



固体-固体摩擦起电中电子转移研究进展

林世权^{1,2}, 唐臻^{1,2}, 王中林^{1,2,3*}

1. 中国科学院北京纳米能源与系统研究所, 北京 101400;
 2. 中国科学院大学纳米科学与技术学院, 北京 100049;
 3. 佐治亚理工学院材料科学与工程学院, 亚特兰大 30332-0245, 美国
- * E-mail: zlwang@binn.cas.cn

收稿日期: 2023-03-20; 接受日期: 2023-05-09; 网络版发表日期: 2023-05-24
国家自然科学基金(批准号: 52005044)资助项目

摘要 摩擦起电是指两个材料接触或摩擦后, 电荷从一个材料表面转移到另一个材料表面的现象, 距其被发现至今已有2600年的历史。然而, 摩擦起电的机理却长期处于争论之中, 其争论的核心是摩擦起电的载流子类型是电子、离子还是材料碎屑。最近, 相关研究以摩擦纳米发电机和开尔文探针力扫描显微镜为手段, 探索了固体-固体界面电荷转移的基本原理。研究结果表明, 电子是固-固界面摩擦起电的主要载流子, 发生电子转移的条件是两个原子的电子云发生重叠。本文主要阐述电子作为转移电荷主要载体的实验依据, 对新提出的摩擦起电物理模型进行了解读。

关键词 摩擦起电, 电子转移, 原子力显微镜, 摩擦纳米发电机

1 引言

摩擦起电指的是一个物体与另一个物体发生摩擦或者接触, 在界面处产生电荷转移, 使物体表面带电的物理现象。摩擦起电是最古老的科学研究领域之一, 无论是自然界还是科学界, 很早就有关于摩擦起电的记载。在古希腊时期人们就已经知道羊毛和玻璃接触会产生静电, 并且早期还观察到由于摩擦电产生的雷雨, 这些都是人类对摩擦起电最早期的认识(图1(a)和(b))。如图1(c)中的时间轴所示, 柏拉图^[1]最早在他的《蒂迈欧篇》中提到了摩擦起电现象。然而, 对摩擦起电的科学研究开始得较晚, 在16世纪初期, 吉尔伯特^[2]将摩擦过程中起电的材料和不起电的材料进行区分。我们现

在把这两种不同类型的材料分别称为导体和绝缘体。古代哲学家如苏格拉底、阿基里斯、康托基米斯等人也曾提到过摩擦起电的现象, 但是直到17世纪以后科学家才对其进行深入研究。1733年, 杜菲伊发现有两种类型的电荷, 他将其称为玻璃质(正)和树脂质(负)^[3]。此后, 英国科学家富兰克林对摩擦起电进行了系统的研究, 他首次定义了材料的正电性和负电性^[4]。随着研究的深入, 人们在1757年发现任何物质都可以带电, 带电多少取决于它所摩擦的材料, 研究人员对材料摩擦起电的能力强弱进行了排序^[5]。19世纪以后, 随着科技的发展, 人们开发了在原子尺度上表征物质特性的工具。1976年, 萨勒克等人^[6]利用X射线光电子能谱发现材料转移可能导致材料带电。2011年, 泽博尔斯基等

引用格式: 林世权, 唐臻, 王中林. 固体-固体摩擦起电中电子转移研究进展. 中国科学: 技术科学, 2023, 53: 820-829
Lin S Q, Tang Z, Wang Z L. Electron transfer in solid-solid triboelectrification (in Chinese). Sci Sin Tech, 2023, 53: 820-829, doi: 10.1360/SST-2023-0115

