

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.029

含氟聚合物在摩擦纳米发电机中的研究进展

闫海¹, 林祥德²

(1. 上海理工大学健康科学与工程学院, 上海 200093; 2. 上海健康医学院医疗器械学院, 上海 201318)

摘要: 含氟聚合物具有较强的吸电子能力、较低的表面能和良好的化学稳定性, 因此被广泛用作摩擦纳米发电机(TENG)中的负性摩擦电材料。本文围绕聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、氟化乙烯丙烯共聚物和全氟烷氧基树脂等典型材料, 总结其结构特点、摩擦起电行为及应用进展, 并重点分析分子结构调控、纳米复合改性、表面工程和微纳结构设计等性能提升策略。当前, 含氟聚合物基TENG已应用于柔性传感、人体运动监测、液体检测、低频振动能量收集及植入式器件供能等领域, 但电荷转移机制、长期稳定性、环境安全性和规模化制造仍面临挑战。未来需要加强材料结构与电荷行为之间的定量关系研究, 发展兼顾性能、耐久性和环境友好的材料体系, 并推动连续化制备与标准化评价方法的发展。

关键词: 含氟聚合物; 摩擦纳米发电机; 材料改性; 表面工程; 性能提升

中图分类号: TM31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0252-07

Recent progress of fluorinated polymers in triboelectric nanogenerators

YAN Hai¹, LIN Xiangde²

(1. School of Health Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. School of Medical Instrument, Shanghai University of Medicine & Health Sciences, Shanghai 201318, China)

Abstract: Fluoropolymers possess strong electron-withdrawing ability, low surface energy and good chemical stability, making them widely used as negative triboelectric materials in triboelectric nanogenerators(TENG). Focusing on typical fluoropolymers, including polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, fluorinated ethylene propylene and perfluoroalkoxy resin, their structural characteristics, triboelectric behaviors and application progress were summarized. The major strategies for performance enhancement, including molecular structure regulation, nanocomposite modification, surface engineering and micro/nanostructure design were also analyzed. Currently, fluoropolymer-based TENGs have been applied in fields such as flexible sensing, human motion monitoring, liquid detection, low-frequency vibration energy harvesting and power supply for implantable devices, etc. However, challenges remain in charge transfer mechanisms, long-term stability, environmental safety, and large-scale manufacturing. Future research needs to be strengthened on quantitative relationships between material structures and charge behaviors, to develop material systems that balance performance, durability and environmental friendliness and promote the development of continuous fabrication processes and standardized evaluation methods.

Keywords: fluoropolymers; triboelectric nanogenerators; material modification; surface engineering; performance improvement

在全球能源转型和物联网技术快速发展的当下, 分布式微能源的供给问题越来越紧迫。摩擦纳米发电机(TENG)从2012年问世以来, 能高效捕获低频机械能, 比如人体运动、海浪波动和机械振动, 为自供能设备提供了一种全新的解决

方案。例如可穿戴电子方面, 由聚偏氟乙烯(PVDF)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合制成的TENG, 可嵌入衣物或关节部位, 收集步行、弯曲等运动产生的机械能, 驱动低功耗传感器, 用于监测心率和运动状态; 在环境能量收集方面, 以聚四

基金项目: 国家自然科学基金项目(22008151), 上海市曙光计划项目(25SG53)

通信作者: 林祥德, 副教授, 硕士生导师, 主要研究生物医用材料与柔性电子器件

收稿日期: 2026-04-25

引用格式: 闫海, 林祥德. 含氟聚合物在摩擦纳米发电机中的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 252-258.

YAN Hai, LIN Xiangde. Recent progress of fluorinated polymers in triboelectric nanogenerators [J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 252-258.

氟乙烯(PTFE)或氟化乙烯丙烯共聚物(FEP)为负摩擦层的器件已用在海浪振动和风致振动发电系统中,为分布式传感节点持续供电;在医疗植入方面,全氟烷氧基树脂(PFA)基 TENG 利用超声驱动在体内进行神经刺激,动物实验证实其无需电池就能长期稳定工作;另外,部分基于 FEP 的液固 TENG 可检测颗粒悬浮液浓度,实现自供电在线检测,在工业过程监测领域展现出良好的应用潜力^[1-7]。

TENG 的工作过程主要涉及接触起电与静电感应两种效应。当两种不同材料发生周期性的接触与分离,或产生相对滑动时,界面处会发生电子转移,导致材料表面形成异性电荷;随着两侧电势差的变化,外部电路中产生电子流动,从而实现机械能向电能的转换^[8]。尽管近年来 TENG 研究取得了较快发展,但距离实际规模化应用仍存在一定差距。当前器件的输出能量密度整体偏低,多数实验室原型的能量密度尚未超过 10^4 J/m^3 ,难以满足部分中功率电子设备的供能需求^[9];与此同时,在长期运行过程中,摩擦层磨损以及表面电荷逐渐流失等现象会引起输出性能下降;当环境湿度或温度升高时,材料表面的电荷保持能力也容易受到影响,进而限制器件在复杂工况下的使用。已有研究表明,摩擦层材料的性质与 TENG 输出性能密切相关,其电荷获取与保持能力、力学耐久性以及环境稳定性等因素,都会对器件最终性能产生重要影响^[10-13]。

