物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

钛酸钡介电调控提升纸基摩擦纳米发电机输出性能

梁帅博 袁涛 邱扬 张震 妙亚宁 韩竞峰 刘秀童 姚春丽

Barium titanate dielectric regulation improved output performance of paper-based triboelectric nanogenerator

Liang Shuai-Bo Yuan Tao Qiu Yang Zhang Zhen Miao Ya-Ning Han Jing-Feng Liu Xiu-Tong Yao Chun-Li

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 077701 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212022
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20212022
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于摩擦纳米发电机的可穿戴能源器件
Triboelectric nanogenerator based wearable energy harvesting devices
物理学报. 2020, 69(17): 170202 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200867

收集振动能的摩擦纳米发电机设计与输出性能
Design and output performance of vibration energy harvesting triboelectric nanogenerator
物理学报. 2019, 68(19): 190201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190806

基于变化静电场的非接触式摩擦纳米发电机设计与研究
Design and research of non-contact triboelectric nanogenerator based on changing electrostatic field
物理学报. 2020, 69(23): 230201 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201052

钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的界面改性与储能性能
Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/ polyvinylidene fluoride composite
物理学报. 2020, 69(21): 217702 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201031

多孔钛酸钡陶瓷制备及其增强的压电灵敏性
Preparation of porous barium titanate ceramics and enhancement of piezoelectric sensitivity
物理学报. 2019, 68(5): 057701 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181790

基于压电纳米发电机的柔性传感与能量存储器件
Flexible sensor and energy storage device based on piezoelectric nanogenerator
物理学报. 2020, 69(17): 170701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200784

钛酸钡介电调控提升纸基摩擦纳米发电机输出性能*

梁帅博 袁涛 邱扬 张震 妙亚宁 韩竞峰 刘秀童 姚春丽†

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

(2021 年 10 月 31 日收到; 2021 年 11 月 18 日收到修改稿)

摩擦纳米发电机作为一种能够将机械能转换为电能的新型能源转换装置, 自发明以来便引起了广泛关注, 然而其环保性能由于原料来源多为合成高分子材料而受到制约. 采用绿色环保的纤维素材料制备摩擦纳米发电机是解决上述问题的重要方式之一. 本研究以竹纤维素和钛酸钡 ($BaTiO_3$) 为原料, 结合湿法造纸和掺杂改性制备了纤维素/钛酸钡复合纸, 并将其作为正极摩擦层构建了纸基摩擦纳米发电机 (cellulose/barium titanate-triboelectric nanogenerator, C/BT-TENG). 结果表明, $BaTiO_3$ 的加入显著提升了复合纸的相对介电常数, C/BT-TENG 的输出性能随着 $BaTiO_3$ 掺杂量增加而提升, 在 4% 掺杂量时, C/BT-TENG 的开路电压和短路电流达到最大值 118.5 V 和 13.51 μA, 相比纯纤维素纸作为正极摩擦层时, 分别提升了 51.3% 和 41.2%. 通过模型法分析了介电调控提升 C/BT-TENG 输出性能的机理. 此外, C/BT-TENG 具有良好的输出性能和工作稳定性, 在负载电阻为 5 MΩ 时, 其获得最大输出功率密度 0.36 W/m², 表现出良好的应用前景.

关键词: 钛酸钡, 纤维素纸, 摩擦纳米发电机, 能源收集

PACS: 77.84.–s, 82.45.Mp, 84.30.Jc, 84.60.–h **DOI:** 10.7498/aps.71.20212022

1 引 言

近年来, 化石能源枯竭带来的能源危机和化石能源使用带来的环境危机迫使人们寻找新的能源供应方案[1,2]. 机械能作为一种广泛存在于环境中的能量形式, 其转化和利用一直是新能源领域的热点问题[3,4]. 摩擦纳米发电机是一种基于摩擦起电和静电感应的耦合效应, 能够将机械能转换为电能的新型能源转换装置, 它的发现为机械能的开发和利用提供了新的思路, 自发明以来便受到了广泛关注[5–9].

从结构上看, 摩擦纳米发电机主要包含支撑基底、摩擦层和电极三个组成部分. 对于最常见的垂直接触分离式摩擦纳米发电机来讲, 其摩擦层又可以分为正极摩擦层和负极摩擦层[10]. 失电子能力 (供电子能力) 是选择正极摩擦材料最重要的指标之一, 失电子能力越强, 材料在与其他物质接触 (摩擦) 过程中越容易失去电子而显示摩擦正电性[11,12]. 当前, 摩擦纳米发电机中采用的正极摩擦层主要来自合成高分子材料, 例如, 聚酰胺 (尼龙, PA)、聚己内酯 (PCL)、聚甲醛 (POM)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 等[13–16]. 由于这些材料的不可再生性和不可降解性, 摩擦纳米发电机的环保性能受到一定程度的制约, 解决这个问题最直接的方式便是采用环境友好性的材料对其进行替代.

纤维素作为地球上含量最丰富的天然高分子材料, 得益于其来源广、价格低、生物相容性好、可降解性以及易化学改性等优点, 在绿色电子制备

* 十三五国家重点研发计划 (批准号: 2017YFD0600804)、国家自然科学基金 (批准号: 31470605) 和国家林业局 948 项目 (批准号: 20140436) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chunliyao2006@163.com

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

等领域, 被视为取代合成高分子的环境友好型原料[17−20]. 纤维素含有丰富的羟基, 其中的氧原子是优良的电子供体, 摩擦静电序列表也表明纤维素具有较明显的摩擦正电性, 理论上适合作为摩擦纳米发电机的正极摩擦层材料[21,22]. 基于此, 一些学者开始将纤维素材料用作摩擦纳米发电机的正极摩擦层. 然而, 天然纤维素的表面电荷密度相对较低, 一定程度上限制了摩擦纳米发电机的输出性能. 通常, 摩擦层表面电荷密度的提升可以通过构建表面微纳结构、表面化学改性、掺杂改性等手段来实现[23−25]. 其中掺杂改性是相对简单的一种方式, 通过将金属颗粒、碳纳米管、无机纳米颗粒等功能填料掺杂进摩擦层基质来提升其电荷吸引或电荷捕获能力, 进而提高表面电荷密度, 实现摩擦纳米发电机输出性能的提升[26−28]. 对于纤维素, 则可以通过掺杂改性提高其介电性能, 进而增加比电容并抑制其表面电荷耗散率, 以实现表面电荷密度的提升[19,29].

钛酸钡 ($BaTiO_3$) 是一种具有高介电常数、低介电损耗、优异的绝缘性和压电性等特点的无机化合物材料, 被广泛应用在电子陶瓷、电容器、热敏电阻等工业方面[30,31]. 最近, 有研究发现, 在 PDMS, PVDF 等摩擦层材料中掺杂钛酸钡颗粒后, 它们的介电常数显著增强, 从而使摩擦纳米发电机的输出性能得到了明显提升, 显示出钛酸钡在调控摩擦层介电性能方面的独特能力[32−35]. 理论上, 通过掺杂钛酸钡也可以提升纤维素纸的介电性能, 进而增强纤维素纸基摩擦纳米发电机输出性能. 然而, 目前还鲜有这方面的报道.

