可编织柔性纤维状光伏纳米发电机

冯思佳^{1,2}, 李连辉², 刘梦愿², 郭昀^{1*}, 张珽^{2,3*}

1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444;

2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123;

3. 材料科学姑苏实验室, 苏州 215123

* E-mail: guoyun@shu.edu.cn; tzhang2009@sinano.ac.cn

收稿日期: 2021-04-12; 接受日期: 2021-09-15; 网络版发表日期: 2021-10-28

国家重点研发计划(编号: 2020YFB2008501)、国家自然科学基金(批准号: 62071463)和青年科学基金(编号: 22109173, 61801473)资助项目

摘要 可穿戴设备在医疗健康、物联网和机器人等领域具有广泛需求, 其发展具有小型化、轻量化、柔性化的趋势, 然而便携式、持续稳定的能源供给方式是限制其应用的瓶颈问题. 基于光伏效应的新型环境能源捕获技术为解决可穿戴设备的持续能源供给问题提供了新的机遇. 相关研究表明, 碳纳米材料在对水能的转换与利用中展现了独特的优势. 本文以导电炭黑为光伏材料, 通过简易的浸涂法及材料表面浸润性调控, 制备了光伏效应和原电池反应产能机制协同作用的可编织柔性纤维状光伏纳米发电机. 其在纯水及多种盐溶液中均能实现持续稳定的产电, 突破了目前光伏发电对于水源中极低离子浓度要求的限制. 值得一提的是, 该光伏纳米发电机可以利用人体汗液直接发电, 有望作为柔性可穿戴设备稳定的能源供给方式, 解决柔性电子器件的持续能源供给问题.

关键词 光伏纳米发电机, 环境能源捕获, 柔性可穿戴电子, 汗液, 可编织

1 引言

近年来, 随着制备工艺和材料科学的进步, 可穿戴设备逐渐趋于小型化、轻量化、柔性化, 这些特性使其在医疗健康、物联网和机器人等领域具有广泛的应用前景^[1-4]. 然而目前可穿戴系统仍采用体积大、刚性电池供电, 从而限制了可穿戴设备的应用, 因此如何实现持续、稳定且满足可穿戴场景的能源供给是一个亟待解决的问题^[5].

水的蒸发作用具有普遍性和自发性, 基于蒸发驱动的水伏发电机能够产生持续稳定的电能并且具有环

境友好性, 是一种极具潜力的环境能源捕获技术^[6-8]. 2017年, 研究者们首次提出了蒸发驱动的水伏纳米发电机, 并初步探索了其产电机理, 即在水蒸发作用的驱动下, 水流通过具有丰富纳米孔道的功能化炭黑薄膜将环境热能转换为电能, 从而产生持续、稳定的电压^[9]. 然而, 蒸发驱动的水伏纳米发电机还存在以下问题. (1) 水溶液流过具有交叠双电层的纳米通道, 溶液中仅有与通道壁带反电荷的离子通过, 同种离子被排斥, 从而形成流动电势, 因此溶液的德拜长度对于性能的产出至关重要. 水伏纳米发电机只能在纯水或极低浓度的水溶液实现产电, 而实际环境中水溶液含

引用格式: 冯思佳, 李连辉, 刘梦愿, 等. 可编织柔性纤维状光伏纳米发电机. 中国科学: 技术科学, 2022, 52: 1659–1668

Feng S J, Li L H, Liu M Y, et al. A knittable and flexible fiber-based hydrovoltaic nanogenerator (in Chinese). Sci Sin Tech, 2022, 52: 1659–1668, doi: 10.1360/SST-2021-0156

有大量的盐离子, 从而限制了光伏纳米发电机的广泛应用^[10-14]. (2) 目前的光伏纳米发电机主要为二维结构, 衬底材料为硬质的石英^[9]、 Al_2O_3 ^[15]或者具有一定柔性的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜^[16], 但是对于可穿戴设备而言, 二维结构损伤容忍度低, 易发生机械损坏. (3) 便携性水源形式的缺乏限制了光伏发电器件的应用场景^[17].

