水蒸发诱导发电器件的研究进展

牛纪远^{1,2}, 李雪梅^{1,2*}

1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016;

2. 南京航空航天大学纳米科学研究所, 机械结构力学及控制国家重点实验室, 纳智能材料器件教育部重点实验室, 南京 210016

* 联系人, E-mail: xml@nuaa.edu.cn

2020-05-26 收稿, 2020-08-12 修回, 2020-10-09 接受, 2020-10-20 网络版发表

国家自然科学基金(51702159)、江苏省自然科学基金(BK20170791)和中国博士后基金(2017M610328, 2018T110494)资助

摘要 随着环境污染以及能源紧缺的日益加剧, 新型绿色能源技术的开发成为了全人类的迫切需求. 水蒸发诱导发电是最近发现的从环境热能驱动的水蒸发过程中捕获能量的新方式, 由于其吸热、可持续及具有巨大潜力, 近年来得到了广泛关注和快速发展. 本文从材料种类、器件构型、发电性能、器件应用以及发电机制五方面系统总结了水蒸发诱导发电器件的研究进展, 并分析了水蒸发诱导发电器件目前在完善物理机制及提升器件性能方面存在的挑战, 展望了其未来可能的发展方向.

关键词 水蒸发, 绿色能源, 发电功率, 光伏效应, 多孔材料

现代人类社会对能源的需求不断增长, 需要新的能源生产技术. 环境中存在大量未开发的能源, 因此从清洁和可再生资源中收集电能被认为是解决日益严重的能源危机的有希望的解决方案. 各种环境能量转换技术, 例如太阳能电池^[1]、热电电池^[2]、压电纳米发电机^[3-5]、摩擦纳米发电机^[6]、驻极体纳米发电机^[7], 甚至是湿气驱动的发电机^[8,9]已被开发来产生电力. 但是, 这些设备需要外部刺激, 例如阳光、热梯度或压力或湿度梯度, 在转换过程中始终伴随着电能、热能和机械能的损失. 理想情况下, 高效的能量转换方法是由自然过程驱动的, 例如自然环境中的水蒸发.

21世纪以来, 基于热电理论^[10]、流动势^[11]、赝电容放电^[12]、声子耦合^[13]、动态双电层^[14,15]、非对称浸润分子掺杂^[16]等机理, 人们发现了一系列新型的发电方式^[17], 拓展了可利用的水能形式. 然而, 这些新型能量转换效应中的大多数仅能提供毫伏级的电压输出, 限制了其实际应用. 虽然静电感应、化学渗透、动态双电层等效效应输出电压已经实现了伏级甚至百伏级的

突破^[18,19], 但是它们的输出是脉冲或者间歇式的, 不能持续、稳定地供给电能. 在实际应用中, 持续的能量供应对于消耗能量的设备很重要. 直到2017年, 周军和郭万林团队^[20]在水蒸发驱动的发电机领域取得了重大进展, 他们通过廉价的炭黑材料, 利用水的自然蒸发, 在常温下产生了约1 V、持续100多小时的电压, 并称其为“水蒸发诱导发电效应”. 随后, 一大批基于水蒸发诱导的发电器件涌现了出来, 器件材料不再局限于最初使用的炭黑, 已扩展到具有多孔结构的金属氧化物和复合材料; 发电功率更是由起初的不足0.1 μW 提升到了几 μW . 这些基于水蒸发诱导的发电器件将蒸发过程从环境吸收的热能转化为电能, 具有结构简单、成本低廉、易于放大、电压输出大等特点, 是一种绿色无污染的新技术. 该发电过程全程自发驱动, 无需外部能量输入, 更是突出了其利用环境中的水作为能源的巨大优势, 具有用作能量收集设备和自供电传感器的潜力. 本文总结了近几年水蒸发诱导发电器件的研究近况, 对其材料、器件构型、发电性能等方面进行了系

引用格式: 牛纪远, 李雪梅. 水蒸发诱导发电器件的研究进展. 科学通报, 2021, 66: 515–525

Niu J Y, Li X M. Research progress of power generation device driven by water evaporation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 515–525, doi: 10.1360/TB-2020-0634

统概述, 并对以后的发展方向进行了预测。

1 材料

水蒸发诱导发电效应自发现以来, 材料体系已从无定型炭黑拓展到氧化石墨烯(GO)、氢氧化物、金属氧化物等其他多孔材料或复合材料。最早是2017年华中科技大学周军研究组^[20]在炭黑纳米薄膜中发现了该效应, 他们直接用酒精灯在石英片烧出炭黑, 经过退火和等离子体处理后测得了开路电压和短路电流分别约1 V, 100 nA的水蒸发诱导发电效应。紧接着, 他们利用燃烧甲苯在铁板上聚集炭黑, 将炭黑从铁板刮下来后与乙基纤维素以及松油醇按一定比例混合, 制成了碳黑浆料^[21]。该浆料可以在石英片上涂覆形成任意尺寸的多孔碳纳米薄膜。上述技术为这类器件的大规模制备和集成提供了技术途径。随后, 他们在炭黑浆料中掺入了玻璃纤维, 将其涂覆在陶瓷片上退火后可以轻易剥离下来, 从而达到一种柔性自支撑的目的(图1(a))^[22]。中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所张挺研究组^[23]将功能化导电炭黑(FCB)、聚乙烯醇(PVA)、三维海绵(3DS)和超吸收性水凝胶组装在一起, 开发了一种脱离了体水限制的柔性水力发电器。在PVA@FCB@3DS膜表面的毛细作用和水蒸发的驱动下, 当超吸收性水凝胶中的水渗入并自发地流过功能化PVA@FCB纳米颗粒之间的纳米通道时, 就会产生可持续的电力(图2(c))。中国空间技术研究院钱学森空间技术实验室姚伟研究组^[32]通过冷冻干燥方法制备出GO泡沫, 随后将其进行退火处理和紫外线+臭氧氧化后, 得到部分还原的GO泡沫。基于该材料的发电器件测得了 $1.74 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的发电功率密度。由于部分还原GO纳米片的扭曲而形成微纳米级的孔增加了海绵的比表面积, 在保证开路电压不变的情况下, 减少了器件的重量。清华大学曲良体研究组^[23]用多孔GO和聚丙烯酸钠组成的复合材料做成器件, 该器件在超过120 h的时间内测得了约0.6 V的开路电压(图1(b))。他们还首次构建了以打印纸作为湿电材料的夹纸式湿式发电机, 测得0.25 V的开路电压和15 nA的短路电流^[33]。

