

Linards Lapčinskis

**TRIBOELEKTRISKAIS EFEKTS POLIMĒRU
SISTĒMĀS: VIRSMAS LĀDIŅA VEIDOŠANĀS
UN ENERĢIJAS SAVĀKŠANA**

Promocijas darba kopsavilkums

**TRIBOELECTRIC EFFECT IN POLYMER-BASED
SYSTEMS: SURFACE CHARGE FORMATION
AND ENERGY HARVESTING**

Summary of the Doctoral Thesis



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Tehniskās fizikas institūts

RIGA TECHNICAL UNIVERSITY

Faculty of Materials Science and Applied Chemistry
Institute of Technical Physics

Linards Lapčinskis

Doktora studiju programmas “Materiālzinātne” doktorants
Doctoral Student of the Study Programme “Materials Science”

**TRIBOELEKTRISKAIS EFEKTS POLIMĒRU
SISTĒMĀS: VIRSMAS LĀDIŅA VEIDOŠANĀS
UN ENERĢIJAS SAVĀKŠANA**

Promocijas darba kopsavilkums

**TRIBOELECTRIC EFFECT IN POLYMER-
BASED SYSTEMS: SURFACE CHARGE
FORMATION AND ENERGY HARVESTING**

Summary of the Doctoral Thesis

Zinātniskie vadītāji / Scientific supervisors:
profesors *Dr. sc. ing.* / Professor *Dr. sc. ing.*

ANDRIS ŠUTKA

profesors *Dr. habil. phys.* / Professor *Dr. habil. phys.*

MĀRIS KNITE

RTU Izdevniecība / RTU Press

Rīga 2022 / Riga 2022

Lapčinskis L. Triboelektriskais efekts polimēru sistēmās: virsmas lādiņa veidošanās un enerģijas savākšana. Promocijas darba kopsavilkums. – Rīga: RTU Izdevniecība, 2022. – 95 lpp.

Lapčinskis, L. Triboelectric Effect in Polymer-based Systems: Surface Charge Formation and Energy Harvesting. Summary of the Doctoral Thesis. – Rīga: RTU Press, 2022. – 95 p.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes “RTU P-02” 2022. gada 14. janvāra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.2.1/2.

Published in accordance with the decision of the Promotion Council “RTU P-02” of 14 January 2022, Minutes No. 04030-9.2.1/2.

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Reģionālās
attīstības fonds

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Promocijas darbs izstrādāts:

- ar Eiropas Reģionālās attīstības fonda daļēju atbalstu projektā “Hibrīdās enerģijas ieguves sistēmas” Nr. 1.1.1.1/16/A/013;
- ar Latvijas Zinātnes padomes daļēju atbalstu projektā “Starpmolekulāro H-saišu struktūras dizains polimēros spēcīgākai triboelektrifikācijai” Nr. lzp-2020/2-0382;
- daļēji ar RTU doktorantūras granta atbalstu Materiālzinātnes un lietisķās ķīmijas fakultātes doktorantiem.



The Doctoral Thesis has been developed with the support from

- the European Regional Development Fund within the project “Hybrid energy harvesting systems” No. 1.1.1.1/16/A/013;
- the Latvian Council of Science within project “A structural H-bond intermolecular design in polymers for strong triboelectrification” No. lzp-2020/2-0382; and
- RTU doctoral grant for doctoral students of the Faculty of Materials Science and Applied Chemistry.



<https://doi.org/10.7250/9789934227615>

ISBN 978-9934-22-761-5

PATEICĪBAS

Sirsnīgs paldies abiem mana promocijas darba vadītājiem – *Dr. sc. ing.* Andrim Šutkam un *Dr. habil. phys.* Mārim Knitem – par vērtīgajām diskusijām, ierosinājumiem un vispārējo atbalstu visā darba izstrādes laikā! Esmu jums pateicīgs par dalīšanos savās zināšanās, prasmēs un, pats galvenais, aizrautību ar zinātni.

Vissirsnīgākā pateicība maniem komandas biedriem un padomdevējiem – *Dr. sc. ing.* Kasparam Mālnekam un *Dr. phys.* Artim Linartam – par palīdzību mērījumu veikšanā un datu analīzē! Esmu pateicīgs visiem lieliskajiem Tehniskās fizikas institūta un Materiālu un virsmas tehnoloģiju institūta kolēģiem par noderīgajiem padomiem un diskusijām. Es esmu pateicīgs arī kolēģiem no Cietvielu fizikas institūta un Tartu Universitātes par viņu ieguldījumu mūsu kopējo darbu tapšanā.

Vēlos pateikties manai mīļajai sievai Sindijai Lapčinskai par sniegto atbalstu, brīnišķīgajiem padomiem un iedvesmu, ko viņa man ir devusi.

Paldies Rīgas Tehniskajai universitātei par sniegto finansiālo atbalstu!

Linards Lapčinskis

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincere gratitude to both my supervisors *Dr. sc. ing.* Andris Šutka and *Dr. habil. phys.* Māris Knite for all the valuable discussions, fruitful suggestions, and overall support throughout the Thesis. I am grateful to them for sharing their knowledge, skills and, most importantly, passion for science.

My most sincere gratitude goes to my teammates and mentors *Dr. sc. ing.* Kaspars Mālnieks and *Dr. phys.* Artis Linarts for all the help with the measurements and data analysis. I am grateful to all my dear colleagues in the Institute of Technical Physics and Institute of Materials and Surface Engineering for the useful advice and discussions. I am also thankful to the colleagues in Institute of Solid State Physics and University of Tartu for their contribution to our joint papers.

I would like to thank my dear wife Sindija Lapčinska for all the support, wonderful advice and the inspiration she has given me.

Financial support from Riga Technical University is gratefully acknowledged.

Linards Lapčinskis

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2022. gada 19. maijā plkst. 15 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. sc. ing.* Remo Merijs-Meri,
Rīgas Tehniskā universitāte

Vadošais pētnieks *Dr. phys.* Raimonds Meija,
Latvijas Universitāte, Latvija

Profesors *Dr. Amir Fahmi*,
Reinas-Vālas Lietišķo zinātņu universitāte, Vācija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Linards Lapčinskis (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs veidots kā zinātnisko publikāciju kopa, tas ietver kopsavilkumu latviešu un angļu valodā un septiņas *SCI* publikācijas. Publikācijas ir uzrakstītas angļu valodā, to kopējais lappušu skaits, iekļaujot elektroniski pieejamo informāciju, ir 132 lappuses. Kopsavilkumā ir 25 attēli, divas tabulas, kopējais lappušu skaits ir 50. Literatūras sarakstā ir 116 nosaukumu.

SATURS

AUTORA IEGULDĪJUMS.....	6
SAĪSINĀJUMI.....	7
PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	9
Ievads	9
Promocijas darba mērķi.....	17
Aizstāvamās tēzes	17
Zinātniskā novitāte	17
Praktiskā nozīme	17
Darba struktūra un apjoms	17
Publikācijas un darba aprobācija.....	18
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI.....	21
Starpmolekulāro spēku loma kontaktelektrifikācijā (1. publikācija)	21
Adhēzijas uzlabota kontaktelektrifikācija un TEG efektivitāte (2. publikācija).....	24
Fāzu pārejas ietekme uz triboelektrisko lādiņu (3. publikācija).....	27
Kontaktelektrifikācija starp identiskiem polimēriem (4. publikācija)	29
Triboelektrifikācija starp polimēru kompozītiem ar identiskām polimēru matricām (5. publikācija)	33
Hibrīdais tribo-pjezo-elektriskais nanoģenerators (6. publikācija).....	37
Triboelektrisko un segnetoelektrisko lādiņu dipolu salāgošana TEG (7. publikācija)	40
SECINĀJUMI.....	44
LITERATŪRAS SARAKSTS	45

AUTORA IEGULDĪJUMS

Zinātniskie raksti, kas veido šī promocijas darba pamatu, ir kopēja darba rezultāts, apvienojot būtisku visu līdzautoru ieguldījumu un zināšanas dažādās jomās. Autora ieguldījums rakstu sagatavošanā apkopots 1. tabulā.

1. tabula

Autora ieguldījums, sagatavojot katru promocijas darbā iekļauto zinātnisko rakstu

1. publikācija	Polimēra kontaktējamo kārtiņu izgatavošana, izmantojot uzklāšanu ar rotāciju un presēšanu paaugstinātā temperatūrā. Polimēru triboelektrisko īpašību mērījumi. PDMS cietības mērījumi un šķērssaistīšanās pakāpes aprēķini. Datu vizuālais attēlojums. Procentuālais ieguldījums – 50 %.
2. publikācija	Polimēra kārtiņu izgatavošana, izmantojot uzklāšanu ar rotāciju un triboelektrisko īpašību testēšana. Datu vizuālais attēlojums. TEĢ efektivitātes aprēķini un ieguldījums manuskripta rakstīšanā. Procentuālais ieguldījums – 75 %.
3. publikācija	Paraugu izgatavošana un triboelektrisko īpašību testēšana. Triboelektriskā efekta un lādiņa noturības paaugstinātā temperatūrā ilgtermiņa stabilitātes mērījumi. Procentuālais ieguldījums – 50 %.
4. publikācija	Paraugu izgatavošana un triboelektrisko īpašību testēšana. Skenējošās Kelvina zondes (SKZ) mērījumu analīze. Ieguldījums manuskripta rakstīšanā un datu vizualizācijā. Procentuālais ieguldījums – 60 %.
5. publikācija	Paraugu izgatavošana, izmantojot presēšanu paaugstinātā temperatūrā. Triboelektrisko īpašību izpēte. Skenējošās Kelvina zondes (SKZ) mērījumu analīze. Datu vizuālais attēlojums. Manuskripta sākotnējās versijas rakstīšana. Procentuālais ieguldījums – 80 %.
6. publikācija	Polimēru nanokompozītu izgatavošana un polarizācija. Triboelektrisko un pjezoelektrisko īpašību testēšana. Ieguldījums manuskripta rakstīšanā. Procentuālais ieguldījums – 75 %.
7. publikācija	Polimēru nanokompozītu izgatavošana un polarizācija. Triboelektrisko un pjezoelektrisko īpašību testēšana. SKZ mērījumu analīze. Ieguldījums manuskripta rakstīšanā. Procentuālais ieguldījums – 70 %.

SAĪSINĀJUMI

<i>A</i>	saskares laukums
<i>AFM</i>	atomspēku mikroskopija
Cel. Tr.	celulozes triacetāts
<i>D</i>	virsmas garuma izmaiņu atšķirības faktors
d_{33}	pjezoelektriskais koeficients
<i>DMF</i>	dimetilformamīds
<i>DSK</i>	diferenciālā skenējošā kalorimetrija
<i>EOK</i>	etilēna-oktēna kopolimērs
<i>EPDM</i>	etilēna propilēna diēna monomēra gumija
<i>EVA</i>	etilēna-vinilacetāta kopolimērs
<i>GEA</i>	galīgo elementu analīze
<i>HDPE</i>	augsta blīvuma polietilēns
<i>I_{sc}</i>	īsslēguma strāva
<i>ITO</i>	indija-alvas oksīds
<i>KEB</i>	kohēzijas enerģijas blīvums
<i>KL</i>	kontaktleņķis
<i>KSM</i>	Kelvina spēka mikroskopija
<i>LDPE</i>	zema blīvuma polietilēns
<i>M_c</i>	molekulas svars starp šķērssaitēm
<i>ND</i>	nanodaļiņas
<i>P</i>	polarizētība
<i>PA 66</i>	poliamīds 6,6
<i>PC</i>	polikarbonāts
<i>PDMS</i>	polidimetilsiloksāns
<i>PET</i>	polietilēna tereftalāts
<i>PHC</i>	heksāndiola-citronskābes kopolimērs
<i>P_i</i>	momentānais jaudas blīvums
<i>PI</i>	poliimīds
<i>PMMA</i>	poli(metilmetakrilāts)
<i>PP</i>	polipropilēns
<i>PS</i>	polistirols
<i>PTFE</i>	politetrafluoretilēns
<i>PU</i>	poliuretāns
<i>PVAc</i>	polivinilacetāts
<i>PVC</i>	polivinilhlorīds
<i>PVDF</i>	polivinilidēnfluorīds
<i>Q</i>	lādiņa blīvums
<i>R</i>	slodzes pretestība
<i>RMS</i>	vidējais kvadrātiskais laukuma raupjums
<i>SEBS</i>	stirola-etilēna-butilēna-stirola bloku kopolimērs

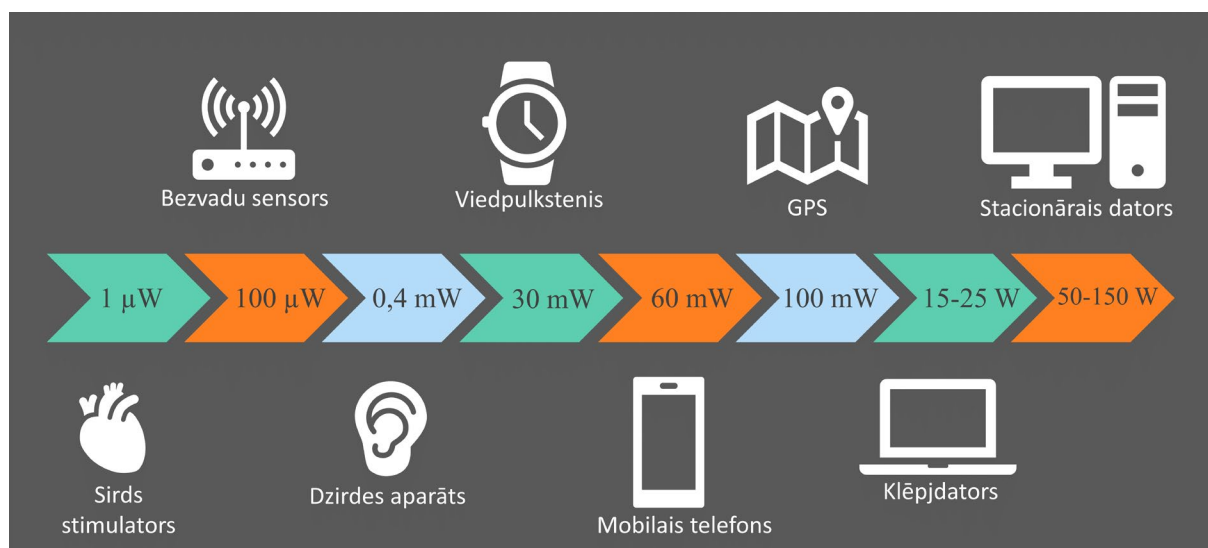
SEM	skenējošā elektronu mikroskopija
SKZ	skenējošā Kelvina zonde
TEĢ	triboelektriskais ģenerators
TEM	transmisijas elektronu mikroskopija
TENĢ	triboelektriskais nanoģenerators
T_g	stiklošanās temperatūra
<i>UHMWPE</i>	ultra augstas molekulas polietilēns
V_{oc}	atvērta ķēdes potenciāls
<i>XPS</i>	rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija
Δ_f	virsmas garuma izmaiņa
Φ	izejas darbs

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Ievads

Mehāniskās enerģijas savākšana

Enerģijas savākšana nozīmē apkārtējā vidē esošās enerģijas pārveidi elektroenerģijā. Parasti savākšanu uzskata par neliela enerģijas daudzuma pārveidošanu autonomai mazjaudas iekārtu nodrošināšanai ar enerģiju (μW – mW).¹ Mehāniskās enerģijas ieguve šādu ierīču darbināšanai ir būtiska to plašākai pieejamībai un ļauj samazināt ierīču ietekmi uz vidi. Attiecīgi enerģijas ieguve ir lietderīga, ja savāktā enerģija sniedz ieguvumu, kas citādi nav sasniedzams ar baterijām vai elektrotīklu, piemēram, novērš nogurdinošu akumulatoru nomaiņu vai dārgu savienojumu ar elektrotīklu. 1. attēlā redzams dažu elektrisko ierīču enerģijas patēriņa uzskaitījums;²⁻⁷ enerģijas savākšana varētu būt lietderīga ierīcēm ar enerģijas patēriņu, zemāku par 30–40 mW.



1. att. Ikdienā sastopamas elektriskās ierīces un to aptuvenais jaudas patēriņš.

Mehāniskā enerģija (kinētiskā enerģija) ir bagātīgi pieejama no tādiem avotiem kā vējš, ūdens viļņi, vibrācijas un cilvēku kustības. Vibrācijas nodrošina daudz enerģijas, tomēr savāktā enerģija bieži vien ir niecīga, salīdzinot ar vibrāciju enerģiju. Neskatoties uz relatīvi zemo efektivitāti, pēdējā laikā vibrāciju enerģijas savākšana, izmantojot TEG, ir aktualizējusies, jo samazinās elektroierīču izmērs un enerģijas patēriņš. Izmantojot TEG, var darbināt mikroierīces, piemēram, sensorus, detektorus un bezvadu tīkla pārraidītājus, tādējādi aizvietojojot baterijas vai izvairoties no nepieciešamības pievienot nepārtrauktas strāvas avotu. Arī cilvēku kustības var izmantot kā mehāniskās enerģijas avotu, iestrādājot enerģijas savācējus apģērbā, apavos un aksesuāros (rokassprādzēs u. c.) vai arī izveidojot infrastruktūru (trotuāri, grīdas segumi), kurā iestrādāti enerģijas savācēji. Valkājami enerģijas savācēji kļūst aizvien aktuālāki, pateicoties pārnēsājamās elektronikas popularitātei, tomēr savācējam nevajadzētu ierobežot

valkāšanas ērtumu, tāpēc ļoti svarīgs aspekts ir ierīces dizains. Minēto mehāniskās enerģijas avotu savākšanai izmanto dažādus tehnoloģiskus risinājumus (2. tab.).

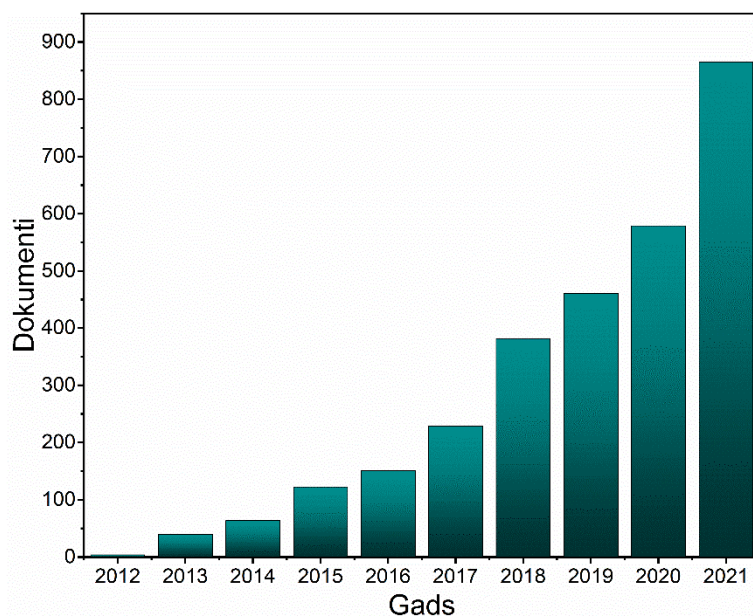
2. tabula

Mehāniskās enerģijas savākšanas tehnoloģiju, izmantoto materiālu, iegūstamā jaudas blīvuma un darbības principu kopsavilkums

Tehnoloģija	Materiāli	Jauda	Darbības principi
Elektro-magnētiskais ģenerators	Vadoša vada spoļe un magnēts	1–1000 $\mu\text{W cm}^{-3}$	Mehāniskā enerģija rada kustību starp ierīces daļām, un starp abiem spoļes galiem tiek ierosināta potenciālu starpība.
Pjezo-elektriskais ģenerators	Dielektriķi ar iekšēju dipola momentu: kristāli, keramika, polimēri un kompozīti ^{8–15}	10–1000 $\mu\text{W cm}^{-3}$	Dipolu blīvums tilpumā izpaužas kā polarizētība uz materiāla virsmas. Dipoli inducē vienādus pretējas zīmes lādiņus elektrodos. Mehāniskā enerģija rada deformāciju, kas maina dipola momentu un tādējādi polarizētību. Izmaiņu rezultātā notiek lādiņa pārdale, nodrošinot elektronu plūsmu starp elektrodēm, kas savienoti ar ārējo ķēdi.
Kapacitīvais ģenerators	Elastīgs dielektriskais materiāls ar kustīgiem elektrodēm ^{16–20}	0,01–100 mW cm^{-3}	Ģeneratoriem nepieciešams sprieguma avots, lai nodrošinātu sākotnējo lādiņu uz elektrodēm. Mehāniskais spēks maina attālumu starp elektrodēm (vai elektrodu laukumu), tādējādi kondensatorā uzkrātā enerģija palielinās un pēc tam tiek izlādēta.
Ferroelektretu materiāli	Uzlādētas polimēru putas ar elektrodēm ²¹	0,001–1 mW cm^{-2}	Augstsprieguma elektriskais lauks uzlādē poru sienas ar pretējas polaritātes lādiņiem, radot dipolus. Mehāniskais spēks izraisa polarizācijas izmaiņu un lādiņa pārdali starp elektrodēm, kas savienoti ar ārējo ķēdi.
Tribo-elektriskais ģenerators	Polimēra izolatora pārklāti elektrodēm ²²	0,001–50 mW cm^{-2}	Elektrodēm ir pārklāti ar polimēru slāņiem, kas savstarpēji saskaras. Lādiņš veidojas uz polimēra virsmas pēc saskares un atdalīšanas, un lādiņš tiek inducēts pievienotajos elektrodos. Elektrodēm ir savienoti ar ārējo ķēdi, tajā novēro elektronu plūsmu, kas līdzsvaro potenciāla starpību, ko rada inducētie lādiņi.

