



材料工程
Journal of Materials Engineering
ISSN 1001-4381, CN 11-1800/TB

《材料工程》网络首发论文

题目： 基于摩擦伏特效应的柔性直流电源研究进展
作者： 孟佳, 蒲雄, 王中林
收稿日期： 2024-01-29
网络首发日期： 2024-07-03
引用格式： 孟佳, 蒲雄, 王中林. 基于摩擦伏特效应的柔性直流电源研究进展[J/OL]. 材料工程. <https://link.cnki.net/urlid/11.1800.TB.20240702.1715.004>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

基于摩擦伏特效应的柔性直流电源研究进展

Research progress in flexible DC power sources based on tribovoltaic effect

孟佳^{1,2}, 蒲雄^{1,2*}, 王中林^{1*}

(1 中国科学院 北京纳米能源与系统研究所, 北京 101400;

2 广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

MENG Jia^{1,2}, PU Xiong^{1,2*}, WANG Zhong-Lin^{1*}

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

2 School of Physical Science & Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

摘要：摩擦起电 (triboelectrification, TE) 是几乎所有材料表面都存在的物理现象, 而半导体材料的 TE 不同于起静电的介电材料。在半导体与半导体或金属的动态接触界面上, 机械摩擦导致界面原子间化学键合的不断破坏和重建过程, 释放能量量子 (称为键合子) 来激发半导体界面的非平衡电子-空穴对, 被激发的电子-空穴对在 p-n 结 (或肖特基结、半导体异质结) 的内建电场的作用下分离, 从而在外电路产生直流电, 这一现象被称为摩擦伏特效应。这一过程类似于光伏效应, 不同之处在于能量的来源。在摩擦伏特效应中, 电子-空穴对是由界面处原子瞬时跃迁释放的能量或界面处形成新键时释放的能量来激发, 而光伏效应则是由光能激发。本文综述了基于摩擦伏特效应的直流发电机的研究进展, 包括机理研究、材料与器件设计、表面改性增强策略等多个方面, 并讨论了摩擦伏特器件在可穿戴设备领域作为柔性直流电源的设计开发、性能优化以及未来潜在应用。

关键词：摩擦伏特效应; 摩擦纳米发电机; 直流发电机; 柔性电源; 摩擦伏特纳米发电机

中图分类号：TB34; O649; O473 **文献标识码：**A

Abstract: Triboelectrification (TE) is a physical phenomenon that exists on the surface of almost all materials, and the TE of semiconductor materials is different from the electrification of dielectric materials. At the dynamic interface between one semiconductor and another semiconductor or a metal, mechanical friction causes the continuous breaking and rebuilding of chemical bonding between atoms at the interfaces, which could release a quantized energy that is the binding energy of two atoms (or called as binding ton) to excite non-equilibrium electron-hole pairs. These electrons and holes can be separated by the built-in electric field formed at the p-n junctions (or Schottky junction, semiconductor heterojunction), so as to output direct-current (DC) electricity in the external circuits. This phenomenon is defined as the tribovoltaic effect. It is similar to the photovoltaic effect, but the difference is the exciting energy sources. In the tribovoltaic effect, electron-hole pairs are excited by the energy released by the instantaneous transition of atoms at the interface or the energy released when new bonds are formed at the interface; while the photovoltaic effect is excited by photo energy. This article reviews the research progresses of DC nanogenerators based on the tribovoltaic effect, including mechanism research, material and device design, surface modification enhancement strategies, etc. We also discuss the possible applications of tribovoltaic devices as flexible DC power sources for wearable electronics, with emphases on their device design, performance optimization, and potential application scenarios.

Key words: tribovoltaic effect; triboelectric nanogenerator; DC generator; flexible power source; tribovoltaic nanogenerator

在物联网和智能信息时代, 急需便携式、分布式的电源, 以满足大量微纳传感器的供电需求。2012年, 王中林院士团队发明了摩擦纳米发电机^[1]。摩擦纳米发电机基于接触起电和静电感应效应^[2-4], 能够将日常生活中低频、分布式的机械能转化为电能, 以满足传感器的能源需求^[5]。与传统的电磁发电机相比, 摩擦纳米发电机在低频 (0.1~5 Hz) 机械能的收集中表现出更高的效率和输出性能^[6]。然而, 传统的摩擦纳米发电机通常采用绝缘材料作为摩擦层^[7], 产生的交流电需要通过整流桥和管理电路降压升流^[8], 完成阻抗匹配方能为电子设备供

电, 如此不仅增加了器件的复杂性, 还降低了能量利用效率^[9]。因此, 开发直流发电机具有重要意义^[10]。半导体材料的摩擦起电具有独特的物理化学性质, 将半导体替代绝缘层作为摩擦层为直流电的收集和利用提供了全新的思路^[11]。2018年, Liu等^[12]通过导电探针在二硫化钼表面进行滑动摩擦实验, 观察到一个从探针到样品的直流电, 随后, 更多的研究表明当p型硅在n型硅表面滑动时, 能直接产生直流电流^[13]。针对这一现象, 王中林院士团队^[14-16]首次提出了摩擦伏特效应, 将半导体界面摩擦起电现象与光伏效应比拟, 指出在两种半导体滑动摩擦时, 界面处新形成的化学键释放能量量子(称为键合子), 从而激发半导体中的电子-空穴对。这些被激发的电子-空穴对在半导体界面形成的p-n结中的内建电场作用下被分离, 形成载流子并产生直流电。

近年来, 研究者们广泛研究了不同半导体界面的摩擦伏特效应^[17-24]。因此, 本文对柔性直流电源的摩擦伏特效应进行综述和讨论, 有助于深入了解机电转换的机理, 同时在设计高性能的能量收集器件、推动半导体器件发展、以及拓展柔性直流电源应用方面具有重要意义。本文从机理研究、材料与器件设计、表面改性增强策略等多个角度对基于摩擦伏特效应的直流发电机的研究进展进行了总结。最后, 本文探讨了摩擦伏特器件作为柔性直流电源在应用和发展前景方面的展望。

1 摩擦伏特效应的机理研究

摩擦伏特效应与光伏效应存在相似之处。光伏效应是指在半导体材料中, 自由电子吸收光子后被激发, 形成光生载流子, 产生电流, 也称为光生伏特效应。而在摩擦伏特效应中, 激发电子-空穴对的能量来自摩擦界面化学键生成所释放的键合子^[25], 类似于光伏效应中的激发电子-空穴对的能量源于光能。摩擦是一个能量耗散的过程^[26], 主要耗散机制包括: 磨损、分子变形、热效应、电子效应、键合、声子效应、环境和化学效应、结构效应^[27]。在相对滑动过程中, 部分机械能可以被电子吸收, 电子可以获得机械能跃迁到更高的能级。摩擦界面处化学键的生成与断裂是形成摩擦力的一个重要来源^[28-29]。单晶硅表面含有许多硅原子, 由于硅表面晶体结构的突然断裂, 可能存在高能量的悬挂键^[30-31], 例如许多-OH化学基团。在滑动过程中, 两个表面的-OH基团相互作用, 通过硅醇缩合反应在界面生成硅氧烷键(Si-O-Si), 并释放水分子。这个过程中的一部分硅氧烷键被机械力撕裂断开, 导致吸收机械能造成能量损失, 形成摩擦力。硅氧烷键会随滑动运动的继续, 发生断裂或生成, 成键时所释放的键合子, 这个能量值通常约为几个电子伏特^[32], 其足以在动态的半导体界面激发电子-空穴对。而这一过程的释放的能量可以将机械能源源不断地转化为电能, 类似于一个能量泵。然而, 摩擦过程原本涉及许多的科学问题, 目前针对摩擦伏特效应的实验研究还未具体深入讨论有关摩擦过程的详细细节^[33], 这是未来研究摩擦伏特效应机理的关键科学问题^[33]。

n型半导体和p型半导体在分离时的能带图如图1(a)所示, 它们具有独立的能带结构与各自的表面态密度^[15]。当两者接触时, n型半导体中能级高的电子将向p型半导体中的低能级扩散, 同时在半导体表面稀薄的空间电荷区内建立起内建电场, 由于费米能级差, 能带弯曲。而半导体表面存在许多悬挂键, 表面原子之间的距离会随两个接触表面相对运动而动态变化。在两表面足够靠近时, 如图1(b)所示, 材料表面原子通过电子云重叠发生电子跃迁释放能量, 同时高能的悬挂键相互作用生成新键并释放键合子, 类似光伏效应中的“光子”, 在摩擦伏特效应中作为能量源激发空间电荷区的电子-空穴对。如图1(c)所示, 被激发的电子-空穴对在向更高能级跃迁, 同时它们在内建电场的作用下分离并漂移, 产生定向运动, 形成摩擦电流。此外, 机械作用力会撕裂化学键, 使得部分机械能转化为化学能并产生摩擦力。

对于金属-半导体接触, 如图1(d)所示, 在金属与半导体界面($W_m > W_s$), 由于费米能级差异, 高费米能级的电子将从半导体流向金属侧, 使金属表面带负电, 半导体表面带正电, 建立正电荷指向负电荷的内建电场, 使能带向上弯曲。在图1(e)中, 当金属在半导体表面滑动时, 电子-空穴对吸收摩擦界面处机械能, 在内建电场作用下分离并产生定向漂移。界面处金属的表面态和半导体的表面态上的电子由于摩擦能获得足够能量, 高能电子克服肖特基势垒流向半导体, 低能电子也有概率隧穿到半导体, 感生的空穴隧穿到金属, 产生从半导体流向金属的电流^[16]。在摩擦过程中, 机械力使界面晶格振动, 释放出声子。声子能量的一部分被电子吸收, 电子-空穴对被激发。在图1(f)中, 当金属滑块与半导体接触时($W_m < W_s$), 金属的费米能级中能量较高的电子扩散到半导体中, 形成内建电场, 费米能级对齐, 能带向下弯曲。在图1(g)中, 金属在半导体上滑动或反复接触时, 界面摩擦能激发非平衡载流子, 电子吸收摩擦能从价带顶跳跃至导带上并逆着内建电场方向

