

# 摩擦纳米发电机表面电荷密度研究进展

周灵琳, 王杰\*, 王中林

中国科学院北京纳米能源与系统研究所, 北京 101400

**摘要** 纳米摩擦发电机可以收集环境中不同形式的机械能, 在自驱动系统、物联网和蓝色能源等方面具有巨大的潜在应用价值。作为能量器件, 纳米摩擦发电机的实际应用在于进一步提高功率输出, 其核心在于提高摩擦电荷密度。介绍了提高摩擦表面电荷密度的技术方法, 综述了提高摩擦纳米发电机电荷密度的研究进展。同时, 以接触-分离模式的摩擦纳米发电机为例, 探索了摩擦表面电荷密度的影响因素和改进措施, 以为实现摩擦纳米发电机超高电荷密度提供新的研究方向。

**关键词** 电荷密度; 摩擦纳米发电机; 品质因素; 表面改性; 结构优化

随着可穿戴电子设备、植入式设备及物联网等技术的快速发展<sup>[1-7]</sup>, 对移动能源的需求与日激增。目前的能源供给大多由电池实现, 但电池生命周期有限、维护成本高, 且不可避免地会引发环境等方面系列问题, 因此从工作环境中收集能量使设备自供电成为当前的研究热点<sup>[8-13]</sup>。目前存在多种能量采集方式, 如太阳能电池可直接将光能转化为电能<sup>[14]</sup>、热释电发电机可通过温差获取能量<sup>[15]</sup>。然而, 由于太阳光的间歇性、温差热释电的低输出性, 这些能量采集方式都不能保证电子设备持续工作。摩擦电纳米发电机 (triboelectric nanogenerators, TENG)<sup>[16]</sup>可以收集环境中不同形式的机械能, 特别

是低频下的机械能, 包括人体活动、风能、水能、基础设施振动等能量<sup>[17-24]</sup>, 可持续为电子设备供电。TENG具有体积小、成本低、多种工作模式、易整合和集成、材料选择多样性、低频触发下仍有高能量转化效率和多领域应用等优势, 可广泛应用于自驱动系统<sup>[25-26]</sup>、物联网<sup>[27-29]</sup>和蓝色能源<sup>[30-32]</sup>等领域。

TENG的基本原理是接触起电和静电感应的耦合<sup>[33]</sup>。通过2种具有不同电子亲和力的材料摩擦产生电荷, 在材料的背面通过电极与外电路连接, 在电极和介质相对运动时, 利用静电感应的原理驱使外电路的电子流动, 从而将机械能转化为电能。研究表明, TENG根本理论基础为麦克斯韦方

收稿日期: 2021-09-11; 修回日期: 2022-08-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(61774016)

作者简介: 周灵琳, 助理研究员, 研究方向为摩擦纳米发电机, 电子信箱: zhoulinglin@binn.cas.cn; 王杰(通信作者), 研究员, 研究方向为摩擦纳米发电机, 电子信箱: wangjie@binn.cas.cn

引用格式: 周灵琳, 王杰, 王中林. 摩擦纳米发电机表面电荷密度研究进展[J]. 科技导报, 2022, 40(17): 24-35; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2022.17.003

程位移电流中的第2项——极化电流<sup>[30]</sup>。TENG有4种基本工作模式,垂直-接触分离模式、水平互动模式、单电极模式和独立层模式<sup>[34]</sup>。每种模式有不同的结构设计和材料选择,以适应相应的机械触发条件。

为定量表征和比较不同模式发电机的输出和性能,Zi等<sup>[35]</sup>提出了一种标准化方法,从结构和材料2个角度评价TENG品质因素。首先从电压-转移电荷量曲线出发,提出TENG最大能量输出循环,基于此循环,考虑到最大能量转化效率和最大平均输出功率,提出TENG的性能品质因素,包括结构品质因素和材料品质因素。通过解析式和有限元模拟2种方式,对4种不同TENG的结构品质因素进行模拟计算。结果表明,在相同条件下,具有成对电极的TENG性能优于单电极TENG,这是由于后者具有更低的转移电荷量和电压;触发条件是另一个重要的影响因素,即接触-分离模式TENG的性能优于滑动模式TENG;由于电极之间的电容显著降低,因此独立层结构设计提高了TENG的性能。通过研究电极材料对摩擦电荷密度的影响,发现材料品质因素与最大平均输出和最大能量转换效率线性相关,即与摩擦表面电荷密度成二次方关系,因此将摩擦表面电荷密度作为TENG的品质因素参数,定量表征材料摩擦起电性能,建立了材料品质因素标准化测量方法。

## 1 表面电荷密度提高的方法

作为能量器件,TENG的实际应用关键在于进一步提高功率输出,其核心在于提高摩擦电荷密度。摩擦电荷密度的大小与摩擦材料的性质与表面状态、环境温度与湿度等因素息息相关。近年来,科研工作者在摩擦材料选择、表面修饰与改性等方面做了大量研究,逐步提高了TENG的摩擦电荷密度。

在摩擦序列中选择具有高电荷亲和力差距的2种材料作为摩擦材料以及材料表面制备微/纳米结构,可有效提高电荷密度和输出功率。Zhong

等<sup>[36]</sup>在聚四氟乙烯(PTFE)表面沉积铜,通过热膨胀系数的差异,使其向聚合物表面弯曲,将其与Ag电极封装,制备了一种拱形结构的TENG。通过PTFE与Ag电极摩擦,可以有效地用于收集不规则的机械能量,获得了约 $30 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 的摩擦表面电荷密度。Zhu等<sup>[37]</sup>以聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为摩擦介质层,通过与金纳米颗粒修饰的金电极摩擦,获得了 $313 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 的输出功率,能量转换效率达到14.9%。Zhang等<sup>[38]</sup>通过硅基模板法制备了具有微/纳米结构的PDMS薄膜,利用氟等离子体处理介质层表面增加其表面粗糙度,将输出功率提高了278%。Cheng等<sup>[39]</sup>通过在Au电极表面自组装 $\text{SiO}_2$ 纳米颗粒后,与PDMS摩擦提高输出功率,进一步设计了接触开关,通过缩短放电时间来增加瞬时输出电流,在 $25 \text{ cm}^2$ 的摩擦面积上输出短路电流达到0.53 A,最大瞬时输出功率达到142 W。Lin等<sup>[40]</sup>采用化学方法在Ti金属表面制备了纳米线或纳米片,显著提高了和PTFE摩擦时的功率输出,并作为高灵敏度自驱动的纳米传感器。Han等<sup>[41]</sup>通过水热法在Al箔表面形成 $\gamma\text{-AlOOH}$ ,增加Al表面的粗糙度,与PTFE摩擦时的电荷密度得到显著提高。

通过摩擦电极材料选择和表面修饰可极大提高TENG的输出性能。Wang等<sup>[42]</sup>采用具有微/纳结构的导电聚吡咯(PPy)替代Cu箔作为摩擦电极,可将表面电荷密度从 $50 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 提升到 $84 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 。如图1<sup>[42]</sup>所示,实验以PTFE作为摩擦层,菜花状导电聚吡咯(cPPy)作为背电极,“羊角状”导电聚吡咯(hPPy)作为摩擦电极,通过hPPy和PTFE摩擦收集机械能。同时,分别以cPPy和Cu作为TENG摩擦电极,通过比较三者所产生的摩擦表面电荷密度,

