

纸/纤维素基摩擦纳米发电机的研究进展

李 铭, 覃爱苗, 练 澎, 何 进

(桂林理工大学材料科学与工程学院 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘 要: 能源危机与环境污染是全世界可持续发展面临的主要挑战之一。摩擦纳米发电机是一种高效的能源装置, 具有可持续、较高的电输出性能和材料选择不受限制等突出特性, 其独特的自驱动系统可以确保设备的持续可靠供电。纤维素及其衍生物来源广泛、环境友好, 是一种可再生、易降解的天然大分子材料, 基于天然纤维素制备的电极材料设计制作的纸/纤维素基摩擦纳米发电机是一种成本低廉、来源丰富且用途广泛的能源装置。首先简述了摩擦纳米发电机主要的4种模式及电极材料对摩擦纳米发电机的影响, 然后综述了材料的结构优化、表面改性对纸/纤维素基摩擦纳米发电机电输出性能的影响, 以及近年来纸/纤维素基摩擦纳米发电机在自驱动传感器、可穿戴和医用领域的应用和研究进展。

关键词: 摩擦纳米发电机; 自驱动; 可穿戴; 纸/纤维素基; 环境友好

中图分类号: TM31; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)04-0281-09

Research Progress of Paper/Cellulose-Based Triboelectric Nanogenerator

LI Ming, QIN Aimiao, LIAN Peng, HE Jin

(Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials of the Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The energy crisis and environmental pollution have always been the main challenges facing the sustainable development of the world. The triboelectric nanogenerator is an efficient energy device with outstanding characteristics such as sustainability, high electrical output performance and unlimited material selection, and its unique self-driving system can ensure the continuous and reliable power supply for devices. Cellulose and its derivatives are a kind of renewable and easily degradable natural biological macromolecular materials with wide sources and environmental friendliness. Paper/cellulose-based triboelectric nanogenerator using natural cellulose-based materials as electrode material is a low-cost, abundant and renewable energy device. The use of the paper/cellulose-based triboelectric nanogenerator can alleviate the energy crisis and environmental pollution to a certain extent. Firstly, the four modes of the triboelectric nanogenerator and the effect of the electrode material on the triboelectric nanogenerator are described briefly. Then, the effects of the structural optimization and surface modification on the electrical output performance of paper/cellulose-based triboelectric nanogenerator are reviewed. And the application and research progress of paper/cellulose-based triboelectric nanogenerator in self-power sensor, wearable and medical fields in recent years are summarized.

Key words: triboelectric nanogenerator; self-power; wearable; paper/cellulose based; environmental friendliness

1 前 言

能源是人类社会生存和发展重要的物质基础。当前, 世界能源还是以煤、石油、天然气等不可再生矿物能源

的消耗为主, 过度使用会导致能源储量的不断减少, 同时矿物能源燃烧时放出的大量二氧化碳也会加剧温室效应。因此, 为解决过度使用矿物能源造成的能源、环境问题, 践行“绿水青山就是金山银山”的战略谋划, 寻找取代矿物能源的新型能源是当务之急^[1, 2]。

目前, 风力发电机、燃料电池、太阳能电池等研究都有很多报道, 但风力发电机体积庞大, 输出受限于风力大小, 太阳能电池的使用也受昼夜、天气等因素限制。摩擦纳米发电机(triboelectric nanogenerator, TENG)是一种高效的能源装置, 通过采集环境周围的能量(如人体运动、风流动、流水流动、物体振动和任何其它微小的机

收稿日期: 2020-05-17 修回日期: 2020-06-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51564009); 广西自然科学基金资助项目(2018JJA160029)

第一作者: 李 铭, 男, 1996年生, 硕士研究生

通讯作者: 覃爱苗, 女, 1974年生, 教授, 博士生导师,

Email: 2005032@glut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202005024

械运动等),使 TENG 的两个摩擦电极相互摩擦、碰撞,从而产生电信号。TENG 自 2012 年问世以来,一直被认为是一种强劲的能源装置,并且由于其可持续、高输出性能和材料选择不受限制等突出特性,具有广泛的应用前景^[6, 7]。此外, TENG 独特的自驱动系统可以确保各种设备(如可穿戴设备、传感器、智能手机和医疗设备等)持续可靠的电力供应。因此,很多学者对其产生了极大的兴趣,在收集海洋能、雨能^[11]、风能及自驱动传感器等方面做了大量研究。

纤维素及其衍生物来源广泛、环境友好,是一种可再生、可生物降解的天然大分子材料。由于纤维素含有大量的氧原子,具有很高的失电子倾向,使纤维素基材料易带正电,因此,将其与常用的摩擦电负性材料,如聚四氟乙烯(PTFE)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等配对组装成纤维素基 TENG,可

获得较好的电输出性能。

本文基于 TENG 的 4 种工作模式,从极板材料的选择出发,介绍了提高纸/纤维素基 TENG 输出的方法及其应用研究进展。

2 摩擦纳米发电机

2.1 摩擦纳米发电机的类型

当两种不同的材料受到外力作用而相互接触时,两种材料的表面会带正负相反的静电荷,两个接触面受到外力分离时,受接触而产生的静电荷也会随之分离。若在这两种材料之间外接导线形成回路,材料表面会因为静电感应产生电势差,从而产生电流。这种基于摩擦起电现象和静电感应效应耦合的电子器件就是 TENG。按工作模式分类, TENG 大致可分为垂直接触-分离模式、水平滑动模式、单电极模式和独立层模式 4 种类型^[13, 14],如图 1 所示。