漂移, 感生的空穴沿电场方向漂移。电子吸收摩擦能后跃迁到更高的能级, 高能电子能穿过界面隧穿到金属侧。由于非平衡载流子激发, 半导体费米能级下降, 金属与半导体形成势能差, 对外电路做电功^[34], 电流从金属流向半导体。

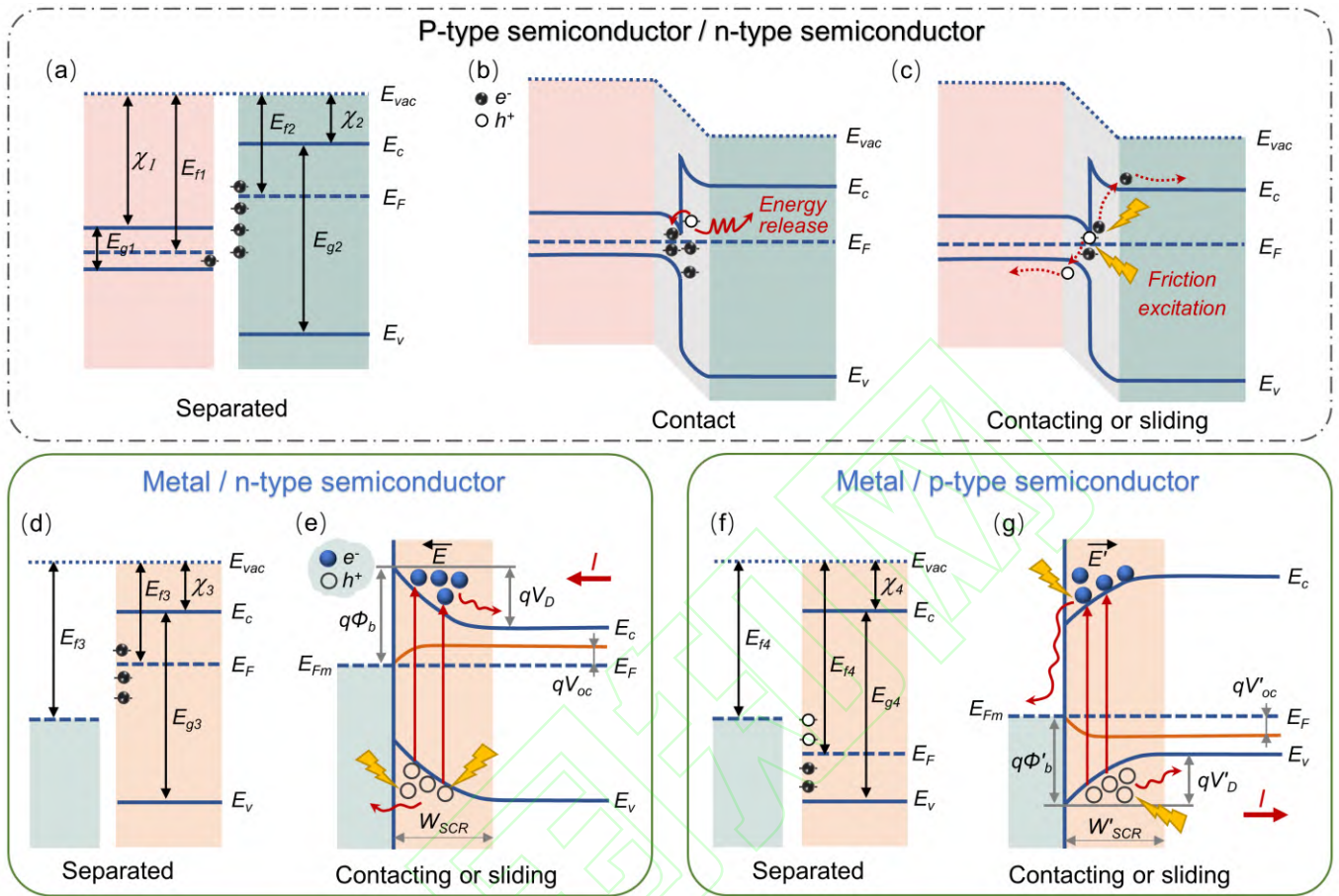


图 1 摩擦伏特效应的能带图

(a)p 型和 n 型半导体在分离状态; (b)p 型和 n 型半导体在接触状态; (c)p 型和 n 型半导体在接触或滑动运动状态; (d)金属和 n 型半导体在分离状态; (e)金属和 n 型半导体在接触或滑动运动状态; (f)金属和 p 型半导体在分离状态; (g)金属和 p 型半导体在接触或滑动运动状态

Fig.1 Energy band diagram of tribovoltaic effect

(a) p-type and n-type semiconductors in separated state; (b) p-type and n-type semiconductors in contact state; (c) p-type and n-type semiconductors in contact or sliding motion; (d) metal and n-type semiconductor in separation state; (e) metal and n-type semiconductor in contact or sliding motion; (f) metal and p-type semiconductor in separation state; (g) metal and p-type semiconductor in contact or sliding motion

2 材料与器件结构设计

典型的输出参数包括峰值功率密度、电流密度、开路电压、短路电流以及峰值输出功率和内阻等。峰值功率密度受峰值输出功率和接触面积的共同影响。内阻则与材料的几何参数和电阻率密切相关, 材料电阻率越小, 内阻越小。以下简要总结了影响器件输出的两个主要因素, 即材料选择和结构设计。

2.1 材料的选择

2.1.1 金属和半导体材料

在摩擦伏特器件的研究中, 常用的金属材料有银、铝、镁、锌、钛、铁、铜、镍、铂和金等, 它们的功函数范围在 $3.68\sim 5.9\text{ eV}$ ^[35]。在摩擦伏特器件的研究中, 半导体材料是一个不可或缺的组成要素。硅晶体材料是最常用的半导体材料, 而锗由于质地较软很少被选用。除了硅之外, 砷化镓、磷化铟、氮化镓和碳化硅也被广泛

用于研究摩擦伏特效应^[36-37]。半导体的能带结构直接影响内阻、开路电压和短路电流，因此半导体材料的选择至关重要。常常通过关键参数如功函数、掺杂程度和带隙来评估半导体的性能。不同半导体的功函数会因掺杂类型和掺杂浓度的差异而变化。通过电阻率和掺杂条件对半导体的功函数进行计算，功函数的调节影响界面内建电场的强度和平衡载流子漂移速度，故器件中两种接触材料之间的功函数差值直接影响输出电压。通常，不同的掺杂类型决定了半导体材料的电阻率，电阻率越高，则摩擦伏特器件的内阻也越高。基于宽带隙半导体材料构成的器件的输出电压一般高于窄带隙半导体制造的器件。因此，在基于肖特基结（M-S）的器件中（图 2（a）），增强的肖特基势垒将导致更多的电荷通过肖特基势垒形成漂移电流，从而影响短路电流和开路电压。而在基于半导体异质结（S-S）的器件中（图 2（b）），输出电压通常取决于异质结（或同质结）器件中半导体材料之间的费米能级差异。

2.1.2 液态材料

在摩擦伏特器件中，液体-半导体（L-S）器件将液体材料用作摩擦层，其优势在于有效减少磨损（图 2（c））。液体的种类、极性、浓度以及处于不同的 pH 和温度条件下，对摩擦伏特器件的影响各不相同。不同的液体材料还可能导致液固界面上不同的电子跃迁和成键相互作用。

2.1.3 介电材料

在金属-绝缘体-半导体（MIS）器件（图 2（d））或半导体-绝缘体-半导体（SIS）器件（图 2（e））的研究中，在半导体界面上，摩擦产生的电荷可以通过隧道效应穿过稀薄的绝缘层，从而实现高电流密度的电输出。介电层的材料类型和厚度直接影响器件的输出电流和电压。对于相同的介电材料，随着绝缘体厚度的增加，界面势垒高度和输出电压也随之增加，而输出电流则随着介电层厚度的增加而减小。由于电子的波函数在势垒内呈指数性衰减，电子穿越势垒的概率显著降低。Lin 等^[38]对半导体硅与不同介电层（例如石墨烯、黑磷、AlN、HfO₂、ZnO、Al₂O₃ 和 SiO₂）的能级排列进行了研究，以调节整个器件的电压输出。未来的研究可以根据需求选择具有不同介电常数的介质材料，并合理调节其厚度（通常小于 100 nm），以提高器件的输出水平。

2.2 结构设计

基于摩擦伏特效应的发电机采用多种结构，包括滑动结构（M-S, S-S, L-S, MIS, SIS）、针尖端结构^[39]、球面结构和滚动结构以及接触分离结构。其中，滑动结构是最常用的一种，如图 2（f）所示。金属尖端在半导体平面上线性往复滑动是实现超高电流密度（10⁶ A/m²）和功率密度（1262 W/m²）的有效方法。当针在表面有许多缺陷的粗糙硅表面滑动时，电流输出显著增加，这是由于纳米级尖端产生强局部电场^[12]，导致的非平衡载流子输运。该实验证实了表面状态对输出功率的显著影响。此外，采用半导体平面上的圆周旋转运动可以获得连续的电压，不同于线性往复模式的脉冲电压输出。如图 2（g）所示，球平面模式下的金属-半导体异质结可以提高电输出和降低磨损率。如图 2（h）所示，滚动模式的输出远低于滑动模式，说明机械摩擦是载流子激励的主要驱动力^[40]。如图 2（i），（j）所示，在接触分离运动中，可以有效地避免磨损问题，提高器件的耐久性。

