http://pmse.scu.edu.cn

自修复高分子材料在摩擦纳米发电机中的应用

郑甜甜[1], 黎慧敏[1], 郭素芳[1,2]

(1. 中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京)矿物材料国家专业实验室
非金属矿物与固废资源材料化利用北京市重点实验室 地质碳储与资源低碳利用教育部工程研究中心
河北省资源低碳利用及新材料重点实验室, 北京 100083)

摘要:摩擦纳米发电机(TENG)作为一种新兴的机械能收集技术,在可穿戴设备和环境监测等领域展现出广阔应用前景,但长期使用过程中的机械损伤问题严重制约了其实际应用。将具有自修复性能的高分子材料用于 TENG 设备是解决其机械损伤、增强使用耐久性的有效策略。文中概述了 TENG 的作用机理,探讨了自修复高分子的结构与机制,尤其是本征型自修复,系统综述了自修复高分子材料在 TENG 中应用的最新研究进展,展望了未来发展方向。

关键词:自修复;摩擦纳米发电机;本征型自修复高分子
中图分类号:TQ317 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)05-0181-10

随着不可再生化石能源消耗的持续增长,寻找新的替代能源或能源转换方式至关重要。其中,摩擦纳米发电机(TENG)作为一种前沿的能量转换技术,代表了一种高效利用各种机械能进行供电和传感的全新策略。TENG 结构简单,可采集不规则的低频机械能,在采集人体运动能量和环境中不同形式能量,如风能、水流能、波浪能等方面具有独特优势[1]。此外,TENG 可以作为传感器,将机械触发直接转换为自生电信号,用于检测运动、振动、机械刺激、物理接触和生物运动[2]。因此,TENG 在生物医学、环境监测、人机交互和可穿戴传感等领域具有应用价值。尽管 TENG 有很大的潜力,但是仍然存在局限性。当 TENG 在工作时受到碰撞、挤压等外力作用时,容易出现损伤,导致电输出性能下降,从而限制其实际应用。为了解决此问题,研究人员将自修复高分子(SHPs)融入 TENG 中,可以在某些条件下有效恢复性能和延长寿命。本文概述了 TENG 的结构及工作机制,阐释了自修复机理,同时介绍自修复 TENG 的组成与常见材料,总结了近年来的研究成果,并展望了未来发展方向。

1 摩擦纳米发电机

在当今社会,电子设备与人类活动的联系日益紧密,其核心功能主要围绕健康监测、安全保障及高效通信等领域展开。与此同时,人体运动所产生的机械能作为一种与人类活动直接相关且极具潜力的能量形式,正逐渐受到广泛关注。2012 年王中林院士及其团队发现,当 2 种不同材料相接触时,它们的表面会由于接触起电作用产生正负静电荷,而当它们由于机械力的作用分离时,接触起电产生的正负电荷也发生分离,这种电荷分离会在与这 2 种材料上下接触连接的电极上产生感应电势差,如果在 2 个电极之间接入负载或者处于短路状态,感应电势差会驱动电子通过外电路在 2 个电极之间流动。

1.1 工作模式

1.1.1 *垂直接触-分离模式*:这是 TENG 最简单的设

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0073
收稿日期: 2025-06-17
基金项目: 浙江省非金属矿工程技术研究中心开放课题基金(ZD2023K09)
通讯联系人: 郭素芳, 主要从事高分子复合材料研究, E-mail: sf. guo@cugb.edu.cn

计方式，如 Fig.1(a)所示，2 种不同材料的介电薄膜面对面堆叠，其各自的背面均镀有一层金属电极。这两层介电薄膜相互接触，会在 2 个接触表面形成符号相反的表面电荷[3]。当这 2 个表面在外力的作用下发生分离时，中间会形成一个小的空气间隙，并在 2 个电极之间形成感应电势差。如果 2 个电极通过负载连接在一起，电子会通过负载从 1 个电极流向另 1 个电极，形成反向的电势差来平衡静电场。当 2 个摩擦层中间的空气间隙闭合时，由于摩擦电荷形成的电势差消失，电子就会发生回流，从而形成交流电路。Yang 等[4]测量了 TENG 的电荷密度与接触应力的关系，并建立了数值模型分析了不同参数对 TENG 性能的影响。他们发现，通过改变微槽表面(一种在 TENG 的接触表面上设计的周期性微型沟槽结构，可通过结构优化增强接触电效应和静电感应效率等)的对齐角度可以显著影响 TENG 的黏附接触和电性能，为了避免 TENG 接触-分离时 2 个接触的摩擦层表面因黏附力(如范德华力、静电吸引力或材料黏弹性)过强，导致分离时需克服较大阻力，从而出现界面分离困难现象，该团队通过改变 2 个沟槽表面的对齐角度来调控 TENG 的电输出。在低施加压力下，当沟槽的对齐角度为 10°时，TENG 能够实现相对较高的电压输出，同时避免过大的拉脱力，从而减少了界面分离困难。在高施加压力下，增加施加压力至高压(如≥1 MPa)可以显著提高 TENG 在 10°对齐角度下的输出电压，而不会导致界面分离困难。

1.1.2 水平滑动模式：如 Fig.1(b)所示，当 2 种介电薄膜接触时，2 个材料之间会发生沿着与表面平行的水平方向的相对滑移，也可以在 2 个表面产生摩擦电荷。这样，在水平方向就会形成极化，可以驱动电子在上下 2 个电极之间流动，以平衡摩擦电荷产生的静电场。通过周期性的滑动分离和闭合可以产生 1 个交流输出，这就是滑动式 TENG 的基本原理。Lee 等[5]提出了一种具有交错电极(2 组间隔排列的金属电极，通过相对位移形成电势差，促进电荷定向流动以提高能量输出效率)的滑动 TENG(S-TENG-SE)，通过改变电极的空间排列显著提升了输出性能，为 S-TENG-SE 技术的发展提供了重要见解。