Starp piedāvātajām tehnoloģijām triboelektriskie ģeneratori (TEĢ) ir kļuvuši par daudzsološiem mehāniskās enerģijas savācējiem. Profesors *Zhong Lin Wang* 2012. gadā tos pirmo reizi izmantoja, lai aprakstītu enerģijas ieguves ierīces, kas paredzētas, lai pārveidotu berzes radīto statisko lādiņu elektroenerģijā, izmantojot elektrostatisko indukciju.²² Biežāk tiek lietots termins “triboelektriskie nanoģeneratori” (TENĢ), lai akcentētu nepieciešamību pēc

virsmas strukturēšanas nano izmēra mērogā, kas uzlabo veiktspēju, un norādītu, ka ģenerators funkcionalitāti nodrošina procesi nano izmēra mērogā. *Scopus* datubāzē indeksēto dokumentu analīze, kas saistīti ar “*triboelectric nanogenerator*”, liecina, ka dokumentu skaits katru gadu pastāvīgi pieaug, 2021. gadā sasniedzot 865 dokumentus (2. att.).



2. att. Dati par *Scopus* datubāzē indeksētiem dokumentiem, kas nosaukumā, aprakstā vai atslēgas vārdos satur “*triboelectric nanogenerator*”.

TEĢ var veidot no lētiem, viegliem, elastīgiem, plaši pieejamiem polimēru materiāliem. Salīdzinot ar pjezoelektriskajiem un ferroelektretu materiāliem, TEĢ nav vajadzīga polarizēšana, lai nodrošinātu enerģijas savākšanas funkciju. TEĢ ierīces var darboties dažādos režīmos – atraušanas režīmā,²³ berzes,²⁴ rotācijas²⁵ vai viena elektroda.

TEĢ ir nodemonstrēts plašs lietojuma klāsts. Triboelektriskie *in vivo* enerģijas savācēji izmantoti, lai savāktu biomehānisko enerģiju, izmantojot žurku un cūku sirdspukstus un elpošanu.^{26,27} Ir parādīts, ka implantējams triboelektriskais sensors, kas piestiprināts pie cūkas perikarda, spēj novērot sirdsdarbību un elpošanu, kā arī konstatēt dzīvībai bīstamu aritmiju.²⁸ Turklāt TEĢ var izmantot dzīvo šūnu, audu un orgānu stimulācijai, tādējādi nodrošinot iespējamu lietojumu cilmes šūnu diferenciācijas veicināšanā, neironu audu reģenerācijas veicināšanā un sirds stimulēšanā.^{29,30}

Galvenie TEĢ ierīču veiktspējas raksturlielumi ir atvērtas ķēdes spriegums (V_{oc}) un īsslēguma strāva (I_{sc}). V_{oc} ir atkarīgs no slodzes pretestības R un pieaug, palielinot R . I_{sc} bieži ir nanoampēru mērogā, taču augstākās literatūrā minētās vērtības sasniedz $350 \mu A$ no 1 cm^2 liela parauga.³¹ Precīzs polimēru triboelektrifikācijas spējas raksturlielums ir lādiņa blīvums Q , ko aprēķina no īsslēguma strāvas, izmantojot 1. vienādojumu:

$$Q = \frac{\int I_{sc} dt}{A}, \quad (1)$$

kur:

I_{sc} – īsslēguma strāva;

dt – laika diferenciālis;

A – kontakta virsmas laukums.

Lai novērtētu TEG enerģijas savākšanas potenciālu, ir noderīgi aprēķināt enerģijas un jaudas blīvumu (uz TEG laukuma vienību). Momentāno jaudas blīvumu P_i aprēķina no V_{oc} pie izvēlētajā R , izmantojot 2. vienādojumu:

$$P_i = \frac{V_{oc}^2}{R \times A}, \quad (2)$$

kur:

V_{oc} – atvērtas ķēdes spriegums;

R – slodzes pretestība.

Pēc tam ar 2. vienādojumu iegūto P_i vērtību, attēlotu grafikā kā laika t funkciju, var izmantot, lai aprēķinātu enerģiju E pēc 3. vienādojuma:

$$E = \int P_i dt. \quad (3)$$

Kondensatorā uzkrātā enerģija arī ir būtiska TEG raksturīpašība; dažos gadījumos tā, salīdzinot ar enerģiju, kas aprēķināta tieši kontaktatdalīšanas eksperimentos, var būt mazāka par 3–4 kārtām.³¹ Zudumus galvenokārt rada taisngrieža slēgums, kas radīto maiņstrāvu pārvērš līdzstrāvā.³² Šis ir viens no aspektiem, kas ierobežo lietojuma iespējas.

Trīs galvenie paņēmieni, ko izmanto, lai uzlabotu TEG ierīču veiktspēju, ir: i) virsmas topogrāfijas un morfoloģijas modifikācija; ii) polimēra virsmas ķīmiskā apstrāde un funkcionalizācija; iii) segnetoelektrisko materiālu izmantošana.

Triboelektriskā slāņa virsmas rakstam un ģeometrijai ir būtiska nozīme TEG darbībā. Ir pierādīts, ka lielāks īpatnējais virsmas laukums veicina augstāka Q veidošanos. Pētījumi liecina, ka asimetriska saskare (atšķirīgs katras kārtiņas saskares laukums) starp diviem identiskiem materiāliem rada augstu virsmas potenciālu.³³ Turklāt, jo vairāk abu virsmu topogrāfija un morfoloģija atšķiras, jo augstāka ir TEG veiktspēja.

Polimēru triboelektriskās īpašības var uzlabot, izmantojot ķīmisku virsmas modifikāciju.³⁴ Virsmas modifikācija paaugstina polimēru adhēziju pret kontaktēto virsmu, jo pastāv saistība starp virsmas adhēziju un triboelektrisko lādiņu. Process parasti ietver virsmas aktivāciju, izmantojot plazmas apstrādi, kam seko izvēlētajās ķīmiskās vielas uzklāšana. Piemēram, pētnieki ir ierosinājuši ķīmiskus pārveidojumus, izmantojot apstrādi ar fluoroglekļu plazmu, lai uzlabotu triboelektriskās īpašības.³⁵ Viens no visbiežāk izmantotajiem polimēriem ķīmiskajām modifikācijām ir polidimetilsiloksāns (PDMS);³⁶ tā triboelektrisko virsmas lādiņu var palielināt ar dažādām virsmas apstrādes metodēm, piemēram, apstarošanu ar ultravioleto gaismu pēc apstrādes ar NaOH,³⁷ ķīmisku halogenizāciju³⁸ vai secīgu kodināšanu un ķīmisko modifikāciju, izmantojot O_2 un SF_6 plazmu.³⁹

Viena no pieejām, lai panāktu augstāku TEG veiktspēju, ir segnetoelektriskā/pjezoelektriskā efekta izmantošana. Šo efektu ietverošos TEG parasti dēvē par hibrīdierīcēm, jo pjezoelektriskais efekts ir arī pjezoelektrisko ģeneratoru stūrakmens. Attiecīgi visi segnetoelektriskie materiāli varētu būt pjezoelektriski, tomēr ne visiem

pjezoelektriskajiem materiāliem piemīt segnetoelektriskais efekts (piemēram, ZnO un kvarcs). Segnetoelektrisko efektu parasti novēro materiālos ar perovskīta struktūru (BaTiO_3 , PbTiO_3) un dažos polimēru materiālos (polivinilidēnfluorīds (PVDF), poliamīds-11 (PA-11)).⁴⁰ Segnetoelektriskie materiāli tilpumā satur spontāni orientētu dipolu momentu domēnus, kas savukārt orientēti haotiski, uzrādot kopējo polarizētību $P = 0$. Ārējais elektriskais lauks E spēj orientēt dipolus noteiktā virzienā, tādējādi izveidojot kopēju polarizētības vektoru. Mehāniskais spēks izraisa P izmaiņas, kas savukārt inducē virsmas lādiņu elektrodā. Hibrīdās TEG ierīces ir uzrādījušas vienus no labākajiem rezultātiem, sasniedzot visaugstāko jaudas blīvumu – 50 mW cm^{-2} .³¹

Kā redzams, TEG piemīt augsts potenciāls veicināt enerģijas savākšanas jomu. Promocijas darbā ziņots par enerģijas savākšanas rezultātiem, izmantojot polimēru materiālos balstītus TEG. Enerģijas savākšana tiks panākta, izveidojot TEG ierīces, kurās iestrādāti segnetoelektriskie materiāli. Jaunās zināšanas, kas ir atklātas promocijas darbā par lādiņu veidošanos, iespējams izmantot, lai uzlabotu TEG ierīču enerģijas savākšanas potenciālu.

Triboelektrifikācija un materiāli TEG ierīcēm

Triboelektrifikācija (saukta arī par kontaktelektrifikāciju) ir elektriskā lādiņa veidošanās uz divu materiālu virsmām pēc to savstarpējas saskares. Triboelektrifikācijas fenomens ir TEG darbības pamatā. Procesā abi materiāli iegūst elektriskos lādiņus – vienādus pēc lieluma, bet ar pretējām zīmēm. Triboelektrifikāciju novēro dažādiem materiālu veidiem, tomēr lādiņa lielums un novērojuma laika skala ievērojami atšķiras. Divu atšķirīgu metālu triboelektrifikācija rada samērā nelielu lādiņu ($0,1\text{--}10 \text{ pC uz cm}^2$), kas ātri pazūd (mazāk par sekundi), taču polimēru gadījumā iegūtais lādiņš ir lielāks ($0,1\text{--}100 \text{ nC uz cm}^2$) un stabilāks (līdz pat 24 stundām).

Dažos gadījumos triboelektriskajam efektam ir būtisks lietojums, savukārt ir gadījumi, kad tas ir traucējošs. Piemēram, elektrostatiskajā krāsošanā krāsas daļiņu berze pret krāsošanas pistoles stobru piešķir daļiņām virsmas lādiņu.⁴¹ Uzlādētās krāsas daļiņas nosedz virsmu vienmērīgāk, piepildot spraugas un tukšumus. Triboelektriskais efekts tiek izmantots arī kserogrāfijā – tehnikā, ko izmanto fotokopiju radīšanai bez šķidrām ķīmikālijām.⁴² Dažu printeru toneros šis efekts nodrošina tonera polimēra daļiņu piesaisti dzelzs nesējdaļiņām, lai magnētiskais lauks tās varētu sakārtot. Elektrostatisko lādiņu, ko rada triboelektriskais efekts, var izmantot arī filtrācijas sistēmās. Par triboelektriskās iedarbības graujošo dabu – nejauša virsmas lādiņu izlāde var aizdegt viegli uzliesmojošus materiālus vai putekļu mākoņus.^{43,44} Izlāde var sabojāt arī mikroelektronikas sastāvdaļas.^{45,46} Triboelektrifikācija spēj radīt arī problēmas ražošanā – tā var traucēt vielu plūsmu un samaisīšanos,^{47–51} un tā rezultātā palielinās berze un rodas enerģijas zudumi.^{52,53}

Metālu un pusvadītāju gadījumā (kontakts starp metālu un metālu, metālu un pusvadītāju vai pusvadītāju un pusvadītāju) ir panākta zinātnieku vienprātība, ka par kopējā lādiņa veidošanos atbildīga ir elektronu pārnese starp iesaistītajiem materiāliem, jo šie materiāli var saturēt delokalizētus elektronus. Elektronu pārnese starp diviem metāliem ir samērā vienkārša: tās pamatā ir izejas darba Φ atšķirības. Pēc kontakta elektroni plūst no metāla ar zemāko Φ uz metālu ar augstāko Φ . Līdzsvars tiek sasniegts, kad metālā ar augstāko Φ uzkrātie elektroni kompensē sākotnējo Φ starpību un abos metālos izlīdzinās Fermi līmeņi. Tālāk materiālu

atdalīšana izraisa elektronu plūsmu atpakaļ uz sākotnējo materiālu, jo tie cenšas atgriezties sākotnējā stāvoklī, tomēr, palielinoties attālumam starp virsmām līdz punktam, kad nav iespējama elektronu tunelēšanās starp virsmām, šis process tiek ievērojami ierobežots. Rezultātā uz metāla ar augstāko Φ paliek atlikušie pārnestie elektroni.

Vispiemērotākos materiālus (metālus, pusvadītājus vai polimērus) izmantošanai virsmu kontaktēšanai TEG ierīcēs var izvēlēties, izmantojot triboelektriskās rindas. Tas ir empīriski sastādīts saraksts, kas sarindo materiālus pēc to tieksmes uzlādēties pozitīvi vai negatīvi. Bieži tās parāda arī paredzamo triboelektrifikācijas lielumu, izteiktu kā lādiņa blīvumu. Ierasti ir pieņemts materiālus uzskaitīt noteiktā secībā, kā parādīts 3. attēlā, pēc to tendences uzlādēties pozitīvi vai negatīvi, saskaroties citam ar citu vai arī pēc kontakta ar kādu konkrētu materiālu.⁵⁴ Tomēr ir atrodamas variācijas materiālu secībā, dažkārt – ar pretrunīgiem rezultātiem.^{55–58}

Izolatora nosaukums	Lādiņa afinitāte (nC/J)		Izolatora nosaukums	Lādiņa afinitāte (nC/J)
Poliuretāna putas	+60		Sorbotāns	+58
Mati, taukaina āda	+45		Ciets poliuretāns	+40
Magnija fluorīds	+35		Neilons, sausa āda	+30
Mašīneļļa	+29		Nylatron	+28
Stikls	+25		Papīrs	+10
Koks (priede)	+7		Kokvilna	+5
Nitrilgumija	+3		Vilna	0
Polikarbonāts	-5		Akrils	-10
Epoksidsveķi	-32		Stirola-butadiēna gumija	-35
PET (Mylar)	-40		EVA gumija	-55
Košājāmā gumija	-60		Polistirols	-70
Poliimīds	-70		Silikoni	-72
Vinils, lokans	-75		LDPE	-90
Polipropilēns	-90		HDPE	-90
Celulozes nitrāts	-93		UHMWPE	-95
Polihloropriēns	-98		PVC, stingrs vinils	-100
Lateksa gumija	-105		Viton gumija, pildīts	-117
Epihlorhidrīna gumija	-118		Santoprenegumija	-120
Hypalon gumija, pildīta	-130		Butilgumija, pildīta	-135
EPDM gumija, pildīta	-140		PTFE, (Teflons)	-190

3. att. Kvantificētas triboelektriskās rindas piemērs.⁵⁴

Novērotās atšķirības triboelektriskajās sērijās ir viens no iemesliem ilgstošām diskusijām par mehānismiem, kas nosaka lādiņu veidošanos un pārnesi polimēru triboelektrifikācijā. Galvenie mehānismi, kas tiek piedāvāti polimēru triboelektrifikācijas skaidrojumam, ir elektronu pārnese, makromolekulu lādētu fragmentu pārnese vai jonu pārnese. Mehānisma noteikšana ir sarežģīta, jo pastāv vairāki faktori, kas ietekmē lādiņa veidošanos polimēru triboelektrifikācijas laikā: (i) vide (temperatūra un mitrums);^{59–62} (ii) saskares laiks un spēks;⁶³ (iii) morfoloģija (virsmas raupjums, raksts); (iv) tilpuma īpašības (makromolekulu sakārtotība, šķērssaistīšanās pakāpe);⁶⁴ (v) virsmas ķīmiskais sastāvs (funkcionālās grupas).⁶⁵

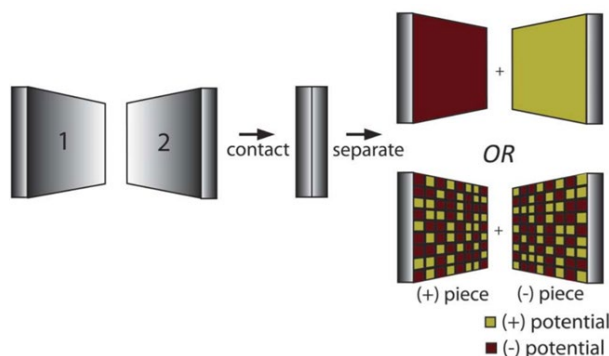
Elektronu pārnese pienācīgi raksturo lādiņa pārnesi starp metāliem,⁶⁶ tāpēc to pašu loģiku sākotnēji piemēroja arī izolatoriem – gan neorganiskiem, gan organiskiem. Izolatoram raksturīga ar elektroniem pildīta valences zona un tukša vadītspējas zona, kas atdalītas ar platu

aizliegtu zonu, tāpēc, lai nodrošinātu elektronu pārnesei, jāpievada ievērojams enerģijas daudzums. Šāds endotermisks process enerģētiski patērē aptuveni 10 eV, ņemot vērā elektrona atrašanu no pirmā polimēra materiāla, tā pārvietošanu noteiktā attālumā un pievienošanu otrajam polimēru materiālam.⁶⁷ Acīmredzams, ka elektronu pārnese starp izolatoriem ir enerģētiski mazāk iespējama nekā starp metāliem, tomēr polimēri uzlādējas spēcīgāk nekā metāli. Vairākos veidos ir mēģināts izskaidrot elektronu pārnesei modeļa nepilnības izolatoru triboelektriskās uzlādes gadījumā. Viens no ierosinājumiem ir tāds, ka aizliegtajā zonā pastāv elektronu aizpildīti starpstāvokļi, kurus izraisa dažādi defekti, piemēram, nospriegotas ķīmiskās saites vai virsmas īpašības.⁶⁸ Termoluminiscences eksperimenti ir pierādījuši šādu starpstāvokļu esamību, tomēr šo elektronu daudzums nav pietiekams, lai radītu novēroto triboelektrisko lādiņu.⁶⁹ Kā virzītājspēks elektronu pārnesei ir ieteikta arī elektronu viļņu funkciju delokalizācija, ko izraisa materiāla deformācija kontakta laikā.^{70–73} Attiecīgi abu virsmu kontakts ļauj to elektronu orbitālēm savstarpēji pārklāties tādā veidā, ka daži elektroni tiek delokalizēti un kļūst pieejami pārnesei.

Pateicoties tādām virsmas analīzes metodēm kā rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija (*X-ray photoelectron spectroscopy – XPS*), atomspēku mikroskopija (*atomic force microscopy – AFM*) un *Raman* spektroskopija, ir savākti pierādījumi, kas atbalsta jonu pārnesei mehānisma skaidrojumu.^{74–76} Bez šaubām, jonu pārnese ir galvenais mehānisms, kad tiek kontaktēti jonomēri, jo “mobilus” jonus var viegli pārnest.^{77–79} Tomēr rodas jautājums, vai joni var būt atbildīgi par spēcīgo triboelektrifikāciju, ko novēro ierasto polimēru kontaktēšanā. Tradicionālajos polimēru izolatoros nav “mobilu” jonu, tāpēc ir tieksme uzskatīt, ka centrālā nozīme varētu būt hidroksīdjoni (OH^-), jo pat hidrofobi polimēri satur plānu ūdens slāni uz to virsmas apkārtējās vides apstākļos.⁸⁰ Saskaroties divu polimēru virsmām, starp virsmām veidojas ūdens “tilts”, kas ļauj OH^- joniem pāriet uz polimēru, kas uzrāda spēcīgāku noteiktā jona adsorbcijas spēju. Kad materiāli tiek atdalīti, līdzsvara trūkums jonu daudzumā ūdens adsorbāta slāņos uz atsevišķām virsmām veido nekompensētu lādiņu. Hidroksīdjonu adsorbcijas tieksme ir saistīta ar polimēru zeta potenciālu (elektrisko potenciālu stacionārajā ūdens slānī).^{81,82} Tomēr jonu pārnesei skaidrojumam ir trūkumi: polimēru triboelektrifikācija ir novērota arī vidē bez ūdens klātbūtnes⁸³ un arī vakuumā starp virsmām, kas nav tikušas pakļautas atmosfēras iedarbībai.^{84,85} Turklāt jonu pārnese neizskaidro polimēru triboelektrifikāciju, kad tiek kontaktēti ķīmiski identiski materiāli, jo abiem piemīt vienāda OH^- jonu adsorbcijas tieksme.^{59,86}

Makromolekulu lādēto fragmentu pārnese kā triboelektrifikācijas mehānisms izriet no fakta, ka polimēru kovalentās saites var tikt heterolītiski šķeltas mehāniskas ietekmes rezultātā, ko pierāda plaši pētījumi mehanokīmijā un triboloģijā.^{87,88} Kovalento saišu enerģija polimēros svārstās robežās 3,7–4,5 eV atkarībā no heteroatomu (N, Si, O, S, F utt.) klātbūtnes galvenajā virknē un sānu ķēdēs.⁸⁹ Kovalentas saites disociācija var būt homolītiska (homolīze) vai heterolītiska šķelšana (heterolīze).⁹⁰ Pēc homolītiskās šķelšanas katras pārrautās makromolekulas virknes galā izveidojas identiski radikāļi.⁹¹ Tomēr par lādiņa veidošanos atbildīga ir tikai heterolītiskā šķelšanās, jo iznākums ir katjona un anjona pāris (mehanojoni, organojoni). Kā novērojams Kelvina spēka mikroskopijā (*Kelvin force microscopy – KFM*), kontaktatdalītas virsmas pēc nejaušības principa veido pozitīvi un negatīvi lādētus nano mēroga

izmēra domēnus (4. att.).⁷⁶ Attiecīgi kopējais lādiņa blīvums, ko nomēra uz katras kontaktētās virsmas, ir šo nano mēroga izmēra domēnu ieguldījumu summa, un virsmas polaritāti nosaka dominējošie mehanojoni. Kad virsmas tiek atdalītas, materiāla pārnese starp virsmām tiek pārnesti arī elektriski lādētie jonu fragmenti.^{75,76}



4. att. Lādiņa veidošanās attēlojums materiāla pārnesei gadījumā.⁷⁶

Pārpublicēts ar AAAS atļauju no "Baytekin, H. T.; Patashinski, A. Z.; Branicki, M.; Baytekin, B.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. *Science* **2011**, 333, 308".

