



La调控WO₃介电常数对摩擦纳米发电机输出的影响

谢远航[†], 娄永[†], 邓君, 沈剑聪, 陈杰, 杨晓红^{*}, 万步勇^{*}

重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331

[†] 同等贡献

^{*} 联系人, E-mail: xiaohongyang@cqnu.edu.cn; wanbuyong@cqnu.edu.cn

2023-08-30 收稿, 2023-11-27 修回, 2023-11-29 接受, 2023-11-30 网络版发表

重庆市教委重点科技项目(KJZD-K202200505)资助

摘要 摩擦层的介电性能是影响摩擦纳米发电机(triboelectric nanogenerator, TENG)输出性能的关键因素之一. 本文选择WO₃纳米颗粒作为TENG摩擦层的填充材料, 改变La的掺杂比例来调节WO₃的介电常数, 从而调控TENG摩擦层介电性能, 并研究对TENG输出的影响. 研究表明: 掺入La³⁺、WO₃颗粒的晶体结构和晶粒尺寸未见明显变化, 但能够有效提高WO₃的相对介电常数, 使其从5.61提高到10左右. 掺杂比为1%的La:WO₃纳米颗粒填充后, PDMS复合膜的相对介电常数从3.32提高到4.07, TENG的输出提高了约1倍. 此外, 本文探讨并建立了TENG转移电荷与复合膜介电常数的物理模型.

关键词 La掺杂WO₃, 介电常数, 纳米颗粒填料, 摩擦纳米发电机

随着物联网的迅速发展, 电子技术向微型化和集成化方向发展, 如何为微电子器件持续供电逐渐成为该领域的研究热点之一^[1,2]. 摩擦纳米发电机(triboelectric nanogenerator, TENG)能收集环境能量转化为电能, 实现对电子器件持续供电. 其作为一种新型的微型发电装置, 具有广泛的应用潜力^[3,4]. 摩擦层性能是制约TENG输出性能的关键因素之一, 因为摩擦层聚合物基材内存在的化学键结构限制了电子极化和原子极化对基材介电性能的提升^[5,6]. 高介电填充材料能够促进复合材料中基材分子与纳米颗粒之间发生界面极化, 提高整个摩擦层的介电性能. 研究发现, 利用SrTiO₃^[7]、ZnSnO₃^[8]、BaTiO₃^[9]和ZnO^[10]等高介电颗粒对聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚偏氟乙烯(PVDF)、纤维素等高分子材料的介电性能进行调控, 所得复合材料的介电性能以及电荷捕获能力均显著提升. 而作为填充的纳米材料在摩擦层基材中的含量超过某一临界阈值时, 由于颗粒团聚以及漏电流的产生^[11], 随着填充浓度的

进一步增加, 会导致TENG输出性能迅速下降. 在填充浓度有限的情况下, 进一步提高TENG摩擦层的介电性能, 对作为填充材料本身介电性能的掺杂调控方面的研究还未见报道.

三氧化钨(WO₃)的晶格结构具有较强的极化能力和晶格畸变^[12], 在外加电场作用下, 可以产生较大的极化效应和电位移, 使得WO₃颗粒本身就具有较高的介电性能. La作为一种重要的稀土元素, 本身特殊的4f电子层结构使其具有优异的物理化学性能, 在光电子学、电子器件、催化剂等领域中发挥重要作用. 研究表明, La掺杂WO₃能显著改善WO₃的光催化^[13]、气敏^[14]、电致变色^[15]等性能. La元素本身较高的电极化率和La³⁺掺入导致晶格缺陷的产生不仅对材料的介电性能产生较大的影响^[16,17], 而且能够提高WO₃本身的电子传导率和电荷密度, 因而La掺杂WO₃作为填充材料能有效改善TENG摩擦层性能.

本文以WO₃纳米颗粒作为TENG摩擦层填充材料,

引用格式: 谢远航, 娄永, 邓君, 等. La调控WO₃介电常数对摩擦纳米发电机输出的影响. 科学通报, 2024, 69: 1957–1966

Xie Y H, Lou Y, Deng J, et al. Effects of La-modulated WO₃ dielectric constant on the output of a triboelectric nanogenerator (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 1957–1966, doi: 10.1360/TB-2023-0910

通过掺杂La进一步调节 WO_3 的介电常数, 从而实现对TENG摩擦层介电性能的调控; 研究了 WO_3 介电常数与La掺杂比之间的关系, La: WO_3 填充对复合膜介电性能及TENG输出的影响, 探讨并建立了摩擦层介电常数与TENG转移电荷的物理模型.

1 实验

1.1 La掺杂 WO_3 纳米材料制备

La掺杂 WO_3 的纳米材料采用水热法制备. 先称取3.2986 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和适量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于10 mL的去离子水中, 磁力搅拌10 min, 待 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 充分溶解后, 量取15 mL的盐酸溶液, 缓慢滴入上述溶液, 磁力搅拌30 min得到淡黄色溶液. 将淡黄色溶液移入到反应釜中, 在鼓风烘箱中180°C放置24 h后取出, 自然冷却至室温, 再将产物离心分离, 依次用去离子水和无水乙醇过滤清洗数次, 最后将样品移进鼓风烘箱中100°C干燥12 h, 即可获得淡黄色粉末La: WO_3 样品. La的掺杂摩尔比分别为0%、0.25%、0.5%、0.75%、1%、1.25%、1.75%、2.5%.

