DOI: 10.3901/JME.2021.21.160

固-液摩擦纳米发电机^{*}

禹健 郭艳婕 杨雷

(西安交通大学现代设计及转子轴承系统教育部重点实验室 710049)

摘要: 摩擦纳米发电机的发明为人们在能量收集领域开辟了新道路。固-液摩擦纳米发电机是基于固-液界面摩擦起电与静电感应效应耦合的发电装置,因其制造简单、成本低、能有效地收集多种形式的低频率水能,使其在摩擦纳米发电机中占有重要的地位。详述了固-液界面的起电机理,概括了固-液摩擦纳米发电机的典型结构和工作模式。分析了液体、固体摩擦材料的特性对摩擦纳米发电机输出性能的影响,介绍了常用的提高摩擦发电性能的微纳制造方法。综述了一系列固-液摩擦纳米发电机在自驱动型传感器和微机械自供电系统中的应用。总结了固-液摩擦纳米发电机目前存在的挑战,展望了其未来发展的趋势。

关键词: 摩擦纳米发电机; 固-液界面; 水能; 摩擦起电; 静电感应

中图分类号: TH39; TH117

Solid-Liquid Triboelectric Nanogenerator

YU Jian GUO Yanjie YANG Lei

(Key Laboratory of Education Ministry for Modern Design and Rotor-Bear System, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract: A new field of collecting energy is opened up because of the invention of triboelectric nanogenerators (TENG). With simple structure, low cost and great efficiency of collecting various forms of low-frequency water energy, solid-liquid triboelectric nanogenerator (SL-TENG) is based on the coupling of contact electrification on the solid-liquid interface and the electrostatic induction. It is occupied an important position in the field of TENG. The mechanism of liquid-solid contact electrification, typical structure and working mode are elaborated. The influence of the properties of liquid friction materials and solid friction materials on the output performance of TENG are analyzed. Several common micro/nano-structure fabrication methods are reviewed for enhancing the performances of TENG. A series of application researches in triboelectric self-powered sensors and self-powered microsystems are summarized. The remaining challenges and potential opportunities for the future development of SL-TENG are discussed.

Key words: triboelectric nanogenerators; solid-liquid interface; water energy; contact electrification; electrostatic induction

0 前言

随着一次能源的不断消耗,人类面对能源危机的压力与日俱增,同时传统能源引起的环境问题日益突出。20世纪中叶至今,一系列可再生能源如太阳能、风能、核能和氢能等被人们开发利用。因为海洋中蕴含着大量的可再生清洁能源^[1],一些海洋国家也将目光瞄向了储量极其丰富的海洋能。传统

的海洋能采集主要依靠电磁感应发电机,尽管其在高频率模式下工作时具有较高的能量转化效率^[2-4],因其体积大、成本高、不适合采集低频率机械能等弊端限制了水能的采集。然而大量的水能储存在低频水流中,例如雨滴、海洋波浪、潮汐等,如何收集这些低频水流中的能量仍是难点^[5]。与电磁感应发电机不同,摩擦纳米发电机(Triboelectric nanogenerators, TENG)能够有效地收集低频率的能量,具有制造简单、成本低、选材广泛等特点,一经问世便引起了全世界广泛的关注。摩擦纳米发电机由王中林团队2012年首次发明,是基于界面摩擦起电与静电感应耦合效应的新能源技术^[6-8]。到目前

^{*} 中央高校基本科研业务费专项资金(xzy022021013)、国家自然科学基金青年基金(51605369)和中国博士后科学基金面上(2019M653607)资助项目。20200716收到初稿,20210418收到修改稿

为止, 摩擦纳米发电机可以从各种不同物质接触界面获得能量^[9], 包括固-固界面^[10], 固-液界面^[11], 液-液界面^[12], 固/液-气界面^[13]。固-液摩擦纳米发电机是基于固-液界面的自发电装置。液体的流动性使固-液界面间接触更加紧密而具有更大的接触面积, 并且几乎不会造成固体材料的磨损^[14,15]。固-液界面摩擦纳米发电机可以有效地将流体蕴含的能量转换为电能, 可用于水滴、水流、水波不同类型的水资源的收集^[16-21]、自驱动型传感器^[22-24]、微机械自供电系统^[25-27]、可穿戴设备^[28-30]等多个领域, 还能够与不同发电模式组合成混合型发电机^[31-33]用来在复杂的环境中收集能量, 这将为未来更加充分地利用水资源提供新方案。

本文首先介绍了固-液摩擦纳米发电机的结构组成及发电机理, 总结了固-液摩擦纳米发电机不同工作模式下的结构和发电机理, 澄清了液体类型及流动特性、固体摩擦材料对发电机输出性能的影响, 并且阐述了多种固体表面设计方法及其在摩擦纳米发电机中的应用。最后本文总结了固-液摩擦纳米发电机在自驱型传感器、微机械自供电系统等方面代表性应用以及讨论了固-液摩擦纳米发电机存在的挑战和发展前景。

1 固-液摩擦纳米发电机的组成及发电机理

摩擦起电是自然界普遍存在的现象, 其原理是两个电负性不同的材料在摩擦接触过程中发生电荷转移从而带上相反电荷的过程。静电感应是导体中电荷重新分布的现象, 即不带电的导体靠近带电物体时, 导体中的电子在电场的作用下会重新分布。摩擦纳米发电机正是基于摩擦发电和静电感应原理耦合发电的产物。

1.1 固-液摩擦纳米发电机的典型结构组成

典型的固-液摩擦纳米发电机主要由三个部分组成, 即电极材料、液体摩擦材料和固体摩擦材料。

电极材料: 一般选取高导电性、成本低、延展性好的金属箔^[34]。有研究使用透明的氧化铟锡导电玻璃(ITO)作为电极材料^[35], 也有使用碳纳米管^[36]、石墨烯^[37]等作为电极材料。除了固体电极外, 液体也可以作为电极材料, 液体电极具有高的电子迁移率和很好的形状适应性^[30]。有研究报道氯化钠溶液^[38-39]、液态金属^[40]、氧化石墨烯液体^[34]作为电极材料。

液体摩擦材料: 固-液摩擦纳米发电机是由固体摩擦材料和液体摩擦材料间相互作用从而产生电能的装置。由于水是强极性分子, 与固体接触后容易带电, 通常以水溶液作为液体摩擦材料。水中溶质的种类和浓度的不同会对摩擦发电的输出信号产生一定的影响。除了水溶液外, ZHANG 等^[41]使用液态汞作为液体摩擦材料。NIE 等^[42]在绝缘油中发现由于电子转移而产生的固-液接触起电现象, 证实了油也可作为一种液体摩擦材料。

固体摩擦材料: 水溶液在摩擦序列中靠近顶部正电荷端的位置, 与固体接触后通常带正电。为了增加摩擦发电的电能, 固体摩擦材料通常选取在摩擦序列^[43]底部负电荷端的合成聚合物材料, 如聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)、聚全氟乙丙烯(Fluorinated ethylene propylene, FEP)、聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)等。这些聚合物材料对负电荷有很强的亲和性, 表面能低, 具有良好的热稳定性、机械强度和低介电常数等特点, 是理想的固体摩擦材料, 因此使用聚合物作为固体摩擦材料的 TENG 具有比较高的输出性能^[6,44-52]。除了使用聚合物作为固体摩擦材料外, CHOI 等^[53]使用脱水后的天然荷叶作为固体摩擦材料制作的 TENG 也能输出电信号。

1.2 固-液界面摩擦起电机理

摩擦起电的现象最早记载于古希腊时代, 距今已经有 2600 年的历史。摩擦起电可发生在任何材料、状态(固、液、气)以及应用环境中, 并且具有广泛的温度适应性($\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), 是一种接触材料间的电子和离子转移的过程^[54]。但是对于固-液界面摩擦起电机理仍然没有统一的认识。目前, 固-液界面起电的主要理论包括: 双电层理论、“电子云-势阱”理论和“两步”模型。

双电层模型: 如图 1a 所示, 液体与固体接触时, 固体表面会吸引与其表面电荷相反的离子。溶液中的反离子受到足够大的静电力, 范德华力或特性吸附力, 而紧密吸附在固体表面^[55], 形成吸附层。其余的离子则扩散地分布在溶液中, 构成双电层的扩散层^[56-57]。扩散层由自由离子组成, 在静电吸引和热运动的影响下在液体中移动, 而不是固定不变的^[54]。当液体流动剪切固-液界面的双电层时就会产生电信号。

“电子云-势阱”模型: 当两个物体在外力作用下相互接触, 两物体原子之间形成共价键或离子键。当原子间的距离小于键长时, 会导致双方原子周围电子云的强烈的重叠, 电子从一个物体的原子势阱