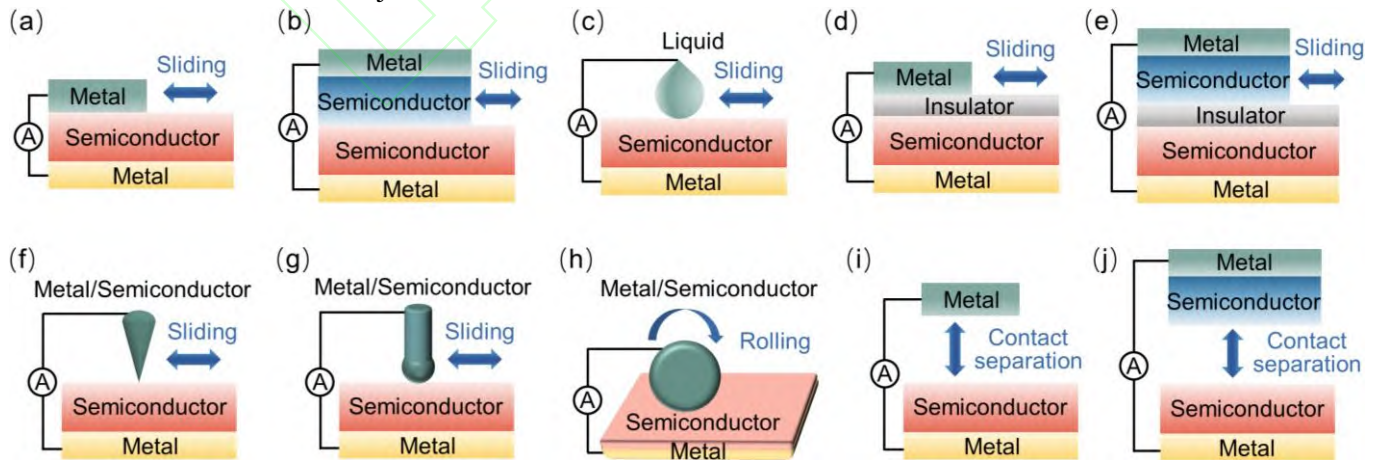


图 2 摩擦伏特器件结构示意图

（a）金属在半导体表面滑动；（b）两种半导体相互滑动；（c）液滴在半导体表面滑动；（d）金属在绝缘层/半导体上滑动；（e）半导体在绝缘层/半导体上滑动；（f）金属（半导体）探针尖在半导体上滑动；（g）金属钢球在半导体上滑动；（h）金属在半导体表面滚动；（i）金属与半导体在接触分离运动；（j）半导体与半导体在接触分离运动

Fig.2 Schematic diagram of tribovoltaic device structure

(a) metal sliding on the semiconductor; (b) semiconductor sliding on another semiconductor; (c) droplet sliding on the semiconductor; (d) metal sliding on insulator/semiconductor; (e) semiconductor sliding on insulator/semiconductor; (f) metal (semiconductor) probe tip sliding on semiconductor; (g) metal steel ball sliding on the semiconductor; (h) metal rolling on the semiconductor; (i) metal contacting-separating with a semiconductor; (j) semiconductor contacting-separating with a semiconductor

综合而言, 通过对器件采用的材料和结构进行调整, 可以有效地调节输出电压、电流和内阻, 从而对最终输出功率进行优化。为了设计具备高输出性能的器件, 需要考虑选用费米能级差异较大的接触材料, 引入适当的介电层以增加势垒高度, 从而提高电压。此外, 适当选择液体材料有助于减小磨损, 而巧妙设计器件结构可以提高器件的耐用性。

3 表面改性增强摩擦伏特效应的策略

研究发现, 摩擦伏特器件的输出性能不仅受材料和结构影响, 还受摩擦材料的界面特性影响^[41]。这包括半导体材料表面态密度的影响, 以及器件的实际接触面积、负载压力等外部参数的影响。因此, 改善半导体表面特性是提高摩擦伏特器件输出性能的重要途径, 也是一种重要的研究策略。

3.1 界面场效应的增强

内建电场能有效地分离被激发的电子-空穴, 使其成为可输送的载流子。两种半导体材料之间的费米能级差能直接影响半导体侧空间电荷区中内建电场的强度。通过引入额外的能量场, 即界面电场, 可以调控界面内建电场强度, 从而有效地调节器件的输出性能。例如, Lee 等^[20]通过铁电极化调节无机钙钛矿 $(\text{DF-CBA})_2\text{CuCl}_4/\text{Al}$ 的肖特基界面, 提高了铝和钙钛矿之间的功函数差, 增强了内建电场, 实现了约 0.7 eV 的高功函数调节和超过 15 倍的电流调节 (图 3 (a))。Zhang 等^[32]采用宽禁带半导体材料 GaN, 使得界面产生高静电场, 以实现摩擦伏特器件高达 130 V 的高电压输出 (图 3 (b))。同时, Zhai 等^[19]通过在紫外光 (365 nm, 28 mW/cm²) 照射下进行实验, 使 p-Si/n GaN 器件的输出电流提高了 13 倍, 电压提高了 4 倍 (图 3 (c))。此外, 通过在半导体界面引入适当厚度的介电层, 同样能有效提高界面势垒, 增强内建电场。适当选择的半导体掺杂类型和掺杂浓度可以直接获得增强的内建电场, 从而进一步提升摩擦伏特器件的输出性能。

3.2 表面态增强效应

由于半导体材料的表面态密度对半导体器件性能产生显著影响, 表面态可能导致能带的弯曲和弥散, 从而改变材料的禁带宽度。此外, 表面态会对半导体材料的载流子浓度和迁移率产生影响, 最终影响材料的电学性能。同时, 表面态还会影响半导体材料的光学性质, 包括光的吸收、发射和散射等。在摩擦伏特器件中, 表面态的影响通常可以从以下几个方面进行分析: 一般来说, 表面态密度越高的半导体表面就能够容纳更多的电子, 这些的电子 (空穴) 吸收机械能被激发且在自建电场作用下漂移, 从而增大摩擦伏特电流输出。另外, 较高的表面态密度意味着表面可能存在更多的悬挂键^[42], 这些悬挂键在滑动时会形成更多的化学键, 释放更多的机械能。此外, 表面态在一定程度上会影响界面处的能带结构和空间电荷区的自建电场强度, 最终影响摩擦伏特的电压输出和电流输出。Zheng 等^[15]通过采用电感耦合等离子体反应离子刻蚀 (ICP-RIE) 这种选择性干法刻蚀的方法, 在硅的表面增加了许多的原子基团, 以增大硅的表面态密度 (图 3 (d)), 从而达到更大的摩擦电流输出。提高表面接触面积也是增加表面态密度的一种途径。

3.3 表面化学基团接枝改性

表面化学基团的修饰是调控摩擦伏特器件输出性能的有效方法。表面有机物官能团直接影响半导体表面的功函数, 功函数的变化会直接影响界面 p-n 结和肖特基结的势垒高度以及空间电荷区的自建电场大小, 最终影响摩擦伏特器件的输出性能。此外, 界面摩擦过程中, 化学键的形成是摩擦机械能的主要来源^[43]。界面键合由两个相对滑动或接触的动态界面上的所有官能团的分布、种类及其在界面处通过形成化学键所释放的能量决定。电子-空穴对的激发依赖于界面键合能量, 因此, 含有高化学能的官能团有助于增强摩擦伏特器件的电学输出性能。Ferrie 等^[44]通过化学接枝的方法, 在硅晶表面接枝了一系列包含甲基、羟基、胺基等官能团的有机分子层 (图 3 (e)), 研究结果显示表面修饰的官能团的策略影响了 Pt 尖端与接枝后的硅表面之间产生的摩擦

电流。

3.4 超润滑界面

在两种材料之间的摩擦运动中，大部分的能量通过热能等方式被耗散^[45-46]，只有很少一部分机械能能够被摩擦发电机转化为电能^[47]。这表明摩擦伏特发电器件的能量转换效率相对较低。同时，器件的耐久稳定性受到磨损问题的严重影响。因此，降低表面的犁耕效应和塑性变形的情况减少对摩擦能的消耗，从而减小摩擦系数成为提高器件能量转换效率的一种有效途径。Zhang 等^[23]采用类石墨材料（GLC）和聚四氟乙烯薄膜作为界面润滑层，将滑动界面的摩擦系数降低至 0.01 以下，成功地实现了超润滑表面。在微纳尺度上，Huang 等^[48]将石墨片层和导电原子力显微镜探针作为滑动上层（图 3(f)），再将石墨片在底层 n 型硅原子光滑表面上相对滑动，将摩擦系数降至小于 0.01。该器件实现了 7 W/m^2 的功率密度和 210 A/m^2 的电流密度。这些研究采用超润滑界面策略，一方面获得了优异的电学输出性能，另一方面解决了器件的磨损问题，并提高了摩擦伏特器件将机械能转化为电能的效率。