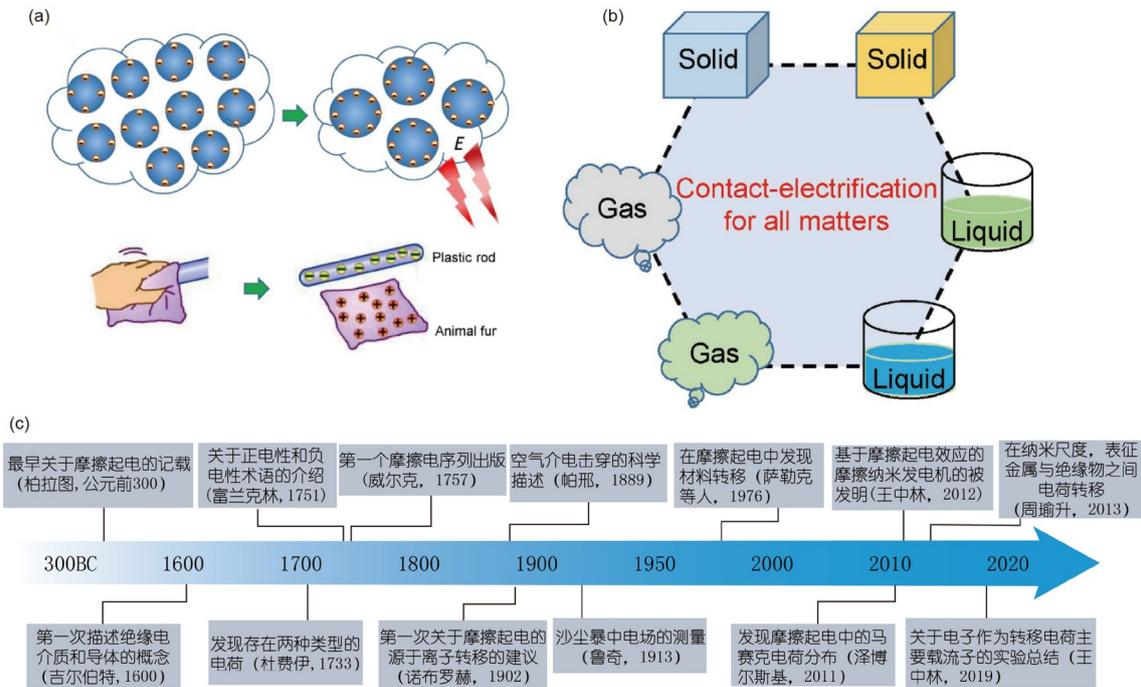


图 1 (a) 物理教科书中出现的雷暴和摩擦带电基本概念示意图^[11]. (b) 摩擦起电发生的各种物质界面. (c) 摩擦起电历史上, 几个重要发展的时间轴

Figure 1 (a) Schematic diagram of the basic concepts of thunderstorms and triboelectrification as they appear in physics textbooks [11]. Copyright©2019, Elsevier Ltd. (b) The various material interfaces where triboelectrification occurs. (c) Timeline of several important developments in the history of triboelectrification.

人^[7]发现聚合物表面上的电荷并不均一, 而是呈类似于马赛克图案分布. 虽然很多研究表明, 离子和带电材料都可以在表面之间转移而产生摩擦电荷^[8], 但是随着原子尺度的减小, 电子转移变得更加困难.

可以看出, 由于缺乏合适的实验手段, 在过去的2600年时间里, 摩擦起电的研究进展十分缓慢, 其机理一直没有被完全揭示, 就连最基本的摩擦起电载流子是电子、离子还是带电材料也没有准确的答案^[9]. 2012年, 王中林院士团队^[10]发明了摩擦纳米发电机, 其利用材料的摩擦起电现象与静电感应原理实现了机械能到电能的高效转化. 摩擦纳米发电机(triboelectric nanogenerator, TENG)的发明唤醒了研究人员对摩擦起电机理的关注. 2013年, 王中林院士团队^[11]开始利用原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)从微观尺度研究摩擦起电机理, 进而通过热电子发射、光电子发射等实验方法, 经过十年的研究, 证明了固-固摩擦起电的主要载流子类型是电子, 系统总结和讨论了摩擦起电载流子类型这一困扰研究人员2600多年的科学问题.

本文主要介绍近年来王中林院士团队利用原子力显微镜与摩擦纳米发电机在固体与固体界面上, 对摩擦起电机理方面的研究进展. 首先介绍微观尺度摩擦起电的研究方法, 然后着重介绍包括热电子发射、光电子发射等几个重要的实验研究, 其次分析摩擦起电机理的揭示对TENG的设计开发的潜在意义, 最后对普适性电子转移模型进行了解读.

2 微观摩擦起电研究方法

工欲善其事必先利其器, 摩擦起电机理研究的长期停滞与缺乏合适的研究手段有直接关系. 摩擦起电研究手段的进步一直是推动摩擦起电机理研究的第一动力. 长期以来, 研究人员在宏观尺度利用静电感应原理研究摩擦起电机理. 在TENG发明之后, 其成为宏观尺度研究摩擦起电机理的重要手段, 但是其本质上也是一个宏观尺度的研究方法^[12]. 两个宏观固体相互摩擦时, 固体表面的粗糙峰之间的相互作用非常复杂, 并且二者摩擦会产生磨屑, 使相对简单的两体摩擦问

题变为更复杂的三体摩擦问题, 使得摩擦起电实验充满随机性, 难以总结规律. 从微观尺度研究摩擦起电是揭示摩擦起电机理的一个重要途径, 而AFM的发明为研究人员提供了可能^[13]. 如图2所示, 周瑜升等人^[14]利用一个带悬臂的探针与固体样品进行接触或者摩擦, 其中探针可以看作是单个粗糙峰, 而探针与固体样品的接触力、摩擦力可以通过悬臂的变形来进行测量以及控制. 因此, AFM能够完成单粗糙峰的起电实验, 避免多粗糙峰之间的复杂作用, 以及磨屑对摩擦起电的影响(图2(a)). 以AFM设备为基础, 研究人员在探针和样品之间施加交流偏压, 使探针在静电力的驱动下发生振动, 开发了开尔文探针力显微镜(Kelvin probe force microscopy, KPFM)^[15]. KPFM能够测量固体样品表面的电荷密度(图2(b)). 结合AFM的微观起电能力以及KPFM的表面电荷测量, 能够实现在微观尺度的摩擦起电研究(图2(c)和(d)).

3 热电子发射实验研究

确定摩擦起电的载流子类型是摩擦起电研究的核心任务, 而要判断摩擦起电载流子类型, 首先必须区分固体表面电子和离子. 研究表明, 在固体表面, 电子的吸附能远小于离子. 在一定的温度下, 电子会被激发出固体表面, 而离子依然吸附在固体表面. 根据这个原理, 许程等人^[16]在王中林院士的指导下将TENG放置

