 нм, которое использовалось в качестве электрода.

В работе описаны процессы приготовления композитных пленок на основе ПДМС и ТПУ. В качестве углеродных наполнителей были использованы: фуллереновая сажа (ФС), графен и многостенные углеродные нанотрубки (УНТ). Частицы сажи имели сферическую форму и размер около 40 нм. Удельная поверхность графена 50–200 м²/г, толщина не более 100 нм. Удельная поверхность УНТ не менее 250 м²/г, длина от 3 до 12 мкм. Фотографии композитных пленок на основе ПДМС с разной концентрацией фуллереновой сажи, нанесенных на медную фольгу, приведены на рисунке 1. Здесь и далее все концентрации приведены в массовых процентах.

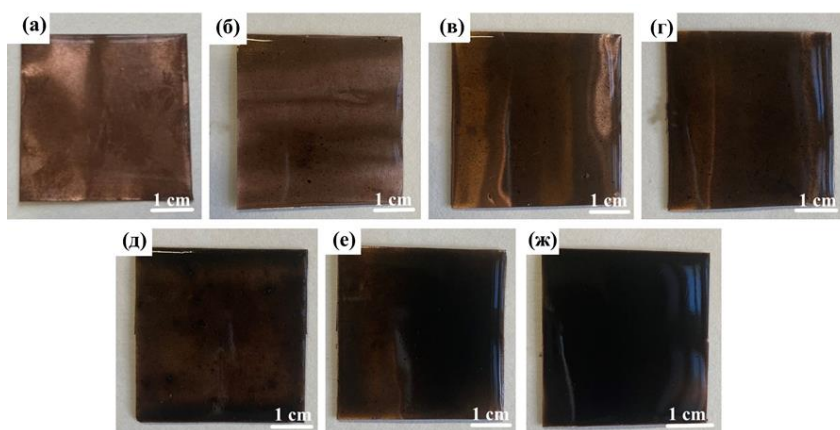


Рисунок 1 – Фотографии композитных пленок на основе ПДМС с разной концентрацией фуллереновой сажи, нанесенных на медную фольгу: (а) чистый ПДМС; (б-ж) от 0,05 % до 0,30 % ФС с шагом 0,05 %

В качестве неорганических наполнителей были использованы стеклянные микросферы со средним размером частиц 90 мкм и стеклянные волокна диаметром 15 мкм и длиной 200 мм. Плотность стеклянных наполнителей составляла 2,6 г/см³. Частицы гексаборида лантана были синтезированы термохимическим методом из хлорида лантана и борогидрида натрия при избытке бора, в работе приведены параметры и технологическая схема процесса.

В качестве электродных слоев использовалась медная фольга толщиной 200 мкм, производства Shenzhen Feintool Metal Co., Китай, или алюминиевая клейкая лента толщиной 100 мкм, производства Jiangsu Jinxing Adhesive Tape Co., Китай.

Трибоэлектрический отклик композитных плёнок анализировался в вертикальном контактно-разделительном режиме. Для измерения характеристик ТЭНГ была изготовлена трибоячейка, состоящая из донорного и акцепторного слоев размером 20x20 мм (рисунок 2, а,б). Все приготовленные композитные пленки использовались в качестве донорных слоев. В качестве акцепторного трибослоя во всех экспериментах использовался ПТФЭ. Оба трибослоя были укреплены на подложках из полилактида с помощью двустороннего скотча. Расстояние между слоями устанавливалось с помощью пружин так, чтобы при внешнем давлении на подложку обеспечить максимальную площадь контакта. Для воспроизводимого цикла была собрана установка с приводом (рисунок 2, в), обеспечивающим постоянную нагрузку и частоту контакта. Частота контакта варьировалась в диапазоне 1-6 Гц, усилие — до 50 Н.

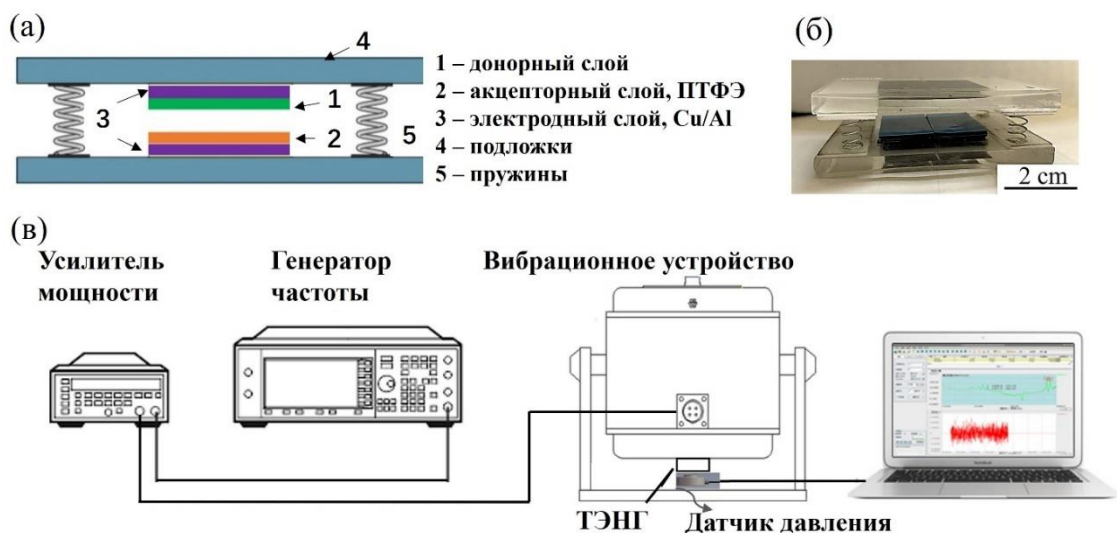


Рисунок 2 — Схема (а) и фотография (б) трибоячейки ТЭНГ и (в) установка для измерения характеристик ТЭНГ

Для исследования материалов были использованы такие методы, как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионный анализ (ЭДС), атомно-силовая микроскопия (АСМ); рентгенофазовый анализ (РФА). Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери измерялись методом импеданса при частотах от 20 Гц до 1 МГц.