1.1.3 单电级模式：前面介绍的 2 种工作模式都有通过负载连接的 2 个电极。在某些情况下，TENG 的某些部分是运动部件，所以并不方便通过导线和电极进行电学连接。在这种情况下为了更方便地收集机械能，Zhang 等[6]用了一种单电极模式的 TENG，如 Fig.1(c)所示，只有底部有电极且接地。若 TENG 的尺寸有限，上部的带电物体接近或者离开下部物体，都会改变局部的电场分布，这样下电极和大地之间会发生电子交换，以平衡电极上的电势变化。

1.1.4 独立层模式：如果在介电层的背面分别镀 2 个不相连的对称电极，如 Fig.1(d)所示，电极的大小及其间距与移动物体的尺寸在同一量级，那么这个带电物体在 2 个电极之间的往复运动会使 2 个电极之间产生电势差的变化，进而驱动电子通过外电路

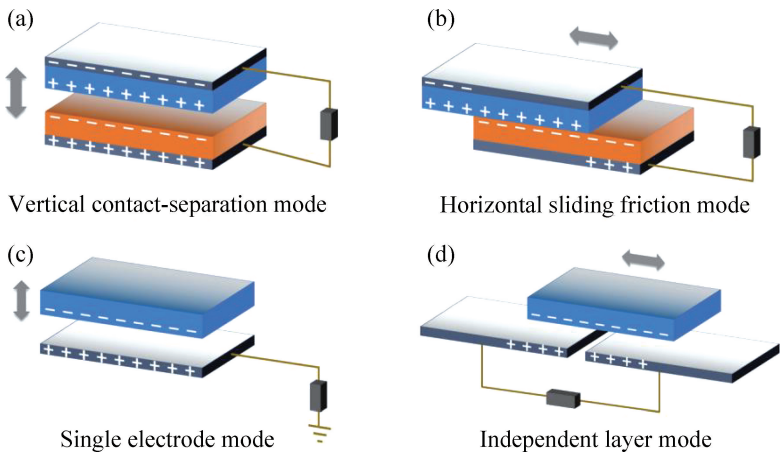


Fig. 1 Four working modes of TENG

负载在 2 个电极之间来回流动，以平衡电势差的变化。Zhu 等[7]合作开发了一种基于独立层摩擦电纳米发电（FTENGs）的滑移传感器，通过铜箔与聚四氟乙烯（PTFE）薄膜的摩擦电效应和静电感应，检测物体滑移状态及距离。实验表明，传感器输出的峰值电压信号与滑移距离（0～10 cm）呈线性关系，且接触面积越大，信号越强，可集成至机器人手套或夹持器，实时调整抓握力以防止物体滑脱，适用于抓取光滑或柔软物体的高精度场景。

1.2　结构组成

基于以上 4 种工作模式及原理，可以发现，TENG 的结构组成主要包括正摩擦层、负摩擦层及电极层，它们和隔离层、基底等共同构成整体器件[8]（如 Fig.2 所示）。正摩擦层和负摩擦层是 TENG 的核心部分，通过接触起电和静电感应产生电能；电极层用于收集和传输电荷，通常由导电材料制成；整体器件将这些部分集成在一起，形成完整的能量收集装置。以下是对 TENG 结构及常用材料的介绍。

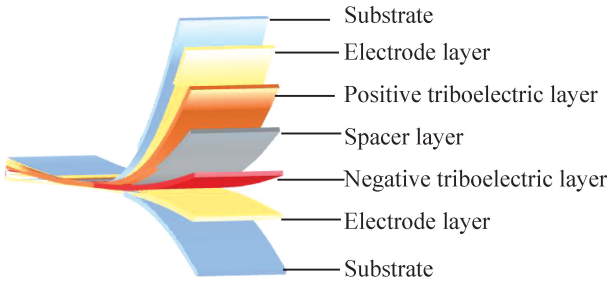


Fig. 2　Integrated structural composition of TENG

1.2.1　摩擦层

（1）负摩擦层：通常由具有高电子亲和力的材料组成[9]，如 PTFE 材料。其在接触起电过程中容易获得电子，从而产生负电荷。PTFE 具有优异的化学稳定性和力学强度，能够承受较大的机械应力。不过它也有许多缺点，比如表面能较低，可能导致接触起电效率不高，且其硬度较高，在长期使用中会对摩擦层造成磨损[10]。

（2）正摩擦层：通常由具有低电子亲和力的材料组成，常见的正摩擦层高分子材料有聚二甲基硅氧烷（PDMS）、聚苯乙烯（PS）等[11]。这些材料在接触起电过程中容易失去电子，从而产生正电荷[9]。PDMS 具有良好的柔韧性和生物相容性，适用于可穿戴设备，但其力学强度较低，容易在长期使用中发生形变或损坏。沸石分子筛因其多孔结构、可调的表面化学性能和优异的力学、化学稳定性，在提升 TENG 性能方面表现出潜力。Sarfudeen 等[12]报道了沸石四唑框架材料以其高的正表面电位和良好的介电性能等作为正摩擦材料，表现出出色的功率输出和传感性能。

1.2.2　*电极层*：TENG 的电极层通常由导电材料制成，如金属（金、银、铝）、导电聚合物（聚苯胺、聚吡咯）和碳材料（碳纳米管、石墨烯）。金属电极具有优异的导电性和稳定性，能够高效传输电荷[11]。但金属电极较重，且在柔性应用中可能因应力而断裂。导电聚合物和碳材料具有良好的柔韧性和轻质特性，但其导电性通常低于金属电极，且在长期使用中可能因环境因素（如湿度、温度）而退化。

