



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

# **Τροποποίηση Υλικών και Επιφανειών για Βελτιστοποίηση Τριβοηλεκτρικών Διατάξεων**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΧΗΝΑΡΗ ΕΛΠΙΔΑ**

Πτυχιούχος Χημικός Ε.Κ.Π.Α.

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΤΣΑΜΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ  
«Δημόκριτος»

**Αθήνα, Ιούνιος, 2024**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

# **Τροποποίηση Υλικών και Επιφανειών για Βελτιστοποίηση Τριβοηλεκτρικών Διατάξεων**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΧΗΝΑΡΗ ΕΛΠΙΔΑ**

Πτυχιούχος Χημικός Ε.Κ.Π.Α.

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**ΤΣΑΜΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ  
«Δημόκριτος»**

**ΚΟΛΛΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.**

**Αθήνα, Ιούνιος, 2024**

.....

Χήναρη Ελπίδα

Πτυχιούχος Χημικός, Σχολή Θετικών Επιστημών, Ε.Κ.Π.Α

Copyright © All rights reserved. Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Χήναρη Ελπίδα, 2024.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζει μια διεξοδική έρευνα για την ανάπτυξη τριβοηλεκτρικών γεννητριών και την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους μέσω της τροποποίησης τους με χρήση σύνθετων υλικών, όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου και τα νοθευμένα με άζωτο και νάτριο παράγωγά του. Οι τριβοηλεκτρικές γεννήτριες είναι διατάξεις που μετατρέπουν την μηχανική ενέργεια από το περιβάλλον σε ηλεκτρική ενέργεια. Λειτουργούν με βάση το φαινόμενο της τριβοηλεκτρικής φόρτισης και της ηλεκτροστατικής επαγωγής μεταξύ δύο διαφορετικών υλικών και μετατρέπουν μηχανική ενέργεια, όπως η κίνηση ή η δόνηση, σε ηλεκτρική ενέργεια, καθιστώντας τις κατάλληλες για χρήση σε φορητές συσκευές και συστήματα αυτοτροφοδοτούμενης ενέργειας. Το ZnO επιφέρει αυξημένη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, προάσπιση από την υπεριώδη ακτινοβολία και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Μελετήθηκε η νόθευση του ZnO με άζωτο και νάτριο με σκοπό την ενίσχυση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του και των τριβοηλεκτρικών ιδιοτήτων των τριβογεννητριών στις οποίες εφαρμόζεται. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των τριβογεννητριών στις οποίες εφαρμόστηκαν οι τροποποιημένες επιφάνειες, πραγματοποιήθηκε μέσω μιας σειράς πειραμάτων προσδίδοντας ολοκληρωμένη ανάλυση των επιδόσεων λειτουργίας και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, προσφέροντας γνώσεις σχετικά με τις δυνατότητες αυτών των υλικών στην ενίσχυση της απόδοσης των τριβοηλεκτρικών γεννητριών για εφαρμογές συλλογής περιβαλλοντικής ενέργειας.

**Λέξεις-κλειδιά:** Τριβογεννήτριες, Συλλογή Ενέργειας, Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO), Νόθευση Αζώτου, Νόθευση Νατρίου, Εναπόθεση λεπτών υμενίων, Ηλεκτρικές Ιδιότητες



## ABSTRACT

This thesis presents a thorough research on the development of triboelectric generators and the optimization of their properties through their modification using composite materials, such as zinc oxide and its nitrogen- and sodium-doped derivatives. Triboelectric generators are devices that convert mechanical energy from the environment into electrical energy. They work based on the phenomenon of triboelectric charging and electrostatic induction between two different materials and convert mechanical energy, such as motion or vibration, into electrical energy, making them suitable for use in portable devices and self-powered energy systems.. ZnO confers increased electrical and thermal conductivity, UV protection and antimicrobial properties. The alteration of ZnO with nitrogen and sodium was studied with the purpose of enhancing of its electrical characteristics and the triboelectric properties of the tribogenerators to which it is applied. The electrical characterization of the tribogenerators to which the modified surfaces were applied was carried out through a series of experiments providing a comprehensive analysis of their operating performance and electrical properties, offering insights into the potential of these materials to enhance the efficiency of triboelectric generators for environmental energy harvesting applications.

**Keywords:** Tribogenerators, Energy Harvesting, Zinc Oxide (ZnO), Nitrogen Doping, Sodium Doping, Thin Film Deposition, Electrical Properties





## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, οφείλω ένα θερμό ευχαριστώ στον Καθηγητή Ευάγγελο Χριστοφόρου και τον Διευθυντή Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN), ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» Χρήστο Τσάμη, που μου έδωσαν την ευκαιρία να εκπονήσω την Διπλωματική μου εργασία στο Εργαστήριο Συλλογής Ενέργειας και Αυτόνομων Αισθητήρων του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» υπό την επίβλεψή τους. Η καθοδήγηση και η εμπειρία του κ.Τσάμη μου επέτρεψαν να φέρω εις πέρας την ολοκλήρωση ενός απαιτητικού και καινοτόμου επιστημονικού θέματος, προσφέροντας μου πολύτιμη επιστημονική γνώση και εργαστηριακή κατάρτιση σε έναν εξ ολοκλήρου νέο τομέα για εμένα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης από καρδιάς τον Δρ. Μπαρδάκα Αχιλλέα για την καθημερινή προσφορά των πολύπλευρων γνώσεων του και της ανιδιοτελούς βοήθειας και στήριξης σε όλα τα στάδια της εκτέλεσης της έρευνάς μου. Επίσης, θέλω να πω ένα ειλικρινές και μεγάλο ευχαριστώ στην κ. Ζαχαριά Βασιλική, η οποία με ενέπνευσε και μου εμφύσησε την ειλικρινή αγάπη της για την επιστήμη και με βοήθησε ουσιαστικά τόσο πειραματικά όσο και ψυχολογικά για την ολοκλήρωση της εργασίας μου.

Ακόμη στέλνω πολύ αγάπη στην ομάδα του εργαστηρίου, Σκόρδα Στεφανία, Μουστάκα Μαριάννα και Ηλιόπουλο Γιώργο, που από πολύτιμοι συνεργάτες έγιναν πολύτιμοι φίλοι.

Τέλος το πιο μεγάλο ευχαριστώ αξίζει στην οικογένεια μου, Παναγιώτη και Χριστίνα, Περικλή και Γεωργία για την αμέριστη στήριξη καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου, την υπομονή και την αγάπη τους. Χωρίς αυτούς τίποτα δε θα ήταν εφικτό.



## Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	5
Λέξεις-κλειδιά:.....	5
ABSTRACT .....	7
Keywords .....	7
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	9
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	15
1. Τριβοηλεκτρισμός και συλλογή ενέργειας .....	23
1.1 Αναγκαιότητα συλλογής ενέργειας.....	23
1.2 Μέθοδοι Συλλογής Ενέργειας.....	25
1.3 Τριβοηλεκτρικό Φαινόμενο .....	27
1.3.1 Τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες.....	29
1.3.2 Τριβοηλεκτρική σειρά υλικών.....	30
1.4 Θεωρητικό Μοντέλο Λειτουργίας Τριβογεννητριών .....	32
1.4.1 Λειτουργία κάθετης επαφής-διαχωρισμού .....	33

1.4.2	Λειτουργία πλευρικού τρόπου ολίσθησης .....	38
1.4.3	Λειτουργία μονού ηλεκτροδίου .....	39
1.4.4	Λειτουργία ελεύθερων τριβοηλεκτρικών στρωμάτων .....	40
1.5	Εφαρμογές τριβοηλεκτρικών γεννητριών.....	42
2.	Υλικά υμενίων και Μέθοδοι ανάπτυξης .....	46
2.1	Εισαγωγή .....	46
2.2	Ψευδάργυρος.....	46
2.2.1	Οξείδιο του Ψευδαργύρου .....	47
2.3	Μέθοδοι ανάπτυξης νανοδομών .....	50
2.3.1	Εισαγωγή .....	50
2.3.2	Μέθοδοι υγρής χημείας.....	51
2.3.3	Εναπόθεση υμενίων στα υποστρώματα .....	53
2.3.3	Εφαρμογές μεθόδου πηκτώματος γέλης με ZnO.....	55
2.4	Νόθευση ZnO .....	57
2.4.1	Νόθευση με άζωτο .....	59

2.4.2 Νόθευση με νάτριο .....	62
3. Πειραματική Διαδικασία .....	65
3.1 Εισαγωγή .....	65
3.2 Πηκτώματα γέλης (sol gel) .....	65
3.3 Εναπόθεση υμενίων και ανόπτηση .....	68
3.4 Κατασκευή δειγμάτων προς χαρακτηρισμό.....	72
4. Χαρακτηρισμός Τριβογεννητριών και αποτελέσματα .....	73
4.1 Εισαγωγή .....	73
4.2 Πειραματικές Διατάξεις και Διαδικασία Μετρήσεων .....	73
4.2.1 Οριζόντια Επαφή- Διαχωρισμός.....	74
4.2.2 Κάθετη Επαφή-Διαχωρισμός.....	83
4.2.4 Μέτρηση Φόρτισης Πυκνωτή.....	84
4.3 Αποτελέσματα Ηλεκτρικού Χαρακτηρισμού .....	85
4.3.1 ZnO TENGs .....	86
4.3.2 N-ZnO TENGs .....	92

4.3.3 Na-ZnO TENGs .....	100
4.3.4 Σύγκριση ανόθευτου ZnO και νοθευμένου N-ZnO .....	104
5. Συμπεράσματα – Προοπτικές.....	114
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	116

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Σχηματικό αναπαράστασης μηχανισμού τριβοηλεκτρικού φαινομένου <sup>4</sup> .....	27
Εικόνα 2: Η γεννήτρια Van De Graaf και ο μηχανισμός λειτουργίας της. <sup>4</sup> .....	28
Εικόνα 3: Τριβοηλεκτρική σειράς για μια ποικιλία υλικών .....	31
Εικόνα 4: Απεικόνιση των τεσσάρων βασικών τρόπων λειτουργίας των TENG, βάση της σχετικής κίνησης των επιφανειών .....	33
Εικόνα 5: Αρχή λειτουργίας της γεννήτριας σε λειτουργία κατακόρυφης επαφής-διαχωρισμού (Τάση ανοιχτού κυκλώματος) <sup>9</sup> .....	34
Εικόνα 6: Αρχή λειτουργίας της γεννήτριας σε λειτουργία κατακόρυφης επαφής-διαχωρισμού (ρεύμα βραχυκυκλώματος) <sup>9</sup> .....	35
Εικόνα 7: Βασική δομή και μοντέλο τριβογεννήτριας λειτουργίας επαφής: (α) TENG λειτουργίας επαφής διηλεκτρικού προς διηλεκτρικό. (β) TENG λειτουργίας επαφής αγωγού προς διηλεκτρικό <sup>10</sup> .....	36
Εικόνα 8: Λειτουργία πλευρικού τρόπου ολίσθησης <sup>10</sup> .....	38
Εικόνα 9: Αρχή λειτουργίας κάθετης TENG μονού ηλεκτροδίου <sup>11</sup> .....	40
Εικόνα 10: Λειτουργία ελεύθερων τριβοηλεκτρικών στρωμάτων TENG: α) Χωρίς κίνηση ολίσθησης (αριστερά διηλεκτρικό) β) Με κίνηση ολισθητήρα από αριστερά προς τα δεξιά γ) Χωρίς ολισθαίνουσα κίνηση (δεξιά διηλεκτρικό) δ) Με κίνηση ολισθητήρα δεξιά προς τα αριστερά. <sup>12</sup> .....	41

Εικόνα 11: Φιλμ AC@PVDF για φορητό TENG ως βιώσιμη πηγή ενέργειας και ενεργό αυτοτροφοδοτούμενο αισθητήρα κίνησης. (α) Εφαρμογή φορητού TENG (β) Διαφορετικές καμπύλες του πυκνωτή όταν η συσκευή λειτουργεί (κόκκινη καμπύλη) και δεν λειτουργεί (πράσινη καμπύλη). (γ) Εμπορικό ρολόι που τροφοδοτείται από τη συσκευή (scale bar 1 cm). (δ) Διάγραμμα κυκλώματος για συνεχή τροφοδοσία. Το TENG που βασίζεται σε AC@PVDF φιλμ ως φορητός αισθητήρας κίνησης για την παρακολούθηση της κάμψης των γονάτων. (ε) Σχηματική απεικόνιση των κάμψεων του γόνατος. (στ) Εξάρτηση του σήματος τάσης από τη γωνία κάμψης από 20 έως 120°. (ζ) Ο φορητός αισθητήρας κίνησης δείχνει υψηλή ευαισθησία.<sup>14</sup> ..... 42

Εικόνα 12: Εφαρμογές περιστροφικής τριβογεννήτριας για συλλογή ενέργειας από α) Ροή αέρα β) Ροή νερού γ) Κίνηση του σώματος δ) Τάση εξόδου του συστήματος τροφοδοσίας όταν η τριβογεννήτρια τίθεται σε λειτουργία από τους παραπάνω τρεις τύπους μηχανικής ενέργειας περιβάλλοντος.<sup>15</sup> ..... 43

Εικόνα 13: α) Απεικόνιση του συμβιωτικού συστήματος καρδιακού βηματοδότη β) Σχηματικό διάγραμμα δομής εμφυτεύσιμης τριβοηλεκτρικής νανογεννήτριας (iTENG) γ) Φωτογραφία του iTENG υπό κάμψη δ) Εικόνα διατομής ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) του iTENG (ράβδος κλίμακας: 500 μm) ε) Εικόνες SEM της νανοδομής σε φιλμ πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) (γραμμή κλίμακας: 1 μm) f) Εικόνα SEM τρισδιάστατης (3D) ελαστικής δομής σφουγγαριού (ράβδος κλίμακας: 500 μm). ζ, η Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού μεταφοράς φορτίου i) Το μοντέλο που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του ποσού του διαχωρισμού φορτίων που μπορεί να προκύψει από τη μεταφορά φορτίων<sup>16</sup> ..... 44

Εικόνα 14: Διαγραμματική κατασκευή της υβριδικής γεννήτριας που τροφοδοτείται από αέρα<sup>18</sup> ..... 45

Εικόνα 15: Μεταλλικός ψευδάργυρος καθαρότητας 99,995%. Αριστερά τμήμα κρυστάλλου Zn και δεξιά το μέταλλο σε δενδριτική μορφή. Κυβικός Zn για σύγκριση.<sup>19</sup> ..... 47

Εικόνα 16: Σκόνη ZnO<sup>21</sup> ..... 48



Εικόνα 17: Δομή βουρτσιτή (αριστερά), δομή σφαλερίτη δεξιά <sup>21</sup> .....	49
Εικόνα 18: Νανοδομές ZnO α)Μικροράβδοι β)Νανοσωλήνες γ)Μικροράβδοι δ)Νανοσωματίδια ε) Σφαιρικές δομές λουλουδιών ζ) Νανοδομές λουλουδιών <sup>23</sup> .....	49
Εικόνα 19: Τεχνικές και προϊόντα με την μέθοδο Sol-Gel <sup>31</sup> .....	52
Εικόνα 20: Μέθοδος επικάλυψης με περιστροφή <sup>33</sup> .....	54
Εικόνα 21: Τεχνική επικάλυψης με εμβάπτιση <sup>34</sup> .....	54
Εικόνα 22: Τεχνική επικάλυψης με εμβάπτιση εξαρτώμενη από γωνία <sup>35</sup> .....	55
Εικόνα 23: Σχηματική απεικόνιση μορίων α) Κρυστάλλου πυριτίου β)η-τυπου νόθευσης γ)ρ- τύπου νόθευσης .....	58
Εικόνα 24: Επιφανειακή μορφολογία υμενίων ZnO, πριν και μετά την νόθευση με άζωτο με τη μέθοδο sol gel <sup>26</sup> .....	60
Εικόνα 25: Κάθετη τομή TEM υμενίων N-ZnO που παράχθηκαν με ιοντοβολή <sup>42</sup> .....	60
Εικόνα 26 α) φωταύγεια δείγματος ZnO πριν και μετά την νόθευση β) μικροσωλήνες ZnO/ N- ZnO .....	61
Εικόνα 27: α) Εικόνα TEM διατομής και αναλογία περιεχομένου Zn/O σε διαφορετικές περιοχές για το φιλμ που οξειδώθηκε στους 400 °C για 60 λεπτά. β)SEM μορφολογία της ταινίας. c) Εικόνα HRTEM διατομής για το φιλμ που οξειδώθηκε στους 400 °C για 60 λεπτά <sup>45</sup> .....	61
Εικόνα 28: Εικόνα SEM των συσσωματωμάτων Na-ZnO <sup>47</sup> .....	63

Εικόνα 29: Εικόνες SEM λεπτών υμενίων Na-ZnO <sup>49</sup> .....	64
Εικόνα 30: Φιαλίδια με sol gel ZnO κατά την θέρμανση σε hot plate.....	67
Εικόνα 31: : Μονομερές πολυ-οξυδιφαινυλεν-πυρομελλιτιμιδη, Kapton® <sup>50</sup> .....	68
Εικόνα 32: Φύλλα Kapton® <sup>52</sup> .....	69
Εικόνα 33: Περιστροφικός επιστρωτής (spin coater) που χρησιμοποιήθηκε .....	70
Εικόνα 34: Εργαστηριακός πάγκος κατά την επιστρωση των υμενίων με νόθευση Na.....	71
Εικόνα 35: Δειγματοφορέας PCB με επιστρωμένο υμένιο .....	72
Εικόνα 36: Διάταξη οριζόντιας επαφής-διαχωρισμού.....	74
Εικόνα 37: Ο παλμογράφος InfiniiVision DSO7104A (Agilent Technologies) σε λειτουργία ..	75
Εικόνα 38: Διάγραμμα απόστασης-τριβοηλεκτρικού σήματος .....	76
Εικόνα 39: Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου μετρήσεων <sup>53</sup> .....	78
Εικόνα 40: Συνδεσμολογία κυκλώματος διαιρέτη τάσης μετά τις επιπλέον γειώσεις που χρησιμοποιήθηκε .....	80
Εικόνα 41: Το κύκλωμα διαμπέδησης.....	81
Εικόνα 42: Συνδεσμολογία κυκλώματος transimpedance με επιπλέον γειώσεις που χρησιμοποιήθηκε .....	81

Εικόνα 43: Η διάταξη κάθετης επαφής διαχωρισμού .....	83
Εικόνα 44: Σχηματική απεικόνιση κυκλώματος συλλογής ενέργειας: τριβογεννήτρια (TENG), κύκλωμα γέφυρας ανορθωτή, πυκνωτής αποθήκευσης, ηλεκτρόμετρο Keithley 617. ....	84
Εικόνα 45: Ηλεκτρόμετρο Keithley 617.....	85
Εικόνα 46: Τάση εξόδου συναρτήσει χρόνου α) Τάση peak-to-peak και β) Στιγμιαίο σήμα τάσης για TENG με επιφάνεια ανόθευτου ZnO .....	86
Εικόνα 47: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για TENGs με επιφάνεια ανόθευτου ZnO .....	87
Εικόνα 48: α) Τάση Ανοιχτοκύκλωσης (Voc) και β) Ρεύμα Βραχυκύκλωσης, συναρτήσει αντίστασης για TENGs με ανόθευτο ZnO.....	88
Εικόνα 49: Μέτρηση μέγιστης ισχύς εξόδου ( $P_L$ ) συναρτήσει εξωτερικής αντίστασης για καθαρό ZnO.....	89
Εικόνα 50: Τάση εξόδου συναρτήσει χρόνου α) Στιγμιαίο σήμα τάσης και β) Τάση peak-to-peak για μέτρηση επαναληψιμότητας TENG σταθερού πάχους υμενίου (L10) με επιφάνεια ανόθευτου ZnO .....	90
Εικόνα 51: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για μέτρηση επαναληψιμότητας TENG σταθερού πάχους υμενίου (L10) με επιφάνεια ανόθευτου ZnO	90
Εικόνα 52: Τάση εξόδου συναρτήσει χρόνου α) Τάση peak-to-peak και β) Στιγμιαίο σήμα τάσης για TENG με επιφάνεια 5% N-ZnO.....	92
Εικόνα 53: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για TENGs με επιφάνεια 5%N-ZnO .....	93

Εικόνα 54: α) Τάση Ανοιχτοκύκλωσης (Voc) και β) Ρεύμα Βραχυκύκλωσης, συναρτήσει αντίστασης για TENGs με 5% N-ZnO .....	94
Εικόνα 55: Μέτρηση μέγιστης ισχύς εξόδου ( $P_L$ ) συναρτήσει εξωτερικής αντίστασης για 5%N-ZnO.....	95
Εικόνα 56: Τάση εξόδου συναρτήσει χρόνου α) Τάση peak-to-peak και β) Στιγμιαίο σήμα τάσης για TENG με επιφάνεια 20% N-ZnO .....	96
Εικόνα 57: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για TENGs με επιφάνεια 20%N-ZnO .....	97
Εικόνα 58: α) Τάση Ανοιχτοκύκλωσης (Voc) και β) Ρεύμα Βραχυκύκλωσης, συναρτήσει αντίστασης για TENGs με 20% N-ZnO .....	98
Εικόνα 59: Μέτρηση μέγιστης ισχύς εξόδου ( $P_L$ ) συναρτήσει εξωτερικής αντίστασης για 20%N-ZnO.....	98
Εικόνα 60: Τάση εξόδου συναρτήσει χρόνου α) Τάση peak-to-peak και β) Στιγμιαίο σήμα τάσης για TENG με επιφάνεια 0% Na-ZnO.....	101
Εικόνα 61: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για TENGs με επιφάνεια 0%Na-ZnO .....	101
Εικόνα 62: Τάση εξόδου συναρτήσει χρόνου α) Τάση peak-to-peak και β) Στιγμιαίο σήμα τάσης για TENG με επιφάνεια 2,5% Na-ZnO.....	102
Εικόνα 63: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για TENGs με επιφάνεια 2,5%Na-ZnO.....	103

Εικόνα 64: Σχηματική απεικόνιση της τριβοηλεκτρικής γεννήτριας σε λειτουργία επαφής-διαχωρισμού. <sup>4</sup> .....	106
Εικόνα 65: Τάση εξόδου peak-to-peak συναρτήσει χρόνου για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20% .....	108
Εικόνα 66: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20% .....	109
Εικόνα 67: Τάση Ανοιχτοκύκλωσης (Voc) συναρτήσει αντίστασης για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20% .....	109
Εικόνα 68: Ρεύμα Βραχυκύκλωσης Isc συναρτήσει αντίστασης για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20% .....	110
Εικόνα 69: Μέτρηση μέγιστης ισχύς εξόδου ( $P_L$ ) συναρτήσει εξωτερικής αντίστασης για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20%.....	111
Εικόνα 70: Συγκριτικό διάγραμμα τιμών $P_{max}$ και $P_{max}$ ανα μονάδα επιφάνειας για τριβογεννήτριες N-ZnO με νόθευση 0, 5 και 20%.....	111



# 1. Τριβοηλεκτρισμός και συλλογή ενέργειας

## 1.1 Αναγκαιότητα συλλογής ενέργειας

Ως συλλογή ενέργειας (energy harvesting) αναφέρεται η διαδικασία συγκέντρωσης ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας από ειδήλλως ανεκμετάλλευτες πηγές στο περιβάλλον. Σε αντίθεση με τις παραδοσιακές πηγές ηλεκτρικής ενέργειας δεν απαιτεί εξαντλήσιμους πόρους αλλά χρησιμοποιεί τις κύριες περιβαλλοντικές πηγές ενέργειας όπως η μηχανική, η θερμική, η ενέργεια ακτινοβολίας κ.α.<sup>1</sup>

Η ενέργεια είναι απαραίτητη για την λειτουργία όλων των δραστηριοτήτων ενός αναπτυγμένου ή αναπτυσσόμενου κράτους. Υπολογίζεται ότι η βιομηχανική ενέργεια αποτελεί περί το 45-50% της συνολικής εμπορικής κατανάλωσης ενέργειας ενός αναπτυσσόμενου κράτους. Το μεγαλύτερο ποσοστό της εμπορικά καταναλωμένης ενέργειας προέρχεται από μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στην φύση, ενώ τόσο η παραγωγή όσο και η κατανάλωση αυτής έχει ως απότοκο την σταδιακή υποβάθμιση του περιβάλλοντος και της ποιότητας ζωής των πολιτών. Την παρούσα περίοδο, το 80% της παγκόσμιας ενέργειας προς χρήση προέρχεται από μη ανανεώσιμες ρυπογόνες πηγές ενέργειας όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Προβλέπεται ότι εάν το ισχύων παγκόσμιο πρότυπο κατανάλωσης ενέργειας συνεχιστεί, τότε η απαίτηση για ενέργεια θα αυξηθεί κατά 50% έως το 2030, έχοντας καταστρεπτικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την παγκόσμια υγεία και οικονομία.<sup>2</sup> Επομένως, η συλλογή ενέργειας από ανανεώσιμες, «καθαρές» πηγές αποτελεί επιτακτική ανάγκη για την μελλοντική εξέλιξη της κοινωνίας.

Την ίδια στιγμή, έκδηλη είναι η έκρηξη στην παραγωγή φορητών ηλεκτρονικών συσκευών που επιτάσσουν την δημιουργία αποθηκών ενέργειας εντός της ίδιας της συσκευής. Η παγκόσμια τάση για σμίκρυνση, φορητότητα και λειτουργικότητα των συσκευών έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη μικροηλεκτρομηχανικών συστημάτων (microelectromechanical systems – MEMS) και αισθητήρων με ποικίλες λειτουργίες, συμπαγές μέγεθος και χαμηλές απαιτήσεις κατανάλωσης ενέργειας<sup>3</sup>. Οι συμβατικές μπαταρίες που χρησιμοποιούνται για την τροφοδότηση των ηλεκτρονικών συσκευών είναι ασύμφωρες οικονομικά, αφού

απαιτούν συνεχή αντικατάσταση με εξάντληση των φυσικών πόρων και απασχόληση ανθρωπίνου δυναμικού, όσο και περιβαλλοντικά, λόγω των εξορύξεων βλαβερών ουσιών που είναι απαραίτητες για την λειτουργία τους ( πχ. Λίθιο, Κοβάλτιο κ.α.), της αδυναμίας επαρκούς ανακύκλωσης αυτών και της τεράστιας συσσώρευσης τοξικών απορριμμάτων που καταστρέφουν τους υδροφόρους ορίζοντες. <sup>4</sup> Οι μηχανισμοί συλλογής ενέργειας τείνουν να αντικαταστήσουν τις συμβατικές μπαταρίες καθώς προσφέρουν ανεξάρτητη αποκεντρωμένη πηγή ενέργειας, που καλύπτει ιδανικά τις μειωμένες ενεργειακές απαιτήσεις των MEMS χωρίς περιττή απώλεια ενέργειας και αντισταθμίζοντας το κόστος παροχής.<sup>1</sup>

Ταυτόχρονα, η εντυπωσιακή διάνθηση πληθώρας ασύρματων τεχνολογιών επικοινωνίας και η αλματώδης παραγωγή αισθητήρων που έχουν τη δυνατότητα να συνδέονται μεταξύ τους και να ανταλλάσσουν δεδομένα κάθε στιγμή, επιφέρουν την εποχή του «Διαδικτύου των Πραγμάτων» («Internet of Things» - IoT ) σε συνδυασμό με τις «έξυπνες» πόλεις. Όλοι αυτοί οι παράγοντες καθιστούν επιτακτική την ανάγκη για ανάπτυξη νέων, πιο παραγωγικών μέθοδο συλλογής ενέργειας, από καθημερινές πηγές.



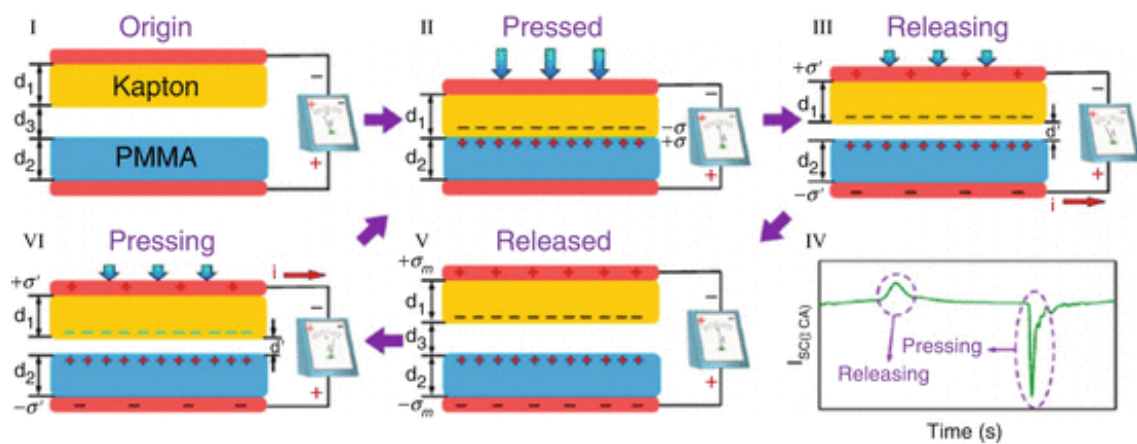
## 1.2 Μέθοδοι Συλλογής Ενέργειας

Είναι γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος της συμβατικής ενέργειας που χρησιμοποιούμε και παράγουμε στην καθημερινότητα μας χάνεται, λόγω υπανεπτυγμένων συστημάτων συλλογής και μεταποίησης της ενέργειας αυτής. Η συλλογή ενέργειας αποτελεί βιώσιμη προσέγγιση για την τροφοδοσία ηλεκτρονικών συσκευών, εξαλείφοντας την ανάγκη για συμβατικές μπαταρίες και μειώνοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Παραδοσιακές πηγές συλλογής ενέργειας από το περιβάλλον αποτελούν οι ηλιακή, η θερμική/γεωθερμική, η αιολική και η υδροηλεκτρική. Η συλλογή ηλιακής ενέργειας περιλαμβάνει φωτοβολταϊκές διατάξεις για τη μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια. Αυτή η μέθοδος προσφέρει μια ανανεώσιμη και άφθονη πηγή ενέργειας, κατάλληλη για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από την τροφοδοσία οικιακών συσκευών έως μεγάλης κλίμακας ηλιακά πάρκα. Οι πρόσφατες εξελίξεις στα φωτοβολταϊκά υλικά και τα υβριδικά ηλιακά συστήματα έχουν βελτιώσει την απόδοση και την παραγωγή ενέργειας, καθιστώντας την ηλιακή ενέργεια ακρογωνιαίο λίθο της παραδοσιακής βιώσιμης παραγωγής ενέργειας.<sup>5</sup> Η συλλογή θερμικής ενέργειας αξιοποιεί το φαινόμενο Seebeck, όπου οι διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ των θερμοηλεκτρικών υλικών δημιουργούν ηλεκτρική τάση. Αυτή η τεχνική είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε περιβάλλοντα με σημαντικές θερμικές διαβαθμίσεις, όπως βιομηχανικές διεργασίες και γεωθερμικές πηγές. Επιπλέον, οι πυροηλεκτρικές νανογεννήτριες, οι οποίες χρησιμοποιούν τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, προσφέρουν ελπιδοφόρες λύσεις για ανάκτηση θερμότητας χαμηλής ποιότητας σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. Η συλλογή υδροηλεκτρικής ενέργειας μετατρέπει την κινητική ενέργεια του ρέοντος νερού σε ηλεκτρική ενέργεια, χρησιμοποιώντας τουρμπίνες και γεννήτριες. Ενώ τα παραδοσιακά υδροηλεκτρικά φράγματα είναι γνωστά, μικρής κλίμακας καινοτόμες προσεγγίσεις, όπως οι τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες (TENGs) και οι πιεζοηλεκτρικές συσκευές, αναπτύσσονται για να συλλαμβάνουν ενέργεια από τις κινήσεις του νερού σε ποτάμια, ρέματα, ακόμη και κύματα ωκεανού. Αυτές οι τεχνολογίες είναι ιδιαίτερα συμφέρουσες για απομακρυσμένες και εκτός δικτύου εφαρμογές, παρέχοντας μια συνεχή και αξιόπιστη πηγή ενέργειας. Μια πιο σύγχρονη προσέγγιση στην συλλογή μηχανικής ενέργειας περιλαμβάνει την χρήση διαφόρων μεθόδων μετατροπής της κινητικής ενέργειας από δονήσεις, κινήσεις και μηχανικές καταπονήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια. Συλλαμβάνεται ενέργεια από δονήσεις του

περιβάλλοντος, όπως αυτές που παράγονται από μηχανήματα, οχήματα και υποδομές. Το σύνολο των μεθόδων αυτών είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε βιομηχανικά και αστικά περιβάλλοντα, όπου υπάρχουν σταθεροί κραδασμοί. Μέσω διατάξεων που ονομάζονται νανογεννήτριες η συλλεγόμενη ενέργεια αποθηκεύεται, μετατρέπεται και μεγιστοποιείται για την τροφοδοσία μικροηλεκτρονικών συσκευών και αισθητήρων, συμβάλλοντας στην πρόοδο του Internet of Things (IoT) και άλλων έξυπνων τεχνολογιών. Τέτοιες συσκευές είναι οι πιεζοηλεκτρικές και οι τριβοηλεκτρικές (TEENG) νανογεννήτριες. Τα TEENG εκμεταλλεύονται το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο, όπου η επαφή και ο διαχωρισμός μεταξύ διαφορετικών υλικών δημιουργούν ηλεκτρικά φορτία. Αυτές οι συσκευές είναι ευέλικτες, ικανές να συλλέγουν ενέργεια από διάφορες μηχανικές κινήσεις, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και των περιβαλλοντικών δονήσεων. Βρίσκουν εφαρμογή σε αυτοτροφοδοτούμενους αισθητήρες, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και συστήματα παρακολούθησης περιβάλλοντος. Οι πιεζοηλεκτρικές νανογεννήτριες (PEENG) μετατρέπουν τη μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική χρησιμοποιώντας πιεζοηλεκτρικά υλικά. Αυτές οι συσκευές αξιοποιούν δονήσεις μικρής κλίμακας και μηχανικές παραμορφώσεις, καθιστώντας τις ιδανικές για την τροφοδοσία φορητών ηλεκτρονικών ειδών, ιατρικών εμφυτευμάτων και αισθητήρων. Η πρόοδος στην επιστήμη των υλικών έχει βελτιώσει σημαντικά την αποτελεσματικότητά τους και το πεδίο εφαρμογής τους στις τεχνολογίες συλλογής ενέργειας. Συμπερασματικά, η ενσωμάτωση μεθόδων τεχνικών συλλογής ενέργειας έχει τεράστιες δυνατότητες για τη δημιουργία αυτόνομων, βιώσιμων ενεργειακών συστημάτων. Οι πρόοδοι στην ηλιακή, θερμική, υδροηλεκτρική και μηχανική συλλογή ενέργειας ανοίγουν το δρόμο για καινοτόμες εφαρμογές σε πολλούς τομείς, μειώνοντας την εξάρτηση από συμβατικές πηγές ενέργειας και συμβάλλοντας σε ένα πιο πράσινο μέλλον.

### 1.3 Τριβοηλεκτρικό Φαινόμενο

Το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο είναι πιθανώς ένα από τα λίγα φαινόμενα που είναι γνωστά εδώ και χιλιάδες χρόνια, μάλιστα η πρώτη αναφορά σε αυτό γίνεται στην Αρχαία Ελλάδα από τον Θαλή τον Μιλήσιο, ο οποίος έτριψε μεταξύ τους γούνα ζώου και ήλεκτρο (κεχριμπάρι) και παρατήρησε ότι με το ήλεκτρο μπορούσε να σηκώσει κομμάτια άχρωων και σκόνης από απόσταση. Το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο είναι ένας τύπος ηλεκτρισμού μέσω επαφής που παρατηρείται όταν υλικά διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας έρχονται σε επαφή μεταξύ τους και στη συνέχεια διαχωρίζονται, με αποτέλεσμα τη μεταφορά φορτίων από το ένα υλικό στο άλλο. Αυτό οδηγεί στη συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου στην επιφάνεια των υλικών, με το ένα υλικό να φορτίζεται θετικά και το άλλο αρνητικά. Το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο είναι αποτέλεσμα της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο υλικών, η οποία καθορίζει την κατεύθυνση και το μέγεθος της μεταφοράς του φορτίου. <sup>6</sup> Παρόλο που αποτελεί ένα από τα πλέον καθημερινά φαινόμενα, ο μηχανισμός εξήγησης του βρίσκεται υπό μελέτη.

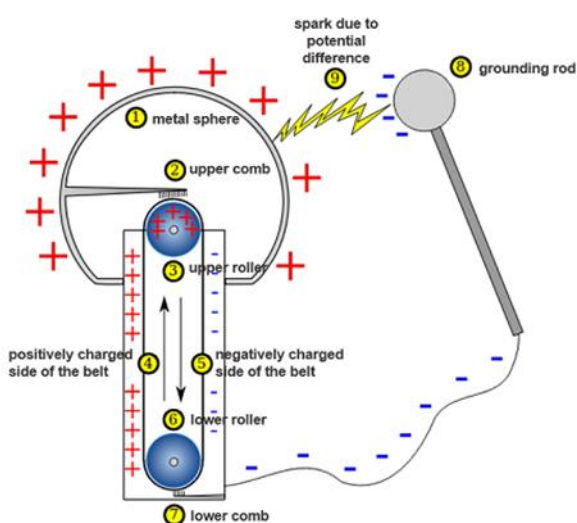


Εικόνα 1: Σχηματικό αναπαράστασης μηχανισμού τριβοηλεκτρικού φαινομένου <sup>4</sup>

Στην καθημερινότητα συναντάμε το φαινόμενο του τριβοηλεκτρισμού μέσω του μηχανισμού της τριβής. Εκδηλώνεται ως στατικός ηλεκτρισμός, δηλαδή συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου στην επιφάνεια ενός υλικού. Παρουσιάζεται όταν ηλεκτρόνια μεταφέρονται μεταξύ υλικών μέσω ηλεκτρισμού επαφής ο οποίος οδηγεί σε σχηματισμό

ηλεκτρικού φορτίου. Το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο μπορεί επίσης να προκληθεί από άλλους τύπους επαφής και διαχωρισμού, όπως η πίεση και η κάμψη. Η φόρτιση των επιφανειών, η πολικότητα που θα αναπτύξουν και η ισχύς τους, διαφέρει ανάλογα με το είδος του υλικού, την τραχύτητα της επιφάνειάς του, τη θερμοκρασία και άλλα.

Οι πρώτες συσκευές που εκμεταλλεύτηκαν το φαινόμενο του τριβοηλεκτρισμού ήταν η Μηχανή Wimshurt και η γεννήτρια Van De Graaf.



