

柔性纳米发电机及器件的最新研究进展

董 慧, 韩文佳, 沈逍安

(齐鲁工业大学(山东省科学院)生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 山东 济南 250353)

摘 要: 伴随着经济和社会的进步, 人们对智能化、微型化、便携式电子设备的需求越来越迫切, 推动了智能可穿戴器件和微电子系统的发展。供电系统是现代电子设备重要的组成部分, 传统电池存在续航短、污染重等缺点。因此, 亟待寻求一种绿色可持续供电的微电子器件。相比于传统纳米发电机, 柔性纳米发电机以其优异的柔韧性、机械性和易加工性成为当前的研究热点, 为解决目前可穿戴电子设备的供电需求问题提供了重要方法和路径。其中, 柔性压电式、摩擦电式等自供电模式纳米发电机近年来受到广泛的应用和关注。综述了压电式、摩擦电式和复合式纳米发电机的国内外研究进展和工作原理, 阐述了基于不同材料、结构和应用领域的纳米发电机, 并对其在复合器件中的应用进行了概述, 对该领域的发展趋势进行了总结和展望。

关键词: 纳米发电机; 压电材料; 摩擦电材料; 柔性器件; 能量收集

中图分类号: TM911; O482.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)06-0470-11

Recent Research Progress on Flexible Nanogenerators and Devices

DONG Hui, HAN Wenjia, SHEN Xiaolan

(State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250353, China)

Abstract: With the economic and social progress, people's demands for intelligent, miniaturized and portable electronic devices are more and more urgent, which have promoted the development of smart wearable devices and microelectronic systems. The power supply system is an important part of modern electronic equipment. Traditional batteries have shortcomings such as short battery life and heavy pollution. Therefore, it is urgent to find a green sustainable power supply for microelectronic devices. Compared with traditional nanogenerators, flexible nanogenerators have become current research hot spots due to their excellent flexibility, mechanical properties and processability, providing an important method and path for solving the current power supply requirements of wearable electronic devices. Among them, the self-powered mode nanogenerators of flexible piezoelectric and triboelectric have received widespread applications and attention in recent years. In this article, the research progress and working principles of piezoelectric, triboelectric and hybrid nanogenerators at home and abroad are reviewed, nanogenerators based on different materials, structures and application fields are expounded, and their applications in composite devices are summarized. The development trend of this field is summarized and prospected.

Key words: nanogenerator; piezoelectric material; triboelectric material; flexible devices; energy harvesting

1 前 言

智能可穿戴和便携电子设备近年来发展迅速, 伴随着互联网技术的发展也为其注入新的活力, 使其逐渐在医疗植入、环境健康监测、智能家居等领域发挥关键作用, 成为人们日常生活的重要组成部分^[1, 2]。微型化、续航持久、柔性高成为智能可穿戴电子设备及其配套支持系统(如供电系统)的重要发展方向。某些移动智能终端和微电子器件的耗电量已经从毫瓦(mW)量级减小到微瓦(μ W)量级, 可以预测, 未来多功能的便携电子产品耗能会更低, 在日常生活和可穿戴电子设备中的应用

收稿日期: 2020-03-19 修回日期: 2020-06-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(31670590); 山东省科技计划项目(2016GGX102014, ZR201702220356, J16LE15); 山东省重点研发计划重大科技创新工程项目(2019JZZY01304)

第一作者: 董 慧, 女, 1998 年生, 硕士研究生

通讯作者: 韩文佳, 男, 1984 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: hwj200506@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202003013

会越来越广泛。

目前, 锂电池、铅酸电池等传统的供电方式仍是微电子系统和可穿戴设备主要的供电方式。然而, 该类供电电源存在寿命短、柔性差、环境污染、体积大、维护频繁和需循环充电等局限性, 限制了其在现代微型化智能可穿戴等电子设备中的稳定和安全应用。因此, 开发一种绿色环保、安全、柔性高、可持续供电的新型微电子供电方案成为科研人员关注的热点。纳米发电机是王中林团队最早提出的通过收集环境中的微机械能转化为电能的供电装置^[3]。因其独特的微型化、可持续供电和不依赖外部能源等特点, 发现之初便引起微电子穿戴设备领域研究人员的广泛关注。纳米发电机目前主要有压电纳米发电机 (piezoelectric nanogenerator, PENG) 和摩擦电纳米发电机 (triboelectric nanogenerator, TENG) 2 种实现方式, 其分别利用压电材料和摩擦电材料在机械能作用下的电子迁移实现机械能与电能转换, 也有研究人员通过这 2 种纳米发电机的复合来协同提高发电机的供电性能。此外, 柔性基材在纳米发电机中应用的研究, 为纳米发电机在柔性可穿戴设备供电领域的应用提供了新的材料支持^[4, 5]。

本文综述了近年来高性能柔性纳米发电机的发展现状和国内外研究进展, 分别介绍了柔性压电、摩擦电和复合纳米发电机的材料、制备方法及其结构设计, 并进一步概述了纳米发电机在电子设备中的最新应用研究和发展趋势。

2 纳米发电机工作原理

根据工作原理的不同, 纳米发电机可分为 PENG、TENG 和复合型纳米发电机^[6]。

2.1 压电纳米发电机

PENG 是材料通过正压电效应实现能量转换的, 如图 1 所示^[7]。当压电材料发生形变产生极化电荷, 极化电荷在材料内部形成电场, 对电板上下表面的电子产生吸引或排斥; 当外界应力消失后, 极化电场也会随之消

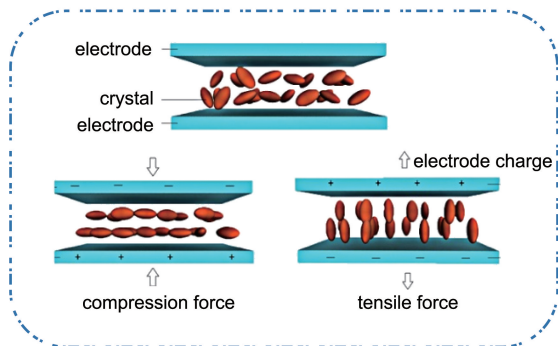


图1 压电纳米发电机的工作原理^[7]

Fig. 1 Working principle of piezoelectric nanogenerator^[7]

失, 之前累积的电子会通过外部负载沿着相反的方向移动, 从而产生相反的电流, 实现将机械能转化为电能。

2.2 摩擦电纳米发电机

TENG 基于静电感应和摩擦起电原理产生电能。摩擦起电效应是指由于 2 种材料具有不同的得失电子能力, 摩擦电荷极性不同的材料周期性的接触分离, 从而产生持续供电的一种能源供给机制, 其主要有 4 种不同类型的工作模式, 如图 2 所示^[8]。

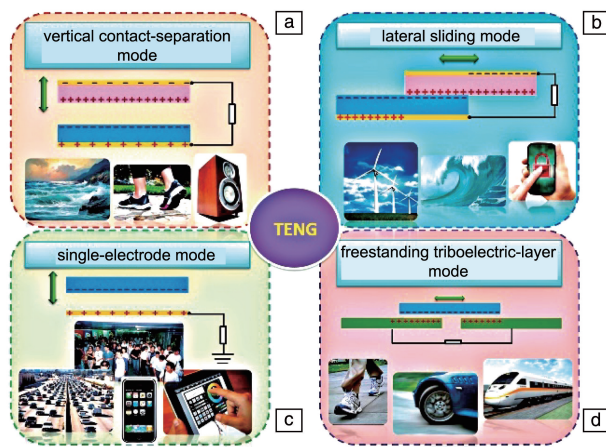


图2 摩擦电纳米发电机的 4 种基本类型^[8]: (a) 垂直接触分离式, (b) 横向滑动式, (c) 单电极式, (d) 独立式

Fig. 2 Four basic modes of triboelectricity nanogenerator^[8]: (a) vertical contact-separation mode, (b) lateral sliding mode, (c) single-electrode mode, (d) freestanding triboelectric-layer mode

