

表面功能化

蒙脱土增强聚乙烯醇复合膜的摩擦起电性

王楠楠^{1,2}, 冯雁歌^{1,3}, 张立强^{1,2}, 冯敏^{1,2}, 王道爱^{1,3}

(1.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;
2.中国科学院大学, 北京 100049; 3.青岛市资源化学与新材料研发中心, 山东 青岛 266100)

摘要: **目的** 通过片层蒙脱土 (MMT) 插层聚乙烯醇 (PVA) 来增强 PVA 复合膜的摩擦起电性能和电荷保持能力, 进而增强 PVA 基摩擦纳米发电机 (TENG) 的电输出性能。**方法** 在 3 000 r/min 的高速机械搅拌下将蒙脱土进行剥离, 然后与 PVA 粉末混合, 在 80 °C、机械搅拌下溶解并流延成膜。以空白 PVA 膜为对照, 测试 MMT@PVA 复合膜的介电常数和静止状态下的摩擦电荷耗散曲线, 以表征掺杂蒙脱土的 PVA 复合膜的介电性和储电性。以 PVA-PTFE 基 TENG 为对照, 测试 MMT@PVA-PTFE 基 TENG 的电输出性能, 以表征 MMT 的掺杂对 PVA 复合膜摩擦起电性能的影响。**结果** MMT 的掺杂对 PVA 膜的介电性、摩擦起电性和电荷耗散性都有显著的影响。当的掺杂 1% (相对于 PVA 的质量) 的 MMT 后, PVA 复合膜的介电常数增加了 35%, 电荷耗散率降低了 46%, PVA 基 TENG 的电输出增加了 373%。MMT@PVA 基 TENG 可以点亮 868 个 LED 灯, 且具有稳定的电输出。**结论** MMT 的掺杂可以显著提升 PVA 膜的摩擦起电性和储电性, 并且有助于提升 PVA 基 TENG 的电输出, 这对于拓宽 PVA 基 TENG 在能量收集、可穿戴电子器件和生物传感领域具有现实意义。

关键词: 片层蒙脱土; 摩擦纳米发电机; 摩擦起电性能; 储电性; 能量收集

中图分类号: TQ637 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)04-0317-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.04.033

Montmorillonite Enhanced Polyvinyl Alcohol Film with Prominent Triboelectric and Charge Storage Properties

WANG Nan-nan^{1,2}, FENG Yan-ge^{1,3}, ZHANG Li-qiang^{1,2}, FENG Min^{1,2}, WANG Dao-ai^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Qingdao Centre of Resource Chemistry&New Materials, Shandong Qingdao 266100, China)

收稿日期: 2021-03-16; 修订日期: 2021-10-21

Received: 2021-03-16; Revised: 2021-10-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51722510, 51905518); 国家重点研发计划 (2020YFF0304600); 教育部智能纳米材料与器件重点实验室开放基金 (INMD-2019M01)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51722510, 51905518); the National Key Research and Development Program of China (2020YFF0304600); the Open Fund of Key Laboratory for Intelligent Nano Materials and Devices of the Ministry of Education in China (INMD-2019M01)

作者简介: 王楠楠 (1988—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为摩擦起电的微观机制及防静电新材料的设计。

Biography: WANG Nan-nan (1988—), Male, Doctoral candidate, Research focus: microscopic mechanism of triboelectric electrification and the design of new anti-static materials.

通讯作者: 王道爱 (1982—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为摩擦起电、防静电、电化学以及摩擦物理化学。

Corresponding author: WANG Dao-ai (1982—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: triboelectrification, anti-static, electrochemistry, physics and chemistry in tribology.

引文格式: 王楠楠, 冯雁歌, 张立强, 等. 蒙脱土增强聚乙烯醇复合膜的摩擦起电性[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 317-324.

WANG Nan-nan, FENG Yan-ge, ZHANG Li-qiang, et al. Montmorillonite Enhanced Polyvinyl Alcohol Film with Prominent Triboelectric and Charge Storage Properties[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 317-324.

ABSTRACT: The montmorillonite (MMT) intercalated polyvinyl alcohol (PVA) is used to enhance the triboelectric performance and charge retention ability of the PVA composite film, thereby enhancing the electrical output performance of the PVA-based triboelectric nanogenerator (TENG). The montmorillonite was peeled off under 3 000 r/min high-speed mechanical stirring, then mixed with PVA powder, dissolved at 80 °C under mechanical stirring and cast into a film. The blank PVA film was took as a control to test the dielectric constant of the MMT@PVA composite film and the triboelectric charge dissipation curve in the static state to characterize the dielectric and storage properties of the PVA composite film doped with montmorillonite; PVA-PTFE based TENG was used as a control to test the electrical output performance of MMT@PVA-PTFE based TENG to characterize the influence of MMT doping on the triboelectric performance of the PVA composite film. The doping of MMT has a significant effect on the dielectric properties, triboelectricity and charge dissipation of the PVA film. The experimental results show that when 1% of the PVA mass is doped with MMT, the dielectric constant of the PVA composite film is increased by 35%, the charge dissipation rate is reduced by 46%, and the electrical output of the PVA-based TENG is increased by 373%; MMT@PVA-based TENG can light up 868 LEDs and has a stable electrical output. The doping of MMT can significantly improve the triboelectricity and storage properties of PVA film, and help to increase the electrical output of PVA-based TENG, which is significant for broadening the fields of PVA-based TENG in energy harvesting, wearable electronic devices and biosensing.

