http://pmse.scu.edu.cn

聚四氟乙烯掺杂对弹性基摩擦纳米发电机输出性能的影响

高晓波[1],郭 锋[1],陈宝东[2,3],邢方静[2,3],孙武亮[1],高 伟[1]

(1.内蒙古工业大学 材料科学与工程学院,内蒙古 呼和浩特 010051;2. 中国科学院北京纳米能源与系统研究所,北京 101400;
3. 中国科学院大学 纳米科学与技术学院,北京 100049)

摘要: 弹性摩擦纳米发电机可以将弹性形变的机械能转换为电能,但是弹性材料在发生弹性变形时由于其接触面积减小等原因,导致电输出性能降低,而弹性摩擦纳米发电机被认为是弹性能量收集与输出装置的理想模式。文中采用常规自然发泡的方法制备出弹性多孔聚氨酯摩擦电材料,并通过均匀和梯度掺杂的方式掺入介电材料聚四氟乙烯来提升电输出性能。聚醚多元醇和异氰酸酯比例为2:1且聚四氟乙烯掺杂含量为3%时,均匀掺杂弹性多孔摩擦纳米发电机的转移电荷量、开路电压和短路电流达到最大值52 nC,133.6 V和1.3 μA;梯度比例为3:1时,在相同条件下,梯度掺杂弹性多孔摩擦纳米发电机的转移电荷量,开路电压和短路电流较均匀掺杂弹性多孔摩擦纳米发电机分别提升了32.65%,33.33%和9%。通过有限元电势分布模拟和相互作用电动力学理论推导,验证了梯度掺杂较均匀掺杂的摩擦纳米发电机电输出性能有较强的提升作用。为弹性多孔聚氨酯摩擦电材料的设计与制备提供了新思路。

关键词: 聚四氟乙烯;聚氨酯;摩擦纳米发电机;能量收集

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2024)01-0131-11

随着社会的发展,物联网和5G信息技术也在高速发展,成千上万的电子装置及传感器件起着至关重要的作用,但是对驱动分布式、可穿戴和便携式的传感器以及小型的电子设备仍然存在着挑战[1,2]。传统化石能源不仅污染环境还不可再生;电线电缆为距离较远的分布式传感输电具有高额的成本;电池供电不仅产生高昂的费用,换电池及维修也比较繁琐。因此,研究人员不得不开发清洁、可再生、低成本等新的供电方式。

直至2012年,王中林课题组研究出了一种基于摩擦起电和静电感应的摩擦纳米发电机[3~5](Triboelectric nanogenerator,TENG)较电磁感应、压阻式、电阻式发电机具有结构简单、质量轻、低成本、材料选择广泛、高转换效率等优点,可以将环境中的机械能(风能[6]、海洋能[7]、振动能[8,9]、人体运动能[10,11]、生物能[12,13]等)高效地转换为电能。因具有精巧灵活、适应性强、环境友好等特点,在多种软电子和传感系统实现了多样化的应用,已成为一类重要的能量收集与输出装置。 基于TENG的特性并融入弹性要求,弹性基TENG被认为是弹性能量收集与输出装置的理想模式[14,15],其中,可压缩式的TENG因能够将弹性能转化为电能,同时能够满足高压缩变形要求而受到了广泛的关注。然而,由于弹性材料在弹性变形时,接触面积的减小将降低电输出性能,目前,研究人员主要通过掺杂方式来提升弹性摩擦电材料的输出性能[16~18],但性能的提升效果并不十分理想。为了提高TENG的输出性能,研究者探索了很多新的技术途径,主要分为两大类。一方面是通过材料选择、结构优化、电荷注入等方式来提高TENG自身的本质性能。除了摩擦电序列中的材料选择之

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0017
收稿日期:2023-04-11
基金项目:内蒙古自治区研究生科研创新项目(B20231108Z)
通讯联系人:郭锋,主要从事轻质结构材料组织与性能和金属材料表面改性技术研究,E-mail: guofengnmg@sina.com

外，还可以通过微加工的方法来修饰表面形貌，可以有效地提高接触面积和摩擦起电效应。其次还可以通过化学方法，用各种分子、纳米线、纳米管和纳米颗粒修饰材料表面。另一方面，除了增强TENG本质性能的方法外，在TENG自身本质输出性能有限的情况下，开发了一系列增强电路，包括电荷泵浦电路和降压电路，作为第2类提高TENG对外部电路输出电荷密度的方法。已有研究发现，多孔结构的弹性材料通常具有较高的电荷密度，一方面在相同的压应力下，多孔弹性材料比致密弹性材料表现出更大的变形，这将增加相对电容，从而增加摩擦电输出性能。另一方面，随着多孔的引入，TENG的摩擦电输出性能有所提高，这主要是由于接触面积和多孔结构中的静电感应的增加。从以上阐述可以发现，通过掺杂方式提升TENG的输出性能的研究较少，且通过引入掺杂增强电输出性能的机理也不清晰。

因此，本文采用聚醚多元醇和异氰酸酯为基体原料，以聚四氟乙烯（PTFE）纳米颗粒为介电调控材料，采用室温自然发泡工艺制备出具有均匀掺杂和梯度掺杂的弹性多孔聚氨酯摩擦电材料。研究不同掺杂方式及含量对弹性多孔聚氨酯摩擦电材料电输出性能的影响，探讨梯度掺杂弹性多孔聚氨酯摩擦电材料的电荷密度增强机理，为弹性多孔聚氨酯摩擦电材料的组分调控、掺杂改性、形貌构筑与结构优化提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚氨酯：为高回弹软发泡型，发泡原料聚醚多元醇和异氰酸酯采购于邦浦化工旗舰店；PTFE：美国杜邦，粒径为200 nm，采购于华创塑化旗舰店。

静电计：Keithley 6514；示波器：DS2072A，RIGOL；线性直线电机：科瑞力摩。

1.2 弹性多孔聚氨酯的制备

按照质量比为2:1，3:1和4:1分别称取聚醚多元醇和异氰酸酯备用，将不同质量分数的PTFE（1%，2%，3%，4%和5%）加入到聚醚多元醇中，之后放在电磁搅拌机上充分搅拌30 min，直至PTFE颗粒均匀分散到溶液中。然后将适量异氰酸酯倒入PTFE与聚醚多元醇的混合溶液中，并用电动搅拌器迅速搅拌20 s至混合溶液颜色均匀。再将混合均匀的溶液浇入特制的模具中，室温发泡10 min，待其成型得到均匀掺杂的弹性多孔聚氨酯，30 min后用电热刀将弹性多孔聚氨酯切割成合适的试样。