从突破光伏纳米发电机对于水源中离子浓度的限制以及拓展其应用场景出发, 本文创新性地利用蒸发驱动的水伏效应和原电池反应两种产能机制, 设计并制备了纤维状光伏纳米发电机, 实现了以不同浓度的盐离子溶液以及人体汗液为水源, 进行持续稳定产能. 该纤维状光伏纳米发电机具有柔性、可编织的特点, 能够为柔性可穿戴设备提供便携、可靠的能源供给方式.

2 实验

2.1 实验材料及仪器

聚乙烯纤维(polyethylene fiber, Fiber, 广州顺元织带有限公司); 导电炭黑(carbon black, CB, 颗粒直径30~45 nm, 南京先丰纳米有限公司); 无水乙醇(国药集团药业股份有限公司); 聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA, $M_w \sim 31000$, 上海阿拉丁试剂有限公司).

超声波细胞粉碎机(BILON92-II, 上海比朗仪器有限公司); 紫外表面照射装置(BZD250-S, 上海国达特

殊光源有限公司).

2.2 制备及表征方法

将2 g CB超声分散(400 W, 1.5 h)于500 mL的无水乙醇中, 得到CB/无水乙醇悬浮液. 将2 g PVA加入98 mL去离子水中, 80°C溶解12 h, 得到2 wt% PVA水溶液.

纤维状光伏纳米发电机的制备流程如图1所示, 将长度12 cm, 直径2 mm的Fiber依次用无水乙醇和去离子水分别超声清洗5 min后烘干(80°C, 15 min). 随后将该纤维浸涂CB/无水乙醇悬浮液, 并烘干(80°C, 15 min). 通过控制浸涂-烘干次数来实现纤维CB负载量的调控, 直至电阻约为15 k Ω , 得到由导电炭黑包裹的CB@Fiber. 将负载炭黑的CB@Fiber上端用掩膜板遮罩后, 进行紫外臭氧处理(正反面各10 min), 得到具有疏水和亲水(hydrophilic)区域的H-CB@Fiber. 最后将亲水部分浸涂PVA溶液, 并烘干(80°C, 15 min), 得到PVA@H-CB@Fiber.

通过场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, Hatachi Regulus 8230, Japan)和能量色散谱(energy disperse spectroscopy, EDS, Oxford Ultim Extreme, Japan), 对PVA@H-CB@Fiber进行表面形貌及元素分布分析; 通过示波器(DPO 5034B, USA)和吉时利2602(Keithley 2602, USA), 分别采集PVA@H-CB@Fiber的开路电压、输出电压和短路电流.

图1 (网络版彩图)纤维状光伏纳米发电机的制备流程图

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the fabrication process of fiber-based hydrovoltaic nanogenerator.

3 结果和讨论

3.1 纤维表面形貌表征

如图2(a)~(c)所示, PVA@H-CB@Fiber为整体加捻结构, 充分浸涂炭黑后, 炭黑颗粒可以均匀地负载在纤维之上, 并构成丰富的炭黑纳米孔道, 纤维整体具有多级微纳结构. 如图2(d)和(e)所示, 通过紫外臭氧处理后, 炭黑纳米颗粒表面会引入大量的氧元素, 这些氧元素以含氧官能团的形式存在, 包括羧基、羟基等^[18]. 这解释了纤维在紫外光照处理部分具有亲水性的原因, 从而水可以在蒸发和毛细作用下, 持续地流过多级微纳孔道, 其中微米孔道有助于水的传输, 而功能化炭黑纳米孔道是固液界面处形成交叠双电层的必要条件.

3.2 纤维状水伏纳米发电机的产电机理

PVA@H-CB@Fiber的产电机理为水伏效应和原电池反应产能机制的结合(图3). 当纤维下端置于水溶液中, 在蒸发及毛细作用的双重驱动下, 水沿着亲水性炭黑构成的纳米孔道向上端渗透, 直至亲水性区域与非亲水性区域的交界处. 当功能化纳米通道接触水溶液时, 在通道壁与水的固液界面会形成交叠的双电层, 使通道具有选择性. 由于通道壁带负电荷, 因此纳米孔

道中大部分为阳离子, 随着水的流动, 阳离子会在上端累积, 从而形成流动电势^[15,17~19], 以此将环境热能转化为电能.

