

中文核心期刊

中国科技论文统计源期刊

中国科学引文数据库源期刊

SCOPUS数据库源期刊

中国材料研究学会会刊

中国材料进展

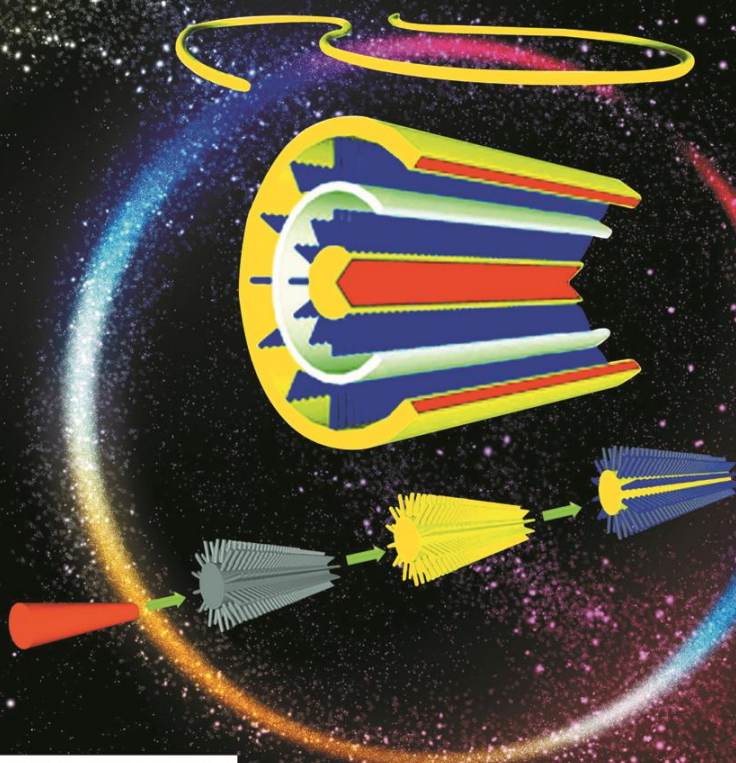


MATERIALS CHINA

2
2016

CN 61—1473/TG
ISSN 1674—3962
Vol.35 No.2

基于可穿戴的新型材料专栏
青年园地



ISSN 1674-3962



9 771674 396089

西北有色金属研究院
中国材料研究学会
化学工业出版社

主办
出版



中国材料进展

ZHONGGUO CAILIAO JINZHAN

第35卷总第410期 2016年第2期 (月刊)

目录

基于可穿戴的新型材料专栏

- 纤维状超级电容器的发展现状 刘连梅, 翁 巍, 彭慧胜, 丁 辛 (81)
- 可穿戴摩擦纳米发电机的研究进展 郭隐森, 张青红, 李耀刚, 王宏志 (91)
- 柔性有机发光二极管材料与器件研究进展 李 琛, 黄根茂, 段 炼, 邱 勇 (101)
- 柔性微流体电子: 材料、工艺与器件 尹周平, 吴志刚, 黄永安 (108)
- 基于碳纤维的柔性超级电容器 麻伍军, 陈少华, 朱美芳 (118)

青年园地

- 反应熔体渗透法制备C/C-SiC复合材料的微观结构及抗氧化性能 刘 跃, 付前刚, 李贺军, 李关美 (128)
- 连续梯度金属多孔材料的研究 汪强兵, 汤慧萍, 杨保军 (136)

综合评述

- 高强度低合金钢 (HSLA) 的研究进展 张中武 (141)

研究论文

- $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 陶瓷介电性能的研究 郑占申, 侯潇宇, 李远亮, 何盼盼 (152)

热点追踪

- 对比人类基因 探秘材料基因
——人类基因组计划对材料基因组计划的启发 李楠楠, 沈一算, 臧 亮, 闫宗楷, 向 勇 (156)

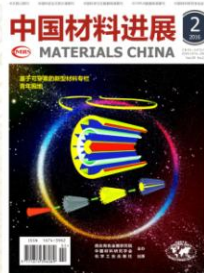
重点实验室进展

- 穿戴新材料 编织大未来
——东华大学纤维材料改性国家重点实验室 (157)

综合报道

- 兰州化物所纳米多孔结构光阳极材料研究获系列进展 (107)
- 《“纳米科技”重点专项2016年度项目申报指南》摘编 (151)

期刊基本参数: CN61-1473/TG*1982*M*A4*80*ZH*P* ¥ 20.00*2000*10*2016-02



主办单位: 西北有色金属研究院
中国材料研究学会
协办单位: 中国工程院化工、冶金与材料工程学部

编辑: 《中国材料进展》杂志社
地址: 陕西省西安市未央路96号
邮编: 710016
网址: <http://www.mat-china.com>

主 编: 周 廉
副主编: 刘建章 (常务) 韩雅芳
左家和
社 长: 杜明煊
副社长: 贾豫冬 闫 果
编辑部主任: 王 方
编 辑: 惠 琼 盖少飞 朱宏康
本期责任编辑: 惠 琼
电 话: 029-86226599
E-mail: rml@c-nin.com

北京办事处: 翁 端 张增志
陆 辛 窦 臻
电 话: 010-58768037
E-mail: materialschina@163.com

广告发行部: 高 虹
电 话: 029-86226599
传 真: 029-86282362

出 版: 化学工业出版社
印 刷: 西安创维印务有限公司

国内发行: 陕西省邮政报刊发行局
邮发代号: 52-281
国外发行: 中国国际图书贸易总公司
发行代号: M2980
国内统一刊号: CN 61-1473/TG
国际标准刊号: ISSN 1674-3962
广告经营许可证: 6100004000126

国内定价: 20元/册
国际定价: 120美元/年



特约专栏

可穿戴摩擦纳米发电机的研究进展

郭隐犇¹, 张青红², 李耀刚², 王宏志¹

(1. 东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

(2. 东华大学材料科学与工程学院 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620)

摘 要: 近年来, 随着一系列柔性可穿戴器件概念的提出及产品的应用, 如何为器件提供更加安全、方便、持续的能源成为一个亟需解决的问题。自 2012 年摩擦纳米发电机 (Triboelectric Nanogenerator, TENG) 被首次报导以来, 由于其具有质量轻、安全性高、清洁环保及可持续性等一系列优点, 正在成为人们关注的焦点。TENG 能够利用摩擦起电及静电感应原理将机械能转化为电能, 利用这一特点, 人们可以将行走、打字甚至呼吸、眨眼、心跳等机械能转化为电能, 继而为可穿戴器件持续稳定地供电。但是, TENG 也存在着能量转化效率较低、输出功率不够高、脉冲式的电信号不够稳定等不足, 这也成为 TENG 在实际应用中亟待解决的重大难题。从材料种类、结构形貌以及混合器件 3 方面, 综述了近几年为提高 TENG 输出功率、稳定性等而进行的研究进展, 详细分析了不同因素对器件性能的影响。

关键词: 柔性可穿戴器件; 摩擦纳米发电机; 输出功率; 混合器件; 机械能

中图分类号: TM31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)02-0091-10

Progress of the Research on Wearable Triboelectric Nanogenerator

GUO Yinben¹, ZHANG Qinghong², LI Yaogang², WANG Hongzhi¹

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

(2. Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Recent years, with the emergence and application of a series of conceptions and products of wearable electronics, it has become an urgent issue to power electronics in a safe, convenient and sustainable way. Since firstly reported in 2012, triboelectric nanogenerator (TENG) has been widely explored because of its light weight, high out-put performance, clean, sustainability, etc. The function of harvesting and transforming mechanical energy to electricity makes TENG a promising energy resource to power wearable electronic devices by turning walking, typing, even breathing and blinking to electricity. However, the disadvantages of TENG are obvious; quite low conversion, low out-put performance and impulsive out-put voltage. All these shortcomings lead to a great challenge for the application of TENG. Therefore, to improve the out-put power density of TENG has become the key factor for its application in supporting wearable electronic devices. This paper focuses on the developments of the out-put performance and stability of TENG in recent years from three aspects: ①different kinds of materials; ②structure and morphology of materials; ③hybrid nanogenerators. The influence of different factors has been analyzed in details in this paper.