在高温炉中, 研究了温度对TENG表面电荷密度的影响, 发现高温能够使固体表面摩擦电荷离开固体表面, 并且衰减规律符合热电子发射模型, 证明了固体表面摩擦电荷为电子. 王中林团队进一步在微观下观察了摩擦电荷的热电子发射现象. 如图3(a)所示, 林世权等人^[17]使用镀金探针在SiO₂表面摩擦产生摩擦电荷, 随后将起电的SiO₂样品放置在不同的温度下使用KPFM观察摩擦电荷的逸散规律. 实验发现, SiO₂表面的摩擦电荷在高温下呈指数衰减, 并且温度越高, 衰减速率越快, 符合热电子发射规律. 这个实验在微观尺度上证明了固体表面摩擦电荷为电子(图3(b)和(c)). 此外, 当探针与样品之间存在温度差时, 温度更高的固体倾向于获得正电荷, 而温度更低的固体倾向于获得负电荷. 在实验观察基础上, 王中林团队提出了受温度影响摩擦起电的能带理论. 如图3(d)所示, 不论是在金属中的电子还是绝缘体表面能态中的电子, 温度的升高都会使其获得额外的能量. 假如金属的费米能级高于绝缘体表面最高能级占有态, 则电子从金属表面转移到绝缘体表面. 并且, 如果金属探针温度高于绝缘体样品, 则更多的电子将会从金属表面转移到绝缘体表面, 即温差能够驱动界面电子转移.

热电子发射实验为摩擦界面电子转移理论提供了强有力的支持. 如果摩擦界面转移电荷为离子或者材料碎屑, 那么正离子和负离子或是带正电材料碎屑以及负电材料碎屑在高温下的表现应该是一致的, 不存在正离子更倾向于吸附在冷的表面而负离子更倾向于吸附在热表面的情况. 这是学术界首次通过实验方法

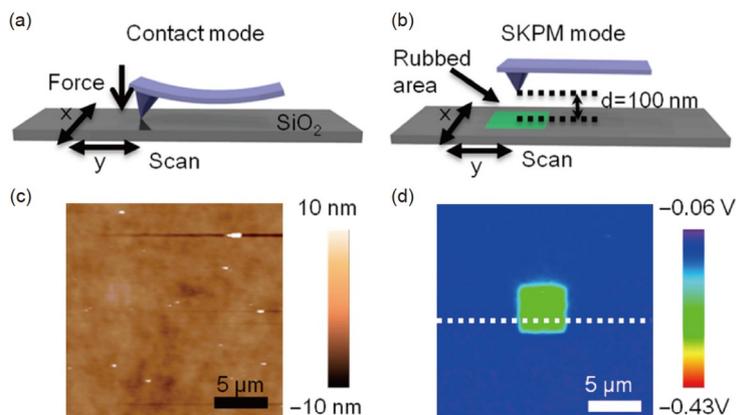


图2 (a) AFM探针与固体样品微观尺度摩擦起电^[14]. (b) KPFM测量微观区域摩擦电荷密度. (c) 摩擦区域形貌图. (d) 摩擦区域电势图

Figure 2 (a) AFM for triboelectrification at micro-scale [14]. Copyright©2013, American Chemical Society. (b) KPFM for measuring the surface charge density at micro-scale. (c) The topography for the charging area. (d) The surface charge density mapping for the charge area.

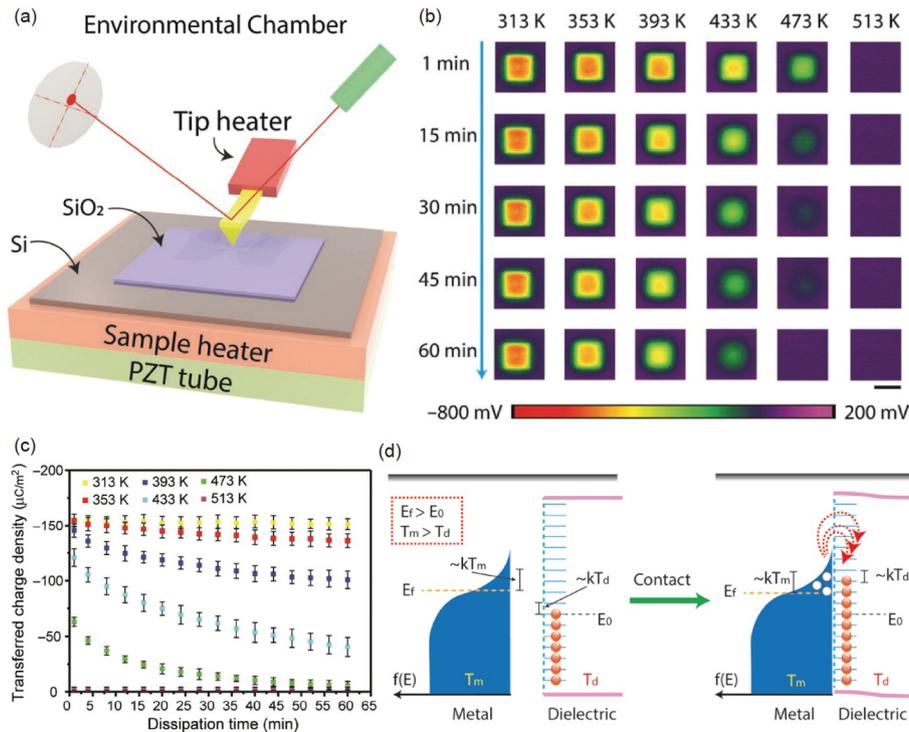


图3 (a) 用于探究热激发对摩擦起电影响的实验装置图^[17]. (b) 样品表面电荷密度随不同温度和时间变化的演变矩阵. (c) 在不同加热温度下, 转移电荷密度随时间的演变. (d) 电子转移的能带原理图

Figure 3 (a) Diagram of the experimental setup for investigating the effect of thermal excitation on triboelectrification [17]. Copyright©2019, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) Matrix of the evolution of the charge density on the sample surface with different temperatures and times. (c) Evolution of the transferred charge density with time at different heating temperatures. (d) Schematic diagram of the energy bands for electron transfer under temperature gradients.

