



基于摩擦纳米发电机的可穿戴能源器件

丁亚飞 陈翔宇

Triboelectric nanogenerator based wearable energy harvesting devices

Ding Ya-Fei Chen Xiang-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 170202 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200867

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200867>

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

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>

用于触觉感知的自供能可拉伸压电橡胶皮肤电子器件

Stretchable self-powered epidermal electronics from piezoelectric rubber for tactile sensing

物理学报. 2020, 69(17): 178701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200664>

永磁同步风力发电机随机分岔现象的全局分析

Global analysis of stochastic bifurcation in permanent magnet synchronous generator for wind turbine system

物理学报. 2017, 66(19): 190501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.190501>

磁悬浮式电磁-摩擦复合生物机械能量采集器

Electromagnetic-triboelectric hybridized generator based on magnetic levitation for scavenging biomechanical energy

物理学报. 2017, 66(22): 228401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.228401>

界面羟基对碳纳米管摩擦行为和能量耗散的影响

Influences of hydroxyl groups on friction behavior and energy dissipation of carbon nanotube

物理学报. 2018, 67(7): 076101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180311>

专题: 柔性电子

基于摩擦纳米发电机的可穿戴能源器件*

丁亚飞¹⁾²⁾ 陈翔宇^{1)2)†}

1) (中国科学院北京纳米能源与系统研究所, 北京微纳米能源与传感器重点实验室, 中国科学院纳米科学卓越中心, 北京 100083)

2) (中国科学院大学纳米科学与技术学院, 北京 100049)

(2020年6月7日收到; 2020年7月9日收到修改稿)

随着电子器件向着小型化、功能化的方向迈进, 可穿戴电子器件受到越来越多的关注, 但是可穿戴电子器件的能源供给问题目前仍亟待解决. 基于摩擦起电与静电感应耦合效应的摩擦纳米发电机具有成本低、选材广、柔性等特点, 可以收集人体的低频、不规则能量并高效地转化为电能, 在可穿戴带能源器件领域有着巨大的发展潜力. 本文将首先介绍摩擦纳米发电机的四种基本工作模式以及摩擦起电机理的最新研究, 然后从贴敷于人体皮肤的直接式能源收集与附着于衣物、鞋子等人体附属物的间接式能源收集两个部分详细综述基于摩擦纳米发电机的可穿戴能源器件的研究进展. 最后, 对用于驱动电子器件的能量管理模块进行系统介绍, 分析讨论目前可穿戴能源器件发展中的问题和瓶颈, 探讨未来的发展方向.

关键词: 摩擦纳米发电机, 可穿戴设备, 能源收集**PACS:** 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc**DOI:** 10.7498/aps.69.20200867

1 引言

近些年电子材料和封装技术的飞速进步推动了电子器件向着小型化、功能化、便携化的方向发展, 智能手表、智能鞋、智能衣物等一大批可穿戴电子设备也逐步进入了人们的生活^[1-6]. 过去的几十年里, 电子设备的核心元件——晶体管尺寸依旧跟着摩尔定律不断减小, 能量供给设备的小型化日益成为可穿戴电子设备的发展瓶颈^[7,8]. 尽管以离子电池为代表的储能技术快速发展, 其比容量、能量密度、循环性能、倍率性能等方面都取得了巨大的进步^[9,10], 但是作为可穿戴设备的电源依旧无法摆脱定期充电的问题, 电池容量与电池重量的线性关系也为能源器件的小型化带来了极大的挑战, 于是可穿戴电子设备迫切需要一种可持续、可再生

的清洁能源来驱动^[5,7,11-13]. 研究发现, 从环境中收集能量并转换为电能是一种理想的解决方案, 太阳能、风能是目前可以广泛从环境中收集的可再生清洁能源, 但是依赖于气象条件而无法提供稳定可靠的输出. 此外, 以肢体运动、呼吸等为代表的人体运动蕴含的丰富能量日益受到人们的关注, 成为驱动可穿戴电子器件的高效能量源^[7,14,15]. 然而, 人体运动具有随机、低频、多方向等特点, 这对能源收集器件提出了更高的要求^[2,3,16-18].

王中林研究团队于2012年首次发明了摩擦纳米发电机 (triboelectric nanogenerator, TENG), TENG是一个以麦克斯韦位移电流为驱动力, 将机械能高效地转换为电能、电信号的设备^[19-22]. 在随机、低频的微能量收集中, TENG相比于电磁式发电机具有更高的能量转换效率. 此外, TENG具有材料选择广泛、设计简单、成本低、环境友好等

* 国家科技支撑计划 (批准号: 2016YFA0202704)、国家自然科学基金 (批准号: 51775049, 61774084)、北京市自然科学基金 (批准号: 4192069)、北京市科学技术基金 (批准号: Z171100000317001) 和北京市优秀人才青年拔尖人才基金 (批准号: 2017000021223ZK03) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenxiangyu@binn.cas.cn

诸多优点, 在可穿戴微能源收集有着广泛的应用前景 [23–32]. 近年来, 基于 TENG 的可穿戴能源器件发展迅速, 目前已经有基于织物、薄膜、弹性体等多种材料的 TENG 用于直接或者间接地对人体能量进行高效收集 [16,33–39].

本文将从 TENG 的基础理论出发, 介绍 TENG 的四种基本工作模式和摩擦起电机理的最新研究成果. 然后, 根据 TENG 贴敷于皮肤表面或者依附于人体的衣物、鞋子等附属物分为直接式能源收集

与间接式能源收集两个方面进行讨论 [16], 直接式和间接式能源收集又依据 TENG 的材料类型从织物类、薄膜类、弹性体类和其他类四个方面展开, 详细地综述基于 TENG 的可穿戴能源器件研究进展, 图 1 所示为基于 TENG 的可穿戴能源收集系统示意图. 随后介绍可穿戴能源器件用于驱动电子器件时不可或缺的能量管理模块的研究进展, 最后讨论可穿戴能源器件发展中的问题和瓶颈, 探讨未来发展的方向.

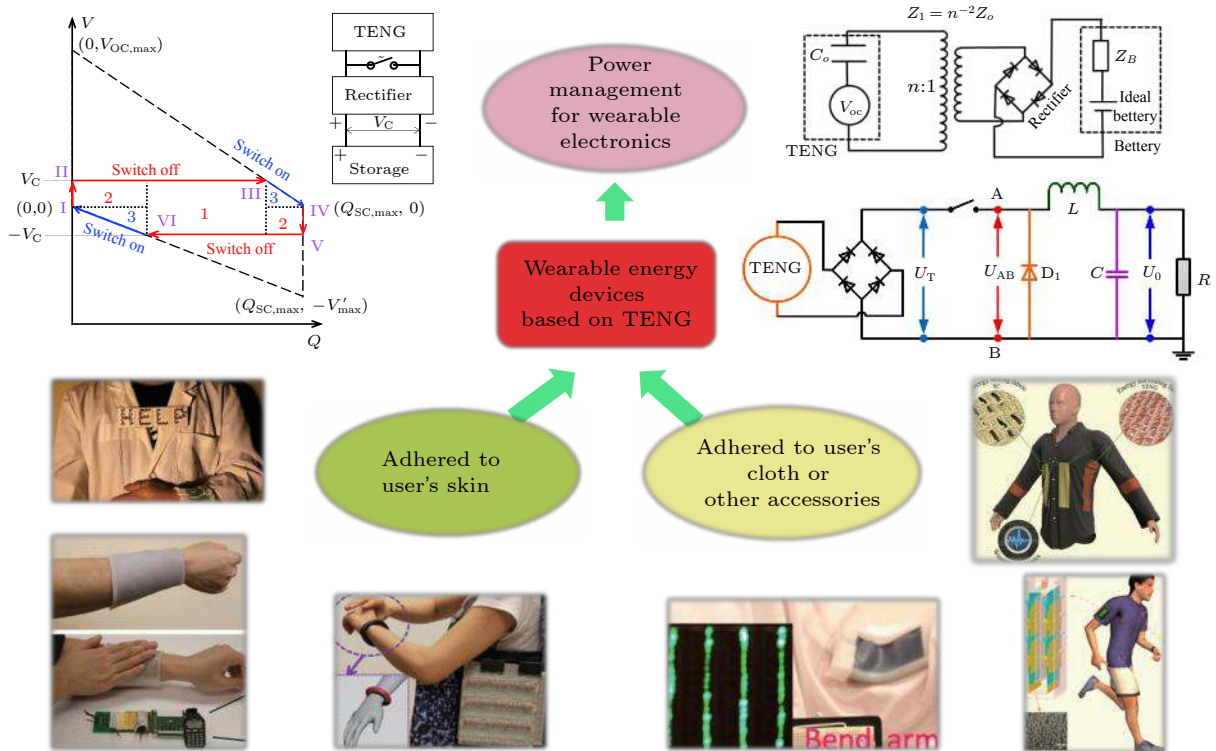


图 1 基于 TENG 的可穿戴能源收集系统示意图 [40–48]

Fig. 1. Schematic diagram of wearable energy system based on triboelectric nanogenerator [40–48].

2 TENG 的基本工作模式和接触起电的物理机理

2.1 TENG 的四种基本工作模式

基于摩擦起电和静电感应的耦合作用, TENG 可以高效地将低频、不规则的机械能转换为电能. 近年来, 为了收集环境中各种形式的能量, 人们发展出了不同结构、类型的 TENG, 但是根据摩擦层的相对运动形式和电极的位置, 所有的 TENG 都可以分为以下四种模式: 垂直接触-分离模式、水平滑动模式、单电极模式和独立层模式 [13,49]. 图 2(a)

所示为 TENG 四种基本工作模式的示意图 [49].

2.1.1 垂直接触-分离模式 TENG

垂直接触分离模式是最早开发出的工作模式. 该模式下, 两种聚合物材料作为摩擦层以面对面的形式放置, 在两种摩擦材料的背面沉积金属电极或贴敷电极材料, 两电极在外电路中连接构成回路. 两种聚合物材料接触后由于对电子吸引能力的不同会在聚合物表面产生数量相等、极性相反的电荷. 当两种材料受外力分开时表面所带的电荷也会发生分离, 表面带有电荷的摩擦层之间会形成电场, 电场可以在聚合物材料的背电极上形成感应电势差, 进而在外电路中形成电流. 当两摩擦层受力

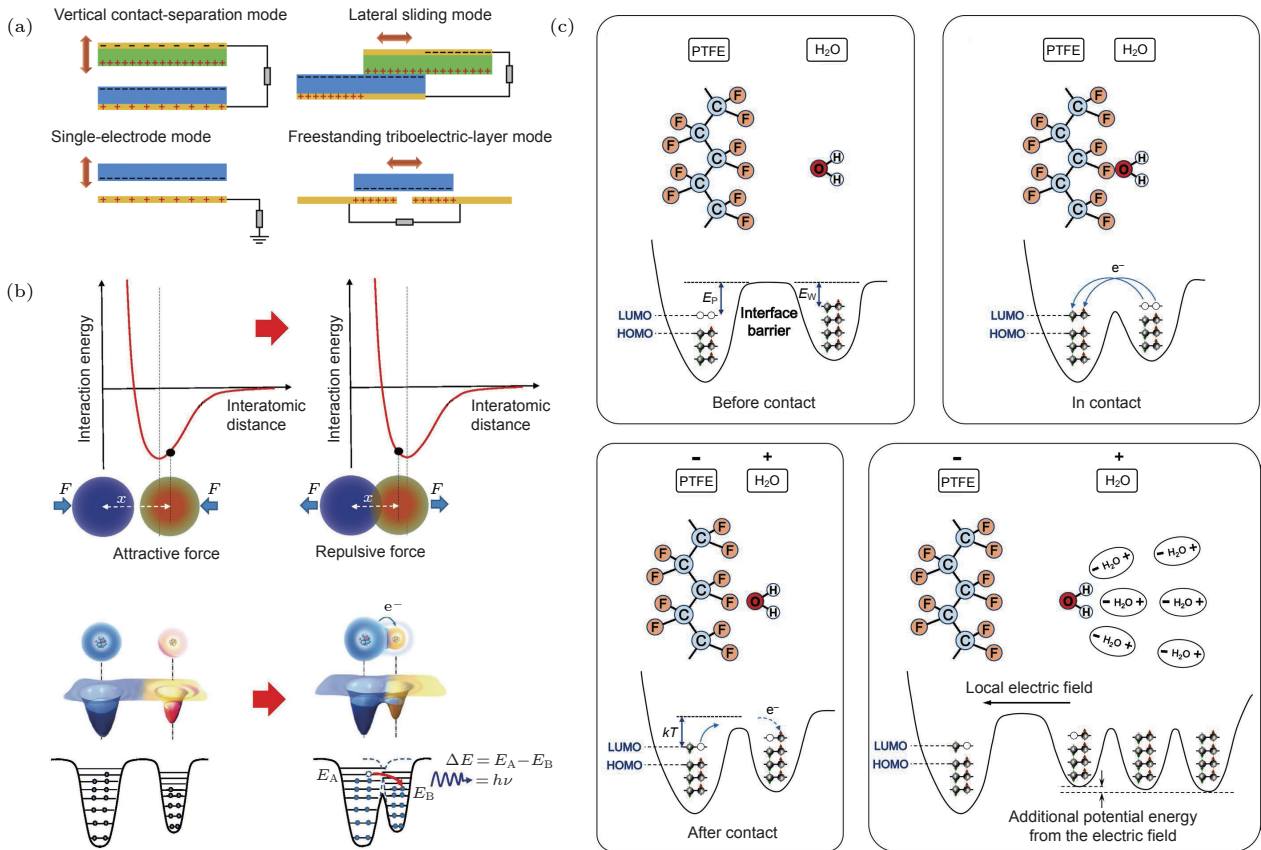


图 2 TENG 的四种基本工作模式和物理机理 (a) TENG 的四种基本工作模式^[49]; (b) 固体与固体接触起电中的电子云势垒模型^[20]; (c) 固体与液体接触起电的电子云势垒模型^[50]

Fig. 2. The four fundamental modes of the TENG and the mechanisms of contact electrification: (a) The four fundamental modes of the TENG^[49]; the overlapped electron-cloud model proposed for explaining contact electrification (b) between solid and solid state^[20], (c) between solid and liquid state^[50].