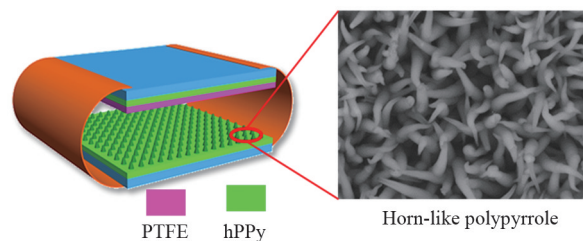


图1 全塑材料自驱动系统和hPPy的扫描电镜图像

发现基于hPPy的TENG表面产生的摩擦电荷密度可达到  $84 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ , 远远高于其他2种结构。这种摩擦表面电荷密度提高的原因有2个: 首先, 电极材料的微/纳米结构增加了有效接触面积, 增强摩擦起电作用; 其次, hPPy的微观纳米结构在摩擦过程中具有更佳的接触适应性, 这种更紧密的接触最终导致更高的摩擦有效性和摩擦表面电荷密度。

引入双电层概念, 通过优化摩擦介质层的内部空间结构, 调整摩擦电荷的深度分布, 是提高摩擦电荷密度的有效方法之一。Cui等<sup>[43]</sup>在聚偏氟乙烯(PVDF)摩擦介质层下面加入聚乙烯(PS)作为电荷存储层, 可以将摩擦电荷密度提高7倍; 进一步在介质层和存储层中加入PS和碳纳米管复合物作为电荷传输层, 可以将摩擦电荷提升11.2倍(图2<sup>[43]</sup>), 达到  $110 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 。通过研究PVDF厚度与摩擦电荷密度的关系, 发现PVDF摩擦层越厚获得的摩擦电荷越多, 当其厚度达到约  $4 \mu\text{m}$  时, 继续增加PVDF厚度积累的摩擦电荷量并不会跟着增加。通过研究载流子迁移和浓度在电荷存储过程中的作用, 发现较小的固有载流子密度可以显著增加摩擦层的有效厚度, 其中PS的电子陷阱能级延长了电子在摩擦层中的停留时间。此外, 通过研究摩擦层中摩擦电荷运输与存储的机制, 发现当摩擦层的厚度大于储存层的深度时, 储存电荷量可以达到最大值; 而过度增加存储层深度则电荷累积不会持续增加。Lai等<sup>[44]</sup>在PDMS摩擦介质表面沉积金层作

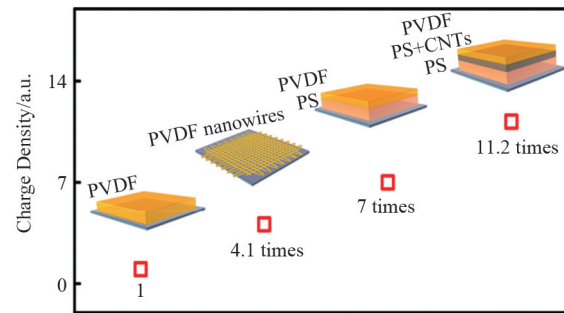
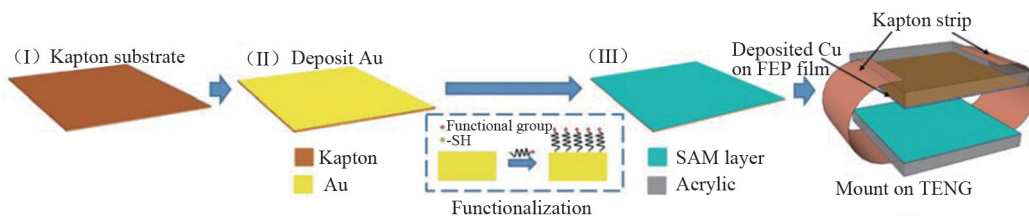


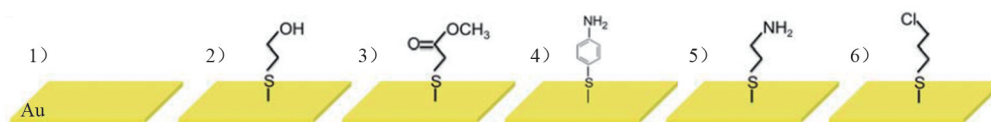
图2 不同复合摩擦层对电荷密度的提高效果

为内部空间充电区, 通过等离子体刻蚀形成大量沟壑和沟渠结构, 可以将摩擦电荷密度提高4倍, 获得  $168 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$  的转移电荷密度。理论分析表明, 当电荷漂移到摩擦材料的内部空间时, 沉积的金层充当摩擦电荷的通道和陷阱。

除了物理改性之外, 利用化学官能团改变摩擦层的表面电位可以更直接有效地提高摩擦电荷密度。Wang等<sup>[45]</sup>采用自组装单分子层技术, 用半胱胺盐酸盐修饰金电极表面(图3(a)), 比未修饰前电荷密度提升了1倍, 达到  $140 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 。实验通过含不同末端基团的硫醇单体自组装, 分别修饰改性电极和绝缘摩擦材料表面(图3(b)), 系统地研究了这些官能团对表面电位和摩擦电荷密度的影响。使用扫描开尔文探针显微镜对表面电位进行研究, 发现表面官能化可以有效地改变材料表面电位, 其中胺( $-\text{NH}_2$ )具有摩擦正电性, 可以最大强度地增



(a) 硫醇自组装单分子层修饰Au电极表面TENG的制备过程



(b) 不同结构的硫醇自组装单体修饰Au电极表面

图3 硫醇单体自组装修饰改性电极表面

加表面电位,通过接触起电可产生更高的摩擦正电荷。通过对 TENG 输出性能进行表征,发现末端官能团的类型可极大地影响摩擦电荷密度,其中末端为一NH<sub>2</sub>的半胱胺盐酸盐可显著增强 TENG 的输出性能,摩擦电荷密度比未修饰前增加 1 倍,达到 140  $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 。此外,胺基官能化可在空气中停留超过 90 d,在大量连续操作循环(超过 10 万)后摩擦电荷密度仍保持在 140  $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ,具有较高的化学稳定性。

通过提高接触亲密性,摩擦电荷密度可得到进一步提高。Zi 等<sup>[35]</sup>详细研究了电极材料对摩擦电荷密度的影响,用液体镓锡合金和液体镓摩擦代替 Cu,分别与聚全氟乙烯异丙烯(FEP)摩擦,可分别将电荷密度提高到 133 和 218  $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ,说明接触有效性对提高摩擦电荷密度的重要性。

Wang 等<sup>[46]</sup>采用电荷注入的方法使摩擦电荷密度达到空气击穿的极限,并根据雪崩击穿理论揭示了介质膜厚度与电荷密度的关系,在 50  $\mu\text{m}$  厚度的 FEP 介质膜上获得了达到理论上限的电荷密度(240  $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ )。图 4<sup>[46]</sup>为 FEP 膜离子注入的基本过程,负离子通过空气电离枪注入 FEP 表面,当到达 FEP 表面后将诱导等量的电子从底部电极转移到地面,从而使 FEP 表面和背电极带上等量相反的电荷。这种双层相反的电荷会在 FEP 膜内形成限制电场。通过延长离子注入时间,FEP 表面的负电荷密度可累积到非常高的水平,达到空气击穿的极限。此外,通过雪崩击穿理论研究了摩擦电荷密度与介电膜厚度的关系,发现较小的薄膜厚度可产生较大的摩擦电荷密度,当介电层厚度从几十微米减小到几百纳米的范围时,摩擦电荷密度可增加 2 个数量级,超过 10  $\text{mC}\cdot\text{m}^{-2}$ 。实验证明,50  $\mu\text{m}$  厚度的 FEP