KEY WORDS: montmorillonite; triboelectric nanogenerator; triboelectric performance; storage property; energy harvesting

随着非可再生能源的消耗和便携式电子设备数量的急剧增加,开发与能量存储相关的技术至关重要。自 2012 年第一台摩擦纳米发电机 (TENG) 诞生以来^[1],由于其能量来源广泛^[2]、成本低廉^[3]、可靠性强^[4],越来越多的注意力集中在这种能量收集装置上。然而,与传统的电池等功能组件相比,TENG 低电输出的缺点,严重影响了其进一步的应用,尤其是作为小型电子器件的能量收集器^[5-7]。一般而言,影响 TENG 电输出的因素包括材料的介电性和摩擦电极性^[8-9]、表面结构^[10-13]、材料厚度^[14-16]、环境温度^[17-19]、环境湿度^[20-22]和环境气氛^[23-25]等。然而就材料本身而言,材料的介电性是影响 TENG 摩擦层摩擦起电性能的关键因素,因此如果能够改善聚合物的介电性,就可以使聚合物电极在接触带电过程中产生更多的正/负电荷,进而大幅度增加整个 TENG 的电输出表现。

为了提高聚合物的介电性,研究者们主要通过添加具有高介电常数的铁电陶瓷,或者具有导电性的半导体、金属材料、和碳纳米材料等^[26-29]。其中铁电陶瓷因其在电场中有自发电子极化而具备较高的介电常数,例如钛酸钡 (BTO) 和锆钛酸铅 (PZT)。但是这些铁电陶瓷也有自身的缺点,例如密度大、重污染、生产耗能高、不易生产、刚性太大等不足。与此同时,用铁电陶瓷提高材料的介电性一般需要比较高的添加量,而这也会导致应力集中、缺陷增多,从而降低聚合物复合材料的透明性和柔性,降低其在柔性可穿戴电子器件中的应用前景。蒙脱土 (MMT) 是一种层状硅酸盐,其片层结构厚度及层间距均处于纳米级尺度,并且具有可膨润性和层间阳离子可交换性。通过聚合物或单体与蒙脱土的插层,可以制备聚合物/蒙脱土复合材料。例如,MMT 与聚乙烯醇 (PVA) 的复配可以显著增强聚乙烯醇的机械强度^[30-32]。此

外,MMT 具有与石墨烯类似的片层结构。理论上,MMT 的片层间也同样具有储存电荷的作用,这对提升 TENG 的摩擦起电性能具有促进作用。然而,研究者们几乎没有关注 MMT 对聚合物摩擦起电性能的影响。

本文通过片层 MMT 插层 PVA 制备了 MMT@PVA 复合膜。由于复合膜具有“MMT-PVA-MMT”的仿贝壳结构,增加了摩擦电荷的保持能力,降低了表面电荷的耗散率。同时,MMT 的添加增加了 PVA 复合膜的介电性,进一步增加了 PVA 基 TENG 的电输出性能。这对于拓宽 PVA 基 TENG 在能量收集和传感领域具有重大意义。

1 试验

1.1 材料

试验所用材料有:蒙脱土 (MMT, 钠基, PGW 型) 购买自美国 NANOCOR 公司,聚乙烯醇 1799 型 (PVA, 分子量 44.05, 醇解度 98%~99%) 购买自阿拉丁试剂公司,聚四氟乙烯膜 (PTFE, 0.05 mm) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET, 0.05 mm) 购买自镇江弘科橡塑有限公司,聚二甲基硅氧烷 (PDMS, 道康宁 184), 尼龙 11 (颗粒, 3 mm) 购买自国药试剂公司。铜胶带、铜导线和红色 LED 灯购买自当地的超市。

1.2 PVA 电极的制备

PVA 电极的制备过程:首先,将 PVA 粉末 (10 g) 与 100 mL 蒸馏水混合,并在 80 °C 糊化 1 h。然后,将 PVA 糊液倒入到平底塑料盘中,并在 50 °C 下干燥 4 h,以形成光滑的 PVA 膜。将 PVA 膜剥离,裁剪成厚度为 0.1 mm 的“4 cm×4 cm”的膜。最后,将方

形 PVA 膜的背部贴铜胶带并引出铜导线, 以获得 PVA 摩擦电极。

1.3 PVA 基 TENG 的制备

制备 PTFE 电极: 将 PTFE 膜切成“4 cm×4 cm”的膜, 厚度为 0.1 mm。然后, 将方形 PTFE 膜背部贴铜胶带并引出铜导线, 获得 PTFE 摩擦电极。最后, 将 PVA 电极和 PTFE 电极组合在一起, 便获得了接触-分离模式驱动的基于 PVA 的 TENG。

1.4 方法

通过静电探头(SK050, KEYENCE (Japan) Co., Ltd. 测量 PTFE 表面的静电电势, 探头表面距离 PTFE 表面 10 mm。使用 SR570 低噪声电流放大器(Stanford Research System, America) 收集摩擦过程中的接地电流信号, 滤波频率为 10 Hz。数据通过数据采集卡(DAQ) 以及 LabVIEW 软件获得。使用 JEOL JSM-6710F 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM) 表征 PVA 膜的表面形态。PVA 复合膜的结晶采用 Rigaku TTR 衍射仪通过 Cu-K α 辐射的 X 射线衍射(XRD) 扫描进行表征(扫描速度为 4 (°)/min)。介电常数的测试采用日本 AET 高频介电常数测试仪进行测试, PVA 样品厚度为 0.1 mm, 面积为“4 cm×4 cm”, 测试频率为 10 GHz。

2 结果与讨论

2.1 MMT@PVA 复合膜的制备及 MMT 的电极性

MMT@PVA 复合膜的制备过程如图 1 所示。首先, 将 MMT 粉末与蒸馏水混合, 在 3 000 r/min 下搅拌 12 h, 使其剥离, 得到均匀半透明状态的 MMT 分散液。MMT 粉末剥离前后的电镜照片如图 2 所示。剥离后, MMT 为片层结构。然后, 在 MMT 分散液中加入 PVA 粉末, 在 80 °C 下搅拌 1 h, 使 MMT 与 PVA 进行插层。最后, 将胶液倒入平底盘中, 于 50 °C 下干燥 4 h, 得到 MMT@PVA 复合膜。将未完全干燥的 PVA 胶液进行冷冻、干燥, 得到的复合膜的电镜照片如图 3 所示。结果显示, MMT@PVA 复合膜为层状的仿贝壳结构^[33]。仿贝壳结构是指纳米无机相与有机相混合后出现的“有机-无机-有机”层状结构。同时, 测试了 MMT@PVA 复合膜的 XRD, 如图 4 所示。掺杂 1% (相对于 PVA 的质量) 的 MMT 到 PVA 膜中后, MMT 的特征衍射峰从 7° 移动到 6.41°; 当掺杂 1.2% 的 MMT 后, MMT 的衍射峰移动到 5.71°。这是因为 MMT 与 PVA 插层后, MMT 片层间的距离增加, 导致 MMT 的衍射峰向低角度处移动^[34-36], 说明 MMT 完全插层到 PVA 中。将 PVA 电极与 PTFE 电极组合, 得到 PVA 基 TENG, 如图 5 所示。