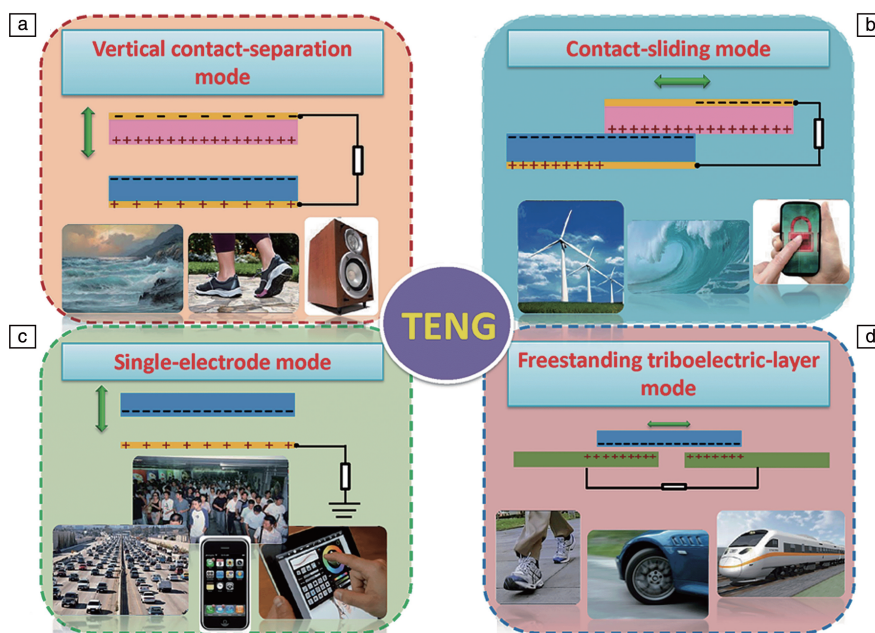


图 1 摩擦纳米发电机的 4 种基本模式^[14]: (a) 垂直接触-分离模式, (b) 水平滑动模式, (c) 单电极模式, (d) 独立层模式

Fig. 1 Four fundamental modes of the triboelectric nanogenerators^[14]: (a) vertical contact-separation mode, (b) contact-sliding mode, (c) single-electrode mode, (d) freestanding triboelectric-layer mode

在两种不同介电材料的背部镀上一层金属电极,另一面不做处理,组成两块摩擦极板,对两极面对面进行垂直方向上的接触和分离操作,当两极板相互接触时,在两个接触面上形成等量异种电荷;当两个极板分开时,中间形成间隙,两个电极之间形成感应电势差。两个电极外接负载时,电子通过负载从一个电极流向另一个电极,当两个摩擦层之间的气隙闭合时,由摩擦电荷形成的电位差消失,电子流回原电极。这种两块摩擦极板在垂直方向上接触和分离的 TENG,就是垂直接触-分离模

式的 TENG(图 1a),该结构的 TENG 通过周期性的接触、分离,产生交流输出^[15, 16]。水平滑动模式(图 1b)的结构与垂直接触-分离模式类似,将两种介电薄膜面对面接触,其中一个介电薄膜沿水平方向滑动,在滑动的过程中两个介电薄膜的表面也会产生摩擦电荷,极板的水平方向上发生极化现象,驱动电子在上下两个极板间移动。通过周期性滑动,产生交流电^[17, 18]。单电极模式(图 1c)的 TENG 只有一个摩擦极板,极板固定并与地线相连,当外来物体与极板接触或分离时,由于摩擦起电现象,

摩擦极板的电场分布发生改变。极板与地线因静电感应效应,从而发生电子转移,以平衡电极电势变化,产生交流电信号^[19, 20]。独立层模式(图 1d)的 TENG 由两个处于同一水平面上的极板组成,两极板背部外接负载并相连,当一个物体在两电极间进行往复运动时,物体的移动会带动两个电极形成变化的电势差,从而驱动电子在两极间移动^[21, 22]。

2.2 材料对摩擦纳米发电机的影响

TENG 是基于摩擦起电效应和静电感应现象,当一种材料与另一种材料发生摩擦接触时,该材料就会带电。自然界中几乎所有材料都能产生摩擦起电效应,所以用于 TENG 的材料非常广泛,材料的选择也会极大地影响 TENG 的性能。

一般情况下,选择用于 TENG 的材料,首先需要考虑材料得失电子的能力。早在 1957 年,Wilcke 发表了第一个有关静电荷的摩擦电序列^[13]。材料在摩擦电序列中的位置决定了电荷交换的有效性。材料的摩擦电序列有助于研究人员判断材料间的电荷转移量,选取具有较高电荷转移量的材料作为摩擦电极,从而提高 TENG 的性能,一般来说,选取摩擦电序列中相距较远的两种材料作为摩擦极板,一般将得电子能力较强的材料与金属组合(如 PTFE-Cu、PDMS-Cu 及 PET-Al 等)。最近有研究人员^[23]根据材料的表面摩擦电荷密度对摩擦电序列中的材料进行定性排序,总结出更全面的摩擦电序列(图 2),对不同材料得失电子的能力进行定量、标准化表征,并将摩擦电性确立为一种材料的基本特性。量化的摩擦电序