本研究采用竹纤维素纤维为原料, 以纳米钛酸钡颗粒 ($BaTiO_3$) 为介电调控添加剂, 采用湿法造纸工艺制备了纤维素/$BaTiO_3$ 复合纸 (C/BT). 以 C/BT 复合纸为正极摩擦层, 聚四氟乙烯 (PTFE) 薄膜为负极摩擦层, 铜箔为电极, 构建了纤维素/$BaTiO_3$ 复合纸基摩擦纳米发电机 (cellulose/barium titanate-triboelectric nanogenerator, C/BT-TENG). 系统研究了 $BaTiO_3$ 含量、外力大小等因素对 C/BT-TENG 输出性能的影响, 探究了 $BaTiO_3$ 对 C/BT-TENG 输出性能的调控机理, 并阐述了 C/BT-TENG 的工作原理.

2 实 验

2.1 C/BT 复合纸的制备

将竹浆板 (四川永丰纸业) 撕成 25 mm×25 mm 左右的碎片, 在去离子水中浸泡 12 h, 之后使用瓦利打浆机 (中国制浆造纸研究院, S001B) 打浆至 40°SR 左右, 得到竹纤维浆料, 具体操作规范依据 GB/T 24325; 将适量的聚丙烯酰胺溶解在去离子水中制备浓度为 1.5% 的聚丙烯酰胺溶液, 以该溶液作为分散剂和增强剂, 加入适量的纳米 $BaTiO_3$ 颗粒, 之后利用超声波处理器进行超声分散直至形成均匀的悬浮液. 参照 GB/T 24326-2009 抄造定量为 60 gm^{-2} 的手抄片, 具体步骤如下: 将浆料浓度稀释至 0.5%, 往贮浆器注入约 4 L 自来水, 然后加入绝干质量为 1.88 g 的稀释浆料, 接着加入所需体积的 $BaTiO_3$ 悬浮液 ($BaTiO_3$ 占绝干浆质量比分别为 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%), 注入更多的自来水, 使总体积达到 7 L, 搅拌均匀后打开真空泵进行脱水和抽滤, 随后对湿纸页进行转移和干燥.

2.2 C/BT-TENG 的制备

将 A4 打印纸 (得力集团) 裁剪为 8 cm × 3 cm 的长方形作为 C/BT-TENG 的支撑基底; 将 C/BT 复合纸和 PTFE 薄膜均裁剪为 3 cm × 3 cm 的正方形, 分别作为 C/BT-TENG 的正极摩擦层和负极摩擦层; 将导电铜胶带同样裁剪为 3 cm × 3 cm 的正方形并贴在摩擦层的顶部, 作为 C/BT-TENG 的电极. 通过双面胶将两个摩擦层贴有铜箔的一侧分别固定在支撑基底两端, 然后将打印纸对折使正负极摩擦层面对面, 得到 C/BT-TENG.

2.3 测试与表征

使用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi-SU8010) 对 C/BT 复合纸、PTFE 的微观形貌进行表征. 使用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, PerkinElmer-Frontier) 的 ATR 模式对样品的化学结构进行表征. 使用 X 射线能谱仪 (EDS, Bruker-Quantax) 对 C/BT 复合纸表面元素分布进行分析. 使用高分辨率介电阻抗分析仪 (Novocontrol-Concept 80) 对 C/BT 复合纸的相对介电常数和介质损耗因数进行表征, 测试在室温下进行, 频率变化范围设定为 10^2—10^6 Hz. 使用可调线性马达对 C/BT-TENG 施加垂直往返的压力, 常规测试时压力大小和频率分别设定为 8 N 和 10 Hz, C/BT-TENG 的开路电压和短路电流分别用示波器 (普源精电, DS1102E) 和电化学工作站 (CHI-660E) 进行检测[36,37].

3 结果与讨论

3.1 C/BT-TENG 的制备与基本表征

图 1(a) 展示了竹材的多级结构, 竹纤维细胞壁由微纤丝组成, 微纤丝由尺寸更小的原纤丝构成, 原纤丝由纤维素大分子链构成, 纤维素大分子则是由 D-葡萄糖单元通过 β-1-4 糖苷键连接而成. 图 1(b) 为 C/BT 复合纸的制备流程图. 纤维悬浮液和 $BaTiO_3$ 分散液依次加入纸张成型器的贮浆器中, 充分搅拌后进行脱水和抽滤得到湿纸页, 湿纸页经真空加压干燥后得到 C/BT 复合纸. 为了研究 $BaTiO_3$ 含量对 C/BT-TENG 性能的影响, 制备了 $BaTiO_3$ 含量为 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5% 的 C/BT 复合纸, 分别标记为 C/BT-0.5, C/BT-1, C/BT-2, C/BT-3, C/BT-4, C/BT-5. 图 1(c) 展示了 C/BT-TENG 的结构: 对折的打印纸作为支撑基底, C/BT 复合纸和 PTFE 薄膜分别作为正极摩擦层和负极摩擦层, 导电铜胶带作为电极, 两个摩擦层面对面对称固定在上下基底上.

图 2(a) 提供了 C/BT-4 的 SEM 微观形貌图. 如图 2 所示, 复合纸表面相对平整, 纤维轮廓清晰

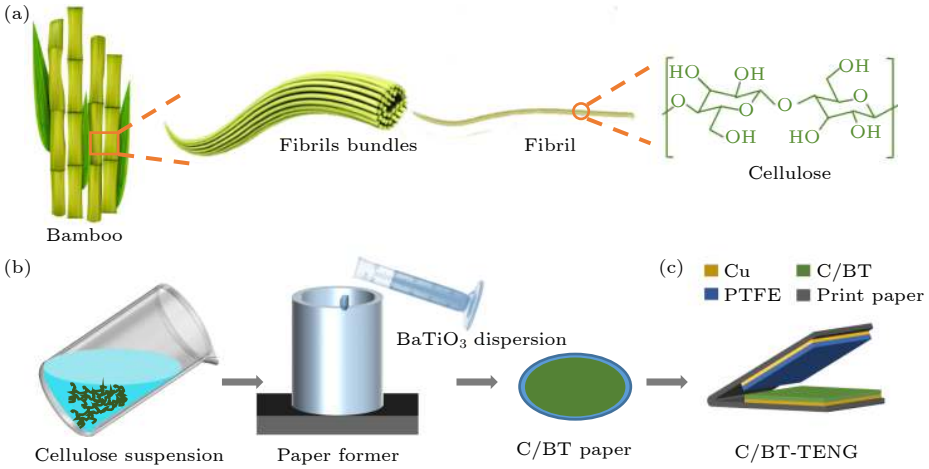

图 1 (a) 竹材多级结构示意图; (b) C/BT 复合纸制备流程示意图; (c) C/BT-TENG 结构示意图

Fig. 1. (a) Diagram of hierarchical structure of bamboo; (b) schematic illustration of the preparation of C/BT composite paper; (c) structure diagram of C/BT-TENG.