2.3 复合型纳米发电机

复合纳米发电机是根据耦合机理将 PENG 和 TENG 进行复合而成的, 其工作原理是通过两种材料内部电荷的转移, 通过外部电路形成电流, 实现电势差, 产生一定的电压和电流。

3 柔性压电纳米发电机

材料本身具有压电性是制备 PENG 最基础也是最重要的前提条件。传统压电材料根据材料种类可分为无机、有机和复合压电材料, 目前主流的压电材料包括锆钛酸铅 (PZT)、ZnO、BaTO₃、聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 4 种, 其具有不同的压电性能。近年来, 研究人员将这些材料通过复合、改性和化学掺杂的方法来提高相应压电纳米发电机的压电性能及柔性, 取得了较好的研究进展。

3.1 PZT 基柔性 PENG

最为常见的压电材料 PZT 是钙钛矿结构, 其结构表达式为 ABO₃。图 3 为钙钛矿的晶胞结构, 结构表达式中

A 和 B 为 2 种不同属性的阳离子, 当对钙钛矿材料中的 A 位和 B 位进行元素替换时会很大程度上改变该材料的特性, 产生很多独特的物理和化学性质, 使其在相关领域具有较好的发展潜力。

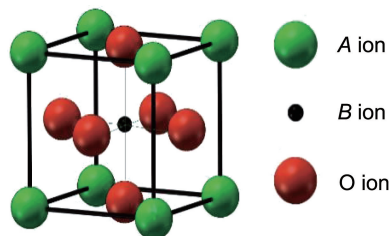


图 3 钙钛矿的晶胞结构

Fig. 3 Unit cell structure of perovskite

PZT 具有较高的压电系数, 其介电常数 d_{33} 可达到 500~600 pC/N, 是重要的压电材料。最初, 研究人员使用标准磁控溅射 (radio-frequency, RF) 方法在 MgO 衬底上制备高结晶性 PZT 纳米带, 并以柔性聚二甲基硅氧烷硅 (PDMS) 为基底制造出一个小型柔性 PENG (1 cm × 1 cm)^[9]。该柔性 PENG 在 3.2 Hz 的分接频率下产生的最大开路电压和短路电流分别为 0.25 V 和 40 nA。但是

PZT 薄膜刻蚀转移困难且成本较高, 研究人员对此进行优化, 使用激光辐照技术, 采用激光剥离 (laser lift off, LLO) 工艺将 PZT 薄膜的整个区域转移到柔性塑料基板上, 且不会造成 PZT 薄膜的机械损坏, 从而更加快速、高效地合成具有优异压电性能的 PZT 薄膜^[10]。

2015 年, 韩国忠南大学 Hwang 等^[11]首先利用固态单晶生长方法制备了铌镁酸铅-锆钛酸铅 (PMN-PZT) 块状单晶片薄膜, 进一步使用机械工艺将单晶片厚度减小, 并对薄膜进行柔性化处理, 之后以涤纶树脂 (polyethylene terephthalate, PET) 为柔性衬底进行复合, 最终得到柔性 PENG, 该柔性 PENG 的开路电压和短路电流分别可达到 100 V 和 20 μ A。

2018 年, 南京理工大学 Wang 等^[12]制作了一种基于 PZT 薄膜的柔性压电能量采集器 (flexible piezoelectric energy harvester, FPEH) (图 4)。该 FPEH 的最大开路电压和输出电流分别可达到 120 V 和 0.28 μ A, 且连续弯曲 40 000 次后输出性能无明显下降。将该结构固定于人前臂旋前肌或手指上, 可收集人体运动过程中产生的机械能, 此情况下该 FPEH 的开路电压 8 V, 短路电流为 20 nA, 展示出了优异的人体运动机械能量收集性能。

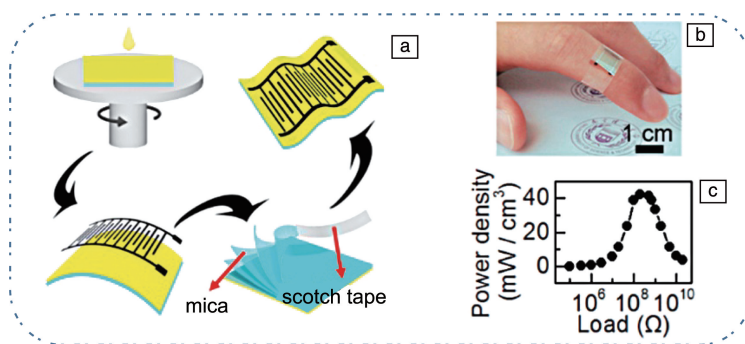


图 4 柔性压电能量采集器^[12]: (a) 制造过程示意图, (b) 贴在手指上的照片, (c) 功率随负载变化图

Fig. 4 Schematic diagram of flexible piezoelectric energy harvester (FPEH) manufacturing process (a), image of FPEH attached to a finger (b), power density curve of FPEH with different loads (c)^[12]

值得注意的是, PZT 制备原料中含铅, 铅是一种易挥发的有毒物质, 对人类健康和环境存在很大的威胁。因此, PZT 基柔性 PENG 与可穿戴微电子设备的集成应用受到限制。

3.2 ZnO 基柔性 PENG

纤锌矿结构是另一种重要的压电材料, 其属于六角晶系, 因其晶体结构中心不对称而具有压电特性 (图 5)^[13]。其中 ZnO 是最典型的纤锌矿压电材料。

2006 年, 王中林团队^[14]首次提出 ZnO 基直流 PENG。ZnO 纳米带在一定的条件下具有较好的压电性能, 其压电系数 d_{33} 在 14.3 到 26.7 pm/V 的范围内, 远大于材料压电系数。尽管 ZnO 压电材料易于制备, 压电性能较好,

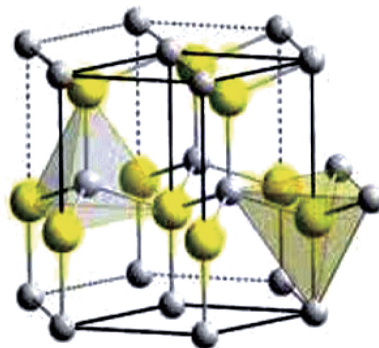


图 5 纤锌矿的晶体结构^[13]

Fig. 5 Crystal structure of wurtzite^[13]

但其制成的器件柔性相对较差, 目前主要通过将其与柔性聚合物基体进行混合结构设计来构建柔性 PENG。

韩国成均馆大学 Lee 等^[15]利用旋涂和溅射工艺生长 ZnO 纳米线阵列 (ZnO/NWs) 的方法制备了一款高柔性 PENG。此器件可贴于旗帜或人脸皮肤上, 通过旗帜飘动或面部肌肉运动收集能量。2018 年, 北京科技大学 Zhang 等^[16]通过原位合成方法在细菌纤维素 (bacterial cellulose, BC) 基质中均匀组装钒掺杂的 ZnO (V-ZnO) 来合成混合压电纸。与传统压电器件相比, 该混合压电纸具有优异的柔韧性、机械强度和耐用性等, 输出电压可

