

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015年3月19日 (19.03.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/035788 A1

- (51) 国际专利分类号:
H02N 1/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/076458
- (22) 国际申请日: 2014年4月29日 (29.04.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310421444.8 2013年9月16日 (16.09.2013) CN
- (71) 申请人: 北京纳米能源与系统研究所 (BEIJING INSTITUTE OF NANOENERGY AND NANOSYSTEMS) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路30号天工大厦C座, Beijing 100083 (CN)。
- (72) 发明人: 林宗宏 (LIN, Zonghong); 中国北京市海淀区中关村北一条11号, Beijing 100190 (CN)。程纲 (CHENG, Gang); 中国北京市海淀区中关村北一条11号, Beijing 100190 (CN)。王中林 (WANG, Zhonglin); 中国北京市海淀区中关村北一条11号, Beijing 100190 (CN)。
- (74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.);

中国北京市海淀区西三环北路87号4-1105室, Beijing 100089 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: LIQUID-BASED FRICTION GENERATOR, GENERATION METHOD, SENSOR, AND SENSING METHOD

(54) 发明名称: 基于液体的摩擦发电机及发电方法、传感器及传感方法

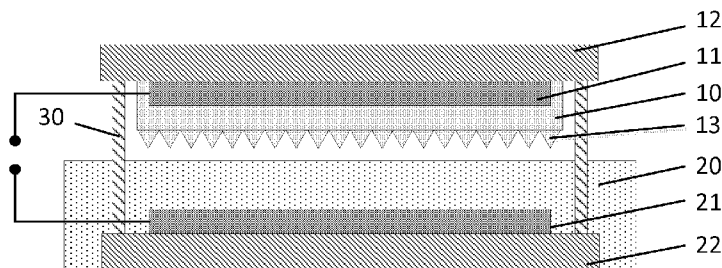


图2 / Fig. 2

(57) Abstract: A liquid-based friction generator, a generation method, and a sensor. The friction generator comprises a friction layer (10), an upper surface of which is provided with and in contact with a first conducting element (11), and a liquid (20) in which a second conducting element (21) is immersed. A lower surface of the friction layer and an upper surface of the liquid are arranged face to face, at least a part of the lower surface of the friction layer can depart from the upper surface of the liquid after contacting it, and an electric signal can be output by using the first conducting element and the second conducting element. For the friction generator, by using frictional electricity produced by a liquid and a solid friction layer, and according to a static electricity conduction principle, a friction generator that is based on contact between a liquid and a solid and has a simple structure is designed, and mechanical energy produced by liquid wave can be collected and then converted into electrical energy.

(57) 摘要: 一种基于液体的摩擦发电机、发电方法及传感器。摩擦发电机, 包括上表面接触设置有第一导电元件(11)的摩擦层(10), 以及浸没有第二导电元件(21)的液体(20), 使摩擦层的下表面与液体的上表面面对面设置, 摩擦层的下表面至少部分能够与液体的上表面接触后分开, 通过第一导电元件和第二导电元件能够向外输出电信号。摩擦发电机利用了液体和固体摩擦层的摩擦生电以及静电传导原理, 设计了结构简单的基于液体和固体接触的摩擦发电机, 能够收集液体波动产生的机械能转变为电能。



WO 2015/035788 A1

基于液体的摩擦发电机及发电方法、传感器及传感方法

技术领域

本发明涉及摩擦发电技术领域，特别涉及一种将液体波动的机械能转化为电能的摩擦发电机和发电方法，以及应用该摩擦发电机的传感器及传感方法。

背景技术

自然界和人类生命存续过程中会不断产生各种动能和势能，如何将这些微小的能量转变为我们所需的驱动力来源，是人们在不断探寻的方向。2006年，美国佐治亚理工学院的王中林研究组提出了纳米发电机的理念，开辟了能源转化和应用的一个新的范畴。在此基础上，王中林教授所领导的研究组通过合理的设计器件结构，使得摩擦起电这一古老的现象展现出新的应用价值和潜力。整个摩擦电发电机则依靠摩擦电电势的充电泵效应，将两种镀有金属电极的第二摩擦层和第一摩擦层贴合在一起组成器件，在外力作用下器件产生机械形变，导致两层聚合物膜之间发生相互摩擦，从而产生电荷分离并形成电势差。两个金属极板作为发电机的电能输出端，通过静电感应可以在表面生成感应电荷。感应电荷在摩擦电电势驱动下流经外电路即可形成电流。然而，目前摩擦发电机的设计仅限于固体与固体，不能利用环境中的液体运动蕴含的机械能。

发明内容

本发明提供了一种基于液体的接触式摩擦发电机，能够将液体波动的能量转变为电能。

本发明提高的基于液体的摩擦发电机，包括：摩擦层，所述摩擦层的上表面接触设置有第一导电元件；

液体，所述液体中浸没有第二导电元件；

所述摩擦层的下表面与所述液体的上表面面对面设置，所述摩擦层的下表面至少部分能够与所述液体的上表面接触后分开；所述第一导电元件和第二导电元件之间向外输出电信号。

优选的，所述摩擦层的材料和液体之间存在摩擦电极序差异。

优选的，所述摩擦层的材料选自于绝缘材料，所述绝缘材料包括：苯胺甲醛树脂、聚甲醛、乙基纤维素、聚酰胺尼龙 11、聚酰胺尼龙 66、羊毛及其织物、蚕丝及其织物、纸、聚乙二醇丁二酸酯、纤维素、纤维素醋酸酯、聚乙二醇己二酸酯、聚邻苯二甲酸二烯丙酯、再生纤维素海绵、棉及其织物、聚氨酯弹性体、

苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、木头、硬橡胶、醋酸酯、人造纤维、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚酯、聚异丁烯、聚氨酯弹性海绵、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯醇缩丁醛、丁二烯-丙烯腈共聚物、氯丁橡胶、天然橡胶、聚丙烯腈、聚(偏氯乙烯-co-丙烯腈)、聚双酚 A 碳酸酯、聚氯醚、聚偏二氯乙烯、聚(2,6-二甲基聚亚苯基氧化物)、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚二苯基丙烷碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚氯乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚三氟氯乙烯、聚四氟乙烯和派瑞林。

优选的，所述摩擦层的材料选自半导体，所述半导体包括：硅、锗、第III和第V族化合物、第II和第VI族化合物，以及由III-V族化合物和II-VI族化合物组成的固溶体；

或者，所述摩擦层的材料选自锰、铬、铁、铜的氧化物，或者氧化硅、氧化锰、氧化铬、氧化铁、氧化铜、氧化锌、 BiO_2 和 Y_2O_3 中的一种或多种的组合。

优选的，所述摩擦层的下表面包括微纳结构层，所述微纳结构层选自纳米线、纳米管、纳米颗粒、纳米棒、纳米花、纳米沟槽、微米沟槽，纳米锥、微米锥、纳米球和微米球状结构，以及由前述结构形成的阵列。

优选的，所述微纳结构层为制备所述摩擦层时直接形成；

或者，所述微纳结构层为在摩擦层的下表面点缀或涂覆纳米材料层形成；

或者，所述微纳结构层为通过光刻蚀、化学刻蚀或等离子刻蚀方法在摩擦层的下表面制备。

优选的，所述摩擦层或者微纳结构层为亲水或者疏水结构。

优选的，还包括空间保持件，摩擦发电机在静止状态或者不受外力作用时，所述空间保持件使所述摩擦层下表面与所述液体上表面面对面并保持一定距离，当所述液体表面波动使摩擦层下表面的部分或全部与液体表面接触后两者可以分开；或者，当发电机受到外力作用使摩擦层下表面的部分或全部与液体表面接触后两者可以分开。

优选的，所述摩擦层下表面的部分或全部与液体表面接触后两者分开的距离小于等于所述一定距离。

优选的，所述一定距离比摩擦层的厚度大；或者，所述一定距离比液体上表面至第二导电元件的距离大。

优选的，所述一定距离比摩擦层的厚度大一个数量级以上；或者所述一定距离比液体上表面至第二导电元件的距离大一个数量级以上。

优选的，所述空间保持件的位置在所述摩擦层与第一导电元件组成的整体与第二导电元件之间；

或者，所述空间保持件连接在所述摩擦层与第一导电元件组成的整体背向所述液体的一侧。

优选的，所述空间保持件的位置在摩擦层与第一导电元件组成的整体与所述液体之间；所述空间保持件的密度小于所述液体的密度。

优选的，所述摩擦层的下表面为疏水材料，所述液体为极性液体；或者，所述摩擦层的下表面为亲水材料，所述液体为非极性液体。

优选的，极性液体为水、甲酸、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、乙酸、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、乙腈或丙酮；

所述非极性液体为己烷、苯、甲苯、二乙醚、氯仿、乙酸乙酯、四氢呋喃或二氯甲烷。

优选的，所述摩擦层的上表面和/或液体经过化学改性。

优选的，所述化学改性使所述摩擦层与液体两种材料中，在极性为正的的材料表面引入更易失电子的官能团（即强给电子基团），或者，在极性为负的材料表面引入更易得电子的官能团（强吸电子基团）；

或者，所述化学改性使所述摩擦层与液体两种材料中，在极性为正的的材料表面引入正电荷；或者，在极性为负的材料表面引入负电荷。

优选的，所述强给电子基团包括：氨基、羟基或烷氧基；所述强吸电子基团包括：酰基、羧基、硝基或磺酸基。

优选的，所述液体为水，所述摩擦层以及摩擦层上表面的微纳结构层的材料为聚四氟乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或聚对苯二甲酸乙二酯。

优选的，其特征在于，所述摩擦层可为硬质材料或柔性材料，其厚度范围为 50 nm-2cm。

优选的，其特征在于，微纳结构层的厚度介于 20 nm-20 μm 之间。

优选的，所述液体上表面至第二导电元件的距离为 0.1 cm 至 5 cm。

优选的，所述第二导电元件位于所述摩擦层的正下方，并且所述第二导电元件上表面与所述摩擦层下表面的形状和尺寸相同。

优选的，还包括：

第一衬底，用于固定所述第一导电元件；

和/或，第二衬底，用于固定所述第二导电元件。

优选的，所述空间保持件由绝缘材料制备，设置于所述第一衬底和第二衬底之间。

优选的，所述第一衬底和/或第二衬底的材料为有机玻璃板材、聚乙烯板材或聚氯乙烯板材。

优选的，所述空间保持件为：一体的支撑体或者多个分离的支撑单元形成。

优选的，所述第一导电元件或第二导电元件的材料选自于：金属、导电氧化物或导电高分子。

优选的，所述第一导电元件为在所述摩擦层的上表面沉积形成的薄膜。

优选的，所述第一导电元件和第二导电元件为硬质材料或柔性材料，其厚度介于 10 nm-500 μm 之间。

相应的，本发明还提供一种传感器，包括上述任一项所述的摩擦发电机，所述液体为待测液体，所述电信号与所述待测液体的极性或者介电系数相关，或者与液体中的金属离子以及生物分子相关。

优选的，所述待测液体为水，所述水中包括乙醇、油污、金属离子或表面活性剂；或者所述待测液体的温度可以改变。

优选的，所述摩擦层下表面的微纳结构层为金属氧化物，所述待测液体中含有邻位二羟基，如邻苯二酚、表儿茶素、表没食子儿茶素、3,4-二羟基苯乙酸、茜素、抗坏血酸或多巴胺。

相应的，本发明还提供一种基于液体的摩擦发电方法，包括步骤：

提供摩擦层，所述摩擦层的上表面接触设置有第一导电元件；

提供液体，所述液体中浸没有第二导电元件；将所述摩擦层设置在所述液体上方，使所述摩擦层的下表面与所述液体的上表面面对面设置；

使所述摩擦层的下表面与所述液体的上表面接触和分离，所述第一导电元件与第二导电元件之间向外电路输出电信号；所述液体为导体时，所述第一导电元件不与所述液体接触。

优选的，所述摩擦层的下表面与所述液体的上表面周期性的接触和分离，所述第一导电元件与第二导电元件之间向外电路输出交流脉冲电信号。

优选的，所述周期的频率范围为 0.5Hz-2Hz。

相应的，本发明还提供一种传感方法，利用前述任一项所述的基于液体的摩擦发电机的，包括步骤：

提供设定工作条件下所述摩擦发电机中液体的参数与所述输出电信号之间的对应关系；所述液体的参数包括所述液体的极性或者介电系数，或者包括所述液体中金属离子或生物分子的浓度；