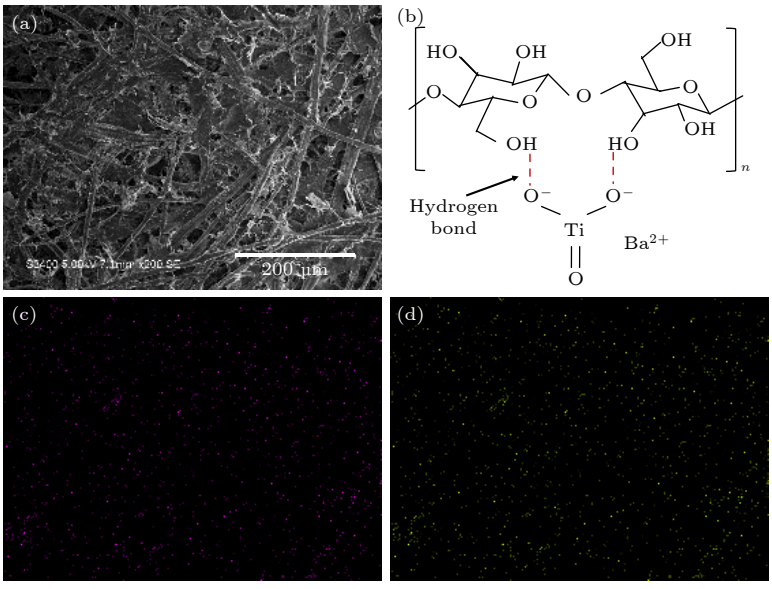

图 2 (a) C/BT-4 复合纸表面 SEM 图; (b) $BaTiO_3$ 与纤维之间的氢键示意图; C/BT-4 复合纸表面 (c) Ti 元素和 (d) Ba 元素的 EDS 能谱图

Fig. 2. (a) The surface SEM image of C/BT-4 composite paper; (b) diagram of hydrogen bond between $BaTiO_3$ and fiber; EDS spectrum of (c) Ti and (d) Ba on C/BT-4 composite paper surface.

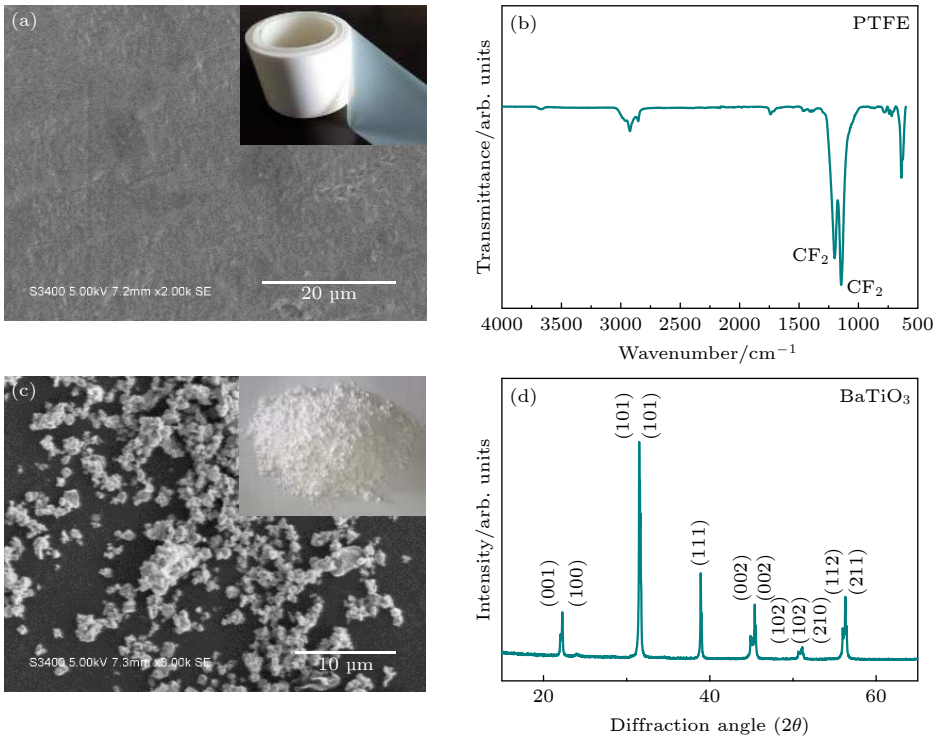

图 3 (a) PTFE 表面 SEM 图 (右上角插图为其光学照片); (b) PTFE 的红外光谱图; (c) $BaTiO_3$ 颗粒的 SEM 图 (右上角插图为其光学照片); (d) $BaTiO_3$ 的 X 射线衍射图

Fig. 3. (a) The surface SEM image of PTFE (The illustration in the upper right corner is its optical photo); (b) the infrared spectrogram of PTFE; (c) the SEM image of $BaTiO_3$ particles (The illustration in the upper right corner is its optical photo); (d) X-ray diffraction pattern of $BaTiO_3$.

可见, 彼此之间呈无序交织状态并留有一些孔洞和间隙, 该微观结构与完全光滑的表面相比更利于摩擦层之间充分接触. 根据化学结构可知, 每个 $BaTiO_3$ 分子含有 3 个氧原子, 可作为氢键受体, 纤维素则含有大量的羟基, 羟基可作为氢键供体, 因此二者之间可以形成氢键结合 (图 2(b)). 图 2(c) 和 2(d) 为 C/BT-4 表面 Ti 元素和 Ba 元素的 EDS 能谱图, 表明 $BaTiO_3$ 颗粒在 C/BT 复合纸表面具有相对均一的分布.

图 3(a) 和 3(b) 分别为 PTFE 薄膜的 SEM 微观形貌图 (插图为其光学照片) 和红外谱图. PTFE 薄膜呈现出一定的透明度, 表面平整且光滑, 红外谱图中 1210 和 1151 cm^{-1} 特征峰分别归属于 CF_2 的不对称伸缩振动和 CF_2 的对称伸缩振动 [38]. 图 3(c) 和 3(d) 为 $BaTiO_3$ 颗粒的 SEM 微观形貌 (插图为其光学照片) 和其 X 射线衍射图. $BaTiO_3$ 颗粒呈现白色粉末状, 在电镜下显示出不规则的块状, 根据 X 射线衍射谱图可以判断其为四方相晶体结构 [39].

图 4 展示了不同 $BaTiO_3$ 掺杂量 C/BT 复合纸的拉伸应力-应变曲线. 由图可知, 随着 $BaTiO_3$ 掺杂量的增加, C/BT 复合纸的拉伸强度呈逐渐下降趋势, 但韧性有所增加, 这是因为纤维素纸的强度主要来自纤维之间的紧密结合, $BaTiO_3$ 颗粒附着在纤维上之后会影响纤维之间的结合. 但整体来看, C/BT 复合纸强度下降幅度不大, 在 $BaTiO_3$ 掺杂量为 5% 时, 依然高达 51 MPa, 说明其具有良好的机械性能.