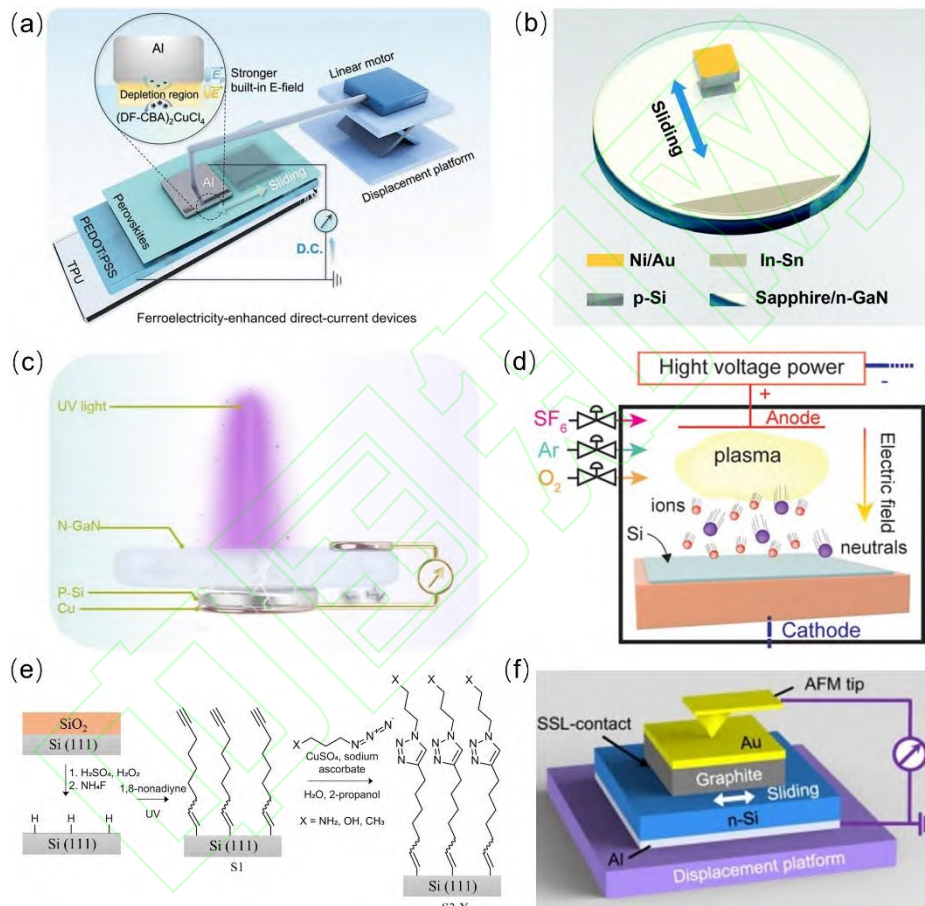


图 3 表面改性策略

(a) Al 与钙钛矿肖特基结摩擦伏特的器件设计^[20]；(b) 摩擦伏特发电机^[32]；(c) 紫外光调节的 p-Si 在 n-GaN 上滑动的直流发电机^[19]；(d) ICP-RIE 处理装置^[15]；(e) 硅表面功能化^[44]；(f) 石墨烯-硅基肖特基超润滑发电机^[48]

Fig.3 Strategies for surface modification

(a) device design of Al/perovskite Schottky junction^[20]; (b) tribovoltaic generator^[32]; (c) a DC generator of p-Si sliding on n-GaN regulated by UV light^[19]; (d) ICP-RIE processing device^[15]; (e) silicon surface functionalization^[44]; (f) graphene-silicon Schottky superlubricated generator^[48]

4 柔性摩擦伏特直流电源

4.1 柔性材料的选择与设计

共轭聚合物，又称导电聚合物，具有半导体性质，表现出可调控的导电性，在有机太阳能电池中被广泛应

用作传输层材料^[49]。常见的导电高分子材料主要包括聚对苯乙烯类、聚噻吩类 (PEDOT)、聚吡咯类 (PPy)、聚苯胺类 (PANI) 及其衍生物, 它们在摩擦伏特器件的研究中得到广泛应用^[50-51]。Meng 等^[34]在聚合物半导体材料 PEDOT:PSS 与 Al 动态滑动界面中观察到了摩擦伏特效应, 并成功设计了柔性织物基摩擦伏特发电机。(图 4 (a))。该织物直流发电机表现出 0.70 V 的输出电压和 12 μA 的电流, 七个发电机串联可获得 4 V 以上的开路电压, 足以持续驱动商用电子手表。图 4 (b) 展示了该织物直流发电机的工作周期和原理。连续滑动产生了连续的直流输出, 如图 4 (c) 所示。通过手动滑动 Al 滑块与摩擦 PEDOT 涂层的纺织品, 可以获得约 0.4 V 的连续电压和约 15 μA 的连续电流, 如图 4 (d) 所示。在 Al 与 PEDOT 接触后保持静止时, 由于费米能级对准和能带弯曲, 摩擦伏特效应的机理如图 4 (f) 所示, 摩擦能为非平衡载流子激发提供能量。这项工作为柔性摩擦伏特发电机的研发和应用迈出了重要一步。随后, 共轭高分子 PEOT:PSS 广泛应用于柔性摩擦伏特器件的研究^[52]。You 等^[53]通过在铝合金、硅、ITO、铜、石墨烯上滑动 PEDOT:PSS 滑块, 铝合金/PEDOT:PSS 器件的开路电压可达 1 V, 短路电流可达 309 μA 。此外, 钙钛矿材料由于其可调控的内部结构、柔性、轻质、易制备、光谱吸收范围广等特点, 在摩擦伏特和光能耦合器件研究中也得到了应用^[54]。Yin 等^[55]提出了基于动态钙钛矿同质结的光辅助直流摩擦伏特发电机, 其输出电压和电流在光照下可提升至约 8.72 V 和约 30.84 μA , 表现出卓越的性能。

二维材料因其优异的机械性能而备受青睐, 机械易弯曲的特性使其成为研究柔性器件的理想材料选择。这类材料中的载流子迁移率和热扩散受限于二维平面内, 因此具有带隙可调节等独特性质。由于其超薄的厚度和较大的比表面积, 二维材料在低维材料、晶体管、光电检测器、柔性电子、传感、催化等领域得到广泛应用。研究二维材料的摩擦伏特效应机理, 并开发柔性器件具有重要的科学意义。石墨烯、碳纳米管^[56]、二硫化钼、MXene 和黑磷等常见的二维材料以及钙钛矿材料^[55]已被用于摩擦伏特器件的研究^[55-57]。Liu 等^[12]在 MoS_2 薄膜上进行了导电原子力显微镜 (AFM) 尖端滑动实验, 产生的摩擦电流高达 10^6 A/m^2 , 并研究讨论了滑动二硫化钼多层异质结的输出特性。他们认为异常高的电流密度源于探针尖端强局域电场所增强的非平衡载流子传输现象, 从而支持了摩擦伏特效应的机理。Lin 等^[58]提出了石墨烯/Si 动态肖特基结构发电机, 该异质结构发电机不仅具有 5.25 W/m^2 的功率密度和 20.8% 的功率转换效率, 还表现出优异的柔性和耐久稳定性。这些研究成果推动了人们对二维材料在摩擦伏特效应及柔性器件研究中的深入理解和发展。

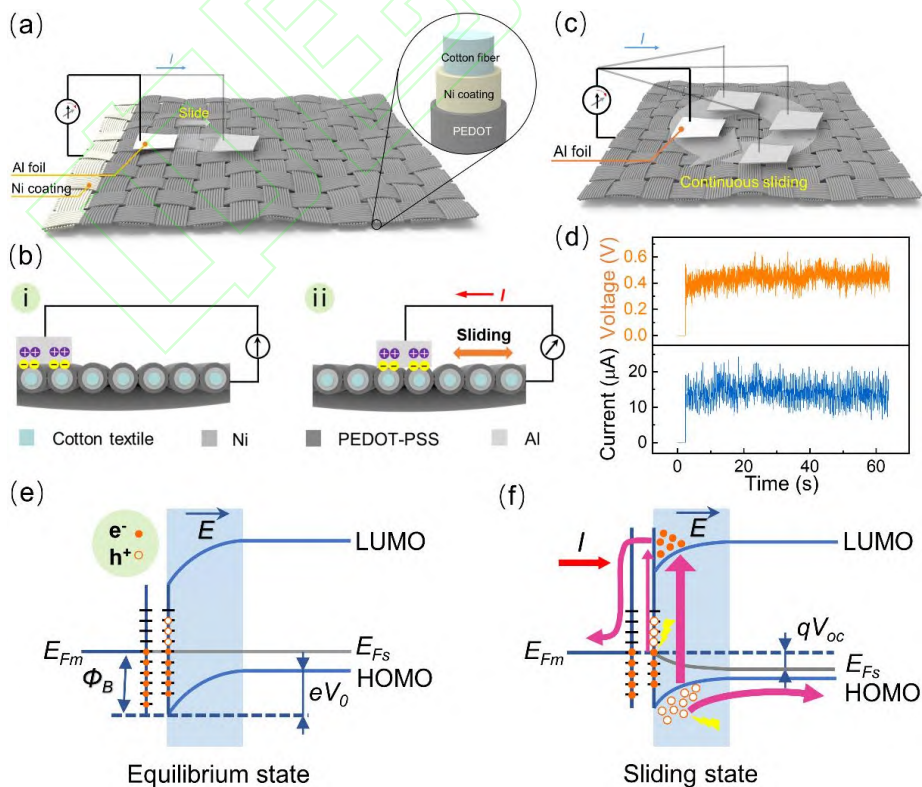


图 4 摩擦伏特直流织物发电机的结构与原理^[34]

(a) 摩擦伏特直流织物发电机的构造; (b) 发电过程示意图; (c) 用手指在织物上连续滑动铝滑块的发电示意图; (d) 相对应的

连续直流电压和电流输出; (e) 金属铝与 PEDOT 界面在平衡态的能带图; (f) 金属铝与 PEDOT 界面在滑动状态的能带图

Fig.4 Structure and principle of tribovoltaic DC fabric generator^[34]

(a) construction design; (b) power generation process; (c) continuous sliding power generation; (d) continuous electrical output; (e) energy band diagrams of Al/PEDOT in equilibrium state; (f) energy band diagrams of Al/PEDOT in sliding state

