

复合型能源电池研究进展

龚雪莹, 杜文倩, 郑莉*

上海电力大学, 上海 200090

摘要 与摩擦纳米发电机(TENG)单纯收集环境机械振动能量相比,与TENG相结合的新型复合能源电池能够收集多种形式的能量,具有更宽的工作频率范围和更好的输出性能。近年来,复合型能源电池逐渐向小型化、便携化、智能化发展。分别从TENG与太阳能电池、电磁发电机、压电纳米发电机、多种类型发电机以及其他能源电池相结合等几个类别,综述了复合型能源电池在工作模式、结构、能量输出、应用等方面的研究进展,讨论了复合型能源电池面临的挑战。对其发展前景进行了展望,认为复合型能源电池需要进一步在集成化、大功率、长寿命等方面深入开展研究。

关键词 摩擦纳米发电机;复合型能源电池;自供电传感器

随着环境的不断恶化、能源的快速枯竭,人们把目光投向具有前瞻发展性的新能源身上。可再生能源发电存在高度依赖天气、受地理因素限制、发电存在间歇性等自身缺陷,适用范围非常有限。而基于摩擦起电与静电耦合的摩擦纳米发电机(TENG)具有适用范围广、易于制造、成本低、材料选择面广等众多优良特性,成为解决分布式能源问题的优秀方案^[1]。纳米能源作为一个全新的研究领域,利用新技术和微纳米材料,高效收集环境中的振动能量且储存起来,从而实现为微纳米系统供电并维持其可持续运转。经过近10年的发展,摩擦纳米发电机在能量收集^[2-7]、自供电传感等领域

取得了突破性的进展^[8-13]。由于环境中的能量具有低频、随机且难以收集等特点,制约了摩擦纳米发电机的应用。为了弥补这些缺陷,研究人员提出了复合型能源电池的研究概念,通过结构与材料选择可适应不同的工作环境,收集环境中的低频能量为电子器件提供能量,在拓宽使用频率范围的同时延长单一能源电池的实际工作时长,使得能量能够被充分利用^[14-17]。

根据与摩擦纳米发电机所复合的能源电池的种类不同,复合型能源电池可分为与太阳能电池结合的复合型能源电池、与电磁发电机结合的复合型能源电池、与压电纳米发电机结合的复合型能源电

收稿日期:2021-09-19;修回日期:2022-08-29

基金项目:上海市浦江人才计划项目(16PJ1403500)

作者简介:龚雪莹,硕士研究生,研究方向为纳米能源材料与功能器件,电子信箱:18737108983@163.com;郑莉(通信作者),教授,研究方向为纳米能源材料、能源收集与应用、自驱动系统与传感,电子信箱:zhengli@shiep.edu.cn

引用格式:龚雪莹,杜文倩,郑莉.复合型能源电池研究进展[J].科技导报,2022,40(17):46-62;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2022.17.005

池以及与其他类型或多种能源电池相结合的复合能源电池等。本文简要介绍摩擦纳米发电机和复合型能源电池,重点从复合型能源电池的研究现状、分类、工作模式、结构、能量输出、应用等方面简述复合型能源电池近年的研究进展。

1 摩擦纳米发电机与太阳能电池相结合的复合型能源电池

对于传统的太阳能电池板发电来说,受天气影响较大,例如在阴天、雨天和黑夜的情况下,太阳能并不总被充分利用,因此考虑将多种能源电池集成到一种器件中,形成复合型能源电池,这样可以在有效弥补单一电池发电缺陷的同时提高发电效率,从而更好地为电子元器件供电。

复合型太阳能电池既可以在雨天工作,收集雨

滴的机械能,也可以在晴天收集太阳能,在各种能源环境中实现高能量转换效率。然而,雨滴能量收集的低效率是雨滴太阳能电池在实际应用中的主要障碍。Zheng等^[18]报道了一个透明的双模式摩擦纳米发电机复合的太阳能电池板。如图1^[18]所示,聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)用于保持下层聚四氟乙烯(polytetra fluoroethylene, PTFE)膜和尼龙薄膜之间的间隙距离,将所有部件集成到双模 TENG 中。水滴 TENG 和接触分离 TENG 产生的电可通过双模 TENG 的输出 1 和输出 2 收集。该双模式摩擦纳米发电机复合的太阳能电池板既能从太阳光又能从风和雨滴中收集能量。由于太阳能与风能和雨滴的互补性较强,该装置延长了单一太阳能电池发电的工作时长,从而弥补了太阳能电池在阴天不能发电的缺陷。当风速为 2.7 m/s 时,该装置的平均功率密度为 8 mW/m²。

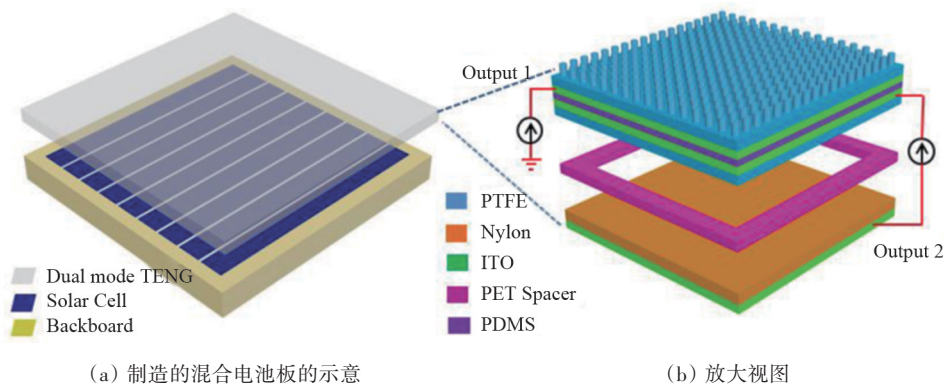
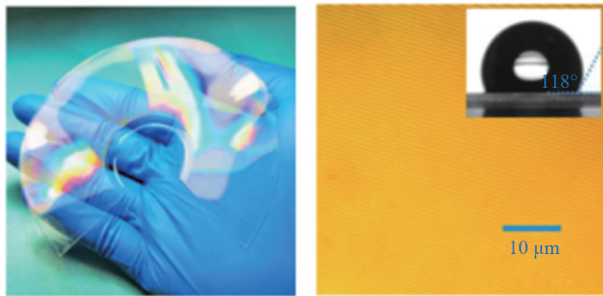


图1 双模式摩擦纳米发电机复合的太阳能电池板

当降雨量为 13.6 mL/s 时,其平均功率密度为 86 mW/m²。此外,这种双模式的摩擦纳米发电机还具有自清洁的效果,可以使复合型能量板保持良好的工作状态。由于该装置具有制作成本低、便于制造、工作时间长等优良特性,复合型能量板在以后的实际生活中显示出潜在的应用前景。由于这种设计结构,太阳能被大大减弱(太阳光经过透明的钢锡氧化物半导体透明导电膜(ITO)电极时,很容易被反射),虽然可以利用其他多种能源,但太阳能电池板的效率也因此而降低。为了减少太阳光的反射,2018年,Liu等在透明电极上制作印迹(图2)^[19],

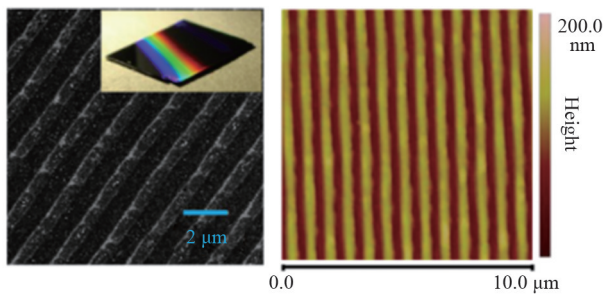
可以大大减少太阳光反射,从而增加该摩擦纳米发电机装置的短路电流密度,大大提高 TENG 的输出性能。该复合型能源电池的峰值短路电流和峰值开路电压分别为~33.0 nA 和~2.14 V。复合型能量收集电池通过集成不同类型的能源电池,取长补短,巧妙地结合太阳能电池的高电流水平和 TENG 装置高电压的优点,并且能够在不同天气条件下最大限度地收集环境中的低频能量。

这种带有数字视频磁盘(DVD)模式的能量收集系统,集成了异质结 Si 太阳能电池和单电极模式 TENG,其中聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸



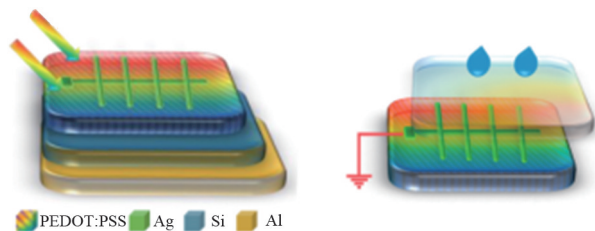
(a) 印迹的聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 胶片的照片

(b) 印迹-PDMS薄膜的光学显微镜照片(插图印迹-PDMS薄膜上水的接触角)



(c) 印迹-聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)在硅(Si)衬底上的聚苯乙烯磺酸(PSS)的SEM图像(插图印迹-PEDOT: PSS层的照片)

(d) 印刷的PEDOT:PSS薄膜在Si衬底上的AFM高倍率图像



(e) 太阳能电池的器件结构的卡通图像

(f) 典型的TENG结构示意图

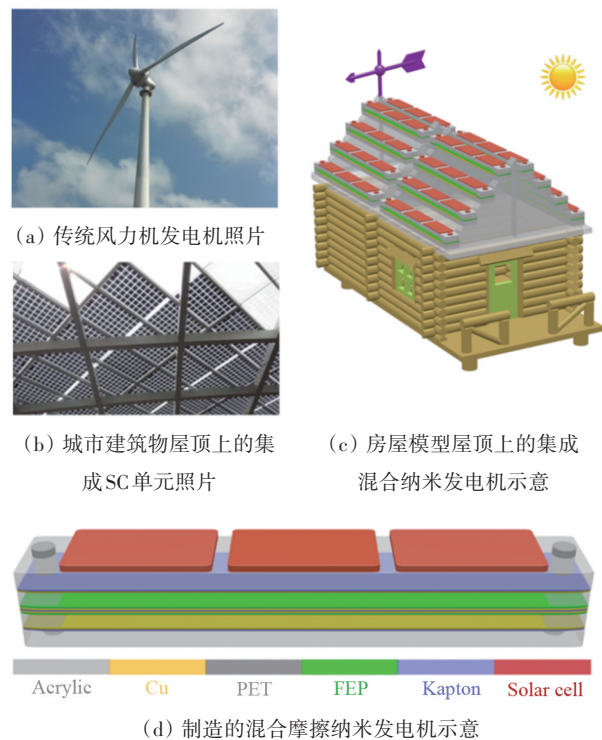
图2 透明电极上制作印迹

(PEDOT:PSS)层充当2个器件的相互组件。Si/PEDOT:PSS异质结用于收集太阳能发电, PEDOT:PSS/PDMS是由雨滴驱动的TENG。印迹PEDOT太阳能电池:PSS的功率转换效率达到13.6%。当压印的PDMS模板与PEDOT:PSS层接触时,构建的集成TENG的短路电流(I_{sc})约为33 nA,开路电压约为2.14 V。最后, Si太阳能电池-TENG集成系统实