跃迁到另一个物体的原子势阱中,从而实现了两物体界面间的摩擦起电。以去离子水和 PTFE 摩擦接触为例,图 1b 展示了材料间电子转移的过程。假设水分子中氧原子的外电子形成电子云,原子可以被认为是一种势阱。电子从 PTFE 的最低未占轨道(LUMO)和水分子的氧原子中跃迁分别需要 E_p 和 E_w 的能量。在接触前,由于势阱对电子的俘获效应电子不能跃迁。当水与 PTFE 接触时,由于接触双方电子云的重叠,造成势垒的减小,电子从水分子的氧原子中跃迁到 PTFE 的 LUMO 中^[58]。当水与 PTFE 分离时,大部分电子会留在 PTFE 中,因此与水接触-分离后的 PTFE 表面带负电,水带正电。同时,水分子中的静电电荷可以诱导其余水分子在几纳米范围内的极化^[59]。

“两步”模型:固-液界面间能够形成双电层是一种普遍认同的理论。那么固体与液体在第一次相互接触时为什么会带电^[54]? LIN 等^[60]根据

固体表面电子/离子逸出所需要的温度不同,定量地测量了固-液接触-分离后电子/离子转移的数量,提出亲水固体表面与水溶液接触起电是以离子转移为主导的过程,而疏水固体表面与水溶液接触起电是以电子转移为主导的过程。LIN 等在“电子云-势阱”模型^[61]的基础上进一步提出了“两步”模型,见图 1c~1d。第一步:起初水溶液与固体表面接触时,水分子与固体原子间强烈的电子云重叠并且伴随电离反应,电子和离子在界面间发生转移,因此固体与液体带上相反的电荷。第二步:如果溶液中有自由分布的离子存在,由于带电的固体表面对溶液中反离子的静电吸引,溶液中的自由分布的反离子会吸附在固体表面,形成双电层。“两步”模型结合了“电子云-势阱”理论与双电层理论,完整地解释了固-液界面接触起电的机理。

图 1 固-液界面双电层模型、“电子云-势阱”模型及“两步”模型的形成过程

1.3 摩擦纳米发电机的理论来源

第 1.2 节讨论了固-液界面电荷转移的过程,那么摩擦纳米发电机的摩擦材料在接触摩擦过程中产生的电荷是如何形成电流的呢?不同于电磁感应发电机利用洛伦兹力驱动自由电子在导体内产生电流,摩擦纳米发电机利用麦克斯韦理论中的位移电流作为驱动力发电^[62]。位移电流不同于我们常规观察到的自由电子传导的电流,而是由时变的电场再加上时变的电荷的微小运动和材料中的电介质极化引起的^[63]。2017 年 WANG 率先扩展了麦克斯韦位移电流表达式形式,在电位移矢量 D 中引入极化场 P_s ,其中 P_s 是由机械触发的静电表面电荷产生的极化场。这与电场诱导的介质极化 P 不同,无论是否有外部施加的电场,这种电荷来自压电极化和摩擦

起电^[62]。位移电流密度的定义如下

$$J_D = \frac{\partial D}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P_s}{\partial t} \quad (1)$$

式中, J_D 是位移电流密度; D 是电位移矢量; E 是电场; P_s 是由压电产生的表面电荷引起的极化场或摩擦起电效应; ε 是介质的介电常数。位移电流由两项组成,第一项是时变电场产生的电流,第二项是表面静电荷极化场引起的电流。因此位移电流第二项是摩擦纳米发电机的理论真正来源^[64]。摩擦纳米发电机电流产生可分为材料内部的位移电流和外电路中的电容模型^[65]。位移电流是电流产生的真正原因,而外部的电容模型是位移电流在外电路中的表现形式^[62]。计算短路电流时,摩擦纳米发电机内部位移电流密度可表示为

$$J_D = \frac{\partial D_z}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_1(z, t)}{\partial t} = \sigma_c \frac{dz}{dt} \frac{d_1 \varepsilon_0 / \varepsilon_1 + d_2 \varepsilon_0 / \varepsilon_2}{[d_1 \varepsilon_0 / \varepsilon_1 + d_2 \varepsilon_0 / \varepsilon_2 + z]^2} + \frac{d\sigma_c}{dt} \frac{z}{d_1 \varepsilon_0 / \varepsilon_1 + d_2 \varepsilon_0 / \varepsilon_2 + z} \quad (2)$$

第一项是指位移电流的大小与两介电材料间接触-分离的速度成正比, 第二项与表面电荷密度上升的速率有关。一般情况下, 接触约 10 次后, σ_c 达到饱和, 第二项消失^[65]。

2 工作模式

与固-固摩擦纳米发电机类似, 固-液摩擦纳米发电机也具有四种基本的工作模式: 单电极式、独立层式、接触-分离式、滑移式。但因其摩擦材料为液体与固体, 因此具有与固-固摩擦纳米发电机不同的结构特征及发电机理。

2.1 单电极式

基于单电极式的固-液摩擦纳米发电机结构

图2 单电极式固-液摩擦纳米发电机

不带电液滴: 如图 2b 所示, 当第一滴不带电荷液滴与 PTFE 接触时(i), 由于液滴与 PTFE 电负性不同产生接触起电的现象, 液滴带正电荷, PTFE 表面带负电荷(ii)。当液滴与固体表面接触并铺展到最大面积时, 固-液界面间电荷转移数达到最大(iii)。在表面张力作用下, 水滴开始回弹, 回弹使固-液接

及原理如图 2 所示^[66]。发电机的固体摩擦层是 PTFE 薄膜, 电极为铜, 导线一端接电极, 另一端接地。水滴与固体聚合物摩擦发电分为两种情况, 一种是水滴由于与水管等周围环境作用^[12,67]带正电荷后再与聚合物摩擦发电, 另一种是不带电液滴直接与聚合物摩擦发电。两种情形下的发电机理也有所不同。

带电液滴: 当带正电荷的液滴与 PTFE 接触时(图 2a), 由于静电感应效应, 液滴在摩擦纳米发电机的铜电极上感应出负电荷, 电子从地电极流向铜电极(ii), 当液滴与固体表面接触并铺展到最大面积时, 达到电平衡(iii), 产生一个正电流脉冲。达到最大面积后, 由于表面张力作用, 液滴开始回弹, 回弹导致固-液接触面积减小, 电极与水滴间的电平衡被破坏, 部分电子从铜电极流回地电极(iv), 产生一个负电流脉冲。在此过程中, 液滴在重力的作用下沿摩擦层向下流动(v), 最终滑离摩擦层, 铜电极的电子全部流回地电极, 此时又会产生一个负电流脉冲(vi)。因此液滴在 PTFE 表面铺展、回弹、滑动直到滑离的过程, 相应地产生一个正电流脉冲和两个负电流脉冲。

触面积减小, PTFE 与液滴间的电平衡被破坏, PTFE 与电极间产生负电势差, 电子从铜电极流向地电极, 此时产生一个负电流脉冲(iv)。同样, 当水滴滑离 PTFE 表面时, 又会产生一个负电流脉冲(v)。由于 PTFE 表面电荷会保留一段时间, 后续水滴的发电机理稍有不同。当水滴再次滴落与带负电荷的 PTFE

表面接触时,水滴与 PTFE 表面形成双电层,导致 PTFE 与铜电极间的电平衡被破坏,电子从地电极流向铜电极(vii),直到液滴铺展到最大面积时(viii),产生一个正电流脉冲。与第一个水滴相同,当水滴回弹(ix)、滑离 PTFE 表面时(x),产生两个负电流脉冲。YANG 等^[66]通过高速相机观察液滴在 PTFE 表面流动特性,证实了液滴在 PTFE 表面铺展、回弹和滑离的过程对应 TENG 产生一次正电流脉冲和两次负电流脉冲。

2.2 独立层式

独立层式固-液摩擦纳米发电机通常用于收集水波能^[20-21,27],随着固体摩擦层相对水波流动过程中的浸没和浮现,电子在电极间不断地转移,产生交变电流。基于独立层式 TENG 对水波能采集的原理如图 3a 所示^[21],TENG 的固体摩擦层是 FEP,摩擦层的一侧沉积两个平行电极。起初 FEP 与水接触

后表面已带上负电荷(i)。当水从 A 电极上方开始流动时,水与 A 电极上方的 FEP 之间形成双电层,屏蔽了 FEP 表面部分负电荷,电子从 B 电极持续流向 A 电极(ii),直到水流完全浸没了 A 电极上方的摩擦层(iii),电子不再转移。当水流向 B 电极上方的摩擦层流动时,电平衡被打破,水流与 B 电极上方的 FEP 表面由于离子的吸附形成新的双电层,此时电子从 A 电极流向 B 电极(iv),直到水流完全浸没 FEP 表面(v),电路中则不再产生电流。若水波回流(vi),外电路中电子转移方向与水波逐渐浸没时相反。TENG 相对于水波流动过程中的浸没和浮现,发电机外电路不断输出交流电。如图 3b~d 所示,当控制 TENG 在自来水中产生水波的直线电机速度为 0.5 m/s 时, TENG 输出的最大短路电流达到 3 μA , 一个周期内诱导电荷数量达到 75 nC, 最大开路电压达 160 V。