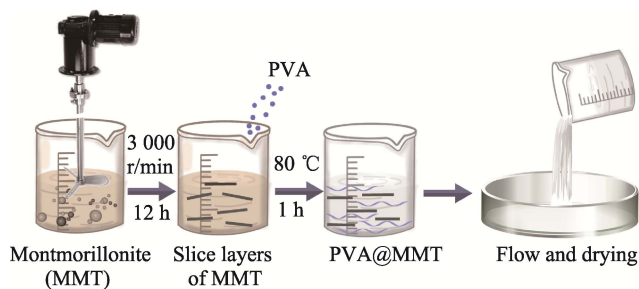
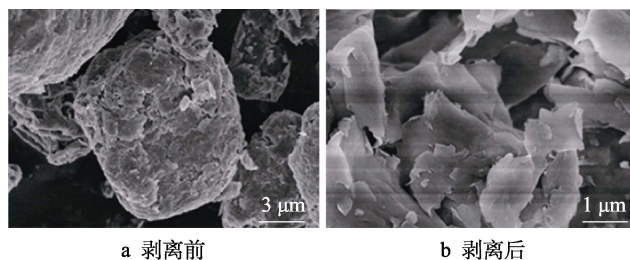


图 1 MMT@PVA 复合膜的制备

Fig.1 The preparation of MMT@PVA composite film



a 剥离前

b 剥离后

图 2 蒙脱土剥离前后的电镜照片

Fig.2 Electron micrographs of MMT before (a) and after (b) stripping

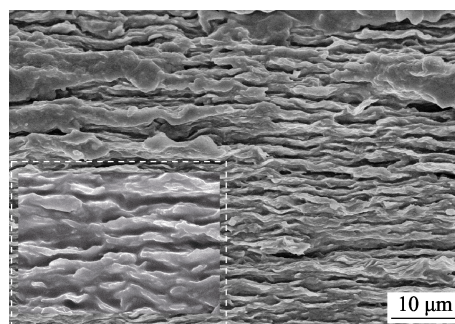


图 3 MMT@PVA 复合膜冷干膜的截面 SEM 形貌

Fig.3 SEM photo of the cold dry MMT@PVA composite film

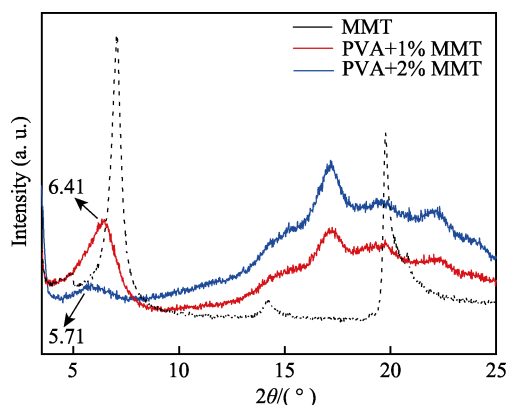


图 4 不同 MMT 含量的 PVA 复合膜的 XRD 表征

Fig.4 XRD characterization of PVA composite films with different MMT content

图 6 显示了 PVA 基摩擦纳米发电机的工作机理。通常, 摩擦纳米发电机摩擦带电的产生归因于摩擦带电和静电感应的耦合作用。当 PVA 和 PTFE 层受压接触时, PVA 表面会产生正电荷, 而 PTFE 表面会产

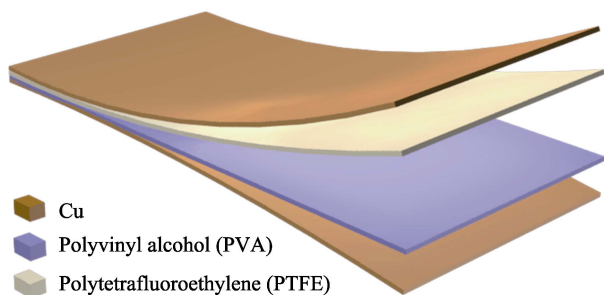


图5 PVA-PTFE 基 TENG 的结构

Fig.5 Structural diagram of PVA-PTFE based TENG

生负电荷(见图 6 I)。当 PVA 和 PTFE 层彼此分离时,由于静电感应,PVA 和 PTFE 层之间的电势差将电子从 PTFE 的铜背电极驱动到 PVA 电极,因此电流从 PVA/Cu 电极流出在 PTFE/Cu 电极上(图 6 II),PVA 背面的铜层产生负电荷,而 PTFE 背面的铜层同时产生正电荷。一旦电荷达到平衡状态,电路中就不

会有电流流过(图 6 III)。同样,在压缩过程中,检测到从 PTFE/Cu 电极到 PVA/Cu 电极的反向电流(图 6 IV)。通过接触带电和静电感应的耦合,TENG 经历接触分离过程时交替产生电流。此外,测试了 MMT 在摩擦电极性序列中的位置,以确定 MMT 的电极性。首先,将 MMT 在铜胶带上压片,制备 MMT 电极。然后,以尼龙电极作为 TENG 的固定电极,分别以 PVA 电极、聚对苯二甲酸乙二酸酯电极、蒙脱土电极、聚二甲基硅氧烷电极和聚四氟乙烯电极为对电极组成 TENGs。驱动马达测试 TENG 的电流峰形和电流输出值,如图 7 所示。结果显示,所有的对电极与尼龙电极组成的 TENG 的电流峰形均为上-下峰,说明尼龙的电正性最强,聚四氟乙烯的电负性最强。由于聚对苯二甲酸乙二酸酯为电中性材料,因此 MMT 为电负性材料,其电负性介于聚对苯二甲酸乙二酸酯和聚二甲基硅氧烷之间。