现了合成功率输出,这展示了一种在不同天气下增强能量收集的有前途的方法。

此种摩擦纳米发电机的顶部电极为透明状,增加栅状条纹目的是减少太阳光通过平板时的镜面发射,使得太阳光穿透电极材料能力更强,从而通过电极材料的太阳光更多,有利于提高太阳能电池的发电效率。该设计新颖独特。

除此以外,2016年5月,Wang等报道了一种屋顶太阳能板(SC)与摩擦纳米发电机相结合的复合能源发电(图3)^[20]。该装置恰好弥补了不同发电装置的缺陷,使得能量能够被充分利用。当风速为15 m/s时,摩擦纳米发电机的实测输出电压和电流信号分别约为375 V和260 μ A,最大输出功率密度为9.85 W/m²。在全日照强度(100 mW/cm²)下,与摩擦纳米发电机同尺寸的硅基太阳能电池板的实



(a) 传统风力发电机照片

(b) 城市建筑物屋顶上的集成SC单元照片

(c) 房屋模型屋顶上的集成混合纳米发电机示意

(d) 制造的混合摩擦纳米发电机示意

(e) 混合摩擦纳米发电机照片

图3 屋顶太阳能板与摩擦纳米发电机相结合的复合能源发电

测输出电压和电流信号分别约为7 V和9 mA,最大输出功率密度为 3.03 W/m^2 。通过利用变压器降低摩擦纳米发电机的匹配阻抗,使太阳能电池和摩擦纳米发电机的匹配阻抗实现。相对于单个太阳能电池或者摩擦纳米发电机来说,复合型能源电池在给自制锂离子电池充电时,具有更好的充电能力。

此种堆叠式复合型能源电池大大提高了太阳能电池的功率密度,而且体积小,比锂离子电池充电能力更强。

2022年,Xie等提出了一种通过共享电极与钙钛矿太阳能电池集成的具有高雨滴能量转换效率

的基于三氧化钼(MoO_3)/顶部电极的摩擦纳米发电机(MT-TENG)(图4)^[21]。通过将 MoO_3 电子阻挡层(EBL)插入ITO电极和氟化乙烯丙烯(FEP)聚合物摩擦电层中,构建 MoO_3 基TENG(M-TENG),避免了界面之间的电荷屏蔽效应并极化FEP以增加并保持捕获的电荷。同时,优化了固-液界面的电荷复合,通过协同效应大大提高了总能量收集效率。夹层设计使每个水滴都能产生巨大的电输出。此外,MT-TENG通过共享电极附着在整个钙钛矿太阳能电池上,几乎不影响太阳能电池的光伏功率转换效率。

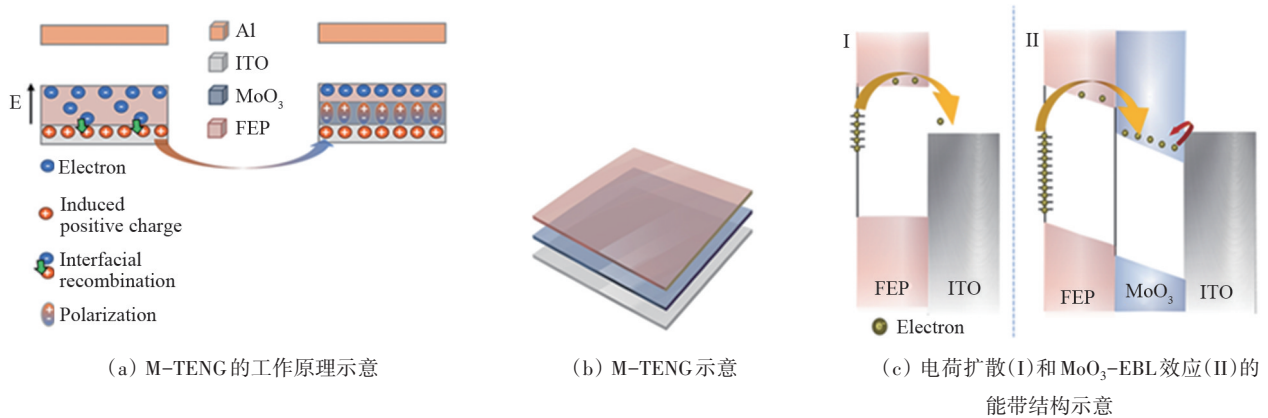


图4 EBL对增强TENG性能的影响

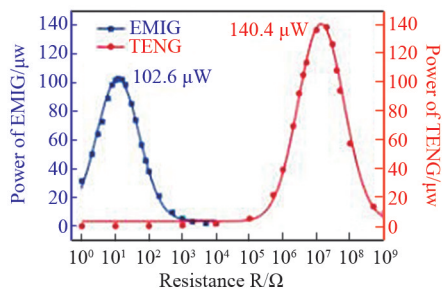
2 摩擦纳米发电机与电磁发电机相结合的复合型能源电池

自1831年法拉第发明电磁感应效应100多年以来,电磁发电机(EMG)一直是最重要的发电方式。然而,摩擦纳米发电机不仅可以提供用于驱动微纳米能源的微小能量,而且可以产生足以驱动器件的能量,在不久的将来,极有可能变得与传统的电磁发电机同等重要。电磁发电机主要是收集高频的能量,相反,低频的能量却被白白浪费掉;而摩擦纳米发电机可以收集频率更广泛的环境能量,将平时经常被浪费掉的能量加以利用,变废为宝,对传统的电磁发电机收集能量的频率范围进行补充。

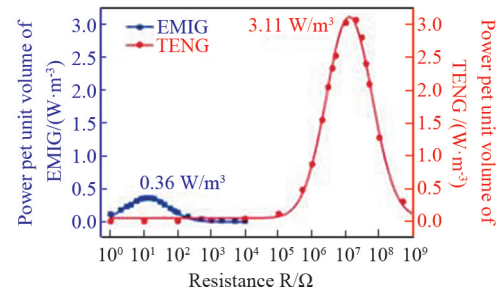
2014年,Zhang等^[22]报道了感应式电磁发电机(EMIG)和TENG相结合的复合型能源电池,显示了TENG是一种新型的能源收集方式,有望在发电规

模上成为与EMIG具有同等重要的技术。转动直流电磁发电机和直流TENG在不同外接负载时的最大输出功率分别为 $102.6 \mu\text{W}$ (当外接阻值为 12.3Ω)和 $140.4 \mu\text{W}$ (当外接阻值为 $13.8 \text{ M}\Omega$)。直流电磁发电机和直流摩擦纳米发电机最大输出功率的质量密度分别为 0.25 和 2.63 mW/kg (图5^[22])。该成果将感应式电磁发电机与TENG相结合,大大拓宽了频率的使用范围,具有里程碑式的意义。

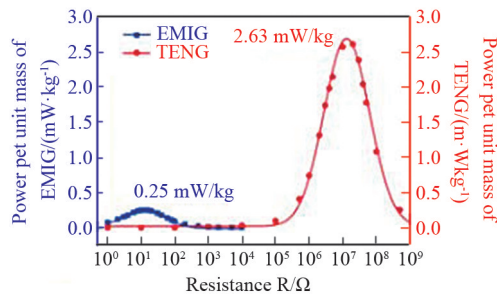
图5说明了摩擦纳米发电机主要收集的是低频的能量,而电磁发电机主要收集的是高频的能量,二者在频率范围上可以相互补充,从而使得频率的使用范围被扩展。以前这类低频的能量不能被收集应用,现在人们将这种低频的能量收集起来发电。该复合能源电池不仅可以驱动电子设备,而且还可以用于自驱动、传感等各个方面,例如它毫不费力就可以点亮LED灯。



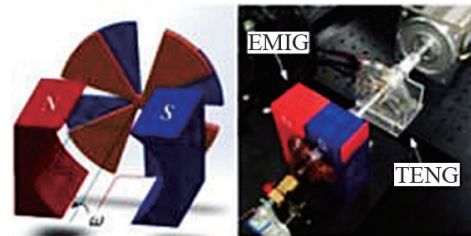
(a) 具有不同外部电阻负载的旋转DC-EMIG和DC-TENG的输出功率



(b) 具有不同外部电阻负载的旋转DC-EMIG和DC-TENG的每单位体积的输出功率



(c) 具有不同外部电阻负载的旋转DC-EMIG和DC-TENG的每单位质量的输出功率

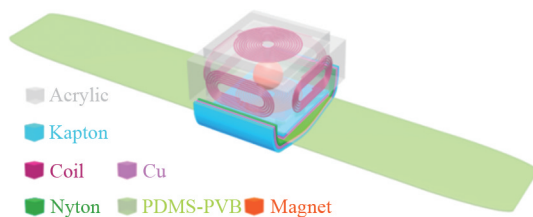


(d) 混合发电机的示意图和照片

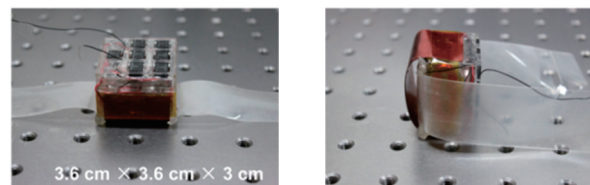
图5 EMIG和摩擦纳米发电机相结合的复合型能源电池

2015年,Quan等^[23]报道了一种由TENG和6个EMG所组成的复合型能源电池(图6^[23]),它可以有效地收集生物能,并为电子手表提供电源。由佩戴者手腕的自然运动引发,位于亚克力做成盒子中心的磁球将在每侧与线圈碰撞,从而导致EMG和TENG的发电输出。通过使用复合型能源电池获取生物机械能,佩戴者手腕在不同运动类型下,电子表可持续驱动,该复合式能源电池在39 s内可为