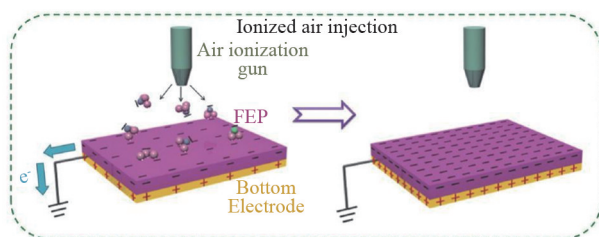


图4 FEP膜离子注入基本过程

介质膜可获得理论上限的电荷密度(240  $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ )。该研究从理论和实验 2 方面证明,较薄的介电膜有利于提高摩擦表面电荷密度,从而提高 TENG 输出性能。然而,通过电荷注入方式获得的电荷存在稳定性问题,而且介质材料仅限于驻极体。

为提高接触有效性,通过摩擦起电效应获得空气中的最大电荷密度,Wang 等<sup>[47]</sup>采用硅胶基材料作为柔性摩擦电极和介质材料,制备出螺旋带接触结构的 TENG,并通过碎片化结构进一步提升摩擦效率,获得了约 250  $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$  的摩擦电荷密度。如图 5<sup>[47]</sup>所示,TENG 由管状介电层及其背电极和带状内电极 2 个部分组成。其中,带状内电极在管的内表面并沿管内部延伸形成螺旋结构。为免受污染,2 个摩擦电部件通过硅胶另一介电层进行封装。介电层由硅胶制成,硅胶具有很强的获得电子的能力,并且具有优异的柔韧性和拉伸性。外电极和内电极由硅胶、炭黑和碳纳米管混合物制备而成,其电导率为 4.3  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ,拉伸性极限为 620%。其中,炭黑为基本导电材料;而碳纳米管不仅可进一步提高导电性,还可通过制成纳米结构表面而增加接触面积。硅胶的软质材料赋予摩擦电极层高接触效率,螺旋结构可以在接触时将电极分为几个小的区域,这种碎片化结构有利于进一步提高摩擦效率从而有效增加摩擦电荷密度。研究发现,通过优化内电极宽度、内电极与水平轴的倾斜角度等参数,最终获得了约 250  $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$  的摩擦电荷密度。凭借这种高电荷密度,利用鞋子内制造的 TENG 输

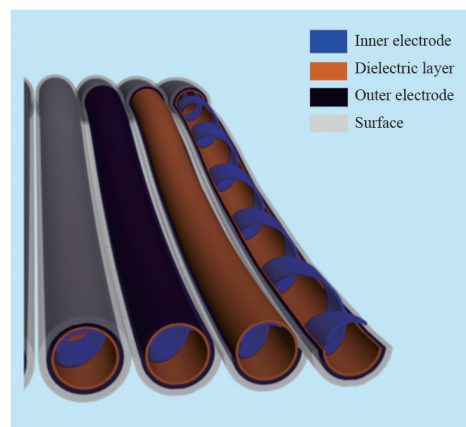


图5 TENG管结构

出,可通过收获步行和慢跑等生物机械能,持续驱动电子手表和健康监测器等电子产品。

优化环境条件可较大地提高 TENG 的输出性能。Lin 等<sup>[48]</sup>利用原子力显微镜和开尔文探针显微镜在纳米尺度研究了气氛对 TENG 性能的影响。研

究不同的气氛条件下(空气、氧气、氮气和氩气),Pt/Ir 针尖与不同介质材料如 SiO<sub>2</sub>、AlN、PVA 和 PMMA 之间的摩擦起电发现,O<sub>2</sub>分子可改变介质最高占据表面态水平(图 6<sup>[48]</sup>),使介质趋于负电荷,因此可通过改变大气中 O<sub>2</sub>的浓度来提高 TENG 的输出性能。

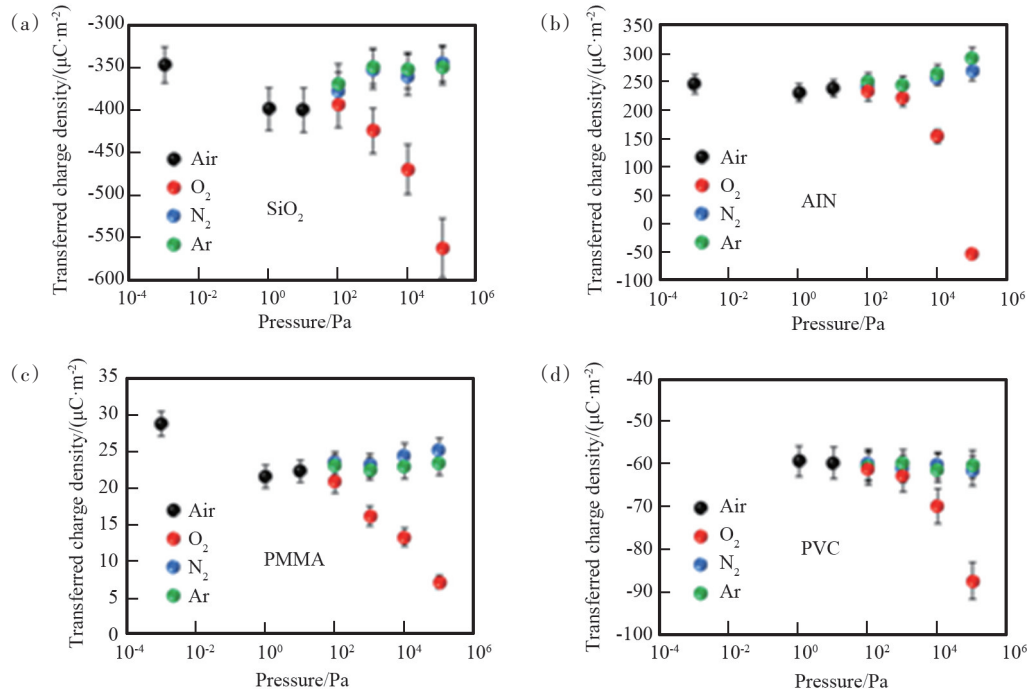


图6 SiO<sub>2</sub>(a)、AlN(b)、PMMA(c)及PVC(d)与针尖在不同气氛和气压条件下摩擦获得的表面转移电荷量

## 2 表面电荷密度提高的限制因素

系列研究结果表明,输出电荷密度受到空气击穿现象的限制。找到真空条件下最大理论表面电荷密度及其影响因素,是打破空气击穿限制、提高表面电荷密度的关键<sup>[49]</sup>。