(a) 独立层式固-液摩擦纳米发电机发电原理

图 3 独立层式固-液摩擦纳米发电机

2.3 接触-分离式

水箱储存的水本身不具有动能,因此前两种工作模式不再适用于固-液摩擦产生电能。接触-分离式和滑移式固-液摩擦纳米发电机通过主动周期性地机械运动与液体接触能够有效将 TENG 的机械能转化为电能。

接触-分离式 TENG 的基本工作原理如图 4b

所示^[68]。摩擦纳米发电机由上下两个电极,介电材料水和 PTFE 组成,PTFE 与水的接触-分离运动过程由直线电机控制。PTFE 和水接触前二者都为电中性。PTFE 和水接触时两者界面间发生电荷转移,水带正电荷,PTFE 带负电荷(i)。当 PTFE 和水分离时,PTFE 和水之间的电平衡被破坏。同时,PTFE 在顶部电极上感应正电荷,水在底部电

极上感应负电荷来实现各自电平衡(ii)。因此,两电极间存在电势差驱动电子从顶部电极流向底部电极,直到 PTFE 和水之间的距离回复到初始位置 $d = d_0$ (iii)。当 PTFE 再次靠近水箱时,水中的正电荷和 PTFE 表面的负电荷之间的静电感应效

应增强,电子从底部电极流向顶部电极,直到 PTFE 与水完全接触。在 PTFE 与水接触-分离的过程中, TENG 外电路产生交流电。如图 4c~d,在工作频率为 0.1 Hz 时,该 TENG 可以产生 7.2 V 的电压和 0.28 mA/m² 电流密度。

图 4 接触-分离式固-液摩擦纳米发电机

传统的基于液滴的固-液摩擦发电机由于界面效应(固-液界面间电荷的转移)的限制使得发电机呈现出输出电能低、电流微小的特点,限制了其广泛的应用。XU 等^[16]提出一种基于场效应晶体管结构的固-液摩擦纳米发电机,其结构如图 5a 所示,PTFE 摩擦层上沉积的一小块铝电极对于增强发电机的输出起到了重要作用。液滴接触铝电极时,电路处于“连接”状态,电子在电

极间转移。当液滴从电极上滑离,整个电路就不再产生电流,此时电路处于“断开”状态。由于液滴的连续撞击 PTFE 表面诱导的高电荷密度与类晶体管场效应的协同作用,这种液滴发电机成功解决了传统设计中发电效率不高的瓶颈,使输出电压和电流提升了几个数量级,这对于未来研发新型结构、高输出电能的固-液摩擦纳米发电机具有指导意义。

图 5 类晶体管结构固-液摩擦纳米发电机

2.4 滑移式

滑移式摩擦纳米发电机的基本工作原理如图 6 所示^[69]。该滑移式 TENG 在周期性地插入和拔出水面的过程中, 因固体带电表面与水溶液间的双电层不断地重建或破坏, 导致 PTFE 与电极间静电感应效应不断地发生变化, 电子在两电极间不断地转移, 因此 TENG 能够将自身运动的机械能

转化为输出的电能。该 TENG 的固体摩擦材料包裹了其中一个电极, 使固体与水的有效接触面积增大, 提高了 TENG 的输出电能。PARK 等研究了有限空间内 TENG 的数量及间距大小等综合因素影响下 TENG 输出的最大电功率, 发现 TENG 组的最优间距为 2 mm, 4 个平行的 TENG 输出的功率密度高达 $8.84 \mu\text{W}/\text{cm}^3$ 。

图 6 滑移式固-液摩擦纳米发电机

3 液体类型及流动特性对固-液摩擦纳米发电机输出性能的影响

固-液摩擦纳米发电机的输出性能受诸多因素的影响, 其中液体的类型及流动特性对摩擦纳米发电机的输出性能具有显著的影响^[70-74]。

3.1 液体类型

水溶液作为一种常用的液体摩擦材料, 溶液中不同的电解质、pH 值等因素会对发电机输出性能有一定的影响。由于液体形状适应性好, 固-液界面接触更加紧密, WANG 等利用金属液体汞作为摩擦材料, 标定、量化了不同材料的摩擦电荷密度, 提出了摩擦序列^[43]。BU 等^[75]首次实现了基于摩擦电驱动金属汞液滴的运动调控。同时, 也有团队研究了油、油-水多相流的发电机理及性能^[42,76]。

3.1.1 盐溶液

溶液中的离子会影响固-液接触时的电荷转移,

图 7a 展示了基于单电极式固-液摩擦纳米发电机, 不同浓度的 NaCl 溶液与 PTFE 薄膜接触后溶液所带电荷总数的变化^[42]。起初随着溶液中离子浓度的增加, 固-液界面电荷转移总数增加, 当离子浓度为 10^{-5} mol/L 时, 电荷转移数量达到最大。这是因为去离子水与 PTFE 间几乎不发生离子转移, 通过加入少量的离子促进了固-液界面离子的转移, 从而使电荷转移数量增加。而溶液中离子浓度继续增大时, 固-液界面电荷转移数量则呈下降趋势, 当离子浓度超过 0.01 mol/L 时, 溶液与 PTFE 界面间电荷转移数量小于去离子水与 PTFE 界面间电荷转移数量。这是因为过高浓度的离子对固-液界面产生了电荷屏蔽效应, 抑制了电子的转移, 使固-液界面间总电荷转移量下降。

3.1.2 溶液 pH 值

pH 值是溶液的一项重要特征, 不同 pH 值溶液与固体接触-分离时转移的电荷不同。图 7b~c 展示了溶液 pH 的变化对溶液与 PTFE 薄膜接触后溶液所带电荷数量的变化^[42]。当 $\text{pH} < 7$ 时(图 7b), 随着 pH

值的略微减小, 溶液中离子浓度略微增大促进了固-液界面的离子转移, 导致总电荷转移数增加。当 pH 值继续减小时, 富含 H^+ 离子的溶液与固体表面分离时, 固体表面会吸附大量的 H^+ 离子, 导致固体表面带正电荷, 溶液带负电荷。 H^+ 离子对 PTFE 表面电位的变化起到决定性的作用^[77]。当 $pH > 7$ 时, 溶液 pH 增大对溶液所带电荷的影响如图 7c 所示。随着离子浓度持续增加, 与 PTFE 接触后溶液所带电荷数减小。这说明由于静电感应效应溶液中大量的 Na^+ 吸附在 PTFE 表面, 部分中和了 PTFE 表面负电荷, 导致固体表面电荷密度下降, TENG 输出电能减小。

3.1.3 雨水、自来水、海水

雨水、自来水和海水是生活中常见的三种类型的水资源。因此, 探究这三种常见的水资源与 TENG 接触-分离产生的电能具有重要的现实意义。三种不同类型的水资源与 TENG 摩擦发电的输出性能见图 7d^[16]。TENG 输出电压的关系为: 自来水电压 > 雨水电压 > 海水电压, 可以发现固-液摩擦纳米发电机对海水能量的转换效率低于自来水和雨水, 这是因为海水中含有更多的离子, 海水与 TENG 接触-分离后会在固体表面残留大量的离子对固-液界面的电子转移产生屏蔽效应, 从而削弱了 TENG 的输出电能。

图 7 不同浓度、类型的水资源对摩擦纳米发电机输出性能的影响

3.1.4 油液发电

NIE 等^[42]利用单电极式的 TENG 测量了 PTFE 与石蜡油接触-分离后的开路电压和短路电流, TENG 分别产生 0.65 V 电压和 0.22 nA 的电流。后续实验测得 PTFE 与油滴接触-分离后表面带负电, 证明了不含离子的油滴与 PTFE 之间存在电子的转移, 证实了固-液界面存在电子转移。JIANG 等^[76]探究了 TENG 在油-水多相流界面的电能输出和浸入溶液后的电能输出, 研究发现 TENG 在接触到

油-水界面时由于静电感应效应会产生电压 $\Delta V_{\text{interface}}$ 和电流 $\Delta I_{\text{interface}}$, 当 TENG 浸入水相后又会产生更大的电压 V_{TENG} 和电流 I_{TENG} (图 8)。油-水多相流中溶液电解质不同, TENG 输出电能也不同, 如图 8c~f。由碱溶液构成的油-水多相流, 在油-水界面存在大量的负离子, 当 TENG 接触油-水界面时, 在电极上感应出正电荷。由酸溶液构成的油-水多相流, 在油-水界面存在大量的正离子, 当 TENG 接触油-水界面时, 在电极上感应出负电荷。