按同样的实验方法配制2种含有不同质量分数的PTFE混合溶液，首先向模具中浇入含有1% PTFE含量的混合液，在其未开始发泡时，迅速将2% PTFE含量的混合溶液浇入1% PTFE混合溶液的上层，待其发泡完成形成上下2层含有不同质量分数PTFE的聚氨酯，因此将整体中的上层1% PTFE和下层2% PTFE的聚氨酯定义为梯度比为2:1，如Fig.1所示。同样的实验方法，分别制得梯度比为0:1，1:1，2:1和3:1的梯度聚氨酯材料。

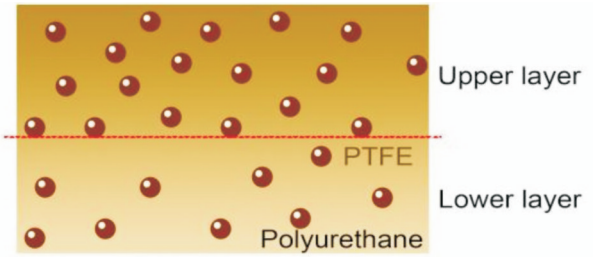


Fig. 1 Schematic diagram of the gradient polyurethane structure

1.3 TENG的制备

将发泡成型的均匀掺杂和梯度掺杂的弹性多孔聚氨酯切割为10.5 cm × 6.5 cm × 3 cm的长方体作为TENG的摩擦层。将导电铜胶带同样裁剪为10.5 cm × 6.5 cm的长方形作为TENG的电极。最后将电极附着在弹性多孔聚氨酯的底部粘接固定，得到均匀掺杂弹性多孔聚氨酯摩擦纳米发电机（Uniform doping elastic porous polyurethane，UDEP-TENG）和梯度掺杂弹性多孔聚氨酯摩擦纳米发电机（Gradient doping elastic porous polyurethane，GDEP-TENG）。

1.4 测试与表征

1.4.1 形貌表征：使用电子扫描显微镜（SEM，Hitachi-SU8020）对弹性多孔聚氨酯试样微观结构进行观察。

1.4.2 物相分析：采用X射线衍射仪(XRD，BRUCKER D8 ADVANCE)对弹性多孔聚氨酯试样进行物相分析。

1.4.3 化学结构分析：使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR，Nicolet IS10)的ATR模式和X射线光电子能谱仪（XPS，Thermo escalab 250Xi）对样品的化学结

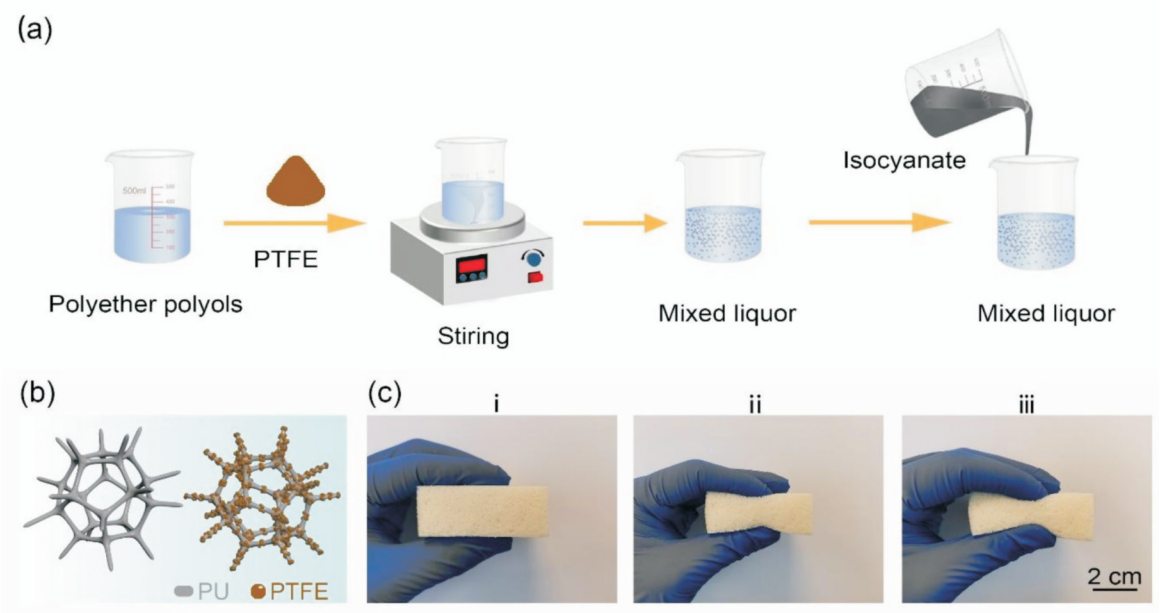


Fig. 2 (a)Production process diagram of elastic porous polyurethane; (b)microstructure diagram of undoped and PTFE-doped polyurethanes; (c)physical diagram of force deformation of elastic porous polyurethane

构及官能团进行表征。

1.4.4 硬度测试:使用邵氏硬度计(Edberg LX-F)对试样进行硬度测试。LX-F型邵氏硬度计适用于测定聚氨脂泡沫胶料制品硬度,使用时将压脚直接在试样上接触,并利用其自身质量作为测力负荷。压针行程范围0～2.5 mm、刻度盘值0°～100°、压针端部力550～4300 mN(56～438.5 g)。

1.4.5 电性能测试:采用静电计(Keithley 6514)、示波器、线性直线电机、数据采集卡等仪器设备对所有TENG的转移电荷量(Q_{SC}),开路电压(V_{OC})和短路电流(I_{SC})等电性能测试。