除了碳基材料, 大连理工大学边继明研究组^[34]和东莞理工学院高峰研究组^[25]将Ni-Al层状氢氧化物涂到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上做成的柔性器件, 测得了0.7 V的开路电压。与碳基材料相比, 该材料不需要退火和等离子体处理, 简化了制备工艺。印度理工学院Chakraborty研究组^[24]直接利用纤维布剪裁成植物的形

图1 (网络版彩色)不同的材料用来构筑水蒸发诱导发电器件。(a) 炭黑材料经化学修饰后用作发电^[22]。Copyright © 2019 Elsevier。(b) 利用氧化石墨烯发电^[23]。Copyright © 2019 Royal Society of Chemistry。(c) 利用纤维布发电^[24]。Copyright © 2019 American Chemical Society。(d) 利用涂有炭黑的不对称棉织物发电^[25]。Copyright © 2020 Elsevier。(e) 利用氧化铝发电^[26]。Copyright © 2019 American Chemical Society。(f) 利用氧化锌发电^[27]。Copyright © 2019 American Chemical Society。(g) 利用木头发电^[28]。Copyright © 2020 American Chemical Society

Figure 1 (Color online) Various materials used for water-evaporation generators. (a) Carbon black with chemical modification^[22]. Copyright © 2019 Wiley. (b) Graphene oxide^[23]. Copyright © 2019 Royal Society of Chemistry. (c) Fiber cloth^[24]. Copyright © 2019 American Chemical Society. (d) Asymmetric cotton fabric with left side coated carbon black^[25]. Copyright © 2020 Elsevier. (e) Alumina^[26]. Copyright © 2019 American Chemical Society. (f) Zinc oxide^[27]. Copyright © 2019 American Chemical Society. (g) Wood^[28]. Copyright © 2020 American Chemical Society

状模拟植物蒸腾作用(插入水中)测得了0.7 V的电压(图1(c))。韩国科学技术高等研究院Kim研究组^[29]将炭黑涂在不对称湿棉织物上(图1(d)), 测得了0.53 V的开路电压和3.91 μA 的短路电流。曲良体研究组^[26]将氧化铝纳米颗粒乙醇分散液中涂覆在PET上, 测得2.5 V的开路电压(图1(e))。不仅如此, 他们还用碳纳米球和二氧化

图2 (网络版彩色)器件构型发展示意图。(a) 器件水平放置, 通过滴水发电^[29]。Copyright © 2019 American Chemical Society. (b) 器件悬挂放置, 通过底部氯化钙吸收环境的水分来蒸发发电^[30]。Copyright © 2020 Royal Society of Chemistry. (c) 器件由水凝胶提供的水来蒸发发电^[31]。Copyright © 2020 Elsevier

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of device configuration development. (a) The device is placed horizontally and generates electricity through dripping water^[29]. Copyright © 2019 American Chemical Society. (b) The device is placed in suspension and absorbs environmental moisture through calcium chloride^[30]. Copyright © 2020 Royal Society of Chemistry. (c) The device is supplied with water by the hydrogel^[31]. Copyright © 2020 Elsevier

钛(TiO_2)纳米线设计的一种独特的类似嘉宝果树的纳米结构测得了1.6 V的开路电压和250 nA的短路电流^[35]。类似地, 首尔国立大学Kim研究组^[27]利用溶剂热生长的多孔氧化锌(ZnO)膜制备的发电机测得0.4 V的开路电压(图1(f))。

基于氢氧化物和金属氧化物发电器件的出现意味着材料的选择不局限于碳材料和以碳材料为基础的复合材料, 半导体、有机高分子、无机非金属、天然材

料等都有可能成为今后的研究重点。苏州大学孙宝泉研究组^[36]利用在硅片蚀刻得到的硅纳米线制备了一种新的水力发电设备。该设备可以提供大的带电表面积/体积比和出色的载流子传输性能, 测得了超过55 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的短路电流密度, 超过6 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的恒定输出功率密度和高达400 mV的开路电压, 为利用硅半导体材料从自然界中普遍存在的蒸发驱动内部水流开发能量收集设备铺平了道路。除了各种人工多孔材料外, 电子科技大学邓旭研究组^[28]用具有各向异性三维连续微通道结构的天然木头和涂有导电碳糊PET网组成三明治器件结构, 并得到了微安级的电流(图1(g))。