聚合物材料因具备易于带电、柔韧性优异、加工成本低等特点,成为 TENG 摩擦层的首选^[14]。在各类聚合物中,含氟聚合物凭借其独特的分子结构与物理化学特性,占据了不可替代的地位。有实验证明,仅通过直接表面氟化,制备出的 TENG 的最大电荷密度与原始样品相比便可提高 385%^[15-17]。从摩擦电特性来看,含氟聚合物分子中 C—F 键的强电负性与高电子亲和能,使其在摩擦电序中处于强负电端,与尼龙、金属等正性材料配对时,可实现高效的电荷转移;从稳定性来看,C—F 键的高键能赋予含氟聚合物优异的化学惰性与耐候性,可在酸碱、高温等极端环境中保持结构稳定;此外,含氟聚合物的低表面能带来的疏水性与抗黏附性,能减少摩擦过程中的材料损耗,延长器件寿命^[18]。目前,PTFE、PVDF、FEP 等含氟聚合物,已成为提升 TENG 输出性能的主流材料,相关研究占 TENG 材料领域的 30% 以上^[19-20]。

提升 TENG 性能的主要策略包括材料复合改性、表面微纳结构与摩擦电序优化配对,其中含氟聚合物因其显著效果而成为研究热点^[21]。

目前有关含氟聚合物 TENG 的研究已积累了大量成果,但一些基础问题仍有待深入探讨。例如,摩擦起电过程中电荷如何产生、迁移并长期保持,相关认识尚未统一。已有研究普遍认为 C—F 键结构和材料内部陷阱态会影响电荷行为,但两者与表面电荷密度之间的定量关系仍缺乏充分证据支持。另一方面,许多改性方案能够提升器件输出性能,但其作用机制并不完全清晰,纳米填料含量、表面结构尺度等

参数往往需要通过反复实验确定,设计过程带有较强经验性。随着应用需求不断扩大,材料环境安全性和制造成本问题也逐渐受到关注。部分含氟材料潜在的生态风险尚需进一步评估,而较高的加工温度和复杂制备流程,则在一定程度上影响了产业化推广进程。

本文对含氟聚合物在 TENG 领域的研究进展进行了综述。首先介绍含氟聚合物的结构特点及其在摩擦起电过程中的作用机制;随后围绕材料改性与性能提升展开讨论,重点分析分子结构设计、纳米复合增强以及表面微纳结构调控等研究方向;最后结合现有研究成果,对该领域面临的问题进行总结,并对未来发展趋势作出展望。通过材料性能、结构与器件功能之间关系的综合分析,为含氟聚合物基 TENG 的进一步研究和实际应用提供参考。

1 含氟聚合物及其 TENG 应用

含氟聚合物凭借独特的分子结构与性能优势,已成为 TENG 中关键的摩擦电材料;其基本特性直接左右在 TENG 中的应用效果,不同类型含氟聚合物因特性差异,在 TENG 中也对应着不同的应用场景与性能表现。

1.1 含氟聚合物的基本特性

含氟聚合物之所以具有优异的综合性能,与其分子结构中的 C—F 键密切相关。该化学键不仅赋予材料良好的化学稳定性和物理性能,还使其表现出较强的摩擦起电能力,因此在此 TENG 领域受到广泛关注^[22]。

在结构与化学特性上,C—F 键的键能极高,这使得含氟聚合物具有出色的稳定性,能耐酸碱腐蚀、抗氧化和高温降解^[23-24];氟原子的强电负性还让分子链有很强的电子吸引能力,远超非氟聚合物,使其在摩擦电序中处在强负电端,为高效电荷转移提供有利条件;同时含氟聚合物的介电性能适中,有利于电荷的存储和稳定^[25]。此外,含氟聚合物的表面能极低,赋予其优异的疏水性和抗黏附性,可减少摩擦过程中与配对材料的黏连及表面磨损,提升 TENG 的长期稳定性;其热稳定性也较为突出,全氟聚合物的使用温度范围可达 $-200 \sim 260 \text{ }^\circ\text{C}$,半氟聚合物如 PVDF 也能在 $-40 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保持稳定性能,适应不同环境下的 TENG 应用需求^[26]。在摩擦电特性上,含氟聚合物排在摩擦电序的强负电一端,与尼龙、金属这类正电性材料接触时,能高效捕获电子并形成稳定的表面电荷;含氟聚合物分子中的氟原子可构成深能级电荷陷阱,有效抑制电荷复合与扩散,使表面电荷保留时间明显延长,衰减减缓,对于维持 TENG 输出稳定性具有重要作用。

1.2 用于 TENG 的典型含氟聚合物

目前,在 TENG 研究中应用最为广泛的含氟聚合物主要包括 PTFE^[27]、PVDF^[28]、FEP 及 PFA 等^[29-30],它们凭借各自的特性在 TENG 中发挥着重要作用。