根据帕邢定律(Paschen Law),空气击穿电压( $V_b$ )、气体压强( $P$ )和摩擦间隙( $d$ )三者之间的关系为

$$V_b = \frac{APd}{\ln(Pd) + B} \quad (1)$$

式中, $A$ 和 $B$ 是常数,由材料组成和气体压力决定。标准大气压下, $A=2.87 \times 10^5 \times (1.01325 \times 10^5)^{-1} \text{ V} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , $B=12.6$ 。

根据理论推导<sup>[32]</sup>,在短路条件下由Cu-PTFE组

成的TENG( $V_{\text{gap}}$ )接触表面之间的间隙电压为

$$V_{\text{gap}} = \frac{t\sigma d}{\epsilon_0(t + d\epsilon_r)} \quad (2)$$

式中, $t$ 是PTFE薄膜的厚度, $\sigma$ 是摩擦电表面电荷密度, $\epsilon_r$ 是PTFE的相对介电常数( $\epsilon_r \approx 2.1$ ), $\epsilon_0$ 是真空介电常数( $\epsilon_0 \approx 8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ )。

为避免空气击穿,在任何工作间隙距离( $0 < d < d_{\text{max}}$ )内, $V_{\text{gap}}$ 必须小于 $V_b$ ,即

$$\frac{APd}{\ln(Pd) + B} - \frac{t\sigma d}{\epsilon_0(t + d\epsilon_r)} > 0 \quad (3)$$

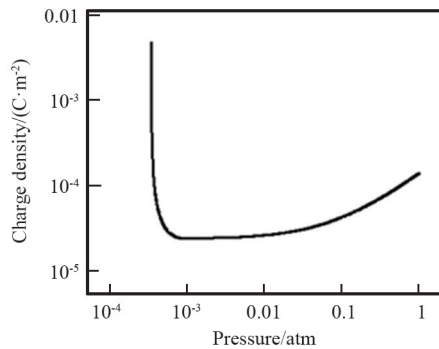
因此,在给定气压 $P$ 下,厚度为 $t$ 、相对介电常数为 $\epsilon_r$ 的介电膜上允许的最大表面电荷密度为

$$\sigma_{\text{max}} = \min \left( \frac{AP\epsilon_0(t + d\epsilon_r)}{t(\ln(Pd) + B)} \right) \quad (4)$$

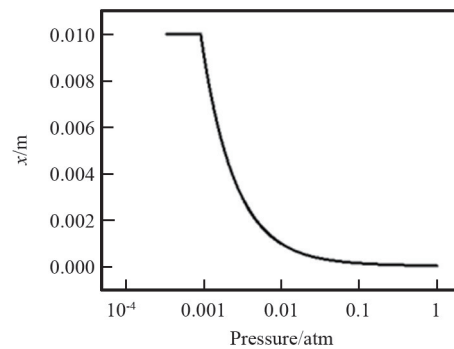
基于上式,假设系数 $A$ 和 $B$ 恒定,通过计算可得到不同压力下临界空气击穿的理论最大表面电荷密度及临界空气击穿的相应间隙距离,结果如图7所示。由图7可知,导致空气击穿的表面电荷密度先随气体压力降低而降低,然后随着压力的进一步降低而增加。理论上,当压力约为10.1325 Pa且TENG的间隙距离小于1 cm时,临界空气击穿的理论最大表面电荷密度可超过 $4000 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 。同时,可获得在没有空气击穿条件下允许的最大表面电荷密度与PTFE膜的厚度之间的关系,发现较薄的介电膜有利于提高摩擦表面电荷密度。

根据公式4,可以通过以下方法避免空气击

穿,获得高表面电荷密度:(1) 增加气压或使用具有更高介电强度的气体,通过增加间隙电压而避免击穿;(2) 降低材料厚度;(3) 使用相对介电常数高的介质材料作为摩擦介质层;(4) 通过降低气压将帕邢曲线向右移动。导致空气击穿的表面电荷密度先随气体压力降低而降低,然后随着压力的进一步降低而增加(图7(a)<sup>[49]</sup>);一旦最小击穿电压出现的间距超过TENG的最大工作间距,允许的最大电荷密度将会急剧增加。当压力太低以至于TENG的工作间距在帕邢定律有效的区域之外时,则会彻底打破空气介质雪崩击穿的限制(图7(b)<sup>[49]</sup>)。



(a) 不同的空气压力,不发生空气击穿的理论最大表面电荷密度



(b) 临界空气击穿条件下相应间隙距离

PTFE膜的厚度为 $200 \mu\text{m}$ ,TENG的最大间隙距离为1 cm

图7 降低气压获得高表面电荷

TENG的表面电荷密度( $\sigma_{\text{TENG}}$ )同时受摩擦电荷密度( $\sigma_{\text{triboelectrification}}$ )、空气击穿电荷密度( $\sigma_{\text{air\_breakdown}}$ )和介电击穿电荷密度( $\sigma_{\text{dielectric\_breakdown}}$ )的限制,关系为

$$\sigma_{\text{TENG}} = \min(\sigma_{\text{triboelectrification}}, \sigma_{\text{air\_breakdown}}, \sigma_{\text{dielectric\_breakdown}}) \quad (5)$$

一般认为,TENG的高表面电荷密度取决于摩擦电荷密度的提高。经过科研工作者的不懈努力,TENG的摩擦电荷密度显著提高,并触摸到天花板——接近空气击穿的极限。然而根据理论计算,高真空环境可使TENG表面电荷密度进一步大幅度提升,证明空气击穿是制约摩擦表面电荷密度的关键因素。根据最大表面电荷密度与介质膜厚度之间的关系,可通过制备超薄介质,进一步提高摩擦

表面电荷密度,推高空气击穿对表面电荷密度的制约天花板。

此外,表面电荷密度 $\sigma$ 可定义为

$$\sigma = Q/S \quad (6)$$

式中, $S$ 为面积, $Q$ 为表面总电荷量。接触起电后,当摩擦电极距离介电层足够远时,摩擦电极上产生的摩擦电荷将流到背电极。此时,电介质层的顶部和底表面可被认为是带有相反电荷 $Q$ 的电容器。因此,电荷 $Q$ 可表示为

$$Q = CV \quad (7)$$

其中, $C$ 代表介电层电容,可通过下列等式计算

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (8)$$

$V$ 表示施加在介电层上的电压,等于电场强度

( $E$ )和厚度( $d$ )的乘积,即

$$V = Ed \quad (9)$$

因此,可以推导出介电击穿所允许的最大表面电荷密度为

$$\sigma_{\text{dielectric\_breakdown}} = \epsilon_0 \epsilon_r E_{\text{dielectric\_breakdown}} \quad (10)$$

式中, $E_{\text{dielectric\_breakdown}}$ 是介电材料的击穿电场强度。

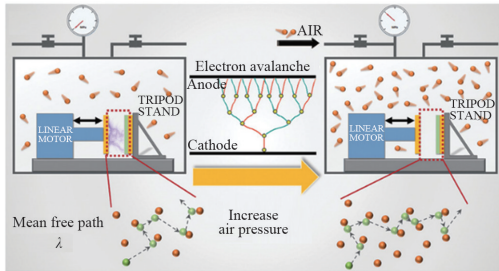
以PTFE作摩擦材料为例, $\epsilon_r=2.1$ , $E_{\text{dielectric\_breakdown}}=60 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ ,则可计算出 $\sigma_{\text{dielectric\_breakdown}}$ 为 $1115 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