除了以上材料，还有水凝胶材料（包括有机水凝胶、离子水凝胶）等，它们既可以作为 TENG 的摩擦层材料也可以作为电极材料，取决于其成分、结构和表面设计情况等。Song 等[13]开发了一种基于琼脂/聚丙烯酰胺双网络有机水凝胶的抗菌、导电电极，通过优化琼脂含量（3%）平衡孔隙结构与离子迁移效率，结合碳量子点（CQDs）的抗菌功能，构建了高拉伸（349%）、高导电（1.87 S/m）的 TENG。该电极通过动态交联提升力学韧性，利用琼脂调控孔隙间距促进离子传导，在 6000 次循环后依旧保持稳定输出（电压提升 200%，电流提升 530%），并有效抑制了大肠杆菌生长。Febriola 等[14]开发了一种基于双网络离子水凝胶（PAH/x-CS）与高介电弹性体复合材料（PVDF-HFP/BTO@Ecoflex）的高度可变形 TENG，通过自由基聚合构建 PAH 与壳聚糖（CS）双网络结构，掺杂单壁碳纳米管（CNT）形成导电通路，利用氯化锂（LiCl）浸泡优化离子传导路径，最终获得导电率达 1.71 S/cm、拉伸率超 400% 的柔性电极。该器件在 400% 形变下仍保持稳定输出，功率密度达 2.15 W/m^2，可高效收集人体运动机械能（如手指拉伸产生 100 V 电压）。

1.2.3　*整体器件*：TENG 整体器件的封装设计通常需对正负摩擦层及电极进行保护性封装，以防止环境因素（如湿度、粉尘）对内部结构造成损伤。常用的封装材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚

碳酸酯(PC)等。这些材料具有良好的力学强度和透明度,便于观察 TENG 的内部结构。但缺点也很明显,封装材料的柔韧性较差,可能限制 TENG 在可穿戴设备中的应用[15]。在长期运行过程中,TENG 的各个部分都容易受到机械损伤,导致电输出性能、灵敏性等下降。例如,摩擦层的磨损会导致电输出效率降低,电极层的断裂会中断电荷传输,而封装材料的损坏则可能使 TENG 暴露在恶劣环境中,进一步影响其使用寿命。因此,引入自修复材料成为提高 TENG 耐久性和性能的关键策略。

自修复材料能够自动检测并修复自身的损伤,从而恢复其功能[1]。这种特性使得自修复材料在 TENG 中具有巨大的应用潜力。例如,在 TENG 的正摩擦层和负摩擦层中,自修复材料可以有效减少磨损,保持稳定的电输出;在电极层中,自修复材料可以修复断裂的导电路径,确保电荷的高效传输;在整体器件中,自修复材料可以修复封装层的损伤,保护 TENG 免受环境影响。

2 自修复高分子材料

自修复高分子材料是一种受损伤后可以自我修复的材料。近年来,由于其自修复特性而引起了材料科学领域的广泛关注,在不同的研究领域得到了应用与发展。这种智能材料仿若生命体,智能愈合如同肌肤抚平伤痕。按照是否添加修复剂,自修复高分子主要分为外援型自修复高分子和本征型自修复高分子[16]。其中,本征型自修复高分子在 TENG 中的应用更为广泛,因为它能通过动态键的作用实现多次自我修复,在一定程度上克服了外援型自修复单次修复、影响输出和兼容性问题等限制。

2.1 外援型自修复高分子材料

外援型自修复高分子材料自身并无自修复的特性,在嵌入聚合物基体之前,修复剂通常储存于微胶囊或微脉冲管等载体中[17],当材料受到外力等冲击而出现裂缝或损伤时,会导致储层破裂而快速释放修复剂到达受损部位,在引发剂作用下发生聚合反应,从而填补裂缝或缺陷,恢复材料的完整性[18]。

微胶囊自修复的核心是通过预埋在基体中的微胶囊在材料受损时破裂释放修复剂,实现裂纹的自主修复。由于裂纹通常是微小的,为确保有效修复,修复剂应是低黏度、高流动性的液体。该过程主要分为以下 3 个阶段[19]——微胶囊封装与分布、裂纹触发与修复剂释放、修复反应与性能恢复。

尽管微胶囊是目前使用最多、用途最广的外援自修复方法,但制备过程极为繁琐,限制了其潜在的应用。受人体皮肤自愈的启发,模仿动物血管和循环系统的微脉管应运而生。脉管型自修复的原理与胶囊型相同,但采用了血管形式的封装。通过预先构建三维互联的微尺度中空管道网络[20](如中空玻璃纤维),在材料受损时,仿生微脉管系统可将储存的自修复单体定向输送至裂纹区,触发单体原位聚合反应或界面键合,从而实现裂纹的自主闭合与力学性能恢复。与微胶囊相比,微脉管自修复体系可实现多修复过程,使修复剂扩散到更大的区域。

2.2 本征型自修复高分子材料

本征型自修复高分子材料是依靠材料的固有特性,通过引入动态可逆或非可逆共价键完成自我修复[21],当材料产生裂纹时,外部能量刺激(如热、光或力学应力等)可激活损伤界面分子链的迁移重组,促使动态键断裂再连接,实现裂纹界面化学键合与力学性能恢复。其优势在于无需引入外源修复剂或催化剂即可实现多次自修复循环,显著提升材料的服役寿命与环境适应性[22]。