达到 28 V, 与书页集成时能实现监控读书时的翻页数量。

近年来, 基于 PENG 的自传感器在智能人机交互系统中得到了较快的应用发展。2019 年, 西南交通大学 Deng 等^[17]利用 PVDF/ZnO 共混制备了高压电效应、弯曲灵敏度及稳定性兼得的自供电柔性压电纳米传感器 (piezoelectric nano-sensor system, PES) (图 6)。当该传感器与人机接口 (human machine interaction, HMI) 集成时表现出精确的弯曲角度记录和快速识别能力, 成功实现了在机器人手势遥控中的应用。该工作展示了柔性 PENG 在 HMI 机器人、微型传感器方面较好的应用前景。

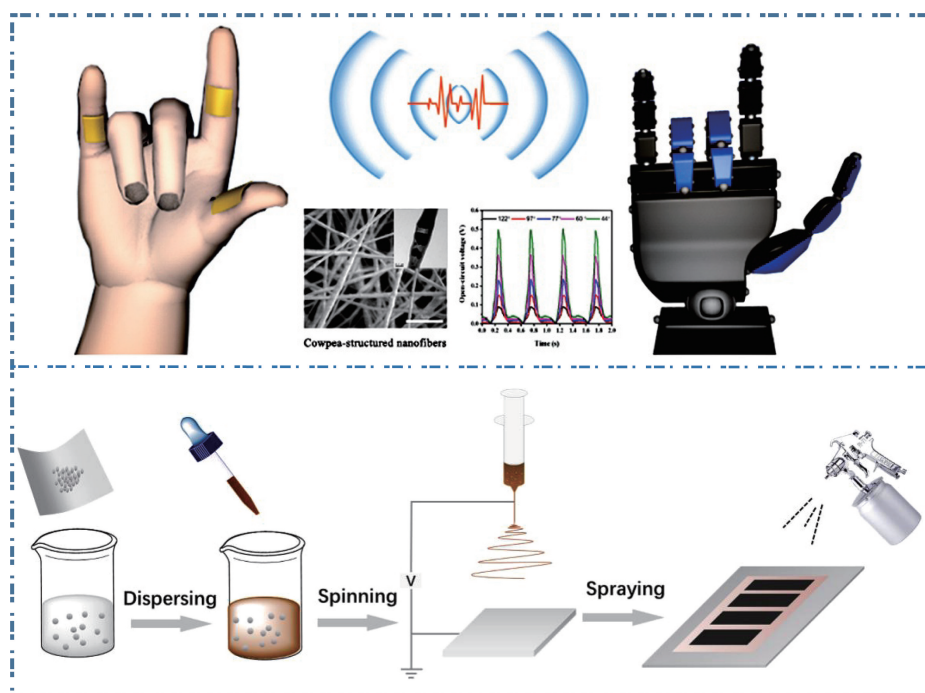


图 6 自供电柔性压电纳米传感器的设计和 PVDF/ZnO 柔性传感器的制备工艺^[17]

Fig. 6 Design of self-powered piezoelectric nano-sensor system and preparation process of PVDF/ZnO flexible sensor^[17]

3.3 无铅 BaTiO₃ 基柔性 PENG

考虑到含铅压电材料的危害, 近年来对人类健康、环境友好的无铅压电材料成为研究的热点。其中, BaTiO₃ 因其高的压电系数和铁电畴引起广泛关注^[18]。但是 BaTiO₃ 陶瓷基压电材料制成的发电机具有脆性大、硬度高的缺点, 限制了其与可穿戴和微型传感设备集成。有研究将 BaTiO₃ 的纳米颗粒、纳米线及纳米纤维与柔性聚合物基体混合以解决其柔性差的问题, 常见的柔性聚合物基体有 PDMS、BC、PVDF 及其衍生物^[19, 20]。

韩国忠南大学 Jeong 课题组^[21]制备出一种 PDMS/BaTiO₃ 纳米线复合柔性纳米发电机。该发电机在 0.002 MPa 机械应力下功率最高可达 0.184 μ W, 采集的能量可直接为商用发光二极管供电, 或者在整流后储存在电容器中形成自供电系统。厦门大学 Zhang 等^[22]基于编织结构理

论, 利用 BaTiO₃ 纳米线/聚氯乙烯复合压电纤维制备出高压电性、高柔韧性纳米发电机 (图 7)。该纳米发电机可用于收集人体关节运动的能量, 输出的电能可以点亮一盏 LED 灯。此外, 其独特的编织结构也可应用于人体衣物中, 与规模化纺织制造兼容, 实现大规模生产和使用, 从而极大地促进可穿戴电子产品的发展。

随着 PENG 在智能可穿戴设备和医疗人体植入领域的研究与应用, 研究人员对环保器件材料的生物相容性及可降解性提出了新的目标和要求。BC 作为一种高纯度的纤维素聚合物, 具有较好的机械强度和化学稳定性, 同时, 固有的结构化纳米纤维丝状结构为复合其他材料提供了天然条件, 使其在众多材料中脱颖而出。北京科技大学 Zhang 等^[23]通过便捷的真空过滤方法制备了 BaTiO₃ 纳米粒子/BC 混合压电纸。3D 纤维素网络有助于

提高 BaTiO_3 颗粒的负载量和分散性, 从而进一步提高纳米复合材料的杨氏模量, 增强其压电性能。弯曲条件下, 该压电纸可产生 1.5 V 的电压, 驱动商用液晶显示器

(LCD) 屏幕。2019 年, 上海交通大学 Shi 等^[24] 制备了纤维基 $\text{BaTiO}_3/\text{PDMS}$ 柔性气凝胶压电薄膜, 用来构建高性能 PENG(图 8)。其在外界压力下可产生约为 15.5 V 的电

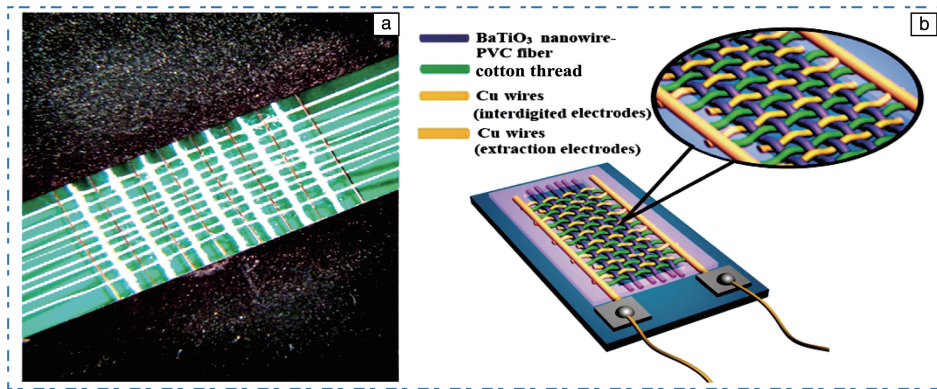


图 7 基于 BaTiO_3 纳米线/聚氯乙烯复合压电纤维的柔性压电纳米发电机^[22]: (a) 纳米发电机照片, (b) 纳米发电机结构示意图

Fig. 7 The flexible piezoelectric nanogenerator based on BaTiO_3 nanowire/polyvinyl chloride composite piezoelectric fiber^[22]: (a) image of nanogenerator, (b) structure schematic diagram of nanogenerator