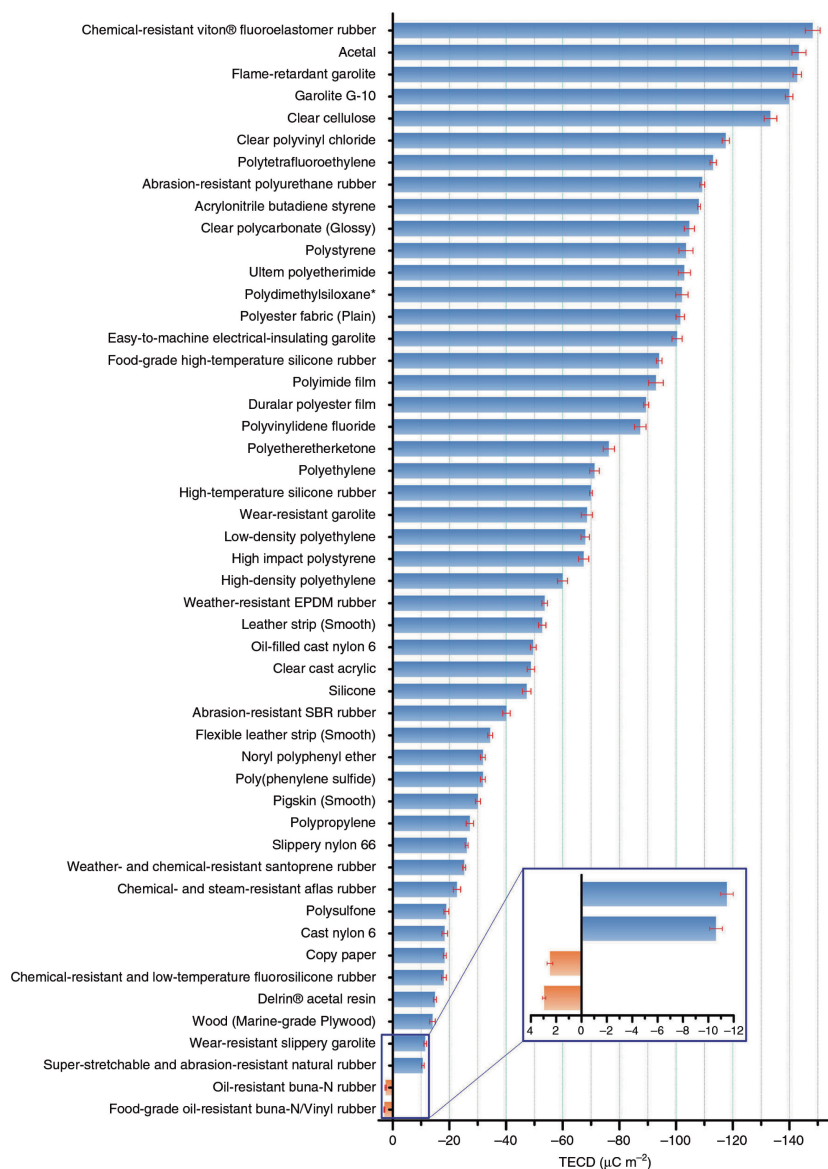


图2 量化的摩擦电序列,其中误差条指示标准偏差内的范围^[23]

Fig. 2 The quantified triboelectric series, the error bar indicates the range within a standard deviation^[23]

列反映了材料的自然物理性质, 可为材料的进一步应用和相关的基础研究提供参考。

3 纸/纤维素基摩擦纳米发电机

近几十年来, 现代科技的迅猛发展给人类社会带来了革命性的变化, 也导致塑料、电子废弃物等环境问题越来越严重^[24, 25]。随着人们环保意识的增强, 使用环境友好的材料生产电子产品或代替塑料制品成为了重中之重。将具有可再生性和可生物降解性的无毒材料, 如纤维素、丝素蛋白、壳聚糖和各种其它生物聚合物, 作为电子元件或基板进行开发和使用, 可减少电子废弃物的积累; 使用具有生物相容性的材料, 有益于人们的生活环境。纸基电子产品作为未来绿色电子产品的主要代表之一, 被认为极具发展前景。基于纸/纤维素材料的 TENG, 是一种成本低廉、原料来源丰富和可再生的新型能源^[26]。

3.1 纸/纤维素基摩擦纳米发电机输出性能的优化

作为一种能量收集装置, TENG 的商业化应用在很大程度上依赖于其功率密度, 而功率密度随摩擦电荷密度的增加而增加。因此, 通过材料改进、结构优化、表面改性等手段提高材料表面的摩擦电荷密度已成为目前研究的热点^[27-29]。由于纤维素纳米纤维(CNF)的弱极化导致其产生表面电荷的能力有限, 与其它常用聚合物相比, 得电子能力较弱, 故纸/纤维素基 TENG 的输出性能较低^[30]。因此, 为提高纸/纤维素基 TENG 的输出性能, 许多学者在其结构优化和表面改性等方面进行了大量研究。

3.1.1 纸/纤维素基摩擦纳米发电机的结构优化

研究表明, TENG 的摩擦电极接触面积或表面粗糙度越大, 有效接触面积越多, 导致摩擦电极间的电荷转移量增大, TENG 输出的电流和电压因电荷转移量的增大而增大^[31-33]。Xia 等^[34]用纸作为支撑和摩擦电极, 与 PTFE 构成摩擦电偶, 制作出 X 型纸基 TENG(XP-TENG)(图 3d), 在相同体积下, 这种 XP-TENG 的材料表面的接触面积更大, 材料表面的电荷转移更多, 其输出的电流更高。该纸基 TENG 的开路电压(V_{oc})、短路电流(I_{sc})和最大功率密度分别为 326 V、45 μA 和 542.22 $\mu W/cm^2$ 。如图 3 所示, 将 6 对摩擦电极(蓝色与绿色部分为一对)集成到一个 XP-TENG(图 3d)中, 与其它纸基 TENG 结构相比, 堆叠式的 XP-TENG 可以获取人体肘部运动产生的机械能。由 4 个 XP-TENG 组成的堆叠式 XP-TENG 经手动刺激, 产生的电输出能够直接点亮 101 个工作电压为 3.4 V 的大功率蓝色 LED 灯。

Zhang 等^[35]利用纸、PTFE 膜和石墨制作 TENG, 其中 TENG 的电极是在纸和 PTFE 膜上用石墨铅笔涂一层高

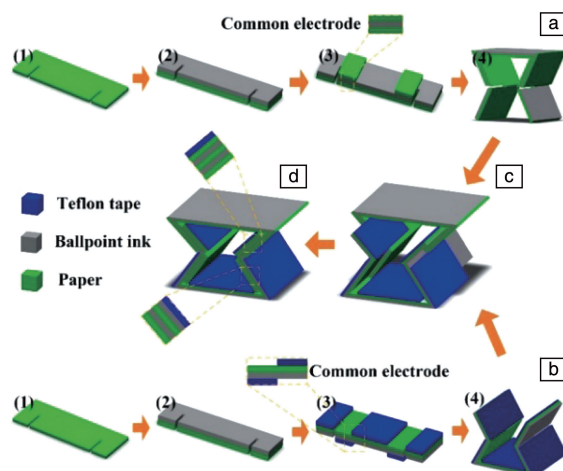


图 3 XP-TENG 的制备示意图^[34]: (a) X 型器件的制作工艺, (b)倒 Π 型器件的制造工艺, (c) XP-TENG 的组装过程, (d) 一个装配式 XP-TENG 单元的示意图