1.2.1 PTFE

PTFE 是全氟结构聚合物,具有最强的负电性,在摩擦电序中处于最负端,与正电性材料(如尼龙、铝)接触时能产生极高的表面电荷密度,是提升 TENG 输出性能的常用选择。

其化学稳定性和热稳定性极为优异,可在-200~260℃范围内稳定工作,且耐腐蚀性极强,适合在恶劣环境(如高温、潮湿、腐蚀性介质)中应用的 TENG。PTFE 薄膜普遍作为 TENG 的负摩擦层,借助等离子体刻蚀、模板法制备微米柱或纳米孔这类表面微纳结构改性,可进一步增加接触面积,提升电荷转移效率^[27,31-34]。例如 Liu 等^[35]将传统薄膜摩擦层替换为 PTFE 微米颗粒,并将其封装于弹性腔体内。与固定薄膜接触方式相比,颗粒在运动过程中能够形成更加丰富的接触状态,从而增强电荷产生过程。在 8 Hz 条件下,器件输出电压达到 1 000 V,约为传统结构的 7 倍;即使在 500% 拉伸应变下仍能正常工作,经过 3 000 次循环后也未观察到明显性能衰减。Zhang 等^[36]提出了圆盘形液-固复合结构,通过优化内部运动模式,实现了对全向振动能量的有效捕获。在 0.5 Hz 条件下,该器件仍保持较高输出水平,并成功驱动 544 个发光二极管(LED),体现出较好的低频响应能力。

通过颗粒化设计及特殊结构构建,上述研究有效改善了 PTFE 薄膜刚性较大和易磨损的问题,器件输出性能得到明显提升,同时拓展了在柔性器件和全向振动能量收集领域中的应用。然而,PTFE 加工性能较差,难以采用常规熔融或溶液加工方式成型,在一定程度上限制了复杂结构的设计与制备。同时,依赖刻蚀或模板法来构建微纳结构,工艺复杂、成本也偏高,并且在长期循环中容易出现颗粒脱落或表面结构磨损。综合现有研究结果来看,PTFE 更适用于高性能输出器件的构建,而在大规模低成本制造方面仍面临一定挑战。

1.2.2 PVDF

PVDF 是半氟聚合物,分子链中含部分 C—H 键,负电性略弱于 PTFE,但其加工性优于 PTFE,可通过溶液浇铸、静电纺丝等方法制备,成本相对较低,应用范围广泛^[37]。PVDF 兼具摩擦电性与压电性,这一特性使其在 TENG 中可实现摩擦电-压电效应的协同增强,显著提升输出性能。PVDF 的机械柔韧性优异、拉伸性能良好,易于制备柔性薄膜,适合可穿戴 TENG、柔性传感器等场景^[38-41]。

PVDF 的摩擦电性能与其晶体结构密切相关。研究表明,通过拉伸、极化以及引入纳米填料等方式提高 β 相含量,有助于发挥材料的压电特性,并进一步增强其摩擦起电能力,从而获得更高的能量输出。Graham 等^[42]在 PVDF-HFP 体系中引入不同含量的纤维素,对材料中氟、氧原子比例进行调节,进而改变摩擦电荷极性。结果显示,该复合薄膜与微图案化 PDMS 组成 TENG 后,输出电压明显高于纯 PVDF 体系。在结合电源管理芯片后,器件的能量转移效率达到 81.5%。基于该系统,研究人员实现了数字时钟供电,并完成了摩尔斯电码无线信号传输,验证了该薄膜在自供能电子系统中的应用潜力。Zhang 等^[43]将含氟氢键有机框架(HOF-101-F)嵌入 PVDF 纳米纤维,制备出透气抗菌摩擦传感器,氟基团使器件输出提升 250%,对大肠杆菌抗菌率超 90%,可集成于运动服实时监测深蹲、硬拉等动作,为运动损伤预防提供了智能穿戴方案。

PVDF 及其共聚物能溶液加工,又有压电-摩擦电协同效应,在可穿戴和透气传感领域有着独特优势;然而,与全氟聚合物相比,PVDF 的负电性相对较弱,表面电荷密度上限一般比 PTFE 或 FEP 低,而且其性能对 β 相含量及极化工艺条件较为敏感,静电纺丝或拉伸取向参数稍有偏离就会导致大幅波动,批量生产时的一致性仍是难题。因此,PVDF 更适用于“结构可设计型器件”(如纤维、薄膜与柔性传感系统),而非追求极限输出功率的场景。未来发展重点应集中在晶型调控的可控性与低成本规模化制备工艺优化。