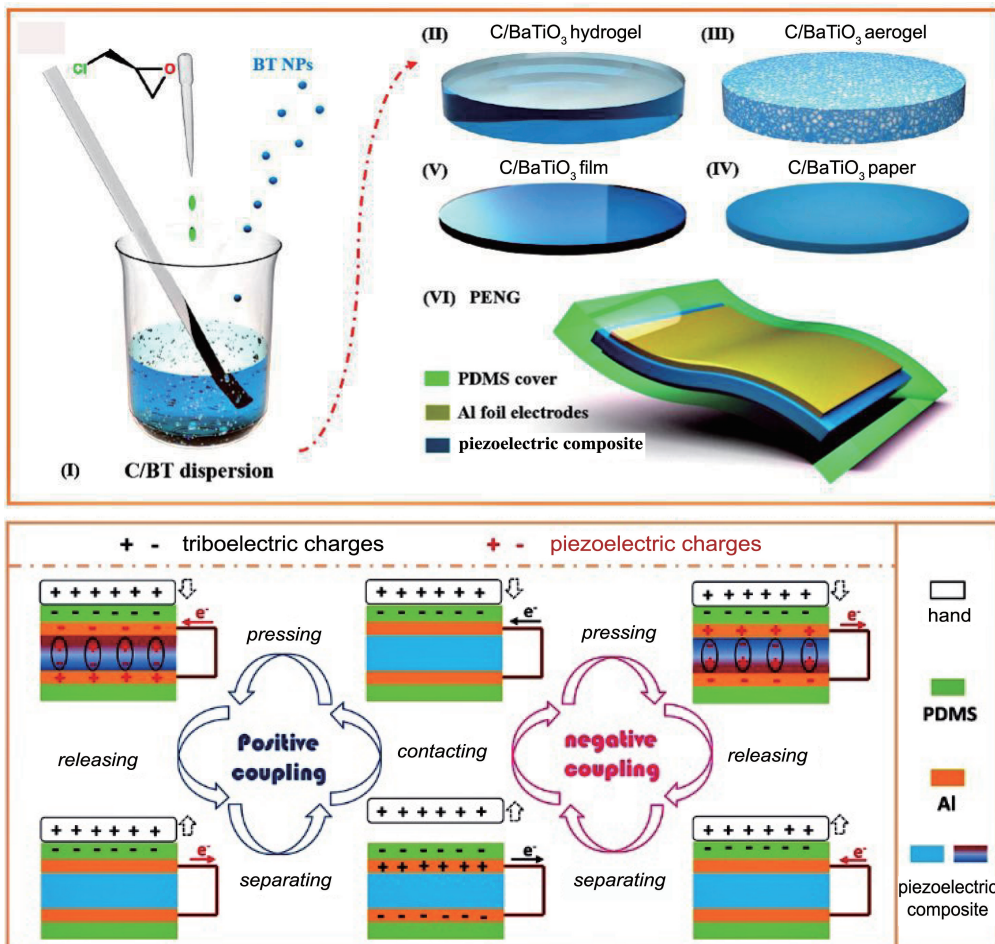


图 8 基于纤维基 $\text{BaTiO}_3/\text{PDMS}$ 柔性气凝胶压电薄膜的 PENG 的制造过程示意图和正耦合效应机理图^[24]

Fig. 8 Schematic diagram and positive coupling effect mechanism diagram of PENG based on fiber-based $\text{BaTiO}_3/\text{PDMS}$ flexible aerogel piezoelectric film^[24]

压和 $11.8 \mu\text{W}$ 的功率, 进一步通过共享电极与 TENG 耦合优化其性能, 在正耦合模式下, 其输出电压和功率分别可达到 48 V 和 $85 \mu\text{W}$ 。该气凝胶纳米发电机作为柔性和高性能的能量收集器展现出巨大潜力。

3.4 PVDF 基柔性 PENG

PVDF 具有至少 4 个结晶相(α , β , γ 和 δ), 在不同的晶格类型、链构象和外界条件下 4 个相可以相互转化。其中, β 相 PVDF 的压电系数最高, 为 -29 pm/V , 极化后其薄膜压电系数 d_{33} 比其他聚合物的压电系数高出 10 倍以上。该聚合物本身具有较高的柔性和抗腐蚀特性, 很好地弥补了无机材料韧性差的缺点^[25], 常被用作基体与压电陶瓷或晶体复合制备高柔韧性和压电性的压力传感器。

为了得到比表面积大的高压电性分子膜, 采用静电纺丝法制备 PVDF 复合纤维膜, 既省去了传统压电薄膜的极化步骤, 又节约了能源。2018 年, 青岛大学 Guo 等^[26] 制备出 PVDF/ BaTiO_3 纳米纤维膜压电压力传感器, 并通过构建无线电路来满足可穿戴电子设备和实时个性化健康远程监控。该传感器对人体运动十分敏感, 例如

上下蹲、行走、跑步及肘部屈伸时, 可以无时间延迟地将人体信号传输至手机软件并显示数据。东华大学黄涛^[27] 利用静电纺丝方法制备出表面光滑且具有纳米结构的 PVDF 纤维膜, 并将该纤维膜放置在 2 层导电织物中间构成三明治结构, 制备了一种基于 PENG 的鞋垫, 用来收集并转化人体走路的机械能。这种鞋垫输出的开路电压和短路电流可达到 210 V 和 $45 \mu\text{A}$, 瞬时功率为 2.1 mW , 可直接点亮 214 只商用 LED。更值得注意的是, 这种静电纺丝薄膜除了具有极佳的输出功率外, 多孔结构使其具有较好的透气效果, 此外其还有耐磨性高、成本低的特点, 非常符合穿戴压力传感器的要求。

基于有机聚合物 PVDF 的压电纳米发电机虽然可以增强器件的灵敏性和柔性, 但是其复合压电薄膜材料一直存在易产生裂纹、分散性差等缺陷, 这限制了 PVDF 基薄膜压力传感器的输出性能及应用领域。2020 年, 电子科技大学 Yang 等^[28] 通过使用表面修饰溶液浇铸法制备了由多巴胺 (polydopamine, PDA) 修饰的 BaTiO_3 纳米粒子 (PDA@BaTiO_3) 和 PVDF 基质组成的柔性压电压力传感器 (图 9)。该方案改善了 BaTiO_3 纳米粒子在 PVDF