经过近几年的发展, 材料的选用已经趋向多样化, 并且具有共同的特点: 多孔且亲水或者经过处理后变得亲水。未来对材料的选择也不会脱离这几个特点。复合材料可以将多种材料的特性结合起来, 以后或许会成为材料的首选; 但是如何更好地设计、开发一种复合材料仍面临巨大的挑战。

2 器件构型

在器件构型方面, 除了简单地利用体水蒸发发电, 自吸水-蒸发发电和受限水-蒸发发电器件也相继被开发出来, 显著提高了器件的应用便携性。最初, 人们大多采用将装置一端垂直或倾斜插入水溶液的方式(图1(a))^[20]: 裸露在空气中被润湿的材料部分持续向空气中蒸发水, 在水面以下的部分则持续提供水分, 从而保证了上百小时的电压输出。不考虑器件的稳定性, 在有充足水源的情况下, 该结构理论上可以长时间发电。其唯一的不足是必须在有体水的环境里, 限制了该构型多样化的应用。韩国科学技术院Kim研究组^[29]和华中科技大学周军研究组^[37]采用将装置平铺在桌面上, 然后从装置一端进行滴水的方式(图2(a)), 利用毛细水流在涂有炭黑的不对称棉织物中的流动, 由固体(炭黑)/液体(水)界面处形成的双电层诱导的质子积累在干湿两面之间产生电势差。该方式的优点是: (1) 制造简单, 消除了微/纳米制造的复杂性; (2) 易于扩大规模, 能进行大规模的能量收集和传感。

Kim研究组^[30]将炭黑负载到棉布上、并结合氯化钙(CaCl_2)后, 该器件可以在20%相对湿度(RH)以上的环境下工作, 但考虑到电功率, 最佳湿度范围为30%~55%RH。在15%~55%RH的范围内, CaCl_2 能够补偿蒸发引起的水分流失, 进而实现器件的可持续发电。另外, CaCl_2 通过向碳表面分别供应额外的 Ca^{2+} 并降低器

件的电阻,从而提高了产生的电压(0.74 V)和电流(22.5 μA)(图2(b)).该设计使器件脱离了液态水环境的影响,扩大了其应用范围.

上述的这两种构型都必须依托外来水源的情况,适应的环境比较有限.张挺研究组^[31]将吸收充足水的水凝胶在研钵中压碎,并包装在密闭的PET/聚二甲基硅氧烷容器中,随后将复合膜安装在上面(图2(c)),构建了一种可持续柔性水力发电器(HPG).此外,该发电装置可以承受较大范围的弯曲变形(最高 120°),而发电量没有明显衰减,使HPG可以用作可穿戴电子设备的柔性便携式电源.

从体水蒸发到吸水自维持、再到受限水便携式器件体现的是,为了适应不同环境发展的器件构型脱离了体水的限制(图2).除此以外,器件构型设计还需要考虑器件的稳定性.一方面,水蒸发诱导发电的薄膜材料大多由纳米颗粒直接涂覆成膜或负载到骨架材料上形成,纳米颗粒间仅由范德华作用力结合,在接触、变形及水润湿后非常容易脱落,器件结构的机械稳定性较差,发电性能的最优时间受到了限制.器件结构的稳定性与材料以及基底的选择都有直接关系,在未来设计器件时要考虑基底和材料的结合紧密度.另一方面,实际应用中不可避免地会将杂质、细菌、灰尘等污染物引入水中,容易堵塞水蒸发的孔道通路从而抑制器件性能,这就要求器件本身具有滤水功能.因此,提升

器件功率输出及稳定性还要从器件结构的设计和构筑着手,以便结合利用水蒸发增强和水过滤技术.

3 器件发电性能

蒸发发电效应自被发现以来,电压、电流和发电功率密度都有了相当大的提高.表1和图3对比了多种材料相应的电压、电流密度以及发电功率密度.从中可以看出,大部分氧化物和碳基材料具有高电压,大部分碳基及其复合材料具有高电流密度.石墨烯、硅纳米线和部分复合材料具有相对较高的发电功率密度,这可能与材料有较大的孔隙率从而有较高的蒸发速率有关.同种材料之间又有相差较大的功率密度,这主要是由于不同的处理工艺导致了表面化学官能团及Zeta电位的显著差异.

下面将分析影响器件发电性能的一些主要因素.在一定的器件长度范围内,电压的大小与材料的长度成正比^[20].这个长度指的是暴露在空气中的长度,在空气中的长度直接影响了毛细管浸湿区——器件蒸发面积的大小,毛细管浸润区越长,产生的电压越大.如果器件长度不变而宽度变大,电压是不会变的,因为薄膜中的孔道可以被看作是并联的,增多的器件个数并不会影响电压的大小,所以当器件宽度变大时,器件整体的电阻变小,电流变大.