实现摩擦起电电子转移和离子转移的区分, 开启了摩擦起电电子转移研究的热潮.

4 光电子发射实验研究

热电子发射方法能够实现固体表面电子和离子的区分, 但是其应用范围有限, 只能用于耐高温样品的摩擦起电研究中, 对于TENG中常用的聚合物样品则无能为力, 因为聚合物样品在高温下无法保持稳定. 为研究聚合物表面的摩擦电荷是电子还是离子, 研究人员使用了光电子发射的方法^[18]. 在光的作用下, 将电子激发出固体表面. 如图4(a)所示, 首先使用原子力探针与样品进行摩擦起电, 在摩擦起电之后, 使用KPFM模式测量绝缘体表面的摩擦电荷密度. 随后用紫外光照射绝缘体表面的带电区域, 再以固定的时间间隔测量固体表面摩擦电荷密度的衰减过程. 实验发现, 入射光的波长越短, 能量越高, 则固体表面的摩擦电荷

衰减速率越快. 当光的波长增加到300 nm时, 光子的能量不足以激发SiO₂表面被束缚的电子, 固体表面的摩擦电荷密度保持不变(图4(b)). 针对聚合物(聚氯乙烯), 在固定光波长(300 nm)的情况下, 通过改变光的照射强度, 从10 W/m²增加100 W/m², 发现入射光功率越大, 则固体表面摩擦电荷衰减越快(图4(c)). 这些实验现象均符合热电子发射模型. 更重要的是, 在光照初期, 电荷的衰减符合线性规律, 然后逐渐改变为非线性, 这是绝缘体表面摩擦电荷光激发效应的独特性质. 在金属的光电效应中, 电子的激发效率并不随着光照时间的增加而减少. 如图4(d)所示, 对于绝缘体而言, 电子只能存在于绝缘体表面的电子能态中, 随着电子被激发出表面, 电子的最高能级占有态下降, 此时, 被激发出固体表面所需的能量变大. 因此, 在相同波长的光照下, 电子被激发出固体表面的概率将下降. 摩擦电荷的衰减规律符合光电子发射模型, 为摩擦起电的电子转移理论提供了一个新的重要证据.

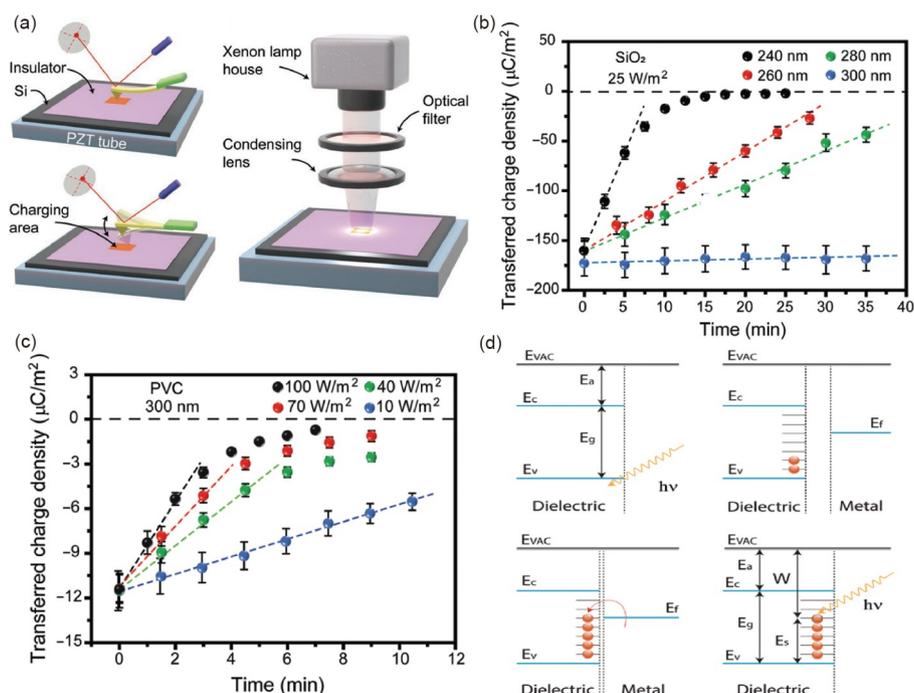


图 4 (a) 用于探究光激发对摩擦起电影响的装置实验图^[18]. (b) 在不同波长照射下, 二氧化硅表面上转移电荷密度随时间的变化. (c) 在不同照射功率下, 聚氯乙烯(PVC)表面转移电荷密度随时间的变化. (d) 光激发下的电子转移能带图

Figure 4 (a) Experimental diagram of the apparatus used to investigate the effect of photoexcitation on triboelectricity [18]. Copyright©2019, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) Variation of charge density transferred on the surface of SiO_2 with time under different wavelengths of irradiation. (c) Variation of transferred charge density on the surface of polyvinyl chloride (PVC) with time at different irradiation powers. (d) Diagram of the electron transfer energy band under photoexcitation.