Key words: flexible wearable electronics; triboelectric nanogenerator; out-put performance; hybrid nanogenerators; mechanical energy.

收稿日期: 2015-06-23

基金项目: 国家自然科学基金(51172042); 高等学校学科创新引智计划(111-2-04); 高等学校博士学科点专项科研基金(20110075130001); 教育部创新团队发展计划(IRT1221); 中央高校基本科研业务费; 上海市科委项目(13JC1400200); 上海市自然科学基金(15ZR1401200); 上海高校特聘教授(东方学者)岗位计划

第一作者: 郭隐犇, 女, 1990 年生, 博士研究生

通讯作者: 王宏志, 男, 1970 年生, 教授, 博士生导师, Email: wanghz@dhu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.02.02

1 前 言

随着谷歌眼镜、苹果手表、智能手环等一系列可穿戴产品的问世, 人们对可穿戴器件展现了越来越浓厚的兴趣, 越来越多的电子产品和功能性器件被应用到可穿戴领域。但是这些多功能电子产品的大量集成在给人们生活、工作、学习、医疗等带来极大便利的同时, 也使

得产品能源供应问题变得更加突出。尽管可穿戴器件的能耗并不大,但是其工作的持续性为供能带来了严峻的挑战,大部分的可穿戴设备的续航时间都很难满足使用者的要求,例如,谷歌眼镜的续航时间不到 10 个小时,苹果手表的续航时间也只有十几个小时,虽然手环类的器件续航时间相对较长,却也只有 3~5 天。此外,由于设备的“可穿戴”特性,更使得其对能源供应器件的安全性、使用寿命、污染性以及舒适性等提出了更为严苛的要求^[1~8]。因此,如何为可穿戴器件提供持续有效、绿色环保的电源成为研究热点。

人类的生活环境中存在着各种形式的能量,如太阳能、热能、机械能、生物能等等,这些能量持续地产生但却一直未被充分利用,如何将这能量有效收集加以利用引起了越来越多研究者的兴趣^[9~13]。现有的研究已经可以通过光电转化、热电效应、压电原理、摩擦发电原理以及生化原理等技术将人类身边的这些能量转化为电能^[14~17]。其中,来自人体本身的机械能持续性强,可利用范围广,包括行走、跑步、打字、触摸手机屏幕甚至眨眼,呼吸等活动方式(图 1^[18]),都可以成为能量的来源。然而,利用压电原理将机械能转化为电能的研究虽然已经较为深入,但是压电纳米发电机的功率一般在 μW 、 nW 级别,难以满足一般电子器件的需要,并且具有压电性能的材料种类较为有限,导致其应用范围较窄^[19~22]。

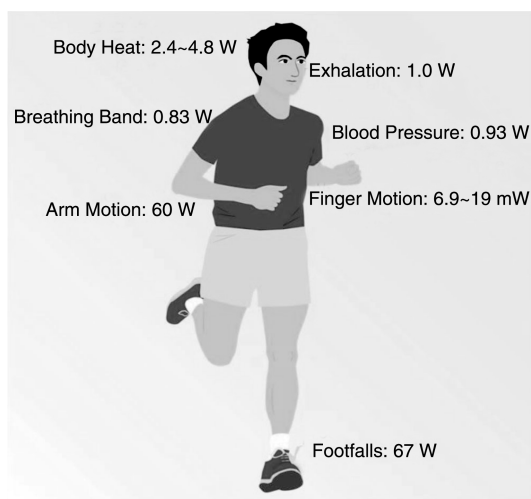


图 1 人类日常活动所释放的能量^[18]

Fig. 1 Available power for everyday bodily activities of human beings^[18]

2012 年,王中林课题组首次报导了一种基于摩擦起电原理的摩擦纳米发电机(Triboelectric Nanogenerator,

TENG)^[23]。摩擦起电是指两种不同物体在接触-分开的过程中,会带上等量却符号相反的电荷。TENG 则利用摩擦起电以及静电感应原理,将物体摩擦时所带的电荷及时导出至外电路,从而将机械能转化为电能^[24~29]。TENG 输出电压高、绿色环保、安全性好、体积质量小、成本低,这些优点都使其具有成为可穿戴电源很大的潜力,^[30~35]。尽管相对于其他形式的转能器件,摩擦纳米发电机的输出功率已经较高,但是其电压高、电流小的特点仍限制了其直接给传统的电子器件供能的应用。所以,提高 TENG 的输出功率成为其真正付诸实际应用的关键。本文将主要从材料种类选择,材料的形貌结构设计及多功能集成混合器件的使用 3 个方面来综述提高 TENG 输出功率的研究进展。

2 材料的种类

组成 TENG 的材料分为摩擦材料和电极材料^[36]。电极材料通常选择金属箔^[37],金属颗粒^[38]等,也有研究使用氧化铟锡导电玻璃(ITO)以及石墨烯等其他导电材料^[29,39~40]。摩擦材料的选择范围非常广泛,无论是金属、聚合物、氧化物、甚至人的头发、皮肤,几乎我们所知的所有材料都有摩擦起电效应,这大大拓展了 TENG 的应用范围。虽然摩擦起电效应的机制还未完全清楚,但早在 1757 年,Wilcke 发表了首个不同材料的摩擦序列,序列中按照不同材料接触时表面易失电子(正)与易得电子(负)的特性排列出材料的相对顺序^[41~42]。表 1 列出了部分常用材料的得失电子顺序(由正到负)^[28]。两种材料在序列中相对距离越远则其接触时所带电荷会越多。所以,处于摩擦序列两端的材料使用的频率较高,如负电荷端的聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)、聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)、聚偏氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)以及处于正电荷端的聚酰胺(Polyamide, PA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene Glycol Terephthalate, PET)等。

3 材料形貌结构设计

摩擦起电效应不仅取决于材料的种类,还与材料的表面形貌与结构有关。因此可以通过对材料形貌及结构的设计,达到提高表面电荷密度以及增大摩擦接触面积的目的^[43~45]。随着微米/纳米科技的发展,大量的研究将不同的微米/纳米结构引入摩擦材料的结构设计中,以达到提高输出功率的目的,下面对几种常见且重要的微纳结构设计进行简单介绍。

表1 常见材料的摩擦序列, 由易失电子(正)到易得电子(负)^[28]Table 1 Triboelectric series for some common materials following a tendency to easily lose electrons (positive) and to gain electrons (negative)^[28]