Fig. 3 Schematic of the fabricated XP-TENG^[34]: (a) the fabrication process of the X-shape device, (b) the fabrication process of the inverted Π -shape device, (c) the assembly process of the XP-TENG, (d) schematic illustration of the fabricated XP-TENG unit

导电石墨形成的, 而摩擦电偶(纸和 PTFE 膜)的表面采用了单步砂纸压印工艺, 压印制成微/纳米结构, 以扩大有效摩擦面积, 进一步提高 TENG 的输出性能。在最优参数下, 测得开路电压、短路电流和最大功率密度分别为 85 V、3.75 μA 和 39.8 $\mu W/cm^2$ 。

3.1.2 纸/纤维素基摩擦纳米发电机的表面改性

通常, 材料改性分为化学改性和物理改性。纤维素含有大量的羟基, 通过化学方法极易改善纤维素本身的弱极化性, 增加纤维素的表面电荷密度。Yao 等^[36]以 CNF 为原料, 采用化学反应的方法将硝基和甲基附着到纤维素分子上, 改变 CNF 的摩擦极性, 从而显著提高 CNF 的摩擦电输出性能。经研究, 硝基 CNF 的负表面电荷密度为 85.8 $\mu C/m^2$, 而甲基 CNF 的正表面电荷密度为 62.5 $\mu C/m^2$, 分别达到氟化乙烯丙烯(FEP)的 71% 和 52%, 与许多常见的人工合成聚合物(如 Kapton、聚偏氟乙烯和聚乙烯)相当甚至超过它们。将硝基 CNF 与甲基 CNF 复合, 制备的 TENG 的平均电压输出为 8 V, 电流输出为 9 μA , 接近 FEP 作为 TENG 摩擦电极的水平。

Chen 等^[37]对基于硝基 CNF 的 TENG 进行进一步研究, 以印刷纸为基材、绉纤维纸(CCP)和硝化纤维膜(NCM)为摩擦层(如图 4 所示), 结合 CCP 易失电子和 NCM 易得电子的特性, 得到具有优异摩擦电学性能的 TENG。TENG 的输出电压和电流分别为 196.8 V 和 31.5 μA , 功率密度为 16.1 W/m^2 , 耐用度超过 10 000 次循环, 基

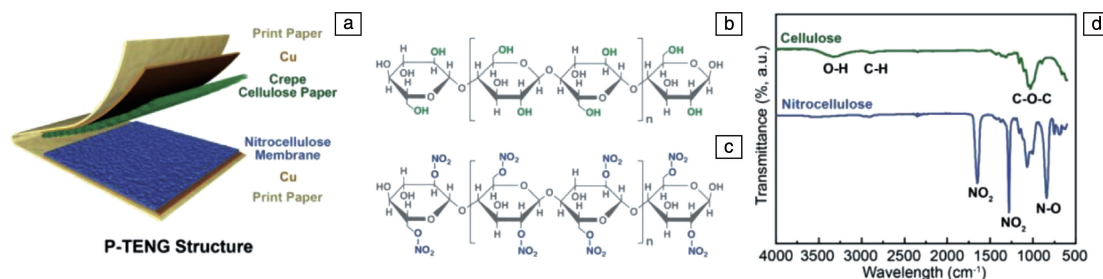


图4 基于绉纤维纸(CCP)和硝化纤维膜(NCM)的摩擦纳米发电机^[37]: (a) P-TENG 结构示意图, (b, c) 纤维素和硝化纤维素的化学结构, (d) 纤维素和硝化纤维素的 FTIR 光谱

Fig. 4 Triboelectric nanogenerator based on CCP and NCM^[37]: (a) schematic illustration of the P-TENG structure, (b, c) the chemical structure of the cellulose and nitrocellulose, (d) FTIR spectra of the cellulose and nitrocellulose

于 TENG 阵列的键盘能够实现纸钢琴和计算机之间的自动供电、实时通信。

通过电晕放电人工注入离子也被认为是一种有效提高电荷密度的表面改性方法^[38, 39]。Wang 等^[40]提出了一种通过摩擦带电引起的表面极化和铁电材料在真空(约 10^{-4} Pa)下的滞回-极化耦合来提高摩擦电荷密度的方法。在不受空气击穿限制的情况下, PTFE 膜获得了接近电击穿极限的 $1003 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 的摩擦电荷密度, 制成的 TENG 输出功率密度从 0.4 提高到 $20 \text{ W}/\text{m}^2$, 提高了 49 倍。但目前这种提高表面电荷密度的方法在纸/纤维素基 TENG 上的应用和相关报道极少。

3.2 纸/纤维素基摩擦纳米发电机的应用

由于摩擦起电效应可以在几乎所有不同材料间发生, 许多不同材料的组合已经被研究用于 TENG, 例如金属与塑料、塑料与塑料、塑料与有机薄膜等。然而, TENG 的成本仍比较高, 制作特定的金属电极、复杂的材料表面处理所需的设备均较为昂贵。因此, TENG 的实际应用还有很长的路要走, 首先迫切的挑战之一是探索广泛可用的廉价商用材料和简单的低成本制造技术, 使 TENG 更具成本效益。此外, 还可以进一步扩大 TENG 的应用范围, 使其覆盖更多的领域, 并在多学科领域显示出其优异的特点。使用来源广泛的纤维素作为 TENG 的摩擦电极, 能很好地降低 TENG 的原料成本, 纸/纤维素基 TENG 在自供电系统和传感器中已有大量文献报道。同时, 纤维素较好的柔韧性、生物相容性使得纸/纤维素基 TENG 在可穿戴、医用领域占有一席之地。