结果说明,当打破空气击穿的限制之后,介质击穿将会成为限制TENG输出的下一个瓶颈。在未来工作中,将可能涉及到介电材料的优化,进一

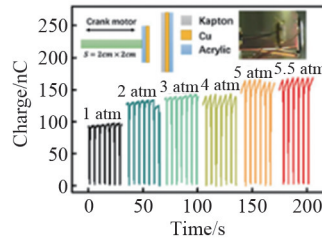
步探索摩擦起电的局限性,以期获得具有高体积功率密度的摩擦纳米发电机。

### 3 超高表面电荷密度的实现

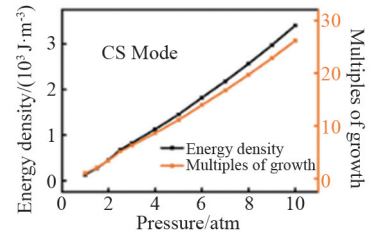
Fu等利用高压反应器来提高TENG工作环境的气体压力,降低电子平均自由程度,从而抑制了空气击穿效应(图8(a))<sup>[50]</sup>。该研究选用Kapton和铜作为摩擦材料,制备接触分离式摩擦纳米发电机。如图8(b)<sup>[50]</sup>所示,输出随着气体压力增加,转移电荷量逐渐增大,证明了通过增加气体压力来增



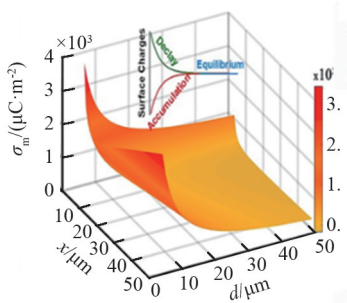
(a) 实验装置示意及高压气体条件下抑制击穿效应的工作机理



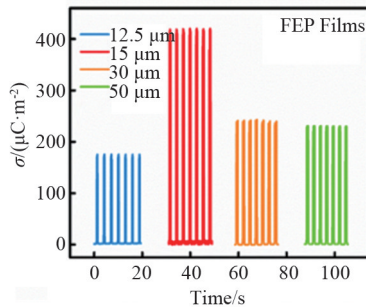
(b) 不同大气压下短路状态下的输出电荷



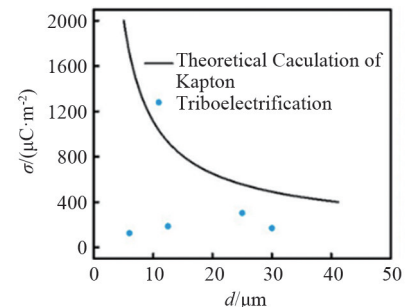
(c) 不同大气压力下的输出能量密度



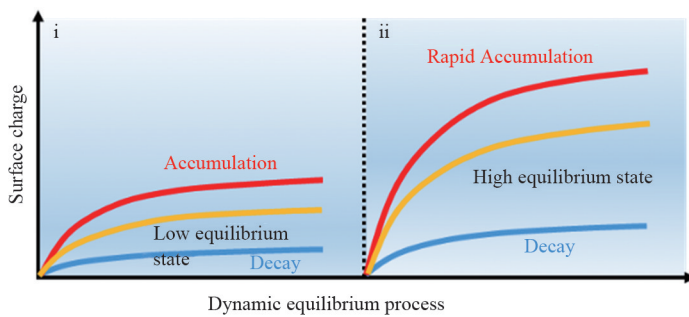
(d) 表面电荷密度与间隙和介质材料厚度之间的关系



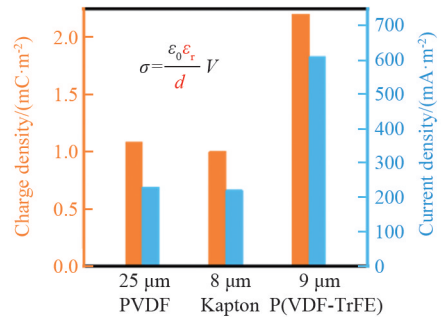
(e) 不同Kapton膜厚下通过摩擦起电得到的表面电荷密度



(f) 不同Kapton膜厚下的电荷密度理论计算值



(g) 表面电荷的动态平衡过程



(h) 3种不同介质材料制备的摩擦纳米发电机的表面电荷密度和电流密度

图8 气压、厚度、介电常数对摩擦电荷密度的影响

强 TENG 性能的可行性。他们还测量了接触分离式摩擦纳米发电机在不同压力下的能量密度,结果表明,最大能量密度在  $1.01325 \times 10^6$  Pa 时提高了 25 倍(图 8(c)<sup>[50]</sup>)。

介电材料的厚度和介电常数是影响表面电荷平衡态的关键因素。Zhang 等推导了摩擦纳米发电机表面电荷密度的理论边界及限制因素(图 8(d)<sup>[51]</sup>),发现摩擦纳米发电机的电荷密度与厚度密切相关。为了提高接触亲密性,该研究使用炭黑和硅胶混合物代替传统铜作为电极材料,介质材料选用 Kapton 薄膜。通过研究发现,当硅胶电极分别与 12.5、15、30  $\mu\text{m}$  的 Kapton 摩擦后,电荷密度接近理论计算的极限值,且电荷密度随着 Kapton 薄膜厚度降低而增加(图 8(e)<sup>[51]</sup>),说明可以通过减小介质薄膜的厚度,直接采用摩擦方法得到高的表面电荷密度。随着 Kapton 薄膜厚度进一步降低到 6  $\mu\text{m}$ ,电荷密度实验值远小于理论值,这可能是由于薄膜太薄,存在材料缺陷导致性能下降(图 8(f)<sup>[51]</sup>)。

Li 等通过分析表面电荷的积累与衰减的动态平衡过程,提出了基于快速电荷累积的策略来提高表面电荷的平衡态(图 8(g))<sup>[52]</sup>,从而解决了摩擦起电对表面电荷密度的限制,同时研究了介质材料介电常数对电荷密度的影响。分别采用 25  $\mu\text{m}$  PVDF 薄膜、8  $\mu\text{m}$  Kapton 薄膜和 9  $\mu\text{m}$  P(VDF-TrFE)薄膜这 3 种不同的材料作为 TENG 的介电层,其相对介电常数分别为 11.1、7.5 和 3.7。利用电压倍增电路,在 2.5 Hz 的工作频率下,PVDF 薄膜、Kapton 薄膜和 P(VDF-TrFE)薄膜的 TENG 的电荷密度分别提高到了 1.08、1.00 和 2.20  $\text{mC} \cdot \text{m}^{-2}$ ,电流密度分别提高到 230、215 和 545  $\text{mA} \cdot \text{m}^{-2}$ (图 8(h)<sup>[52]</sup>)。使用 P(VDF-TrFE)薄膜时,TENG 的理论最大电荷密度为 2.55  $\text{mC} \cdot \text{m}^{-2}$ ,实验值达到理论值的 86%,实验值低于理论值主要是由于摩擦层之间的不完全接触引起的。和初始电荷密度相比,结合电压倍增电路后,基于 PVDF 薄膜、Kapton 薄膜和 P(VDF-TrFE)薄膜 TENG 的电荷密度分别提高了 8.8 倍、6.7 倍和 10.0 倍,这意味着在使用自电荷激励的情况下,电荷密度不仅得到了极大的提高,而且和摩擦材料的起电性关系不大。此外,由于 P