Εικόνα 2: Η γεννήτρια Van De Graaf και ο μηχανισμός λειτουργίας της.<sup>4</sup>

Η γεννήτρια Van De Graaf αποτελείται βασικά από έναν ηλεκτρικό κινητήρα που κινεί έναν ελαστικό μάντα ο οποίος με τη σειρά του κινεί μονωμένες τροχαλίες. Η θετική και η αρνητική φόρτιση που δημιουργούνται συλλέγονται από τα χτένια που βρίσκονται στην κάτω και στην πάνω τροχαλία. Στιλβωμένη μεταλλική μπάλα περιβάλλει την επάνω τροχαλία συλλογής και συσσωρεύει το φορτίο στη σφαίρα. Η σφαίρα είναι τοποθετημένη σε μια κυλινδρική μονωτική βάση που στηρίζει το σύστημα της τροχαλίας. Η συσκευή μπορεί να παράξει δυναμικό πολλών kVolt αλλά όχι ηλεκτρική ενέργεια σε χρησιμοποιήσιμη μορφή. Η εφαρμογή της περιορίζεται σε επιστημονικές επιδείξεις όπως ηλεκτροστατική έλξη, απλή επιτάχυνση σωματιδίων κλπ<sup>4</sup>

### 1.3.1 Τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες

Η πρώτη τριβοηλεκτρική νανογεννήτρια (triboelectric nanogenerator, TENG) αναπτύχθηκε από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή Zhong Lin Wang στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Γεωργίας (ΗΠΑ), το 2012. Αποτέλεσε ένα σύστημα συλλογής και μετατροπής της μηχανικής ενέργειας μικρής κλίμακας σε ηλεκτρική ενέργεια, από την εκμετάλλευση του τριβοηλεκτρικού φαινομένου. Μηχανικές κινήσεις όπως περιστροφικές κινήσεις, κινήσεις του αέρα, κραδασμοί, δονήσεις επιβάλλουν την στιγμιαία επαφή ή τριβή και απομάκρυνση δύο επιφανειών και την εμφάνιση τριβοηλεκτρικών φορτίων ως αποτέλεσμα του τριβοηλεκτρικού φαινομένου και της ηλεκτροστατικής επαγωγής.

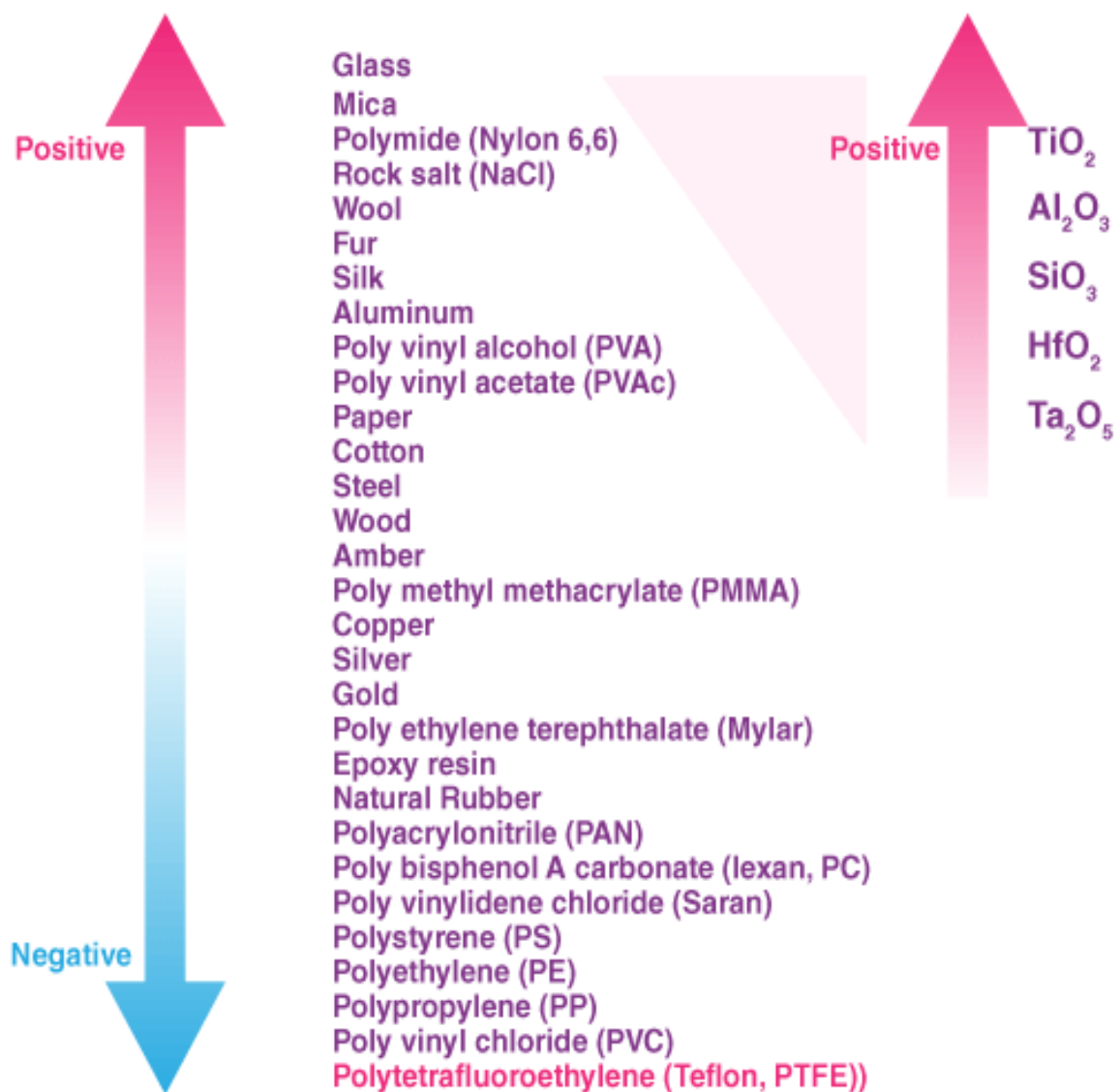
Οι τριβογεννήτριες λειτουργούν με βάση το συνδυασμό ηλεκτροστατικής επαγωγής και ηλεκτρικής επαφής. Η κύρια διεργασία που μετατρέπει τη μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια είναι η ηλεκτροστατική επαγωγή, η οποία παράγει επίσης στατικά πολωμένα φορτία όταν συμβαίνει ηλεκτρική επαφή. Συμπεραίνουμε ότι οι τριβογεννήτριες εμφανίζουν εγγενώς συμπεριφορά πυκνωτή καθώς η ηλεκτροστατική επαγωγή είναι χαρακτηριστικό φαινόμενο ενός πυκνωτή. Τα φορτία μεταφέρονται από το ένα υλικό στο άλλο για να εξισορροπηθεί το ηλεκτροχημικό τους δυναμικό όταν δύο διαφορετικά υλικά έρχονται σε επαφή. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως πρόσφυση και συμβαίνει όταν συγκεκριμένα τμήματα των δύο επιφανειών σχηματίζουν μια χημική σύνδεση. Τα μεταφερόμενα φορτία μπορεί να αποτελούνται από μόρια, ιόντα ή ηλεκτρόνια. Καθώς τα συνδεδεμένα άτομα διαχωρίζονται, μερικά από αυτά διατηρούν την περίσσεια των ηλεκτρονίων τους, ενώ άλλα τείνουν να τα αποβάλλουν, γεγονός που θα μπορούσε να οδηγήσει σε φορτία τριβής στις επιφάνειες. Η κίνηση των ηλεκτρονίων προς το ηλεκτρόδιο για την εξισορρόπηση της αυξανόμενης διαφοράς δυναμικού διευκολύνεται από την παρουσία τριβοηλεκτρικών φορτίων στις διηλεκτρικές επιφάνειες. Οι τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες (triboelectric nanogeneratos – TENGs) έχουν αποτελέσει αντικείμενο εντατικής μελέτης που ως κύριο σκοπό έχει την βελτίωση της αποδοτικότητας και της ανθεκτικότητας καθώς και την ένταξή τους σε καθημερινές σύγχρονες εφαρμογές όπως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για μικρές ηλεκτρονικές συσκευές, η ανάπτυξης αισθητήρων και η δημιουργία αυτοτροφοδοτούμενων συστημάτων με χρήση μηχανικών κινήσεων.

### 1.3.2 Τριβοηλεκτρική σειρά υλικών

Η τριβοηλεκτρική σειρά χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη και την κατανόηση της συμπεριφοράς των υλικών, όταν έρχονται σε επαφή και διαχωρίζονται και αποτελεί σημαντική έννοια στον τομέα των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών. Ως τριβοηλεκτρική σειρά ορίζεται ένας κατάλογος υλικών που κατατάσσονται σύμφωνα με τις τριβοηλεκτρικές τους ιδιότητες, δηλαδή την ικανότητα τους να φορτίζονται ηλεκτρικά μέσω της διαδικασίας του τριβοηλεκτρισμού. Η μεταφορά ηλεκτρονίων από τη μια επιφάνεια στην άλλη, σε σχέση με τα διάφορα υλικά που επιλέγονται για να εκμεταλλευτούμε το φαινόμενο του τριβοηλεκτρισμού, εξαρτάται από την ηλεκτρική τους πολικότητα. Ανάλογα με το πόσο θετικά ή αρνητικά φορτισμένα είναι, τα υλικά κατατάσσονται, δηλαδή καθορίζεται ποιο υλικό τείνει να φορτιστεί αρνητικά και ποιο θετικά, με βάση την τάση τους να δέχονται ή να απορρίπτουν ηλεκτρόνια.

Ορισμένα υλικά έχουν μια ισχυρότερη τάση να συγκρατούν ηλεκτρόνια από άλλα, όπως υπάρχουν και υλικά που φαίνεται να απωθούν τα ηλεκτρόνια πιο εύκολα. Λόγω της πολυπλοκότητας των πειραμάτων που περιλαμβάνουν ελεγχόμενη φόρτωση υλικών, πρέπει να εξετάζονται προσεκτικά τα αποτελέσματα για τον προσδιορισμό της ταξινόμησης ενός υλικού στην τριβοηλεκτρική σειρά. Το γεγονός αυτό προκύπτει από την πληθώρα παραγόντων και συνθηκών που επηρεάζουν την τάση ενός υλικού να φορτίζεται.

Η επιλογή των υλικών σύμφωνα με την τριβοηλεκτρική σειρά είναι σχετική καθώς οι τριβοηλεκτρικές επιφάνειες τροποποιούνται με διάφορους τρόπους για να επιτευχθεί η βέλτιστη απόδοση. Η χημική και επιφανειακή δομή των υλικών των τριβοηλεκτρικών επιφανειών είναι σημαντικός παράγοντας για τον προσδιορισμό της διαφοράς δυναμικού που αναπτύσσεται, της διηλεκτρικής σταθεράς των υλικών και συνεπώς της ηλεκτροστατικής επαγωγής.



Εικόνα 3: Τριβηλεκτρική σειράς για μια ποικιλία υλικών

## 1.4 Θεωρητικό Μοντέλο Λειτουργίας Τριβογεννητριών

Τα δύο βασικότερα φαινόμενα που περιγράφουν την αρχή λειτουργίας των TENG είναι ο ηλεκτρισμός επαφής και η ηλεκτροστατική επαγωγή. Πιο συγκεκριμένα, ο ηλεκτρισμός επαφής είναι η διαδικασία κατά την οποία μεταφέρεται ηλεκτρικό φορτίο μεταξύ δύο υλικών (tribopairs) που βρίσκονται σε επαφή ή τρίβονται μεταξύ τους, ενώ η ηλεκτροστατική επαγωγή αναφέρεται στον κύριο μηχανισμό μετατροπής της μηχανικής σε ηλεκτρική ενέργεια. Όπως προαναφέρθηκε το θεμελιώδες φαινόμενο στο οποίο οφείλεται η λειτουργία των TENG είναι η ανάπτυξη τριβοηλεκτρικών φορτίων μεταξύ των επιφανειών που έρχονται σε επαφή, καθώς στα τριβοηλεκτρικά φορτία οφείλεται η μεταφορά των ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια, που βρίσκονται προσκολλημένα στις επιφάνειες, ώστε να ισορροπηθεί η αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού.

Όταν αναλύουμε μέσω μαθηματικών το πώς δημιουργείται η διαφορά δυναμικού σε κάθε μορφή τριβοηλεκτρικής νανογεννήτριας, καταλήγουμε σε μία βασική εξίσωση:

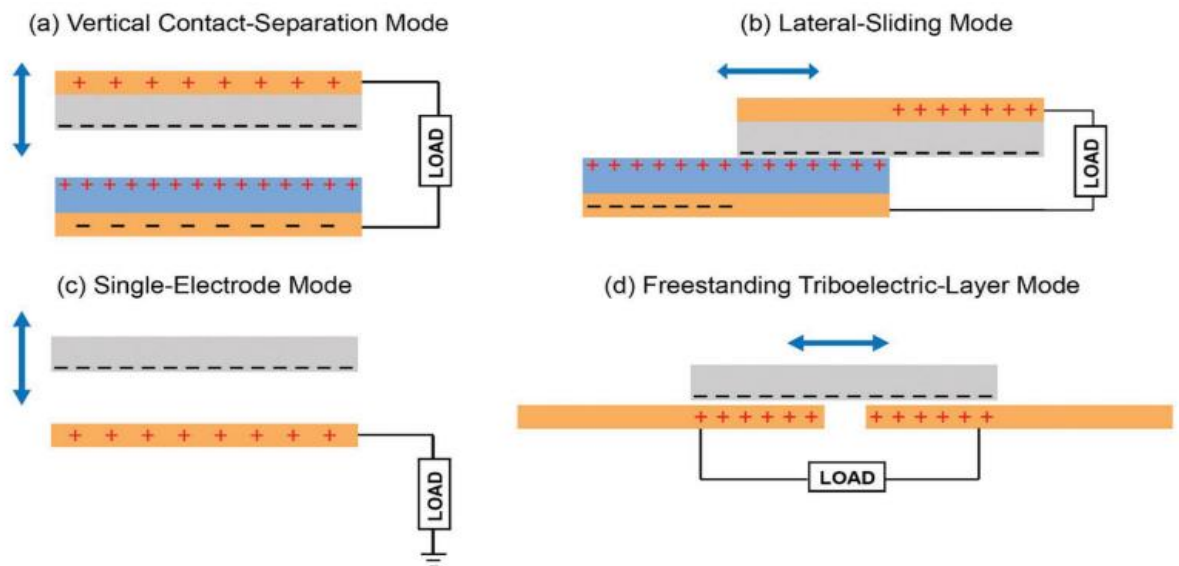
$$V = \frac{|Q|}{C(x)} + V_{oc}(x)$$

Το μέγεθος  $|Q|$  αναφέρεται στα προκύπτοντα θετικά και αρνητικά φορτία στις επιφάνειες των διαφορετικών υλικών μετά την απομάκρυνσή τους μεταξύ τους. Ο όρος  $C$  χαρακτηρίζει την χωρητικότητα ανάμεσα στα ηλεκτρόδια όταν συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων, ενώ το  $V_{oc}$  είναι η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού που προκύπτει από τα τριβοηλεκτρικά φορτία. Αυτά τα μεγέθη είναι συναρτήσει της απόστασης  $x$  μεταξύ των υλικών, καθώς αυτή μεταβάλλεται.

Οι βασικοί τρόποι λειτουργία των TENG, χωρίζονται βάση της σχετικής κίνησης των επιφανειών, και διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες, την λειτουργία κάθετης επαφής – διαχωρισμού (Vertical Contact – Separation Mode) η οποία και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία και θα αναλυθεί εκτενώς, την λειτουργία πλευρικού τρόπου ολίσθησης (Lateral Sliding Mode), την λειτουργία μονού ηλεκτροδίου (Single Electrode Mode) και την



Λειτουργία ελεύθερων τριβοηλεκτρικών στρωμάτων (Freestanding triboelectric-layer Mode).

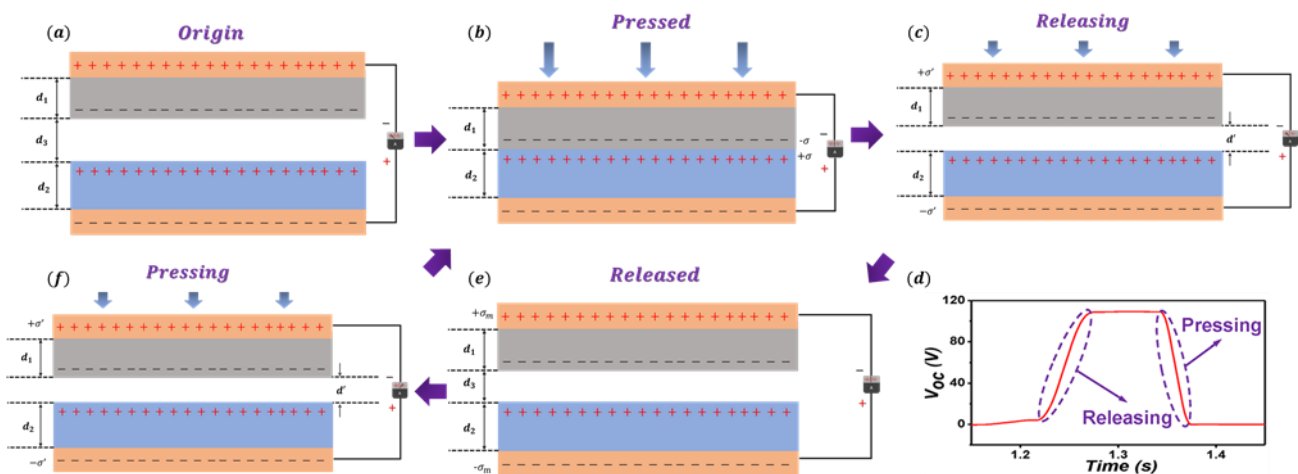


Εικόνα 4: Απεικόνιση των τεσσάρων βασικών τρόπων λειτουργίας των TENG, βάση της σχετικής κίνησης των επιφανειών

### 1.4.1 Λειτουργία κάθετης επαφής-διαχωρισμού

Οι διηλεκτρικές επιφάνειες της δομής της τριβογεννήτριας είναι στραμμένες η μία απέναντι από την άλλη και στην εξωτερική επιφάνεια τους εναποτίθενται ηλεκτρόδια. Η μηχανική δύναμη που ενεργοποιεί το φαινόμενο, ασκείται στον κάθετο άξονα και έτσι τα δύο υλικά έρχονται σε επαφή. Η επαφή των δύο υλικών οδηγεί στην συσσώρευση αντίθετου φορτίου στις επιφάνειες και η απομάκρυνση των επιφανειών είναι η αιτία εμφάνισης της διαφοράς δυναμικού. Ως αποτέλεσμα, υπάρχει ροή ελεύθερων ηλεκτρονίων μέσω των ηλεκτροδίων από την μία επιφάνεια στην άλλη, ώστε να εξισορροπηθεί το ηλεκτροστατικό πεδίο.<sup>7</sup> Στις εικόνες 5 και 6 παρουσιάζεται η λειτουργία μιας

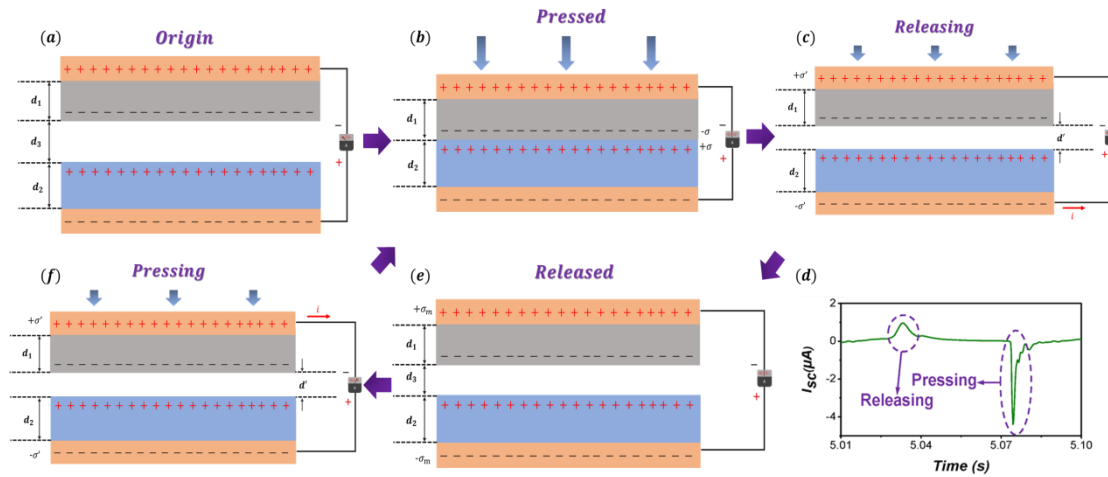
τριβηλεκτρικής γανογεννήτριας με διάταξη κατακόρυφης επαφής-διαχωρισμού για τις περιπτώσεις ανοιχτού κυκλώματος και βραχυκυκλώματος αντίστοιχα. Στην αρχική θέση (α) τα δύο διηλεκτρικά βρίσκονται σε απόσταση μεταξύ τους και επομένως είναι αφόρτιστα και δεν υπάρχει διαφορά δυναμικού. Μια κάθετη εξωτερική δύναμη τους αναγκάζει να έρθουν σε κάθετη επαφή. Στη συνέχεια, και σύμφωνα με τον πίνακα τριβηλεκτρικών σειρών, το ένα διηλεκτρικό θα αποκτήσει θετικό επιφανειακό φορτίο και το άλλο αρνητικό. Λόγω των μονωτικών ιδιοτήτων των διηλεκτρικών, το επιφανειακό φορτίο που αναπτύσσεται θα είναι ομοιόμορφο σε ολόκληρη την περιοχή τους.<sup>8</sup> Επίσης, τα διηλεκτρικά στο σύνολό τους έχουν την ικανότητα, όταν φορτίζονται, να διατηρούν το επιφανειακό τους φορτίο για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα.



Εικόνα 5: Αρχή λειτουργίας της γεννήτριας σε λειτουργία κατακόρυφης επαφής-διαχωρισμού (Τάση ανοιχτού κυκλώματος)<sup>9</sup>

Επειδή η φόρτιση λαμβάνει χώρα μόνο στην επιφάνεια τριβής των διηλεκτρικών και επειδή τα αναπτυσσόμενα φορτία είναι ίσα και αντίθετα, δεν προκύπτει διαφορά δυναμικού όσο τα διηλεκτρικά βρίσκονται σε πλήρη επαφή. Με τον διαχωρισμό των επιφανειών, η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων εμφανίζεται επίσης υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Η τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$  θα συνεχίσει να αυξάνεται μέχρι τα ζεύγη να επιστρέψουν στην αρχική θέση αφαίρεσης. Η αντίσταση του πολύμετρου στο οποίο είναι συνδεδεμένη η συσκευή πρέπει να είναι άπειρη, ώστε να μην παρατηρείται πτώση

τάσης. Η διαφορά δυναμικού θα μειωθεί όταν οι διηλεκτρικές επιφάνειες έρθουν αμέσως σε επαφή μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τον μηδενισμό της σε πλήρη επαφή.

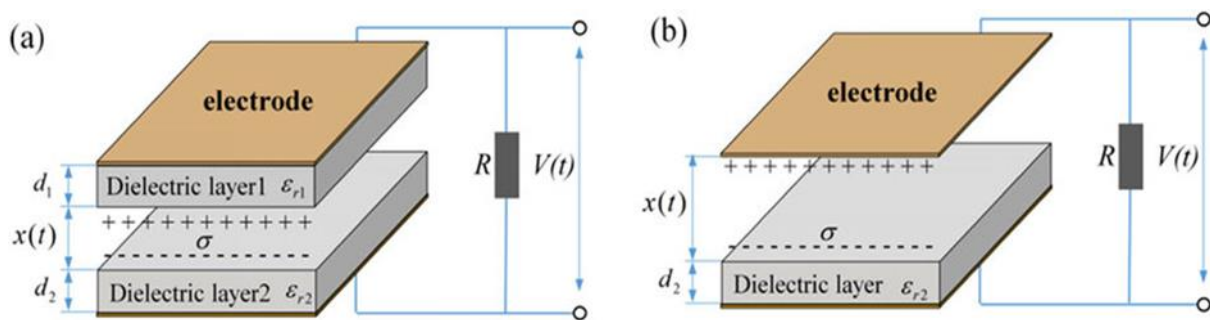


Εικόνα 6: Αρχή λειτουργίας της γεννήτριας σε λειτουργία κατακόρυφης επαφής-διαχωρισμού (ρεύμα βραχυκυκλώματος)<sup>9</sup>

Στην περίπτωση βραχυκυκλώματος των δύο ηλεκτροδίων, η κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στην κατάσταση διαφοράς δυναμικού θα παρατηρηθεί στην πρώτη αφαίρεση και η αντίθετη κίνηση των ηλεκτρονίων στην επανεπαφή τους. Όταν συμβεί πλήρης επαφή των διηλεκτρικών, τα επαγόμενα φορτία στα ηλεκτρόδια εξουδετερώνονται. Η πιο σημαντική θεωρητική εξίσωση για την εξήγηση της παραγωγής ενέργειας σε πραγματικό χρόνο μιας τριβογεννήτριας, είναι η σχέση μεταξύ της απόστασης διαχωρισμού  $x$  μεταξύ των δύο τριβοηλεκτρικά φορτισμένων στρωμάτων, της τάσης  $V$  μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και της ποσότητας μεταφερόμενου φορτίου  $Q$  μεταξύ τους<sup>8</sup>. Αυτή η σχέση είναι γνωστή ως σχέση  $V-Q-x$ . Ανάλογα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τα τριβοηλεκτρικά ζεύγη, η τριβογεννήτρια λειτουργίας επαφής χωρίζεται κυρίως σε δύο κατηγορίες: διηλεκτρικού προς διηλεκτρικό και αγωγού προς διηλεκτρικό.

Στην εικόνα [7] φαίνονται δύο διηλεκτρικά με πάχος  $d_1$  και  $d_2$  και σχετική διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_{r1}$  και  $\epsilon_{r2}$  αντίστοιχα βρίσκονται το ένα απέναντι από το άλλο. Στις εξωτερικές πλευρές τους έχουν εναποτεθεί μεταλλικές στρώσεις ως ηλεκτρόδια. Η απόσταση  $x$  μεταξύ

τους μεταβάλλεται από την επίδραση εξωτερικής δύναμης. Οι εσωτερικές τους πλευρές, μετά την επαφή, αναπτύσσουν ίσα και αντίθετα επιφανειακά φορτία  $\sigma$ . Επειδή είναι μονωτές, αυτά τα τριβοηλεκτρικά φορτία θα κατανεμηθούν ομοιόμορφα στην επιφάνειά τους. Η αφαίρεσή τους, πχ. με αύξηση του  $x$ , θα δημιουργήσει την παρατηρούμενη διαφορά δυναμικού και θα εξαναγκάσει την κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων των ηλεκτροδίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόδια να αποκτούν φορτίο το οποίο συμβολίζεται με  $Q$ .



Εικόνα 7: Βασική δομή και μοντέλο τριβογεννήτριας λειτουργίας επαφής: (α) TENG λειτουργίας επαφής διηλεκτρικού προς διηλεκτρικό. (β) TENG λειτουργίας επαφής αγωγού προς διηλεκτρικό<sup>10</sup>

Η στιγμιαία φόρτιση κάθε ηλεκτροδίου είναι  $+Q$  και  $-Q$  αντίστοιχα. Η σχέση μεταξύ της τάσης  $V$  των ηλεκτροδίων, του επαγόμενου φορτίου  $Q$  και του διαχωρισμού  $x$  μεταξύ των διηλεκτρικών μπορεί να εξηγήσει πώς λειτουργεί η τριβογεννήτρια. Θεωρούμε ότι τα ηλεκτρόδια έχουν άπειρη διάσταση (το μέγεθός τους  $S$  είναι σημαντικά μεγαλύτερο από την απόσταση μεταξύ τους), πάντα σύμφωνα με την πειραματική προσέγγιση. Λόγω αυτού θεωρούμε ότι υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή φορτίων στα ηλεκτρόδια. Όπως ένας πυκνωτής, το ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των διηλεκτρικών και του διακένου αέρα θα περιλαμβάνει επίσης ένα εξάρτημα του οποίου η διεύθυνση είναι κάθετη στην επιφάνεια.<sup>4</sup>

Το θεώρημα του Gauss υπονοεί ότι οι ακόλουθες σχέσεις καθορίζουν το ηλεκτρικό πεδίο σε οποιοδήποτε δεδομένο σημείο:

$$\text{Για το διηλεκτρικό 1:} \quad E_1 = -\frac{Q}{S\varepsilon_0\varepsilon_{r1}} \quad (1)$$

$$\text{Για το διάκενο αέρα} \quad E_{air} = \frac{-\frac{Q}{S} + \sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (2)$$

$$\text{Για το διηλεκτρικό 2:} \quad E_2 = -\frac{Q}{S\varepsilon_0\varepsilon_{r2}} \quad (3)$$

Η τάση ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια δίνεται από την σχέση:

$$V = E_1 d_1 + E_2 d_2 + E_{air} x \quad (4)$$

Η V-Q-x σχέση για την τριβογεννήτρια διηλεκτρικού με διηλεκτρικό και λειτουργία κάθετης επαφής- διαχωρισμού προκύπτει ως:

$$V = -\frac{Q}{S\varepsilon_0} \left( \frac{d_1}{\varepsilon_{r1}} + \frac{d_2}{\varepsilon_{r2}} + x(t) \right) + \frac{\sigma x(t)}{\varepsilon_0} \quad (5)$$

Η ενεργός σταθερά πάχους  $d_0$  :

$$d_0 = \frac{d_1}{\varepsilon_{r1}} + \frac{d_2}{\varepsilon_{r2}} \quad (6)$$

Άρα η V-Q-x μεταβάλλεται ως:

$$V = -\frac{Q}{S\varepsilon_0} (d_0 + x(t)) + \frac{\sigma x(t)}{\varepsilon_0} \quad (7)$$

Ακολουθούν οι σχέσεις που περιγράφουν τις χαρακτηριστικές παραμέτρους των τριβογεννητριών:

Τάση Ανοιχτοκύκλωσης  $V_{oc} = \frac{\sigma x(t)}{\varepsilon_0}$  (8)

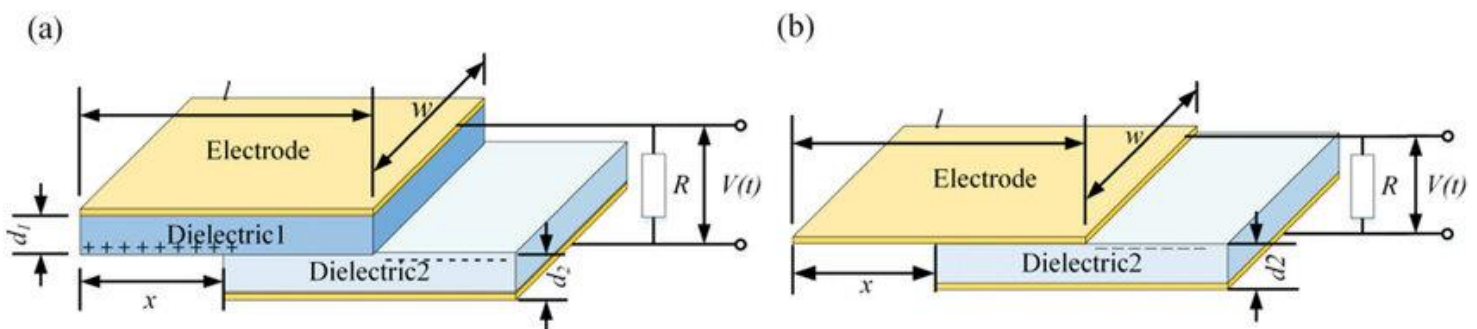
Επαγόμενο φορτίο σε βραχυκύκλωση  $Q_{sc} = \frac{S\sigma x(t)}{d_0 + x(t)}$  (9)

Ρεύμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc} = \frac{S\sigma d_0 v(t)}{(d_0 + x(t))^2}$  (10)

Χωρητικότητα  $C = \frac{Q_{sc}}{V_{oc}} = \frac{\varepsilon_0 S}{d_0 + x(t)}$  (11)

### 1.4.2 Λειτουργία πλευρικού τρόπου ολίσθησης

Ο μηχανισμός αυτής της λειτουργίας TENG, βασίζεται στην οριζόντια κίνηση της μίας από τις δύο επιφάνειες, δηλαδή την ολίσθηση της, στην δεύτερη επιφάνεια, που λειτουργεί ως βάση. Στην διάταξη αυτή, όταν οι δύο επιφάνειες βρίσκονται σε πλήρη επαφή, έχουν ίση και αντίθετη επιφανειακή φόρτιση και αυτή η θέση δεν παρουσιάζει διαφορά δυναμικού.



Εικόνα 8: Λειτουργία πλευρικού τρόπου ολίσθησης<sup>10</sup>

Καθώς η μία επιφάνεια ολισθαίνει προς μια κατεύθυνση σε σχέση με την άλλη, η περιοχή επαφής των υλικών μειώνεται και διαταράσσεται η προηγούμενη ισορροπία. Η μετακίνηση αυτή είναι που προκαλεί την εμφάνιση διαφοράς δυναμικού, ώστε να εξισορροπηθεί το δυναμικό των τριβοηλεκτρικών φορτίων. Το μέγεθος αυτού το φορτίου, που μεταφέρεται στα ηλεκτρόδια, είναι ανάλογο της μετατόπισης την ολισθαίνουσας επιφάνειας και μεταβάλλεται σε κάθε στιγμή που μειώνεται το σημείο επαφής των δύο επιφανειών. Όταν υπάρξει πλήρης διαχωρισμός, τα τριβοηλεκτρικά φορτία μηδενίζονται. Τα φαινόμενα αυτά επαναλαμβάνονται για κάθε επόμενη επιστροφή και απομάκρυνση της επιφάνειας που ολισθαίνει.

Η σχέση V-Q-x για τη γεννήτρια πλευρικού τρόπου ολίσθησης θα είναι η εξής:

$$V = -\frac{1}{C}Q + V_{oc} = -\frac{d_0}{w\varepsilon_0(1-x)}Q + \frac{\sigma d_0 x}{\varepsilon_0(1-x)} \quad (12)$$

### 1.4.3 Λειτουργία μονού ηλεκτροδίου

Σε περιπτώσεις που δεν είναι δυνατή η ηλεκτρική σύνδεση οποιουδήποτε από τα μέρη της τριβογεννήτριας σε φορτίο, εφαρμόζεται η μέθοδος ενός ηλεκτροδίου. Το ισοδύναμο ηλεκτρικού κυκλώματος που αντιστοιχεί στη μέθοδο, περιγράφει το ηλεκτρόδιο της γειωμένης συσκευής. Εάν το μέγεθος της συσκευής είναι πεπερασμένο, τότε η τοποθέτηση ή η αφαίρεση υλικού στη συσκευή προκαλεί αλλαγή στην κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται κατά τη ροή ηλεκτρονίων. Η μέθοδος ενός ηλεκτροδίου μπορεί να εκτελεστεί σε κάθετες και παράλληλες διαμορφώσεις. Ο προσδιορισμός του V-q-x είναι παρόμοιος σε μορφή με τους τρόπους ολίσθησης πλευρικής και κάθετης επαφής-διαχωρισμού, με τη διαφορά ότι η δομή αποτελείται από μια διηλεκτρική επιφάνεια. Επομένως, η διαφορά είναι γεωμετρική καθώς το πάχος της μονής διηλεκτρικής επιφάνειας παραλείπεται.