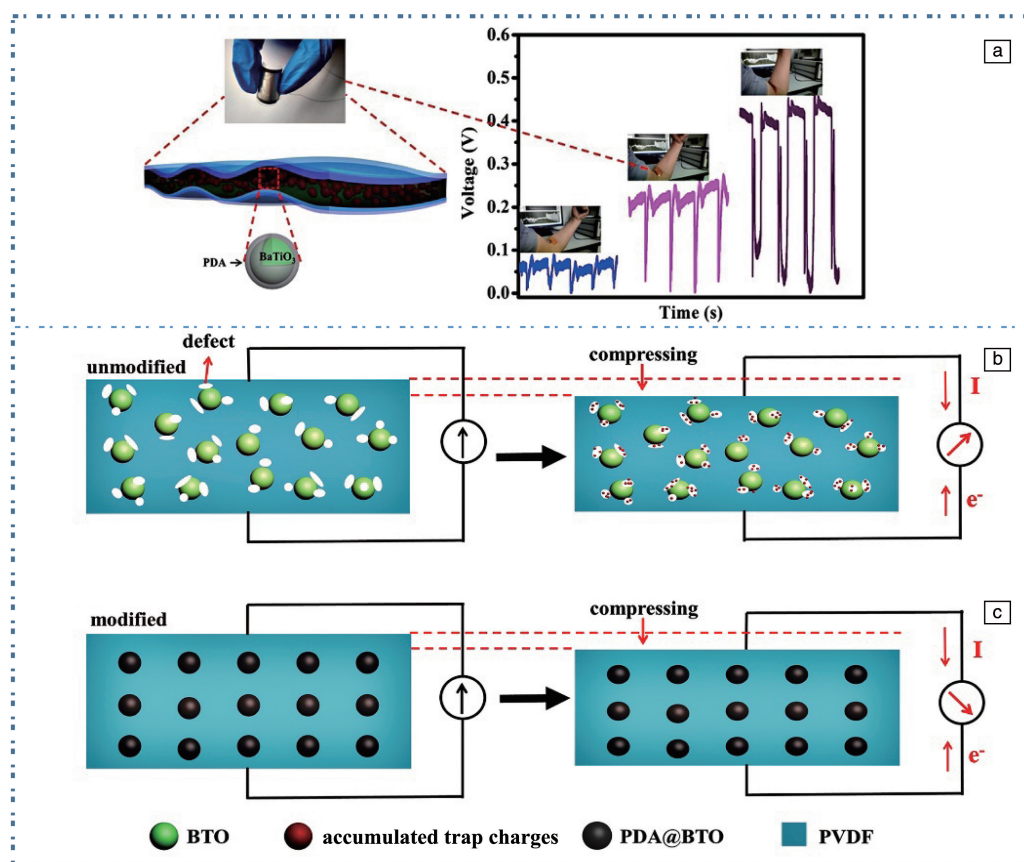


图9 PDA 改性 $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ 复合膜合成示意图(a); 未改性 $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ 复合膜(b)和 PDA 改性 $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ 复合膜(c)压电压力传感器机理图^[28]

Fig. 9 Synthesis schematic diagram of PDA-based modified $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ composite membrane (a); schematic diagram of unmodified $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ composite membrane (b) and PDA-based modified $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ composite membrane (c) piezoelectric pressure sensor^[28]

基质中的分散性,减少其薄膜界面孔两个组件之间的缺陷和裂缝,同时很大程度提高了该传感器的压电输出性能。该压力传感器是普通 $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ 传感器输出电压的 2 倍,并且对人体运动行为非常敏感,在人体运动监测和可穿戴电子设备领域展现了良好的应用前景,也为未来 PVDF 基柔性薄膜压电纳米传感器的研究发展提供了新的方法和途径。

4 柔性摩擦电纳米发电机

与 PENG 相比, TENG 具有高输出、高效率、低成本、结构设计简单、稳定性优异以及环境友好等优点。自问世以来,发展迅速,引起了学者们的广泛关注。研究表明, TENG 不仅可以作为能源,而且可作为自供电传感器应用于人体运动检测、医疗保健、基础设施监控和安全等领域^[29]。柔性 TENG 结构的多变使其具有多种集成方式,但是传统 TENG 存在杨氏模量比例失配、刚性金属电极与弹性聚合物之间不能较好结合等问题,严

重影响了其发展。因此,近年来柔性以及可塑性成为 TENG 的研究热点,目前相关研究主要以纤维或聚合物为原材料制备不同结构的柔性 TENG。

4.1 纤维基柔性 TENG

基于纤维的 TENG 改变了传统纳米发电机的刚性结构,将尺寸大幅度减小的同时又解决了其柔性差等问题,为实现柔性 TENG 可穿戴设备和自供电系统集成化的大规模发展奠定了基础。纸基材料本身由纤维构成,具有超软、可裁剪和低成本的特点。2018 年,韩国首尔汉阳大学 Wu 等^[30]利用纸张作为衬底制备了柔性摩擦纳米发电机(P-TENG)(图 10)。通过在纸张上涂覆一层银纳米线可以得到柔性电极,由该柔性电极所制得的 TENG 大小和形状均可以进行任意修改,且不影响其性能。该 TENG 具有一定生物相容性,又符合绿色无污染概念,可以放置在衣物口袋或者鞋里来收集人体运动机械能。该工作较好地展示了基于纸基材料的便携式 TENG 的潜力,向绿色能源技术迈进了一大步。

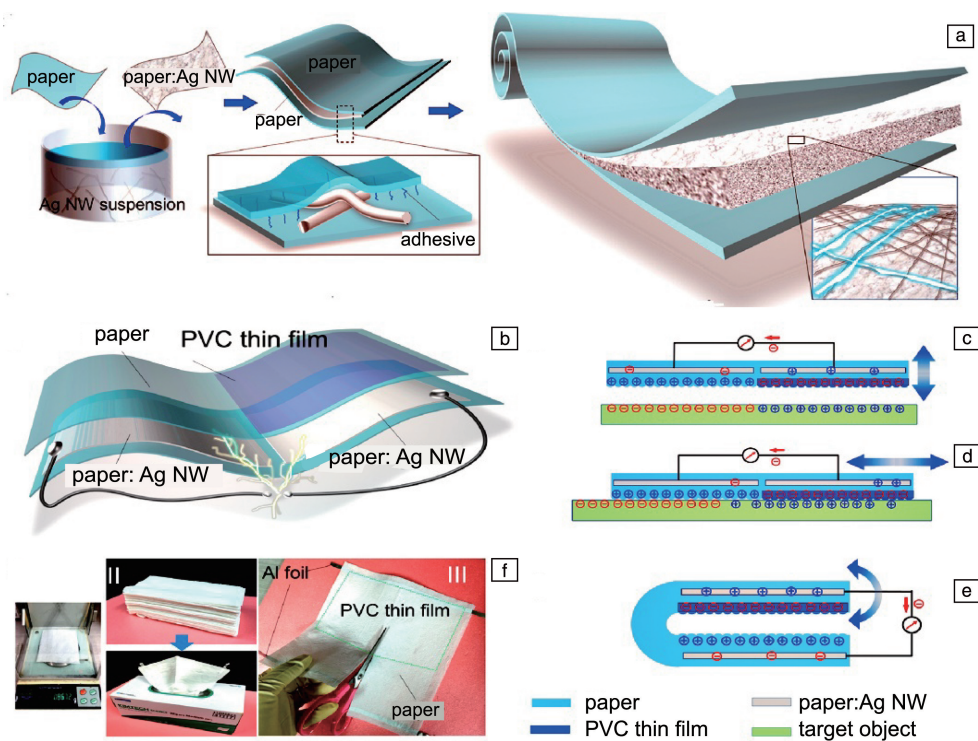


图 10 导电纸制备流程图(a); 纸基柔性摩擦电纳米发电机示意图(b); 纸基柔性摩擦电纳米发电机垂直接触分离(c)、侧向滑动(d)、自接触(e)操作模式示意图; 导电纸可切割性演示照片(f)^[30]

Fig. 10 Manufacturing process of conductive paper (a); schematic illustration of P-TENG (b); schematic illustration of P-TENG with vertical contact-separation (c), lateral-sliding (d) and self-contact operation (e) modes; image of cuttable P-TENG (f)^[30]

中国科学院北京纳米能源与系统研究所、美国佐治亚理工学院及台湾科技大学等机构科研人员^[31]在中国剪纸艺术的启发下制备出一种基于剪纸的自充电 PENG 超级电容系统(cut-paper-based self-charging power unit, PC-

SCPU),如图 11 所示。在该系统中, TENG 收集的机械能可持续给超级电容器充电,并且可驱动可穿戴式和便携式电子设备,如无线遥控、电子手表和温度传感器。2018 年,苏州大学 Zhou 等^[32]基于折纸技术制备了自充