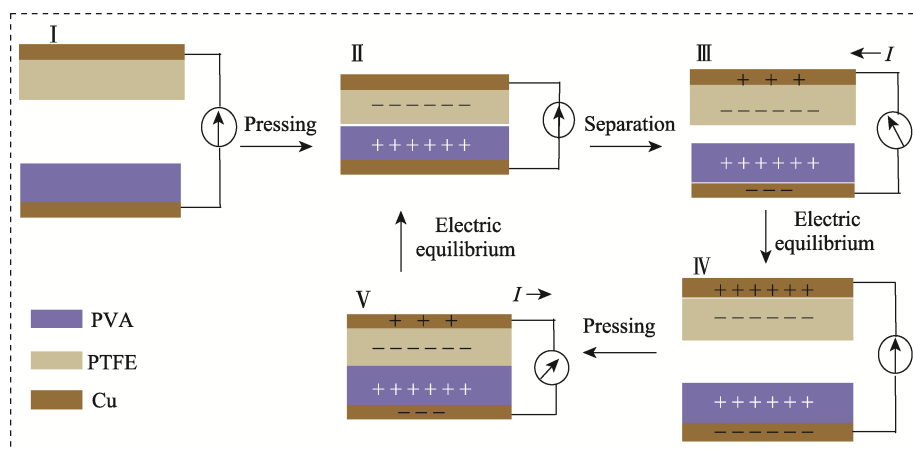


图6 摩擦纳米发电机的工作机理

Fig.6 Working mechanism diagram of the friction nanogenerator

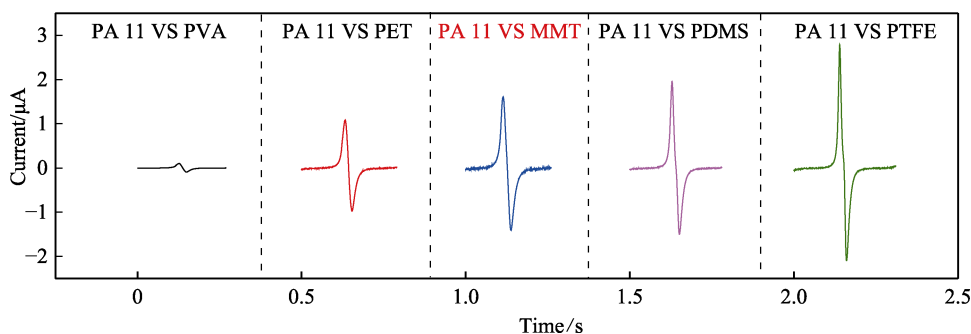


图7 MMT 在摩擦电极性序列中的位置

Fig.7 The position of MMT in the triboelectric polarity sequence

2.2 MMT 的掺杂对 PVA 基 TENG 电输出的影响

为了表征 MMT 的添加对 PVA 膜的摩擦起电性能的影响,测试了 MMT 含量不同的 PVA 基 TENG 的电流和电压。由图 8a、b 可以看出,当不掺杂 MMT 时,PVA 基 TENG 的电流和电压分别为 2.7 μA 和 100 V;

掺杂 0.2% MMT 后,电流和电压增加至 5.1 μA 和 200 V;当掺杂 1.2% MMT 时,PVA 基 TENG 的电流和电压分别为 14.5 μA 和 671 V,分别比空白的 PVA 基 TENG 的电流和电压增加 437%和 571%,说明 MMT 的添加在增加 PVA 膜的摩擦起电中起重要作用。然后,对电流进行积分,并除以接触面积以获得电荷密度,如图 8c 所示,结果与电流表现出相同的变化趋势。

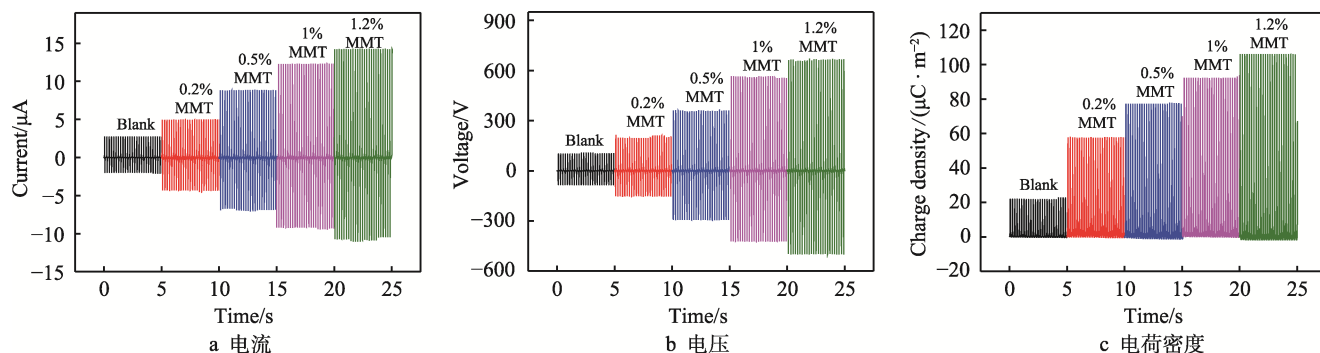


图 8 MMT 含量不同的 PVA 基 TENG 的电流、电压和电荷密度

Fig.8 Current (a), voltage (b) and charge density (c) of PVA-based TENG with different MMT contents

图 9 显示了电流和相应功率对 PVA 基 TENG 的外部负载阻力的依赖性。由于欧姆损耗, 电流随着电阻的增加而逐渐下降, 并且当电阻值为 $50 \text{ M}\Omega$ 时, 掺杂 1% MMT 的 PVA 基 TENG 的最大输出功率为 3.77 mW 。同样, 当负载为 $50 \text{ M}\Omega$ 时, 空白 PVA 基 TENG 也表现出最大输出功率, 但该值仅为 0.33 mW 。MMT 含量不同的 PVA 基 TENG 的最大输出功率(所有最大功率出现在负载为 $50 \text{ M}\Omega$ 时)的变化如图 10 所示。最大输出功率随 MMT 含量的增加而增大, 最