在溶液底部, 铁电极会产生氧化反应:

水和氧气发生还原反应:

在这个过程中, 盐溶液起到传递电荷, 形成回路的作用, 通过整体发生氧化还原反应, 实现将化学能转化为电能. 因此, PVA@H-CB@Fiber产能的本质是化学能和环境热能的协同利用.

3.3 纤维状发电机的组成及尺寸对产电影响

我们探究了炭黑颗粒以及含氧官能团对PVA@H-CB@Fiber产电性能的影响. 如图4(a)所示, Fiber和CB@Fiber在海水(江苏南通, 近海海水)中均不产电, 而PVA@H-CB@Fiber产电的电压为0.93 V. 这是因为Fiber本身不导电, 且没有纳米通道, 无法形成导电回路. 对于CB@Fiber而言, 由于CB的存在可以实现一个完整的导电回路, 但是纤维为超疏水的, 无法与水溶液接触, 因此无法形成流动电势且原电池反应也难以进

图2 (网络版彩图)纤维状水伏纳米发电机的表面形貌及元素分布分析. (a), (b) SEM照片; (c) (b)中黄色方框部分的高分辨率SEM照片; (d) C元素分布; (e) O元素分布

Figure 2 (Color online) Morphology and element distribution of the fiber-based hydrovoltaic nanogenerator. (a), (b) Scanning electron microscope (SEM) images of the PVA@H-CB@Fiber; (c) high resolution SEM image of the area inside the yellow box in (b); (d) elements mapping images of C by EDS; (e) elements mapping images of O by EDS.

图3 (网络版彩图)纤维状光伏纳米发电机的产电机理

Figure 3 (Color online) Working principle of the fiber-based hydrovoltaic nanogenerator.

行。而通过紫外臭氧处理后, CB颗粒表面具有丰富的含氧官能团, 从而具有良好的亲水性, 因此可以看到PVA@H-CB@Fiber在其一端放入海水后, 约6 s时间内可以产生~0.93 V的电压。

我们进一步探究了纤维直径对其在海水中的产电性能影响, 如图4(b)所示。随着纤维直径从1.5 mm增加到2.5 mm时, 器件的开路电压几乎不变, 短路电流由32 μ A增大至160 μ A。这可以解释为, 当直径增加时, 器件可以等效为多个小直径的器件并联, 并联后其电压不变, 电流增大^[18]。

3.4 两种产电机制对器件性能的贡献

PVA@H-CB@Fiber产能的本质是蒸发驱动的水

伏效应和原电池反应两种产能机制协同作用。为了探究两种机制对器件性能的贡献, 我们采用导电碳纤维薄膜(惰性电极)和Fe电极分别在去离子水和0.0005, 0.005, 0.05, 0.5, 2 mol/L浓度的NaCl溶液中对器件进行了性能测试。如图5(a)所示, 电极为惰性电极, 当浓度从0 mol/L增加至2 mol/L时, 对应器件的开路电压从0.2 V减低至0.007 V, 短路电流从390 nA增加到690 nA而后降低至495 nA。如图5(b)所示, 电极为Fe电极时, 随着NaCl溶液浓度的增加, 器件的开路电压从0.53 V变为0.95 V, 短路电流从3 μ A增加到80 μ A。

上述结果可以解释如下: 当采用惰性电极时, 对器件产能贡献的仅为蒸发驱动的水伏效应。基于蒸发驱动的水伏产电的前提是在纳米通道内能够形成交叠的双电层, 因此溶液的德拜长度对于器件性能至关重要^[15,17~19]。德拜长度 λ_D 与离子的浓度 n 相关, 其公式为

$$\lambda_D = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_s k T / (2 n q^2)}, \quad (3)$$