电 TENG 系统。该系统在拉伸、折叠、扭曲和滚动等变形后性能可保持稳定, 因此其可以从身体运动时产生的变形中收集机械能, 并可利用超级电容储存电能, 同时持续地驱动便携式电子手表, 这展现了自充电系统作为持续电源在便携式电子设备领域的应用前景。

便携式/可穿戴的个人电子产品和智能安全系统正加速向透明、柔性薄膜电子设备方向发展, 尤其是显示类

器件。中国科学院北京纳米能源与系统研究所 Chen 等^[33]通过溅射的方法在氟化乙丙烯 (FEP) 薄膜上镀一层透明的钢锡氧化物 (indium tin oxides, ITO) 碳纤维薄膜进行复合, 制成充电柔性透明薄膜。该薄膜具有收集和储存运动的手指产生的机械能的能力。此外, 其产生的电信号能够识别人手的滑动过程, 因此可以实现在人体触摸显示屏和手套中的应用。

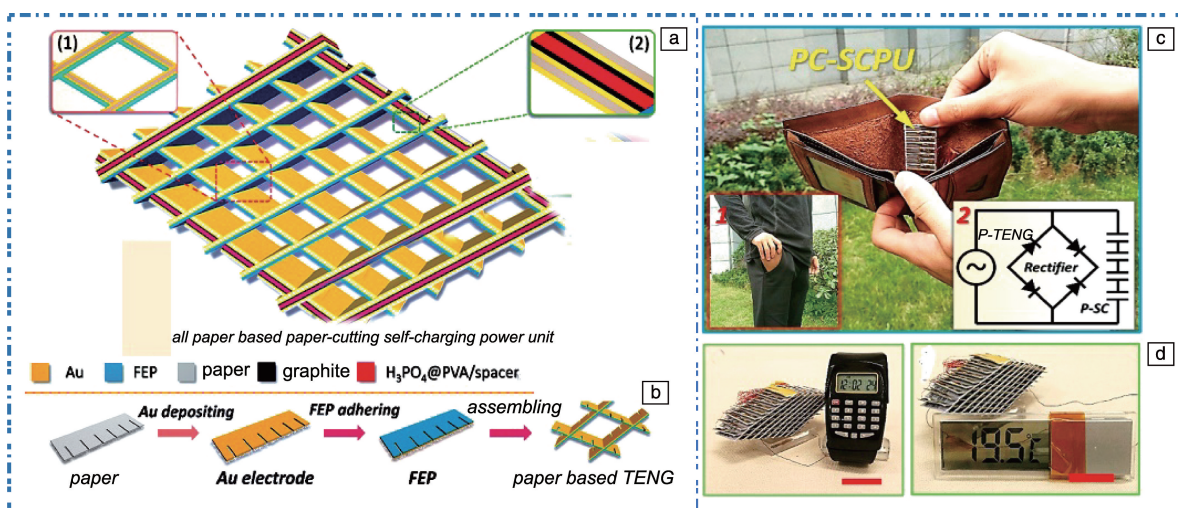


图 11 基于剪纸的自充电 PENG 超级电容系统结构示意图 (a); 基于剪纸的摩擦电纳米发电机制造过程 (b); 放置在钱包中的基于剪纸的自充电 PENG 超级电容系统的应用过程及原理 (c); 手动敲击基于剪纸的自充电 PENG 超级电容系统来驱动数字电子表和温度表的照片 (d)^[31]

Fig. 11 Structural scheme of the cut-paper-based self-charging power unit (PC-SCPU) (a); fabrication process of the P-TENG (b); process and principle of the practical application of a PC-SCPU placed in a wallet (c); images of digital electric watch and temperature meter driven by manually tapping the PC-SCPU (d)^[31]

此外, 有研究发现纤维基柔性 TENG 不仅可以实现可穿戴设备的自供电, 还可以构建一个基于自驱动压力传感器阵列的活动识别系统, 实时监测睡眠行为, 生成睡眠质量报告, 为健康评估和疾病诊断提供依据^[34, 35]。这种智能纤维基柔性 TENG 未来可以在触觉感知、远程无线医疗服务、紧急情况的自驱动报警系统和临床护理等领域发挥重要作用。

4.2 聚合物基柔性 TENG

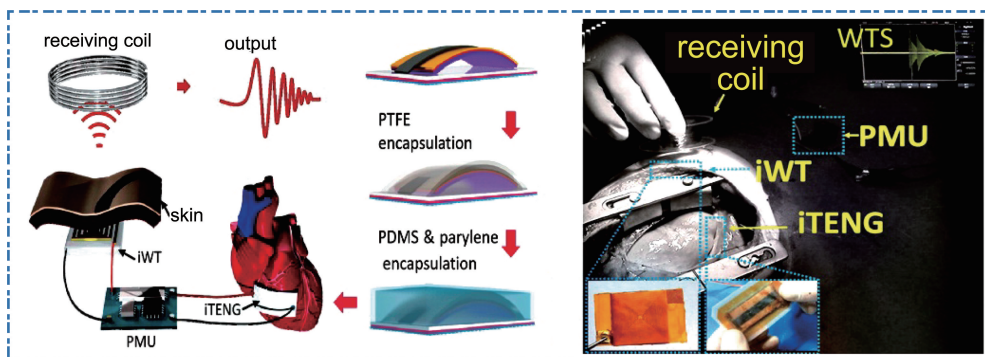
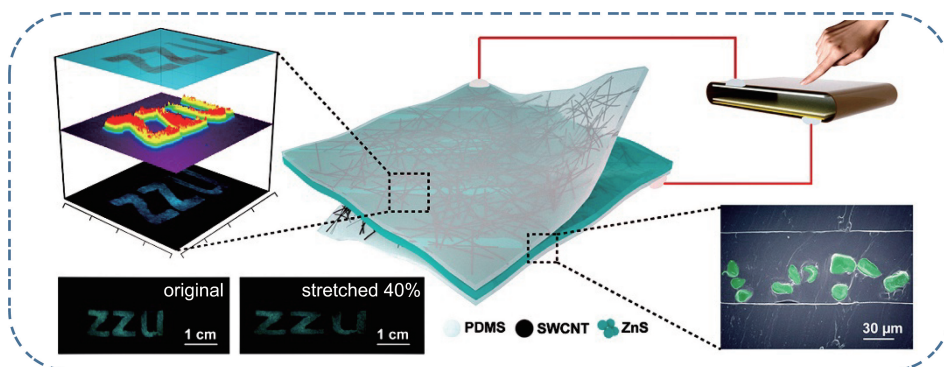
聚合物基复合材料具有极好的耐磨特性、高表面电荷密度以及较好的柔韧性、机械性能和易加工性能等优点, 被大量应用于柔性 TENG 的制造。在微型机电系统 (MEMS)、医疗监控设备及传感器等领域取得了较好的研究进展^[36, 37]。

2016 年, 中国科学院 Zheng 等^[38]利用聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 和 Al 设计制作出一种基于接触分离式结构的 TENG, 该器件表面采用聚合物 PDMS 作为封装材料 (图 12)。将制作完成的 TENG 置于体液环境中进行模拟检测, 其输出电压和电流分别为 60 V 和 12 μ A。将数据采集、处理和无线传输系统与该 TENG 结

合后, 通过收集动物心脏跳动所产生的能量来驱动电路, 成功实现了生物体心脏指标的无线监控。

2019 年, 郑州大学 Wang 等^[39]展示了一种由 TENG 驱动的可伸缩和高传输的自供电全系统电流发光 (a self-powered alternating current electroluminescence, ACEL) 传感器 (图 13)。该器件在 100 M Ω 的匹配负载下最大瞬时功率可达到 27 μ W, 在拉伸应变高达 100% 的准静态和动态变形下表现出明亮且持久的电致发光, 连续运行 1000 个周期后仍可保持其原始亮度的 98.4%, 在危险报警器方面已得到了应用。