В третьей главе рассмотрены основные параметры, влияющие на выходные характеристики ТЭНГ, а также экспериментально изучены общие закономерности работы ТЭНГ.

Показано, что выходное напряжение, генерируемое ТЭНГ, создается в результате суммарного действия разности потенциалов на обкладках двух плоских конденсаторов: воздушного конденсатора, создающего разность потенциалов $U_{BK} = Q_{кз}/C_{air}$, где $C_{air} = \varepsilon_0 S/X(t)$, $Q_{кз}$ — заряд на поверхности трибослоев, возникающий за счет контактной электризации, и многослойного конденсатора, состоящего из 2-х слоев полимерного материала и воздушного зазора, создающего разность потенциалов $U_t = Q_I/C_{TЭНГ}$, где $C_{TЭНГ}(t) = \frac{1}{\frac{1}{C_{m1}} + \frac{1}{C_{m2}} + \frac{1}{C_{air}(t)}}$, Q_I — заряд, индуцированный на металлических электродах.

Поля, создаваемые этими конденсаторами, имеют противоположный знак. Полный цикл контакта-разделения трибослоев ТЭНГ имеет 3 фазы: фаза приближения, фаза сжатия и фаза восстановления и разделения. Во время первой фазы приближения воздушный зазор $X(t)$ постепенно уменьшается от максимального значения до нуля. В фазе сжатия воздушный зазор $X(t)$ остается равным нулю, а трибослой сжимаются от своей начальной толщины d_0 до d_1 , продолжительность этого периода зависит от конструкции ТЭНГ, при этом заряды донорного и акцепторного слоев скомпенсированы. Общая емкость плоского конденсатора $C_{TЭНГ}$ достигает своего максимума, когда оба трибослоя полностью сжаты. Фиксируемая разность потенциалов U возникает, когда толщина воздушного зазора сопоставима с толщиной диэлектриков, в этот момент наблюдается существенная разница в $C_{TЭНГ}$ и C_{air} , при этом импульсы, возникающие при приближении и удалении электродов имеют противоположный знак. При существенном разделении трибослоев разность потенциалов не фиксируется, т.к. емкость и, соответственно, разность потенциалов обоих конденсаторов в основном определяются воздушным зазором между электродами.

В главе получены экспериментальные зависимости влияния таких параметров, как шероховатость поверхности трибослоя, прикладываемое давление, частота работы, толщина и площадь поверхности донорного слоя, на выходные характеристики ТЭНГ, такие как напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, заряд, переносимый за 1 цикл работы. Также в качестве выходного параметра использовалось время зарядки конденсатора до 3 В. Показано, что при увеличении давления увеличивается эффективная площадь контакта, однако при достижении определенного давления выходное

напряжение ТЭНГ достигает максимальных значений и перестает увеличиваться.

На рисунке 3 показаны зависимости времен зарядки конденсатора емкостью 4,7 мкФ до 3 В с помощью ТЭНГ с различной шероховатостью поверхности трибослоев при частоте 5 Гц и усилии 40 Н.

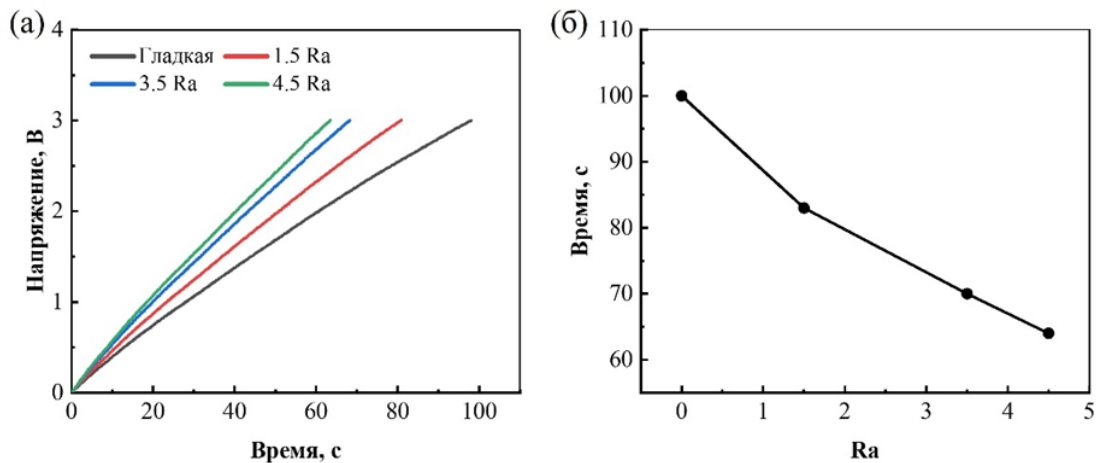


Рисунок 3 — Кривые зарядки конденсатора 4,7 мкФ (а) и время, необходимое для зарядки до 3 В (б) с помощью ТЭНГ с различной шероховатостью поверхности донорного слоя

При увеличении частоты работы от 2 до 6 Гц генерируемые ток и напряжение непрерывно увеличиваются, что может быть связано с частичной рекомбинацией поверхностных зарядов при увеличении времени разделения слоев, однако в наших экспериментах максимума напряжения достигнуто не было в связи с ограниченными возможностями оборудования. Также на генерируемые ток и напряжение влияет уменьшение толщины трибослоев от 30 до 6 мкм, в изученном диапазоне толщин напряжение холостого хода увеличивается практически линейно.