1.2 复合膜与TENG制备

采用浇筑法制备La: WO_3 /PDMS复合膜. 先称取PDMS胶体, 同时称取适量的La: WO_3 纳米颗粒分散到正己烷溶液中, 将分散好的溶液移入PDMS胶体中. 为了使La: WO_3 颗粒均匀地分散在PDMS胶体中, 充分搅拌后将混合溶液进行超声. 待正己烷挥发后按照PDMS

胶体与固化剂质量10:1的比例称取PDMS固化剂, 加入到混合胶体中, 搅拌后浇筑到特制的模具上, 经过脱泡、烘烤后就可得到La: WO_3 /PDMS复合膜. TENG则采用简单的两极系统, 制作成接触-分离式结构. TENG的正摩擦层由铝箔直接构成, 将La: WO_3 /PDMS复合膜置于铝箔表面一起构成TENG的负摩擦层, 在直线电动机的驱动下形成接触-分离运动. 其中, 复合膜的面积为3 cm×3 cm, 厚度为500 μm , TENG的最大分离距离 $x(t)$ 为1 cm, 接触-分离频率为1 Hz.

1.3 表征与性能测试

采用飞利浦MRD X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)分析 WO_3 的晶体结构, Cu K α 为发射源, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 步长为 0.017° , 扫描范围为 $20^\circ \sim 70^\circ$; 采用FEI Nova 400 FEG场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察 WO_3 纳米颗粒的微观形貌; 采用WK 6500B阻抗分析仪测试 WO_3 颗粒以及复合膜的介电常数, 扫描范围为 $20 \sim 10^6 \text{ Hz}$; TENG的输出由静电计Keithley 6514采集.

2 结果与讨论

2.1 La: WO_3 晶体结构和形貌

图1给出了不同掺杂比La: WO_3 纳米颗粒的XRD图谱, 图1(a)是XRD的全域图, 图1(b)是图1(a)虚线部分放大图. 合成的La: WO_3 纳米颗粒为单斜相 WO_3 (JCPDS No: 83-0950), 未见镧及其相关氧化物的特征峰, 说明

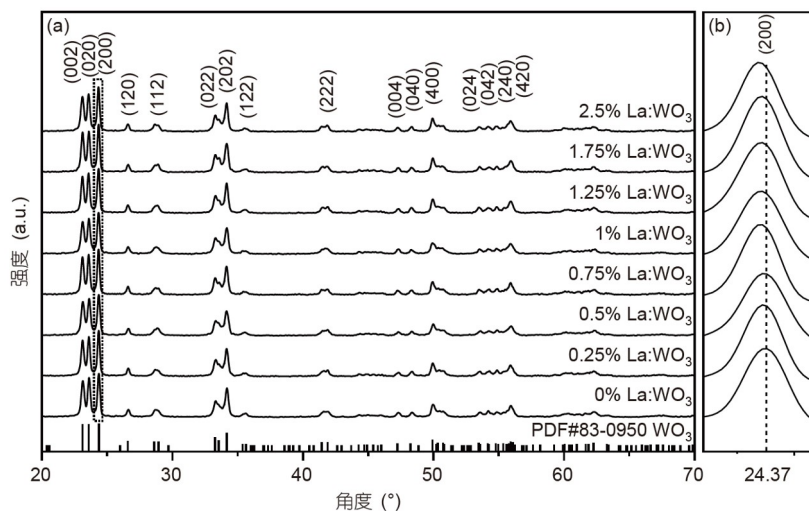


图1 La: WO_3 纳米材料的XRD衍射图谱. (a) 全域图; (b) 局部放大图

Figure 1 XRD pattern of La: WO_3 nanoparticles. (a) Full view; (b) partial amplification

La的掺入未改变 WO_3 的晶体结构. 由图1(b)发现, 随着La掺杂比的增加, 晶面(200)的衍射峰逐渐向低角度偏移, La^{3+} 的半径(1.032 Å)比 W^{6+} 的半径(0.78 Å)大, La^{3+} 取代 W^{6+} 进入 WO_3 晶格中会促使 WO_3 晶体结构发生畸变, 使 WO_3 晶格常数变大. 从XRD图谱可以发现, 不同掺杂比的La: WO_3 特征峰的半峰宽没有发生明显改变, La^{3+} 对 WO_3 颗粒的晶粒尺寸几乎没有影响.

La: WO_3 颗粒的SEM图像如图2所示, WO_3 纳米颗粒呈规则的方块状, 颗粒尺寸大约在40~60 nm. 掺入La后的 WO_3 颗粒尺寸未见明显变化, 这与XRD图谱结果一致. 通过XRD以及SEM分析可见, La掺杂未改变

WO_3 纳米颗粒的晶体结构和形貌尺寸.

2.2 复合膜的结构

为探究复合膜的内部结构, 将不同量的纯 WO_3 颗粒填入到PDMS中, 制备出体积比分别为0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%的复合膜(体积比: WO_3 颗粒占复合膜总体积的百分比). 图3(a)~(e)是复合膜的表面SEM图, 可以发现体积比小于6%时, WO_3 颗粒均匀分布在复合膜中. 图3(f)为6%的 WO_3 /PDMS复合膜的截面SEM图, 膜厚为500 μm; 插图为局部放大8倍后的图像, 可以看出 WO_3 颗粒在复合膜内部与表面的分布一致, WO_3 颗粒