式中, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_s 为溶液的介电常数, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, n 为溶液的浓度, q 为绝对离子电荷^[20]。随着离子浓度 n 的增加, 溶液的德拜长度 λ_D 会相应减小, 导致双电层交叠部分减少, 纳米通道内除了有与通道壁带相反电荷的离子, 还会有同种电荷的离子, 并且斯特恩层的导电性增加造成了功率损耗, 从而削弱了流动电势^[18,21,22]。流动电势的计算公式为

$$V_{\max} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s P \zeta}{\sigma \eta}, \quad (4)$$

图4 (网络版彩图)纤维状光伏纳米发电机的组成及尺寸对产电的影响。(a) Fiber, CB@Fiber和PVA@H-CB@Fiber在海水中的开路电压; (b) 不同直径的水伏纳米发电机在海水中的开路电压和短路电流, 环境温度~25°C, 相对湿度(RH)~50%

Figure 4 (Color online) The influence of composition and size of fiber-based hydrovoltaic nanogenerator on power generation. (a) Open circuit voltage (V_{oc}) of Fiber, CB@Fiber, and PVA@H-CB@Fiber in sea water; (b) V_{oc} and short circuit current (I_{sc}) of hydrovoltaic nanogenerators with different diameters in sea water at an ambient temperature of ~25°C and relative humidity (RH) of ~50%.

图5 (网络版彩图)两种机制对器件性能的贡献。(a) 电极为惰性电极时, 水伏纳米发电机在不同浓度的NaCl溶液中的开路电压和短路电流; (b) 电极为Fe电极时, 水伏纳米发电机在不同浓度的NaCl溶液中的开路电压和短路电流; (c) 电极为Fe电极时, 水伏纳米发电机在不同溶液中的开路电压, 环境温度 $\sim 23^{\circ}\text{C}$, $\sim 45\%$ RH

Figure 5 (Color online) The contribution of two mechanisms to device performance. (a) V_{oc} and I_{sc} of the hydrovoltaic nanogenerator in different concentrations of NaCl solution with inert electrodes; (b) V_{oc} and I_{sc} of the hydrovoltaic nanogenerator in different concentrations of NaCl solution with Fe electrodes; (c) V_{oc} of the hydrovoltaic nanogenerator in different solutions with Fe electrode at an ambient temperature of $\sim 23^{\circ}\text{C}$ and $\sim 45\%$ RH.

式中, σ , η , ζ 分别为溶液的导电性、黏度以及Zeta电位; P_1 为压力; 因此随着溶液浓度增加, 其导电性的增强, 流动电势会降低^[19]。另一方面, 随着导电性的增加, 器件的整体内阻会减小, 电势降低使电流减小, 而内阻减小使电流增大。在上述两种效应相互作用下, 在浓度较低环境下, 内阻减小对电流增大的增益效果大于电势降低, 因此器件的电流增大。而当浓度较高时, 电势降低的影响更大, 故电流减小。

当器件电极为Fe电极时, PVA@H-CB@Fiber是基于水伏效应和原电池产能的协同作用。随着离子浓度增加, 电极活性增大, 且溶液中离子的传质速度加快, 导致原电池反应对电压和电流的贡献增大^[23]。离子浓度增大导致原电池反应产生的电势得到了增强, 可以弥补减弱的水伏效应诱导的流动电势。并且在此条件下, 电流由原电池反应的贡献占主导, 故随着浓度的

增加, 器件电流整体呈现增加的趋势。因此, 在极低离子浓度溶液环境下, 蒸发驱动的水伏效应和原电池反应共同作用, 在高浓度时, 起主导作用的是原电池反应, 从而实现了在多种浓度的溶液中均能够进行持续稳定的电能输出。

