

参赛队员姓名：刘博元

中学：重庆市育才中学校

省份：重庆市

国家/地区：中国

指导教师姓名：文燕

指导教师单位：重庆市育才中学校

论文题目：一种高性能的超接触直流摩擦
纳米发电机

参赛声明所提交的论文是在指导老师指导下进行的研究工作和取得的研究成果。尽本人所知，除了文中特别加以标注和致谢中所罗列的内容以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果。若有不实之处，本人愿意承担一切相关责任。

参赛队员： 刘博元

指导老师： 文燕

一种高性能的超接触直流摩擦纳米发电机

摘要：随着微型化、移动化设备的急速发展，亟需为这些设备提供自供电技术。摩擦纳米发电机（TENG）可以捕捉各种形式的环境及人体运动的机械能，具有能量转化率高、结构简单、便携安全等特点受到广泛关注。提高 TENG 输出性能的关键在于提高摩擦材料表面电荷密度和摩擦静电荷的高效收集。因此本文设计并制造了新型摩擦材料为聚四氟乙烯（PTFE）粉末-泡棉的滑动式 TENG，研究其的起电机理，并与 PTFE 膜-泡棉的 TENG 输出性能进行对比，然后探讨了颗粒大小、运动速度、滑行距离和摩擦单元数对 PTFE 粉末-泡棉 TENG 摩擦起电影响。研究发现粉末的高比表面和泡棉柔性及弹性特点，实现了摩擦层的超接触。超接触及摩擦层电负性差异大，提高了表面转移电荷密度。采用集成式电荷收集策略，将摩擦电效应与空气击穿效应耦合，实现器件多通道无弛豫高性能输出，其第一个循环输出的电流就达到饱和电流的 98%，开路电压达到 5650 V，最大输出功率为 6.9 W/m^2 ，能为 2880 盏 LED、30 个温湿度计和游标卡尺等器件供电。该研究提供了一种经济实用的提高电荷密度的方法，这可能会推动摩擦纳米的输出性能迈上新台阶。

关键词：摩擦纳米发电机，PTFE 粉末，超接触，电荷转移，无弛豫高性能输出

目 录

摘要

一、 引言.....	5
1.1 摩擦起电基本原理.....	5
1.2 摩擦纳米发电机的电流.....	6
1.3 摩擦纳米发电机输出性能影响因素.....	7
1.4 选题思路与研究内容.....	9
二、 实验方法.....	10
2.1 PTFE 粉末/PTFE 膜-泡棉摩擦纳米发电机制作.....	10
2.2 摩擦纳米发电机的表征及器件电学性能的测量.....	11
三、 实验结论与分析.....	11
3.1 PTFE 粉末-泡棉摩擦发电机结构设计和工作机理.....	11
3.2 PTFE 粉末-泡棉摩擦纳米发电机性能研究.....	14
3.3 PTFE 粉末-泡棉摩擦发电机的应用.....	17
四、 结论.....	19
参考文献.....	20

致谢

附录一:

补充材料表 1 常见材料表面摩擦电荷密度序列

补充材料表 2 PTFE 粉末/膜的各元素占比

附录二:

补充材料图 1 摩擦纳米发电机的四种工作模式

补充材料图 2 PTFE 膜的 SEM (左) 和其 EDS 图 (右)

补充材料图 3 粒径 1.5 μm 的 PTFE 粉末-泡棉 TENG 的电压-时间曲线: (a) 速度不同和 (b) 滑行距离不同

补充材料图 4 泡棉的 SEM

附录三:

补充视频材料 1 TENG 为 2880 盏 LED 灯供电

补充视频材料 2 湿度 52% 左右环境下, 为 30 台温湿度计供电

补充视频材料 2 低速滑动 7 个周期, 为游标卡尺供电

一、引言

2600 年来摩擦起电现象早已经被人们熟知：两种电负性不同的材料相互接触摩擦的过程中电荷从一种材料转移到另一种材料，使得材料带上静电荷。一般导电性较差的绝缘体产生的静电荷在材料表面俘获电荷，并保持一段时间，形成静电累积。这些摩擦过程累积静电的不及时消除往往会对我们的生产生活带来危害，如油罐车运输油过程中积累的静电会引起油罐车爆炸、飞机飞行过程中与空气摩擦产生的静电会干扰飞机收发信号，因此摩擦过程产生的静电被认为是一种危害一直未得到充分利用。直到 2006 年，王中林团队用原子力显微镜探针划过基底 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上生长的 ZnO 纳米线时发现，极化电荷在 ZnO 纳米线上积累，当连成回路有电信号输出，其转换效率能够达到 17%-30%^[1]。经过团队不断努力，2012 年收集环境机械能转化为电能的摩擦纳米发电机问世^[2]，为急需可再生能源的今天^[3,4]提供了采集环境机械能的发电机，从此摩擦纳米发电机（TENG）的研究立即获得极大关注。

1.1 摩擦起电基本原理^[5]

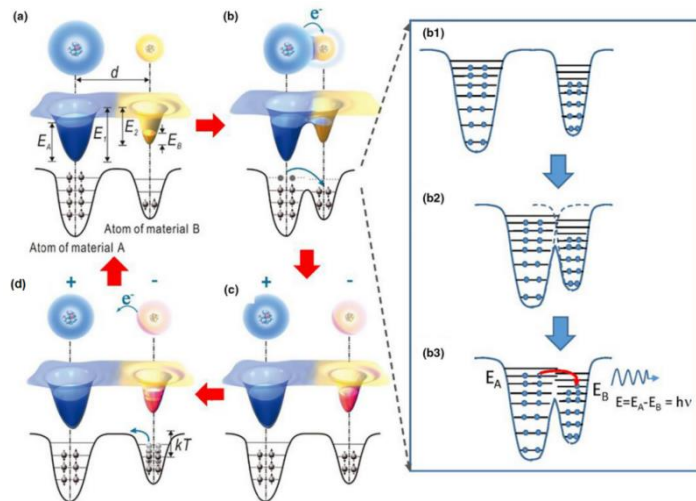


图 1.1 两种材料电子云、势阱模型：(a) 接触前, (b) 摩擦中, (c) 电子云重叠后电子从一个原子转移到另一个原子的分离过程。(b) 的详细图示表明，增加电子云重叠降低了两个原子之间的势垒降低，导致原子间电子跃迁和光子发射。(d) 当温度达到一定程度，热能 kT 大于势垒能量造成电子逃逸，二者不带电^[5]

从微观角度来看，当两种电负性不同的材料相互接触，原子之间的排斥或者吸引的相互作用如图 1.1a 所示。对于形成键的两个原子，其电子云或波函数中

的一定程度的重叠，建立了平衡距离 a ，称为键长。如果原子间距离 x 短于 a ，则由于电子云的重叠增加，两个原子倾向于相互排斥（图 1.1b）。施加外力（摩擦）才能使两个表面接触，原子间距离小于键长，产生局部排斥力。在排斥区，电子云在两个原子之间重叠以形成离子或共价键。如果继续施加外部压力，原子间距会进一步缩短，电子云强烈重叠。在这种情况下，初始单势阱变为不对称双势阱，两者之间的能垒降低（图 1.1b），电子可以从一个原子转移到另一个原子，从而产生电荷转移。绝缘体材料的势阱将电子紧紧地束缚在特定轨道上，并阻止它们自由逃逸，这就是非导电材料的原子尺度的摩擦起电的电荷转移机制。值得注意的是两个表面只有很小一部分面积会达到原子尺度的接触，因此如果一种材料与另一种材料摩擦得更紧，会有更多的原子参与电荷转移。如果原子间距离 x 大于 a ，则由于电子云的重叠减少，两个原子倾向于相互吸引，几乎破坏了它们的键（图 1.1c）。在绝缘体表面摩擦产生的电荷是表面态束缚的电荷，如果材料的导电性相当低（例如绝缘体），则在一般情况下不能自由流动。从理论上讲，如果不受外界干扰，这些电荷将永久保留在表面上，不会发生电荷转移。表面电荷密度在标准环境条件下可以测量高达 10^3 C/m^2 ，这相当于每 10000 nm^2 表面积有 8 个多余的电子，电子转移的概率约为 30000 个表面原子中的一个。虽然这种机会看起来很小，但对数目巨大的原子数来说这种电荷转移是一个重要的量子力学过程。此外这些表面静电荷在热激发、光激发等作用下可以被释放。因此绝缘体材料面电荷密度受两种摩擦材料的电负性、摩擦压力、材料曲率（表面粗糙度）、大气（温度、空气湿度、空气压强）等因素影响。