5 气氛、曲率对摩擦电子转移的影响

热电子发射实验与光电子发射实验基本确定固体与固体之间的摩擦起电载流子是电子, 研究人员进一步讨论了摩擦电子转移的影响因素, 如表面曲率、气氛等. 王中林团队^[19]在不同的气氛中研究了Pt/Ir探针和绝缘体之间的摩擦起电现象(图5(a)), 发现 O_2 分子在固体表面的吸附会使绝缘体在摩擦起电中更容易带负电. 实验通过在探针和样品之间施加不同的偏压, 根据电荷转移量对偏压的响应来测定固体表面能态密度, 并将此方法应用在气氛影响摩擦起电的研究中. 结果表明, 气体分子在固体表面的吸附会影响固体表面能态密度和电子最高占据态的能级. 其中 O_2 分子能够将绝缘体的最高能态占据的能级向低能级转移, 并使绝缘体倾向于接收摩擦电子从而携带负电(图5(b)). 该项工作的研究结果为通过改变环境气氛中的 O_2 浓度来提高TENG的输出性能提供了一种潜在的方法.

除了气压气氛, 固体表面曲率也能够影响固体表

面能态密度, 进而影响固体之间的摩擦电子转移. 许程等人^[20]在王中林院士的指导下, 使用两块化学性质相同的材料作为摩擦副, 研究材料表面曲率对摩擦起电的影响. 结果表明凹面材料更倾向于带正电, 而凸面材料更倾向于带负电(图5(c)). 这是由于表面曲率不同导致表面能态不同, 表面分子被拉伸或压缩, 影响了表面能态的分布. 曲率差异诱导的摩擦电子转移是同种材料之间摩擦起电的主要因素之一. 直觉上摩擦起电通常发生在两个不同材料的固体之间, 但是研究证明即使在同种材料之间, 摩擦起电也可能发生^[21]. 例如, 在颗粒材料之间的碰撞中, 较小的颗粒倾向于带负电, 较大的沙子颗粒倾向于带正电^[22], 这是曲率诱导摩擦电子转移的一个典型例子. 即使是两个平整的固体之间相互摩擦, 微观接触区域的粗糙峰曲率差异大, 电子会从曲率小的粗糙峰转移到曲率大的粗糙峰上. 换句话说, 弯曲表面的存在“打破”了两边的能态对称性, 从而导致电子转移. 因此, 在固体表面会产生正负电荷交错分布的马赛克效应.

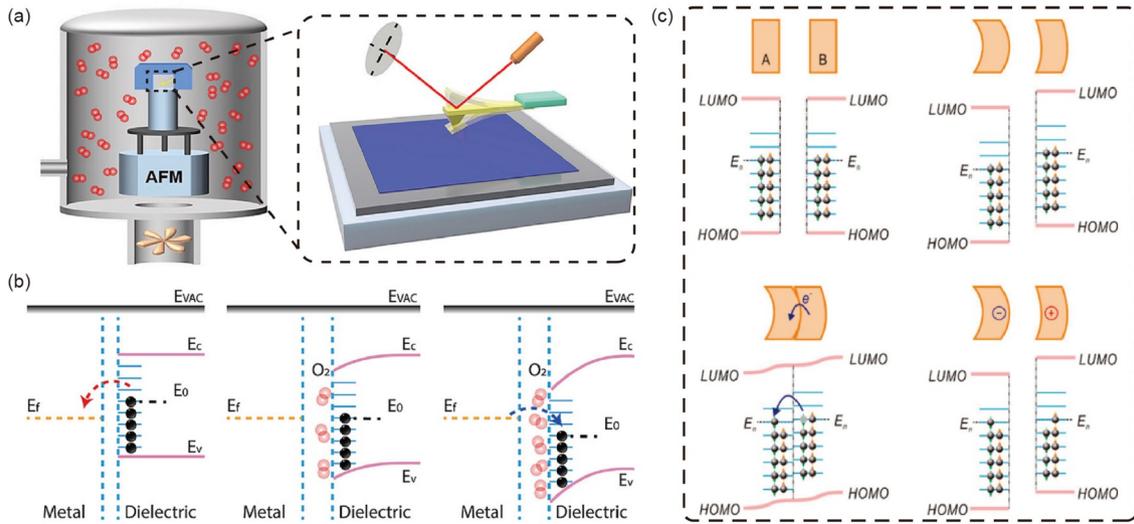


图5 (a) 用于探究气氛对摩擦起电影响的AFM实验装置示意图^[19]. (b) 在气氛影响下的电子转移的能带示意图. (c) 不同的接触曲率下, 电子转移的能带示意图^[20]

Figure 5 (a) Schematic diagram of the AFM experimental setup used to investigate the effect of the atmosphere on triboelectrification [19]. (b) Schematic diagram of the energy band of electron transfer under the influence of the atmosphere. Copyright©2019, Elsevier Ltd. (c) The band scheme of different contact curvatures on charge transfer between the same materials [20]. Copyright©2019, American Chemical Society.

6 摩擦起电的电子云重叠模型

摩擦起电电子转移已经被多个实验证明, 电子转移的条件是研究人员在电子转移理论的基础上提出的新问题. 针对这一问题, 王中林院士团队指出, 摩擦电子转移的最基本条件是两个原子之间的电子云发生重叠, 如图6(a)所示. 当两个表面的原子距离太远时, 电子之间的势垒差太大, 电子无法从一个原子转移到另一个原子. 随着两个原子不断靠近, 原子之间的势垒不断下降, 直到某一时刻, 电子在热扰动以及能量差的作用下从一个原子转移到另一个原子上, 完成摩擦电子转移. 这种原子之间的电子云重叠状态是一种比化学键作用弱(原子之间的距离更长), 但又足够强(原子之间的距离足够短), 以满足电子转移的条件, 可以看成是一种新的化学键态.