В целом в главе 3, на примере ТПУ и ПТФЭ в качестве трибослоев, рассмотрены базовые принципы работы ТЭНГ, а также основные характеристики, влияющие на эффективность работы устройства. Показано, что дизайн трибоэлектрического устройства существенно влияет на выходные характеристики ТЭНГ. Решающими факторами оказываются давление, форма цикла, толщина и шероховатость поверхности трибоэлектрических слоев, частота работы устройства. С точки зрения создания новых материалов для

трибоэлектрических генераторов решающее значение имеет заряд, переносимый при контактной электризации и диэлектрические характеристики материала.

В четвертой главе показаны результаты применения композиционных и нанокоспозиционных материалов, предлагаемых для повышения выходного сигнала ТЭНГ.

Зависимости выходных характеристик ТЭНГ от концентрации наполнителя в донорном трибослое показаны на примере использования композиционного материала на основе ТПУ с углеродными нанотрубками (УНТ), который показал наилучшие выходные характеристики. Согласно полученным результатам, представленным на рисунке 4, ТЭНГ демонстрирует наиболее устойчивый электрический сигнал, максимальные напряжение и ток при концентрации УНТ в композитной пленке 0,75 масс. %.

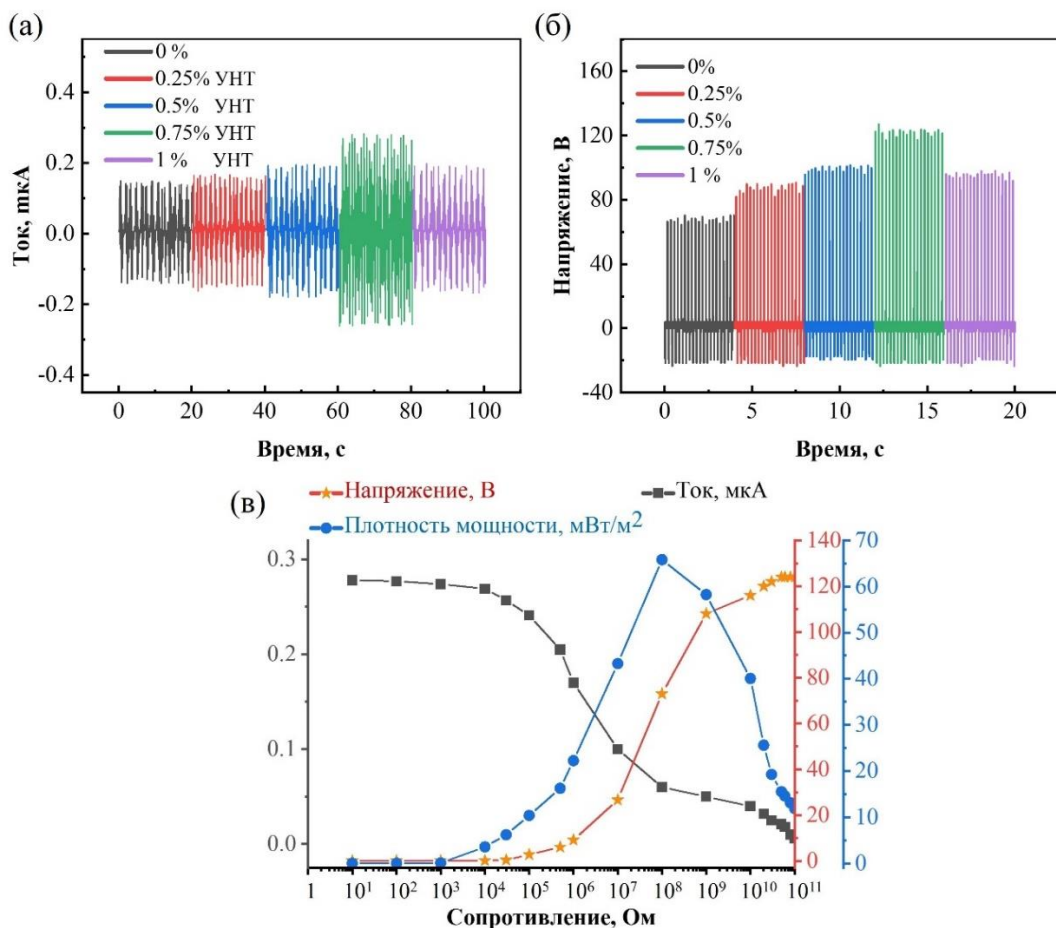


Рисунок 4 — Зависимость выходных характеристик ТЭНГ от содержания УНТ в донорном трибослое: (а) ток короткого замыкания (I_{sc}); (б) напряжение холостого хода (V_{oc}); (в) зависимость плотности выходной мощности 0,75масс.%УНТ в ТПУ-ТЭНГ от сопротивления

При этой концентрации плотность тока короткого замыкания достигает значения $0,7 \text{ mA/m}^2$, напряжение — 126 В , а переносимый заряд — $0,63 \text{ нКл}$. Для оценки плотности выходной мощности $0,75\% \text{ УНТ-ТЭНГ}$ во внешнюю цепь были включены резисторы (рисунок 4, в).

С увеличением сопротивления в цепи наблюдается значительный рост напряжения, сопровождаемый быстрым снижением силы тока. При внешнем сопротивлении 98 МОм , плотность мощности достигает максимума в 67 мВт/м^2 .

Можно отметить, что фактическая площадь контакта трибослоя при добавлении УНТ не изменяется в пределах погрешности эксперимента и составляет $407 \pm 7 \text{ мм}^2$ для композитных пленок с содержанием углеродных нанотрубок до $1 \text{ масс.}\%$.