在摩擦材料相对运动过程中，摩擦表面静电荷与背电极存在电势差，它驱动电极上感应电荷在电极间流动形成传导电流，从而机械能被转化为电能。这一结构在 2012 年被王中林课题组首次提出^[2]。

1.2 摩擦纳米发电机的电流^[6]

1861 年麦克斯韦提出位移电流的概念：位移电流 I_D 是电位移矢量随时间的变化率对曲面的积分，它与传导电流一起形成了全电路电流。

$$I_D = \iint \frac{\partial D}{\partial t} \cdot d\mathbf{s} = \iint \mathbf{j}_D \cdot d\mathbf{s} \quad (1.1)$$

$$\mathbf{j}_D = \frac{\partial D}{\partial t} \quad (1.2)$$

在各向同性介质中 $\mathbf{P} = (\varepsilon - \varepsilon_0)\mathbf{E}$ ， $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$ ，结合公式 (1.2) 可知：

$$\mathbf{j}_D = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (1.3)$$

在表面有极化电荷的电介质中，位移电流由变化的电场形成的感应电流和表面静电荷引起的极化场的变化形成电流。无外加电场情况下，沿接触面 z 方向，位移场是电介质的极化场密度，位移电流是

$$\mathbf{j}_D = \frac{\partial P_z}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_p(z)}{\partial t} \quad (1.4)$$

因此摩擦纳米发电材料摩擦后其表面静电荷激发电场，随时间变化的电场驱动电子在外电路中输运，形成输出电流。目前摩擦纳米发电机有四种基本工作模式（见补充材料图 1）：垂直接触分离模式、水平滑动模式、单电机模式和独立层模式，所有摩擦纳米发电机是这几种工作模式的一种或者几种模式的集合。以垂直接触分离模式为例，电介质常数分别为 ε_1 、 ε_2 、厚度分别为 d_1 、 d_2 ，接触分离过程中二者表面电荷 σ_c 持续积累直到达到饱和。此过程中摩擦电荷产生的静电场驱动电子流动，在电极中自由电子 $\sigma_I(z,t)$ 积累，两个电极间电压为：

$$V = \sigma_I(z,t)[d_1/\varepsilon_1 + d_2/\varepsilon_2] + z[\sigma_I(z,t) - \sigma_c] \quad (1.5)$$

$V=0$ 短路时：

$$\sigma_I(z,t) = \frac{z\sigma_c}{d_1\varepsilon_0/\varepsilon_1 + d_2\varepsilon_0/\varepsilon_2 + z} \quad (1.6)$$

外电路电流为：

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} + V \frac{dC}{dt} = A \frac{d\sigma_I}{dt} \quad (1.7)$$

1.3 摩擦纳米发电机输出性能影响因素

由（1.7）式可知摩擦纳米发电机的输出性能由每个周期的电能输出密度决定，也就是由摩擦起电效应产生的表面电荷密度决定。因此，对采用静电感应方式收集电荷的传统的 TENG,人们采取了许多策略来提高材料摩擦后的面电荷密度来提高输出电荷密度，其基本策略有以下几点：1.摩擦材料起电性能；2.提高有效摩擦接触面积；3.摩擦材料的空间电荷积累；4.电荷激励。

首先，摩擦材料起电性质。摩擦电荷面密度大小与材料的得失电子能力密切相关。1932 年鲍林提出电负性标度用来定量描述原子核对电子吸引能力，为摩擦材料选取提供理论依据。1957 年 John Carl Wilcke 给出了关于静电摩擦序列，2019 年王中林采用固体和液态金属（如汞）接触的方法定量给出了摩擦起电产

生的表面电荷密度^[7,8]（见附加材料表一），为摩擦纳米发电机摩擦材料的选取提供更准确的实验基础。

除了选择电负性差别大的材料外，对材料表面进行改性、控制材料形貌、官能团注入等方法改变材料电负性的有效方式^[9-11]。

其次，提高有效摩擦接触面积。摩擦起电是一种表面接触得失电子的行为，其实际接触情况极大影响摩擦纳米发电器件的输出性能。由于摩擦介质表面存在凹凸不平，两摩擦面不能完全接触，静电荷密度往往远小于完全接触的理论值。一般通过改变摩擦材料表面形貌增加材料有效接触面积，使得摩擦更充分。刘亦可等人用 4 μm PEI 薄膜和自制碳/硅凝胶电极来增大有效接触面积，从而在相对湿度为 5% 的环境大气中实现了输出高达 2.38 $\text{mC}\cdot\text{m}^{-2}$ 平均电荷密度，可以使得表面电荷密度提高 200%^[12]。摩擦材料内部如果是多孔结构，使得材料自身柔性和可压缩性较好，外力作用下有更大的形变量，能够提高接触实际接触效果，能够提高能量转换效率，提高输出性能。

再次，空间电荷积累。在传统的静电感应输出方式中，可以通过增大 TENG 材料间隙、减小环境湿度、封装等方法，增加击穿电压，从而增大表面电荷密度，进而提高输出。

最后，电荷激励。由于摩擦材料表面的静电荷容易受环境、温度、表面性质的影响，通常可以在某一摩擦层中加入一电滞极化层，用于与摩擦材料的极化相耦合，增加摩擦层表面电荷密度。如利用铁电材料的表面极化和极化滞后的介电极化耦合，在真空环境中突破空气击穿极限，表面电荷密度达到 1003 μC ，接近介质击穿的极限值^[13]。

此外，研究发现摩擦介质越薄、介电系数越大、空气压力越小，摩擦面电荷密度越大，但高压（高表面电荷密度）情况下两摩擦层间隙、摩擦电介质与电极间隙均存在空气击穿的可能，因此基于摩擦起电和静电感应耦合的摩擦纳米发电机的输出性能受到空气击穿现象的限制。王中林等人将摩擦纳米发电机与空气击穿效应耦合后，50 个直流单元实现了 8.80 $\text{mC}\cdot\text{m}^{-2}$ 的输出电荷密度和 0.2 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 的平均功率密度^[14]。单春才等人将传统双通道摩擦纳米发电的电机中的金属摩擦层替换为介电摩擦层，并在滑块的另一端增加一个电荷收集电极，电介质表面累积的高密度静电荷的电场击穿电介质与电极间空气，实现空气击穿双通道电流收集，是传统单通道直流 TENG 的 9 倍，其平均输出功率可以达到

$3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ [15]。作为新型电荷收集方式，越来越受到普遍关注。

根据电流收集和输出方式的摩擦纳米发电机可分为四类：（1）机械整流直流摩擦纳米发电机（耦合接触起电和静电感应）；（2）恒定直流摩擦纳米发电机（耦合接触起电和空气击穿）；（3）普通交流电（耦合接触起电和静电感应）；（iv）反相交流电（耦合接触起电与空气击穿）。因此，高效收集并输出表面积累电荷是制作高性能 TENG 的重要手段。在交流和直流摩擦发电机中，直流 TENG 具有三个特点：（1）持续的直流输出，（2）高的输出性能和（3）不需要整流，能直接为电子器件供电，一直是研究的重点。

1.4 选题思路与研究内容

随着微纳器件的兴起，摩擦纳米发电机在可移动设备、微能源设备有了更广泛的应用，由于其工艺简单、环境友好等特点成为一种重要的新型清洁能源。TENG 收集环境机械能转化为电能，与电磁发电机相比在低频能量收集上有较高性能，其转化能量转化效率可以达到 70%，在收集风能、运动能、海洋能等方面有重要潜在应用集。决定 TENG 输出性能的关键因素在摩擦层表面转移电荷密度。提高表面转移电荷密度有选择电负性差异大的材料、对材料进行表面形貌修饰、电荷激励、电荷积累等方法。但这些方法增加了成本，会面临摩擦层耐磨性较差、表面电荷衰减较快、器件使用寿命较短等一系列问题。因此，传统的提升 TENG 输出的方法效果欠佳，因此提升 TENG 的表面电荷密度方法还需要进一步的深入研究。TENG 摩擦产生的表面电荷会将空气击穿而放电，造成能量损失，设计多通道的空气击穿收集是提高输出重要途径，这也是研究的重点。