再次靠近时, 正负电荷抵消, 摩擦电荷引起的电势差消失, 引起电子回流, 进而在外电路产生相反方向的电流^[19].

2.1.2 水平滑动式 TENG

图 2(a) 中可以看到水平滑动式 TENG 的结构模型, 其基本结构与垂直接触分离模式相同, 但是两摩擦层的相对运动方式不同, 水平滑动式的 TENG 中两摩擦层沿着与摩擦面平行的方向相对运动. 当两种摩擦材料从重合的位置开始相互滑动时, 处于错开位置的电极受到摩擦电荷形成电场的作用, 从而在两电极间形成电势差, 连接外电路时即可形成电流. 当两摩擦层从错开的位置恢复时会产生反向电流, 这种周期性的重合与分开即可产生交流输出. 基于水平滑动式的结构, 人们还研制出栅电极、转盘式、滚筒式等多种 TENG^[51-54].

2.1.3 单电极模式 TENG

不同于上述的两种类型, 单电极模式 TENG

只有一个电极. 诸如人体在地板行走的运动方式, 垂直接触-分离和水平滑动式 TENG 的其中一个电极无法连接, 此时单电极模式 TENG 就可以发挥作用. 如果结合上述的两种模式, 单电极模式可以看作垂直接触-分离模式或水平滑动式 TENG 的其中一个电极接地时的特殊情况. 聚合物材料与电极接触时会在表面产生数目相等、极性相反的电荷, 当聚合物材料离开电极表面时, 电子沿着导线从大地流向金属电极从而中和表面的正电荷, 在外电路中产生电流. 同理, 当带负电的聚合物材料重新靠近电极表面时, 电极上的电子受到聚合物的电场力流向大地^[55,56].

2.1.4 独立层模式 TENG

独立层模式可以看作是在单电极模式基础上发展的一种工作模式, 不同之处在于没有选择地面作为电极, 而是采用另外一个导电电极, 在工作过程中, 聚合物材料和电极摩擦后产生电荷, 带电的

聚合物材料在两个电极上往复运动时, 由于静电感应使两电极之间产生感应电流. 该种模式下运动的物体可以不直接与电极材料接触, 从而很大程度上减少了摩擦层的摩擦、磨损问题, 提升了 TENG 的耐久性^[54,57].

每种模式的 TENG 都有其独特的优势, 可以适用于不同的应用场合. 由此人们也可以根据实际使用环境来选用和设计不同模式的 TENG, 进而达到最好的使用效果, 满足实际应用的需要.

2.2 接触起电的物理机理

接触起电是物体表面接触时常见的一种物理现象, 早在 2600 多年前就有文献记载, 但是对于摩擦起电的主要机制是电子转移还是离子转移直到最近才得到实验验证, 对于接触起电机理的阐释将有助于深刻地理解 TENG 的原理并推动 TENG 应用研究的发展. Wang^[20] 和 Xu 等^[58,59] 通过高温下的摩擦起电现象发现电子转移是固体-固体界面电荷转移的主要机理, 并提出了电子云势垒模型来理解材料之间的接触起电现象. 电子云是由电子组成的, 这些电子在空间上局限于特定的原子或分子周围, 并占据特定的原子或分子轨道, 将一个原子用一个势阱来表示, 在势阱中, 外层电子松散地束缚在一起, 形成了原子的电子云. 如图 2(b) 所示, d 是电子云之间的距离, E_A 和 E_B 是材料 A, B 的电子占据能量, E_1 和 E_2 是电子逃离材料 A, B 所需要的能量. 在材料接触之前由于势阱的限制作用电子无法自由转移. 当两种材料接触时, 由于材料的物理接触, 电子云发生重叠, 原来的单势阱转变为非对称的双势阱, 电子可以从 A 物质的原子跳跃到 B 物质的原子周围. 在温度不是很高的情况下, 两种材料分离时, 大部分从 A 转移到 B 的电子由于势垒 E_2 将不会返回到 A 中, 两种材料之间的接触起电发生, 材料 A 带正电而材料 B 带负电. 当温度升高时, 电子能量波动变大, 此时电子有更大的概率逃离势阱转移到材料 A 或者空气中. 该模型很好地体现了两种固体材料接触时电荷转移的机理, 并且与实验现象十分符合, 但是该理论是从固体与固体材料的实验中得出, 无法直接推广到固体与液体接触起电的情况, 为了进一步研究固体与液体接触起电的机理, Nie 等^[50] 巧妙地设计了一套实验装置, 通过测量导电液体与聚四氟乙

烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 的电荷转移量和 PTFE 表面的电荷来研究固体与液体接触起电的机理. PTFE 薄膜由于具有稳定的化学特性被选作固体接触层, 该工作对不同液体与 PTFE 薄膜的接触起电过程进行了系统的研究. 实验结果和理论计算都表明, 去离子水与 PTFE 起电过程的电子转移量占接触起电总电荷转移量的 90% 以上, 从而得到了电子转移是固体与液体接触起电过程主要机理的证据. 此外将油与 PTFE 膜接触, PTFE 薄膜表面的电势变化与去离子水与 PTFE 接触后的变化趋势相似, 而油中却不存在可以自由移动的离子, 该现象很难通过离子转移的相关理论进行解释, 这也证实了固体液体接触过程的电子转移机理. 为了更好地理解电子在水分子与 PTFE 分子之间的转移机理, 文章还提出了如图 2(c) 所示的分子间电子云模型来进一步解释.

在固体-固体界面, 固体-液体界面接触起电的机理明确为电子转移占据主导地位的同时, 如何操控摩擦层表面的电荷来提升 TENG 的输出逐渐成为机理研究中重要的方向. 离子辐照技术是 2019 年提出用于调控聚合物起电特性的试验方法. 鉴于离子辐照具有照射面积可控、照射剂量可调节和辐照均匀等诸多特性, 如图 3(a) 所示, Li 等^[60] 将离子辐照的方法用于高分子材料的起电性能调控中. 高速运动的离子可以对聚合物材料的化学键形成剪切作用, 材料中旧化学键断裂会产生大量自由基, 这些自由基与运动离子结合, 将会重新排列, 形成新的化学键和官能团, 从而改变材料的起电性能. 为了深入研究聚合物的官能团种类对其宏观摩擦起电性能的作用机理, Li 等^[61] 发展了从聚合物官能团组成和表面态分布的角度去分析调控 TENG 输出的研究方法. 如图 3(b) 所示, 固体与固体起电模型中, 对于得电子能力较强的聚合物基团, 其电子云范围较小, 而对于得电子能力较弱的聚合物基团, 其电子云范围较大. 根据电负性理论, 在摩擦起电过程中, 电子倾向于从电负性弱的原子跃迁到电负性较强的原子周围, 对应于从范围较大的电子云跃迁到范围较小的电子云上. 在电子转移发生后, 小电子云由于接受电子带负电, 大电子云失去电子带正电, 完成了电荷的转移过程. 因此, 从得失电子的角度去调控聚合物的官能团, 可以从根本上改变摩擦起电的性能. 从聚合物官能团角度

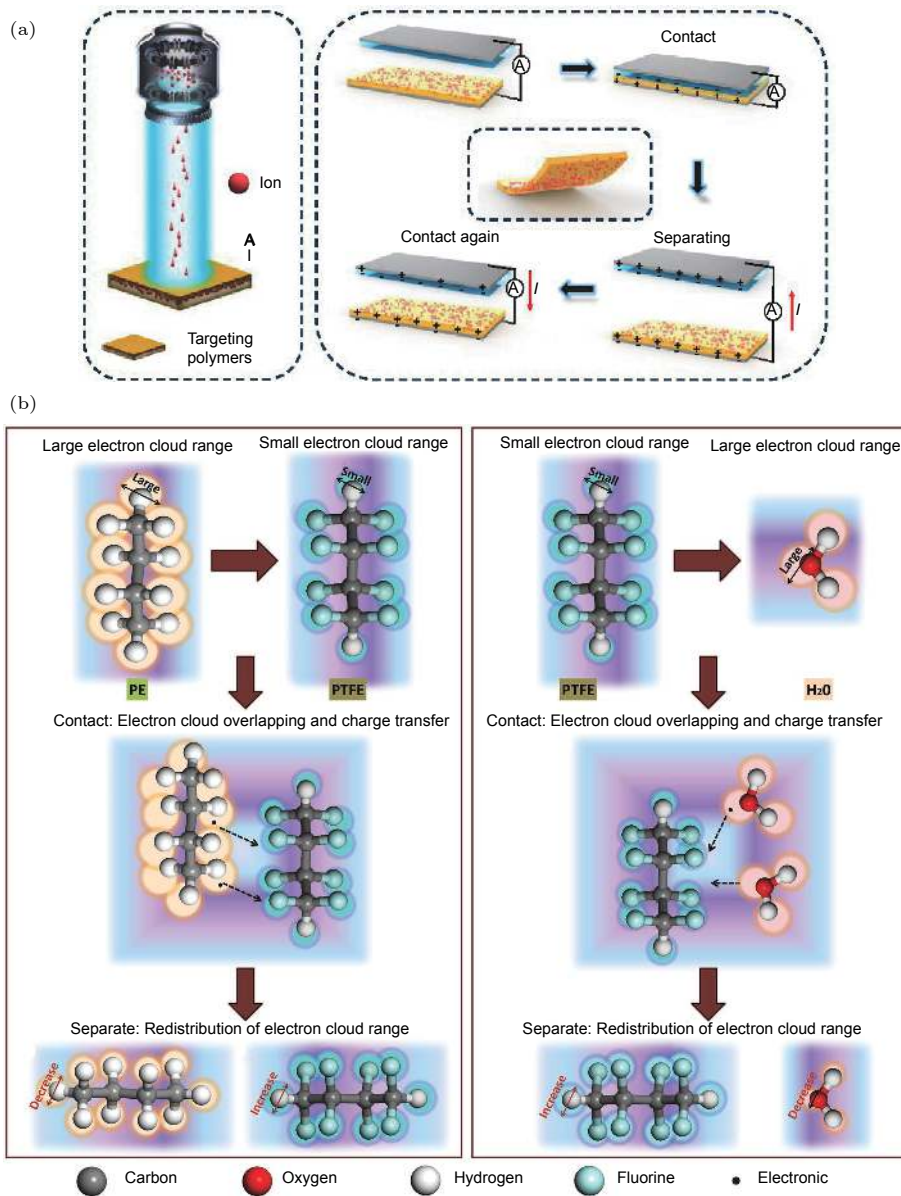


图 3 聚合物材料的分子结构对摩擦起电效果的影响机制 (a) 聚合物材料离子辐照和接触起电过程的示意图^[60]; (b) 主链相同侧链不同的聚合物电子云模型示意图^[61]

Fig. 3. Influence of molecular structure of polymer materials on triboelectrification: (a) Schematic diagram of ion irradiation and contact electrification of polymer materials^[60]; (b) the main chain is same, the electron cloud range of different groups in the side chain^[61].

来对 TENG 输出进行调控的研究, 对摩擦机理的深入了解十分重要, 也从材料自身基团的角度出发对 TENG 的材料筛选起到指导作用.

以麦克斯韦位移电流作为驱动力, TENG 可以将低频、不规律、分布式的机械能高效地转化为电能. 随着 TENG 研究的不断拓展, 摩擦起电的机理也逐步深入, Jiang 等^[62] 和 Niu 等^[63] 将有限元的方法引入到结构参数等外界因素对 TENG 输出影响的研究中, 从而得到 TENG 动态运转过程中的基础物理参数, Li 等^[60,61] 将官能团修饰的物理

化学方法运用到摩擦材料自身的修饰改造中, 摩擦材料的筛选和开发有了根本上的指导方法. 随着固体与固体、固体与液体的电子云模型和“王氏跃迁”等理论的提出, 对各种材料之间的摩擦起电机理提供了更清晰的认识^[50,64]. 摩擦机理的研究对各种形式的应用研究有着极其重要的指导作用, 在这些机理研究不断取得突破的同时, 从根本上推动了基于摩擦纳米发电机的各种应用研究. 之后相关讨论将聚焦于可穿戴能源器件领域, 详细介绍基于 TENG 的可穿戴能源器件的最新研究进展.

3 基于 TENG 的可穿戴能源器件研究进展

在基于 TENG 的可穿戴能源器件飞速发展中, 诞生了多种的形式和结构. 根据是否与皮肤直接接触可以分为直接式可穿戴能源器件与间接式可穿戴能源器件. 直接式可穿戴能源器件可以贴敷于皮肤表面, 而间接式的需要依附于人体的衣物、手套、鞋子等其他附属物^[16]. 直接式和间接式的可穿戴 TENG 能源器件又可以根据材料类型分为织物、薄膜、弹性体等. 间接式的能源器件由于无需与皮肤直接接触, 在 TENG 的选材和结构设计上有更广泛的选择范围, 而直接式则需要与皮肤接触, 对 TENG 的生物相容性、舒适性有更加严格的要求.