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь композитной пленки представлены на рисунке 5. В целом диэлектрическая проницаемость показывает зависимость типичную для полимерных композитов, содержащих в качестве наполнителя проводящие частицы: постепенно растет с увеличением концентрации наполнителя, резко возрастая вблизи порога перколяции (при формировании проводящей сетки), и уменьшается с ростом частоты из-за замедления поляризационных процессов.

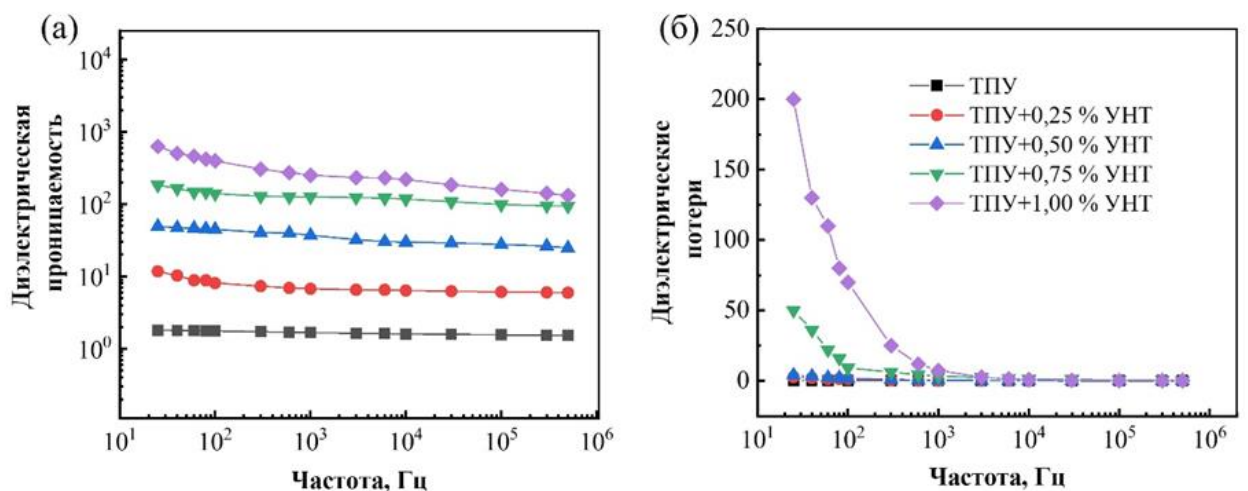


Рисунок 5 – Частотная зависимость диэлектрических характеристик композиционного материала на основе ТПУ при различном содержании УНТ: (а) диэлектрическая проницаемость; (б) диэлектрические потери

Для анализа и сравнения влияния содержания УНТ на выходные электрические характеристики ТЭНГ на рисунке 6 представлена диаграмма нормализованных показателей, отражающих диэлектрическую проницаемость, диэлектрические потери, максимальное напряжение и максимальный ток для композитных пленок с различной концентрацией УНТ. Рост значений I_{sc} и V_{oc} при увеличении содержания УНТ вплоть до 0,75 масс.% обусловлен ростом диэлектрической проницаемости композитного слоя. Спад максимальных значений I_{sc} и V_{oc} при дальнейшем увеличении концентрации УНТ, несмотря на дальнейший рост диэлектрической проницаемости, можно связать с резким увеличением диэлектрических потерь (рисунок 5, б).

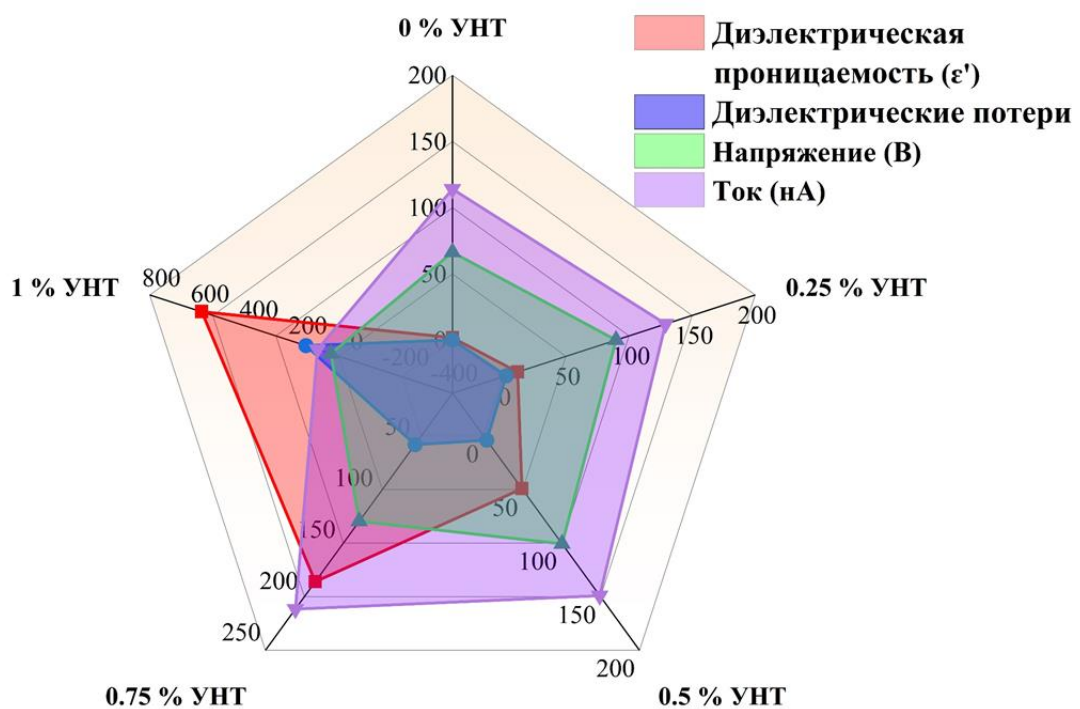


Рисунок 6 — Радарная диаграмма, представляющая характеристики ТЭНГ в зависимости от концентрации УНТ в композитной пленке