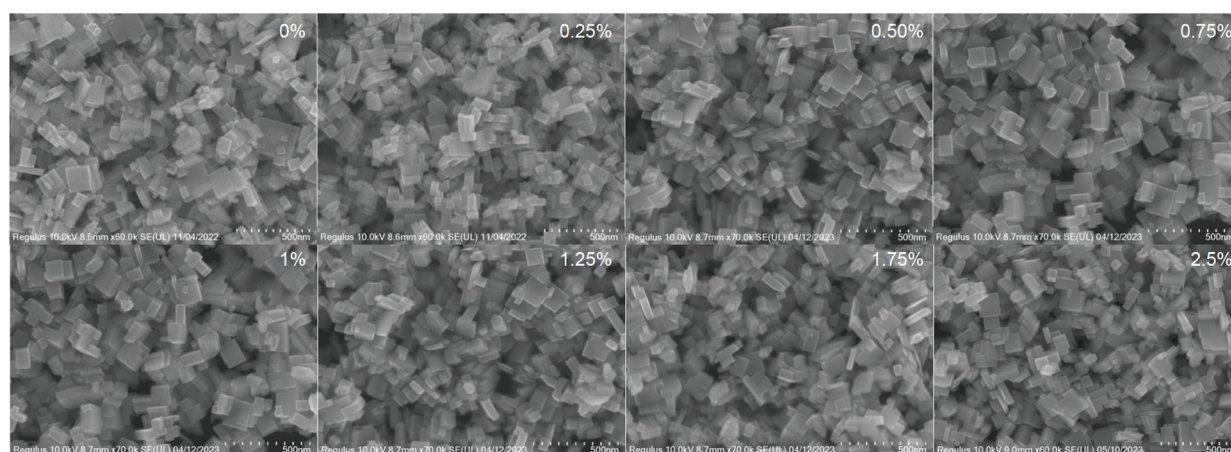


图2 La: WO_3 纳米颗粒的SEM图
Figure 2 SEM image of La: WO_3 nanoparticles

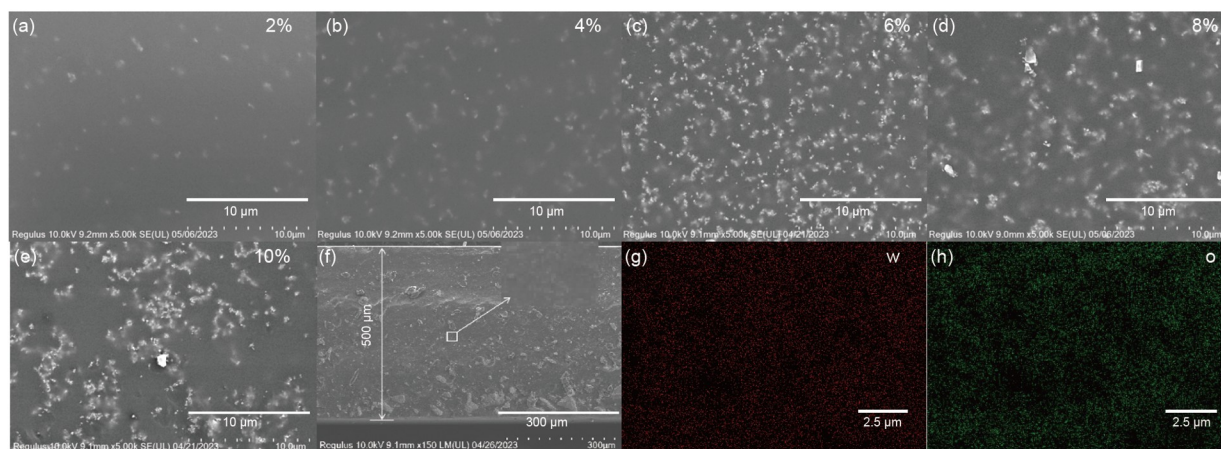


图3 (网络版彩色)复合膜的SEM图以及EDS图. (a)~(e)不同体积比的复合膜表面SEM图. (f)体积比为6%复合膜的截面SEM图. (g)和(h)分别为体积比为6%复合膜中W元素和O元素的EDS图

Figure 3 (Color online) SEM and EDS images of composite films. (a)~(e) SEM images of composite film surfaces with different volume ratios. (f) SEM image of the cross section of the composite film with volume ratio of 6%. (g), (h) EDS mapping of the W and O elements in the composite film with volume ratio of 6%

在整个复合膜中均匀分布. 图3(g)和(h)是6%的 WO_3 /PDMS复合膜的EDS图, 能够看到W元素和O元素均匀地分布在复合膜中, 为 WO_3 颗粒均匀分布提供了微观证明. 体积比为10%的复合膜中, WO_3 颗粒的团聚现象已非常明显, 降低了复合膜的均一性, 颗粒的团聚会限制摩擦过程中电子的转移和分离以及打断电子的转移路径, 降低TENG的输出性能^[11,18]. 从复合膜的结构研究可知, 体积比为6%是获得均一性复合膜的最大纳米颗粒填充比例.

2.3 颗粒以及复合膜的介电性能

将 $\text{La}:\text{WO}_3$ 颗粒经过研磨、造粒、压片和排胶后测得 $\text{La}:\text{WO}_3$ 颗粒的介电常数, 结果如图4(a)所示, $\text{La}:\text{WO}_3$ 介电常数呈倒V型曲线变化, 存在La的掺杂饱和点. 纯 WO_3 颗粒的相对介电常数为5.61, 掺杂比为1%的 $\text{La}:\text{WO}_3$ 相对介电常数最大, 达到了10.01, 约为纯 WO_3 的2倍. 由XRD图谱分析可知, La^{3+} 掺入到 WO_3 晶格中, 由于 La^{3+} 与 W^{6+} 的离子半径不同, 导致 WO_3 晶格发生畸变, 这种畸变会导致钨原子位点的不稳定, 形成钨原子的空位缺陷^[16,19,20]. 当La的量较少时, 随着 WO_3 晶格中La浓度增加, La^{3+} 和W空位之间存在强烈的库仑吸引力, 带负电的W空位和 La^{3+} 缔合成 $(\text{La}_\text{W}\cdot\text{V}_\text{W}^{\prime\prime\prime})$ 型复合缺陷, 相当于一种类偶极子. 随着La浓度的增加, 类偶极子的数目增加, 样品的总极化强度也增加, 介电常数随之迅速增大. 当La的量超过1%时, La^{3+} 和W空位随着La浓度进一步增加, $(\text{La}_\text{W}\cdot\text{V}_\text{W}^{\prime\prime\prime})$ 型复合缺陷会吸引另一 La^{3+} 形成 $(2\text{La}_\text{W}\cdot\text{V}_\text{W}^{\prime\prime\prime})$ 型复合缺陷, 由于两个 La^{3+} 之间的库仑排斥力, 会导致 $(2\text{La}_\text{W}\cdot\text{V}_\text{W}^{\prime\prime\prime})$ 型复合缺陷趋向直线排布,

这时的缺陷结构就相当于两个反向相连的偶极子, 导致样品中的总极化强度逐渐降低, 介电常数随之减小.