1.2.3 FEP

FEP 由四氟乙烯与六氟丙烯共聚而成,其负电性与 PTFE 较为接近,但加工性能更具优势。与 PTFE 难以熔融加工不同,FEP 具有较好的熔体流动特性,可通过注塑、挤出等工艺制备不同形态的产品,包括薄膜、管材以及较为复杂的三维结构,因此在实际生产中更容易实现连续化加工。除加工优势外,FEP 还具有稳定的摩擦电特性,其表面电荷密度一般维持在 40~60 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 范围内。相关研究发现,在 72 h 储存条件下,材料电荷损失仅为 15%~20%,显示出较强的电荷保持能力。相比 PDMS 等常用摩擦材料,FEP 在长期运行条件下更容易维持稳定输出,因此受到较多研究关注。

在 TENG 中,FEP 常被用作负摩擦层,与尼龙、金属等配对^[44-46]。Zhu 等^[47]设计 FEP-铜电极摩擦探针(FC-TENG),结合卷积神经网络(CNN)实现悬浮液颗粒尺寸与浓度的实时在线监测,CNN 模型对颗粒尺寸和浓度的识别准确率分别达 97.7% 和 96.7%,为医药、化工等领域的悬浮液稳定性监测提供了自供能智能方案。

1.2.4 PFA

PFA 为全氟聚合物,兼具 PTFE 的高化学稳定性与 FEP 的熔融加工性,负电性强(与 PTFE、FEP 相当),可在高温腐蚀环境下保持稳定输出^[23,48-49]。Jeon 等^[50]以 PFA 为负摩擦层、聚醚醚酮为正摩擦层,设计出植入式超声驱动 TENG(IU-TENG),在体内超声激励下可稳定供电超 300 min,小鼠及离体猪组织实验证实其能有效实现神经刺激,为延长植入式设备寿命提供了新方案。Chung 等^[50]通过在 PFA 表面构建苯基自组装单层(SAMs)解决层间脱落问题,并结合可逆微裂纹电极设计,实现了超声波驱动的稳定交流输出,活鼠体内实验验证了其生物相容性与运行可靠性。

然而,目前 PFA 原料成本较高,适用于其表面功能化的通用改性技术仍相对有限,在一定程度上制约了它在大规模低成本消费电子领域中的应用。因此,PFA 更适用于高可靠性专用场景,未来仍需重点发展低成本表面功能化技术。

1.3 含氟聚合物在 TENG 中的作用机制

含氟聚合物在 TENG 中的作用主要体现在电荷生成、存储以及界面特性的调节等方面。在接触起电过程中,由于 C—F 键具有较强的吸电子能力,界面电子更容易向含氟聚合物一侧迁移,从而在材料表面形成高密度的负电荷。通常情况下,电子转移程度与两种材料之间的电负性差异以及实

际接触面积密切相关。与此同时,分子链上的氟原子能够提供较深的能级陷阱,对转移电子产生束缚作用,减少电荷复合和扩散现象,因此有利于维持较高的表面电荷密度。以FEP为例,其电荷保持能力明显优于多数非含氟聚合物材料。除了材料本身的电子特性外,界面结构同样会影响器件输出性能。含氟聚合物普遍具有较低表面能和良好的疏水特性,可在一定程度上减缓摩擦过程中的表面损伤;通过构建微米凸起、纳米沟槽等微纳结构,还能够增加实际接触面积,提高界面的电荷积累能力^[51]。环境条件对材料性能也存在一定影响,在中低湿度环境下,含氟聚合物通常能够保持稳定输出;当湿度持续升高时,表面吸附的水分会促进电荷泄漏,导致输出性能下降。另一方面,它的良好热稳定性使器件在较宽温度范围内仍能保持稳定运行。

综上,含氟聚合物在TENG中的作用主要体现在电荷产生、陷阱捕获及界面稳定等方面,但目前对电子转移路径和陷阱态分布仍缺少定量化模型,环境因素(尤其是湿度)与电荷动力学的耦合机制也未完全厘清,需进一步研究。

2 含氟聚合物的改性技术

含氟聚合物为TENG提供了良好的材料基础,但不同材料仍存在各自的性能短板。例如,PTFE虽然具有优异的负电性,却不易加工成复杂结构;PVDF加工性能较好,但摩擦起电能力相对有限^[52]。因此,仅依靠材料本身的固有特性往往难以满足高性能器件的发展需求。近年来,分子结构调控和纳米复合改性逐渐成为提升含氟聚合物性能的重要途径。相关研究表明,通过优化分子链排列方式、改善界面作用状态以及调节电荷陷阱分布,可在一定程度上增强电荷转移和保持能力,并同步改善介电性能、力学性能及加工适应性,为TENG输出性能提升提供了新的思路^[53]。

2.1 分子结构设计改性

分子结构设计通过共聚、直接氟化、接枝等手段调控含氟聚合物的电子亲和能与结晶特性^[52]。Zhu等^[54]以全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES)改性纤维素,引入高电负性氟团后,输出性能提升约30%,且高湿环境下衰减率降低。直接氟化策略更为高效——以氟原子取代PDMS分子链中的氢原子,同步实现化学组成与表面粗糙度的协同优化,使接触分离式TENG电荷密度提升385%,高湿环境(相对湿度90%)下电荷保留率仍达87%。在绿色化方向上^[55-56],Wang等^[57]设计侧链可选择性降解的含氟接枝共聚物,首次实现“侧链降解-单体再生-骨架高值复用”的闭环循环,为缓解PFAS环境风险提供了新范式。