(VDF-TrFE)薄膜的高初始电荷密度和高相对介电常数,虽然其饱和电荷密度最大,但其电荷积累时间却比使用其他 2 种材料时短。使用 PVDF 薄膜和 Kapton 薄膜时,TENG 的电荷累积时间相差不大,分别为 63 和 60 s;而使用 P(VDF-TrFE)薄膜时,TENG 的电荷累积时间仅为 41 s。从实验结果可发现,当使用相对介电常数较高但厚度较大的 PVDF 薄膜作为介电层时,电荷密度约为 1.08  $\text{mC} \cdot \text{m}^{-2}$ ,这与使用相对介电常数较低、厚度较小的 Kapton 薄膜时的电荷密度相当(1.00  $\text{mC} \cdot \text{m}^{-2}$ )。这表明,较高的相对介电常数有利于提高电荷密度。当采用厚度较小、相对介电常数较高的 P(VDF-TrFE)作为介电层时,电荷密度可进一步提高到 2.20  $\text{mC} \cdot \text{m}^{-2}$ ,证明了优化介电材料的相对介电常数对于提高输出性能的有效性。

基于软接触和碎片结构提高摩擦电荷密度的原理,Wang 等<sup>[49]</sup>采用泡沫作为铜电极衬底,与小面积 PTFE 摩擦,可将摩擦电荷密度从 50  $\mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$  增加至 120  $\mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$ 。通过施加高真空环境( $\sim 133.3224 \times 10^{-6}$  Pa),摩擦电荷密度进一步激增到 660  $\mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$ ,这是因为在此条件下避免了帕邢定律中空气击穿的限制。同时,开路电压、短路电流和最大输出功率密度分别增加约 5 倍、5 倍和 25 倍。

在不考虑空气击穿的情况下,Wang 等<sup>[49]</sup>在介电层和背电极之间引入铁电材料,通过摩擦带电的表面极化和铁电材料的滞后电介质极化耦合,增强其捕获电荷的能力,将摩擦电荷密度进一步提高到 1003  $\mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$ 。其工作原理图 9<sup>[49]</sup>所示:TENG 由摩擦 Cu 电极(Cu-I),粘附到铁电材料层的 PTFE 膜和底部的背电极(Cu-II)组成。当 Cu-I 和 PTFE 接触时,它们将在其表面上获得净相反电荷。一旦 Cu-I 与 PTFE 膜分离,2 个带电表面之间的感应电势或表面极化将在铁电材料内部引起介电极化,而残留的介电极化将通过在随后的接触起电过程中捕获电子来增强表面极化,从而获得最大电荷密度。通过施加高真空环境( $\sim 133.3224 \times 10^{-6}$  Pa),摩擦电荷密度不受空气击穿的限制,可从 142  $\mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$  激增到 1003  $\mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$ 。同时,开路电压和短路电流增加约 7 倍,最大输出功率密度增加约 50 倍。

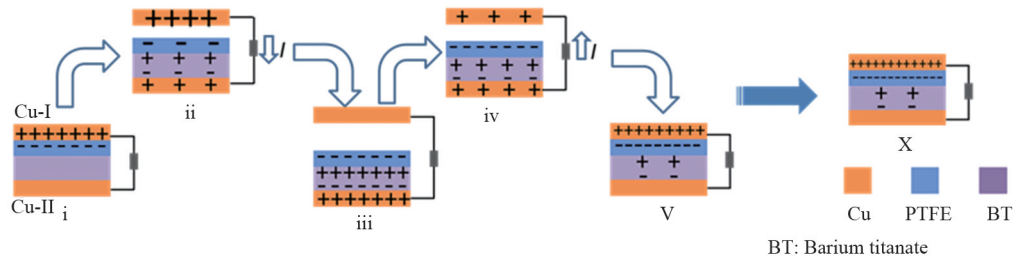


图9 表面和介质极化耦合条件下TENG的工作机理

图10总结了TENG摩擦电荷密度发展的里程碑式进展。Cu和PTFE摩擦产生的表面电荷密度约为 $50 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 。当用液体镓锡合金和液体镓摩擦代替Cu,分别与全氟乙烯丙烯共聚物(FEP)摩擦,可将电荷密度提高到133和 $218 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ,说明了接触有效性对提高摩擦电荷密度的重要性。受到液态金属、柔性接触和碎片化结构的启发,采用硅胶基材料作为柔性摩擦电极和介质材料,制备出螺旋带接触结构的TENG,获得了约 $250 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 的摩擦电荷密度。通过施加高真空环境( $\sim 133.3224 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ),可有效避免空气击穿的限制,摩擦电荷密度可从 $120 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 激增到 $660 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ,进一步在介电层和背电极之间引入铁电材料,可将摩擦电荷密度提高到 $1003 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 。实验进一步证明,高真空环境可打破空气击穿的限制,大幅度提高TENG表面电荷密度。

Xu等<sup>[53]</sup>集成浮层结构和电荷泵,制备了一种自充电TENG器件,利用电荷泵持续为浮动层注入电荷,通过浮动层累积并结合静电感应电荷,获得 $1020 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ 的表面电荷密度。如图11<sup>[53]</sup>所示,该装置由电荷泵TENG和浮层TENG组成。其中,浮层TENG的顶部为介质层及其背电极,底部为粘附到介电层表面的金属层及其背电极。电荷泵通过整流器与顶部背电极和底部金属层相连,连续为金属层输

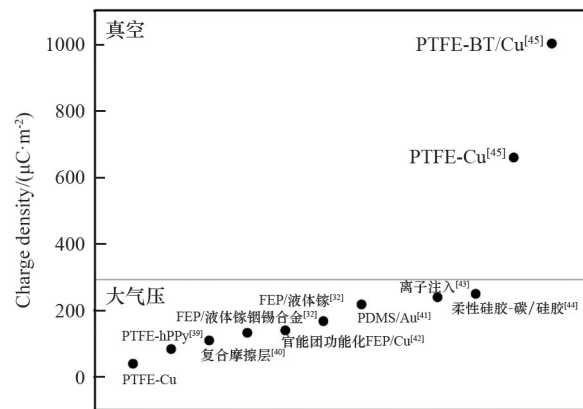
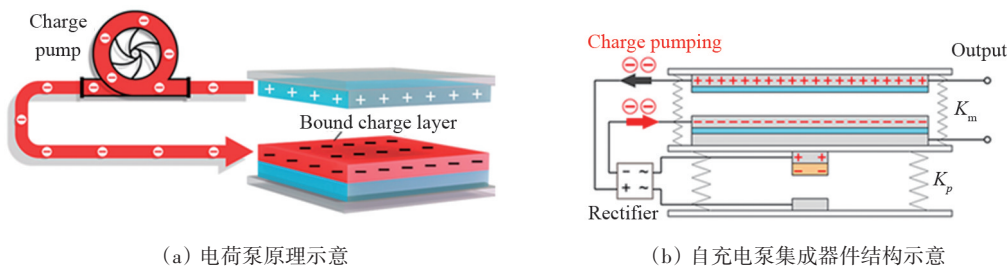