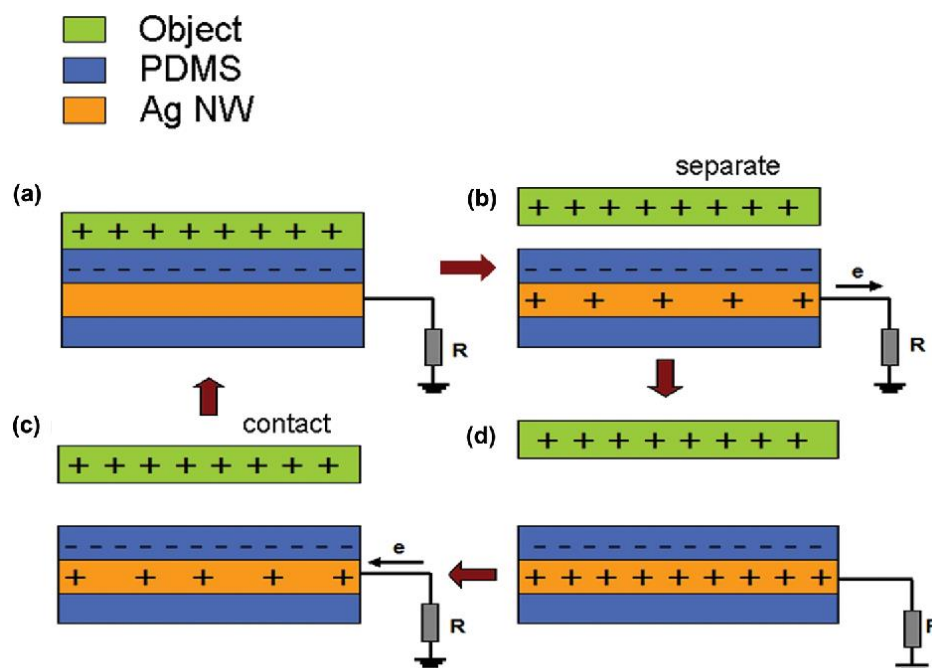
Η σχέση V-Q-x για οριζόντια και κάθετη λειτουργία διαμορφώνεται ως εξής:

Οριζόντια  
Λειτουργία

$$V = \frac{Q}{S \cdot \epsilon_0} \left( \frac{d_2}{\epsilon_{r2}} + x(t) \right) + \frac{\sigma x(t)}{\epsilon_0} \quad (13)$$

Παράλληλη  
Λειτουργία

$$V = \frac{Q}{w(l-x)\epsilon_0} \left( \frac{d_2}{\epsilon_{r2}} \right) + \frac{\sigma x}{\epsilon_0(l-x)} \left( \frac{d_2}{\epsilon_{r2}} \right) \quad (14)$$



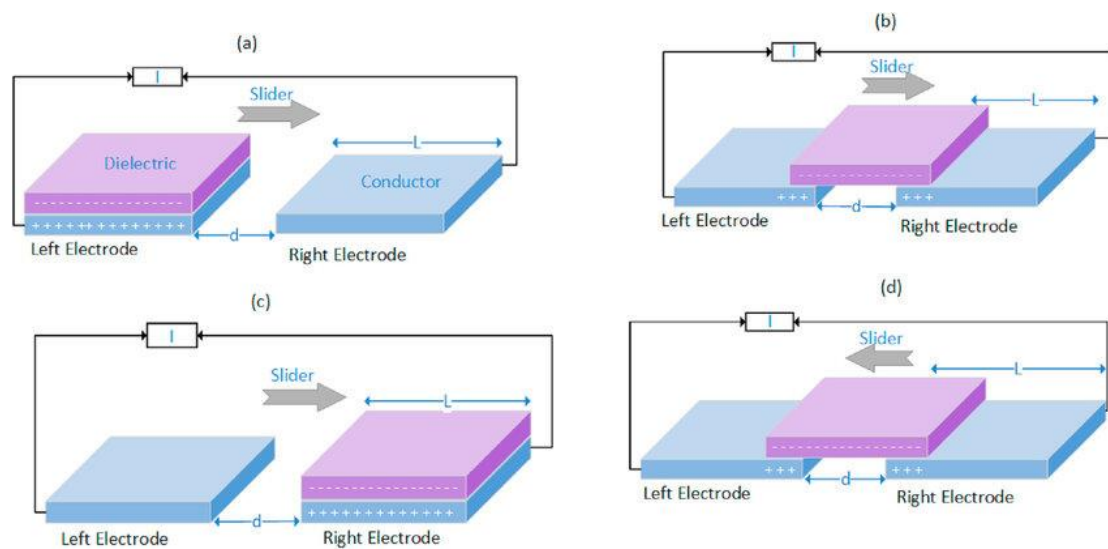
Εικόνα 9: Αρχή λειτουργίας κάθετης TENG μονού ηλεκτροδίου<sup>11</sup>

#### 1.4.4 Λειτουργία ελεύθερων τριβηλεκτρικών στρωμάτων

Ένα κινούμενο αντικείμενο στο περιβάλλον, όπως ρούχα ή παπούτσια, συνήθως φορτίζεται έσω επαφής με το έδαφος, τον αέρα ή άλλα αντικείμενα. Τα ηλεκτρικά φορτία που αναπτύσσονται στην επιφάνεια παραμένουν σταθερά χωρίς να χρειάζεται να έρθει σε



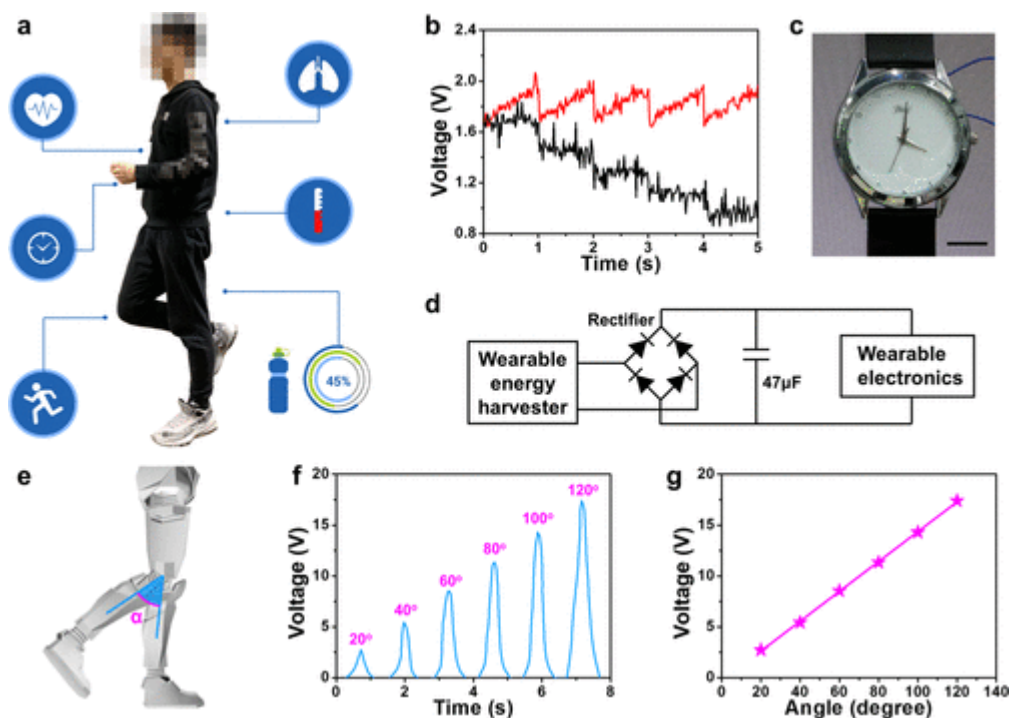
επαφή με οτιδήποτε ή να προκληθεί τριβή. Η λειτουργία αυτή βασίζεται σε μια διηλεκτρική επιφάνεια και δύο συμμετρικά ηλεκτρόδια. Το πλάτος των ηλεκτροδίων και τα κενά μεταξύ τους βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με το αντικείμενο σε κίνηση. Η ροή των ηλεκτρονίων μεταξύ των επιφανειών των ηλεκτροδίων προκαλείται από ένα ασύμμετρο φορτίο που σχηματίζεται στις επιφάνειες του υλικού ενώ το αντικείμενο βρίσκεται σε κίνηση. Εξαιτίας της παλμικής κίνησης των ηλεκτρονίων, δημιουργείται μια εναλλασσόμενη ισχύ εξόδου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Επιπλέον, είναι δυνατή η ελεύθερη περιστροφή χωρίς την ανάγκη μηχανικής επαφής επειδή η επιφάνεια του κινούμενου αντικείμενου δεν βρίσκεται σε άμεση επαφή με την άνω διηλεκτρική επιφάνεια των ηλεκτροδίων ούτε υπόκειται σε άμεση τριβή ενώ η επιφάνεια του διηλεκτρικού υλικού παραμένει αμετάβλητη.<sup>12</sup>



Εικόνα 10: Λειτουργία ελεύθερων τριβοηλεκτρικών στρωμάτων TENG: α) Χωρίς κίνηση ολίσθησης (αριστερά διηλεκτρικό) β) Με κίνηση ολισθητήρα από αριστερά προς τα δεξιά γ) Χωρίς ολισθαίνουσα κίνηση (δεξιά διηλεκτρικό) δ) Με κίνηση ολισθητήρα δεξιά προς τα αριστερά.<sup>12</sup>

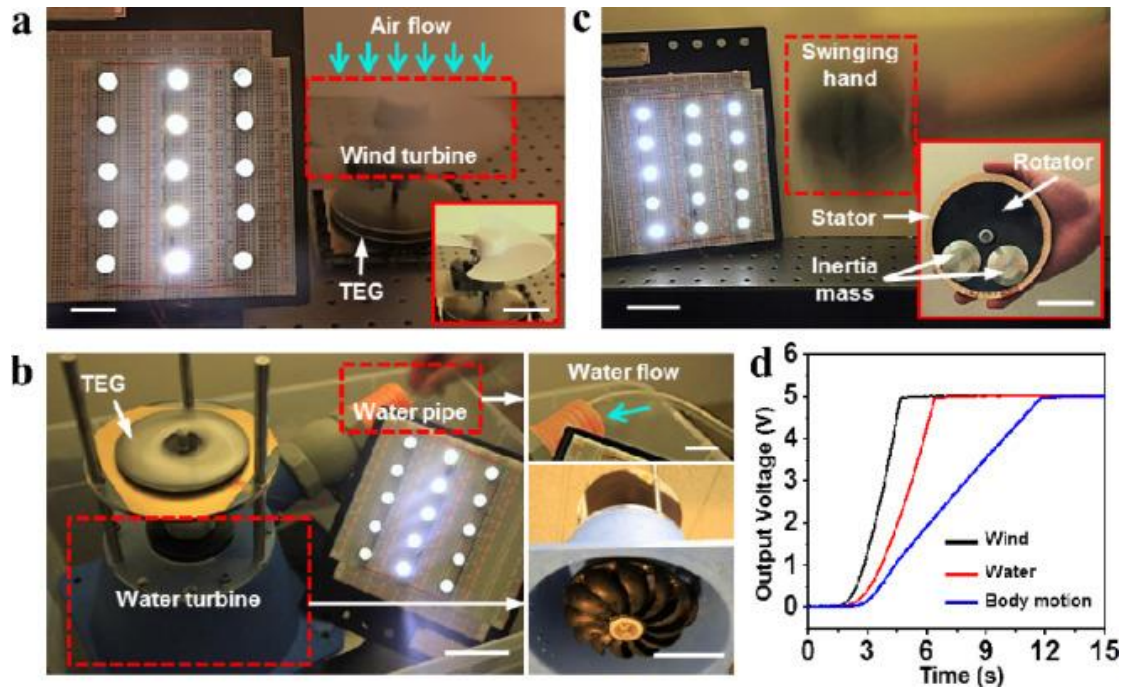
## 1.5 Εφαρμογές τριβοηλεκτρικών γεννητριών

Οι τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες (TENG) αντιπροσωπεύουν μια τεχνολογία αιχμής με τη δυνατότητα να φέρει επανάσταση στη συλλογή ενέργειας μετατρέποντας τη μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια. Οι ευέλικτες εφαρμογές τους εκτείνονται σε διάφορους τομείς, αποδεικνύοντας την ευρεία επίδραση αυτής της καινοτόμου τεχνολογίας. Στα πλαίσια της τεχνολογίας φορητών συσκευών, τα TENG έχουν ενσωματωθεί σε ρούχα και αξεσουάρ για να αξιοποιήσουν την ενέργεια από την ανθρώπινη κίνηση, επιτρέποντας τη δημιουργία αυτοτροφοδοτούμενων φορητών συσκευών. Εύκαμπτες τριβογεννήτριες έχουν αναπτυχθεί με χρήση μεμβρανών πολυαμιδίου και χαλκού που επιτρέπει την μετατροπή των φορτίων που παράγονται από την τριβή κατά την καθημερινή κίνηση σε ηλεκτρικό ρεύμα για χρήση σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές.<sup>13</sup>



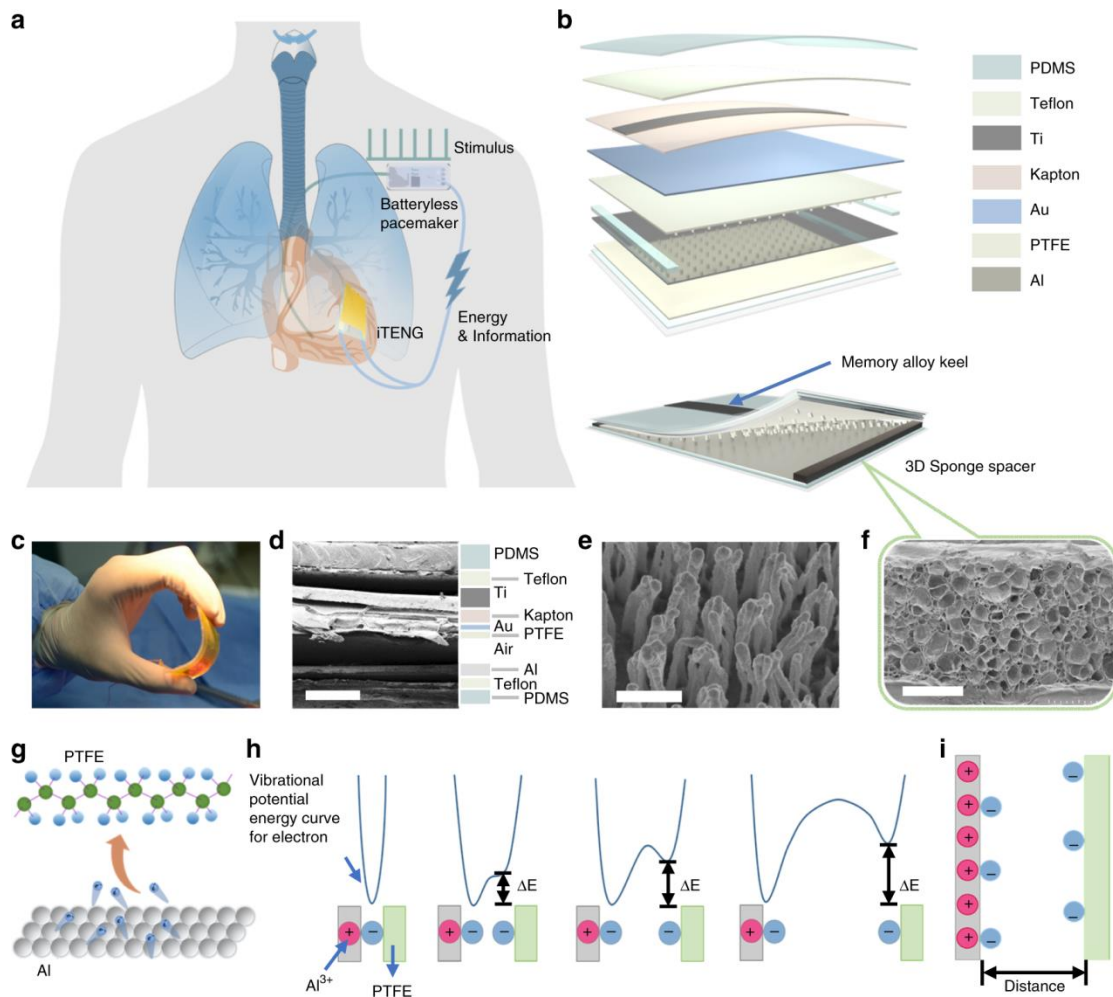
Εικόνα 11: Φιλμ AC@PVDF για φορητό TENG ως βιώσιμη πηγή ενέργειας και ενεργό αυτοτροφοδοτούμενο αισθητήρα κίνησης. (α) Εφαρμογή φορητού TENG (β) Διαφορετικές καμπύλες του πυκνωτή όταν η συσκευή λειτουργεί (κόκκινη καμπύλη) και δεν λειτουργεί (πράσινη καμπύλη). (γ) Εμπορικό ρολόι που τροφοδοτείται από τη συσκευή (scale bar 1 cm). (δ) Διάγραμμα κυκλώματος για συνεχή τροφοδοσία. Το TENG που βασίζεται σε AC@PVDF φιλμ ως φορητός αισθητήρας κίνησης για την παρακολούθηση της κάμψης των γονάτων. (ε) Σχηματική απεικόνιση των κάμψεων του γόνατος. (στ) Εξάρτηση του σήματος τάσης από τη γωνία κάμψης από 20 έως 120°. (ζ) Ο φορητός αισθητήρας κίνησης δείχνει υψηλή ευαισθησία.<sup>14</sup>

Ομοίως, η περιβαλλοντική παρακολούθηση έχει επωφεληθεί από τις εξελίξεις του TENG. Οι αισθητήρες υγρασίας υψηλής απόδοσης με βάση τις τριβογεννήτριες λειτουργούν χωρίς εξωτερική πηγή ενέργειας, μετατρέποντας τους μηχανικούς κραδασμούς του περιβάλλοντος σε αξιοποιήσιμη ενέργεια.<sup>15</sup>



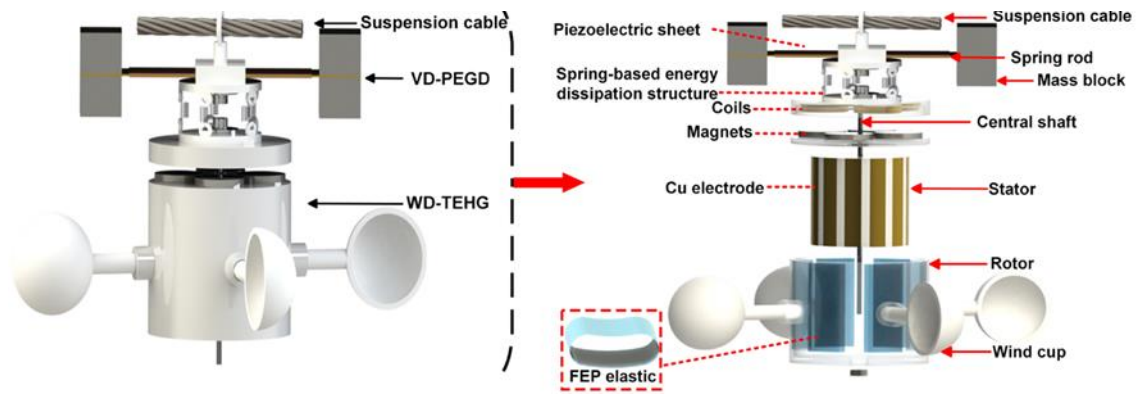
Εικόνα 12: Εφαρμογές περιστροφικής τριβογεννήτριας για συλλογή ενέργειας από α) Ροή αέρα β) Ροή νερού γ) Κίνηση του σώματος δ) Τάση εξόδου του συστήματος τροφοδοσίας όταν η τριβογεννήτρια τίθεται σε λειτουργία από τους παραπάνω τρεις τύπους μηχανικής ενέργειας περιβάλλοντος.<sup>15</sup>

Στον τομέα των βιοϊατρικών εφαρμογών, οι τριβογεννήτριες έχουν χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία αυτοτροφοδοτούμενων εμφυτεύσιμων ιατρικών συσκευών. Εμφυτεύσιμες τριβογεννήτριες έχουν σχεδιαστεί για αξιοποίηση της ενέργειας από εμβιομηχανικές κινήσεις μέσα στο σώμα, όπως καρδιακούς παλμούς και μυϊκές συσπάσεις, οι οποίες μπορούν στη συνέχεια να τροφοδοτήσουν ιατρικούς αισθητήρες (βηματοδότες) και συσκευές, μειώνοντας την ανάγκη για συχνές χειρουργικές επεμβάσεις για την αντικατάσταση μπαταριών.<sup>16</sup>



Εικόνα 13: α) Απεικόνιση του συμβιωτικού συστήματος καρδιακού βηματοδότη β) Σχηματικό διάγραμμα δομής εμφυτεύσιμης τριβοηλεκτρικής νανογεννήτριας (iTENG) γ) Φωτογραφία του iTENG υπό κάμψη δ) Εικόνα διατομής ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) του iTENG (ράβδος κλίμακας: 500 μm) ε) Εικόνες SEM της νανοδομής σε φιλμ πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) (γραμμή κλίμακας: 1 μm) ς) Εικόνα SEM τρισδιάστατης (3D) ελαστικής δομής σφουγγαριού (ράβδος κλίμακας: 500 μm). ζ, η Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού μεταφοράς φορτίου ι) Το μοντέλο που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του ποσού του διαχωρισμού φορτίων που μπορεί να προκύψει από τη μεταφορά φορτίων<sup>16</sup>

Τα TENG διερευνώνται επίσης για μεγάλης κλίμακας συλλογή ενέργειας. Για παράδειγμα, ένα δέντρο τριβοηλεκτρικής νανογεννήτριας έχει αναπτυχθεί για τη συλλογή αιολικής ενέργειας σε σήραγγες του μετρό, επιδεικνύοντας μια νέα προσέγγιση για τη συλλογή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας από ρεύματα ανέμου που δημιουργούνται από κινούμενα τρένα. Επιπλέον, τα TENG έχουν χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή υδροηλεκτρικής ενέργειας, όπου τα πολυεπίπεδα TENG που βασίζονται σε ψηφιακά ηλεκτρόδια μπορούν να συλλέγουν ενέργεια από το ρέον νερό, επιδεικνύοντας την ευελιξία τους σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες.<sup>17</sup>



Εικόνα 14: Διαγραμματική κατασκευή της υβριδικής γεννήτριας που τροφοδοτείται από αέρα<sup>18</sup>

Συνοπτικά, η τεχνολογία TENG έχει ανοίξει νέες δυνατότητες για τη συλλογή ενέργειας σε διάφορους τομείς, από φορητές συσκευές και περιβαλλοντική παρακολούθηση έως βιοϊατρικές εφαρμογές και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Αξιοποιώντας τη μηχανική ενέργεια από διαφορετικές πηγές, τα TENG προσφέρουν μια βιώσιμη και ευέλικτη λύση για την τροφοδοσία της επόμενης γενιάς ηλεκτρονικών συσκευών και συστημάτων.

## 2. Υλικά υμενίων και Μέθοδοι ανάπτυξης

### 2.1 Εισαγωγή

Όπως γίνεται κατανοητό από το προηγούμενο κεφάλαιο, η επιφάνεια αλλά και το υλικό των τριβογεννητριών παίζει καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτρική και μηχανική συμπεριφορά τους. Ουσιαστικά, τα υλικά των επιφανειών των δύο τριβογεννητριών που έρχονται σε επαφή είναι αυτά από τα οποία εξαρτάται η διαφορά δυναμικού και η πόλωση που θα αναπτυχθεί στην διεπιφάνεια, επηρεάζοντας άμεσα την τριβοηλεκτρική ισχύ της τριβογεννήτριας. Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες, η επιφάνεια των οποίων τροποποιήθηκε με την χρήση πέντε διαφορετικών υλικών. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν ηλεκτρώματα γέλης (sol-gel) καθαρού οξειδίου του ψευδαργύρου, νοθευμένου με άζωτο οξειδίου του ψευδαργύρου για συγκέντρωση νόθευσης 5% και 20% και νοθευμένου με νάτριο οξειδίου του ψευδαργύρου για συγκέντρωση νόθευσης 0% και 2.5%. Στη συνέχεια τα υμένια εναποτέθηκαν σε φιλμ Karton® με περιστροφική επίστρωση σε διαφορετικά πάχη υμενίου και τοποθετήθηκαν στην τριβογεννήτριας. Η πειραματική διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.

### 2.2 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας IIB του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 30, ηλεκτρονιακή δομή  $[Ar] 3d^{10} 4s^2$  και ατομικό βάρος  $A_r = 65,38$ . Έχει θερμοκρασία τήξης  $692,68^\circ K$ , θερμοκρασία βρασμού  $1180^\circ K$  και ο κρύσταλλός του έχει εξαγωνική δομή πυκνής συσσώρευσης (HCP). Ο ψευδάργυρος, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό μέταλλο, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατός μεταξύ  $100$  και  $150^\circ C$ . Άνω των  $210^\circ C$ , το μέταλλο γίνεται εύθραυστο. Είναι διαμαγνητικό υλικό και παρουσιάζει ηλεκτρική αντίσταση της τάξης των  $59,0 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$  στους  $20^\circ C$ , ενώ είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, σημαντικός παράγοντας για την επιλογή του σε εφαρμογές μικροηλεκτρονικής.



Εικόνα 15: Μεταλλικός ψευδάργυρος καθαρότητας 99,995%. Αριστερά τμήμα κρυστάλλου Zn και δεξιά το μέταλλο σε δενδριτική μορφή. Κυβικός Zn για σύγκριση.<sup>19</sup>

Ο ψευδάργυρος, έχοντας σταθερό ηλεκτρικό δυναμικό ( $-0.76V$ ), χρησιμοποιείται ως υλικό ανόδων για μπαταρίες. Είναι μεγάλης βιολογικής σημασίας καθώς απαντάται ως ιχνοστοιχείο στον ανθρώπινο οργανισμό ενώ η έλλειψή του προκαλεί εγκεφαλικές βλάβες. Ένα από τα πιο γνωστά κράματα ψευδαργύρου είναι ο ορείχαλκος, 3% χαλκός και 45% ψευδάργυρος, το οποίο είναι όλκιμο και σκληρό και χρησιμοποιείται σε αντιδιαβρωτικές εφαρμογές.<sup>20</sup>

### 2.2.1 Οξείδιο του Ψευδαργύρου

Το οξείδιο του ψευδαργύρου ( $ZnO$ ) απαντάται σε μορφή λευκής σκόνης στην καθαρή του μορφή. Φυσικά δείγματα που περιέχουν προσμίξεις όπως μαγγάνιο μπορούν να εμφανίσουν χρώματα που κυμαίνονται από κίτρινο έως κόκκινο. Είναι θερμοχρωμικό δηλαδή αλλάζει χρώμα από λευκό σε κίτρινο όταν θερμαίνεται και επανέρχεται μετά την ψύξη. Έχοντας σημείο τήξης  $2242^{\circ}K$  και συνεκτική ενέργεια ανά δεσμό  $7,52eV$ , το  $ZnO$  υποδηλώνει υψηλό βαθμό θερμικής σταθερότητας. Το οξείδιο του ψευδαργύρου κρυσταλλώνεται κυρίως σε δύο δομές: τον εξαγωνικό βουρτσίτη και τον κυβική σφαλερίτη. Η μορφή βουρτσίτη είναι η πιο σταθερή και συνήθως παρατηρούμενη σε συνθήκες

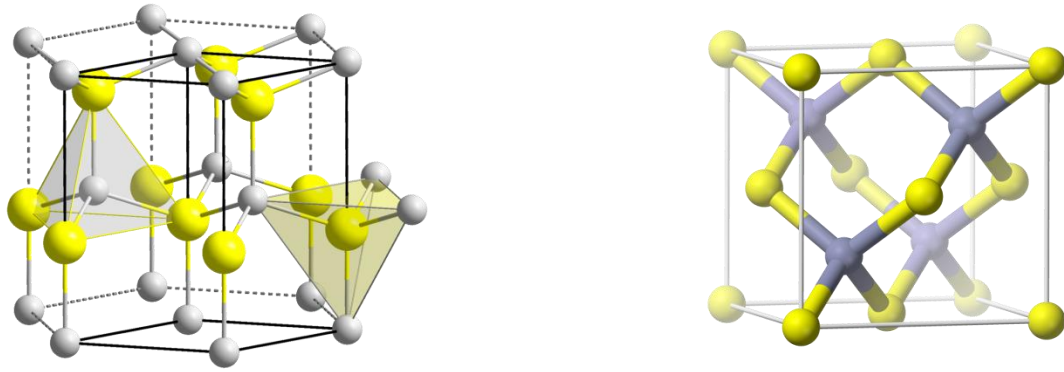
περιβάλλοντος. Και οι δύο δομές διαθέτουν τετραεδρικό συντονισμό μεταξύ ατόμων ψευδαργύρου και οξυγόνου. Σε υψηλές πιέσεις, περίπου 10 GPa, το ZnO μεταβαίνει σε δομή χλωριούχου νατρίου.. Η εξαγωνική δομή βουρτσίτη έχει σταθερές πλέγματος  $a = 3,25$  Å και  $c = 5,2$  Å, με αναλογία  $c/a$  κοντά στην ιδανική τιμή για ένα εξαγωνικό κελί.



Εικόνα 16: Σκόνη ZnO<sup>21</sup>

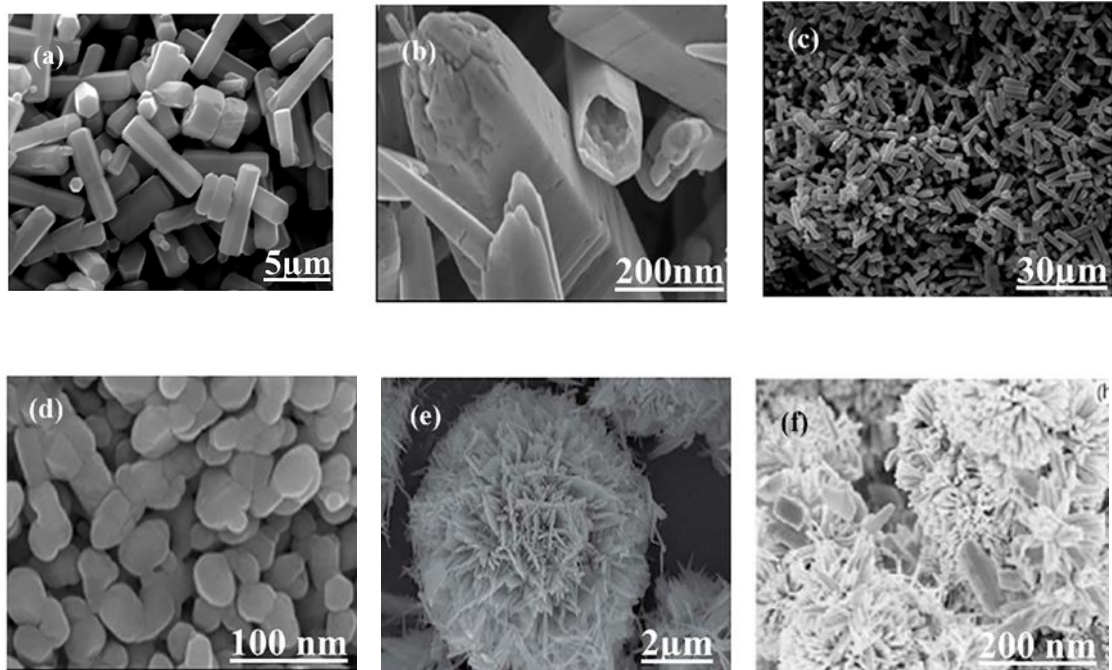
Το ZnO παρουσιάζει ημιαγωγικές ιδιότητες με μεγάλο διάκενο ζώνης περί τα 3,3 eV σε θερμοκρασία δωματίου, καθιστώντας το διαφανές στο ορατό φως και αγωγίμο. Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα μπορεί να βελτιωθεί με νόθευση με στοιχεία όπως το αλουμίνιο ή το γάλλιο. Η πιεζοηλεκτρική και πυροηλεκτρική φύση του υλικού οφείλεται στην έλλειψη συμμετρίας αναστροφής στις δομές wurtzite και zincblende, επιτρέποντάς του να παράγει ηλεκτρικό φορτίο ως απόκριση στη μηχανική καταπόνηση. Το ZnO έχει υψηλή θερμική και μηχανική σταθερότητα, με συντελεστή Young περίπου 140 GPa και σκληρότητα περίπου 4,5 στην κλίμακα Mohs. Αυτές οι ιδιότητες το καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές που απαιτούν αντοχή και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και μηχανική φθορά.<sup>22</sup> Οι νανοδομές ZnO παρουσιάζουν ποικίλες μορφές, όπως τα νανοσύρματα, οι νανοράβδοι και τα νανοσωματίδια, και εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες λόγω της υψηλής αναλογίας επιφάνειας προς όγκο και αυξημένης δραστηριότητας.<sup>23</sup>





Εικόνα 17: Δομή βουρτσιτή (αριστερά), δομή σφαλερίτη δεξιά<sup>21</sup>

Αυτές οι νανοδομές χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων των αισθητήρων αερίων<sup>24</sup>, των εκπομπών υπεριώδους (UV)<sup>25</sup>, των πιεζοηλεκτρικών συσκευών<sup>15</sup> και των φωτοβολταϊκών στοιχείων<sup>26</sup>. Οι αντιβακτηριδιακές ιδιότητες του ZnO αξιοποιούνται στην βιομηχανία των τροφίμων<sup>27</sup>, των ιατρικών και των παραϊατρικών προϊόντων, ενώ οι ικανότητές του να απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία το καθιστούν δημοφιλές συστατικό στα αντηλιακά.



Εικόνα 18: Νανοδομές ZnO α)Μικροράβδοι β)Νανოსωλήνες γ)Μικροράβδοι δ)Νανოსωματίδια ε) Σφαιρικές δομές λουλουδιών ζ) Νανοδομές λουλουδιών<sup>23</sup>

## 2.3 Μέθοδοι ανάπτυξης νανοδομών

### 2.3.1 Εισαγωγή

Η μετάβαση των μετάλλων οξειδίων όπως του ψευδαργύρου σε νανοδιαστάσεις αποκαλύπτει ενδιαφέροντα φαινόμενα όπως η αξιοσημείωτη αύξηση στην αναλογία επιφάνειας προς όγκο, αλλαγή της ενέργειας επιφάνειας και εμφάνιση φαινομένου κβαντικού περιορισμού. Τα φαινόμενα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα ποικιλία νέων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων, οι οποίες είναι εκμεταλλεύσιμες μόνο στην κλίμακα των νανοδομών. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται άμεσα από το σχήμα, το μέγεθος, τη σύσταση και τις δομές των νανοϋλικών. Καθίσταται επομένως απαραίτητος για την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και της νανοεπιστήμης ο επιδέξιος χειρισμός άριστα ελεγχόμενων συνθετικών μεθόδων των νανοδομών των οξειδίων των μετάλλων. Η ανάγκη αυτή έχει οδηγήσει σε σχηματισμό πολλαπλών μεθόδων ανάπτυξης νανοδομών, ανάλογα πάντα με τις επιθυμητές ιδιότητες του υλικού.<sup>28</sup> Βασικές μέθοδοι ανάπτυξης νανοδομών οξειδίων αποτελούν οι μέθοδοι υγρής χημείας, η θερμική οξείδωση και η ηλεκτροχημική μέθοδος. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος πηκτώματος γέλης που αποτελεί μέθοδο υγρής χημείας για την παρασκευή sol gel καθαρού οξειδίου του ψευδαργύρου καθώς και sol gel οξειδίου του ψευδαργύρου με νόθευση αζώτου και νατρίου αντίστοιχα σε διάφορες συγκεντρώσεις. Γενικά, η σύνθεση των νανοσωματιδίων κατηγοριοποιείται σε 2 τύπους, την top-down προσέγγιση και την bottom-up προσέγγιση. Στην top-down προσέγγιση, ένα μεγάλο κομμάτι μετάλλου διασπάται έως ότου φτάσει στη νανοκλίμακα. Η προσέγγιση αυτή απαιτεί εξειδικευμένες, σύνθετες, ακριβές και υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων διατάξεις καθώς και την αυστηρή τήρηση συγκεκριμένων συνθηκών (πίεση, θερμοκρασία, περιβάλλον αντίδρασης). Πάραυτα, ακόμα και με αυτές τις προδιαγραφές, οι top-down τεχνικές παράγουν νανοϋλικά με ελαττωματικές επιφάνειες και ανομοιόμορφα σχήματα, πράγμα που αποτρέπει τη χρήση τους.<sup>29</sup> Η δεύτερη προσέγγιση, bottom-up ή αυτό-οργάνωση, εξετάζει την κατασκευή νανοδομών χρησιμοποιώντας χημικές ή φυσικές δυνάμεις που δρουν στη νανοκλίμακα ώστε να συναρμολογήσουν βασικές δομικές μονάδες σε μεγαλύτερες δομές. Οι bottom up προσεγγίσεις βασίζονται ευρέως στις μεθόδους υγρής χημείας.<sup>30</sup>

## 2.3.2 Μέθοδοι υγρής χημείας

Οι μέθοδοι υγρής χημείας χρησιμοποιούνται για να αποκτηθεί καλύτερος έλεγχος επί των νανοδομών. Οι μέθοδοι υγρής χημείας χαίρουν μεγάλης επιτυχίας επειδή επιτρέπουν υψηλό βαθμό ελέγχου των μεγεθών, των σχημάτων και των συνθέσεων των νανοδομών, που οφείλεται στην καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών μετατροπής των πρόδρομων ενώσεων, των επιφανειακών σταθεροποιητών, των αντιδρώντων στο σύστημα, καθώς και της σχέσης τους με το βαθμό ανάπτυξης και πυρήνωσης. Στις μεθόδους υγρής χημείας περιλαμβάνονται η μέθοδος πηκτώματος γέλης (sol-gel), η υδροθερμική/σολβοθερμική ανάπτυξη, η θερμική διάσπαση καθώς και τα μικρογαλακτώματα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος πηκτώματος γέλης η οποία αναλύεται παρακάτω. <sup>29</sup>

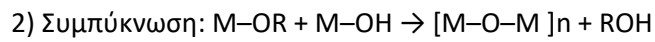
### 2.3.2.1 Συνθετική μέθοδος πηκτώματος γέλης ή κolloειδούς πηκτώματος (sol-gel)

Η μέθοδος πηκτώματος γέλης αποτελεί μια παγιωμένη συνθετική προσέγγιση για την προετοιμασία υψηλής ποιότητας νανοδομών οξειδίων μετάλλων. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον άριστο έλεγχο της υφής και των ιδιοτήτων της επιφάνειας των υλικών. Περιλαμβάνει τη διάλυση πρόδρομων ενώσεων μετάλλων (ιοντικές ενώσεις όπως άλατα μετάλλων) σε κάποιο πολικό διαλύτη (π.χ. νερό ή αλκοόλη) παρουσία αναγωγικού μέσου. Μετά την αναγωγή των μετάλλων παρατηρείται πυρήνωση των νανοσωματιδίων και ανάπτυξη, ώστε στο τέλος κατακάθεται ίζημα το οποίο συλλέγεται με φυγοκέντρηση.

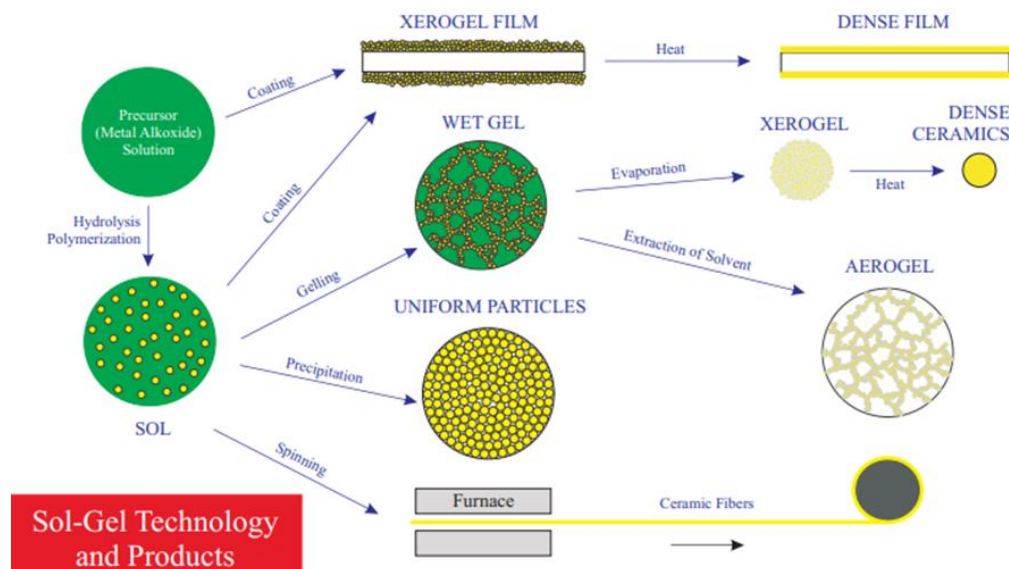
Παρατηρούνται δύο φάσεις : α) υγρή φάση ομοιογενούς διαλύματος και β) στερεά φάση-gel κolloειδούς πηκτώματος. Το ομοιογενές διάλυμα με την πάροδο του χρόνου μετατρέπεται σε πήκτωμα (gel), ενώ ο όγκος του παραμένει σταθερός. Με απομάκρυνση του διαλύτη γίνεται μετασχηματισμός του πηκτώματος με ανάλογη μείωση του όγκου, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα την επιθυμητή φάση. Η διαδικασία περιλαμβάνει δυο βασικά βήματα :

1) Υδρόλυση:  $M-OR + H_2O \rightarrow M-OH + ROH$ , M: μέταλλο R: αλκυλομάδα

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων απαραίτητη είναι η ύπαρξη οξυγόνου για τον σχηματισμό των οξειδίων των μετάλλων το οποίο παρέχεται είτε από το νερό, οπότε έχουμε υδατική μέθοδο πηκτώματος γέλης, είτε από οργανικούς διαλύτες (π.χ. αλκοόλες) οπότε έχουμε άνυδρη μέθοδο πηκτώματος γέλης. Ταυτόχρονα, η προσθήκη ενός οξέος ή βάσης συμβάλει στην υδρόλυση των πρόδρομων ενώσεων.