针对电子云重叠模型, 林世权等人^[23]在王中林院士的指导下, 使用原子力显微镜研究了两个固体之间发生电子转移的条件(图6(b)和(c)). 原子力显微镜的轻敲模式能够实现探针和样品之间相互作用力的判断. 探针在压电陶瓷的驱动下在样品表面振动, 随着探针逐渐接近样品表面, 探针首先受到样品对其的吸引力, 探针相位小于0度(与该设备的定义有关), 表明探针工作在引力区. 随着探针进一步靠近样品表面, 样品对探

针的作用力逐渐从引力转变为排斥力, 探针的振动相位大于0度, 意味着探针工作在斥力区. 探针在引力区与斥力区最大的差别就是探针表面与样品表面的距离, 只有当探针工作在斥力区时, 探针表面原子与样品表面原子的电子云才会发生重叠. 因此, 通过观察探针分别在引力区与斥力区时与样品表面的电荷转移, 即可确定摩擦起电电子云重叠模型的正确性. 实验结果如图6(d)所示, 只有当探针和样品之间的相互作用进入斥力区, 探针表面原子与样品表面原子的电子云发生重叠时, 电子才会从探针表面转移到样品表面, 从实验角度证明了摩擦起电电子云重叠模型的正确性.

电子云重叠模型的提出完善了摩擦起电电子转移理论, 在此模型的基础上, 李丁等人^[24]研究了两个原子之间电子跃迁诱导的摩擦发光现象, 证明电子在两个原子之间的两个能级之间跃迁能够发射光子, 也从一个新的角度证明了摩擦起电电子转移理论的正确性.

7 摩擦电子转移与TENG

TENG的发明是推动摩擦起电机理研究的第一推动力. 反之, 摩擦起电电子转移理论的建立对TENG的发展也提供了新的思路. TENG的输出性能很大程度

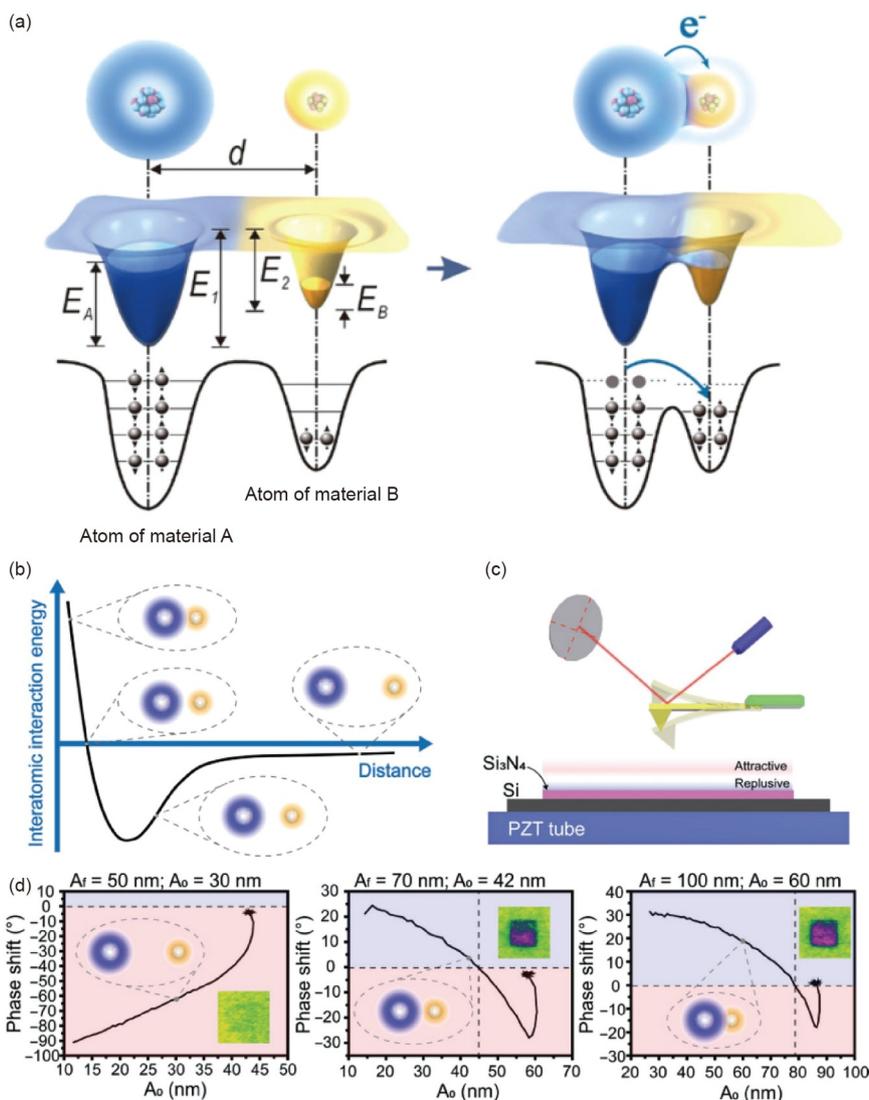


图 6 (a) 原子间电子云势阱模型^[16]. (b) 在微观尺度下, 原子间相互作用势能随原子间距的变化. (c) 实验装置示意图. (d) 在不同设定的振幅下, 样品对应的相差和接触电势差^[23]

Figure 6 (a) Electron cloud potential well model between two atoms [16]. Copyright©2018, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) Interatomic interaction potential energy variation at the different interatomic distances. (c) Schematic diagram of the experimental setup. (d) Corresponding phase difference and contact potential difference of the sample at different set amplitudes [23]. Copyright©2020, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