为实现对TENG摩擦层介电性能的有效调控, 本文采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为摩擦层基材, 将不同掺杂比的 $\text{La}:\text{WO}_3$ 颗粒以6%的体积比填入到PDMS中, 制成 $\text{La}:\text{WO}_3$ /PDMS复合膜. 复合膜的介电常数如图4(b)所示, $\text{La}:\text{WO}_3$ 颗粒填充后复合膜的相对介电常数为3.32~4.07. 与图4(a)对比, 复合膜的介电常数随La掺杂比的变化趋势与 $\text{La}:\text{WO}_3$ 颗粒的变化趋势一致, 说明对填充颗粒自身介电性能的调节能够有效改善复合膜的介电性能.

2.4 TENG电荷转移物理模型

接触-分离模式是TENG一种非常成熟且广泛应用的工作模式. 图5(a)呈现了接触-分离式TENG的基本工作机制, 当铝电极1与复合膜发生物理接触时, 由于铝箔与复合膜对电子的亲和力不同, 使得铝箔与复合膜之间发生电荷的转移, 电荷的交换数量使两种材料的费米能级重合, 会在复合膜上形成电荷密度为 σ 的摩擦电荷^[7,21]. 在周期性的接触-分离运动中, 复合膜上的摩擦电荷引起铝电极1和铝电极2上自由电子的周期性运动, 在外部电路中形成交流电信号. TENG工作时每个过程的电荷分布示意图分别如图5(a) I~IV所示. 图6(b)展示了一个周期内交流电的变化, 分离时两个金属电极之间电子的移动通过外部电路连接形成正电流信号, 接触时则形成负电流信号.

图5(c)是TENG的截面示意图, 假设TENG工作时电路中转移的电荷量为 Q , 复合膜的表面电荷密度为 σ , 摩擦产生的电荷量($S \times \sigma$), 电极1中的总电荷量为 $S\sigma - Q$.

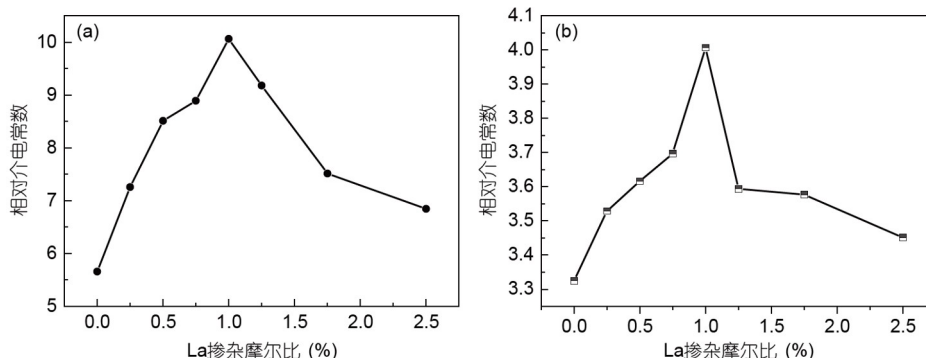


图4 $\text{La}:\text{WO}_3$ 颗粒和 $\text{La}:\text{WO}_3$ /PDMS复合膜的相对介电常数与La掺杂比的关系. (a) $\text{La}:\text{WO}_3$ 颗粒; (b) $\text{La}:\text{WO}_3$ /PDMS复合膜

Figure 4 The relative dielectric constant of $\text{La}:\text{WO}_3$ nanoparticles and composite films to La-doping ratio. (a) $\text{La}:\text{WO}_3$ nanoparticles; (b) $\text{La}:\text{WO}_3$ /PDMS composite films

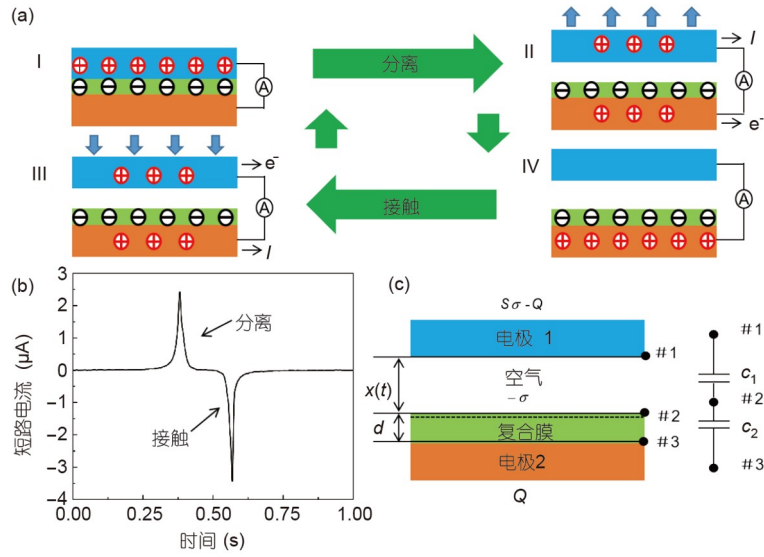


图 5 (网络版彩色)接触-分离式TENG的结构及工作原理示意图. (a) 一个工作周期TENG电荷的分布示意图. (b) 一个工作周期TENG短路电流示意图. (c) TENG截面示意图

Figure 5 (Color online) Schematic diagram of the structure and working principle of contact-separate TENG. (a) Schematic diagram of the charge distribution of TENG in one working cycle. (b) Schematic diagram of TENG short-circuit current during one working cycle. (c) TENG cross section diagram