具有低摩擦系数的聚四氟乙烯（PTFE）材料有微粗糙结构，在摩擦发电机中常被用作摩擦层或表面涂层，可以减少机械能损耗，可望有效提高其稳定性。其分子式为 $[\text{CF}_2]_n$ ，氟原子将乙烯牢固束缚在内层，电负性最大，表面能小， 12 mJ/m^2 ，介电性和电绝缘性不受温度、湿度影响，与水接触角 98° ，化学性质稳定，摩擦过程中做为得电子材料，是一种较为理想的 TENG 材料^[7,9]。泡棉具有多孔性、密度低，比强度高、耐老化、耐有机溶剂侵蚀等特性，常被用来做摩擦起正电荷材料。因此本文选用得电子能力极强的聚四氟乙烯

（PTFE）粉末和柔性的弹性多孔泡棉（聚氨酯）作对摩擦材料，构建一种基于

双电介质摩擦起电和空气击穿放电的多通道摩擦纳米发电机，探讨颗粒大小、运动速度、滑行距离和单元数对摩擦起电的影响，研究电荷转移机制、起电机理，探讨影响该器件输出性能的因素。并用 PTFE 粉末和泡棉制作的摩擦纳米发电机为 LED 灯、湿度计等器件供电，实验证明，我们制备了一种超接触、无弛豫高输出性能的摩擦纳米发电机器件，为探讨制备新型高性能摩擦纳米发电机提供理论指导和实验支持。

二、实验方法

2.1 PTFE 粉末/PTFE 膜-泡棉摩擦纳米发电机制作

PTFE 粉末-泡棉摩擦纳米发电机（简称 PTFE 粉末-泡棉 TENG）的滑块制作工艺如下：

1：摩擦基层（也称为定子）的制备：（1）用激光切割机将厚为 3 mm 的亚克力板切割为 $16 \times 9 \text{ cm}^2$ 作基板。（2）使用厚为 2 mm 长 16 cm 宽 9 cm 的泡沫作为软接触层粘附在亚克力基板上，作为摩擦基底。

2：摩擦滑块（也就是动子）制备：（1）用激光切割机在厚 3 毫米的亚克力基板切割出三个长 9 cm 宽 0.8 cm 的均匀大小的三个区域，每个区域间隔 9 毫米，包括 5 mm 的间隔层和 2 条宽 2 mm 的电极区域。（2）在亚克力基板的三个 $9 \text{ cm} \times 0.8 \text{ cm}$ 区域内粘附两层长 9 cm 宽 0.8 cm 的双面 Kapton 胶带，并涂抹不同粒径的 PTFE 粉末于 Kapton 胶上作为滑动摩擦层。PTFE 粉末直径有 $1.5 \mu\text{m}$ ， $3 \mu\text{m}$ ， $5 \mu\text{m}$ 和 $15 \mu\text{m}$ 四种规格。（3）在 PTFE 粉末两侧粘上厚 $50 \mu\text{m}$ 、长 8cm、宽 2 mm 的铜箔，它们关于摩擦层中心对称，作为电荷收集电极。其中电极铜箔和介电 PTFE 粉末膜间留有一段距离（约 0.2 mm）以形成气隙。（4）集电极铜箔延申到亚克力滑块基板两端，并用铜线相连，并用铝箔胶带包裹形成集电极。该动子称为三个单元的动子。（5）制作一块 $9 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的亚克力板含有一组 $9 \text{ cm} \times 2.4 \text{ cm}$ 摩擦面积称为一个单元的动子；一块 $9 \text{ cm} \times 3.9 \text{ cm}$ 的亚克力板含两组 $9 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$ 摩擦区域，称为两个单元的动子；一块 $5.7 \text{ cm} \times 9 \text{ cm}$ 的亚克力板，含四组 $9 \text{ cm} \times 0.6 \text{ cm}$ 摩擦面积称为四个单元的动子。这四种单元的动子有相同的摩擦层面积。

3：PTFE 膜-泡棉 TENG 的制作：PTFE 粉末-泡棉 TENG 的动子的制作中把 PTFE 粉末换成 PTFE 膜，就是 PTFE 膜-泡棉 TENG 中动子的制作过程，两种

TENG 的定子制作工艺相同。

2.2 材料的表征及摩擦纳米发电机电学性能的测量

摩擦纳米发电机的滑块由直线电机（LinMot S01-72/500）驱动。静电计（Keithley 6514）用于测量短路电流和输出电荷。高速静电电压表（Trek 型号 370）测量开路电压。用温湿度计记录室温环境，其中室温（25–30 °C）和湿度（从 40% 到 95% RH）。PTFE 粉末、PTFE 膜、泡棉由场发射-扫描电子显微镜（FE-SEM）表征，X 射线用能谱仪（EDS）分析材料微区成分的元素种类与含量。

三、实验结论与分析

3.1 PTFE 粉末-泡棉摩擦发电机结构设计和工作机理

摩擦发电机的转移电荷取决于两个关键因素：两摩擦层的电负性、摩擦层间有效接触状态。选用 PTFE 粉末作为滑块、泡棉作为对摩擦，二者具有较大的电负性差，摩擦后泡棉失去电子，PTFE 材料得到电子。摩擦纳米发电机的结构如图 3.1a 所示。动子结构如图 3.1b 所示，由亚克力板、铜电极和聚四氟乙烯（PTFE）粉末或者聚四氟乙烯膜组成。通常 TENG 中使用的是聚四氟乙烯膜，本实验采用聚四氟乙烯粉末涂抹成 $0.8\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ 的薄膜组成一个单元，三个单元的 PTFE 薄膜由收集铜电极并联成总面积为 21.6 cm^2 的摩擦动子。图 3.1a 中插入的 PTFE 粉末的剖面图，由图可知 PTFE 粉末膜厚度约为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。

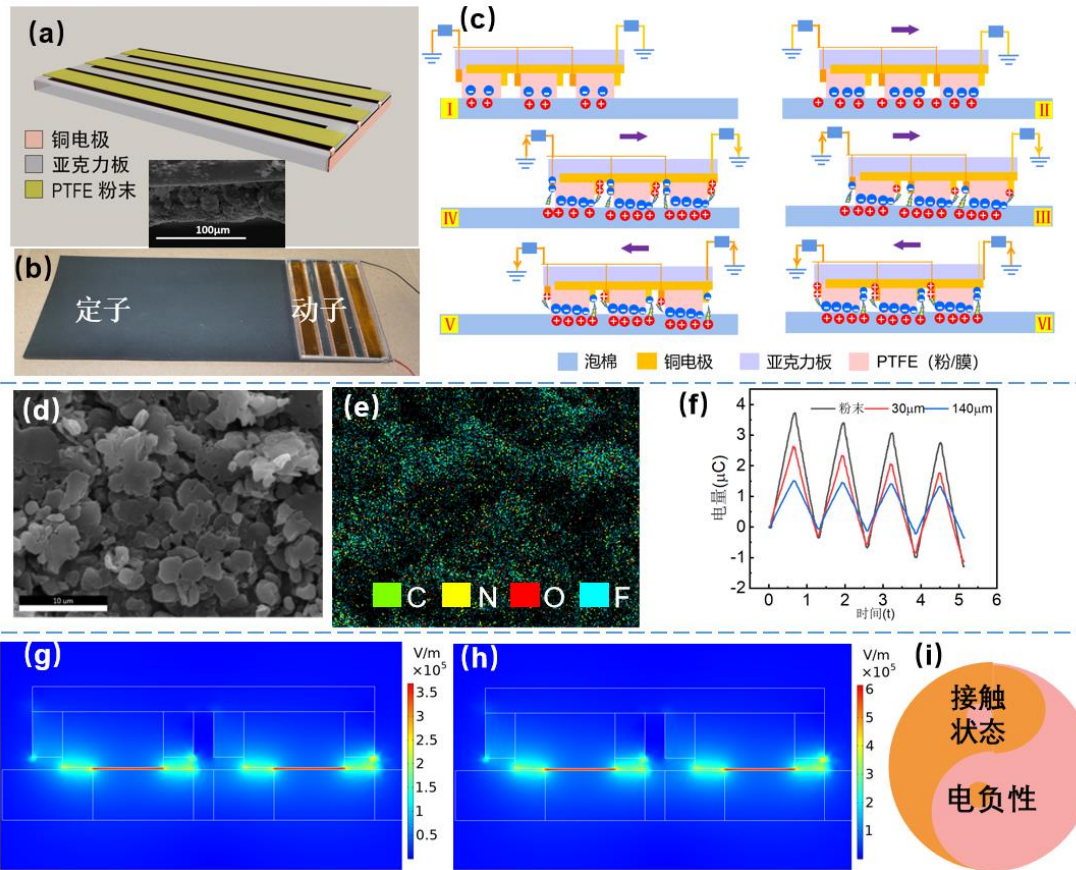


图 3.1 (a) PTFE 粉末转子结构图, (b) 定子和转子实物图, (c) 摩擦起电基本原理及电荷多通道收集示意图, (d) $1.5 \mu\text{m}$ 的 PTFE 粉末 SEM 图, (e) PTFE 粉末的 EDS, (f) $30 \mu\text{m}$ 和 $140 \mu\text{m}$ 的 PTFE 膜和 PTFE 粉末电荷转移对比, 有限元法模拟 PTFE 膜-泡棉 (g) 和 PTFE 粉末--泡棉的 (h) 电势图, (i) 影响摩擦层电荷面密度的两个关键因素