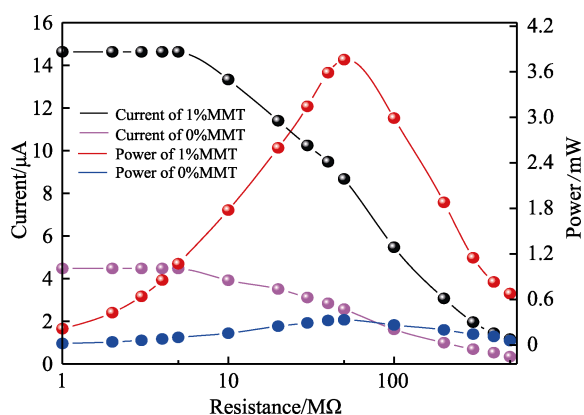


图 9 空白 PVA 基 TENG 和掺杂 1% MMT 的 PVA 基 TENG 的电流和功率随电阻的变化

Fig.9 Current and power of blank PVA-based and PVA-based TENG with 1% MMT content as a function of resistance

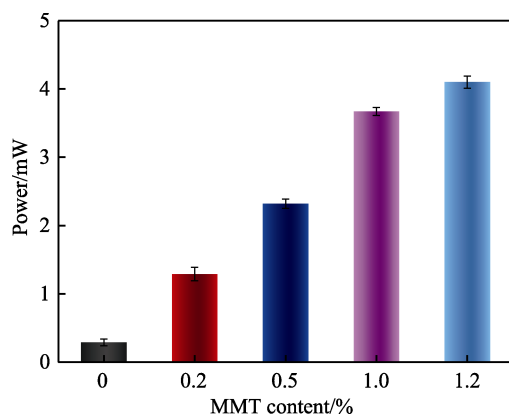


图 10 不同 MMT 含量的 PVA 基 TENG 的电功率对比

Fig.10 Electrical power comparison of PVA-based TENG with different MMT content

大功率值从 1.31 mW 增加到 4.10 mW , 这与电流、电压和电荷密度随 MMT 含量的变化规律一致。为了确保 PVA 基 TENG 连续稳定地输出, 进行了稳定性测试, 如图 11 所示。经过超过 45 000 个循环, PVA 基 TENG 的电流稳定在 $12.5 \text{ }\mu\text{A}$ 左右, 这表明 PVA 基 TENG 可以长期稳定地用作能量收集装置。

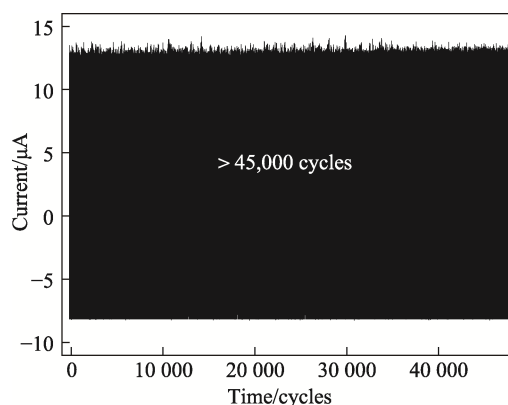


图 11 掺杂 1% MMT 的 PVA 基 TENG 的稳定性测试

Fig.11 Stability test of PVA-based TENG with 1% MMT content

2.3 MMT 影响 PVA 膜摩擦起电性能的机理

为了探究掺杂 MMT 对 PVA 基 TENG 电输出性能的影响机理, 试验测试了空白 PVA 膜和掺杂 1% MMT 的 PVA 复合膜的表面电势耗散和介电常数, 如图 12 所示。PVA 复合膜的表面电势测试如图 13 所示。MMT 含量不同的 PVA 复合膜置于接地的铁板上, 表面电势测试仪置于 PVA 复合膜的上方 1 cm 处。PVA 膜的表面电势由探头捕捉, 并通过 LabView 软件在电脑上转换为稳定的电信号。测试前, 用 PTFE 摩擦 PVA 膜的表面为其充电, 电量稳定在 170 V (表面电势) 左右。试验结果发现, 在 360 s 内, 空白 PVA 膜的表面电势由 170 V 降低至 100 V , 电荷耗散率(曲线斜率)为 16% ; 而掺杂了 1% MMT 的 PVA 复合膜的表面电势由 170 V 降低至 130 V , 电荷耗散率(曲线斜率)为 8.6% , 说明 MMT 的掺杂降低了摩擦电荷的耗散速率, 即提升了摩擦电荷的存储能力。

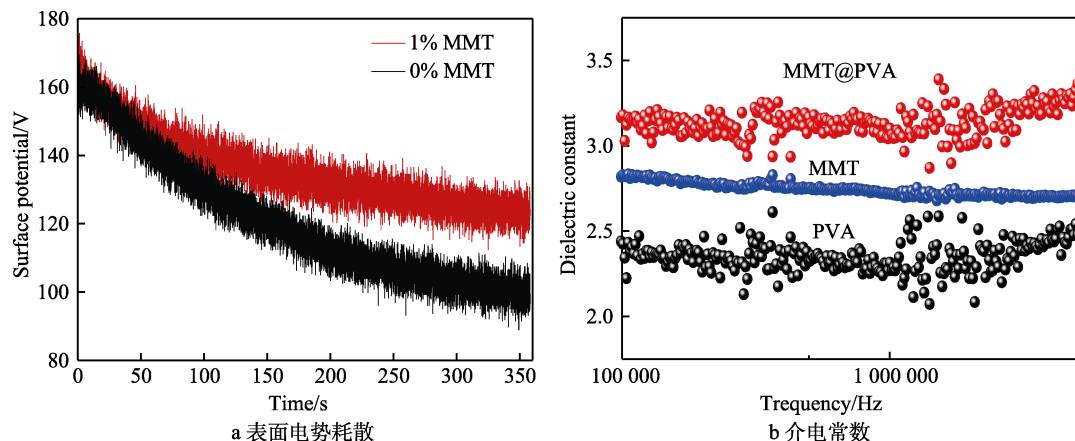


图 12 空白 PVA 膜和掺杂 1% MMT 的 PVA 复合膜的表面电势耗散和介电常数对比
Fig.12 Surface potential dissipation (a) and dielectric constant (b) of the blank PVA film and PVA composite film with 1% MMT content