100 μF 的电容充满电,手表可连续运行456 s。为了延长手表的工作时长,自制的锂离子电池用于储能单元,通过使用复合型能源电池,可以在32 min内完成给自制锂离子电池充电,可以实现手表连续工作约218 min。这项工作为开发基于纳米发电机的内置电源提供机会,该电源可用于驱动电子表等可穿戴电子设备。



(a) 复合式纳米发电机示意



(b) 制成的复合式纳米发电机的照片

图6 复合式纳米发电机示意图及照片

Zhong等报道了基于旋转盘的混合纳米发电机(图7)^[24],其由EMG和TENG组成,用于同时从旋转运动中收集生物机械能。以200 r/min的转速运

行,TENG和EMG的输出电流都随着负载电阻的增加而减小,而2个发电机的瞬时功率在初始阶段增加,然后在更大的负载电阻下减小。TENG和EMG

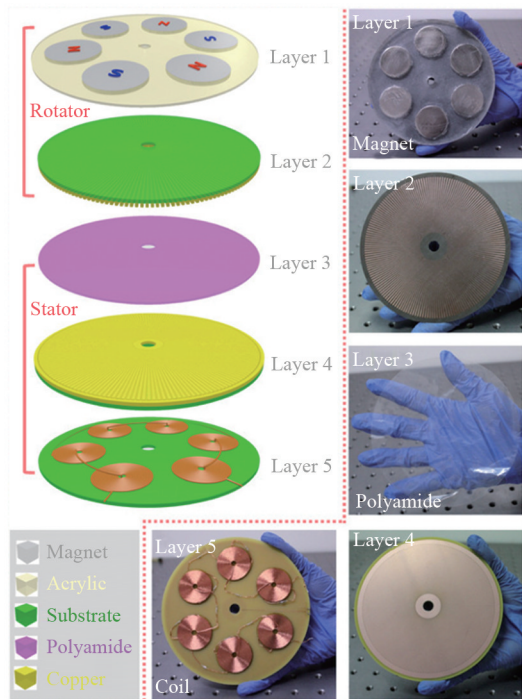


图7 混合摩擦纳米发电机的结构示意图及照片

在负载电阻为 $0.2 \text{ M}\Omega$ 时的最大瞬时功率约为 8.6 mW (每单位质量的功率和每单位体积的功率分别为 $119 \text{ }\mu\text{W/g}$ 和 261 W/m^3), 在 $12 \text{ }\Omega$ 的负载电阻下最大瞬时功率为 8.4 mW (每单位质量的功率和每单位体积的功率分别为 $24 \text{ }\mu\text{W/g}$ 和 56 W/m^3)。在相同工作时间内, 混合纳米发电机产生的电能大约是单个能量收集单元 (EMG 或 TENG) 的 2 倍。该混合的纳米发电机可用于收集人手引起的旋转运动的生物机械能, 可持续地驱动高达 1700 lx 照明强度的商业球形灯。

由于摩擦纳米发电机受湿度影响较大, 研究人员尝试用各种方法使摩擦纳米发电机在潮湿环境中依旧能够正常工作, 产生与干燥环境中差不多的输出, 从而使器件性能不受环境影响。例如, 2016 年, Guo 等报道了一种在恶劣环境中可以收集机械能的防水摩擦-电磁混合发电机 (WPHG) 装置 (图 8)^[25]。该混合发电机主要由 2 部分组成, 即独立 TENG 和 EMG。由于从外部机械源到摩擦纳米发电机的机械传动是通过成对磁体之间的非接触力, 因此易于实现摩擦纳米发电机部件完全隔离的包装。同时, 结合金属线圈, 这些磁体可以制造成电

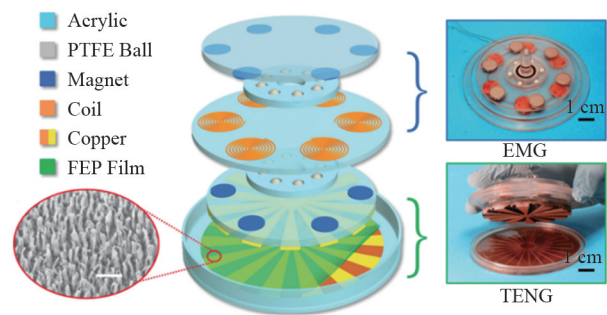


图8 WPHG的结构设计插图为FEP聚合物纳米线 SEM图像(比例尺:500 nm)

磁发电机。通过使用变压器和全波整流器, 防水摩擦-电磁混合发电机在 1600 r/min 的转速下可获得 2.3 mA 的总短路电流和 5 V 的开路电压, 并在 22 s 内可将超级电容器 (20 mF) 充电至 1 V 。防水摩擦-电磁混合发电机已经证明可以在雨天收集风能, 也可以在水下收集水流能。防水摩擦-电磁混合发电机提供了一种有效且可持续的, 可以在恶劣环境中收集环境中机械能的技术。此种设计, 直接从结构上改变了摩擦纳米发电机的输出, 使其能够适应恶劣潮湿的环境, 并且其输出不受影响。

2016 年 11 月, Wang 等报道了一种由滚动式摩擦纳米发电机 (R-TENG) 和 EMG 组成完全封装的混合型纳米发电机, 用于收集水的机械能 (图 9)^[26]。R-TENG (体积为 45 cm^3 , 重量为 28.3 g) 在低频范围 ($<1.8 \text{ Hz}$) 的出色输出性能补充了 EMG (体积为 337 cm^3 , 重量为 311.8 g) 在低频范围内的无效输出, 从而使混合型纳米发电机能够在更广泛的频率范围内提供有价值的输出。因此, 混合式纳米发电机可以使能量转换效率最大化, 同时扩大 EMG 工作频率的范围。在充电电容方面, 这款混合型纳米发电机不仅可以提供 TENG 组件的高电压和一致充电, 还可以提供 EMG 组件的快速充电。在实际应用中, 混合式纳米发电机从潮汐流中获取能量, 为发光二极管供电。R-TENG 的高鲁棒性也基于连续滚动运动后稳定的电输出得到验证。因此, 在更宽的频率范围内, 复合型 R-TENG 和 EMG 的能源电池, 可以为大规模地收集蓝色能量提供有效且可持续的方法。

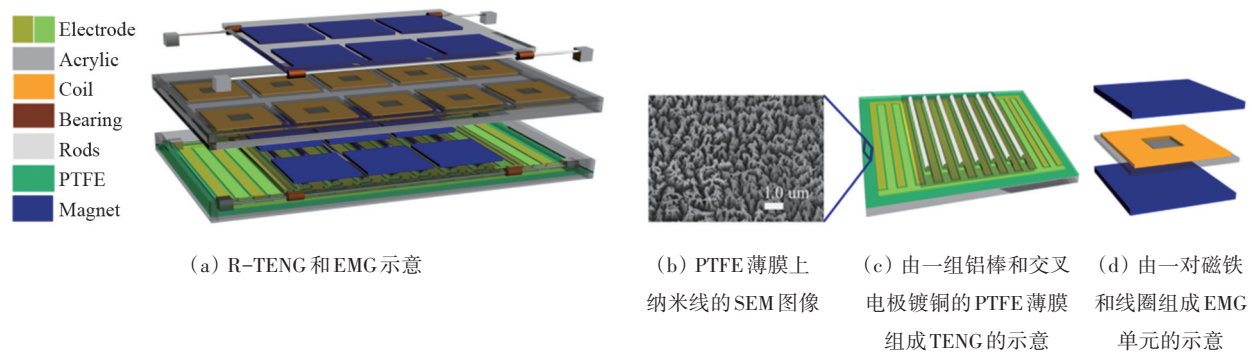
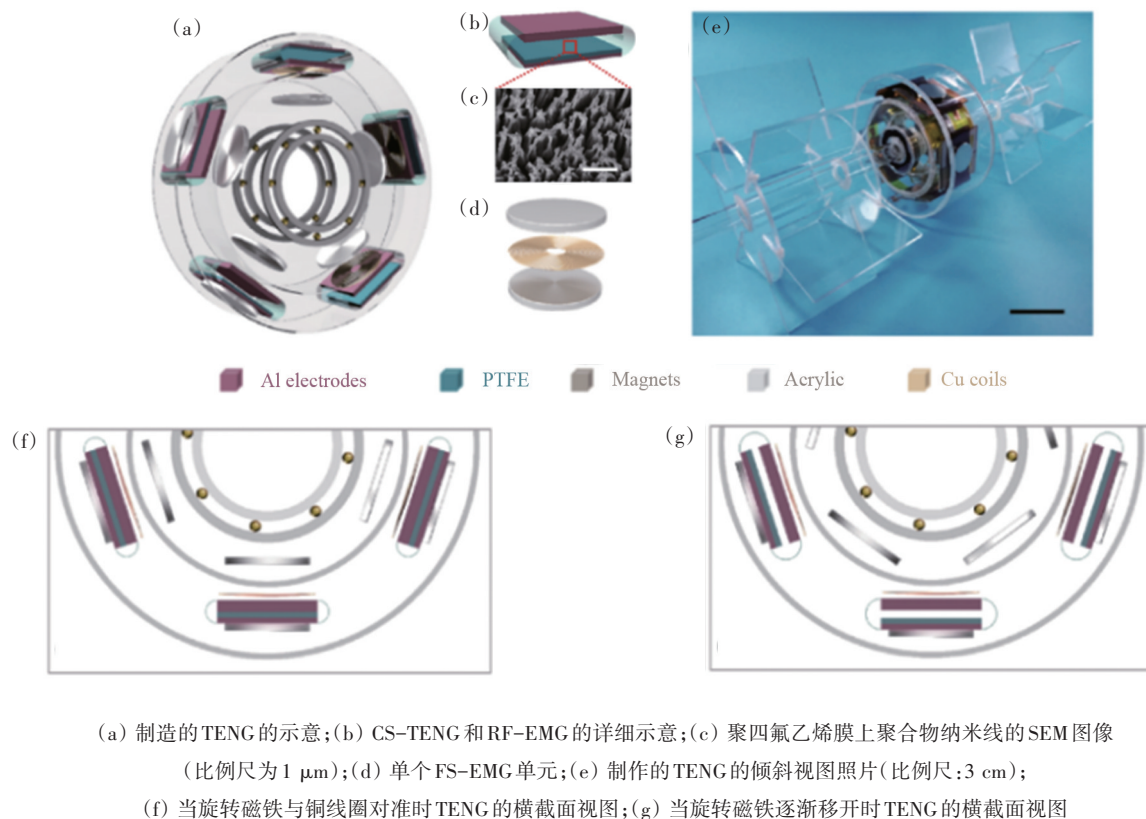