Αυτό το βήμα περιλαμβάνει συμπύκνωση των γεινιαζόντων μορίων με ταυτόχρονη απομάκρυνση του διαλύτη, σχηματισμό δεσμών οξειδίων των μετάλλων και ανάπτυξη πολυμερικών δικτύων έως κολλοειδείς διαστάσεις στην υγρή φάση.



Εικόνα 19: Τεχνικές και προϊόντα με την μέθοδο Sol-Gel<sup>31</sup>

Τα διάφορα είδη μετεπεξεργασίας στα επόμενα στάδια μας δίνουν τη δυνατότητα σύνθεσης ποικίλων υλικών όπως επιστρώσεις φιλμ, λεπτές σκόνες, κεραμικές ίνες, κεραμικά και γυαλιά, εξαιρετικά πορώδη υλικά και ανόργανες μικροπορώδεις μεμβράνες.<sup>29</sup> Η μέθοδος πηκτώματος γέλης παρουσιάζεται αρκετά ελκυστική καθώς προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα με κύρια τη χαμηλή θερμοκρασία επεξεργασίας, την υψηλή ομοιογένεια

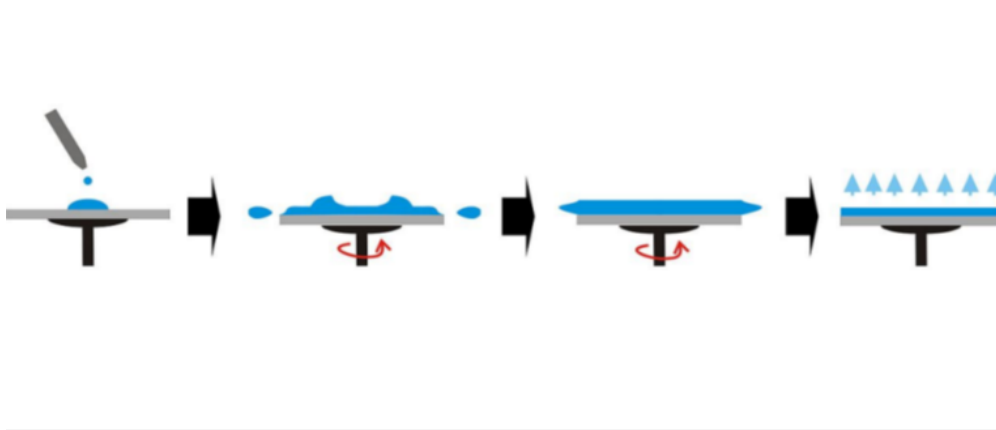
και καθαρότητα των τελικών υλικών αλλά και τη δυνατότητα χρήσης ποικίλων μεθόδων παραγωγής.<sup>32</sup>

### 2.3.3 Εναπόθεση υμενίων στα υποστρώματα

Η πιο συχνή εφαρμογή της μεθόδου πηκτώματος γέλης είναι η επίστρωση υμενίων νανοϋλικών σε αδρανή υποστρώματα όπως Karton® το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, με στόχο τη δημιουργία υμενίων με επιθυμητές ιδιότητες. Οι κύριες τεχνικές περιλαμβάνουν τη μέθοδο επικάλυψης με εμβάπτιση (Dip-coating) καθώς και με εμβάπτιση υπό γωνία αλλά και την μέθοδο επικάλυψης με περιστροφή (Spin-coating). Η τελευταία χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των υμενίων στην παρούσα εργασία.

#### 1) Μέθοδος Επικάλυψης με περιστροφή (Spin-Coating)

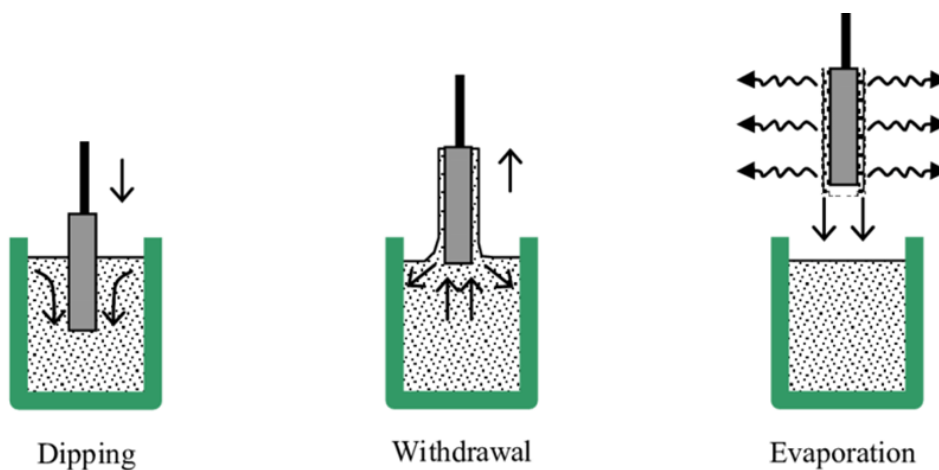
Η μέθοδος επικάλυψης με περιστροφή διαφέρει από τη μέθοδο επικάλυψης με εμβάπτιση ως προς το γεγονός ότι η εναποτιθέμενη μεμβράνη λεπταίνει μέσω αποστράγγισης λόγω της φυγόκεντρου καθώς και εξάτμισης. Αποτελείται από 4 στάδια: εναπόθεση όπου το sol-gel εναποτίθεται στάγδην στο υπόστρωμα, spin-up όπου το υγρό ρέει ακτινωτά προς τις άκρες του υποστρώματος λόγω της φυγόκεντρου που αναπτύσσεται με την περιστροφή, spin down όπου η περιστροφή επιβραδύνει και ο βαθμός απομάκρυνσης υγρού από την επιφάνεια μειώνεται όσο λεπταίνει το υμένιο που έχει σχηματιστεί (αφού όσο πιο λεπτό είναι το υμένιο τόσο μεγαλύτερη αντίσταση παρουσιάζει στην κύλιση από την επιφάνεια) και τέλος εξάτμιση, ως βασικός μηχανισμός για να λεπτύνει το υμένιο.<sup>33</sup>



Εικόνα 20: Μέθοδος επικάλυψης με περιστροφή<sup>33</sup>

## 2) Μέθοδος Επικάλυψης με εμβάπτιση (Dip-coating)

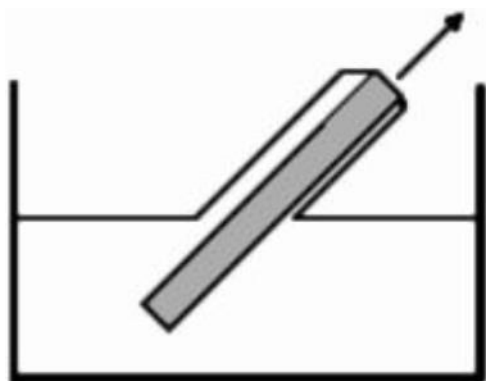
Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη τεχνική, το υπόστρωμα εμβαπτίζεται, δηλαδή βυθίζεται στο διάλυμα (sol-gel) και στη συνέχεια αποσύρεται υπό προκαθορισμένες συνθήκες όπως συγκεκριμένη ταχύτητα, ελεγχόμενη θερμοκρασία και ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η ταχύτητα απόσυρσης, η περιεκτικότητα του sol-gel και το ιξώδες του καθορίζουν το πάχος της μεμβράνης που σχηματίζεται πάνω στο υπόστρωμα από το κολλοειδές υλικό. Τέλος ακολουθεί συμπύκνωση του υμενίου με εξάτμιση του διαλύτη και ξήρανση με θέρμανση προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή κρυσταλλική φάση.



Εικόνα 21: Τεχνική επικάλυψης με εμβάπτιση<sup>34</sup>

3) Μέθοδος Επικάλυψης με εμβάπτιση εξαρτώμενη από τη γωνία (Angle dependent dip-coating)

Στη μέθοδο αυτή ακολουθούνται τα ίδια βήματα με την προηγούμενη με τη διαφορά ότι το υπόστρωμα εμβάπτιζεται υπό γωνία στο διάλυμα. Η γωνία μεταξύ του υποστρώματος και της επιφάνειας του υγρού επηρεάζει άμεσα το πάχος της επικάλυψης και με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να μελετήσουμε διαφορετικά πάχη υμενίου κατά μήκος του ίδιου υποστρώματος, μειώνοντας επίσης τον χρόνο και το κόστος παραγωγής.<sup>35</sup>



Εικόνα 22: Τεχνική επικάλυψης με εμβάπτιση εξαρτώμενη από γωνία<sup>35</sup>

### 2.3.3 Εφαρμογές μεθόδου πηκτώματος γέλης με ZnO

Ο συνδυασμός της μεθόδου πηκτώματος γέλης και την εναπόθεσης με περιστροφή αποτελεί έναν συχνό συνδυασμό τεχνικών για την επίστρωση υμενίων ZnO υψηλής ποιότητας. Προσφέρει την δυνατότητα παραγωγής εξαιρετικά ομοιόμορφων λεπτών φιλμ με ακριβή έλεγχο του πάχους. Αυτή η ομοιομορφία είναι κρίσιμη για την απόδοση των νανοφίλμ σε διάφορες εφαρμογές. Επιπλέον, η μέθοδος επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο των ιδιοτήτων της μεμβράνης ρυθμίζοντας την ταχύτητα στυψίματος, το χρόνο και τη συγκέντρωση κolloειδούς γέλης ενώ είναι συμβατή με ένα ευρύ φάσμα υποστρωμάτων, όπως γυαλί, πυρίτιο και εύκαμπτα πολυμερή, καθιστώντας το ευέλικτο για διαφορετικές

εφαρμογές σε ηλεκτρονικά, οπτικά και αισθητήρες. Ταυτόχρονα, η διαδικασία είναι απλή και επεκτάσιμη, καθιστώντας την κατάλληλη τόσο για εργαστηριακή όσο και για βιομηχανική παραγωγή προσφέροντας πληθώρα εφαρμογών στην βιβλιογραφία. Επίσης, Η επίστρωση περιστροφής είναι σχετικά χαμηλού κόστους σε σύγκριση με άλλες τεχνικές εναπόθεσης λεπτής μεμβράνης όπως η χημική εναπόθεση ατμού ή η επιταξία μοριακής δέσμης.<sup>36</sup>

Οι Patil et al<sup>37</sup> παρουσίασαν την κατασκευή λεπτών υμενίων ZnO με τον συνδυασμό της μεθόδου πηκτώματος γέλης και της εναπόθεσης με περιστροφή, για την δημιουργία αισθητήρων υψηλής ακρίβειας για την ανίχνευση αερίου διοξειδίου του αζώτου με όρια ανίχνευσης αισθητήρα 12,3 σε συγκέντρωση 100 ppm στους 200°C και έως 5 ppm για χαμηλές συγκεντρώσεις.

Οι Ferreira et al. με την ίδια τεχνική, πέτυχαν την βελτιστοποίηση της λειτουργίας και του χρόνου ζωής φωτοβολταϊκών συσκευών μέσω της ενσωμάτωσης υμενίων ZnO στα στοιχεία ετεροένωσης p-n των φωτοβολταϊκών.

Οι Khan et al. αναφέρουν την αύξηση της διαπερατότητας στην ορατή περιοχή κατά 80% με την εναπόθεση πολυστρωματικών υμενίων ZnO παρέχοντας το κατάλληλο υλικό για εφαρμογές σε ηλιακές κυψελίδες.

Οι Dong et al.<sup>38</sup> πέτυχαν την δημιουργία τρανζίστορ λεπτών υμενίων ZnO (TFT) υψηλής απόδοσης σε ένα εύκαμπτο υπόστρωμα PET σε μέγιστη θερμοκρασία διεργασίας κάτω από 100°C. Είναι ενδιαφέρον ότι τα ZnO TFT επιδεικνύουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και αποτελούν ιδανικά υλικά για φορητές εύκαμπτες συσκευές και τριβογεννήτριες.

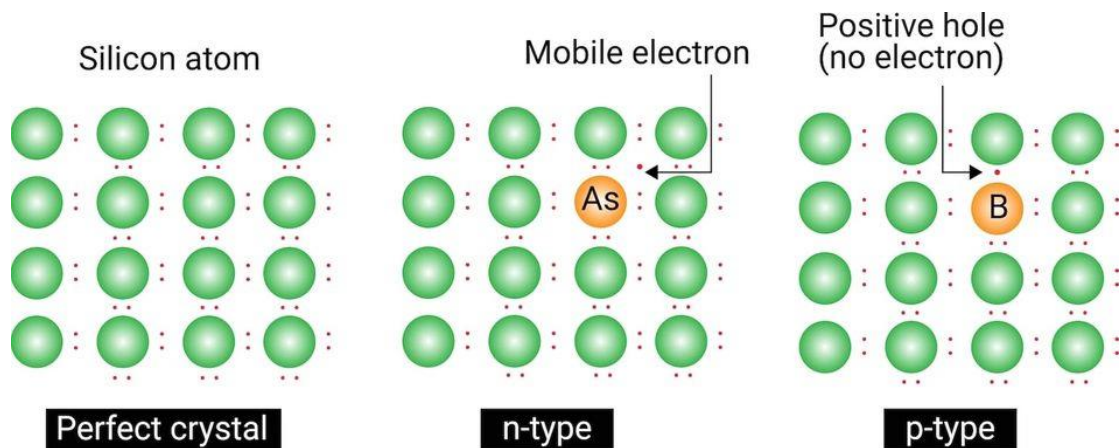
Οι Gonzales et al<sup>39</sup> αναφέρουν την δημιουργία «έξυπνων επιστρώσεων» υμενίων ZnO για χρήση ως προστατευτικό στρώμα κατά της διάβρωσης κραμάτων αλουμινίου, προτείνοντας μια οικολογική εναλλακτική για την αντικατάσταση των συμβατικών επιστρώσεων .



## 2.4 Νόθευση ZnO

Οι ημιαγωγοί είναι υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ αυτής των αγωγών (όπως τα μέταλλα) και των μονωτών (όπως τα κεραμικά). Αυτή η ενδιάμεση αγωγιμότητα τα καθιστά κρίσιμα στον τομέα των ηλεκτρονικών, χρησιμεύοντας ως το θεμελιώδες υλικό για συσκευές όπως τρανζίστορ, δίοδοι και ηλιακά κύτταρα. Το πυρίτιο (Si) και το αρσενίδιο του γαλλίου (GaAs) είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι ημιαγωγοί. Η κρυσταλλική δομή των ημιαγωγών επιτρέπει το σχηματισμό ενός ενεργειακού διάκενου, που είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ της ζώνης σθένους (που καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνια) και της ζώνης αγωγιμότητας (όπου τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα). Αυτό το διάκενο ζώνης είναι ζωτικής σημασίας για τον προσδιορισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός ημιαγωγού και χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ροής του ρεύματος σε ηλεκτρονικές συσκευές.

Η νόθευση (doping) είναι η διαδικασία της εισαγωγής προσμίξεων σε έναν εγγενή (καθαρό) ημιαγωγό για την τροποποίηση των ηλεκτρικών του ιδιοτήτων. Αυτή η διαδικασία είναι απαραίτητη για τη δημιουργία συσκευών ημιαγωγών που μπορούν να εκτελέσουν διάφορες λειτουργίες. Υπάρχουν δύο τύποι νόθευσης: τύπου n και τύπου p. Στη νόθευση τύπου n, προσμίξεις δότη όπως φώσφορος, αρσενικό ή αντιμόνιο προστίθενται στον ημιαγωγό. Αυτά τα στοιχεία έχουν πέντε ηλεκτρόνια σθένους, που είναι ένα περισσότερο από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων πυριτίου. Όταν αυτά τα άτομα δότη ενσωματώνονται στο πλέγμα πυριτίου, αντικαθιστούν μερικά από τα άτομα πυριτίου και παρέχουν ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο που είναι ελεύθερο να κινείται. Αυτό το πρόσθετο ηλεκτρόνιο αυξάνει τον αριθμό των φορέων αρνητικού φορτίου (ηλεκτρόνια) στο υλικό, εξ ου και η ονομασία ημιαγωγός τύπου n (αρνητικού τύπου). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγού αυξάνεται, παρέχοντας μεγαλύτερο αριθμό φορέων φορτίου διαθέσιμους για τη ροή ρεύματος. Αντίθετα, η νόθευση τύπου p περιλαμβάνει την προσθήκη προσμίξεων δέκτη όπως το βόριο, το αλουμίνιο ή το γάλλιο, που έχουν τρία ηλεκτρόνια σθένους. Αυτά τα στοιχεία δημιουργούν οπές ή φορείς θετικού φορτίου όταν αντικαθιστούν άτομα πυριτίου στο πλέγμα. Οι οπές είναι ουσιαστικά κενές θέσεις στη δομή των ηλεκτρονίων που μπορούν να κινηθούν μέσα από το πλέγμα καθώς άλλα ηλεκτρόνια κινούνται για να γεμίσουν αυτά τα κενά, διευκολύνοντας τη ροή του ρεύματος.



Εικόνα 23: Σχηματική απεικόνιση μορίων α) Κρυστάλλου πυριτίου β) n-τύπου νόθευσης γ) p-τύπου νόθευσης

Η ελεγχόμενη εισαγωγή αυτών των ακαθαρσιών επιτρέπει τον ακριβή συντονισμό της αγωγιμότητας του ημιαγωγού και επιτρέπει το σχηματισμό συνδέσεων p-n, που είναι τα δομικά στοιχεία πολλών συσκευών ημιαγωγών. Για παράδειγμα, σε μια δίοδο σύνδεσης p-n, η διασταύρωση μεταξύ των περιοχών τύπου p και τύπου n επιτρέπει στο ρεύμα να ρέει μόνο προς μία κατεύθυνση, μια ιδιότητα που είναι θεμελιώδης για την ανόρθωση σε τροφοδοτικά και επεξεργασία σήματος. Η ικανότητα κατασκευής ημιαγωγών μέσω νόθευσης έχει οδηγήσει σε σημαντικές προόδους στην τεχνολογία, από τη σμίκρυνση ηλεκτρονικών εξαρτημάτων έως την ανάπτυξη ηλιακών κυψελών και LED υψηλής απόδοσης. Καθώς η έρευνα προχωρά, η εξερεύνηση νέων τεχνικών και υλικών νόθευσης συνεχίζει να επεκτείνει τις δυνατότητες και τις εφαρμογές των ημιαγωγών στη σύγχρονη ηλεκτρονική.<sup>40</sup>

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι ένας ευέλικτος ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό διάκενο, περίπου 3,37 eV και υψηλή ενέργεια δέσμωσης εξιτονίων (60 meV), καθιστώντας τον εξαιρετικά κατάλληλο για διάφορες ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως αισθητήρες, τρανζίστορ, δίοδοι εκπομπής φωτός (LED), και solar cells. Οι εγγενείς ιδιότητες του ZnO μπορούν να τροποποιηθούν και να ενισχυθούν σημαντικά μέσω της διαδικασίας νόθευσης.<sup>41</sup> Το ZnO συνήθως αναφέρεται ότι παρουσιάζει αγωγιμότητα τύπου n με υψηλές κινητικότητες φορέα, ακόμα και χωρίς νόθευση. Η συμπεριφορά αυτή

οφείλεται σε κενά οξυγόνου και ενδιάμεσες θέσεις στο πλέγμα του ZnO. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε νόθευση ZnO με άζωτο και Na αντίστοιχα.

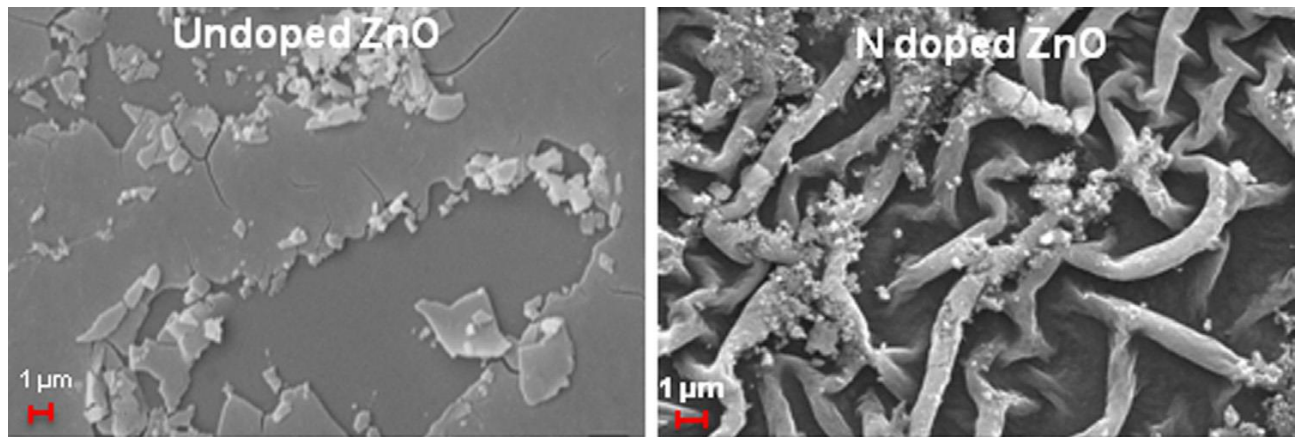
### 2.4.1 Νόθευση με άζωτο

Η νόθευση του οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με άζωτο είναι μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την επίτευξη αγωγιμότητας τύπου p στο ZnO, ένα υλικό που είναι συνήθως γνωστό για χαρακτηριστικά του τύπου n. Έχουν αναπτυχθεί και διερευνηθεί διάφορες τεχνικές για την αποτελεσματική εισαγωγή αζώτου στο πλέγμα ZnO. Οι περισσότερες αναφορές στην βιβλιογραφία αφορούν τις τεχνικές sol-gel, την χημική εναπόθεση ατμών, την ιοντοβολή και την εμφύτευση ιόντων. Όπως προαναφέραμε εκτενώς και προηγουμένως, η μέθοδος sol gel περιλαμβάνει την προετοιμασία ενός διαλύματος ZnO με έναν πηγή αζώτου και ακολουθείται η επίστρωση των υποστρωμάτων με spin coating και η ανόπτηση για να σχηματιστούν λεπτά υμένια νοθευμένου ZnO.

Η μέθοδος sol-gel παράγει μεμβράνες ZnO με νόθευση N που εμφανίζουν βελτιωμένες ηλεκτρικές ιδιότητες σε σχέση με το καθαρό ZnO, αν και η επίτευξη συνεπούς συμπεριφοράς τύπου p παραμένει πρόκληση.<sup>26</sup> Οι Pathak et al.<sup>26</sup> ανέδειξαν την παρασκευή λεπτών υμενίων ZnO με νόθευση αζώτου p-τύπου, τα οποία παρουσίασαν αυξημένο ηλεκτρονικό διάκενο και κινητικότητα φορέων λόγω της νόθευσης, ενώ τα νοθευμένα υμένια p-τύπου παρουσίασαν αυξημένη διαπερατότητα και αγωγιμότητα, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι είναι κατάλληλα για εφαρμογές σε laser UV καθώς και ως επιστρώσεις σε ηλιακές κυψελίδες.

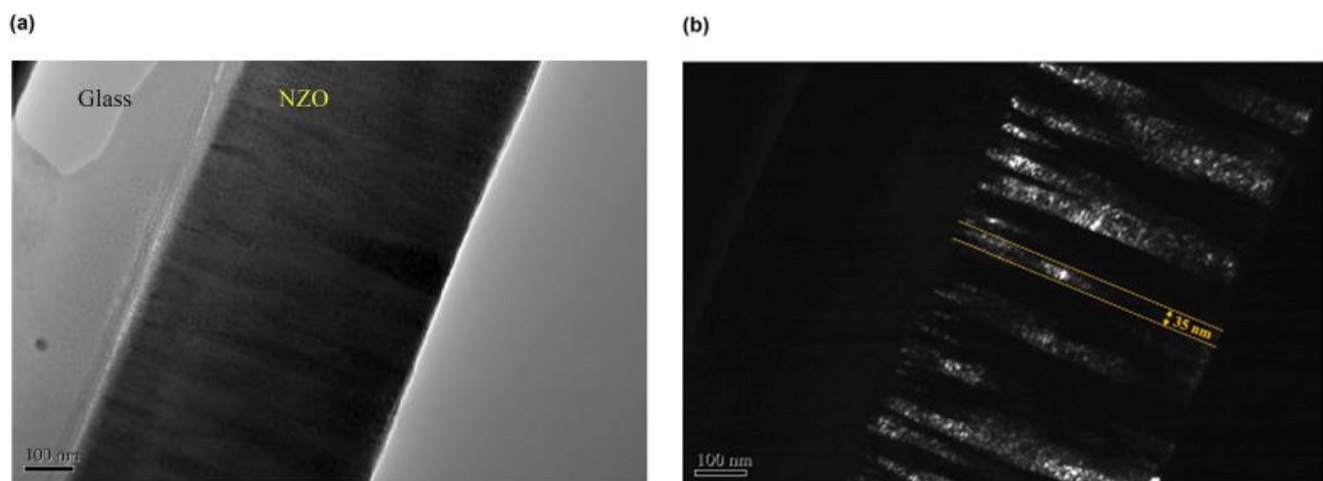
Η μέθοδος της ιοντοβολής περιλαμβάνει την εκτόξευση μορίων ZnO παρουσία αέριας πηγής αζώτου (π.χ. N<sup>2</sup> ή NH<sup>3</sup>), τα άτομα της οποίας ενσωματώνονται στο υμένιο ZnO κατά τη διαδικασία εναπόθεσης. Οι Shen et al και Chen et al<sup>42</sup> αναφέρουν την επιτυχή νόθευση υμενίων N-ZnO με χρήση αντιδραστικού διασκορπισμού μαγνητρονίων, με αγωγιμότητα τύπου p, υψηλή συγκέντρωση οπών και κινητικότητα φορέων. Από τους πρώτους

αναφέρετε επίσης ότι η αγωγιμότητα των υμενίων επηρεάζεται από την έκθεση σε ακτινοβολία, εμφανίζοντας παροδικές, ασταθής φάσης n-τύπου αγωγιμότητας.<sup>4342</sup>



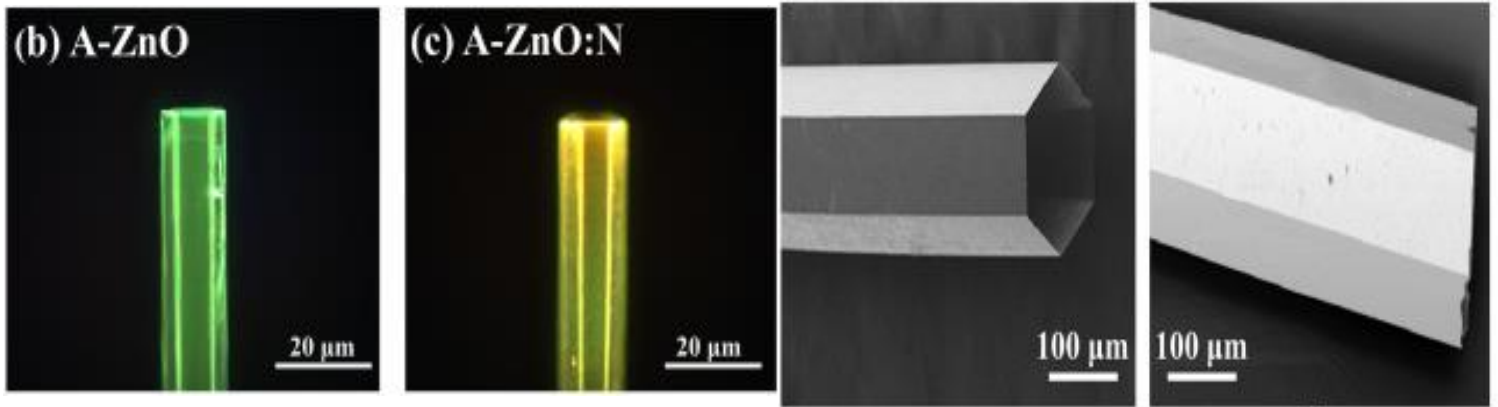
Εικόνα 24: Επιφανειακή μορφολογία υμενίων ZnO, πριν και μετά την νόθευση με άζωτο με τη μέθοδο sol gel<sup>26</sup>

Μέσω της εμφύτευσης ιόντων τα ιόντα αζώτου επιταχύνονται και εμφυτεύονται σε υποστρώματα ZnO, ενώ ακολουθεί διαδικασία ανόπτησης για την αποκατάσταση της βλάβης των κρυστάλλων και την ενεργοποίηση των προσμίξεων. Οι Hu et al<sup>44</sup> περιγράφουν



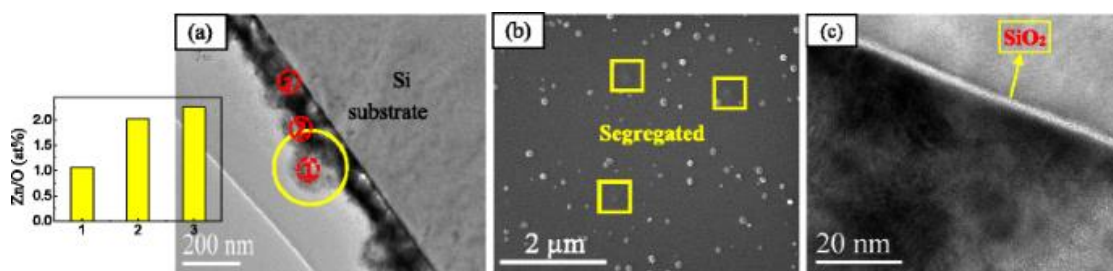
Εικόνα 25: Κάθετη τομή TEM υμενίων N-ZnO που παράχθηκαν με ιοντοβολή<sup>42</sup>

την κατασκευή νανοσωλήνων ZnO με νόθευση αζώτου πλούσιων σε προσμίξεις δέκτη με μέθοδο εμφύτευσης ιόντων. Παρατηρήθηκε ότι η εισαγωγή ατόμων αζώτου βελτίωσε την φωτοευαισθησία των νανοσωλήνων κατά 10 φορές, οι οποίοι βρίσκουν εφαρμογή σε αισθητήρες UV.



Εικόνα 26 α) φωταύγεια δείγματος ZnO πριν και μετά την νόθευση β) μικροσωλήνες ZnO/ N-ZnO

Όλες οι παραπάνω εφαρμογές οδήγησαν σε p-τύπου νόθευση του N-ZnO. Αξίζει να αναφερθεί και η έρευνα των Qin et al<sup>45</sup> οι οποίοι προετοίμασαν υμένα νοθευμένου N-ZnO μέσω οξειδωτική ιοντοβολής τα οποία εμφάνισαν n-τύπου αγωγιμότητα, η οποία οφειλόταν στην χαμηλού ποσοστού υποκατάσταση του οξυγόνου από το άζωτο στο πλέγμα, λόγω χαμηλής συγκέντρωσης αζώτου κατά την νόθευση.



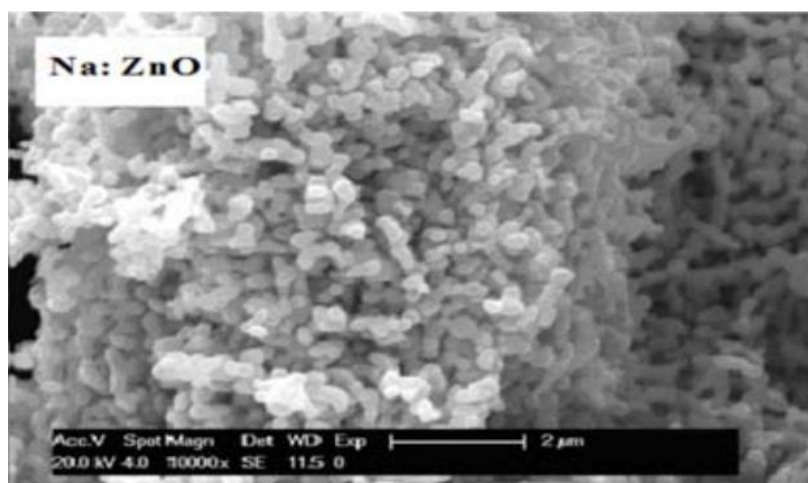
Εικόνα 27: α) Εικόνα TEM διατομής και αναλογία περιεχομένου Zn/O σε διαφορετικές περιοχές για το φιλμ που οξειδώθηκε στους 400 °C για 60 λεπτά. β) SEM μορφολογία της ταινίας. γ) Εικόνα HRTEM διατομής για το φιλμ που οξειδώθηκε στους 400 °C για 60 λεπτά<sup>45</sup>

## 2.4.2 Νόθευση με νάτριο

Η νόθευση του οξειδίου του ψευδαργύρου με νάτριο διερευνά την προσαρμογή των ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων του ZnO για διάφορες εφαρμογές, όπως διαφανή αγώγιμα οξείδια, αισθητήρες και οπτοηλεκτρονικές συσκευές μέσω της ένταξης ιόντων νατρίου στο πλέγμα ZnO, τροποποιώντας τα χαρακτηριστικά του υλικού. Ενώ η νόθευση του ZnO με νάτριο προσφέρει πιθανά πλεονεκτήματα για την τροποποίηση των ηλεκτρικών και οπτικών του ιδιοτήτων, συχνά παρουσιάζονται προβλήματα αστάθειας, διαλυτότητας, ηλεκτρικής αντιστάθμισης και χημικής αντιδραστικότητας, τα οποία το καθιστούν λιγότερο αξιόπιστη επιλογή σε σύγκριση με άλλες προσμεμίξεις. Η νόθευση με νάτριο, ενώ θα αναμέναμε να προσδίδει p-τύπου αγωγιμότητα, παρουσιάζει συχνά ασταθή συμπεριφορά, καθώς τα άτομα νατρίου μπορούν εύκολα να μεταναστεύσουν μέσα στο πλέγμα ZnO, οδηγώντας σε διακυμάνσεις στις ηλεκτρικές ιδιότητες με την πάροδο του χρόνου. Επιπλέον η νόθευση με Na μπορεί να αντισταθμιστεί από εγγενή defects στο πλέγμα του ZnO, όπως οι κενές θέσεις οξυγόνου και οι ενδιάμεσες θέσεις ψευδαργύρου, που λειτουργούν ως δότες και εξουδετερώνουν την επίδραση του νατρίου ως δέκτη. Αυτό καθιστά δύσκολη την επίτευξη και τη διατήρηση αγωγιμότητας τύπου p. Το νάτριο έχει χαμηλή διαλυτότητα στο ZnO, γεγονός που περιορίζει την ποσότητα Na που μπορεί να ενσωματωθεί στο πλέγμα ZnO. Αυτό καθιστά δύσκολη την επίτευξη υψηλών επιπέδων νόθευσης, τα οποία είναι συχνά απαραίτητα για σημαντικές αλλαγές στις ηλεκτρικές ιδιότητες.<sup>40</sup> Η νόθευση νατρίου μπορεί να εισάγει defect states στο διάκενο ζώνης του ZnO, οι οποίες λειτουργούν ως κέντρα ανασυνδυασμού για φορείς φορτίου. Αυτό μπορεί να μειώσει την απόδοση των οπτοηλεκτρονικών συσκευών όπως τα LED και τα ηλιακά κύτταρα.<sup>46</sup>

Οι βασικές τεχνικές νόθευσης περιλαμβάνουν και εδώ τη μέθοδο sol-gel, αλλά και την καύση διαλύματος και την πυρόλυση μέσω ψεκασμού. Η μέθοδος sol-gel περιλαμβάνει την παρασκευή ενός προδρόμου διαλύματος που περιέχει άλατα ψευδαργύρου και νατρίου. Αυτό το διάλυμα στη συνέχεια εναποτίθεται σε ένα υπόστρωμα, που ακολουθείται από διαδικασίες ξήρανσης και ανόπτησης για να σχηματιστούν οι λεπτές μεμβράνες με πρόσμιξη ZnO. Οι Benhebal et al αναλύουν την παρασκευή υμενίων ZnO με νόθευση νατρίου για την χρήση σε εφαρμογές φωτοκατάλυσης. Αναφέρουν την δημιουργία

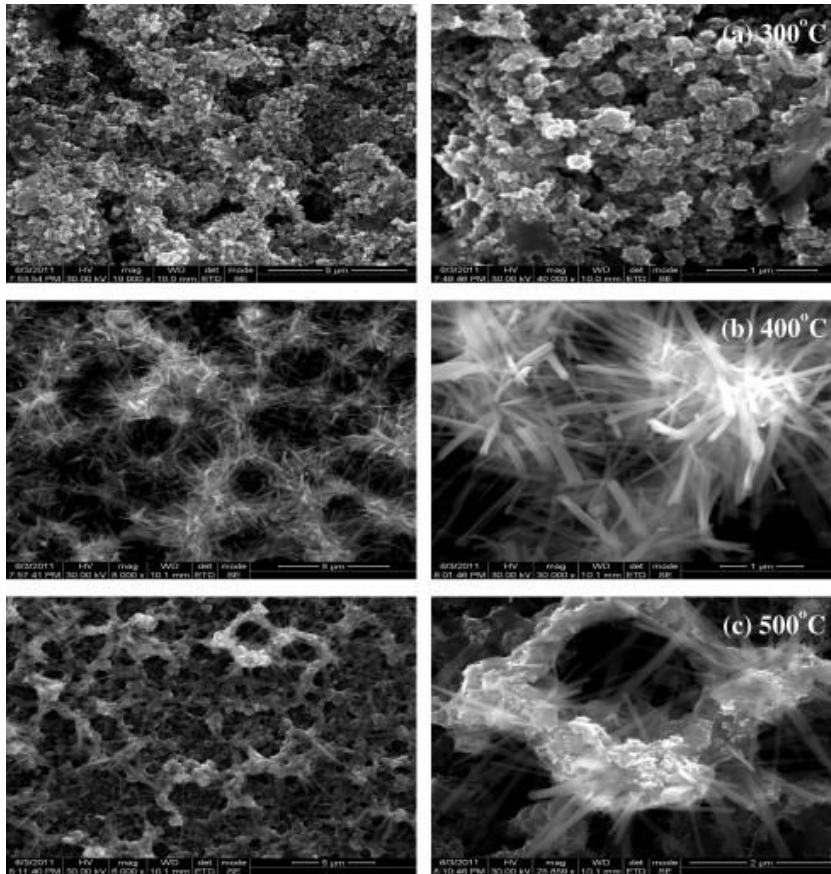
συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων Na-ZnO τα οποία αποικοδομούν χρωστικές ουσίες υπό UV ακτινοβολία, ιδιότητα με σημαντικές εφαρμογές στον καθαρισμό του νερού.<sup>47</sup>



Εικόνα 28: Εικόνα SEM των συσσωματωμάτων Na-ZnO<sup>47</sup>

Η μέθοδος της καύσης διαλύματος περιλαμβάνει την προετοιμασία ενός διαλύματος που περιέχει άλατα ψευδάργυρου και νατρίου μαζί με ένα καύσιμο. Το μίγμα στη συνέχεια αναφλέγεται για να προκαλέσει καύση, σχηματίζοντας νανοσωματίδια ZnO ή λεπτές μεμβράνες. Οι Krithiga et al<sup>48</sup> περιγράφουν την παραγωγή Na-ZnO με την συγκεκριμένη μέθοδο και αναφέρουν την εμφάνιση ημιμαγνητισμού στο άλλοτε ημιαγώγημο ZnO, καθιστώντας τον diluted μαγνητικό ημιαγωγό.