同时,试验测试了 2 种 PVA 膜的介电常数,如图 12b 所示。结果显示,掺杂 1% 的 MMT 后, PVA 膜的介电常数从 2.3 增加至 3.1,说明 MMT 的掺杂可以提升 PVA 膜的介电性,这可以大大提高 PVA 膜的摩擦起电能力。最后,试验测试了空白 PVA 基 TENG 和掺杂 1% MMT 的 PVA 基 TENG 的电荷衰减,如图 14 所示。为了测量衰减性能,当 TENG 的电流输出达到稳定且最大值时,停止马达的运行过程。然后,将

TENG 驱动 1 个周期,以获得第 1 个电流值 (I_1)。再次停止马达,等待 10 min,测试下一个电流值 (I_2)。在此过程中,不施加额外的接触分离,以防止明显的电荷积聚,整个过程进行了 140 min,获得一系列的电流值。结果表明,空白 PVA 基 TENG 和掺杂 1% MMT 的 PVA 基 TENG 的电流值均在 80 min 后下降至稳定值,下降率分别为 26.5%和 21%。空白 PVA 基 TENG 的电流在 20 min 内从 2.1 μA 下降至 0.7 μA ,降低率为 67%。但是,掺杂 1% MMT 的 PVA 基 TENG 的电流在 80 min 后衰减至稳定值 (35.1 μA),降低率为 18%。这些结果表明,MMT 的掺杂会增强 PVA 膜的电荷保持能力,从而有效地减缓了摩擦电的衰减。这可能是因为 MMT 的片层之间具有捕获电荷的能力,这有效减缓了摩擦电荷向环境中逃逸。

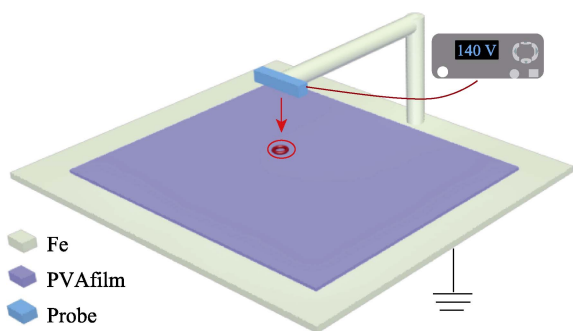


图 13 PVA 复合膜的表面电势测试
Fig.13 Surface potential test of PVA composite film

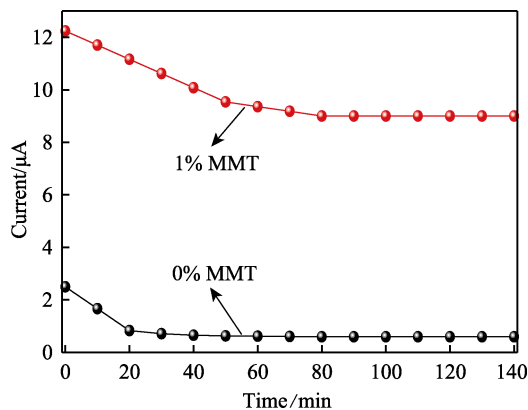


图 14 空白 PVA 基 TENG 和掺杂 1% MMT 的 PVA 基 TENG 的电荷衰减测试
Fig.14 the charge attenuation test of the blank PVA based and PVA based TEN with 1% MMT content

2.4 MMT 增强 PVA 基 TENG 电输出的应用

MMT 增强 PVA 基 TENG 的电输出有很多潜在的应用。例如将 MMT@PVA 复合膜用作 TENG 的摩擦层,作为环境能量收集器。PVA-PTFE 基 TENG 连接 868 个 LED 灯,驱动电动机以使 PVA-PTFE 基 TENG 的两个电极接触-分离,以观察连接到 TENG 的 LED 灯是否点亮,如图 15 所示。结果表明,连接到掺杂 1% MMT 的 PVA 基 TENG, 868 个 LED 被点亮,而空白 PVA 基 TENG 只能点亮 62 个 LED 灯,如图 16a、b 所示。LED 灯被点亮时,空白 PVA 基 TENG 的电流为 2.5 μA (见图 17a),而掺杂 1% MMT 的 PVA 基 TENG 的电流为 13 μA ,这是空白 PVA 基 TENG 电流的 5 倍之多。当 2 个 TENG 为 4.4 μF 的电容器充电时,掺杂 1% MMT 的 PVA 基 TENG 可以在 62 s 内充电 10 V (见图 17b),而空白 PVA 基 TENG 只能充电 0.4 V。因此,MMT@PVA 复合膜基 TENG 具有更好的电输出,说明 MMT 的掺杂可以有效提升 PVA 膜的摩擦起电性能,这对扩展 PVA 基 TENG 的应用范围具有重要的意义,尤其是当 TENG 作为环境能量收集器为小型设备供能时。