图9 蓝色能源的混合纳米发电机的结构设计

2018年5月,Shao等报道了一篇关于电磁发电机和摩擦发电机相结合、收集水能的复合型能源电池装置(图10)^[27]。该装置由5个接触-分离模式摩擦电纳米发电机(CS-TENG)和5个独立旋转式电磁发电机(RF-EMG)组成,当转速为100 r/min时,摩擦纳米发电机的电压输出和电流输出分别为315.8 V和44.16 μA ,平均功率为90.7 μW 。RF-EMG的电压输出和电流输出分别为0.59 V和1.78 mA,平均功率为79.6 μW 。可以用84 s充满

33 μF 的电容器为电子温度计供电。

2019年,Hao等^[28]设计了一种用于收集水波能量的盒状摩擦电-电磁混合纳米发电机,该发电机由TENG和EMG组成(图11)^[28]。在TENG的情况下,铝膜包覆的聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)圆柱体和硅膜包覆的叉指型银(Ag)电极之间的接触和分离是由海浪形成的。在EMG的情况下,一个滚动的磁球被放置在4个线圈上,以产生磁通量变化,从而产生电能。



(a) 制造的TENG的示意;(b) CS-TENG和RF-EMG的详细示意;(c) 聚四氟乙烯膜上聚合物纳米线的SEM图像(比例尺为1 μm);(d) 单个FS-EMG单元;(e) 制作的TENG的倾斜视图照片(比例尺:3 cm);(f) 当旋转磁铁与铜线圈对准时TENG的横截面视图;(g) 当旋转磁铁逐渐移开时TENG的横截面视图

图10 电磁发电机和摩擦发电机相结合、收集水能的复合型能源电池装置

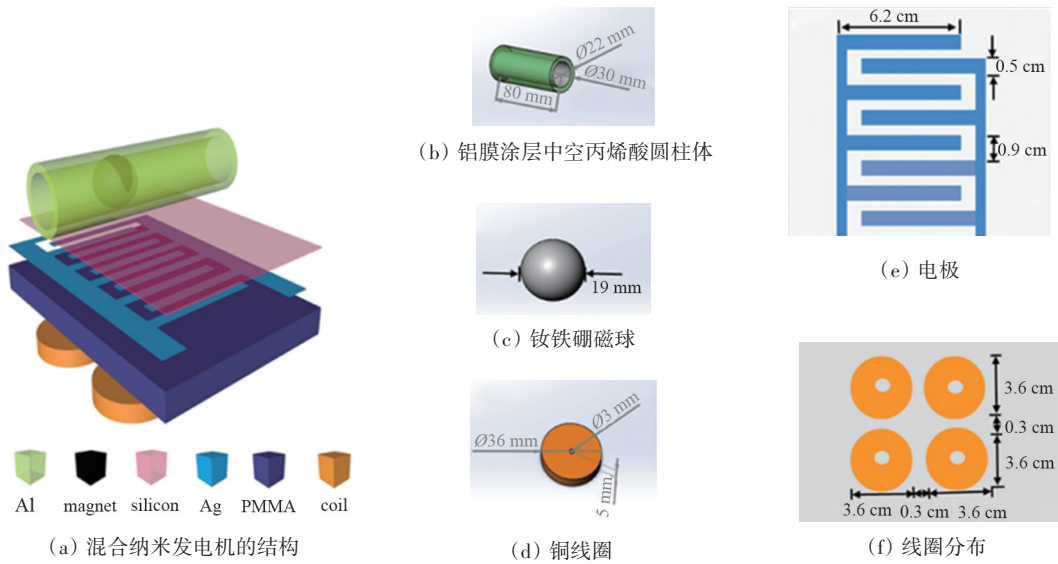


图11 摩擦电-电磁混合纳米发电机示意

2021年 Zhang 等报告了一种类似三缸的 TENG-EMG 混合发电机(图12)^[29],可作用于流体速度检测的自供电旋转传感器以及用于无线传输的能量收集器。弹簧-磁铁结构布置在圆柱体中,EMG线圈和可折叠TENG布置在圆柱体中,以

实现磁铁运动过程中的能量转换。3个圆柱体组成旋转传感器,每个圆柱体的摩擦电层数不同。因此,实时速度可以通过摩擦电信号之间的间隔来计算,而电压序列代表旋转方向。此外,还引入了不同传动比的齿轮副,加强了输出,扩大了感应范围。

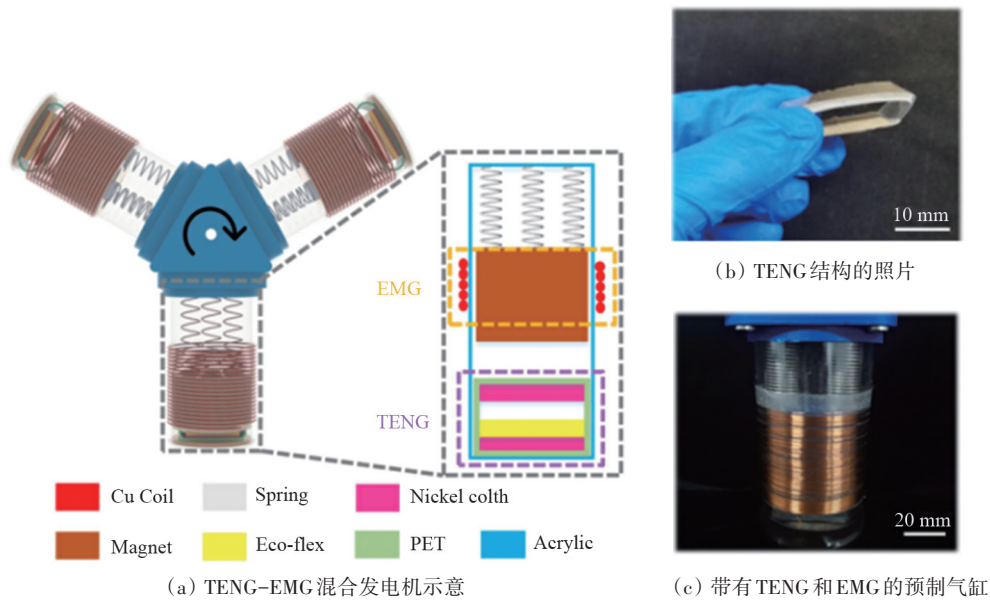


图12 用于无人环境监测的3圆柱型摩擦电传感系统

混合发电机在 1 Hz 下 TENG 和 EMG 分别表现出 2 倍多和 6 倍的输出,可识别的旋转频率达 10 Hz,传动比为 5:1。混合发电机还能够实现无线传感,因为由齿轮副增强的 EMG 足以提供能量。这种自

我维持的传感系统在物联网应用中显示出其在无人环境监测、灾害预警及气象记录方面的巨大潜力。

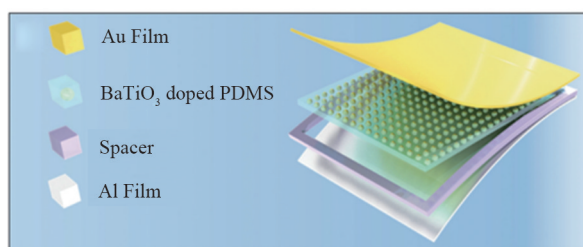
TENG 与 EMG 相结合的复合型能源电池具有单位面积的功率密度高、工作频率更广泛、为电容

充电时长更短等优良特性。目前国内对该复合型能源电池正处于初始阶段,通过将 TENG 与 EMG 有机结合,可以有效拓展从低频到高频机械能的收集,既扩大了能源收集的应用范围,又显著提高了器件的能量输出。因此,新颖的电磁-摩擦复合能源电池为设计高效能量采集系统提供了新的发展思路。

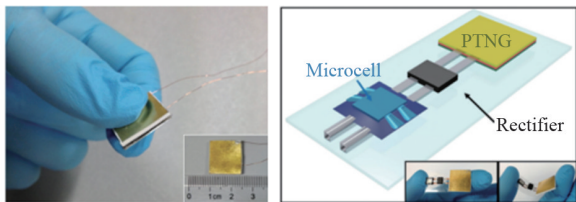
3 摩擦纳米发电机与压电纳米发电机相结合的复合型能源电池

基于压电的能量收集装置被认为是利用压电材料中的机电耦合效应从环境机械振动中发电的有前景的策略之一。摩擦纳米发电机与压电纳米发电机相结合,主要利用涡脱落来收集风能。

2015年12月,Shi等提出了一种用于加强输出的压电-摩擦电混合纳米发电机(PTNG,图13)^[30]。它是基于PTNG的混合纳米发电机(PSNGS)的封装自供电系统。这种混合型纳米发电机可以对输出进行改善,尺寸为1.5 cm×1.5 cm×0.2 cm,可以产生高达60 V和1 μA的开路电压和短路电流。此外,还给系统设计了可行的内部连接和通用插座连接器。电源管理元件和纳米发电机(NG)集成在柔性基板上;因此,整个系统可以是“即插即用”的移动电源。