3.1 间接式可穿戴 TENG 能源器件

3.1.1 织物

通过各种纤维纺织而成的织物基 TENG 具有

柔性、可拉伸等诸多特性, 织物可以与人体的衣物很好地结合在一起, 因此在可穿戴器件中有着独特的优势. 如图 4(a) 所示, Chen 等^[43]通过一种三维双面联锁面料制备出了可穿戴式摩擦电织物, 作为纬编织物的一种特殊结构, 该织物具有很好的柔韧性、透气性和拉伸性. 其中使用的两种纤维材质分别为棉线和尼龙 66, 棉线和尼龙 66 分别采用三股绞股和四股绞股的工艺制备, 尼龙 66 的纤维表面通过银包覆和橡胶包覆后即可与棉线进行纺织, 纺织得到的织物不仅可以收集手指按压的能量, 也可以通过织物自身的拉伸和压缩来发电. 在人体手臂弯曲时即可将机械能转换为电能. 针对织物输出为交流电而需要额外的整流桥问题, Chen 等^[65]利用衣物中经常存在的静电击穿现象得到了具有直流输出的摩擦电织物, 如图 4(b) 所示, 该织物由普通的尼龙 66 纱 (经向纱) 和尼龙 66 导电纱 (纬向纱) 纺织而成, 得到了较高的输出性能和能量转化率. 一块尺寸为 1.5 cm × 3.5 cm 的织物即可同时点亮 416 颗发光二极管 (light emitting diode,

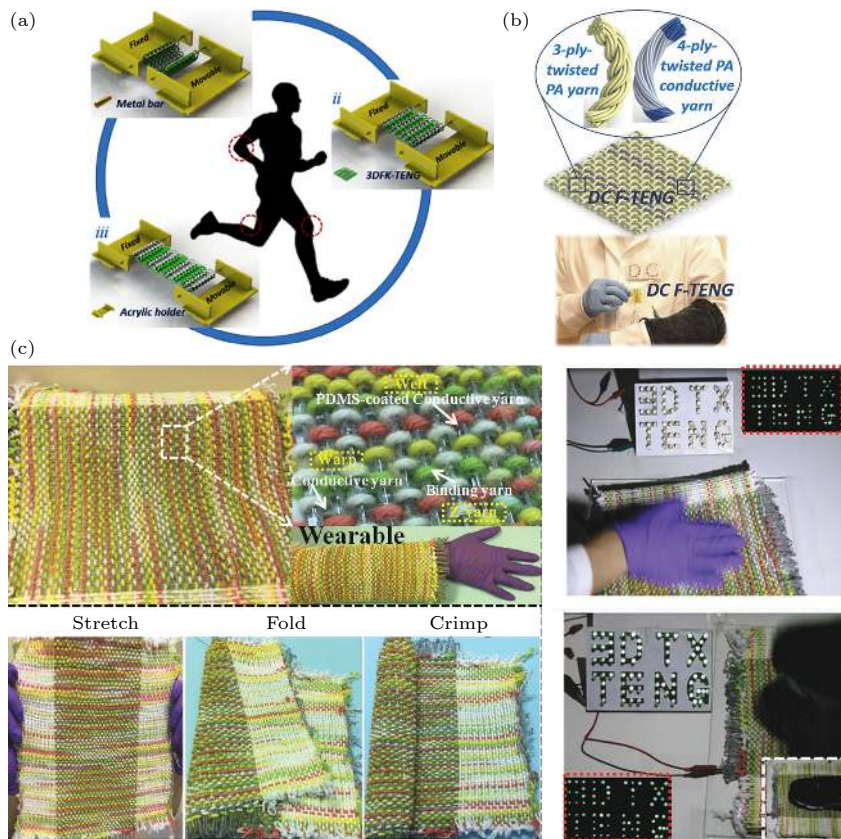


图 4 织物基间接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 三维双面互锁的织物基 TENG^[43]; (b) 用于生物运动能量收集的直流纤维基 TENG^[65]; (c) 三维正交编织的 TENG^[66]

Fig. 4. Textile-based indirectly wearable TENG: (a) 3D double-faced interlock fabric TENG for bio-motion energy harvesting^[43]; (b) direct current fabric TENG for biomotion energy harvesting^[65]; (c) 3D orthogonal woven TENG^[66].

LED), 尺寸为 $6.8 \text{ cm} \times 7.0 \text{ cm}$ 的织物开路电压、短路电流和转移电荷量分别达到了 4500 V , $40 \mu\text{A}$, $4.47 \mu\text{C}$. 传统的织物大部分是二维结构, 为了进一步提升输出性能, Dong 等^[66] 结合不锈钢/聚酯纤维混纺纱、聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 涂层聚能纱和非导电粘合纱等多种材料, 研制了一种具有三维正交机织结构的织物基 TENG, 该装置独特的三维结构设计使得输出性能有了明显的提升, 在 3 Hz 的敲击频率下输出的能量密度达到了 263.36 mW/m^2 . 从图 4(c) 中可以看出三维织物的形貌, 在拉伸、折叠、卷曲等多种模式下都可以正常工作, 在用手部敲击或者脚部踩踏的情况下均可以点亮多盏 LED 灯泡. 随着织物基 TENG 的不断发展, 摩擦电织物可以像普通的织物一样通过机器纺织的工艺来加工, 极大地提升了制备的可靠性和便捷性, 在织物二维结构不断优化的同时还逐步延伸出厚度方向上的结构创新, 使输出性能不断迈上新台阶, 具有巨大的应用潜力. 因此, 我们认为织物基 TENG 是目前最有前景实现商业化应用的可穿戴能源收集装备.

3.1.2 薄膜

重量和体积是可穿戴器件发展中的一大挑战, 薄膜基 TENG 通常具有超薄的厚度, 因此在提高 TENG 的轻便性、便携性方面有独特的优势. 如图 5(a) 所示, Chen 等^[67] 开发了一种基于薄膜材料的单电极模式柔性 TENG, 其中聚全氟乙丙烯 (fluorinated ethylene propylene, FEP) 作为摩擦层, 氧化铟锡 (the indium tin oxides, ITO) 通过磁控溅射的工艺喷溅在 FEP 表面作为导电层, 而聚丙烯 (polypropylene, PP) 通过粘附的方式贴在 ITO 表面作为衬底, 得到的 TENG 透明度较好, 实验中可以清楚地看到背后的图标. 在实际的使用中发现, 将该装置放置于腋下, 在行走时可以点亮 LED 灯泡, 当 TENG 放置于鞋底中时也表现了较好的发电能力. Cui 等^[68] 设计了一种基于尼龙膜和涤纶膜材料制备的可穿戴 TENG, 通过收集人体行走时手臂摆动和身体之间的摩擦能并转换为电能. 如图 5(b) 所示, 紫色条纹表面和橙色条纹表面分别是由尼龙和涤纶组成的摩擦层. 在测试过程中发现, 该 TENG 输出的开路电压和短路电流分别达到了 2 kV 和 0.2 mA , 并且在经过折叠、揉搓和清洗的过程后依然可以保持很好的输出性能, 在与衣物结合作为可穿戴能源收集器方面有很强的

竞争力. 除了上述的常规薄膜, 静电纺丝工艺也是制备超薄膜的常用手段, Du 等^[69] 就报道了一种通过聚乙烯醇和聚偏氟乙烯混合纺丝工艺获得的纳米薄膜, 这种薄膜可以在少量水的辅助下贴敷于皮肤表面而无需额外的粘结剂, 在保持舒适性和透气性的同时有很好的输出性能. 图 5(c) 为该 TENG 的结构示意图, 其中的泡沫层作为器件使用过程中的缓冲层, 铝箔作为电极, FEP 材质的聚合物薄膜作为摩擦层, 经过混合纺丝工艺获得的纳米薄膜作为另外一个摩擦层, 可以看到在器件弯折过程中两个摩擦层之间发生了明显的接触分离现象. 此外, 实验中将制备的 TENG ($76 \text{ mm} \times 113 \text{ mm}$) 安装在乳胶手套上可以成功驱动电致发光环. 为了更方便地获得更薄的膜结构, Chen 等^[70] 设计了一种厚度仅为 $102 \mu\text{m}$ 的可拉伸 TENG, 其中炭油脂涂敷在弹性体薄膜的表面作为可拉伸电极从而实现电极尺寸的精确控制. 为了进一步提高 TENG 的输出, 文中还提出了一种简单高效的表面修饰方法, 首先将弹性体薄膜进行紫外照射处理将薄膜表面固化, 然后将薄膜放置于设计好的模板上压印, 从而将模板上的图形转移到弹性体薄膜的表面, 对薄膜进行 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热的过程后再进行低温冷却的热处理工艺即可得到表面图案化的薄膜, 提升了摩擦起电时的接触面积. 采用该工艺将 TENG 应用到手套上得到如图 5(d) 所示的装置, 当手套与不同材料接触时即可实现摩擦发电, 这种超薄、拉伸性好、电极可以精确控制的 TENG 在可穿戴能源器件领域有着极大的应用前景. 由于薄膜结构的厚度薄、重量轻, 在手部这种十分灵活的部位不会给人带来额外的使用负担, 对人体自身运动造成的阻碍几乎可以忽略, 在一些特殊的应用领域, 要求外部器件对人体的影响较小的情况下, 薄膜基 TENG 有着独特的优势.

3.1.3 弹性体

基于弹性体的 TENG 具有很好的可拉伸性, 可以抵抗各种复杂的形变, 其独特的结构使 TENG 在防水、抵抗外部环境干扰方面有独特的优势, 因此弹性体结构的 TENG 也获得很多研究者的关注. Yi 等^[45] 开发了一种质地柔软、可拉伸、全封装的可拉伸 TENG, 由于特殊的结构设计, 该 TENG 可以收集几乎所有形式形变的能量. 材料表面的疏水性和装置的密封结构确保了 TENG 的防水性, 甚至可以经过水洗后再次使用. TENG 的

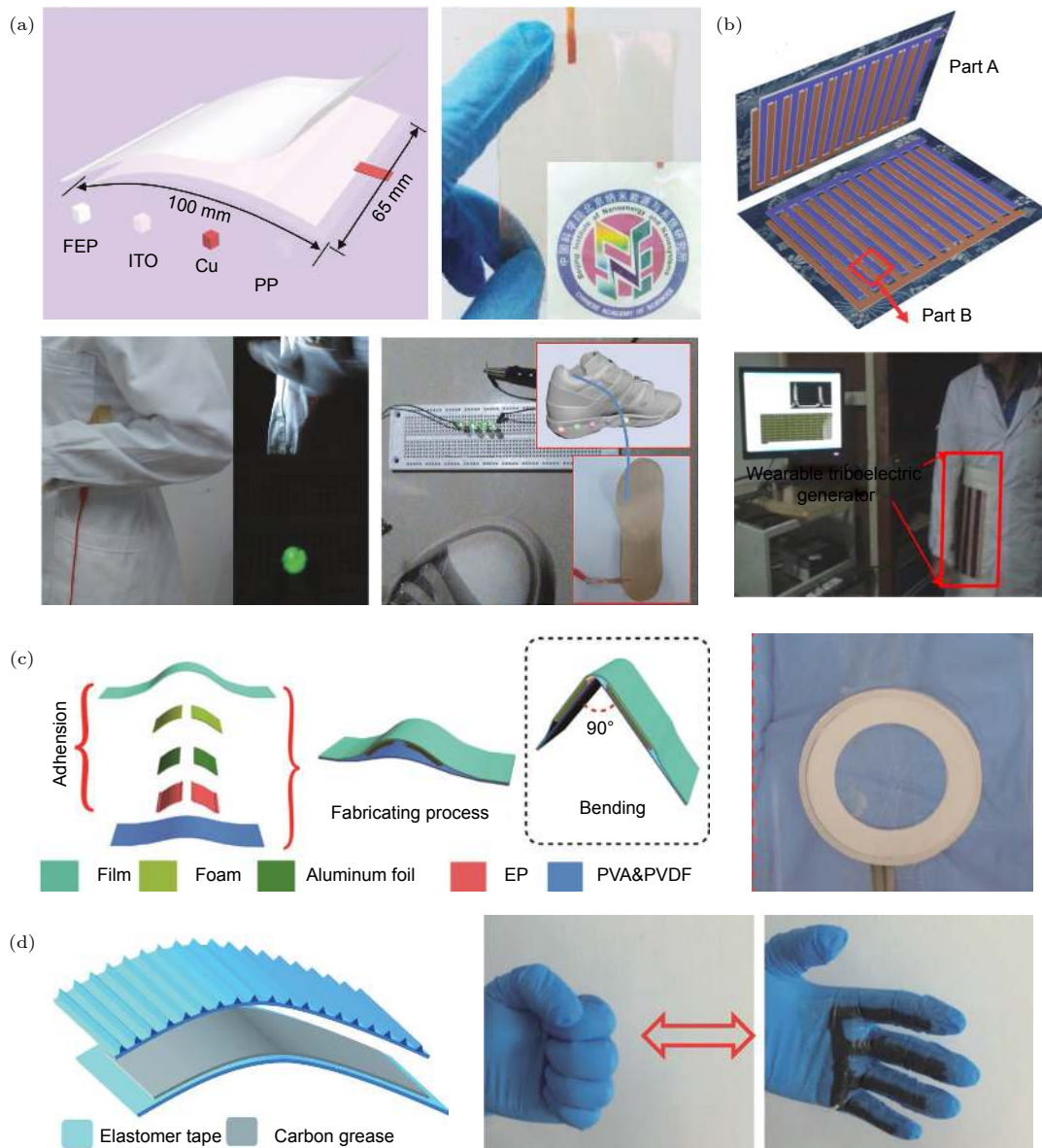


图 5 薄膜基的间接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 超薄的单电极模式 TENG^[67]; (b) 可穿戴的 TENG^[68]; (c) 表面的透气 TENG^[69]; (d) 超薄的 TENG^[70]

Fig. 5. Thin film-based indirectly wearable TENG: (a) An ultrathin flexible single-electrode TENG^[67]; (b) wearable triboelectric generator^[68]; (c) gas-permeable on-skin TENG^[69]; (d) TENG with ultrathin thickness^[70].