转子在 2 mm 厚的泡棉上滑动时, 电介质 PTFE 摩擦表面积累摩擦静电荷, 随着摩擦进行, 积累静电荷密度逐渐增加, 击穿与铜电极间的空气, 形成的放电电流由铜电极输出, 其工作机理如图 3.1c。由于泡棉和 PTFE 较大的电负性差别, 静止的泡棉和 PTFE 相接触后, 二者分别带等量正负电荷 (第 I 阶段)。转子向右运动, 泡沫棉和 PTFE 表面电荷量开始累积, 该阶段为电荷初始积累阶段 (第 II 阶段)。根据 Paschen 法则, PTFE 表面与滑块间形成空气击穿电压为^[16]:

$$V_b = A \frac{Pd}{(\ln(Pd)+B)} \quad (3.1)$$

其中 A 和 B 为由空气成分和大气压决定, 在空气中 $A=4.36 \times 10^7 \text{ V}/(\text{atm}\cdot\text{m})$, $B=12.8$, d 为两层间距, P 代表大气压强。室温 (293.15 K) 下、压力为 $1.01 \times 10^5 \text{ pa}$ 且绝对湿度为 $0.011 \text{ kg}/\text{m}^3$ 的标准大气压下, 因此空气间隙击穿场强为 $3 \text{ kV}/\text{mm}$, 故 PTFE 和泡棉与铜电极的距离为 0.2 mm 时 V_b 为 0.6 kV 。当 PTFE 表面与铜电极、泡棉与铜电极的间隙电压大于击穿电压 V_b , 将产生空气击穿电流。所以当滑块

向右运动的过程中，PTFE 和泡棉表面快速累积的电荷使得它们表面电场也迅速增强，PTFE 与铜电极间的空气被电晕电离，铜电极输出较弱电流，形成从铜电极向 PTFE 传导的电流，二者之间的电流通道为通道 I。同时泡棉表面积累的正电荷激发的电场击穿泡棉与铜电极间的空气，形成从泡棉向集电极铜传导的电流，二者之间的电流通道为通道 II。将三个单元的通道 I 电流和通道 II 电流分别并联，然后与负载连接形成闭合回路，因此该系统为两种介电材料形成的电流六通道输出的摩擦发电系统。

该阶段为电流产生并输出的阶段（电流逆时针方向，第 III 阶段）。随着滑块继续向右运动，由于空气击穿消耗转移电荷，PTFE 表面和泡棉表面积累电荷并未达到饱和，积累电荷量持续增加，铜电极的电流增加，该阶段为输出电流增强阶段（电流逆时针方向，第 IV 阶段）。当滑块到达最右端电荷积累达到最大，随后滑块向左端运动，形成铜电极向 PTFE 传导的正向电流和泡棉向铜电极的正向电流（电流为顺时针方向，对应阶段 V 和 VI）。这种情况下，滑块在泡棉上的往复运动的机械能转化为铜电极上交流输出的电能。

图 3.1d 给出了 $1.5\ \mu\text{m}$ 的 PTFE 粉末的 SEM 图，3.1e 给出了 PTFE 粉末的 EDS。由图可知 PTFE 粉末颗粒较为均匀，含有 C、N、O、F 四种元素，PTFE 膜的 SEM 和元素分析的 EDS 见补充材料图 2。由 EDS 可知 PTFE 粉末和 PTFE 薄膜含有氧和氮元素，因此具有基于 C-O、C-N 键的结构，这是制备 PTFE 材料的残留物，它可能仅存于链端，而不存在于聚合单元中，它不会影响聚合物本身的结构^[9]。补充材料表 2 给出了 PTFE 粉末和 PTFE 膜的元素百分含量。PTFE 粉末中 C 和 F 的原子含量分别为 29.5%和 63.0%，PTFE 膜中则为 23.2%和 73.4%。王中林课题组对 PTFE 和表面修饰的 PTFE 研究发现，未修饰的 PTFE 含有更多的 CF_3 基团^[9]，由此我们可以知道在 PTFE 膜中存在大量的 CF_3 的边链。PTFE 粉末 C 含量更高，但 F 含量相对较低，说明在分子主链上存在大量的未饱和的 CF 键。摩擦材料的官能团对摩擦过程中电荷的转移和俘获的影响，已经有研究。王中林团队研究了官能团不饱和的聚合物，发现 PTFE 在主链中（ $-\text{CF}=\text{CF}-$ ）或者主链末端（ $-\text{CF}=\text{CF}_2$ ）中存在大量 C=C 双键，分子链从 sp^3 杂化变为 sp^2 轨道杂化，未饱和的杂化轨道增强了主链对电子束缚能力。也就是说不饱和聚四氟乙烯的基团（ $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或者 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ ）比主链上常见的 $[\text{CF}]_2$ 基团强有更强的电子俘获能力，不饱和基团中的 C=C 键可以增强整个官能团的电负性^[9]。因此可以预判具有更

多不饱和官能团的 PTFE 粉末具有更好的摩擦起电性能。由图 3.1f 给出了当动子速度为 0.2 mps、单程滑行距离为 12 cm 时转移电荷量，可以看出 PTFE 粉末的电荷转移能力比厚为 30 μm 的 PTFE 膜高出 40%，比厚为 140 μm 的 PTFE 膜高出 159%，这说明具有更大比表面、具有更多不饱和官能团的粒径较小的 PTFE 粉末具有更好的摩擦起电能力。

利用 COMSOL 模拟软件中有限元法模块对 PTFE 粉末-泡棉和 PTFE 膜-泡棉的摩擦表面的电场进行模拟，见图 3.1g 和 3.1h。电路为开路状态，两摩擦层表面电荷等量异号，PTFE 粉末-泡棉间的电势差大于 PTFE 膜-泡棉间的电势差。该理论模拟结果验证了图 3.1c 中对摩擦起电机理。补充材料图 3 给出了粒径为 1.5 μm 的 PTFE 粉末-泡棉 TENG 动子滑行速度不同、单程滑行距离不同时电压-时间曲线可知，单程滑行距离为 10 cm 时，不同的滑行速度对其开路电压影响较小，随速度增大，电势差略有下降，均大于 4700 V，说明这一器件有很好的低频特性。相同滑行速度下，随单程滑行距离从 6 cm 增加到 14 cm，电势差从 3965 V 增加到 5541 V，其中滑行距离为 12 cm 时电势差最大，此时电势差为 5650 V，这说明单程滑行距离为 12 cm 时转移电荷的积累出现饱和，滑行距离为 6 cm 时，动子加速减速过程影响 PTFE 与泡棉的紧密接触，导致转移电荷积累较少。由于器件的电势差远大于间距为 0.2 mm 时的空气击穿电压（600 V），这为该器件利用空气击穿效应收集转移电荷提供条件。