电极1与电极2之间的电压为^[6,22]

$$V = -\frac{Q}{S\epsilon_0}(d_0 + x(t)) + \frac{\sigma x(t)}{\epsilon_0},$$

其中

$$d_0 = \frac{d}{\epsilon_r}, \quad (1)$$

开路情况, $Q = 0$, 开路电压 V_{OC} :

$$V_{OC} = \frac{\sigma x(t)}{\epsilon_0}. \quad (2)$$

短路情况, $V = 0$, 带入式(1)中, 转移电荷 Q_{SC} 、短路电流 I_{SC} 可由下式给出:

$$Q_{SC} = \frac{S\sigma x(t)}{d_0 + x(t)}, \quad (3)$$

$$I_{SC} = \frac{dQ_{SC}}{dt} = \frac{S\sigma d_0 \dot{x}(t)}{(d_0 + x(t))^2}, \quad (4)$$

其中, ϵ_0 是真空介电常数, ϵ_r 是介质层的相对介电常数, S 是复合膜与金属电极1之间的接触面积, $x(t)$ 是TENG的分离距离, $\dot{x}(t)$ 为运动速度, d 是复合膜的厚度. 通过上式可以发现, 复合膜的表面电荷密度以及介电常数决定了TENG的输出性能. 在摩擦纳米发电机中, 复合膜的表面电荷密度是评价介质材料输出能力的重要因素, 摩擦层的表面电荷密度通常受到击穿效应、器件结

构、测试环境的限制.

根据帕邢定律^[23], 击穿电压(V_b)、电极间隙($x(t)$)、大气压强(P)之间的关系为

$$V_b = \frac{APx(t)}{\ln(Px(t)) + B}, \quad (5)$$

其中, A 和 B 是常数(由气体的组成成份和气体压力决定), 在标准大气压下($P = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$), $A = 43.66 \text{ V (Pa m)}^{-1}$, $B = 12.8$.

短路情况, 电极1与复合膜之间的间隙电压 V_{air} 为^[24]

$$V_{air} = \frac{\sigma x(t)d}{\epsilon_0(d_0 + x(t)\epsilon_r)}. \quad (6)$$

为防止击穿, 在TENG工作的任何时候 $(V_b)_{\min} \geq V_{air}$, 即

$$\left(\frac{APx(t)}{\ln(Px(t)) + B} \right)_{\min} \geq \frac{\sigma x(t)d}{\epsilon_0(d_0 + x(t)\epsilon_r)}. \quad (7)$$

接触-分离式TENG中复合膜理论最大表面电荷密度 $\sigma_{\max}$ ^[25,26]:

$$\sigma_{\max} = \frac{AP\epsilon_0(d_0 + x(t)\epsilon_r)}{d[\ln(Px(t)) + B]}. \quad (8)$$

将式(8)带入到式(3)中, 得到最大转移电荷量与复

合膜介电常数之间的理论关系:

$$Q_{(x, \varepsilon_r)} = \frac{AP S x(t) \varepsilon_0 \varepsilon_r}{d[\ln(Px(t)) + B]}. \quad (9)$$

对式(8)分析可知, 理论最大电荷量 $Q_{\text{all}} = S \times \sigma_{\text{max}}$, 由转移电荷 $Q_{(x, \varepsilon_r)}$ 和残余电荷 Q_R 两部分组成, 残余电荷 Q_R 可由下式给出:

$$Q_R = \frac{AP S \varepsilon_0}{\ln(Px(t)) + B}. \quad (10)$$

残余电荷与大气的组成成分、气体压力以及 TENG 结构有关. 本实验的测试条件都保持不变, 所以残余电荷 Q_R 是一个固定值, 电荷之间的关系:

$$Q_{(x, \varepsilon_r)} = Q_{\text{all}} - Q_R = S \times \sigma_{\text{max}} - Q_R. \quad (11)$$

实验中实际的表面电荷密度为 σ_T , 实际的转移电荷 Q_T 应为

$$Q_T = S \times \sigma_T - Q_R. \quad (12)$$

实际的表面电荷密度总是小于理论最大电荷密度,

即 $\sigma_T < \sigma_{\text{max}}$, 理论转移电荷与实际转移电荷的差值为

$$\begin{aligned} Q_{(x, \varepsilon_r)} - Q_T &= (S \times \sigma_{\text{max}} - Q_R) - (S \times \sigma_T - Q_R) \\ &= (\sigma_{\text{max}} - \sigma_T) \times S. \end{aligned} \quad (13)$$

进一步可以得到实际转移电荷 Q_T :

$$\begin{aligned} Q_T &= Q_{(x, \varepsilon_r)} - (\sigma_{\text{max}} - \sigma_T) \times S \\ &= \frac{AP S x(t) \varepsilon_0 \varepsilon_r}{d[\ln(Px(t)) + B]} - (\sigma_{\text{max}} - \sigma_T) \times S. \end{aligned} \quad (14)$$

由式(14)可知, TENG 中转移电荷量与摩擦层材料的相对介电常数(ε_r)和表面电荷密度(σ_T)正相关, 提高摩擦层材料的介电性能和表面电荷密度是提高 TENG 输出性能的有效手段.

2.5 TENG 输出性能

图6(a)~(c)分别对应不同体积比 WO_3/PDMS 复合膜 TENG 的开路电压、短路电流以及转移电荷. 结果显示, WO_3/PDMS 复合膜 TENG 输出都高于纯 PDMS 膜