Materiālu pārnese rada virsmu adhēziju, jo veidojas lokāli koncentrētas adhēzijas saites, kuru iedarbības spēku summa ir lielāka par polimēra molekulu kovalento saišu spēku.^{91,92} Virsmas adhēzija palielinās, kad polimēru virknes spēj brīvi mijiedarboties un savīties ar pretējām virsmām. Papildus tam elastomēri nodrošina pilnīgāku saskares laukumu, un kontaktēšanas laikā palielinās starpmolekulāro adhēzijas saišu blīvums. Berze veicina kovalento saišu šķelšanos, veidojot bīdes spriegumus kontaktēšanas laikā, tādējādi lielāki berzes spēki rada lielāku saišu šķelšanos varbūtību. Parasti berze ir atkarīga no polimēra molekulmasas un šķērssaistīšanās blīvuma, piemēram, ir pierādīts, ka šķērssaistītu polimēru virsmu berze ir par vairākām kārtām mazāka nekā nešķērssaistītu.⁹¹

Lai gan homolīze nerada lādiņu saturošus fragmentus, tā tomēr ir noderīga polimēru kontaktelektifikācijai. Ir parādīts, ka radikāļu fragmenti spēj lokalizēties kopā ar jonu fragmentiem un stabilizēt tos uz kontaktētajām polimēru virsmām. Radikāļu ķērāju pievienošana (piemēram, E vitamīns) strauji samazina sākotnēji stabilo lādiņu.⁴⁵ Saskaņā ar teorētiskajiem pētījumiem radikāļa-lādiņa stabilizācijas mehānisms balstās uz starpmolekulāras nepāra elektronu (viens vai trīs) saites izveidošanos.⁹³

No trīs literatūrā apspriestajiem lādiņa pārnese mehānismiem visvarbūtīgākā šķiet materiāla pārnese. Promocijas darbā pētīta lādiņa veidošanās un meklētas iespējas apstiprināt materiāla pārnese lomu polimēru triboelektifikācijā, izmantojot pārnestā materiāla noteikšanu ar *XPS*, *AFM* un kontaktatdalīšanas eksperimentiem. Liela nozīme lādiņa veidošanās procesā starp virsmām ir adhēzijai, tāpēc tiks izstrādāti un pētīti materiāli ar paaugstinātu adhēziju. Darbā tiks apskatīta arī fizikāli ķīmisko īpašību ietekme uz triboelektisko efektu, tāpēc tiks pētīta tādu parametru kā kohēzijas enerģijas blīvums, kompozīta cietība vai virsmas morfoloģija, pielāgošana augstāka virsmas lādiņa iegūšanai. Promocijas darbs arī veicinās izpratni par aspektiem, kas ietekmē lādiņa veidošanos, pētot ķīmiski identisku materiālu triboelektifikāciju.

Promocijas darba mērķi

1. Noteikt polimēru fizikāli ķīmisko īpašību ietekmi uz virsmas lādiņa veidošanos.
2. Pierādīt, ka heterolītiska kovalento saišu šķelšana ar tai sekojošu materiāla pārnesei ir noteicošais polimēru triboelektrifikācijas mehānisms.
3. Izpētīt veidus, kā paaugstināt polimēru tieksmi triboelektrificēties.

Aizstāvamās tēzes

1. Lādiņa blīvums polimēru triboelektrifikācijā korelē ar materiāla mehāniskajām īpašībām (piemēram, elastības modulis, cietība) un virsmas raupjumu, kas ļauj paredzēt polimēra triboelektriskās īpašības.
2. Kovalento saišu heterolītiska šķelšana un tai sekojoša materiālu pārnese ir apstiprināts kā polimēru triboelektrifikācijas mehānisms.
3. Hibrīdās segnetoelektriskās-triboelektriskās ģeneratoru ierīces uzrāda lielāku veiktspēju, ja triboelektriskie dipoli (dipola moments, kas radīts triboelektrifikācijas laikā) sakrīt ar segnetoelektrisko dipolu virzienu (dipols, kas eksistē segnetoelektriskajā fāzē).

Zinātniskā novitāte

Ir radīts būtisks ieguldījums polimēru materiālu triboelektrifikācijas mehānismu skaidrošanā, parādot dažādu parametru ietekmi: cietība; elastības modulis; virsmas raupjums; makromolekulārā sakārtotība un šķērssaistīšanās pakāpe. Ieskicēta jauna pieeja augstas veiktspējas TEĢ ierīču konstruēšanai, izmantojot segnetoelektriskā/pjezoelektriskā efekta sinerģiju ar triboelektrisko efektu.

Praktiskā nozīme

Izmantojot zināšanas par polimēru fizikāli ķīmisko īpašību ietekmi uz triboelektrifikāciju, izveidotas hibrīdās triboelektrisko ģeneratoru ierīces, kas spēj pārvērst mehānisko enerģiju elektriskajā ar uzlabotu efektivitāti. Triboelektriskie ģeneratori nodrošina enerģiju mikroierīcēm vai bezvadu sensoriem, tādējādi ļaujot izvairīties no bateriju izmantošanas.

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs ir zinātnisko rakstu kopa, kas veltīta kontaktelektrifikācijas efekta izpētei un triboelektrisko nanoģeneratoru izstrādei. Darba kopsavilkums ir uzrakstīts latviešu un angļu valodā. Promocijas darba rezultāti ir publicēti septiņās zinātniskajās publikācijās, kas ir indeksētas gan *Scopus*, gan *Web of Science (WOS)* datubāzēs. Promocijas darba kopsavilkumā ir 25 attēli un divas tabulas. Promocijas darbā iekļauto publikāciju kopējais ietekmes faktors 2020. gadam ir 84,055, to kopējais apjoms, iekļaujot elektroniski pieejamo papildu informāciju, ir 132 lapaspuses. Rezultāti ir prezentēti deviņās starptautiskajās konferencēs.

Publikācijas un darba aprobācija

Publikācijas, kurās publicēti promocijas darba rezultāti

1. A. Šutka, K. Malnieks, **L. Lapčinskis**, P. Kaufelde, A. Linarts, A. Berziņa, R. Zabels, V. Jurķans, I. Gorņevs, J. Blūms, M. Knite, The role of intermolecular forces in contact electrification on polymer surfaces and triboelectric nanogenerators, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (8), 2417–2421. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)*=38.532).
2. **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, J. Blūms, M. Knite, S. Oras, T. Käämbre, S. Vlassov, M. Antsov, M. Timusk, A. Šutka, The Adhesion-Enhanced Contact Electrification and Efficiency of Triboelectric Nanogenerators, *Macromol. Mater. Eng.* **2020**, *305* (1), 1900638. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)*=4.367).
3. A. Šutka, A. Linarts, K. Malnieks, K. Stiprais, **L. Lapčinskis**, Dramatic increase in polymer triboelectrification by transition from a glassy to rubbery state, *Mater. Horiz.* **2020**, *7* (2), 520-523. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)*=13.266).
4. A. Šutka, K. Mālnieks, **L. Lapčinskis**, M. Timusk, K. Kalniņš, A. Kovaļovs, J. Bitenieks, M. Knite, D. Stevens, J. Grunlan, Contact electrification between identical polymers as the basis for triboelectric/flexoelectric materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (23), 13299-13305. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)*=3.676).
5. **L. Lapčinskis**, A. Linarts, K. Mālnieks, H. Kim, K. Rubenis, K. Pudzs, K. Smits, A. Kovaļovs, K. Kalniņš, A. Tamm, C.K. Jeong, and A. Šutka, Triboelectrification of nanocomposites using identical polymer matrixes with different concentrations of nanoparticle fillers, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (14), 8984-8990. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)*=12.732).
6. **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, A. Linarts, J. Blūms, K. Šmits, M. Järvekülg, M. Knite, A. Šutka, Hybrid Tribo-Piezo-Electric Nanogenerator with Unprecedented Performance Based on Ferroelectric Composite Contacting Layers, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (6), 4027-4032. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)*=6.024).
7. A. Šutka, K. Mālnieks, **L. Lapčinskis**, M. Timusk, K. Pudzs, M. Rutkis, Matching the Directions of Electric Fields from Triboelectric and Ferroelectric Charges in Nanogenerator Devices for Boosted Performance, *iScience* **2020**, *23* (4), 101011. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)*=5.458).

Citas promocijas darba izstrādes laikā publicētas zinātniskās publikācijas

1. M. Knite, A. Linarts, K. Ozols, V. Tupureina, I. Stalte, **L. Lapčinskis**, A study of electric field-induced conductive aligned network formation in high structure carbon black/silicone oil fluids, *Colloids Surf., A* **2017**, *526*, 8–13. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)*=4.539).
2. **L. Lapčinskis**, A. Linarts, M. Knite, I. Gorņevs, J. Blūms, A. Šutka. Solid-state supercapacitor application for pressure sensing. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *474*, 91–96. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)*=6.707).
3. **L. Lapčinskis**, I. Cīrulis, P. Lesničenoks, A. Ābele, A. Šutka, M. Knite. PVA hydrogel electrolyte and porous polyisoprene carbon nanostructure composite based pressure

- sensitive supercapacitor. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2019**, *500 (1)*, 012018. (*Scopus, WOS, IF=0.53*).
4. A. Šutka, P. C. Sherrell, N. A. Shepelin, **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, and A. V. Ellis, Measuring Piezoelectric Output – Fact or Friction?, *Adv. Mater.* **2020**, *32 (32)*, 2002979. (*Scopus, WOS, IF(2020)=30.849*).
 5. A. Šutka, K. Mālnieks, A. Linarts, **L. Lapčinskis**, O. Verners, M. Timusk, Triboelectric Laminates with Volumetric Electromechanical Response for Mechanical Energy Harvesting, *Adv. Mater. Technol.* **2021**, *6 (8)*, 2100163. (*Scopus, WOS, IF(2020)=7.848*).
 6. A. Šutka, M. Zubkins, A. Linarts, **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, O. Verners, A. Sarakovskis, R. Grzibovskis, J. Gabrusenoks, E. Strods, K. Smits, V. Vibornijs, L. Bikse, J. Purans, Tribovoltaic Device Based on the W/WO₃ Schottky Junction Operating through Hot Carrier Extraction, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125 (26)*, 14212–14220. (*Scopus, WOS, IF(2020)=4.126*).
 7. S. Lapcinska, P. Dimitrijevs, **L. Lapcinskis**, P. Arsenyan, Visible Light-Mediated Functionalization of Selenocystine-Containing Peptides, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363 (13)*, 3318-3328. (*Scopus, WOS, IF(2020)=5.837*).
 8. P. C. Sherrell, A. Sutka, N. A. Shepelin, **L. Lapcinskis**, O. Verners, L. Germane, M. Timusk, R. A. Fenati, K. Malnieks, A. V. Ellis, Probing Contact Electrification: A Cohesively Sticky Problem, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13 (37)*, 44935–44947. (*Scopus, WOS, IF(2020)=9.229*).

Konferences

1. Stenda referāts starptautiskajā konferencē “6th Nano Today International Conference”: **L. Lapčinskis**, J. Blūms, M. Jarvekulg, M. Knite, A. Šutka, “Ferroelectric PVDF and BaTiO₃ nanocomposites for enhanced energy harvesting devices”, Lisabona, Portugāle, 16.–20. jūnijs, 2019. gads.
2. Stenda referāts starptautiskajā konferencē “2019 MRS Fall Meeting”: **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, J. Blūms, M. Jarvekulg, M. Knite, A. Šutka, “Hybrid Tribo Piezo Electric Nanogenerator with Unprecedented Performance Based on Ferroelectric Composite Contacting Layers”, Bostona, ASV, 1.–6. decembris, 2019. gads.
3. Stenda referāts starptautiskajā konferencē “2019 MRS Fall Meeting”: K. Mālnieks, A. Šutka, A. Linarts, **L. Lapčinskis**, “The Role of Intermolecular Forces in Contact Electrification on Polymer Surfaces”, Bostona, ASV, 1.–6. decembris, 2019. gads.
4. Stenda referāts starptautiskajā konferencē “2019 MRS Fall Meeting”: A. Linarts, K. Malnieks, **L. Lapčinskis**, M. Knite, J. Blums, A. Šutka, “Inversely Polarized Ferroelectric Polymer Contact Electrodes for Triboelectric Generators from Identical Materials”, Bostona, ASV, 1.–6. decembris, 2019. gads.
5. Tiešsaistes referāts starptautiskajā konferencē “RTU MSAC conference”: **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, L. Ģermane, M. Knite, A. Šutka, “Polymer Based Triboelectric Nanogenerators: how to choose the right materials?”, Rīga, Latvija, 23. oktobris, 2020. gads.

6. Tiešsaistes stenda referāts starptautiskajā konferencē “FMNT 2020”: L. Ģērmane, **L. Lapčinskis**, M. Knite, A. Šutka, “Prediction of triboelectric series based on polymer physico-chemical properties”, Viļņa, Lietuva, 23. novembris, 2020. gads.
7. Tiešsaistes stenda referāts starptautiskajā konferencē “2020 MRS Fall Meeting”: **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, M. Knite, A. Šutka, “Strategy to Choose Best Building Blocks for Efficient Triboelectric Generator Devices”, Bostona, ASV, 27. novembris–4. decembris, 2020. gads.
8. Tiešsaistes stenda referāts starptautiskajā konferencē “2020 MRS Fall Meeting”: A. Linarts, A. Šutka, K. Malnieks, **L. Lapčinskis**, “Dramatic Increase in Polymer Triboelectrification by Transition from a Glassy to Rubbery State”, Bostona, ASV, 27. novembris–4. decembris, 2020. gads.
9. Tiešsaistes stenda referāts starptautiskajā konferencē “2020 MRS Fall Meeting”: K. Malnieks, A. Šutka, **L. Lapčinskis**, A. Linarts, “Matching the Directions of Electric Fields from Triboelectric and Ferroelectric Charges in Nanogenerator Devices for Boosted Performance”, Bostona, ASV, 27. novembris–4. decembris, 2020. gads.

PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

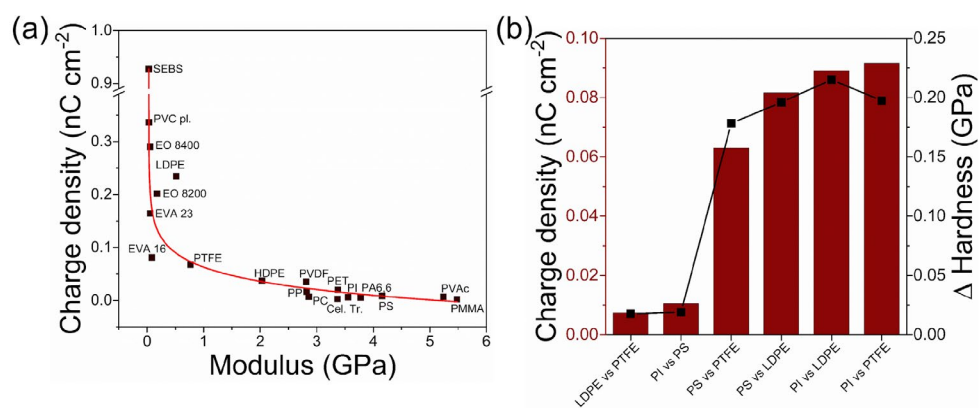
Starpmolekulāro spēku loma kontaktelektrifikācijā (1. publikācija)

1. publikācija izceļ fizikāli ķīmisko īpašību korelāciju ar virsmas lādiņa lielumu, kas veidojas pēc kontaktatdalīšanas. Polimēru virsmu triboelektrifikācija nodrošina enerģijas ieguves funkciju triboelektriskajos ģeneratoros (TEG). Elektronu pārnese starp kontaktatdalītajām virsmām bieži uzskata par galveno polimēru elektrifikācijas mehānismu. Saskaņā ar elektronu pārnese mehānismu nepieciešams kontakts starp ķīmiski atšķirīgiem polimēru materiāliem, kā arī kontakta īpatnējā virsmas laukuma palielināšana, ko parasti paveic ar nanostrukturēšanas palīdzību. Tomēr 1. publikācijā mēs parādījām, ka kontaktelektrifikāciju var kontrolēt, modificējot polimēra starpmolekulāros spēkus un adhēzijas spēkus kontaktatdalīšanās.

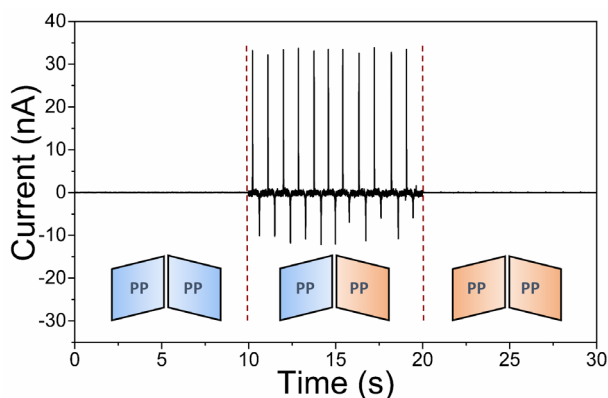
Galvenais 1. publikācijā noteiktais mērķis bija izpētīt polimēru fizikāli ķīmisko īpašību izmaiņu ietekmi uz lādiņa veidošanos kontakta atdalīšanas laikā. Šīs ietekmes izpētei noteiktie uzdevumi bija:

- pētīt saistību starp polimēra elastības moduli un triboelektriskā lādiņa blīvumu, kontaktējot ar vadošu metāla oksīdu materiālu;
- noteikt, kā divu savstarpēji kontaktatdalītu polimēru cietību atšķirība ietekmē ģenerēto Q ;
- pārbaudīt polimēra termiskās apstrādes parametru (termiskās vēstures) ietekmi uz ģenerēto Q pēc identiska ķīmiskā sastāva polimēru kontaktatdalīšanas;
- noteikt korelāciju starp elastomēra PDMS šķērssaistīšanās pakāpi, ģenerēto Q un arī atrašanās nepieciešamo (adhēzijas) spēku.

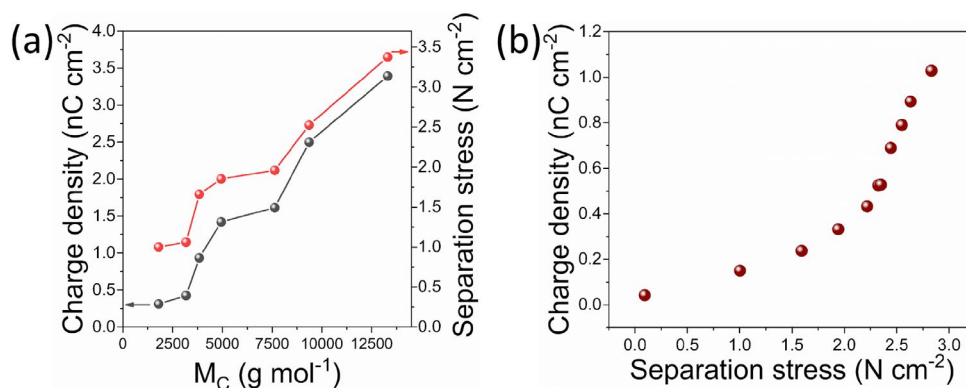
Triboelektrisko mērījumu galvenie rezultāti redzami 5.–7. attēlā.