3.2 PTFE 粉末-泡棉摩擦纳米发电机性能研究

粒径分别为 1.5 μm ，5 μm ，10 μm 和 15 μm 的 SEM 见图 3.2a，粒径越小其表面粗糙度越小，同时较小的粒径意味着有更大的比表面和更多的不饱和官能团，即更大的电负性。当动子速度为 0.2 mps、单程滑行距离为 10 cm 时，在相同压力下，图 3.2b 与 3.2c 给出了不同粒径的 PTFE 粉末-泡棉 TENG 输出电流和电量，由图可知，粒径越小，输出电量越多，输出电流越大。补充材料图 4 给出了泡棉的 SEM 图，可以看出泡棉表面粗糙度较大，结合 PTFE 粉末（图 3.2a）和 PTFE 膜（补充材料图 2）的 SEM，图 3.2d 给出了摩擦层接触前后的示意图，由图可知与泡棉接触摩擦时，粒径较小的 PTFE 材料粗糙度较小、更负的电负性，与泡棉有更大的接触有效面积，所以有更好的输出特性。

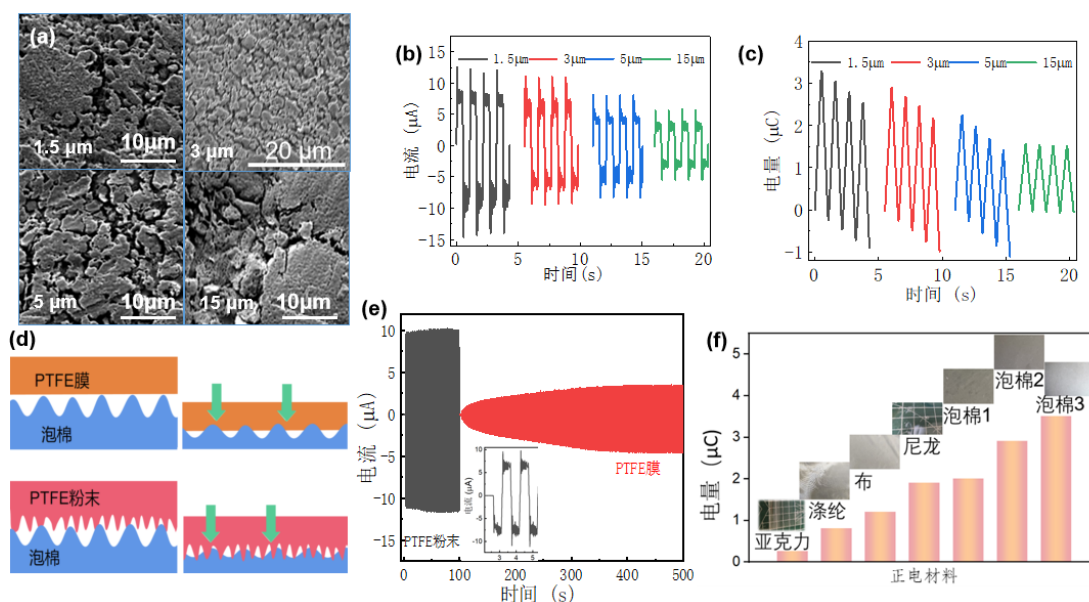


图 3.2 (a) 不同粒径的 PTFE 粉末的扫描电子显微镜图片，(b) 不同粒径制备的 TENG 的短路电流和 (c) 转移电量，(d) 摩擦层的接触前后示意图，(e) PTFE 粉末和 PTFE 膜起电对比，(f) 不同材料为定子时 PTFE 粉末的 TENG 的转移电荷量

图 3.2e 给出了 $1.5 \mu\text{m}$ 的 PTFE 粉末和厚度为 $30 \mu\text{m}$ 的 PTFE 膜的摩擦起电电流-时间曲线对比图，PTFE 粉末第一个循环就达到饱和电流的 98% (见 3.2e 中插入的小图)，而 PTFE 膜的开路电流经过 300 个周期积累达到饱和。由此可以看出 PTFE 粉末-泡棉具有超快起电能力，表面积累的电荷迅速达到饱和能够击穿空气，向外电路提供大的电流输出。这种能力使得我们的摩擦起电原理图 (见图 3.1c) 中阶段 II 时间非常短，几乎可以忽略。图 3.2f 给出了 PTFE 粉末与不同的定子摩擦起电的转移电量，其中从泡棉 1 到泡棉 3 厚度相同但柔软程度增加。由图可以看出，各种正电材料中，柔性的泡棉 3 具有更好的摩擦起电性能。这是因为泡棉有较大弹性和有柔性的表面，在压力作用下会发生形变。PTFE 粉末的颗粒并不规则，有较大的比表面积，二者受压接触后，PTFE 粉末的颗粒会引起泡棉局部形变，泡棉包裹在颗粒表面，因此二者有较大的有效接触面积 (见图 3.2d)，这为摩擦过程电子转移提供了条件。PTFE 粉末表面存在丰富的表面能级，存在大量不饱和官能团 ($-\text{CF}=\text{CF}-$ 或者 $-\text{CF}=\text{CF}_2$)，具有较大电负性。二者较大的电负性差异和较高的有效接触使得在摩擦接触过程中，PTFE 粉末从泡棉得到电子并束缚电子在表面势阱中。

PTFE 膜与泡棉接触摩擦的过程中,PTFE 膜表面平滑但也存在大量微凸起、泡棉表面粗糙（见图 3.2a 和补充材料图 4），根据摩擦转移-依附理论，泡棉和 PTFE 膜有效接触面积只占轮廓接触面积小一部分，即宏观摩擦面上只有极少部分直接接触的微小点上才有电荷转移，摩擦接触有效面积较小。随着摩擦进行，接触表面微凸体被磨平，磨损趋于稳定且接触面变大，所以这一过程中摩擦表面静电荷密度逐渐增加。由于 PTFE 是一种优良的耐磨材料，因此 PTFE 膜的摩擦起电过程有效接触面积增长缓慢，这一过程限制了电子转移量，其短路电流缓慢增长，即经过大约 300 个周期才电流才能达到饱和。

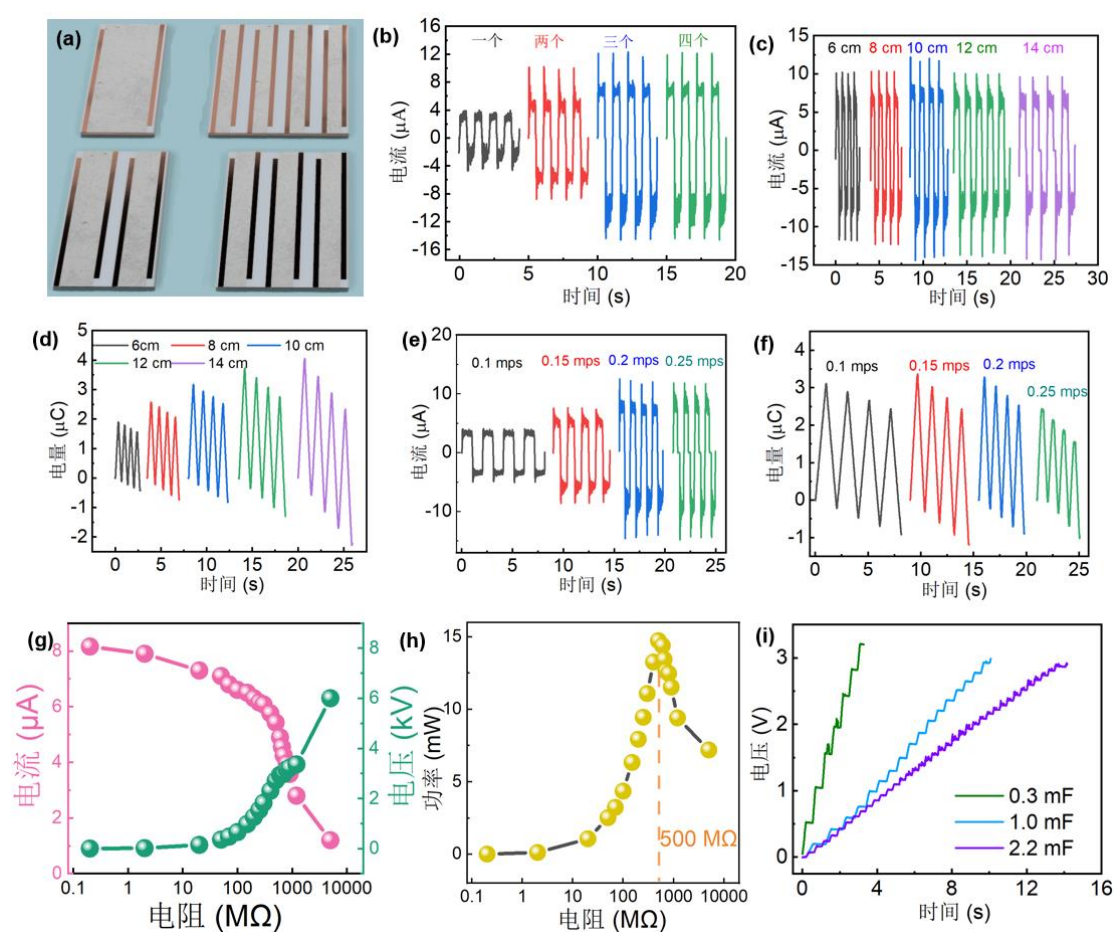


图 3.3 (a) 1-4 个单元摩擦层的 TENG 示意图和电流-时间曲线 (b)，以 $1.5\mu\text{m}$ 粉末三个单元的 TENG 不同滑行距离的电流-时间 (c) 和电量时间曲线 (d)、不同滑行速度的电流-时间 (e) 和电量时间曲线 (f)，该 TENG 的阻抗图 (g)、功率-电阻图 (h)，(i) 对不同电容器的充电电压—时间图