Η μέθοδος της πυρόλυσης μέσω ψεκασμού περιλαμβάνει τον ψεκασμό ενός διαλύματος πρόδρομων ουσιών ψευδαργύρου και νατρίου σε ένα θερμαινόμενο υπόστρωμα, όπου το διάλυμα υφίσταται πυρολυτική αποσύνθεση για να σχηματίσει ZnO με πρόσμειξη Na. Αυτή η τεχνική είναι ιδιαίτερα πλεονεκτική για επιστρώσεις μεγάλης επιφάνειας και έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει τις ιδιότητες ZnO ως αισθητήρα αερίων. Οι Mariappan<sup>49</sup> et al αναφέρουν την εναπόθεση υμενίων ZnO με νόθευση Na μέσω πυρόλυσης σπρέι νέφους και την παραγωγή υμενίων νανοσωλήνων για την χρήση ως αισθητήρες αμμωνιακών αερίων.



Εικόνα 29: Εικόνες SEM λεπτών υμενίων Na-ZnO<sup>49</sup>



## 3. Πειραματική Διαδικασία

### 3.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία, για την ολοκλήρωση της παραγωγής των δειγμάτων που εξεταστήκαν πραγματοποιήθηκαν τέσσερα βασικά στάδια. Αρχικά έγινε η παραγωγή των διαλυμάτων πηκτώματος γέλης (sol gel), ακολούθησε η δημιουργία υμενίων πάνω στα υποστρώματα, η ανόπτηση των υμενίων και η κατασκευή των δειγματοφορέων σε πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος (Printed Circuit Board – PCB). Επιλέχθηκε η μέθοδος sol gel γιατί προσφέρει υψηλής ποιότητας νανοδομές οξειδίων μετάλλων και επιτρέπει τον άριστο έλεγχο της υφής και των ιδιοτήτων της επιφάνειας των υλικών. Ταυτόχρονα η μέθοδος επικάλυψης με περιστροφή που επιλέχθηκε για την εναπόθεση των υμενίων επιφέρει λεπτά, ομοιογενή υμένια, καλά καθορισμένου πάχους.

### 3.2 Πηκτώματα γέλης (sol gel)

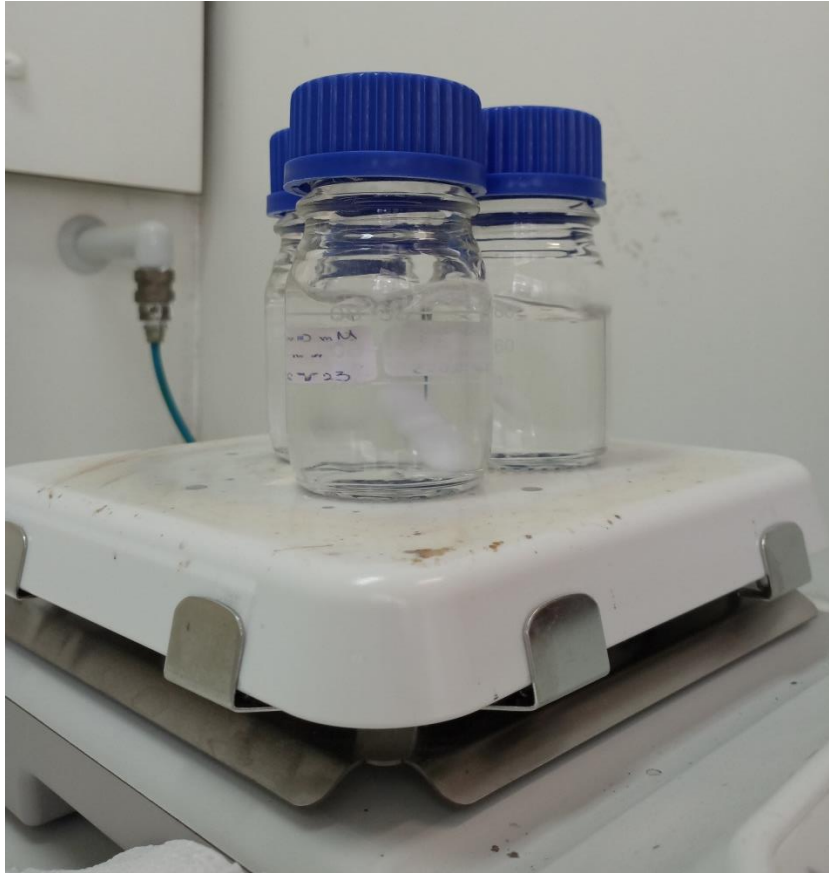
Αρχικά, την παραγωγή όλων των πηκτωμάτων γέλης προηγούνταν η διαδικασία απολύμανσης των φιαλιδίων στα οποία αυτά αποθηκεύονταν. Το στάδιο αυτό είναι μείζονος σημασίας καθώς η ύπαρξη οποιουδήποτε υπολείμματος ή ακαθαρσίας στα φιαλίδια θα μπορούσε να αποβεί καταστρεπτική για την σύσταση και την ποιότητα των διαλυμάτων. Κατά την διαδικασία απολύμανσης αρχικά τα φιαλίδια γεμίζονταν με οξικό οξύ και τοποθετούνταν σε θερμαινόμενη πλάκα (hot plate) στους 80°C υπό ανάδευση για δέκα λεπτά. Έπειτα το περιεχόμενο απορρίπτεται και τα φιαλίδια εκπλένονταν εις διπλούν με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν τα υπολείμματα οξικού οξέος και στη σειρά με αιθανόλη, ισοπροπυλική αλκοόλη και πάλι αιθανόλη για να απομακρυνθούν πλήρως τα μόρια νερού και να απολυμανθεί το φιαλίδιο. Τέλος τα άδεια καθαρά φιαλίδια τοποθετούνται στην θερμαινόμενη πλάκα στους 100°C για δέκα λεπτά για να εξατμιστούν πλήρως υπολείμματα υγρασίας και αιθανόλης και ισοπροπυλικής αλκοόλης. Τα φιαλίδια στεγνώνονταν περαιτέρω με αέριο άζωτο έπειτα ήταν έτοιμα για χρήση.

### 3.2.1 Sol gel Οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO)

Για την προετοιμασία του sol gel 40 mM οξικού ψευδαργύρου (Zinc Acetate Dihydrate ( $C_4H_{10}O_6Zn$ , Merck, Germany) διαλύθηκαν 0,351 g ZnAc ως πηγή ψευδαργύρου, σε 40ml διαλύτη αιθανόλης (Ethanol, EtOH,  $C_2H_5OH$ , Carlo Erba Reagents, Emmendingen, Germany) και το διάλυμα θερμαίνεται σε hot plate στους 130°C υπό μηχανική ανάδευση στα 400 στροφές ανά λεπτό (rpm) για 1 ώρα. Στην συνέχεια το διάλυμα αποθηκεύεται προς ωρίμανση για τουλάχιστον 24 ώρες πριν την χρήση. Το διάλυμα έχει διαυγές, διάφανο χρώμα.

### 3.2.2 Sol gel Οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO) με νόθευση αζώτου

Για την προετοιμασία του sol gel οξειδίου του ψευδαργύρου με νόθευση αζώτου (N) ακολουθείται η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε στο 3.2.1 όμως τώρα προστίθεται και ποσότητα ουρίας (urea -  $(CO(NH_2)_2$ ,) The Science Company, Lakewood, CO, USA) ως πηγή αζώτου για την νόθευση. Δημιουργήθηκαν gel με νόθευση 5% N και 20% N. Για την προετοιμασία λοιπόν του sol 40 mM οξικού ψευδαργύρου (Zinc Acetate Dihydrate ( $C_4H_{10}O_6Zn$ , Merck, Germany) με doping N, διαλύθηκαν 0,351 g ZnAc και 0,018 g ουρίας για το gel με νόθευση 5% N και αντίστοιχα 0,072g ουρίας για την νόθευση 20% N σε 40ml αιθανόλης (Ethanol, EtOH,  $C_2H_5OH$ , Carlo Erba Reagents, Emmendingen, Germany) και το διάλυμα θερμαίνεται σε hot plate στους 130°C υπό ανάδευση στις 400 στροφές ανά λεπτό (rpm) για 1 ώρα. Στην συνέχεια το διάλυμα αποθηκεύεται προς ωρίμανση για τουλάχιστον 24 ώρες πριν την χρήση. Το διάλυμα αυτό επίσης έχει διαυγές, διάφανο χρώμα.



Εικόνα 30: Φιαλίδια με sol gel ZnO κατά την θέρμανση σε hot plate.

### 3.2.3 Sol gel Οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO) με νόθευση νατρίου

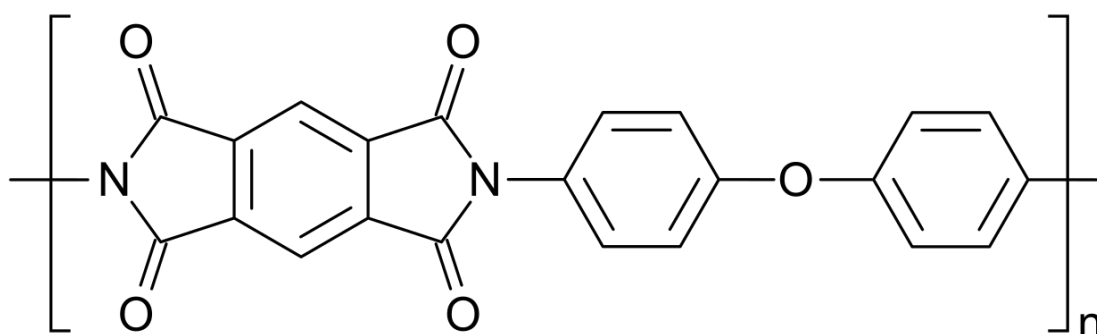
Για την ανάπτυξη του sol gel οξειδίου του ψευδαργύρου με νόθευση νατρίου (Na) χρησιμοποιήθηκε οξικός ψευδάργυρος (ZnAc) ως πηγή ψευδαργύρου, οξικό νάτριο (ZnAc) ως πηγή νόθευσης νατρίου, διαλύτης 2-μεθοξυαιθανόλη (2ME) και ως σταθεροποιητικός παράγοντας αιθανολαμίνη (MEA). Παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα με την μέθοδο αυτή, 0% (χωρίς νόθευση δηλαδή) και 2.5% νόθευση Na.

Για την προετοιμασία του sol gel 0% διαλύθηκαν 1,537 g ZnAc σε 14ml 2-μεθοξυαιθανόλης και στην συνέχεια προστέθηκαν 0,424 ml αιθανολαμίνης στο δ/μα. Για την παραγωγή του gel νόθευσης 2.5% προστίθενται επιπλέον 0,0244g οξικού νατρίου χωρίς καμία άλλη αλλαγή στην διαδικασία παραγωγής. Επομένως, στην συνέχεια το διάλυμα αναδεύεται μηχανικά σε hot plate στους 60°C για 2 ώρες έως ότου ληφθούν διαυγή ομοιογενή διαλύματα. Τέλος το διάλυμα αποθηκεύεται προς ωρίμανση για τουλάχιστον 24 ώρες πριν την χρήση, συγκεκριμένα χωρίς να έρχεται σε επαφή με φως, καθώς η αιθανολαμίνη είναι φωτοευαίσθητη και μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις στο διάλυμα.

### 3.3 Εναπόθεση υμενίων και ανόπτηση

#### 3.3.1 Υπόστρωμα Karton®

Το πολυιμίδιο (PI) είναι ένα πολυμερές επαναλαμβανόμενων ιμιδικών ομάδων και ανήκει στα πλαστικά υψηλών αποδόσεων. Χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοανθεκτικότητα, παραμένοντας σταθερό σε συνθήκες από -269°C έως +400°C.

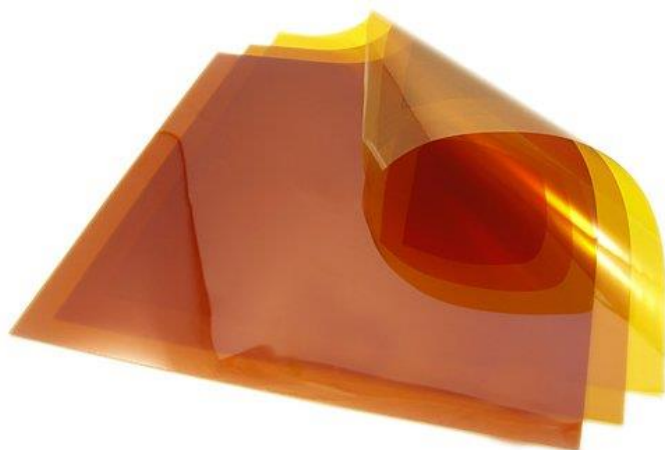


Εικόνα 31: : Μονομέρες πολυ-οξυδιφαινουλεν-πυρομελλιτιμιδη, Karton®<sup>50</sup>

Το Karton® αποτελεί ένα ηλεκτρικά αγώγιμο φιλμ πολυιμιδίου. Ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών, είναι διηλεκτρικό και έχει αυξημένη αντοχή στον εφελκυσμό σε σχέση με

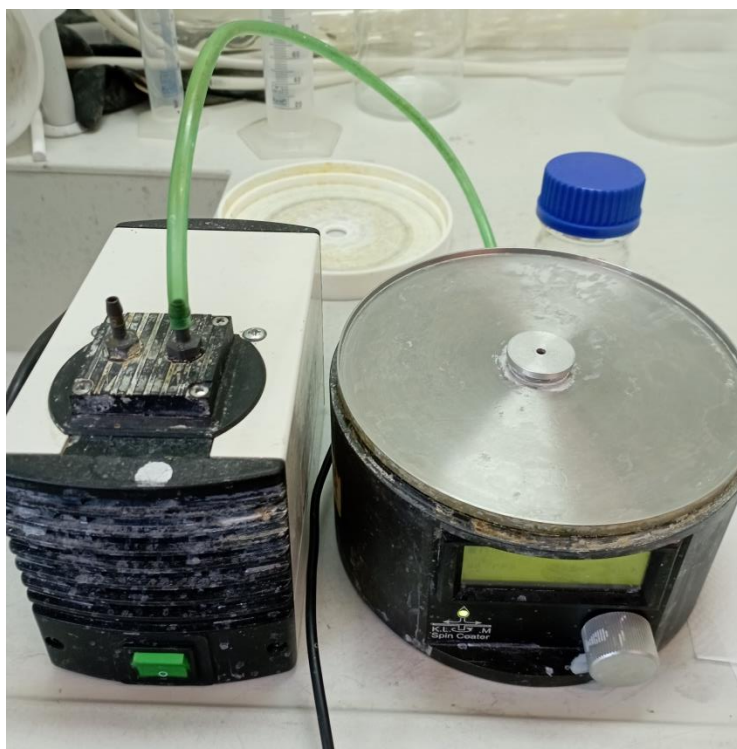
άλλα πλαστικά. Εμφανίζει ανθεκτικότητα στην υγρασία, την προσβολή από χημικές ουσίες και την υπεριώδη ακτινοβολία και είναι εξαιρετικά εύκαμπτο, καθιστώντας το κατάλληλο υλικό για χρήση σε πειράματα εναλλαγής φορτίων μεταξύ επιφανειών τριβογεννητριών.

51,50



Εικόνα 32: Φύλλα Kapton® <sup>52</sup>

Πραγματοποιήθηκε εναπόθεση υμενίων από τα παραγόμενα sol gel με την μέθοδο της περιστροφικής επίστρωσης (spin coating). Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν τμήματα φύλλων πολυιμιδίου (Kapton® ) πάχους 75 μm της DuPont™ τα οποία κόπηκαν σε διαστάσεις 4x4 cm<sup>2</sup> κόπηκαν με ψαλίδι που καθαρίστηκε με ακετόνη και προπανόλη. Τα υποστρώματα πριν την εναπόθεση υφίστανται διαδικασία καθαρισμού από ρύπους και σκόνη κατά την οποία διαβρέχονταν με ισοπροπυλική αλκοόλη για απομάκρυνση ακαθαρσιών και ψεκάζονταν με συμπιεσμένο αέριο άζωτο για περαιτέρω καθαρισμό και απομάκρυνση υγρασίας ενώ τέλος τοποθετούνταν σε hot plate στους 80°C για 10 λεπτά, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως όποια ένδειξη υγρασίας.



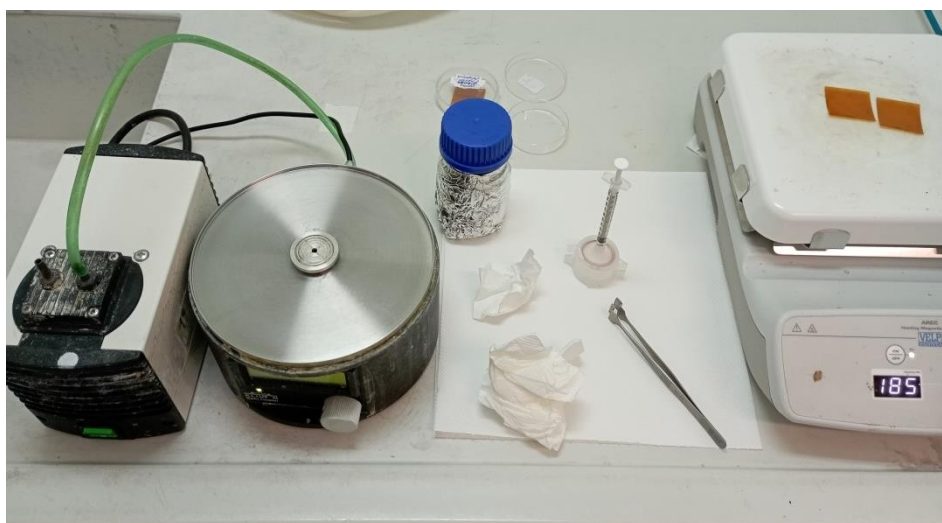
Εικόνα 33: Περιστροφικός επιστρωτής (spin coater) που χρησιμοποιήθηκε

### 3.3.2 Παραγωγή υμενίων ZnO και ZnO με νόθευση N

Για τα διαλύματα ZnO και ZnO με νόθευση αζώτου ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία παραγωγής υμενίων. Το sol-gel που έχει προετοιμαστεί αναδεύεται μηχανικά για 10 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου προς ομογενοποίηση του διαλύματος πριν την επίστρωση. Τα υποστρώματα Karton® τοποθετούνται στον περιστροφικό επιστρωτή και το sol gel ρίπτεται στάγδην πάνω στο δισκίο με τη χρήση σύριγγας και φίλτρου Nylon 0,45 μm, διαμέτρου 2mm. Τα δισκία περιστρέφονται, ενώ συγκρατούνται στην κεφαλή του περιστροφικού επιστρωτή με κενό, στις 17rpm για 30s και στη συνέχεια τοποθετούνται αμέσως σε hot plate για την διαδικασία της ανόπτησης όπου θερμαίνονται στους 300°C για 10min για την απομάκρυνση τυχόν διαλύτη που έχει παραμείνει αλλά και για να μετατραπούν τα νανοσωματίδια σε οξείδια, προσλαμβάνοντας οξυγόνο από την ατμόσφαιρα. Κατά το πέρας αυτής της διαδικασίας έχει ολοκληρωθεί η δημιουργία ενός στρώματος υμενίου. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου έχουμε τον επιθυμητό αριθμό στρωμάτων.

### 3.3.3 Παραγωγή υμενίων ZnO με νόθευση Na

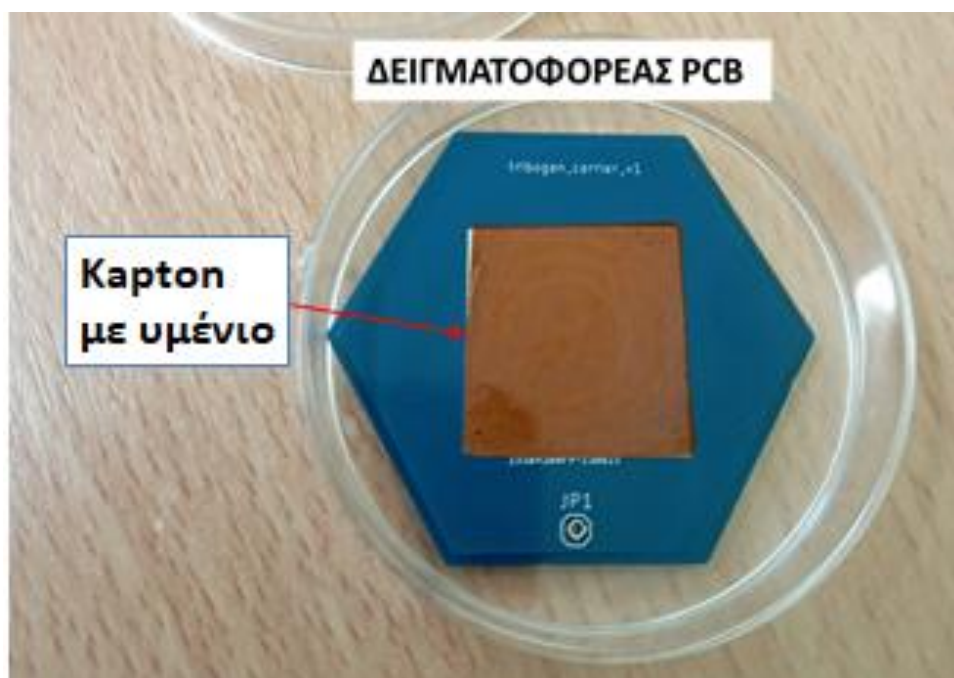
Διαφορετική διαδικασία ακολουθήθηκε για την παραγωγή υμενίων από τα διαλύματα με νόθευση νατρίου. Το sol-gel που έχει προετοιμαστεί αναδεύεται μηχανικά για 10 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου προς ομογενοποίηση του διαλύματος πριν την επίστρωση. Τα υποστρώματα Karton® τοποθετούνται στον περιστροφικό επιστρωτή και το sol gel ρίπτεται στάγδην πάνω στο δισκίο με τη χρήση σύριγγας και φίλτρου Nylon 0,45 μm, διαμέτρου 2mm. Τα δισκία περιστρέφονται, ενώ συγκρατούνται στην κεφαλή του περιστροφικού επιστρωτή με κενό, στις 33rpm για 30s και στη συνέχεια τοποθετούνται αμέσως σε hot plate για ανόπτηση όπου θερμαίνονται στους 180°C για 20min για την απομάκρυνση τυχόν διαλύτη που έχει παραμείνει αλλά και για να μετατραπούν τα νανοσωματίδια σε οξείδια, προσλαμβάνοντας οξυγόνο από την ατμόσφαιρα. Κατά την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας έχει δημιουργηθεί ένα στρώμα υμενίου. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου έχουμε τον επιθυμητό αριθμό στρωμάτων και έπειτα το δείγμα υπόκειται σε περαιτέρω ανόπτηση στους 350°C για 2 ώρες.



Εικόνα 34: Εργαστηριακός πάγκος κατά την επίστρωση των υμενίων με νόθευση Na.

### 3.4 Κατασκευή δειγμάτων προς χαρακτηρισμό

Για την ολοκλήρωση της κατασκευής των δειγμάτων τα οποία στην συνέχεια θα χρησιμοποιηθούν για ηλεκτρικό χαρακτηρισμό στις τριβογεννήτριες τα υποστρώματα Kартon® με τα αντίστοιχα υμένια που εναποτέθηκαν κόβονται προσεκτικά με ψαλίδι που έχει καθαριστεί με ακετόνη και ισοπροπανόλη σε τετράγωνα διαστάσεων  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  και τοποθετούνται με τη χρήση αγώγιμης ταινίας αλουμινίου διπλής όψευς επάνω σε εξαγωγικού δειγματοφορέας πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος (printed circuit board – PCB). Κάθε PCB με υμένιο αποτελεί ένα δείγμα. Αντίστοιχα δημιουργήθηκαν και δείγματα αναφοράς (references), στα οποία με την ίδια διαδικασία τοποθετήθηκαν πάνω σε PCB τμήματα τετράγωνα Kартon® διαστάσεων  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ , για χρήση στις τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες λειτουργίας διαχωρισμού επαφής. Οι δειγματοφορέας PCB διαθέτουν στο πίσω μέρος τους επίθεμα επαφής από όπου πραγματοποιείται η ηλεκτρική επαφή για τις τριβοηλεκτρικές επιφάνειες.



Εικόνα 35: Δειγματοφορέας PCB με επιστρωμένο υμένιο



## 4. Χαρακτηρισμός Τριβογεννητριών και αποτελέσματα

### 4.1 Εισαγωγή

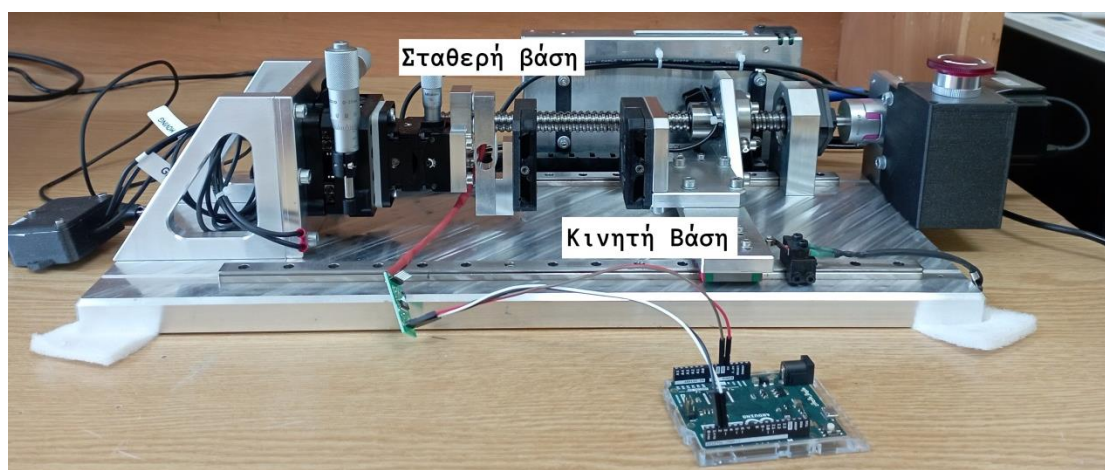
Για να μπορέσουμε να εξάγουμε τα απαραίτητα συμπεράσματα σχετικά με την ηλεκτρική συμπεριφορά των τριβογεννητριών που κατασκευάστηκαν καθώς και τον τρόπο με τον οποίο αυτή επηρεάστηκε από την τροποποίηση των επιφανειών τους με την χρήση των διαφορετικών υλικών που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές μετρήσεις ηλεκτρικού χαρακτηρισμού για κάθε δείγμα χρησιμοποιώντας τις πειραματικές διατάξεις Επαφής – Διαχωρισμού του εργαστηρίου. Στο τέλος τα δεδομένα που εξάγαμε συνδυάστηκαν για να καταλήξουμε στα αποτελέσματα.

### 4.2 Πειραματικές Διατάξεις και Διαδικασία Μετρήσεων

Χρησιμοποιήθηκαν δυο ειδών διατάξεις για τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων δειγμάτων ZnO, ZnO με νόθευση N και ZnO με νόθευση Na στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις. Η πρώτη διάταξη περιλαμβάνει σύστημα οριζόντιου διαχωρισμού και επαφής των τριβογεννητριών και προσφέρει πληροφορίες για την το στιγμιαίο ηλεκτρικό σήμα που παράγεται κατά την λειτουργία των τριβογεννητριών (transient), την τάση ανοικτοκύκλωσης (Voc), το ρεύμα βραχυκύκλωσης (Isc) καθώς και την μέγιστη ισχύ εξόδου του συστήματος (P). Η δεύτερη πειραματική διάταξη περιλαμβάνει μηχανισμό κάθετης επαφής-διαχωρισμού των τριβογεννητριών και με την χρήση της πραγματοποιήθηκε μέτρηση φόρτισης πυκνωτή. Και στις δύο περιπτώσεις η λειτουργία της τριβογεννήτριας είναι σε συνθήκες επαφής-διαχωρισμού (contact-separation mode).

### 4.2.1 Οριζόντια Επαφή- Διαχωρισμός

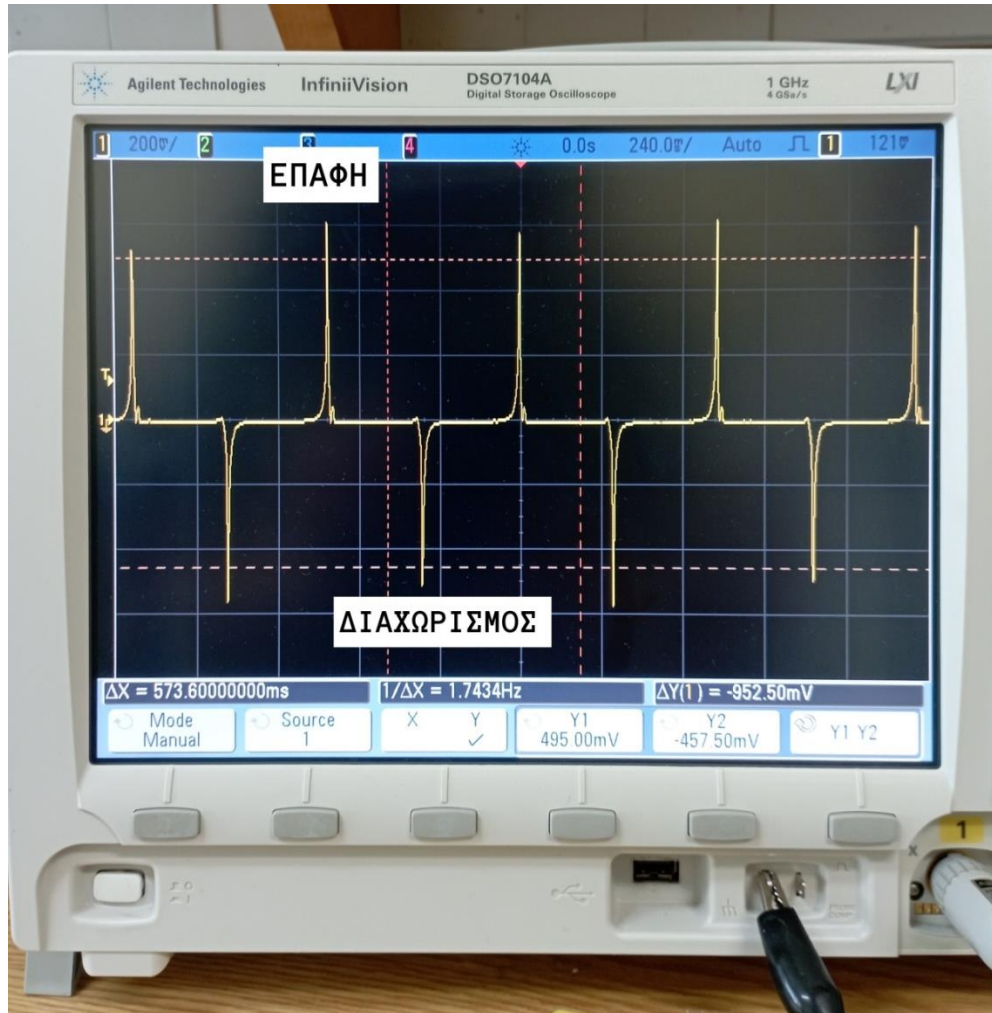
Η διάταξη οριζόντιας Επαφής- Διαχωρισμού περιλαμβάνει δύο βάσεις για τους δειγματοφορείς, μια σταθερή και μία κινητή η μία απέναντι από την άλλη. Η κινητή βάση μετακινείται με τη χρήση κινητήρα οριζοντίως προς την κατεύθυνση της σταθερής βάσης και μηχανικό σύστημα μετατρέπει την περιστροφή του κινητήρα σε γραμμική κίνηση φέρνοντας έτσι επαναλαμβανόμενα την κινητή βάση σε επαφή με την σταθερή βάση. Μετά την αρχική επαφή (pressing) το σύστημα σταθεροποιείται για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα στην θέση επαφής, συγκεκριμένα για 250ms, κατά το οποίο λαμβάνουν χώρα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υλικών των δυο επιφανειών των τριβογεννητριών. Ουσιαστικά ξεκινάει το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο και παράγεται τριβοηλεκτρικό φορτίο. Μετά το πέρας του χρόνου η κινητή βάση διαχωρίζεται (releasing) από την σταθερή παράγοντας και πάλι τριβοηλεκτρικό σήμα. Τέλος, επανέρχεται στην αρχική θέση και ο κύκλος επαφής-διαχωρισμού επαναλαμβάνεται με συχνότητα 2Hz για να παραχθεί περισσότερο ηλεκτρικό φορτίο ή έως ότου σταθεροποιηθεί η τιμή του.



Εικόνα 36: Διάταξη οριζόντιας επαφής-διαχωρισμού

Στην παρούσα διάταξη η πίεση και η δύναμη που ασκεί η κινητή βάση στην σταθερή μπορεί να μετρηθεί και να ελεγχθεί με τη χρήση κυψέλης φορτίου (load cell). Για την

καταγραφή του ηλεκτρικού φορτίου χρησιμοποιήθηκε ο παλμογράφος InfiniiVision DSO7104A (Agilent Technologies). Οι μετρήσεις ρεύματος πραγματοποιήθηκαν με προενισχυτή ρεύματος χαμηλού θορύβου Stanford Research Systems SR570.

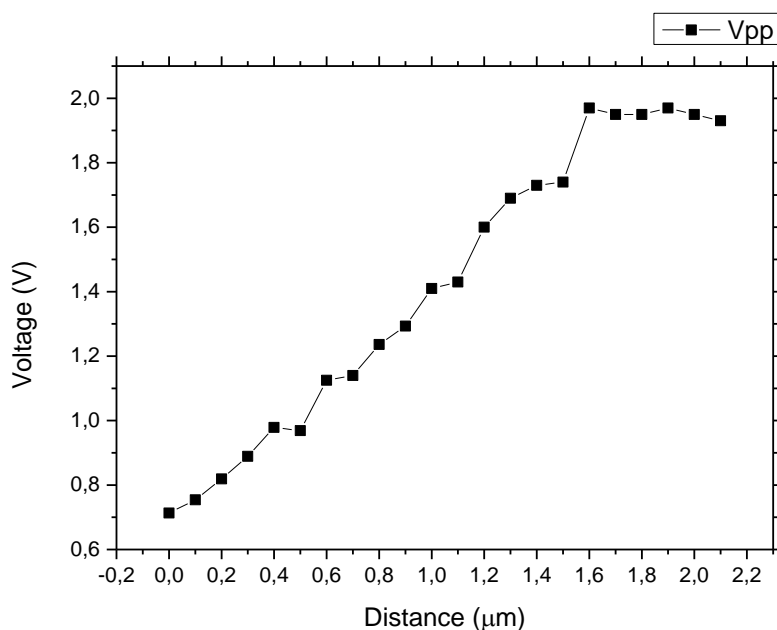


Εικόνα 37: Ο παλμογράφος InfiniiVision DSO7104A (Agilent Technologies) σε λειτουργία

#### 4.2.1.1 Βελτιστοποίηση Τριβηλεκτρικού Σήματος

Για την λήψη ορθών αποτελεσμάτων από τη διάταξη οριζόντιας επαφής διαχωρισμού είναι απαραίτητο να θέσουμε μια καλώς ορισμένη θέση έναρξης επαφής μεταξύ των δύο

τριβογεννητριών η οποία να επαναλαμβάνεται ανεξαρτήτως δείγματος ώστε να μπορεί να επιτευχθεί επαναληψιμότητα. Για να το καταφέρουμε αυτό τοποθετήσαμε αρχικά ένα φύλλο χαρτιού (πάχος περί τα 100 $\mu\text{m}$ ) μεταξύ των δύο βάσεων και θεωρήσαμε θέση επαφής εκείνη κατά την οποία το φύλλο παρέμενε για πρώτη φορά σταθερό μεταξύ των δύο τριβογεννητριών. Η θέση αυτή ορίστηκε ως θέση  $x=0$ . Μετακινώντας κάθε φορά την κινητή βάση πιο κοντά στην σταθερή κατά +100nm ανά μέτρηση καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι το μέγιστο τριβοηλεκτρικό σήμα λαμβάνεται όταν η σταθερή βάση βρίσκεται στην θέση  $x=+1900\mu\text{m}$ . Η δύναμη που ασκείται μεταξύ των δύο βάσεων αυξάνεται όσο πιο κοντά έρχονται κατά την επαφή και ως συνέπεια αυξάνεται το τριβοηλεκτρικό σήμα. Σε αποστάσεις πιο κοντινές από τα +1900 $\mu\text{m}$  το σήμα σταθεροποιείται και δεν παρουσιάζει περαιτέρω αύξηση.



Εικόνα 38: Διάγραμμα απόστασης-τριβοηλεκτρικού σήματος

Τέλος πολύ σημαντική για την λήψη ορθών μετρήσεων ήταν και η παραλληλοποίηση των βάσεων η οποία επιτυγχάνονταν μέσω linear X-Y stage (LX20/M, Thorlabs®) στον οριζόντιο

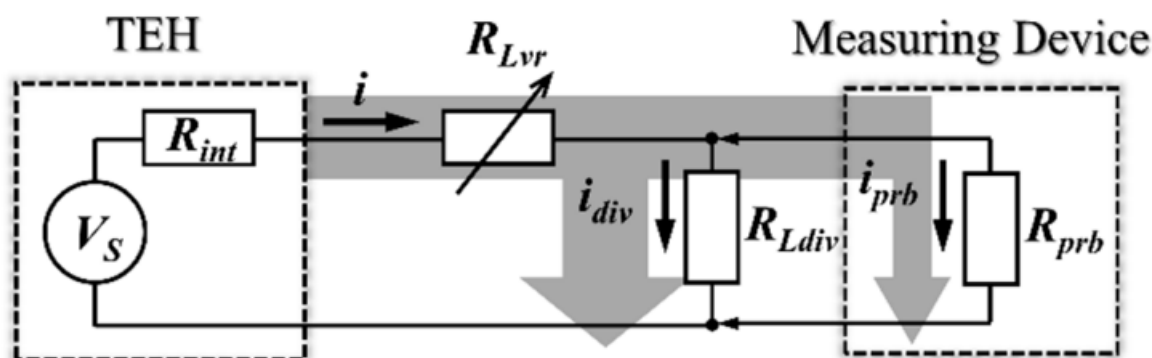
άξονα και dual-axis goniometer stage (GNL20/M, Thorlabs®) που προσάρμοζαν την θέση της σταθερής βάσης ώστε να εφάπτονται όσο δυνατόν καλύτερα οι επιφάνειες των τριβογεννητριών .