3.2.1 传感器/电源用纸/纤维素基摩擦纳米发电机

Kim 等^[41]将均匀化后的纳米纤维素、Ag 纳米线分别采用过滤工艺制成薄膜, 纳米纤维素薄膜被用作 TENG 的介电层, Ag 纳米线层作为电极材料。经测试, 该 TENG 的开路电压和短路电流分别为 21 V 和 $2.5 \mu\text{A}$, 在外部电阻 $10 \text{ M}\Omega$ 下其最大输出功率为 $693 \text{ mW}/\text{m}^2$ 。由于纤维素纳米纤维和 Ag 纳米线的类纸特性和纳米多孔性,

该纳米发电机不仅具有收集环境能量的功能, 而且具有作为折叠传感器、湿度传感器和电子纸装置的潜力。

Luo 等^[42]研发的用于运动大数据分析和自供电传感的木质摩擦学纳米发电机(W-TENG)有望代替造价昂贵的“鹰眼”在乒乓球比赛中使用。柔性人造 W-TENG 和智能乒乓球桌的制作和原理图如图 5 所示。该研究使用 $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 混合溶液去除了木材中大量的木质素/半纤维素, 并对其进行热压制成板状并镀上 Cu 电极组装成单电极 W-TENG, 最后在乒乓球桌上安装制成 W-TENG 阵列。W-TENG 通过乒乓球与乒乓球桌的接触产生电流, 对电信号进行分析, 可以判断乒乓球比赛上的争议球, 还可以通过大数据分析了解运动员的落点偏好和击球力度, W-TENG 在大数据分析中的应用如图 6 所示。这种 W-TENG 能够输出 $36 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 的转移电荷密度, 比天然木材的 TENG 高 70% 以上。同时, 该 W-TENG 还具有质量轻(0.19 g)、厚度薄(0.15 mm)、性价比高等优点。

此外, 还有许多通过简单、低成本的制造技术将纸/纤维素制成电源或具有传感器功能的纸/纤维素基 TENG 的研究。Zhong 等^[43]使用 A4 纸、PTFE、Ag 制作了可附着在其它可移动物体上的 TENG, 该 TENG 具有 $90.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的功率密度和 110 V 的开路电压, 可以点亮 70 个 LED 灯供照明使用。Mao 等^[44]将纸、PTFE、Cu 制作的 TENG 与书本结合, 研究发现, 在翻书时 TENG 的输出电压和电流分别约为 400 V 和 0.17 mA , 这种装置产生的电能可以直接点亮 80 个串联的商用白色 LED 灯供夜间阅读。Zhang 等^[45]用纸、PET、锡锡氧化物(ITO)、蜂鸣器组装成自驱动报警器, 在轻微触碰时可触发响声, 从而起到防盗作用。Yao 等^[46]使用 CNF、PET、ITO 制作 TENG 纤维板, 在常人行走时可产生高达约 30 V 和 $90 \mu\text{A}$ 的电输出, 在供电设备领域具有巨大的前景。Fan 等^[47]使用纸、PTFE、Cu 制作收集声波能量的自驱动录音麦克风, 在 $117 \text{ dB}_{\text{SPL}}$ 的声压下, 具有 $121 \text{ mW}/\text{m}^2$ 的功率密度。

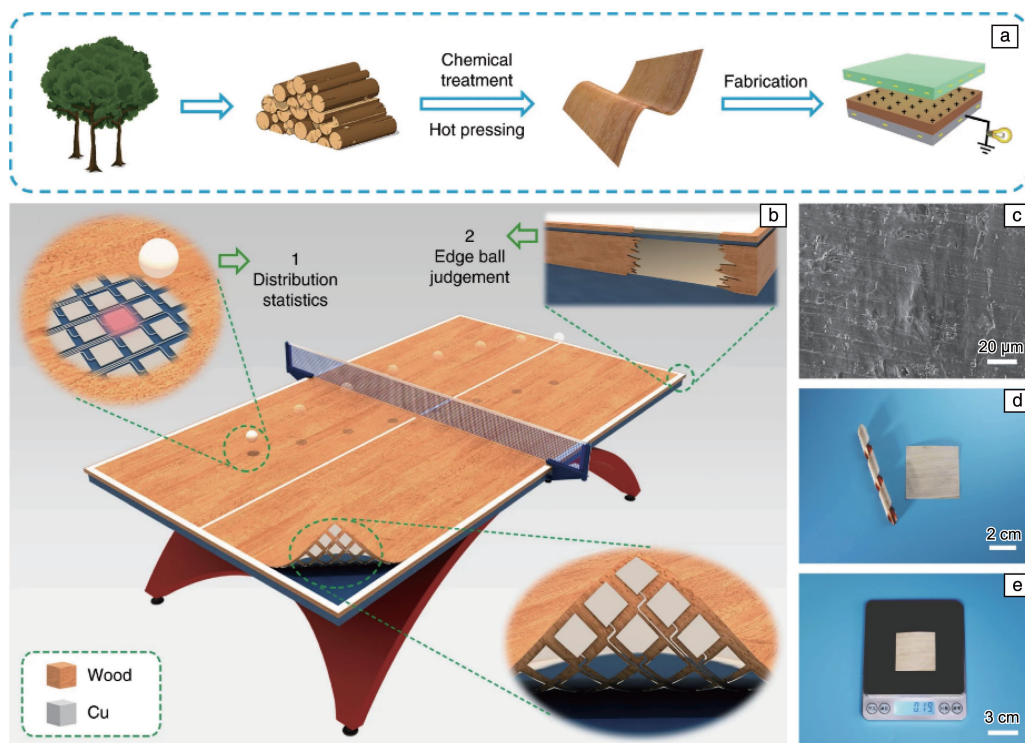


图 5 柔性 TENG 和智能乒乓球桌^[42]: (a) 柔性 W-TENG 的制造示意图; (b) 智能乒乓球桌示意图; (c) 经处理后木材表面的 SEM 照片; (d) W-TENG 装置示意图, 显示出出色的柔韧性; (e) W-TENG 装置的质量