4.2 外部激励方式与参数

4.2.1 滑动、接触分离

在摩擦伏特器件的研究中,当前主要采用滑动和接触分离两种机械激励方式。大部分研究侧重于滑动运动,因为半导体滑动界面能够直接产生直流电输出。然而,也有一小部分研究显示某些材料的界面在接触分离运动中同样能够实现直流电输出。Liu 等^[59]在 Al 块与 PEDOT:PSS 的滑动运动界面成功产生直流输出,达到了 200 μA 和 0.8 V (图 5a 和 5b)。通过将铝滑块替换为铝针尖 (1 mm^2),他们实现了高达 20 A/m^2 的大电流密度。Meng 等^[60]在 Al 与 PPy 的滑动和接触分离界面均证明了摩擦伏特效应(图 5c)。单个接触分离周期产生的电压、电流和电荷量分别达到 1.06 V, 1.26 mA 和 $7.75\text{ }\mu\text{C}$ (图 5d)。基于柔性有机半导体的摩擦伏特器件,在面-面接触情况下实现了高达 16.00 A/m^2 的电流密度、 98.72 mC/m^2 的电荷密度和高达 5.40 W/m^2 的峰值功率密度。在给定的速度下,瞬态滑动相较于恒定滑动更有效地诱导电流输出,加速度较大的瞬态滑动可产生更高的电流。

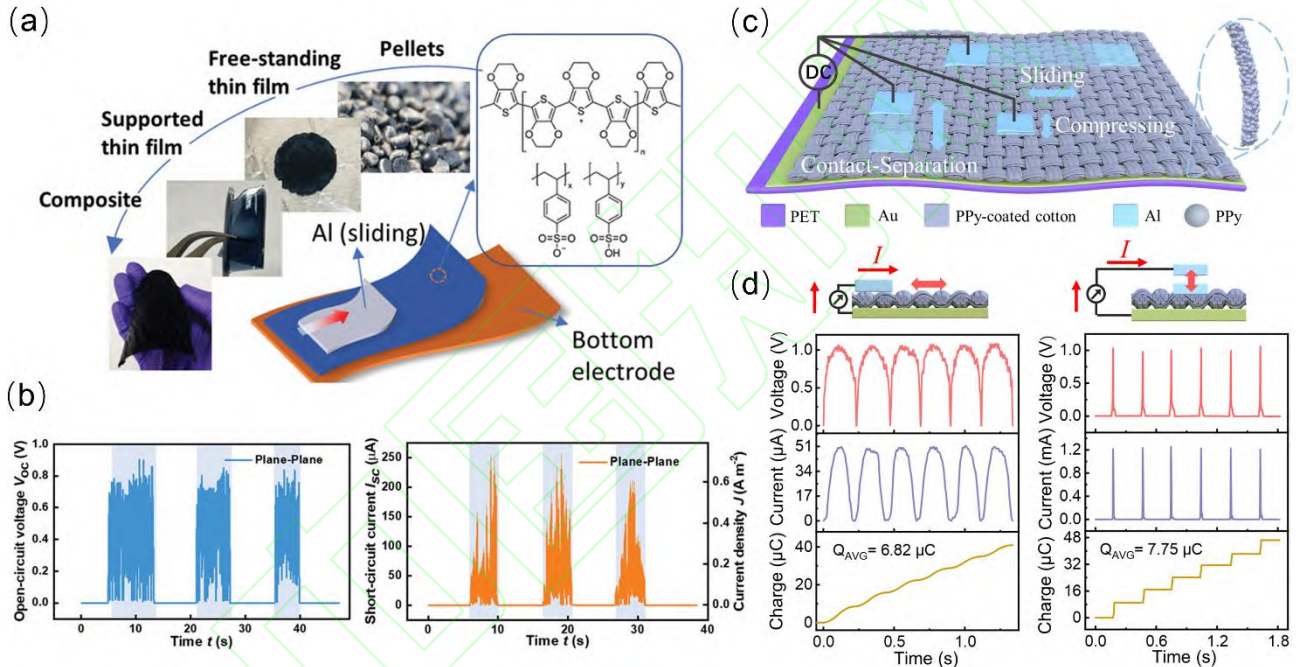


图 5 摩擦伏特柔性直流发电机的外部激励方式与输出特征

(a) 柔性 Al/PEDOT:PSS 滑动示意图以及 PEDOT:PSS 的各种形态; (b) 器件对应的电压和电流^[59]; (c) 柔性直流发电机在不同运动模式下的示意图; (d) 滑动模式和接触分离下直流发电机的示意图和典型电压、电流和电荷输出^[60]

Fig.5 External excitation method and output characteristics of flexible tribovoltaic generator

(a) schematic diagram of flexible Al/PEDOT:PSS sliding and various PEDOT:PSS; (b) corresponding voltage and current of the device^[59]; (c) schematic diagram of the flexible DC generator in different motion modes; (d) typical electrical output of the generator in sliding and contact separation mode^[60]

4.2.2 外部激励参数的影响

在影响摩擦伏特器件输出性能方面,除了固有的材料属性和内部结构,机械运动的外部激励参数对输出也产生重要影响。常见的参数包括滑动运动的速度、加速度、接触面积、负载压力、外部阻抗、温度、湿度等^[61]。Liu 等^[59]对 Al 与 PEDOT:PSS 滑动界面的几何尺寸对直流功率输出的影响进行了研究。结果显示,随着速度的增大,输出电流密度和开路电压均增加,同时施加的压强增大也导致了输出的增加。在施加 0.1 N 的恒力下,随着滑动面积由 5 mm^2 增加至 177 mm^2 ,输出电流从 $0.53\text{ }\mu\text{A}$ 增加至 $0.76\text{ }\mu\text{A}$ 。在 0.01 MPa 的恒定压强下,当滑动面积从 5 mm^2 增加至 255 mm^2 时,电流输出从 $0.44\text{ }\mu\text{A}$ 增加至 $8.21\text{ }\mu\text{A}$ 。然而在恒力或恒压条件下,电压输出几乎保持不变。Zheng 等^[62]研究了不同温度对 n 型硅、p 型硅与去离子水界面、去离子水与金属界面摩擦伏

特效应的影响,结果表明随着温度升高,摩擦电压和电流都会增大,这是由于温度升高导致硅和水之间的接触角减小。Li 等^[63]提出了 Au 与 N-Si 接触分离摩擦发电器件,发现在外部负载大于 10 MΩ 或振动频率大于 100 Hz 的情况下,该发电机能够产生直流输出。说明这类器件的摩擦信号输出特点受外部负载电阻和机械振动频率的显著影响。

4.3 能带工程与性能优化

半导体材料除了具有多种特殊性质外,其能带结构和禁带宽度可通过调控,精确调整半导体的能带结构是提高摩擦伏特器件性能的关键手段。在共轭高分子结构中,延长共轭双键,离域 π 键电子将不受原子的束缚,这些电子在聚合链上能够自由移动^[64]。掺杂处理后,分子链中形成空穴,或者添加电子,使得电子(空穴)能够在分子链上自由传导,形成导电分子。掺杂能够轻松调控其电导率^[65]。由于摩擦伏特器件的总阻值由半导体电阻和金-半接触界面电阻组成,调节能带结构直接影响半导体材料的电阻率和费米能级。通过能带工程,一方面可以直接调节半导体的电阻,从而调控整个摩擦伏特器件的内阻;另一方面,调整半导体与半导体(金属)之间的费米能级差,影响内建电场强度,进而影响器件对外输出的开路电压。Kim 等^[66]利用氯化胆碱(ChCl)对钙钛矿 CsFAMA 内部的缺陷进行钝化,成功开发了高性能的 p-n 结直流摩擦发电机。具体而言,通过提高影响器件性能的关键因素,即摩擦电荷密度、载流子迁移率和内建电势,以增强发电性能。由于半导体中缺陷位点的减少,电子迁移率得以增强,产生了协同效应和对功函数的调制,使该器件实现了 11 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的输出电流密度和 0.80 V 的输出电压。他们采用不同浓度的 ChCl 钝化 CsFAMA 用作直流摩擦电材料,测试其直流电输出,在 ChCl-1 浓度下表现出最高值,随后逐渐下降。结果表明,电压主要由 n 型 CsFAMA 和 p 型导电 PEDOT:PSS 之间的功函数差异决定。内建电场的大小与功函数的差密切相关,利用 KPFM 研究了不同 ChCl 浓度下 CsFAMA 的功函数。Lu 等^[38]设计了一系列具有不同电压输出的动态 p-n 结直流发电机,通过在半导体表面引入介电层,实现了 Si 基的多种动态 p-n 结的平均电压输出,分别为 4.0, 4.1, 0.7, 2.5, 5.1, 0.7 V。各种介电层(SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO, HfO_2 , AlN 和石墨烯)与半导体(Si, MoS_2)的导带和价带边缘形成多种能级排列。基于能带结构相对论,AlN 层因其负电子亲和势表现出最高的势垒高度。根据基于动态 p-n 结的超高内建电场引起的热电子输运物理机制,该设计有望实现最高的电压输出。目前,有关通过能带工程研究摩擦伏特器件性能的相关研究相对较少。因此,通过合理的能带工程,可实现较低的器件内阻、更高的输出电压和电流,从而优化摩擦伏特器件的电学性能。