(a) PTNG 结构示意图



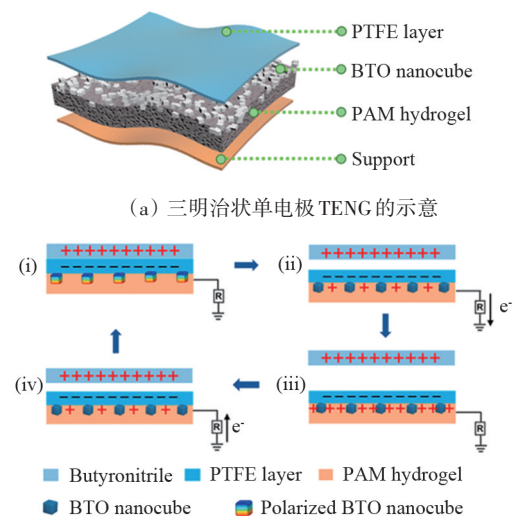
(b) PTNG 的照片

(c) PSNGS 的示意和照片

图13 PTNG 的结构设计

2016年,Chen等^[31]提出了一个复合压电-摩擦纳米发电机用于收集风能的装置。当切入风速为4 m/s时,该复合型压电-摩擦纳米发电机的输出电压随着风速增加而逐渐增加。当风速达到14 m/s时,压电和摩擦纳米发电机上半部分的开路峰值电压输出分别为19.8和17.4 V。当风速为10 m/s时,这2个部件的最大功率输出可达到112和76 μW,最佳匹配电阻分别为0.6和0.9 MΩ。该设计巧妙地结合了空气动力学与摩擦纳米发电机的知识,此外还应用压电材料,对结构进行设计,输出性能达到了较高的水平。

Wang等制备了一种柔性、可拉伸且高度透明的聚丙烯酰胺(PAM)/钛酸钡(BaTiO₃,简称BTO)复合水凝胶薄膜作为TENG的自供电传感器电极(图14)^[32],并将其直接用作压阻传感器。通过集成压阻、压电和摩擦电效应,优化的TENG和压阻传感器被用作多模态生物力学传感器,用于高灵敏度检测人体运动、压力和曲率。通过调节水凝胶电极中BTO的含量,制备的单电极TENG基传感器具有较高的灵敏度。BTO位于水凝胶的一侧,形成不对称薄膜,BTO面向聚四氟乙烯(perfluoroalkoxy,PFA)摩擦电层,不仅增加了接触面积,而且在压力下产生压电电荷,增加静电感应电荷和TENG输出。多模态传感器实现了对人体手势、物理检测和运动的灵敏感知。



(a) 三明治状单电极 TENG 的示意

(b) TENG 的工作原理

图14 混合能量电池的结构

4 摩擦纳米发电机与多种类型发电相结合的复合型能源电池

摩擦纳米发电机与多种类型的能源电池相结合,可以大大提升能源的使用效率,并且能够将产生的能源储存在电容器,也可以直接给电子设备提供电源。

2013年, Yang等制造了一种复合型能源电池,由摩擦纳米发电机、热电池和太阳能电池所集成,可用于同时/单独收集机械能、热能和太阳能(图15)^[33]。复合型能源电池的功率输出可以直接用于在没有外部电源的情况下分解水。当分解速度为 $4 \times 10 \text{ mL/s}$ 时,所产生 H_2 的体积与水分解时间呈线性关系。此外,所产生的能量也可以存储在锂离子电池中,或用于水分解以及其他用途。

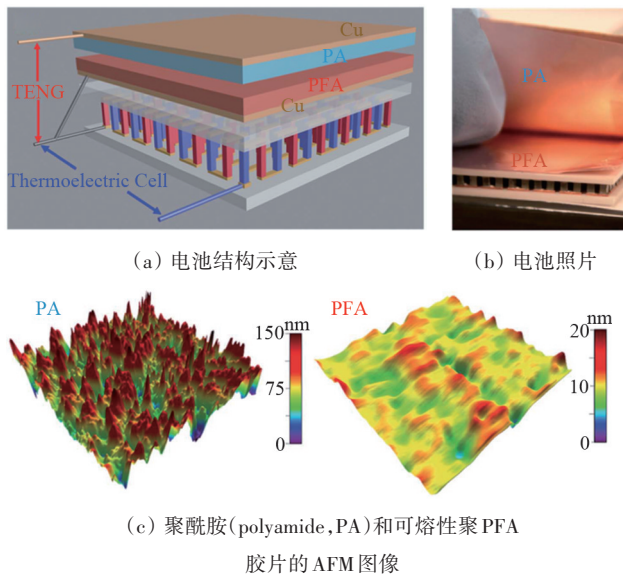


图15 一种由摩擦纳米发电机、热电池和太阳能电池所集成的复合型能源电池

2016年2月, Wang等^[34]制作了一种高透明、柔性和混合型摩擦纳米发电机(图16^[34]),采用聚偏二氟乙烯(poly(vinylidene fluoride),简称PVDF)纳米线-PDMS复合膜作为摩擦电层,极化的PVDF膜作为压电层和热电层,采用ITO作为电极。通过利用拉伸应变和加热温度, PVDF纳米线-PDMS复合膜作为摩擦电材料层的透过率表现出受控调制效应,其变化率高达95%。具有单器件结构和相同电极

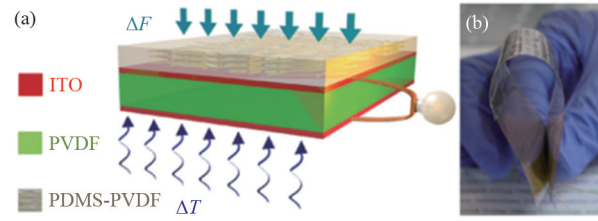
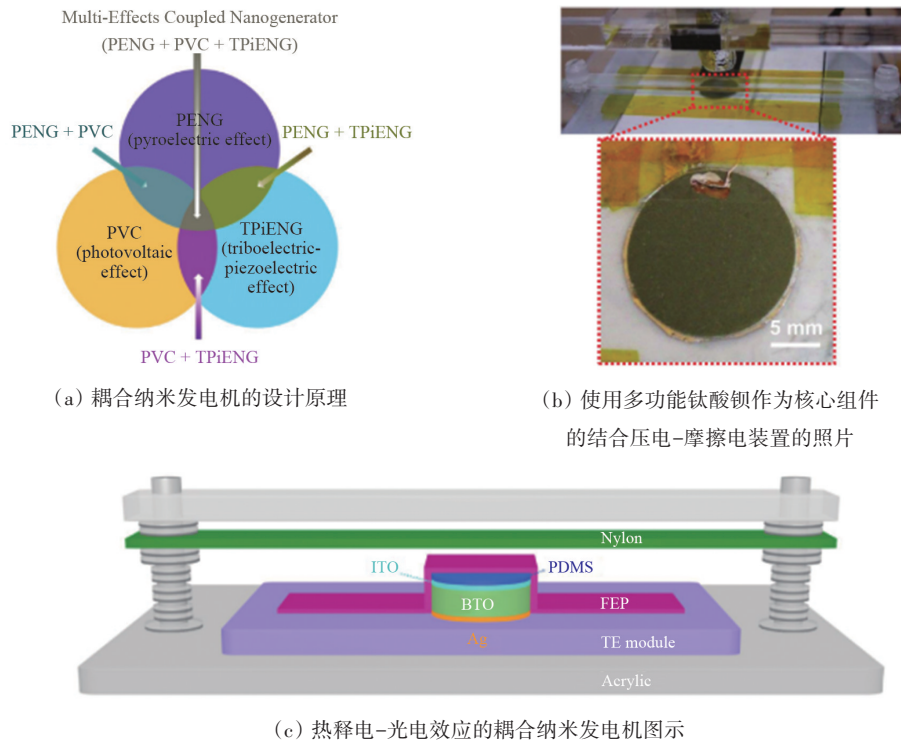


图16 一种高透明、柔性和混合型摩擦纳米发电机结构示意图(a)及照片(b)

的复合型能源电池可同时提供TENG、压电纳米发电机(PiENG)和热电纳米发电机(PyENG)的输出电流/电压信号。与TENG-PiENG或PyENG相比,复合型能源电池对 $10 \mu\text{F}$ 电容器的充电性能更为优异。

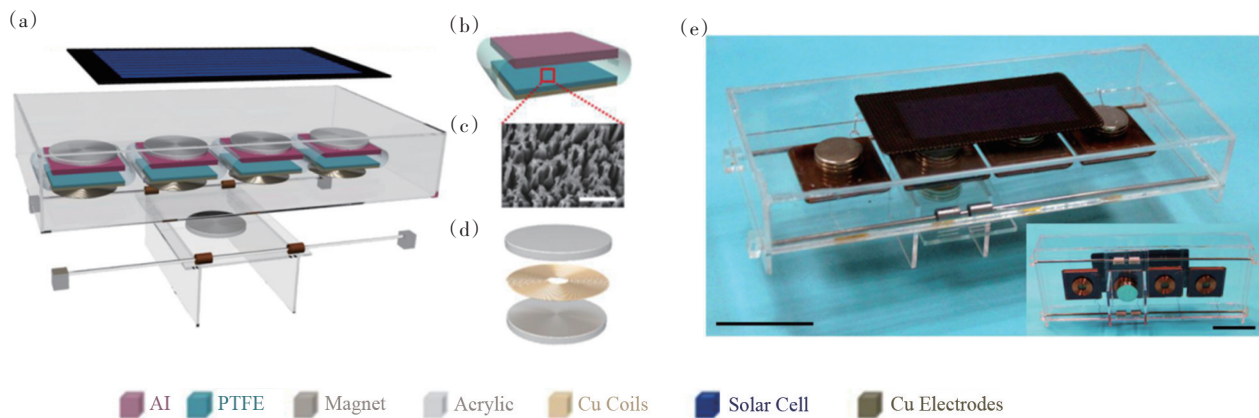
2016年5月, Ji等报道了基于铁电钛酸钡的多效耦合纳米发电机(图17)^[35]。它可以同时收集热能、太阳能和机械能。通过将热电纳米发电机、光伏电池、摩擦纳米发电机及压电纳米发电机集成在一个只有2个电极的结构中,多重效应相互作用来改变输出,已实现补充电源的峰值电流 $\approx 1.5 \mu\text{A}$,峰值电压 $\approx 7 \text{ V}$,平台电压 $\approx 6 \text{ V}$ 。与传统具有堆叠结构的混合纳米发电机相比,基于单结构的多效耦合纳米发电机体积更小,结构更简单,成本更低,显示出具有前途的应用前景,并代表了一体化多能量收集的新趋势。