图 8 TENG 接触油与不同溶液构成的多相流时的输出性能

3.2 液体的流动特性

讨论液体的流动特性对 TENG 输出电能的影响, 主要考虑以液滴作为液体摩擦材料和以水流/水波作为液体摩擦材料的流动特性对摩擦发电的影响。

3.2.1 液滴的流动特性

液滴作为液体摩擦材料的摩擦纳米发电机多采用单电极式, 有些也采用独立层式。液滴的体积、初始高度、韦伯数和流速对 TENG 的输出性能具有显著的影响。这些因素通过影响液滴在固体表面的铺展面积和液体与固体表面的分离速率从而影响 TENG 的输出性能。

3.2.1.1 液滴体积

基于液滴摩擦材料的摩擦纳米发电机, 液滴体积会对 TENG 的输出电能产生影响。如图 9a 所示, 单个液滴的体积越大, 固-液界面电荷转移以及 TENG 输出的电流也就越大^[66]。这是因为较大的液滴滴落时具有较大的动能使其在固体表面铺展的面积更大, 固-液界面间的电荷转移数越多, 静电感应效应也会随之增强, 因此 TENG 输出的电能更大。

3.2.1.2 液滴高度

液滴初始的高度会影响液滴在固体表面的接触面积, 如图 9b 所示^[53]。TENG 输出的电流和功率在一定范围内随着液滴与 TENG 间的高度增大而增大。这是由于较高的液滴滴落时具有更大的动能, 导致其与固体间的接触面积也更大。但是当液滴高度超过 30 cm 时, TENG 输出电功率出现明显下降。这是由于过高的液滴具有很大的机械能和韦伯数^[78-80], 当液滴滴落在固体表面时分裂成若干个小液滴, 小液滴在固体表面回弹、逃逸而不是从固体表面滑离, 导致 TENG 的输出电能减小。

3.2.1.3 液滴韦伯数

韦伯数代表惯性力与表面张力之比, 常用来分析流体的运动。韦伯数越大, 说明固-液界面表面张力对液滴的影响越小。液滴的韦伯数越大, 其动能也就越大, 保证了液滴在固体表面具有更大的有效接触面积, 同时能够快速地滑离固体表面。液滴的韦伯数与固-液界面电荷转移数量的关系如图 9c 所示^[16]。随着韦伯数从 7.7 增加到 150.4, 界面间转移的电荷量从 13.3 nC 增加到 53.3 nC,

说明液滴韦伯数是影响固-液摩擦纳米发电机的重要因素之一。

3.2.1.4 液滴速率

随着液滴不断滴落在 TENG 表面, 较大的速率会造成相邻液滴的融合, 这会对 TENG 的输出性能造成一定的影响^[66], 如图 9d~9f 所示。随着液滴速

率的增加, TENG 输出的正电流脉冲幅值没有发生变化, 而负电流脉冲幅值增大, 总电流增加。这是由于液滴速率的增加导致相邻小液滴间相互融合, 形成大液滴。大液滴从固体表面滑离时, PTEF 与电极间的静电感应作用更强, 此时 TENG 输出的负电流脉冲更大, 总输出电流增加。

图 9 液滴的流动特性对摩擦纳米发电机输出性能的影响

3.2.2 水流/水波的流动特性

水流/水波发电通常采用独立层式摩擦纳米发电机。独立层式 TENG 反复地在水流中浸没和浮现, 导致固-液界面间双电层不断地重建或破坏, 固体摩擦材料与电极间的静电感应效应不断地变化, 使电子在两电极间往复地转移产生交变电流。水流的湍流程度以及水流与固体摩擦副的相对运动速度等因素也会对发电机电能输出产生一定的影响。

3.2.2.1 水流的湍流程度

在实际环境中, 水流的湍流程度会影响水流/

水波摩擦发电的性能。如图 10a~10c 所示, 平缓水波作用下 TENG 发电产生的电流大于湍流水波中的电流^[20]。这是因为当水流处于层流状态时, 水流与固体表面接触较稳定并且具有较大的接触面积; 但是当水流湍流程度逐渐增大时, 水流与固体表面接触面积不断地变化, 导致 TENG 的输出电能降低。研究还发现当水流流动较平缓时, 电极数量的增多对 TENG 输出影响不大; 当水流波动剧烈处于湍流状态时, 电极数量的增多会使 TENG 电能输出显著增加(图 10d~10e)。

图 10 水流/水波的流动特性对摩擦纳米发电机输出性能的影响

3.2.2.2 水流与固体摩擦副的相对运动速度

基于水波发电的 TENG, 水流与固体摩擦副的相对运动速度是影响其发电能量的主要因素, 如图 10f 所示^[21]。TENG 输出电流的大小与水流的速度成近似线性关系, 随着水流速增加, TENG 的输出电流线性增加。这是因为位移电流的大小与两介质接触-分离的速度成正比。

4 固体摩擦材料对固-液摩擦纳米发电机输出性能的影响

固体摩擦材料对于固-液摩擦纳米发电机的输出性能也具有重要的影响。当固体摩擦材料在摩擦序列中与液体摩擦材料相对位置越远时, 固-液接触界面间转移的电荷数量越多, TENG 输出的电能越大。当固体材料一定时, 发电机的输出特性则主要受固-液间的有效接触面积, 固体表面电荷密度, 固-液分离的速度等因素影响。

4.1 固体材料的表面润湿性

润湿是固体界面由固-气界面转变为固-液界面的现象。而润湿性是指一种液体在一种固体表面铺展的能力或倾向性^[81-83], 固体的润湿性通过接触角来表征。一般来说, 当液滴与一个表面的杨氏接触角小于 90° 时, 称该表面为亲水表面。当杨氏接触角大于 90° 时, 称该表面为疏水表面。超疏水表面一般是指接触角大于 150° , 而滚动角小于 10° 的表面^[84-86]。超疏水的固体表面能具有低表面、较大的接触角, 能够确保液体在固体表面的快速分离, 并且超疏水表面还具有自净能力和很强的环境适

应性^[5]。疏水/超疏水固体表面能够有效地增强摩擦纳米发电机的输出电能, 因此通过合理地设计固体材料表面形貌可以达到增强材料疏水性能, 提高固体表面电荷密度和增大接触角的目的^[87-89]。

YANG 等^[66]分别研究了水滴在硅亲水表面、商业 PTFE 疏水表面和织构化 PTFE 超疏水表面滴落时的运动状态与 TENG 输出电流的关系。研究发现水滴在 PTFE 超疏水表面会发生回弹、弹跳, 产生两次负电流脉冲。而在商业 PTFE 表面, 水滴在回弹过程中没有发生弹跳且只产生一次负电流脉冲。

4.2 超疏水固体表面设计

超疏水表面可以加快液滴在固体表面分离速度, 从而有效地增大 TENG 的输出电能。下面详细介绍固-液摩擦纳米发电机中典型的超疏水表面制备方法及应用。

4.2.1 商业剂喷涂法

商业剂喷涂法是一种获取超疏水表面的简单易行、成本较低的方法。如图 11a 所示, 使用商业喷涂剂先在电极表面喷涂粘附层, 待干燥后在粘附剂表面喷涂疏水层^[90]。材料的疏水性能取决于喷涂疏水层的层数(图 11b)。CHUNG 等使用商业喷涂剂在铝电极表面制作了超疏水表面, 用该超疏水表面制作的 TENG, 每滴水能够产生大约 30 V 的电压。喷涂的疏水层数越多, 该 TENG 输出电压越稳定(图 11c), 并且 TENG 在长时间工作后, 固体表面的纳米织构也不会遭到破坏。研究人员还将商业剂喷涂的疏水层应用于帽檐上制作单电极式的摩擦纳米发电机(图 11d)。发电机在自来水连续地喷洒下能够产生 13.4 V 的电压和 2.1 μA 的电流, 同时点亮一盏 LED 灯。

图 11 利用商业剂喷涂法制作的疏水层在摩擦纳米发电机中的应用

4.2.2 纳米阵列

在材料表面生长纳米阵列，能够提高比表面积，增强表面有效电荷密度，从而提高 TENG 在摩擦过程中的电能输出^[91-93]。因此，不同形状的纳米阵列常用来对固体摩擦材料的表面进行改

性。ZHU 等^[21]在 FEP 摩擦层上修饰了长 2 μm ，直径 200 nm 的纳米线，如图 12a 所示，这种纳米结构使感应电荷增强了 50%。当水流速为 0.5 m/s 时，TENG 平均输出电能为 0.12 mW，能量转换效率达 7.7%。