上取决于固体表面电荷密度, 因此, 增加固体与固体之间的摩擦电子转移量, 减少固体表面摩擦电子的衰减是提高TENG输出性能的重要手段之一. 因为固体表面摩擦电子在高温下无法稳定存在, 所以摩擦起电的热电子发射效应限制了TENG在高温下的应用. 针对这一问题, 许程等人^[25]使用Ti和SiO₂搭建了TENG装置(图7(a)), 图7(b)显示了在不同温度下TENG上的残留电荷, 并将其放置在353、533和583 K温度下5 min,

进行性能测试(图7(c)). 研究发现, 温度越高其输出电流越低, 当温度达到583 K时, 输出的转移电荷接近 0 nC. 图7(d)显示, 随着温度升高, 电荷衰减加剧. 为了避免摩擦电子在高温下的衰减, 提高TENG的工作温度, 王中林团队设计了旋转独立模式的TENG(图7(e)). 虽然摩擦电子通常很难在高于583 K的温度下稳定存在, 但通过预退火处理接触材料, 调控两个接触材料之间的距离, 限制两个材料之间摩擦电子的热发射效应,

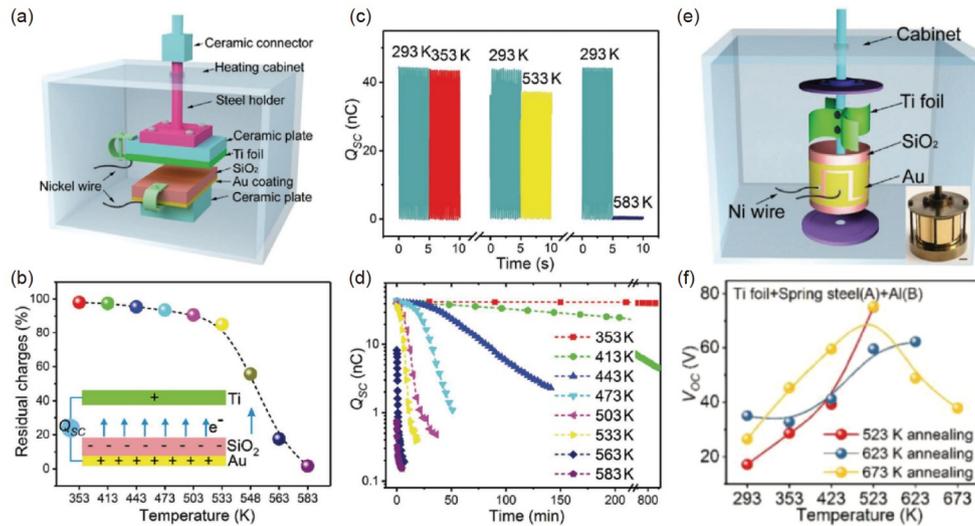


图 7 (a) 利用TENG的输出探测样品表面电荷密度与温度的依赖性^[16]. TENG由Ti和SiO₂对组成, 顶部和底部表面分别带有金属电极. (b) 三组实验的电荷转移量分别在室温和不同的温度下改变. (c) TENG在不同温度下的残余电荷百分比. 插图是TENG的工作模型图. (d) 残余电荷在高温下随时间演变. (e) 在高温环境工作的TENG装置示意图^[25]. (f) 不同温度下, TENG的电压输出曲线

Figure 7 (a) Temperature dependence of charge density on the sample surface is probed using the output of TENG, which consists of Ti and SiO₂ pairs with metal electrodes on the top and bottom surfaces, respectively [16]. Copyright©2018, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) The charge transfer for the three sets of experiments was varied at room temperature and at different temperatures. (c) Residual charge percentage of TENG at different temperatures. The inset shows the working model diagram of TENG. (d) Residual charge evolution at high temperature with time. (e) Schematic diagram of the TENG device operating in a high temperature environment [25]. Copyright©2018, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (f) Voltage output curves of TENG at different temperatures.

旋转的TENG的工作温度可以提高到673 K(图7(f)), 极大程度扩展了TENG的应用范围. 而温差驱动电子转移的实验研究也为提高TENG提供了新的方法, 秦勇等人^[26]在温差起电的基础上, 在TENG的两个接触副上施加温差, 发现能够有效地提高TENG的输出功率. 可见, 针对摩擦起电电子转移的相关研究不仅解答了一个2600多年的科学问题, 也推动了TENG的设计、开发与研究.

8 总结

长期以来, 摩擦起电转移电荷的载体到底是电子、离子还是材料碎屑一直是学术界争论的热点. 近十年来, 在TENG蓬勃发展的推动下, 人们对摩擦起电机理的研究不断深入. 最近, 研究人员通过热电子发射以及光电子发射等方法证明了固-固摩擦起电中主要

的载流子是电子, 并证明摩擦转移的电子存在于绝缘体表面能态中. 在热电子发射实验基础上, 王中林院士提出摩擦电子转移的电子云重叠模型, 并证明了只有当两个原子距离足够近时, 电子才能够从一个原子的轨道中转移到另一个原子的轨道上. 至此, 固体与固体摩擦起电的研究经过2600多年的讨论, 终于有一个阶段性的结论. 这为进一步探索摩擦起电的机理奠定了基础, 更为基于摩擦起电现象的TENG的优化设计研究提供了理论依据. 然而, 还有一些问题需要进一步探索, 如在摩擦起电过程中, 电子从什么能级而来, 其转移定量化和隧穿机制等. 此外, 对于其他载流子如离子和碎屑物质的在不同的试验条件下与在不同材料的体系中的贡献是否一致, 也需要进一步研究和理解. 未来的研究可以结合本文中所应用的实验技术和理论模型, 深入探索摩擦起电的机理和性质, 以实现高熵能源更加高效的转换和利用.