5. att. Termoplastisku polimēru triboelektrifikācijas lādiņa saistība ar to mehāniskajām īpašībām: (a) korelācija starp polimēra materiālu elastības moduli un virsmas lādiņu 20 dažādiem polimēriem, tos kontaktējot ar *ITO*; (b) kontaktelektrifikācijas lādiņa blīvums un cietības starpība dažādām polimēru kombinācijām.⁹⁴



6. att. Īsslēguma strāvas maksimumi, kas veidojas, kontaktējot un atdalot divus PP ar līdzīgu un atšķirīgu termisko vēsturi. Zilās figūras atveido oriģinālās polimēra plēves, sarkanās figūras – izotermiskai kristalizācijai pakļautas polimēra kārtiņas (130 °C, 60 min).⁹⁴



7. att. (a) Virsmas lādiņa blīvums un atdalīšanas spriegums atkarībā no molekulmasas posmam starp PDMS šķērssaistīšanās punktiem M_c ; (b) sakarība starp PDMS lādiņu un nepieciešamo atdalīšanas spriegumu.⁹⁴

1. publikācijas galvenie rezultāti un secinājumi

- Polimēriem ar zemāku elastības moduli ir augstākas virsmas lādiņa blīvuma vērtības nekā tiem, kuru modulis ir augstāks, kā redzams 5. (a) attēlā. Polimēri ar augstāko moduli: polimetilmetakrilāts (PMMA), poliamīds 6,6 (PA-66) un polivinilacetāts (PVAc) pēc saskares ar *ITO* uzrāda lādiņa blīvumu ar kārtu 10 pC cm⁻², savukārt mīkstiemi elastomēru polimēriem, tādiem kā stirola-etilēna-butilēna-stirola bloka kopolimērs (SEBS), virsmas lādiņš ir divas kārtas augstāks (0,92 nC cm⁻²). Modulis ir proporcionāls materiāla kohēzijas enerģijas blīvumam (KEB),⁹⁵ tātad 5. (a) attēls liecina arī par korelāciju starp virsmas lādiņu un polimēra KEB. Triboelektrifikācijas pastiprināšanos dažādu kontakta īpatnējo virsmas laukumu dēļ var izslēgt, jo visi paraugi ir plakani (sagatavoti ar vienādu presēšanas pieeju paaugstinātā temperatūrā) un tiem ir līdzīgas virsmas raupjuma vērtības, kā parādīts AFM augstuma mērījumos ($59,76 \pm 21,78$ nm). Salīdzinājumam, paraugiem, kuriem ar nolūku tika paaugstināts virsmas raupjums, RMS virsmas raupjums sasniedza 654 nm.
- Savstarpēja kontaktatdalīšana tika veikta, izmantojot ķīmiski atšķirīgus polimērus ar līdzīgām vai atšķirīgām cietības vērtībām (5. (b) att.). Polimēru cietība tika noteikta,

izmantojot nanoindentatora adatu – Berkoviča trīsstūra piramīdu. Lai gan tie bija ķīmiski atšķirīgi, divi cietie polimēri, piemēram, poliimīds (PI, 230 MPa) un polistirols (PS, 210 MPa), radījaniecīgu virsmas lādiņa blīvuma vērtību ($0,011 \text{ nC cm}^{-2}$). Zems lādiņa blīvums tika novērots arī, savstarpēji kontaktējot divus salīdzinoši mīkstus polimērus ar līdzīgām cietības vērtībām: LDPE (15 MPa) un PTFE (33 MPa). Cieta un mīksta polimēra savstarpēja kontaktatdalīšana sniedza par kārtu augstākus virsmas lādiņa vērtības. Šis eksperiments skaidri norāda, ka elektronu pārnese, visticamāk, nenosaka lādiņa veidošanos polimēru triboelektrifikācijas laikā.

- Pretēji vispārēji pieņemtajai izpratnei⁵⁴ mēs nodemonstrējām, ka nav nepieciešams kontaktēt ķīmiski atšķirīgus polimērus, lai notiktu triboelektrifikācija, par ko liecina no ķīmiski identiskām PP plēvītēm izgatavotās TEĢ ierīces I_{sc} (6. att.). Kontaktējot un atdalot PP plēvītes, ar identisku termisko vēsturi netika novērota īsslēguma strāva. Tomēr, kad tika kontaktatdalītas PP plēvītes ar atšķirīgām termiskajām vēsturēm, tika nomērīta 35 nA liela I_{sc} un $0,071 \text{ nC cm}^{-2}$ liels Q . Dažāda termiskā vēsture maina makromolekulāro sakārtotību, ko apstiprina zemāka fāžu pārejas temperatūra un virsmas cietības izmaiņa no 107,6 MPa uz 96,2 MPa.
- PDMS triboelektrifikāciju pret *ITO* pētīja, mainot PDMS šķērssaistīšanās pakāpi; tā tika izmainīta, mainot attiecību starp bāzes prepolimēru un šķērssaistīšanas aģentu.⁹⁶ Virsmas lādiņš, kontaktējot ar *ITO*, pieauga no $0,31 \text{ nC cm}^{-2}$ līdz $3,39 \text{ nC cm}^{-2}$, palielinot molekulasmasu starp šķērssaitēm (M_c) PDMS paraugā no 1800 g mol^{-1} līdz $13\,300 \text{ g mol}^{-1}$ (7. (a) att.).
- Divu ķīmiski identisku PDMS savstarpējā triboelektrifikācija tika pētīta, kontaktējot un atdalot divus PDMS gan ar identiskām, gan atšķirīgām M_c vērtībām. Kad kontaktēto PDMS kārtiņu M_c bija identisks, kontaktelektrifikāciju gandrīz nenovēroja. Pēc divu vienādu slāņu, kuru M_c bija 7600 g mol^{-1} , kontaktatdalīšanas Q bija $0,00143 \text{ nC cm}^{-2}$, savukārt, kontaktatdalot divus slāņus, kuru M_c bija 1800 g mol^{-1} , tas bija $0,00161 \text{ nC cm}^{-2}$. Kontaktējot PDMS kārtiņas ar dažādiem M_c (7600 vs. 1800 g mol^{-1}), tika iegūts vismaz par kārtu augstāks virsmas lādiņa blīvums ($0,0168 \text{ nC cm}^{-2}$), V_{oc} (20 V) un I_{sc} (120 nA).
- Augstāks lādiņa blīvums, samazinoties šķērssaistīšanās pakāpei, ir saistīts ne tikai ar mazāku šķērssaišu daudzumu un mazāku kohēzijas enerģiju, bet arī ar augstāku adhēziju starp PDMS un *ITO*. Kā redzams 7. (a) attēlā, atdalīšanas spriegums, kas nepieciešams, lai atdalītu abas kontaktētās kārtiņas, ir lielāks, ja šķērssaistīšanās pakāpe samazinās (pieaug M_c). Novērotā sakarība starp atdalīšanas mehānisko spriegumu un lādiņa blīvumu saglabājas arī tad, ja atdalīšanas spriegumu palielina PDMS kārtiņai ar konkrētu M_c (3840 g mol^{-1}) – augstāks atdalīšanas spriegums korelē ar paaugstinātu lādiņa blīvumu (7. (b) att.). Atdalīšanas spriegums ir palielināts, pakāpeniski paaugstinot kontaktēšanai izmantoto spēku no 1 N uz 50 N ar 5 N soli. Šie rezultāti apstiprina, ka polimērā var iegūt augstu virsmas lādiņa blīvumu, ja polimēram piemīt spēcīga virsmas adhēzija un zema kohēzijas enerģija. Šādā gadījumā blakus esošo adhēzijas (fizikālo) saišu, kas veidojas starp saskares virsmām, kopējā enerģija ir lielāka nekā ķīmisko vai/un fizikālo saišu enerģija tilpumā. Tas izraisa kovalento saišu šķelšanos un materiāla pārnesei starp abām kontaktētajām virsmām.⁶⁴

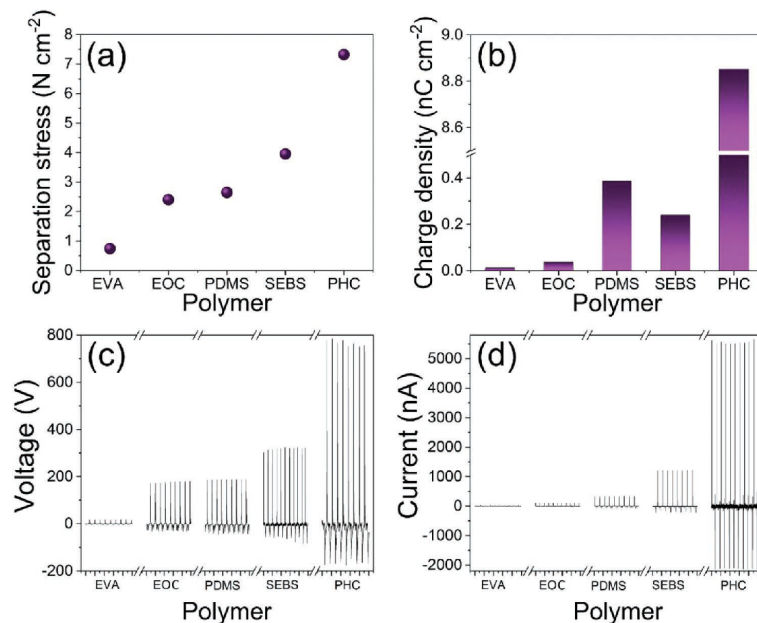
Adhēzijas uzlabota kontaktelektifikācija un TEĢ efektivitāte (2. publikācija)

2. publikācijā tika ziņots par polimēru, kam atšķiras virsmas adhēzija, kontaktelektifikāciju. TEĢ ierīces tika izgatavotas, izmantojot polidimetilsiloksānu (PDMS), etilēna-oktēna kopolimēru (EOK), stirola–etilēna–butilēna–stirola kopolimēru (SEBS) un etilēna-vinilacetāta kopolimēru (EVA). Papildus šiem izvēlētajiem polimēriem tika sintezēts heksāndiola-citronskābes kopolimērs (PHC), kas literatūrā zināms kā elastomēra veida līme.⁹⁷ Elektriskie mērījumi tika veikti kopā ar adhēzijas mērījumiem makro izmēra kontaktatdalīšanas eksperimentos. Papildus tam lokālā adhēzija un virsmas raupjums tika pētīts ar *AFM*, lai iegūtu dziļāku ieskatu sakarībās starp virsmas īpašībām un elektifikāciju. Rezultāti rāda, ka lielāks virsmas lādiņš veidojas uz polimēru kārtiņām ar specīgāku adhēziju. Kopā ar *XPS* mērījumiem tas apstiprina, ka par polimēru kontaktelektifikāciju atbildīgs ir kovalentās saites šķelšanas mehānisms. Pētītajiem materiāliem piemīt uzlabota kontaktelektifikācija, kas padara tos pievilcīgus izmantošanai triboelektrisko nanoģeneratoru ierīcēs, lai pārveidotu mehānisko enerģiju elektriskajā.

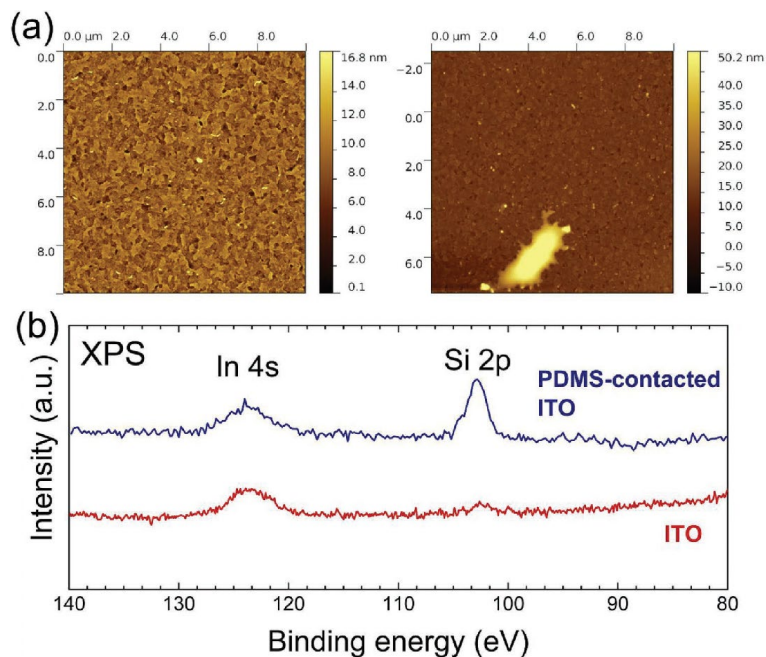
2. publikācijā noteiktie mērķi bija šādi:

- tālāk izpētīt korelāciju starp virsmas lādiņa blīvumu un adhēziju;
- pārbaudīt materiāla pārnesi PDMS polimēra gadījumā;
- ierosināt metodi, kā aprēķināt triboelektrisko ģeneratoru efektivitāti, iekļaujot iepriekš vērā ņemtos adhēzijas spēkus.

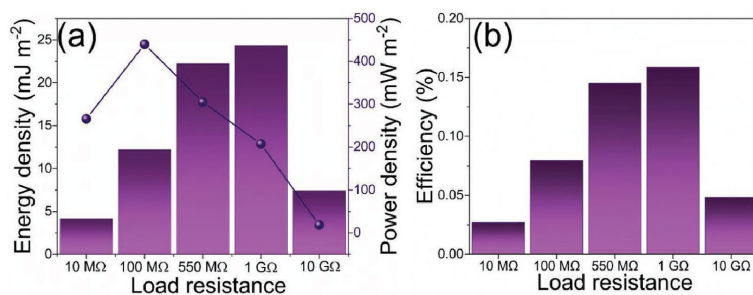
Mērījumu galvenie rezultāti redzami 8.–10. attēlā.



8. att. (a) Atdalīšanas spriegums abām kontaktētājām TEĢ kārtiņām dažādiem polimēru materiāliem; (b) atbilstošais lādiņš šīm TEĢ ierīcēm; (c) V_{OC} maksimumi dažādu polimēru TEĢ; (d) I_{SC} maksimumi dažādu polimēru TEĢ.⁹⁸



9. att. Materiāla masas pārnese: (a) *ITO* virsma pirms (pa kreisi) un pēc (pa labi) 10 000 kontaktēšanas cikliem ar PDMS (masas attiecība starp prepolimēru un šķērssaistīšanas aģentu – 10 : 1); (b) *XPS* rezultāti, salīdzinot neizmantoja *ITO* virsmu un *ITO* virsmu pēc 10 000 kontaktēšanas cikliem ar PDMS (masas attiecība starp prepolimēru un šķērssaistīšanas aģentu – 10 : 1), kas parāda Si 2p maksimumus uz *ITO* virsmas.⁹⁸



10. att. *PHC* polimēra TEĢ ierīces raksturlielumi: (a) enerģijas blīvums un jaudas blīvums kā funkcija no slodzes pretestības; (b) efektivitāte.⁹⁸

2. publikācijas galvenie rezultāti un secinājumi

- Testēto materiālu atdalīšanas spēks palielinājās šādā secībā: EVA < EOK < PDMS < SEBS < *PHC* (8. (a) att.). Polimēri, kas uzrāda lielāku atdalīšanas spriegumu pret kontaktēto *ITO* virsmu, uzrāda augstāku lādiņa blīvumu, V_{OC} un I_{SC} (8. (b–d) attēls). Vislielākais atdalīšanas spriegums vērojams TEĢ ierīcei, kas veidota no *PHC* ($7,32 \text{ N cm}^{-2}$), un Q sasniedz $8,853 \text{ nC cm}^{-2}$. Novērotā korelācija starp atdalīšanas spēku un virsmas lādiņu saskan ar iepriekš veiktiem pētījumiem,^{75,76} kuros lādiņa veidošanās ir skaidrota ar heterolītisku kovalento saišu šķelšanu un materiāla pārnesei. Augstāks atdalīšanas spēks varētu veicināt materiāla pārnesei un kovalentu saišu šķelšanas varbūtību.
- Jāņem vērā, ka var izslēgt polimēru kontaktam pieejamā īpatnējā virsmas laukuma izmaiņas ietekmi uz lādiņa blīvumu, jo polimēriem *AFM* mērījumos bija līdzīgas virsmas raupjuma

vērtības (gan $3 \times 3 \mu\text{m}$, gan $50 \times 50 \mu\text{m}$ izmēros). Izmēram $3 \times 3 \mu\text{m}$ *RMS* virsmas raupjuma vērtības bija diapazonā 9–59 nm, savukārt $50 \times 50 \mu\text{m}$ izmēram tās bija 9–209 nm. *PHC* virsma bija pārāk lipīga virsmas raupjuma noteikšanai.

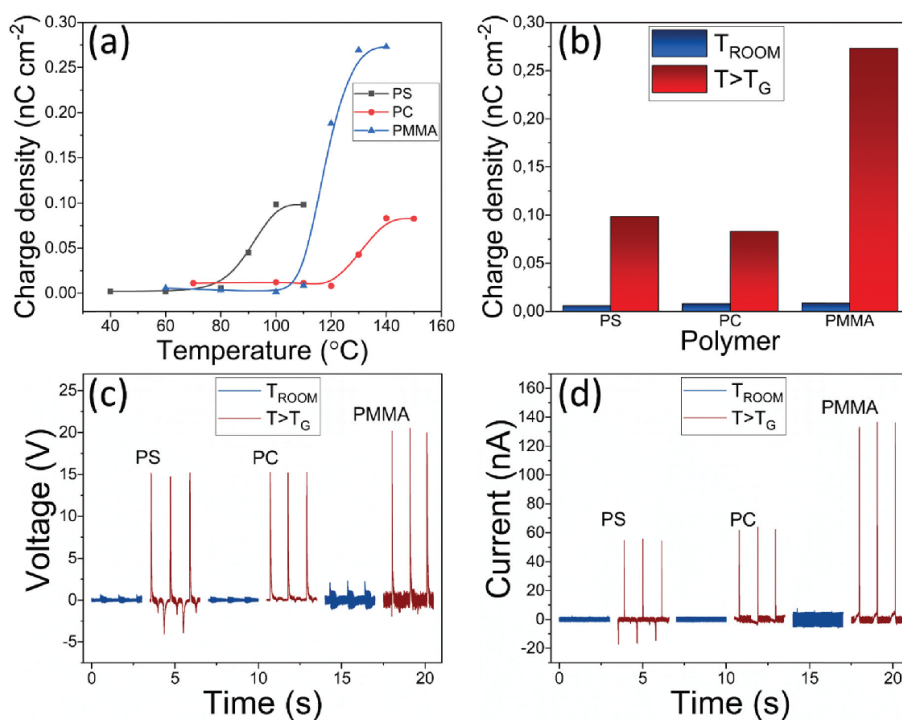
- *AFM* koloidālās zondes metode sniedza dziļāku ieskatu sakarībā starp virsmas īpašībām un *TEĢ* veiktspēju, jo tā ļauj veikt adhēzijas mērījumus nano izmēra mērogā. Vidējās adhēzijas vērtības bija $13,4 \text{ mJ m}^{-2}$ EVA polimēram, $37,9 \text{ mJ m}^{-2}$ PDMS polimēram, $49,1 \text{ mJ m}^{-2}$ SEBS polimēram un $66,9 \text{ mJ m}^{-2}$ EOK. Tieši tāpat kā raupjuma mērījumos, *PHC* bija ārpus izmērāmajām robežām.
- Izmērītās nano izmēra mēroga adhēzijas vērtības galvenokārt sakrīt ar makro izmēra mēroga atdalīšanas spēka mērījumiem ar EOK kā izņēmumu, jo makro izmēra mērogā tas uzrādīja salīdzinoši nelielu atdalīšanas spēku. Tas skaidrojams ar dažādām raupjuma vērtībām dažādos mērogos. Izmērā $50 \times 50 \mu\text{m}$, kas attiecas uz makro izmēra mēroga adhēzijas testiem, EOK ir relatīvi liels raupjums (175 nm), savukārt $3 \times 3 \mu\text{m}$ izmērā, kas ir salīdzināms ar sfēriskās *AFM* zondes rādiusu, EOK raupjums ir mazāks (17 nm). Nelīdzenām makroskopiskām virsmām pilns kontakts visas virsmas laukumā ir grūtāk sasniedzams, jo virsmas tukšumi novērš pilnu abu virsmu kontaktēšanos pretstatā mērījumiem ar mazo *AFM* zondi, kas var sasniegt pilnu kontaktu ar gandrīz visu virsmu.
- Heterolītisko saišu šķelšanas mehānisms iepriekš ir parādīts materiālu pārnese mērījumos, izmantojot *AFM*, *XPS* un *Raman* spektroskopiju.^{64,75,76} Šajā publikācijā materiālu pārnese tika noteikta, izmantojot *AFM* un *XPS*. *ITO* virsmas raupjums pēc 10 000 kontaktatdalīšanas cikliem pret PDMS palielinājās no 5,15 nm uz 21,51 nm un saturēja polimēra daļas, kā redzams *AFM* attēlos (9. (a) att.). *XPS* apstiprināja PDMS klātbūtni uz kontaktatdalītā *ITO* virsmas, kad fotoelektronu spektrā (9. (b) att.) tika novēroti Si 2s (153,9 eV) un Si 2p (102,7 eV) signāla maksimumi. Tādus pašus signāla maksimumus novēroja PDMS spektrā pirms kontaktatdalīšanas, savukārt uz *ITO* virsmas pirms kontaktatdalīšanas netika manīti iepriekš minētie signāli.
- *TEĢ*, kas balstīts uz *PHC*, tika pētīts detalizētāk, jo iepriekš aprakstītajos mērījumos tika novērots augstāks lādiņa blīvums. Augstākā enerģija ($24,36 \text{ mJ m}^{-2}$) tika novērota pie R 1 G Ω , visaugstākais vidējais jaudas blīvums ($439,86 \text{ mW m}^{-2}$) kontaktatdalīšanā tika sasniegts pie 100 M Ω (10. (a) att.). Skatoties perspektīvā, aprēķinātā enerģija norāda, ka *TEĢ* ierīcei ar 1 m^2 lielu laukumu būtu nepieciešamas aptuveni 9,3 dienas (223,7 h) pie 1 Hz kontaktatdalīšanas frekvences, lai pilnībā uzlādētu tipiska mobilā tālruņa akumulatoru (5,45 Wh). *TEĢ* ierīce, kuras virsmas laukums ir 20 cm^2 un kas darbojas ar kontaktatdalīšanas frekvenci 1 Hz, tomēr varētu darbināt bezvadu sensoru mezglu ar jaudas patēriņu 100 μW ,⁹⁹ tādējādi apstiprinot *TEĢ* iespējamo izmantošanu sensoros.
- Tika pētīta *PHC* *TEĢ* ierīces efektivitāte. Aprēķinām mēs dalījām saražoto enerģiju ar darbu, kas tika veikts kontaktēšanas un atdalīšanas laikā. Parasti, aprēķinot darbu, ņem vērā tikai saspiešanas spēku, pārvietojumu vai kustību kinētisko enerģiju, bet neņem vērā atdalīšanas spēku.^{100–105} Ja šīs ziņotās metodoloģijas izmanto *PHC* balstītam *TEĢ*, tad efektivitāte pārsniegtu 300 %, tādējādi liecinot par iespējamiem trūkumiem metodoloģijā. Ja aprēķinā tiek iekļauts saspiešanas spēks, kustības kinētiskā enerģija un atdalīšanas spēks, efektivitāte samazinās zem 1 % (10. (b) att.), parādot, ka ir pietiekami daudz brīvas vietas

uzlabojumiem attiecībā uz TEG dizainu. Rezumējot – adhēzija veicina lādiņa veidošanos, taču ierobežo TEG praktisko lietojamību.