图 12 聚合物表面纳米阵列

电感耦合等离子体(Inductively coupled plasma, ICP)反应离子刻蚀技术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,是一种在固体表面生长纳米阵列的常用方法^[94,95]。采用 ICP 法处理高分子薄膜表面,可以获得较高的比表面积,同时具有污染小、刻蚀精度高等特点。PARK 等^[18]使用 ICP 技术在 Ti 电极网络上制备了 PTFE 纳米线,如图 12b 所示,将该 TENG 用于管道水流驱动发电,能够产生 9.4 V 的电压和 5.1 μ A 的电流。在流速 5 mL/s 时, TENG 最大的输出电能达到 39.7 μ W。ZHAO 等^[20]采用 ICP 技术在 PTFE 薄膜上制备了纳米阵列(图 12), TENG 在水波的冲击下能够产生 13.5 μ A 电流和 1.03 mW 的电能。但是 ICP 技术制备纳米阵列具有成本高、制造过程复杂等缺点,限制了其广泛的应用。

4.2.3 静电纺丝

静电纺丝是一种特殊的纤维制造工艺。通过针头和收集器之间的静电力,聚合物溶液或熔体在强电场中产生从纳米到几微米的细纤维^[96]。ZHAO 等^[97]使用乳液静电纺丝技术^[98-101]以聚烯烃氧化物

(Polyolefin oxide, PEO)为载体材料与 PTFE 溶液混合,经过烧结去除溶剂获得 PTFE 纤维膜。研究发现 0.12 配比的 PEO/PTFE 溶液能够获得机械性能优良的 PTFE 纤维膜。对比于表面无纳米结构的摩擦材料,使用该方法制备的摩擦层能够使固-液摩擦纳米发电机的输出电能提高两倍。LIANG 等^[29]使用静电纺丝和电喷涂结合的方法制造了一种两侧为热塑性聚氨酯 (Thermoplastic polyurethane, TPU) 纤维层,中间填充 PTFE 纳米颗粒的 TPU-PTFE-TPU 三明治形状的纳米复合薄膜,该薄膜的制造过程如图 13a 所示。首先利用静电纺丝技术制造底部的一层 TPU 纤维,再使用电喷涂法在 TPU 上喷涂带负电的 PTFE 溶液形成 100 nm 的纳米颗粒,最后使用电晕放电技术在外层喷涂一层 TPU 纤维。研究显示该薄膜能够承受 200% 的拉伸变形(图 13b)。在薄膜拉伸变形的过程中,中间的 PTFE 颗粒裸露出来增强了 TENG 的输出电能。利用该薄膜制造的可拉伸变形的柔性 TENG 能够在水流环境中产生 120 V 电压和 18 μ A 的电流,可作为水中运动监测传感器。

图 13 利用静电纺丝与电喷涂法制作的疏水层在摩擦纳米发电机中的应用

4.2.4 润滑剂润湿的多孔表面

在高湿度、低温环境中,传统超疏水表面的物理化学性质会快速退化,或者长期处于水流冲击中,固体表面纳米结构会遭到破坏,这些外部因素都会影响 TENG 的电能输出。因此开发新型的水流驱动的 TENG 能够在严酷条件下长时间地保持正常工作状态十分必要。XU 等^[35]开发了一种新型润滑剂润湿的多孔聚合物表面(SLIPS),如图 14a 所示,先在玻璃表面沉积氧化铟锡(ITO)

电极,再将多孔(平均孔径为 200 nm,高 20 μ m)的 PTFE 薄膜覆盖在 ITO 电极上,最后将润滑油滴入 PTFE 表面,润滑剂会自动渗入 PTFE 孔洞形成润滑表面。在 -3 $^{\circ}$ C 的环境中,该表面膜制作的 TENG 能够产生 500 nA 的电流,并且能够给 1 μ F 的电容充电到 5 V。如图 14b~14d 所示,该 TENG 不论在正常环境还是严寒环境中,都能够点亮 LED 灯,达到与传统 TENG 在正常工作环境中相同数量级的输出电能。

图 14 润滑剂润湿的多孔表面在摩擦纳米发电机中的应用

4.2.5 多级微纳结构

软印刷技术是哈佛大学 WHITESIDES 等提出的一种以模铸和印刷为手段的微纳加工技术^[102-103]。首先将液体或软材料涂覆在带有图样的弹性模板上, 固化后将软材料从模板上剥离, 得到与模板相同形状的微纳结构。软印刷技术就是近年迅速发展的微纳加工技术, 因其成本低廉、设备简单、费效比高、应用范围广等特点受到人们广泛关注^[104]。

LIN 等^[67]使用阳极氧化铝(AAO)作为模板, 将 PTFE 溶液倒入模板中, 固化剥离后得到与原模板相同的表面形貌(图 15)。将带有表面织构的 PTFE 薄膜贴附于 PMMA 基片上作为摩擦层制作的 TENG 可以用来收集水流的能量。TENG 的输出电压峰值、电流密度和瞬时功率密度分别达到 9.3 V, 1.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 20 mW/cm^2 , 能够同时点亮 20 盏 LED 灯。

图 15 多级微纳结构的疏水表面在摩擦纳米发电机中的应用

4.3 固体表面电荷密度

TENG 的输出电压和电流与摩擦材料的表面电

荷密度成正比^[105-106]。增强表面电荷密度的常用方法是单极性带电离子注射法。该方法是指通过空气

电离枪在材料表面注射离子,使材料表面电荷密度达到理想值。这种方法能够增强电荷密度并且与材料本身的化学性质无关。WANG 等^[106]使用该方法提高了固体摩擦层的表面电荷密度,使 TENG 的输出电能提高了 25 倍,并且能够在 5 个月中的 40 万次循环使用中稳定输出。ZHAO 等^[97]利用单极性带电离子在纳米复合材料表面注射负离子。他们制作的 TENG 输出电压峰值、电流密度、功率密度分别高达 900 V、20 mA/m²和 9 W/m²,并且连续运行 3 万个周期,TENG 输出的电能没有减小。

5 固-液摩擦纳米发电机的应用

固-液摩擦纳米发电机的应用主要包括两个方面,一是作为自驱动型传感器,如自驱动型微流控传感器、生物传感器、水平面监测传感器等;二是作为供电电源与其他装置组合成为微机械自供电系统,自驱动地维持系统的运转,执行系统所需实现的功能。微机械自供电系统应用十分广泛,包括自驱动型可穿戴设备、自驱动型微流控装置、金属的防腐等。并且固-液摩擦

纳米发电机不但可以收集不同种类和形式水资源的能量,同时也可以结合其他发电模式作为混合型摩擦纳米发电机用于多种形式能量的收集。

5.1 自驱动型传感器

传感器广泛分布于社会发展及人类生活的各个领域,如海洋探测,机器人技术,航天技术,工业自动化等领域。固-液摩擦纳米发电机通过固-液界面作用输出的电信号与环境中的被测信息建立某种联系,从而获取目标信息。因此固-液摩擦纳米发电机可作为自驱动型传感器,为构建万物互联的智慧网络提供新思路。

SHI 等^[24]报道了一种基于固-液摩擦发电的柔性微流控传感器,如图 16a~16b 所示。该传感器能够在单电极和独立层模式下独立工作,并且能够同时监测压力的大小和频率,还能够与微流控系统集成,作为一种自供电的流量传感器。当传感器检测压力小时,其线性力传感范围可达 40 N,灵敏度为 0.0323 N⁻¹。图 16c~16d 中,LIANG 等^[29]使用纳米复合薄膜作为固体摩擦层制作的 TENG。将 TENG 贴在手指背面可作为水下传感器用来监测手指的在

图 16 TENG 作为自驱动型传感器的应用

水中的运动。当手指在水中完成不同动作时, 传感器输出电压也不同。JIANG 等^[76]利用 TENG 在油水多相流中产生的双电信号作为生物传感器用来检测多巴胺浓度, 如图 16e~16f 所示, 双电信号 I_{TENG} 和 $I_{\text{interface}}$ 的值与多巴胺浓度的自然对数有很好的线性关系。

5.2 微机械自供电系统

固-液摩擦纳米发电机可作为供电源与用电设备的集成, 组合成为微机械自供电系统。系统在无需外部供电的情况下, 能够自驱动地实现系统的功能, 理论上可无限重复使用, 成为新一代的“永动机”, 最大限度地使资源得到充分的开发和利用。

LI 等^[25]利用摩擦纳米发电机输出电压大的特点, 将其与电润湿技术结合, 设计了一套自驱动型微流控运输系统(图 17a)。该自驱动型运输系统由四个水滴作为“车轮”, 四个“车轮”承载着一个 $6\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 的平板用来运输“货物”, 该装置最大负荷为 500 mg , 其最高可控制速度可达 1 m/s , 运输液滴的最小体积可达 $70\text{--}80\text{ nL}$ 。KUSHWAHA 等^[26]利用烧杯中水流旋转与 TENG 接触摩擦发电, 为废水处理反应器供电, 在 150 min 内污染物的降解率达到 80% 。ZHAO 等^[27]将固-液摩擦纳米发电机的输出电流用于金属的阴极保护, 置于 NaCl 溶液的金属能够在一定时间内不会受到锈蚀作用, 如图 17b~17c。