提供包含待测液体的所述摩擦发电机，并按照所述设定工作条件工作；

根据所述包含待测液体的所述摩擦发电机的输出电信号确定所述待测液体的参数。

本发明提供的基于液体的摩擦发电机以及发电方法具有以下有益效果：

(1) 首次提出了利用液体与固体摩擦的摩擦发电机，将液体作为摩擦发电机的一种摩擦材料，利用了摩擦发电以及静电传导的原理，利用简单的发电机结构，实现了在环境中收集液体机械能的可能性；而且本发明提供的发电机的电信号输出将可被直接利用或储存；

(2) 摩擦发电机中, 将微纳结构层直接形成在摩擦层下表面, 能够显著提高发电机的电信号的输出性能, 打破了以往需要先制备摩擦层再在摩擦层表面形成纳米结构的限制, 大大简化了制备方法、降低了成本, 同时还为电信号的优化输出提供了一条新的途径;

(3) 在摩擦层的下表面设计微纳结构层有两个重大意义, 一个是可配合液体的波动增大摩擦层与液体表面的接触面积, 另一个是若想收集极性较大液体的机械能, 如水, 此结构可增加摩擦层的疏水性, 使水与摩擦层接触产生转移电荷后能完全分开, 电荷在接触表面达到最大密度, 提供较大的电输出;

(4) 具疏水性的微纳结构层将有助于侦测可造成水的介电系数或极性改变的物质, 如乙醇、温度、油污、表面活性剂、金属离子或生物分子等。特别是采用超疏水性的纳米结构, 这一效果更加明显。

(5) 通过调控摩擦层下表面微纳结构层的组成, 藉由微纳结构层对于特定分析物具有选择性标定的效果, 可以对液体中的待测物做定性及定量的工作, 具有灵活的可调控性。

(6) 本发明的基于液体的摩擦发电机, 其主要部件的尺寸能配合环境中液体的面积及体积进行尺寸调整, 能够广泛用于各种领域。并且摩擦发电机的结构简单, 所有的材料价格低廉并且容易获得, 因此, 本发明的摩擦发电机制作方便, 成本低, 易于产业推广和应用。

附图说明

通过附图所示, 本发明的上述及其它目的、特征和优势将更加清晰。在全部附图中相同的附图标记指示相同的部分。并未刻意按实际尺寸等比例缩放绘制附图, 重点在于示出本发明的主旨。

图 1 为根据本发明基于液体的摩擦发电机的结构示意图;

图 2 为本发明摩擦层的下表面包括微纳结构层的摩擦发电机的结构示意图;

图 3 为本发明摩擦发电机工作时摩擦层下表面与液体上表面接触时的示意图;

图 4 为本发明摩擦发电机的工作原理示意图;

图 5 (a) 和图 5 (b) 为本发明摩擦发电机的空间保持件的设置示意图;

图 6 和图 7 为本发明摩擦发电机的空间保持件设置实施例的示意图;

图 8 (a) 和图 8 (b) 为本发明一个具体摩擦发电机的工作状态, 及其输出电压和电流密度测试结果;

图 9 示出了以图 8 (a) 和图 8 (b) 提供的电输出用来为 $33 \mu F$ 的电容充电的电压图;

图 10 (a) 和图 10 (b) 为本发明线性电动马达工作频率与摩擦发电机输出

电压和电流密度的变化图；

图 11 (a) 和图 11 (b) 为本发明摩擦发电机在上下摇摆运动中所输出的电流密度随着倾斜角度的变化图；

图 12 为本发明摩擦发电机作为传感器用于探测水溶液中乙醇浓度的电流密度变化图；

图 13 为本发明摩擦发电机作为传感器用于探测水溶液温度的电流密度变化图。

具体实施方式

为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白，以下结合具体实施例，并参照附图，对本发明进一步详细说明。需要说明的是，在附图或说明书描述中，相似或相同的部分都使用相同的图号。另外，虽然本文可提供包含特定值的参数的示范，但参数无需确切等于相应的值，而是可在可接受的误差容限或设计约束内近似于相应的值。此外，以下实施例中提到的方向用语，例如“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”等，仅是参考附图的方向。因此，使用的方向用语是用来说明并非用来限制本发明。

本发明中的基于液体的摩擦发电机，利用与液体存在摩擦电极序差异的摩擦层材料与液体的接触来发电，可收集环境中液体波动的机械能，并可将其转换成电能利用或储存。另外，不同温度、介电系数或者极性的液体，摩擦发电机能够产生的电信号不同，因此，本发明中的基于液体的摩擦发电机也可被用来设计成传感器，主要用于探测液体温度、可造成水的介电系数或极性改变的物质，如油污、表面活性剂等。

本发明的摩擦发电机的典型结构参见图 1，摩擦发电机包括：摩擦层 10，摩擦层 10 的上表面接触设置有第一导电元件 11；液体 20，液体 20 中浸没有第二导电元件 21；摩擦层 10 的下表面与液体 20 的上表面面对面设置，摩擦层 10 的下表面与液体 20 的上表面至少部分接触后能够分开；通过第一导电元件 11 和第二导电元件 21 向外输出电信号。本发明的发电机中，第一导电元件与第二导电元件为发电机的电信号输出端，因此，必然还包括用于分别将第一导电元件与第二导电元件连接发电机的导线，用于输出电信号。

本发明的摩擦发电机，可以有两种工作模式，一种是液体 20 波动时，液体 20 的上表面能够与摩擦层 10 的下表面至少部分接触后分离，在第一导电元件 11 与第二导电元件 21 之间产生电信号输出；另外一种模式是，在外力的作用下，摩擦层 10 的下表面与液体 20 的上表面互相靠近直至接触然后分离，在第一导电元件 11 与第二导电元件 21 之间产生电信号输出。当然，在发电机的实际工作过程中，也可能同时存在这两种模式。无论哪种模式，液体表面与摩擦层的表面在

分离状态和接触状态之间往复切换,即可在第一导电元件和第二导电元件之间形成交流脉冲电信号输出。

空间保持件 30 的作用为,摩擦发电机在静止状态或者不受外力作用时,使摩擦层 10 下表面和液体 20 上表面面对面并保持一定距离,当液体 20 表面波动使摩擦层 10 下表面的部分或全部与液体 20 表面接触后两者可以分开;或者,当发电机受到外力作用使摩擦层 10 下表面的部分或全部与液体 20 表面接触后两者可以分开。优选的,所述摩擦层下表面的部分或全部与液体表面接触后两者分开的距离小于等于所述一定距离。因此,空间保持件 30 在摩擦发电机上的位置可以为摩擦层 10 与第一导电元件 20 组成的整体与第二导电元件 21 之间,如图 1 中空间保持件 30 设置在摩擦层 10 与第二导电元件 21 之间;可以想到,空间保持件 30 也可以设置在第一导电元件 11 与第二导电元件 21 之间,当然为了保证发电机的正常工作,第一导电元件 11 与第二导电元件 21 之间的空间保持件 30 应为绝缘体,可以通过空间保持件 30 的材料选择来实现。空间保持件 30 可以为弹性元件,也可以为非弹性元件,对于需要外力使摩擦层与液体表面发生接触和分离的情况,优选空间保持件为弹性元件,例如弹簧或者弹性有机物等。技术人员可以根据发电机的实际使用情况作出合适的选择,在此不应限制本发明的保护范围。

参见图 2,优选的,至少第一导电元件 11 的下表面和侧面被摩擦层 10 覆盖,防止摩擦层 10 与液体 20 接触时第一导电元件 11 也与液体 20 接触,使摩擦发电机不能正常工作。摩擦发电机中,还可以包括第一衬底,用于固定第一导电元件,使摩擦层 10 与第一导电元件 11 组成的整体设置在第一衬底 12 上,以适应摩擦层 10 与第一导电元件 11 组成的整体较薄的情况,保证摩擦发电机工作时摩擦层 10 仍然能够保持一定的强度或者形状;对于摩擦层与第一导电元件尺寸比较小的情况,第一衬底 12 的引入对于空间保持件 11 的连接位置有了更多选择。优选的,第一导电元件 11 的上表面设置在第一衬底 12 的下表面,第一导电元件 11 的下表面和侧面被摩擦层 10 覆盖,使第一导电元件 11 被第一衬底 12 和摩擦层 10 完全覆盖,能够很好的避免第一导电元件 11 与液体 20 的接触。同样的,还可以包括第二衬底,用于固定第二导电元件 21,使第二导电元件 21 设置在第二衬底 22 上,第二衬底 22 的引入特别适用于第二导电元件尺寸较小不适于固定空间保持件 30 的情况,或者第二导电元件重量较轻难于在液体中稳定位置的情况。优选的,第二导电元件 21 的下表面设置在第二衬底 22 的上表面。对于包括第一衬底 12 和第二衬底 22 的情况,空间保持件 30 可以设置在第一衬底 12 与第二衬底 22 之间,优选的,空间保持件 30 的一端连接在第一衬底 12,另一端连接在第二衬底 22,以使摩擦层 10 的下表面与液体 20 的上表面相对并保持一定距离。

第一衬底 12 和第二衬底 22 可以为硬性材料,也可以为柔性材料。优选采

用不可变形的绝缘硬性材料,例如有机玻璃板材、聚乙烯板材、聚氯乙烯板材等。其厚度没有特别限制,可以根据强度需要自由选择。并且,设置第一衬底与第二衬底可以使摩擦发电机整体的机械强度得到增强。

为了提高摩擦发电机的输出性能,参见图2,优选在摩擦层10的全部或部分下表面设置有纳米、微米或次微米量级的微纳结构层13,当液体20波动或者摩擦层10靠近液体20使摩擦层10下表面与液体上表面接触时,微纳结构层13的设置能够增加摩擦层10下表面和液体20上表面的有效接触面积,提高二者的表面电荷密度。摩擦层下表面的微纳结构层13的作用除了进一步增加摩擦层下表面与液体20上表面之间的接触面积外,还可以起到调控摩擦层10的亲、疏水性的作用,可以选择疏水或者亲水材料的微纳结构层,来调节摩擦层与液体每次接触后的分离程度。因此,优选的,液体为水或者水溶液,摩擦层的下表面的微纳结构层13为超疏水纳米材料,例如氧化锌、聚四氟乙烯、聚二甲基硅氧烷等纳米线阵列结构,特别是荷叶表面或者是昆虫足等超疏水纳米结构。

微纳结构层13优选为纳米线、纳米管、纳米颗粒、纳米棒、纳米花、纳米沟槽、微米沟槽,纳米锥、微米锥、纳米球和微米球状结构,以及由前述结构形成的阵列,特别是由纳米线、纳米管或纳米棒组成的纳米阵列。阵列中每个这种单元的尺寸在纳米到微米量级,具体微纳米结构的单元尺寸、形状不应该限制本发明的范围。摩擦层10下表面的微纳结构层13可以通过光刻蚀、化学刻蚀和等离子刻蚀等方法在摩擦层的下表面制备,也可以为在制备摩擦层材料使直接形成。

此外,为了达到上述目的,还可以在摩擦层的下表面点缀或涂覆纳米材料形成微纳结构层13。该纳米材料可以选自纳米颗粒,纳米管,纳米线和纳米棒。根据实际需要可以具体选自二氧化硅纳米颗粒、二氧化硅纳米线、二氧化硅纳米棒、二氧化硅纳米管、聚二甲基硅氧烷纳米颗粒、聚二甲基硅氧烷纳米线或聚二甲基硅氧烷纳米棒、聚二甲基硅氧烷纳米管、聚四氟乙烯纳米颗粒、聚四氟乙烯纳米线、聚四氟乙烯纳米棒和聚四氟乙烯纳米管。

本发明的摩擦发电机,无论是液体波动使摩擦层的下表面与液体的上表面在分离状态和接触状态之间往复切换,还是通过控制摩擦层的移动来使摩擦层与液体表面在分离状态和接触状态之间往复切换,在第一导电元件和第二导电元件之间形成交流脉冲输出的过程是相似的,以液体波动使摩擦层的下表面与液体的上表面在分离状态和接触状态之间往复切换为例,结合图2和图3的摩擦发电机结构,对脉冲发电机的工作过程进行具体说明,参见图4:

(1) 参见图2和图4,在液体无波动的情形下,摩擦层10下表面(包括微纳结构层13)与液体20处于完全分离状态,保持一定的间隙,见图4中(a);

(2) 参见图3和图4,在液体20产生波动的情况下,液体20上表面与摩

擦层 10 下表面（或者下表面的微纳结构层）发生接触，最理想的情况是液体 20 的上表面与摩擦层 10 的微纳结构层 13 产生完全性的接触，如图 3 所示。由于摩擦层 10 的微纳结构层 13 与液体在摩擦电极序中的位置不同，在接触的瞬间发生表面电荷转移，形成一层表面接触电荷，其中：摩擦层 10 表面产生负电荷，而液体 20 表面产生正电荷，两种电荷的电量大小相同，见图 4 中（b）。