2 结果与讨论

2.1 U/GDEP-TENG的制备与基本表征

Fig.2(a)展示了弹性多孔聚氨酯材料的制备流程图。聚醚多元醇和PTFE依次加入到烧杯中,在电磁搅拌器上充分搅拌得到均匀的混合分散液,然后将异氰酸酯倒入混合分散液中迅速充分搅拌得到最终的混合溶液。为了研究弹性多孔聚氨酯的硬度对U/GDEP-TENG性能的影响,本文设计了3种聚醚多元醇和异氰酸酯发泡比例来调控材料的硬度,聚醚多元醇和异氰酸酯的质量比分别为2:1,3:1和4:1。其次研究PTFE含量对U/GDEP-TENG性能的影响,制备了PTFE含量为1%,2%,3%,4%和5%的试样。为研究不同掺杂方式对电输出性能影响规律和电荷增强机理,设计了均匀掺杂和梯度掺杂的样品进行研究。Fig.2(b)是无掺杂和掺杂PTFE后的微观结构示意图,旨在表明掺杂后的PTFE能够附着在弹性多孔聚氨酯结构表面。Fig.2(c)i-iii是发泡成型弹性多孔聚氨酯在受到不同大小挤压时的变形情况。

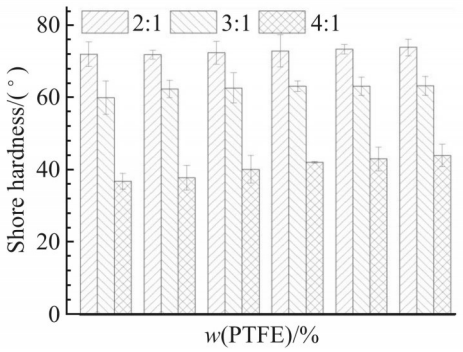


Fig. 3 Shore hardness with different foaming ratios and PTFE contents

Fig.3展示了不同发泡比例及不同PTFE掺杂含量的邵氏硬度。由图可知,随着聚醚多元醇和异氰酸酯发泡比例的增加,邵氏硬度值减小。当异氰酸酯含量一定时,随着聚醚多元醇含量的增加,它们之间的交联点减少、密度下降,导致弹性多孔聚氨酯的硬度下降。不难发现,随着PTFE含量增加,相同发

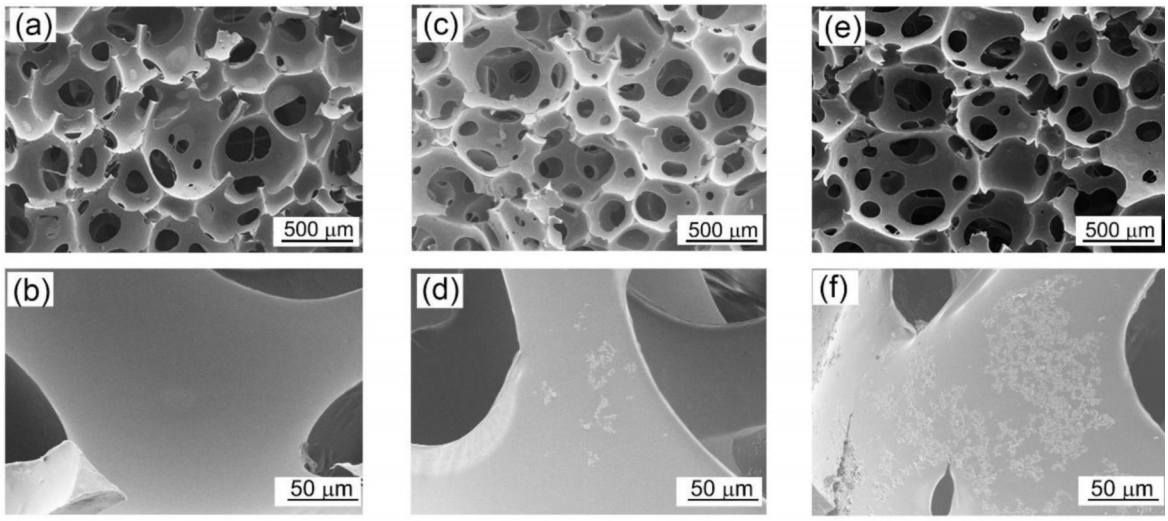


Fig. 4 (a,b)SEM images of cross-section of undoping PTFE polyurethane; (c,d)SEM images of cross-section of 1% doping PTFE polyurethane; (e,f)SEM images of cross-section of 3% doping PTFE polyurethane