2019 年, 中国科学院 Zhao 等^[40]制造出一种由垂直接触模式的 TENG 驱动的可拉伸透明交流电致发光器件, 其结构是由 2 个多壁碳纳米管 (SWCNTs)/PDMS 电机夹上弹性电致发光层组成的。该器件在各种准静态和动态变形过程中均保持恒定明亮的电致发光, 延伸率为 100%; 在 100 M Ω 的匹配负载下, 最大瞬时输出功率为 27 Ω W。该器件可以附着在任意曲面上, 在 HMI、软机器人和医疗监控安全方面具有较好的应用潜力, 推动了柔性 TENG 在上述领域的发展。

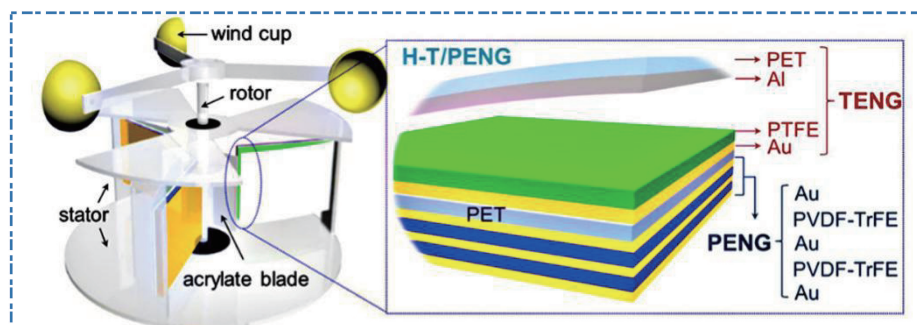
图 12 柔性摩擦纳米发电机心脏检测示意图^[38]Fig. 12 Schematic diagram of flexible triboelectric nanogenerator heart detection^[38]图 13 可拉伸且透明的自供电全系统电流发光设备结构^[40]Fig. 13 Structure of stretchable and transparent self-powered alternating current electroluminescence device^[40]

5 柔性复合纳米发电机

研究初期,两种类型纳米发电机大都单独使用和研究,独自工作时只能用于采集一定偏振频率宽度的能量,能量利用率和输出性能均受限。研究表明,通过两种类型纳米发电机的有效复合,可明显提高可穿戴能量采集器的整体输出性能,使纳米发电机在输出功率和机电转换效率上更有优势,同时适应环境的能力也更强,从而可以解决实际应用中较大功率电子器件的供电不足的问题^[41, 42]。

2018年,印度德里理工学院 Singh 等^[43]通过将 ZnO-

PVDF 纳米复合薄膜与 PTFE 薄膜耦合,研发了柔性复合纳米发电机 (piezoelectric triboelectric hybrid nanogenerator, PT-HNG)。实验结果表明该 PT-HNG 的最大瞬时输出功率可达 24.5 nW/cm^2 。该工作为提高纳米发电机能量采集效率和柔性复合纳米发电机发展提供了新的思路,展示了 PT-HNG 优秀的工作效率及作为能量收集器的广阔应用前景。2019年, Zhao 等^[44]通过将基于双压电晶片的 PENG 集成到 TENG 中构建了用于机械旋转能量收集的高效 PT-HNG (图 14)。该 PT-HNG 在 100 rpm 的低转速下输出电压 210 V, 电流 $395 \mu\text{A}$, 平均功率为 10.88 mW;

图 14 收集机械旋转能量的高效复合纳米发电机^[43]Fig. 14 Efficient piezoelectric triboelectric hybrid nanogenerator for collecting mechanical rotation energy^[43]

当放置在风速为 14 m/s 的环境时, 其输出电压和电流分别可达到 150 V 和 15 μA , 可同时驱动 50 个并联的商业 LED。

近期, 柔性复合纳米发电机在医疗方面也展示出较好的应用潜力, 高性能和高灵敏度的优点使其可与人体检查装置集合穿戴在人体的不同部位, 作为能量收集器的同时实时地监控人体健康。北京大学 Chen 等^[45]通过静电纺丝技术纺制出 PVDF 纳米纤维膜, 利用 TENG 和 PENG 耦合效应将两者复合制备了一种柔性薄膜结构的柔性复合纳米发电机。该器件能在连续变形后的接触分离中持续发生电荷转移, 产生电能。当由 4 Hz 频率下的外力触发时, TENG 部分的输出峰值电压、电流和功率密度可分别达到 183 V、1.96 μA 和 630 μW ; PENG 部分的输出峰值电压、电流和功率密度分别为 57.1 V、2.95 μA 和 0.85 μW 。当人体手指佩戴该器件时可实时监测人体生理呼吸和动脉脉搏等信号。

由于 PVDF 聚合物本身除了具有良好压电性能外还有较好的热释电性能, 2018 年, 中国科学院 Zheng 等^[46]利用 PVDF 薄膜设计了一种混合式纳米发电机。在制备

柔性复合纳米发电机时将其与热电纳米发电机进行整合, 集 3 种发电机优势, 可同时或独立地收集来自水蒸气的热能和从底部吹来的间歇性风的机械能。该装置利用热释电效应和压电效应可分别获取温度变化带来的热能和材料弯曲产生的扭转应变能。此外, 在间歇风驱动下, 顶层 FEP 膜与铜电极不断地接触分离, 通过摩擦带电与静电感应耦合, 使得该混合纳米发电机可以获得周期性交流电输出。相比于 TENG 或者压电-摩擦电复合纳米发电机 (PPENG), 该压电-摩擦电-热释电混合器件具有更好的充电性能, 充电速率提高了近 3 倍, 当风速达到 18 m/s 时, 输出功率高达 5 mW。该高性能装置已被应用于面罩中, 推动了柔性复合纳米发电机在可穿戴防护领域的应用发展(图 15)。

综上所述, 柔性复合式振动能量收集器集成度高、环境适应性强、工作效率高、可采集多种形式能量, 并可持续为微型电子和可穿戴器件供电。但其在结构尺寸微型化设计、能量转换器稳定性提高及复合电能储存电路统一管理等方面仍需要进行大量研究。

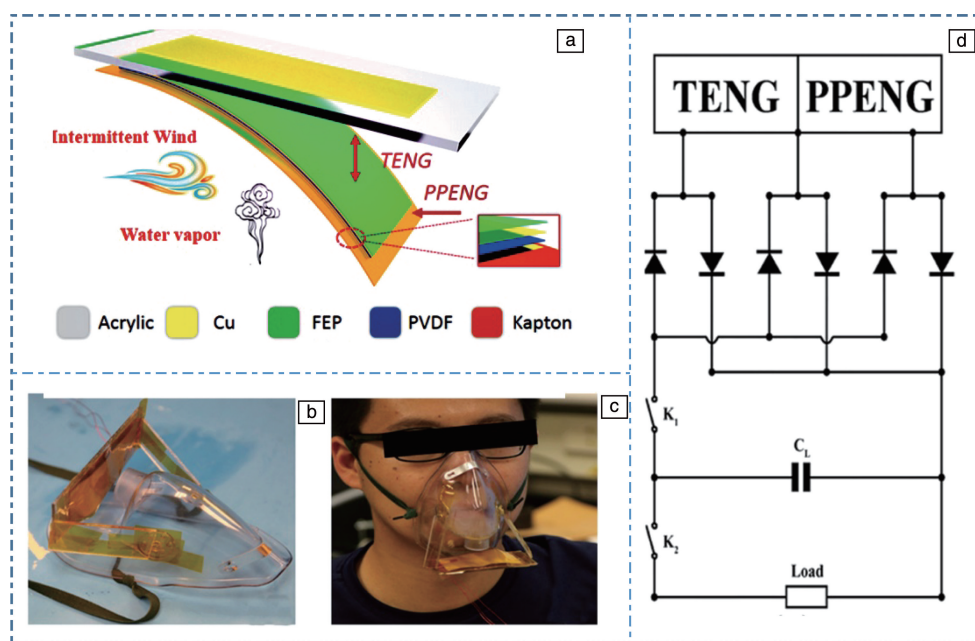


图 15 混合纳米发电机结构示意图(a), 集成混合纳米发电机的面罩(b), 佩戴图 15b 中装置的演示照片(c), 混合 TENG 和压电-摩擦电复合纳米发电机输出的电路图(d)^[46]