### 4.2.1.2 Μέτρηση Στιγμιαίου Ηλεκτρικού Σήματος

Η μέτρηση του στιγμιαίου ηλεκτρικού σήματος ή τάση εξόδου πραγματοποιήθηκε με την χρήση της διάταξης οριζόντιας επαφής διαχωρισμού για όλα τα δείγματα. Οι δειματοφορείς εισάγονταν στις βάσεις της διάταξης και στην συνέχεια η μέτρηση εξελισσόταν έως ότου το τριβηλεκτρικό σήμα που λαμβάναμε από τον παλμογράφο να σταθεροποιηθεί. Τα δεδομένα εξάγονταν από τον παλμογράφο και συγκεντρώνονταν προς ανάλυση.

### 4.2.1.3 Μέτρηση Τάσης Ανοιχτοκύκλωσης

Για την μέτρηση της τάσης ανοιχτοκύκλωσης ως συνάρτησης ενός εξωτερικού φορτίου χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία των Jayasvasti et al.<sup>53</sup> Η μεθοδολογία αυτή αναπτύχθηκε ώστε να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα που προκύπτει στις μετρήσεις όταν ο παλμογράφος συμπεριφέρεται υπερβολικά μη-ιδανικά ως συσκευή μέτρησης ανοιχτοκύκλωσης. Επομένως μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος Kirchhoff για τον υπολογισμό των ηλεκτρικών μετρήσεων της διάταξης σύμφωνα με το παρακάτω κύκλωμα:



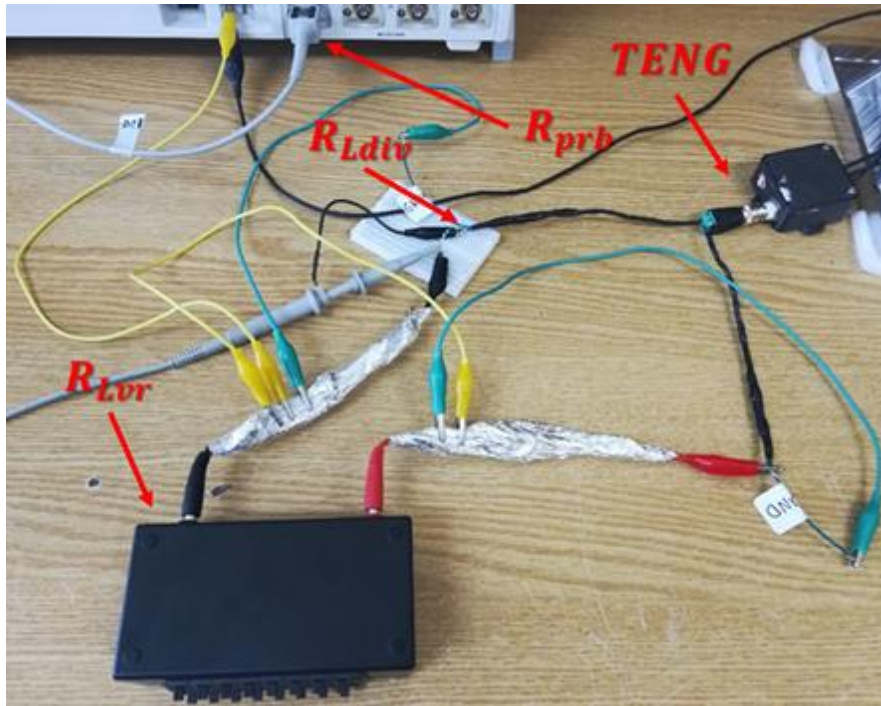
Εικόνα 39: Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου μετρήσεων<sup>53</sup>

όπου  $R_{Lvr}$  είναι η αντίσταση μεταβλητού φορτίου,  $R_{Ldiv}$  είναι η αντίσταση φορτίου διαιρέτη-τάσης και  $i_{div}$  είναι το ρεύμα φορτίου διαιρέτη-τάσης αντίστοιχα. Με τη χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου το ρεύμα  $V_{read}$  κατά μήκος του διαιρέτη-τάσης είναι το πραγματικό ρεύμα που μετρά ο παλμογράφος. Ο υπολογισμός του θεωρητικού ρεύματος  $V_{out}$  που παράγει η τριβογεννήτρια κατά μήκος της αντίστασης φορτίου παράγεται μέσω του νόμου Kirchhoff σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$V_{out} = \frac{V_{read} \times R_L}{R_{Ldiv} // R_{prb}} \quad (1)$$

$$V_{out} = \frac{V_{read} \times (R_{Lvr} + (R_{Ldiv} // R_{prb}))}{R_{Ldiv} // R_{prb}} \quad (2)$$

Εφαρμόζοντας στο εργαστήριο την παραπάνω μεθοδολογία καταλήξαμε στην παρακάτω συνδεσμολογία, όπου η έξοδος (μαύρο καλώδιο) του κουτιού μεταβλητής αντίστασης είναι συνδεδεμένη με τη μια άκρη της αντίστασης 1 MΩ που έχουμε τοποθετήσει σε πλακέτα. Η 1 MΩ είναι η αντίσταση  $R_{Ldiv}$  της μεθοδολογίας που περιγράφηκε.



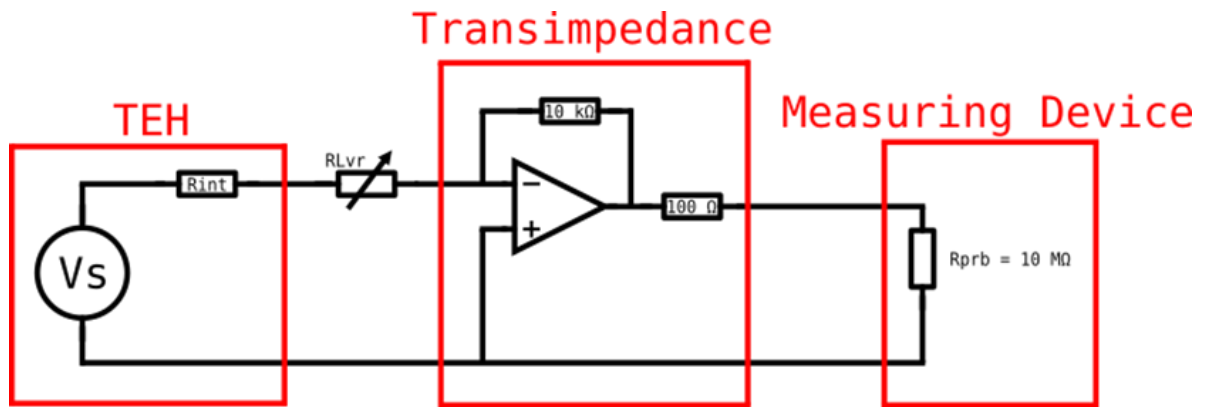
Εικόνα 40: Συνδεσμολογία κυκλώματος διαρέτη τάσης μετά τις επιπλέον γειώσεις που χρησιμοποιήθηκε

#### 4.2.1.4 Μέτρηση Ρεύματος Βραχυκύκλωσης

Για την μέτρηση του ρεύματος βραχυκύκλωσης χρησιμοποιήθηκε προενισχυτής ρεύματος που συναρμολογήθηκε στο εργαστήριο και αποτελείται από ένα απλό κύκλωμα μετατροπέα ρεύματος σε τάση (ενισχυτής διαμπέδησης, TIR).<sup>54</sup> Το κύκλωμα διαμπέδησης αποτελεί έναν απλό, οικονομικά συμφέρων και με μεγάλη ακρίβεια, προενισχυτή ρεύματος για μέτρηση χαμηλού πλάτους δυναμικών σημάτων που παράγονται από τις τριβογεννήτριες.

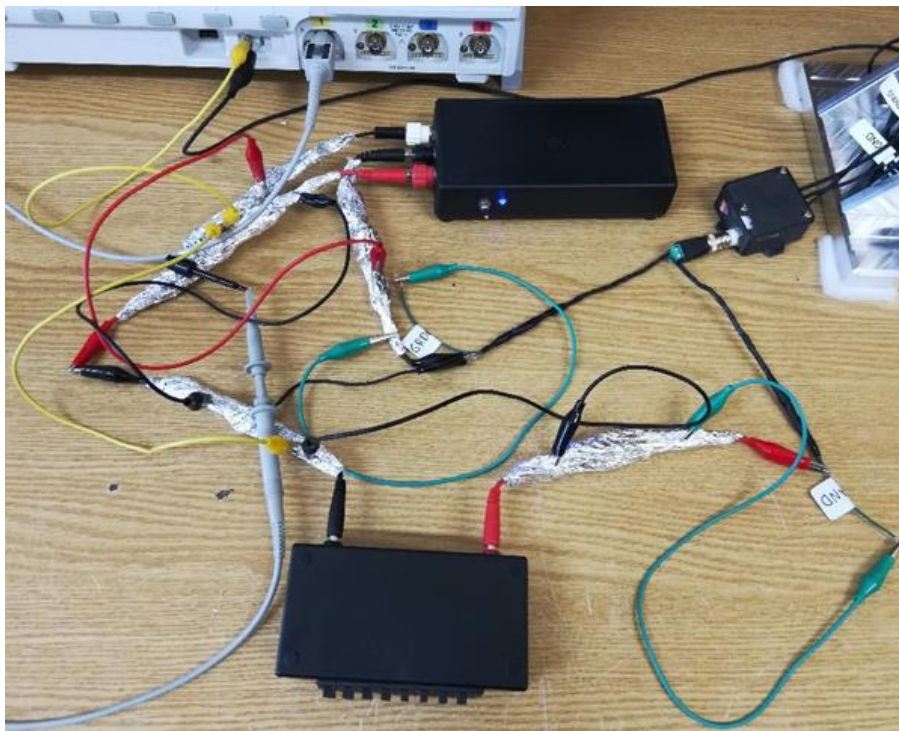
Το κύκλωμα της μέτρησης ονομάστηκε διαμπέδησης (transimpedance) και φαίνεται στο ακόλουθο σχεδιάγραμμα:





Εικόνα 41: Το κύκλωμα διαμπέδησης

Το κύκλωμα ενεργοποιείται και λαμβάνονται μετρήσεις μέσω της αντίστασης μεταβλητού φορτίου για τιμές από 0 έως 100 MΩ, με βήμα 1 MΩ για τις πρώτες 10 μετρήσεις και 10MΩ για τις επόμενες έως ότου φτάσουμε το μέγιστο  $R_{Lvr} = 100M\Omega$ . Το ρεύμα μετατρέπεται σε τάση μέσω της συνδεσμολογίας του κυκλώματος διαμπέδησης και η τάση εξόδου  $V_{out}$  της τριβογεννήτριας υπολογίζεται με ευαισθησία 10mV/Μα.



Εικόνα 42: Συνδεσμολογία κυκλώματος transimpedance με επιπλέον γειώσεις που χρησιμοποιήθηκε

#### 4.2.1.5 Μέτρηση Μέγιστης Ισχύς Εξόδου

Για τον υπολογισμό της δύναμης συναρτήσει του εξωτερικού φορτίου καθώς και του ρεύματος ανοιχτοκύκλωσης χρησιμοποιήθηκε και πάλι η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε από τους Jayavasti et al<sup>53</sup>.

Θεωρώντας ότι  $P_L$  είναι η ηλεκτρική ισχύς κατά μήκος της αντίστασης φορτίου τότε  $R_L$  είναι το φορτίο αντίστασης (3). Η τιμή του ρεύματος φορτίου υπολογίζεται από την τάση που παράγει η τριβογεννήτρια κατά μήκος της αντίστασης φορτίου ( $R_{int}$ ,  $R_{Lvr}$ ,  $R_{Ldiv}$ ,  $R_{prb}$ ) και βασίζεται στον νόμο του Kirchhoff (4).

$$P_L = i^2 \times R_L \quad (3)$$

$$P_L = \left( \frac{V_s}{(R_{int} + (R_{Lvr} + (R_{Ldiv} // R_{prb})))} \right)^2 \times (R_{Lvr} + (R_{Ldiv} // R_{prb})) \quad (4)$$

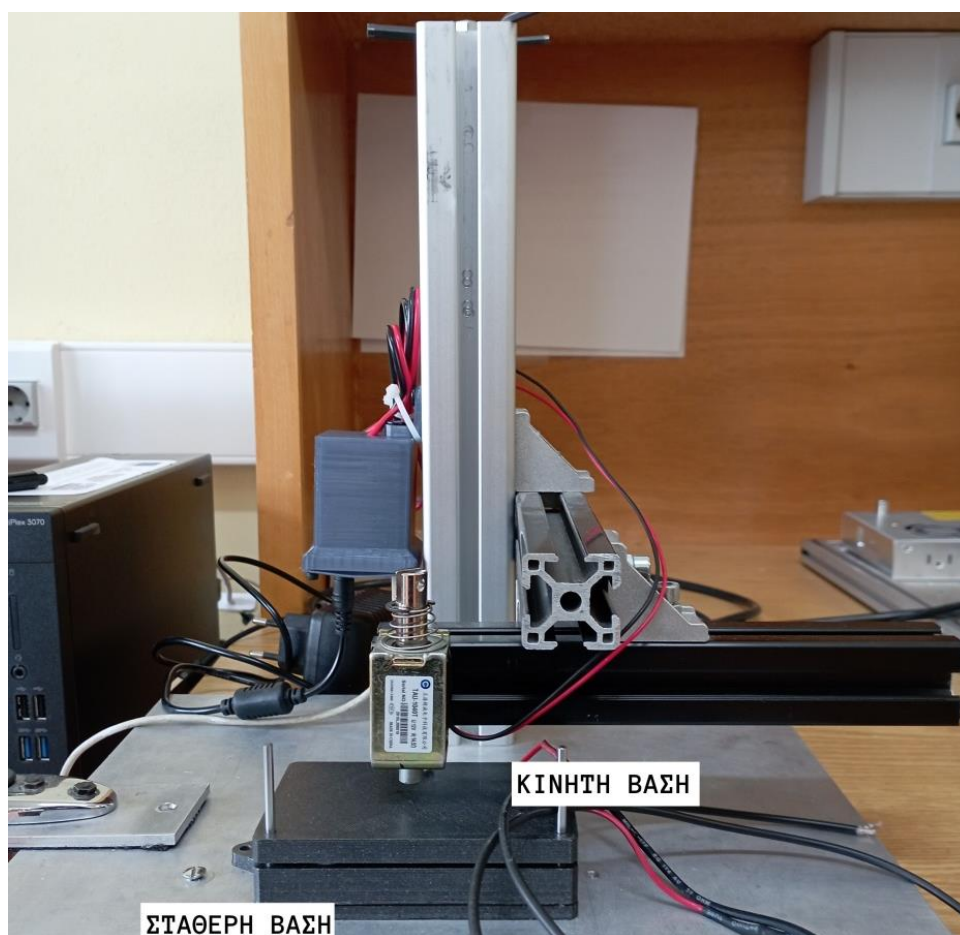
Θεωρώντας  $V_{out}$  την τάση της τριβογεννήτριας, η εκτιμώμενη ηλεκτρική ισχύς εξόδου που παράγεται από αυτήν περιγράφεται στην παρακάτω σχέση:

$$P_L = \frac{V_{out}^2}{R_L} \quad (5)$$

$$P_L = \frac{V_{out}^2}{(R_{Lvr} + (R_{Ldiv} // R_{prb}))} \quad (6)$$

## 4.2.2 Κάθετη Επαφή-Διαχωρισμός

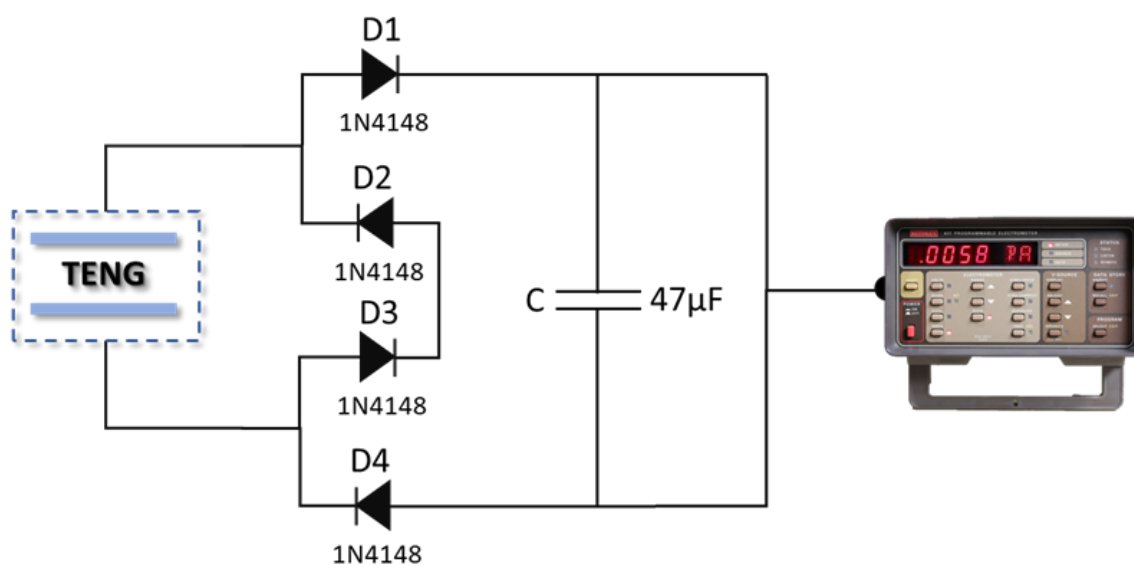
Αντίστοιχα με την προηγούμενη διάταξη, τόσο και η διάταξη κάθετης επαφής-διαχωρισμού περιλαμβάνει δύο βάσεις για τους δειγματοφορείς, μια σταθερή και μία «ελεύθερη» κινητή καθώς και έναν κινητήρα ο οποίος μετακινεί την κινητή βάση. Στην διάταξη αυτή, η σταθερή βάση βρίσκεται στερεωμένη σε μεταλλική βάση και η κινητή βάση εκτελεί περιοδική κίνηση κάθετα ως προς αυτήν με την βοήθεια του κινητήρα. Ο κινητήρας μετακινείται προς τα κάτω ώστε να πλησιάσουν οι βάσεις, να έρθουν σε επαφή και έπειτα να απομακρυνθούν (διαχωρισμός) και να επανέρθει στην αρχική θέση η κινητή βάση. Ο κύκλος αυτός επαναλαμβάνεται με συχνότητα 2.5Hz μέχρι να ολοκληρωθεί η μέτρηση και να λάβουμε τα απαραίτητα δεδομένα.



Εικόνα 43: Η διάταξη κάθετης επαφής διαχωρισμού

#### 4.2.4 Μέτρηση Φόρτισης Πυκνωτή

Η ανάπτυξη κυκλωμάτων που συλλέγουν την ενέργεια που παράγεται από της τριβοηλεκτρικές διατάξεις, μετατρέποντας την σε μορφή που μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε συσκευές ή να αποθηκευτεί είναι μια από της πλέον υποσχόμενες εφαρμογές που αφορούν τις τριβογεννήτριες. Κατά την λειτουργία των τριβογεννητριών η τάση που παράγεται έχει τη μορφή εναλλασσόμενου σήματος λόγω του εναλλασσόμενου προσανατολισμού των κορυφών του. Για την φόρτιση ηλεκτρονικών συσκευών απαιτείται συνεχές ρεύμα. Κατασκευάστηκε ένα κύκλωμα παθητικής ανόρθωσης για την αποθήκευση της ενέργειας που παράγεται από τις τριβοηλεκτρικές γεννήτριες. Το κύκλωμα αποτελούνταν από 4 διόδους πυριτίου 1N4148 που άγουν στα 0.7V από ένα πυκνωτή αποθήκευσης, χωρητικότητας 0,47μF. Όπως συνδέθηκε ο πυκνωτής αποθήκευσης στην έξοδο του κυκλώματος ανόρθωσης συνδέθηκε και η τριβογεννήτρια παράλληλα με την είσοδο του κυκλώματος ανορθωτή τετραπλής γέφυρας.



Εικόνα 44: Σχηματική απεικόνιση κυκλώματος συλλογής ενέργειας: τριβογεννήτρια (TENG), κύκλωμα γέφυρας ανορθωτή, πυκνωτής αποθήκευσης, ηλεκτρόμετρο Keithley 617.

### 4.3 Αποτελέσματα Ηλεκτρικού Χαρακτηρισμού

Για να μελετήσουμε την απόδοση των τριβογεννητριών εκτελέσαμε τεσσάρων ειδών ηλεκτρικές μετρήσεις: α) τάση εξόδου συναρτήσει χρόνου (μεταβατική τάση-transient), β) φόρτιση πυκνωτή (charging), γ) τάσης ανοιχτοκύκλωσης ( $V_{oc}$ ) και δ) ρεύμα βραχυκύκλωσης ( $I_{sc}$ ). Όλα τα υλικά μετρήθηκαν σε διαφορετικά πάχη υμενίου προκειμένου να προσδιοριστεί το πάχος που παρουσίαζε την καλύτερη τριβοηλεκτρική συμπεριφορά και έπειτα τα υλικά συγκρίθηκαν μεταξύ τους προκειμένου να καταλήξουμε στο καλύτερο.

Για την μέτρηση μεταβατικής τάσης (τάση εξόδου-transient) χρησιμοποιήθηκε παλμογράφος μοντέλου InfiniiVision DSO7104A της Agilent Technologies ενώ για την μέτρηση φόρτισης χρησιμοποιήθηκε πυκνωτής χωρητικότητας  $0,47\mu F$ , πλήρες κύκλωμα ανορθωτή τετραπλής γέφυρας και η τάση του πυκνωτή μετρήθηκε μέσω ηλεκτρόμετρου Keithley 617, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



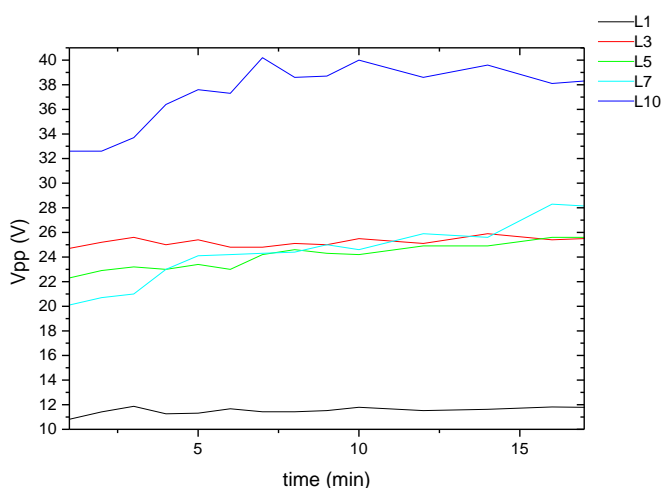
Εικόνα 45: Ηλεκτρόμετρο Keithley 617

### 4.3.1 ZnO TENGs

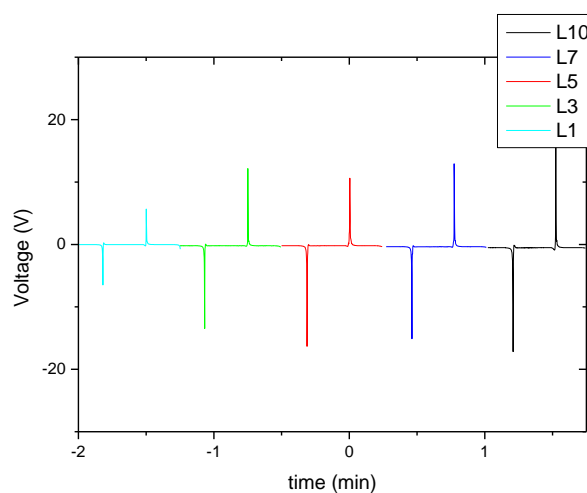
Στην εικόνα 46 βλέπουμε το τριβηλεκτρικό σήμα συναρτήσεως του χρόνου για TENGs με επιφάνεια καθαρού (ανόθευτου) ZnO για διαφορετικά πάχη. Παρατηρούμε ότι αρχικά το σήμα αυξάνεται και γρήγορα σταθεροποιείται στην αντίστοιχη τιμή για κάθε πάχος.

Εξετάστηκαν δείγματα πάχους 1, 3, 5, 7 και 10 στρωμάτων (Layers) υμενίου και όπως βλέπουμε, το τριβηλεκτρικό σήμα τείνει να αυξάνεται με αύξηση του πάχους υμενίου. Στο μέγιστο πάχος 10 στρωμάτων (L10) λαμβάνουμε την καλύτερη τιμή τάσης στα 40V. Σε σχέση με το L1 το οποίο έχει το μικρότερο πάχος από τα δείγματα και αντίστοιχα το χαμηλότερο σήμα (11V), η τιμή του L10 είναι 4 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη L1.

Στην εικόνα 47 φαίνεται η μέτρηση των τριβογεννητριών για φόρτιση πυκνωτή συναρτήσεως του χρόνου. Τα δείγματα μετρούνται έως ότου να σταθεροποιηθεί το σήμα και να λάβουμε την τελική τιμή φόρτισης. Παρατηρούμε ότι περίπου στα 10 λεπτά μέτρησης το σήμα σταθεροποιείται, όμως κάποια δείγματα απαιτούν παραπάνω χρόνο.



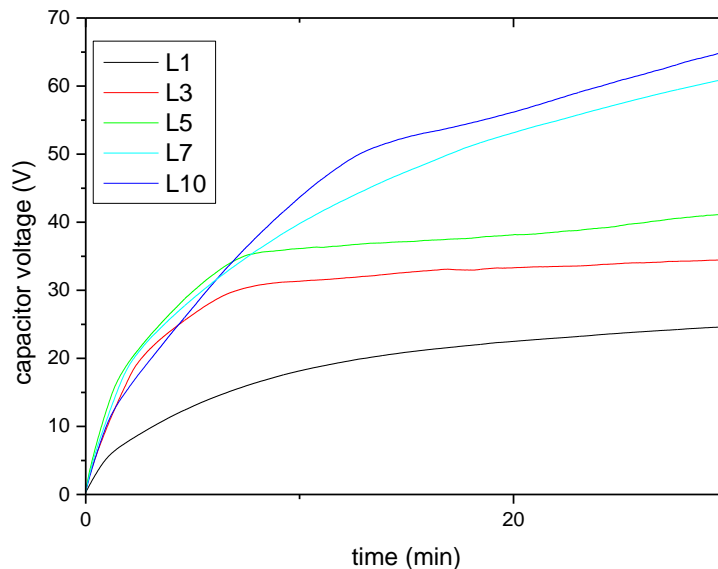
(α)



(β)

Εικόνα 46: Τάση εξόδου συναρτήσεως χρόνου α) Τάση peak-to-peak και β) Στιγμιαίο σήμα τάσης για TENG με επιφάνεια ανόθευτου ZnO

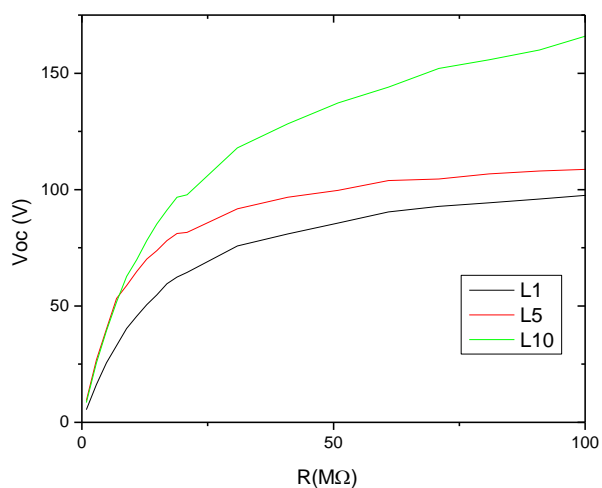
Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα η τάση φόρτισης πυκνωτή τείνει να αυξάνεται με αύξηση του πάχους, επιβεβαιώνοντας τις μετρήσεις transient σήματος. Το δείγμα L10 παρουσιάζει την μεγαλύτερη αύξηση με τελική τιμή φόρτισης τα 65V. Συγκρίνοντας με το L1 το οποίο παρουσιάζει ξανά το μικρότερο πάχος από τα δείγματα και αντίστοιχα το χαμηλότερο σήμα, η τάσης φόρτισης του L10 τριπλασιάζεται, τιμή που συμβαδίζει με τις transient μετρήσεις.



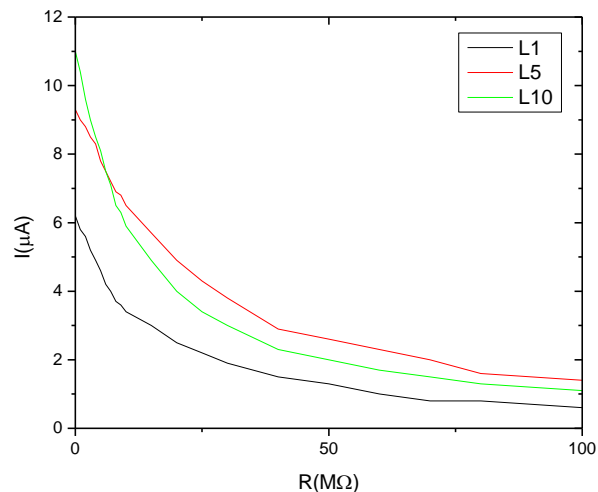
Εικόνα 47: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για TENGs με επιφάνεια ανόθευτου ZnO

Ακολουθώντας, για τις μετρήσεις Τάσης Ανοιχτοκύκλωσης ( $V_{oc}$ ) και Ρεύματος Βραχυκύκλωσης ( $I_{sc}$ ), χρησιμοποιήθηκαν τα L1, L5 και L10 δείγματα. Στην εικόνα 46α βλέπουμε την μέτρηση τάσης ανοιχτοκύκλωσης συναρτήσει της εξωτερικής αντίστασης, ενώ στην 48β παρουσιάζεται το διάγραμμα ρεύματος βραχυκύκλωσης συναρτήσει της εξωτερικής αντίστασης. Στα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι το L10 παρουσιάζει τις βέλτιστες τιμές από τα τρία δείγματα, με υψηλότερη τιμή για  $V_{oc_{max}}=150V$  σε εξωτερική

αντίσταση  $R = 100\text{M}\Omega$  και  $I_{sc_{max}} = 11\mu\text{A}$  (ή  $3 \times 10^3 \text{nA/cm}^2$ ) σε μηδενικό εξωτερικό φορτίο αντίστασης.



(α)



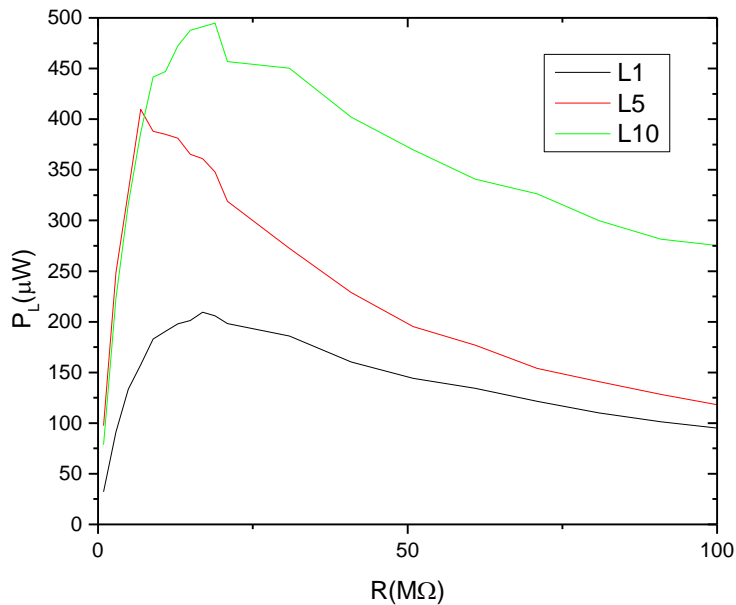
(β)

Εικόνα 48: α) Τάση Ανοιχτοκύκλωσης ( $V_{oc}$ ) και β) Ρεύμα Βραχυκύκλωσης, συναρτήσει αντίστασης για TENGs με ανόθευτο ZnO

Τέλος πραγματοποιήθηκε η μέτρηση μέγιστης ισχύς εξόδου ( $P_L$ ) της τριβογεννήτριας με καθαρό ZnO συναρτήσει της εξωτερικής αντίστασης. Από το διάγραμμα της εικόνας 49 βλέπουμε ότι η μέγιστη ισχύ εξόδου δίνεται για το L10 δείγμα στα  $500\mu\text{W}$  ( $125\mu\text{W/cm}^2$ ), δηλαδή 2,5 φορές υψηλότερη από το L1.

Επιπλέον, στα πλαίσια διασφάλισης της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω μετρήσεις τάσης εξόδου συναρτήσει χρόνου και φόρτισης πυκνωτή σε TENGs με υμένια καθαρού ZnO σταθερού πάχους 10 στρωμάτων (L10).

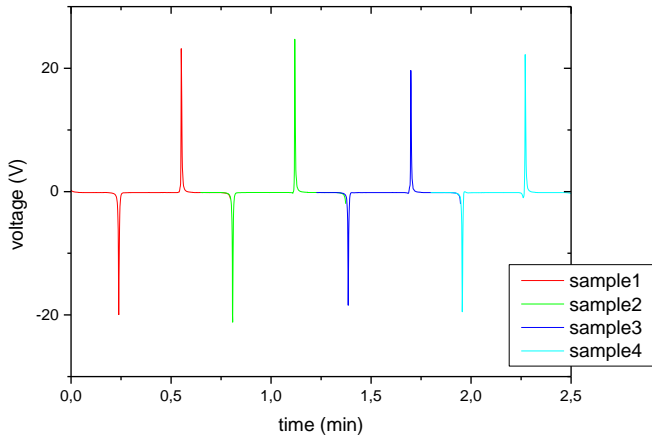




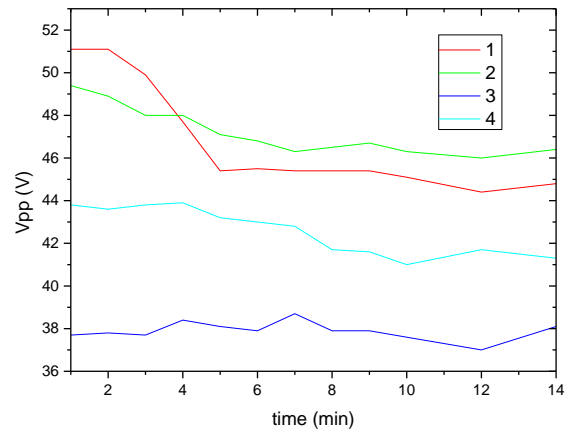
Εικόνα 49: Μέτρηση μέγιστης ισχύς εξόδου ( $P_L$ ) συναρτήσει εξωτερικής αντίστασης για καθαρό ZnO

Όπως φαίνεται στην εικόνα 50β όλα τα δείγματα, μετά την αρχική περίοδο σταθεροποίησης εμφανίζουν τριβηηλεκτρικό σήμα στην ίδια περιοχή τιμών, με εύρος  $\pm 3V$  συγκεκριμένα από 40V έως 46V. Παρομοίως και στην μέτρηση φόρτισης, εικόνα 51, οι τιμές φόρτισης του πυκνωτή δεν παρουσιάζουν μεγάλες μεταβολές, αλλά κυμαίνονται από 30V έως 40V, σε εύρος  $\pm 5V$ . Το σήμα σταθεροποιείται μετά από συνεχόμενο tapping των 2 επιφανειών 5 λεπτών.

Οι μετρήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές καθώς υποδεικνύουν ότι τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των TENG έχουν επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα, αφού παράγουν τα ίδια αποτελέσματα μέτρησης κάτω από τις ίδιες συνθήκες καθώς και σε πολλαπλές μετρήσεις σε διαφορετικές μέρες.

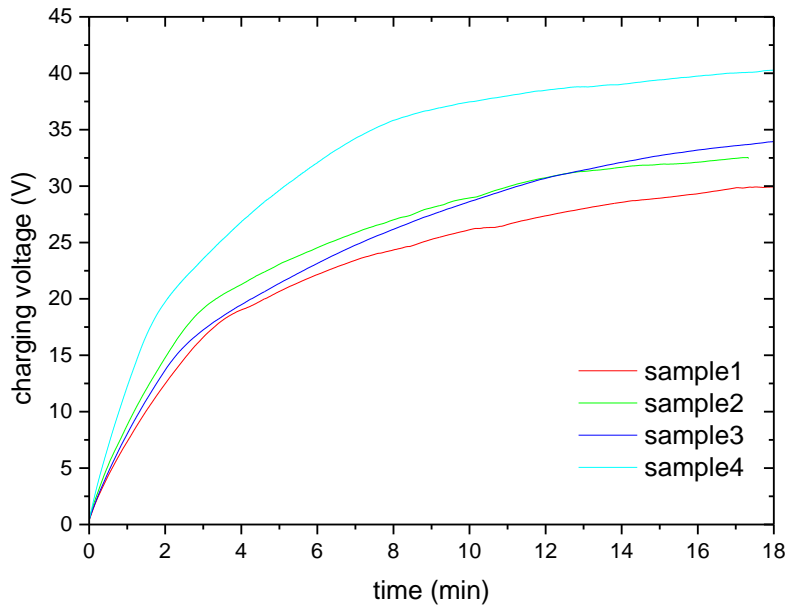


(α)



(β)

Εικόνα 50: Τάση εξόδου συναρτήσει χρόνου α) Στιγμαίο σήμα τάσης και β) Τάση peak-to-peak για μέτρηση επαναληψιμότητας TENG σταθερού πάχους υμενίου (L10) με επιφάνεια ανόθευτου ZnO



Εικόνα 51: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για μέτρηση επαναληψιμότητας TENG σταθερού πάχους υμενίου (L10) με επιφάνεια ανόθευτου ZnO

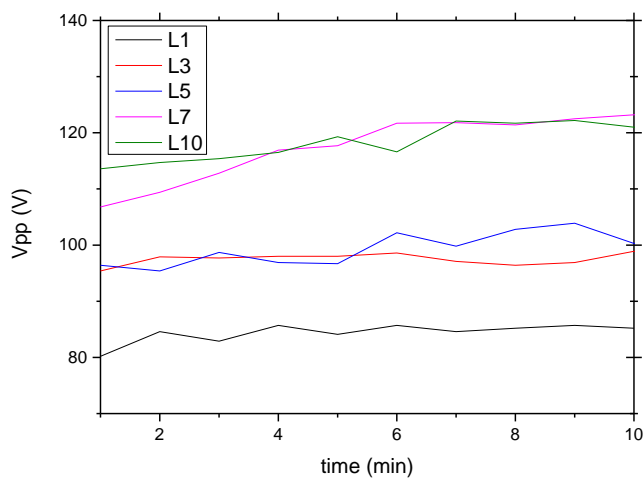
Συμπερασματικά για τις τριβογεννήτριες με καθαρό ZnO παρατηρήθηκε η αύξηση του τριβοηλεκτρικού σήματος αναλογικά με το πάχος του υμενίου στην επιφάνεια τους. Συγκεκριμένα, στις μετρήσεις transient σήματος, φόρτισης πυκνωτή αλλά και τάσης ανοιχτοκύκλωσης το τριβοηλεκτρικό σήμα εμφανίζεται τρεις φορές μεγαλύτερο για τα δείγματα με πάχος υμενίου 10 στρωμάτων, σε σχέση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα δειγμάτων πάχους υμενίου 1 στρώματος, που απέδωσαν τα μικρότερα τριβοηλεκτρικά σήματα. Από τα αποτελέσματα αυτά γίνεται ξεκάθαρο ότι τα βέλτιστα αποτελέσματα για κάθε μέτρηση δίνονται από τα L10 δείγματα, δηλαδή από τα δείγματα μέγιστου πάχους υμενίου.