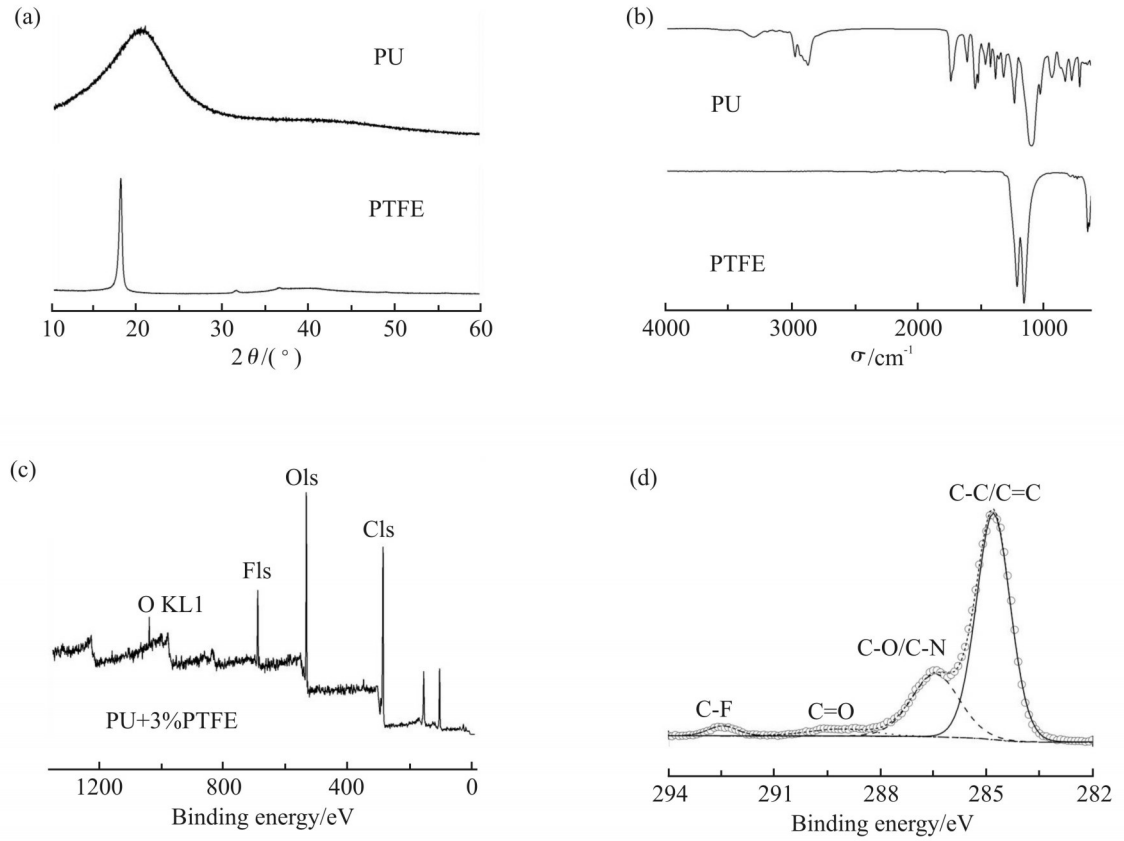


Fig. 5 (a)X-ray diffraction patterns of polyurethane and PTFE; (b)infrared spectra of polyurethane and PTFE; (c)X-ray electron spectroscopy; (d)fitting diagram of C1s

泡比例下的弹性聚氨酯硬度有所增加，是因为随着PTFE含量的增加，附着在聚氨酯内部孔隙的颗粒越多，导致其密度增加、邵氏硬度增加。 但是，随着PTFE含量增加，邵氏硬度增加的幅度比较缓和。 因此，弹性多孔聚氨酯的硬度主要受到发泡比例的影响较大，PTFE含量的影响较小。

Fig.4展示了不同PTFE含量掺杂的聚氨酯微观形貌图，Fig.4(a~f)分别是无掺杂、掺杂1%和掺杂3%

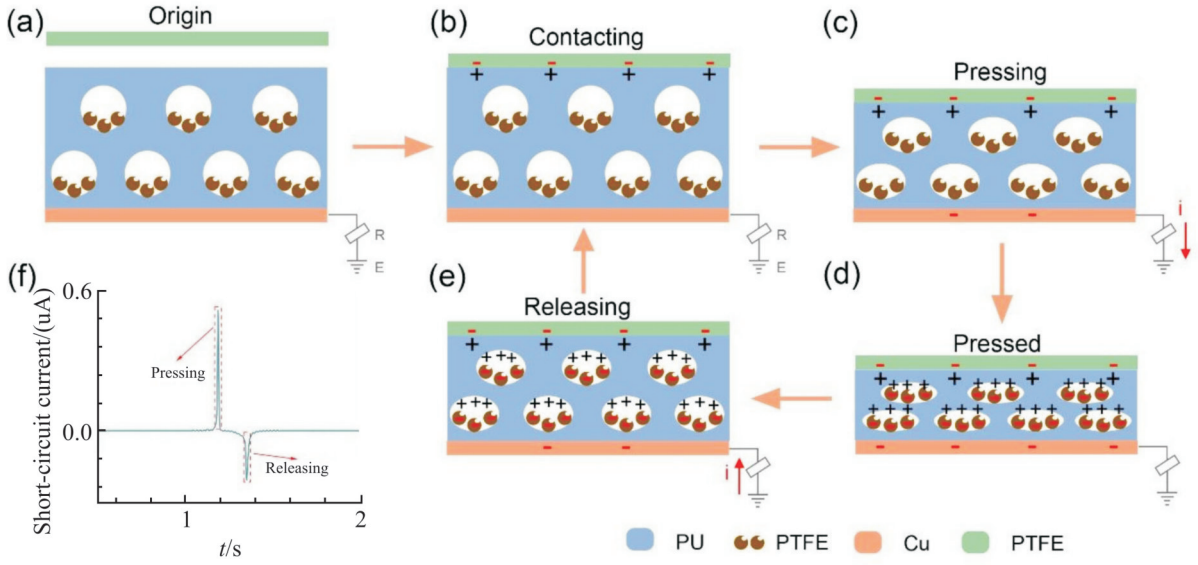


Fig. 6 (a~e)Working principle of UDEP-TENG; (f)UDEP-TENG amplifies short circuit current signal

的弹性多孔聚氨酯不同倍数下的微观形貌图。SEM图像显示,弹性多孔聚氨酯具有三维多孔结构,且聚氨酯骨架表面光滑,随着PTFE含量的增加,骨架表面附着量也随之增加。通过SEM图像可发现,掺杂的PTFE能够均匀地附着在弹性多孔聚氨酯结构表面,为后续实验提供了可靠的数据支持。

Fig.5(a)和Fig.5(b)分别为聚氨酯及PTFE的X射线衍射图和红外光谱图。红外光谱图中1200 cm^{-1}和1145 cm^{-1}特征峰分别归属于CF_2的不对称伸缩振动和对称伸缩振动。Fig.5(c)和Fig.5(d)为掺杂3% PTFE的聚氨酯的X射线电子能谱分析及其中C1s峰的分峰拟合。根据X射线电子能谱结果可以清晰地发现图谱中含有F1s峰,结合Fig.3更进一步地验证了PTFE成功地掺入并附着在聚氨酯微观结构表面。因为聚氨酯中主要元素为C,H,O,N,而PTFE中主要元素为C和F,从而只需关注F元素。进一步从分峰拟合中也可清晰看到C—F化学键。因此从以上测试中可以发现,掺杂后的弹性多孔聚氨酯在应用于摩擦电材料时可以产生更强的电输出性能。