图10 不同工作获得的表面电荷密度

送单向电荷。在没有耗散的情况下,电子将累积并存储于金属层中,通过金属层累积电荷与静电感应耦合,实现超高表面电荷密度。此处,底部金属层可视为束缚电荷层,可累积和感应电荷。在此结构中,大量电荷始终分布在电极材料或金属材料上,因此电极材料和金属材料之间的介电击穿是限制表面电荷密度的最主要关键点,而介质击穿的电荷密度一般较高,因此可获得较高的表面电荷密度。但电荷在金属层上极易消散,会影响TENG的性能。

受磁力发电机工作原理的启发,Liu等<sup>[54]</sup>设计了一种自激励TENG系统,该系统通过TENG电容器与外置电容器之间的电荷传递来实现高稳定输出。与以往在介电摩擦层或浮动金属层上激发电



(a) 电荷泵原理示意

(b) 自充电泵集成器件结构示意图

图11 自充电TENG器件结构和工作原理

荷的方法不同,该研究将电荷直接传输到 TENG 的电极上,既可以实现外激励又可以实现自激励(图 12<sup>[54]</sup>)。该系统主要由主 TENG、输出负载和将电荷传递到 TENG 电极的电荷激励系统组成。电压源通过施加激励电压将电荷注入电荷存储电容和主 TENG 中,在接触分离过程中,电荷在主 TENG 和电荷存储电容之间来回传输。外部电荷激励系统由激励 TENG 和主 TENG 组成,两者均为接触分离模式。主 TENG 采用 Kapton 薄膜作为介质层以实现较大的电容变化,并在底部施加柔性硅胶、泡沫、液体垫等缓冲层,确保电极与介质层的接触亲密性。在此结构中,利用电压倍增电路和稳压二极管实现高稳定的直流输出。此外,用主 TENG 代替激励 TENG 为电压倍增电路供电,制备自激励 TENG (SCE-TENG),实现电荷密度的指数型增长。用 5  $\mu\text{m}$  Kapton 膜为介质层制备的 SCE-TENG 系统,其有效电荷输出密度可高达  $1.25 \text{ mC}\cdot\text{m}^{-2}$ 。此外, Liu 等<sup>[55]</sup>用 4  $\mu\text{m}$  的聚酰亚胺作为介质材料,通过碳/硅凝胶柔性电极和拱形复合结构提高 TENG 的界面接触效率,利用外部电荷激励 TENG,实现了  $2.38 \text{ mC}\cdot\text{m}^{-2}$  的超高电荷密度。

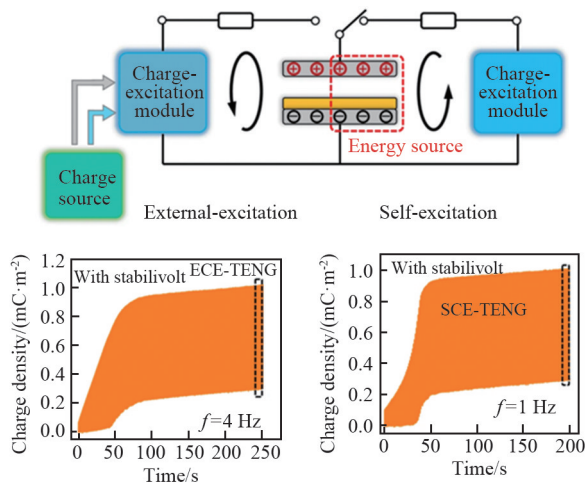


图 12 自激励 TENG 工作机理及电荷密度

## 4 结论

纳米摩擦发电机有自驱动,低频触发下仍有高能量转化效率、小体积低成本、多种工作模式、易整合和集成、免维护、材料选择的多样性等优势,在未

来清洁能源发展中占有越来越重要的位置。纳米摩擦发电机的实际应用高度依赖于表面电荷密度,而实现超高表面电荷密度仍是一个长期优化的方向。空气击穿是限制摩擦表面电荷输出的一个关键因素,制备超薄介质提高空气击穿对表面电荷密度的限制,是提高表面电荷密度的一个重要突破点。当打破空气击穿的限制之后,介质击穿将会成为提高 TENG 性能输出的下一个瓶颈。在未来研究中,将可能涉及到介电材料的优化,进一步探索摩擦起电的局限性,以期获得具有高体积功率密度的摩擦纳米发电机。可以设想在不久的将来,随着科研工作的不断深入,摩擦起电的相关理论体系可以得到充实和完善,从而指导设计与实现高性能摩擦纳米发电机,推动自驱动系统以及物联网和蓝色能源的快速发展。

## 参考文献 (References)

- [1] Gao W, Emaminejad S, Nyein H Y Y, et al. Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis[J]. *Nature*, 2016, 529(7587): 509–514.
- [2] Choi M K, Yang J, Kang K, et al. Wearable red–green–blue quantum dot light–emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8.
- [3] Yokota T, Zalar P, Kaltenbrunner M, et al. Ultraflexible organic photonic skin[J]. *Science Advances*, 2016, 2(4): 8.
- [4] Cima M J. Next-generation wearable electronics[J]. *Nature Biotechnology*, 2014, 32(7): 642–643.
- [5] Son D, Lee J, Qiao S, et al. Multifunctional wearable devices for diagnosis and therapy of movement disorders[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 397–404.
- [6] Wang S H, Xu J, Wang W C, et al. Skin electronics from scalable fabrication of an intrinsically stretchable transistor array[J]. *Nature*, 2018, 555(7694): 83–88.
- [7] Wu C S, Ding W B, Liu R Y, et al. Keystroke dynamics enabled authentication and identification using triboelectric nanogenerator array[J]. *Materials Today*, 2018, 21(3): 216–222.
- [8] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294.
- [9] Xue G B, Xu Y, Ding T P, et al. Water–evaporation–induced electricity with nanostructured carbon materials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(4): 317.