固定 PTFE 粉末摩擦层总面积 $9\text{ cm}\times 2.4\text{ cm}$ 不变，将摩擦层分为 1 到 4 个单元，如图 3.3a 所示，其短路电流如图 3.3b，随单元数从 1 增加到 3，短路电流从 $3.6\text{ }\mu\text{A}$ 到增加了 $7.5\text{ }\mu\text{A}$ ，电流增加了 200%。摩擦层分为 3 个单元和 4 个单元短

路电流几乎相等,即更多的单元并不能增加短路电流。由于摩擦层摩擦面积相等,摩擦静电荷输出依赖空气击穿放电,这说明分为 3 个单元时,Cu 电极对摩擦静电荷的收集能力已经达到最大,更多的电极并不能增强静电荷的收集效率。

图 3.3c-f 研究了动子滑动距离和滑动速度对输出电量和电流影响,由图可知,滑行距离相同、随滑块运行速度增加,输出电流增加,但一个周期内输出电量不变,最大输出电量为 $3.6 \mu\text{C}$ 。由于滑块移动的 II 到 IV 阶段,电量持续累积量与滑块运行距离有关,我们研究了滑块以 0.2 mps 速度在泡棉上滑行 6 cm、8 cm、10 cm、12 cm、14 cm 时输出电量和电流。由图我们可以看出,一个周期内 PTFE 滑块在泡棉上摩擦滑行距离越大,输出电量越大但电流为恒值。因此摩擦发电机动子的滑行速度对输出电量的影响并不明显,滑行速度越大、输出电流越大。当固定滑行速度,一个周期内输出电流恒定,但随着滑行距离的增加输出电量增加。

以 1Hz 的固定频率,对 $1.5 \mu\text{m}$ 粉末三个单元的 TENG 的负载特性进行测试,其阻抗如图 3.3g 所示,得到其电阻的负载特性如图 3.3h 所示,得到最佳的匹配阻抗为 $500 \text{ M}\Omega$,此时功率峰值可达到 15.0 mW ,可以得到其输出功率为 6.9 W/m^2 。然后在直线电机的驱动下对 0.3 mF 、 1.0 mF 和 2.2 mF 电容进行充电,该器件在 14 s 内将 2.2 mF 的电容电压充到 3V,而达到相同的电压,对于 0.3 mF 的电容充电则只需 3 s。该器件具有快充电速度和强充电能力。

3.3 PTFE 粉末-泡棉摩擦发电机的应用

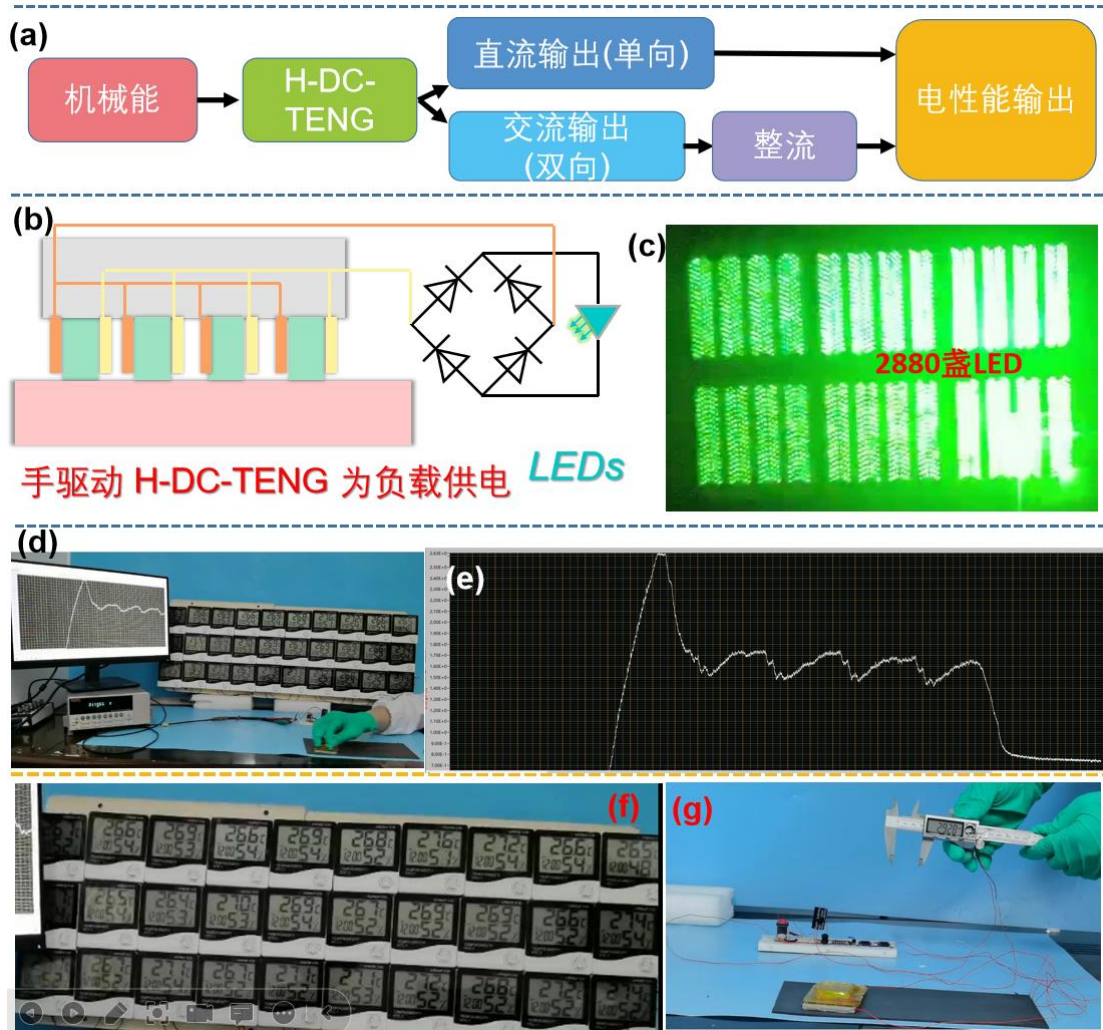


图 3.4 (a) 摩擦纳米发电机转化机械能输出电能的流程图，(b) 整流电路图，(c) PFET 粉末-泡棉 TENG 为 LED 供电，(d) 为 30 个温湿度计供电，(e) 电容器充电放电的电压-时间曲线，(f) 被同时供电的 30 个温湿度计工作状态，(g) 为游标卡尺供电

由上面实验可知 PTFE 粉末-泡棉摩擦纳米发电机是一种高性能超接触直流摩擦纳米发电机，可以通过图 3.4a 的管理方式将机械能转化为电能输出。首先利用 PTFE 粉末-泡棉 TENG 收集机械能转化为电能，单向运动输出的是直流电，往复运动输出的是交流电，交流电通过整流变为直流，直流电为负载供电。将三个单元的 TENG 的六个电极采用全波整流电路连接（见图 3.4b），手动驱动该器件，湿度为 85% 左右环境下，可以为 2880 盏串联的绿色 LED 灯供电（如图 3.4c，补充视频材料 1），所以该器件具有可在高湿度环境下工作的性能，这一特点与 PTFE 材料疏水角 98° 的特点密不可分。图 4d 给出了手动往复驱动 PTFE 粉末-泡棉摩擦纳米发电机在湿度 52% 左右环境下，为 30 个商用温湿度计供电的