水蒸发是器件产生电能的驱动条件,因此影响水

表 1 基于水蒸发诱导发电器件汇总表

Table 1 Summary table based on water evaporation power generation device

材料	电压(V)	电流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	文献
ZnO	0.4	0.0023	[27]
纸	0.25	0.01	[33]
氧化铝	2.5	0.011	[26]
二氧化钛和碳纳米球	1.6	0.022	[35]
甲苯炭黑	1	0.035	[21]
乙醇炭黑	1	0.04	[20]
纤维布	0.7	0.06	[24]
炭黑+玻璃纤维	5	0.06	[22]
镍铝层状双氢氧化物	2.5	0.1	[25]
涂有炭黑的不对称湿棉织物	0.53	0.14	[29]
碳纤维覆盖的棉织物组	0.74	0.6	[30]
GO+聚丙烯酸钠	0.6	1	[23]
氧化石墨海绵	0.63	2.75	[32]
超吸收性水凝胶+导电炭黑+聚乙烯醇	0.13	5.25	[31]
硅纳米线阵列	0.4	15	[36]

图3 (网络版彩色)发电功率密度汇总图

Figure 3 (Color online) Summary graph of generated power density

蒸发的环境因素也会对器件的发电性能产生影响^[21]. 45%~90%RH内, 湿度越大, 器件蒸发越慢, 电压越小. 除了湿度对蒸发速率有影响外, 温度对蒸发速率的影响也十分重要. 当空气中的水含量在一定时间保持不变而温度上升时, 由于温度上升会导致水的饱和蒸气压上升, 因此环境的相对湿度会显著下降. 除了环境温度与相对湿度外, 影响水分蒸发的至关重要因素还有空气的流动速度. 当对器件间歇式吹风时, 其输出电压会随着空气流动而迅速上升, 当风速降为0后, 电压也会随之下降到无风状态时的大小. 虽然通过吹风加快水的挥发速度可以显著增大发电功率密度^[20], 但自然

环境中的风力不可控且蒸发较慢. 其他蒸发增强策略, 包括太阳辐照下表面等离子体共振等效应, 是可以被用来增强器件发电性能的途径^[38]. 此外, 电等外加物理场可以实现对纳通道离子输运行为的大幅调节^[40]. 利用静电植入等方式, 人们已可以显著提升基于动态双电层效应、静电感应的水能发电方式的功率输出, 其对水蒸发诱导发电性能的提升也有待进一步揭示.

4 应用

在器件应用方面, 人们展示了水蒸发诱导发电器件丰富的应用场景及方式. 周军研究组^[21]用多个器件串并联作为电源, 成功地在微米尺度上电沉积了银结构(图4(a)). 随后, 他们掺入玻璃纤维和通过化学修饰改进的发电机, 可以独立地为32 mm×43 mm尺寸的液晶显示器(LED)供电(图4(d))^[22]. 边继明研究组^[34]和高峰研究组^[25]通过多个发电机的集成可以分别为数字计算机(图4(b))和工作手表供电(图4(e)). 曲良体研究组^[35]将炭黑颗粒负载到由TiO₂纳米线组成的薄膜中, 利用TiO₂的光照响应特性达到了光控开关的作用: 白天光照时的器件输出电压几乎为0, 夜晚的电压输出可驱动LED(图4(f)). 电子科技大学薛欣宇研究组^[41]发明了一种自供电式可穿戴汗乳酸盐分析仪(图4(c)), 由人体排除的汗液蒸发提供动力, 输出电压取决于汗液中的乳酸浓度, 可以将分析信息无线传输到外部平台并构建

图4 (网络版彩色)发电机多种多样的应用. (a) 发电机用作电沉积电源^[21]. Copyright © 2017 Wiley. (b) 发电机为数字计算器供电^[34]. Copyright © 2019 Elsevier. (c) 发电机用作乳酸盐分析仪^[41]. Copyright © 2019 Elsevier. (d) 发电机点亮液晶显示器^[22]. Copyright © 2019 Elsevier. (e) 发电机为手表供电^[25]. Copyright © 2020 Elsevier. (f) 发电机用作光控开关^[35]. Copyright © 2019 Royal Society of Chemistry. (g) 发电机用作气体监测^[42]. Copyright © 2019 Elsevier

Figure 4 (Color online) Various applications of generators. (a) Generator used as electrodeposition power source^[21]. Copyright © 2017 Wiley. (b) Generator powers the digital calculator^[34]. Copyright © 2019 Elsevier. (c) Generator used as lactate analyzer^[41]. Copyright © 2019 Elsevier. (d) Generator lights LED^[22]. Copyright © 2019 Elsevier. (e) Generator powers the watch^[25]. Copyright © 2020 Elsevier. (f) Generator is used as a light control switch^[35]. Copyright © 2019 Royal Society of Chemistry. (g) Generator used for gas monitoring^[42]. Copyright © 2019 Elsevier

体育大数据. 紧接着, 他们又开发了一种新的灵活布置的自供电式气体监测系统(图4(g)), 用于建立大气大数据^[42]. 该设备可以通过蒸发驱动的雨水在全印刷的多孔碳膜中发电, 为检测外部大气的传感程序供电. 特别地, 该设备的输出电压在暴露于不同的大气条件时是不同的, 因此可以作为气体感测信号. 最近, 他们将水蒸发诱导的纳米发电机与柔性纳米图案超级电容器集成在一起, 开发了一种新的自充电混合动力装置^[39]. 动力单元可以直接转换和存储环境热能和机械能, 水蒸发产生的电能可以同时为超级电容器充电. 水作为动力单元的燃料, 可以与传感器节点和无线发射器灵活集成, 在物联网中建立自供电的传感系统, 为解决物联网随机分布的电子设备中的能源供应提供了指导. 中国地质大学刘洋爱研究组^[43]通过在钛基底上依次沉积碳纳米颗粒和TiO₂纳米线制造的发电机, 当滴入6 μL 水时, 测得的开路电压和短路电流超过0.7 V和100 μA , 触发时间小于1 ms. 快速的响应时间和对液体的高灵敏度表明该设备可以监测印刷电路板是否损坏.