其中，产生电荷分离并形成电势差的原理在于构成摩擦层（或者摩擦层下表面的微纳结构层）与液体的材料之间存在摩擦电极序差异而引起的摩擦起电现象。这里的“摩擦电极序”，是指根据材料对电荷的吸引程度将其进行的排序，两种材料在相互接触的瞬间，在接触面上正电荷从摩擦电极序中极性较负的材料表面转移至摩擦电极序中极性较正的材料表面。迄今为止，还没有一种统一的理论能够完整的解释电荷转移的机制，一般认为，这种电荷转移和材料的表面功函数相关，通过电子或者离子在接触面上的转移而实现电荷转移。需要进一步说明是，电荷的转移并不需要两种材料之间的相对摩擦，只要存在相互接触即可。两种摩擦电极序极性存在差异的材料在接触摩擦并分离后其表面所带有的电荷称为“接触电荷”，一般认为，该电荷只分布在材料的表面，分布最大深度不过约为 10 纳米。需要说明的是，接触电荷的符号是净电荷的符号，即在带有正接触电荷的材料表面的局部地区可能存在负电荷的聚集区域，但整个表面净电荷的符号为正。

（3）当液体波动消失，摩擦层 10 与液体 20 开始分离，产生间隙。最理想的状况是摩擦层 10 的下表面完全无液体残留，亦即摩擦层 10 与液体完全分开。由于间隙的存在，摩擦层 10 下表面的负电荷对第一导电元件 11 上电子的排斥作用力大于液体 20 上表面的正电荷对第一导电元件 11 上电子的吸引作用，液体 20 上表面的正电荷对第二导电元件 21 上电子的吸引力大于摩擦层 10 下表面的负电荷的排斥作用。因此，电子将从第一导电元件 11 经过外电路流向第二导电元件 21，并在第一导电元件 11 上产生正电荷，在第二导电元件 21 上产生负电荷。该过程即产生了通过外电路/负载的瞬时脉冲电流，见图 4 中（c）。当间隙逐渐加大至原来（即液体 20 波动前）的间隙时，从外电路转移的电子数也变多，最后达平衡，见图 4 中（d）。

（4）当液体 20 波动再度发生时，在摩擦层 10 下表面的负电荷的排斥力作用下，第二导电元件 21 上的电子又再度流回第一导电元件 11，形成方向相反的瞬时电流，见图 4 中（e）。

可见，当摩擦层 10 下表面和液体 20 上表面在分离状态和接触状态之间往复切换时，产生的上述交流脉冲电信号由第一导电元件和第二导电元件的引出线进行输出，从而形成脉冲信号。

以下将结合附图，对本发明的基于液体的摩擦发电机的各组成部分进行详

细的说明。

本发明的摩擦发电机中，对摩擦层 10 的硬度、厚度、形状、材料以及摩擦层与液体的间距等方面的要求介绍如下：

(1) 本发明并不限定摩擦层 10 或者摩擦层下表面包括的微纳结构层 13 必须是硬质材料，也可以选择柔性材料，因为材料的硬度并不影响摩擦层 10 与液体 20 二者之间的摩擦效果，本领域的技术人员可以根据实际情况进行选择。

(2) 摩擦层 10 的厚度对本发明的摩擦发电机的性能没有显著影响，只是在制备的过程中需要综合考虑摩擦层强度与发电效率等因素。本发明优选摩擦层为薄层，厚度为 50 nm-2 cm，优选 100 nm-1 cm，更优选 500 nm-5 mm，更优选 1 μm -2 mm，这些厚度对本发明中所有的技术方案都适用。摩擦层 10 的厚度越薄越好，但由于现有技术局限，最优选为 1 μm -100 μm 。

(3) 本发明对摩擦层 10 以及摩擦层下表面的微纳结构层 13 的形状没有特殊限制，只要保证在外力的作用下（或者液体波动时）摩擦层 10 下表面与液体 20 的上表面至少有部分接触即可。但是，为了获得更好的交流脉冲信号输出性能，摩擦层下表面的性能最好能与液体 20 的性质相配合，如液体 20 为极性大的液体水，摩擦层的下表面的组成及结构优选为疏水结构，才能确保摩擦层 10 和液体 20 接触后能尽量分开，以产生最大的接触电荷密度。反之，液体 20 为极性小的液体，摩擦层 10 下表面的组成和结构优选为亲水结构，确保摩擦层 10 和液体 20 接触后能尽量分开，以产生最大的接触电荷密度。

(4) 摩擦层 10 下表面和液体 20 分别由在摩擦电极序中处于不同的位置的材料组成，从而使得二者在发生摩擦的过程中能够在表面产生接触电荷。当摩擦层下表面和液体 20 材料的得电子能力相差越大（即在摩擦电极序中的位置相差越远）时，发电机输出的交流脉冲信号越强。所以，可以根据实际需要，选择合适的材料来制备摩擦层 10 或者摩擦层下表面的微纳结构层 13 和液体 20，以获得更好的输出效果。

本发明的摩擦发电机中，摩擦层 10（或者摩擦层下表面的微纳结构层 13）的材料为绝缘材料。常规的绝缘材料都具有摩擦电特性，均可以作为制备摩擦层 10 的材料，此处列举一些常用的绝缘材料并按照摩擦电极序由正极性到负极性排序：苯胺甲醛树脂、聚甲醛、乙基纤维素、聚酰胺 11、聚酰胺 6-6、羊毛及其编织物、蚕丝及其织物、纸、聚乙二醇丁二酸酯、纤维素、纤维素醋酸酯、聚乙二醇己二酸酯、聚邻苯二甲酸二烯丙酯、再生纤维素海绵、棉及其织物、聚氨酯弹性体、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、木头、硬橡胶、醋酸酯、人造纤维、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚酯（涤纶）、聚异丁烯、聚氨酯弹性海绵、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯醇缩丁醛、丁二烯-丙烯腈共聚物、氯丁橡胶、天然橡胶、聚丙烯腈、聚（偏氯乙烯-co-丙烯腈）、聚双酚 A 碳酸酯、

聚氯醚、聚偏二氯乙烯、聚(2,6-二甲基聚亚苯基氧化物)、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚二苯基丙烷碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚氯乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚三氟氯乙烯、聚四氟乙烯、派瑞林, 包括派瑞林 C、派瑞林 N、派瑞林 D、派瑞林 HT 和派瑞林 AF4。

相对于绝缘体, 半导体也具有容易失去电子的摩擦电特性, 在摩擦电极序的列表中常位于末尾处。因此, 半导体也可以代替绝缘体作为制备摩擦层 10 的原料。常用的半导体包括: 硅、锗; 第 III 和第 V 族化合物, 例如砷化镓、磷化镓等; 第 II 和第 VI 族化合物, 例如硫化镉、硫化锌等; 以及由 III-V 族化合物和 II-VI 族化合物组成的固溶体, 例如镓铝砷、镓砷磷等。除上述晶态半导体外, 还有非晶态的玻璃半导体、有机半导体等。非导电性氧化物、半导体氧化物和复杂氧化物也具有摩擦电特性, 能够在摩擦过程形成表面电荷, 因此也可以用来作为本发明的摩擦层, 例如锰、铬、铁、铜的氧化物, 还包括氧化硅、氧化锰、氧化铬、氧化铁、氧化铜、氧化锌、 BiO_2 和 Y_2O_3 。

限于篇幅的原因, 并不能对所有可能的作为摩擦层的材料进行穷举, 此处仅列出几种具体的材料供人们参考, 但是显然这些具体的材料并不能成为本发明保护范围的限制性因素, 因为在发明的启示下, 本领域的技术人员根据摩擦层材料以及液体所具有的摩擦电特性很容易选择其他类似的材料。

优选的, 微纳结构层的材料与摩擦层的材料相同。在本发明优选的实施例中, 液体 20 采用水, 摩擦层 10 和摩擦层下表面的微纳结构层 13 采用疏水组成的聚四氟乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 或聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)。

可以采用现有的模板制备方法, 制备摩擦层材料的同时直接在摩擦层材料下表面形成微纳结构层, 与先制备摩擦层材料, 再在摩擦层的表面制备微纳结构层相对比, 本发明中采用的方法简化了制备方法、降低了成本, 同时还为发电机的电信号优化输出提供了一条新的途径。

此外, 也可以对摩擦层 10 下表面和/或液体 20 进行化学改性, 能够进一步提高电荷在接触瞬间的转移量, 从而提高接触电荷密度和发电机的输出功率。化学改性又分为如下两种类型:

一种方法是, 比较摩擦层与液体两种材料的极性, 在极性为正的材料表面引入更易失电子的官能团 (即强给电子基团); 或者, 在极性为负的材料表面引入更易得电子的官能团 (强吸电子基团)。这种方法能够进一步提高电荷在摩擦层与液体相互滑动时的转移量, 从而提高摩擦电荷密度和发电机的输出功率。强给电子基团包括: 氨基、羟基、烷氧基等; 强吸电子基团包括: 酰基、羧基、硝基、磺酸基等。官能团的引入可以采用等离子体表面改性等常规方法。例如可以使氧气和氮气的混合气在一定功率下产生等离子体, 从而在摩擦层材料表面引

入氨基。

另外一种方法是，比较摩擦层与液体两种材料的极性，在极性为正的材料表面引入正电荷；或者，在极性为负的材料表面引入负电荷。引入电荷的步骤具体可以通过化学键合的方式实现。例如，可以在聚二甲基硅氧烷摩擦层的表面利用溶胶-凝胶的方法修饰上正硅酸乙酯，而使其带负电。本领域的技术人员可以根据摩擦层材料与液体材料的得失电子性质和表面化学键的种类，选择合适的改性材料与其键合，以达到本发明的目的，因此能够实现上述目的的化学改性材料和方法都在本发明的保护范围之内。

(5) 本发明对摩擦层 10 下表面与液体 20 上表面的间距没有特殊要求，但是为了使在摩擦过程中产生的接触电荷尽量完全地转移到导电元件上，优选该间距比摩擦层 10 的厚度大，最好能大一个数量级以上；优选为也比液体上表面至第二导电元件 21 的距离大，且能大一个数量级以上。

第一导电元件 11 和第二导电元件 21 作为摩擦发电机的两个电极，需要具备能够导电的特性，可以选择常用的导电材料，具体电极层材料的选择不作为限定本发明保护范围的因素，本领域常用的材料为：金属，选自金、银、铂、铝、镍、铜、钛、铬或硒；由金、银、铂、铝、镍、铜、钛、铬和硒，以及由上述金属形成的合金；导电氧化物，例如氧化铟锡 ITO；有机物导体一般为导电高分子，选自自聚吡咯、聚苯硫醚、聚酞菁类化合物、聚苯胺和/或聚噻吩。具体导电元件材料的选择不作为限定本发明保护范围的条件，优选地，第一导电元件 11 和第二导电元件 21 的材料为铜、金、银或铂。包括第一衬底或第二衬底的摩擦发电机，也可以将厚度较大的导电材料直接贴合在衬底材料上来固定第一导电元件或者第二导电元件。

本发明的摩擦发电机中，第一导电元件 11 应当与摩擦层 10 的上表面紧密接触，第二导电元件 21 应当被液体完整覆盖，即第二导电元件 21 浸没在液体 20 中，以保证电荷的传输效率；可以采用沉积的方法在摩擦层 10 的上表面制备第一导电元件 11，例如电子束蒸发、等离子体溅射、磁控溅射或蒸镀等方法。此外，还可以直接利用金属板作为第一导电元件，用导电胶将其与摩擦层电连接。

第一导电元件 11 和第二导电元件 21 可以是薄膜或薄层，厚度的可选范围为 10 nm-2 cm，优选为 50 nm-5 mm，更优选为 100 nm-1 mm，更优选为 500 nm-500 μm ，更优选为 1 μm -100 μm 。第一导电元件和第二导电元件并不必须限定是硬质的，也可以是柔性的，因为柔性导电元件同样可以起到对摩擦层的支撑和导电作用。第一导电元件 13 和第二导电元件 23 通过导线或金属薄层与外电路连接来输出摩擦发电机的电信号。

本发明的摩擦发电机中，液体上表面至第二导电元件的距离以液体完全覆盖住第二导电元件为准，优选为 0.1 cm 至 5 cm。本发明中，并不限定第二导电

元件的具体尺寸以及与摩擦层的相对位置关系,为了保证发电机有稳定的输出电信号,优选的,第二导电元件位于摩擦层的正下方,并且所述第二导电元件上表面与摩擦层下表面的形状和尺寸相同。