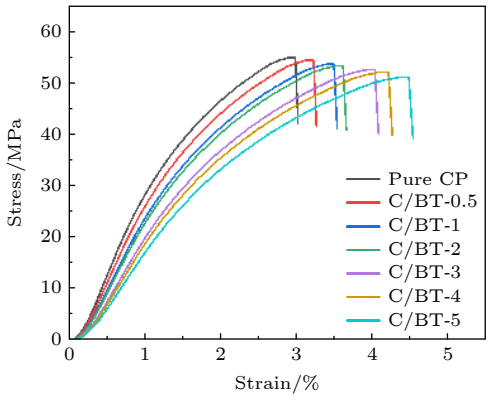

图 4 不同 $BaTiO_3$ 含量 C/BT 复合纸的应力-应变曲线

Fig. 4. Tensile stress-strain curves of C/BT composite paper with different $BaTiO_3$ content.

3.2 $BaTiO_3$ 掺杂量对 TENG 输出性能的影响

图 5(a) 和 5(b) 分别记录了不同 $BaTiO_3$ 掺杂量时 C/BT-TENG 的开路电压和短路电流. 当掺杂量为 0 时, 即纯纤维素纸的情况下, C/BT-TENG 的开路电压和短路电流分别为 78.3 V 和 9.57 μA. 随着 $BaTiO_3$ 掺杂量的增加, C/BT-TENG 的开路电压和短路电流呈现出相同的变化趋势, 均为先增加再减小, 在掺杂量为 4% 时, 开路电压和短路电流均达到最大值, 分别为 118.5 V 和 13.51 μA, 与纯纤维素纸相比, 分别提升约 51.3% 和 41.2%. 然而, 当掺杂量进一步增加至 5% 时, 开路电压和短路电流均出现小幅度下降, 分别下降为 110.2 V 和 12.74 μA. C/BT-TENG 输出性能提升的原因可能是: $BaTiO_3$ 是一种强介电化合物材料, 具有高介电常数和低介电损耗, 当纤维素纸中掺杂了 $BaTiO_3$ 颗粒后, C/BT 复合纸的介电常数也随之提高, 同时表面电荷的耗散率降低, 导致其贮存静电荷的能力增强, 表面电荷密度随之增加, 进而有利于 TENG 输出性能的提升[35].

通过介电阻抗分析仪对纯纤维素纸和 C/BT 复合纸的介电性能进行分析以验证上面的假设, 图 5(c) 和 5(d) 分别记录了纯纤维素纸和 C/BT 复合纸在 10^2—10^6 Hz 的相对介电常数和介电损耗角正切值. 由图 5(c) 可知, C/BT 复合纸的相对介电常数随着 $BaTiO_3$ 掺杂量的增加而增加, 在掺杂量为 5% 时, C/BT 复合纸的相对介电常数约为 4.6, 比纯纤维素纸提升了约 63.6%. 值得注意的是, 虽然掺杂量为 5% 时相对介电常数最大, 但与掺杂量为 4% 时相比, 仅有略微提高. 这可能是因为, 当掺杂量达到 4% 时已经接近了掺杂饱和值, 之后继续加入 $BaTiO_3$, 由于缺少结合位点, 一来不能很好地与纤维结合而保留在 C/BT 复合纸内, 二则可能引起局部团聚, 影响了整体分散的均匀性, 最终导致相对介电常数提高不明显. 另一方面, 从图 5(d) 可以看出, $BaTiO_3$ 的加入对纤维素纸的介电损耗影响不明显, 样品的介电损耗程度均保持在极低的水平, 在 10^4 Hz 左右, 介电损耗角正切值约为 0.03.

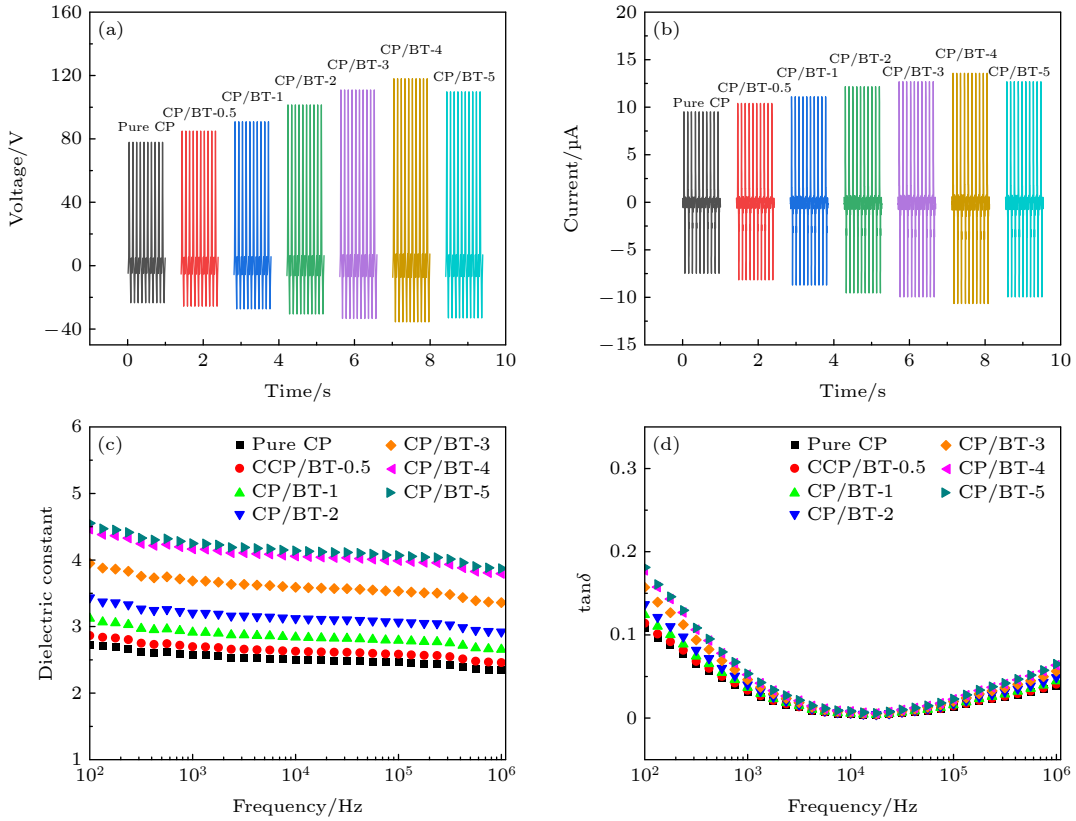

图 5 不同 $BaTiO_3$ 含量 C/BT 复合纸作为正极摩擦层的 C/BT-TENG 的 (a) 开路电压和 (b) 短路电流; 不同 $BaTiO_3$ 含量 C/BT 复合纸的 (c) 相对介电常数和 (d) 介电损耗角正切随频率的变化情况

Fig. 5. (a) Open circuit voltage and (b) short circuit current of C/BT-TENG with C/BT composite paper with different $BaTiO_3$ content as the positive friction layer; frequency dependence of (c) dielectric constant and (d) dielectric loss tangent of C/BT composite paper with different $BaTiO_3$ content.