### 4.3.2 N-ZnO TENGs

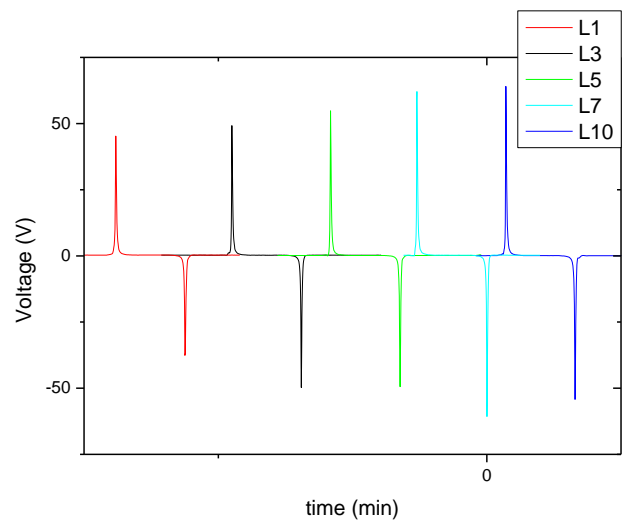
Όπως προαναφέρθηκε, παρασκευάστηκαν δύο ειδών TENGs με νόθευση αζώτου (N-ZnO), τόσο με 5% νόθευση όσο και με 20% νόθευση και υποβλήθηκαν στις μετρήσεις ηλεκτρικού χαρακτηρισμού για πολλαπλά πάχη υμενίων προκειμένου να εξεταστεί η απόδοσή τους και να προσδιοριστεί το πάχος υμενίου TENG που προσδίδει το βέλτιστο σήμα στα υλικά αυτά.

#### 4.3.2.1 Νόθευση ZnO-N 5%

Στην εικόνα 52 φαίνονται το τριβοηλεκτρικό σήμα συναρτήσει του χρόνου για TENGs με επιφάνεια 5% N-ZnO για διαφορετικά πάχη. Παρατηρούμε ότι αρχικά το σήμα αυξάνεται και γρήγορα σταθεροποιείται στην αντίστοιχη τιμή για κάθε πάχος, ενώ φαίνεται πως και εδώ με αύξηση του πάχους υμενίων αυξάνεται το τριβοηλεκτρικό σήμα. Το μέγιστο τριβοηλεκτρικό σήμα παρουσιάζει το L10, όπως φαίνεται στην εικόνα 52β, με το L7 να μην παρουσιάζει μεγάλη διαφορά. Συγκεκριμένα για L10 η μέγιστη τάση είναι  $V_{max} = 120V$  και το σήμα αυξάνεται κατά 50% σε σχέση με την μικρότερη τιμή σήματος για L1 (80V).



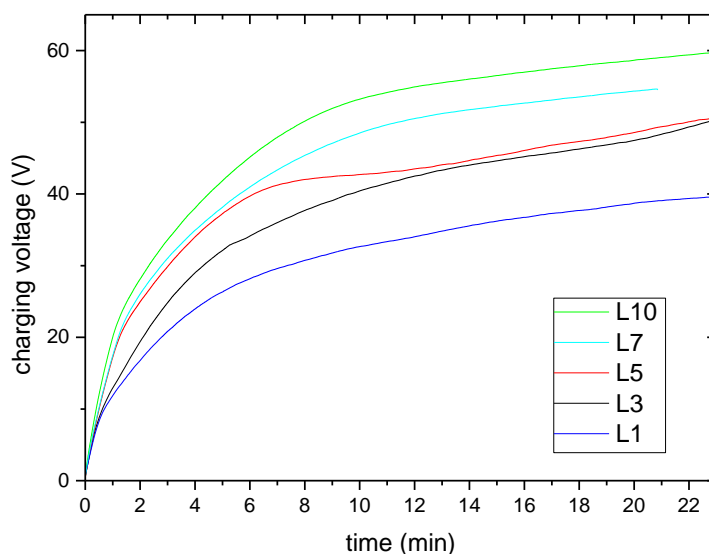
(α)



(β)

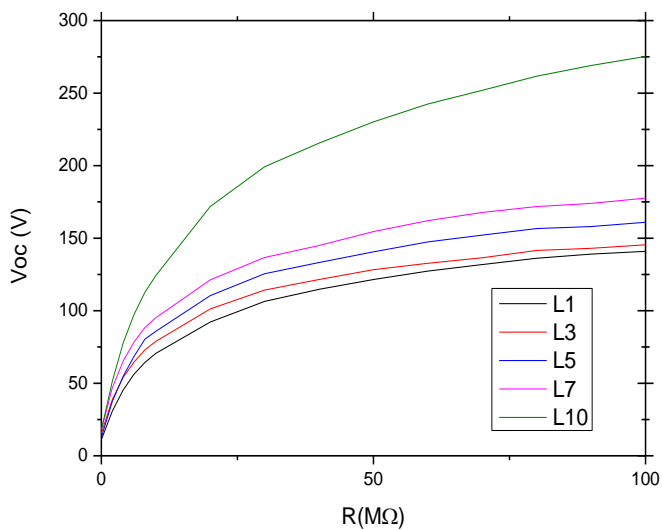
Εικόνα 52: Τάση εξόδου συναρτήσει χρόνου α) Τάση peak-to-peak και β) Στιγμαίο σήμα τάσης για TENG με επιφάνεια 5% N-ZnO

Στην εικόνα 53 φαίνεται η μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για TENGs με επιφάνεια 5% N-ZnO. Μετά το 10<sup>ο</sup> λεπτό οι τιμές του σήματος αρχίζουν να σταθεροποιούνται ενώ είναι ξεκάθαρη η αύξηση του σήματος της φόρτισης με την αύξηση τους πάχους υμενίου. Το L10 εμφανίζει την μεγαλύτερη αύξηση με τελική τιμή φόρτισης τα 60V. Συγκρίνοντας με το L1 το οποίο παρουσιάζει ξανά το μικρότερο πάχος από τα δείγματα και αντίστοιχα το χαμηλότερο σήμα, η τάσης φόρτισης του διπλασιάζεται.

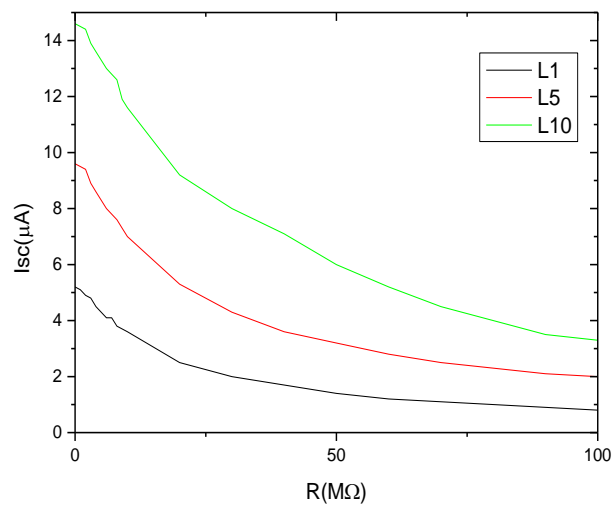


Εικόνα 53: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για TENGs με επιφάνεια 5%N-ZnO

Στην εικόνα 54α βλέπουμε την μέτρηση τάσης ανοιχτοκύκλωσης συναρτήσει της εξωτερικής αντίστασης, ενώ στην 54β παρουσιάζεται το διάγραμμα ρεύματος βραχυκύκλωσης συναρτήσει της εξωτερικής αντίστασης. Στα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι το L10 παρουσιάζει τις βέλτιστες τιμές από τα δείγματα, με υψηλότερη τιμή για  $V_{oc,max}=275V$  σε εξωτερική αντίσταση  $R= 100M\Omega$  και  $I_{sc,max}=14,5\mu A$  (ή  $3,6 \times 10^3 nA/cm^2$ ) σε μηδενικό εξωτερικό φορτίο αντίστασης.



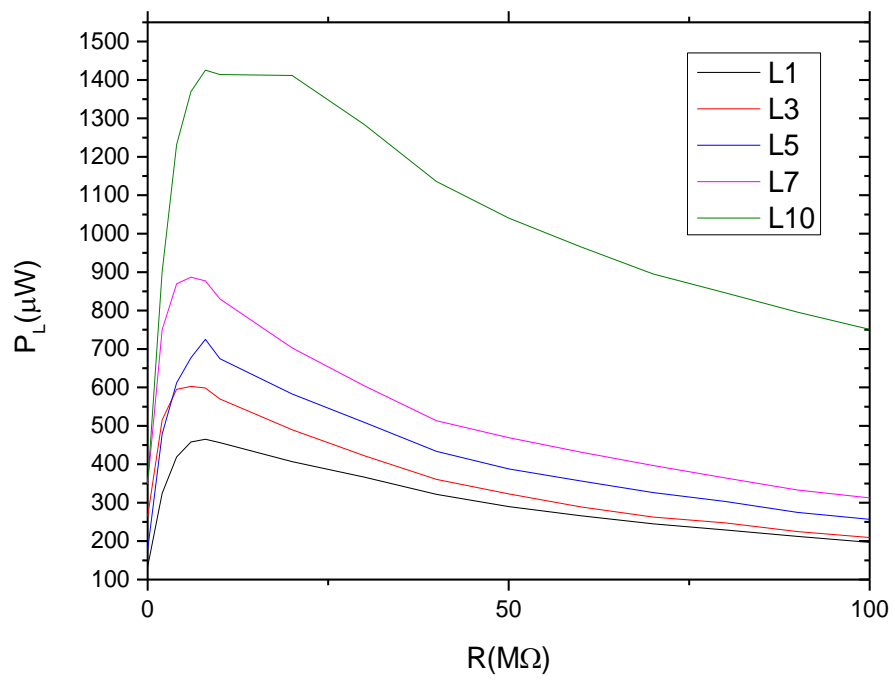
(α)



(β)

Εικόνα 54: α) Τάση Ανοιχτοκύκλωσης ( $V_{oc}$ ) και β) Ρεύμα Βραχυκύκλωσης, συναρτήσει αντίστασης για TENGs με 5% N-ZnO

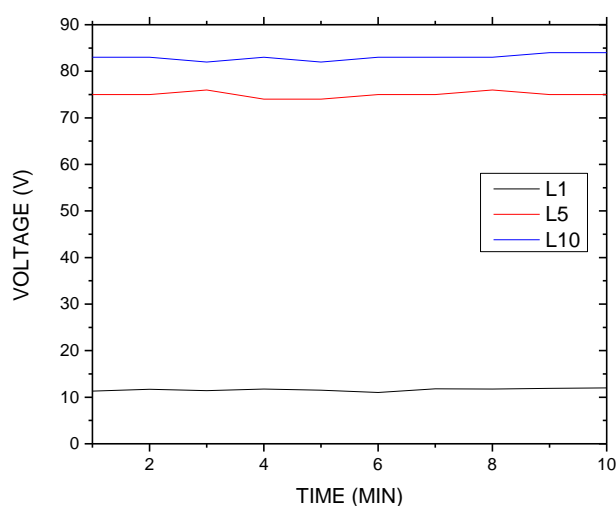
Τέλος στην εικόνα 25 φαίνεται η μέτρηση μέγιστης ισχύς εξόδου ( $P_L$ ) της τριβογεννήτριας με 5% N-ZnO συναρτήσει της εξωτερικής αντίστασης. Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι η μέγιστη ισχύ εξόδου δίνεται για το L10 δείγμα στα  $1400\mu W$  ( $350\mu W/cm^2$ ).



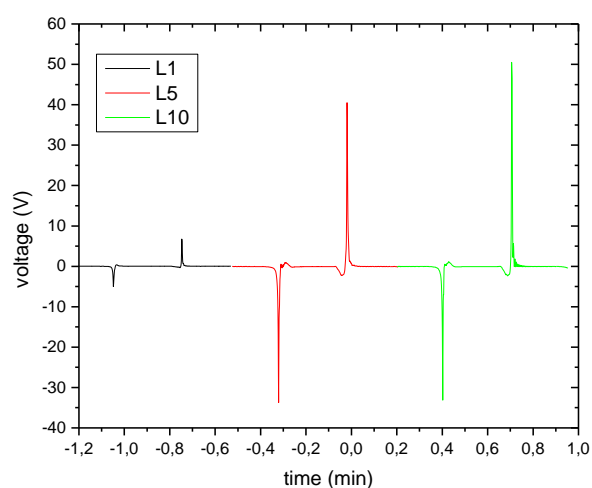
Εικόνα 55: Μέτρηση μέγιστης ισχύς εξόδου ( $P_L$ ) συναρτήσει εξωτερικής αντίστασης για 5%N-ZnO

### 4.3.2.2 Νόθευση N - 20%

Στην εικόνα 56 φαίνονται το τριβοληλεκτρικό σήμα συναρτήσει του χρόνου για TENGs με επιφάνεια 20% N-ZnO για πάχη υμενίου L1,L5 και L10. Παρατηρούμε ότι το σήμα είναι εξαιρετικά σταθερό και παρουσιάζει αύξηση στα μεγαλύτερα πάχη. Το μέγιστο τριβοληλεκτρικό σήμα για L10 είναι V=85V, οχταπλάσιο του L1, όχι όμως με μεγάλη διαφορά από το ενδιάμεσο L5.



(α)



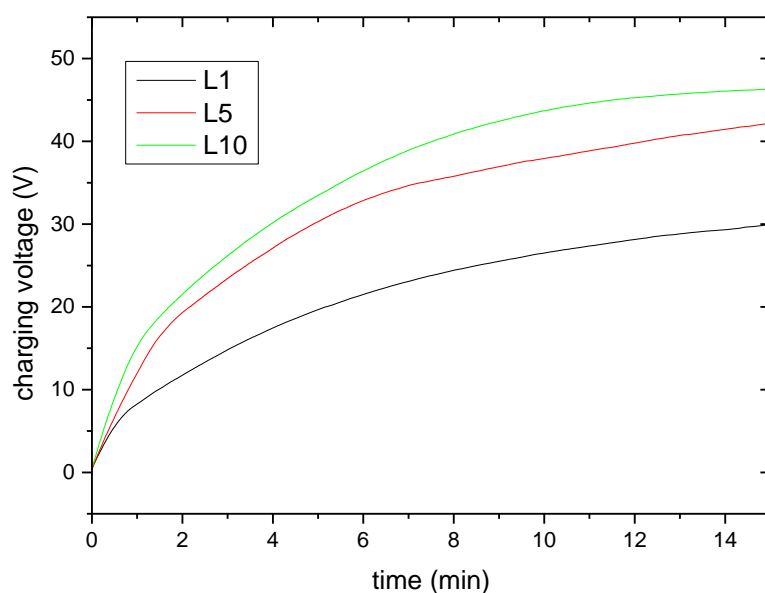
(β)

Εικόνα 56: Τάση εξόδου συναρτήσει χρόνου α) Τάση peak-to-peak και β) Στιγμαίο σήμα τάσης για TENG με επιφάνεια 20% N-ZnO

Στην εικόνα 57 παρουσιάζεται η μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για TENGs με επιφάνεια 20% N-ZnO. Στα 5 πρώτα λεπτά οι τιμές του σήματος αρχίζουν να σταθεροποιούνται ενώ είναι ξεκάθαρη η αύξηση του σήματος της φόρτισης με την αύξηση τους πάχους υμενίου. Το L10 εμφανίζει την μεγαλύτερη αύξηση με τελική τιμή φόρτισης τα 50V. Συγκρίνοντας με το L1 το οποίο παρουσιάζει ξανά το μικρότερο πάχος από τα δείγματα και αντίστοιχα το χαμηλότερο σήμα, η τάσης φόρτισης του διπλασιάζεται.

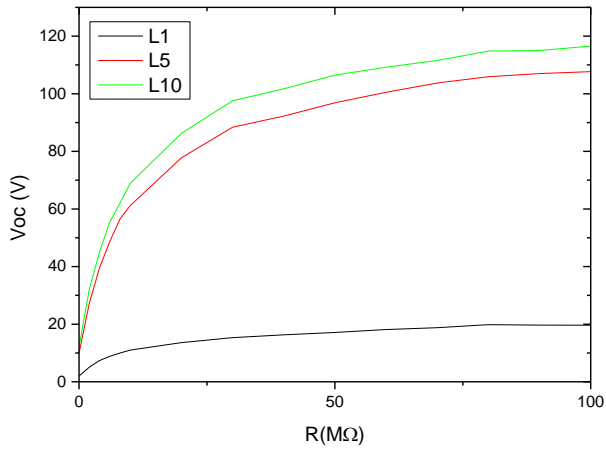


Στην εικόνα 58α βλέπουμε την μέτρηση τάσης ανοιχτοκύκλωσης συναρτήσει της εξωτερικής αντίστασης, ενώ στην 58β παρουσιάζεται το διάγραμμα ρεύματος βραχυκύκλωσης συναρτήσει της εξωτερικής αντίστασης. Στα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι το L10 παρουσιάζει τις βέλτιστες τιμές από τα δείγματα, με υψηλότερη τιμή για  $V_{oc,max}=115V$  σε εξωτερική αντίσταση  $R=100M\Omega$  και  $I_{sc,max}=15\mu A$  (ή  $3,75 \times 10^3 nA/cm^2$ ) σε μηδενικό εξωτερικό φορτίο αντίστασης.

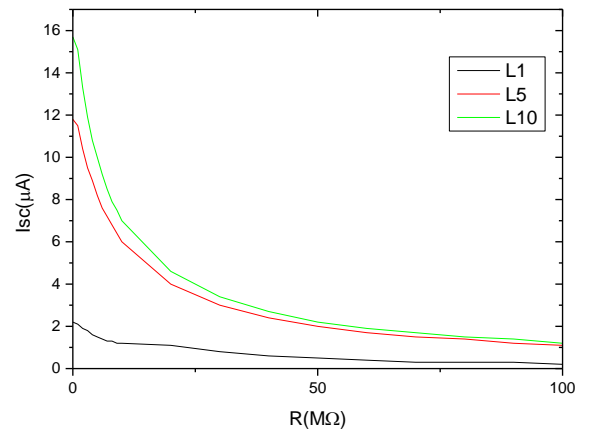


Εικόνα 57: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για TENGs με επιφάνεια 20%N-ZnO

Τέλος στην εικόνα 59 φαίνεται η μέτρηση μέγιστης ισχύς εξόδου (PL) της τριβογεννήτριας με 20% N-ZnO συναρτήσει της εξωτερικής αντίστασης, για αντίσταση  $1M\Omega$ . Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι η μέγιστη ισχύ εξόδου δίνεται για το L10 δείγμα στα  $450\mu W$  ( $112,5\mu W/cm^2$ ).

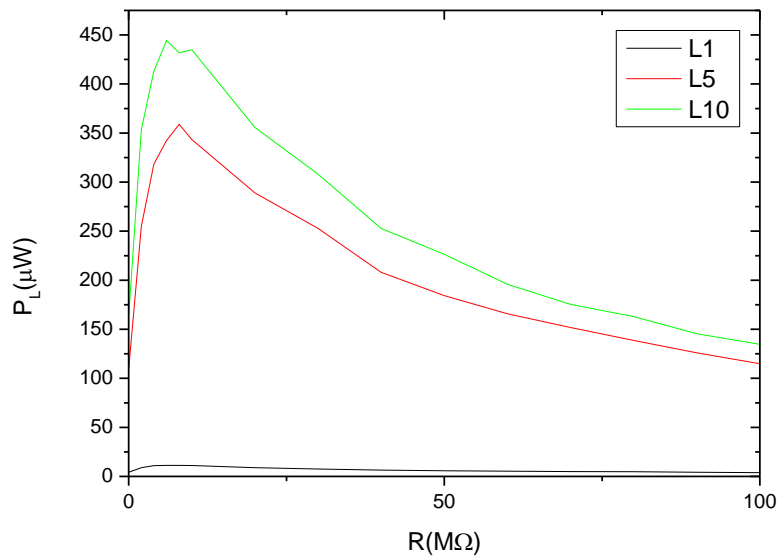


(α)



(β)

Εικόνα 58: α) Τάση Ανοιχτοκύκλωσης ( $V_{oc}$ ) και β) Ρεύμα Βραχυκύκλωσης, συναρτήσεις αντίστασης για TENGs με 20% N-ZnO



Εικόνα 59: Μέτρηση μέγιστης ισχύς εξόδου ( $P_L$ ) συναρτήσει εξωτερικής αντίστασης για 20%N-ZnO

Συμπερασματικά, γενικά για τα δείγματα με νόθευση αζώτου, διατηρήθηκε η αύξηση του τριβοηλεκτρικού σήματος με την αύξηση του πάχους, όπως και στα δείγματα καθαρού ZnO. Ταυτόχρονα, τα δείγματα με νόθευση αζώτου 5% παρουσίασαν υψηλότερες τιμές σήματος στην πλειονότητα των ηλεκτρικών μετρήσεων, σε σχέση με τα δείγματα νόθευσης 20% . Συγκεκριμένα, τα δείγματα 5% N-ZnO εμφάνισαν κατά 40% πιο υψηλό τριβοηλεκτρικό σήμα στην μέτρηση τάσης εξόδου, 20% υψηλότερο σήμα στην μέτρηση φόρτισης πυκνωτή και η τάση ανοιχτοκύκλωσης των 5% N-ZnO ήταν τρεις φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τάση για 20% N-ZnO. Το ρεύμα βραχυκύκλωσης των 5% N-ZnO εμφανίζεται 14% μικρότερο σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή για 20% N-ZnO.

### 4.3.3 Na-ZnO TENGs

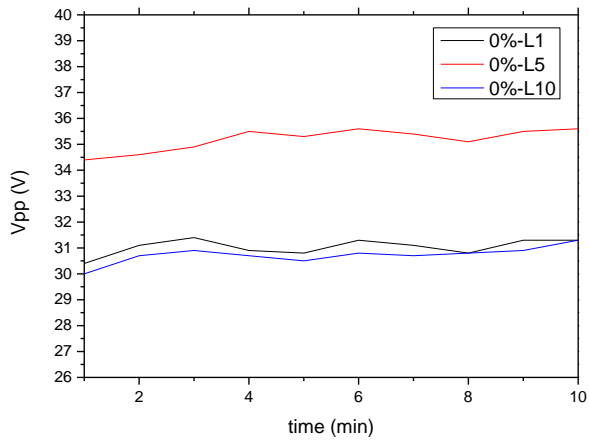
Όπως προαναφέρθηκε, παρασκευάστηκαν δύο ειδών TENGs με νόθευση νατρίου (Na-ZnO), τόσο με 0% νόθευση όσο και με 2,5% νόθευση και υποβλήθηκαν στις μετρήσεις ηλεκτρικού χαρακτηρισμού για πολλαπλά πάχη υμενίων προκειμένου να εξεταστεί η απόδοσή τους και να προσδιοριστεί το πάχος υμενίου TENG που προσδίδει το βέλτιστο σήμα στα υλικά αυτά. Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις τάσης εξόδου και φόρτισης πυκνωτή. Διαχωρίζουμε τα συγκεκριμένα δείγματα 0% (χωρίς νόθευση ουσιαστικά) από τα υπόλοιπα δείγματα ανόθευτου-καθαρού ZnO διότι διαφέρει η διαδικασία παρασκευής του sol-gel καθώς και η μέθοδος παρασκευής των υμενίων, όπως περιγράφηκε και στο κεφάλαιο 3 .

#### 4.3.3.1 Νόθευση Na-0%

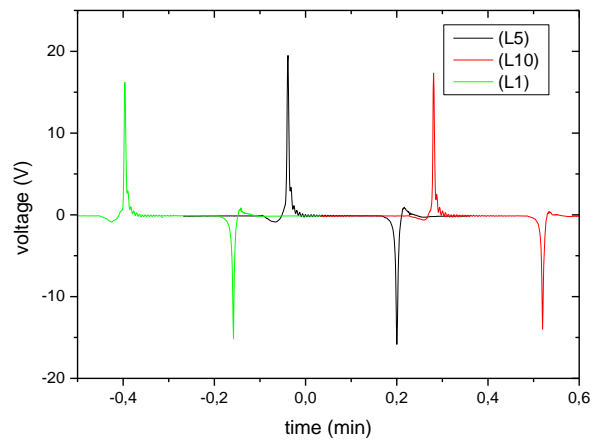
Στην εικόνα 60 φαίνεται το τριβοηλεκτρικό σήμα συναρτήσεως του χρόνου για τριβογεννήτριες με επιφάνεια 0% Na-ZnO για πάχος υμενίου L1, L5 και L10. Παρατηρούμε ότι η τάση εξόδου δεν παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση του πάχους των υμενίων, ενώ οι τιμές και για τα τρία δείγματα είναι παρόμοιες (διαφορά μόλις  $\pm 2V$ ). Το μέγιστο τριβοηλεκτρικό σήμα προσφέρει το δείγμα L5 με  $V_{max} = 34V$ .

Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνουμε και από την εικόνα 61, όπου φαίνεται η μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσεως χρόνου για TENGs με επιφάνεια 0% Na-ZnO. Τα δείγματα εμφανίζουν και πάλι παραπλήσιες τιμές φόρτισης, με διαφορά μεταξύ τους μόλις  $\pm 2,5V$ . Αυτή τη φορά μέγιστη τιμή φόρτισης παρουσιάζει το L1, με  $V_{max} = 25V$ .

Γενικά δεν φαίνεται το πάχος να επηρεάζει τη σειρά εμφάνισης των δειγμάτων με νόθευση νατρίου, ενώ όλα τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές.

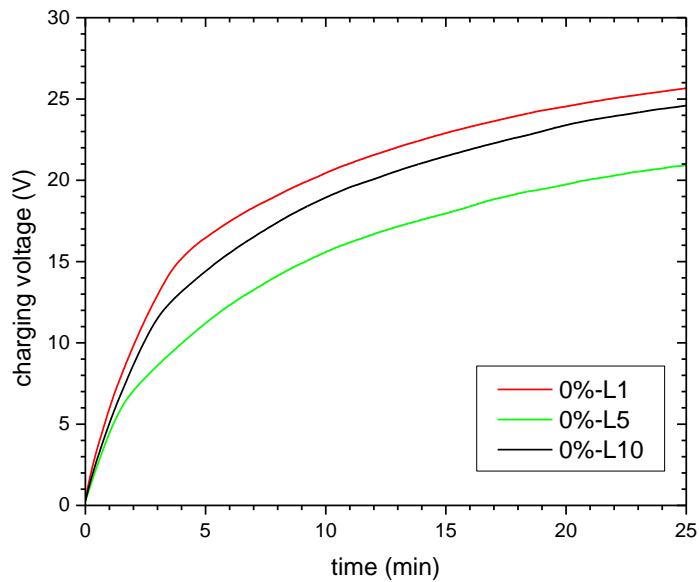


(α)



(β)

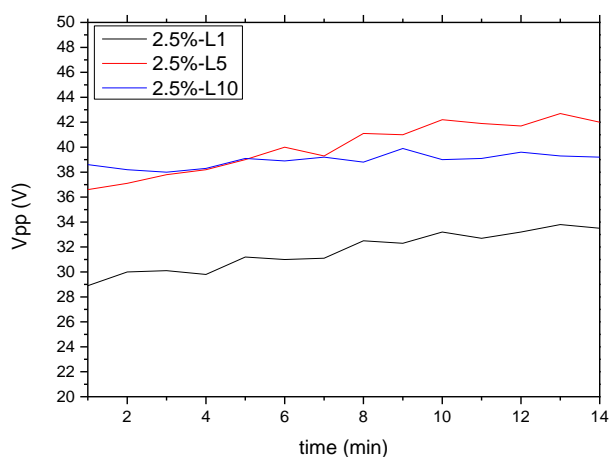
Εικόνα 60: Τάση εξόδου συναρτήσει χρόνου α) Τάση peak-to-peak και β) Στιγμαίο σήμα τάσης για TENG με επιφάνεια 0% Na-ZnO



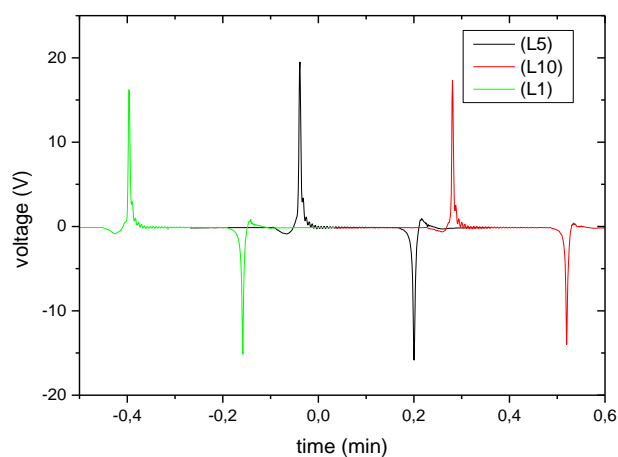
Εικόνα 61: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για TENGs με επιφάνεια 0%Na-ZnO

### 4.3.3.1 Νόθευση Na-2,5%

Στην εικόνα 62 φαίνεται το τριβηλεκτρικό σήμα συναρτήσει του χρόνου για τριβογεννήτριες με επιφάνεια 2,5% νόθευση Na για πάχος υμενίου L1,L5 και L10. Παρατηρούμε ότι η τάση εξόδου δεν παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση του πάχους των υμενίων, ενώ οι τιμές και για τα τρία δείγματα είναι παρόμοιες (διαφορά μόλις  $\pm 5V$ ). Το μέγιστο τριβηλεκτρικό σήμα προσφέρει το δείγμα L5 με  $V_{max}= 40V$ .



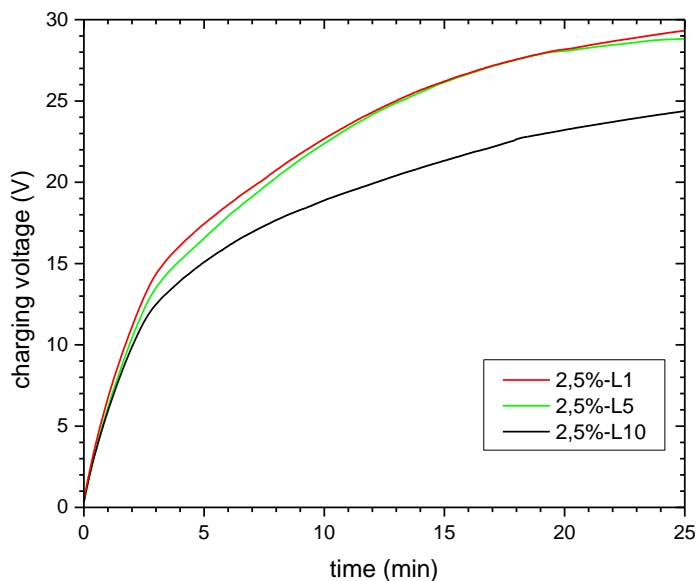
(α)



(β)

Εικόνα 62: Τάση εξόδου συναρτήσει χρόνου α) Τάση peak-to-peak και β) Στιγμαίο σήμα τάσης για TENG με επιφάνεια 2,5% Na-ZnO

Στην εικόνα 63 φαίνεται η μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για τριβογεννήτριες με επιφάνεια 2,5%Na-ZnO. Τα δείγματα εμφανίζουν και πάλι παραπλήσιες τιμές φόρτισης, με διαφορά μεταξύ τους μόλις  $\pm 5V$ . Αυτή τη φορά μέγιστη τιμή φόρτισης παρουσιάζει το L1, με μέγιστη τάση  $V_{max}=30V$ .



Εικόνα 63: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για TENGs με επιφάνεια 2,5%Na-ZnO

Γενικά, ούτε σε αυτή την σειρά δειγμάτων με νόθευση νατρίου δεν παρατηρήθηκε κάποια τάση στην σειρά εμφάνισης, ενώ όλα τα δείγματα παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές.

Συγκρίνοντας τα δείγματα νόθευσης αζώτου και τα δείγματα νόθευσης νατρίου συμπεραίνουμε ότι τα δείγματα N-ZnO εμφανίζουν επαναληψιμότητα όσο αφορά την αύξηση του τριβοληκτρικού σήματος αναλογικά με την αύξηση του πάχους δείγματος και βλέπουμε ξεκάθαρη διαφοροποίηση μεταξύ των δειγμάτων ανάλογα με το πάχος στις περισσότερες περιπτώσεις, πράγμα που δεν υφίσταται για τα δείγματα νόθευσης νατρίου. Επίσης, τα δείγματα νόθευσης αζώτου εμφανίζουν στην πλειονότητά τους πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις στις τριβοληκτρικές τιμές (με κάποιες διακυμάνσεις) σε σχέση με τα δείγματα νόθευσης Na, τα οποία προσέφεραν σταθερά χαμηλές τιμές ανεξαρτήτως είδους νόθευσης δείγματος ή πάχους. Οι διαφορές αυτές πιθανώς οφείλονται στην διαφορά στην ιοντική ακτίνα και το είδος νόθευσης. Η ιοντική ακτίνα του N είναι πολύ

κοντά σε αυτήν του Ο και επομένως η αντικατάσταση του από το Ν στο πλέγμα του ZnO δεν επιφέρει τόσο μεγάλες παραμορφώσεις, διατηρώντας πιο προβλέψιμες και σταθερές τις ιδιότητες του υλικού. Το νάτριο έχει μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα από το άζωτο και προκαλεί έτσι εκτεταμένες παραμορφώσεις και ατέλειες στο πλέγμα του υλικού, επηρεάζοντας τις ηλεκτρικές ιδιότητες.<sup>55</sup> Την ίδια στιγμή, το άζωτο κατά την διαδικασία της νόθευσης καταλαμβάνει οπές οξυγόνου στο πλέγμα του ή υπεισέρχεται στο πλέγμα του ZnO σε ενδιάμεσες θέσεις. Κατά την υποκατάσταση αυτή το ιόν αζώτου μπορεί να είναι της μορφής  $N^{3-}$ .<sup>56</sup> Στην 1<sup>η</sup> περίπτωση το άζωτο υποκαθιστά το οξυγόνο στο πλέγμα χωρίς κάποια αλλαγή στην συνολική ισορροπία των φορτίων στο πλέγμα. Στην 2<sup>η</sup> περίπτωση προκαλείται η δημιουργία οπής πλέγματος καθιστώντας το N-doped ZnO ημιαγωγό τύπου p.<sup>57</sup> Το νάτριο ενώ συχνά εμφανίζεται ως νόθευση p τύπου, δεν παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά νόθευσης και μπορεί να και n τύπου νόθευση<sup>46</sup>. Λόγω αυτής της ιδιαιτερότητας είναι πιο δύσκολο να πετύχουμε επαναληψιμότητα στο είδος νόθευσης που επιτυγχάνεται με τον Na. Σύμφωνα με αυτά τα δεδομένα μπορούμε να δικαιολογήσουμε την έλλειψη επαναληψιμότητας στα δείγματα Na-ZnO και τις χαμηλότερες τιμές ανεξαρτήτως πάχους σε σχέση με τα δείγματα N.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω σχόλια και συμπεράσματα, είναι ασφαλές να πούμε ότι η νόθευση του ZnO με άζωτο πρέπει να προτιμηθεί από αυτήν με νάτριο, καθώς είναι πιο αξιόπιστη αλλά και κατάλληλη για εφαρμογές σε τριβογεννήτριες. Κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω εις βάθος μελέτη των ιδιοτήτων των τριβογεννητριών με νόθευση νατρίου.

#### 4.3.4 Σύγκριση ανόθευτου ZnO και νοθευμένου N-ZnO

Παρακολουθώντας τα αποτελέσματα των παραγράφων 4.3.1, 4.3.2 και 4.3.3, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι είναι ωφέλιμο να μελετήσουμε περαιτέρω την σχέση των τριβογεννητριών με καθαρό ZnO και με νόθευση N-ZnO. Η σύγκριση αυτή είναι δυνατή, αφού η διαδικασία παρασκευής του sol-gel (με εξαίρεση την προσθήκη πηγής αζώτου) καθώς και η μέθοδος παρασκευής των υμενίων είναι ίδια. Έτσι το καθαρό ZnO θα μπορούσε να θεωρηθεί ως 0% N-ZnO. Προκειμένου να εξετάσουμε την απόδοση των δυο



υλικών, επιλέγουμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των τριβογεννητριών με υμένια πάχους 10 στρωμάτων (L10) αφού όπως αποδείχθηκε προηγουμένως, επιφέρουν τη βέλτιστη απόδοση στις μετρήσεις ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των τριβογεννητριών.

Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων, αναφέρεται η έρευνα των Niu et al.<sup>4</sup>. Στην εικόνα 46 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση τριβογεννήτριας σε λειτουργία επαφής-διαχωρισμού. Αποτελείται από δύο διηλεκτρικές επιφάνειες και τα ηλεκτρόδια που είναι προσαρτημένα στην πίσω πλευρά των διηλεκτρικών. Κατά την επαφή των δύο επιφανειών αναπτύσσονται ηλεκτρικά φορτία αντίθετης πολικότητας στις επιφάνειες των διηλεκτρικών, λόγω μεταφοράς φορτίου μεταξύ των δύο υλικών. Στην περίπτωση μας η επιφάνεια του Karton® με επίστρωση ZnO φορτίζεται θετικά, ενώ η επιφάνεια του Karton® φορτίζεται αρνητικά, λόγω διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας.