Анализ поверхности трибослоев с помощью АСМ до и после продолжительной работы ТЭНГ представлен на рисунке 7. Шероховатость исходных поверхностей ТПУ и ПТФЭ составила 230 нм и 172,6 нм, соответственно. По данным АСМ шероховатость поверхностей пленок ТПУ и ПТФЭ после 100 000 циклов непрерывной работы составила 199,9 нм и 179,9 нм соответственно. Примечательно, что, несмотря на длительный период эксплуатации, морфология поверхности показала минимальные изменения, что подтверждает высокую износостойкость и долговечность при

использовании композиционного материала на основе ТПУ в качестве донорного слоя в ТЭНГ. Таким образом, использование композитной пленки 0,75%УНТ-ТПУ позволяет достичь стабильной работы ТЭНГ в течение продолжительного времени.

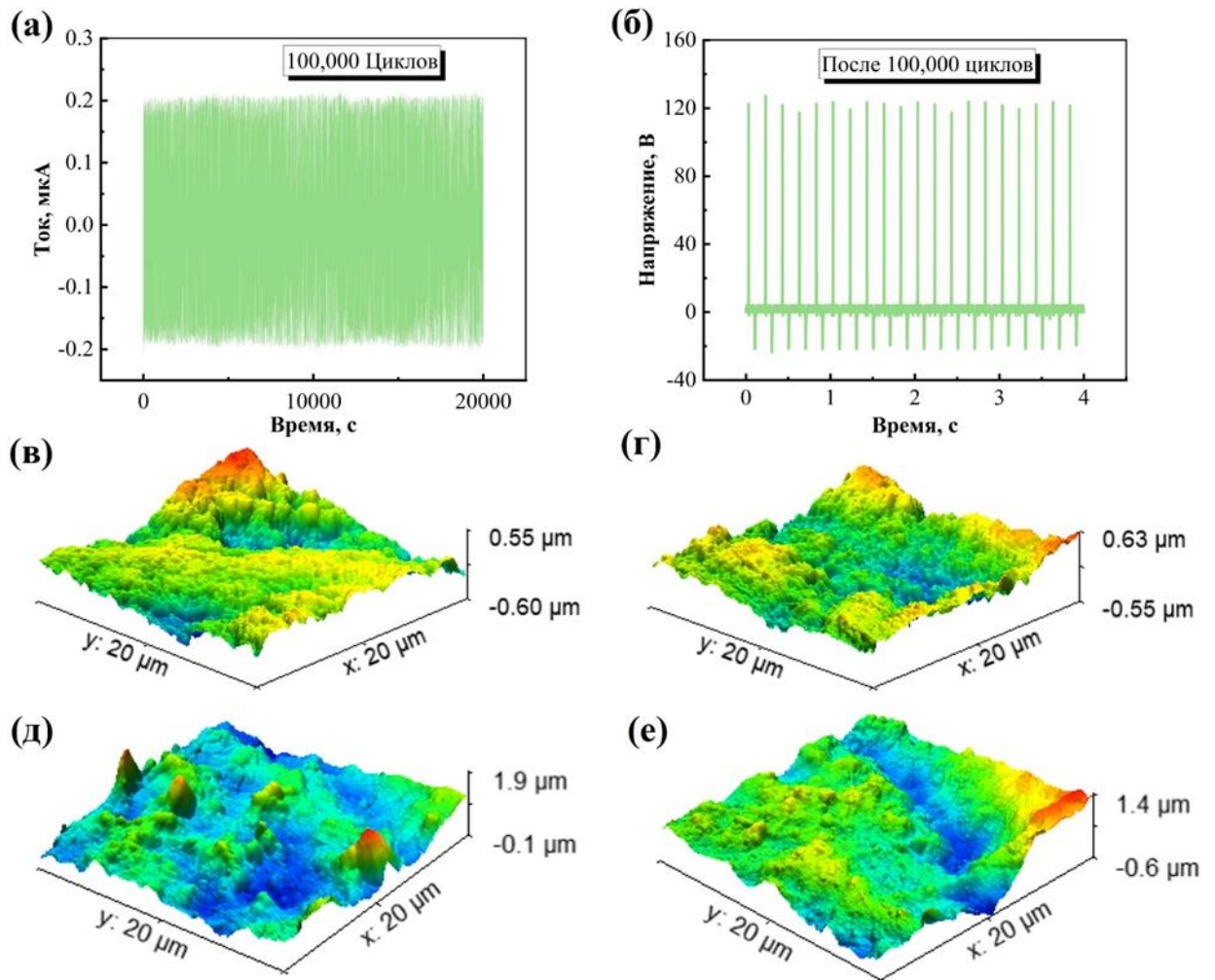


Рисунок 7 — Оценка стабильности работы 0,75%УНТ-ТЭНГ в течение продолжительного времени (а, б) и морфология поверхности донорного (в, г) и акцепторного (д, е) слоев до (в, д) работы и после (г, е)

В целом можно сделать вывод, что использование композиционного материала 0,75%УНТ-ТПУ показало лучшие результаты в качестве донорного слоя, а также стабильной работы ТЭНГ в течение продолжительного времени (как минимум до 100000 циклов в течение 20000 с или 5,55 часов непрерывной работы).