为了验证上面关于 $BaTiO_3$ 掺杂量为 5% 时相对介电常数增加不明显的假设, 采用扫描电子显微镜和能谱仪对 C/BT-5 复合纸的表面微观形貌和表面元素分布进行了分析, 结果分别展示在图 6(a), 6(b) 和图 6(c), 6(d) 中. 从图 6(a) 和 6(b) 可以看出, $BaTiO_3$ 颗粒在复合纸局部表面产生了团聚, 团聚在一块的 $BaTiO_3$ 颗粒凸出在复合纸表面, 这在一定程度上不利于摩擦层之间的充分接触, 进而减少了摩擦电荷的产生. 同样, 图 6(c) 和 6(d) 所展示的 Ti 元素和 Ba 元素的 EDS 能谱图也表明 Ti 元素和 Ba 元素在局部含量较高, 分布均匀性较差. 因此, 当 $BaTiO_3$ 掺杂量从 4% 增加至 5% 时, C/BT-TENG 输出性能下降的原因可以解释为: 5% 的掺杂量已经接近或超过了 $BaTiO_3$ 的饱和掺杂量, $BaTiO_3$ 颗粒产生团聚, 分布均一性降低, 并会在局部形成大颗粒凸出复合纸表面, 这些因素影响了摩擦层之间的接触和摩擦电荷的产生.

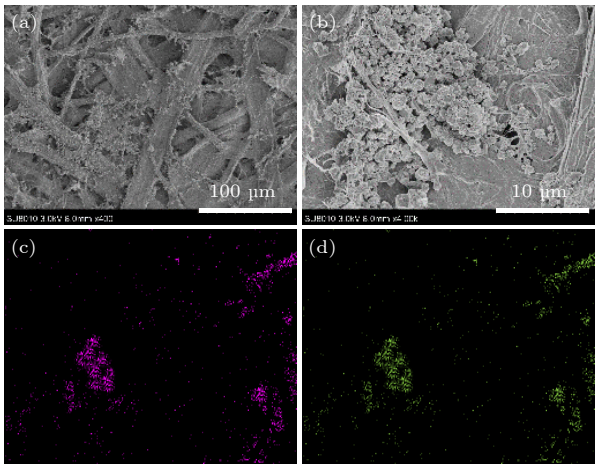

图 6 (a) 400 倍和 (b) 4000 倍下 C/BT-5 复合纸表面 SEM 图; C/BT-5 复合纸表面 (c) Ti 元素和 (d) Ba 元素的 EDS 能谱图

Fig. 6. The surface SEM image of (a) low and (b) high magnification showing the C/BT-5 composite paper surface; EDS spectrum of (c) Ti and (d) Ba on C/BT-5 composite paper surface.

3.3 $BaTiO_3$ 对 C/BT-TENG 输出性能的影响机理分析

为了进一步理解 $BaTiO_3$ 掺杂对 C/BT-TENG 输出性能的影响机理, 采用模型法对其进行分析, 图 7(a) 为其等效电路模型. 从结构上看, C/BT-TENG 具有类似平行板电容器的结构, 根据摩擦静电荷和感应电荷在摩擦层和电极上的分布情况, 可以将 C/BT-TENG 简化为三个串联起来的电容器 (图 7(b)).

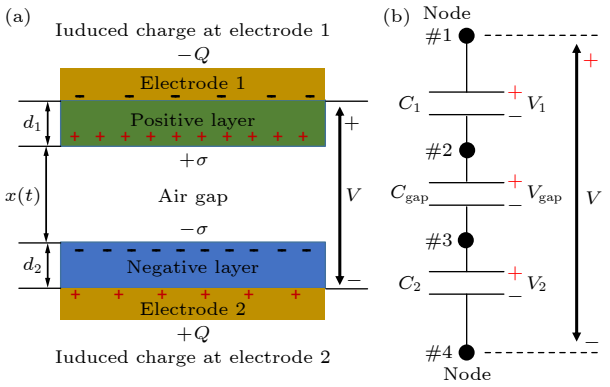

图 7 C/BT-TENG 的等效电路模型

Fig. 7. Schematic diagram and an equivalent circuit model of the C/BT-TENG.

根据图示模型, 两个电极之间的电压可以通过下面公式进行定义 [40,41]:

$$V = -Q\left(\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_{\rm gap}}+\frac{1}{C_2}\right)+V_{\rm OC}$$
$$= \frac{\sigma x(t)}{\varepsilon_0}-\frac{Q}{S\varepsilon_0}\left(\frac{d_1}{\varepsilon_{\rm r1}}+\frac{d_2}{\varepsilon_{\rm r2}}+x(t)\right), \quad (1)$$

式中, Q 为两个电极之间的转移电荷量; C_1, $C_{\rm gap}$ 和 C_2 分别为正极摩擦层的电容、空气间隔的电容和负极摩擦层的电容; $V_{\rm OC}$ 为开路电压; σ 为摩擦层表面电荷密度; $x(t)$ 为两个摩擦层之间的距离; S 为有效接触面积; ε_0 为真空介电常数; d_1 和 d_2 分别表示正极摩擦层和负极摩擦层的厚度, $\varepsilon_{\rm r1}$ 和 $\varepsilon_{\rm r2}$ 分别表示正极摩擦层和负极摩擦层的相对介电常数.

从 (1) 式可以看出, 摩擦层表面的电荷密度 σ, 电极上的转移电荷量 Q 和摩擦层的相对介电常数 ($\varepsilon_{\rm r1}$ 和 $\varepsilon_{\rm r2}$) 是影响输出电压的关键因素, 增大 σ 和 $\varepsilon_{\rm r}$ 均有利于输出电压的提高. 同时, 正如前面所介绍的, 摩擦层相对介电常数的增加有利于提升其电荷捕获能力和储存能力, 也就是说, 一定程度上会使 σ 增大. 另一方面, 在短路状态下, 可以通过以下公式对电极上的转移电荷密度 σ_1 和短路电流 $I_{\rm SC}$ 进行定义:

$$\sigma_1 = \frac{\sigma x(t)}{\dfrac{d_1}{\varepsilon_{\rm r1}}+\dfrac{d_2}{\varepsilon_{\rm r2}}+x(t)}, \quad (2)$$

$$I_{\rm SC} = \frac{{\rm d}Q_{\rm SC}}{{\rm d}t}. \quad (3)$$

从 (2) 式可以看出, 电极上的转移电荷密度与摩擦层电荷密度和摩擦层的相对介电常数密切相关, 增大 σ 和 ε_r 均有利于 σ_1 的提升, σ_1 越大则表明转移电荷数量 Q_{SC} 越大, 根据 (3) 式, 单位时间内转移电荷数量越多则短路电流 I_{SC} 越大.

通过以上分析可知, 摩擦层相对介电常数的增加能够显著提升 TENG 的输出性能.

3.4 C/BT-TENG 的输出性能

图 8(a) 和 8(b) 分别展示了 C/BT-TENG 的开路电压和短路电流随外力大小的变化情况. 从图中可以看出, 外力大小对 C/BT-TENG 的输出性能有明显的影响, 在外力频率保持在 10 Hz 的情况下, 随着外力大小的增加, C/BT-TENG 的开路电压和短路电流均呈现先增加后保持稳定的变化趋势. 在 2 N 至 10 N 范围内, 开路电压和短路电流随着外力的增大呈现出近似线性增长趋势, 开路电压从 65.6 V 增加到 125.8 V, 短路电流从 7.91 μA 增加到 14.39 μA, 分别提升了 91.8% 和 81.9%. 然而, 当外力继续增加时, C/BT-TENG 的开路电压和短路电流均不再随之提升. 以上变化可归因于: 外力是两个摩擦层接触的驱动力, 外力越大则摩擦层相互接触越充分, 产生的摩擦静电荷也越多, 摩擦层表面的电荷密度越大, C/BT-TENG 的输出性能也越好; 但当压力增加到 10 N 左右时, 两个摩擦层充分接触, 即有效接触面积达到最大, 继续增加压力并不会提升有效接触面积, 因此 C/BT-TENG 的输出性能在外力超过 10 N 后保持不变.