共聚、直接氟化及接枝改性等方法能够从分子层面调节材料电子结构,并赋予含氟聚合物更多功能特性,在提升摩擦电性能方面表现出较大潜力。已有研究表明,这类策略不仅能够增强电子捕获能力,还可兼顾可降解、自修复等功能需求。然而,其实际应用仍受到制备工艺、生产成本及规模化条件等因素制约。例如,直接氟化过程对设备和安全防护要求较高,而接枝共聚往往涉及较复杂的合成步骤,功能基

团的引入还可能影响材料结晶行为和力学性能。目前,材料分子结构与摩擦电性能之间的构效关系仍缺乏系统理论支撑,有关电子结构调控机制的认识也有待进一步深入。

2.2 纳米复合改性

通过纳米复合技术向含氟聚合物基体里引入纳米颗粒(如高介电颗粒、导电纳米材料等),靠界面极化、电荷陷阱调控这些机制来提升摩擦电性能,是目前相当有效的一条改性路径。

从现有研究结果来看,纳米复合改性能够较为有效地提升含氟聚合物的摩擦电输出性能。其作用不仅体现在提高介电常数,还与界面极化增强和电荷陷阱增加等因素有关。以 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVDF}$ 复合体系为例,当填料质量分数控制在3%时,器件开路电压达到纯PVDF的3.4倍^[58],说明适量磁性氧化物能够有效促进电荷积累。类似地,含氟金属有机框架和含氟还原氧化石墨烯等含氟功能填料也表现出明显的增强效果,相关研究分别获得了11倍和10倍左右的功率密度提升^[59-60]。值得注意的是,不同填料体系对应的最佳掺杂范围并不相同,性能提升往往存在阈值效应。过量添加不仅难以继续改善输出,还可能引发填料团聚、界面缺陷增加以及材料韧性下降等问题。因此,如何在输出性能与材料稳定性之间取得平衡,仍是纳米复合改性研究需要重点关注的内容。

从现有研究结果来看,分子结构调控与纳米复合改性分别从本征性质和界面行为两个层面改善了含氟聚合物的摩擦电性能,为高性能TENG材料设计提供了新的思路。不过,两类策略在工艺复杂性、性能稳定性及规模化应用方面仍存在一定限制。后续研究可进一步关注分子结构、界面状态与宏观结构之间的协同调控,以实现性能提升与实际应用需求之间的平衡。

3 含氟聚合物的表面工程及微纳结构设计

除材料组成和内部结构调控外,表面工程也是提升含氟聚合物TENG性能的重要研究方向。由于摩擦起电过程主要发生在材料界面,表面形貌与界面状态往往会对电荷产生和积累产生直接影响。近年来,研究人员通过构建微纳结构、调节表面化学组成以及优化界面特性等方式,对含氟聚合物摩擦层进行了大量改进。相关研究表明,这些方法能够在一定程度上增加有效接触面积,改善电荷捕获与保持能力,并进一步发挥材料本身的性能优势。结合前述材料改性策略,表面工程为提升TENG整体性能提供了新的优化思路^[52,61]。

3.1 基于低表面能特性的抗黏附与自清洁结构设计

含氟聚合物本身表面能低,天然就带有抗黏附和疏水的特性,通过微纳结构设计,可以把这种特性转化为TENG长期稳定性的优势^[62]。Cui等^[63]采用纳秒脉冲激光在热解碳表面刻蚀仿生“鹅卵石”微阵列,并结合等离子体氟离子注入,使改性表面水接触角达152.3°,较未处理样品提升近7倍,实现了超疏水与高机械稳定性的协同。Lee等^[64]开发基于氟化弹性体/PDMS共混体系与各向异性多米诺结构,模仿水稻

叶片构建超疏水表面,实现了自清洁与定向水能收集,可应用于风/水滴能量捕获及人体动作产电。这类仿生微纳结构能有效缓解污染物和水汽吸附导致的性能下降,但目前仍面临设备昂贵、加工面积小、柔性兼容性不足等问题,亟需发展卷对卷纳米压印或3D打印等规模化替代方案。

3.2 基于高介电性能的电荷陷阱结构设计及调控

利用微纳结构设计强化含氟聚合物的介电性能与电荷陷阱效应,可显著延长电荷寿命并提升存储能力^[65]。Gërmane等^[66]通过SAMs改性PDMS并调控表面粗糙度,将接触-分离过程中的摩擦电荷密度提升三个数量级,且电荷衰减更慢。Moradi等^[67]采用表面复刻二氧化钛纳米管(TNT)结构并结合氧化石墨烯双模式改性,使单电极 TENG 功率密度较传统器件提升10倍以上。