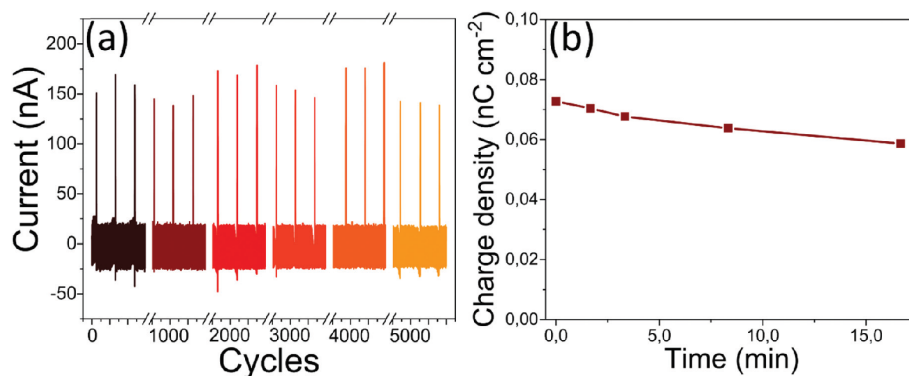
Fāžu pārejas ietekme uz triboelektrisko lādiņu (3. publikācija)

Iedvesmojoties no 1. publikācijā izdarītajiem atklājumiem, ka mīkstāki materiāli uzrāda lielāku triboelektrifikāciju, mēs paredzējām, ka arī stiklveida stāvoklī esošu polimēru uzsildīšanai virs stiklošanās temperatūras (T_g) vajadzētu palielināt virsmas lādiņu, neskatoties uz to, ka ķīmiskais sastāvs paliek nemainīgs. 3. publikācija parāda, ka, pārejot no stiklveida stāvokļa superelastīgajā stāvoklī, virs T_g polimēriem PS, PC un PMMA triboelektriskā lādiņa blīvums pieaug par kārtu. Polimēri pāriet superelastīgajā stāvoklī, tāpēc palielinās arī atdalīšanai nepieciešamais adhēzijas spēks.

3. publikācijas mērķis bija pārbaudīt polimēra struktūras stāvokļa (stiklveida vai superelastīgais) ietekmi uz lādiņa blīvumu, tāpēc tika veikti kontaktatdalīšanas eksperimenti temperatūras diapazonā no istabas temperatūras līdz temperatūrai, kas pārsniedz polimēru T_g . Veikto mērījumu galvenie rezultāti redzami 11. un 12. attēlā.



11. att. (a) Lādiņa blīvuma strauja paaugstināšanās, TEG ierīces temperatūrai sasniedzot polimēra T_g ; (b) lādiņa blīvums uz polimēra virsmas pie temperatūras, kas pārsniedz T_g , un istabas temperatūrā; (c) V_{OC} maksimumi polimēram istabas temperatūrā un temperatūrā virs T_g ; (d) I_{SC} maksimumi polimēram istabas temperatūrā un temperatūrā virs T_g .¹⁰⁶



12. att. (a) PMMA balstītas TEG ierīces strāvas mērījumi 5000 kontaktēšanas ciklu laikā; (b) PS balstītas TEG ierīces virsmas lādiņa blīvums kustībās bez kontaktēšanas temperatūrā, kas pārsniedz T_g .¹⁰⁶

3. publikācijas galvenie rezultāti un secinājumi

- Trīs stiklveida stāvoklī esošu polimēru ar atšķirīgu ķīmisko struktūru (PMMA, PC un PS) temperatūras palielināšana no istabas temperatūras līdz punktam, kas ir tieši zem T_g , radīja nelielu virsmas lādiņa blīvuma pieaugumu. Tomēr, kad temperatūru palielināja virs T_g , virsmas lādiņa blīvums, V_{OC} un I_{SC} strauji palielinājās par vairāk nekā kārtu visiem pētītajiem polimēriem (11. att. (a)–(d)).
- Virs T_g , superelastīgajā stāvoklī polimēri uzvedas kā elastomēri – tiem piemīt liela atgriezeniskā deformācija, tādēļ tika novērota arī adhēzijas īpašību palielināšanās. Attiecīgi tika novērots, ka, polimēru karsējot virs T_g , atdalīšanas spēks kontaktatdalīšanā strauji pieaug. PS atdalīšanas spēks palielinājās no 0,25 N līdz 31 N, savukārt PC un PMMA tas mainījās no 0,15 N līdz 3 N un no 0,2 N līdz 4,8 N.
- Ņemot vērā 1. un 2. publikācijā uzrādītos rezultātus, ka iespējama lādiņa veidošanās mehānisms ir saistīts ar polimēra kovalento saišu heterolīzi, tika secināts, ka novērotais lādiņa blīvuma pieaugums ir saistīts ar uzlabotu materiālu pārnese, kas notiek vienlaikus ar heterolītisku saites šķelšanu, kad polimērs ir pārgājis superelastīgajā stāvoklī. Elastomēru polimēri vairāk tiek pakļauti mehāniskiem bojājumiem, un deformācija ļauj izveidot lielāku saskares laukumu, savukārt adhēzija uzlabo materiāla pārnese. Materiālu pārnese ir nepārtraukts divvirzienu process,⁷⁵ tāpēc tika novērota arī ilgtermiņa darbība. PMMA TEG ierīces, kas darbojas temperatūrā virs polimēra T_g , rādītāji bija stabili vairāk nekā 5000 ciklu garumā (12. (a) att.).
- Netika atrasti pierādījumi, kas liecinātu par saistību starp RMS virsmas raupjumu (mērīts ar AFM) un virsmas lādiņa blīvumu kontaktatdalīšanas eksperimentos zem un virs T_g . Viskozi tekošajā stāvoklī materiāla pārnese ir pastiprināta, tāpēc tika sagaidāmas virsmas raupjuma izmaiņas. Attiecībā uz PC RMS virsmas raupjums saglabājās gandrīz vienāds – pirms testēšanas tas bija 38,4 nm, pēc kontaktatdalīšanas temperatūrā virs T_g – 33,9 nm. PS raupjums palielinājās no 9,9 nm uz 59,6 nm, PMMA tas samazinājās no 162,0 nm uz 78,1 nm. Lai pierādītu, ka virsmas raupjums lādiņa blīvumu ietekmē mazāk nekā polimēra uzsildīšana virs T_g , PMMA virsmas raupjums tika palielināts virs 1000 nm, to iegremdējot šķīdinātājā un pēc tam iegremdējot izgulsnētājā. Lādiņa blīvuma pieaugums

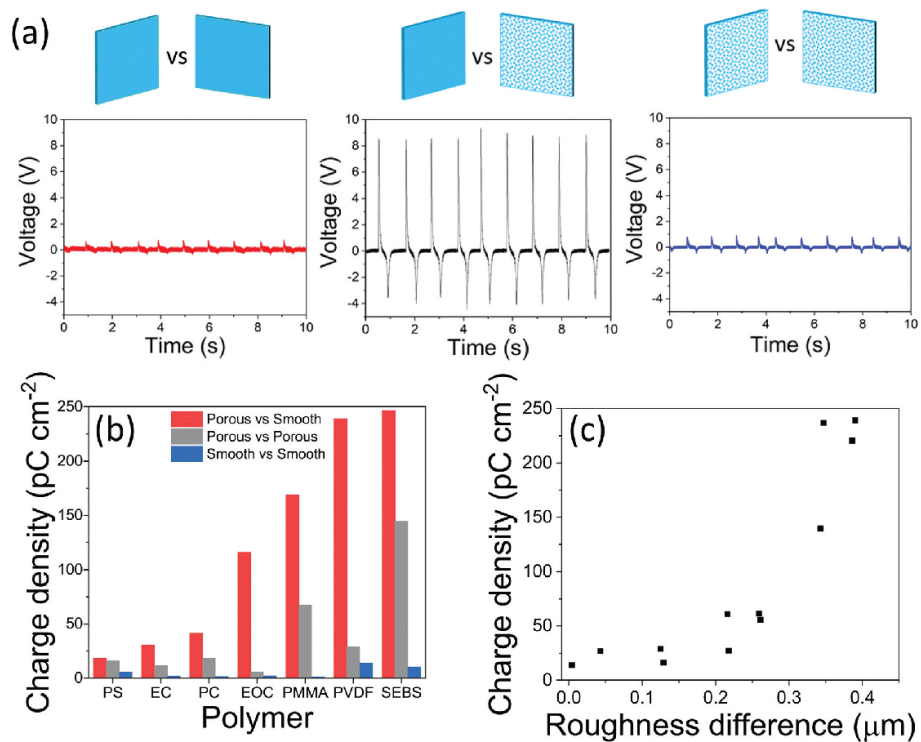
kontaktatdalīšanas testos temperatūrā zem T_g bija niecīgs – no $0,008 \text{ nC cm}^{-2}$ uz $0,037 \text{ nC cm}^{-2}$.

- Virsmas lādiņu stabilitāti pētīja, oscilējot TEG ierīci bezkontakta režīmā, kad PS tika uzsildīts virs T_g . Bezkontakta režīmā iepriekš kontaktatdalītās kārtiņas tika kustinātas bez fiziskas kontaktēšanas. Virsmas lādiņš ir salīdzinoši stabils, uzrādot mazāk nekā 15 % samazinājumu pirmo 15 minūšu laikā (12. (b) att.), tādējādi apliecinot, ka elektronu pārnese nevar būt par iemeslu paaugstinātam lādiņa blīvumam, jo, kā parādīts literatūrā,⁵⁹ šādā temperatūrā būtu jānotiek intensīvai termoelektronu emisijai no polimēra virsmas. Lēno izlādi var skaidrot ar polimēra virsmas mijiedarbību ar molekulām, joniem un daļiņām no apkārtējās atmosfēras.⁷⁶

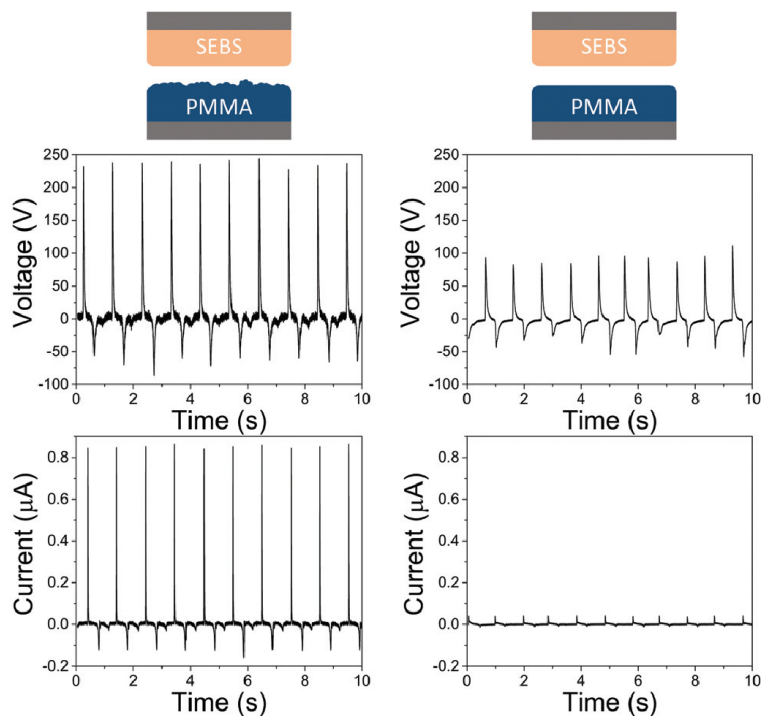
Kontaktelektrifikācija starp identiskiem polimēriem (4. publikācija)

1. publikācijā tika parādīts, ka ir iespējama kontaktelektrifikācija starp ķīmiski identiskiem polimēriem, ja tiem ir atšķirīga makromolekulārā sakārtotība vai šķērssaistīšanās pakāpe. Šeit, 4. publikācijā, mēs izpētījām, kā mainās triboelektrifikācija, kontaktējot pēc ķīmiskā sastāva identiskus polimērus ar atšķirīgu virsmas morfoloģiju. Attiecīgi mēs ierosinājām, ka virsmas lādiņa veidošanās iemesls, kontaktējot divus identiskus polimērus, ir atšķirības virsmas nelīdzenumos. Turklāt, ja kontaktētajiem materiāliem ir lielāka porainības vai virsmas nelīdzenuma starpība, rezultātā tiks iegūts lielāks virsmas lādiņš. To apstiprināja gan eksperimentālie rezultāti, gan galīgo elementu analīzes (GEA) simulācijas. Porainība un virsmas raupjums uz virsmas rada nospriegotus un saspiestus apgabalus, tādējādi ietekmējot savstarpējo materiāla pārnesei starp abām virsmām. Jaunais ieskats padziļināja polimēru kontaktelektrifikācijas izpratni un ieskicēja nākotnes virzienus virsmu inženierijā, lai paaugstinātu triboelektrifikāciju.

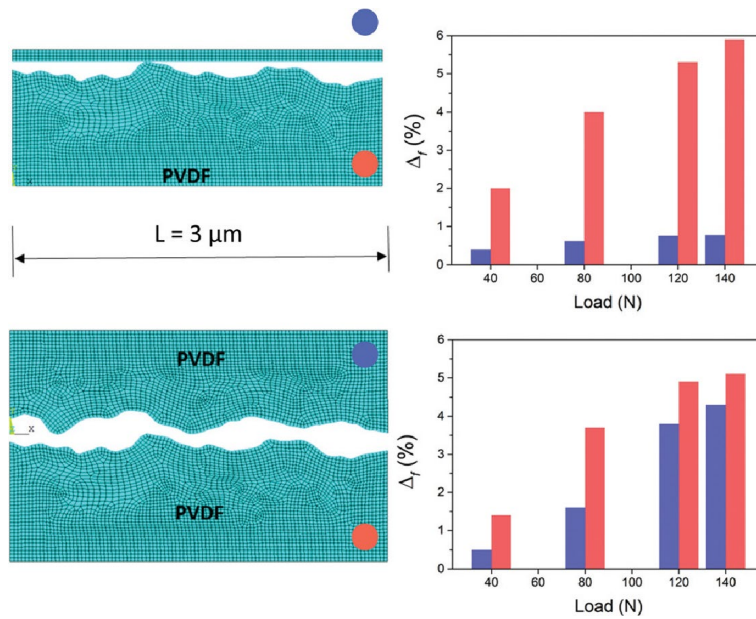
Galvenais 4. publikācijas mērķis bija izpētīt polimēra virsmas morfoloģijas ietekmi uz lādiņa veidošanos ķīmiski identisku polimēru kontaktatdalīšanas laikā. Triboelektrisko mērījumu galvenie rezultāti redzami 13.–16. attēlā.



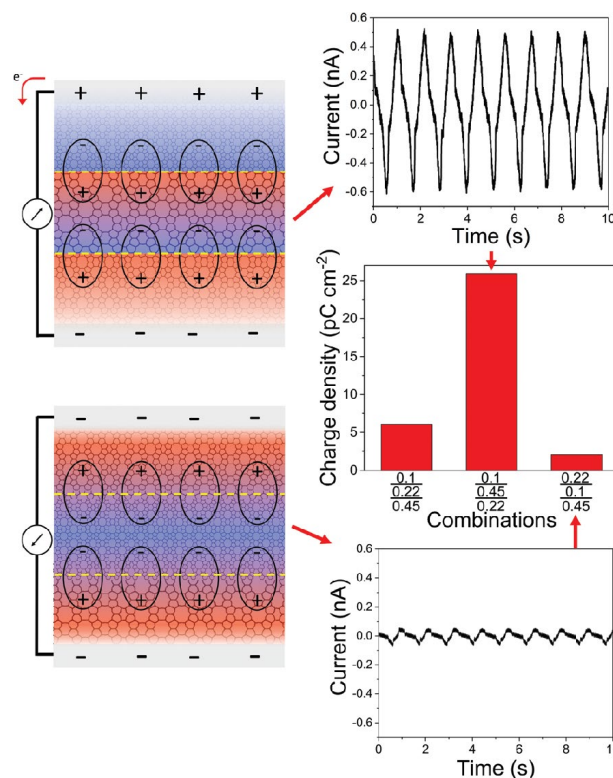
13. att. (a) V_{OC} , ko ģenerē gluds–gluds, gluds–raupjš un raupjš–raupjš EOC kārtiņu kombinācijas kontaktatdalīšanā (no kreisās uz labo pusi); (b) virsmas lādiņa blīvums, ko veido divu identisku polimēru plēvju ar atšķirīgu virsmas raupjumu kontaktatdalīšana; (c) sakarība starp virsmas lādiņa blīvumu, kas rodas kontaktatdalīšanā, un starpību virsmas raupjumos izmantotajām PVDF kārtiņām.¹⁰⁷



14. att. Izmērītās V_{OC} un I_{SC} vērtības, kad elastomērs SEBS tiek kontaktēts ar raupju (pa kreisi) un salīdzinoši gludāku (pa labi) PMMA plēvi TEĢ ierīcē.¹⁰⁷



15. att. Virsmas garuma procentuālās izmaiņas (Δ_l) katrai virsmai: kontaktējot raupju un gludu virsmu (augšējais) vai raupju un raupju virsmu (apakšējais).¹⁰⁷



16. att. Dipolu un fleksoelektrisko lādiņu veidošanās daudzslāņu membrānu paraugos ar dažādu membrānu secību.¹⁰⁷

4. publikācijas galvenie rezultāti un secinājumi

- TEĢ ierīces tika izgatavotas no diviem identiskiem polimēriem, kam bija vienāds (gluds–gluds vai raupjš–raupjš) vai atšķirīgs (gluds–raupjš) virsmas raupjums. Izraudzītie polimēri bija: polietilēna-oktēna kopolimērs (EOK), polistirols (PS), etilceluloze (EC), polikarbonāts

(PK), poli(metilmetakrilāts) (PMMA), stirola–etilēna–butilēna–stirola kopolimērs (SEBS) un poli(vinilidēnfluorīds) (PVDF). TEĢ ierīces, kas tika izgatavotas no slāņiem ar atšķirīgu raupjumu (13. (a), (b) att.), parādīja augstāku Q , V_{oc} un I_{sc} kā ierīces, kas tika pagatavotas no divām vienādām kārtiņām.

- Novērotās atšķirības Q lielumā starp izmantotajiem polimēriem ir izskaidrojamas ar to, ka starp kontaktēto kārtiņu virsmas raupjuma vērtībām ir dažādas starpības. Virsmas raupjuma veidošanās un viendabīgums tika noteikts: i) vizuāli; ii) mērot ūdens piliena kontaktenķi; iii) veicot AFM virsmas topogrāfijas mērījumus. Iegūtajām kārtiņām bija vizuāli novērojama izkliedējoša gaismas atstarošānās, kas liecina par raupjas virsmas veidošanos. Raupjajai polimēra kārtiņai bija novērojams lielāks ūdens piliena kontaktenķis nekā salīdzinoši gludajai kārtiņai, kas liecina par virsmas hidrofobitāti. Kārtiņām ar raupju virsmu ierasti piemīt hidrofobas īpašības. AFM topogrāfijas mērījumus izmantoja, lai noteiktu RMS virsmas raupjumu, un lielākajai daļai polimēru bija ievērojamas atšķirības gludo un raupjo kārtiņu virsmas raupjumā. PMMA un SEBS ir novērojamas līdzīgas RMS raupjuma vērtības raupjajiem un gludajiem paraugiem, savukārt dažādās virsmas morfoloģijas liecina, ka tā var ietekmēt virsmas lādiņa veidošanos.
- PVDF kārtiņas ar atšķirīgu virsmas raupjumu tika sagatavotas, izgulsnējot polimēru metanola izgulsnētājā no dimetilformamīda (DMF) šķīdumiem dažādās koncentrācijās. Kontaktēto PVDF polimēra kārtiņu Q tika mērīts kā funkcija no virsmas raupjuma starpības (13. (c) att.). Paraugu virsmas raupjums bija robežās 0,2–1 μm . Kā tika paredzēts, Q pieauga, palielinoties raupjumu starpībai.
- Skenējošā Kelvina zonde (SKZ) tika izmantota, lai noteiktu gludā PVDF virsmas potenciālu pirms un pēc kontaktēšanas ar citu gludu vai raupju PVDF. Kontaktatdalīšana pret citu gludu paraugu palielināja vidējo virsmas potenciālu par 20 mV. Pēc kontakta ar raupju PVDF virsmas potenciāls palielinājās par 243 mV.
- Virsmas raupjuma ietekme uz Q tika novērota arī tad, kad raupjo un gludo kontaktējamo slāņu izgatavošanai tika izmantoti polimēri ar atšķirīgām fizikāli ķīmiskajām īpašībām. Tika salīdzinātas divas TEĢ ierīces: gluds elastomēra SEBS slānis pret salīdzinoši cietāko PMMA gan kā gludo, gan raupjo slāni. Augstākas vērtības (240 V V_{oc} ; 0,85 mA I_{sc} ; 9,6 nC cm^{-2} Q un 2,5 mJ m^{-2} E) tika iegūtas, kad relatīvi gludie SEBS tika kontaktēti ar raupjo PMMA (14. att.). Salīdzinājumam, gludais SEBS kopā ar gludu PMMA sasniedza 100 V V_{oc} ; 0,05 mA I_{sc} ; 1,2 nC cm^{-2} Q un 0,6 mJ m^{-2} E .
- Novērotā triboelektrifikācija, atdalot vienādus polimērus ar atšķirīgiem raupjumiem, ir saistīta ar katra slāņa nevienmērīgu deformāciju saskares laukumā. Relaksācijas laikā tas izmaina lādiņa blīvumu uz virsmas.¹⁰⁸ Nevienmērīgā deformācija tika apstiprināta ar 2D plaknes GEA modeli makro mēroga simulācijai. Raupjo paraugu virsmas konfigurācijas 2D modelis ir ņemts no PVDF virsmas AFM mērījumiem. Kad raupjais modelis tika piespiests pie gludās virsmas, abām virsmām virsmas garuma procentuālās izmaiņas (Δ_f) sānu virzienā bija atšķirīgas (pie 140 N atšķīrās 7,4 reizes). Turpretim, kad tika kontaktēti divi raupjie modeļi ar līdzīgiem raupjumiem, novērotais Δ_f abām virsmām bija gandrīz vienāds (pie 140 N atšķīrās tikai 1,2 reizes) (15. att.). Novērotās nevienmērīgās deformācijas rezultātā

noris heterolītiska saišu šķelšanās, kas rada mehanojonus saturošus polimēru virknes fragmentus, kas palielina kopējo virsmas lādiņu.