2.2　UDEP-TENG的工作机理及输出性能

UDEP-TENG的工作机理主要是由摩擦起电效应和静电感应效应的耦合作用。如Fig.5所示,弹性多孔聚氨酯作为正极摩擦层,PTFE板作为负极摩擦层,它们之间一次接触分离可以分为如图所示的几个阶段。在开始状态下,由于PTFE薄板与聚氨酯无接触,没有电荷产生,电极与大地之间没有电势差,如Fig.6(a)所示。当有外加位移时,PTFE薄板与聚氨酯之间相互接触,根据摩擦起电效应,这2种材料的接触部分会发生电荷转移,由摩擦电序列可知,聚氨酯表面的电子会转移到PTFE薄板表面上,这样就使PTFE表面带负电,而聚氨酯表面带正电。由于这些电荷只是局限在表面上,而2种等量的异种电荷处在同一平面,这样电极与大地之间依然没有电势差存在,如Fig.6(b)所示。当继续加大PTFE薄板的位移时,两高分子表面之间的电势差逐渐增大,导致Cu电极与大地之间形成电势差,此时电流会从电极经过负载流向大地平衡电势,如Fig.6(c)所示。电流一直会持续到弹性多孔聚氨酯变形位移达到最大,在此过程中,微孔内部的内壁和PTFE颗粒同时也会发生接触分离,最终产生的电流就越大,如Fig.6(d)所示。当加载在TENG的外力被卸载时,由于材料自身的弹性,弹性聚氨酯倾向于回到它初始的形状,此时两高分子之间的电势越来越小,导致电极与大地之间存在电势差,电流从大地经过负载流向电极,如Fig.6(e)所示。Fig.6(f)为1个工作周期产生的电流信号。

为了更进一步的验证UDEP-TENG的工作原理,采用COMSOL软件对不同状态下电位分布进行电势模拟,如Fig.7(a~d)所示。结果表明,UDEP-TENG的工作原理是合理可行的。

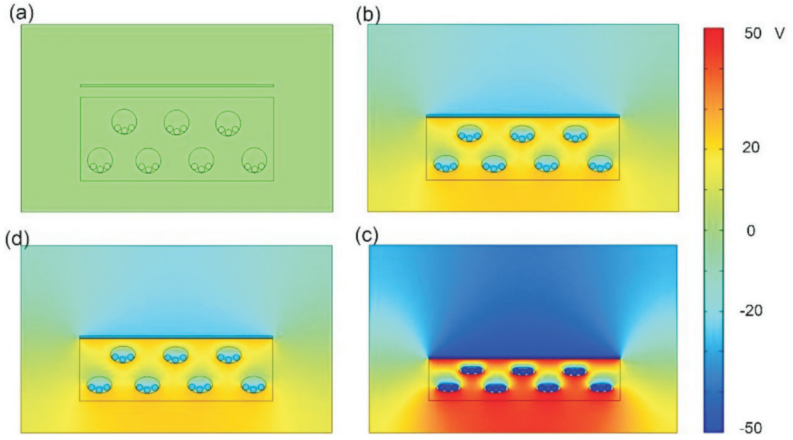


Fig. 7 Finite element simulation results of the potential distributions of UDEP-TENG employing COMSOL software
(a): origin state; (b): pressing state; (c): pressed state; (d): releasing state

Fig.8(a~c)展示了UDEP-TENG的转移电荷量、开路电压和短路电流与发泡比例及PTFE含量的关系。结合Fig.3可以发现，随着发泡比例的增加，弹性聚氨酯的邵氏硬度越小，导致电输出性能就越低，是因为材料越软在接触起电过程中的接触分离效果越差，从而直接影响转移电荷量、开路电压和短路电流。随着PTFE含量的增加，电输出性能表现出先增加后降低的趋势。主要是由于当PTFE含量增加到一定值时（大于3%），纳米颗粒就会布满整个微孔内表面，当发生弹性形变过程中，微孔内更多的是PTFE与PTFE之间的摩擦，同种材料具有相同的得失电荷能力，因此摩擦起电的效果不佳，直接影响最终的电输出性能表现出先增加后降低的趋势。从Fig.8(a~c)中可以发现，发泡比例为2:1及PTFE掺杂含量为3%时，具有最优的电输出性能，转移电荷量、开路电压和短路电流分别为52 nC，133.6 V和1.3 μA。Fig.8(d~f)阐述了不同掺杂PTFE含量的UDEP-TENG随加载力变化时的电输出性能的变化。结果表明，随着加载力的增加，电输出性能也在增加。由于加载力的增加，在发生弹性形变时，内部微孔在接触分离过程比较快，接触面积更充分，产生更多的电荷。同时也可以发现，相同加载力下，掺杂3% PTFE的UDEP-TENG输出性能最优。

2.3 GDEP-TENG的输出性能及增强机理

Fig.9(a~c)展示了GDEP-TENG的转移电荷量、开路电压和短路电流随着PTFE含量梯度比及不同加载力的关系。从图中可以清晰发现电输出性能随着加载力的增加而增加，且随着梯度比的增加而增加。

Fig.10(a~d)对GDEP-TENG在摩擦起电过程进行了电势模拟。结果表明，GDEP-TENG在加载或卸载过程中，梯度掺杂弹性聚氨酯内部会根据PTFE掺杂的含量，产生不均匀的电荷，导致该材料内部存在着梯度的电势。为了更清晰形象的阐述这一现象，Fig.11(a)和Fig.11(b)分别为均匀掺杂和梯度掺杂电场的示意图。在均匀掺杂材料中，由于材料在接触起电过程中产生电荷且均匀地分布在材料内部，周围电场为均匀电场。而在梯度掺杂材料中，由于PTFE掺杂含量不同，在接触起电过程中上层会产生较多电荷，下层电荷较少，因此周围的电场为梯度电场。

由于内部电场的不同，电输出性能的结果也不同。在相同条件200 N作用下，PTFE含量梯度比为3:1与均匀掺杂1%的TENG相比，转移电荷量、开路电压和短路电流分别提升了32.65%，33.33%和9%。为了更清楚地解释在相同条件下梯度掺杂的电输出性能高于均匀掺杂的原因，将从相互作用电动力学进行推导解释[19]。UDEP-TENG和GDEP-TENG在受到一定作用力时，上层形变较大而下层形变较小，因此上层较下层产生较多电荷。根据电荷（Q）计算公式