本发明的摩擦发电机中,空间保持件 30 用于保持摩擦层 10 和液体 20 之间在没有外力的作用下形成空隙。空间保持件 30 可以采用具有绝缘特性的材料。

参见图 5 (a) 和图 5 (b), 空间保持件 30 可以为一体的支撑体 (参见图 5 (a)), 还可以为包括多个分离的支撑单元 (参见图 5 (b))。其中, 空间保持件 30 可以为弹簧 U 形片, 可以仅在摩擦发电机的一侧设置, 也可以两侧都设置。根据第一导电元件 11、摩擦层 10、第二导电元件 21 的形状、尺寸及相对位置, 可以决定空间保持件 30 的形状和位置。例如可以在第一导电元件 11 上围绕摩擦层 10 周围粘贴一圈支撑单元, 也可以直接将空间保持件粘结在摩擦层的表面。当然, 对于通过控制摩擦层的运动来使摩擦层的下表面与液体的上表面接触和分离的摩擦发电机, 参见图 6, 还可以将空间保持件 31 仅连在摩擦层 10 与第一导电元件 11 组成的整体上, 特别是设置在摩擦层 10 与第一导电元件 20 组成的整体的背向液体 20 的一侧, 例如空间保持件 31 连接在第一导电元件上、第一衬底上或者摩擦层 10 上, 空间保持件 31 不与第二导电元件连接, 可以通过其他设备连接在空间保持件 31 上来控制摩擦层 10 的运动, 使摩擦层 10 的下表面能够与液体 20 的上表面接触和分离。如果空间保持件 31 与能够产生周期性运动的设备连接, 例如线性马达, 摩擦层 10 将会周期性的与液体 10 接触和分离, 在第一导电元件 11 与第二导电元件 21 之间能够产生周期性的电信号输出。

通过实验发现, 摩擦层与液体周期性接触和分离的优选频率范围为 0.5 Hz 至 2 Hz。

本发明的其他实施例中还提供了另外一种空间保持件的设置方式。可以使用重量较轻的材料作为空间保持件, 空间保持件的位置在摩擦层与第一导电元件组成的整体与液体之间, 例如空间保持件连接在摩擦层的下表面, 或者连接在第一衬底的下表面, 重量较轻的空间保持件使摩擦层 (或者微纳结构层) 与液体分开。空间保持件具体的材料选择为密度小于液体密度的绝缘材料, 例如保丽龙材料。具体参照图 7, 空间保持件 32, 置于第一衬底 12 的下表面, 并确保第一摩擦层 1 的下表面与液体 20 处于分开状态; 第一导电元件 11, 固定于第一衬底 12 的下表面; 摩擦层 10 的下表面包括微纳结构层 13, 摩擦层与第一导电元件 11 接触设置并且被摩擦层完全覆盖住; 还包括, 第二衬底 22 以及第二衬底上的第二导电元件 21, 第二导电元件完全浸没在液体 20 中。空间保持件的结构可以为围绕摩擦层的环状, 或者是围绕摩擦层的多个支撑单元 (参见图 5 (a) 和图 5 (b)), 空间保持件的整体体积可以根据第一导电元件、摩擦层和绝缘支撑层的总体重量, 以及摩擦层与液体之间的距离要求灵活变化, 在此不做特别限定。

本实施例中的绝缘支撑层不与第二导电元件或者第二衬底连接，相当于将第一导电元件、摩擦层和绝缘支撑层组成的整体漂浮在液体上。当液体 20 无波动时，摩擦层 10 的下表面与液体 20 的上表面面对面，保持一定的间隙。在液体 20 有波动时，摩擦层 10 下表面的微纳结构层 13 与液体 20 上表面接触，由于摩擦起电效应，在摩擦层 10 与摩擦层 20 之间发生表面电荷转移。

进一步来讲，虽然本实施例的摩擦发电机具有空间保持件，然而本发明并不以此为限。不论何种手段，只要能够实现摩擦发电机的摩擦层下表面（或者微纳结构层）和液体上表面在分离状态和接触状态之间往复切换，就可以在导电元件与第二导电元件之间产生交流脉冲电信号，进而实现本发明基于液体的摩擦发电机的功能。

本发明的摩擦发电机，其中的液体可以为纯净水、去离子水、极性液体、非极性液体或者其他溶液。只要摩擦层与液体的材料存在摩擦电极序差异即可实现本发明的目的，在实际设计摩擦发电机时，本领域的技术人员完全可以根据具体液体的成分、极性等信息，选择合适的摩擦层材料以及摩擦层下表面的微纳结构层。摩擦层的下表面为疏水材料，则所述液体优选为极性液体。或者，摩擦层的下表面为亲水材料，则所述液体优选为非极性液体。典型的极性的液体可以选择水、甲酸、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、乙酸、二甲基亚砷 (DMSO)、二甲基甲酰胺 (DMF)、乙腈 (MeCN)、丙酮等；非极性液体可以选择己烷、苯、甲苯、二乙醚、氯仿、乙酸乙酯、四氢呋喃 (THF)、二氯甲烷等。

下面以一个具体例子说明本发明的摩擦发电机的性能。以第一衬底 12 及第二衬底 22 为有机玻璃板材、摩擦层 10 为聚二甲基硅氧烷、摩擦层下表面的微纳结构层 13 为锥状的聚二甲基硅氧烷微米结构物、液体 20 为去离子水、第一导电元件 11 及第二导电元件 21 为铜薄膜，第一衬底连接线性电动机使摩擦层与液体产生接触与分离的周期性变化，其中，摩擦层与液体的有效接触面积为 $4\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ ，液体盛放在底面积为 $11\text{ cm} \times 7\text{ cm}$ 的容器，第二导电元件浸入水中的深度为 2 cm ，线性电动机工作频率为 2 Hz 时，由图 10 (a) 来看，摩擦发电机所能提供的输出电压为 82 V ，可看出摩擦层与水在接触和分离的情况下，输出的重复性极佳，表示发电机的稳定度很好。

图 8 (a) 为摩擦发电机的开路电压测试结果，左半部分和右半部分分别为第一导电元件及第二导电元件与测试设备正接（第一导电元件接正极，第二导电元件接负极）和反接（第一导电元件接负极，第二导电元件接正极）时观察到的输出电压，测试结果表明，第一导电元件及第二导电元件与测试设备正接和反接时观察到的输出电压为同值异号，代表测试到的电压为摩擦发电机的真正输出，而不是背景信号或系统误差所造成。

图 8 (b) 为摩擦发电机的电流密度测试结果，结果表明摩擦发电机能提供

的输出电流密度为 1.05 mA/m^2 ，同样可看出摩擦层与水在接触和分离的情况下，输出的重复性极佳，表示稳定度很好；同样，图 8 (b) 左半部分和右半部分分别为第一导电元件及第二导电元件与测试设置正接和反接所观察到的电流密度，测试结果表明，其与第一导电元件及第二导电元件与测试设备正接和反接时观察到的输出电流密度为同值异号，代表此观察到的电流为摩擦发电机的真正输出，而不是背景信号或系统误差所造成。该摩擦发电机的输出电信号可以同时驱动 60 颗绿色 LED 灯，说明本发明提供的摩擦发电机可以将液体波动的能量直接转换为可以实用的电能。

图 9 为利用此摩擦发电机的输出来为一颗 $33 \mu\text{F}$ 的商业用电容充电，量测到的电压值，在十分钟左右可充到约 1.2 V ，证实摩擦发电机的输出电信号确实可为生活中所使用电器充电，明确的显示出其应用潜力。

图 10 (a) 为改变线性电动马达工作频率为 2、3、4 和 5 Hz 时，摩擦发电机所输出的电压由分别为 82 V 、 23 V 、 45 V 和 52 V ，这一现象与传统的由两种固体作为摩擦层的摩擦发电机的变化情况不一样，传统摩擦发电机的输出电压并不会随着线性电动马达工作频率改变而有所变化。发明人认为，本发明的摩擦发电机当线性马达带动摩擦层上下往复运动时，会造成水面的波动，而使得摩擦层与水接触的面积有所改变，造成输出信号的变化，这也充分显示了本发明的基于液体的摩擦发电机的特点，以及日后设计需考虑的地方；

图 10 (b) 为改变线性电动马达工作频率为 2、3、4 和 5 Hz 时，摩擦发电机所输出的电流密度分别为 1.05 mA/m^2 、 0.46 mA/m^2 、 1.34 mA/m^2 和 2.45 mA/m^2 ，此变化情形也与传统摩擦（两种固体材料作为两个摩擦层）发电机的变化情况不一样，传统摩擦发电机的电流密度只会随着线性电动马达工作频率的增加而变大，主要原因是线性马达的频率单纯影响外电路的电子流动达平衡的时间，但本发明的固体摩擦层与液体构成的摩擦发电机的情况则是当线性电动马达带动摩擦层相对于液体上下往复运动时，会造成液体上表面的波动，而使得摩擦层与液体接触的面积有所改变，配合上线性电动马达工作频率所造成的影响，造成了输出电流密度上的变化，这也充分显示了本发明的摩擦发电机的特点，以及日后设计需考虑的地方。

另外，发明人也利用平板式的摇摆装置来模拟自然环境中水的波动方式反复倾斜摩擦发电机，如图 11 (a) 所示，并对摩擦发电机的输出的电流密度进行了测量，如图 11 (b) 所示，证明基于液体的摩擦发电机在液体波动的情况下确实可提供持续性的交流脉冲电输出，当装置摇摆角度由 10° 变化到 20° 时，输出电流密度可由 0.1 mA/m^2 提高到接近 0.6 mA/m^2 ，主要原因便是装置摇摆角度变大会使第一摩擦层的下表面与液体上表面接触面积变大，造成摩擦转移电荷量及输出的提高。

另外，发明人仔细研究了对于不同介电系数或极性的液体的摩擦发电机，其输出电信号与液体的介电系数或极性等性质有关，因此，本发明的基于液体的摩擦发电机还可以作为传感器，摩擦发电机中的液体为待测液体，所述电信号与所述待测液体的极性或者介电系数相关，或者与液体中的金属离子以及生物分子相关。该传感器可以用于探测液体中引起液体的介电系数或极性改变的因素，例如待测液体为水，导致水的介电系数或极性改变的物质，如乙醇、油污、金属离子或表面活性剂等，或者待测液体的温度可以改变，温度变化也可以导致待测液体的极性或者介电系数变化。另外，本发明的传感器也可以探测液体中的金属离子以及生物分子等，因为，液体中包括金属离子或者生物分子时，液体与摩擦层接触和分离时会改变摩擦层或者液体的接触电荷，并且与金属离子或者生物分子的浓度有关。

因此，利用所述摩擦发电机的传感器中，液体或者液体上表面的介电系数或极性改变或者液体中金属离子或者生物分子的改变会导致其与摩擦层接触后分离时的接触电荷的情况受影响，进而由第一导电元件和第二导电元件之间输出的交流脉冲的幅度也会产生变化，即由待探测液体介电系数或极性的变化来调制摩擦发电机所产生的交流脉冲，这就是本发明基于液体的摩擦发电机被用来当作传感器的基本工作原理。

图 12 为本发明的传感器（基于液体的摩擦发电机）用于水溶液中乙醇浓度的测试，可以发现乙醇含量为从 1% 到 20%，摩擦发电机的输出电流密度几乎是呈线性关系下降，可看出摩擦发电机的电信号的输出值稳定度很好，是一良好的探测方法。另外，我们同样利用上述摩擦发电机来探测水温，水温从 25°C 至 75°C 变化，参见图 13，摩擦发电机的输出电流密度也是呈线性关系下降，表示摩擦发电机也可用来探测液体的温度。

另外，作为传感器，通过调控摩擦层下表面的微纳结构层的组成，藉由微纳结构层对于特定分析物具有选择性标定的效果，一旦此微纳结构层捕捉到液体中的分析物，与水的摩擦特性就会改变并影响电输出，便可藉由此变化来对分析物做定性及定量的工作，具有灵活的可调控性；所述微纳结构层为金属氧化物，如二氧化钛，氧化铁或二氧化锆等。待测液体中含有邻位二羟基，如邻苯二酚、表儿茶素、表没食子儿茶素、3,4-二羟基苯乙酸、茜素、抗坏血酸或多巴胺。金属氧化物在与液体中的这些成分接触后，会改变摩擦层下表面与液体之间的摩擦电特性，从而影响发电机的输出电信号，根据电信号的不同，即可定性或定量的测定液体中的待测物。

传感网络将是未来驱动经济发展的根本动力。传统传感器包括机械传感器、化学传感器、生物传感器、光电传感器和气体传感器等多种类型。传感器是将环境中值得注意的信息（如光线强度，风速，重金属含量或人体中特定生物分子的