Fig. 5 The flexible wood-based TENG and smart ping-pong table^[42]: (a) schematic of the process for fabricating a flexible W-TENG; (b) schematic of the natural wood-based smart ping-pong table; (c) SEM image of the treated wood surface; (d) schematic of the as-prepared W-TENG device, demonstrating its excellent flexibility; (e) weight of the W-TENG device

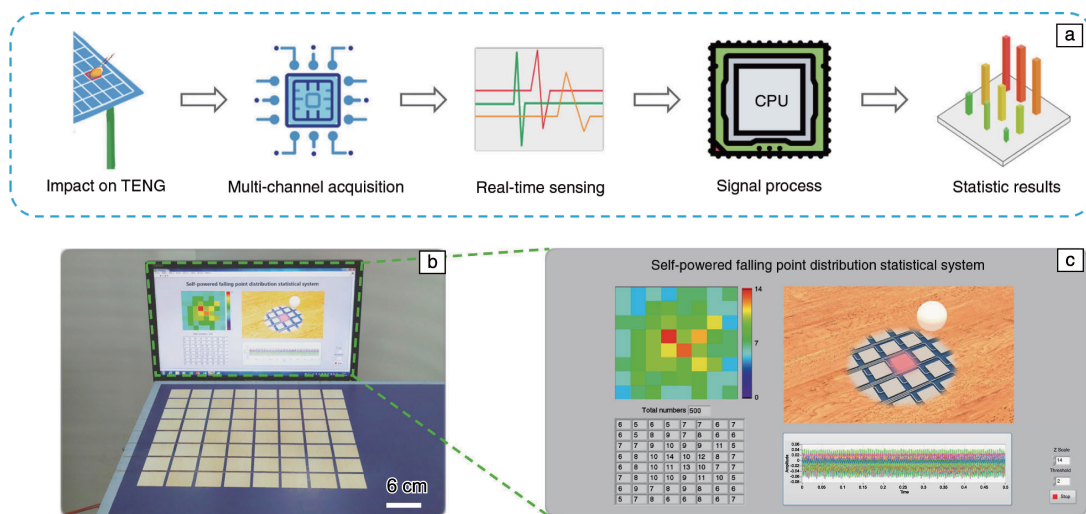


图 6 W-TENG 在自供电落点分布统计系统中的应用^[42]: (a) 基于 W-TENG 的自供电落点分布统计系统方案图, (b) 自供电落点分布统计系统演示, (c) 屏幕截图, 显示自动供电系统的实时统计结果

Fig. 6 Application of the W-TENG in a self-powered falling point distribution statistical system^[42]: (a) scheme diagram of the W-TENG based self-powered falling point distribution statistical system, (b) demonstration of the self-powered falling point distribution statistical system, (c) screenshot showing the real-time statistical result of the self-powered system

3.2.2 可穿戴纸/纤维素基摩擦纳米发电机

人体每天消耗的能量中大约有 30% 用于体力活动。这种能量被人体用来与周围世界进行身体上的互动, 如散步、交谈、训练、写作、骑自行车、打字和做饭等。通常情况下, 体力活动转移或转化的能量是浪费的, 没有有效的方法来重复利用这些能源。可穿戴 TENG 提供了一种将人体物理活动中浪费的能量转化为电能的有效方法。纤维素具有优良的柔韧性, 可作为可穿戴 TENG 的重要原材料。

Wu 等^[48]设计了一种由纸等传统非弹性材料制成的高拉伸摩擦纳米发电机(K-TENG), 其采用连锁式折纸结构, 通过形状自适应薄膜设计, 从拉伸、挤压、扭转等运动中获取能量, 如图7所示。K-TENG 可以承受高达 100% 的超高拉伸应变, 产生 115.49 V 的开路电压和 39.87 nC 的最大电荷转移量。K-TENG 不仅可以作为 LCD 屏幕、自供电加速度传感器和自供电图书开合感测的电源系统, 还可作为可穿戴器件用于收集人体运动产生的能量。

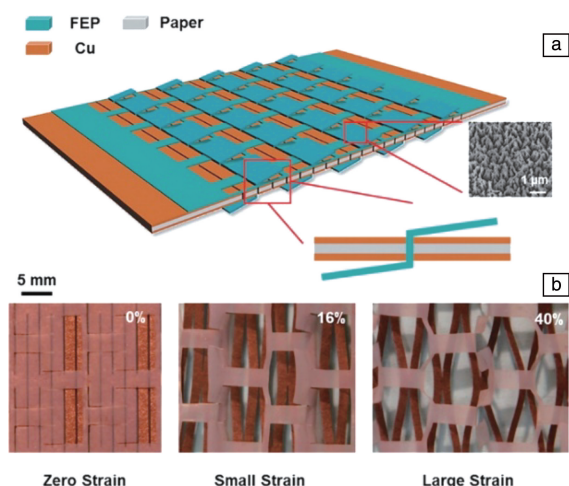


图7 纸基高拉伸摩擦纳米发电机(K-TENG)的结构示意图^[48]: (a) FEP 薄膜(插图为 SEM 照片和连锁结构的横截面示意图); (b) 不同拉伸应变下组装装置的照片

Fig. 7 Schematic structure of paper-based K-TENG^[48]: (a) FEP film (inset SEM image and the cross-sectional view of the interlocking structure); (b) photos of the assembled device under different tensile strains

Yang 等^[49]以 A4 纸为原料, 通过折叠制备具有高柔韧性、质量轻、成本低、可回收利用等优点的纸基 TENG。将可穿戴 TENG 成品置于人体关节部位时, 可通过人体运动获取周围的机械能, 如拉伸和扭转等。该 TENG 能够提供 20 V 的开路电压和 2 μ A 的短路电流, 相应的峰值功率密度约为 0.14 W/m², 可同时点亮 4 个商用 LED 灯。