进一步对 C/BT-TENG 的开路电压与外力大小数据进行线性拟合, 可以得出在 2—10 N, C/BT-TENG 开路电压对外力的灵敏度为 7.855 VN^{-1} (图 8(c)). 由于 C/BT-TENG 电信号的产生由外界压力直接触发, 工作时不需要提供额外的电源, 因此其具有作为自供能传感器的潜质, 在压力传感, 机械运动检测等领域具有一定应用前景.

为了验证 C/BT-TENG 的工作稳定性, 对其进行了连续 5000 次的接触-分离循环测试. 如图 8(d)

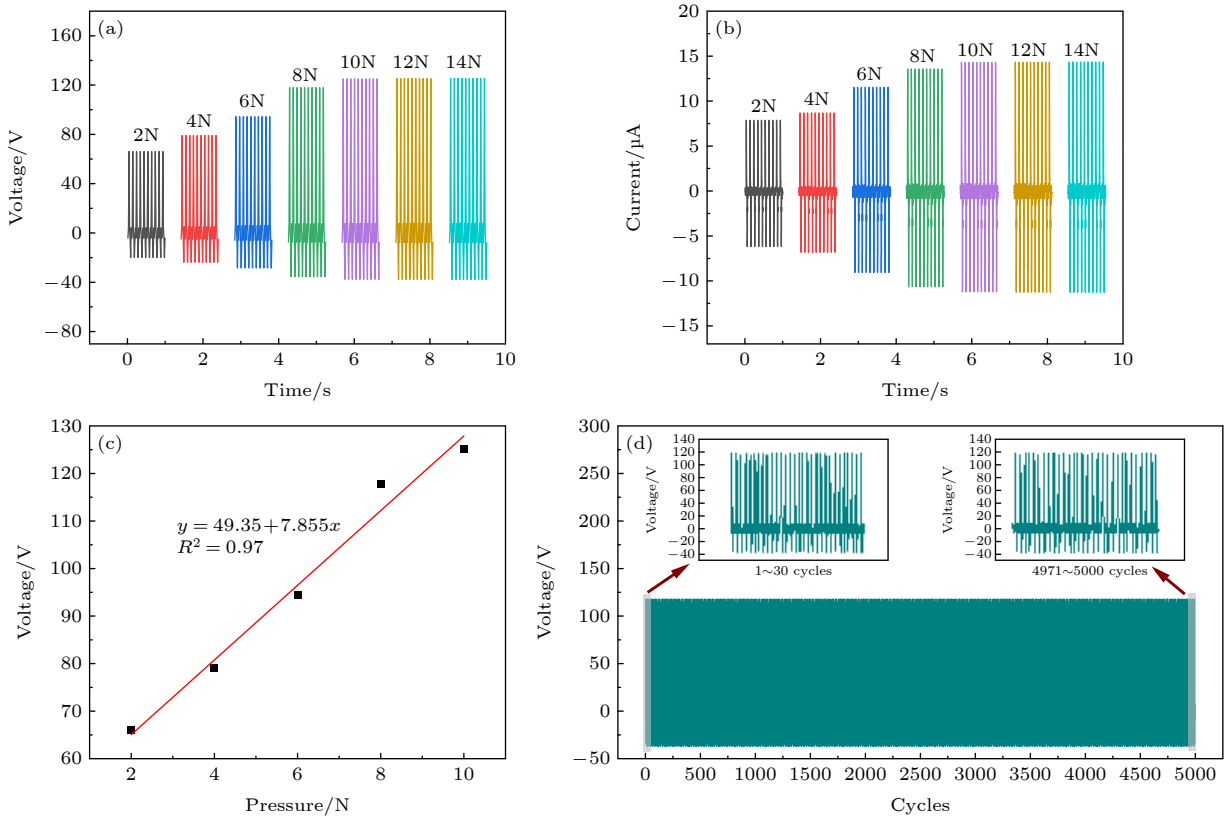

图 8 C/BT-TENG 在不同大小外力下的 (a) 开路电压和 (b) 短路电流; (c) C/BT-TENG 的开路电压与外力大小的线性拟合; (d) C/BT-TENG 在 5000 次连续循环工作过程中的输出电压

Fig. 8. (a) Open circuit voltage and (b) short circuit current of C/BT-TENG under different external forces; (c) linear fit between open circuit voltage of C/BT-TENG and external force; (d) the output voltage of C/BT-TENG during 5000 continuous cycles.

所示, 在整个测试阶段, C/BT-TENG 的输出电压基本未发生明显变化, 信号波形也保持相对一致, 表明该 C/BT-TENG 具有良好的工作稳定性和耐久性, 进一步证明了该器件的实用前景.

在实际应用中, TNEG 的输出功率和工作稳定性是非常重要的指标. 图 9(a) 展示了 C/BT-TENG 的输出电压和输出电流随外部负载的变化规律. 由图可知, 在 10^3—5×10^9 Ω, 输出电压随着外部负载增加而逐渐增加并在 10^9 Ω 后趋于稳定, 输出电流则呈现完全相反的趋势. 根据功率密度计算公式 ((4) 式), 对 C/BT-TENG 的输出功率进行了计算, 结果如图 9(b) 所示:

$$P = U^2/(RS) \tag{4}$$

式中, P 为功率, U 为输出电压, R 为负载电阻, S 为摩擦层面积.

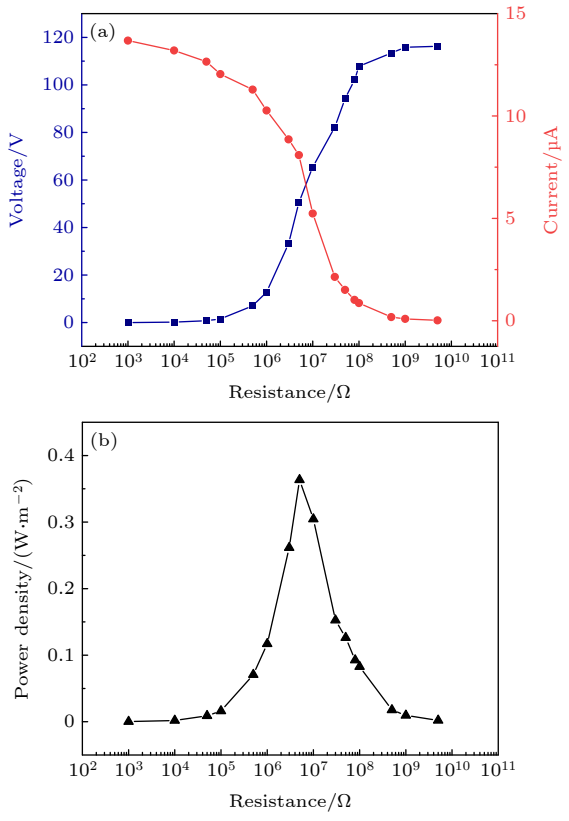

图 9 C/BT-TENG 在不同外接负载电阻下的 (a) 输出电压-电流和 (b) 输出功率

Fig. 9. (a) Output voltage-current and (b) output power of C/BT-TENG with external resistances.