改变量)转换成电信号以便纪录分析的一种装置。随着科技不断的进步,其应用也越来越广,包括在化学分析、医疗诊断、食品工业或环境监测等领域上,都可以见到传感器的运用。然而,目前的传感器设计皆过于复杂,并且需要配备电源驱动传感器工作,不能够适应传感网络多点分布的特点。利用本发明提供的过程其,利用了液体与固体接触的摩擦发电机,可以将液体的参数与摩擦发电机的输出电信号箱关联,实现自驱动的进行液体传感,能够方便的对液体中的某些参数进行定量或定性分析,是一种更为简易的探测方式,将会是对传感器相关领域的一大突破。

与本发明提供的基于液体的摩擦发电机相应的,本发明还提供一种基于液体的摩擦发电方法,包括步骤:

提供摩擦层,所述摩擦层的上表面接触设置有第一导电元件;

提供液体,所述液体中浸没有第二导电元件;将所述摩擦层设置在所述液体上方,使所述摩擦层的下表面与所述液体的上表面面对面设置;

使所述摩擦层的下表面与所述液体的上表面接触和分离,所述第一导电元件与第二导电元件之间向外电路输出电信号;所述液体为导体时,所述第一导电元件不与所述液体接触。

优选的,使所述摩擦层的下表面与所述液体的上表面周期性的接触和分离,在所述第一导电元件与第二导电元件之间输出交流脉冲电信号。优选的,所述周期的频率范围为0.5Hz-2Hz。

使所述摩擦层的下表面与所述液体的上表面接触和分离,可以有两种方式,一种方式是提供控制摩擦层的移动,来调节摩擦层下表面与液体上表面之间的距离;另一种方式是,液体自身的波动使摩擦层的下表面与液体的上表面接触和分离。

本发明所述的基于液体的摩擦发电方法中,所述的摩擦层、液体、第一导电元件和第二导电元件与前述基于液体的摩擦发电机中的摩擦层、液体、第一导电元件和第二导电元件的材料、结构、尺寸等可以完全相同,在这里不再复述。

本发明提的基于液体的摩擦发电机方法,可以应用在自然界的河流、湖泊或者海水中,来收集液体波动产生的机械能,并将其转变为可以实用的电能。本发明提的基于液体的摩擦发电机方法,也可以应用在可控接触发电领域,用来收集机械、人体等产生的机械能特别是还未被利用的机械能,并将这些机械能中的部分转变为电能加以利用。

与上述传感器相对应,本发明还一种利用所述基于液体的摩擦发电机的传感方法,包括步骤:

提供设定工作条件下所述摩擦发电机中液体的参数与所述输出电信号之间的对应关系;所述液体的参数包括液体的极性 or 介电系数等,或者包括所述液体

中金属离子或生物分子的浓度；

提供包含待测液体的所述摩擦发电机，并按照所述设定工作条件工作；

根据所述包含待测液体的所述摩擦发电机的输出电信号确定所述待测液体的参数。

这里所述的设定工作条件是指摩擦发电机中摩擦层与液体的接触面积、接触频率等信息，即除了液体外发电机的其他部分以及发电时的接触面积、接触频率等都为预先设定，通过预先获得的发电机中液体的参数与发电机的输出电信号之间的对应关系，以及相同工作条件下获得的包含待测液体的摩擦发电机的输出电信号，即可获得待测液体的温度、极性、成分等参数。

具体实施方式：

一、河水及海水波动能收集器

利用长和宽均为 15 cm 的孔洞性氧化铝当作模板，倒入聚二甲基硅氧烷混合液，在 120 °C 的条件下烘烤 1 小时，之后取下即可得到下表面具备柱状阵列（微纳接触层）的聚二甲基硅氧烷膜（摩擦层）。

取长和宽均 20 cm、厚度为 0.05 cm 的有机玻璃板材两块（第一衬底和第二衬底），并在其表面上镀上长和宽均 15 cm、厚度为 150 nm 的铝薄膜，一块将当作第一衬底及第一导电元件，另一块当作第二衬底及第二导电元件。

接下来将表面具有柱状阵列的聚二甲基硅氧烷膜上表面朝向第一导电元件平铺在覆盖有聚二甲基硅氧烷混合液的第一导电元件上，在 60 °C 的条件下烘烤 12 小时，形成摩擦层与第一导电元件的接触设置。利用尺寸为 2 cm × 20 cm、厚度为 2 cm 的保丽龙两块平行黏贴于摩擦层下表面。

将第一导电元件与第二导电元件用导线引出，将第二衬底置于河水或海水中，便可完成一可用于收集环境中河水或海水的波动机械能的摩擦发电机。

二、表面活性剂传感器

利用尺寸为 4 cm × 4 cm 的孔洞性氧化铝模板与相同面积、厚度为 75 μm 的聚四氟乙烯商业用膜在 400 °C 高温下加压 40 分钟，便可得到含柱状阵列聚四氟乙烯的摩擦层以及摩擦层下表面的微纳结构层。之后将此含柱状阵列聚四氟乙烯膜上表面镀上尺寸为 3 cm × 3 cm、厚度为 100 nm 的铜薄膜作为第一导电元件。最后使铜薄膜面向聚乙烯板材将其黏贴在尺寸为 5 cm × 5 cm、厚度为 0.1 cm 的聚乙烯板材（第一衬底）上。

取另外一块相同的聚乙烯板材（第二衬底），同样在其上表面镀上尺寸为 3 cm × 3 cm、厚度为 100 nm 的铜薄膜作为第二导电元件，并将聚乙烯板材下表面黏贴在底面尺寸为 10 cm × 10 cm 的容器中，注入水使其深度达 2 cm，完全覆盖住第二导电元件。将第一导电元件与第二导电元件用导线引出，线性电动马达连接并且控制摩擦层与水的接触和分离，工作频率则固定在为 1 Hz 时，比较

纯水及含表面活性剂的水样品的摩擦发电机输出电信号即可得知其含表面活性剂的浓度。

作为传感器的摩擦发电机中，采用表面具有柱状阵列的聚四氟乙烯膜，可有效增加聚四氟乙烯膜的疏水性，改善了传感器的交流脉冲信号输出性能。

三、油污传感器

采用厚度为 0.8 mm、尺寸为 2 cm × 2 cm 的有机玻璃作为第一衬底，在其下表面黏贴上厚度为 0.02 mm、尺寸为 1.5 cm × 1.5 cm 的金属铝薄板作为第一导电元件，并在第一导电元件上连接引出导线。

然后选用厚度为 100 μ m，且具金字塔形的聚二甲基硅氧烷薄膜作为摩擦层。金字塔形的聚二甲基硅氧烷薄膜的制作方式为，首先在硅片上旋转涂覆上一层光刻胶，利用光刻的方法在光刻胶上形成边长在微米或次微米量级的正方形窗口阵列，然后再经过热氢氧化钾的化学刻蚀，即可形成金字塔形凹陷结构阵列的模板；之后利用倒入聚二甲基硅氧烷混合液，在 60 $^{\circ}$ C 的条件下烘烤 12 小时，之后再取下即可得到下表面具金字塔形阵列的聚二甲基硅氧烷薄膜。把此具金字塔形的聚二甲基硅氧烷薄膜的上表面平铺在覆盖有聚二甲基硅氧烷混合液的第一导电元件上，在 60 $^{\circ}$ C 的条件下再度烘烤 12 小时，最后再把此器件黏贴于线性电动马达上。

另外，使用同样厚度为 0.02 mm、尺寸为 1.5 cm × 1.5 cm 的金属铝薄板作为第二导电元件，并置于面积为 11 cm × 7 cm 的容器中，将第二导电元件用导线引出后在容器内注水使其深度达 1.5 cm，完全覆盖住第二导电元件，线性电动马达连接并且控制摩擦层与水的接触和分离，工作频率则固定在为 2Hz 时，由比较纯水及污水样品的电讯号输出即可得知油污的污染程度。

该传感器中，当表面有微米结构的聚二甲基硅氧烷与水溶液在外力作用下发生接触时，较水平面的聚二甲基硅氧烷膜与水溶液接触增大了接触面积，因而具有很好的交流脉冲信号输出性能。

至此，已经结合附图对本发明多个实施例进行了详细描述。依据以上描述，本领域技术人员应当对本发明的基于液体的摩擦发电机、发电方法以及应用该发电机的传感器及其制备方法有了清楚的认识。

此外，附图中未绘示或描述的实现方式，为所属技术领域中普通技术人员所知的形式。并且上述对各元件和方法的定义并不仅限于实施方式中提到的各种具体结构或形状，本领域的普通技术人员可对其进行简单地熟知地替换。

以上所述的具体实施例，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施例而已，并不用于限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求

1、一种基于液体的摩擦发电机，其特征在于，包括：

摩擦层，所述摩擦层的上表面接触设置有第一导电元件；

液体，所述液体中浸没有第二导电元件；

所述摩擦层的下表面与所述液体的上表面面对面设置，所述摩擦层的下表面至少部分地能够与所述液体的上表面接触后分开；所述第一导电元件和第二导电元件之间向外输出电信号。

2、根据权利要求1所述的摩擦发电机，其特征在于，所述摩擦层的材料和液体之间存在摩擦电极序差异。

3、根据权利要求1或2所述的摩擦发电机，其特征在于，所述摩擦层的材料选自于绝缘材料，所述绝缘材料包括：苯胺甲醛树脂、聚甲醛、乙基纤维素、聚酰胺尼龙11、聚酰胺尼龙66、羊毛及其织物、蚕丝及其织物、纸、聚乙二醇丁二酸酯、纤维素、纤维素醋酸酯、聚乙二醇己二酸酯、聚邻苯二甲酸二烯丙酯、再生纤维素海绵、棉及其织物、聚氨酯弹性体、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、木头、硬橡胶、醋酸酯、人造纤维、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚酯、聚异丁烯、聚氨酯弹性海绵、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯醇缩丁醛、丁二烯-丙烯腈共聚物、氯丁橡胶、天然橡胶、聚丙烯腈、聚(偏氯乙烯-co-丙烯腈)、聚双酚A碳酸酯、聚氯醚、聚偏二氯乙烯、聚(2,6-二甲基聚亚苯基氧化物)、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚二苯基丙烷碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚氯乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚三氟氯乙烯、聚四氟乙烯和派瑞林的一种或多种的组合。

4、根据权利要求1或2所述的摩擦发电机，其特征在于，所述摩擦层的材料选自半导体，所述半导体包括：硅、锗、第III和第V族化合物、第II和第VI族化合物，以及由III-V族化合物和II-VI族化合物组成的固溶体；

或者，所述摩擦层的材料选自锰、铬、铁、铜的氧化物，或者氧化硅、氧化锰、氧化铬、氧化铁、氧化铜、氧化锌、BiO₂和Y₂O₃中的一种或多种的组合。

5、根据权利要求1-4任一项所述的摩擦发电机，其特征在于，所述摩擦层的下表面包括微纳结构层，所述微纳结构层选自纳米线、纳米管、纳米颗粒、纳米棒、纳米花、纳米沟槽、微米沟槽，纳米锥、微米锥、纳米球和微米球状结构，以及由前述结构形成的阵列。

6、根据权利要求5所述的摩擦发电机，其特征在于，所述微纳结构层为制备所述摩擦层时直接形成；

或者，所述微纳结构层为在摩擦层的下表面点缀或涂覆纳米材料层形成；

或者，所述微纳结构层为通过光刻蚀、化学刻蚀或等离子刻蚀方法在摩擦

层的下表面制备。

7、根据权利要求5或6所述的摩擦发电机，其特征在于，所述摩擦层或者微纳结构层为亲水或者疏水结构。

8、根据权利要求1-7任一项所述的摩擦发电机，其特征在于，还包括空间保持件，摩擦发电机在静止状态或者不受外力作用时，所述空间保持件使所述摩擦层下表面与所述液体上表面面对面并保持一定距离，当所述液体表面波动使摩擦层下表面的部分或全部与液体表面接触后两者可以分开；或者，当发电机受到外力作用使摩擦层下表面的部分或全部与液体表面接触后两者可以分开。

9、根据权利要求8所述的摩擦发电机，其特征在于，所述摩擦层下表面的部分或全部与液体表面接触后两者分开的距离小于等于所述一定距离。

10、根据权利要求8或9所述的摩擦发电机，其特征在于，所述一定距离比摩擦层的厚度大；或者，所述一定距离比液体上表面至第二导电元件的距离大。

11、根据权利要求8或9所述的摩擦发电机，其特征在于，所述一定距离比摩擦层的厚度大一个数量级以上；或者所述一定距离比液体上表面至第二导电元件的距离大一个数量级以上。