参考文献

- Iversen P, Lacks D J. A life of its own: The tenuous connection between Thales of Miletus and the study of electrostatic charging. *J Electrostat*,

- 2012, 70: 309–311
- 2 Gilbert W. *De Magnete*. Mottelay P F, Trans. New York: Dover Publications, 1983
 - 3 Guisasola J, Assis A K T. The experimental and historical foundations of electricity. *Sci Educ*, 2012, 21: 283–285
 - 4 Henry J. *Experiments and observations on electricity*. *British J History Sci*, 2005, 38: 361–362
 - 5 Fleming D, Needham J, Grant E, et al. *The dictionary of scientific biography*. Charles Coulston Gillispie. Isis, 1980, 71: 633–640
 - 6 Salaneck W R, Paton A, Clark D T. Double mass transfer during polymer-polymer contacts. *J Appl Phys*, 1976, 47: 144–147
 - 7 Baytekin H T, Patashinski A Z, Branicki M, et al. The mosaic of surface charge in contact electrification. *Science*, 2011, 333: 308–312
 - 8 Lowell J, Rose-Innes A C. Contact electrification. *Adv Phys*, 1980, 29: 947–1023
 - 9 McCarty L S, Whitesides G M. Electrostatic charging due to separation of ions at interfaces: Contact electrification of ionic electrets. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2188–2207
 - 10 Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L. Flexible triboelectric generator. *Nano Energy*, 2012, 1: 328–334
 - 11 Wang Z L, Wang A C. On the origin of contact-electrification. *Mater Today*, 2019, 30: 34–51
 - 12 Lin S, Wang Z L. Scanning triboelectric nanogenerator as a nanoscale probe for measuring local surface charge density on a dielectric film. *Appl Phys Lett*, 2021, 118: 193901
 - 13 García R. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surf Sci Rep*, 2002, 47: 197–301
 - 14 Zhou Y S, Liu Y, Zhu G, et al. *In situ* quantitative study of nanoscale triboelectrification and patterning. *Nano Lett*, 2013, 13: 2771–2776
 - 15 Nonnenmacher M, O’Boyle M P, Wickramasinghe H K. Kelvin probe force microscopy. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 2921–2923
 - 16 Xu C, Zi Y, Wang A C, et al. On the electron-transfer mechanism in the contact-electrification effect. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706790
 - 17 Lin S, Xu L, Xu C, et al. Electron transfer in nanoscale contact electrification: Effect of temperature in the metal-dielectric case. *Adv Mater*, 2019, 31: 1808197
 - 18 Lin S, Xu L, Zhu L, et al. Electron transfer in nanoscale contact electrification: Photon excitation effect. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901418
 - 19 Lin S, Xu L, Tang W, et al. Electron transfer in nano-scale contact electrification: Atmosphere effect on the surface states of dielectrics. *Nano Energy*, 2019, 65: 103956
 - 20 Xu C, Zhang B, Wang A C, et al. Contact-electrification between two identical materials: Curvature effect. *ACS Nano*, 2019, acsnano.8b08533
 - 21 Apodaca M M, Wesson P, Bishop K, et al. Contact electrification between identical materials. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 946–949
 - 22 Stow C D. Dust and sand storm electrification. *Weather*, 1969, 24: 134–144
 - 23 Lin S, Xu C, Xu L, et al. The overlapped electron-cloud model for electron transfer in contact electrification. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1909724
 - 24 Li D, Xu C, Liao Y, et al. Interface inter-atomic electron-transition induced photon emission in contact-electrification. *Sci Adv*, 2021, 7: eabj0349
 - 25 Xu C, Wang A C, Zou H, et al. Raising the working temperature of a triboelectric nanogenerator by quenching down electron thermionic emission in contact-electrification. *Adv Mater*, 2018, 30: 1803968
 - 26 Cheng B, Xu Q, Ding Y, et al. High performance temperature difference triboelectric nanogenerator. *Nat Commun*, 2021, 12: 4782

Electron transfer in solid-solid triboelectrification

LIN ShiQuan^{1,2}, TANG Zhen^{1,2} & WANG ZhongLin^{1,2,3}

¹ *Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China;*

² *School of Nanoscience and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

³ *School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta 30332-0245, USA*

Triboelectrification is a phenomenon that has been observed for over 2600 years, where charges are transferred from the surface of one material to another when they come into contact or rub against each other. However, the mechanism behind triboelectrification has long been debated, with the central issue being the type of charge carrier involved, whether it is electrons, ions, or material residue. Recent research has investigated the fundamental principles underlying triboelectrification at the solid-solid interface through the use of triboelectric nanogenerator (TENG) and Kelvin probe force scanning microscopy (KPFM). The results suggest that electron transfer is the most likely dominant charge carrier in this process, occurring when the electron clouds of two atoms overlap. This paper mainly focuses on the experimental evidence supporting electrons as the main charge carriers in charge transfer and elucidates the newly proposed physical model of triboelectrification.

triboelectrification, electron transfer, atomic force microscopy, triboelectric nanogenerator

doi: [10.1360/SST-2023-0115](https://doi.org/10.1360/SST-2023-0115)