如图 9(b) 所示, C/BT-TENG 的输出功率随着负载电阻的增加呈现先增加后减小的趋势, 在负载电阻为 5 MΩ 时, 获得最大功率密度 0.36 W/m^2. 根据最大功率传输定理, 当负载电阻与 TENG 内阻相匹配时, TENG 获得最大输出功率. 由此可见, C/BT-TENG 的内阻约为 5 MΩ, 巨大的内部阻抗使其适合作为理想的电流源.

3.5 C/BT-TENG 的工作机理

C/BT-TENG 的工作机理可以用摩擦起电效应和静电感应效应的耦合来解释[42]. 如图 10 所示, C/BT 复合纸作为正极摩擦层, PTFE 作为负极摩擦层, 二者之间一次完整的接触分离过程可以划分为 4 个连续的阶段.

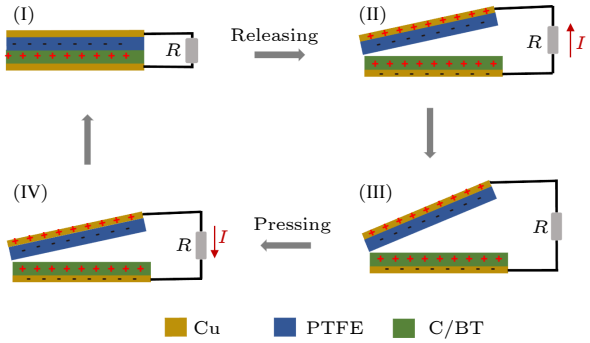

图 10 C/BT-TENG 的工作机理示意图

Fig. 10. The schematic illustration showing the working mechanism of the C/BT-TENG.

在初始阶段 (第一阶段), C/BT 复合纸和 PTFE 在外力的作用下相互接触, 由于 PTFE 具有较强的得电子能力 (电子逸出功高, 电子位于低能态), C/BT 复合纸具有较强的失电子能力 (电子逸出功低, 电子位于高能态), 二者之间发生电子转移, 即 C/BT 复合纸表面的部分电子转移到 PTFE 表面 (电子从高能态转移到低能态), 使 PTFE 表面带负电荷, C/BT 复合纸表面带等量正电荷, 这个过程也就是摩擦起电过程[43–45]; 此时, 由于两个摩擦层紧密重合, 正负电荷相互抵消, 整体对外显示电中性, 外电路没有电流产生. 第二阶段, 随着外力释放, 带相反电荷的 C/BT 复合纸和 PTFE 相互分离, 与此同时, 在两个电极之间产生一个电势差, 在电场力的驱动下, 自由电子从 PTFE 的背部电极流向 C/BT 复合纸的背部电极, 来平衡两个摩擦层之间的电势差; 在此过程中, 外电路产生电流, C/BT 复合纸背部电极产生感应负电荷, PTFE 背部电极产生感应正电荷, 即所谓的静电感应效应. 第三阶段, 当外力完全释放时, C/BT 复合纸和 PTFE 达到充分分离状态, 两个摩擦层上的静电荷分别与各自背部电极中的感应电荷达到静电平衡

状态, 自由电子不再移动, 外电路也不再产生电流. 第四阶段, 随着外力重新施加, C/BT 复合纸和 PTFE 再次靠近, 二者之间的电势差也逐渐减小, 之前用于平衡该电势差的自由电子开始反向流动, 即从 C/BT 复合纸的背部电极流向 PTFE 的背部电极, 外电路产生反向电流.

综上, C/BT-TENG 的两个摩擦层在周期性外力作用下进行循环接触-分离, 基于摩擦起电效应和静电感应效应, 由摩擦静电荷建立的时变电场驱动自由电子在外电路往返流动, 形成交流电输出, 在这个过程中, 机械能被转换成电能.

4 结 论

本研究结合湿法造纸和碳酸钡 ($BaTiO_3$) 掺杂改性成功制备了纤维素/钛酸钡 (C/BT) 复合纸, 并以 C/BT 复合纸为正极摩擦层制备了 C/BT-TENG. 结果表明, C/BT-TENG 的输出性能随着 $BaTiO_3$ 掺杂量的增加而提升, 在 4% 掺杂量时, C/BT-TENG 开路电压和短路电流达到最大值 118.5 V 和 13.51 μA, 相比纯纤维素纸作为正极摩擦层时, 分别提升了 51.3% 和 41.2%. 通过介电分析和理论模型分析进一步揭示了 C/BT-TENG 输出性能提升的原因: 掺杂 $BaTiO_3$ 使 C/BT 复合纸的相对介电常数显著提高, 相对介电常数是影响 C/BT-TENG 输出性能的关键因素, 增加相对介电常数有利于提升 C/BT-TENG 的开路电压和短路电流. 此外, C/BT-TENG 具有良好的输出性能和工作稳定性, 并表现出在压力传感方面的应用潜力, 在负载电阻为 5 MΩ 时, 其获得最大功率密度 0.36 W/m^2.