2.2.1 *动态可逆共价键*:动态可逆共价键包括 Diels-Alder(DA)反应、二硫键、亚胺键、双硒键等[21]。Sun 等[23]制备了一种自修复 TENG,其方法是在 PDMS 聚合物网络中引入双胺基封端的聚二甲基硅氧烷(H_2N-PDMS-NH_2)与 1, 3, 5-三甲酰基苯在醛基(—CHO)和胺基(—NH_2)缩合生成的动态亚胺键,以修复机械损伤,自修复效率达到 94%,然后将 Ag 纳米线/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(Ag-PEDOT)复合电极夹在自修复 PDMS 弹性体制得。Cheng 等[24]通过分子设计在聚氨酯脲(S-PUU)主链中引入邻位胺基取代的芳香二硫键,构建了兼具 S—S 键与氢键的双动态网络结构。归因于动态键断裂-重组与刚性苯环的协同耗能机制,该材料在室温、盐水及低温环境中均表现出快速自修复能力,基于此的 TENG 在损伤后摩擦电输出恢复率达 96%,功率密度达 32 mW/m^2,并表现出优异的自供电传感性能。

2.2.2 *动态可逆非共价键*:动态可逆非共价键包括

氢键、离子键、金属配位键、主-客相互作用等[25]。与可逆共价键相比,可逆非共价键具有更低的键能,在室温即可触发,为自修复材料的简易制备提供可能。Li 等[26]通过丝素蛋白、单宁酸与生物相容性导电聚合物聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)复合,制备了具有高实时自修复能力的纳米复合水凝胶。水凝胶特性来源于丝纤维素和单宁酸链在水中的氢键,动态氢键在湿润环境中可逆重组,实现高效实时自修复。PEDOT:PSS 薄膜中聚乙二醇(PEG)的存在降低了弹性模量,增加了断裂伸长率,使材料变得更软,自修复特性增强。一种基于化学/离子交联含 3 价铁离子的聚丙烯酸(PAA)与物理交联聚乙烯醇(PVA)互穿的自修复聚合物网络体系备受关注[27]。3 价铁离子与 PAA 羧基形成离子键,作为凝胶网络中的动态键。该水凝胶自修复能力良好,24 h 后力学性能恢复超 80%,且具有 0.14 S/m 的离子电导率,可电修复。

3　摩擦纳米发电机中的自修复高分子材料

上述自修复机理特别是本征型自修复,对 TENG 的修复性能有较大提升。目前,自修复高分子材料主要作为摩擦层、电极层及整体器件应用于 TENG[1]。当 TENG 的介电性能因外部应力或疲劳而减弱时,自修复摩擦层可迅速恢复摩擦纳米发电机的介电性。自修复电极层可在受到切割或破裂损坏后迅速恢复其导电性。而自修复整体器件则能够从上述前两者所遭受的各种外部损伤中恢复过来。

3.1　自修复摩擦层

摩擦纳米发电机是通过 2 个摩擦层之间的摩擦起电和静电感应耦合,将来自外部环境的机械能转化为电能。基于此,摩擦层决定了摩擦纳米发电机的输出性能[1]。目前已知的提升 TENG 的输出性能的方法主要有 3 种,一种是优化材料,如选择电子亲和性差异显著的材料[28],增强接触起电能力;一种是表面工程,如对表面微结构功能化或改性[29],增加有效接触面积和表面点位;或是直接向摩擦表面注入电荷[30],提高表面电荷密度。但这几种方式都可能存在疲劳和磨损的问题。在长期运行过程中,由于摩擦层持续接触,表面微结构可能变弱,表面官能团也会损失,从而导致表面电荷流失,最终影响 TENG 电输出。因此,自修复摩擦层对 TENG 在长期使用过程中保持输出性能的稳定性至关重要。根据损伤类型不同,已报道的自修复摩擦层的相关研究工作有氟基表面自修复、形状记忆聚合物辅助自修复、自修复 PU 和自修复 PDMS。

3.1.1　*基于氟基表面的自修复摩擦层*:为提升 TENG 电输出的稳定性,通常需增加摩擦层的耐磨性并引入高负极性分子(如含氟化合物)。表面原子电子亲和力(EA)直接影响其吸引或提供电子的能力,其中卤素原子因具有最高电负性,其高 EA 可有效捕获额外电子[31]。基于此,通过氟化分子修饰摩擦层,利用氟原子的强电负性可显著提升表面电荷密度。Kong 等[32]在丙烯酸酯树脂中引入负载全氟辛基乙醇的介孔二氧化硅,成功制备出高耐磨 TENG 摩擦层,其短路电流(ISC)和输出电压(VOC)分别高达 10 μA 和 220 V,较纯丙烯酸酯提升 4~5 倍。更重要的是,摩擦系数从 0.11 降低到 0.04,磨损体积减少约 89%,表明氟化修饰表面在长期工作中具有更好的减摩性能。Feng 等[31]制备的氟化织物基 TENG 通过氟硅烷分子(NHCOO-PFOTS)与织物羟基形成共价键,构建含长链氟烷基的疏水网络,提升电荷密度与疏水性。当表面共价键因侵蚀断裂时,纤维内部未反应的氟硅烷基团迁移至受损位点,通过羟基与硅烷基团重新键合,恢复表面氟基团排列与电负性,实现疏水性和电性能的自主修复。该机制依赖氟化处理形成的可逆共价键网络,通过分子键合重构实现功能恢复,为长效稳定的能量收集提供支撑。

3.1.2　*基于 PU 的自修复摩擦层*:聚氨酯(PU)是一种软硬段交替的多嵌段聚合物,其中软段由多元醇构成,硬段由异氰酸酯组成。2 种链段的不相容性导致了微相分离,硬段中氨基甲酸酯基团间的氢键作用形成物理交联网络。物理交联有助于材料的弹性恢复,以缩小材料物理损伤造成的间隙。此外,动态共价键(如二硫键)可被引入硬段,调控力学性能与自修复行为[33]。Wu 等[34]开发了一种依靠氢键和 Fe^{3+} 金属配位的自修复聚氨酯,用于修复 TENG 中的电击穿损伤。由于 Fe^{3+} 金属配位体的动态交联结构,PU 的拉伸强度从 kPa 级提高到 MPa 级。基于双重动态配位网络和氢键,制备的 TENG 可以产生 180