Таким образом, установлено, что композитные пленки на основе ТПУ и ПДМС с углеродными наноструктурами при использовании в качестве донорных слоев во всех случаях демонстрируют более высокие выходные

характеристики ТЭНГ, чем ненаполненные полимеры. Максимальные значения тока короткого замыкания и напряжения холостого хода получены при концентрации фуллереновой сажи в ПДМС — 0,15 масс.%; графена в ТПУ — 1,5 масс.%, УНТ в ТПУ — 0,75 масс.%. При работе ТЭНГ генерируемое напряжение холостого хода достигает 150 В при токе короткого замыкания до 0,5 μ А. Композитные пленки 0,75%УНТ-ТПУ демонстрируют высокую износостойкость и стабильность характеристик при длительной работе.

Также в данной главе было исследовано влияние добавок стеклянных микронаполнителей и наночастиц гексаборида лантана в матрице ТПУ и показано, что в случае использования таких композиционных материалов максимальные значения тока и напряжения, генерируемые ТЭНГ, совпадают с максимумами диэлектрической проницаемости, наблюдаемых при 0,25 масс.% LaB_6 , 20 масс.% стекловолокон и 40 масс.% стеклянных микросфер.

В пятой главе рассмотрены возможности практического применения ТЭНГ. Предложены и изучены варианты использования ТЭНГ в качестве источника питания для небольших электронных устройств, таких как спортивные таймеры, цифровые часы и т.д., а также для мониторинга движения человека.

На первом этапе была представлена наиболее простая схема использования ТЭНГ, когда к выводам от двух электродов подключается светодиод. При использовании в качестве донорного слоя композитной пленки на основе ПДМС с фуллереновой сажей в качестве наполнителя устройство способно при однократном нажатии ладонью мгновенно зажигать два светодиода. При использовании пленки на основе ТПУ со стекловолокном в количестве 20 масс.% при однократном нажатии ладони зажигается пять светодиодов. Также была рассмотрена возможность усиления тока цепи путем параллельного подключения нескольких ТЭНГ, что в целом привело к положительным результатам — общая мощность ТЭНГ и ток короткого замыкания выросли в несколько раз. Параллельное расположение четырех 0,75%УНТ-ТЭНГ способно активировать до 56 зеленых светодиодов.

Однако в целом можно отметить, что при такой схеме подключения, ТЭНГ может обеспечивать только нестабильный выход переменного напряжения/тока, что нежелательно для большинства портативных электронных приложений. Поэтому для стабилизации работы ТЭНГ в

качестве источника постоянного тока может быть использован дополнительный конденсатор, включенный в цепь параллельно с нагрузкой как показано на рисунке 8. Для преобразования переменного тока (АС), генерируемого ТЭНГ, в постоянный ток (DC) в схему был встроены выпрямительный мост.

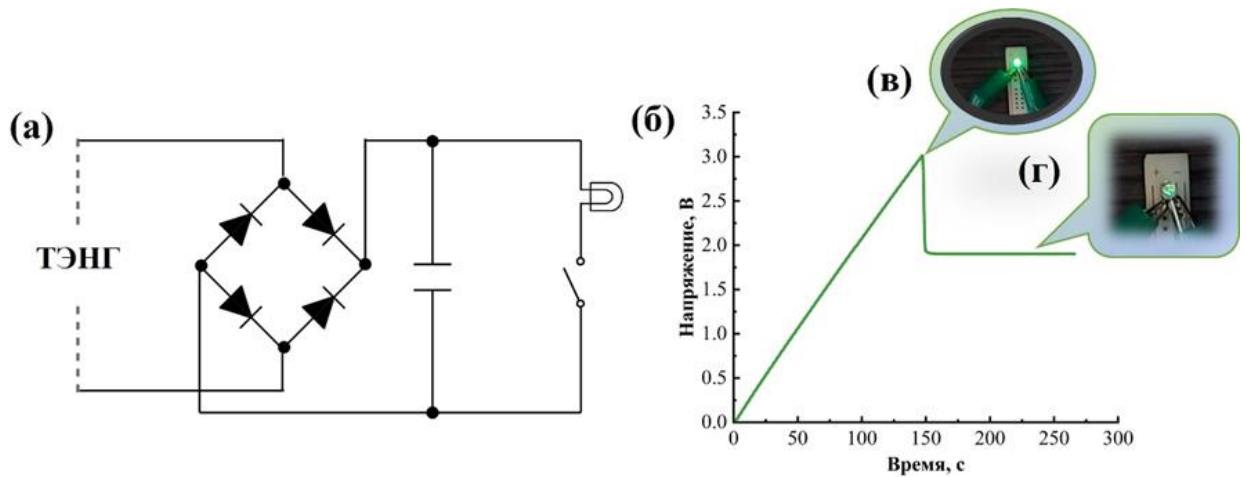


Рисунок 8 – Использование ТЭНГ в качестве источника питания светодиода:
(а) – схема; (б) – временная зависимость напряжения

Включение производилось при достижении конденсатором напряжения 3 В, при этом светодиод загорался с высокой световой интенсивностью, которая сохранялась в течение примерно 1 с, как показано на рисунке 8, б, а напряжение конденсатора падало до 1,9 В и стабилизировалось на этом значении. В случае продолжения непрерывной работы ТЭНГ, подключенный светодиод сохранял стабильную светоотдачу в течение длительного времени. Таким образом, ТЭНГ работает как непрерывный источник постоянного тока. В целом при таком подключении ТЭНГ постоянная составляющая выходного сигнала зависит от сопротивления нагрузки – при увеличении сопротивления постоянная составляющая напряжения стабилизируется на уровне, определяемом нагрузкой. Помимо составляющей постоянного тока, на выходе также присутствует переменная составляющая, которая влияет на стабильность выходного сигнала при использовании ТЭНГ как источника постоянного тока.