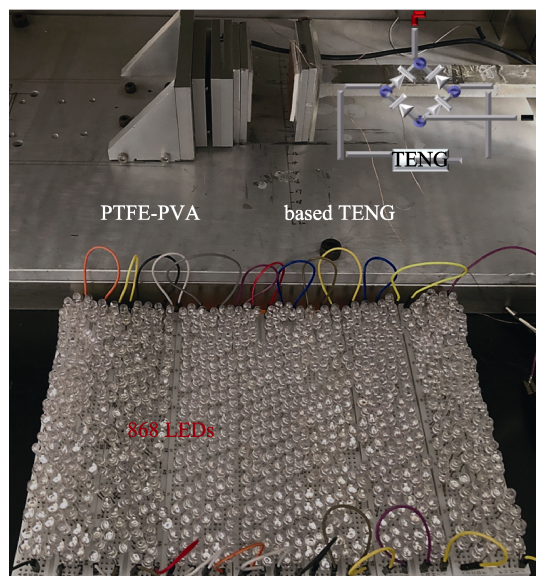
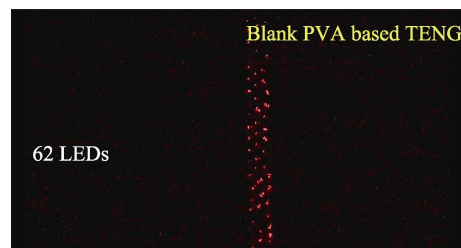
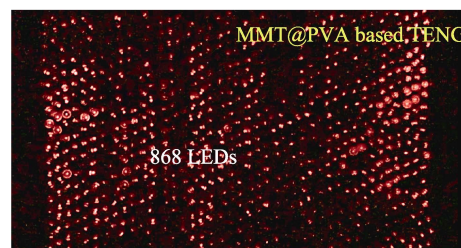


图 15 PVA 基 TENG 的点灯演示
Fig.15 Lighting demonstration diagram of PVA-based TENG

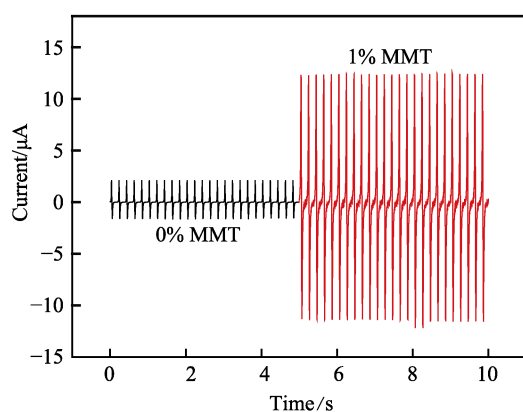


a 空白

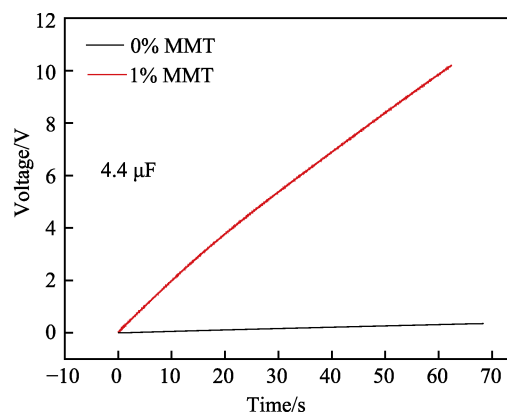


b 掺杂1% MMT

图 16 2 种 PVA 基 TENG 点灯演示结果
Fig.16 Lighting demonstration results of two PVA-based TENGs: a) blank; b) with 1% MMT



a 电流输出



b 充电曲线

图 17 LED 灯点亮时 2 种 PVA 基 TENG 的电流输出和充电曲线

Fig.17 The current output (a) and charging curve (b) of the two PVA-based TENGs when the LEDs lighting up

3 结论

1) MMT 的掺杂可以有效提高 PVA 基 TENG 的电输出。当掺杂 1% 的 MMT 后, MMT@PVA 基 TENG 的输出电流和电压分别提高了 437% 和 571%。该 TENG 可以在马达的驱动下同时点亮 868 个 LED 灯, 而空白 PVA 基 TENG 只能点亮 62 个 LED 灯, 且掺杂 MMT 后, PVA 基 TENG 为 4.4 μF 电容充电的速度是空白 PVA 基 TENG 的 2.5 倍。

2) MMT 的掺杂可以有效提高 PVA 膜的介电性。与空白 PVA 膜相比, 掺杂 1% MMT 的 MMT@PVA 复合膜的介电常数从 2.3 增加到 3.1, 增加了 35%。这说明 MMT 的掺杂可以改善 PVA 膜的介电性, 从而增加 PVA 膜在摩擦起电过程中产生的电荷总量, 进而提升摩擦起电性能。

3) MMT 的掺杂可以有效降低 PVA 膜的电荷耗

散率。通过测试空白 PVA 膜和 MMT@PVA 复合膜的摩擦电荷耗散曲线发现, 掺杂 1% 的 MMT 后, PVA 膜的表面电荷耗散率 (曲线斜率) 降低了 43%。说明 MMT 的掺杂降低了摩擦电荷的耗散速率, 提升了摩擦电荷的存储能力。

4) MMT 的掺杂同时增加了 PVA 膜的摩擦起电能力和电荷储存能力, 两者的共同作用使得 MMT@PVA 复合膜基 TENG 的电输出增加。

参考文献:

- [1] FAN Feng-ru, TIAN Zhong-qun, WANG Zhong-lin. Flexible Triboelectric Generator[J]. Nano Energy, 2012, 1(2): 328-334.
- [2] 杨月茹, 崔翔宇, 夏鑫, 等. 纺织基摩擦纳米发电机的研究进展[J]. 棉纺织技术, 2021, 49(3): 77-84.