V 的开路电压、1.3 μA 的短路电流,最大功率为 40 mW/m^2。该 TENG 表现出优异的稳定性,即使在 3000 次循环后,输出性能也未下降。尽管 PU 具有高力学强度、柔韧性和可设计性等优势,但其作为 TENG 摩擦层仍存在局限性。例如,其绝缘性需依赖导电填料改性,但会削弱材料柔韧性;高弹性模量会导致弯曲易失效,且耐磨性不足限制使用寿命;此外,PU 作为摩擦层需与金属层复合形成多层结构,导致器件整体厚度增加,难以满足可穿戴设备对轻薄化的核心需求[1]。

3.1.3 基于形状记忆聚合物的自修复摩擦层:形状记忆聚合物(SMP)是指在外界刺激(如光、磁、热或化学物质)作用下,从永久形状变为一种或多种临时形状,并随后恢复永久形状的高分子材料,是一种典型的智能材料[35],常见的有 PU 类、聚乳酸(PLA)类、环氧树脂(EP)类、PVA 类等。Chen 等[36]通过本体开环聚合引入动态非共价键以改善力学和自修复性能,设计了具有形状记忆的新型双物理交联网络弹性体。氢键和疏水缔合在增强弹性体力学性能和改善自修复能力方面起着至关重要的作用,弹性体在室温无需任何外部刺激即可实现自修复,3 h 后修复率达 95.32%。由于引入了动态非共价键,弹性体对体温能快速响应,从而表现出出色的形状记忆性能。在 37 ℃ 10 s 后,最大形状恢复效率达到 72.02%±6.94%,(39.67±1.25)s 后完全恢复其原始形状。

3.1.4 基于 PDMS 的自修复摩擦层:PDMS 是一种无毒、柔韧性好、生物相容性好的疏水性高分子有机硅化合物。作为一种惰性透明弹性体,PDMS 是一种高效的摩擦电材料(一般作为负摩擦层)[37]。若向 PDMS 高分子链的两端引入 —OH,—NH_2,—COOH 等官能团,可以使高分子链易于与其他物质进行反应,从而使其具备一些特殊的性质以提高材料的力学性能和电性能。Kim[38] 等利用 H_2N-PDMS-NH_2 与异佛尔酮二异氰酸酯反应制成的自修复 PDMS 弹性体作为负摩擦层,设计了一种单电极自修复 TENG。基于 PDMS 中的可逆氢键,TENG 表面经砂纸反复摩擦损伤后,可在 1 h 内恢复 TENG 在 90 ℃的初始输出性能,显示出良好的自修复能力。Cai 等[39]制备了具有超强拉伸性和一定力学强度的双交联自修复 PDMS(DCS-PDMS)作为摩擦层,其修复效率和力学性能可以通过改变双交联网络中亚胺键与氢键的比率来调节。通过在 MXene 和轻度交联 PDMS 之间形成氢键,获得了具有相似修复效率的复合电极。DCS-PDMS 和复合电极组装成功率 0.98 W/m^2 的 DCS-TENG,能够轻松点亮 80 多个 LED。

3.2 自修复电极层

3.2.1 基于水凝胶的自修复电极层:水凝胶是一类具有三维网络结构的软材料,具有可调节的物理与化学性能,同时具有良好的亲水性和生物相容性[40]。水凝胶的自修复依赖于可逆相互作用和动态共价键。可逆相互作用包括疏水结合、氢键、金属配体配位、离子相互作用和超分子相互作用,动态共价键主要包括亚胺键、酰腙键和硼酸酯键。Parida 等[41]利用交联 PVA 水凝胶作为电极,Very high bond(VHB)胶带作为摩擦层,制备了一种自修复 TENG,其中在 PVA 交联网络中引入了四硼酸钠,通过氢键交联作用实现离子传导。所制备的 TENG 能量收集性能是传统 Ag 基电子收集器的 12 倍。此外,该器件还能承受高达 700%的单轴应变,并能在 300 次切割-修复循环后完全恢复性能。但是由于硼酸键的可逆性,水凝胶中的 PVA 链仍具有流动性,导致其力学性能较弱,信号检测不稳定[42],需要进行增韧。

3.2.2 基于有机水凝胶的自修复电极层:由于水凝胶电解质中的含水量会影响电极的性能,导致凝胶电解质对工作温度高敏感,会在低温产生冰晶,进而降低力学性能和离子传导性能[43]。因此,Zhu 等[44]通过在水凝胶网络中引入乙二醇(EG)和甘油等有机防冻液,将水凝胶浸入防冻剂溶液中,用防冻剂溶液取代水凝胶中的水分子,实现有机水凝胶的制造,可有效抑制水在低温结冰的问题,并提高水凝胶电极的导电稳定性和力学柔韧性。Xu 等[45]将纳米黏土增强的聚甲基丙烯酸甲酯(PAMM)水凝胶置于 EG/水(体积比 5∶1)二元溶液中 6 h,成功制备了有机水凝胶,并将其与弹性体组装成 TENG。该 TENG 在−30 ℃展现出优异性能,开路电压 72 V,短路电流 0.54 μA,功率密度 57.3 mW/m^2,断裂伸长率 539%,模量 101 kPa,透明性高达 89.4%,经 3000 次循环和 30 d 储存后性能稳定,突破了传统水凝胶基器件低温失效瓶颈。Sun 等[46]合成的聚丙烯酰胺/蒙脱石/