В главах 3 и 4 было показано, что ТЭНГ может быть использован для зарядки конденсаторов различной емкости, а кривая зависимости напряжения от времени является достаточно надежной характеристикой работы ТЭНГ. Такая же схема была использована при работе ТЭНГ в качестве элемента

питания для портативных электронных устройств, а также для зарядки альтернативных источников питания, что демонстрирует потенциал использования ТЭНГ в качестве источника питания, преобразующего случайную механическую энергию в электрическую.

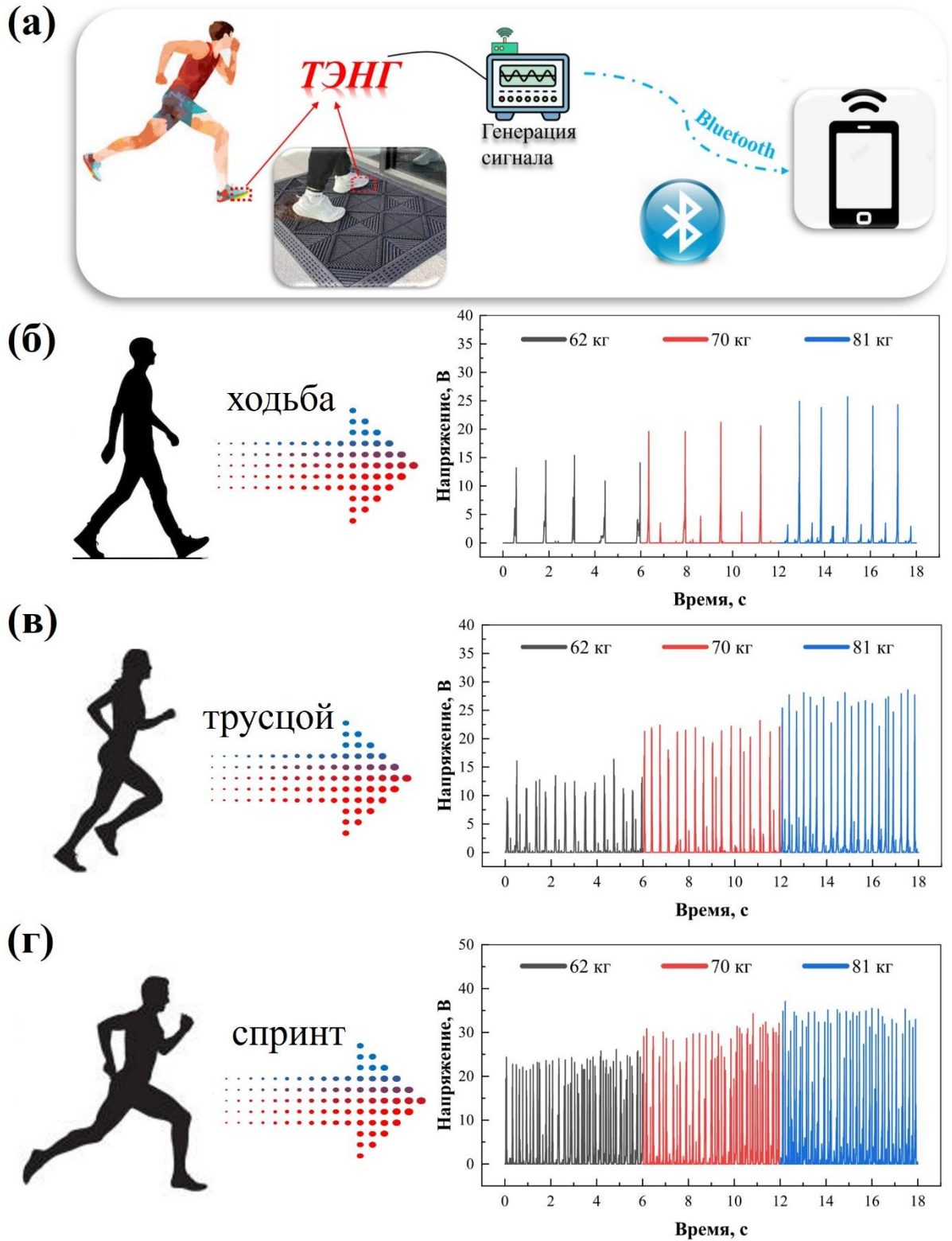


Рисунок 9 — Беспроводная автономная система датчиков на основе ТЭНГ

Для увеличения мощности основа для ТЭНГ была изготовлена на 3D принтере в виде упругой спирали, состоящей из 5 плоских витков, а электроды и трибослой прикреплены вдоль витков спирали к ее противоположным поверхностям. Сжатие и релаксация спирали приводит к контакту и разделению трибослоев, что приводит к генерации электрической энергии и питанию светодиодов, например, при ходьбе человека при интеграции такого устройства в спортивную обувь (рисунок 9, а).

На следующем этапе работы было показано, что трибогенерация может быть использована для мониторинга физической активности человека. На рисунке 9, б, в, г показаны электрические сигналы, генерируемые УНТ-ТЭНГ, расположенным под напольным покрытием, при различных режимах движения человека. Здесь ТЭНГ создает сигнал, передаваемый через генератор по Bluetooth на смартфон для отслеживания движений в режиме реального времени. Генератор должен иметь независимый источник питания, а вся система обеспечивает непрерывный автономный анализ моделей движения на цифровых устройствах. В фазе ходьбы электрический сигнал имеет низкую частоту и амплитуду, во время фазы бега трусцой или спринта амплитуда и частота электрического сигнала существенно превышают значения, наблюдаемые во время ходьбы. При этом амплитуда сигнала зависит как от режима движения, так и от веса тела человека.