为了探究溶液中离子类型对器件产电性能的影响, 我们测试了器件在浓度为2 mol/L的NaCl, $MgSO_4$, $MgCl_2$ 溶液, 以及无水乙醇、去离子水和海水中的开路电压。由图6(c)可知, 在无水乙醇中, 器件的开路电压仅为0.03 V; 在去离子水中开路电压为0.53 V; 在海水, NaCl, $MgSO_4$, $MgCl_2$ 溶液中, 器件的开路电压为0.93~1.05 V。上述实验结果表明, PVA@H-CB@Fiber在纯水及不同的盐溶液中均能实现能量输出, 突破了传统水伏纳米发电机只能在纯水或极低浓度溶液中才能产电的局限性, 在多种浓度梯度的盐溶液中均能持

图6 (网络版彩图)蒸发作用对开路电压的影响. (a) 烧杯敞开时, 水伏纳米发电机在去离子水中的长时间开路电压变化; (b) 烧杯密封时, 水伏纳米发电机在去离子水中的长时间开路电压变化, 环境温度 $\sim 20^{\circ}\text{C}$, $\sim 50\%$ RH

Figure 6 (Color online) The influence of evaporation on V_{oc} . (a) V_{oc} response versus time curve of hydrovoltaic nanogenerator in deionized water when the beaker is open; (b) V_{oc} response versus time curve of hydrovoltaic nanogenerator in deionized water when the beaker is sealed at an ambient temperature $\sim 20^{\circ}\text{C}$ and $\sim 50\%$ RH.

续稳定地产电.

3.5 蒸发作用对产电性能的影响

为了探究蒸发作用对PVA@H-CB@Fiber产电性能的影响, 我们将纤维状水伏纳米发电机置于底部装有去离子水的250 mL烧杯中进行测试. 如图6(a)所示, 在烧杯敞开时, 由于蒸发驱动的水伏产电和原电池反应的共同作用, 器件能够在80 ks的长时间内先呈现缓慢增大的趋势, 后保持稳定. 如图6(b)所示, 在烧杯敞开时, 电压为0.57 V, 将烧杯用聚乙烯膜密封后, 随着烧杯中的湿度逐渐增大蒸发作用减慢, 流动电势随之减小, 器件开路电压减小.

3.6 有效输出功率

如图7插图所示, 将PVA@H-CB@Fiber水伏发电机与不同阻值的电阻串联, 通过测量负载电阻上的电压, 得到不同负载电阻状态下的有效输出功率. 从图7可知, 在负载为10 k Ω 时, 其最大输出功率约为8.18 μW . 由于

$$P = I^2 R = \frac{U^2 R}{(R+r)^2}, \quad (5)$$

式中, P 为输出功率, R 为外加负载, r 为电源内阻, U 为电源电压. 用输出功率 P 对外阻 R 求导, 可以得到

$$\frac{dP}{dR} = \frac{U^2(r-R)}{(R+r)^3}. \quad (6)$$

当 $R=r$, 即外加负载等于电源内阻时, $dP/dR=0$ 即输出功率取到最大值, 因此当溶液为海水时, 器件的内阻约为10 k Ω .

3.7 纤维状水伏纳米发电机的稳定性

纤维状水伏纳米发电机需要在水溶液中进行持续产电, 器件的稳定性至关重要, 因此我们对其机械稳定性和性能稳定性进行了探究. 我们通过简单的浸涂法将CB负载到纤维上, 后续通过浸涂PVA使器件整体具有良好的机械稳定性. 如图8(a)所示, 将H-CB@Fiber和

图7 (网络版彩图)器件在海水中的输出功率. 插图为负载电路图. 环境温度 $\sim 23^{\circ}\text{C}$, $\sim 45\%$ RH

Figure 7 (Color online) The output power of the nanogenerator in sea water as a function of external load resistance. Inset shows the circuit diagram of the output performance test system. The temperature and RH were kept around 23°C and 45% during the measurements.

图 8 (网络版彩图)纤维状水伏纳米发电机稳定性探究。(a) 纤维底部放入水中的光学照片, 左侧为H-CB@Fiber, 右侧为PVA@H-CB@Fiber; (b) 水伏纳米发电机在0.5 mol/L NaCl溶液中的长时间短路电流变化曲线; (c) 水伏纳米发电机在0.5 mol/L NaCl溶液中重复测试一周的开路电压

Figure 8 (Color online) Test on the stability of fiber-based hydrovoltaic nanogenerator. (a) Photographs of the bottom of the H-CB@Fiber (left) and PVA@H-CB@Fiber (right) in water; (b) long-term I_{sc} change of hydrovoltaic nanogenerator in 0.5 mol/L NaCl solution; (c) the V_{oc} change of the hydrovoltaic nanogenerator during repeated test in 0.5 mol/L NaCl solution for one week.