Polyformaldehyde 1.3-1.4 (Continued)	
Etylcellulose	Polyester (Dacron)
Polyamide 11	Polyisobutylene
Polyamide 6-6	Polyurethane flexible sponge
Melanime formol	Polyethylene Terephthalate
Wool, knitted	Polyvinyl butyral
Silk, woven	Polychlorobutadiene
Aluminum	Natural rubber
paper	Polyacrilonitrile
Cotton, woven	Acrylonitrile-vinyl chloride
Steel	Polybisphenol carbonate
Wood	Polychoroether
Hard rubber	Polyvinylidene chloride (Saran)
Nickel, copper	Polystyrene
Suifur	Polyethylene
Brass, silver	Polypropylene
Acetate, Rayon	Polyimide (Kapton)
Polymethyl methacrylate (Lucite)	Polyvinyl Chloride (PVC)
Polyvinyl alcohol	Polydimethylsiloxane (PDMS)
(Continued)	Polytetrafluoroethylene (Teflon)
Aniline-formol resin	Polyvinyl alcohol
Polyformaldehyde 1.3-1.4	Polyester (Dacron) (PET)
Etylcellulose	Polyisobutylene
Polyamide 11	Polyurethane flexible sponge
Polyamide 6-6	Polyethylene terephthalate
Melanime formol	Polyvinyl butyral
Wool, knitted	Formo-phenolique, hardened
Silk, woven	Polychlorobutadiene
Polyethylene glycol succinate	Butadiene-acrylonitrile copolymer
Cellulose	Nature rubber
Cellulose acetate	Polyacrilonitrile
Polyethylene glycol adipate	Acrylonitrile-vinyl chloride
Polydiallyl phthalate	Polybisphenol carbonate
Cellulose (regenerated) sponge	Polychoroether
Cotton, woven	Polyvinylidene chloride (Saran)
Polyurethane elastomer	Poly(2,6-dimethyl polyphenyleneoxide)
Styrene-acrylonitrile copolymer	Polystyrene
Styrene-butadiene copolymer	Polyethylene
Wood	Polypropylene
Hard rubber	Polydiphenyl ropane carbonate
Acetate, Rayon	Polyimide (Kapton)
Polymethyl methacrylate (Lucite)	Polyethylene terephthalate
Polyvinyl alcohol	Polyvinyl Chloride (PVC)
(Continued)	Polytrifluorochloroethylene
	Polytetrafluoroethylene (Teflon)

3.1 纳米线/棒阵列

在材料表面生长纳米线/纳米棒阵列能够极大地提高材料比表面积, 因此被广泛应用于催化、传感、储能、能量转化等各个领域^[46-48]。利用这一特性, 不同的微纳米线/棒阵列也被用来对传统摩擦起电材料进行改性, 下面介绍 TENG 研究中常用的两种表面纳米线/纳米棒阵列的制备方法。

3.1.1 氧化物纳米线/棒阵列

在基底表面通过反应生长氧化物纳米线/棒阵列的方法已较为成熟, 很多研究已经能够通过控制反应条件达到调控纳米线/棒的形貌的目的。Lin 等^[49]在钛箔表面生长了平均粒径约为 67.2 nm、厚度为 4.2 μm 的氧化钛纳米线阵列(图 2a)。利用氧化钛对儿茶素的选择性制备了自供能的纳米传感器, 而纳米线阵列较大的比表面积使器件的输出电压及短路电流分别提高了 395% 和 190%, 且传感器的选择性也极大提升。Yeong 等^[50]在 ITO/PET 上生长了垂直于基底的氧化锌纳米棒阵列(图 2b), 并利用氧化锌纳米棒阵列对入射光的增透性制备了透明的 TENG 器件, 其开路电压与短路电流也分别达到了 5.34 V 和 181.4 nA, 其透光性与输出性能均有所提升。

以上这些直接利用氧化物纳米线/棒阵列作为摩擦材料的器件虽然输出电压及电流都得到了一定的提高, 但是由于氧化物本身的摩擦性能不好, 使得整个器件并不具有很高的输出功率, 其主要目的还是利用无机物的一些特性例如光催化性能、高透过性能等, 制备多功能集成的 TENG 器件。因此, 一些研究者进而利用无机物纳米阵列作为模板, 在其上涂覆高分子或金属导电材料来提高 TENG 的输出性能。

例如, Yang 等^[51]在氧化锌纳米棒阵列上沉积一层铜膜(图 2f), 使电极铜与 PDMS 接触更加充分, 所得器件开路电压达到 101 V, 短路电流高达 55.7 μA, 能量密度峰值达 252.3 mW/m²。Seung 等^[52]则在平均直径为 100 nm, 长度为 1 μm 的氧化锌纳米棒阵列表面沉积一层 PDMS, 形成具有纳米突起的 PDMS 薄膜, 这种纳米结构的 PDMS 膜使器件的开路电压和短路电流分别达到了 120 V 和 65 μA, 可独立驱动 LED, LCD 和遥控车钥匙。

在材料表面修饰纳米线/棒阵列的方法, 虽然能够极大地提高器件的性能, 但是也存在着不足之处: 表面修饰的这些纳米线/棒自身的柔性或延展性、以及其与基体间存在的界面问题会导致器件耐磨性差, 从而影响器件的稳定性。而 TENG 在使用过程中会经历反复的垂直或水平方向上的力, 所以提高器件的耐磨性很有必要。

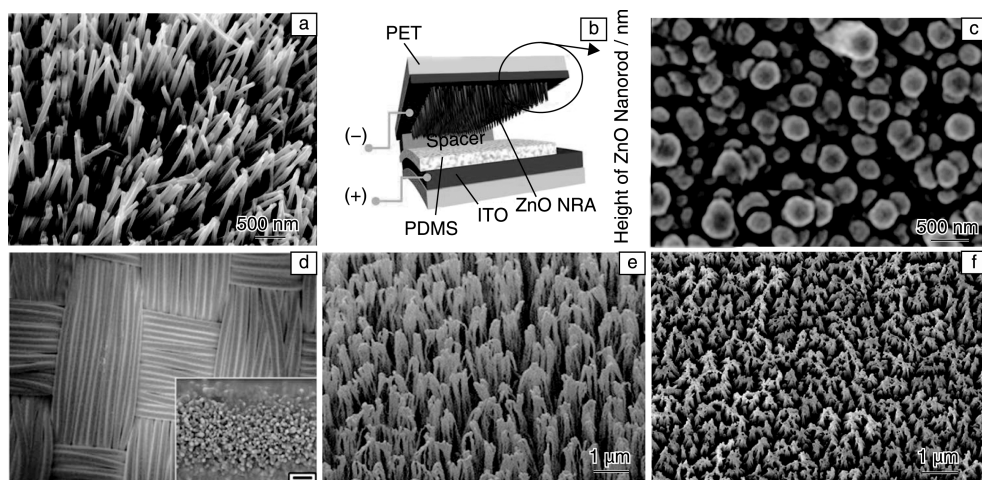


图 2 Ti 箔上氧化钛纳米线阵列的 SEM 照片(a)^[49]; 基于 PDMS 的 TENG, 其一端电极 ITO/PET 上垂直排列 ZnO 纳米棒阵列的示意图(b)^[50]; Cu 膜包覆氧化锌纳米阵列的 SEM 照片(c)^[51]; 纳米图样 PDMS 的织物 FE-SEM 照片, 小图为 ZnO 为模板的纳米图样 PDMS 的高倍照片(d)^[52]; FEP 表面纳米棒阵列结构的 SEM 照片(e)^[55]; PTFE 表面刻蚀的纳米线 SEM 照片(f)^[56]