将发电器件与太阳能电池结合起来也是一种具有广阔前途的应用方式. 暨南大学唐群委研究组^[44]使用炭黑作为太阳能电池的背电极, 实现了能同时捕获光能和水蒸气能的功能. 新加坡Ho研究组^[45]增添的冷凝装置构成了循环系统, 因此基于蜂窝状碳海绵的水蒸发诱导发电机可以长时间发电.

尽管水蒸发诱导发电的应用已比较丰富, 但是集中在微区电化学沉积、无源传感等低功耗场景, 要想应用在高功率的场景, 提升发电功率是非常有必要的. 虽然人们也实现了水蒸发诱导发电驱动液晶显示器、风扇、LED灯等小型电器, 但是大多都是使用电容器作为中间储能器, 而且是多个器件集成起来供电的. 这

样使供电设备复杂繁重, 因此提升单一器件的发电功率是简化设备的唯一途径.

5 机制解释

尽管在新材料体系、输出功率、功能应用等方面均有快速发展, 但目前的水蒸发诱导发电器件输出的电流大多只有微量级, 输出功率不足百微瓦. 深刻认识其能量转换机理是提高发电量最根本的途径. 尽管利用水介质发电的机理有很多种, 但是对于水蒸发诱导发电来讲, 并不是所有的机理都能适用, 例如动态双电层发电需要溶液的边界和材料接触的位置有相对运动, 水蒸发诱导发电的器件则是静止的; 声子耦合使用模型多为单壁碳纳米管等简单物理模型, 方便建立数学模型进行推导, 而水蒸发诱导发电所用的材料物理模型比较复杂, 很难进行理论推导等. 流动势和离子伏目前能比较全面地解释蒸发发电的原因, 下面进行详细介绍.

周军研究组^[37]研究了液滴感应电压的装置, 研究结果表明: (1) 仅当多孔碳膜上发生定向水渗透时, 才能感应电压; (2) 在感应电压和水滴位置之间没有观察到明显的相关性; (3) 感应电压的符号由水的渗透方向确定. 随后, 他们研究了电压对多孔碳膜(PCF)离子浓度和表面性质的依赖性, 使用不同浓度的NaCl溶液液滴进行测量. 当NaCl浓度从 10^{-7} 增加到 10^{-4} mol/L, 电压从0.38略降至0.34 V; 当浓度为1 mol/L, 电压突然降至0.0035 V(图5). 这种趋势类似于流动势对离子浓度的依赖性^[19]. 在固/液界面的情况下, Zeta电位是流体分析中固体材料表面性质的关键指标^[46,47], 他们又通过聚醚酰亚胺(PEI)对多孔碳膜的表面改性, 发现液滴产生的电压符号也与多孔碳膜的Zeta电位有关. 基于上述

图5 (网络版彩色)水滴感应电压的机制^[37]. Copyright © 2019 American Chemical Society. (a) 基于PCF(I)、PEI@PCF(II)和PEI@PCF/PCF(III)的设备示意图. (b) PCF(I)、PEI@PCF(II)和PEI@PCF/PCF(III)的纳米通道中的表面电荷效应示意图

Figure 5 (Color online) Mechanism for the water-droplet-induced voltage^[37]. Copyright © 2019 American Chemical Society. (a) Schematic of devices based on PCF (I), PEI@PCF (II) and PEI@PCF/PCF (III) junction. (b) Schematic of the surface charge effects in the nanochannels of PCF (I), PEI@PCF (II) and PEI@PCF/PCF (III) junction

研究,他们提出感应电压的一种可能机制是流动势,因为流动电流在双电层内产生,当压力驱动的流体流过壁上带有表面电荷的狭窄通道时会产生流动势,而流动电流又被限制在双电层的德拜长度内^[48]。德拜长度又与离子浓度成反比,因此解释了前面的实验结果。通过流动电势很好地解释了水发电电压的产生,多孔碳膜表面带负电(Zeta电位为负),当水渗透到多孔碳膜中的纳米通道时,水中的氢氧根离子就会被排斥,过量的水合氢离子流动并在下游端引起更高的电势,这样上下游端就会形成一个电势差(图5)。

尽管水发电电压的产生被认为与石墨烯上的流动电势和水运动引起的发电有关^[49],但是Kim研究组^[27]却认为多孔介质中的蒸发和毛细管上升驱动连续流向发电没有被明确解释^[50]。多孔碳膜作为一种可行的材料,显示出较低的可控性和结构脆性,无法研究其确切的机理。传统的流动电势要转换为持续的电流输出(流动电流)时,必须采用可发生可逆氧化还原反应的电极对(如Ag/AgCl电极)作为工作电极,电极通过在溶液界面处发生的法拉第反应将离子电流转化为持续的电子电流。而对于水蒸发诱导发电实验体系,人们大多采用碳纳米管、惰性金属等不易发生氧化还原反应的电极材料,基于流动电势模型的机制解释仅仅是基于发电电压与离子浓度等相关因素依赖关系的间接推断,在离子的运动、聚集方面亦缺乏直接的实验证据。他们设想了该装置中的离子和电子运动,如图6所示,ZnO具有正的Zeta电位和比较符合本身孔径的德拜长度,由于双电层重叠且抗衡离子选择性高,因此该通道主要被阴离子占据。在该系统中,维持连续的毛细水流主要通过毛细湿润区域的持续蒸发来补偿水的损失。通过这种强制流动,可以将相应的对流阴离子流量(图6中的右侧向上箭头引入相同方向。但是,在蒸发过程中,由于毛细管边缘附近不平衡的阴离子积累而引起的离子极化可能会沿+z方向形成下降的阴离子密度梯度。与流动电势中的传导电流类似,蒸发引起的阴离子极化可以驱动局部电场和扩散引起+z方向上与对流阴离子流量相反的阴离子流量(图6中的右侧向下箭头)。尽管毛细管总润湿区域中的净离子流可以为0(对流阴离子流量+阴离子流量=0),但与对流阴离子流量主导区域附近的离子相比,毛细管边缘附近的ZnO表面可能会充满过浓缩的阴离子,因此ZnO层中的载流子可能受到阴离子流量的严重影响。在先前有关碳纳米管-液体界面处库仑阻力的研究中,界面处抗衡离子的密度