照片（见图 3.4d-f）。首先由 TENG 为电容器充电，然后闭合电键，继续滑动滑块，使电容同时充放电。由于电压—时间曲线呈规律性震荡（见图 3.4e），曲线上升代表为电容器充电过程，曲线下降为电容器放电过程，说明该器件为电容器充电和电容器放电维持相对稳定过程，使得电容器电压相对稳定，可以为负载（如温湿度计）供电。手动驱动该器件为商用温湿度计供电的视频见补充视频材料 2。补充视频材料 3 中给出了低速手动驱动 PTFE 粉末-泡棉 TENG 7 个周期为电容器充电过程，电容器存储的电能可以持续为电子游标卡尺供电（见图 3.4g），当驱动停止后游标卡尺仍然能正常工作，这说明电容器仍有足够的能量供应。这说明 PTFE 粉末-泡棉 TENG 具有高的电能输出性能。

四、结论

本文介绍了一种超接触的 PTFE 粉末-泡棉摩擦纳米发电机。首先制备的 PTFE 粉末-泡棉和 PTFE 膜-泡棉两类 TENG, 研究其摩擦起电机理，对比摩擦起电性能后发现 PTFE 粉末-泡棉 TENG 具有起电速度快、输出电流大且无弛豫的特点。然后对比不同粒径（1.5 μm 、3 μm 、5 μm 、15 μm ）的 PTFE 粉末-泡棉 TENG, 发现 1.5 μm 的 PTFE 粉末-泡棉 TENG 具有高效的电荷输出, 这一性质与粉末大的比表面积和 PTFE 粉末-泡棉的高的有效接触有关。研究不同正电定子对 TENG 性能的影响，发现柔性的泡棉与 PTFE 粉末摩擦时具有最好的输出性能。这是因为柔性兼具弹性的泡棉与 PTFE 颗粒接触时，柔性泡棉包裹 PTFE 颗粒增大了有效接触面积。大的电负性差异和高的有效接触面积致使摩擦层电荷转移量大，其开路电压可达到 5600 V，远高于摩擦层与电极的空气击穿电压。因此，我们设计了利用空气击穿收集表面电荷的方式，加快了摩擦层电荷收集，有利于转移电荷在摩擦层表面的积累。高的面电荷密度和高效的电荷收集方式，保证了 PTFE 粉末-泡棉器件是一种高性能的摩擦发电机。其次我们研究了电荷收集与摩擦单元、负载对输出性能的影响，其最大输出功率为 6.9 W/m²。并用该器件为电容器充电，为 LED 灯、温湿度计、游标卡尺供电，这从实验上证明了该器件是一款基于超接触的高性能的摩擦纳米发电机。我们的研究提供了一种提高电荷面密度的方法，这可能会推动摩擦纳米的输出性能迈上新台阶。

参考文献

- [1] Wang Z.L, Song J.. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 2006, 312(5771): 242-246.
- [2] Fan F. R., Tian Z. Q., Lin W. Z., Flexible triboelectric generator. *Nano Energy*, 2012, 1(2): 328-334
- [3] 张跃, 快速发展的微纳能源技术. *科学通报*, 2016, 61(12): 1267-126
- [4] 张光寅, 能源危机与对策. *科学中国人*, 2003, (8): 24-25.
- [5] Wang Z L , Wang A C, On the origin of contact-electrification, *Materials Today*, 2019,30:34-51
- [6] 王中林, 林龙, 陈俊, 牛思淼, 訾云龙, 摩擦纳米发电机, 科学出版社, 北京, 2017.3 ISBN978-7-03-051749-4
- [7] Zou H., Zhang Y., Guo L., Wang P., He X., Dai G., Zheng, H., Chen C., Wang A. C., Xu C., Wang Z.L., Quantifying the triboelectric series. *Nature Communications*. 2019, 10: 1427.
- [8] Zou H., Guo L., Xue H., Zhang Y., Shen X., Liu X., Wang P., He X., Dai G., Jiang P., Zheng H., Zhang B., Xu C., Wang Z. L., Quantifying and understanding the triboelectric series of inorganic non-metallic materials. *Nature Communications*. 2020, 11: 2093.
- [9] Li S., Nie J., Shi Y., Tao X., Wang F., Tian J., Lin S., Chen X., and Wang Z. L. , Contributions of different functional groups to contact electrification of polymers, *Advanced materials*, 2020, 2001307.
- [10] Yao G., Xu L., Cheng X., Li Y., Huang X., Guo W., Liu S., Wang Z.L., Wu H., Bioinspired triboelectric nanogenerators as self-powered electronic skin for robotic tactile sensing. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(6):1907312.
- [11] Xu L., Bu T., Yang X., Zhang C., Wang Z.L., Ultrahigh charge density realized by charge pumping at ambient conditions for triboelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 2018, 49:625-633。
- [12] Liu Y., Liu W., Wang Z, He W., Tang Q., Xi Y., Wang X., Guo H., Hu C., Quantifying contact status and the air-breakdown model of charge-excitation triboelectric nanogenerators to maximize charge density. *Nature communications* , (2020):1599.
- [13] Wang J., Wu C., Dai Y., Zhao Z., Wang A., Zhang T., Wang Z.L., Achieving ultrahigh triboelectric charge density for efficient energy harvesting. *Nature*

Communications, 2017, 8(1): 88.

[14] Zhao Z., Zhou L., Li S., Liu D., Li Y., Gao Y., Liu Y., Dai Y., Wang J., Wang Z. L., Nature Communications. 2021, 12, 4686.

[15] Shan C, He W, Wu H, Fu S, Tang Q, Wang Zhao , Yan Du, Jian Wang, Hengyu Guo, and Chenguo Hu, A High-Performance Bidirectional Direct Current TENG by Triboelectrification of Two Dielectrics and Local Corona Discharge , Advanced materials, 2022, 2200963

[16] Yoon H.-J., Kang M., Seung W., Kwak S.S., Kim J., Kim H.T., Kim S.-W., Microdischarge-based direct current triboelectric nanogenerator via accumulation of triboelectric charge in atmospheric condition. Advanced materials. 2020, 10, 2000730.

致 谢

很小的时候我就知道摩擦起电的现象，在北方老家的冬天也时常被摩擦产生的现象吸引，像海胆一样的根根竖起的头发、被吸引起的塑料袋、改变流动方向的水流，当然也包括被静电电击时刺痛的感觉，这些现象让我领教了摩擦起电的魔力。我希望能够收集这些摩擦电荷，我的运动、呼吸、甚至打喷嚏都能转换为电，这样或许就不存在能源问题了，可以为解决能源问题做贡献。

文老师知道我的想法后，给我介绍了一本书，就是北京出版社出版的王中林老师的《摩擦纳米发电机》，我为此深深着迷，似乎找到了实现我梦想的方法。我首先从材料入手，选择聚四氟乙烯（PTFE）作为研究材料，然后选择对摩擦材料，经过不断尝试终于有了这款高性能的摩擦纳米发电器件。

感谢重庆市育才中学校为我们提供的场地、器材支持。感谢文燕老师对我进行理论、实验设计、写作的指导，感谢重庆大学应用物理系研究生单春才和李开贤对器件制备及性能测试的指导。


感谢组委会提供这次比赛机会，给我紧迫感，让我利用周末和暑假时间设计、制作摩擦发电机，并完成并写出论文。这是我第一次尝试做摩擦能量的收集，从设计器件、制备器件、性能测试、结果分析到论文写作，这是一个因为微小细节导致失败再失败的不断重复的过程，感谢文燕、单春才和李开贤耐心给我答疑解惑，慢慢我掌握了对结果有影响的那些因素，我的实验技能越来越高，我对实验的理解越来越深，我对每一个器件每一个数据都充满感情。在写文章的过程中，我理不清头绪，也不会排版、不会做精美的图、不会简洁的写作语言，感谢文燕老师教我写作方法、单春才帮我理清思路，感谢育才中学和重庆大学物理学院给我的帮助，感谢英才计划的支持，感谢组委会。