Fig. 2 SEM images of the Ti foil covered with TNW array (a)^[49]; schematic diagram of the PDMS-based triboelectric nanogenerator with vertically-aligned ZnO NRs on ITO/PET as a top electrode (b)^[50]; electron microscopy SEM image of Cu film coated ZnO nanowire arrays (c)^[51]; FE-SEM images of the bottom textile with nanopatterned PDMS, inset is a high-resolution image clearly showing the ZnO NR-templated PDMS nanopatterns (d)^[52]; SEM image of nanorod structure on the FEP surface (e)^[55]; SEM image of surface-etched PTFE nanowires (f)^[56]

3.1.2 高分子纳米线/棒阵列

电感耦合等离子体(ICP)反应离子刻蚀, 是利用等离子体与被刻蚀材料发生反应, 从而达到去除部分被刻蚀材料的目的^[53]。采用此种方法来处理高分子薄膜的表面, 在得到纳米线/棒阵列的同时避免了阵列与基底的界面问题, 器件的耐磨性大大提升。王中林课题组^[54-55]采用 ICP 刻蚀法将高分子膜表面刻蚀出纳米线阵列, 这种柔性的纳米线阵列可以弯曲, 来适应对面材料表面形貌, 使两个摩擦面的接触更为紧密, 从而增大了有效的摩擦面积, 提高输出功率。ICP 刻蚀法具有各向异性、刻蚀精度高、重复性和均匀性好、污染小等特点, 已经被广泛应用于各种 TENG 器件中。如 Xie 等^[37]利用此种方法, 制备了光栅结构的 TENG, 其能量转化效率高达 85%。Yang 等^[56]采用相同方法制备了高透明, 质量轻的 PTFE 薄膜材料, 将其应用于低噪音、高精度、生物相容且可稳定自供能的生物传感器件。

秦勇课题组^[57]对 ICP 刻蚀法进行了细致的研究, 通过改变高分子薄膜在法拉第笼中放置的角度, 制备了与基底倾斜角度及长度均可控的纳米线阵列, 并对不同角度对 TENG 器件输出功率的影响进行了研究。倾斜的有机物纳米线阵列薄膜比垂直的阵列性能更好, 开路电压、

短路电流及感应电荷分别提高了 73%, 150% 和 98%。

3.2 多级微纳结构

软印刷法实质是一种复印过程, 即将液体或柔软的固体材料涂覆于已经做好图样的模板之上, 通过软材料的固化过程, 模板上的图样将会转移到已固化的软材料表面, 再将已固化的软材料从模板上剥离, 得到了带有相同图样的材料。由于模板性质稳定, 软印刷法具有易于批量生产、操作简单、成本低廉等诸多优点。因此, 很多研究将此方法引入 TENG 器件的制备中, 获得了具有微米或纳米图样阵列的粗糙表面, 极大的提升了 TENG 的输出效率^[58-61]。在此基础上, 张海霞课题组^[12]将软印刷法与等离子刻蚀方法相结合, 在原有的微米图样上进一步刻蚀出纳米级结构, 获得了具有多级微米/纳米结构表面的 PDMS(图 3), 并将其应用于 TENG 器件。他们将这种多级结构膜与平整的 PDMS 膜以及仅有微米结构或纳米结构的膜所组成的 TENG 进行了比较, 多级结构比平整膜的开路电压及短路电流分别提高了 61.4% 和 118%, 且略高于单纯的微米或纳米结构。其输出电压峰值, 电流密度和功率体积密度分别高达 465 V, 13.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 53.4 mW/cm^3 , 可点亮 5 个 LED, 直接为植入式神经修复的 3-D 微电极阵列供电。

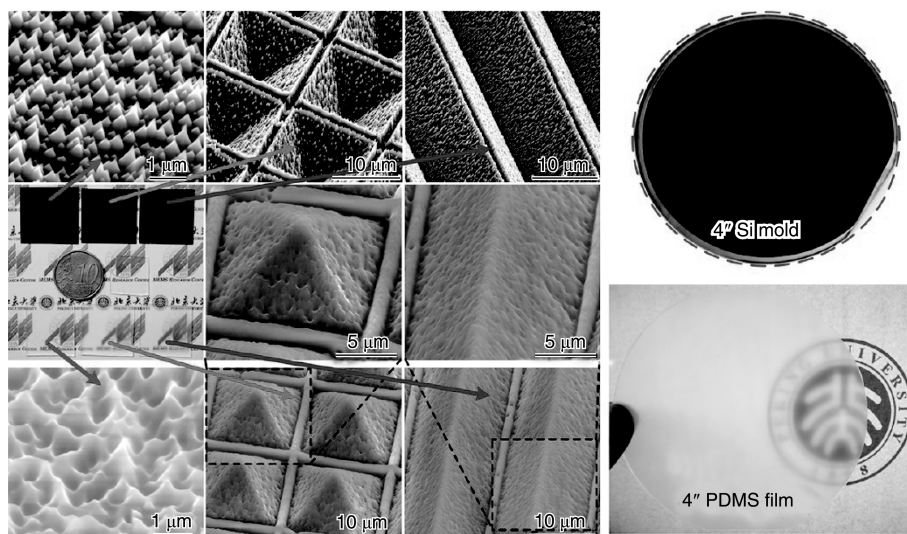


图3 微米/纳米多级结构PDMS膜与其模板的表面照片及SEM照片^[12]

Fig. 3 Photos and SEM images of surface-micro/nanostructured PDMS membranes and their replica molds^[12]

3.3 纳米纤维结构

为了得到比表面积大的高分子膜,本课题组采用了静电纺丝法制备聚偏氟乙烯(PVDF)的纤维膜。静电纺丝是将聚合物溶液或熔体在强电场中进行喷射纺丝。在电场作用下,针头处的液滴会由球形变为圆锥形,并从圆锥尖端延展得到纤维细丝,这种方式可以制备出纳米级直径的聚合物细丝。作者课题组通过控制静电纺丝过程中的湿度分别制备了表面光滑和表面有纳米结构的PVDF纤维膜,将纤维膜放置在两层导电织物中间构成三明治结构,制备了一种基于TENG的鞋垫(如图4),用来收集并转化人体走路的机械能^[62]。这种鞋垫能够输出210 V的开路电压,2.1 mW的瞬时功率,45 μ A的短路电流,可以直接点亮241只商用LED。更值得注意的是,这种静电纺膜除了具有极佳的输出功率,其多孔结构还具有较好的透气效果,并且还有较高的耐磨性,成本低,非常符合对穿戴器件的要求。

Zhen等^[63]也采用静电纺丝的方法分别制备了处于摩擦序列两端的聚偏氟乙烯(PVDF)与聚酰胺(PA)的纤维膜,两种纤维膜摩擦产生了高达1 163 V和11.5 mA \cdot cm⁻²的开路电压与短路电流,功率密度峰值达26.6 W \cdot m⁻²。但是,静电纺薄膜在使用的过程中对环境湿度很敏感,当湿度较大时,其输出性能会急剧下降,这对其在可穿戴领域的使用是很不利的,是研究过程中需要解决的一大问题。