结构示意图如 6(a) 所示, 该 TENG 的两个摩擦层由可拉伸炭黑电极和电极上的硅橡胶组成, 两个摩擦层之间留有 1 cm 的间隙从而实现两个摩擦层之间的接触分离, 该结构还复合了可拉伸的超级电容器实现发电后的电能存储. 如 6(a) 插图中所示, 将可拉伸的 TENG 放置于人体的肘关节, 在弯曲胳膊的过程中即可点亮多盏 LED. 为了解决复杂形变下能量单元的工作问题, Guo 等^[71] 开发了一种一体式自充电能源包用于驱动可穿戴电子器件, 如图 6(b) 所示该 TENG 为“三明治”结构, 其中由银纳米线制备的导电膜作为可拉伸电极, 电极两侧的

硅胶作为摩擦层, 在对 TENG 进行拉伸的过程中, 导电电极的电阻可以保持在 50Ω 以下, 展现了该电极具备复杂形变下的低阻值特性. 弹性体结构在水下工作环境下有着独特的优势, Zou 等^[72] 就开发了一种模仿电鳗细胞膜离子通道结构的水下 TENG, 通过流体流动引起的摩擦起电效应和静电感应, 该仿生可拉伸 TENG 可以在水下产生 10 V 的开路电压. 如图 6(c) 所示, 将该装置贴附在肘关节后放置于水下, 手臂不同的弯曲角度可以产生不同的电压, 在弯曲至 90° 时可以产生 5 V 左右的电压, 将装置安装在肩部, 用手触碰时发出的

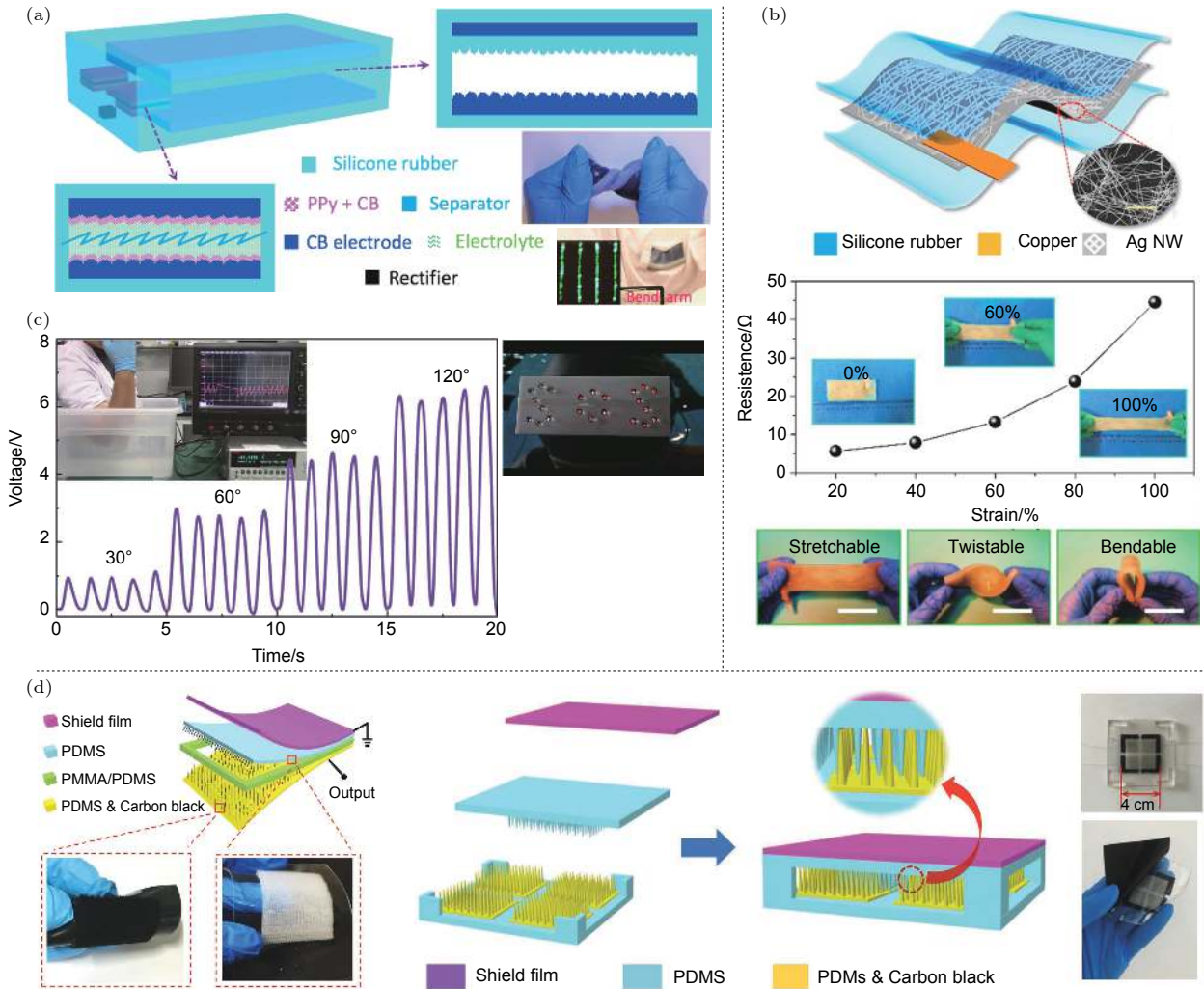


图 6 弹性体结构的间接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 可拉伸的防水 TENG^[45]; (b) 自充电能量包^[71]; (c) 可水下使用的 TENG^[72]; (d) 全弹性结构的 TENG^[73]

Fig. 6. Elastomer-based indirectly wearable TENG: (a) Stretchable and waterproof TENG^[45]; (b) self-charging power package^[71]; (c) a bionic stretchable nanogenerator^[72]; (d) fully elastic TENG^[73].

电量可以点亮 12 盏红光 LED 灯, 组成 SOS 字母形状的求救信号. 除了可以水下使用的优点, 弹性体的变形能力也使 TENG 具备收集多维度能量的优势, Ren 等^[73]设计了一种全部由弹性体制备的单电极模式 TENG, 其中由 PDMS 制备的弹性体材料作为摩擦层, 如图 6(d) 所示, 为了增大接触面积在硅胶表面做出微小的毛刺阵列, 通过 PDMS 与炭黑混合得到所需的可拉伸电极, 该 TENG 在受到法向力和切向力时都可以有较高的输出, 其中在受到 1.5 MPa 的法向作用力时可以产生 30 V 左右的输出电压, 并且输出电压与压力有很好的线性关系, 在将机械能转换为电能的同时也可以实现压力的传感. 弹性体结构比较容易实现封装进而对外部复杂的自然环境有很好的抵抗作用, 我们相信弹性体基 TENG 在特殊、复杂的环境中有着不可

替代的独特优势.

3.1.4 其他

除了上述比较容易分类的材料体系, 也出现了一些实现特殊功能的新奇设计. Mule 等^[74]提出了一种可以规避外界湿度对 TENG 输出性能影响的袋状包裹结构 TENG, 摩擦材料表面的微观结构对提升 TENG 工作时的接触面积有很大的提升, 制备的包裹结构 TENG 的能量密度达到了 25.35 W/m², 并且在外界的空气相对湿度从 35% 上升到 81% 的过程中输出依然保持稳定, 而对于未进行包裹的 TENG, 在湿度上升的过程中器件的输出性能急剧下降, 因此外部的袋装包裹结构对 TENG 的环境适应性有很大的提升. 如图 7(a) 所示, 该 TENG 属于典型的垂直接触-分离模式,

其中修饰有表面纳米结构的 PDMS 和尼龙复合层作为摩擦层, 铝箔作为背电极, 表面通过压印的方式得到凹凸不平的表面增大摩擦面积, 该装置可以作为一个挂件贴附在书包上, 在人体走路和跑步时可以分别输出 13 和 130 V 的开路电压. 为了进一步优化 TENG 的设计, Wang 等^[75]开发了基于弹性体材料和螺旋内电极的 TENG, 该 TENG 具备柔性、可拉伸性、各向同性等多种特性, 具有可编织、防水、表面电荷密度大等诸多优势. 如图 7(b) 所示, 该 TENG 主要由两部分组成, 一部分是管状的聚合物层和背部的电极 (外电极), 另一部分是贴敷在管内表面的带状内电极, 内电极沿着管的方向成螺旋状延伸. 该结构可以很好地与衣物、鞋子结合作为可穿戴的能源器件, 图 7(b) 中展示了将其纺织于衣物和安装于鞋子的应用, 慢跑的过程中, 诸如电子手表和健身追踪器在无需电路管理模块的情况下可以被该 TENG 直接驱动. Lin 等^[47]开发了一种基于 TENG 的低成本心跳监测系统, 通过收集人体运动时产生的能量实现了对心跳监测网络的成功驱动. 为了提高输出性能, 还对 PTFE 表面进行了电感耦合等离子体处理工艺. 从

图 7(c) 的插图可以看出, 在处理后的表面有阵列状的纳米结构. 在人体低频的运动下, TENG 通过铜与 PTFE 的摩擦实现了最高 2.28 mW 的输出功率, 能量转换效率达到 57.9%, 输出的电能与传感器模块、电路管理模块、信号发射模块结合可以实现对心跳的动态自驱动检测. 综上所述, 间接式可穿戴 TENG 的选材对材料的生物兼容特性没有很高的要求, 因此其应用设计更为灵活, 选材也偏重于轻便与柔软的特点, 研究的重点集中在能量的高效转化以及有实用价值的方向, 为了满足一些独特的使用场景和使用需求, 未来将会出现多定制化、功能化的 TENG 去进一步推进间接式可穿戴 TENG 的发展.

3.2 直接式可穿戴 TENG 能源器件

相比于间接式可穿戴 TENG 能源器件, 直接式 TENG 需要直接贴敷于人体皮肤表面, 除了可穿戴器件的常规要求, 与皮肤的直接接触对材料的舒适性、透气性、生物相容性等的要求更高, 需要对 TENG 的选材进行更加严格的筛选, 对 TENG 的结构进行更多的创新.

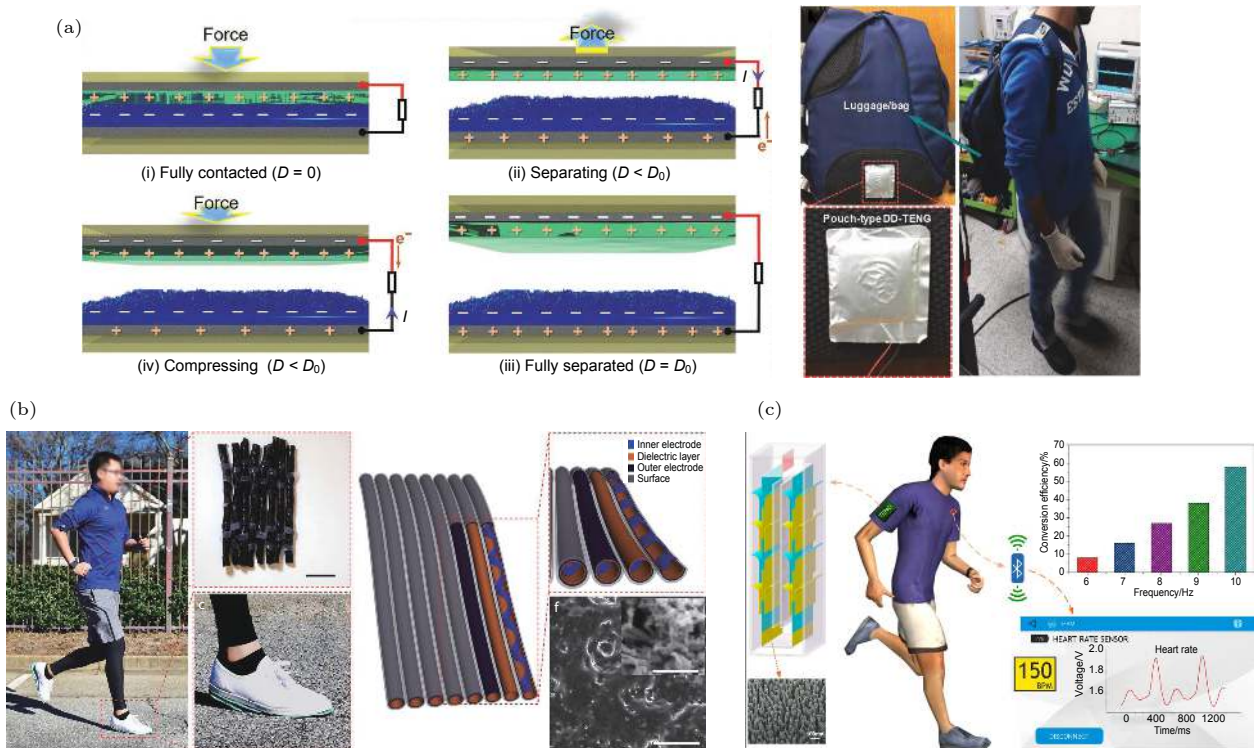


图 7 其他材料组成的间接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 可穿戴的袋式 TENG^[74]; (b) 纺织于衣物或安装在鞋底的 TENG^[75]; (c) TENG 供电的自驱动系统^[47]

Fig. 7. Wearable TENG with special structure: (a) Wearable pouch-type TENG^[74]; (b) TENG weaved into a coat and assembled under shoes^[75]; (c) TENG enabled body sensor network^[47].