万分感谢！

附加材料：

附录一：补充表

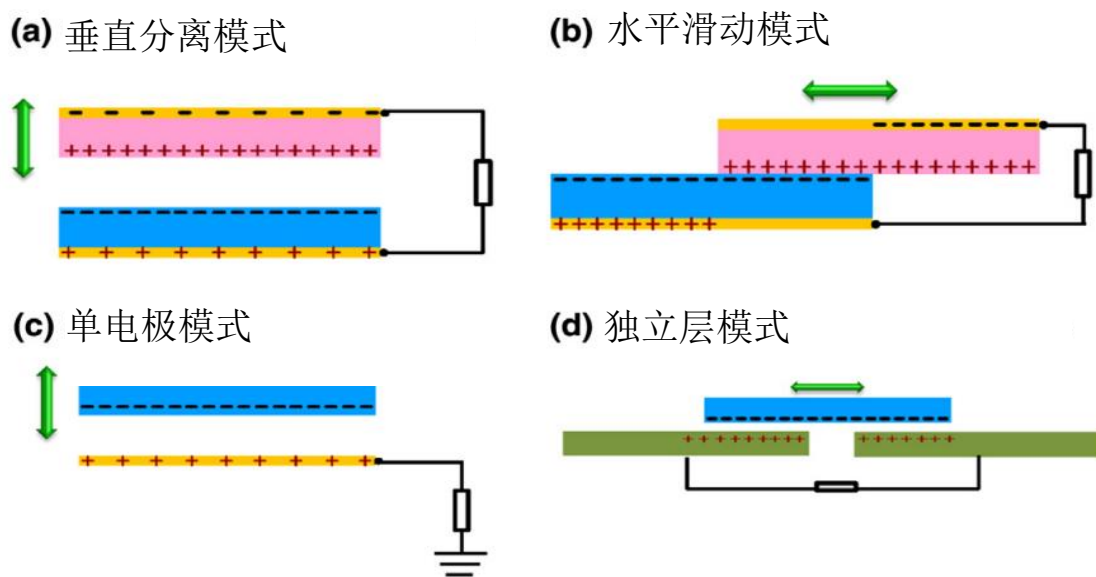
补充材料表 1 常见材料表面摩擦电荷密度序列^[7]

正 	聚甲醛 1.3-1.4	接左栏	 负
	乙基纤维素	聚酯	
	聚酰胺-11（尼龙）	聚异丁烯	
	聚酰胺-66（尼龙）	聚氨酯，柔性海绵	
	三聚氰胺	聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)	
	编织的羊毛	聚乙烯醇缩丁醛	
	编织的蚕丝	氯丁橡胶	
	铝	自然橡胶	
	纸	聚丙烯腈	
	纺织的棉花	腈氯纶	
	钢	聚碳酸双酚	
	木材	聚 3, 3-双（氯甲基）丁氧环	
	硬橡胶	聚偏二氯乙烯	
	镍，铜	聚苯乙烯	
	硫	聚乙烯	
	黄铜，银	聚丙烯	
	醋酸纤维、人造纤维	聚酰亚胺(Kapton)	
	聚甲基丙烯酸甲酯	聚氯乙烯(PVC)	
	聚乙烯醇	聚二甲基硅氧烷(PDMS)	
	转右栏	聚四氟乙烯（Teflon）	

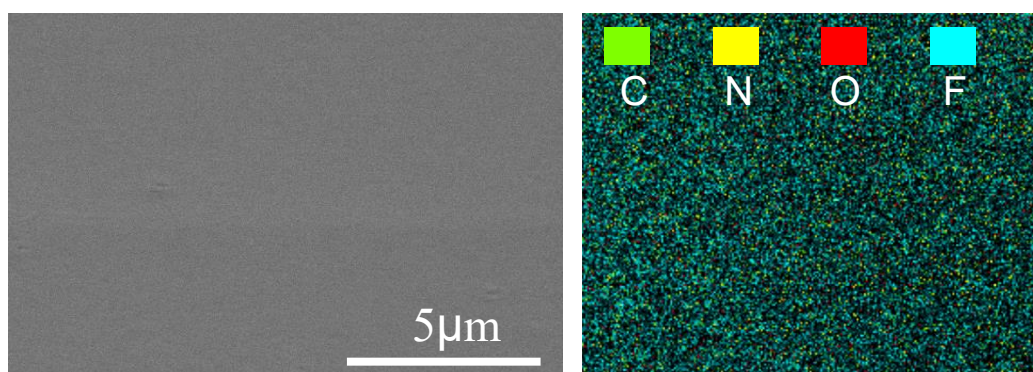
补充材料表 2 PTFE 粉末/膜中各元素原子百分比

	C	N	O	F
粉末	29.47	0.78	6.76	63.00
膜	23.18	1.06	2.41	73.35

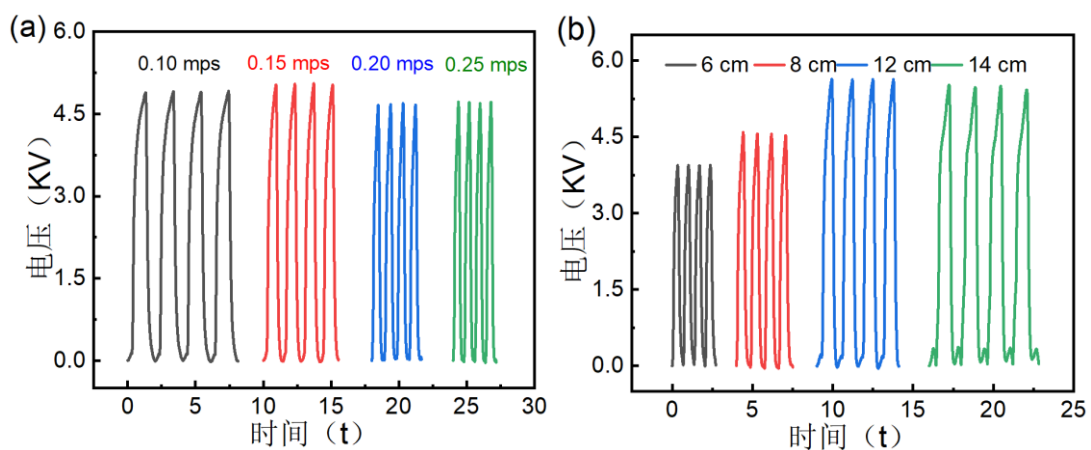
附录二：补充图



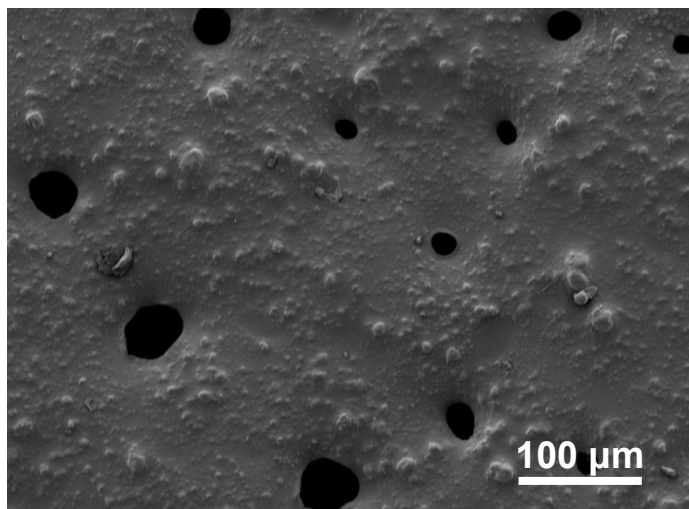
补充材料图 1 摩擦纳米发电机四种工作模式



补充材料图 2 PTFE 膜 SEM (左) 及其 EDS (右)



补充材料图 3 粒径 $1.5\ \mu\text{m}$ 的 PFFE 粉末-泡棉 TENG 的电压-时间曲线：（a）单程滑行距离为 10 cm，滑行速度不同，（b）滑行速度为 2.2 mps，滑行距离不同



补充材料图 4 泡棉的 SEM

附录三：视频



LED灯--正式2.m
p4

补充视频材料 1 湿度为 85%左右环境下， TENG 为 2880 盏 LED 灯供电



温湿度计--正式.m
p4

补充视频材料 2 湿度 52%左右环境下， 为 30 台温湿度计供电



游标卡尺--正式.m
p4

补充视频材料 3 低速滑动 7 个周期后， 为游标卡尺供电