3.4 反蛋白石结构

大多数TENG的性能受空气湿度的影响很大,这严重的妨碍了器件在日常生活中的应用。Lee等^[64]报导了一种基于疏水海绵结构的TENG器件,能够在较大范围

的湿度条件下,仍然具有稳定的输出性能。

图5a展示了海绵结构PDMS膜的制备过程,即通过在由PS球构成的蛋白石结构的硅板上涂覆PDMS流体,待其固化后再将PS球去除,得到反蛋白石结构的膜。这种膜在具有超大比表面的同时,还具有疏水性,保证器件在高湿度环境下仍有很高的输出功率。图5f展示了在PDMS膜内引入孔洞的效果,在膜受压力与Al箔接触时,不仅会在表面产生负电荷,孔洞的表面也会产生并贮存一定的负电荷,因此极大的提高了PDMS膜的电荷量,表现为较高的输出功率。用光滑的PDMS膜与海绵结构的膜进行了对比,也对不同孔径大小对膜性能的影响做了系统的研究(图5c~e)。

4 基于纳米摩擦发电机混合器件的制备

基于纳米摩擦发电机的混合器件是指整合摩擦起电效应及其他转能原理,对不同类型的能量进行转化的器件。这种混合器件在转化机械能的同时又能够充分利用环境中的太阳能、热能、磁能等其他能量,这种特点能使器件在复杂的环境中依然保持较高的输出功率。这也成为一种常用的提高TENG效率的方法。

4.1 摩擦电-压电效应

在TENG工作的过程中,器件的两极在接触-分开的过程中往往伴随着材料的变形,而对摩擦电效应而言,导致“变形”的这一部分能量被浪费,这直接限制了TENG的转化效率。利用压电效应则可以将这一部分的能量加以利用,整合摩擦电和压电器件可有效提高能量转化效率。

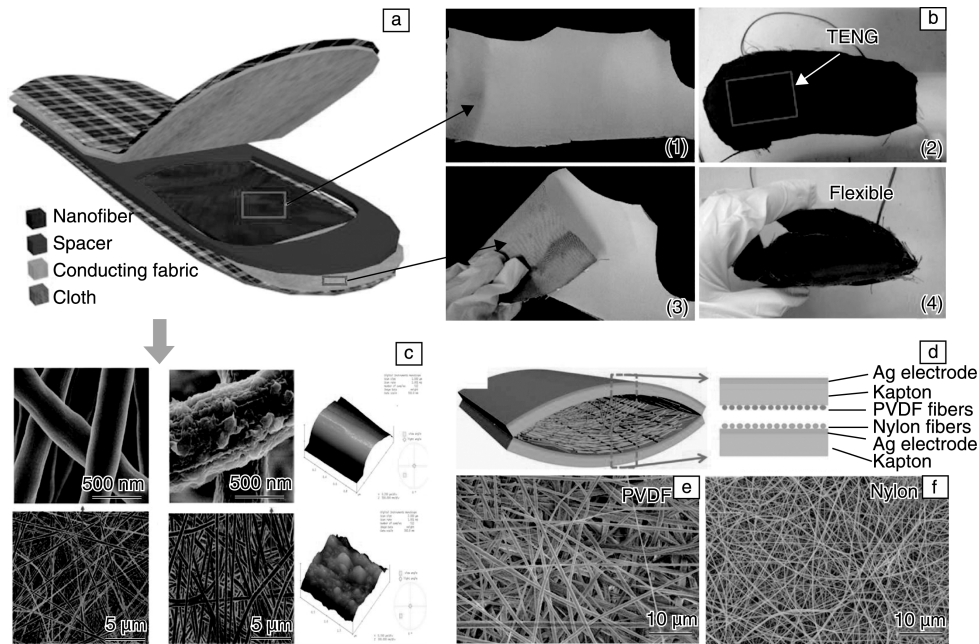


图 4 基于 TENG 的鞋垫结构示意图(a)^[62]; 导电织物上的 PVDF 薄膜的数字照片(b): (1)前面, (2)背面, (3)和(4)展示了鞋垫的柔性^[62]; 光滑表面与粗糙表面的 PVDF 纳米纤维表面 SEM 及 3D AFM 照片^[62](c); 静电纺纳米纤维摩擦纳米发电机(ENTENG)的结构及工作原理示意图(d); 静电纺 PVDF 和尼龙纤维的 SEM 照片(e~f)^[63]

Fig. 4 Schematic diagram of the structure of the TENG-based insole^[62] (a); digital photographs (b) of the as-spun PVDF nanofibers on the conducting fabric front side (1) and back side (2), (3) and (4) are photographs of the fabricated TENG-based insole demonstrating its flexibility^[62]; SEM images and 3D AFM images of PVDF nanofibers with smooth surfaces and secondary-nanostructure^[62] (c); structure and working principle of the TENG based on electrospun nanowires (ENTENG) (d); SEM images of the electrospun PVDF (e) and nylon nanofibers (f)^[63]

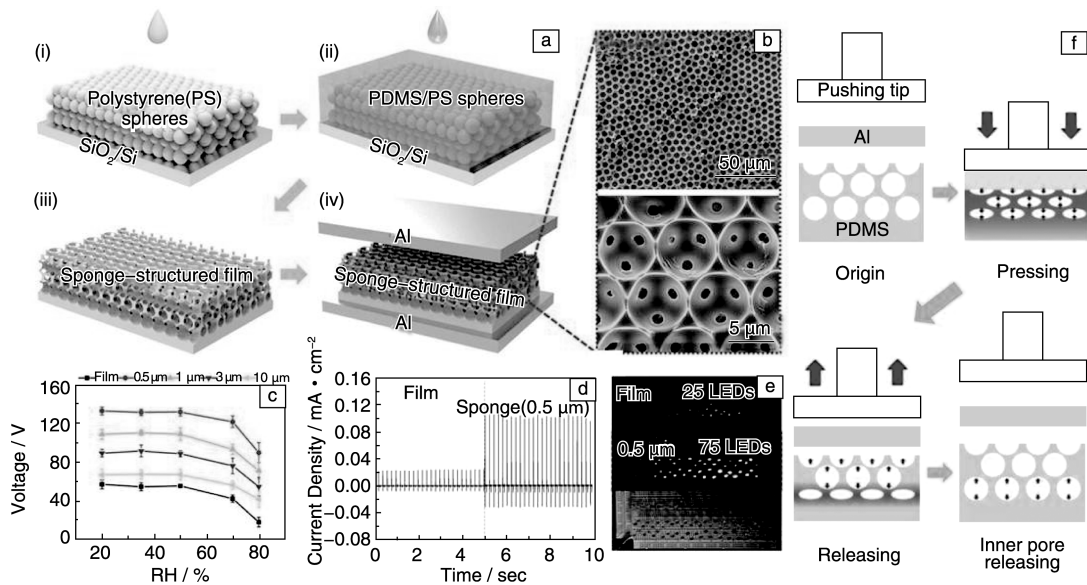


图 5 海绵结构摩擦纳米发电机(STNG)的结构及制备过程(a); 海绵结构膜的 FE-SEM 照片^[64](b); 不同孔径大小的膜在不同湿度下的输出电压曲线(c); 光滑膜与海绵结构膜(0.5 μm)的电流密度^[64](d); 湿度 75%RH 时, 点亮 75 个串联商用 LED 照片^[64](e); 海绵结构膜工作机理示意图^[64](f)

Fig. 5 Schematic illustration of the sponge-structured triboelectric nanogenerator (STNG)^[64]: (a) structure and fabrication process of the STNG; (b) FE-SEM images of the sponge-structured film^[64]; (c) change of output voltage with the relative humidity change for flat film and sponge-structured films with pore sizes of 0.5, 1, 3 and 10 μm; (d) current density of the flat triboelectric nanogenerator and STNG (0.5 μm)^[64]; (e) snapshots of 75 commercial LEDs connected in series with relative humidity 75% RH; (f) schematic images of work mechanism of sponge-structure film^[64]