He 等^[50]通过将一维环保型纤维素微纤维/纳米纤维 (CMFs/CNFs) 发展成二维 CMFs/CNFs/Ag 纳米结构, 提出了一种基于纤维素纤维的自供电摩擦纳米发电机 (cf-TENG) 系统。以 CMFs/CNFs 为模板, 将银纳米纤维膜成功引入 cf-TENG 体系, 使其具有良好的抗菌活性。人体的呼吸强度和呼吸频率决定了 cf-TENG 的工作位移和工作频率, cf-TENG 的输出值与工作位移和工作频率密切相关, 可用于呼吸监测。这种 cf-TENG 不仅为可穿戴电子产品在医疗保健领域的应用提供了一种新的途径, 还有望带来新一代更环保、功能更强大、更柔软的电子产品, 从而有助于减少电子废弃物的累积, 大大减少不可再生资源的消耗。

3.2.3 医用纸/纤维素基摩擦纳米发电机

目前, 已有多种 TENG 用于生物医学和可穿戴设备的研究, 而在生物医学设备上的 TENG 需要采用生物相容性和环境友好的摩擦电材料, 纳米纤维素完全符合要求。Kim 等^[51]以 Glu-Fruc 培养基中的醋酸杆菌 KJI 在凝胶状态下产生的细菌纤维素为原料, 通过增溶工艺制备了摩擦发电用再生细菌纳米纤维素 (BNC) 膜。以 BNC 与铜箔为上下层摩擦部件来制备 BNC-Bio-TENG, 在轻触 (16.8 N)、负载电阻为 1 M Ω 的情况下, BNC-Bio-TENG 的累积电荷和峰值功率密度可分别达到 8.1 μ C/m² 和 4.8 mW/m²。该发电机基于环境友好、天然丰富的生物材料细菌纳米纤维素, 具有独特的透明性、柔韧性和生物相容性等。这项研究为促进生物相容和环境友好型 TENG 的发展以及高性能 TENG 的优化提供了新的思路。

Wang 等^[52]利用具有生物相容性的医用 317L 不锈钢 (317L SS) 板和乙基纤维素 (EC) 膜制作出了基于摩擦起电和静电感应的生物医学 TENG。分别采用光刻技术和电感耦合等离子体 (ICP) 刻蚀技术设计了 317L SS 和 EC 的表面。研究了这种 TENG 的工作模式、功率输出、摩擦界面上的有效滑动摩擦及其在生物医药中的应用。结果表明, 随着 317L SS 表面设计图形密度的增加, TENG 的输出功率大大提高。在最佳条件下, TENG 的开路电压和短路电流分别可达 245 V 和 50 mA, 且在模拟体液中浸泡一个月后, 短路电流和开路电压没有明显变化。这种具有生物相容性的 TENG 在生物医学领域有着巨大的应用前景。

Jiang 等^[53]设计并制作了生物可吸收的天然材料基摩擦纳米发电机 (BN-TENG), 提供了一种具有生物相容性、可控性和生物可吸收性的新型电源。实验在纤维素、甲壳素、米纸、丝素蛋白、蛋白中任意选取两种材料作为 BN-TENG 的摩擦层, 以超薄镁膜作为背电极, 利用丝素蛋白膜对 BN-TENG 进行封装, 并对 5 种天然材料进行

毒性测试,结果表明,这 5 种材料都具有良好的生物相容性和无毒性,可以保证植入 BN-TENG 的生物安全性。通过两种不同材料的组合,测得 BN-TENG 的开路电压在 8~55 V 范围内,短路电流在 0.08~0.6 μA 范围内。BN-TENGs 宽范围的电压和电流,使其具有协调输出的能力,可满足多种电输出要求,能为不同电压的生物电刺激或不同能量消耗的装置供电。

4 结 语

TENG 是一种将收集的不同形式的机械能转变为电能的一种强大的能源装置,在“新能源时代”扮演着重要的角色。纤维素材料因其来源丰富、低成本、轻量化、可持续等优点,在先进电子器件领域得到了广泛的应用。基于天然纤维素及其衍生物构建的纸/纤维素基 TENG 具有可回收、自然可降解和与生物兼容的特性,比使用石油制品的聚合物更绿色、更环保。与此同时,我们也要正视纸/纤维素基 TENG 的不足并加以完善。例如:

(1) 纤维素易被降解,从环保角度上看是优点,但在使用纸/纤维素基 TENG 时,则需要考虑其耐用性。

(2) 应用于室外的纸/纤维素基 TENG 对摩擦电极的疏水性有一定要求,可通过纤维素枝接疏水基团的方法增加纤维素电极疏水性,如枝接聚氧丙烯基、长链全氟烷基、聚硅氧烷基或长链烷基等。

(3) 纤维素纤维具有弱极化性,化学改性是改善该特性的一种重要方法,目前已有许多利用硝基和甲基纤维素制备 TENG 的研究,但仍需更多的研究来解决纤维素弱极性的问题。

综上所述,绿色电子器件时代即将到来,纸/纤维素基 TENG 目前还面临着各种挑战,需要通过各行各业的研究者不断出谋划策来解决这些问题。当所有的问题解决时,绿色、环保的纸/纤维素基 TENG 可以大量应用于实际,给我们的生活带来更多的便利。