PVA@H-CB@Fiber的底部分别插入水中, 可以看到未浸涂PVA的器件, 其CB会出现明显的脱落, 并漂浮在水面上。作为对比, 浸涂了PVA的PVA@H-CB@Fiber器件其CB并没有出现明显的脱落, 表明浸涂PVA后, 器件具有良好的机械稳定性。对于器件的性能稳定性而言, 我们探究了其长时间工作和重复使用时其性能的稳定性的。器件在0.5 mol/L的NaCl溶液中的短路电流的变化曲线如图8(b)所示, 由于底部Fe电极会发生氧化反应: $2Fe - 4e^- = 2Fe^{2+}$, Fe电极失去电子变成 Fe^{2+} , 溶液中的离子浓度逐渐上升, 电流会随之缓慢增大, 器件展示了长时间高效产电性能。此外, 我们将同一个器件在0.5 mol/L的NaCl溶液中进行重复使用的稳定性测试。其具体方法为: 器件工作1 h后, 自然干燥, 第二天再进行测试, 如此重复一周。如图8(c)所示, 在一周的重复测试中, 器件的开路电压没有发生明显的变化, 进一步表明器件重复使用时, 具有良好的性能

稳定性。

3.8 纤维状水伏纳米发电机的可编织特性

一维纤维具有柔性可编织的特点, 为了探究本工作中PVA@H-CB@Fiber的可编织性, 我们将其编织成典型的柔性中国结。当海水为水源时, 该“中国结”型水伏纳米发电机能够产生持续稳定的开路电压(0.84 V), 印证了PVA@H-CB@Fiber具有良好的可编织性, 如图9(a)和(b)。图9(c)是一根长为15 m的PVA@H-CB@Fiber水伏纳米发电机卷绕而成的线圈, 这表明浸涂法制备的PVA@H-CB@Fiber具备批量制备的潜力。

3.9 纤维状水伏纳米发电机在汗液产能中的应用

汗液是由于外界气温升高, 或体内产热增加所致汗腺分泌的液体, 在人体多个部位均可产生, 可作为PVA@H-CB@Fiber的优良水源。我们配制了人工汗液,

其主要成分为45 mmol/L NaCl, 25 mmol/L $C_2H_5O_3$, 5 mmol/L KCl, 8 mmol/L CH_4N_2O ^[24]. 图10(a)表明, 纤维状水伏纳米发电机在人工汗液中, 可持续稳定产生

0.89 V的开路电压. 进一步, 我们将PVA@H-CB@Fiber纤维集成到衣服上, 并实时监测运动过程中汗液引起的器件开路电压变化. 纤维集成在衣服上时, 我们引

图9 (网络版彩图)纤维状水伏纳米发电机的可编织特性. (a) 编织成“中国结”的水伏纳米发电机在海水中的开路电压; (b) “中国结”水伏纳米发电机产电光学照片; (c) 15 m长的水伏纳米发电纤维

Figure 9 (Color online) The knittability of fiber-based hydrovoltaic nanogenerator. (a) V_{oc} of the “Chinese knot” hydrovoltaic nanogenerator in sea water; (b) photograph of the “Chinese knot” hydrovoltaic nanogenerator; (c) photograph of showing a 15-m hydrovoltaic nano generating fibers.

图10 (网络版彩图)利用人体汗液产电. (a) 在人工汗液中的开路电压; (b) 对运动中人体汗液的响应; (c) 可穿戴光学照片; (d) 纤维集成于衣服上的放大图; (e) 纤维集成于衣服上的示意图

Figure 10 (Color online) Power generation using human sweat. (a) V_{oc} of fiber-based hydrovoltaic nanogenerator in artificial sweat; (b) the voltage response to human sweat during exercise; (c) photograph of wearable fiber-based hydrovoltaic nanogenerator; (d) enlarged view of fiber integrated into clothing; (e) schematic diagram of fibers integrated into clothing.