碳纳米管水凝胶中的部分水被甘油置换,从而赋予其优异的温度耐受性(-60~60 ℃)和良好的稳定性(正常环境中 30 d),而不会牺牲拉伸性和导电性。有机水凝胶具有超宽应变传感范围(0~4196%),灵敏度高达 8.5,能够有效检测和区分各种条件下温和或剧烈的人类活动。此外,有机水凝胶组装在单电极 TENG 中,在 500% 的拉伸性下也表现出出色的能量收集能力。

3.2.3 基于离子凝胶的自修复电极层:离子液体凝胶(IL)凭借其三维交联网络和微孔结构,展现出优异的吸水保水性能。其离子交换位点通过静电作用增强水分子吸附,并在低温或低湿环境中保持稳定性。同时,高含水量和离子浓度赋予其良好导电性[47]。Ying 等[48]设计了一种低成本、高度可拉伸和抗冻的离子摩擦纳米发电机(iTENG),其中介电弹性体和耐冻 IL 分别作为摩擦层和电极。iTENG 实现了独特的优点组合,包括坚固的水凝胶-弹性体黏合、高拉伸性(300%)和极低温度(低至-53 ℃)的出色耐受性。

3.3 自修复 TENG 整体器件

尽管自修复的摩擦层和电极层都有一定的恢复导电性能的作用,但很难完全弥补 TENG 的整体结构损坏,且前述解决方案仍然存在缺陷——电极层修复仅依赖断裂面接触,会导致修复可靠性不足,电-力学性能无法同步恢复。研究表明,单一修复层难以实现性能全面恢复,因此,需构建电极与摩擦层的协同自修复体系,通过材料设计与结构优化,同步解决电导率与力学强度的再生问题,从而提升 TENG 的耐久性与功能性[1]。

3.3.1 基于异质材料的自修复 TENG 整体器件:制备完全自修复 TENG 最简单的一种方式是直接将自修复摩擦层和电极层组装到 TENG 中。Lai 等[49]制备了一种完全自主修复的透明可拉伸 TENG(EHTS-TENG),其摩擦层是在 PDMS 网络中引入动态金属配位键获得的 HTS-PDMS(可修复、透明和可拉伸的 PDMS),电极层由在离子水凝胶中引入氢键的 HTS-c-水凝胶(可修复、透明和可拉伸的导电水凝胶),并利用石蜡分离 2 种材料以避免它们相互作用。其产生的开路电压、短路电流密度和瞬时输出功率分别达到 20 V,240 μA/m^2 和 5 mW/m^2,经过 500 次切割和愈合或拉伸至约 900% 的压力,该设备也可以恢复并保持其功能。

3.3.2 基于同质材料的自修复 TENG 整体器件:尽管直接组装的方式是可行的,但由于异质材料具有不同的自修复能力,基于异质结构难以实现断裂后摩擦电层、电极和层间界面的完全自修复,且得到的 TENG 电极层和摩擦层之间的界面相容性通常较差。一般表现在 2 个方面:一是电极材料和摩擦材料的疏水性不同;二是电极材料和摩擦材料的弹性模量不同。这 2 个问题导致二者之间的界面黏附性差,导致在长期运行中容易分离或脱落。

针对电极材料和摩擦层之间不同的亲水性,可采用亲水性物质或高黏合性物质来改善界面黏合力。针对电极和摩擦材料之间的高模量不匹配导致电极在拉伸变形过程中断开或界面脱黏的问题,可以采用 2 种均质材料分别构建摩擦层和电极层,因为它们具有相似的模量、化学键和分子结构,摩擦层、电极和层间界面在断裂后能够完全自修复。Xun 等[50]设计了一种基于二硫键和氢键的自修复聚氨酯弹性体(PUE)作为摩擦层,掺杂导电碳黑的导电自修复 PUE 作为电极层。结果表明,掺杂炭黑的导电自修复 PUE 的弹性模量为 4.5 MPa,约为纯自修复 PUE(1.6 MPa)的 2.8 倍,远低于 Ag 或 AgNWs 等传统电极(约 80 GPa)。基于修复绝缘/导电 PUE 均质结构和摩擦电-静电感应效应,绝缘 PUE 和导电 PUE 之间相似的模量、化学键和分子结构可以在均相结构中实现低模量失配和完全自修复能力。在 50% 的拉伸变形过程中,TENG 显示出稳定的机械感应能力。Jiang[51]等通过将氢键和动态金属-配体配位掺入 PDMS 中制得自修复摩擦层,将含有纳米银粉末的导电自修复 PDMS 作为电极层,制备了一种超可拉伸的 TENG(US-TENG)。由于存在丰富的氢键和金属配位及相同的分子链结构,摩擦层和电极层之间无需外部物理或化学处理即可实现紧密贴合。且 US-TENG 被拉伸而断裂或被划伤而磨损,在室温可分别在 20 min 和 2 h 内恢复其电输出。

4 总结与展望

自修复高分子材料在 TENG 领域展现出巨大潜力,为解决器件机械损伤问题提供了创新解决方案。

当前研究已证实,通过动态共价键和超分子相互作用设计的自修复材料可有效恢复 TENG 的摩擦电性能和导电性,而同质材料设计则显著提升了器件的整体修复效果。这些突破为开发高性能、长寿命 TENG 奠定了重要基础。未来研究应重点关注多功能自修复材料的开发,以增强器件在极端环境中的适应性;同时需要优化规模化制备工艺,降低生产成本。此外,将自修复 TENG 与柔性电子、物联网等技术深度融合,开发具有自诊断功能的智能系统,将大大拓展其在可穿戴设备、环境监测等领域的应用前景。随着材料科学和能源技术的持续创新,自修复 TENG 有望为智能能源系统的发展做出重要贡献。

参考文献:

[1] Li C, Guo H, Wu Z, *et al*. Self-healable triboelectric nanogenerators: marriage between self-healing polymer chemistry and triboelectric devices[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33: 2208372.