4.4 器件耐用性的增强策略

固-固界面的表面磨损问题是影响摩擦发电机长期输出稳定性的重要因素之一^[26]。摩擦伏特器件的耐用性是评估其有效寿命的关键指标,在增强其耐久性方面,研究者们提出了一些策略。首先,将机械激励方式从滑动运动改为接触分离运动可以显著降低界面磨损问题。另外,将固-固滑动界面替换为固-液滑动界面有助于减少磨损,但可能会降低器件的输出性能。Pu 等^[60]的研究表明,有效增强了摩擦伏特器件的工作循环次数,并且在两万次循环后,器件的输出性能仍然保持稳定,成功避免了磨损问题。其次,通过在界面添加一些填料,如二硫化钼、液体等,可以改善界面的润滑性,从而减轻摩擦磨损。Wang 等^[67]采用 5 μL MoS_2 悬浮液对 p 型硅进行界面优化,有效地将接触效率提高了 65 倍,使得基于 Cu/p 型硅滑动界面的摩擦伏特器件的电流密度达到 23 A/m^2 ,电荷密度高达 660 mC/m^2 。未经优化的器件在 200 个循环后性能下降,而优化后的器件在 8000 次循环后保持稳定的输出,并且减少了因摩擦磨损产生的划痕,界面优化有效地保护了硅表面的特性。Yang 等^[68]通过在半导体滑动界面引入润滑油(聚 α 烯烃、PAO₄),使摩擦伏特器件在高负载和高滑动速度下仍能产生稳定的直流输出,并且没有明显的磨损问题。此外,通过抛光等方法减少接触表面的粗糙度,或选择表面光滑的材料,能够实现原子级光滑,从而极大地降低摩擦系数,有效解决磨损问题。Zi 等^[69]采用金属玻璃作为摩擦起电界面,将摩擦起电效率提高高达 339.2%,并提高输出性能。金属玻璃相对于铜具有更低的摩擦系数(约 0.2)和更好的耐磨性,由于原子密度低且没有晶界,所有样品($\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{15}$, $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{20}$ 和 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$)都表现出比铜更高的摩擦起电效率,而且这些器件还表现出出色的耐湿性。在未来,实现具有高表面电荷捕获能力和低表面磨损的摩擦电界面仍然是一个技术挑战。

4.5 摩擦伏特直流电源的应用展示

根据文献综述显示,基于摩擦伏特效应的直流发电机在多个领域具有广泛的应用。这些领域包括能量收集、可穿戴设备、自供电传感和智能物联网应用。在能量收集方面,摩擦伏特器件能够有效地收集多效应耦合的复

合能量，用于充电容、LED 照明、计算器、温度计、湿度计等方面。自供电可穿戴电子设备方面涵盖了商用电子手表、智能手环、心率计等。在自供电传感方面，摩擦伏特器件主要应用于温度传感器、风力传感器、石墨烯光电探测器、紫外线传感器等。在智能物联网应用方面，摩擦伏特器件无需整流电路，可以直接点亮灯泡、超声波等进行清洁能源的收集和传感，为智能元器件供电。如图 6 (a) 所示，在金属与钙钛矿薄膜的滑动过程中，同时收集光能和机械能，耗尽层将在后端消失并在前端动态重新建立，电子和空穴分别扩散回金属和钙钛矿薄膜^[70]。摩擦伏特直流发电机以其直流电和高功率密度的特点脱颖而出，无需调理电路，可直接为各种电子设备供电。工作面积为 4.9 cm^2 的直流发电机在 4 cm 的滑动行程内，以 5 Hz 的手动往复运动为可以点亮 10×10 阵列的 LED 灯^[71] (图 6 (b))。通过并联一个 $10 \mu\text{F}$ 的电容器来获得稳定的电压，如图 6 (c) 所示，该发电机在几秒钟内驱动温湿度计来监测环境温度和湿度，同时也可以直接为计算器供电^[71] (图 6 (d))。如图 6 (e) 所示，柔性摩擦伏特器件在滑动模式和接触分离模式下可持续驱动商用电子手表^[60]。图 6 (f) 展示了基于石墨烯/硅肖特基二极管发电机的柔性腕带可以持续地将机械能转化为直流电^[58]。基于高直流输出动态铜/硅肖特基二极管的发电机可以在 77 K 的低温下工作 (图 6 (g))，电输出得到提升，为极寒地区的发电与传感开辟了道路^[72]。如图 6 (h) 所示，摩擦伏特效应和压电效应集成一体的摩擦伏特传感器可以产生摩擦电和压电两种信号，通过分析各种振动条件下的不同信号波形，来监测设备的运行状态^[73]。如图 6 (i) 所示，基于半导体线的摩擦伏特发电机可以采集超声波并转换为电能。该器件由嵌入一块长为 1 厘米 的碳布中的直径为 $50 \mu\text{m}$ 的 n 型锗 (Ge) 线构成^[21]，电镜图右侧显示碳布的波状结构自然地固定着 Ge 丝。在高达 37 kHz 的超声波振动下，器件可获得高达 $19 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 $5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的峰值功率密度，展示了自驱动超声波传感器。如图 6 (j) 所示，高输出的摩擦伏特直流发电机通过基本部件 (轴承、齿轮、柱塞泵等) 设计摩擦界面^[32]，通过选择合适类型的半导体或金属来构建半导体异质界面的摩擦伏特发电机，可研发具备自供电、智能工厂自主健康监测等特性的智能元件^[74-75]。

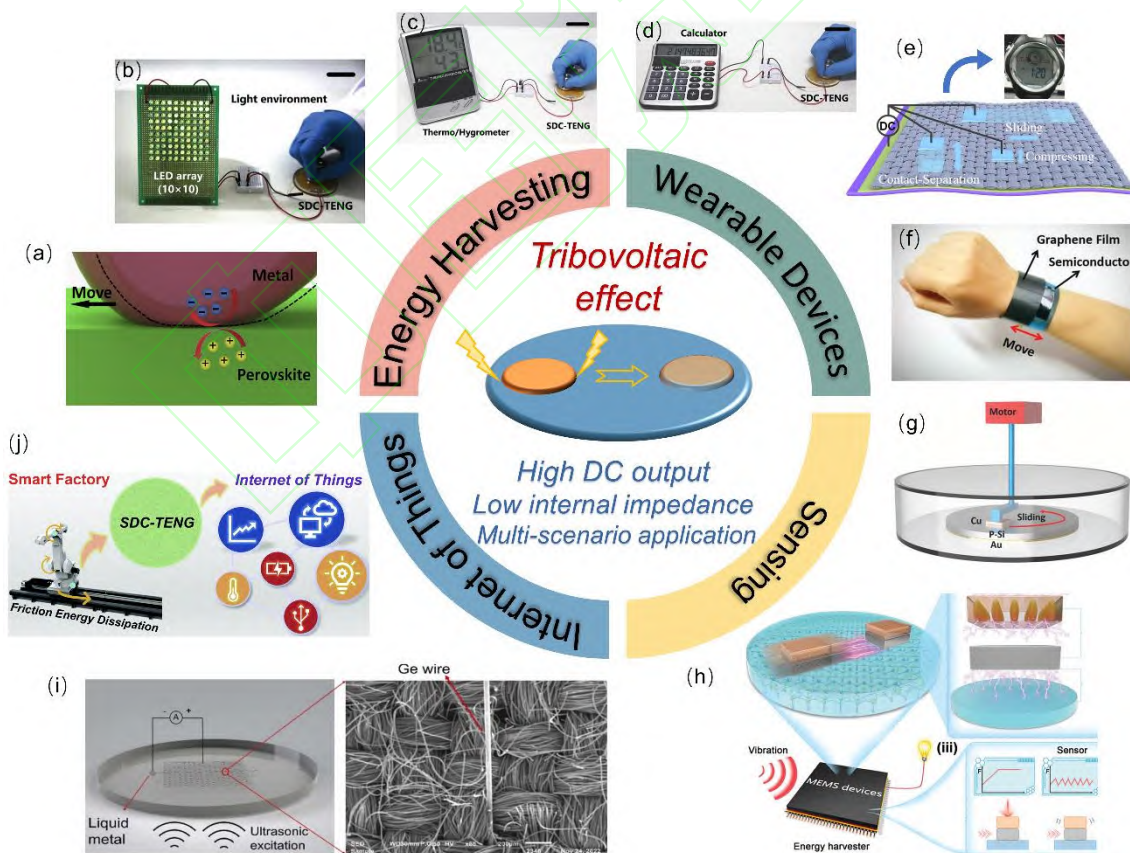


图 6 摩擦伏特直流电源的应用展示

(a) 黑暗环境中动态金属/钙钛矿发电机的示意图^[70]；(b) 点亮 100 个 LED 灯；(c) 为温湿度计供电；(d) 为商用计算器供电^[71]；(e) 柔性织物直流摩擦伏特器件持续驱动商用电子手表^[60]；(f) 柔性石墨烯/硅基的发电腕带^[58]；(g) 可用风驱动的基于硅/铜滑动结构的传感器^[72]；(h) 压电-摩擦伏特器件的结构与能量收集及传感^[73]；(i) 采集超声波振动能的半导体线摩擦伏特发电机结构

与设计^[21]; (j) 发电机应用于物联网智能工厂的前景^[32]

Fig.6 Application demonstration of tribovoltaic DC power source

(a) schematic illustration of a dynamic metal/perovskite generator^[70]; (b) lighting 100 LEDs; (c) powering a thermohydrometer; (d) powering a calculator^[71]; (e) flexible tribovoltaic device continuously drives a commercial electronic watch^[60]; (f) flexible graphene/silicon-based power generation wristband^[58]; (g) wind-driven sensors of silicon/copper sliding structures^[72]; (h) structure of piezoelectric-tribovoltaic sensor^[73]; (i) structure design of semiconductor wire tribovoltaic generator^[21]; (j) prospects of generators being used for smart factories in Internet of Things^[32]