Η τάση που αναπτύσσεται στην διάταξη δίνεται από τη σχέση (7) για V-Q-x:

$$V(t) = -\frac{Q}{S\varepsilon_0} [d_0 + x(t)] + \frac{\sigma x(t)}{\varepsilon_0} \quad (7)$$

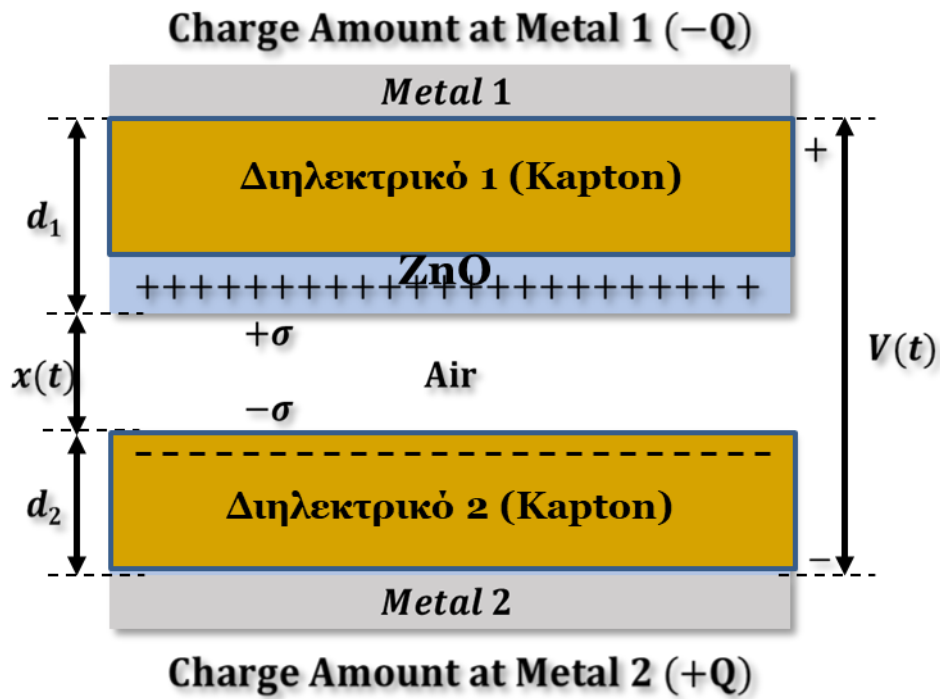
όπου Q είναι η ποσότητα του φορτίου στη μεταλλική επαφή, σ είναι η πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου στην επιφάνεια των διηλεκτρικών,  $\varepsilon_0$  είναι η διαπερατότητα του κενού, S είναι η επιφάνεια επαφής μεταξύ του τριβοηλεκτρικού ζεύγους.

Το  $d_0$  δίνεται από την εξίσωση:

$$d_0 = \frac{d_1}{\varepsilon_{r1}} + \frac{d_2}{\varepsilon_{r2}} + \frac{d_{ZnO}}{\varepsilon_{ZnO}} \quad (8)$$

Όπου  $d_1 = d_2 = 75\mu m$  είναι τα πάχη των διηλεκτρικών στρωμάτων Karton, 1 και 2 και  $\varepsilon_{r1} = \varepsilon_{r2} = 3$  και οι σχετικές διηλεκτρικές σταθερές αντίστοιχα. Οι τιμές για  $d_{ZnO}, \varepsilon_{ZnO}$  εξαρτώνται από το πάχος του υμενίου ZnO που εναποτίθεται κάθε φορά και από το είδος

νόθευσης, αντίστοιχα. Το πάχος του υμενίου ZnO είναι της τάξεως των nm και επομένως ο 3<sup>ος</sup> όρος της εξίσωσης (8) μπορεί να παραληφθεί καθώς είναι τάξεις μικρότερος από το άθροισμα των 2 πρώτων όρων.



Εικόνα 64: Σχηματική απεικόνιση της τριβοηλεκτρικής γεννήτριας σε λειτουργία επαφής-διαχωρισμού.<sup>4</sup>

Η εξίσωση (7) μπορεί να γραφτεί και ως:

$$V(t) = -\frac{Q}{C_{TENG}} + V_{oc} \quad (9)$$

Όπου όπου  $C_{TENG}$  είναι η συνολική χωρητικότητα της τριβογεννήτριας, που δίνεται από την εξίσωση :

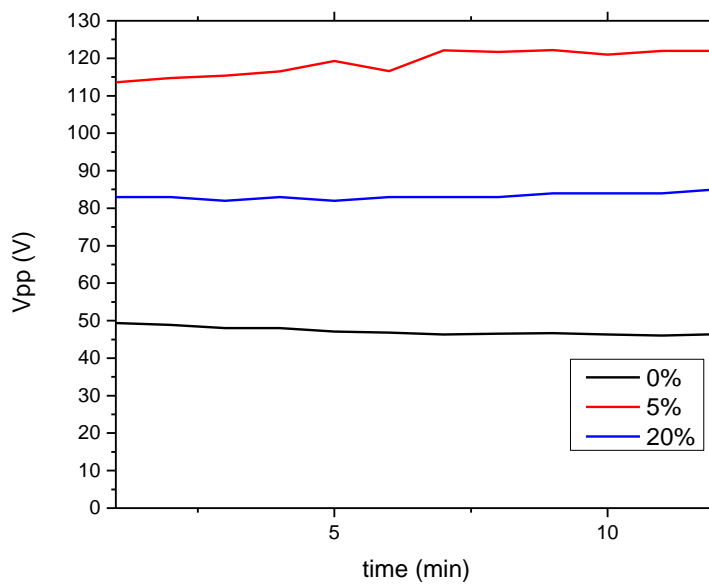
$$C_{TENG} = \frac{S\epsilon_0}{[d_0 + x(t)]} \quad (10)$$

Και  $V_{oc}$  είναι η τάση ανοικτού κυκλώματος όπως ορίζεται στην εξίσωση:

$$V_{oc} = \frac{\sigma \cdot x(t)}{\epsilon_0} \quad (11)$$

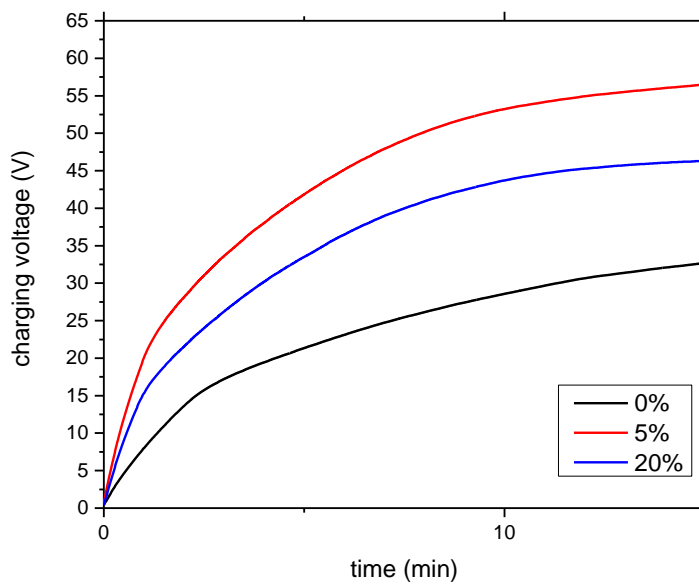
Στην εικόνα 65 παρουσιάζεται συγκριτικό διάγραμμα τάσης εξόδου peak-to-peak συναρτήσει χρόνου για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20%. Βλέπουμε ότι και στις τρεις συγκεντρώσεις οι τιμές του σήματος παραμένουν σταθερές κατά την διάρκεια της μέτρησης, ενώ το βέλτιστο σήμα σημειώνει το ποσοστό νόθευσης 5%. Συγκεκριμένα για νόθευση 5% έχουμε τριπλασιασμό του τριβοηλεκτρικού σήματος, σε σχέση με το καθαρό ZnO, ενώ για 20% νόθευση έχουμε αύξηση 70%.

Στην εικόνα 66 παρουσιάζεται συγκριτικό διάγραμμα μέτρησης φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20%. Η σειρά κατάταξης διατηρείται και σε αυτό το διάγραμμα, με το 5% N-ZnO να προσφέρει την υψηλότερη τιμή φόρτισης, ακολουθούμενο από το 20% και το 0%. Συγκεκριμένα, η τιμή φόρτισης πυκνωτή για τα δείγματα 5% νόθευσης διπλασιάζεται σε σχέση με τα αντίστοιχα 0%, ενώ για τα δείγματα 20% η αντίστοιχη αύξηση είναι της τάξης του 40%.

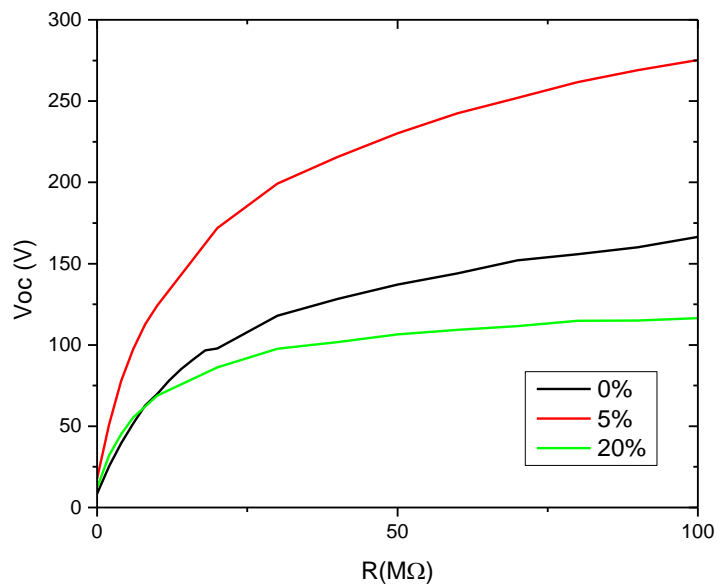


Εικόνα 65: Τάση εξόδου peak-to-peak συναρτήσει χρόνου για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20%

Συνεχίζοντας, Στην εικόνα 67 παρουσιάζεται συγκριτικό διάγραμμα τάσης ανοιχτοκύκλωσης ( $V_{oc}$ ) συναρτήσει αντίστασης για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20%. Σε αυτό το διάγραμμα η σειρά κατάταξης μεταβάλλεται. Υψηλότερη τιμή τάσης εμφανίζουν τα 5% δείγματα, όμως τα δείγματα 0% δίνουν καλύτερες τιμές κατά 30% σε σχέση με τα δείγματα 20%. Η τάση των 5% διπλασιάζεται σε σχέση με την τάση των άλλων ποσοστών νόθευσης.

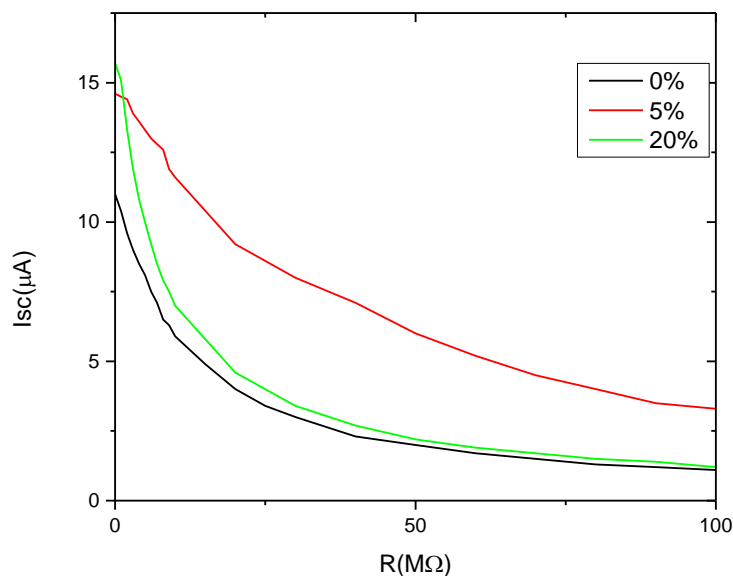


Εικόνα 66: Μέτρηση φόρτισης πυκνωτή συναρτήσει χρόνου για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20%



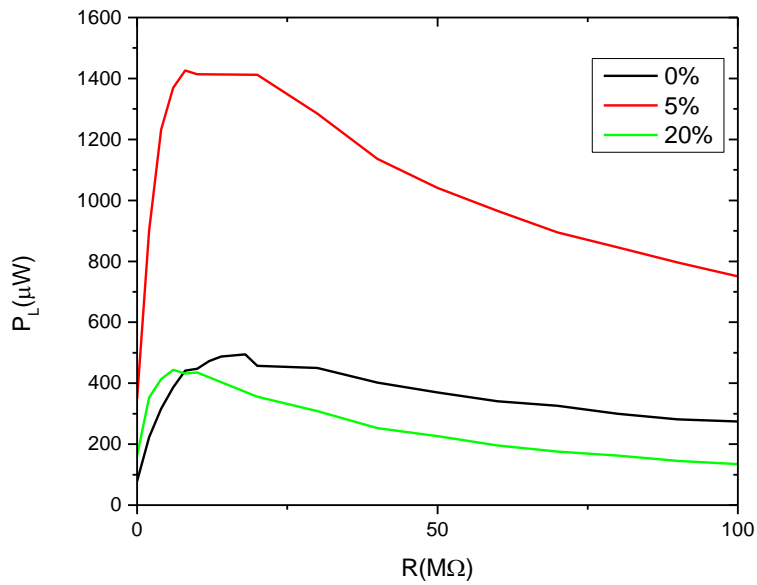
Εικόνα 67: Τάση Ανοιχτοκύκλωσης (Voc) συναρτήσει αντίστασης για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20%

Αντίστοιχα, στην εικόνα 68 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα ρεύματος βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$  συναρτήσει αντίστασης για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20%. Εδώ η τιμή ρεύματος για 20% νόθευση δίνει το καλύτερο αποτέλεσμα, με τα δείγματα 5% να παρουσιάζουν όμως παρόμοιες τιμές. Το ρεύμα για 5% και 20 % νόθευση είναι 50% αυξημένο σε σχέση με το ρεύμα για 0% νόθευση.



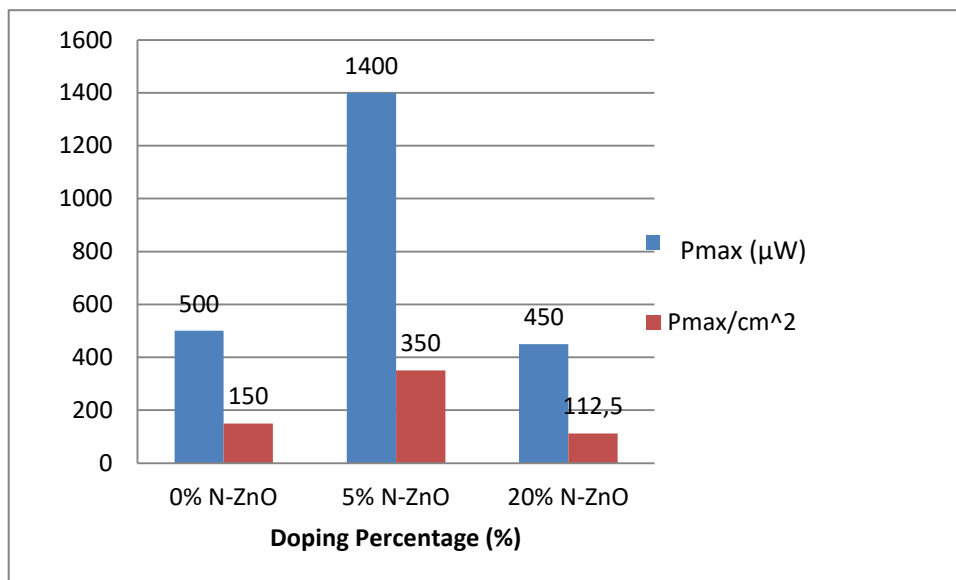
Εικόνα 68: Ρεύμα Βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$  συναρτήσει αντίστασης για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20%

Τέλος, στην εικόνα 69 παρουσιάζεται το διάγραμμα μέγιστης ισχύς εξόδου ( $P_L$ ) συναρτήσει εξωτερικής αντίστασης για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20%. Η υψηλότερη τιμή με διαφορά, εκδηλώνεται για τα δείγματα 5% N-ZnO, με αύξηση 180% σε σχέση με τις τιμές των δειγμάτων 0% και 20% νόθευσης.



Εικόνα 69: Μέτρηση μέγιστης ισχύς εξόδου ( $P_L$ ) συναρτήσει εξωτερικής αντίστασης για τριβογεννήτριες N-ZnO με επιφάνεια 0, 5 και 20%

Αντλώντας από τα δεδομένα της εικόνας [39] προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα:



Εικόνα 70: Συγκριτικό διάγραμμα τιμών  $P_{max}$  και  $P_{max}$  ανα μονάδα επιφάνειας για τριβογεννήτριες N-ZnO με νόθευση 0, 5 και 20%

Στην εικόνα 70 φαίνεται ότι οι τριβογεννήτριες με νόθευση αζώτου 5% προσδίδουν ισχύ της τάξης των 350μW ανά cm<sup>2</sup>, δηλαδή τρεις φορές μεγαλύτερη ισχύ από τις αντίστοιχες τριβογεννήτριες με 0% και 20% νόθευση.

Συμπερασματικά, συγκρίνοντας μεταξύ τους τα δείγματα μέγιστου πάχους υμενίου για 3 συγκεντρώσεις νόθευσης αζώτου, 0%, 5% και 20% αντίστοιχα καταλήγουμε ότι οι τριβογεννήτριες με νόθευση 5% εμφανίζουν σε όλες σχεδόν τις μετρήσεις τα βέλτιστα αποτελέσματα.

Για να εξηγήσουμε τα αποτελέσματα που λάβαμε ανατρέχουμε στην έρευνα των Kaur<sup>58</sup> et al. Από την σχέση (7) δίνεται η τάση για τις τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες. Με την επίστρωση των υμενίων μεταβάλλονται το πάχος  $d_0$  και η επιφανειακή συγκέντρωση  $\sigma$ . Όπως προαναφέρθηκε, το πάχος  $d_0$  είναι ουσιαστικά ανεξάρτητο του πάχους των υμενίων που επιστρώνονται αφού ισχύει:

$$\frac{d_1}{\epsilon_{r1}} + \frac{d_2}{\epsilon_{r2}} \gg \frac{d_{ZnO}}{\epsilon_{ZnO}} \quad (12)$$

καθώς τα  $d_1$ ,  $d_2$  είναι της τάξης των 75μm ενώ το  $d_{ZnO}$  της τάξης των nm.

Επομένως, καταλήγουμε ότι η μεταβολή της τάσης για της τριβογεννήτριες οφείλεται στην μεταβολή της επιφανειακής συγκέντρωσης φορτίου  $\sigma$ . Με την προσθήκη των υμενίων ZnO στην επιφάνεια του Karton, η πυκνότητα επιφανειακών φορτίων αυξάνεται λόγω της υψηλότερης τιμής διηλεκτρικής σταθεράς που έχει το ZnO ( περίπου 10) σε σχέση με την μικρότερη τιμή του Karton (περίπου 3). Έτσι επιβάλλεται η μεγαλύτερη ανταλλαγή φορτίων στην επιφάνεια των τροποποιημένων τριβογεννητριών η οποία οδηγεί στην αύξηση του τριβοηλεκτρικού σήματος.

Ταυτόχρονα, η διηλεκτρική σταθερά είναι ανάλογη του πάχους του υμενίου, το οποίο αυξάνεται όσο προσθέτουμε στρώματα. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί την εμφάνιση των υψηλότερων σημάτων στα δείγματα πάχους 10 layer σε όλες τις συγκεντρώσεις.



Συνεχίζοντας, η εξάρτηση της νόθευσης αζώτου στο ZnO, ενώ έδειξε από τα αποτελέσματά μας πως επηρεάζει θετικά την απόδοση των τριβογεννητριών, χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση για την αποσαφήνιση των μηχανισμών που προκαλούν αυτές τις μεταβολές. Η αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς με την νόθευση με N (περίπου 60), όπως αναφέρεται από τους Guler<sup>56</sup> et al, πιθανώς να αποτελεί εξήγηση για τα βελτιωμένα αποτελέσματα που παρουσίασαν οι τριβογεννήτριες με νόθευση αζώτου.

## 5. Συμπεράσματα – Προοπτικές

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν τα αποτελέσματα της επεξεργασίας ενός υλικού, του οξειδίου του ψευδαργύρου, με χρήση νόθευσης με δύο διαφορετικά στοιχεία, άζωτο και νάτριο αντίστοιχα και ο τρόπος με τον οποίο η τροποποίηση επιφανειών των τριβογεννητριών με αυτά τα πέντε υλικά επηρέασε την απόδοση των τριβοηλεκτρικών διατάξεων.

Τα ευρήματά μας αποδεικνύουν ότι η νόθευση του ZnO με άζωτο βελτιώνει σημαντικά τις ηλεκτρικές ιδιότητες των τριβογεννητριών στις βέλτιστες συγκεντρώσεις, με τα δείγματα συγκέντρωσης νόθευσης 5% N να προσφέρουν τα βέλτιστα σήματα. Απαραίτητη είναι η περαιτέρω μελέτη για την πλήρη αποσαφήνιση των μηχανισμών που οδήγησαν στα συγκεκριμένα αποτελέσματα.

Ταυτόχρονα, το πάχος του υμενίου που εναποτίθεται στην επιφάνεια της τριβογεννήτριας είναι ανάλογο του τριβοηλεκτρικού σήματος, εφόσον με την αύξησή του λάβαμε βέλτιστα αποτελέσματα στην πλειονότητα των μετρήσεων, ανεξαρτήτως ποσοστού νόθευσης. Συγκεκριμένα για πάχος υμενίου 10 στρωμάτων παρατηρούνται τα βέλτιστα σήματα σε κάθε μέτρηση.

Η περίπτωση της νόθευσης του ZnO με Na χρήζει περαιτέρω μελέτης καθώς το Na αποτελεί ένα οικονομικό, σε αφθονία υλικό με προδιαγραφές για παραγωγή p τύπου νόθευσης. Θα ήταν γόνιμο να εξεταστούν εις βάθος οι παράμετροι παρασκευής των υμενίων Na-ZnO και να καθοριστεί περαιτέρω το είδος της νόθευσης που προκαλεί το νάτριο όταν εισάγεται στο πλέγμα του ZnO, καθώς και να εξεταστεί ο τρόπος που επηρεάζεται η νόθευση με νάτριο από περιβαλλοντικούς παράγοντες (υγρασία, θερμοκρασία κα).

Ο μελλοντικός προσανατολισμός της έρευνας στον τομέα των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών οφείλει να εστιάσει στη βελτίωση της αποδοτικότητας και της ανθεκτικότητας των τριβογεννητριών, στην ανάπτυξη κλιμακούμενων διεργασιών κατασκευής και στην ενσωμάτωση των τριβογεννητριών σε καθημερινές εφαρμογές και

συσκευές. Επιπλέον, νέα υλικά και τεχνικές πρέπει να μελετηθούν προκειμένου να βελτιωθεί η παραγωγή ενέργειας και η διάρκεια ζωής των τριβοηλεκτρικών συσκευών, καθιστώντας τις τριβογεννήτριες κατάλληλες για ευρεία χρήση σε εφαρμογές ανανεώσιμης ενέργειας.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Kim, W.-G.; Kim, D.-W.; Tcho, I.-W.; Kim, J.-K.; Kim, M.-S.; Choi, Y.-K. Triboelectric Nanogenerator: Structure, Mechanism, and Applications. *ACS Nano* **2021**, *15* (1), 258–287. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09803>.
- (2) Suganthi, L.; Samuel, A. A. Energy Models for Demand Forecasting—A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16* (2), 1223–1240. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.08.014>.
- (3) Liu, L.; Guo, X.; Liu, W.; Lee, C. Recent Progress in the Energy Harvesting Technology—From Self-Powered Sensors to Self-Sustained IoT, and New Applications. *Nanomaterials* **2021**, *11* (11). <https://doi.org/10.3390/nano11112975>.
- (4) Wang, Z.; Lin, L.; Niu, S.; Zi, Y. *Triboelectric Nanogenerators*; 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-40039-6>.
- (5) Shaukat, H.; Ali, A.; Ali, S.; Altabey, W.; Noori, M.; Kouritem, S. Applications of Sustainable Hybrid Energy Harvesting: A Review. *J. Low Power Electron. Appl.* **2023**, *13*, 62. <https://doi.org/10.3390/jlpea13040062>.
- (6) Huang, C.; Hao, C.; Zheng, W.; Zhou, S.; Yang, L.; Wang, X.; Jiang, C.; Zhu, L. Synthesis of Polyaniline/Nickel Oxide/Sulfonated Graphene Ternary Composite for All-Solid-State Asymmetric Supercapacitor. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *505*, 144589. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144589>.
- (7) Khushboo; Azad, P. Triboelectric Nanogenerator Based on Vertical Contact Separation Mode for Energy Harvesting. In *2017 International Conference on Computing, Communication and Automation (ICCCA)*; 2017; pp 1499–1502. <https://doi.org/10.1109/CCAA.2017.8230037>.

- (8) Niu, S.; Wang, S.; Lin, L.; Liu, Y.; Zhou, Y.; Hu, Y.; Wang, Z. Theoretical Study of Contact-Mode Triboelectric Nanogenerators as an Effective Power Source. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3576. <https://doi.org/10.1039/c3ee42571a>.
- (9) Le, X.; Guo, X.; Lee, C. Evolution of Micro-Nano Energy Harvesting Technology—Scavenging Energy from Diverse Sources towards Self-Sustained Micro/Nano Systems. *Nanoenergy Adv.* **2023**, *3*, 101–125. <https://doi.org/10.3390/nanoenergyadv3020006>.
- (10) Zhang, H.; Yao, L.; Quan, L.; Zheng, X. Theories for Triboelectric Nanogenerators: A Comprehensive Review. *Nanotechnol. Rev.* **2020**, *9*, 610–625. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0049>.
- (11) Cheng, L.; Xi, Y.; Hu, C.; Yue, X.; Wang, G. Q. Ag Nanowires Single Electrode Triboelectric Nanogenerator and Its Angle Sensors. *Energy Harvest. Syst.* **2015**, *3*, 91–99.
- (12) Godwinraj, D.; George, S. Recent Advancement in TENG Polymer Structures and Energy Efficient Charge Control Circuits. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2021**, *4*. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.12.003>.
- (13) Delgado-Alvarado, E.; Martínez-Castillo, J.; Morales-González, E. A.; González-Calderón, J. A.; Armendáriz-Alonso, E. F.; Rodríguez-Liñán, G. M.; López-Esparza, R.; Hernández-Hernández, J.; Elvira-Hernández, E. A.; Herrera-May, A. L. Eco-Friendly, Compact, and Cost-Efficient Triboelectric Nanogenerator for Renewable Energy Harvesting and Smart Motion Sensing. *Heliyon* **2024**, *10* (7), e28482. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28482>.
- (14) Jin, L.; Xiao, X.; Deng, W.; Nashalian, A.; He, D.; Raveendran, V.; Yan, C.; Su, H.; Chu, X.; Yang, T.; Li, W.; Yang, W.; Chen, J. Manipulating Relative Permittivity for High-Performance Wearable Triboelectric Nanogenerators. *Nano Lett.* **2020**, *20* (9), 6404–

6411. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01987>.
- (15) Zhu, G.; Peng, B.; Chen, J.; Jing, Q.; Lin Wang, Z. Triboelectric Nanogenerators as a New Energy Technology: From Fundamentals, Devices, to Applications. *Nano Energy* **2015**, *14*, 126–138. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.050>.
- (16) Ouyang, H.; Liu, Z.; Li, N.; Shi, B.; Zou, Y.; Xie, F.; Ma, Y.; Li, Z.; Li, H.; Zheng, Q.; Qu, X.; Fan, Y.; Wang, Z. L.; Zhang, H.; Li, Z. Symbiotic Cardiac Pacemaker. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1821. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09851-1>.
- (17) Yuan, Y.; Zhang, H.; Wang, J.; Xie, Y.; Khan, S.; Jin, L.; Yan, Z.; Huang, L.; Pan, T.; Yang, W.; Lin, Y. Hybrid Nanogenerators for Low Frequency Vibration Energy Harvesting and Self-Powered Wireless Locating. *Mater. Res. Express* **2018**, *5*. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa563>.
- (18) Gao, S.; Wei, H.; Wang, J.; Luo, X.; Wang, R.; Chen, Y.; Xiang, M.; Chen, X.; Xie, H.; Feng, S. Self-Powered System by a Suspension Structure-Based Triboelectric-Electromagnetic-Piezoelectric Hybrid Generator for Unifying Wind Energy and Vibration Harvesting with Vibration Attenuation Function. *Nano Energy* **2024**, *122*, 109323. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2024.109323>.
- (19) *Zinc*. <https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc> (accessed 2024-06-27).
- (20) Wiberg, E., Wiberg, N., & Holleman, A. F. *Inorganic Chemistry*, Print book.; San Diego : Academic Press ; Berlin ; New York : De Gruyter, ©2001., 2001.
- (21) *Zinc Oxide*. [https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide) (accessed 2024-06-27).
- (22) Popa, M. L.; Preda, M. D.; Neacșu, I.; Grumezescu, A. M.; Ginghină, O. Traditional vs. Microfluidic Synthesis of ZnO Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*.

- (23) Wasim, M.; Shi, F.; Liu, J.; Farooq, A.; Khan, S. U.; Salam, A.; Hassan, T.; Zhao, X. An Overview of Zn/ZnO Modified Cellulosic Nanocomposites and Their Potential Applications. *J. Polym. Res.* **2021**, *28*. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02689-6>.
- (24) Xu, J.; Chen, Y.; Li, Y.; Shen, J. Gas Sensing Properties of ZnO Nanorods Prepared by Hydrothermal Method. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40* (11), 2919 – 2921. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2435-4>.
- (25) Sha, S.; Tang, K.; Liu, M.; Wan, P.; Zhu, C.; Shi, D.; Kan, C.; Jiang, M. High-Performance, Low-Power, and Flexible Ultraviolet Photodetector Based on Crossed ZnO Microwires p-n Homojunction. *Photon. Res.* **2024**, *12* (4), 648–662. <https://doi.org/10.1364/PRJ.505839>.
- (26) Pathak, T. K.; Kumar, V.; Swart, H. C.; Purohit, L. P. Electrical and Optical Properties of P-Type Codoped ZnO Thin Films Prepared by Spin Coating Technique. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **2016**, *77*, 1–6. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.11.001>.
- (27) Tayel, A.; El-Tras, W.; Moussa, S.; El Baz, A.; Mahrous, H.; Salem, M.; BRIMER, L. Antibacterial Action of Zinc Oxide Nanoparticles against Foodborne Pathogens. *J. Food Saf. ISSN 1745-4565* **2011**, *31*, 211–218. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4565.2010.00287.x>.
- (28) Zhang, Q.; Zhang, K.; Xu, D.; Yang, G.; Huang, H.; Nie, F.; Liu, C.; Yang, S. CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *60* (1), 208–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>.
- (29) Nikam, A. V; Prasad, B. L. V; Kulkarni, A. A. Wet Chemical Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles: A Review. *CrystEngComm* **2018**, *20* (35), 5091–5107. <https://doi.org/10.1039/C8CE00487K>.

- (30) The Editors of Encyclopaedia Britannica. *Britannica*. <https://www.britannica.com/science/copper> (accessed 2022-08-06).
- (31) *ChemAt sol gel brochure*. <http://www.chemat.com/chemattechnology/SolGel.aspx> (accessed 2022-09-29).
- (32) Zarzycki, J. Past and Present of Sol-Gel Science and Technology. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, 8 (1–3), 17–22. <https://doi.org/10.1007/BF02436811>.
- (33) Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Schunk, P. R.; Frye, G. C.; Ashley, C. S. Review of Sol-Gel Thin Film Formation. *J. Non. Cryst. Solids* **1992**, 147–148 (C), 424–436. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80653-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80653-2).
- (34) Sánchez-Herencia, A. Water Based Colloidal Processing of Ceramic Laminates. *Key Eng. Mater. - KEY ENG MAT* **2007**, 333, 39–48. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.333.39>.
- (35) Al-dahoudi, N. Wet Chemical Deposition of Transparent Conducting Coatings Made of Redispersable Crystalline ITO Nanoparticles on Glass and Polymeric Substrates. **2003**, No. February 2007, 3–10.
- (36) Covaci, C.; Gontean, A. Piezoelectric Energy Harvesting Solutions: A Review. *Sensors* **2020**, 20 (12). <https://doi.org/10.3390/s20123512>.
- (37) Patil, N. B.; Nimbalkar, A. R.; Patil, M. G. ZnO Thin Film Prepared by a Sol-Gel Spin Coating Technique for NO<sub>2</sub> Detection. *Mater. Sci. Eng. B* **2018**, 227, 53–60. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.10.011>.
- (38) Dong, J.; Li, Q.; Yi, Z.; Han, D.; Wang, Y.; Xing, Z. High-Performance ZnO Thin-Film Transistors on Flexible PET Substrates With a Maximum Process Temperature of 100 °C. *IEEE J. Electron Devices Soc.* **2020**, PP, 1.



<https://doi.org/10.1109/JEDS.2020.3034387>.

- (39) Gonzalez, E.; Vejar, N.; Solis, R.; Muñoz, L.; Encinas, M. V.; Paez, M. Sol-Gel Films: Corrosion Protection Coating for Aluminium Alloy. In *Sol-Gel Method*; Aguilar, G. V., Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79712>.
- (40) Winarski, D.; Selim, F. Synthesis of Conductive Sol-Gel ZnO Films and Development of ZnO Printed Electronics. In *Sol-Gel Method*; Aguilar, G. V., Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82041>.
- (41) Borysiewicz, M. A. ZnO as a Functional Material, a Review. *Crystals* **2019**, *9* (10). <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>.
- (42) Chen, J. Y.; Zhang, H. T.; Chen, Q.; Husian, F.; Cherng, J.-S. Stable P-Type Nitrogen-Doped Zinc Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Vacuum* **2020**, *180*, 109576. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109576>.
- (43) Yao, B.; Guan, L. X.; Xing, G. Z.; Zhang, Z. Z.; Li, B. H.; Wei, Z. P.; Wang, X. H.; Cong, C. X.; Xie, Y. P.; Lu, Y. M.; Shen, D. Z. P-Type Conductivity and Stability of Nitrogen-Doped Zinc Oxide Prepared by Magnetron Sputtering. *J. Lumin.* **2007**, *122–123*, 191–194. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.088>.
- (44) Hu, L.; Wang, Y.; Jiang, Y.; Yan, Y.; Yang, L.; Pan, Y.; Zhang, X.; Yang, L.; Liu, Q.; Wang, Q. N-Ion-Implanted ZnO Microtubes for Highly-Efficient UV Detection. *Opt. Mater. (Amst)*. **2023**, *138*, 113683. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113683>.
- (45) Qin, X.; Li, G.; Xiao, L.; Chen, G.; Wang, K.; Wang, Q. Effect of Oxidation Condition on Growth of N: ZnO Prepared by Oxidizing Sputtering Zn-N Film. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11* (1), 274. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1485-7>.

- (46) Silva, A. L. C.; Vargas, L. M. B.; Peres, M. L.; Teodoro, M. D.; de Godoy, M. P. F. Exploring Na Doping in ZnO Thin Films: Electrical and Optical Insights. *Coatings* **2024**, *14* (4). <https://doi.org/10.3390/coatings14040510>.
- (47) Benhebal, H.; Chaib, M.; Crine, M.; Léonard, A.; Lambert, S. Photocatalytic Decolorization of Gentian Violet with Na-Doped (SnO<sub>2</sub> and ZnO). **2016**, *43*, 584–589.
- (48) Krithiga, R.; Selvi, N.; Subhashree, G.; Sankar, S. Oxygen Vacancies Induced Room Temperature Ferromagnetism in Li, Na and K Co-Doped ZnO Synthesized by Solution Combustion Technique. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29* (6), 5124–5133. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8476-z>.
- (49) Mariappan, R.; Ponnuswamy, V.; Suresh, R.; Suresh, P.; Chandra Bose, A.; Ragavendar, M. Role of Substrate Temperature on the Properties of Na-Doped ZnO Thin Film Nanorods and Performance of Ammonia Gas Sensors Using Nebulizer Spray Pyrolysis Technique. *J. Alloys Compd.* **2014**, *582*, 387–391. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.048>.
- (50) Dong, Z.; He, Q.; Shen, D.; Gong, Z.; Zhang, D.; Zhang, W.; Ono, T.; Jiang, Y. Microfabrication of Functional Polyimide Films and Microstructures for Flexible MEMS Applications. *Microsystems Nanoeng.* **2023**, *9* (1), 31. <https://doi.org/10.1038/s41378-023-00503-5>.
- (51) Nan, X.; Wang, X.; Kang, T.; Zhang, J.; Dong, L.; Dong, J.; Xia, P.; Wei, D. Review of Flexible Wearable Sensor Devices for Biomedical Application. *Micromachines* **2022**, *13*, 1395. <https://doi.org/10.3390/mi13091395>.
- (52) *Kapton® Polyimide films*. <https://www.dupont.com/electronics-industrial/kapton-polyimide-film.html> (accessed 2024-06-18).
- (53) Jayasvasti, S.; Thainiramit, P.; Yingyong, P.; Isarakorn, D. Technique for Measuring

- Power across High Resistive Load of Triboelectric Energy Harvester. *Micromachines* **2021**, *12*, 766. <https://doi.org/10.3390/mi12070766>.
- (54) Mallineni, S. S. K.; Behlow, H.; Podila, R.; Rao, A. A Low-Cost Approach for Measuring Electrical Load Currents in Triboelectric Nanogenerators. *Nanotechnol. Rev.* **2017**, *7*. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0178>.
- (55) Boucher, L. J. Basic Inorganic Chemistry, Third Edition (Cotton, F. Albert; Gaus, Paul L.; Wilkinson, Geoffrey). *J. Chem. Educ.* **1996**, *73* (1), A14. <https://doi.org/10.1021/ed073pA14.2>.
- (56) Güler, A.; Dindar, B.; Orucu, H. Effect of B or N Doping on the Dielectric and Electrical Properties of ZnO at Room Temperature. *Mater. Res. Express* **2019**, *6*. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0b83>.
- (57) Chiesa, M.; Livraghi, S.; Paganini, M. C.; Salvadori, E.; Giamello, E. Nitrogen-Doped Semiconducting Oxides. Implications on Photochemical{,} Photocatalytic and Electronic Properties Derived from EPR Spectroscopy. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (26), 6623–6641. <https://doi.org/10.1039/D0SC02876B>.
- (58) Kaur, D.; Bharti, A.; Sharma, T.; Madhu, C. Dielectric Properties of ZnO-Based Nanocomposites and Their Potential Applications. *Int. J. Opt.* **2021**.