$$Q = \rho_Q S d \tag{1}$$

式中：ρ_Q——电荷密度；S——有效接触面积；d——形变位移。由于摩擦起电产生的电荷周围存在静电

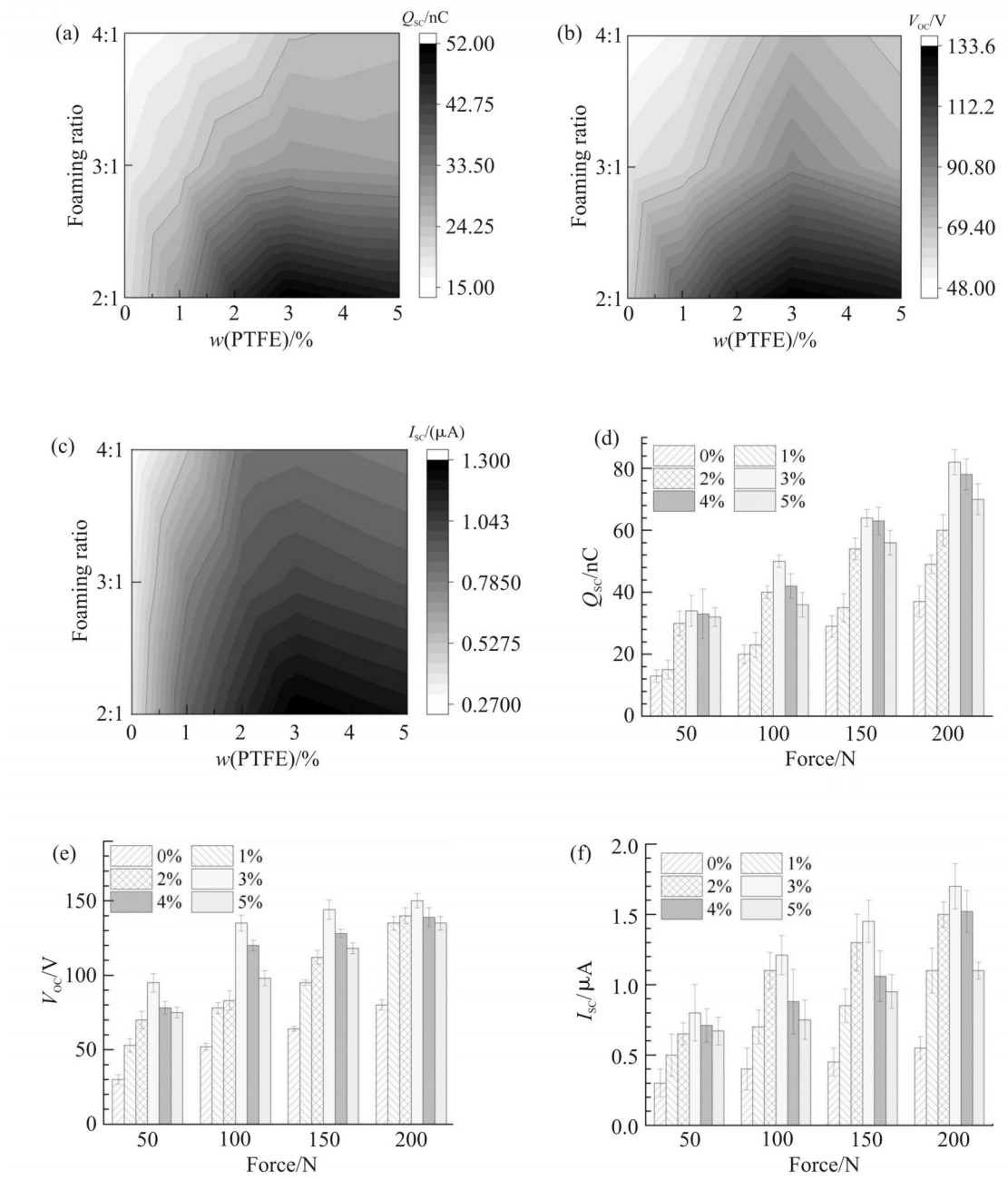


Fig. 8 (a)Amount of transferred charge, (b)open-circuit voltage and (c)short-circuit current of different foaming ratios with PTFE content; (d)amount of transferred charge, (e)open-circuit voltage and (f)short-circuit current of loading force with PTFE content

场,假定向上的方向定义为正电荷产生电场的方向,因此可得

$$E = \frac{k_e Q}{r^2} \tag{2}$$

式中:k_e——库仑常数;r——摩擦电荷之间的距离。进一步地,

$$F = \frac{k_e Q Q_p}{r^2} \tag{3}$$

式中:Q_p——周围摩擦电荷。由于GDEP-TENG材料内部存在着不均匀电场,因此,电荷在均匀电场中的电场力小于梯度电场中的电场力。因此

$$Q_p = \nabla(\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0 E \tag{4}$$

式中:∇——向量算子;ε_r——弹性聚氨酯的介电常数;ε_0——真空的介电常数。结合式(1~4)可得电荷所受的电场力(F_a)