3.2.1 织物

相比于间接式织物基可穿戴 TENG 能源器件, 直接式 TENG 需要直接贴敷于人体皮肤表面, 对 TENG 的材料和结构要求更高. Dong 等^[76] 报道了一种具有高度延展性和耐洗性的全纱线结构自充电织物, 通过纬编纺织工艺将 TENG 与超级电容器纺织于同一织物中, 该织物可以将人体运动的能量转换为电能并进行存储. 纺织得到的摩擦电织物在人体运动时可以产生 85 mW/m^2 的峰值功率, 可以同时点亮 124 盏 LED. 如图 8(a) 所示, 其中的可拉伸 TENG 织物采用在涤纶混纺丝表面包覆硅橡胶的工艺制备, 自充电的织物器件可以安装在鞋子、衣物甚至直接带在手腕, 在手敲的情况下就

可以驱动温度湿度计或者计算机的持续工作. 由于特殊的选材和纬编纺织制备工艺, 自充电织物可以清洗或者与其他织物结合进行工作, 具有很强的拓展性和实用性. 为了进一步提升输出性能, Xiong 等^[77] 将疏水性纤维素油酐酯纳米粒子包裹的黑磷引入到 TENG 中, 将其作为一种协同的电子捕获涂层, 使织物基的 TENG 具有长期的可靠性和出色的输出性能, 全纤维的组成结构使整个设备易于折叠、扭曲和拉伸. 图 8(b) 所示为摩擦电织物的结构示意图, 可以看出, 该织物由三种基于涤纶的不同纤维织物构成, 织物基 TENG 在肘臂、肩臂部位受到拍打时即可产生电能. 除了通过纺织工艺, 单根纤维通过盘绕固定于织物中也可实现发电, Lai 等^[78] 开发了一种基于单根纤维的新型

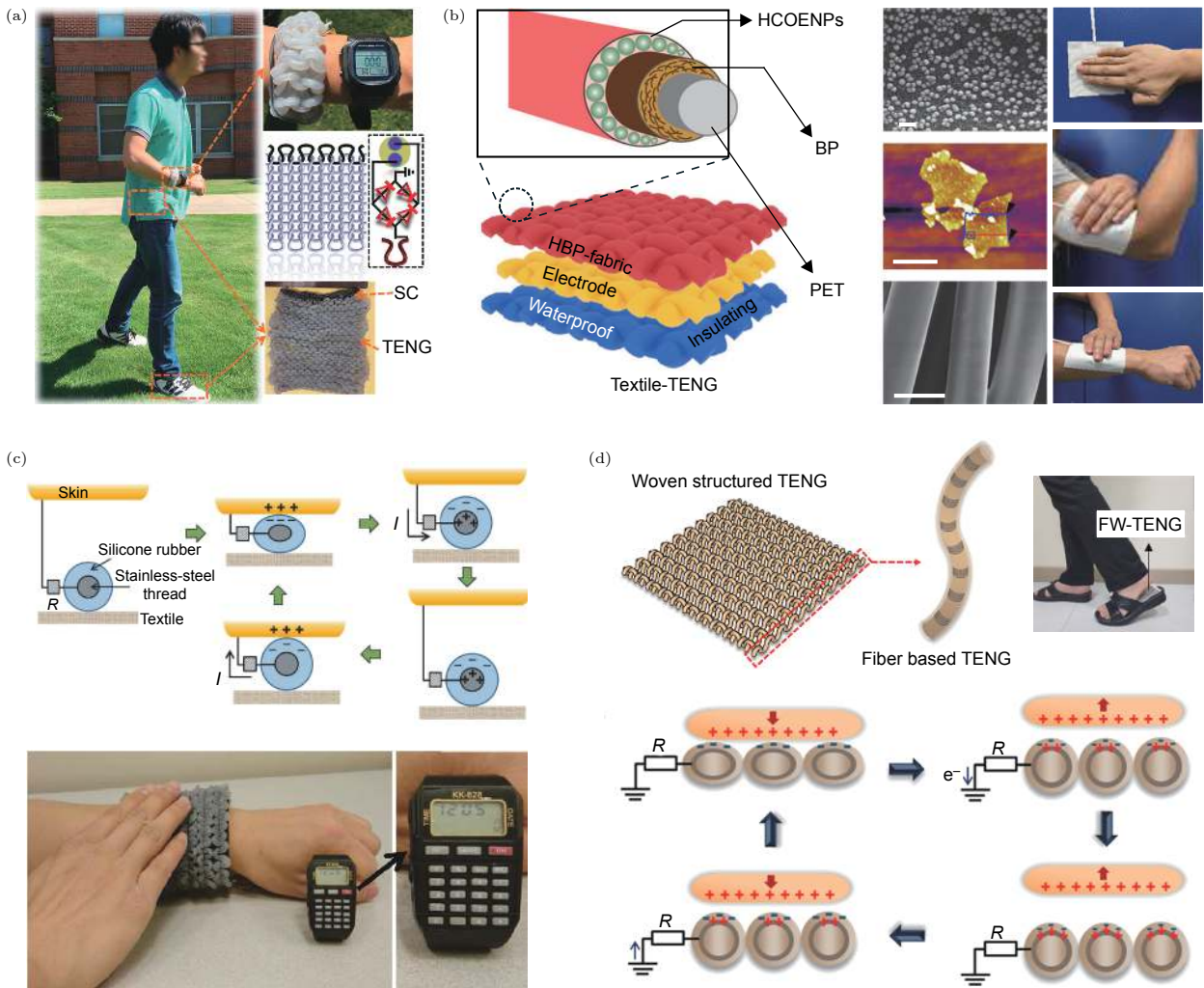


图 8 织物基直接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 一种高度可拉伸、可水洗的全纱 TENG^[76]; (b) 具有黑磷包覆结构的 TENG^[77]; (c) 单根纤维组成的 TENG^[78]; (d) 单股纤维纺织的柔性摩擦电纳米发电机^[79]

Fig. 8. Textile-based directly wearable TENG: (a) A highly stretchable and washable all-yarn based self-charging knitting power textile^[76]; (b) skin-touch-actuated textile-based triboelectric nanogenerator^[77]; (c) single-thread-based TENG^[78]; (d) flexible single-strand fiber-based woven structured triboelectric nanogenerator^[79].

TENG, 将发电纤维盘绕成弯曲的形状附着在弹性织物中用于能量的收集. 能量收集纤维由硅橡胶包覆的不锈钢钢丝组成, 将能量收集纤维与弹性织物结合, 可以将多种形式的机械能转换为电能用于驱动商用的智能手表. 此外由于该种模式的 TENG 结构简单, 可以很方便地与多种纤维基的自驱动系统结合. 如图 8(c) 所示, 该 TENG 为典型的单电极工作模式, 其中皮肤作为摩擦层, 从而对 TENG 的结构进行了极大的简化. 将织物盘绕在手腕的部位, 在用手拍打、敲击时产生的电能经过电路管理系统的处理可以直接驱动电子手表的运转. Park 等^[79]通过优化电极结构开发出了一种高度可拉伸的单根纤维组成的 TENG, 该装置在与皮肤接触分离的过程可以输出 $34.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的能量密度. 图 8(d) 所示为纺织后的织物基 TENG 结构, 实验中首先制备出直径为 0.8 mm 的硅胶并固化, 然后将外部镀金的铜线规则地盘绕在硅胶纤维表面, 将盘绕有导线的硅胶纤维浸入到硅胶液体进行固化封装, 最后将得到的纤维纺织为织物结构, 镀金的铜导线作为电极, 硅胶作为摩擦层, 将该织物基 TENG 放置于鞋底的鞋后跟部位, 即可将行走过程中脚后跟与鞋底接触分离的能量转换为电能.

3.2.2 薄膜

薄膜的厚度薄、质量轻, 直接贴敷于皮肤给人体带来的不适感较低. 此外, 对于薄膜结构来说, 人为地引入褶皱可以有效地提升接触面积进而使输出性能得到提升, Yang 等^[80]就发展了一种基于蛇纹图案电极和波浪形聚酰亚胺摩擦层的柔性薄膜基 TENG, 由于 TENG 独特的结构设计可以收集挤压、拉伸两种模式的机械能. 压缩模式的工作状态下, TENG 在 44 M Ω 的负载下输出的功率密度达到了 $5 \text{ W}/\text{m}^2$, 并且在曲率半径为 36 cm 的曲面上依然可以保持稳定的输出. 如图 9(a) 所示为 TENG 的制备流程, 首先制备出稳定的 PDMS 基底, 然后通过磁控溅射在基底上制备蛇纹状的铜电极, 最后在两层电极之间加入经过高温退火处理的波浪状聚酰亚胺, 聚酰亚胺薄膜不仅作为摩擦层, 也发挥了电极之间间隔物的作用. 在实验条件下, 用手指轻轻触碰的情况下就可以点亮多盏灯泡. 为了增大摩擦起电时的接触面积, Qin 等^[81]报道了一种具有起伏三维表面结构的单电极模式 TENG, 其中有褶皱结构的纳米纤维膜作为摩擦层, 由于摩

擦材料和结构的优化, 该 TENG 具有很好的输出稳定性. 图 9(b) 所示是 TENG 的结构示意图, 聚偏氟乙烯六氟丙烯的纳米纤维膜作为摩擦层粘附在氧化石墨烯电极上, 并且可以通过改变弹性体的预应变来控制膜的起皱程度, 对于一块尺寸为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的 TENG, 在与尼龙材质的薄膜接触时产生的电量可以点亮 30 盏 LED. Wu 等^[82]采用超声波焊接技术将导电镍网和乙丙烯薄膜结合制备出 TENG, TENG 的拱形结构赋予其优异的性能, 诸如输出高、抗破坏、长期使用过程中具有稳定性. 在 9 M Ω 的外接负载下, TENG 可以输出 $36 \text{ mW}/\text{m}^2$ 的峰值功率密度. 该装置的结构示意图如图 9(c) 所示, 该 TENG 主要由镍导电网和氟化乙烯丙烯共聚物组成, 工作模式为典型的接触分离模式. 实际使用中, 用 TENG 产生的电能对电容器充电, 经过 50 s 的充电后电容可以驱动科学计算器的正常工作, TENG 处于工作状态下可以直接点亮 19 盏 LED. 直接贴敷于皮肤表面的薄膜基 TENG 大部分需要皮肤作为其中的一个摩擦层, 工作模式以单电极模式为主, 该种状态下输出性能相比于垂直接触分离有一定的下降, 因此为了提升输出性能, 通常会设计褶皱的表面结构来提升接触面积进而获得更好的输出性能. 贴敷于皮肤表面的膜材料透气性和抗菌性也是需要考虑的重要问题, 透气性不好的情况一方面会降低人体使用的舒适性, 另一方面运动过程容易出现流汗等情况进而影响 TENG 的输出. 此外, 可穿戴能源器件的健康问题也受到越来越多的关注, 材料的抗菌性也是一个重要的研究方向. Peng 等^[83]开发了一种基于 TENG 的透气、可降解、抗菌的自供电全纳米纤维电子皮肤, 实现了机械能收集和人体全身生理和关节运动信号的自驱动传感. 如图 9(d) 所示, 通过将聚乳酸-羟基乙酸共聚物和聚乙烯醇纳米纤维膜分别作为摩擦起电层和基底, 银纳米线作为中间层, 形成了具有多层交错纳米纤维网络和众多三维微纳孔洞结构的电子皮肤, 有利于人体皮肤与外界环境的热湿传递. 同时, 该电子皮肤具有非常好的抗菌性能, 能够有效抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长, 阻止细菌感染. 伴随着可穿戴能源器件能量收集能力的逐步提升, 舒适性和健康问题也会受到广泛的关注, 我们相信未来会有更多的工作在提升能量转换效率的基础上, 实现功能性与舒适性、健康的协同发展.

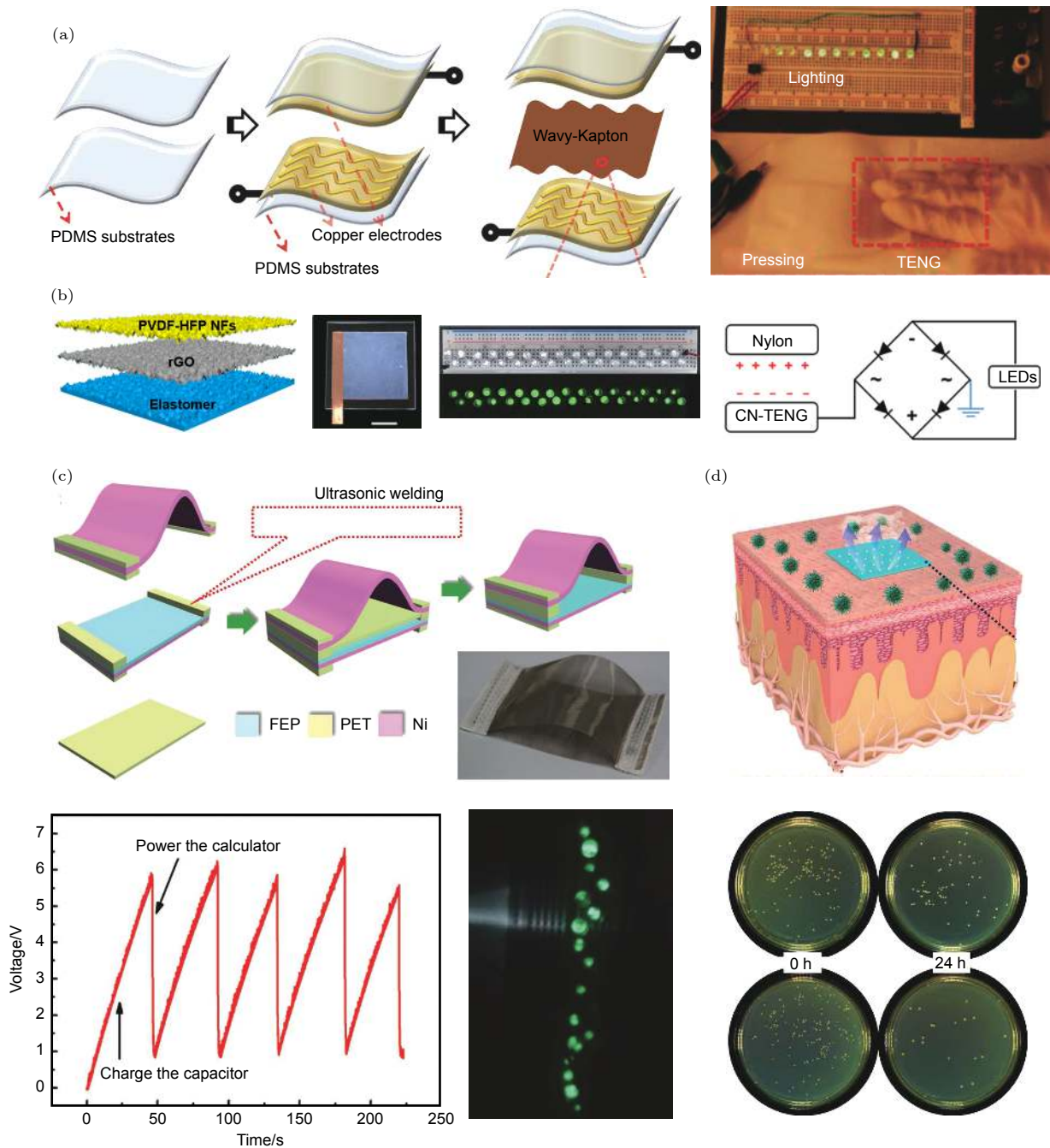


图9 基于薄膜的直接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 柔性可拉伸的 TENG^[80]; (b) 基于纳米纤维膜的 TENG^[81]; (c) 柔韧、轻巧的 TENG^[82]; (d) 具有抗菌特性的 TENG^[83]

Fig. 9. Thin film-based directly wearable TENG: (a) Flexible and stretchable TENG^[80]; (b) crumpled nanofibrous membranes based TENG^[81]; (c) a flexible, lightweight TENG^[82]; (d) a breathable and antibacterial TENG^[83].