- Q veidošanās tika novērota, arī noslogojot un atslogojot bez atdalīšanas divas sakontaktētas polimēru plēvītes. Tika izgatavotas slāņainās struktūras, izmantojot komerciāli pieejamas PVDF membrānas ar atšķirīgām porainībām (0,10 μm , 0,22 μm un 0,45 μm poras). Abas plēvītes tika noslogotas un atslogotas bez atdalīšanas ar spēku, kas mainījās no 5 N uz 100 N. Kā tika paredzēts, I_{SC} un Q palielinājās, pieaugot porainības starpībai starp membrānām.
- Elektromehāniskā atbildes reakcija vēl vairāk palielinājās, izgatavojot daudzslāņu paraugus no visām trim iepriekšminētajām PVDF membrānām. Lielākais Q (26 pC cm⁻²) tika nomērīts daudzslāņu paraugam ar 0,45 μm poru izmēra membrānu vidū (membrānas ar poru izmēriem 0,10 μm un 0,22 μm attiecīgi katrā pusē). Kad membrāna ar poru izmēru 0,10 μm tika novietota vidū, tika nomērīts ievērojami zemāks Q (16. att.). To var izskaidrot ar triboelektrisku dipolu veidošanos divu membrānu saskares virsmā. Membrāna ar 0,45 μm poru izmēru uzlādējas pozitīvi pret 10 μm poru izmēra membrānu, negatīvi pret 0,22 μm poru izmēra membrānu. Sakombinējot tās daudzslāņainā struktūrā, tiek izveidotas divas saskares virsmas; katrai no tām ir raksturīgs dipola virziens. Pirmajā gadījumā abi dipolu virzieni bija salāgoti, un tie pastiprināja viens otru, tādējādi palielinot nomērīto Q . Tomēr, kad vidū tika ievietota membrāna ar 0,1 μm poru izmēru, saskares virsmās izveidotajiem dipoliem bija pretēji virzieni, un tā rezultātā Q bija daudz mazāks.

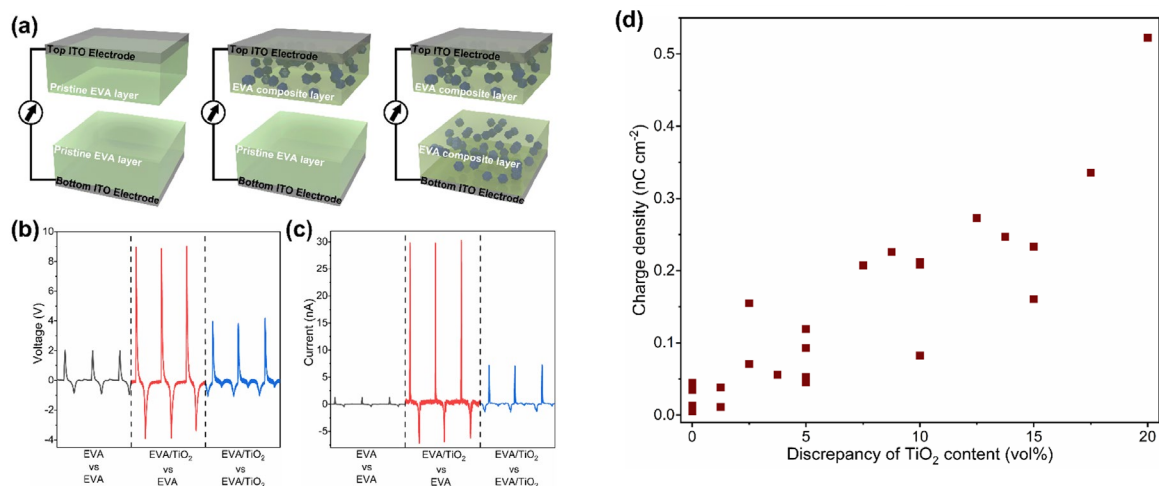
Triboelektrifikācija starp polimēru kompozītiem ar identiskām polimēru matricām (5. publikācija)

1. un 4. publikācijā tika parādīts, ka kontaktelektrifikācija starp ķīmiski identiskiem polimēriem var radīt ievērojamu Q , ja pastāv atšķirības tādās īpašībās kā makromolekulu sakārtotība, šķērssaistīšanās pakāpe vai virsmas raupjums. Līdzīgi, triboelektriskais lādiņš pieauga arī tad, kad palielinājās nanodaļiņu (ND) pildvielas koncentrācijas starpība starp diviem slāņiem ar identiskām polimēru matricām. Šo ietekmi novēroja eksperimentos, izmantojot dažādus polimērus (etilēna un vinilacetāta kopolimēru (EVA), polidimetilsiloksānu (PDMS), polivinilacetātu (PVAc) un poliuretānu (PU)) un dažādas ND pildvielas (TiO₂, FeO(OH), WO₃ un MnO₂). GEA simulācijas apstiprināja, ka polimēru triboelektrifikācija ir saistīta ar virsmas viskoelastīgo deformāciju, kas rodas mehāniskas saskares un atdalīšanas laikā. Tas liecina par iespējamību, ka kovalentu saišu heterolītiska šķelšanās polimēru virknēs ir skaidrojums triboelektriskajam efektam.

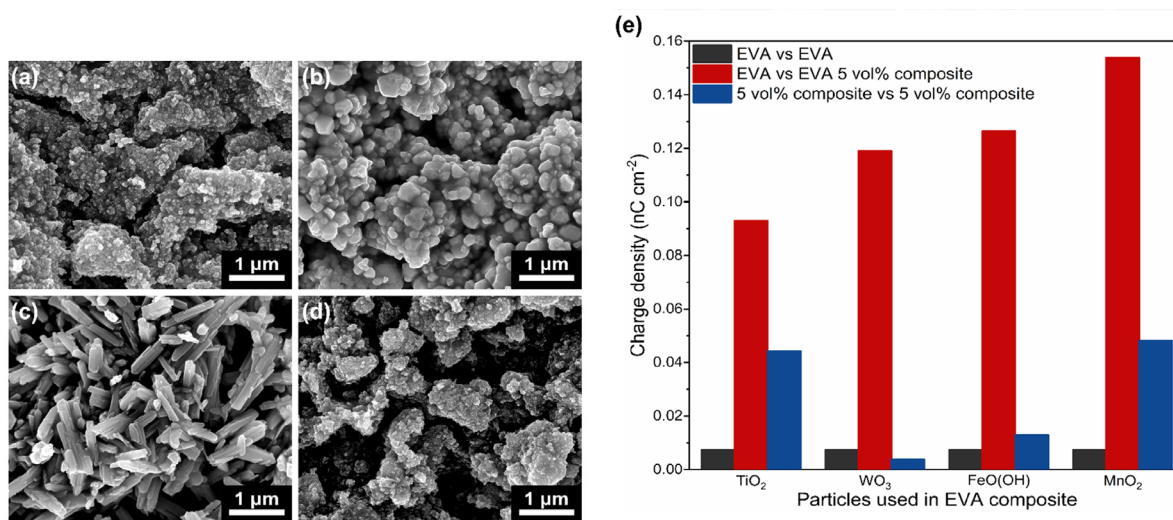
Galvenais 5. publikācijas mērķis bija izpētīt triboelektrifikāciju starp ķīmiski identiskiem polimēru kompozītiem ar dažādu ND saturu. Šā mērķa sasniegšanai tika izvirzīti šādi uzdevumi:

- izpētīt polimēru kompozītmateriālu kontaktelektrifikāciju, izmantojot TiO₂ kā pildvielu dažādās koncentrācijās;
- izpētīt EVA kompozītmateriālu kontaktelektrifikāciju, izmantojot dažādu veidu pildvielas;
- izpētīt mehāniskos procesus kontaktatdalīšanas procesā, izmantojot GEA.

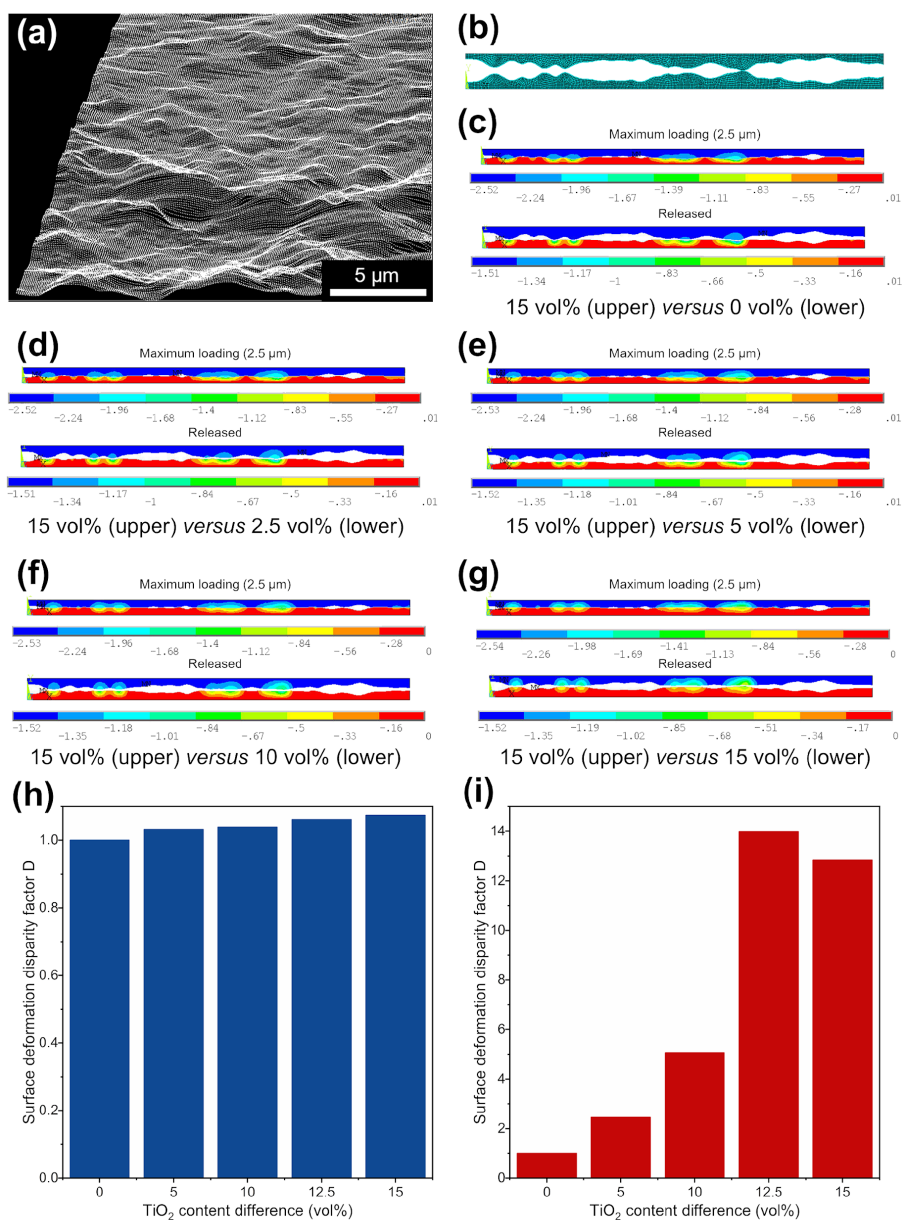
Triboelektrisko mērījumu galvenie rezultāti redzami 17.–19. attēlā.



17. att. (a) Trīs veidu TEĢ ierīču shēmas, kurās izmanto tīru EVA polimēru un/vai EVA kompozītmateriālus; (b) trīs TEĢ ierīču ģenerētie V_{OC} maksimumi; (c) trīs TEĢ ierīču ģenerētie I_{SC} maksimumi; (d) palielinot starpību TiO_2 saturā EVA slāņiem, ko izmantoja TEĢ ierīcēs, iegūst paaugstinātu triboelektrisko virsmas lādiņa blīvumu.¹⁰⁹



18. att. (a) TiO_2 ND SEM attēli; (b) WO_3 ND SEM attēli; (c) $FeO(OH)$ ND SEM attēli; (d) MnO_2 ND SEM attēli; (e) trīs veidu TEĢ ierīču, kuru pamatā ir tīrs EVA polimērs un EVA kompozīti ar 5 tilp. % ND, ģenerētais virsmas lādiņa blīvums, kā pildvielas izmantojot dažādas ND.¹⁰⁹



19. att. (a) AFM noteikta virsmas topoloģija kompozītmateriālam, kas satur 15 tilp. % TiO₂ ND; (b) 2D tīkla simulāciju modelis aprēķinu veikšanai; (c) 15 tilp.% (augšējais) un 0 tilp.% (apakšējais) kompozītu deformācijas simulācijas modelis; (d) 15 tilp.% un 2,5 tilp.% kompozītu deformācijas simulācijas modelis; (e) 15 tilp.% un 5 tilp.% kompozītu deformācijas simulācijas modelis; (f) 15 tilp.% un 10 tilp.% kompozītu deformācijas simulācijas modelis; (g) abi 15 tilp.% kompozītu deformācijas simulācijas modeļi; (h) *D* kā funkcija no starpības TiO₂ koncentrācijā modeļos maksimālās slogošanas laikā; (i) *D* kā funkcija no starpības TiO₂ koncentrācijā modeļos pēc atslogošanas. Krāsu joslai izmantota μm skala.¹⁰⁹

5. publikācijas galvenie rezultāti un secinājumi

- Kontaktējot identiskus triboelektriskos slāņus ar vienādām daļiņām vienādā koncentrācijā, ieguva nelielus *I*_{sc} un *V*_{oc} maksimumos (17. (a) att. kreisās un labās puses paneļi). Turpretim daudz augstāki *I*_{sc} un *V*_{oc} maksimumi tika radīti, ja polimēra matricas bija vienādas, bet

abiem triboelektriskajiem slāņiem bija atšķirīga pildvielu nanodaļiņu (ND) koncentrācija (17. (a) att. vidējais panelis). Šī tendence īpaši skaidri izpaužas EVA polimēra un tā matricas kompozītiem ar TiO₂ ND pildvielu 5 tilp.% sastāvā (17. (b), (c) att.). Triboelektriskais Q palielinājās no 0,007 nC cm⁻² uz 0,093 nC cm⁻². Šī parādība tika novērota arī citu polimēru un to matricas kompozītu, tostarp PVAc, PU un PDMS, testos ar TiO₂ ND kā pildvielu. Rezultāti parāda, ka augstākus virsmas lādiņus visu veidu polimēri vienmēr uzrāda, kad tīrs polimērs kontaktējas ar kompozītmateriāla slāni.

- Virsmas lādinš palielinājās, kad palielinājās TiO₂ ND koncentrācijas starpība kompozītos. 17. (d) attēlā parādīts, kādu triboelektrisko Q ģenerē TEG, kas sastāv no EVA/TiO₂ kompozītiem ar dažādām TiO₂ ND koncentrācijām triboelektriskajos slāņos. Rezultāti liecina, ka polimēru kompozītu triboelektrisko lādiņu nosaka kontaktēto kompozītu ND koncentrācijas starpība, nevis koncentrācijas absolūtās vērtības. Tas norāda, ka kompozīta mehāniskās īpašības, kas saistītas ar masas pārnese mehānismu, ir svarīgākas par dielektriskajām īpašībām, kas tiek saistītas ar elektronu vai jonu pārnese mehānismiem.
- Lai gan triboelektrifikācija ir atkarīga no pildvielas daļiņu koncentrācijas, tā nav atkarīga no daļiņu sastāva vai formas. EVA kompozīti, kuru pamatā ir dažādu veidu ND pildvielas (TiO₂, FeO(OH), WO₃ un MnO₂) (18. (a) – (d) att.), tika izgatavoti, lai pierādītu, ka pildvielas ķīmiskā struktūra neietekmē triboelektriskā lādiņa veidošanos. SEM attēli apstiprina, ka WO₃ ND ir salīdzinoši lielākas par TiO₂ ND, savukārt FeO(OH) ND piemīt adatveida forma, nevis lodveida kā pārējām ND. Iepriekš minēto kompozītu ūdens kontaktleņķis (KL) tika noteikts, lai novērtētu ND ietekmi uz kompozītu virsmas enerģiju. Tika noteikts, ka kompozītiem ar TiO₂, MnO₂, WO₃ un FeO(OH) pildvielām KL ir attiecīgi 96,9 ± 0,4°; 92,9 ± 1,6°; 89,2 ± 2,4° un 98,1 ± 1,0°. Kā bija paredzams, ietekme ir niecīga, kas liecina, ka pildviela galvenokārt ietekmē mehāniskās īpašības. Lai gan ģenerētā triboelektriskā Q absolūtās vērtības var atšķirties atkarībā no pildvielas dispersijas viendabīguma un citu sekundāro efektu dēļ, tendence visos gadījumos bija nemainīga; triboelektriskie lādiņi vienmēr bija visaugstākie starp dažāda sastāva kompozītmateriāliem (18. (e) att.). Novērotā korelācija vēlreiz apstiprina, ka elektronu pārnese nav atbildīga par polimēru triboelektrifikāciju.
- Iemesls spēcīgākai triboelektrifikācijai mehāniska kontakta laikā starp identiskām polimēru matricām ar dažādām pildvielas daļiņu koncentrācijām ir saistīts ar atšķirībām virsmas deformācijā un saistītajām atšķirībām mehāniskajās īpašībās, kā aprakstīts 4. publikācijā.¹⁰⁷ Lielākā daļa no ND ir iekapsulētas polimēra matricā, tādējādi neietekmējot virsmas morfoloģiju, tomēr tās ietekmē kompozītmateriāla Junga moduli. Junga modulis pieaug no 2,20 MPa kompozītam ar 0 tilp.% TiO₂ ND līdz 7,10 MPa kompozītam ar 15 tilp.% TiO₂ ND. Mehāniski kontaktējot kompozītu slāņus ar dažādu pildvielas saturu, katrā slānī rodas atšķirīga deformācija. Tas rada dažādus spriegumus uz katras no triboelektriskajām virsmām un izraisa atšķirības masas pārnesei katrai no virsmām. Toties gadījumos, ja polimēru virsmas ir pakļautas vienādām deformācijām, masas pārnese starp virsmām notiek ar vienādu varbūtību, kas ir novērojams kā neliels kopējais triboelektriskais lādiņš.
- Nevienmērīgu triboelektrisko virsmu deformāciju apstiprināja ar tīra EVA polimēra (0 tilp.%) un EVA kompozītu (TiO₂ ND pildvielu koncentrācija 2,5; 5; 10 un 15 tilp.%)