通过自组装单分子层或模板法在含氟聚合物表面引入可控的物理或化学陷阱,能有效延长电荷保持时间,工艺上相对温和,但这类方法大多还停留在实验室平面样品阶段,陷阱密度与环境稳定性(温度、湿度)的定量关系还没完全弄清楚。就陷阱分布来说,通常只局限在表面几纳米到几百微米深,对体相电荷储存贡献有限,一旦发生磨损陷阱很快就失效。因此,构建具有梯度分布特征或自修复能力的新型陷阱结构,可能成为后续研究的重要方向。

3.3 基于化学稳定性的耐腐蚀表面工程

含氟聚合物优异的化学稳定性为其在复杂环境中的应用提供了基础,而表面工程的引入则进一步增强了这一优势。对于需要长期服役的 TENG 器件而言,环境腐蚀往往会影响材料性能和器件寿命,因此耐腐蚀界面设计逐渐受到关注。相关研究不仅集中于摩擦层材料本身,也涉及封装和保护材料的开发。例如, Sun 等^[68]利用微弧氧化技术在 AZ31 镁合金表面构建 MgF_2 涂层,显著提高了材料的耐腐蚀性能,并保持良好的生物相容性。该研究表明,含氟界面层能够有效阻隔腐蚀介质与基体接触,提高材料在复杂环境中的稳定性。虽然其研究对象并非 TENG 摩擦层,但体现出的界面防护思路对于极端环境下 TENG 封装材料的设计具有一定参考价值。

从已有研究成果来看,表面工程在发挥含氟聚合物性能优势方面具有重要作用。无论是降低界面黏附、增强电荷存储,还是提高材料耐腐蚀性,都能够在一定程度上改善 TENG 的输出性能和运行稳定性。随着相关技术的发展,含氟聚合物基 TENG 的应用范围也在不断扩展。然而,目前多数微纳结构仍依赖复杂加工工艺,成本控制和规模化制备问题尚未得到有效解决。同时,表面结构在长期机械作用下可能出现磨损、变形甚至失效,影响器件的持续工作能力。未来研究除关注性能提升外,还需要兼顾制造成本、结构耐久性以及柔性应用需求,探索适用于大面积制备和长期运行的新型表面结构设计方案。

4 现存挑战与未来发展方向

含氟聚合物已成为提升 TENG 性能的重要材料体系,但

其工程化应用仍面临诸多挑战。未来仍需围绕基础机制研究、材料设计优化、制造技术创新及应用拓展等方面开展深入研究,才能将含氟聚合物基 TENG 从实验室原型推向规模化应用^[69]。

4.1 当前面临的关键挑战

尽管含氟聚合物基 TENG 已取得较大进展,但在实际应用过程中仍面临若干关键问题。机制层面,电荷转移微观过程仍不清楚,C—F 键电子亲和能与表面电荷密度的定量关系、氟原子分布对陷阱态深度的影响等基础问题缺少原子尺度解析,性能优化多依赖经验摸索^[20,52,70]。稳定性层面,长期工作性能退化明显——PTFE 表面纳米凸起经 10 万次循环后磨损率达 35%;高湿环境下 72 h 电荷保持率从 85% 降至 50%;界面相容性不足引发的分层剥离进一步加重性能衰减^[71]。环境兼容性层面,全氟辛酸磺酸类物质的生物累积性隐患限制了生物医疗应用,欧盟已出台法规约束;PTFE 高温烧结(360~380 °C)及加工中释放的全氟异丁烯毒性也与绿色制造理念相悖^[72-73]。产业化层面,PTFE 薄膜市价约 50 元/ m^2 ,FEP 注塑需专用耐腐蚀模具(单次成本超 10 万元),光刻、电子束刻蚀等微纳加工效率低,难以满足大面积 TENG 的生产需求^[74-76]。

4.2 未来重点发展方向

未来含氟聚合物基 TENG 的发展仍需围绕机理研究、材料创新、绿色制造和工程应用等方面展开。当前,摩擦起电过程中电荷产生、迁移及存储机制仍有待深入认识,需要结合理论计算、原位表征和多尺度模拟等手段,建立材料结构与电荷行为之间更清晰的关联关系,为性能优化提供理论依据。在材料设计方面,可通过构建刺激响应体系、自修复体系以及调控 PVDF 等材料的晶相结构,进一步提升器件输出性能和长期稳定性。与此同时,开发环境友好型含氟材料、优化低能耗制备工艺以及完善材料回收利用技术,也将成为重要研究方向。此外,连续化制造技术、低成本加工工艺以及统一性能评价标准的建立,对于推动实验室成果向实际应用转化同样具有重要意义。随着材料设计、结构优化和制造技术的不断发展,含氟聚合物基 TENG 有望在自供能传感、可穿戴电子和环境能量收集等领域获得更广泛的应用^[77]。