YANG Yue-ru, CUI Xiang-yu, XIA Xin, et al. Research

- Progress of Textile-Based Friction Nano Generator[J]. Cotton Textile Technology, 2021, 49(3): 77-84.
- [3] CHEN Shu-wen, GAO Cai-zhen, TANG Wei, et al. Self-Powered Cleaning of Air Pollution by Wind Driven Triboelectric Nanogenerator[J]. Nano Energy, 2015, 14: 217-225.
- [4] RYU H, LEE J H, KIM T Y, et al. High-Performance Triboelectric Nanogenerators Based on Solid Polymer Electrolytes with Asymmetric Pairing of Ions[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(17): 1700289.
- [5] 肖渊, 刘进超, 吕晓来, 等. CNT/PDMS 介电层微结构成型及摩擦纳米发电机制备[J]. 机械工程学报, 2021, 57(15): 177-185.
XIAO Yuan, LIU Jin-chao, LÜ Xiao-lai, et al. Preparation of Triboelectric Nanogenerators with CNT-Containing and Micro-Structure PDMS Composite Films[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2021, 57(15): 177-185.
- [6] 张宁, 何剑, 丑修建. PDMS 基摩擦纳米发电机膜内掺杂[J]. 微纳电子技术, 2021, 58(4): 309-315.
ZHANG Ning, HE Jian, CHOU Xiu-jian. Intramembrane Doping of PDMS-Based Triboelectric Nanogenerator[J]. Micronanoelectronic Technology, 2021, 58(4): 309-315.
- [7] ZOU H, ZHANG Y, GUO L, et al. Quantifying the Triboelectric Series[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1427.
- [8] LIU Y, LIU W, WANG Z, et al. Quantifying Contact Status and the Air-Breakdown Model of Charge-Excitation Triboelectric Nanogenerators to Maximize Charge Density[J]. Nature Communications, 2020, 11: 1599.
- [9] KIM S, GUPTA M K, LEE K Y, et al. Transparent Flexible Graphene Triboelectric Nanogenerators[J]. Advanced Materials, 2014, 26(23): 3918-3925.
- [10] 王肃, 何旭, 李庆业, 等. 基于聚硼硅氧烷/碳纳米管复合材料的柔性摩擦纳米发电机的构建及在自供电系统中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(11): 152-158.
WANG Su, HE Xu, LI Qing-ye, et al. Fabrication of the Flexible Triboelectric Nanogenerator Based on Polyborosiloxane/Carbon Nanotube Composites for Self-Powered Electronic Systems[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(11): 152-158.
- [11] LEE Y, CHA S H, KIM Y W, et al. Transparent and Attachable Ionic Communicators Based on Self-Cleanable Triboelectric Nanogenerators[J]. Nature Communications, 2018, 9: 1804.
- [12] 武世豪, 李程龙, 李刚, 等. 纸基摩擦纳米发电机的制备与性能[J]. 中国造纸, 2021, 40(2): 86-98.
WU Shi-hao, LI Cheng-long, LI Gang, et al. Fabrication and Performance of Paper-Based Triboelectric Nanogenerators[J]. China Pulp & Paper, 2021, 40(2): 86-98.
- [13] 李朝霞, 刘玉鹏, 梁军, 等. 轻金属表面微纳制造与功能防护[J]. 表面技术, 2019, 48(8): 98-112.
LI Zhao-xia, LIU Yu-peng, LIANG Jun, et al. Micro-Nano Manufacturing and Functional Protection of Light Metal Surfaces[J]. Surface Technology, 2019, 48(8): 98-112.
- [14] KIM W G, KIM D W, TCHO I W, et al. Triboelectric Nanogenerator: Structure, Mechanism, and Applications[J]. ACS Nano, 2021, 15(1): 258-287.
- [15] ZOU Yong-jiu, XU Jing, CHEN K, et al. Advances in Nanostructures for High-Performance Triboelectric Nanogenerators[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(3): 2000916.
- [16] PAN Shuai-hang, ZHANG Zhi-nan. Fundamental Theories and Basic Principles of Triboelectric Effect: A Review[J]. Friction, 2019, 7(1): 2-17.
- [17] XU Cheng, ZI Yun-long, WANG A C, et al. On the Electron-Transfer Mechanism in the Contact-Electrification Effect[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 2018, 30(15): e1706790.
- [18] 韩昌报, 王嫚琪, 黄建华, 等. 摩擦纳米发电技术研究进展及其潜在应用[J]. 北京工业大学学报, 2020, 46(10): 1103-1127.
HAN Chang-bao, WANG Man-qi, HUANG Jian-hua, et al. Research Progress of Triboelectric Generator and Its Potential Application[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2020, 46(10): 1103-1127.
- [19] RATHORE S, SHARMA S, SWAIN B P, et al. A Critical Review on Triboelectric Nanogenerator[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 377(1): 12186.
- [20] 林金堂, 丘志榕, 王嘉鑫, 等. 湿度对铜-聚氯乙烯基摩擦纳米发电机输出性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2020, 40(10): 919-925.
LIN Jin-tang, QIU Zhi-rong, WANG Jia-xin, et al. Effect of Humidity on Output Performance of Triboelectric Nanogenerator: An Experimental Study[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2020, 40(10): 919-925.
- [21] WANG Nan-nan, ZHENG You-bin, FENG Yan-ge, et al. Biofilm Material Based Triboelectric Nanogenerator with High Output Performance in 95% Humidity Environment[J]. Nano Energy, 2020, 77: 105088.
- [22] WANG Nan-nan, FENG Yan-ge, ZHENG You-bin, et al. New Hydrogen Bonding Enhanced Polyvinyl Alcohol Based Self-Charged Medical Mask with Superior Charge Retention and Moisture Resistance Performances[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(14): 2009172.
- [23] YI Zhi-ying, LIU Di, ZHOU Ling-lin, et al. Enhancing Output Performance of Direct-Current Triboelectric Nanogenerator under Controlled Atmosphere[J]. Nano Energy, 2021, 84: 105864.
- [24] ZHANG Ren-yun, OLIN H. Material Choices for Triboelectric Nanogenerators: A Critical Review[J]. EcoMat, 2020, 2(4): e12062.
- [25] XIONG Jia-qing, THANGAVEL G, WANG Jiang-xin, et al. Self-Healable Sticky Porous Elastomer for Gas-Solid Interacted Power Generation[J]. Science Advances, 2020, 6(29): eabb4246.
- [26] YANG Yun-yun, ZHAO Yu-sen, LIU Jun, et al. Flexible and Transparent High-Dielectric-Constant Polymer Films Based on Molecular Ferroelectric-Modified Poly(Vinyl Alcohol)[J]. ACS Materials Letters, 2020, 2(5): 453-460.
- [27] LIU Yang, ZHANG Cheng, HUANG Ben-yuan, et al. Skin-Core Structured Fluorinated MWCNTs: A Nanofiller towards a Broadband Dielectric Material with a High Dielectric Constant and Low Dielectric Loss[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(9): 2370-2378.