图6 (网络版彩色)运行中的自然蒸发驱动发电机的示意性侧视图^[27]。Copyright © 2019 American Chemical Society. 为了解释设备中离子和电子的行为,简单介绍了在毛细管渗透区域中渗透到多孔ZnO层(虚线方框)中的液体部分。器件中的ZnO膜分为三部分:浸湿区域(阴影区域)、毛细管浸润区域和无水接触的纯净区域。ZnO膜中的相应电阻分别为 R_w 、 R_s 和 R_{air} ,毛细润湿区域的长度为 L_{cap} 。为了指示离子和电子在被操作设备中的流动方向,将毛细管渗透区域的上端表示为原点($z = 0$),而朝着储水器的方向在 z 轴上表示为正。连续蒸发期间(左侧向上箭头) I_{diff} 、 I_{conv} 被标注为向+z(右侧向下的箭头)方向和-z(右侧向上的箭头)。对应的电子流(I_s)用黑色箭头指向-z方向。实验用的是去离子水,阴离子和阳离子表示为 OH^- 、 HCO_3^- 和 H^+ 。Figure 6 (Color online) Schematic side image of the natural evaporation-driven electricity generator under operation^[27]. Copyright © 2019 American Chemical Society. To explain behaviors of ions and electrons in the device, a liquid part, which is infiltrated into porous ZnO layer (a dashed square box), in a capillarity-infiltrated area is briefly presented. The ZnO film in the device was divided into three parts: A soaked area (right area), capillarity-infiltrated area, and a neat area without any water contact. The corresponding resistances in the ZnO film were denoted as R_w , R_s , and R_{air} , respectively. The capillarity-wetted area length was presented as L_{cap} in the image. To indicate flow directions of ions and electrons in the operated device, the upper end of the capillarity-infiltrated area was denoted as an origin ($z=0$) while the direction toward the water reservoir was presented as positive in the z -axis. The ion fluxes of I_{diff} and I_{conv} during continuous evaporation (left up arrows) were denoted with right down arrows toward the + z direction and blue arrows toward the - z direction, respectively. Corresponding electron flows (I_s) are presented with black arrows toward the - z direction. As A-DI water was used throughout the experiments, anions and cations presented are OH^- , HCO_3^- , and H^+ .

和速度是产生电能的主要因素,也为离子伏提供了依据。

他们通过在氧化锌中掺杂不同浓度的铝原子调整器件的电阻,但是却测得不同的电压和相同的电流,这意味着发电的起源是由半导体电极中的载流子运动引起的。同时,环境条件的依赖性与输出性能之间的关系

显示出毛细管湿润区域内蒸发引起的离子运动与电极中电荷载流子运动之间的相关性。他们认为蒸发驱动的离子运动是通过固/液界面上的库仑相互作用来诱导电荷载流子流动的,即离子伏现象^[51,52]。综上,他们认为“离子伏”效应可以更好地解释水蒸发发电。

尽管人们在机理研究上作出了很多努力,但是上述机理还存在一些未能解释通的问题,比如流动势并不能解释在电极附近离子电子耦合的原因、离子伏建造模型也只是假设的等。要想完全地将水蒸发诱导发电的原因解释清楚,未来还需要做很多的工作。

6 结语及展望

综上,水蒸发诱导发电效应是新发现的从水自然蒸发过程持续俘获能量的转换方式。与风能和太阳能相比,水蒸发无处不在,受天气、时空的影响较小,而且可结合风能、太阳能、废热等显著提高蒸发发电量,这使得水蒸发诱导发电作为一种新型可再生能源具有巨大的潜力和应用前景。

然而,目前基于流动电势、离子伏等模型的水蒸发诱导发电的机制解释还不完善,多孔材料中复杂、不规则通道结构也给其机制的进一步研究带来了挑战。尺寸可控的纳通道流体输运器件为水蒸发诱导发电机理的研究提供了有效手段和简洁的实验模型^[53]。特别是近年来出现的基于范德华材料的纳通道流体输运器件实现了通道尺寸的原子精度控制^[54]。利用这样的通道可系统研究流体的纳尺度限制效应,揭示其不同于传统连续流体传输的行为^[54,55]。针对目前水蒸发诱导发电器件存在的器件结构单一、器件输出功率较小等问题,还可通过结合现有的光热材料、水通道设计、表面离子增强等水蒸发增强技术,利用成熟的水过滤技术去除水中杂质,避免其对水蒸发通道的堵塞,并探索光、电等外场增强技术,以期获得具有高功率输出和高稳定性的器件等。水蒸发诱导发电现象在距其发现的短短3年时间已取得了显著的进展,我们有理由相信,通过进一步的努力,水蒸发诱导发电将有希望成为一种应用广泛的绿色能源技术。