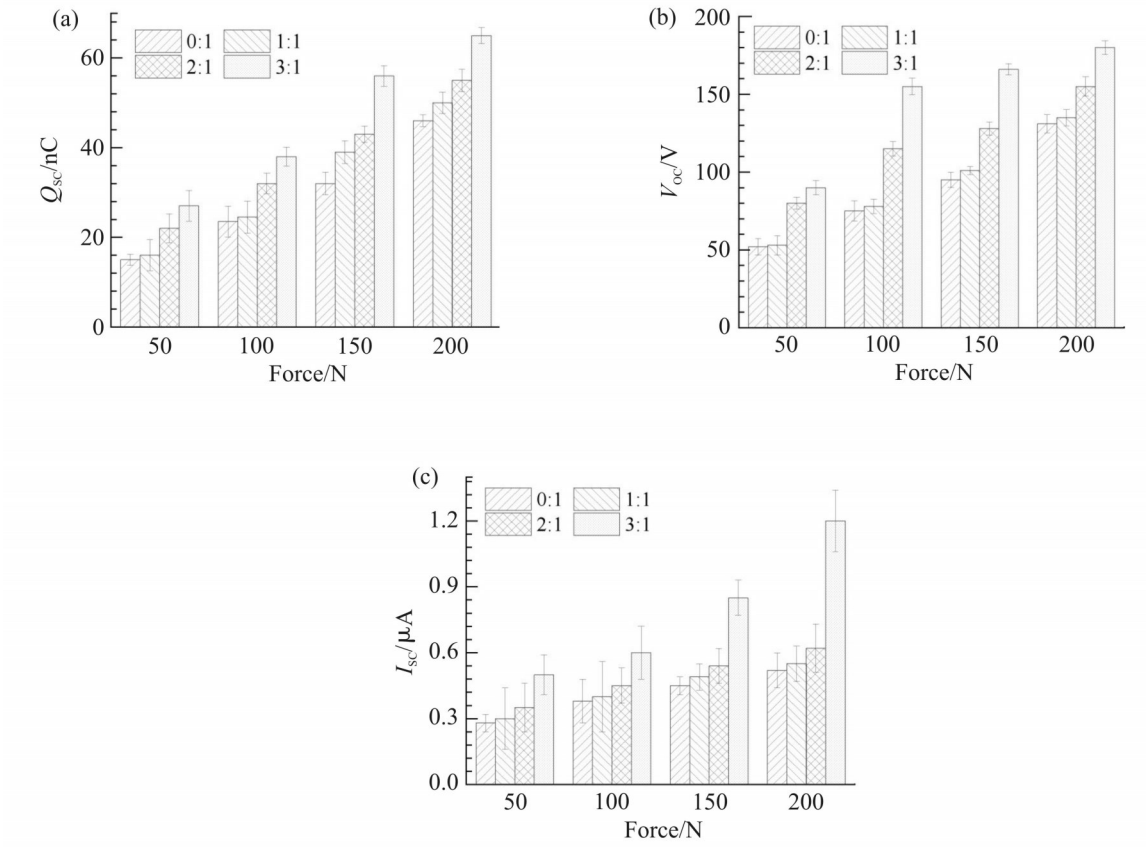


Fig. 9 (a)Amount of transferred charge, (b)open-circuit voltage and (c)short-circuit current with different PTFE content gradient ratio changing with loading force

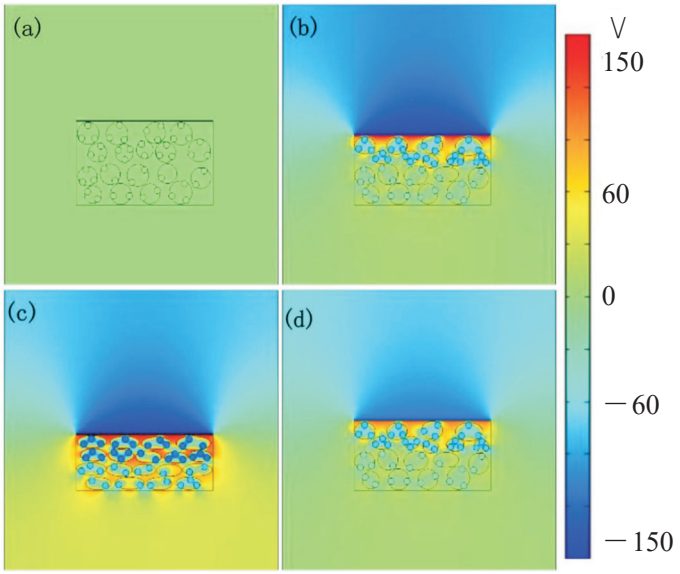


Fig. 10 Finite element simulation results of the potential distributions of GDEP-TENG employing COMSOL software
(a): origin state; (b): pressing state; (c): pressed state; (d): releasing state

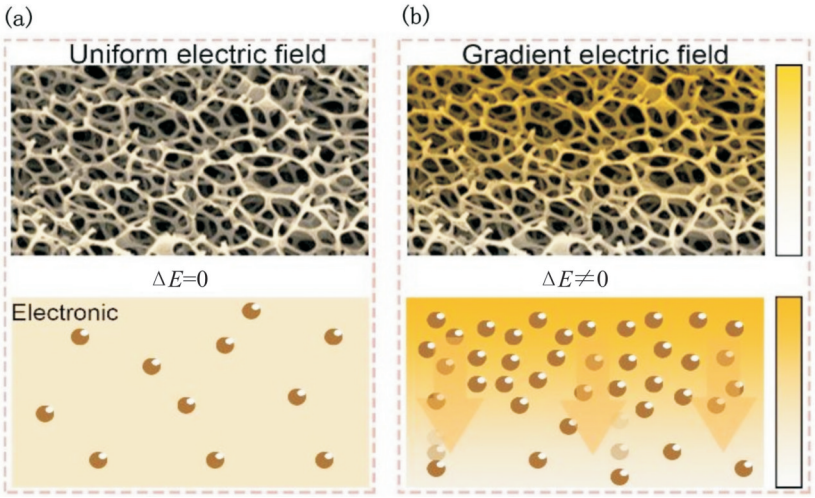


Fig. 11 (a)Uniform electric field; (b) gradient electric field

$$F_a = \nabla \frac{k_e^2}{r^4}(\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0 \rho_{Q_e}^2 S^2 d^2 \cos\theta \tag{5}$$

式中:θ——水平分量与电场方向的夹角。近似地认为电荷同时受到一个相反的电场。同样的方法,可得到电荷的阻力(F_r)

$$F_r = \nabla \frac{k_e^2}{r^4}(\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0 \rho_{Q_e}^2 S^2 d^2 \cos\theta \tag{6}$$

根据牛顿第二定律

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = F_a - F_r \tag{7}$$

式中:m——电荷质量;v——电荷移动速度;t——电荷移动时间。结合式(5~7)可得

$$\mathrm{d}v = \nabla \frac{k_e^2}{mr^4}(\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0 S^2 d^2 (\rho_{Q_e} + \rho_{Q_e})(\rho_{Q_e} - \rho_{Q_e}) \cos\theta \mathrm{d}t \tag{8}$$

因此,由式(8)可知,相同条件下GDEP-TENG电输出性能大于UDEP-TENG的电输出性能与电场大小有直接关系,为实验结果进行了支撑。

3　结论

本文采用自然发泡方法和聚四氟乙烯(PTFE)掺杂改性成功地制备了均匀掺杂和梯度掺杂弹性多孔聚氨酯,并分别用均匀掺杂和梯度掺杂弹性聚氨酯制备了UDEP-TENG和GDEP-TENG。结果表明,UDEP-TENG的电输出性能随着发泡比例的增加而降低,随着PTFE含量的增加表现出先提升后下降的趋势,在发泡比为2:1、PTFE掺杂含量为3%时,UDEP-TENG的转移电荷量、开路电压和短路电流达到最大值52 nC,133.6 V和1.3 μA。GDEP-TENG的电输出性能随着PTFE梯度含量比例的增加而增加,当梯度比例为3:1时,电输出性能达到最大值,在相同条件下与UDEP-TENG的电输出性能比较,转移电荷量、开路电压和短路电流分别提升了32.65%,33.33%和9%。此外,采用Comsol软件分别对UDEP-TENG和GDEP-TENG进行有限元电势分布模拟以及通过相互作用电动力学理论推导,对其影响规律进行理论验证,充分说明了梯度掺杂较均匀掺杂的TENG电输出性能有较强的提升作用。本文为弹性基摩擦电材料的设计与制备提供了新思路。

参考文献:

[1] Chen G, Li Y, Bick M, *et al*. Smart textiles for electricity generation[J]. Chemical Reviews, 2020, 120: 3668-3720.