3.2.3 弹性体

弹性体可拉伸、易变性的特性使其在直接式可穿戴能源器件中也受到了关注. Pu 等^[84]开发了一种将弹性体与离子水凝胶结合的透明可拉伸 TENG, 达到了 1160%(单轴应变)的超高可拉伸性和可见光范围内 96.2%的透明度. 在工作模式下收集人体运动的能量可以输出 35 mW/m²的峰值

功率密度. 该装置的工作原理如图 10(a)所示, 在离子凝胶接地的情况下, 该 TENG 以单电极模式工作, 外部的薄膜即可与弹性体表面发生接触起电现象. 将装置粘附于手部的皮肤表面时, 用另一只手敲打的过程可以给容量为 2.2 μF 的电容器充电, 进而驱动手表工作. 该 TENG 具有可拉伸性好、透明度高、输出稳定、成本低的优势, 在未来有很大

的应用潜力. Lai 等^[44]开发出一种电鳗皮肤仿生的 TENG. 选用银纳米线构成的导电网络作为电极, 选用硅胶 (Eco-flex 00-10) 作为摩擦层和封装材料. 如图 10(b) 所示, 制备得到的 TENG 具有优异的拉伸性能和可变形性. 将装置戴在手臂上即可将手拍打时的能量转换为电能, 通过电容器将电能进行存储, 在经过 100 s 左右的充电后可以驱动电子手表的正常运转. Shi 等^[85]提出了一种基于导电高分子 (PEDOT:PSS) 的可拉伸 TENG. 其中导电高分子 (PEDOT:PSS) 采用模板法制备并作为电极, 硅胶作为摩擦材料. 如图 10(c) 所示, 该器件具有很好的拉伸性能, 在 X 方向可拉伸 300% 仍没有出现裂纹, 并且在超过的 10000 次的拉伸后依然保持稳定的输出性能. 在测试者持续拍打位于手臂的 TENG 时, 可以轻易地通过电容器驱动手表工

作, 展现了 TENG 在能量收集和转化方面的出色性能. 弹性体结构使 TENG 具有很强的可拉伸性, 此外该结构便于封装, 具有很好的抗外部环境干扰能力. 作为直接与皮肤接触的可穿戴 TENG, 在考虑透气性的同时, 还需要考虑弹性体的重量, 相比薄膜和织物, 弹性体通常具有较厚的厚度和较重的质量, 实际使用中的重量和透气程度也是不可回避的问题. 弹性体基 TENG 的电极结构对整个装置的拉伸变形能力十分重要, 目前已经有凝胶、导电高分子、银纳米线等多种电极, 我们相信未来电极材料的突破将推动弹性体基能源收集器件迈向新的台阶.

3.2.4 其他

除了上述的织物、薄膜、弹性体三种典型材料, 还有一些新型的直接式可穿戴 TENG, 这些独特

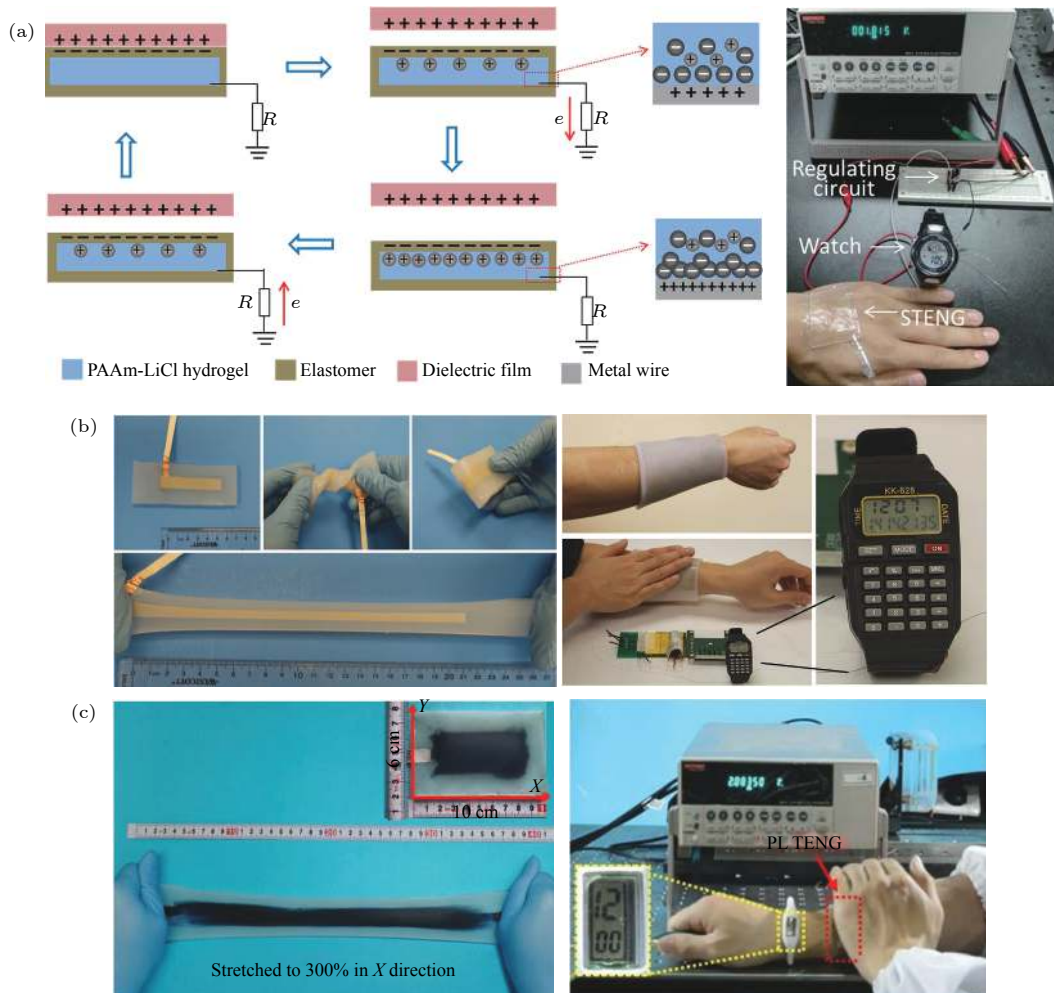


图 10 基于弹性体的直接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 可拉伸的透明 TENG^[84]; (b) 电鳗皮肤仿生的 TENG^[44]; (c) 基于导电高分子电极的 TENG^[85]

Fig. 10. Elastomer-based directly wearable TENG: (a) Ultrastretchable, transparent TENG^[84]; (b) electric eel-skin-inspired TENG^[44]; (c) a liquid PEDOT:PSS electrode-based stretchable TENG^[85].

的设计可以满足一些特定的需求. 电极材料是限制 TENG 可拉伸性的重要因素, 为了获得更好的拉伸性能, Yi 等^[48] 将导电液体用作 TENG 的电极, 图 11(a) 所示为 TENG 的结构示意图与实际应用展示, 200 μm 厚的橡胶作为摩擦层, 导电液体作为电极. 为了提升输出性能, 橡胶表面通过电感耦合等离子体刻蚀出规则的几何结构. 由于其独特的设计, 该 TENG 在应变达到 300% 时依然可以保持稳定的输出性能. 此外, 常见的水就可以作为导电液体, 极大地扩展了电极材料的选择范围. 将手镯状的 TENG 佩戴于手腕部位, 在用手敲击的情况下产生的电能可以点亮 80 盏 LED 灯泡. 人体行走过程中脚部的能量也不可忽视, Lin 等^[86] 开发了一种安装在鞋底的防水高性能 TENG 用于将人体运动的能量转化为电能为可穿戴电子器件供电, 在工作过程中发电机开路电压和短路电流分别达到 528 V 和 81.2 μA . 如图 11(b) 所示, 该 TENG 具有气垫结构, 当脚部赋予鞋底压力时, 其中的铜电极与橡胶接触进而产生接触起电现象, 与此同时两层膜之间的气体会聚集在气囊部位使气囊膨胀, 在鞋底受到的压力释放时, 气囊中的气体会返回到摩擦层之间进而使摩擦层分离, 借助气囊的作用在人体行走过程中两摩擦层即可实现接触分离将机械能转换为电能. 在人体行走过程中鞋底的 TENG

产生的电量可以点亮 375 盏 LED, 并且可以驱动安装在衣服上的警示灯, 发出“小心”“可以通行”等信号. 此外该密封结构具有很好的防水性, 在水中依然可以保持稳定的输出性能.

3.3 小结

从直接式和间接式能源收集方式出发, 将近几年可穿戴能源器件领域代表性工作的输出性能在表 1 中进行了系统的总结和对比. 整体而言, 目前可穿戴能源器件的尺寸大部分在 30 cm^2 以下, 并逐步向 10 cm^2 以下的尺寸发展, 超过 50 cm^2 的器件数目较少, 这与可穿戴器件的小型化发展趋势十分符合. 从开路电压来看, 基于织物材料的 TENG 可以输出比较高的电压, 甚至达到了上千伏特的量级. 此外, 织物基 TENG 也出现了最高的峰值功率密度, 很大程度上是由于织物可以做出三维结构, 收集能量的能力获得极大提升. 基于织物和薄膜材料的 TENG 功率密度相对较高, 而基于弹性体材料的 TENG 往往具有比较厚重的设计, 功率密度较低, 很多弹性体的相关工作文中没有提到功率密度的相关结果. 作为能源收集器件, 在尺寸逐渐减小的趋势下实现越来越高的功率密度依然是很长时间内需要解决的重要问题.

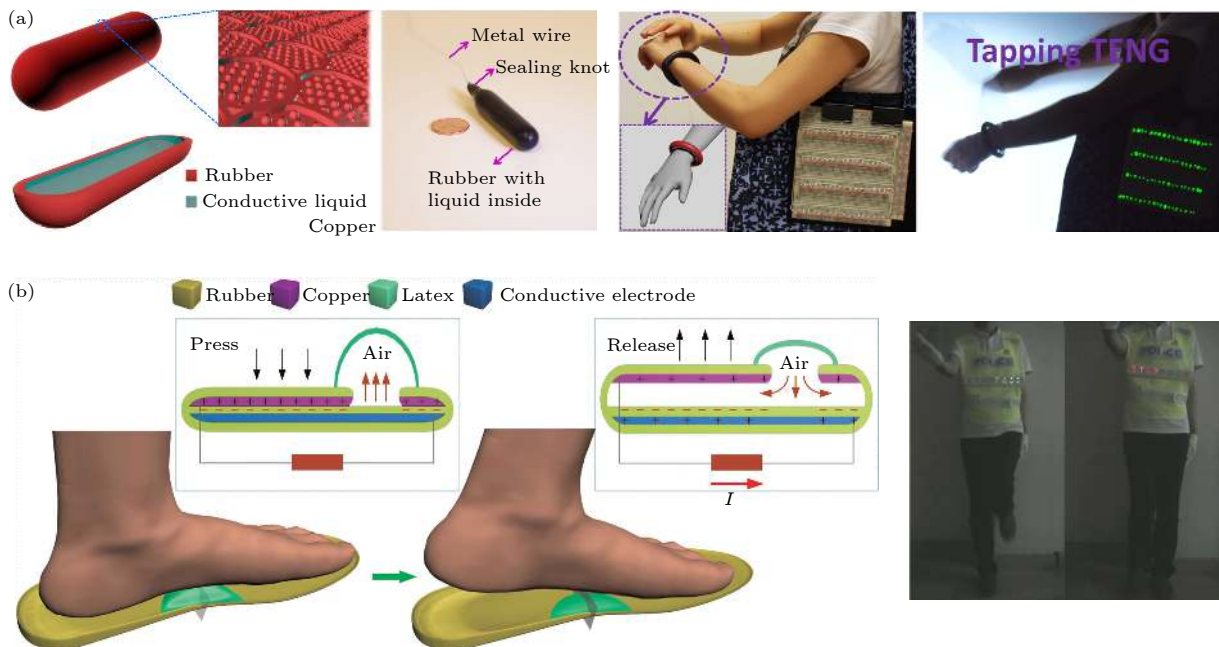


图 11 其他材料组成的直接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 导电液体作为电极的摩擦纳米发电机^[48]; (b) 密封腔结构的摩擦纳米发电机^[86]

Fig. 11. Directly wearable TENG with special structure: (a) A highly shape-adaptive TENG based on conductive liquid^[48]; (b) an airtight-cavity-structural triboelectric nanogenerator^[86].