12、根据权利要求1-11任一项所述的摩擦发电机，其特征在于，所述空间保持件的位置在所述摩擦层与第一导电元件组成的整体与第二导电元件之间；

或者，所述空间保持件连接在所述摩擦层与第一导电元件组成的整体背向所述液体的一侧。

13、根据权利要求1-11任一项所述的摩擦发电机，其特征在于，所述空间保持件的位置在摩擦层与第一导电元件组成的整体与所述液体之间；所述空间保持件的密度小于所述液体的密度。

14、根据权利要求1-13任一项所述的摩擦发电机，其特征在于，

所述摩擦层的下表面为疏水材料，所述液体为极性液体；

或者，所述摩擦层的下表面为亲水材料，所述液体为非极性液体。

15、根据权利要求14所述的摩擦发电机，其特征在于，极性液体为水、甲酸、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、乙酸、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、乙腈或丙酮；

所述非极性液体为己烷、苯、甲苯、二乙醚、氯仿、乙酸乙酯、四氢呋喃或二氯甲烷。

16、根据权利要求1-15任一项所述的摩擦发电机，其特征在于，所述摩擦层的上表面和/或液体经过化学改性。

17、根据权利要求16所述的摩擦发电机，其特征在于，所述化学改性使所述摩擦层与液体两种材料中，在极性为正的的材料表面引入更易失电子的官能团即强给电子基团，或者，在极性为负的材料表面引入更易得电子的官能团，即强吸

电子基团；

或者，所述化学改性使所述摩擦层与液体两种材料中，在极性为正的材料表面引入正电荷；或者，在极性为负的材料表面引入负电荷。

18、根据权利要求 17 所述的摩擦发电机，其特征在于，所述强给电子基团包括：氨基、羟基或烷氧基；所述强吸电子基团包括：酰基、羧基、硝基或磺酸基。

19、根据权利要求 1-17 任一项所述的摩擦发电机，其特征在于，所述液体为水，所述摩擦层以及摩擦层上表面的微纳结构层的材料为聚四氟乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或聚对苯二甲酸乙二酯。

20、根据权利要求 1-19 任一项所述的固体-液体摩擦发电机，其特征在于，所述摩擦层可为硬质材料或柔性材料，其厚度范围为 50 nm-2cm。

21、根据权利要求 1-20 所述的固体-液体摩擦发电机，其特征在于，微纳结构层的厚度介于 20 nm-20 μm 之间。

22、根据权利要求 1-21 所述的摩擦发电机，其特征在于，所述液体上表面至第二导电元件的距离为 0.1 cm 至 5 cm。

23、根据权利要求 1-21 所述的摩擦发电机，其特征在于，所述第二导电元件位于所述摩擦层的正下方，并且所述第二导电元件上表面与所述摩擦层下表面的形状和尺寸相同。

24、根据权利要求 1-23 任一项所述的摩擦发电机，其特征在于，还包括：第一衬底，用于固定所述第一导电元件；和/或，第二衬底，用于固定所述第二导电元件。

25、根据权利要求 24 所述的摩擦发电机，其特征在于，所述空间保持件由绝缘材料制备，设置于所述第一衬底和第二衬底之间。

26、根据权利要求 24 或 25 所述的摩擦发电机，其特征在于，所述第一衬底和/或第二衬底的材料为有机玻璃板材、聚乙烯板材或聚氯乙烯板材。

27、根据权利要求 8-26 任一项所述的摩擦发电机，其特征在于，所述空间保持件为：一体的支撑体或者多个分离的支撑单元形成。

28、根据权利要求 1-27 任一项所述的摩擦发电机，其特征在于，所述第一导电元件或第二导电元件的材料选自于：金属、导电氧化物或导电高分子。

29、根据权利要求 1-28 任一项所述的摩擦发电机，其特征在于，所述第一导电元件为在所述摩擦层的上表面沉积形成的薄膜。

30、根据权利要求 1-29 任一项所述的摩擦发电机，其特征在于，所述第一导电元件和第二导电元件为硬质材料或柔性材料，其厚度介于 10 nm-500 μm 之间。

31、一种传感器，其特征在于，包括权利要求 1-30 任一项所述的摩擦发电机，所述液体为待测液体，所述电信号与所述待测液体的极性或者介电系数相关，或者与液体中的金属离子以及生物分子相关。

32、根据权利要求 31 所述的传感器，其特征在于，所述待测液体为水，所述水中包括乙醇、油污、金属离子或表面活性剂；或者所述待测液体的温度可以改变。

33、根据权利要求 31 所述的传感器，其特征在于，所述摩擦层下表面的微纳结构层为金属氧化物，所述待测液体中含有邻位二羟基，如邻苯二酚、表儿茶素、表没食子儿茶素、3,4-二羟基苯乙酸、茜素、抗坏血酸或多巴胺。

34、一种基于液体的摩擦发电方法，其特征在于，包括步骤：

提供摩擦层，所述摩擦层的上表面接触设置有第一导电元件；

提供液体，所述液体中浸没有第二导电元件；将所述摩擦层设置在所述液体上方，使所述摩擦层的下表面与所述液体的上表面面对面设置；

使所述摩擦层的下表面与所述液体的上表面接触和分离，所述第一导电元件与第二导电元件之间向外电路输出电信号；所述液体为导体时，所述第一导电元件不与所述液体接触。

35、根据权利要求 34 所述的摩擦发电方法，其特征在于，所述摩擦层的下表面与所述液体的上表面周期性的接触和分离，所述第一导电元件与第二导电元件之间向外电路输出交流脉冲电信号。

36、根据权利要求 35 所述的摩擦发电方法，其特征在于，所述周期的频率范围为 0.5Hz-2Hz。

37、一种传感方法，其特征在于，利用权利要求 1-30 任一项所述的基于液体的摩擦发电机，包括步骤：

提供设定工作条件下所述摩擦发电机中液体的参数与所述输出电信号之间的对应关系；所述液体的参数包括所述液体的极性或者介电系数，或者包括所述液体中金属离子或生物分子的浓度；

提供包含待测液体的所述摩擦发电机，并按照所述设定工作条件工作；

根据所述包含待测液体的所述摩擦发电机的输出电信号确定所述待测液体的参数。

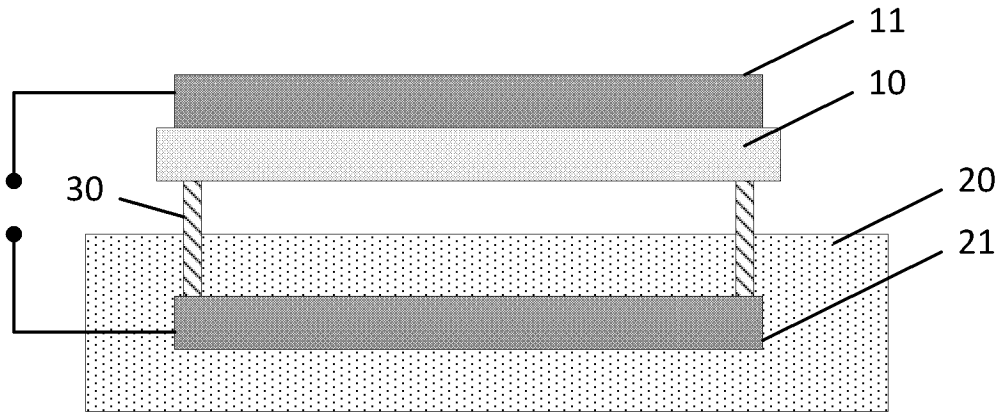


图 1

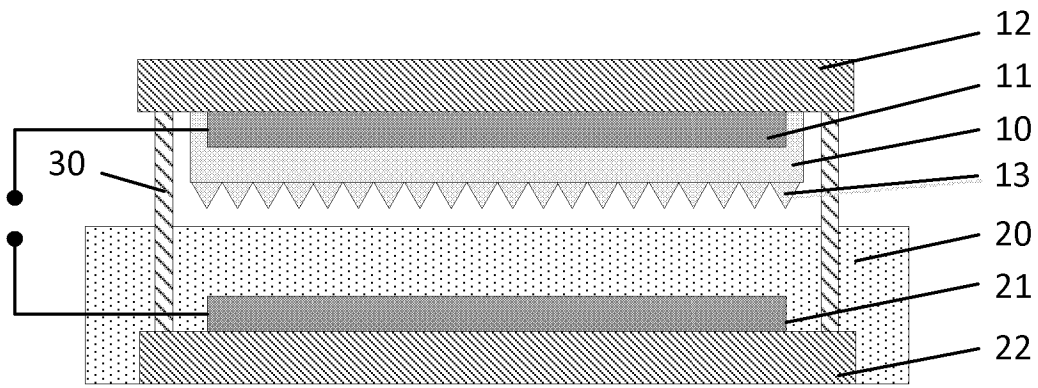


图 2

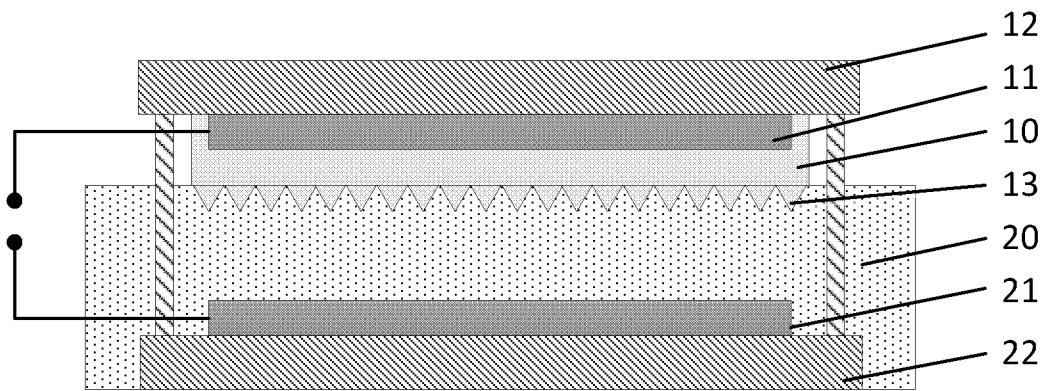


图 3

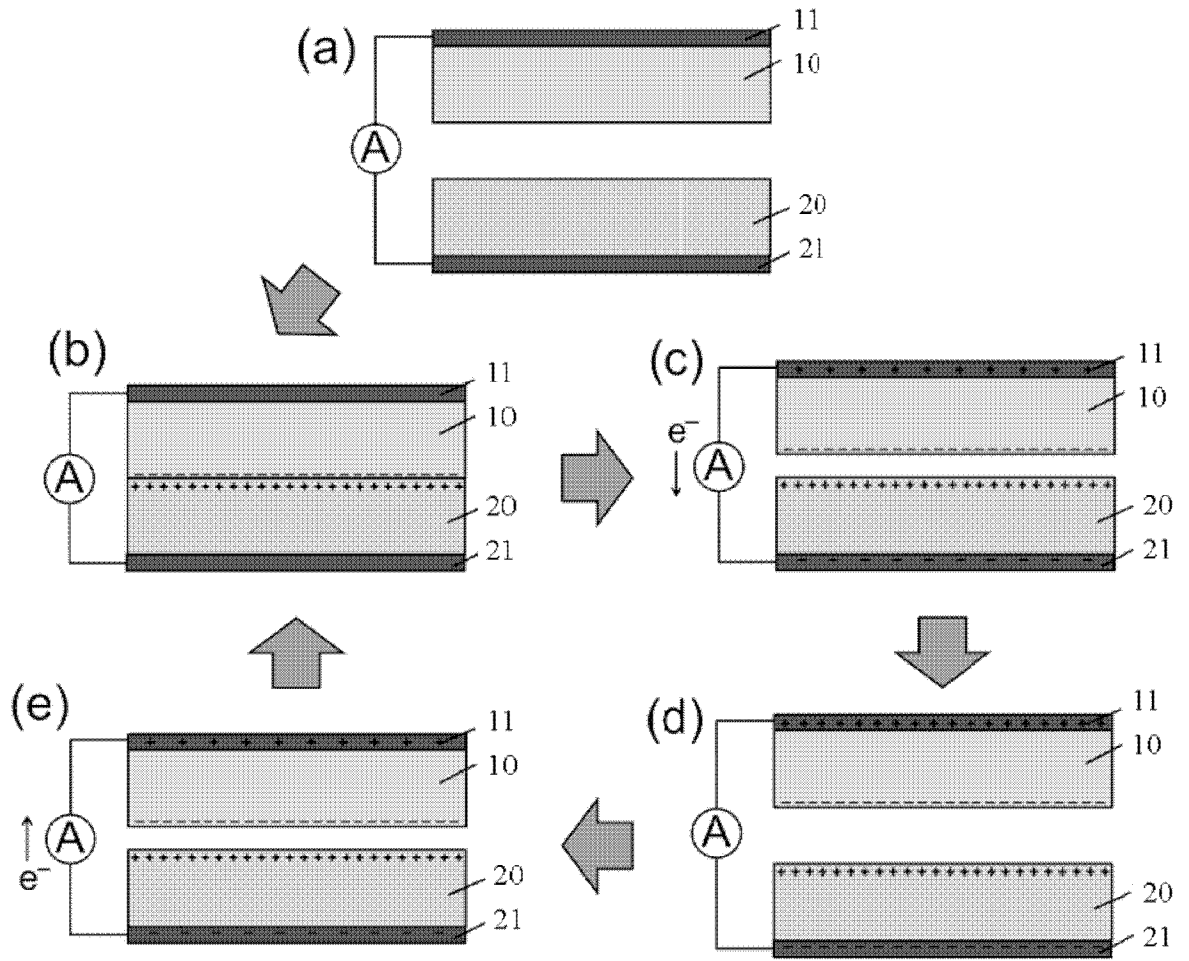


图 4

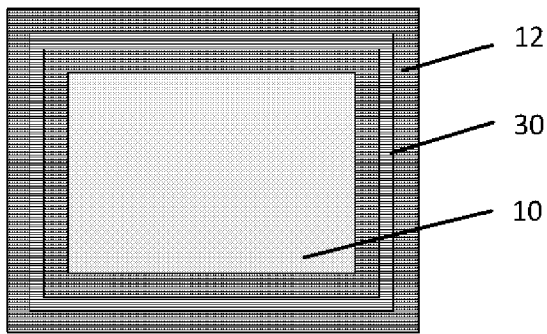


图 5 (a)