2017年7月, Shao等提出了多功能混合动力用于收集蓝色能源的动力装置(图18)^[36]。该装置由4个重复的接触-分离模式的摩擦纳米发电机(CS-TENG)、独立式滑动电磁发电机(FS-EMG)和防水硅基的商用太阳能电池(WS-SC)组成。当收集海浪的动能时,独立滑动式电磁发电机中的底部磁体由波浪运动前后移动并使顶部磁体向上或向下摇动,因此摩擦纳米发电机的2个摩擦层周期性地接触和分离。磁铁对产生非接触吸引力,使摩擦纳米发电机部件完全封闭,保护其免受周围环境的影响。摩擦纳米发电机可有效地收集低频($< 0.5 \text{ Hz}$)的机械能,并且电磁发电机能够以相对较高的频率产生更大的输出,从而实现在宽频率范围内收集蓝色能源的目的。除此之外,考虑到海上光能资源的充足性,太阳能电池很容易集成,用于同时收集太



(a) 耦合纳米发电机的设计原理
(b) 使用多功能钛酸钡作为核心组件的结合压电-摩擦电装置的照片
(c) 热释电-光电效应的耦合纳米发电机图示

图 17 基于铁电钛酸钡的多效耦合纳米发电机



(a) 混合动力装置的功能部件示意; (b) CS-TENG 单元示意; (c) PTFE 膜上聚合物纳米线的 SEM 图像(比例尺: $1 \mu\text{m}$);
(d) FS-EMG 单元示意; (e) FS-EMG 混合动力单元照片(插图为其底部视图,比例尺: 5 cm)

图 18 用于收集蓝色能源的多功能混合动力装置

太阳能。该混合动力装置已被证明可以收集能量作为实际电源,直接驱动 LED 或在各种天气条件下为商用超级电容器充电。由于巧妙的设计和多功能输出,混合动力单元可以轻松驱动 LED 或者为商用超级电容器充电。

2017年11月,He 等报告了一种有效收集振动能量的复合型能源电池——摩擦-压电-电磁纳米发电机(图 19)^[37]。3种收集能量的模式被集成到

单个设备中,其核心部件是磁悬浮结构。一方面,由于能量损失低,它比传统的弹簧或悬臂设计具有更高的灵敏度,这有利于微小的能量收集,例如拍打桌面振动和跑车振动;另一方面,其特殊的结构设计可以避免机械疲劳或损坏。在 20 Hz 以下, TENG 可以提供 $78.4 \mu\text{W}$ 的峰值输出功率,而顶部(EMG2)和底部(EMG1)的 EMG 可以分别提供 36 和 38.4 mW 的峰值输出功率。位于顶部(PEG2)和

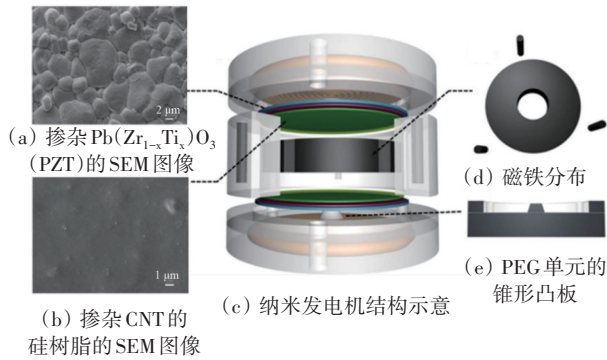


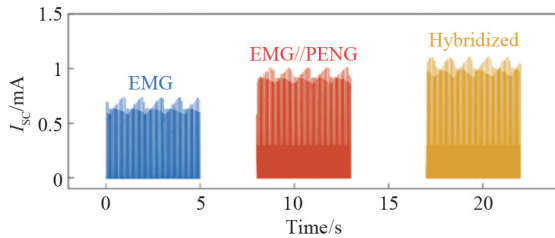
图19 摩擦电-压电-电磁混合纳米发电机结构

底部(PEG1)的压电发电机 PEG 可以分别提供 122 和 105 mW 的峰值输出功率。电容器电荷测量显示,复合后的能源电池性能明显强于单个能源电池的性能,并且 TENG+EMG1+EMG2+PEG1+PEG2 的组合具有最高的能量收集能力。

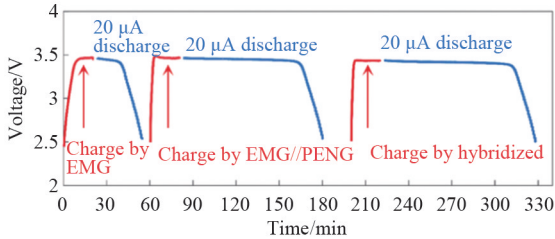
由此可以看出,复合型能源电池最显著的特点就是能量收集能力显著提升,单位体积的能量密度增加,使得单一能源电池的输出性能大大提升。

2018年2月,Du等报道了一种基于摩擦电-压电-电磁效应的混合型纳米发电机,用于将振动的机械能高效地转换成电能(图20)^[38]。混合型纳米发电机与变压器和整流器集成,可提供高达 100 W/m³ 的功率密度。通过将电源管理电路集成到复合型能源电池,实现持续的直流电输出,从而提供足够的直流电用于驱动射频无线轮胎压力监测系统和其他传统电子设备。

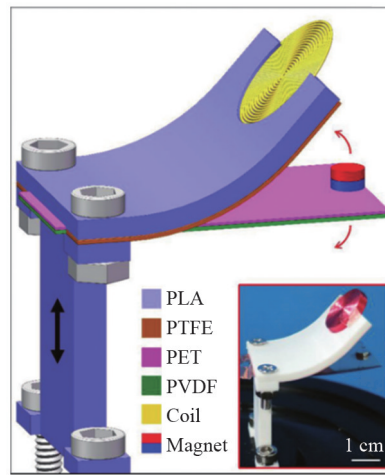
由图20(a)可以看出,单独能源电池的短路电流小,随着能源电池种类的增加,该复合型能源电池的短路电流也随之增加。从图20(b)可以看出,复合型能源电池的充电速度随着复合能源电池种类的增多,充电时间越来越短。由此可见,复合型能源电池能复合的能源电池种类越多越好。



(a) EMG、EMG/PENG 和混合能量收集装置的短路电流



(b) 由 EMG、EMG/PENG 和混合纳米发电机分别充电 20 min 并在 20 μA 恒定电流下相应放电的锂离子电池的电压曲线

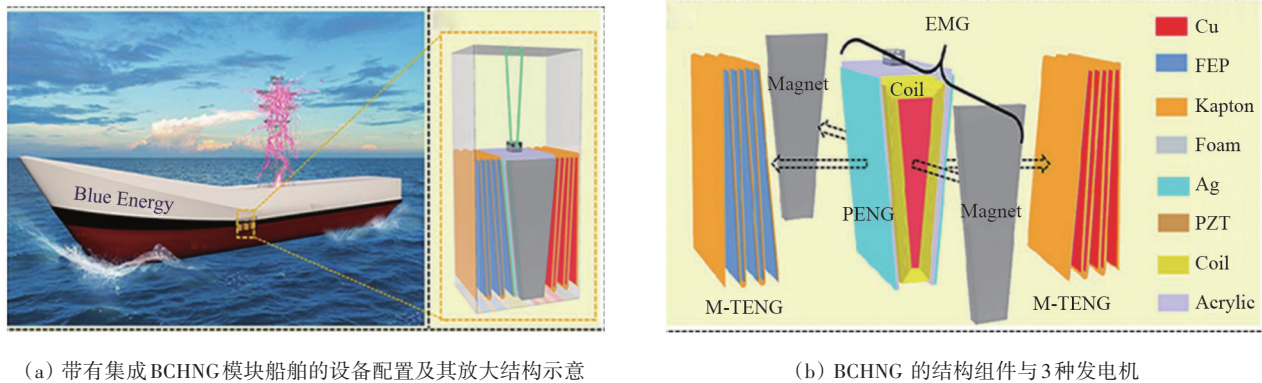


(c) 混合型纳米发电机的结构设计(AI电极未画出)

图20 一种基于摩擦电-压电-电磁效应的混合型纳米发电机

Zhang等提出了一种波浪能收集装置(图21)^[16],该装置使用容器平台集成双线摆耦合混合纳米发电机(BCHNG)模块,该模块由1个EMG、2个PENG和2个M-TENG组成。结合M-TENG对取力器(PTO)的必然需求以及EMG和PENG的特性,通过

合理的几何结构设计将EMG和PENG的线圈设计为M-TENG的PTO,合理优化设备的空间利用率。由于BCHNG模块被集成到船舶中,船体平台内部稳定的环境可以方便设备的维护和长期稳定运行。



(a) 带有集成BCHNG模块船舶的设备配置及其放大结构示意图

(b) BCHNG 的结构组件与3种发电机

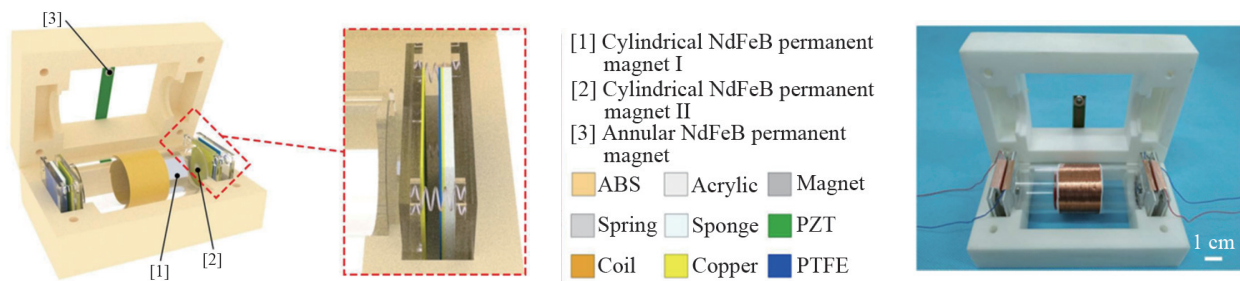
图21 集成BCHNG模块的船舶结构设计

通过对空间的合理利用,设计的BCHNG模块实现了更高的峰值功率密度—— 358.5 W/m^3 。此外,集成3种发电机的BCHNG模块具有更快的充电容量率。虽然3种发电机的负载阻抗不一样,但与单一发电机的负载阻抗相比,3种发电机的简单叠加仍然可以有效提高水波能量的收集效率。未来可通过开发合适的电源管理电路进一步提高BCHNG模块的能量转换效率。