5 总结与展望

5.1 总结

综上所述, 本文对基于摩擦伏特效应的柔性直流电源进行了全面概述, 包括机理研究、器件设计、性能优化与应用等研究进展。首先, 通过对不同半导体结构的基本机理 (p-n 结、肖特基结、半导体异质结、同质结) 进行了综述, 深入研究了摩擦伏特效应的机理。其次, 从材料选择和器件结构设计的角度, 以及表面改性增强策略两个方面, 介绍了如何优化输出性能。具体而言, 根据输出参数 (电流密度、峰值功率密度、开路电压、短路电流、峰值输出功率和内阻) 进行结构设计和材料选择, 然后通过表面改性手段 (如界面电场增强、表面态增强效应、表面化学基团接枝改性、超润滑界面设计等) 进一步提升输出性能和器件性能。最重要的是, 详细综述了柔性摩擦伏特效应的直流发电机 (直流电源), 包括柔性材料的选择与设计理念、外部机械激励方式与参数、能带工程与性能提升的关系、器件耐用性增强的策略, 以及柔性直流电源在可穿戴等场景的应用展示。最后, 针对当前研究的一些局限性, 对基于摩擦伏特效应的直流电源未来的发展前景和挑战进行了探讨。这篇综述对促进摩擦伏特器件在多学科交叉研究中具有重要科学意义, 预计多功能化的摩擦伏特器件将为高效能量收集带来革命性的发展, 并在智能物联网领域得到广泛应用。本综述可能引起材料科学、材料工程、器件工程、电子工程和信息技术领域科学家广泛的研究兴趣, 具有深远的意义。

5.2 展望

目前, 摩擦伏特效应仍然处在研究的初级阶段, 面临着多项挑战。以下将从材料的拓展与结构优化、机理研究与标准化品质参数的建立、多效应场实现多能量收集策略、多物理场景应用前景等四个方面讨论。

(1) 首先, 在材料方面的拓展中, 研究者已经将材料的选择从绝缘体扩展到半导体, 包括硅、宽禁带半导体、导电高分子、钙钛矿材料、二维材料等。然而, 这些材料在摩擦电子学与半导体器件耦合领域的研究仍待深入, 例如对机理的深入探讨, 以及半导体材料的电导率、掺杂浓度、表面态等对摩擦伏特效应的影 响。对材料性质, 如热导率、热容、硬度、弹性模量等对器件性能的影响也需要深入研究。此外, 3D 打印材料、可拉伸的软体材料以及生物相容性纳米材料的开发对摩擦伏特效应的研究至关重要, 例如开发能够从人体血液中收集振动能量的器件, 直接为医疗微型机器人或生物传感器供电。在结构设计方面, 通过微纳加工工艺, 微型结构作为摩擦层、电极层对器件性能产生影响。通过串并联实现微型结构的多个器件的阵列, 能有效提升器件的能量收集效率与实现自供电传感。此外, 开发转盘式的恒流直流发电机, 并采用适当的集成与封装策略, 对实现高效能量收集和多变环境下的能量收集效率具有蓬勃的发展前景。

(2) 在理论机理研究与标准化品质参数的建立方面, 激发电子空穴对是通过化学键形成并释放的键合子, 然而, 如何有效调控界面化学反应以调节键合子尚需进一步研究和验证。为了定量研究摩擦伏特效应并优化器件性能, 需要建立载流子输运与材料特性、外界激励等之间的关系。因此, 设定、验证和建立摩擦伏特发电机的标准化品质参数是必要的, 包括结构品质因数、材料品质因数、表面电荷密度的品质因数等。

(3) 在多效应场实现多能量收集策略方面, 除了本文提到的光照和极化场, 还存在其他多种形式的能源, 如热能、风能、波能、化学能、电化学能等, 可用于摩擦伏特器件进行多样能量的收集。这些多种能量也可以与机械能耦合, 通过设计更符合实际应用需求的复杂装置, 实现多功能能量收集策略。此外, 对于自然界的水滴能、潮汐能等清洁能源, 也有待与摩擦伏特器件结合和开发。

(4) 在多物理场景应用前景方面, 具有高电压和高功率密度的摩擦伏特器件具有广泛的应用潜力, 可满足各种物联网智能元器件的功能和传感需求。首先, 需要综合考虑多个影响参数, 如运动速度、频率、载荷等摩

擦条件, 以及环境因素如温度、湿度、空气成分等, 这些因素可能对摩擦伏特器件的性能产生影响。同时, 还需要合理设计管理电路、集成电路等前端器件, 同时考虑器件的可集成性、便携性以及先进的封装策略。这样的设计能够实现大规模生产多种能量收集器件, 满足实际生活和生产中的各种能量收集与传感需求, 为实现碳中和与碳达峰的伟大目标提供支持。

参考文献

- [1] ZHU G, PAN C F, GUO W X, et al. Triboelectric-generator-driven pulse electrodeposition for micropatterning [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4960-4965.
- [2] NIU S M, WANG S H, LIN L, et al. Theoretical study of contact-mode triboelectric nanogenerators as an effective power source [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(12): 3576-3583.
- [3] NIU S M, LIU Y, WANG S H, et al. Theory of sliding-mode triboelectric nanogenerators [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(43): 6184-6193.
- [4] WANG Z L. On maxwell's displacement current for energy and sensors: the origin of nanogenerators [J]. *Materials Today*, 2017, 20(2): 74-82.
- [5] MONDAL R, HASAN M A M, ZHANG R, et al. Nanogenerators-based self-powered sensors [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(12): 2200282.
- [6] ZI Y, GUO H, WEN Z, et al. Harvesting low-frequency (<5 Hz) irregular mechanical energy: A possible killer application of triboelectric nanogenerator [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4797-4805.
- [7] ZI Y L, NIU S M, WANG J, et al. Standards and figure-of-merits for quantifying the performance of triboelectric nanogenerators [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8376.
- [8] WU H, WANG S, WANG Z, et al. Achieving ultrahigh instantaneous power density of 10 mW/m² by leveraging the opposite-charge-enhanced transistor-like triboelectric nanogenerator (OCT-TENG) [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 5470.
- [9] YANG Y, ZHANG H L, WANG Z L. Direct-current triboelectric generator [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(24): 3745-3750.
- [10] RYU H, LEE J H, KHAN U, et al. Sustainable direct current powering a triboelectric nanogenerator via a novel asymmetrical design [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(8): 2057-2063.
- [11] YANG R Z, XU R, DOU W J, et al. Semiconductor-based dynamic heterojunctions as an emerging strategy for high direct-current mechanical energy harvesting [J]. *Nano Energy*, 2021, 83: 105849.
- [12] LIU J, GOSWAMI A, JIANG K, et al. Direct-current triboelectricity generation by a sliding Schottky nanocontact on MoS₂ multilayers [J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 13(2): 112-116.
- [13] XU R, ZHANG Q, WANG J Y, et al. Direct current triboelectric cell by sliding an n-type semiconductor on a p-type semiconductor [J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104185.
- [14] WANG Z L, WANG A C. On the origin of contact-electrification [J]. *Materials Today*, 2019, 30: 34-51.
- [15] ZHENG M L, LIN S Q, XU L, et al. Scanning probing of the tribovoltaic effect at the sliding interface of two semiconductors [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(21): 2000928.
- [16] ZHANG Z, JIANG D, ZHAO J, et al. Tribovoltaic effect on metal-semiconductor interface for direct-current low-impedance triboelectric nanogenerators [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(9): 1903713.
- [17] LIU G, LIU J, DOU W. Non-adiabatic quantum dynamics of tribovoltaic effects at sliding metal-semiconductor interfaces [J]. *Nano Energy*, 2022, 96: 107034.
- [18] QIAO W Y, ZHOU L L, ZHAO Z H, et al. Mxene lubricated tribovoltaic nanogenerator with high current output and long lifetime [J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 218.
- [19] REN L L, YU A F, WANG W, et al. P-n junction based direct-current triboelectric nanogenerator by conjunction of tribovoltaic effect and photovoltaic effect [J]. *Nano Letters*, 2021, 21(23): 10099-10106.
- [20] JIANG F, THANGAVEL G, ZHOU X, et al. Ferroelectric modulation in flexible lead-free perovskite Schottky direct-current nanogenerator for capsule-like magnetic suspension sensor [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(31): 2302815.