[2] Wang Z. Triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors-principles, problems and perspectives[J]. Faraday Discussions, 2014, 176: 447-458.

[3] Yang H, Liu W, Xi Y, *et al*. Rolling friction contact-separation mode hybrid triboelectric nanogenerator for mechanical energy harvesting and self-powered multifunctional sensors[J]. Nano Energy, 2018, 47: 539-546.

[4] Yang W, Wang X, Chen P, *et al*. On the controlled adhesive contact and electrical performance of vertical contact-separation mode triboelectric nanogenerators with micro-grooved surfaces[J]. Nano Energy, 2021, 85: 106037.

[5] Lee Y, Kang S G, Jeong J. Sliding triboelectric nanogenerator with staggered electrodes[J]. Nano Energy, 2021, 86: 106062.

[6] Zhang Z, Bai Y, Xu L, *et al*. Triboelectric nanogenerators with simultaneous outputs in both single-electrode mode and freestanding-triboelectric-layer mode[J]. Nano Energy, 2019, 66: 104169.

[7] Zhu Y, Zhou G, Zhang P. Object slip detection sensor based on triboelectric nanogenerator[J]. Engineering Research Express, 2024, 6: 035532.

[8] Shao J, Willatzen M, Wang Z L. Theoretical modeling of triboelectric nanogenerators (TENGs)[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 128: 111101.

[9] Tcho I W, Kim W G, Jeon S B, *et al*. Surface structural analysis of a friction layer for a triboelectric nanogenerator[J]. Nano Energy, 2017, 42: 34-42.

[10] 刘佳琳. 用于风能采集的摩擦纳米发电机研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
Liu J L. Research on triboelectric nanogeneratorfor wind energy harvesting[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.

[11] Luo N, Feng Y, Wang D, *et al*. New self-healing triboelectric nanogenerator based on simultaneous repair friction layer and conductive layer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 30390-30398.

[12] Sarfudeen S, Nitha P K, Basith S A, *et al*. A novel mechano-synthesized zeolitic tetrazolate framework for a high-performance triboelectric nanogenerator and self-powered selective neurochemical detection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16: 24851-24862.

[13] Song Y, Wu H, He X, *et al*. Triboelectric nanogenerator made with stretchable, antibacterial hydrogel electrodes for biomechanical sensing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16: 50630-50639.

[14] Anindita F N, Singh S, Jeong E, *et al*. Highly deformable triboelectric nanogenerators fabricated using high-dielectric elastomers and double-network ionic hydrogels for use in energy harvesting and motion sensing[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 503: 158641.

[15] Li Y, Luo Y, Deng H, *et al*. Advanced dielectric materials for triboelectric nanogenerators: principles, methods, and applications[J]. Advanced Materials, 2024, 36: 2314380.

[16] Li P, Liu G, Huang J. Research progress of self-healing intelligent composite materials [C]//Xin S. 2nd International Conference on New Material and Chemical Industry (NMCI2017). Sanya: IOP Publishing Ltd, 2018: 012081.

[17] Zhu D Y, Rong M Z, Zhang M Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: from design to preparation[J]. Self-healing Polymers, 2015, 49-50: 175-220.

[18] Shanker S R, More A P. A comprehensive review of self-healing polymers: mechanisms, types, and industry implications[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2025, 36: E70092.

[19] 刘畅, 亓帅, 龚赛. 自修复高分子材料的研究进展[J]. 河南化工, 2023, 40(8): 1-3.
Liu C, Qi S, Gong S. Research progress of self-healing polymer materials[J]. Henan Chemical Industry, 2023, 40(8): 1-3.

[20] Patrick J F, Hart K R, Krull B P, *et al*. Continuous self-healing life cycle in vascularized structural composites[J]. Advanced Materials, 2014, 26: 4302-4308.

[21] 唐瀚滢. 基于动态可逆反应的自修复材料研究进展[J]. 广东化工, 2019, 46(15): 108-110.
Tang H Y. Self-healing materials based on dynamic reversible reaction: a review[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(15): 108-110.

[22] 王晓曦, 姚烁, 等. 自修复高分子材料在牙科领域的应用[J]. 华西口腔医学杂志, 2020, 38(1): 75-79.
Wang X X, Yao S, *et al*. Applications of self-healing polymeric materials in dentistry[J]. West China Journal of Stomatology, 2020, 38(1): 75-79.

[23] Sun J, Pu X, Liu M, *et al*. Self-healable, stretchable, transparent triboelectric nanogenerators as soft power sources[J]. ACS Nano, 2018, 12: 6147-6155.

[24] Cheng T, Lian W, Zhang W, *et al*. Room-temperature self-repairable yet mechanically robust elastomeric triboelectric nanogenerators enabled by a fast-reversible dual-dynamic network[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11: 14376-14390.

[25] Choi K, Noh A, Kim J, *et al*. Properties and applications of self-healing polymeric materials: a review[J]. Polymers, 2023, 15: 4408.

[26] Li Y, Li X, Zhang S, *et al*. Autonomic self-healing of PEDOT: PSS achieved via polyethylene glycol addition[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 2002853.

[27] Shin S H, Lee W, Kim S M, *et al*. Ion-conductive self-healing hydrogels based on an interpenetrating polymer network for a multimodal sensor[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 452-460.

[28] Gooding D M, Kaufman G K. Tribocharging and the triboelectric series [M]//Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2019: 1-14.