图 17 TENG 作为微机械自供电系统的应用

混合型摩擦发电机拓宽了摩擦纳米发电机的应用场合, 增大了其输出的电能, 具有多用途、高输出等特点。SU 等^[32]发明了一种混合型的摩擦纳米发电机, 可以同时收集水波中的静电能和机械能,

可作为自供电遇险信号发射器使用, 如图 17d~17g。由于混合型摩擦纳米发电机能量来源多元化, 因此具有良好的输出稳定性等优势, 在实际应用中极具潜力。

6 结论及展望

固-液摩擦纳米发电机的发明为收集机械能开辟了新路径。相较于传统的电磁感应发电机,固-液摩擦纳米发电机具有独特的优势,它不受昼夜、天气等因素影响,同时它丰富的工作模式为广泛收集能量提供了切实可行的方法。然而,摩擦纳米发电机的应用并不是要完全取代传统的发电形式,而是作为传统发电形式的补充,更加充分地利用收集对象的能量,提高能量的转化效率。例如,在高频的机械能作用下,电磁感应发电机效率较高;而对于低频率水流的收集,摩擦纳米发电机将起到不可替代的作用,采用两者结合的方式制造的混合型发电机能够更加有效地收集海洋能^[107]。同时构建摩擦纳米发电机网络对于蓝色能源^[5,14,108-109]的收集具有重大意义。固-液摩擦纳米发电机具有巨大的应用潜力,可作为自驱动型传感器或利用发电机收集的能量为微机械自供电系统提供持久、不需维护、自驱动的能源。摩擦纳米发电机的出现为未来构建智慧网络,迈入万物互联时代^[110-111]提供了新方案。但摩擦纳米发电机的发展时间还不到 10 年,目前仍面临一些挑战和发展机遇。

(1) 固体摩擦材料表面的疏水性影响液滴的接触面积以及液滴在固体表面的流动特性,进而影响发电机的输出性能。所以疏水性和 TENG 输出电能间存在复杂的关系,还需要更多的研究。

(2) 基于固-液界面摩擦发电,织构化的固体表面疏水性能更优。如果其长期处于水流冲击,或者高湿度、低温的严酷环境中,固体表面织构容易遭到破坏,进而影响发电性能。因此开发更加持久、耐用的固体表面结构,使其在恶劣的环境中保持结构稳定性的同时还具有良好的疏水性能,从而确保 TENG 输出稳定的电能,仍需要大量的研究。

(3) 近期报道的类晶体管结构式的固-液摩擦纳米发电机有效地增大了发电机的输出性能,其输出的电能相比于传统模式的发电机提高了几个数量级,这为研究新型结构模式的摩擦纳米发电机开阔了思路。因此,未来研究人员应突破传统模式的限制,开发新型结构模式的摩擦纳米发电机来增大输出电能。

(4) 摩擦纳米发电机具有输出电压高、电流小的特点,研究人员可针对其输出特点与其他类型的发电方式相结合,开发出适应性更强、输出更高的混合型摩擦纳米发电机。

(5) 目前的固-液摩擦纳米发电机的研究大多局限于以水溶液作为单相液体摩擦材料。但生活中液体作为单一相存在的情况其实并不常见,而更多的是,液体中常参有其他杂质。自然界从大气层尘埃、云雾、雨雪和冰雹运动到江河泥沙的运输,从雪崩、滑坡到血液运动无不是两相流动现象^[112]。因此开展基于多相流摩擦纳米发电机的研究具有重要的科学意义,对于推进固-液摩擦纳米发电机在实际中的应用也具有重大的研究价值。

本综述总结了近年来关于固-液摩擦纳米发电机的结构组成和发电机理、工作模式、影响因素、表面结构设计方法等方面的内容,介绍了固-液摩擦纳米发电机作为自驱动型传感器、微机械自供电系统的典型应用,最后讨论了固-液摩擦纳米发电机目前存在的挑战和发展前景。

参 考 文 献

- [1] 杨仙, 闵伶俐, 朱颖琳, 等. 纳米孔道电效应能量转换系统的前沿研究进展[J]. 应用化学, 2018, 35(6): 613-624.
- [2] YANG Xian, MIN Lingli, ZHU Yinglin, et al. Recent research progress on nanopores and nanochannels based electrokinetic energy conversion systems[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2018, 35(6): 613-624.
- [3] SCRUGGS J, JACOB P. Harvesting ocean wave energy[J]. Science, 2009, 323(5918): 1176-1178.
- [4] KORNBLUH R D, PELRINE R, PRAHLAD H, et al. From boots to buoys: Promises and challenges of dielectric elastomer energy harvesting[J]. Proceedings of SPIE, 2011, 7976: 797605.
- [5] HAN Qinkai, DING Zhuang, SUN Wenpeng, et al. Hybrid triboelectric-electromagnetic generator for self-powered wind speed and direction detection[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2020, 39: 100717.
- [6] WANG Yang, GAO Shouwei, XU Wanghui, et al. Nanogenerators with superwetting surfaces for harvesting water/liquid energy[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(26): 1908252.
- [7] FAN Fengru, TIAN Zhongqun, WANG Zhonglin. Flexible triboelectric generator[J]. Nano Energy, 2012, 1(2): 328-334.
- [8] WANG Zhonglin, SONG Jinhui. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays[J]. Science, 2006, 312(5771): 242-246.
- [9] KIM T, CHUNG J, KIM D Y, et al. Design and optimization of rotating triboelectric nanogenerator by

- water electrification and inertia[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 340-351.
- [9] YAO Guang, KANG Lei, LI Jun, et al. Effective weight control via an implanted self-powered vagus nerve stimulation device[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 5349.
- [10] LI Anyin, ZI Yunlong, GUO Hengyu, et al. Triboelectric nanogenerators for sensitive nano-coulomb molecular mass spectrometry[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(5): 481-487.
- [11] YANG Shanshan, SU Yudan, XU Ying, et al. Mechanism of electric power generation from ionic droplet motion on polymer supported graphene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(42): 13746-13752.
- [12] NIE Jinhui, WANG Ziming, REN Zewei, et al. Power generation from the interaction of a liquid droplet and a liquid membrane[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2264.
- [13] XUE Guobin, XU Ying, DING Tianpeng, et al. Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(4): 317-321.
- [14] TANG Wei, CHEN Baodong, WANG Zhonglin. Recent progress in power generation from water/liquid droplet interaction with solid surfaces[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(41): 1901069.
- [15] JIANG Dongyue, XU Minyi, DONG Ming, et al. Water-solid triboelectric nanogenerators: An alternative means for harvesting hydropower[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2019, 115: 109366.
- [16] XU Wanghui, ZHENG Huanxi, LIU Yuan, et al. A droplet-based electricity generator with high instantaneous power density[J]. *Nature*, 2020, 578(7795): 392-396.
- [17] NIE Jinhui, JIANG Tao, SHAO Jiajia, et al. Motion behavior of water droplets driven by triboelectric nanogenerator[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(18): 183701.
- [18] PARK H Y, KIM H K, HWANG Y H, et al. Water-through triboelectric nanogenerator based on Ti-mesh for harvesting liquid flow[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2018, 72(4): 499-503.
- [19] AHN J H, HWANG J Y, KIM C G, et al. Unsteady streaming flow based TENG using hydrophobic film tube with different charge affinity[J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104269.
- [20] ZHAO Xuejiao, KUANG Shuangyang, WANG Zhonglin, et al. Highly adaptive solid-liquid interfacing triboelectric nanogenerator for harvesting diverse water wave energy[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4280-4285.
- [21] ZHU Guang, SU Yuanjie, BAI Peng, et al. Harvesting water wave energy by asymmetric screening of electrostatic charges on a nanostructured hydrophobic thin-film surface[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6031-6037.
- [22] ZHANG Xiangqian, YU Min, MA Ziran, et al. Self-powered distributed water level sensors based on liquid-solid triboelectric nanogenerators for ship draft detecting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(41): 1900327.
- [23] ZHANG Weiqiang, WANG Pengfei, SUN Kun, et al. Intelligently detecting and identifying liquids leakage combining triboelectric nanogenerator based self-powered sensor with machine learning[J]. *Nano Energy*, 2019, 56: 277-285.
- [24] SHI Qiongfeng, WANG Hao, LEE C K. Using water as A self-generated triboelectric sensor for pressure and flow rate measurement[C]// 2017 IEEE 12th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems(NEMS), April 9-12, 2017, University of California, Los Angeles. California: IEEE-NEMS, 2017: 635-638.
- [25] NIE Jinhui, REN Zewei, SHAO Jiajia, et al. Self-powered microfluidic transport system based on triboelectric nanogenerator and electrowetting technique[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1491-1499.
- [26] KUSHWAHA H S, KUMAR A, KUMAR R, et al. A water-driven triboelectric generator for electrocatalytic wastewater treatment[J]. *Energy Technology*, 2018, 6(4): 670-676.
- [27] ZHAO Xuejiao, ZHU Guang, FAN Youjun, et al. Triboelectric charging at the nanostructured solid/liquid interface for area-scalable wave energy conversion and its use in corrosion protection[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(7): 7671-7677.
- [28] HELSETH L E. Interdigitated electrodes based on liquid metal encapsulated in elastomer as capacitive sensors and triboelectric nanogenerators[J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 266-272.
- [29] LIANG Fei, ZHAO Xuejiao, LI Huayang, et al. Stretchable shape-adaptive liquid-solid interface nanogenerator enabled by in-situ charged nanocomposite membrane[J]. *Nano Energy*, 2020, 69: 104414.
- [30] WU Yinghong, LUO Yang, QU Jingkui, et al. Liquid