参考文献

- Mei A Y, Li X, Liu L F, et al. A hole-conductor—Free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 2014, 245: 295–298
- Ding L C, Akbarzadeh A, Date A. Performance and reliability of commercially available thermoelectric cells for power generation. *Appl Therm Eng*, 2016, 102: 548–556
- Li W, Wu N, Zhong J, et al. Theoretical study of cellular piezoelectret generators. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1964–1974
- Wu W, Wang L, Li Y, et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics. *Nature*, 2014, 514: 470–474
- Wang Z L, Song J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 2006, 312: 242–246
- Chen M, Li X, Lin L, et al. Triboelectric nanogenerators as a self-powered motion tracking system. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 5059–5066
- Zhong J, Zhong Q, Chen G, et al. Surface charge self-recovering electret film for wearable energy conversion in a harsh environment. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3085–3091
- Shen D, Xiao M, Zou G, et al. Self-powered wearable electronics based on moisture enabled electricity generation. *Adv Mater*, 2018, 30: e1705925
- Zhao F, Cheng H, Zhang Z, et al. Direct power generation from a graphene oxide film under moisture. *Adv Mater*, 2015, 27: 4351–4357
- Choi J, Jung Y, Yang S J, et al. Flexible and robust thermoelectric generators based on all-carbon nanotube yarn without metal electrodes. *ACS Nano*, 2017, 11: 7608–7614
- Daiguji H, Yang P, Majumdar A. Ion transport in nanofluidic channels. *Nano Lett*, 2004, 4: 137–142
- He S, Zhang Y, Qiu L, et al. Chemical-to-electricity carbon: Water device. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707635
- Ghosh S, Sood A K, Kumar N. Carbon nanotube flow sensors. *Science*, 2003, 299: 1042–1044
- 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
- Kim S H, Haines C S, Li N, et al. Harvesting electrical energy from carbon nanotube yarn twist. *Science*, 2017, 357: 773–778
- Czepirski L, Balys R, Komorowska-Czepirski E. Some generalization of Langmuir adsorption isotherm. *Int J Chem*, 2000, 3: 14
- Tang W, Chen B D, Wang Z L. Recent progress in power generation from water/liquid droplet interaction with solid surfaces. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1901069
- Xu W, Zheng H, Liu Y, et al. A droplet-based electricity generator with high instantaneous power density. *Nature*, 2020, 578: 392–396
- Kwak S S, Lin S, Lee J H, et al. Triboelectrification-induced large electric power generation from a single moving droplet on graphene/polytetrafluoroethylene. *ACS Nano*, 2016, 10: 7297–7302

- 20 Xue G, Xu Y, Ding T, et al. Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12: 317–321
- 21 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
- 22 Li J, Liu K, Ding T, et al. Surface functional modification boosts the output of an evaporation-driven water flow nanogenerator. *Nano Energy*, 2019, 58: 797–802
- 23 Huang Y, Cheng H, Yang C, et al. All-region-applicable, continuous power supply of graphene oxide composite. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 1848–1856
- 24 Das S S, Pedireddi V M, Bandopadhyay A, et al. Electrical power generation from wet textile mediated by spontaneous nanoscale evaporation. *Nano Lett*, 2019, 19: 7191–7200
- 25 Tian J, Zang Y, Sun J, et al. Surface charge density-dependent performance of Ni-Al layered double hydroxide-based flexible self-powered generators driven by natural water evaporation. *Nano Energy*, 2020, 70: 104502
- 26 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
- 27 Yoon S G, Yang Y J, Yoo J, et al. Natural evaporation-driven ionovoltaic electricity generation. *ACS Appl Electron Mater*, 2019, 1: 1746–1751
- 28 Zhou X, Zhang W, Zhang C, et al. Harvesting electricity from water evaporation through microchannels of natural wood. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 11232–11239
- 29 Yun T G, Bae J, Rothschild A, et al. Transpiration driven electrokinetic power generator. *ACS Nano*, 2019, 13: 12703–12709
- 30 Bae J, Yun T G, Suh B L, et al. Self-operating transpiration-driven electrokinetic power generator with an artificial hydrological cycle. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 527–534
- 31 Li L, Hao M, Yang X, et al. Sustainable and flexible hydrovoltaic power generator for wearable sensing electronics. *Nano Energy*, 2020, 72: 104663
- 32 Zhang G, Duan Z, Qi X, et al. Harvesting environment energy from water-evaporation over free-standing graphene oxide sponges. *Carbon*, 2019, 148: 1–8
- 33 Gao X, Xu T, Shao C, et al. Electric power generation using paper materials. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 20574–20578
- 34 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
- 35 Ji B, Chen N, Shao C, et al. Intelligent multiple-liquid evaporation power generation platform using distinctive Jaboticaba-like carbon nanosphere@TiO₂ nanowires. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 6766–6772
- 36 Qin Y, Wang Y, Sun X, et al. Constant electricity generation in nanostructured silicon by evaporation-driven water flow. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 10619–10625
- 37 Li J, Liu K, Xue G, et al. Electricity generation from water droplets via capillary infiltrating. *Nano Energy*, 2018, 48: 211–216
- 38 Zhao F, Guo Y, Zhou X, et al. Materials for solar-powered water evaporation. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 388–401
- 39 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
- 40 Mouterde T, Keerthi A, Poggioli A R, et al. Molecular streaming and its voltage control in ångström-scale channels. *Nature*, 2019, 567: 87–90
- 41 Guan H, Zhong T, He H, et al. A self-powered wearable sweat-evaporation-biosensing analyzer for building sports big data. *Nano Energy*, 2019, 59: 754–761
- 42 Zhong T, Guan H, Dai Y, et al. A self-powered flexibly-arranged gas monitoring system with evaporating rainwater as fuel for building atmosphere big data. *Nano Energy*, 2019, 60: 52–60
- 43 Hui Z, Xiao M, Shen D, et al. A self-powered nanogenerator for the electrical protection of integrated circuits from trace amounts of liquid. *Nano-Micro Lett*, 2019, 12: 5
- 44 Duan J, Hu T, Zhao Y, et al. Carbon-electrode-tailored all-inorganic perovskite solar cells to harvest solar and water-vapor energy. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5746–5749
- 45 Zhu L, Gao M, Peh C K N, et al. Self-contained monolithic carbon sponges for solar-driven interfacial water evaporation distillation and electricity generation. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702149
- 46 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
- 47 Werner C, Zimmermann R, Kratzmüller T. Streaming potential and streaming current measurements at planar solid/liquid interfaces for simultaneous determination of zeta potential and surface conductivity. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2001, 192: 205–213
- 48 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