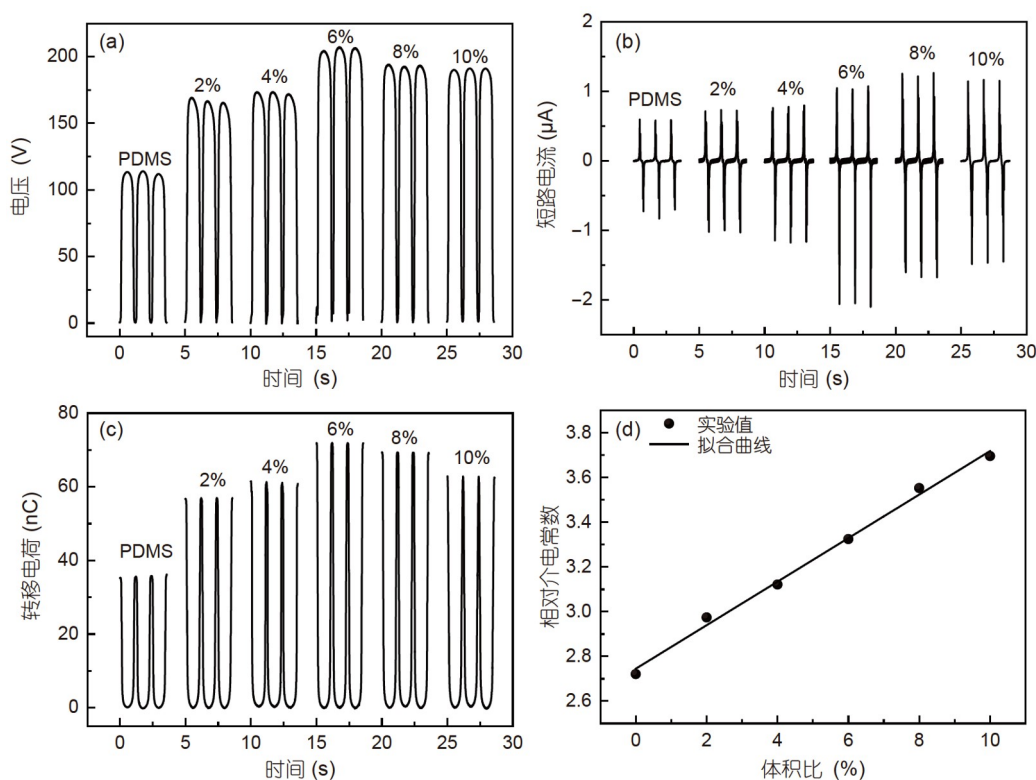


图 6 不同体积比 WO_3/PDMS 复合膜 TENG 的输出及复合膜的介电常数与体积比的关系. (a) 开路电压; (b) 短路电流; (c) 转移电荷; (d) 介电常数与体积比的关系

Figure 6 The output of TENGs fabricated by WO_3/PDMS films with different volume ratios and the curve of relative dielectric constant to volume ratio. (a) Open circuit voltage; (b) short-circuit current; (c) transfer charge; (d) relationship of relative dielectric constant to volume ratio

TENG的输出, 说明 WO_3 颗粒的填充能够显著提高TENG的输出性能, TENG的输出在 WO_3 颗粒体积比为6%时, 开路电压、短路电流和转移电荷均取得最大值, 分别为202 V、3.37 μA 、70.67 nC. 图6(d)是 WO_3/PDMS 复合膜的相对介电常数与 WO_3 颗粒体积比的实验值及Lichtenecker对数混合介质模型^[27]拟合曲线, 拟合决定系数 R^2 达到0.994, 说明复合膜的相对介电常数随填充材料体积比线性增加. 图6(a)~(c)中TENG的输出表明填充材料的最佳体积比为6%, 这是因为 WO_3 颗粒团聚会限制摩擦过程中电子的转移和分离, 再增加颗粒填充比反而会导致TENG输出性能降低, 与图3复合膜结构研究的结果一致.

图7(a)~(c)分别对应体积比为6%时, $\text{La}:\text{WO}_3$ 颗粒作为摩擦层填充材料TENG的开路电压、短路电流以及转移电荷. 结果显示, WO_3 颗粒掺入La后能够再次提升TENG的输出性能, 在La掺杂比为1%时, TENG的开路电压、短路电流、转移电荷均达到了最大值, 分别为256 V、5.89 μA 、90.78 nC, 相比于 WO_3/PDMS 复合

膜, TENG的输出分别提高了1.26、1.74、1.22倍, 再次证明La掺杂饱和点为1%, 与本文 $\text{La}:\text{WO}_3/\text{PDMS}$ 复合膜介电性能研究结果吻合.

式(14)是本文建立的接触-分离式TENG转移电荷与复合膜介电常数的理论模型, 图7(d)是掺杂饱和点(1%)前TENG转移电荷与复合膜介电常数的测试数据及式(14)的拟合曲线, 拟合曲线与实验值的决定系数 R^2 为0.997. 拟合线的纵截距为-28.851 nC, 与式(14)的常数项 $-(\sigma_{\max} - \sigma_T) \times S$ 完全对应, 本文的理论模型能成功解释转移电荷随复合膜介电常数的变化关系. 实验结果表明, 在 WO_3 颗粒有限填充比例下, 通过对填充材料 WO_3 进行La掺杂, 调整La的掺杂比能够对 WO_3 颗粒本身的介电常数进行有效调节, 进而实现对TENG复合膜介电性能的调控, 提高TENG的输出性能, 式(14)可以作为选择TENG摩擦层填充材料的理论依据.