入了PET薄膜置于纤维和衣服的中间, 作为隔汗层, 防止整个器件都处于汗液中, 并且电极除了与纤维接触部分外, 其余部分用环氧树脂进行封装, 以防止电极集成在衣服上时, 汗液对其的影响(图10(c)~(e)). 在底部用无尘纸作为导汗层, 将汗液快速传输到纤维的底部, 汗液会从底部沿着亲水区域向上传输, 从而进行产电. 如图10(b)所示, 随着运动时间的增加, 人体汗液分泌量逐渐增加, 器件的开路电压逐渐增大至 0.86 V. 随着运动的停止, 汗液分泌速度减慢直至停止, 其开路电压逐渐降低直至为零. 上述实验结果表明, 汗液可以作为水源用于PVA@H-CB@Fiber水伏发电机产电, 并可作为能源供给方式为可穿戴设备实时供能.

4 结论

本文通过浸涂法和材料表面性能调控制备了纤维状水伏纳米发电机, 该器件协同利用了蒸发驱动的水伏效应和原电池反应两种产能机制, 突破了水伏纳米发电机对于水源中极低离子浓度要求的限制, 在多种电解质溶液中均能实现持续稳定的产电性能. 得益于水伏纳米发电机的一维几何优势, PVA@H-CB@Fiber水伏发电机可以被图案化编织, 且易于和织物进行结合. 此外, PVA@H-CB@Fiber纤维状水伏纳米发电机能够以汗液为水源进行稳定产能, 可以作为可穿戴设备的能源供给平台, 有望实现对运动状态的实时监测, 在可穿戴领域具有广阔的应用前景.

致谢 本实验在中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所杨显青、郝明明、王书琪、吴越等人的通力协助下得以顺利实施, 在此一并致谢.

参考文献

- Gong S, Schwalb W, Wang Y, et al. A wearable and highly sensitive pressure sensor with ultrathin gold nanowires. *Nat Commun*, 2014, 5: 3132
- Wang X, Liu Z, Zhang T. Flexible sensing electronics for wearable/attachable health monitoring. *Small*, 2017, 13: 1602790
- Qian X, Su M, Li F, et al. Research progress in flexible wearable electronic sensors (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2016, 74: 565–575 [钱鑫, 苏萌, 李风煜, 等. 柔性可穿戴电子传感器研究进展. 化学学报, 2016, 74: 565–575]
- Zhao M S, Yu H B, Sun L N, et al. Flexible wearable sensor based on graphene/PEDOT:PSS composite material (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 851–860 [赵木森, 于海波, 孙丽娜, 等. 基于石墨烯/PEDOT:PSS复合材料制备的可穿戴柔性传感器. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 851–860]
- Ling Y, An T, Yap L W, et al. Disruptive, soft, wearable sensors. *Adv Mater*, 2020, 32: 1904664
- Zhang Z, Li X, Yin J, et al. Emerging hydrovoltaic technology. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 1109–1119
- Yin J, Zhou J, Fang S, et al. Hydrovoltaic energy on the way. *Joule*, 2020, 4: 1852–1855
- Tan J, Tang Q, He B. Watervoltaic materials and energy conversion device based on carbon nanomaterials (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 2818–2832 [谭进, 唐群委, 贺本林. 基于纳米碳的水伏材料及其能量转换器件. 科学通报, 2018, 63: 2818–2832]
- Xue G, Xu Y, Ding T, et al. Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 317–321
- Zhang L, Chen X. Nanofluidics for giant power harvesting. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 7640–7641
- Zhou J, He Z. Sensing applications of hydrovoltaic effect in low-dimensional carbon materials (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 2833–2845 [周建新, 何哲. 低维碳材料水伏效应的传感应用. 科学通报, 2018, 63: 2833–2845]
- Xu Y, Chen P, Zhang J, et al. A one-dimensional fluidic nanogenerator with a high power conversion efficiency. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12940–12945
- Zhang R, Wang S, Yeh M H, et al. A streaming potential/current-based microfluidic direct current generator for self-powered nanosystems. *Adv Mater*, 2015, 27: 6482–6487
- He H, Zhao T, Guan H, et al. A water-evaporation-induced self-charging hybrid power unit for application in the internet of things. *Sci Bull*, 2019, 64: 1409–1417
- Ding T, Liu K, Li J, et al. All-printed porous carbon film for electricity generation from evaporation-driven water flow. *Adv Funct Mater*, 2017,