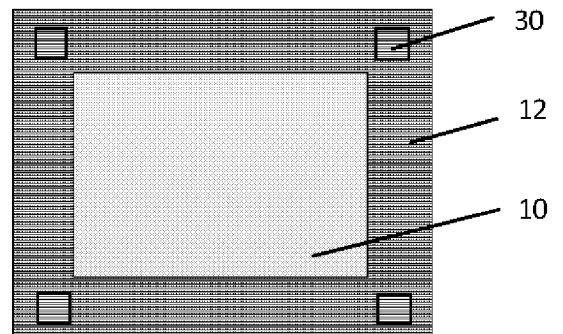


图 5 (b)

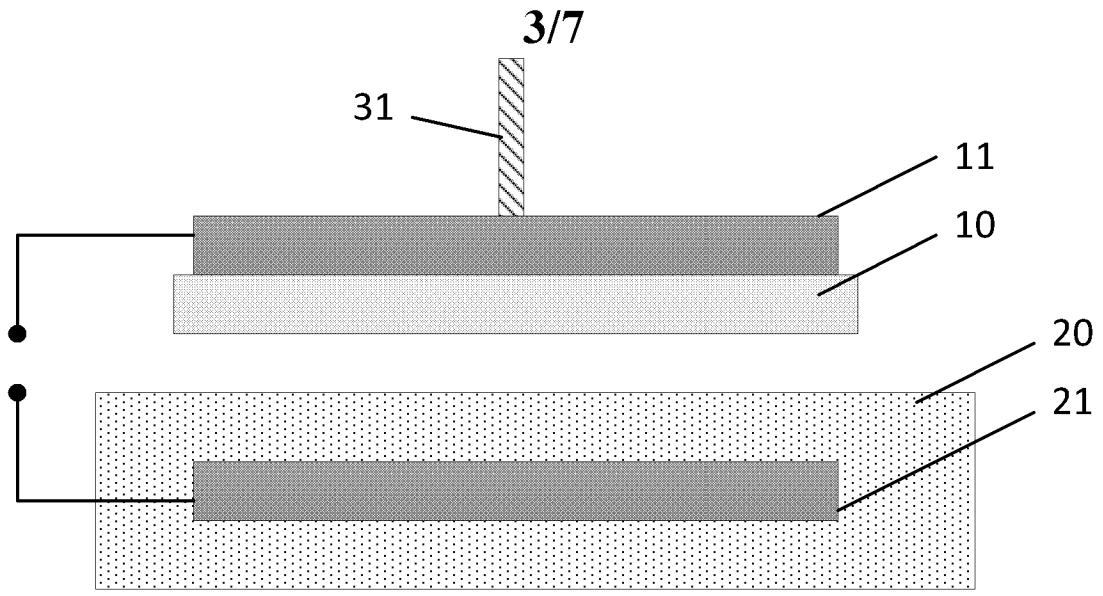


图 6

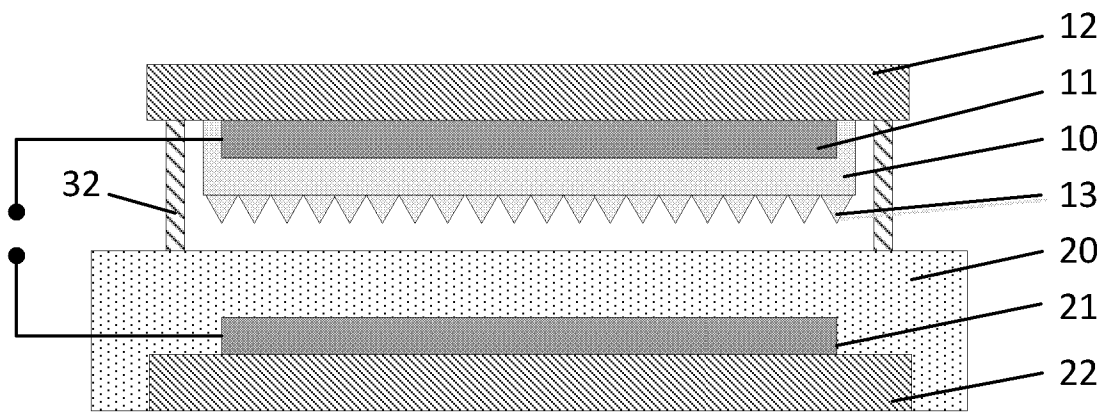


图 7

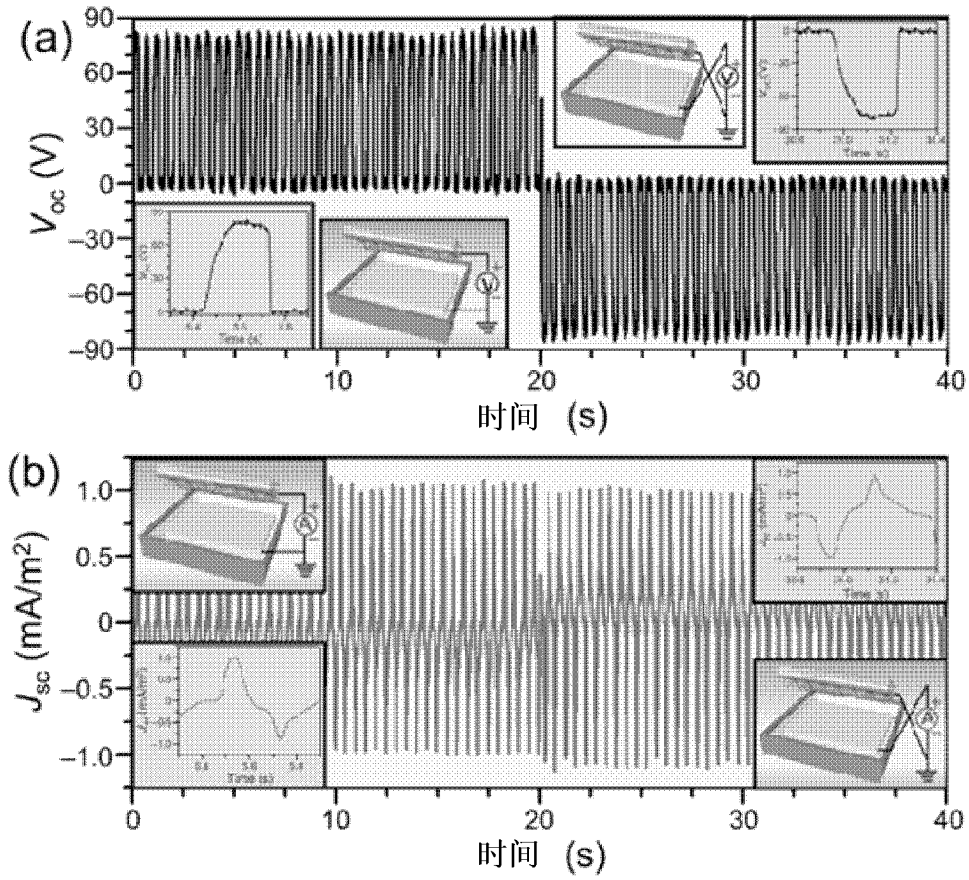


图 8

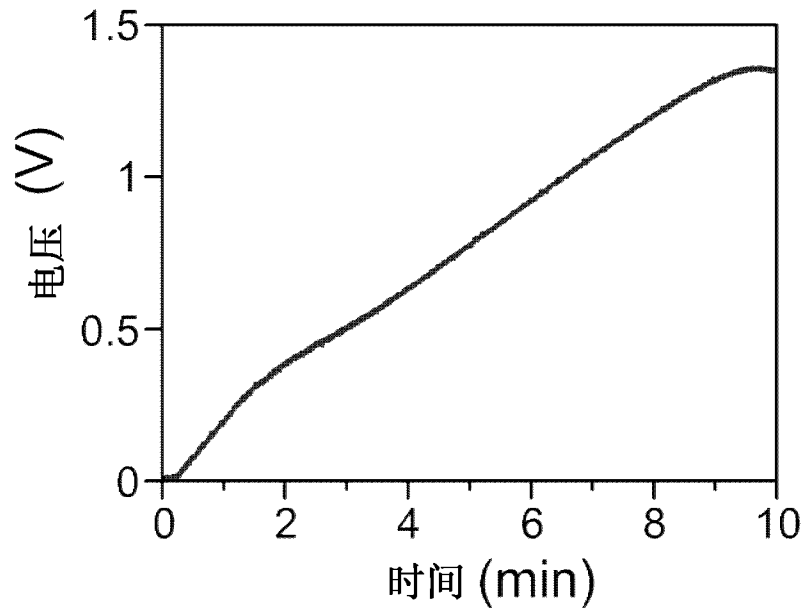


图 9

5/7

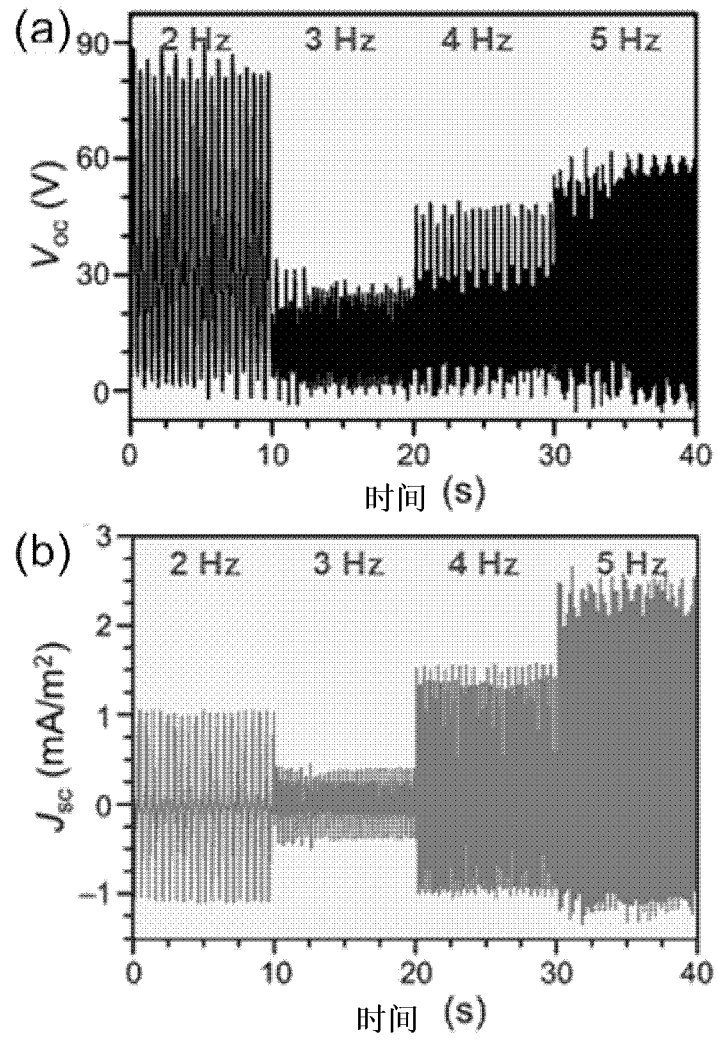


图 10

6/7

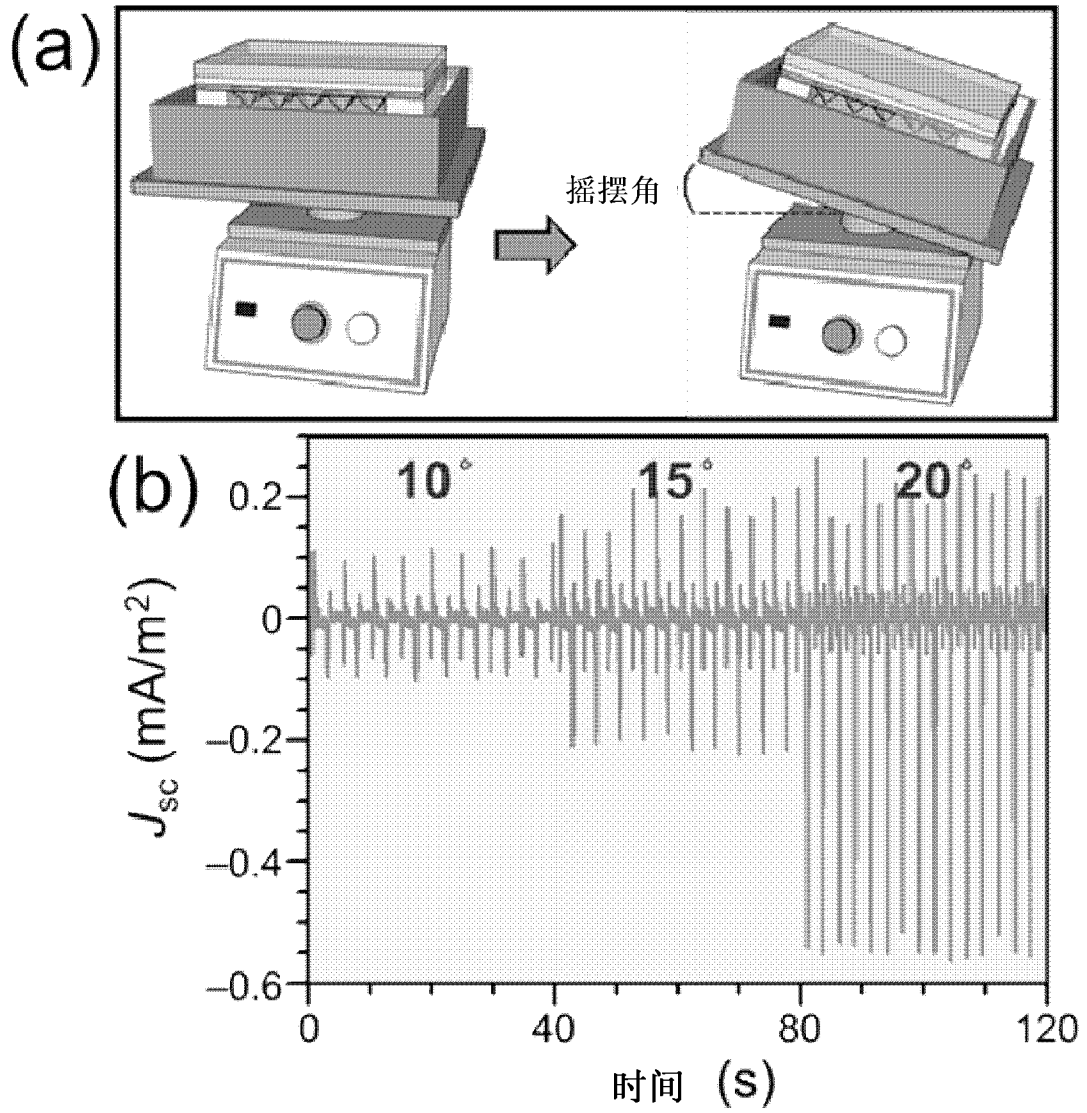


图 11

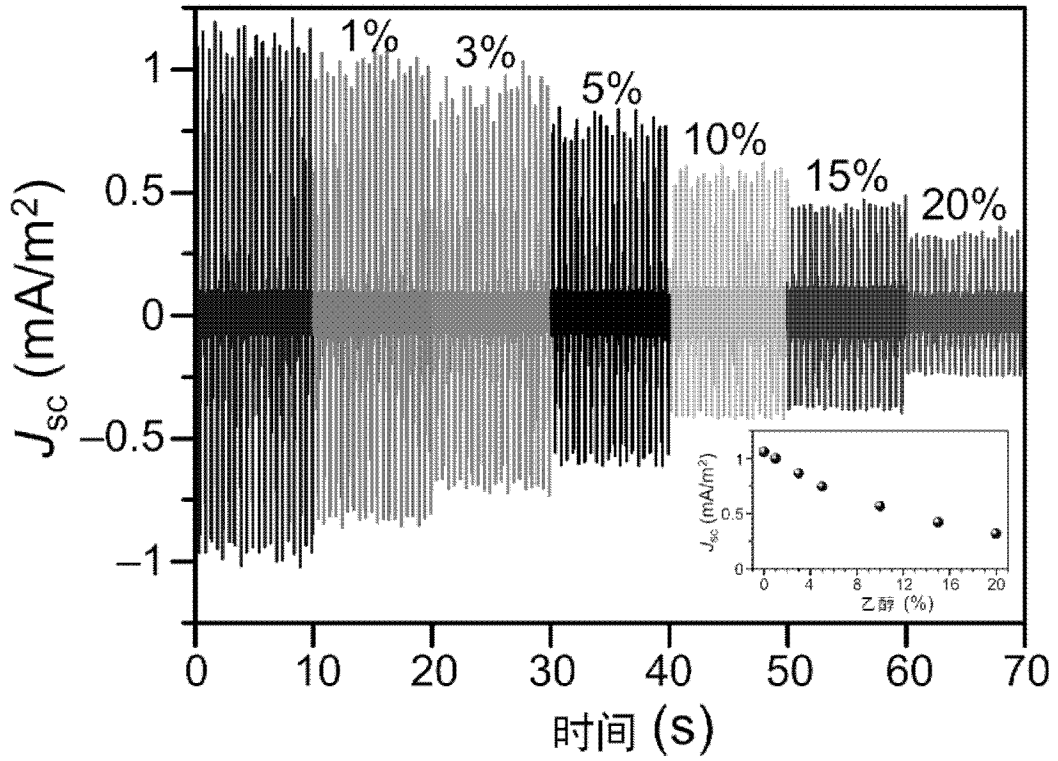


图 12

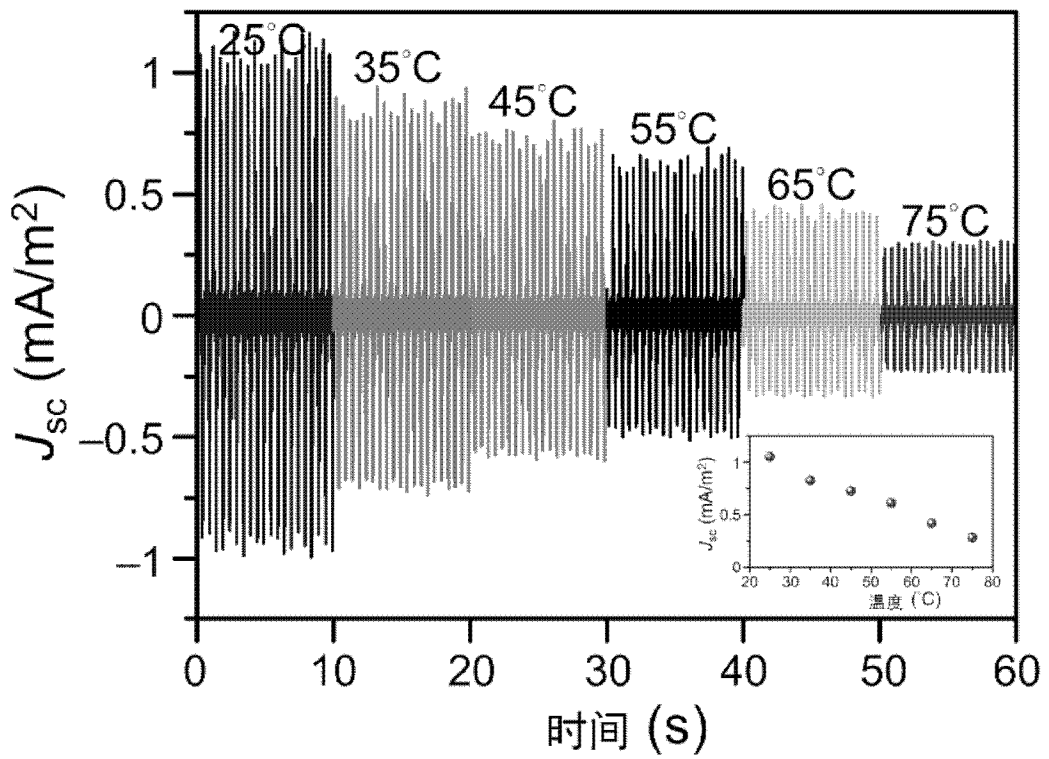


图 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/076458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H02N 1/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H02N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, DWPI, CNABS: electric-generation, fluid, frict+, generat+, liquid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 202818150 U (NEWNAGY (TANGSHAN) LLC), 20 March 2013 (20.03.2013), the whole document	1-37
A	CN 202679272 U (NEWNAGY (TANGSHAN) LLC), 16 January 2013 (16.01.2013), the whole document	1-37
A	CN 202856656 U (NEWNAGY (TANGSHAN) LLC), 03 April 2013 (03.04.2013), the whole document	1-37
A	DE 4429029 A1 (GORE & ASSOC W L), 29 February 1996 (29.02.1996), the whole document	1-37

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
13 June 2014 (13.06.2014)Date of mailing of the international search report
09 July 2014 (09.07.2014)Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451Authorized officer
PAN, Li
Telephone No.: (86-10) **62411761**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/076458

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 202818150 U	20 March 2013	None	
CN 202679272 U	16 January 2013	WO 2014012403 A1	23 January 2014
CN 202856656 U	03 April 2013	None	
DE 4429029 A1	29 February 1996	None	