- single-electrode triboelectric nanogenerator based on graphene oxide dispersion for wearable electronics[J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103948.
- [31] ZHENG Li, LIN Zonghong, CHENG Gang, et al. Silicon-based hybrid cell for harvesting solar energy and raindrop electrostatic energy[J]. *Nano Energy*, 2014, 9: 291-300.
- [32] SU Yuanjie, WEN Xiaonan, ZHU Guang, et al. Hybrid triboelectric nanogenerator for harvesting water wave energy and as a self-powered distress signal emitter[J]. *Nano Energy*, 2014, 9: 186-195.
- [33] WIJEWARDHANA K R, SHEN T Z, JAYAWEERA E N, et al. Hybrid nanogenerator and enhancement of water-solid contact electrification using triboelectric charge supplier[J]. *Nano Energy*, 2018, 52: 402-407.
- [34] XIE Yannan, WANG Sihong, NIU Simiao, et al. Grating-structured freestanding triboelectric-layer nanogenerator for harvesting mechanical energy at 85% total conversion efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(38): 6599-6607.
- [35] XU Wanghui, ZHOU Xiaofeng, HAO Chonglei, et al. SLIPS-TENG: Robust triboelectric nanogenerator with optical and charge transparency using a slippery interface[J]. *National Science Review*, 2019, 6(3): 540-550.
- [36] LIU Xianming, HUANG Zhendong, OH S W, et al. Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: a review[J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(2): 121-144.
- [37] WANG Xuan, ZHI Linjie, MÜLLEN K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(1): 323-327.
- [38] YI Fang, WANG Xiaofeng, NIU Simiao, et al. A highly shape-adaptive, stretchable design based on conductive liquid for energy harvesting and self-powered biomechanical monitoring[J]. *Science Advances*, 2016, 2(6): 1501624.
- [39] WANG Xiaofeng, YIN Yajiang, YI Fang, et al. Bioinspired stretchable triboelectric nanogenerator as energy-harvesting skin for self-powered electronics[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 429-436.
- [40] YANG Yanqin, SUN Na, WEN Zhen, et al. Liquid-metal-based super-stretchable and structure-designable triboelectric nanogenerator for wearable electronics[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 2027-2034.
- [41] ZHANG Binbin, ZHANG Lei, DENG Weili, et al. Self-powered acceleration sensor based on liquid metal triboelectric nanogenerator for vibration monitoring[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(7): 7440-7446.
- [42] NIE Jinhui, REN Zewei, XU Liang, et al. Probing contact-electrification-induced electron and ion transfers at a liquid-solid interface[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(2): 1905696.
- [43] ZOU Haiyang, ZHANG Ying, GUO Litong, et al. Quantifying the triboelectric series[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1427.
- [44] WANG Zhonglin. Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(11): 9533-9557.
- [45] ZHU Guang, LIN Zonghong, JING Qingshen, et al. Toward large-scale energy harvesting by a nanoparticle-enhanced triboelectric nanogenerator[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 847-853.
- [46] CHEN Jie, GUO Hengyu, HE Xianming, et al. Enhancing performance of triboelectric nanogenerator by filling high dielectric nanoparticles into sponge PDMS film[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(1): 736-744.
- [47] CHENG Gang, LIN Zonghong, DU Zuliang, et al. Simultaneously harvesting electrostatic and mechanical energies from flowing water by a hybridized triboelectric nanogenerator[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1932-1939.
- [48] 赖美慧. 基于 PDMS 复合摩擦层的微纳调控及其提高摩擦纳米发电机输出性能的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- LAI Meihui. Study on micro-nano regulation based on PDMS composite friction layer and its improvement of output performance of triboelectric nanogenerator[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [49] SINGH M, SHEETAL A, SINGH H, et al. Animal hair-based triboelectric nanogenerator (TENG): A substitute for the positive polymer layer in TENG[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(5): 3409-3416.
- [50] MARIELLO M, SCARPA E, ALGIERI L, et al. Novel flexible triboelectric nanogenerator based on metallized porous PDMS and Parylene C[J]. *Energies*, 2020, 13(7): 1625.
- [51] CHEN Huamin, XU Yun, BAI Lin, et al. Optimization of contact-mode triboelectric nanogeneration for high energy conversion efficiency[J]. *Science China Information Sciences*, 2018, 61(6): 060416.

- [52] ZHANG S L, XU Minyi, ZHANG Chunli, et al. Rationally designed sea snake structure based triboelectric nanogenerators for effectively and efficiently harvesting ocean wave energy with minimized water screening effect[J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 421-429.
- [53] CHOI D, KIM D W, YOO D, et al. Spontaneous occurrence of liquid-solid contact electrification in nature: toward a robust triboelectric nanogenerator inspired by the natural lotus leaf[J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 250-259.
- [54] WANG Zhonglin, WANG A C. On the origin of contact-electrification[J]. *Materials Today*, 2019, 30: 34-51.
- [55] 赵古田. 固液界面双电层结构的理论与实验研究[D]. 南京: 东南大学, 2014.
- ZHAO Gutian. Theoretical and experimental study on electric double layer structure near solid-liquid interface[D]. Nanjing: Southeast University, 2014.
- [56] OLTHUIS W, SCHIPPERS B, EIJKEL J, et al. Energy from streaming current and potential[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 111: 385-389.
- [57] DONATH E, VOIGT A. Streaming current and streaming potential on structured surfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, 109(1): 122-139.
- [58] WU Jun, WANG Xiaoli, LI Hanqing, et al. Insights into the mechanism of metal-polymer contact electrification for triboelectric nanogenerator via first-principles investigations[J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 607-616.
- [59] MARINOVA K G, ALARGOVA R G, DENKOV N D, et al. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions[J]. *Langmuir*, 1996, 12(8): 2045-2051.
- [60] LIN Shiquan, XU Liang, WANG A C, et al. Quantifying electron-transfer in liquid-solid contact electrification and the formation of electric double-layer[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 399.
- [61] XU Cheng, ZI Yunlong, WANG A C, et al. On the electron-transfer mechanism in the contact-electrification effect[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(15): 1706790.
- [62] WANG Zhonglin. On the first principle theory of nanogenerators from Maxwell's equations[J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104272.
- [63] 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.
- ZHANG Chi, FU Xianpeng, WANG Zhonglin. Review and prospect of triboelectric nanogenerators in self-powered microsystems[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2019, 55(7): 89-101.
- [64] WANG Zhonglin. On Maxwell's displacement current for energy and sensors: the origin of nanogenerators[J]. *Materials Today*, 2017, 20(2): 74-82.
- [65] WANG Zhonglin, JIANG Tao, XU Liang. Toward the blue energy dream by triboelectric nanogenerator networks[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 9-23.
- [66] YANG Lei, WANG Yunfei, GUO Yanjie, et al. Robust working mechanism of water droplet - driven triboelectric nanogenerator: triboelectric output versus dynamic motion of water droplet[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(24): 1901547.
- [67] LIN Zonghong, CHENG Gang, LEE S, et al. Harvesting water drop energy by a sequential contact - electrification and electrostatic - Induction process[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(27): 4690-4696.
- [68] YANG Xiya, CHAN Zeyan, WANG Lingyun, et al. Water tank triboelectric nanogenerator for efficient harvesting of water wave energy over a broad frequency range[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 388-398.
- [69] PARK H R, LEE J W, KIM D S, et al. Arrangement optimization of water-driven triboelectric nanogenerators considering capillary phenomenon between hydrophobic surfaces[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 818-823.
- [70] CHEN Yun, KUANG Yicheng, SHI Dachuang, et al. A triboelectric nanogenerator design for harvesting environmental mechanical energy from water mist[J]. *Nano Energy*, 2020, 73: 104765.
- [71] DING Jing, TAO Wenquan, FAN S K. Study of vibrational droplet triboelectric nanogenerator on structural and operational parameters[J]. *Nano Energy*, 2020, 70: 104473.
- [72] LIU Wenbo, XU Liang, BU Tianzhao, et al. Torus structured triboelectric nanogenerator array for water wave energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 499-507.
- [73] AJI A S, NISHI R, AGO H, et al. High output voltage generation of over 5 V from liquid motion on single-layer MoS_2 [J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104370.
- [74] LU Yuanchao, WU Hui, YANG Qunqing, et al. A filter paper-based nanogenerator via water - drop flow[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2019, 3(8): 1900012.
- [75] BU Tianzhao, YANG Hang, LIU Wenbo, et al. Triboelectric effect-driven liquid metal actuators[J]. *Soft Robotics*, 2019, 6(5): 664-670.