5 结语

含氟聚合物凭借高电负性、优异化学稳定性和低表面能等特点,已成为 TENG 摩擦层材料的重要组成部分,其作用贯穿电荷产生、存储及界面调控等关键过程。近年来,围绕分子结构设计、纳米复合增强以及表面工程优化等方面开展的大量研究,显著提升了器件的输出性能和运行稳定性。然而,电荷转移机制尚不完善、长期稳定性有待提高、环境友好性不足以及制造成本较高等问题,仍在一定程度上制约其进一步应用。未来需要加强材料科学、电子工程、制造技术及环境科学等多学科交叉研究,通过深化基础理论研究、开发绿色材料体系、优化连续化制造工艺以及完善标准化评价体系,推动含氟聚合物基 TENG 向高性能化、规模化和可持续

发展方向迈进,为自供能传感、可穿戴医疗及环境能量收集等领域提供技术支撑。

参考文献

- [1] XIONG Y, et al. *Nano Energy*, 2023, 107. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.108137.
- [2] ZENG Y M, et al. *Nano Energy*, 2022, 91. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106601.
- [3] CHEN B D, et al. *Materials Today*, 2018, 21(1):88–97.
- [4] BAO C C, et al. *Advanced Materials Technologies*, 2025, 10(12). DOI:10.1002/admt.202402212.
- [5] LI H, et al. *Nano Energy*, 2024, 124. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.109457.
- [6] 邹滔,等. *舰船科学技术*, 2026, 48(5):37–43.
ZOU Tao, et al. *Ship Science and Technology*, 2026, 48(5):37–43.
- [7] 赵磊,等. *广州化工*, 2023, 51(20):6–9.
ZHAO Lei, et al. *Guangzhou Chemical Industry*, 2023, 51(20):6–9.
- [8] ZHU J X, et al. *EcoMat*, 2020, 2(4). DOI:10.1002/eom2.12058.
- [9] GUO R, et al. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(14): 5 283–5 294.
- [10] CHEN T, et al. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2025, 36(2). DOI:10.1007/s10854-024-14185-w.
- [11] ZHANG H H, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11 (45):24 454–24 481.
- [12] ZHOU Z K, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16 (4):4 763–4 771.
- [13] 张炯,等. *复合材料学报*, 2025, 44:1–16.
ZHANG Jiong, et al. *Acta Materia Compositae Sinica*, 2025, 44: 1–16.
- [14] CHOI G J, et al. *Polymers*, 2025, 17(14). DOI: 10.3390/polym 17141962.
- [15] WU H, et al. *Nano Energy*, 2024, 123. DOI: 10.1016/j.nanoen. 2024.109441.
- [16] 刘欣,等. *生态产业科学与磷氟工程*, 2025, 40(7):56–67.
LIU Xin, et al. *Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering*, 2025, 40(7):56–67.
- [17] 林宇,等. *广州化工*, 2022, 50(22):45–49.
LIN Yu, et al. *Guangzhou Chemical Industry*, 2022, 50(22):45–49.
- [18] 胡新阳,等. *纺织学报*, 2025, 46(12):92–100.
HU Xinyang, et al. *Journal of Textile Research*, 2025, 46(12): 92–100.
- [19] SHERRELL P C, et al. *Small*, 2024, 20(32). DOI: 10.1002/ smll.202311570.
- [20] CHEN Y T, et al. *Science China Chemistry*, 2023, 66(12):3 347– 3 359.
- [21] XIAO K, et al. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(39). DOI:10.1002/adfm.202404744.
- [22] AMÉDURI B. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2020, 221 (8). DOI:10.1002/macp.201900573.
- [23] TENG H X. *Applied Sciences*, 2012, 2(2):496–512.
- [24] 宗韧哲,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(10):132–139.
ZONG Renzhe, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51 (10):132–139.
- [25] LI S Y, et al. *Advanced Materials*, 2020, 32(25). DOI: 10.1002/ adma.202001307.
- [26] 王玉刚,等. *工程塑料应用*, 2024, 52(9):9–14.
WANG Yugang, et al. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52 (9):9–14.
- [27] DHANUMALAYAN E, et al. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2018, 1(2):247–268.
- [28] YANG Z Q, et al. *Energy*, 2024, 306. DOI: 10.1016/j. energy. 2024.132555.
- [29] HAO M, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(1): 1 038–1 048.
- [30] JEON S, et al. *Advanced Materials Technologies*, 2024, 9(21). DOI:10.1002/admt.202400317.
- [31] ZHANG R Y, et al. *EcoMat*, 2020, 2(4). DOI: 10.1002/eom 2.12062.
- [32] TAO X L, et al. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(9): 3 654–3 678.
- [33] 崔梦婷,等. *工程塑料应用*, 2026, 54(3):87–96.
CUI Mengting, et al. *Engineering Plastics Application*, 2026, 54 (3):87–96.
- [34] 潘清澈,等. *有机氟工业*, 2022(4):44–49.
PAN Qingche, et al. *Organo-Fluorine Industry*, 2022(4):44–49.
- [35] LIU J W, et al. *Energy & Environmental Materials*, 2025, 8. DOI: 10.1002/eem2.12814.
- [36] ZHANG H, et al. *Nano Energy*, 2024, 121. DOI: 10.1016/j. nanoen.2023.109243.
- [37] 陆澎,等. *复合材料学报*, 2023, 40(9):4 943–4 957.
LU Peng, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica* 2023, 40(9): 4 943–4 957.
- [38] MEENA K K, et al. *Small*, 2025, 21(26). DOI: 10.1002/sml. 202502767.
- [39] URTECHO A, et al. *Journal of Electronic Materials*, 2024, 53(8): 4 341–4 356.
- [40] HU Y, et al. *Small*, 2025, 21(15). DOI:10.1002/sml.202412476.
- [41] 陈昌华,等. *工程塑料应用*, 2024, 52(11):57–63.
CHEN Changhua, et al. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52 (11):57–63.
- [42] GRAHAM S A, et al. *Nano Energy*, 2023, 111. DOI: 10.1016/j. nanoen.2023.108413.
- [43] ZHANG H, et al. *Nano Energy*, 2025, 139. DOI: 10.1016/j. nanoen.2025.110936.
- [44] PAN L, et al. *Nano Research*, 2018, 11(8):4 062–4 073.
- [45] ZHOU T F, et al. *Small*, 2024, 20(44). DOI: 10.1002/sml. 202403996.
- [46] ZHENG L, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 542. DOI:10.1016/j.cej.2026.178055.