[29] Gao L, Li J, Wang Z, *et al*. A high performance triboelectric nanogenerator based on ordered doping technique for human-machine interaction sensing[J]. Nano Energy, 2022, 95: 107025.

[30] Liu Y, Liu W, Wang Z, *et al*. Quantifying contact status and the air-breakdown model of charge-excitation triboelectric nanogenerators to maximize charge density[J]. Nature Communications, 2020, 11: 1599.

[31] Feng M, Wu Y, Feng Y, *et al*. Highly wearable, machine-washable, and self-cleaning fabric-based triboelectric nanogenerator for wireless drowning sensors[J]. Nano Energy, 2022, 93: 106835.

[32] Kong X, Liu Y, Liu Y, *et al*. New coating TENG with antiwear and healing functions for energy harvesting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 9387-9394.

[33] Aguirresarobe R H, Nevejans S, Reck B, *et al*. Healable and self-healing polyurethanes using dynamic chemistry[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 114: 101362.

[34] Wu Z, Chen J, Boukhvalov D W, *et al*. A new triboelectric nanogenerator with excellent electric breakdown self-healing performance[J]. Nano Energy, 2021, 85: 105990.

[35] 任正鹤, 何圳, 陈少军. 形状记忆聚合物在 4D 打印技术中的应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(11): 182-190.
Ren Z H, He Z, Chen S J. Application progress of shape memory polymer in 4D printing technology[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(11): 182-190.

[36] Chen C, Chen S, Guo Z, *et al*. Highly efficient self-healing materials with excellent shape memory and unprecedented mechanical properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 16203-16211.

[37] 梅益铖. 基于 PDMS 的自修复摩擦纳米发电机及其摩擦电性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2023.
Mei Y C. Self-Healing triboelectric nanogenerators based on polydimethylsiloxane and its triboelectric performances[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2023.

[38] Kim M P, Kim Y R, Ko H. Anisotropic silver nanowire dielectric composites for self-healable triboelectric sensors with multi-directional tactile sensitivity[J]. Nano Energy, 2022, 92: 106704.

[39] Cai Y W, Wang G G, Mei Y C, *et al*. Self-healable, super-stretchable and shape-adaptive triboelectric nanogenerator based on double cross-linked PDMS for electronic skins[J]. Nano Energy, 2022, 102: 107683

[40] Taylor D L. Self-healing hydrogels[J]. Advanced Materials, 2016, 28: 9060-9093.

[41] Parida K, Kumar V, Wang J, *et al*. Highly transparent, stretchable, and self-healing ionic-skin triboelectric nanogenerators for energy harvesting and touch applications[J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1702181.

[42] Tong R, Chen G, Pan D, *et al*. Ultrastretchable and antifreezing double-cross-linked cellulose ionic hydrogels with high strain sensitivity under a broad range of temperature[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 14256-14265.

[43] Guo X, Yang F, Sun X, *et al*. Anti-freezing self-adhesive self-healing degradable touch panel with ultra-stretchable performance based on transparent triboelectric nanogenerators[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32: 2201230.

[44] Zhu Y, Xia Y, Wu M, *et al*. Wearable, freezing-tolerant, and self-powered electroluminescence system for long-term cold-resistant displays[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107309.

[45] Xu Z, Zhou F, Yan H, *et al*. Anti-freezing organohydrogel triboelectric nanogenerator toward highly efficient and flexible human-machine interaction at −30 ℃[J]. Nano Energy, 2021, 90: 106614.

[46] Sun H, Zhao Y, Jiao S, *et al*. Environment tolerant conductive nanocomposite organohydrogels as flexible strain sensors and power sources for sustainable electronics[J]. Advanced

Functional Materials, 2021, 31: 2101696.

[47] Liang S, Li C, Niu M, *et al*. Ionic hydrogels-based triboelectric nanogenerators for self-powered human-machine interfaces[J]. Journal of Physics: Materials, 2023, 7: 012001.

[48] Ying B, Zuo R, Wan Y, *et al*. An ionic hydrogel-based antifreezing triboelectric nanogenerator[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4: 1930-1938.

[49] Lai Y C, Wu H M, Lin H C, *et al*. Entirely, intrinsically, and autonomously self-healable, highly transparent, and superstretchable triboelectric nanogenerator for personal power sources and self-powered electronic skins[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29: 1904626.

[50] Xun X, Zhang Z, Zhao X, *et al*. Highly robust and self-powered electronic skin based on tough conductive self-healing elastomer[J]. ACS Nano, 2020, 14: 9066-9072.

[51] Jiang J, Guan Q, Liu Y, *et al*. Abrasion and fracture self-healable triboelectric nanogenerator with ultrahigh stretchability and long-term durability[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2105380.

Application of Self-Healing Polymer Materials in Triboelectric Nanogenerators

Tiantian Zheng[1], Huimin Li[1], Sufang Guo[1,2]

(*1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. National Laboratory of Mineral Materials, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, Engineering Research Center of Ministry of Education for Geological Carbon Storage and Low Carbon Utilization of Resources, Hebei Key Laboratory of Resource Low-Carbon Utilization and New Materials, Beijing 100083, China*)

ABSTRACT: Triboelectric nanogenerators (TENGs) have emerged as a promising technology for harvesting mechanical energy, showing great potential in applications like wearable devices and environmental monitoring. However, their widespread use is restricted by mechanical damage during long-term operation. To solve this problem and improve durability, using self-healing polymers in TENGs is an effective approach. This article first presented the working principle of TENGs. Then it delved into the structures and mechanisms of self-healing polymers, with special emphasis on intrinsic self-healing. Next, it comprehensively reviewed the latest research progress of applying self-healing polymer materials to TENGs. Finally, future development directions of this field were prospected.

Keywords: self-healing; triboelectric nanogenerators; intrinsic self-healing polymers