Таким образом, в 5 главе были предложены и опробованы варианты использования ТЭНГ в качестве источника питания и сенсора движения. Для стабилизации работы ТЭНГ в качестве источника постоянного тока может быть использован дополнительный конденсатор, включенный в цепь параллельно с нагрузкой через диодный мост. В этом случае ТЭНГ работает как непрерывный источник постоянного тока, выходное напряжение зависит от нагрузки.

Показано, что при размещении на одежде или спортивной обуви разработанный ТЭНГ может собирать кинетическую энергию движения человека и эффективно преобразовывать ее в электрическую энергию или электрические сигналы, а также функционировать как беспроводной датчик с автономным питанием для мониторинга движения человека. Это открывает широкие возможности для применения ТЭНГ в областях носимой электроники, автономных сенсоров и Интернета вещей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе рассмотрены базовые принципы работы ТЭНГ, а также основные параметры работы устройства, влияющие на его эффективность. Показано, что важными факторами, влияющими на выходные характеристики ТЭНГ, являются давление, форма цикла, толщина и шероховатость поверхности трибоэлектрических слоев, частота работы устройства. Показано, что при выборе используемых в трибоэлектрических генераторах пары материалов трибослоев, определяющее значение имеют заряд, переносимый при контактной электризации, шероховатость, толщина и их диэлектрические характеристики.

2. Установлено, что все композитные пленки на основе ТПУ и ПДМС при использовании в качестве донорных слоев демонстрируют более высокие выходные характеристики ТЭНГ, чем ненаполненные полимеры. Все концентрационные зависимости в общем случае имеют максимум: на первом этапе рост выходных характеристик коррелирует с ростом диэлектрической проницаемости композиционных пленок, последующее снижение выходной мощности обусловлено увеличением диэлектрических потерь.

3. Установлены концентрации углеродных наноструктур в композиционных пленках на основе ТПУ и ПДМС, приводящие к максимальным выходным характеристикам ТЭНГ: 1,5 масс.% фуллереновой сажи, 0,5 масс.% графена и 0,75 масс.% углеродных нанотрубок. Наиболее стабильные характеристики ТЭНГ были получены при использовании композитной пленки на основе ТПУ с 0,75 масс.% УНТ: напряжение — 126 В, ток — 0,28 μA и P_{max} — 67 мВт/м² при внешнем сопротивлении 98 МОм. При введении УНТ в ТПУ растет диэлектрическая проницаемость пленки, но при содержании УНТ выше 0,75 масс.% резко увеличиваются диэлектрические потери и электропроводность, что приводит к снижению характеристик ТЭНГ. Композитные пленки ТПУ-0,75 % УНТ демонстрируют высокую износостойкость и стабильность характеристик при длительной работе до 10000 циклов.

4. Введение 20 масс.% стекловолокна и 40 масс.% стеклянных микросфер в ТПУ позволило получить композитную пленку с высокой диэлектрической проницаемостью без значительного увеличения диэлектрических потерь. Максимальные характеристики ТЭНГ получены при

введении 40 масс.% стеклянных микросфер: напряжение — 127 В и ток — 0,31 μ А.

5. Полученные в работе наночастицы гексаборида лантана были использованы для создания полимерных композиционных материалов на основе термопластичного полиуретана. Композиты с содержанием гексаборида лантана от 0,15 масс.% до 1,05 масс.% были применены в качестве донорного слоя ТЭНГ. Показано, что при введении 0,25 масс.% LaB_6 в полиуретановую матрицу устройство продемонстрировало наилучшие характеристики: напряжение — 107 В и ток — 0,24 μ А. При различных частотах диэлектрическая проницаемость плёнки с 0,25 масс.% наночастиц гексаборида лантана превышает показатели других составов.

6. Выходные характеристики системы, содержащей трибоэлектрический наногенератор, диодный мост, фильтрующий конденсатор и нагрузочное сопротивление позволяют использовать ТЭНГ как источник постоянного тока для светодиодов и миниатюрных носимых электронных устройств. Выходное постоянное напряжение увеличивается при увеличении нагрузки при условии, что ТЭНГ способен передавать необходимую мощность.

7. Установлено, что разработанный ТЭНГ может быть успешно использован в автономных системах для мониторинга движения человека, обеспечивая надежную беспроводную передачу сигналов в режиме реального времени, что открывает широкие возможности для применения ТЭНГ в системах охраны, транспорта, биомониторинга и др.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Shujie Yang**, Goncharenko, D. V., Ji, P., Grozova, N. A., Semench, A. V., Larionova, T. V., Tolochko, O. V. A Carbon Nanotube-Doped Polyurethane Nanocomposite-Based Triboelectric Nanogenerator: A Platform for Efficient Mechanical Energy Harvesting and Self-Powered Motion Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2025, Vol. 17, Issue 26, 38469–38480.
2. **Yang, Shujie**, Klinkov, V., Grozova, N., Shalnova, S., Larionova, T., Tolochko, O., Klimova-Korsmik, O. Nanostructures and Nanomaterials Integrated into Triboelectric Nanogenerators. *Micromachines*. 2025, 16, 4: 403.
3. **Yang, Shujie**, Zhao, W., Tolochko, O., Larionova, T. The Preparation of a Low-Cost, Structurally Simple Triboelectric Nanogenerator Based on Fullerene Carbon Soot-Doped Polydimethylsiloxane Composite Film. *Materials*. 2024, 17, 11: 2470.
4. **Yang, Shujie**, Larionova, T., Kobychko, I., Klinkov, V., Shalnova, S., Tolochko, O. Graphene-Doped Thermoplastic Polyurethane Nanocomposite Film-Based Triboelectric Nanogenerator for Self-Powered Sport Sensor. *Nanomaterials*. 2024, 14, 19: 1549.