基于这种概念, Li 等^[65] 制备了一种纤维状的摩擦电-压电混合纳米发电器件, 见图 6a, 这种器件的三维结构能够收集各个方向上的机械能, 并更有效地将其转化为电能。这种混合器件是由压电纳米发电机 (Piezoelectric Nanogenerator, PENG) 在内, 外层同轴包裹 TENG 的核-壳结构组成的, PENG 的存在不仅提高了器件的工作效率, 同时能够在 TENG 不能工作的时候作为补充。测得 TENG 与 PENG 的瞬时功率分别能达到 42.6 mW/m^2 和 10.2 mW/m^2 , 通过整流后能够给市售电

容器充电以及点亮 LED。这种纤维将来有可能被编织入智能服装来收集人体运动的机械能为可穿戴器件供电。Han 等^[66] 利用压电聚合物 PVDF 和摩擦材料 PDMS 膜制备了一种 r 形的混合器件, 见图 7。当有外力作用于 r 形器件时, 摩擦效应与压电效应同时作用, 器件的精巧设计使两种效应所产生电荷在电极材料中出现叠加的效果, 提高器件输出效率。其中, PENG 与 TENG 的输出电压分别达到了 52.8 V 和 240 V , 电流也分别为 $166 \mu\text{A}$ 和 $27.2 \mu\text{A}$ 。

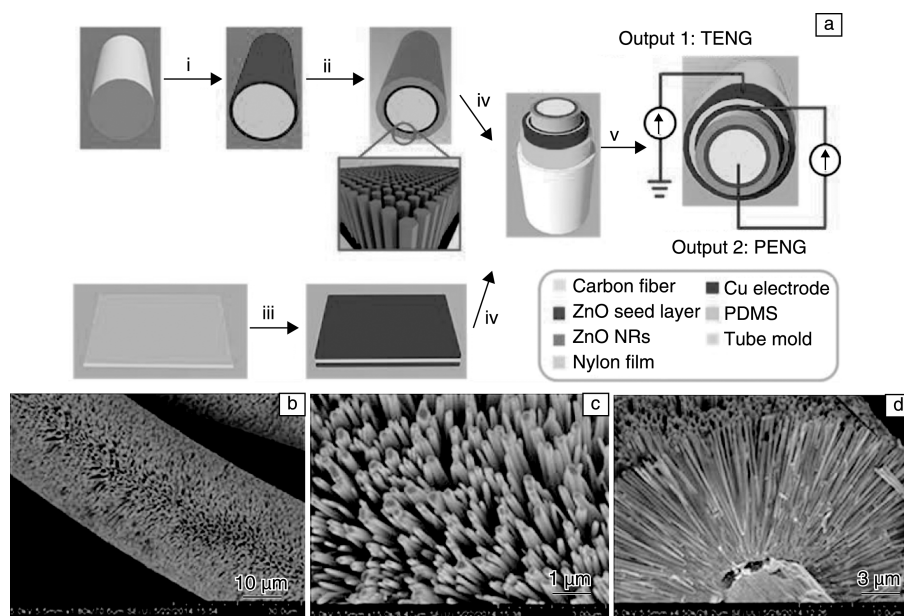


图 6 FBHNG 的制备过程示意图(a): (i) 通过 PVD 法沉积 ZnO 晶种层, (ii) 水热法在碳纤维上生长 ZnO 纳米线, (iii) 在尼龙膜上双面沉积铜电极, (iv) 用 PDMS 将碳纤维和尼龙膜组装到模具管内, (v) 剥掉模具管; ZnO 纳米线阵列的 SEM 照片(b~d)^[65]

Fig. 6 Fabrication process step for 3D Coaxial FBHNG(a): (i) depositing of ZnO seed layer by PVD, (ii) growing of ZnO NRs around carbon fiber by hydrothermal method, (iii) depositing of double side copper electrode on nylon film, (iv) assembling the carbon fibers and nylon film into tube mold by PDMS, (v) peeling of FBHNG from the tube mold; SEM images for the whole fiber, top view of ZnO NRs, and cross-sectional view(b~d)^[65]

4.2 摩擦电-热电-压电效应

材料在摩擦过程中会产生变形的同时也会产生热量, 这些热量往往被忽视导致一部分能量的浪费。压电纳米发电机(PENG)可以将器件摩擦时材料的变形转化为电能, 而利用热电效应则能将器件使用过程中的温度变化加以利用。

最近, 王中林课题组报道了一种摩擦电-热电-压电混合器件, 将器件在进行高频滑动摩擦过程中的滑动机械能, 摩擦产热以及材料变形全部收集加以转化, 其转化效率比单独的 TENG 提高了 26.2% ^[67]。混合器件由多层平面膜组成, 上层为滑动模式的 TENG, 下层为

以热电与压电材料 PVDF 膜所构成的热电-压电混合纳米发电机(PPENG), 其中 TENG 由 PTFE 和 Al 箔构成。见图 8。当滑动频率达 4.41 Hz 时, TENG 的功率密度可达 $146.2 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。而对于 PPENG, 其开路电压与温度的变化成比例。在短路的情况下, 当滑动摩擦进行时, 主要检测到 PENG 产生电流; 当滑动摩擦停止时, 可以检测到单向的热电电流。这种混合器件在供能和自供能传感器领域有着极大的应用潜能。

4.3 摩擦电-光电效应

太阳能电池是最有应用潜力的环保能源之一, 将其与 TENG 整合同时收集机械能与太阳能也成为研究的热

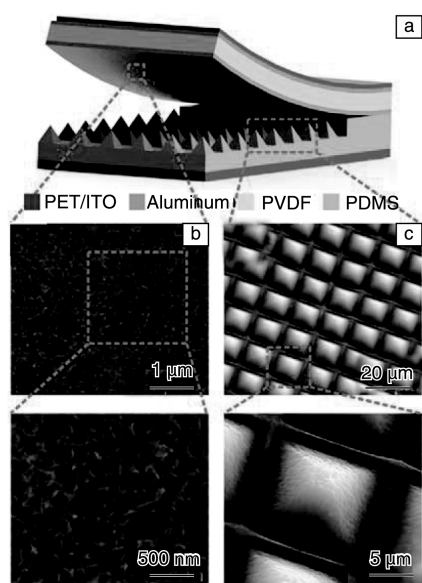


图 7 r 形压电-摩擦电混合器件的示意图(a); 混合器件上下两面 SEM 照片(b~c) [66]

Fig. 7 Photograph of the piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerator(a); SEM images for the top and bottom surface of the hybrid nanogenerator(b~c) [66]

点。Li 等^[68]制备了透明的 TENG 并将其作为硅板太阳能电池上的透明保护层, 在保护太阳能电池不被损坏或腐蚀的同时, 还能收集雨滴滴落在器件上时的机械能。其中, TENG 是由 PTFE 膜(摩擦面)、氧化钢锡(电极)和 PET(基底)构成。研究在模拟 12 W/m^2 的日光照射并且下雨的天气情况下, 混合器件的太阳能电池达到了开路电压 0.43 V , 短路电流密度 4.2 A/m^2 。

而 TENG 的输出开路电压和短路电流密度为 30 V 和 4.2 mA/m^2 。因此, 这种混合器件将会在不同的天气条件下都得到较好的输出功率, 大大提高了其实际应用的转化效率。除此之外, Guo 等^[69]也制备了能够同时收集风能与太阳能的混合器件(图 9), 器件中转化风能的 TENG (尺寸: $1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, 电极间隙: 1.5 mm)