3 结论

本文采用水热法制备了La掺杂 WO_3 纳米颗粒, 利

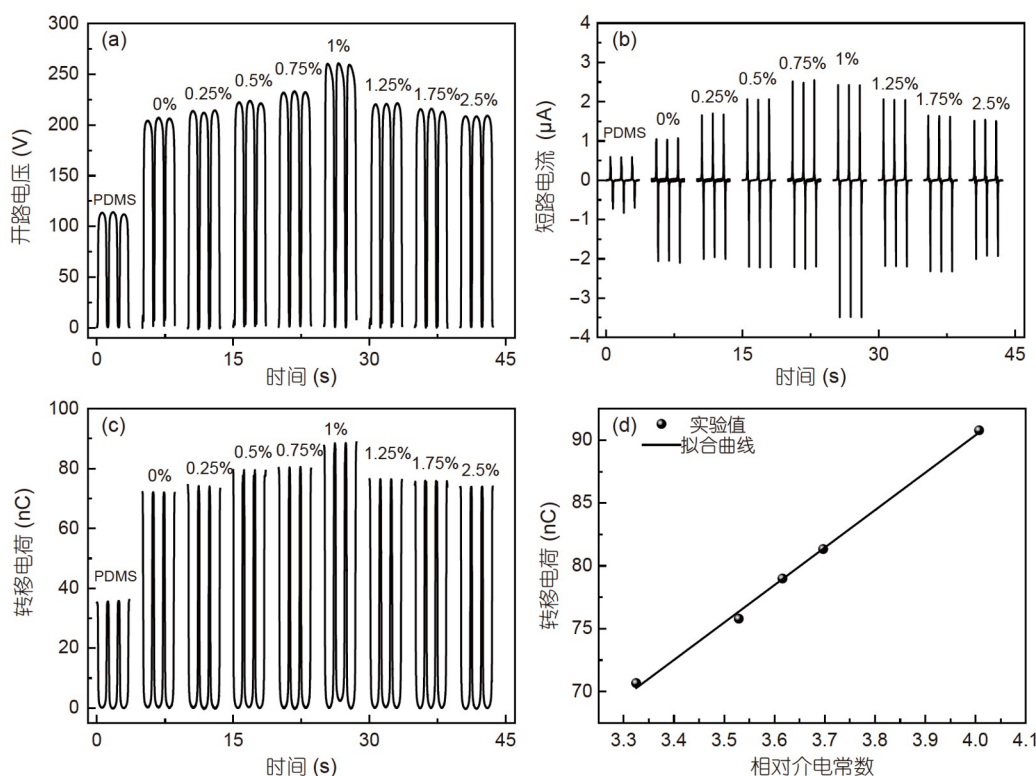


图7 不同掺杂比 $\text{La}:\text{WO}_3/\text{PDMS}$ 的TENG输出及TENG转移电荷与复合膜介电常数的关系. (a) 开路电压; (b) 短路电流; (c) 转移电荷; (d) 转移电荷与相对介电常数的关系

Figure 7 The output of TENG fabricated by $\text{La}:\text{WO}_3/\text{PDMS}$ films with different doping ratios and the relationship of transfer charge to relative dielectric constant. (a) Open circuit voltage; (b) short-circuit current; (c) transfer charge; (d) relationship of transfer charge to relative dielectric constant

用XRD和SEM等对WO₃晶体结构和形貌进行了表征,测试分析了La对WO₃纳米颗粒介电性能的影响,并将不同掺杂比的La:WO₃纳米颗粒作为填充材料,利用接触-分离式摩擦纳米发电机(TENG)研究了La:WO₃纳米颗粒对其输出性能的影响. 研究表明,La³⁺掺入后,WO₃的晶体结构和晶粒尺寸未见明显变化,能够有效

提高WO₃的相对介电常数,使其从5.61提高到10左右;La:WO₃纳米颗粒填充的PDMS复合膜的相对介电常数从3.32提高到4.0, TENG的输出提高了约1倍; 本文所建立的TENG转移电荷与复合膜介电常数的物理模型, 为提高TENG摩擦层材料的性能提供了一条可靠有效的途径.

参考文献

- 1 Wang Z L. Triboelectric nanogenerator (TENG)—Sparkling an energy and sensor revolution. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2000137
- 2 Ren J, Sun X M, Chen P N, et al. Research progress of fiber-shaped electrochemical energy storage devices (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 3150–3159 [任婧, 孙雪梅, 陈培宁, 等. 纤维电化学储能器件的研究进展. 科学通报, 2020, 65: 3150–3159]
- 3 Yang W, Yang Y L. Hybridized electromagnetic-triboelectric nanogenerator (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 1268–1275 [杨亚, 杨婉璐. 复合型电磁-摩擦纳米发电机. 科学通报, 2016, 61: 1268–1275]
- 4 Wang Z L. On Maxwell's displacement current for energy and sensors: The origin of nanogenerators. *Mater Today*, 2017, 20: 74–82
- 5 Zhu L, Wang Q. Novel ferroelectric polymers for high energy density and low loss dielectrics. *Macromolecules*, 2012, 45: 2937–2954
- 6 Kim M P, Um D S, Shin Y E, et al. High-performance triboelectric devices via dielectric polarization: A review. *Nanoscale Res Lett*, 2021, 16: 35
- 7 Chen J, Guo H, He X, et al. Enhancing performance of triboelectric nanogenerator by filling high dielectric nanoparticles into sponge PDMS film. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 736–744
- 8 Lee K Y, Kim D, Lee J H, et al. Unidirectional high-power generation via stress-induced dipole alignment from ZnSnO₃ nanocubes/polymer hybrid piezoelectric nanogenerator. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 37–43
- 9 Liang S B, Yuan T, Qiu Y, et al. Barium titanate dielectric regulation improved output performance of paper-based triboelectric nanogenerator (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2022, 71: 077701 [梁帅博, 袁涛, 邱扬, 等. 钛酸钡介电调控提升纸基摩擦纳米发电机输出性能. 物理学报, 2022, 71: 077701]
- 10 Lim Y P, Koay J S C, Zhao J T, et al. Modulating ZnO growth structures for maximum power output of hybrid piezo/triboelectric nanogenerator. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2206750
- 11 Guo Y B, Chen Z X, Wang H Z, et al. Progress of inorganic filler based composite films for triboelectric nanogenerators (in Chinese). *J Inorg Mater*, 2021, 36: 920–928 [郭隐犇, 陈子曦, 王宏志, 等. 基于无机填料复合薄膜的摩擦纳米发电机研究进展. 无机材料学报, 2021, 36: 920–928]
- 12 Zhang L, Zhang T, Stroppa A, et al. Polar WO₃ nanosheets with enhanced lithium-ion storage properties. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 3282–3290
- 13 Yu X G, Wei Y, Chen Y, et al. P-doped WO₃ semiconductor with enhanced conduction band on highly efficient photoelectrocatalytic reduction of CO₂ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 825–832 [于晓刚, 魏艳, 陈云, 等. 磷掺杂提升三氧化钨导带用于高效二氧化碳还原. 科学通报, 2021, 66: 825–832]
- 14 Penza M, Tagliente M A, Mirengli L, et al. Tungsten trioxide (WO₃) sputtered thin films for a NO_x gas sensor. *Sens Actuat B-Chem*, 1998, 50: 9–18
- 15 Granqvist C G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2000, 60: 201–262
- 16 Tang C Q, Yu L H. The dielectric property and defects of La-doped BaTiO₃ ceramics (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 1996, 45: 1220–1224 [唐超群, 喻力华. La掺杂BaTiO₃陶瓷的介电性与缺陷. 物理学报, 1996, 45: 1220–1224]
- 17 Huang Y, Zhang Q, Zhao J, et al. Enhanced dielectric properties and energy storage performance of La³⁺ doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films. *J Alloy Compd*, 2021, 857: 158186
- 18 Gao S, Wang R, Ma C, et al. Wearable high-dielectric-constant polymers with core-shell liquid metal inclusions for biomechanical energy harvesting and a self-powered user interface. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 7109–7117
- 19 Dunbar T D, Warren W L, Tuttle B A, et al. Electron paramagnetic resonance investigations of lanthanide-doped barium titanate: Dopant site occupancy. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 908–917
- 20 Liu Y, Li J, Zhang L, et al. Influence of La-doping on the structure and properties of WO₃ thin films prepared via sol-gel method. *J Mater Sci*, 2018, 464: 202–208
- 21 Lai M, Du B, Guo H, et al. Enhancing the output charge density of TENG via building longitudinal paths of electrostatic charges in the contacting layers. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 2158–2165
- 22 Niu S, Wang S, Lin L, et al. Theoretical study of contact-mode triboelectric nanogenerators as an effective power source. *Energy Environ Sci*, 2013,