2019年, Ma等设计并研究了一种由多功能磁体感应的用于旋转运动的集成摩擦电-电磁-压电混合能量收集器(图22)^[39]。将混合能量采集器固定在一个旋转圆盘(亚克力圆盘:直径500 mm,厚度5 mm)上,使圆柱形钕铁硼永磁体 Magnet I(作为关键的可移动部件)在亚克力圆柱体中往复运动,以提供3个主要作用:一是磁铁I与圆柱形钕铁

硼永磁磁铁II之间产生的排斥力作用在TENG单元上,使TENG接触带电;二是铜线圈中的磁通量周期性变化,通过法拉第电磁感应产生电流;三是磁铁I与环形钕铁硼永磁体之间产生的排斥力和吸引力使压电悬臂梁弯曲,产生压电发电。因此,在一个运动周期内产生3种发电模式,提高了能量收集效率,实现了更高的能量转换。

实验结果表明,当转速为 45 r/min (0.75 Hz) 时, TENG1 和 TENG2 并联开路电压约为 250 V , EMG 短路电流可达 21 mA , PEG 的最大开路电压约为 51 V 。此外,在外部负载电阻为 $70 \text{ M}\Omega$ 下, TENG、EMG 和 PEG 的最大瞬时输出功率分别为 $712.3 \mu\text{W}$ 、 30.9 mW 和 $6.37 \mu\text{W}$ 。综上所述,所提出的混合能量采集器通过结合3种转换方法实现更多的能量采集,而不会相互干扰。



(a) 混合能量收集器的示意与TENG结构的放大

(b) 混合能量收集器的照片(比例尺:1 cm)

图22 混合能量采集器的结构设计

5 摩擦纳米发电机与其他能源电池相结合

2013年, Yang等^[40]首次报道了摩擦纳米发电机与电化学电池(EC)相结合的复合型能源电池, 可以同时用于收集化学和机械能, 为传感器甚至个人电子设备供电。使用Cu/NaCl溶液/Al结构制造EC, 在其上使用具有微锥体表面结构的薄PDMS膜作为EC的保护层, 用于抗腐蚀、污染和机械损坏。基于PDMS保护层和EC的Al电极层之间的接触-分离过程制造 TENG。通过将 BaTiO₃ 纳米颗粒嵌入 PDMS 中以提高材料的介电性, 从而提高 TENG 的输出性能。此外, Yang 等还证明了复合型能源电池产生的能量可以存储在锂离子电池中, 用于点亮 30 个绿色 LED。复合型能源电池同时收集 2 种能量, 在自供电的电化学反应中具有潜在的应用, 可以驱动一些个人电子设备。

2015年1月, Zi 等报道了一种摩擦电-热电-压电混合电池(图 23)^[41], 由滑动模式的 TENG 和热电-压电纳米发电机(PPENG)组成, 具有突出的性能。尺寸为 63.5 cm² 的 TENG 在 4.41 Hz 的滑动频率下产生的功率密度为 0.15 W/m²。PPENG 能够收集由摩擦引起的热量的热能以及由法向力诱导的

机械能。已经证明, 复合型能源电池可以延长 LED 的照明时间并以超过单独 TENG 充电速率 2 倍的充电速率对超级电容器充电。在摩擦运动期间, 该复合型能源电池也被证明是自驱动的温度和法向力传感器。对于 PPENG, 在电机开时可观察到增加的单向开路电压和交流振荡的短路电流; 电机关时可观察到减小的直流热释电输出。当 PPENG 组装在 TENG 上时, 机械能转换效率可提高至 26.2%。复合型能源电池的输出被持续驱动 LED 并延长点亮时间所证实, 其充电速率约是只用 TENG 的 2 倍。复合型能源电池由于以上优良性能, 在未来的应用中可以视为一种有前景的能量收集器和自供电传感器。

2017年7月, Ma 等^[42]提出了由 TENG 和热电发电机(TEG)组成的复合型能源电池, 用于气体能量再循环和净化(图 24^[42])。复合型能源电池的独特设计结合了每个部件的优点, 可以有效地回收来自相同能源的机械能和热能, 尤其是废气, 从而实现优势互补。此外, 它可以提供 147.6 W/m³ 的额定功率, 能够为电子设备供电并进行存储, 还能够持续

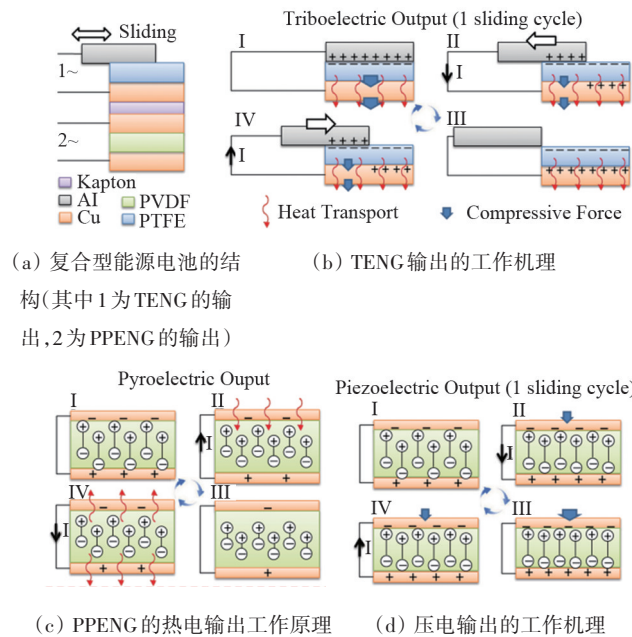


图 23 复合型能源电池的结构和工作原理

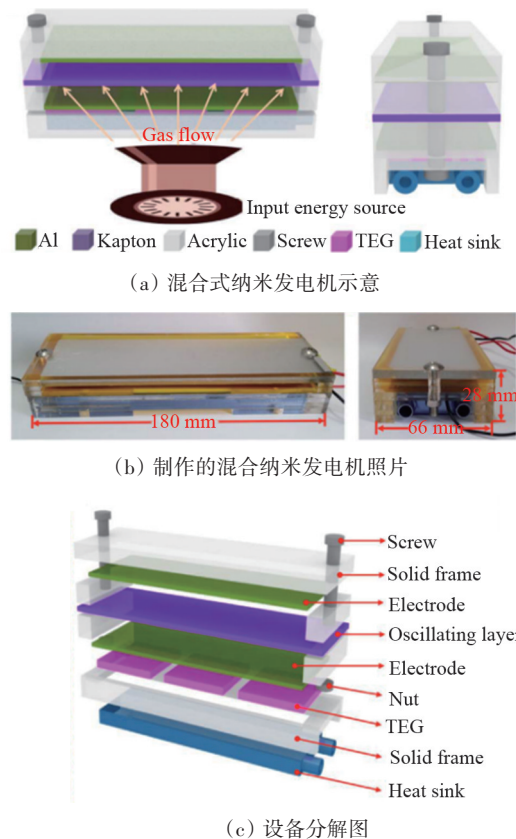


图 24 由 TENG 和 TEG 组成的复合型能源电池

为商用LED和移动电源供电。此外,通过在没有任何外部动力的情况下回收废气能量实现废气净化。它对PM_{2.5}的去除效率高达92.1%,实现了实时气体质量监测。同时,它还可以在无需任何额外能源的情况下实时监测气体质量。该研究具有为大型工业废气回收和处理设备提供服务的潜在应用前景,有助于减少资源消耗,缓解环境问题。

2018年7月,Wu等报道了一种摩擦电-热电混合纳米发电机(TTENG),用于从周围环境中获取能量,并且由旋转TENG(r-TENG)摩擦引起的温差

产生热能(图25)^[43]。TTENG由基于塞贝克效应(Seebeck effect)的2D r-TENG和热电纳米发电机(TMENG)组成。在500 r/min的转速下,r-TENG可以产生200 V的恒定开路电压(V_{oc})和0.06 mA的短路电流(I_{sc})。尺寸为16 cm²的TMENG,可以产生的 V_{oc} 和 I_{sc} 分别为0.2 V和20 mA。对于r-TENG,输出的功率密度在500 r/min的转速下达到4.7 W/m²。TTENG的输出功率大大提高,因为TMENG可以在收集环境中的机械能的同时,还收集r-TENG摩擦运动产生的热能。

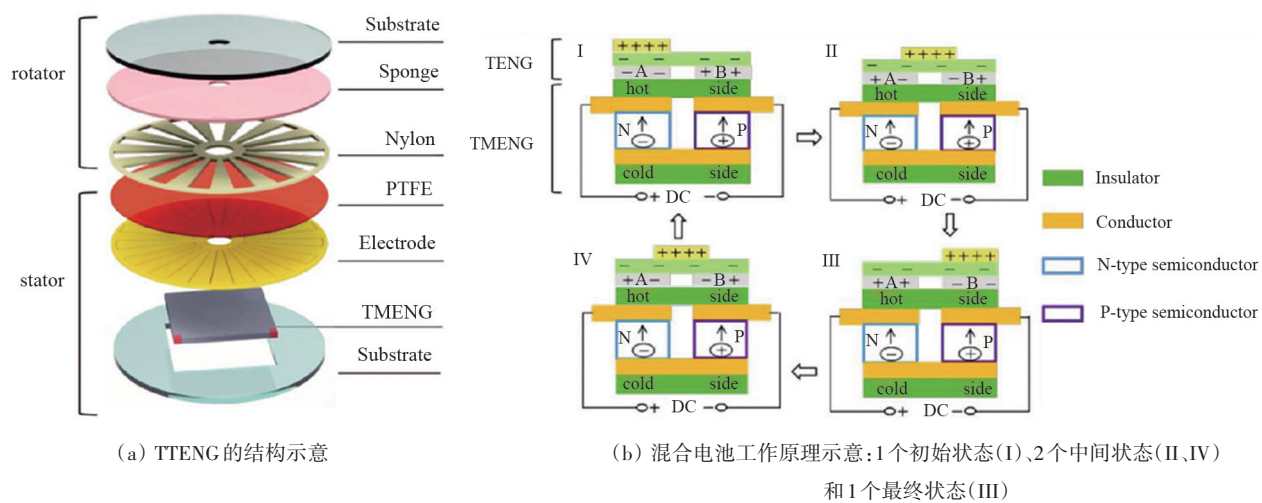


图25 TTENG的总体结构和工作原理

6 复合能源电池存在的问题以及机遇与挑战

复合型能源电池的研发致力于最大限度地从环境中获取废弃能源,通过将摩擦纳米发电机与其他能源电池整合为复合能源体系,体系内各个能源电池可以同时工作,收集环境能量为微纳米系统持续供电。此外,各类能源发电有效互补,使整个复合能源系统能够在更宽的工作频率范围内提供有效输出。