参考文献 References

- [1] ALPTEKIN D. Journal of Cleaner Production[J], 2016, 129: 305–314.
- [2] CHANG W R, HWANG J J, WU W, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2017, 67: 277–288.
- [3] BAI P, ZHU G, LIN Z H, *et al.* ACS Nano[J], 2013, 7(4): 3713–3719.
- [4] ZHU G, LIN Z H, JING Q S, *et al.* Nano Letters[J], 2013, 13(2): 847–853.
- [5] CHEN X L, PARIDA K, WANG J X, *et al.* ACS Applied Materials and Interfaces[J], 2017, 9(48): 42200–42209.
- [6] WANG Z L. ACS Nano[J], 2013, 7(11): 9533–9557.
- [7] FAN F R, TIAN Z Q, WANG Z L. Nano Energy[J], 2012, 1(2): 328–334.
- [8] WANG Z L, JIANG T, XU L. Nano Energy[J], 2017, 9(39): 9–23.
- [9] SHAO H Y, CHENG P, CHEN R X, *et al.* Nano-Micro Letters[J], 2018, 10(3): 198–206.
- [10] LEE K, LEE J W, KIM K, *et al.* Micromachines-Basel[J], 2018, 9(11): 598.
- [11] ZHENG L, LIN Z H, CHENG G, *et al.* Nano Energy[J], 2014, 10(9): 291–300.
- [12] ZHANG L, ZHANG B B, CHEN J, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2016, 28(8): 1650–1656.
- [13] 王中林, 林龙. 摩擦纳米发电机[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 3–9.
WANG Z L, LIN L. Triboelectric Nanogenerators[M]. Beijing: Science Press, 2017: 3–9.
- [14] WANG Z L. Faraday Discussions[J], 2014, 1(176): 447–458.
- [15] TIAN X X, XI L, TAO J, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 7(28): 1802634.
- [16] WEN X N, YANG W Q, JING Q S, *et al.* ACS Nano[J], 2014, 8(7): 7405–7412.
- [17] XI Y, GUO H Y, ZI Y Z, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2017, 7(12): 1–6.
- [18] KIM T, KIM D Y, YUN J, *et al.* Nano Energy[J], 2018, 10(52): 95–104.
- [19] ZHANG M, XIA L P, DANG S H, *et al.* Nanotechnology Weekly[J], 2019, 9(7): 075221.
- [20] XU L, JIANG T, PEI L, *et al.* ACS Nano[J], 2018, 12(2): 1849–1858.
- [21] ZHU G, SU Y J, BAI P, *et al.* ACS Nano[J], 2014, 8(6): 6031–6037.
- [22] SHI Q F, QIU Q K, HE T Y Y, *et al.* Nano Energy[J], 2019, 6(60): 545–556.
- [23] ZOU H Y, ZHANG Y, GUO L T, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 1427.
- [24] WANG J B, GUO J, XU Z M, *et al.* Waste Management[J], 2016, 7(53): 218–224.
- [25] GARLAPATI V K. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2016, 2(54): 874–881.
- [26] WANG X D, YAO C H, WANG F, *et al.* Small[J], 2017, 12(14): 1–19.
- [27] YI F, WANG J, WANG X F, *et al.* ACS Nano[J], 2016, 10(7): 6519–6525.
- [28] WANG S H, ZI Y L, ZHOU Y S, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(10): 3728–3734.
- [29] WANG J, WEN Z, ZI Y L, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2015, 12(26): 1070–1076.
- [30] DANIEL T, RONALD Ö. Advanced Functional Materials[J], 2011, 23(17): 1935–1961.

- [31] KYU J C, MIN B K, NIU S M, *et al.* Nano Letters[J], 2014, 14(12): 7031–7038.
- [32] WANG S H, LIN L, WANG Z L, *et al.* Nano Letters[J], 2012, 12(12): 6339–6346.
- [33] ZHANG X S, HAN M D, WANG R X, *et al.* Nano Letters[J], 2013, 13(3): 1168–1172.
- [34] XIA K Q, ZHU Z Y, ZHANG H Z, *et al.* Nano Energy[J], 2018, 8(50): 571–580.
- [35] ZHANG X S, SU M, BRUGGER J, *et al.* Nano Energy[J], 2017, 3(33): 393–401.
- [36] YAO C H, YIN X, YU Y H, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2017, 27(30): 1700794.
- [37] CHEN S, JIANG J X, XU F, *et al.* Nano Energy[J], 2019, 7(61): 69–77.
- [38] WANG S H, XIE Y N, NIU S M, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2014, 8(26): 6720–6728.
- [39] SHAO J J, TANG W, JIANG T, *et al.* Nanoscale[J], 2017, 9(27): 9668–9675.
- [40] WANG J, WU C S, DAI Y J, *et al.* Nature Communications[J], 2017, 8(1): 88.
- [41] KIM I, JEON H, KIM D, *et al.* Nano Energy[J], 2018, 11(53): 975–981.
- [42] LUO J J, WANG Z M, XU L, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 5147.
- [43] ZHONG Q Z, ZHONG J W, HU B, *et al.* Energy & Environmental Scienc[J], 2013, 6(6): 1779–1784.
- [44] MAO Y, ZHANG N, TANG Y, *et al.* Nanoscale[J], 2017, 9(38): 14499–14505.
- [45] ZHANG L M, XUE F, DU W M, *et al.* Nano Research[J], 2014, 7(8): 1215–1223.
- [46] YAO C H, HERNANDEZ A, YU Y H, *et al.* Nano Energy[J], 2016, 30(12): 103–108.
- [47] FAN X, CHEN J, YANG J, *et al.* ACS Nano[J], 2015, 9(4): 4236–4243.
- [48] WU C S, WANG X, LIN L, *et al.* ACS Nano[J], 2016, 10(4): 4652–4659.
- [49] YANG P K, LIN Z H, PRADEL K C, *et al.* ACS Nano[J], 2015, 9(1): 901–907.
- [50] HE X, ZOU H Y, GENG Z S, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(45): e1805540.
- [51] KIM H J, YIM E C, KIM J H, *et al.* Nano Energy[J], 2017, 33(3): 130–137.
- [52] WANG M M, LI W, YOU C, *et al.* Royal Society of Chemistry Advances[J], 2017, 7(11): 6772–6779.
- [53] JIANG W, LI H, LIU Z, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 30(32): e1801895.

(编辑 吴 锐)