表 1 可穿戴能源器件输出特性对比
Table 1. The output performance of wearable electronics.

| 分类 | 主要材料 | 尺寸/cm ² | 开路电压 V_{OC}/C | 短路电流 $I_{SC}/\mu A$ | 转移电荷量 Q/nc | 峰值功率密度 $P/mW\cdot m^{-2}$ | |
|-----|--|--------------------------------------|--------------------|------------------------|-----------------|------------------------------|--------|
| 间接式 | 聚酯纤维、不锈钢 ^[66] | 18.0 | 45 | 1.80 | 18.0 | 263.36 | |
| | 尼龙66 ^[65] | 47.6 | 4500 | 40.00 | 4470.0 | — | |
| | 炭油、弹性体膜 ^[70] | 9.0 | 115 | 3.00 | — | — | |
| | 聚丙烯、氧化锡、氟化乙烯丙烯共聚物 ^[67] | 65.0 | 150 | 60.00 | 100.0 | 1320.00 | |
| | 弹性体 | 硅橡胶、炭黑、聚吡咯 ^[49] | 26.6 | 120 | 3.60 | 239.4 | — |
| 直接式 | 硅橡胶 银纳米线 ^[71] | 28.0 | 250 | — | 160.0 | — | |
| | 黑磷、纤维素油酐酯 ^[77] | 49.0 | 880 | 40.00 | 4000.0 | 5500.00 | |
| | 硅橡胶 不锈钢 聚酯纤维 ^[76] | 16.0 | 150 | 3.00 | 52.0 | 85.00 | |
| | 薄 | 聚乳酸、聚乙烯醇、银纳米线 ^[83] | 16.0 | 95 | 3.00 | 30.0 | 130.00 |
| | 弹性体 | 聚偏氟乙烯-六氟丙烯、氧化石墨烯、弹性体 ^[81] | 9.0 | 80 | 1.67 | 30.0 | 500.00 |
| 弹性体 | 聚二甲基硅氧烷、离子水凝胶、VHB ^[84] | 12.0 | 145 | 1.50 | 47.0 | 35.00 | |
| | 聚乙撑二氧噻吩掺杂聚(苯乙烯磺酸盐)/硅橡胶 ^[85] | 18.0 | 265 | 24.90 | 85.0 | 14.00 | |

4 电路管理模块

由于 TENG 的输出特点, 目前报道的大部分可穿戴 TENG 都不能直接用于驱动电子器件的运行. 首先, 由于外界机械能的随机性和 TENG 固有的电容特性, TENG 的输出信号为典型的脉冲信号, 并且频率具有随机性, 此外 TENG 的输出电压通常为几十伏、上百伏, 而输出电流为 μA 甚至 nA 级别, 这与电子器件需求的电能不匹配. TENG 的内阻极大, 如果将传统的变压器用于能量管理会造成系统的能量转换效率较低. 如图 12(a) 所示, 能量存储装置发挥了类似于蓄水池的作用可以将电量储存并且经过调制后释放, 但是 TENG 直接与能量存储单元结合的能量转换效率低^[41], 在一定程度上限制了其应用.

为此在实际的使用过程中需要精妙设计的电路管理模块参与, 对电信号进行调制整流后使用或者存储于离子电池、超级电容器中为电子器件供电. 电路管理模块是基于 TENG 的可穿戴能源器件走向实际应用、真正迈向自驱动可穿戴器件不可缺少的一环, 伴随着 TENG 作为能量收集器件的不断发展, 电路管理模块也在持续跟进, 在提升能量转换效率和电能存储方面取得了诸多进展. Zi 等^[41] 开发了运动触发的开关, 通过调节电路系统中的电荷流动来最大化能量存储效率. 理论和实验结果都证明了设计的电荷流动环路可以提高充电速度, 提升能量储存效率到 50%, 饱和电压至少

提高了两倍. 其中设计的充电环路如图 12(b) 所示, 充电环路按照 I-II-III-IV-V-VI-I 的顺序循环往复, 其中开关的功能是通过产生瞬时短路来实现电荷的完全转移, 因此在下一个半周期, 有更多的可用电荷为储能装置充电, 进而提升了充电性能. 为了进一步提升转换效率, Niu 等^[40] 开发了一种基于电路管理模块的自充电能量系统, 可以应用于所有类型 TENG 的脉冲式能量, 将交流电转换为直流电的效率达到 60% 左右, 该自充电系统可以提供持续的直流输出或者持续驱动诸如温度计、计步器、无线传输系统等电子器件的工作. 如图 12(c) 所示为电路示意图, 首先通过桥式整流电路将 TENG 产生的能量存储于电容器中, 然后将电容器中的能量转移到最终的能量储存单元中. 为了规避电能从小电容到大电容 (或电池) 转移过程中的能量损失, 引入了两个可以根据电压自动选择闭合或开启的逻辑开关, 进而提升能量转移过程中的转换效率. 在此基础上, Pu 等^[12] 开发了一种最大化能量转移效率的电路管理系统, 该系统在低至 1 Hz 的电信号频率下, 以 80% 的能量转换效率将 TENG 的匹配电阻从 35 M Ω 降低到 1 M Ω , 后续存储于 1 mF 电容器中的能量提升了 128 倍. 图 12(d) 所示为系统的电路示意图, 其中的开关可以根据 TENG 传输过来的能量选择开启或者关闭, 进而将 TENG 获取的能量最大化利用, 此外该开关还可以实现能量从谐振电路单元到直流电的控制. 电源管理系统能量转换效率不断提升, 并且可以适用于多种模式的 TENG, 但是上述的电源管理系统

都不可避免地需要外部电源供能, 因此自驱动开关在进一步提升能量转换效率方面就显得尤为重要. Liu 等^[87]就提出了一种基于分形设计的开关电容换能器 (FSCC), 它具有转换效率高、输出阻抗小和静电电压适用性强等特点. 作为具有双功能输出的电源管理系统, 它在脉冲模式下可提供超过 67 倍的电荷提升和 954 W/m^2 的功率密度, 在恒流模式下可获得超过 94% 的总能量传输效率. 图 12(e) 所示为 FSCC 的工作原理示意图, 该系统对 TENG

电源管理向多功能输出方向发展具有重要的指导意义.

发展通用的能量管理电路对自驱动系统的构建十分重要, 一方面需要继续提升能量管理模块的能量转换效率, 在能量转换的次数不能减少的情况下, 能量转换的效率提升就成为整个系统能量转换效率的决定因素, 另一方还应努力实现能量管理电路的柔性化, 进而在 TENG 柔性的基础上构建柔性的自驱动系统.

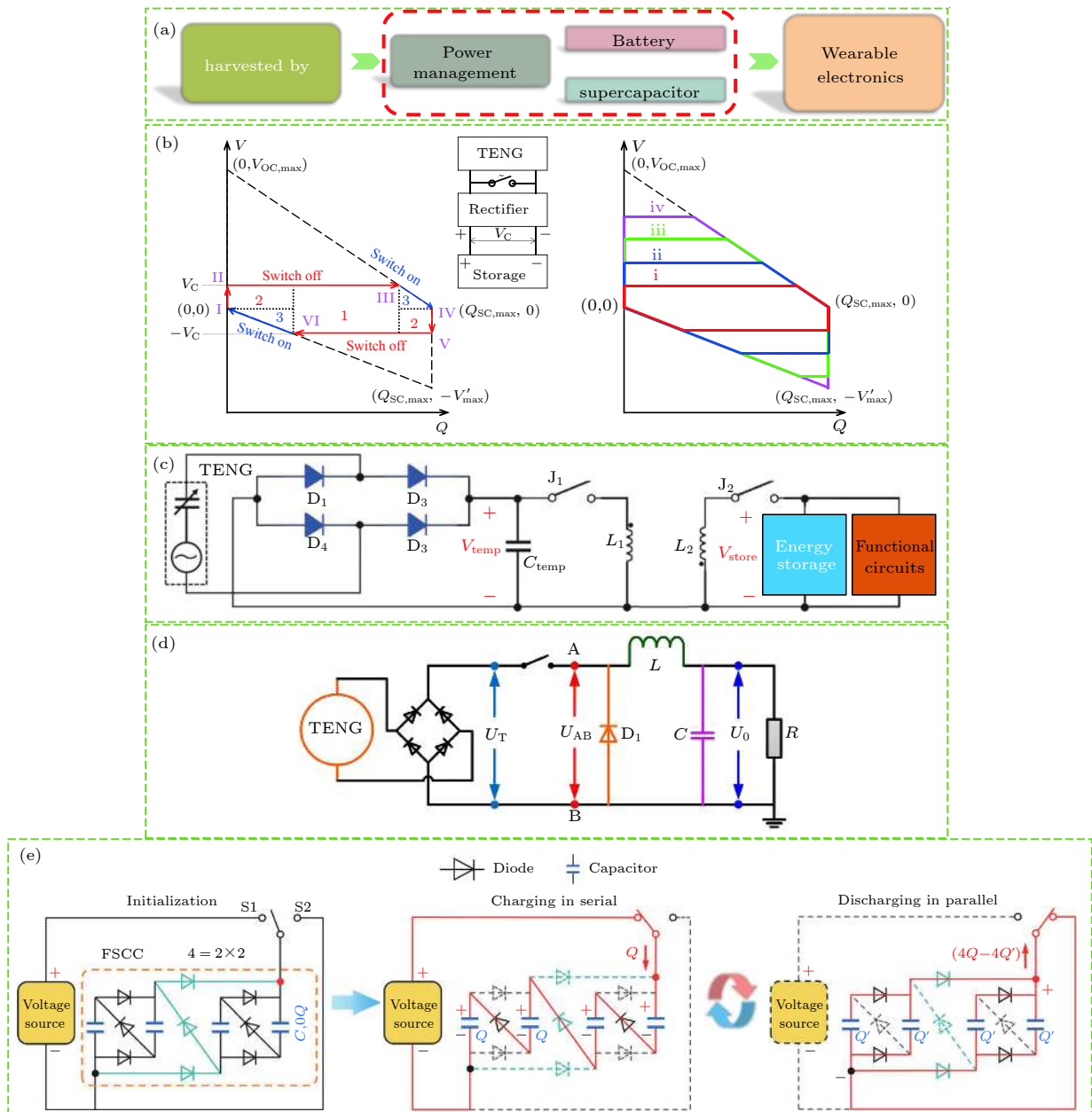


图 12 电路管理系统研究进展 (a) 自驱动系统结构示意图; (b) 高效存储 TENG 产生的能量^[41]; (c) 一个通用的自充电系统^[40]; (d) 通用的能量管理策略^[12]; (e) 基于分形设计的开关电容换能器^[87]

Fig. 12. Advances in power management circuits: (a) Self-charging power systems; (b) effective energy storage from a triboelectric nanogenerator^[41]; (c) a universal self-charging system^[40]; (d) universal power management strategy^[12]; (e) switched-capacitor-converters for output power management^[87].

5 总结与展望

该综述从直接式能源收集和间接式可穿戴能源器件能源收集两部分详细介绍了基于 TENG 的可穿戴微能源领域器件的研究进展, 对涉及的织物、薄膜、弹性体分类并逐一介绍, 还关注了可穿戴微能源器件实际应用中所必须的电路管理模块研究进展. 这些研究提升了基于 TENG 的可穿戴能源器件自身的高效性、舒适性、实用性, 并且逐步从单一的可穿戴能源收集器发展到可以实际应用的自驱动系统. 可穿戴微能源器件的迅速发展将极大地推动可穿戴系统的发展, 我们相信多功能、自驱动的可穿戴电子器件将会离实际生活越来越接近. 尽管基于 TENG 的可穿戴能源器件飞速发展, 但是 TENG 作为诞生仅仅 8 年的新兴能源收集技术, 还有很多的理论和实际应用的问题有待解决, 在 TENG 收集人体能量领域的研究不断拓展的同时, 还需要进一步深入解决在实际应用中面临的诸多挑战:

1) TENG 作为可穿戴能源器件, 其使用环境十分复杂. 直接与皮肤接触的 TENG, 在工作环境中除了空气湿度、尘埃等外界自然条件, 还要考虑人体运动中的汗液对输出的影响, 在复杂的实际使用环境中保持输出稳定性仍然是一个巨大的挑战;

2) 可穿戴能源器件对材料的要求逐渐增加, 材料的拉伸性、透气性、防水性等都要满足设计要求. 在未来还会逐渐对材料的抗菌性、舒适性、耐久性等有更多要求. 在满足上述条件的前提下保持低的成本和简易的加工流程, 方便大规模生产使用, 这亟待材料科学的突破来解决;

3) 由于 TENG 自身的输出特性, 发出的电能很难直接用于驱动电子器件, 所以将 TENG 发出的电量调制整流后用于后续电子器件使用的电路管理模块在实际使用中扮演了十分重要的作用. 虽然 TENG 目前已经可以做成柔性可穿戴模式, 但是电路管理模块涉及的很多电子器件还很难具备柔性和拉伸性, TENG 的柔性性与电路管理的刚性存在着不匹配的现象, 这需要柔性电子器件、柔性电路的发展来逐步解决;

4) 如何进一步提升基于 TENG 的可穿戴能源器件能量转换效率问题. 人体的能量具有低频、随

机、能量品质低的特点, 在经过 TENG 的能量转换之后还需要电路管理模块的处理才能供给电子器件的使用, 其中涉及了两次甚至多次的能量转换, 导致整体系统的能量转换效率较低, 一方面在 TENG 收集人体能量的效率不断提升的同时, 也要不断提高电路管理模块的效率使收集到的能量可以更多的用于驱动电子器件的使用;

5) 输出性能是衡量能量收集器件的重要物理量, 但是不同文献报道中给出的输出性能指标不尽相同, 有些文章甚至缺少功率密度等关键的指标. 在可穿戴器件领域, 通常选用面积功率密度, 而忽略了器件的厚度. 对于功率密度相同的织物、薄膜、弹性体, 其结构与材料不同, 重量、体积也不尽相同. 输出相同的情况下, 弹性体往往需要更多的重量, 目前很难横向去对比和评价不同类型 TENG 的输出性能. 因此, 也急需一个完善的输出性能评价机制, 将结构与材料等因素考虑在内对不同类型的 TENG 有公平的对比.

我们相信伴随着材料科学、电子信息技术等的不断发展, 会有越来越多的可穿戴电子设备进入每个人的生活, 未来的生活在这些技术的支撑下会更加便捷、更加健康、更加舒适.