目前复合型能源仍面临许多问题,例如多种类型的能源电池之间阻抗不匹配,缺乏终端使用平台,无法实现能量利用闭环,将摩擦纳米发电机与其他能源电池简单串联使用会导致电路不稳定乃

至输出能量相互抵消,需要合理的电源管理措施才能实现输出功率最大化等。此外,摩擦纳米发电机具有电压大、电流小的特点,严重制约了与摩擦纳米发电机复合的新型能源电池的应用范围,合理的降压增流措施对提高摩擦纳米发电机的性能十分重要。由于实际应用的需要,摩擦纳米发电机仍需在小阻抗、大功率、便捷式、智能化以及防水防潮湿等方向深入研究。

通过近年来对于复合型能源电池结构以及系统电路的优化,可预见与摩擦纳米发电机结合的新型复合能源电池整体的输出功率密度会得到大幅度提升,应用场景也将更加多样化,但复合型能源器件仍需要进一步在集成化、大功率、长寿命等方面深入开展研究。

参考文献 (References)

- [1] Wang S R, Lin L, Wang Z L. Triboelectric nanogenerators as self-powered active sensors[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 436–462.
- [2] Chung J, Heo D, Cha K, et al. A portable device for water-sloshing-based electricity generation based on charge separation and accumulation[J]. *iScience* 2021, 24(5): 102442.
- [3] Guo M L, Wang C, Yang Z C, et al. Controllable and scalable fabrication of superhydrophobic hierarchical structures for water energy harvesting[J]. *Electronics* 2022, 11(10): 1651.
- [4] He J, Fan X M, Zhao D Y, et al. A high-efficient triboelectric-electromagnetic hybrid nanogenerator for vibration energy harvesting and wireless monitoring[J]. *Science China Information Sciences*, 2021, 65(4): 142401.
- [5] Chen T, Shi Q F, Li K P, et al. Investigation of position sensing and energy harvesting of a flexible triboelectric touch pad[J]. *Nanomaterials(Basel)*, 2018, 8(8): 613.
- [6] Huang B, Wang P Z, Wang L, et al. Recent advances in ocean wave energy harvesting by triboelectric nanogenerator: An overview[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9(1): 716–735.
- [7] Tang Y Z, Xuan W P, Zhang C, et al. Fully self-powered instantaneous wireless traffic monitoring system based on triboelectric nanogenerator and magnetic resonance coupling[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106429.
- [8] Ding Z Y, Zou M, Yao P, et al. A triboelectric nanogenerator based on sodium chloride powder for self-powered humidity sensor[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2021, 11(10): 2657.
- [9] Zhang J X, Gong S B, Li X, et al. A wind-driven poly(tetrafluoroethylene) electret and polylactide polymer-based hybrid nanogenerator for self-powered temperature detection system[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2020, 5(1): 2000192.
- [10] Wang Y, Hu Z Y, Wang J P, et al. Deep learning-assisted triboelectric smart mats for personnel comprehensive monitoring toward maritime safety[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(21): 24832–24839.
- [11] Feng M, Kong X, Feng Y G, et al. A new reversible thermosensitive liquid-solid TENG based on a p(nipamm) copolymer for triboelectricity regulation and temperature monitoring[J]. *Small*, 2022, 18(21): e2201442.
- [12] Liu L, Zhao Z H, Li Y H, et al. Achieving ultrahigh effective surface charge density of direct-current triboelectric nanogenerator in high humidity[J]. *Small*, 2022, 18(24): e2201402.
- [13] Shrestha K, Maharjan P, Bhatta T, et al. A high-performance rotational energy harvester integrated with artificial intelligence-powered triboelectric sensors for wireless environmental monitoring system[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022: 2200286.
- [14] Zeeshan, Ahmed R, Chun W, et al. Power generation from a hybrid generator (TENG-EMG) run by a thermomagnetic engine harnessing low temperature waste heat[J]. *Energies*, 2019, 12(9): 1774.
- [15] Rodrigues C, Gomes A, Ghosh A, et al. Power-generating footwear based on a triboelectric-electromagnetic-piezoelectric hybrid nanogenerator[J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 660–666.
- [16] Zhang C G, Yuan W, Zhang B, et al. High space efficiency hybrid nanogenerators for effective water wave energy harvesting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(18):2111775.
- [17] Sun J G, Yang T N, Wang C Y, et al. A flexible transparent one-structure tribo-piezo-pyroelectric hybrid energy generator based on bio-inspired silver nanowires network for biomechanical energy harvesting and physiological monitoring[J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 383–390.
- [18] 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): 1501152.
- [19] Liu Y Q, Sun N, Liu J W, et al. Integrating a silicon solar cell with a triboelectric nanogenerator via a mutual electrode for harvesting energy from sunlight and raindrops[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2893–2899.
- [20] Wang S H, Wang X, Wang Z L, et al. Efficient scavenging of solar and wind energies in a smart city[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 5696–5700.
- [21] Xie L J, Yin L, Liu Y N, et al. Interface engineering for efficient raindrop solar cell[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(4): 5292–5302.
- [22] Zhang C, Tang W, Han C B, et al. Theoretical comparison, equivalent transformation, and conjunction operations of electromagnetic induction generator and triboelectric nanogenerator for harvesting mechanical energy[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(22): 3580–3591.
- [23] Quan T, Wang X, Wang Z L, et al. Hybridized electromagnetic-triboelectric nanogenerator for a self-powered electronic watch[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 12301–12310.
- [24] Zhong X D, Yang Y, Wang X, et al. Rotating-disk-based hybridized electromagnetic-triboelectric nanogenerator for scavenging biomechanical energy as a mobile power source[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 771–780.
- [25] Guo H Y, Wen Z, Zi Y L, et al. A water-proof triboelectric-electromagnetic hybrid generator for energy harvesting in harsh environments[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(6): 1501593.
- [26] Wang X, Wen Z, Guo H Y, et al. Fully packaged blue energy harvester by hybridizing a rolling triboelectric nanogenerator and an electromagnetic generator[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(12): 11369–11376.
- [27] Shao H Y, Cheng P, Chen R X, et al. Triboelectric-electromagnetic hybrid generator for harvesting blue energy

- [J]. *Nano-Micro Letters*, 2018, 10(3): 54.
- [28] Hao C C, He J, Zhai C, et al. Two-dimensional triboelectric-electromagnetic hybrid nanogenerator for wave energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 147-157.
- [29] Zhang Q, Li L, Wang T H, et al. Self-sustainable flow-velocity detection via electromagnetic/triboelectric hybrid generator aiming at IoT-based environment monitoring[J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106501.
- [30] Shi B J, Zheng Q, Jiang W, et al. A packaged self-powered system with universal connectors based on hybridized nanogenerators[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(5): 846-852.
- [31] Chen T, Xia Y D, Liu W J, et al. A hybrid flapping-blade wind energy harvester based on vortex shedding effect[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2016, 25(5): 845-847.
- [32] Wang Z, Liu Z R, Zhao G R, et al. Stretchable unsymmetrical piezoelectric BaTiO₃ composite hydrogel for triboelectric nanogenerators and multimodal sensors[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(1): 1661-1670.
- [33] Yang Y, Zhang H L, Lin Z H, et al. A hybrid energy cell for self-powered water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2429-2434.
- [34] Wang S H, Wang Z L, Yang Y. A one-structure-based hybridized nanogenerator for scavenging mechanical and thermal energies by triboelectric-piezoelectric-pyroelectric effects[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(15): 2881-2887.
- [35] Ji Y, Zhang K W, Yang Y. A one-structure-based multi-effects coupled nanogenerator for simultaneously scavenging thermal, solar, and mechanical energies[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(2): 1700622.
- [36] Shao H Y, Wen Z, Cheng P, et al. Multifunctional power unit by hybridizing contact-separate triboelectric nanogenerator, electromagnetic generator and solar cell for harvesting blue energy[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 608-615.
- [37] He J, Wen T, Qian S, et al. Triboelectric-piezoelectric-electromagnetic hybrid nanogenerator for high-efficient vibration energy harvesting and self-powered wireless monitoring system[J]. *Nano Energy*, 2018, 43: 326-339.
- [38] Du X Y, Zhao S Y, Xing Y, et al. Hybridized nanogenerators for harvesting vibrational energy by triboelectric-piezoelectric-electromagnetic effects[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(6): 1800019.
- [39] Ma T, Gao Q, Li Y K, et al. An integrated triboelectric-electromagnetic-piezoelectric hybrid energy harvester induced by a multifunction magnet for rotational motion[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 22(2): 1900872.
- [40] Yang Y, Zhang H L, Chen J, et al. Simultaneously harvesting mechanical and chemical energies by a hybrid cell for self-powered biosensors and personal electronics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(6): 1744-1749.
- [41] 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.
- [42] Ma M Y, Zhang Z, Liao Q L, et al. Integrated hybrid nanogenerator for gas energy recycle and purification[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 524-531.
- [43] Wu Y, Kuang S Y, Li H Y, et al. Triboelectric-thermoelectric hybrid nanogenerator for harvesting energy from ambient environments[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(11): 1800166.

Research progress on hybrid energy cells

GONG Xueying, DU Wenqian, ZHENG Li*

Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China

Abstract Compared with triboelectric nanogenerators (TENGs) that simply harvest ambient mechanical vibration energy, the novel hybrid energy cells combined with TENGs are able to harvest multiple forms of energy with a wider operating frequency range and better output performance. In recent years, hybrid energy cells have gradually developed towards miniaturization, portability, and intelligence. This article starts from several categories such as the combination of TENG with solar cells, combination of TENG with electromagnetic generator, combination of TENG with piezoelectric nanogenerator, combination of TENG with various types of power generation, and combination of TENG with other energy cells. The research progress of hybrid energy cells in terms of working mode, structure, energy output, and applications are reviewed, and the challenges faced by hybrid energy cells are discussed. The development prospects of hybrid energy cells are prospected and it is believed that further research in the aspects of integration, high power, and long service life is needed for hybrid energy cells.

Keywords triboelectric nanogenerator; hybrid energy cell; self-powered sensor ●



(责任编辑 王志敏)