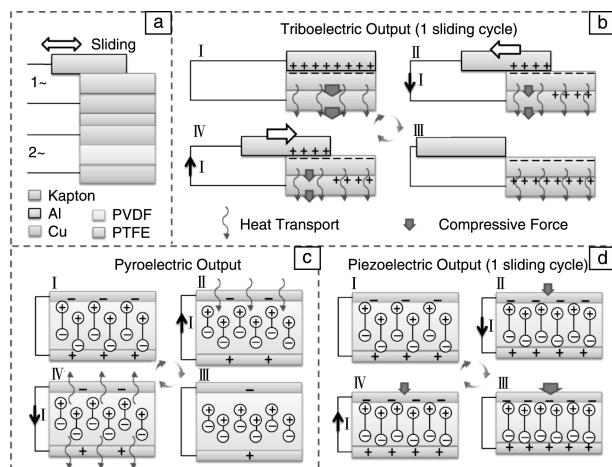


图 8 混合器件的结构及工作原理: (a) 混合器件的结构, 1 为 TENG 的输出, 2 为热电-压电纳米发电机 (PPENG) 的输出; (b) TENG 输出的工作原理; (c) 热电输出的工作原理; (d) 压电输出的工作原理 [67]

Fig. 8 The structure and working mechanism of the hybrid cell: (a) structure of the hybrid cell, where 1 is the output from triboelectric nanogenerator (TENG) and 2 is the output from pyroelectric-piezoelectric nanogenerator (PPENG); (b) the working mechanism of the output in TENG; (c~d) the working mechanism of the pyroelectric and the piezoelectric outputs in PPENG, respectively [67]

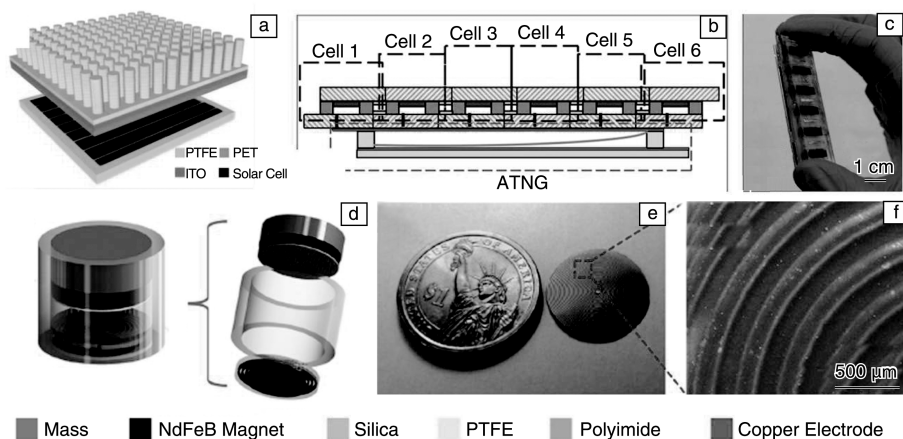


图 9 混合器件示意图(a) [68]; 6 个 DSC 和一个 TENG 的混合器件示意图与数码照片(b~c) [69]; 摩擦电-电磁效应的混合器件示意图(d); 螺旋形状铜电极的数码照片及 SEM 照片(e~f) [70]

Fig. 9 Schematic diagram of the fabricated hybrid energy cell (a) [68]; schematic diagram and digital photograph of hybrid device composed of six DSCs and one TENG used for harvesting light and wind energy (b~c) [69]; schematic diagram of the electromagnetic-triboelectric hybrid nanogenerator(d); photo and of the SEM image of the spiral-shaped copper electrode (e~f) [70]

能够轻易地从微风($5.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)中收集能量,并能得到高达 1.5 mW 的输出功率,能够点亮 46 个串联的商用绿光 LED。而器件中的染料敏化太阳能电池也能达到 3 V 输出电压,这使得混合器件在有风和太阳光单独或共同存在时均能有较高的输出功率,满足一些实际的应用需求。

4.4 摩擦电-电磁效应

有研究者报道了摩擦电-电磁效应的混合器件^[70],器件构成见图 9,其中顶部与底部为两块极性相反的磁铁。一个提供排斥力使摩擦面接触后及时分开,另一个则利用电磁效应在铜线圈产生感应电压。当器件中上层部件在 PTFE 的圆筒中上下运动不断撞击下层部件时,其机械能分别通过摩擦电效应和电磁效应转化为电能。混合器件所达最大功率 TENG 部分为 541.1 mW/m^2 ,电磁发电部分为 649.4 mW/m^2 。

5 结 语

经过近几年的发展,研究者们从材料的选择、材料的形貌与结构设计及混合器件的使用等方面着手,极大地提高了 TENG 输出功率及输出稳定性。这些研究工作也吸引了越来越多研究者的关注。但是,作为一个新兴的研究领域,TENG 还存在着一些关键问题需要解决,真正付诸实际应用还有很长的路要走。作者研究团队认为未来的研究需要从以下方面展开:①对 TENG 发电机理的深层研究及测量标准的制定;②基于 TENG 高电压低电流的特点,进一步提高 TENG 输出电流;③整合转能、整流及储能器件构成 TENG 微系统,克服 TENG 交流脉冲式电流难以持续稳定供电的缺点。因此,相信 TENG 未来的发展一片光明,有望将其应用于可穿戴器件的持续的能源供应,大大便利我们的日常生活。