<p>A. 主题的分类</p> <p>H02N 1/04 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H02N</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNKI, DWPI, CNABS: 摩擦, 发电, 液体, 流体; frict+, generat+, liquid</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 202818150 U (纳米新能源唐山有限责任公司) 2013年 3月 20日 (2013 - 03 - 20) 全文</td> <td>1-37</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 202679272 U (纳米新能源唐山有限责任公司) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 全文</td> <td>1-37</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 202856656 U (纳米新能源唐山有限责任公司) 2013年 4月 03日 (2013 - 04 - 03) 全文</td> <td>1-37</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DE 4429029 A1 (GORE & ASSOC W L) 1996年 2月 29日 (1996 - 02 - 29) 全文</td> <td>1-37</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 202818150 U (纳米新能源唐山有限责任公司) 2013年 3月 20日 (2013 - 03 - 20) 全文	1-37	A	CN 202679272 U (纳米新能源唐山有限责任公司) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 全文	1-37	A	CN 202856656 U (纳米新能源唐山有限责任公司) 2013年 4月 03日 (2013 - 04 - 03) 全文	1-37	A	DE 4429029 A1 (GORE & ASSOC W L) 1996年 2月 29日 (1996 - 02 - 29) 全文	1-37
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
A	CN 202818150 U (纳米新能源唐山有限责任公司) 2013年 3月 20日 (2013 - 03 - 20) 全文	1-37															
A	CN 202679272 U (纳米新能源唐山有限责任公司) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 全文	1-37															
A	CN 202856656 U (纳米新能源唐山有限责任公司) 2013年 4月 03日 (2013 - 04 - 03) 全文	1-37															
A	DE 4429029 A1 (GORE & ASSOC W L) 1996年 2月 29日 (1996 - 02 - 29) 全文	1-37															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2014年 6月 13日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2014年 7月 09日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>潘莉</p> <p>电话号码 (86-10)62411761</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/076458

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 202818150 U	2013年 3月 20日	无	
CN 202679272 U	2013年 1月 16日	WO 2014012403 A1	2014年 1月 23日
CN 202856656 U	2013年 4月 03日	无	
DE 4429029 A1	1996年 2月 29日	无	