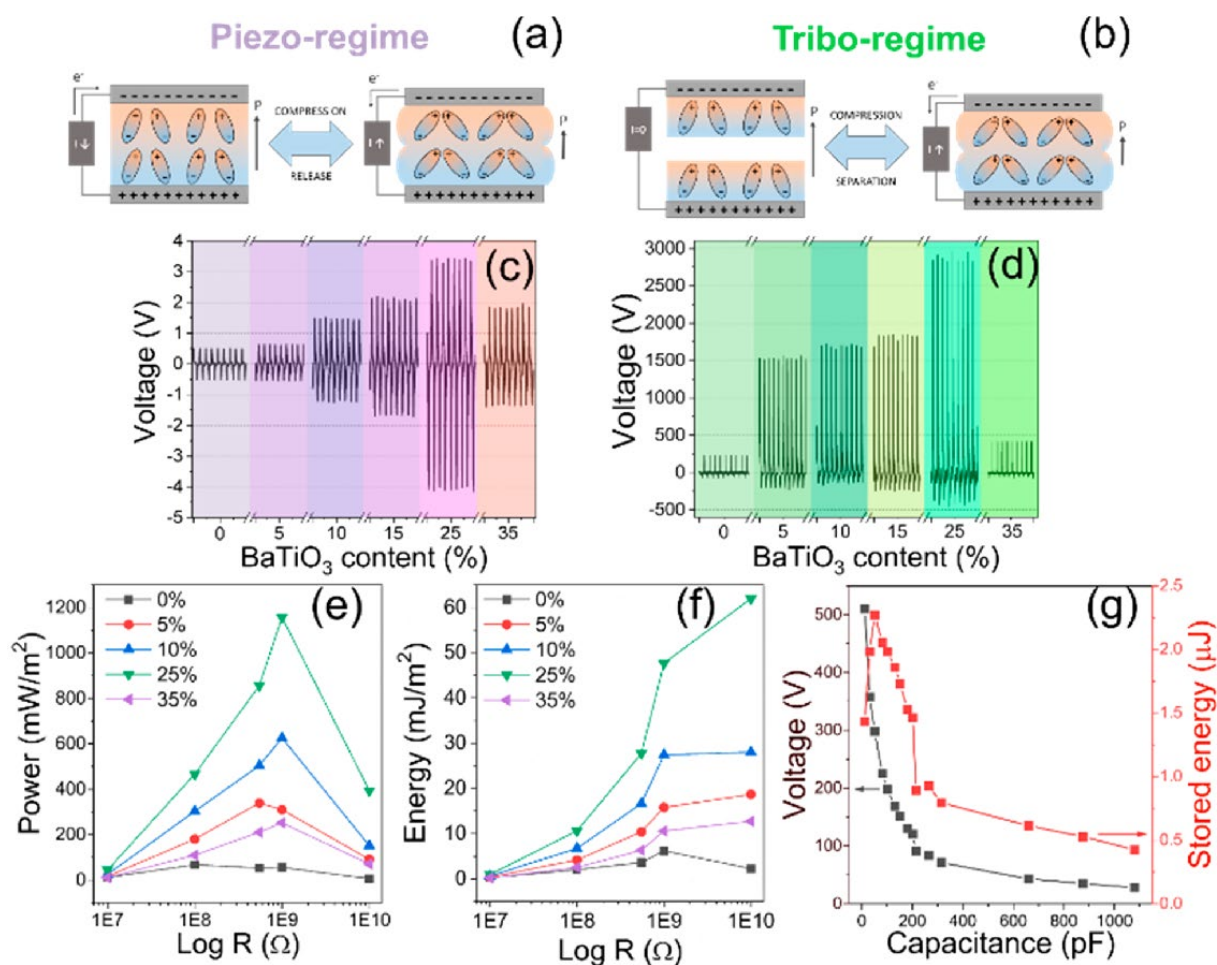
GEA simulācijām, izmantojot programmatūru *ANSYS R17.1*. 2D modeļu virsmas konfigurācija tika ņemta no atomspēku mikroskopijas (AFM) mērījumiem (19. (a), (b) att.). Kā redzams 19. (c)–(f) attēlos, viena virsma tika noteikta kā 15 tilp.% kompozīta virsma, savukārt pretējās virsmas sastāvs tika mainīts robežās 0–15 tilp.%. Makro mēroga simulācijas raksturo virsmas deformāciju mehāniskas slogošanas laikā un pēc atslogošanas. Gadījumā, kad divu deformējamu ķermeņu ar identiskām mehāniskajām īpašībām saskare izraisīja identiskas virsmas deformācijas, virsmas deformācijas atšķirība D bija 1 (19. (h) un (i) att.). Ja aprēķinos saskārās virsmas ar atšķirīgu TiO_2 saturu (15 tilp.% atšķirība), tad D maksimālās slogošanas laikā palielinājās no 1 līdz $\sim 1,07$ (19. (h) att.). Tomēr pēc triboelektrisko virsmu mehāniskas atslogošanas virsmas deformācijas atšķirība D palielinājās līdz ~ 14 (19. (i) att.). Turpretim triboelektriskās virsmas ar nelielām koncentrācijas starpībām parādīja nelielu deformācijas atšķirību. Simulācijas rezultāti liecina par tendenci, ka augstāka TiO_2 ND saturu starpība rada lielākas nevienmērības virsmu deformācijā un relaksācijā. Šie rezultāti atbilst mūsu kontaktelektrofikācijas mērījumiem un pamato mūsu secinājumu, ka nevienmērīga deformācija un tam sekojoša virsmas relaksācija ir atbildīga par masas pārnese mehānisma vadītu virsmas triboelektriskā lādiņa veidošanos.

Hibrīdais tribo-pjezo-elektriskais nanogenerators (6. publikācija)

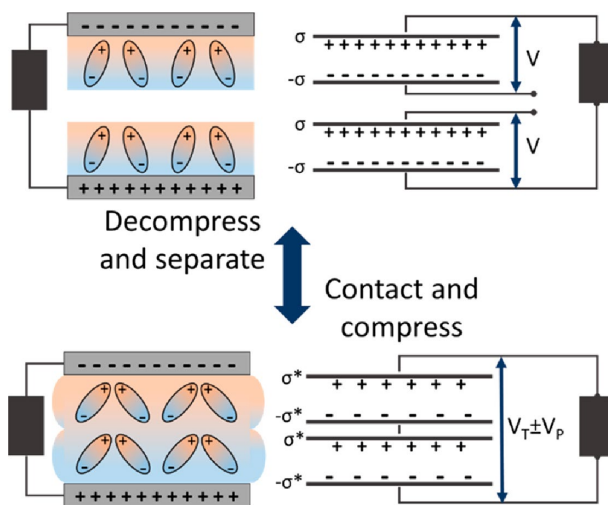
Hibrīdās TEG ierīces, kas izmanto segnetoelektriskos materiālus kā triboelektriskos kontaktēšanas materiālus, ievadā tika minētas saistībā ar vienu no pieejām, lai panāktu augstu enerģijas savākšanas veiktspēju. 6. publikācijā šī stratēģija tika lietota, lai izveidotu triboelektriskos slāņus no segnetoelektriskajiem PVDF/ BaTiO_3 kompozītiem. Abas kompozītu kārtiņas bija identiskas un polarizētas, izmantojot elektrisko lauku, bet apgrieztos virzienos, tā, lai kontaktatdalīšanas laikā polarizācijas virziens sakristu. Tika demonstrēta nepārprotama korelācija starp PVDF/ BaTiO_3 nanokompozītu kārtiņu pjezoelektrisko atbildes reakciju un no šīm kārtiņām izveidoto TEG ierīču veiktspēju. Novērojums tika skaidrots ar palielinātu elektrostatisko indukciju, ko izraisa šo kārtiņu segnetoelektriskās īpašības. Tika piedāvāts dubulta kondensatora modelis, lai attēlotu mijiedarbību starp segnetoelektriskajiem slāņiem kontaktatdalīšanas laikā un sekojošo lādiņa pārdali ārējā ķēdē. Tas ļāva sasniegt visaugstāko ziņoto TEG V_{oc} ar 2,7 kV.

6. publikācijas galvenais mērķis bija izpētīt segnetoelektriskā efekta ietekmi uz TEG ierīces veiktspēju.

Triboelektrisko mērījumu galvenie rezultāti redzami 20. un 21. attēlā.



20. att. (a) Pjezo un (b) TEG testēšanas režīmu shematisks attēlojums. Atvērtās ķēdes spriegums, ko mēra pie $1 \times 10^{10} \Omega$ slodzes pretestības (c) pjezo un (d) TEG režīmiem. Grafiki apakšējā rindā parāda (e) jaudu un (f) enerģiju dažādām kompozīcijām, kas testētas TEG režīmā. Kondensatorā uzkrātā enerģija (g) tika noteikta nanokompozītam, kas uzrādīja augstāko veikspēju (PVDF/BaTiO₃ 25 tilp.%).¹¹⁰



21. att. Dubultā kondensatora modelis un atbilstošās kontaktatdalīšanas stadijas. Shematiskā attēla dipoli apzīmē gan PVDF, gan BaTiO₃ dipolus segnetoelektriskajos slāņos.¹¹⁰

6. publikācijas galvenie rezultāti un secinājumi

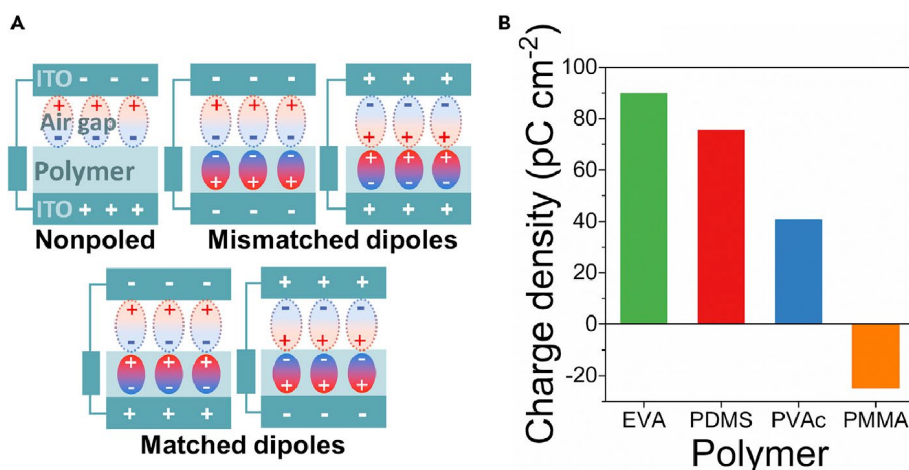
- Sagatavotās segnetoelektriskās PVDF/BaTiO₃ kārtiņas testēja pjezoelektriskajā režīmā (20. (a) att.), kā arī tās izmantoja kā kontaktslāņus TEG ierīcē (20. (b) att.). Kā novērojams 20. (c) un (d) attēlos, PVDF kompozīts, kas satur 25 tilp.% BaTiO₃, uzrāda augstāko V_{oc} gan piezoelektriskajā, gan kontaktatdalīšanas režīmā, liecinot par korelāciju starp pjezoelektrisko signālu un atbilstošo nanokompozīta kārtiņu TEG ierīces darbību. TEG no polarizētiem, PVDF polimēra slāņiem radīja 250 V V_{oc} vērtību, ģenerators no PVDF/BaTiO₃ (25 tilp.%) nanokompozītiem ģenerēja 2700 V. Novērotā V_{oc} vērtība bija viena no augstākajām ziņotajām vērtībām TEG ierīcēm. Segnetoelektrisko nanokompozītu TEG ierīču uzlabotā veiktspēja, salīdzinot ar tām, ko izmanto tīru PVDF polimēru, ir saistīta ar augstāku segnetoelektrisko kontaktslāņu polarizāciju, kas izpaužas kā paaugstināts piezoelektriskais signāls.
- TEG ierīces, kuras pamatā ir PVDF/BaTiO₃ (25 tilp.%) nanokompozīts, jaudas blīvums sasniedza 1,157 W m⁻² pie 10⁹ Ω optimālās slodzes pretestības (20. (e) att.), enerģijas blīvums sasniedza 65,95 mJ m⁻² (20. (f) att.). Tā pati TEG ierīce tika izmantota, lai uzlādētu mainīgu kondensatoru slēgumu. 20. (g) attēlā parādīta enerģija, kas tiek glabāta kondensatorā (un attiecīgais spriegums uzlādētā stāvoklī) katrai kondensatora vērtībai pēc kontakta starp abiem segnetoelektriskajiem slāņiem. Lielākā enerģija, kas tika uzkrāta kondensatorā pēc viena kontaktatdalīšanas soļa (2,27 μJ), tika sasniegta, kad kondensatora kapacitāte tika iestatīta uz 50 pF.
- Pjezoelektriskais signāls ļāva aprēķināt pjezoelektrisko koeficientu d_{33} , kas 25 tilp.% BaTiO₃ kompozītiem sasniedza 47,9 pC N⁻¹. Līdzīgu nanokompozītu vērtības ir robežās 2,7–25 pC N⁻¹.^{111, 112} Lielāks d_{33} var būt saistīts ar ievērojami augstāku deformējamību paraugu augstās porainības pakāpes dēļ (ap 70 %). Porainība nodrošina deformācijas materiāla tilpumā, kas ir svarīgas piezoelektriskā lādiņa radīšanai, un veicina segnetoelektriskās β-PVDF fāzes veidošanos izgatavošanas laikā.¹¹³ Blīvam kompozītmateriālam d_{33} tika noteikts tikai 9,11 pC N⁻¹.
- Lai izskaidrotu uzlaboto TEG ierīces veiktspēju un potenciāla starpības izmaiņu elektrodos, tika piedāvāts dubultā kondensatora modelis (21. att.). Attiecīgi katrs segnetoelektriskais slānis tika uzskatīts par individuālu kondensatoru ar Q , ko izveido polarizācijas laikā. Kad slāņi saskaras, tie izveido divu vienādu kondensatoru ķēdi virknē, abu slāņu kopējā kapacitāte samazinās, savukārt spriegums palielinās. Pēc tam saspiešana izraisa pjezoelektrisko lādiņu veidošanos, jo dipoli deformējas un slāņa kopējā polarizācija samazinās. Rezultātā samazinās Q , bet, ņemot vērā to, ka seko strauja saspiesto segnetoelektrisko slāņu atdalīšana, kopējā polarizācija strauji pieaug, savukārt Q atgriežas sākotnējā vērtībā. Atdalīšanas laikā potenciāla starpība samazinās, kas izraisa papildu inducēto lādiņu pārdali starp elektrodiem ārējā virknē.

Triboelektrisko un segnetoelektrisko lādiņu dipolu salāgošana TEĢ (7. publikācija)

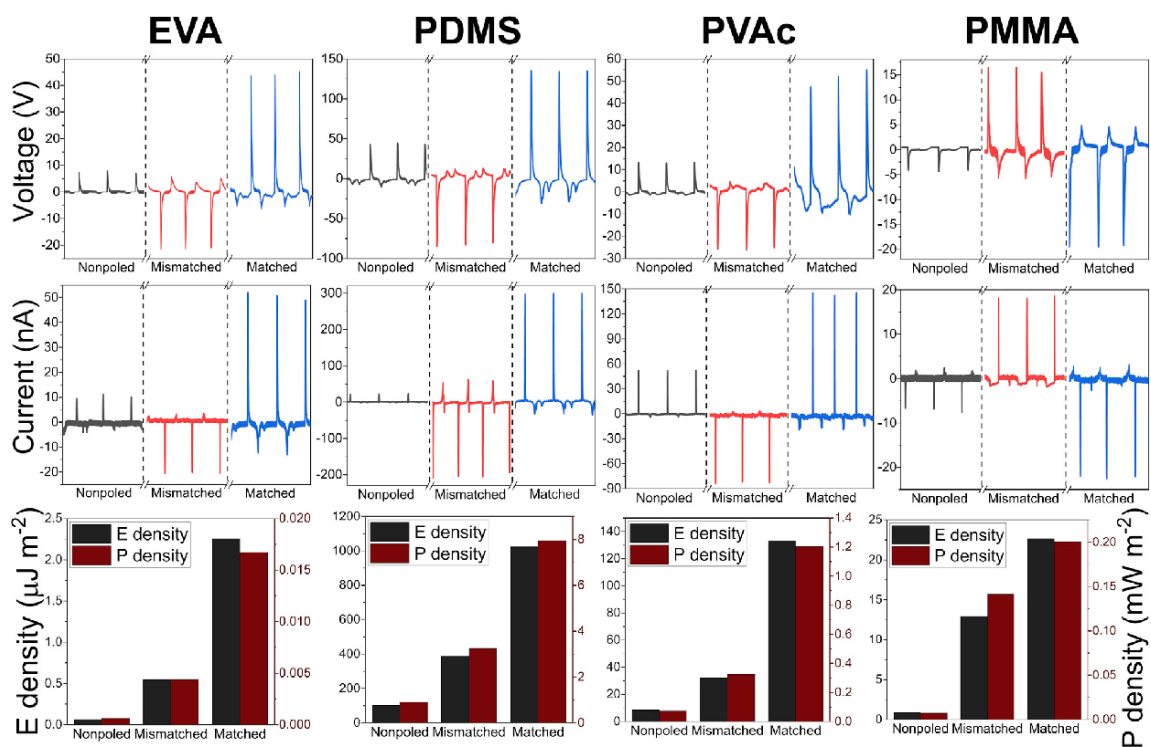
6. publikācija pierādīja, ka segnetoelektrisko dipolu iestrāde kontaktējamo polimēru slāņos uzlabo TEĢ ierīču darbību, tomēr, kā minēts 4. publikācijā, kontaktatdalīšanas laikā starp abām kontaktvirsmām veidojas arī triboelektriskais dipols. Visos saistošajos pētījumos dipolu, ko veido triboelektriskie virsmas lādiņi starp atšķirīgajiem triboelektriskajiem materiāliem, un dipolu, kas atrodas abās kontaktētājās segnetoelektriskajās kārtiņās, kombinētā ietekme ir tikusi ignorēta. Tāpēc 7. publikācijā mēs nodemonstrējam, ka pienācīga uzmanība abu dipolu veidu salāgošanai var radīt četras reizes lielāku enerģijas un jaudas blīvumu, salīdzinot ar nesalāgotu dipolu izkārtojumu. Piedāvātā stratēģija un izpratne par spēcīgāku elektrostatisko indukciju kontaktējamajos slāņos ļauj attīstīt TEĢ ierīces ar ievērojami uzlabotām īpašībām.

Galvenais 7. publikācijas mērķis bija izpētīt triboelektrisko un segnetoelektrisko dipolu salāgošanas ietekmi, ja TEĢ ierīču izgatavošanai izmanto divus dažādus segnetoelektriskos polimēru kompozītus.

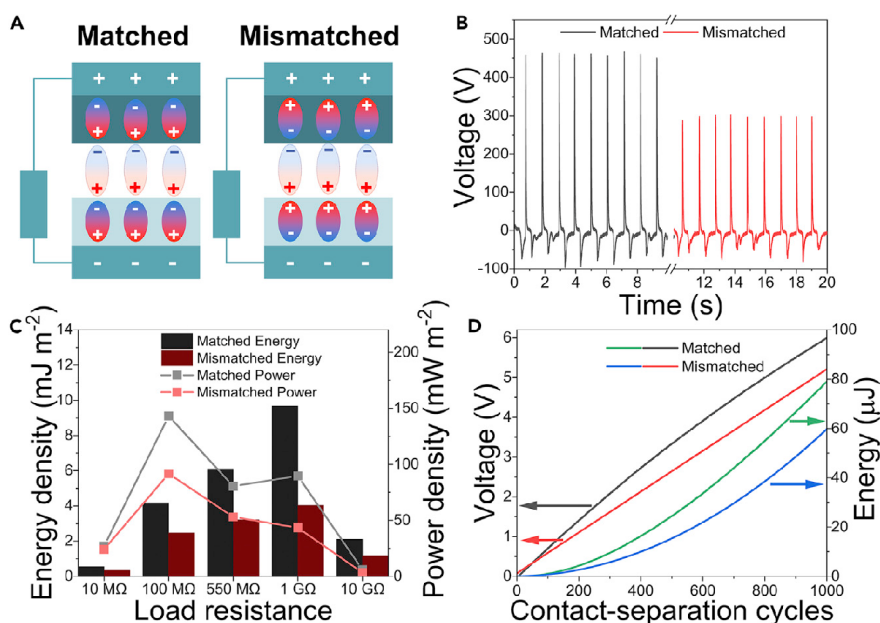
Triboelektrisko mērījumu galvenie rezultāti redzami 22.–25. attēlā.