- [21] SEH W B, XU R, DENG S, et al. Harvesting and mapping ultrasonic vibration power using semiconducting wire-based tribovoltaic generators [J]. *Nano Energy*, 2023, 116: 108837.
- [22] YANG Z, ZHONG H, WANG C, et al. Mechanical motion tuned carrier transport characteristic of dynamic diode [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2023, 10(2): 2300172.
- [23] ZHANG L Q, CAI H F, XU L, et al. Macro-superlubric triboelectric nanogenerator based on tribovoltaic effect [J]. *Matter*, 2022, 5(5): 1532-1546.
- [24] SUN Q Z, LIANG F, REN G Z, et al. Density-of-states matching-induced ultrahigh current density and high-humidity resistance in a simply structured triboelectric nanogenerator [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(14): 2210915.
- [25] LIN S Q, WANG Z L. The tribovoltaic effect [J]. *Materials Today*, 2023, 62: 111-128.
- [26] AYMARD A, DELPLANQUE E, DALMAS D, et al. Designing metainterfaces with specified friction laws [J]. *Science*, 2024, 383(6679): 200-204.
- [27] BERMAN D, ERDEMIR A, SUMANT A V. Approaches for achieving superlubricity in two-dimensional materials [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2122-2137.
- [28] TIAN K W, GOSVAMI N N, GOLDSBY D L, et al. Load and time dependence of interfacial chemical bond-induced friction at the nanoscale [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(7): 076103.
- [29] PEZZOTTI G, CAMARA C, MARIN E, et al. Physical chemistry insights into surface charge phenomena during frictional coupling in triboelectric x-ray sources [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(25): 7708-7724.
- [30] LI A, LIU Y, SZLUFARSKA I. Effects of interfacial bonding on friction and wear at silica/silica interfaces [J]. *Tribology Letters*, 2014, 56(3): 481-490.
- [31] LYU X, MACGREGOR M, LIU J, et al. Direct-current output of silicon-organic monolayer-platinum Schottky TENGs: Elusive friction-output relationship [J]. *Nano Energy*, 2023, 114: 108627.
- [32] WANG Z Z, ZHANG Z, CHEN Y K, et al. Achieving an ultrahigh direct-current voltage of 130 V by semiconductor heterojunction power generation based on the tribovoltaic effect [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(6): 2366-2373.
- [33] XU C, YU J R, HUO Z W, et al. Pursuing the tribovoltaic effect for direct-current triboelectric nanogenerators [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(3): 983-1006.
- [34] MENG J, GUO Z H, PAN C X, et al. Flexible textile direct-current generator based on the tribovoltaic effect at dynamic metal-semiconducting polymer interfaces [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(7): 2442-2450.
- [35] WILSON R G. Vacuum thermionic work functions of polycrystalline be Ti Cr Fe Ni Cu Pt and type 304 stainless steel [J]. *Journal of Applied Physics*, 1966, 37(6): 2261-2267.
- [36] WANG M, YANG J, LIU S, et al. Metal-gallium arsenide based tribovoltaic nanogenerators and its application for high-precision self-powered displacement sensors [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 8(3): 2200677.
- [37] ZHANG Z, WU N, GONG L, et al. An ultrahigh power density and ultralow wear gan-based tribovoltaic nanogenerator for sliding ball bearing as self-powered wireless sensor node [J]. *Advanced Materials*, 2023, 36(6): 2310098.
- [38] LU Y G, HAO Z Z, FENG S R, et al. Direct-current generator based on dynamic p-n junctions with the designed voltage output [J]. *iScience*, 2019, 22: 58-69.
- [39] DONG S C, BU T Z, WANG Z Z, et al. Freestanding-mode tribovoltaic nanogenerator for harvesting sliding and rotational mechanical energy [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(16): 2300079.
- [40] YUAN H, XIAO Z, WAN J, et al. A rolling-mode Al/CsPbBr₃ Schottky junction direct-current triboelectric nanogenerator for harvesting mechanical and solar energy [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(25): 2200550.
- [41] SHAN C C, LI K X, CHENG Y T, et al. Harvesting environment mechanical energy by direct current triboelectric nanogenerators [J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 127.
- [42] FERRIE S, DARWISH N, GOODING J J, et al. Harnessing silicon facet-dependent conductivity to enhance the direct-current produced by a sliding Schottky diode triboelectric nanogenerator [J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105210.
- [43] LIN L Q, THYAGARAJA V G N, RANJITH R, et al. Degradation of organic molecules by tribovoltaic mechano-chemistry [J]. *Nano Energy*, 2023, 107: 108163.

- [44] FERRIE S, LE BRUN A P, KRISHNAN G, et al. Sliding silicon-based Schottky diodes: Maximizing triboelectricity with surface chemistry [J]. *Nano Energy*, 2022, 93: 106861.
- [45] XU Z M, HUANG P. Study on the energy dissipation mechanism of atomic-scale friction with composite oscillator model [J]. *Wear*, 2007, 262(7-8): 972-977.
- [46] SUTTER G, RANC N. Flash temperature measurement during dry friction process at high sliding speed [J]. *Wear*, 2010, 268(11-12): 1237-1242.
- [47] LIU J, JIANG K, NGUYEN L, et al. Interfacial friction-induced electronic excitation mechanism for tribo-tunneling current generation [J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(5): 1020-1026.
- [48] HUANG X, XIANG X, NIE J, et al. Microscale Schottky superlubric generator with high direct-current density and ultralong life [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 2268.
- [49] MÖLLER S, PERLOV C, JACKSON W, et al. A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory [J]. *Nature*, 2003, 426(6963): 166-169.
- [50] WANG Y S, SHAO B B, SONG Y H, et al. Asymmetrical Schottky junction built by metal/conducting polymer targeting efficient flexible direct current tribovoltaic generator [J]. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2024, 18(3): 2300388.
- [51] HAN X, PENG L, JIANG P, et al. Amplifying electrical outputs of polyaniline-based Schottky dc generators through single polarity charge injection [J]. *Nano Energy*, 2024, 119: 109048.
- [52] DENG P F, WANG Y B, YANG R Z, et al. Self-powered smart textile based on dynamic Schottky diode for human-machine interactions [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(11): 2207298.
- [53] YOU Z, WANG S, LI Z, et al. High current output direct-current triboelectric nanogenerator based on organic semiconductor heterojunction [J]. *Nano Energy*, 2022, 91: 106667.
- [54] YALCIN M, TAKCI D K, DEMIREL A F. Investigation of the photovoltaic effect and tribovoltaic effect at the GaAs semiconductor-liquid interface [J]. *Journal of Electrostatics*, 2024, 128: 103896.
- [55] YIN X, XU B G, KAN C W, et al. Dynamic perovskite homojunction based light-assisted, direct current tribovoltaic nanogenerators [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(31): 2301289.
- [56] HU X, BAO X, ZHANG M, et al. Recent advances in carbon nanotube-based energy harvesting technologies [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(49): 2303035.
- [57] WU Y, HUANG L-B, PAN C. Halide perovskite-based tribovoltaic effects for self-powered sensors [J]. *Science Bulletin*, 2023, 68(17): 1849-1852.
- [58] LIN S S, LU Y H, FENG S R, et al. A high current density direct-current generator based on a moving van der waals Schottky diode [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(7): e1804398.
- [59] YANG R Z, BENNER M, GUO Z P, et al. High-performance flexible Schottky dc generator via metal/conducting polymer sliding contacts [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(43): 2103132.
- [60] MENG J, PAN C X, LI L W, et al. Durable flexible direct current generation through the tribovoltaic effect in contact-separation mode [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(12): 5159-5167.
- [61] ZHANG Z, HE T, ZHAO J, et al. Tribo-thermoelectric and tribovoltaic coupling effect at metal-semiconductor interface [J]. *Materials Today Physics*, 2021, 16: 100295.
- [62] ZHENG M, LIN S, ZHU L, et al. Effects of temperature on the tribovoltaic effect at liquid-solid interfaces [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 9(3): 2101757.
- [63] LI S X, DENG S, XU R, et al. High-frequency mechanical energy harvester with direct current output from chemical potential difference [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(9): 3080-3086.
- [64] FAHLMAN M, FABIANO S, GUESKINE V, et al. Interfaces in organic electronics [J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(10): 627-650.
- [65] WANG H, YU C. Organic thermoelectrics: Materials preparation, performance optimization, and device integration [J]. *Joule*, 2019, 3(1): 53-80.
- [66] LEE Y-S, JEON S, KIM D, et al. High performance direct current-generating triboelectric nanogenerators based on tribovoltaic p-n

- junction with chcl -passivated csfama perovskite [J]. *Nano Energy*, 2023, 106: 108066.
- [67] ZHAO Z H, ZHANG J Y, QIAO W Y, et al. Contact efficiency optimization for tribovoltaic nanogenerators [J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(12): 5962-5968.
- [68] YANG D, ZHANG L Q, LUO N, et al. Tribological-behaviour-controlled direct-current triboelectric nanogenerator based on the tribovoltaic effect under high contact pressure [J]. *Nano Energy*, 2022, 99: 107370.
- [69] XIA X, ZHOU Z Q, SHANG Y H, et al. Metallic glass-based triboelectric nanogenerators [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1023.
- [70] HAO Z Z, JIANG T M, LU Y H, et al. Co-harvesting light and mechanical energy based on dynamic metal/perovskite Schottky junction [J]. *Matter*, 2019, 1(3): 639-649.
- [71] ZHANG Z, WANG Z Z, CHEN Y K, et al. Semiconductor contact-electrification-dominated tribovoltaic effect for ultrahigh power generation [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(20): 2200146.
- [72] ZHENG H, SHEN R, ZHONG H, et al. Dynamic Schottky diode direct - current generator under extremely low temperature [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(40): 2105325.
- [73] QIN S, CHEN J, YANG P, et al. A piezo - tribovoltaic nanogenerator with ultrahigh output power density and dynamic sensory functions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 14(2): 2303080.
- [74] ZHU M L, SUN Z D, ZHANG Z X, et al. Haptic-feedback smart glove as a creative human-machine interface (HMI) for virtual/augmented reality applications [J]. *Science Advances*, 2020, 6(19): eaaz8693.
- [75] YANG Y, GUO X, ZHU M, et al. Triboelectric nanogenerator enabled wearable sensors and electronics for sustainable internet of things integrated green earth [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 13(1): 2203040.

基金项目：科技部国家重点研发计划项目（2021YFA1201603）；国家自然科学基金项目（52173274）。

收稿日期：2024-01-29；修订日期：2024-04-10

通讯作者：蒲雄（1985—），男，研究员，博士，研究方向为机电能量转换材料与器件，电化学能量转换与存储，离子导体聚合物等，联系地址：北京市怀柔区雁栖经济开发区杨雁东一路8号院中国科学院北京纳米能源与系统研究所（101400），E-mail: puxiong@binn.cas.cn；王中林（1962—），男，教授，博士，研究方向为纳米发电机和自供电纳米系统；用于智能系统的压电电子学；用于能源科学和光电子学的压电光电子学等，联系地址：北京市怀柔区雁栖经济开发区杨雁东一路8号院中国科学院北京纳米能源与系统研究所（101400），E-mail: zlwang@binn.cas.cn

（本文责编：齐新）