参考文献

- [1] Khalid S, Raouf I, Khan A, Kim N, Kim H S 2019 *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* **6** 821
- [2] Wang Z L 2019 *Nano Energy* **58** 669
- [3] Wang Z L 2013 *ACS Nano* **7** 9533
- [4] Zhu G, Peng B, Chen J, Jing Q, Lin Wang Z 2015 *Nano Energy* **14** 126
- [5] Wu Z, Cheng T, Wang Z L 2020 *Sensors* **20** 2925
- [6] Shi Q, He T, Lee C 2019 *Nano Energy* **57** 851
- [7] Wang Z L 2008 *Sci. Am.* **298** 82
- [8] Li W S, Zhou J, Wang H C, Wang S X, Yu Z H, Li S L, Shi Y, Wang X R 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 218503 (in Chinese) [李卫胜, 周健, 王瀚宸, 汪树贤, 于志浩, 黎松林, 施毅, 王欣然 2017 物理学报 **66** 218503]
- [9] Wu X, Chen Y, Xing Z, Lam C W K, Pang S S, Zhang W, Ju Z 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900343
- [10] Li S, Wu Q, Zhang D, Liu Z, He Y, Wang Z L, Sun C 2019 *Nano Energy* **56** 555
- [11] Wang Z L 2017 *Mater Today* **20** 34
- [12] Pu X, Hu W, Wang Z L 2018 *Small* **14** 1702817
- [13] Luo J, Wang Z L 2019 *Energy Storage Mater.* **23** 617
- [14] Huang T, Zhang J, Yu B, Yu H, Long H, Wang H, Zhang Q, Zhu M 2019 *Nano Energy* **58** 375
- [15] Chen S, Jiang J, Xu F, Gong S 2019 *Nano Energy* **61** 69
- [16] Liu Z, Li H, Shi B, Fan Y, Wang Z L, Li Z 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808820
- [17] Wang Z L, Chen J, Lin L 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2250
- [18] Nie J H, Chen X Y, Wang Z L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29**

1806351

- [19] Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L 2012 *Nano Energy* **1** 328
- [20] Wang Z L 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2000137
- [21] Wang Z L, Wang A C 2019 *Mater. Today* **30** 34
- [22] Lin S, Chen X, Wang Z L 2020 *Nano Energy* **76** 105070
- [23] Nie J H, Wang Z M, Ren Z W, Li S Y, Chen X Y, Wang Z L 2019 *Nat. Commun.* **10** 226410
- [24] Yang D, Kong X, Ni Y, Ren Z, Li S, Nie J, Chen X, Zhang L 2019 *Nano Energy* **66** 104139
- [25] Ding Y, Shi Y, Nie J, Ren Z, Li S, Wang F, Tian J, Chen X, Wang Z L 2020 *Chem. Eng. J.* **388** 124369
- [26] Lin Y, Nie J, Bai Y, Li S, Xu L, Wang F, Ding Y, Tian J, Li Y, Chen X, Shen H 2020 *Nano Energy* **73** 104759
- [27] Wang F, Ren Z, Nie J, Tian J, Ding Y, Chen X 2019 *Adv. Mater. Technol.* **5** 1900789
- [28] Hinchet R, Yoon H J, Ryu H, Kim M K, Choi E K, Kim D S, Kim S W 2019 *Science* **365** 491
- [29] Lei R, Shi Y, Ding Y, Nie J, Li S, Wang F, Zhai H, Chen X, Wang Z L 2020 *Energy Environ. Sci.* (in press) DOI: 10.1039/d0ee01236j
- [30] Qian Y, Nie J, Ma X, Ren Z, Tian J, Chen J, Shen H, Chen X, Li Y 2019 *Nano Energy* **60** 493
- [31] Ma X, Li S Y, Dong S J, Nie J H, Iwamoto M, Lin S Q, Zheng L, Chen X Y 2019 *Nano Energy* **66** 104090
- [32] Wu Y S, Liu Q, Cao J, Li K, Cheng G G, Zhang Z Q, Ding J N, Jiang S Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 190201 (in Chinese) [吴晔盛, 刘启, 曹杰, 李凯, 程广贵, 张忠强, 丁建宁, 蒋诗宇 2019 物理学报 **68** 190201]
- [33] Dong K, Peng X, Wang Z L 2019 *Adv. Mater.* e1902549
- [34] Wu H, Huang Y, Xu F, Duan Y, Yin Z 2016 *Adv. Mater.* **28** 9881
- [35] Song P, Yang G, Lang T, Yong K T 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 023002
- [36] Chen X, Jiang T, Yao Y, Xu L, Zhao Z, Wang Z L 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 4906
- [37] Ren Z, Nie J, Xu L, Jiang T, Chen B, Chen X, Wang Z L 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1802989
- [38] Xiong J, Luo H, Gao D, Zhou X, Cui P, Thangavel G, Parida K, Lee P S 2019 *Nano Energy* **61** 584
- [39] Chen J, Huang Y, Zhang N N, Zou H Y, Liu R Y, Tao C Y, Fan X, Wang Z L 2016 *Nat. Energy* **1** 16138
- [40] Niu S, Wang X, Yi F, Zhou Y S, Wang Z L 2015 *Nat. Commun.* **6** 8975
- [41] Zi Y, Wang J, Wang S, Li S, Wen Z, Guo H, Wang Z L 2016 *Nat. Commun.* **7** 10987
- [42] Pu X, Liu M, Li L, Zhang C, Pang Y, Jiang C, Shao L, Hu W, Wang Z L 2016 *Adv. Sci.* **3** 1500255
- [43] Chen C, Chen L, Wu Z, Guo H, Yu W, Du Z, Wang Z L 2020 *Mater. Today* **32** 84
- [44] Lai Y C, Deng J, Niu S, Peng W, Wu C, Liu R, Wen Z, Wang Z L 2016 *Adv. Mater.* **28** 10024
- [45] Yi F, Wang J, Wang X, Niu S, Li S, Liao Q, Xu Y, You Z, Zhang Y, Wang Z L 2016 *ACS Nano* **10** 6519
- [46] Pu X, Li L, Liu M, Jiang C, Du C, Zhao Z, Hu W, Wang Z L 2016 *Adv. Mater.* **28** 98
- [47] Lin Z, Chen J, Li X, Zhou Z, Meng K, Wei W, Yang J, Wang Z L 2017 *ACS Nano* **11** 8830
- [48] Yi F, Wang X, Niu S, Li S, Yin Y, Dai K, Zhang G, Lin L, Wen Z, Guo H, Wang J, Yeh M H, Zi Y, Liao Q, You Z, Zhang Y, Wang Z L 2016 *Sci. Adv.* **2** e1501624
- [49] Wang Z L 2014 *Faraday Discuss.* **176** 447
- [50] Nie J, Ren Z, Xu L, Lin S, Zhan F, Chen X, Wang Z L 2019 *Adv. Mater.* e1905696
- [51] Wang S, Lin L, Xie Y, Jing Q, Niu S, Wang Z L 2013 *Nano Lett.* **13** 2226
- [52] Zhu G, Chen J, Zhang T, Jing Q, Wang Z L 2014 *Nat. Commun.* **5** 3426
- [53] Zhu G, Zhou Y S, Bai P, Meng X S, Jing Q, Chen J, Wang Z L 2014 *Adv. Mater.* **26** 3788
- [54] Xie Y, Wang S, Niu S, Lin L, Jing Q, Yang J, Wu Z, Wang Z L 2014 *Adv. Mater.* **26** 6599
- [55] Zhang H, Yang Y, Zhong X, Su Y, Zhou Y, Hu C, Wang Z L 2014 *ACS Nano* **8** 680
- [56] Zhang W, Wang P, Sun K, Wang C, Diao D 2019 *Nano Energy* **56** 277
- [57] Wang S, Xie Y, Niu S, Lin L, Wang Z L 2014 *Adv. Mater.* **26** 2818
- [58] Xu C, Wang A C, Zou H, Zhang B, Zhang C, Zi Y, Pan L, Wang P, Feng P, Lin Z, Wang Z L 2018 *Adv. Mater.* **30** e1803968
- [59] Xu C, Zhang B, Wang A C, Cai W, Zi Y, Feng P, Wang Z L 2018 *Adv. Funct. Mater.* **0** 1903142
- [60] Li S, Fan Y, Chen H, Nie J, Liang Y, Tao X, Zhang J, Chen X, Fu E, Wang Z L 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 896
- [61] Li S, Nie J, Shi Y, Tao X, Wang F, Tian J, Lin S, Chen X, Wang Z L 2020 *Adv. Mater.* e2001307
- [62] Jiang T, Chen X, Han C B, Tang W, Wang Z L 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 2928
- [63] Niu S, Wang S, Lin L, Liu Y, Zhou Y S, Hu Y, Wang Z L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3576
- [64] Lin S, Xu L, Chi Wang A, Wang Z L 2020 *Nat. Commun.* **11** 399
- [65] Chen C, Guo H, Chen L, Wang Y C, Pu X, Yu W, Wang F, Du Z, Wang Z L 2020 *ACS Nano* **14** 4585
- [66] Dong K, Deng J, Zi Y, Wang Y C, Xu C, Zou H, Ding W, Dai Y, Gu B, Sun B, Wang Z L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702648
- [67] Chen S W, Cao X, Wang N, Ma L, Zhu H R, Willander M, Jie Y, Wang Z L 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1601255
- [68] Cui N, Liu J, Gu L, Bai S, Chen X, Qin Y 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 18225
- [69] Du W, Nie J, Ren Z, Jiang T, Xu L, Dong S, Zheng L, Chen X, Li H 2018 *Nano Energy* **51** 260
- [70] Chen X, Wu Y, Shao J, Jiang T, Yu A, Xu L, Wang Z L 2017 *Small* **13** 1702929
- [71] Guo H, Yeh M H, Lai Y C, Zi Y, Wu C, Wen Z, Hu C, Wang Z L 2016 *ACS Nano* **10** 10580
- [72] Zou Y, Tan P, Shi B, Ouyang H, Jiang D, Liu Z, Li H, Yu M, Wang C, Qu X, Zhao L, Fan Y, Wang Z L, Li Z 2019 *Nat. Commun.* **10** 2695
- [73] Ren Z, Nie J, Shao J, Lai Q, Wang L, Chen J, Chen X, Wang Z L 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1805277
- [74] Mule A R, Dudem B, Graham S A, Yu J S 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807779
- [75] Wang J, Li S, Yi F, Zi Y, Lin J, Wang X, Xu Y, Wang Z L 2016 *Nat. Commun.* **7** 12744
- [76] Dong K, Wang Y C, Deng J, Dai Y, Zhang S L, Zou H, Gu B, Sun B, Wang Z L 2017 *ACS Nano* **11** 9490
- [77] Xiong J, Cui P, Chen X, Wang J, Parida K, Lin M F, Lee P S 2018 *Nat. Commun.* **9** 4280
- [78] Lai Y C, Deng J, Zhang S L, Niu S, Guo H, Wang Z L 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1801114
- [79] Park J, Kim D, Choi A Y, Kim Y T 2018 *APL Materials* **6** 101106
- [80] Yang P K, Lin L, Yi F, Li X, Pradel K C, Zi Y, Wu C I, He J H, Zhang Y, Wang Z L 2015 *Adv. Mater.* **27** 3817
- [81] Qin Z, Yin Y, Zhang W, Li C, Pan K 2019 *ACS Appl. Mater.*

- Interfaces* **11** 12452
- [82] Wu F, Li C, Yin Y, Cao R, Li H, Zhang X, Zhao S, Wang J, Wang B, Xing Y, Du X 2019 *Adv. Mater. Technol.* **4** 1800216
- [83] Peng X, Dong K, Ye C, Jiang Y, Zhai S, Cheng R, Liu D, Gao X, Wang J, Wang Z L 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba9624
- [84] Pu X, Liu M M, Chen X Y, Sun J M, Du C H, Zhang Y, Zhai J Y, Hu W G, Wang Z L 2017 *Sci. Adv.* **3** UNSPe1700015
- [85] Shi J, Chen X, Li G, Sun N, Jiang H, Bao D, Xie L, Peng M, Liu Y, Wen Z, Sun X 2019 *Nanoscale* **11** 7513
- [86] Lin Z, Wu Y, He Q, Sun C, Fan E, Zhou Z, Liu M, Wei W, Yang J 2019 *Nanoscale* **11** 6802
- [87] Liu W, Wang Z, Wang G, Zeng Q, He W, Liu L, Wang X, Xi Y, Guo H, Hu C, Wang Z L 2020 *Nat. Commun.* **11** 1883

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Triboelectric nanogenerator based wearable energy harvesting devices*

Ding Ya-Fei¹⁾²⁾ Chen Xiang-Yu^{1)2)†}

1) (CAS Center for Excellence in Nanoscience, Beijing Key Laboratory of Micro-nano Energy and Sensor, Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

2) (School of Nanoscience and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 7 June 2020; revised manuscript received 9 July 2020)

Abstract

With the miniaturization and functionalization of electronic devices, wearable electronics has drawn generally attention, but the energy supply for wearable electronics becomes one of the most burning questions. The triboelectric nanogenerator based on the coupling effects of electrostatic induction and triboelectrification, which has low cost and wide material selection attributes, proves to be a powerful technology for converting low-frequency mechanical energy into electricity. In this review, the four fundamental modes of triboelectric nanogenerator and the physical mechanism of contact-electrification are presented first. Then, we introduce the research progress of wearable from the direct and indirect aspects. Directly wearable triboelectric nanogenerator can be integrated into a skin while indirectly wearable device is only allowed to assemble into user's clothing or its appendages. In addition, the power management circuits for driving electronic devices and energy storage are summarized. Finally, we discuss the current bottlenecks and present our perspectives on future directions in this field.

Keywords: triboelectric nanogenerator, wearable electronics, energy harvesting technology

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.69.20200867

* Project supported by the National Key Technologies Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2016YFA0202704), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51775049, 61774084), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 4192069), the Beijing Municipal Science and Technology Commission, China (Grant No. Z171100000317001), and the Young Top-Notch Talents Program of Beijing Excellent Talents Funding, China (Grant No. 2017000021223ZK03).

† Corresponding author. E-mail: chenxiangyu@binn.cas.cn