- [76] JIANG Peng, ZHANG Lei, GUO Hengyu, et al. Signal output of triboelectric nanogenerator at oil–water–solid multiphase interfaces and its application for dual - signal chemical sensing[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(39): 1902793.
- [77] MASLIYAH J H, BHATTACHARJEE S. Electrokinetic and colloid transport phenomena[M]. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2006.
- [78] RINALDI L, MARELLI M. The use of number words in natural language obeys Weber's law[J]. *Journal of Experimental Psychology: General*, 2020, 149(7): 1215-1230.
- [79] MISYURA S Y. The effect of Weber number, droplet sizes and wall roughness on crisis of droplet boiling[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2017, 84: 190-198.
- [80] 姚一娜, 李聪, 陶振翔, 等. 液滴碰撞倾斜壁面的动力学特性[J]. *清华大学学报*, 2019, 59(2): 129-134.
YAO Yina, LI Cong, TAO Zhenxiang, et al. Experimental study of the dynamic characteristics of an oblique impact of a water droplet[J]. *Journal of Tsinghua University*, 2019, 59(2): 129-134.
- [81] 薛健. 压力对固体表面润湿性的影响研究[D]. 南京: 南京大学, 2014.
XUE Jian. Study on the effect of pressure on the wettability of solid surface[D]. Nanjing: Nanjing University, 2014.
- [82] MARMUR A, KOJEVNIKOVA S. Super-hydrophobic surfaces: methodological considerations for physical design[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 568: 148-154.
- [83] WU Xintian. Wetting transition in the McCoy-Wu model[J]. *Annals of Physics*, 2020, 418: 168166.
- [84] 柯清平, 李广录, 郝天歌, 等. 超疏水模型及其机理[J]. *化学进展*, 2010, 22(Z1): 284-290.
KE Qingping, LI Guanglu, HAO Tiange, et al. Superhydrophobicity theoretical models and mechanism[J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(Z1): 284-290.
- [85] MIWA M, NAKAJIMA A, FUJISHIMA A, et al. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2000, 16(13): 5754-5760.
- [86] NAKAJIMA A, HASHIMOTO K, WATANABE T, et al. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties[J]. *Langmuir*, 2000, 16(17): 7044-7047.
- [87] LACKS D J, SANKARAN R M. Contact electrification of insulating materials[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(45): 453001.
- [88] BRYK P, KORCZENIEWSKI E, SZYMAŃSKI G S, et al. What is the value of water contact angle on silicon?[J]. *Materials*, 2020, 13(7): 1554.
- [89] CHUNG C K, KE K H. High contact surface area enhanced Al/PDMS triboelectric nanogenerator using novel overlapped microneedle arrays and its application to lighting and self-powered devices[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 145310.
- [90] CHUNG J, HEO D, KIM B, et al. Superhydrophobic water-solid contact triboelectric generator by simple spray-on fabrication method[J]. *Micromachines*, 2018, 9(11): 593.
- [91] CUI Siwen, ZHENG Youbin, LIANG Jun, et al. Conducting polymer PPy nanowire-based triboelectric nanogenerator and its application for self-powered electrochemical cathodic protection[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(10): 6477-6483.
- [92] NIU Simiao, WANG Zhonglin. Theoretical systems of triboelectric nanogenerators[J]. *Nano Energy*, 2015, 14: 161-192.
- [93] JANI A M M, LOSIC D, VOELCKER N H. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58(5): 636-704.
- [94] 刘欢, 周震, 刘惠兰, 等. ICP 刻蚀硅形貌控制研究[J]. *传感技术学报*, 2011, 24(2): 200-203.
LIU Huan, ZHOU Zhen, LIU Huilan, et al. The study on the morphology control of silicon etching by ICP[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2011, 24(2): 200-203.
- [95] LI Jingjie, CHENG Xinhong, WANG Qian, et al. Morphology improvement of SiC trench by inductively coupled plasma etching using Ni/Al₂O₃ bilayer mask[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 67: 104-109.
- [96] BHARDWAJ N, KUNDU S C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique[J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(3): 325-347.
- [97] ZHAO Pengfei, SOIN N, PRASHANTHI K, et al. Emulsion electrospinning of polytetrafluoroethylene (PTFE) nanofibrous membranes for high-performance triboelectric nanogenerators[J]. *ACS Applied Materials &*

- Interfaces, 2018, 10(6): 5880-5891.
- [98] FENG Yan, XIONG Tianrou, JIANG Shaohua, et al. Mechanical properties and chemical resistance of electrospun polytetrafluoroethylene fibres[J]. RSC Advances, 2016, 6(29): 24250-24256.
- [99] HU Jue, PRABHAKARAN M P, TIAN Lingling, et al. Drug-loaded emulsion nanofibers: Characterization, drug release and in vitro biocompatibility[J]. RSC Advances, 2015, 5(121): 100256-100267.
- [100] YAZGAN G, POPA A M, ROSSI R M, et al. Tunable release of hydrophilic compounds from hydrophobic nanostructured fibers prepared by emulsion electrospinning[J]. Polymer, 2015, 66: 268-276.
- [101] AGARWAL S, GREINER A. On the way to clean and safe electrospinning—green electrospinning: Emulsion and suspension electrospinning[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(3): 372-378.
- [102] LEE D H, PARK K H, HONG L Y, et al. SiCN ceramic patterns fabricated by soft lithography techniques[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2007, 135(2): 895-901.
- [103] 车友新. 基于微转移软印刷技术构筑微纳图案的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- CHE Youxin. Construction of micro-nanopatterns based on microtransfer molding of soft lithography[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.
- [104] 赵小立, 董申, 于海涛. 软印刷技术[J]. 微纳电子技术, 2006(1): 55-63.
- ZHAO. Xiaoli, DONG Shen, YU Haitao. Soft lithography[J]. Micronanoelectronic Technology, 2006(1): 55-63.
- [105] WANG Zhe, CHENG Li, ZHENG Youbin, et al. Enhancing the performance of triboelectric nanogenerator through prior-charge injection and its application on self-powered anticorrosion[J]. Nano Energy, 2014, 10: 37-43.
- [106] WANG Sihong, XIE Yannan, NIU Simiao, 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.
- [107] LIU Wenlin, WANG Zhao, WANG Gao, et al. Integrated charge excitation triboelectric nanogenerator[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1426.
- [108] 王中林, 林龙, 陈俊, 等. 摩擦纳米发电机[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- WANG Zhonglin, LIN Long, CHEN Jun, et al. Triboelectric nanogenerators[M]. Beijing: Science Press, 2017.
- [109] INDIRA S S, VAITHILINGAM C A, ORUGANTI K S P, et al. Nanogenerators as a sustainable power source: state of art, applications, and challenges[J]. Nanomaterials, 2019, 9(5): 773.
- [110] WANG Zhonglin. Entropy theory of distributed energy for internet of things[J]. Nano Energy, 2019, 58: 669-672.
- [111] AHMED A, HASSAN I, ELKADY M F, et al. Integrated triboelectric nanogenerators in the era of the internet of things[J]. Advanced Science, 2019, 6(24): 1802230.
- [112] 倪晋仁, 王光谦, 张红武. 固液两相流基本理论及其最新应用[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- NI Jinren, WANG Guangqian, ZHANG Hongwu. Basic theories and recent progress for two-phase flows[M]. Beijing: Science Press, 1991.

作者简介: 禹健, 男, 1995 年出生, 博士研究生。主要研究方向为摩擦起电机理及应用。

E-mail: yj00837@stu.xjtu.edu.cn

郭艳婕, 女, 1988 年出生, 博士, 高级工程师。主要研究方向为机械装备故障诊断理论、磨损图像识别技术和摩擦起电应用。

E-mail: guoyanjie@xjtu.edu.cn

杨雷(通信作者), 男, 1987 年出生, 博士, 副教授, 博士研究生导师。主要研究方向为碳基固体润滑技术、纳米表面工程和摩擦起电机理及应用。

E-mail: yanglxjtu@xjtu.edu.cn