参考文献 References

- [1] Wei Z, Lin S, Qiao L, *et al. Advanced Materials* [J], 2014, 26(31): 5 310–5 336.
- [2] Keyu X, Bing W. *Advanced Materials* [J], 2014, 26(22): 3 592–3 617.
- [3] Keun Y L, Manoj K G, Sang W K. *Nano Energy* [J], 2015, 14: 139–160, DOI: 10. 1016/j. nanoen. 2014. 11. 009.
- [4] Zang Y, Zhang F, Di C, *et al. Materials Horizons* [J], 2015, 2(2): 140–156.
- [5] Min S, Kim T S, Lee Y, *et al. Small* [J], 2015, 11(1): 45–62.
- [6] Yan C, Lee P S. *Small* [J], 2014, 10(17): 3 443–3 460.
- [7] Li L, Wu Z, Yuan S, *et al. Energy & Environmental Science* [J], 2014, 7(7): 2 101–2 122.
- [8] Stoppa M, Chiolerio A. *Sensors* [J], 2014, 14(7): 11 957–11 992.
- [9] Sun Y M, Welch G C, Leong W L, *et al. Nature Materials* [J], 2012, 11(1): 44–48.
- [10] Wu Gang(吴刚), Zhang Xinqian(张欣茜), Gu Zhuowei(顾卓伟), *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(2): 136–143.
- [11] Ashwin D, Abhijit D, Chris D, *et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews* [J], 2014, 33: 371–381.
- [12] Zhang X S, Han M D, Wang R X, *et al. Nano Letters* [J], 2013, 13(3): 1 168–1 172.
- [13] Zhang X S, Han M D, Wang R X, *et al. Nano Energy* [J], 2014, 4: 123–131.
- [14] Merrill D R, Moore D B, Bauers S R, *et al. Materials* [J], 2015, 8(4): 2 000–2 029.
- [15] Molina M G, Juanicó L E, Rinalde G F. *International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2012, 37(13): 10 057–10 063.
- [16] McEvoy M A, Correll N. *Science* [J], 2015, 347(6 228): 1 328
- [17] Zhi Z, Tang H, Sodano H A. *Advanced Materials*[J], 2014, 26(45), 7 547–7 554.
- [18] Wang Z L. *Advanced Functional Materials*[J], 2008, 18(22), 3 553–3 567.
- [19] Wu J, Xiao D, Zhu J. *Chemical Reviews* [J], 2015, 115(7): 2 559–2 595.
- [20] Crossley S, Whiter R A, Kar-Narayan S. *Materials Science and Technology* [J]. 2014, 30(13A): 1 613–1 624.
- [21] Toprak A, Tigli O. *Applied Physics Reviews* [J], 2014, 1(3), 031 104.
- [22] Zhu R, Zhang W G, Yang R S. *Science of Advanced Materials* [J], 2012, 4(8): 798–804.
- [23] Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L. *Nano Energy* [J], 2012, 1(2):328–334.
- [24] Zhu G, Pan C F, Guo W X, *et al. Nano letters*[J], 2012, 12(9): 960–4 965.
- [25] Wang S H, Lin L, Wang Z L. *Nano Letters*[J], 2012, 12(12): 6 339–6 346.
- [26] Fan F R, Lin L, Zhu G, *et al. Nano Letters* [J], 2012, 6(12): 3 109–3 114.
- [27] Bai P, Zhu G, Lin Z H, *et al. ACS Nano* [J], 2013, 7(3): 2 808–2 813.
- [28] Wang Z L. *ACS Nano* [J], 2013, 7(11): 9 533–9 557.
- [29] Kim S, Gupta M K, Lee K Y, *et al. Advanced Materials* [J], 2014, 26(23): 3 918–3 925.
- [30] Pan Chunxu(潘春旭), Li Weiping(李伟平), Zhang Yupeng(张豫鹏), *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2014, 29(9): 897–904.
- [31] Galembeck F, Burgo A L, Lia B S, *et al. RSC Advances*[J], 2014, 4(109): 64 280–64 298.
- [32] Tang W, Jiang T, Fan F R, *et al. Advanced Functional*

- Materials [J], 2015, 25(24): 3 718–3 725, DOI: 10.1002/adfm. 201501331.
- [33] Zhu G, Lin Z H, Jing Q S, *et al. Nano Letters* [J], 2013, 13(12): 847–853.
- [34] Zhu G, Chen J, Zhang T J, *et al. Nature Communications* [J], 2014, (5)3 426.
- [35] Niu S, Liu Y, Wang S, *et al. Advanced Materials* [J], 2013, 25(43): 6 184–6 193.
- [36] Wang S, Lin L, Xie Y, *et al. Nano Letters* [J], 2013, 13(5): 2 226–2 233.
- [37] Xie Y N, Wang S H, Niu S M, *et al. Advanced Materials* [J], 2014, 26(38): 6 599–6 607.
- [38] Xiong P, Li L X, Song H Q, *et al. Advanced Materials* [J], 2015, 27(15): 2 472–2 478.
- [39] Fan F R, Luo J J, Tang W, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2(33): 13 219–13 225.
- [40] Zhang L M, Xue F, Du W M, *et al. Nano Research* [J], 2014, 7(8): 1 215–1 223.
- [41] <http://owlsmag.wordpress.com/2010/01/20/a-naturalhistory-devin-corbin/>
- [42] Wilcke J C. *Disputatio Physica Experimentalis, De Electricitatibus. Contrariis, Rostochii: Typis Ioannis Iacobi Adleri, 1757.*
- [43] Lacks D J, Sankaran R M. *Journal of Physics D-Applied Physics* [J], 2011, 44(45): 453 001.
- [44] Baytekin H T, Patashinski A Z, Branicki M, *et al. Science* [J], 2011, 333(6 040): 308–312.
- [45] Valentini L, Rescignano N, Puglia Debora, *et al. European Journal of Inorganic Chemistry* [J], 2015, SI(7): 1 192–1 197.
- [46] Liu N, Lu Z, Zhao J, *et al. Nature Nanotechnology* [J], 2014, 9(3): 187–192.
- [47] Wang K, Wu H, Meng Y, *et al. Small* [J], 2014, 10(1): 14–31.
- [48] Liao L, Wang S, Xiao J, *et al. Energy & Environmental Science* [J], 2014, 7(1): 387–392.
- [49] Lin Z H, Xie Y N, Yang Y, *et al. ACS Nano* [J], 2013, 7(5): 4 554–4 560.
- [50] Yeong H K, Goli N, Soo H L, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2014, 6(9): 6 631–6 637.
- [51] Yang W Q, Chen J, Zhu G, *et al. Nano Research* [J], 2013, 6(12): 880–886.
- [52] Wanchul S, Manoj K G, Keun Y L, *et al. ACS Nano* [J], 2015, 9(4): 3 501–3 509.
- [53] Mehmet K, Mehmet G S, Bihter D, *et al. Advanced Materials* [J], 2015, 27(14): 2 367–2 376.
- [54] Yang Y, Zhou Y S, Zhang H L, *et al. Advanced Materials* [J], 2013, 25(45): 6 594–6 601.
- [55] Guo X D, Lars E H. *Materials Research Express* [J], 2015, 2(1): 015 302.
- [56] Yang J, Chen J, Su Y J, *et al. Advanced Materials* [J], 2015, 27(8): 1 316–1 326.
- [57] Zhang L, Cheng L, Bai S, *et al. Nanoscale* [J], 2015, 7(4): 1 285–1 289.
- [58] Lee S H, Ko Y H, Yu J S. *Physica Status Solidi A-Applications And Materials Science* [J], 2015, 212(2): 401–405.
- [59] Xue C Y, Li J Y, Zhang Q, *et al. Nanomaterials* [J], 2014, 5(1): 36–46.
- [60] Yeong H K, Soo H L, Jung W L, *et al. RSC Advanced* [J], 2014, 4(20): 10 216–10 220.
- [61] Zhang X S, Zhu F Y, Han M D, *et al. Langmuir* [J], 2013, 29(34): 10 769–10 775.
- [62] Huang T, Wang C, Yu H, *et al. Nano Energy* [J], 2015, 14: 226–235, DOI: 10.1016/j.nanoen. 2015. 01. 038.
- [63] Zheng Y, Cheng L, Yuan M, *et al. Nanoscale* [J], 2014, 6(14): 7 842–7 846.
- [64] Keun Y L, Chun J S, Lee J H, *et al. Advanced Materials* [J], 2014, 26(29): 5 037–5 042.
- [65] Li X H, Lin Z H, Cheng G, *et al. ACS Nano* [J], 2014, 8(10): 10 674–10 681.
- [66] Han M D, Zhang X S, Meng B, *et al. ACS Nano* [J], 2013, 7(10): 8 554–8 560.
- [67] Zi Y L, Lin L, Wang J, *et al. Advanced Materials* [J], 2015, 27(14): 2 340–2 347.
- [68] Li Zheng L, Lin Z H, Cheng G, *et al. Nano Energy* [J], 2014, (9): 291–300.
- [69] Guo H Y, He X M, Zhong J W, *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2(7): 2 079–2 087.
- [70] M D Han, Zhang X S, Sun X M, *et al. Scientific Reports* [J], 2014, 4: 4 811.

(编辑 盖少飞)