参考文献

[1] Meyar-Naimi H, Vaez-Zadeh S 2012 *Energ. Policy* **43** 351
[2] Goldemberg J 2006 *Energ. Policy* **34** 2185
[3] Bai Y X, Shen B Y, Zhang S L, Zhu Z X, Sun S L, Gao J, Li B H, Wang Y, Zhang R F, Wei F 2019 *Adv. Mater.* **31** 1800680
[4] Jie Y, Jia X T, Zou J D, Chen Y D, Wang N, Wang Z L, Cao X 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1703133
[5] Zi Y L, Wang J, Wang S H, Li S M, Wen Z, Guo H Y, Wang Z L 2016 *Nat. Commun.* **7** 1
[6] Wang Z L 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2000137
[7] Shang W Y, Gu G Q, Zhang W H, Luo H C, Wang T Y, Zhang B, Guo J M, Cui P, Yang F, Cheng G, Du Z L 2021 *Nano Energy* **82** 105725
[8] Qin H F, Gu G Q, Shang W Y, Luo H C, Zhang W H, Cui P, Zhang B, Guo J M, Cheng G, Du Z L 2020 *Nano Energy* **68** 104372
[9] Qin H F, Cheng G, Zi Y L, Gu G Q, Zhang B, Shang W Y, Yang F, Yang J J, Du Z L, Wang Z L 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1805216
[10] Zhang H, Quan L W, Chen J K, Xu C K, Zhang C H, Dong S R, Lu C F, Luo J K 2019 *Nano Energy* **56** 700
[11] Singh M, Sheetal A, Singh H, Sawhney R S, Kaur J 2020 *J. Electron. Mater.* **49** 3409
[12] Kwak S S, Kim S M, Ryu H, Kim J, Khan U, Yoon H J, Jeong Y H, Kim S W 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 3156
[13] Xu G P, Zheng Y B, Feng Y G, Ma S C, Luo N, Feng M, Chen S G, Wang D 2021 *Sci. China Technol. Sc.* **64** 2003
[14] Landauer J, Aigner F, Kuhn M, Foerst P 2019 *Adv. Powder Technol.* **30** 1099
[15] Kang H, Kim H T, Woo H J, Kim H, Kim D H, Lee S, Kim S, Song Y J, Kim S W, Cho J H 2019 *Nano Energy* **58** 227
[16] Chao S, Ouyang H, Jiang D, Fan Y, Li Z 2021 *Eco. Mat.* **3** e12072
[17] Pang B, Jiang G Y, Zhou J H, Zhu Y, Cheng W K, Zhao D W, Wang K J, Xu G W, Yu H P 2021 *Adv. Electron. Mater.* **7** 2000944
[18] Kim I, Jeon H, Kim D, You J, Kim D 2018 *Nano Energy* **53** 975
[19] Kafy A, Sadasivuni K K, Akther A, Min S K, Kim J 2015 *Mater. Lett.* **159** 20
[20] Darabi S, Hummel M, Rantasalo S, Rissanen M, Mansson I O, Hilke H, Hwang B, Skrifvars M, Hamedi M M, Sixta H, Lund A, Muller C 2020 *Acs Appl. Mater. Inter.* **12** 56403
[21] Yao C H, Hernandez A, Yu Y H, Cai Z Y, Wang X D 2016 *Nano Energy* **30** 103
[22] Diaz A F, Felix-Navarro R M 2004 *J. Electrostat.* **62** 277
[23] Yu A F, Zhu Y X, Wang W, Zhai J Y 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900098
[24] Shao J J, Jiang T, Wang Z L 2020 *Sci. China Technol. Sc.* **63** 1087
[25] Min G, Manjakkal L, Mulvihill D M, Dahiya R S 2020 *IEEE Sens. J.* **20** 6856
[26] Wu C, Kim T W, Choi H Y 2017 *Nano Energy* **32** 542
[27] Wang X Z, Yang B, Liu J Q, Zhu Y B, Yang C S, He Q 2016 *Sci. Rep.* **6** 1
[28] Ba Y Y, Bao J F, Deng H T, Wang Z Y, Li X W, Gong T X, Huang W, Zhang X S 2020 *Acs Appl. Mater. Inter.* **12** 42859
[29] Jia C, Shao Z Q, Fan H Y, Feng R, Wang F J, Wang W J, Wang J Q, Zhang D L, Lü Y Y 2016 *Compos. Part A-Appl. S* **86** 1
[30] Ma M Y, Kang Z, Liao Q L, Zhang Q, Gao F F, Zhao X, Zhang Z, Zhang Y 2018 *Nano Res.* **11** 2951
[31] Li W B, Zhou D, Pang L X, Xu R, Guo H H 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 19607
[32] Zhang X, Lü S S, Lu X C, Yu H, Huang T, Zhang Q H, Zhu M F 2020 *Nano Energy* **75** 104894
[33] Sriphan S, Nawanil C, Vittayakorn N 2018 *Ceram. Int.* **44** S38
[34] Dudem B, Kim D H, Bharat L K, Yu J S 2018 *Appl. Energ.* **230** 865
[35] Chen J, Guo H Y, He X M, Liu G L, Xi Y, Shi H F, Hu C G 2016 *Acs Appl. Mater. Inter.* **8** 736
[36] Zhang W H, Gu G Q, Qin H F, Li S M, Shang W Y, Wang T Y, Zhang B, Cui P, Guo J M, Yang F, Cheng G, Du Z L 2020 *Nano Energy* **77** 105108
[37] Zhang W H, Gu G Q, Shang W Y, Luo H C, Wang T Y, Zhang B, Cui P, Guo J M, Yang F, Cheng G, Du Z L 2021 *Nano Energy* **86** 106056

[38] Song H M, Yu H W, Zhu L J, Xue L X, Wu D C, Chen H 2017 *React. Funct. Polym.* **114** 110
[39] Xiao S H, Jiang W F 2012 *Int. J. Min. Met. Mater.* **19** 762
[40] Chen H M, Xu Y, Zhang J S, Wu W T, Song G F 2018 *Nanoscale Res. Lett.* **13** 1
[41] Wang Z L 2017 *Mater. Today* **20** 74
[42] Wang Z L, Chen J, Lin L 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2250
[43] Shi Y X, Wang F, Tian J W, Li S Y, Fu E G, Nie J H, Lei R, Ding Y F, Chen X Y, Wang Z L 2021 *Sci. Adv.* **7** eabe2943
[44] Nie J H, Ren Z W, Xu L, Lin S Q, Zhan F, Chen X Y, Wang Z L 2020 *Adv. Mater.* **32** 1905696
[45] Li S Y, Fan Y, Chen H Q, Nie J H, Liang Y X, Tao X L, Zhang J, Chen X Y, Fu E G, Wang Z L 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 896

Barium titanate dielectric regulation improved output performance of paper-based triboelectric nanogenerator*

Liang Shuai-Bo Yuan Tao Qiu Yang Zhang Zhen Miao Ya-Ning
Han Jing-Feng Liu Xiu-Tong Yao Chun-Li †

(*College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing* 100083, *China*)

(Received 31 October 2021; revised manuscript received 18 November 2021)

Abstract

As a new energy conversion device that can convert mechanical energy into electrical energy, triboelectric nanogenerator has attracted extensive attention since its invention. However, its environmental performance is limited because the raw materials are mostly synthetic polymer materials. Using green and environmentally friendly cellulose materials to prepare triboelectric nanogenerators is one of the important ways to solve the above problems. In this study, cellulose/barium titanate composite paper is prepared by using bamboo cellulose and barium carbonate ($BaTiO_3$) as raw materials and combining wet papermaking and doping modification. The paper based triboelectric nanogenerator (C/BT-TENG) is constructed by using the cellulose/barium titanate composite paper as a positive friction layer. The results show that the addition of $BaTiO_3$ significantly improves the relative dielectric constant of the composite paper, and the output performance of C/BT-TENG increases with the augment of $BaTiO_3$ doping amount. When the doping amount is 4%, the open-circuit voltage and short-circuit current of C/BT-TENG reach the maximum values of 118.5 V and 13.51 μA, respectively, which are 51.3% and 41.2% higher than when pure cellulose paper is used as the positive friction layer. The mechanism of dielectric regulation to improve the C/BT-TENG output performance is analyzed by the modeling method. In addition, the C/BT-TENG has a good output performance and operation stability. When the load resistance is 5 MΩ, the maximum output power density of C/BT-TENG reaches 0.36 W/m^2, simplying a good application prospect.

Keywords: barium titanate, cellulose paper, triboelectric nanogenerators, energy collection

PACS: 77.84.–s, 82.45.Mp, 84.30.Jc, 84.60.–h **DOI:** 10.7498/aps.71.20212022

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFD0600804), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 31470605) and the Project 948 of State Forestry Administration, China (Grant No. 20140436).

† Corresponding author. E-mail: chunliyao2006@163.com