- [10] Kim S H, Haines C S, Li N, et al. Harvesting electrical energy from carbon nanotube yarn twist[J]. *Science*, 2017, 357(6353): 773.
- [11] Feng J D, Graf M, Liu K, et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> nanopores as nanopower generators[J]. *Nature*, 2016, 536(7615): 197–200.
- [12] Wang Z L, Song J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays[J]. *Science*, 2006, 312(5771): 242–246.
- [13] Bell L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems[J]. *Science*, 2008, 321(5895): 1457–1461.
- [14] Luo D Y, Yang W Q, Wang Z P, et al. Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Science*, 2018, 360(6396): 1442–1446.
- [15] Vats G, Kumar A, Ortega N, et al. Pyroelectric control of magnetization for tuning thermomagnetic energy conversion and magnetocaloric effect[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(7): 2383–2391.
- [16] Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L. Flexible triboelectric generator[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(2): 328–334.
- [17] Zi Y L, Lin L, Wang J, et al. Triboelectric-pyroelectric-piezoelectric hybrid cell for high-efficiency energy-harvesting and self-powered sensing[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(14): 2340–2347.
- [18] Guo H Y, Chen J, Yeh M H, et al. An ultrarobust high-performance triboelectric nanogenerator based on charge replenishment[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 5577–5584.
- [19] Zheng L, Cheng G, Chen J, et al. A hybridized power panel to simultaneously generate electricity from sunlight, raindrops, and wind around the clock[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(21): 15011152.
- [20] Yi F, Lin L, Niu S, et al. Stretchable-rubber-based triboelectric nanogenerator and its application as self-powered body motion sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(24): 3688–3696.
- [21] Yi F, Lin L, Niu S, et al. Self-powered trajectory, velocity, and acceleration tracking of a moving object/body using a triboelectric sensor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 24(47): 7488–7494.
- [22] Lee K Y, Gupta M K, Kim S W. Transparent flexible stretchable piezoelectric and triboelectric nanogenerators for powering portable electronics[J]. *Nano Energy*, 2015, 14: 139–160.
- [23] Wang J, Li X H, Zi Y L, et al. A flexible fiber-based supercapacitor-triboelectric-nanogenerator power system for wearable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(33): 4830–4836.
- [24] Cheng X L, Meng B, Zhang X S, et al. Wearable electrode-free triboelectric generator for harvesting biomechanical energy[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 19–25.
- [25] Zhu G, Chen J, Zhang T J, et al. Radial-arrayed rotary electrification for high performance triboelectric generator[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 3426.
- [26] 张弛, 付贤鹏, 王中林. 摩擦纳米发电机在自驱动微系统研究中的现状与展望[J]. *机械工程学报*, 2019, 55(7): 89–101.
- [27] Jing Q, Xie Y, Zhu G, et al. Self-powered thin-film motion vector sensor[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8031.
- [28] Wang S, Lin L, Wang Z L. Triboelectric nanogenerators as self-powered active sensors[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 436–462.
- [29] Meng B, Tang W, Too Z, et al. A transparent single-friction-surface triboelectric generator and self-powered touch sensor[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(11): 3235–3240.
- [30] Niu S, Wang X, Yi F, et al. A universal self-charging system driven by random biomechanical energy for sustainable operation of mobile electronics[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8975.
- [31] 王中林, 陈鹏飞. 从物联网时代的高熵能源到迈向碳中和的蓝色大能源——接触起电的物理机理与摩擦纳米发电机的科学构架[J]. *物理*, 2021, 50(10): 649–662.
- [32] 王雪, 胡陈果, 韩忠. 用于风能和海洋能收集的摩擦纳米发电机研究进展[J]. *物理实验*, 2021, 41(6): 1–16.
- [33] Wang Z L. On Maxwell's displacement current for energy and sensors: The origin of nanogenerators[J]. *Materials Today*, 2017, 20(2): 74–82.
- [34] Wang Z L. Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(11): 9533.
- [35] Zi Y L, Niu S M, Wang J, et al. Standards and figure-of-merits for quantifying the performance of triboelectric nanogenerators[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8.
- [36] Zhong J, Zhong Q, Fan F, et al. Finger typing driven triboelectric nanogenerator and its use for instantaneously lighting up LEDs[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(4): 491–497.
- [37] Zhu G, Lin Z H, Jing Q S, et al. Toward large-scale energy harvesting by a nanoparticle-enhanced triboelectric nanogenerator[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 847–853.
- [38] Zhang X S, Han M D, Wang R X, et al. High-performance triboelectric nanogenerator with enhanced energy density based on single-step fluorocarbon plasma treatment[J]. *Nano Energy*, 2014, 4: 123–131.
- [39] Cheng G, Lin Z H, Lin L, et al. Pulsed nanogenerator with huge instantaneous output power density[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 7383–7391.
- [40] Lin Z H, Xie Y, Yang Y, et al. Enhanced triboelectric

- nanogenerators and triboelectric nanosensor using chemically modified TiO<sub>2</sub> nanomaterials[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4554–4560.
- [41] Han S S, Ko Y J, Dong Y K, et al. Enhanced triboelectric charge through a facile hydrothermal treatment of electrode[J]. *Current Applied Physics*, 2016, 16(10): 1364–1368.
- [42] Wang J, Wen Z, Zi Y L, et al. All-plastic-materials based self-charging power system composed of triboelectric nanogenerators and supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(7): 1070–1076.
- [43] Cui N, Gu L, Lei Y, et al. Dynamic behavior of the triboelectric charges and structural optimization of the friction layer for a triboelectric nanogenerator[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 6131–6138.
- [44] Lai M H, Du B L, Guo H Y, et al. Enhancing the output charge density of TENG via building longitudinal paths of electrostatic charges in the contacting layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(2): 2158–2165.
- [45] Wang S H, Zi Y L, Zhou Y S, et al. Molecular surface functionalization to enhance the power output of triboelectric nanogenerators[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(10): 3728–3734.
- [46] Wang S H, Xie Y N, Niu S M, et al. Maximum surface charge density for triboelectric nanogenerators achieved by ionized-air injection: Methodology and theoretical understanding[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(39): 6720–6728.
- [47] Wang J, Li S M, Yi F, et al. Sustainably powering wearable electronics solely by biomechanical energy[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 12744.
- [48] Lin S Q, Xu L, Tang W, et al. Electron transfer in nano-scale contact electrification: Atmosphere effect on the surface states of dielectrics[J]. *Nano Energy*, 2019, 65: 103956.
- [49] Wang J, Wu C S, Dai Y J, et al. Achieving ultrahigh triboelectric charge density for efficient energy harvesting[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 88.
- [50] Fu J J, Xu G Q, Li C H, et al. Achieving ultrahigh output energy density of triboelectric nanogenerators in high-pressure gas environment[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(24): 2001757.
- [51] Zhang C L, Zhou L L, Cheng P, et al. Surface charge density of triboelectric nanogenerators: Theoretical boundary and optimization methodology[J]. *Applied Materials Today*, 2020, 18: 100496.
- [52] Li Y H, Zhao Z H, Liu L, et al. Improved output performance of triboelectric nanogenerator by fast accumulation process of surface charges[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(14): 2100050.
- [53] Xu L, Bu T Z, Yang X D, et al. Ultrahigh charge density realized by charge pumping at ambient conditions for triboelectric nanogenerators[J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 625–633.
- [54] Liu W L, Wang Z, Wang G, et al. Integrated charge excitation triboelectric nanogenerator[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1426.
- [55] Liu Y K, Liu W L, Wang Z, et al. Quantifying contact status and the air-breakdown model of charge-excitation triboelectric nanogenerators to maximize charge density[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1599.

## Advance of study on surface charge density of triboelectric nanogenerators

ZHOU Linglin, WANG Jie\*, WANG Zhonglin

Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China

**Abstract** As a promising technology to harvest different forms of mechanical energy from environment, triboelectric nanogenerators (TENGs) have great potential application in self-powered sensor, Internet of Things, and large-scale renewable blue energy. For application it is important to further enhance the output power density and efficiency, which depend on the triboelectric charge density quadratically. In this paper, we briefly introduce the approach to improve the charge density and review the progress of achieving ultrahigh triboelectric charge density. In addition, the restricting factors and limitation of triboelectric charge density are investigated by taking Cu-PTFE as the contact surface of TENG as an example, which could provide a research direction for achieving ultra-high charge density of TENG.

**Keywords** charge density; triboelectric nanogenerator; figure-of-merits; surface modification; structure optimization ●



(责任编辑 王志敏)