- 6: 3576–3583
- 23 Boyle W S, Kisliuk P. Departure from Paschen's law of breakdown in gases. [Phys Rev](#), 1955, 97: 255–259
- 24 Wang S, Xie Y, Niu S, et al. Maximum surface charge density for triboelectric nanogenerators achieved by ionized-air injection: Methodology and theoretical understanding. [Adv Mater](#), 2014, 26: 6720–6728
- 25 Liu D, Zhou L, Cui S, et al. Standardized measurement of dielectric materials' intrinsic triboelectric charge density through the suppression of air breakdown. [Nat Commun](#), 2022, 13: 6019
- 26 Zhang C, Zhou L, Cheng P, et al. Surface charge density of triboelectric nanogenerators: Theoretical boundary and optimization methodology. [Appl Mater Today](#), 2020, 18: 100496
- 27 Jayasundere N, Smith B V, Dunn J R. Piezoelectric constant for binary piezoelectric 0–3 connectivity composites and the effect of mixed connectivity. [J Appl Phys](#), 1994, 76: 2993–2998

Summary for “La调控WO₃介电常数对摩擦纳米发电机输出的影响”

Effects of La-modulated WO₃ dielectric constant on the output of a triboelectric nanogenerator

Yuanhang Xie[†], Yong Lou[†], Jun Deng, Jiancong Shen, Jie Chen, Xiaohong Yang^{*} & Buyong Wan^{*}

Chongqing Key Laboratory of Photo-Electric Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

[†] Equally contributed to this work

^{*} Corresponding authors, E-mail: xiaohongyang@cqnu.edu.cn; wanbuyong@cqnu.edu.cn

With the rapid development of the Internet of things (IoT), electronic technology is advancing towards miniaturization and integration. As a result, providing continuous power supply to microelectronic devices has become a research hot topic in this field. The triboelectric nanogenerator (TENG) is capable of converting collected environmental energy into electrical energy. As a novel micro power generation device, the TENG holds great potential for various applications. The friction layer is one of the key factors limiting the output performance of the TENG and the chemical bond structure existing in the polymer substrate of the friction layer restricts the improvement of the dielectric properties of the substrate by electronic polarization and atomic polarization. High dielectric nanoparticle fillers can promote interface polarization between the molecules of substrates and nanoparticles in the composite material, thereby enhancing the dielectric characteristic of the entire friction layer. Previous studies have shown that the output performance of the TENG can significantly decrease due to particle agglomeration and the generation of leakage currents when the concentration of nanoparticle fillers in the friction layer exceeds a critical threshold, and there is a rapid decline in the TENG output performance as the filling volume ratio further increases.

There is currently no report on controlling the dielectric constant of the nanoparticle filler by doping itself to further enhance the dielectric characteristic of the TENG friction layer, especially under limited filling volume ratio. In this study, we employed WO₃ nanoparticles as fillers for the TENG friction layer, and optimized the dielectric constant of WO₃ by doping La to achieve the modulation of the dielectric characteristic of the TENG friction layer. We focused on the relationship between the relative dielectric constant of WO₃ and the La doping ratio, the effect of La:WO₃ filler on the dielectric characteristic of the TENG friction layer and the output of TENG, and the physical model between the relative dielectric constant of the friction layer and the transfer charge of TENG was established.

The results indicate that the La-doping ions have no effect on the crystal structure and grain size of WO₃ nanoparticle, but it can effectively increase the relative dielectric constant of WO₃ from 5.61 to about 10, the relative dielectric constant of the PDMS composite friction layer prepared by La:WO₃ nanoparticles as fillers is increased from 3.32 to 4.0 and the output of the TENG is also increased by about 1 times. The physical model of the transfer charge of the TENG and the dielectric constant of the composite film proposed in this paper provides a reliable and effective way to improve the performance of the TENG friction layer.

La-doped WO₃, dielectric constant, nanoparticle filler, triboelectric nanogenerator

doi: [10.1360/TB-2023-0910](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0910)