- 27: 1700551
- 16 Shao C, Ji B, Xu T, et al. Large-scale production of flexible, high-voltage hydroelectric films based on solid oxides. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 30927–30935
- 17 Ma Q, He Q, Yin P, et al. Rational design of MOF-based hybrid nanomaterials for directly harvesting electric energy from water evaporation. *Adv Mater*, 2020, 32: 2003720
- 18 Sun J, Li P, Qu J, et al. Electricity generation from a Ni-Al layered double hydroxide-based flexible generator driven by natural water evaporation. *Nano Energy*, 2019, 57: 269–278
- 19 Li L, Hao M, Yang X, et al. Sustainable and flexible hydrovoltaic power generator for wearable sensing electronics. *Nano Energy*, 2020, 72: 104663
- 20 Kortschot R J, Philipse A P, Ern B H. Debye length dependence of the anomalous dynamics of ionic double layers in a parallel plate capacitor. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 11584–11592
- 21 van der Heyden F H J, Bonthuis D J, Stein D, et al. Electrokinetic energy conversion efficiency in nanofluidic channels. *Nano Lett*, 2006, 6: 2232–2237
- 22 van der Heyden F H J, Bonthuis D J, Stein D, et al. Power generation by pressure-driven transport of ions in nanofluidic channels. *Nano Lett*, 2007, 7: 1022–1025
- 23 Li L, Gao S, Hao M, et al. A novel, flexible dual-mode power generator adapted for wide dynamic range of the aqueous salinity. *Nano Energy*, 2021, 85: 105970
- 24 Baker L B, Wolfe A S. Physiological mechanisms determining eccrine sweat composition. *Eur J Appl Physiol*, 2020, 120: 719–752

A knittable and flexible fiber-based hydrovoltaic nanogenerator

FENG SiJia^{1,2}, LI LianHui², LIU MengYuan², GUO Yun¹ & ZHANG Ting^{2,3}

¹ College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

² Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China;

³ Gusu Laboratory of Materials, Suzhou 215123, China

Wearable devices are in high demand in the field of health care, the internet of things, and robotics, and their advancements have resulted in miniaturization, lightweight, and flexibility. However, the lack of portable, sustainable, and stable energy supply has become a key bottleneck limiting its application. The environment energy capture technology based on the hydrovoltaic effect provides a new opportunity to solve this problem for wearable devices. Relevant existing studies have shown that carbon nanomaterials have unique advantages in the conversion and utilization of water energy. In this study, we selected carbon black as a hydrovoltaic material and constructed a knittable and flexible fiber-based nanogenerator via facile dip-coating to control the wettability of the material surface. The nanogenerator exhibits synergistic effects of hydrovoltaic effect and galvanic cell reaction mechanism, which can achieve continuous and stable power generation in pure water and a variety of salt solutions. Notably, the fabricated nanogenerator could generate power in salt solutions with a concentration up to 2 mol/L, breaking the limitation of traditional hydrovoltaic generators, which typically operate in extremely low ion concentration solutions. In addition, the hydrovoltaic nanogenerator can generate electricity directly from human sweat and is expected to serve as a stable energy supply for self-powered flexible electronic devices.

hydrovoltaic nanogenerator, environmental energy capture, flexible and wearable electronics, sweat, knittability

doi: [10.1360/SST-2021-0156](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0156)