- 49 Zhang Z, Li X, Yin J, et al. Emerging hydrovoltaic technology. [Nat Nanotechnol](#), 2018, 13: 1109–1119
- 50 Liu A T, Zhang G, Cottrill A L, et al. Direct electricity generation mediated by molecular interactions with low dimensional carbon materials—A mechanistic perspective. [Adv Energy Mater](#), 2018, 8: 1802212
- 51 Persson B N J, Tartaglino U, Tosatti E, et al. Electronic friction and liquid-flow-induced voltage in nanotubes. [Phys Rev B](#), 2004, 69: 235410
- 52 Ghosh S, Sood A K, Ramaswamy S, et al. Flow-induced voltage and current generation in carbon nanotubes. [Phys Rev B](#), 2004, 70: 205423
- 53 Sparreboom W, van den Berg A, Eijkel J C T. Principles and applications of nanofluidic transport. [Nat Nanotechnol](#), 2009, 4: 713–720
- 54 Radha B, Esfandiar A, Wang F C, et al. Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision. [Nature](#), 2016, 538: 222–225
- 55 Gopinadhan K, Hu S, Esfandiar A, et al. Complete steric exclusion of ions and proton transport through confined monolayer water. [Science](#), 2019, 363: 145–148

Summary for “水蒸发诱导发电器件的研究进展”

Research progress of power generation device driven by water evaporation

Jiyuan Niu^{1,2} & Xuemei Li^{1,2*}

¹ College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

² Key Laboratory of Intelligent Nano Materials and Devices of Ministry of Education, State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Institute of Nano Science of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China

* Corresponding author, E-mail: xmli@nuaa.edu.cn

The increasing demand for energy in modern human society requires new energy production technologies. Due to the large amount of untapped energy in the environment, collecting electrical energy from clean and renewable resources is considered a promising solution to the growing energy crisis. Various environmental energy conversion technologies, such as solar cells, thermoelectric batteries, piezoelectric nanogenerators, friction nanogenerators, electret nanogenerators, and even moisture-driven generators have been developed to generate electricity. However, these devices require external stimuli, such as sunlight, thermal gradients, or pressure or humidity gradients, and are always accompanied by loss of electrical, thermal, and mechanical energy during the conversion process. Ideally, efficient energy conversion methods are driven by natural processes, such as evaporation without mechanical movement or any by-product pollutants.

Since the 21st century, based on the mechanisms of electrostatic induction, flow potential phonon coupling, Coulomb drag, dynamic electric double layer, chemical penetration, etc., people have discovered a series of new power generation methods and expanded the available forms of water energy. However, most of these new energy conversion effects can only provide millivolt-level voltage output, which limits their practical application. Although the output voltage of electrostatic induction, chemical penetration, dynamic double layer and other effects has achieved a breakthrough of volt level or even 100 volt level, their output is pulsed or intermittent, and it cannot supply power continuously and stably. In practical applications, continuous energy supply is important for energy-consuming equipment. Until 2017, the team led by Professor Jun Zhou and Professor Wanlin Guo had made significant progress in the field of water-vapor-driven generators. They used cheap carbon black materials to evaporate water and produced a continuous continuity of about 1 V at room temperature, and more than 100 h of voltage. They called it “water evaporation power generation effect”. Subsequently, a large number of power generation devices based on water evaporation emerged. The material was no longer limited to the carbon black that was just used. Oxides and composite materials were also widely used by people. The power generation increased from less than 0.1 μW to more than a dozen μW . These power generation devices based on water evaporation convert the heat energy absorbed from the environment into electrical energy during the evaporation process. They have the characteristics of simple structure, low cost, easy amplification, and large voltage output. They are a green and non-polluting new technology, and the process is driven spontaneously. It does not require external energy input, which highlights the possibility of using water in the environment as an energy source, and has the potential to be used as an energy harvesting device and self-powered sensor. This paper summarizes the research status of water evaporative power generation devices in recent years, gives a systematic overview of its materials, device configuration, power generation performance, etc., highlights the current ambiguity of the generator system, and makes future development directions prediction.

water evaporation, green energy, power generation, hydrovoltaic effect, porous materials

doi: [10.1360/TB-2020-0634](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0634)