Fig. 15 Structure schematic diagram of the hybrid nanogenerator (a), image of the mask integrated hybrid nanogenerator (b), image of wearing the device in Fig. 15b (c), output circuit diagram of hybrid TENG and piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerator (d)^[46]

6 结 语

本文总结了以柔性材料为基础制备的 3 种柔性纳米发电机及其器件。简述了其相应制备方法、结构类型及开发应用的最新领域。未来, 柔性纳米发电机的

相关研究将更密切地对接柔性智能可穿戴领域及自供电医疗设备的需求, 通过材料改性、化学掺杂及材料复合等方法提高柔性纳米发电机的稳定输出、柔性和可穿戴性, 为微型自供电可穿戴电子设备发展提供材料支撑。

参考文献 References

- [1] HARRIS K, ELIAS A, CHUNG H J. *Journal of Materials Science*[J], 2016, 51(6): 2771–2805.
- [2] XIANG Z, YEN S C, SHESHADRI S, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(22): 4472–4479.
- [3] WANG Z L. *Nano Energy*[J], 2018, 54: 477–483.
- [4] DONG K, DENG J, DING W, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2018, 8(23): 180114.
- [5] LI Q, ZHANG L N, TAO X M, *et al.* *Advanced Healthcare Materials* [J], 2017, 6(12): 1601371.
- [6] CHEN J, ZHU G, YANG J, *et al.* *ACS Nano*[J], 2015, 9(1): 105–116.
- [7] WANG Z L, LIN L, DOMMER M. *Nano Energy* [J], 2012, 1: 356–371.
- [8] WANG Z L, LIN L, WANG S H, *et al.* *Nano Energy*[J], 2015, 11: 436–462.
- [9] ZHAO Q L, HE G P, DI J J, *et al.* *ACS Applied Materials Interfaces* [J], 2017, 9(29): 24696–24703.
- [10] WANG S, MA B, DENG J, *et al.* *Microsystem Technologies* [J], 2015, 21(5): 1053–1059.
- [11] HWANG G T, YANG J, YANG S H, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(10): 1500051.
- [12] WANG D, YUAN G, HAO G, *et al.* *Nano Energy* [J], 2018, 43: 351–358.
- [13] 韩冰. 柔性可拉伸压电纳米发电机的制造及其研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2019.
- HAN B. Fabrication and Research of Flexible Tensile Piezoelectric Nanogenerator [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2019.
- [14] WANG Z L, SONG J H. *Science*[J], 2006, 312(5771): 242–246.
- [15] LEE J H, LEE K Y, KUMAR B, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2013, 6(1): 169–175.
- [16] ZHANG G, LIAO Q, MA M, *et al.* *Nano Energy*[J], 2018, 52: 501–509.
- [17] DENG W, YANG T, JIN L, *et al.* *Nano Energy*[J], 2019, 55: 516–525.
- [18] YAQOOB U, UDDIN A I, CHUNG G S. *Applied Surface Science*[J], 2017, 405: 420–426.
- [19] YAN J, JEONG Y G. *Composites Science Technology*[J], 2017, 144: 1–10.
- [20] SHIN S H, CHOI S Y, LEE M H, *et al.* *ACS Applied Materials Interfaces*[J], 2017, 9(47): 41099–41103.
- [21] YAN J, JEONG Y G. *ACS Applied Materials Interfaces*[J], 2016, 8(24): 15700–15709.
- [22] ZHANG M, GAO T, WANG J, *et al.* *Nano Energy* [J], 2015, 13: 298–305.
- [23] ZHANG G, LIAO Q, ZHANG Z, *et al.* *Advanced Science*[J], 2016, 3(2): 1500257.
- [24] SHI K, HUANG X, SUN B, *et al.* *Nano Energy*[J], 2019, 57: 450–458.
- [25] PRASAD G, SATHIYANATHAN P, PRABU A A, *et al.* *Macromolecular Research*[J], 2017, 25(10): 981–988.
- [26] GUO W Z, TAN C X, SHI K M, *et al.* *Nanoscale*[J], 2018, 10: 17751–17760.
- [27] 黄涛. 聚偏氟乙烯静电纺纳米发电机的制备、性能及应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- HUANG T. The Preparation, Performance and Application of Electrospun PVDF Based Nanogenerators [D]. Shanghai: Dong Hua University, 2017.
- [28] YANG Y, PAN H, XIE G, *et al.* *Sensors Actuators A: Physical*[J], 2020, 301: 111789.
- [29] WANG Z L. *Materials Today*[J], 2017, 20(2): 74–82.
- [30] WU C X, KIMA T W, SUNG S Y, *et al.* *Nano Energy*[J], 2018, 44: 279–287.
- [31] GUO H Y, YE M H, WEN Z, *et al.* *ACS Nano*[J], 2017, 11(5): 4475–4482.
- [32] ZHOU C J, YANG Y Q, SUN N, *et al.* *Nano Research*[J], 2018, 11: 4313–4322.
- [33] CHEN S W, CAO X, WANG N, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2017, 7(1): 1601255.
- [34] LIN Z, YANG J, LI X, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(1): 1704112.
- [35] PU X, LI L, LIU M, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(1): 98–105.
- [36] CAO X, JIE Y, WANG N, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2016, 6(23): 1600665.
- [37] LIU S Y, LI Y Y, GUO W, *et al.* *Nano Energy* [J], 2019, 65: 104005.
- [38] ZHENG Q, ZHANG H, SHI B, *et al.* *ACS Nano*[J], 2016, 10(7): 6510–6518.
- [39] WANG X, SUN J, DONG L, *et al.* *Nano Energy*[J], 2019, 58: 410–418.
- [40] ZHAO G, ZHANG Y, SHI N, *et al.* *Nano Energy* [J], 2019, 59: 302–310.
- [41] ZHANG K, WANG S, YANG Y. *Advanced Energy Materials* [J], 2017, 7(6): 1601852.
- [42] GUO H, WEN Z, ZI Y, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2016, 6(6): 1501593.
- [43] SINGH H H, KHARE N. *Nano Energy*[J], 2018, 51: 216–222.
- [44] ZHAO C L, ZHANG Q, ZHENG W L, *et al.* *Nano Energy*[J], 2019, 57: 440–449.
- [45] CHEN X, SONG Y, SU Z, *et al.* *Nano Energy*[J], 2017, 38: 43–50.
- [46] ZHENG H, ZI Y, HE X, *et al.* *ACS Applied Materials Interfaces*[J], 2018, 10(17): 14708–14715.

(编辑 费蒙飞)