- [47] ZHU Y P, et al. *Nano Energy*, 2024, 122. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.109340.
- [48] FERREIRA M P S, et al. *Micromachines(Basel)*, 2025, 16(3). DOI:10.3390/mi16030313.
- [49] 路迪,等.化工生产与技术,2026,32(1):17-22.
LU Di, et al. *Chemical Production and Technology*, 2026, 32(1): 17-22.
- [50] CHUNG Y, et al. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(4). DOI: 10.1002/aenm.202403712.
- [51] 章丽娜,等.工程塑料应用,2025,53(7):25-31.
ZHANG Lina, et al. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(7): 25-31.
- [52] YU Y, et al. *Extreme Mechanics Letters*, 2016, 9(3):9 514-9 530.
- [53] 向佳. 氟碳表面活性剂靶向捕获材料的设计与合成[D]. 宜宾:四川轻化工大学,2021.
XIANG Jia. Design and synthesis of fluorocarbon surfactant targeted capture materials[D]. Yibin:Sichuan University of Science & Engineering, 2021.
- [54] ZHU Q X, et al. *Polymers*, 2022, 14(17). DOI: 10.3390/polym 14173536.
- [55] WU S Y, et al. *Environmental Pollution*, 2022, 304. DOI:10.1016/j.envpol.2022.119241.
- [56] LIU Y, et al. *Environmental Research*, 2021, 202. DOI:10.1016/j.envres.2021.111775.
- [57] WANG W R, et al. *Advanced Materials*, 2025, 37(47). DOI: 10.1002/adma.202505158.
- [58] VENKATESAN H M, et al. *Nano Energy*, 2024, 129. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.110003.
- [59] GUO Y B, et al. *Nano Energy*, 2020, 70. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.104517.
- [60] MOLINA-GARCÍA M Á, et al. *2D Materials*, 2022, 9(4). DOI: 10.1088/2053-1583/ac779e.
- [61] LI H Y, et al. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(35):5 691-5 697.
- [62] ZHAO J C, et al. *Nanomaterials*, 2023, 13(3). DOI: 10.3390/nano13030516.
- [63] CUI T, et al. *Applied Surface Science*, 2025, 684. DOI:10.1016/j.apsusc.2024.161916.
- [64] LEE G, et al. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(32). DOI: 10.1002/adfm.202316288.
- [65] WANG J, et al. *Advanced Materials*, 2024, 36(50). DOI:10.1002/adma.202409833.
- [66] QĖRMANE L, et al. *Materials Advances*, 2023, 4(3):875-880.
- [67] MORADI F, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960. DOI:10.1016/j.jallcom.2023.170693.
- [68] SUN L, et al. *Scanning*, 2020, 2020. DOI:10.1155/2020/5936789.
- [69] NURMAKANOV Y, et al. *Nanoscale Research Letters*, 2021, 16. DOI:10.1186/s11671-021-03578-z.
- [70] YOON H J, et al. *Nano Energy*, 2018, 51:270-285.
- [71] ZHAO J, et al. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(14). DOI:10.1002/adfm.202213407.
- [72] DU T L, et al. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(24). DOI: 10.1002/adfm.202313794.
- [73] 李姝亭,等.生态环境学报,2023,32(12):2 103-2 114.
LI Shuting, et al. *Ecology and Environmental Sciences*, 2023, 32 (12):2 103-2 114.
- [74] 张月,等.中国化工园区,2025(Z1):45-49.
ZHANG Yue, et al. *China Chemical Industry Park*, 2025(Z1): 45-49.
- [75] 屠振文,等.有机氟工业,2024(4):56-59.
TU Zhenwen, et al. *Organo-Fluorine Industry*, 2024(4):56-59.