[2] Chen J, Huang Y, Zhang N, *et al*. Micro-cable structured textile for simultaneously harvesting solar and mechanical energy[J]. Nature Energy, 2016, 1: 16138.

[3] Fan F R, Quntian Z, Wang Z. Flexible triboelectric generator[J]. Nano Energy, 2012, 1: 328-334.

[4] Wang Z L. Triboelectric nanogenerators as new energy technology for selfpowered systems and as active mechanical and chemical sensors[J]. ACS Nano, 2013, 7: 9533-9557.

[5] Wang Z L, Zhu G, Yang Y, *et al*. Progress in nanogenerators for

portable electronics[J]. Materials Today, 2012, 15: 532-543.

[6] Liu D, Chen B, An J, *et al*. Wind-driven self-powered wireless environmental sensors for Internet of things at long distance[J]. Nano Energy, 2020, 73: 104819.

[7] Yang Y, Wen J, Chen F, *et al*. Barycenter self-adapting triboelectric nanogenerator for sea water wave high-entropy energy harvesting and self - powered forecasting in marine meteorology[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32: 2200521.

[8] Khandelwal G, Chandrasekhar A, Alluri N R, *et al*. Trash to energy: a facile, robust and cheap approach for mitigating environment pollutant using household triboelectric nanogenerator [J]. Applied Energy, 2018, 219: 338-349.

[9] Wu C, Huang H, Yang S, *et al*. Pagoda-shaped triboelectric nanogenerator with high reliability for harvesting vibration energy and measuring vibration frequency in downhole[J]. IEEE Sensors Journal, 2020, 20: 13999-14006.

[10] Yang P, Shi Y, Li S, *et al*. Monitoring the degree of comfort of shoes in-motion using triboelectric pressure sensors with an ultrawide detection range[J]. ACS Nano, 2022, 16: 4654-4665.

[11] Xi Y, Hua J, Shi Y. Noncontact triboelectric nanogenerator for human motion monitoring and energy harvesting[J]. Nano Energy, 2020, 69: 104390.

[12] Wen J, Chen B, Tang W, *et al*. Harsh-environmental-resistant triboelectric nanogenerator and its applications in autodrive safety warning[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8: 1801898.

[13] Chen B, Tang W, Jiang T, *et al*. Three-dimensional ultraflexible triboelectric nanogenerator made by 3D printing[J]. Nano Energy, 2018, 45: 380-389.

[14] Li S, Wang J, Peng W, *et al*. Sustainable energy source for wearable electronics based on multilayer elastomeric triboelectric nanogenerators[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7: 1602832.

[15] Li S, Peng W, Wang J, *et al*. All-elastomer-based triboelectric nanogenerator as a keyboard cover to harvest typing energy[J]. ACS Nano, 2016, 10: 7973-7981.

[16] Su L, Xiong Q, Wang H, *et al*. Porous-structure-promoted tribo-induced high-performance self-powered tactile sensor toward remote human-machine interaction[J]. Advanced Science, 2022, 9: 2203510.

[17] Li R, Xu Z, Li L, *et al*. Breakage-resistant hydrogel electrode enables ultrahigh mechanical reliability for triboelectric nanogenerators[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140261.

[18] Chun J, Kim J W, Jung W S, *et al*. Mesoporous pores impregnated with Au nanoparticles as effective dielectrics for enhancing triboelectric nanogenerator performance in harsh environments [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8: 3006-3012.

[19] Sun Q, Wang D, Li Y, *et al*. Surface charge printing for programmed droplet transport[J]. Nature Mater, 2019, 18: 936-941.

Effect of Polytetrafluoroethylene Doping on the Output Performance of Elastic Based Triboelectric Nanogenerator

Xiaobo Gao[1], Feng Guo[1], Baodong Chen[2,3], Fangjing Xing[2,3], Wuliang Sun[1], Wei Gao[1]

(1. *School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China*; 2. *Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China*; 3. *School of Nanoscience and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

ABSTRACT: The elastic triboelectric nanogenerator (TENG) can convert mechanical energy of elastic deformation into electrical energy. However, the electrical output performance of elastic materials decreases due to the reduction of contact area during elastic deformation. The elastic TENG is considered as an ideal model for elastic energy harvesting and output device. In this work, the elastic porous polyurethane triboelectric material was prepared by conventional natural foaming method, and the dielectric material polytetrafluoroethylene (PTFE) was mixed with uniform and gradient doping to improve the electrical output performance. Uniform doping electrical output performance decreases with the increase of foam ratio, with the increase of PTFE content showing a trend of first increase and then decline, at the foam ratio of 2:1 and PTFE doping content of 3%, the uniform doping elastic porous TENG amount of transfer charge, open-circuit voltage and short-circuit current are 52 nC, 133.6 V and 1.3 μA. The output performance of gradient doping increases with the increase of PTFE gradient content ratio. When the gradient ratio is 3:1, the charge transfer quantity, open-circuit voltage and short-circuit current of the gradient doping elastic porous TENG are increased by 32.65%, 33.33% and 9%, respectively, compared with the uniformly doping elastic porous TENG under the same conditions. Through the finite element simulation of potential distribution and interaction electrodynamics theory, it is deduced that the gradient doping results in an uneven gradient electric field inside the triboelectric material, which increases the movement of triboelectric charge to electrode. Therefore, it is verified that the output performance of TENG with gradient doping is better than that with uniform doping. This study provides a new idea for the design and preparation of elastic porous polyurethane triboelectric materials.

Keywords: polytetrafluoroethylene; polyurethane; triboelectric nanogenerator; energy harvesting