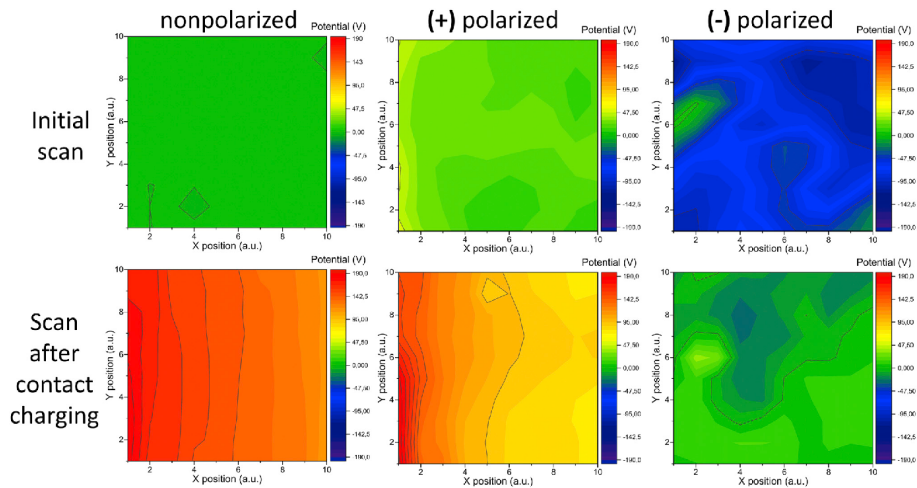
22. att. (a) Shematiskais attēlojums iespējamajām mijiedarbībām starp virsmas lādiņa dipoliem gaisa spraugā un segnetoelektriskajiem dipoliem TEĢ ierīcē; (b) aprēķinātais virsmas lādiņa blīvums polimēriem bez segnetoelektriskajām īpašībām.¹¹⁴



23. att. Trīs iespējamo dipolu salāgošanas konfigurāciju (nepolarizēts, nesalāgots un salāgots) salīdzinājums, parādot V_{OC} , I_{SC} , enerģijas un jaudas blīvumu katram BaTiO₃/polimēra kompozītam.¹¹⁴



24. att. (a) Apgriezti polarizētu BaTiO₃/PDMS (augšējā slānī) un BaTiO₃/PMMA (apakšējā slānī) TEĢ ierīce, kas konstruēta tā, lai segnetoelektriskais polarizācijas virziens būtu salāgots (kreisajā pusē) un nesalāgots (labajā pusē) ar kontaktelektifikācijas ģenerētā virsmas lādiņa dipola virzienu; (b) V_{OC} (pie 1 G Ω slodzes pretestības) salāgotai un nesalāgotai TEĢ ierīcei; (c) enerģijas un jaudas blīvumu salīdzinājums salāgotai un nesalāgotai TEĢ ierīcei viena kontaktatdalīšanas cikla laikā; (d) spriegums 4,4 μ F kondensatorā uzlādes laikā no salāgotas un nesalāgotas TEĢ ierīces kopā ar attiecīgo uzkrāto enerģiju.¹¹⁴



25. att. Virsmas potenciāla kartes trim BaTiO₃/PDMS kompozītiem (nepolarizēti, pozitīvi un negatīvi polarizēti), potenciālu mērot pirms (augšējā rinda) un pēc (apakšējā rinda) kontaktēšanas ar PMMA.¹¹⁴

7. publikācijas galvenie rezultāti un secinājumi

- Lai panāktu augstu TEĢ ierīces enerģijas savākšanas darbību, segnetoelektrisko dipolu virzienam ir jāsakrīt ar dipolu virzienu, kas veidojas starp triboelektriskajiem lādiņiem uz pretējām kontaktvirsmām, kā parādīts 22. (a) attēlā. Triboelektriskā lādiņa polaritāte, kas veidojas uz tīriem polimēriem pēc saskares ar *ITO*, tika noteikta, mērot strāvu starp elektrodu un zemi Faradeja kausa režīmā. Polimēri PDMS, PVAc un EVA uz virsmas ieguva negatīvu lādiņu, savukārt PMMA gadījumā tika novērots pozitīvs lādiņš (22. (b) att.). Polaritāte nemainījās, ja polimēros tika iejauktas nepolarizētas BaTiO₃ nanodaļiņas.
- Pēc polarizācijas visiem BaTiO₃/polimēru kompozītiem piemita pjezoelektriskās īpašības, un 2,9 pC cm⁻²; 10,9 pC cm⁻²; 3,7 pC cm⁻² un 2,4 pC cm⁻² lieli pjezoelektriskie lādiņi tika nomērīti attiecīgi BaTiO₃/EVA, BaTiO₃/PDMS, BaTiO₃/PVAc un BaTiO₃/PMMA kompozītiem.
- 23. attēls parāda I_{sc} un V_{oc} pie 1 GΩ slodzes pretestības TEĢ ierīcēm, kas veidotas, izmantojot kompozītmateriāla un *ITO* slāņus. Kompozītmateriāla slānis katrā TEĢ ierīcē tika testēts ne tikai kā nepolarizēts, bet arī pozitīvi un negatīvi polarizēts, tā, lai segnetoelektriskais dipols būtu salāgots un nesalāgots ar iepriekš noteikto triboelektrisko Q . Neatkarīgi no izmantotā polimēra TEĢ ierīces augstākās vērtības parādīja salāgotā stāvoklī. Kopējo dipola virzienu starp triboelektriskajiem Q apstiprināja arī COMSOL GEA simulācija. Eksperimenti rāda, ka augstāka veiktspēja (I_{sc} , V_{oc} , enerģijas un jaudas blīvums) TEĢ ierīcei piemīt, ja ir salāgots triboelektrisko un segnetoelektrisko dipolu virziens.
- Tālākā darba gaitā tika izgatavotas TEĢ ierīces ar divām BaTiO₃/polimēru kompozītu kārtiņām, ko izmantot kā kontaktēšanas slāņus. Augstākajai veiktspējai abas kārtiņas tika polarizētas pretēji,¹¹⁰ savukārt polimēru matricas materiāls katrai pusei tika izvēlēts tā, lai triboelektriskā un segnetoelektriskā lādiņa dipolu momenta virzieni būtu salāgoti vai nesalāgoti. Attiecīgi TEĢ ierīce tika veidota no PMMA un PDMS, jo PMMA uzlādējas pozitīvi, PDMS – negatīvi. Ierīču shematiskais attēlojums redzams 24. (a) attēlā. Ierīces ar salāgotiem dipoliem V_{oc} sasniedza 460 V, kā redzams 24. (b) attēlā, un šīs TEĢ ierīces

enerģijas un jaudas blīvums sasniedza attiecīgi $9,7 \text{ mJ m}^{-2}$ un $143,2 \text{ mW m}^{-2}$ (melnie stabiņi un pelēkā līnija 24. (c) att.). Nesalāgotā TEĢ ierīce uzrādīja ievērojami mazākas vērtības – V_{OC} 300 V (sarkanā līnija 24. (b) att.) un enerģijas un jaudas blīvumu $4,0 \text{ mJ m}^{-2}$ un $91,6 \text{ mW m}^{-2}$ (sarkanie stabiņi un sarkanā līnija 24. (c) att.). Salīdzinājumam, TEĢ ierīce no tiem pašiem polimēriem, kuriem nav BaTiO₃ ND, uzrādīja 16 V V_{OC} un trīs kārtas mazāku enerģijas un jaudas blīvumu $0,012 \text{ mJ m}^{-2}$ un $0,104 \text{ mW m}^{-2}$.

- Ar SKZ tika noteikts, ka nepolarizēta BaTiO₃/PDMS vidējais virsmas potenciāls ir 0,06 V. Pēc kontakta ar PMMA vidējais potenciāls palielinājās līdz 146,4 V (25. att.). Virsmas potenciāla skenēšana tika veikta arī gan pozitīvi, gan negatīvi polarizētiem BaTiO₃/PDMS paraugiem pirms un pēc kontaktēšanas ar PMMA. Pozitīvi polarizētā BaTiO₃/PDMS vidējā potenciāla vērtība pieauga no 24,3 V uz 107,2 V un negatīvi polarizētā BaTiO₃/PDMS gadījumā no –70,5 V uz –1,1 V. Visām virsmām ir tendence uzlādēties pozitīvi pēc saskares ar PMMA, par ko liecina pozitīvāks virsmas potenciāls. Ir novērojama pakāpeniska potenciāla samazināšanās virzienā no kreisās uz labo pusi, jo, virsmu skenējot šajā virzienā, triboelektriskais lādiņš samazinās laikā. Eksperimentālie rezultāti apstiprina piedāvāto mehānismu augstākai TEĢ ierīču veiktspējai, kurā ir divi elektriskā lauka avoti – triboelektriskie lādiņi un segnetoelektriskie dipoli.
- 4,4 μF kondensatora uzlādēšanai tika izmantota gan salāgota, gan nesalāgota TEĢ ierīce, kas veidota no polarizētām BaTiO₃/PDMS un BaTiO₃/PMMA kompozītu kārtiņām. Salāgotajam TEĢ pēc 1000 kontaktatdalīšanas cikliem spriegums kondensatorā palielinājās par 6,0 V, kas atbilst 79 μJ uzkrātajai enerģijai (24. (d) att.). Tikmēr TEĢ ierīce ar nesalāgotiem dipoliem kondensatorā spriegumu palielināja tikai par 5,2 V un uzkrāja 60 μJ enerģijas tādos pašos darbības apstākļos. Šeit parādīto konceptu var izmantot turpmāk, lai izveidotu TEĢ ierīces ar rekordaugstu veiktspēju, jo literatūrā ir ziņots par polimēriem ar daudz augstāku triboelektrifikāciju⁹⁸ un polimēru kompozītmateriāliem ar augstu pjezoelektrisko efektu.^{14, 115, 116} Metodoloģija, kas parādīta šajā publikācijā, apvienojumā ar augstas veiktspējas segnetoelektriskajiem materiāliem varētu tuvināt TEĢ pētnieku kopienu jauniem, progresīviem atklājumiem.

SECINĀJUMI

1. Polimēri ar zemāku elastības moduli un kohēzijas enerģiju iegūst lielāku triboelektriskā lādiņa blīvumu, ja kontaktē ar cietu materiālu. Gadījumos, kad tiek kontaktēti divi polimēri, lielāks triboelektriskais lādiņš veidojas, ja polimēriem ir pēc iespējas atšķirīgāks elastības modulis un cietība. Eksperimenti liecina, ka polimēru triboelektrifikāciju nosaka to mehāniskās, nevis ķīmiskās vai dielektriskās īpašības.
2. Triboelektrifikāciju var novērot arī gadījumos, kad kontaktē ķīmiski identiskus polimērus, ja tiem ir atšķirīgas īpašības, piemēram, makromolekulārā sakārtotības pakāpe, šķērssaistīšanās pakāpe vai virsmas raupjums. Jo intensīvāka ir konkrētā parametra atšķirība starp kontaktējamiem polimēriem, jo lielāks būs triboelektriskā lādiņa blīvums.
3. Lielāka virsmas adhēzija var uzlabot materiāla pārneši un tādējādi palielināt triboelektrisko lādiņu uz polimēra virsmas. Tomēr augsta adhēzija samazina TEĢ ierīču efektivitāti, jo ir nepieciešams lielāks mehāniskās enerģijas ieguldījums virsmu atdalīšanai.
4. Virsmu, kas kontaktatdalītas ar heteroatomu saturošiem polimēriem (piemēram, Si, F vai Cl), analīze ar *AFM* un *XPS* ļauj secināt, ka polimēru triboelektrifikācija notiek līdztekus polimēru makromolekulu fragmentu pārnesei.
5. Segnetoelektrisko materiālu izmantošana TEĢ kontaktslāņos ir efektīva metode enerģijas savākšanas veiktspējas paaugstināšanai. Nozīmīgi, ka to var papildus uzlabot, ja segnetoelektriskā dipola virzienu salāgo ar triboelektriskā dipola, kas veidojas starp kontaktēto polimēru negatīvajiem un pozitīvajiem lādiņiem, virzienu.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- (1) ONiO. What is energy harvesting? <https://www.onio.com/article/what-is-energy-harvesting.html>.
- (2) Karami, M. A.; Inman, D. J. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 042901.
- (3) Temp. And Humidity Sensor With A CR2032 For Over 1 Year! <https://create.arduino.cc/projecthub/mussskopf/temp-and-humidity-sensor-with-a-cr2032-for-over-1-year-580114>.
- (4) Liu, X.; Chen, T.; Qian, F.; Guo, Z.; Lin, F. X.; Wang, X.; Chen, K. Characterizing Smartwatch Usage in the Wild. *MobiSys 2017 - Proceedings of the 15th Annual International Conference on Mobile Systems, Applications, and Services*, 2017, 385.
- (5) Culman, C.; Aminikhangahi, S.; Cook, D. J. *Sensors* **2020**, *20*, 310.
- (6) Gray, C. Energy Consumption of Internet of Things Applications and Services. PhD Thesis, University of Melbourne, Melbourne, 2018.
- (7) Smart home spot. My Xiaomi Bluetooth Temperature Humidity Sensor Review <https://medium.com/@smarthomespot/my-xiaomi-bluetooth-temperature-humidity-sensor-review-d37b32ab1d0>.
- (8) Curie, J.; Curie, P. *Bull. Minéralogie* **1880**, 90.
- (9) Bhalla, A. S.; Guo, R.; Roy, R. *Mater. Res. Innov.* **2000**, *4*, 3.
- (10) Park, D. Y.; Joe, D. J.; Kim, D. H.; Park, H.; Han, J. H.; Jeong, C. K.; Park, H.; Park, J. G.; Joung, B.; Lee, K. J. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702308.
- (11) Soin, N.; Shah, T. H.; Anand, S. C.; Geng, J.; Pornwannachai, W.; Mandal, P.; Reid, D.; Sharma, S.; Hadimani, R. L.; Bayramol, D. V.; Siores, E. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1670.
- (12) Lund, A.; Rundqvist, K.; Nilsson, E.; Yu, L.; Hagström, B.; Müller, C. *npj Flex. Electron.* **2018**, *2*, 9.
- (13) Singh, D.; Choudhary, A.; Garg, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 2793.
- (14) Jeong, C. K.; Baek, C.; Kingon, A. I.; Park, K. Il; Kim, S. H. *Small* **2018**, *14*, 1.
- (15) Bodkhe, S.; Turcot, G.; Gosselin, F. P.; Therriault, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 20833.
- (16) Suzuki, Y.; Miki, D.; Edamoto, M.; Honzumi, M. *J. Micromechanics Microengineering* **2010**, *20*, 104002.
- (17) Mitcheson, P. D.; Miao, P.; Stark, B. H.; Yeatman, E. M.; Holmes, A. S.; Green, T. C. *Sensors Actuators, A Phys.* **2004**, *115*, 523.
- (18) Chiu, Y.; Kuo, C.-T.; Chu, Y.-S. *Symp. Des. Test Integr. Packag. MEMS/MOEMS* **2007**.
- (19) Moretti, G.; Rosset, S.; Vertechy, R.; Anderson, I.; Fontana, M. *Adv. Intell. Syst.* **2020**, *2*, 2000125.
- (20) Opris, D. M. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1.
- (21) Hillenbrand, J.; Sessler, G. M. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2004**, *11*, 72.
- (22) Fan, F.-R.; Tian, Z.-Q.; Lin Wang, Z. *Nano Energy* **2012**, *1*, 328.
- (23) Wang, S.; Lin, L.; Wang, Z. L. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6339.
- (24) Wang, S.; Lin, L.; Xie, Y.; Jing, Q.; Niu, S.; Wang, Z. L. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2226.

- (25) Lin, Z.; Zhang, B.; Zou, H.; Wu, Z.; Guo, H.; Zhang, Y.; Yang, J.; Wang, Z. L. *Nano Energy* **2020**, *68*, 104378.
- (26) Zheng, Q.; Zhang, H.; Shi, B.; Xue, X.; Liu, Z.; Jin, Y.; Ma, Y.; Zou, Y.; Wang, X.; An, Z.; Tang, W.; Zhang, W.; Yang, F.; Liu, Y.; Lang, X.; Xu, Z.; Li, Z.; Wang, Z. L. *ACS Nano* **2016**, *10*, 6510.
- (27) Zheng, Q.; Shi, B.; Fan, F.; Wang, X.; Yan, L.; Yuan, W. **2014**, 5851.
- (28) Ma, Y.; Zheng, Q.; Liu, Y.; Shi, B.; Xue, X.; Ji, W.; Liu, Z.; Jin, Y.; Zou, Y.; An, Z.; Zhang, W.; Wang, X.; Jiang, W.; Xu, Z.; Wang, Z. L.; Li, Z.; Zhang, H. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 6042.
- (29) Zheng, Q.; Zou, Y.; Zhang, Y.; Liu, Z.; Shi, B.; Wang, X.; Jin, Y.; Ouyang, H.; Li, Z.; Wang, Z. L. *Sci. Adv.* **2016**, 1–10.
- (30) Tang, W.; Tian, J.; Zheng, Q.; Yan, L.; Wang, J.; Li, Z.; Wang, Z. L. *ACS Nano* **2015**, *9*, 7867.
- (31) Kim, M.; Park, D.; Alam, M. M.; Lee, S.; Park, P.; Nah, J. *ACS Nano* **2019**, *13*, 4640.
- (32) Fang, C.; Tong, T.; Bu, T.; Cao, Y.; Xu, S.; Qi, Y.; Zhang, C. *Adv. Intell. Syst.* **2020**, *2*, 1900129.
- (33) Pham, R.; Virnelson, R. C.; Sankaran, R. M.; Lacks, D. J. *J. Electrostat.* **2011**, *69*, 456.
- (34) Dzhardimalieva, G. I.; Yadav, B. C.; Lifintseva, T. V.; Uflyand, I. E. *Eur. Polym. J.* **2021**, *142*, 110163.
- (35) Zhang, X.; Han, M.; Wang, R.; Meng, B.; Zhu, F.; Sun, X.; Hu, W.; Wang, W.; Li, Z. *Nano Energy* **2014**, *4*, 123.
- (36) Li, J.; Shepelin, N. A.; Sherrell, P. C.; Ellis, A. V. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 4304.
- (37) Kil, B.; Woong, J.; Soo, H.; Hoon, J. *Nano Energy* **2015**, *15*, 523.
- (38) Song, G.; Kim, Y.; Yu, S.; Kim, M. O.; Park, S. H.; Cho, S. M.; Velusamy, D. B.; Cho, S. H.; Kim, K. L.; Kim, J.; Kim, E.; Park, C. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4749.
- (39) Chu, H.; Jang, H.; Lee, Y.; Chae, Y.; Ahn, J. *Nano Energy* **2016**, *27*, 298.
- (40) Newman, B. A.; Chen, P.; Pae, K. D.; Scheinbeim, J. I. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 5161.
- (41) Haller, C. B.; Knobbe, A. J.; Crum, G. W. Tribo-Electric Powder Spray Gun. EP0592137A1, 1994.
- (42) Williams, M. W. *Am. Scientist* **2012**, *100*, 316.
- (43) Ohsawa, A. *J. Electrostat.* **2017**, *88*, 171.
- (44) Faraday, M. *Mag. J. Sci.* **1845**, *26*, 16.
- (45) Baytekin, H. T.; Baytekin, B.; Hermans, T. M.; Kowalczyk, B.; Grzybowski, B. A. *Science* **2013**, *341*, 1368.
- (46) Tamminen, P.; Ukkonen, L.; Sydänheimo, L. *J. Electrostat.* **2016**, *79*, 38.
- (47) Salama, F.; Sowinski, A.; Atieh, K.; Mehrani, P. *J. Electrostat.* **2013**, *71*, 21.
- (48) Pingali, K. C.; Hammond, S. V.; Muzzio, F. J.; Shinbrot, T. *Int. J. Pharm.* **2009**, *369*, 2.
- (49) Pu, Y.; Mazumder, M.; Cooney, C. *J. Pharm. Sci.* **2009**, *98*, 2412.
- (50) Fotovat, F.; Bi, X. T.; Grace, J. R. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *173*, 303.
- (51) Mehrani, P.; Murtomaa, M.; Lacks, D. J. *J. Electrostat.* **2017**, *87*, 64.
- (52) Burgo, T. A. L.; Silva, C. A.; Balestrin, L. B. S.; Galembeck, F. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1.

- (53) Sayfidinov, K.; Cezan, S. D.; Baytekin, B.; Baytekin, H. T. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, 1. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau3808>.
- (54) Chen, J.; Wang, Z. L. *Joule* **2017**, *1*, 480.
- (55) Sherrell, P. C.; Sutka, A.; Shepelin, N. A.; Lapcinskis, L.; Verners, O.; Germane, L.; Timusk, M.; Fenati, R. A.; Malnieks, K.; Ellis, A. V. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 44935.
- (56) Gooding, D. M.; Kaufman, G. K. *Tribocharging and the Triboelectric Series*. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, Wiley, 2019.
- (57) Diaz, A. F.; Felix-Navarro, R. M. *J. Electrostat.* **2004**, *62*, 277.
- (58) Henniker, J. *Nature* **1962**, *196*, 474.
- (59) Xu, C.; Zhang, B.; Wang, A. C.; Zou, H.; Liu, G.; Ding, W.; Wu, C.; Ma, M.; Feng, P.; Lin, Z.; Wang, Z. L. *ACS Nano* **2019**, *13*, 2034.
- (60) Wen, X.; Su, Y.; Yang, Y.; Zhang, H.; Wang, Z. L. *Nano Energy* **2014**, *4*, 150.
- (61) Lu, C. X.; Han, C. B.; Gu, G. Q.; Chen, J.; Yang, Z. W.; Jiang, T.; He, C.; Wang, Z. L. *Adv. Eng. Mater.* **2017**, *19*, 1700275.
- (62) Wang, J.; Wu, C.; Dai, Y.; Zhao, Z.; Wang, A.; Zhang, T.; Wang, Z. L. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1.
- (63) Vasandani, P.; Mao, Z. H.; Jia, W.; Sun, M. *J. Electrostat.* **2017**, *90*, 147.
- (64) Pandey, R. K.; Kakehashi, H.; Nakanishi, H.; Soh, S. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 16154.
- (65) Hamdi, M.; Saleh, M. N.; Poulis, J. A. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2020**, *34*, 1853.
- (66) Harper, W. R. *Contact and Frictional Electrification*, Oxford, Clarendon Press, 1967.
- (67) McCarty, L. S.; Whitesides, G. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2188.
- (68) Lowell, J.; Rose-Innes, A. C. *Adv. Phys.* **1980**, *29*, 947.
- (69) Waitukaitis, S. R.; Lee, V.; Pierson, J. M.; Forman, S. L.; Jaeger, H. M. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 1.
- (70) Lin, S.; Shao, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 29418.
- (71) Shen, X.; Wang, A. E.; Sankaran, R. M.; Lacks, D. J. *J. Electrostat.* **2016**, *82*, 11.
- (72) Zhang, Y.; Shao, T. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, *46*, 235304.
- (73) Xu, C.; Zi, Y.; Wang, A. C.; Zou, H.; Dai, Y.; He, X.; Wang, P.; Wang, Y. C.; Feng, P.; Li, D.; Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1.
- (74) Burgo, T. A. L.; Ducati, T. R. D.; Francisco, K. R.; Clinckspoor, K. J.; Galembeck, F.; Galembeck, S. E. *Langmuir* **2012**, *28*, 7407.
- (75) Baytekin, H. T.; Baytekin, B.; Incorvati, J. T.; Grzybowski, B. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4843.
- (76) Baytekin, H. T.; Patashinski, A. Z.; Branicki, M.; Baytekin, B.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. *Science* **2011**, *333*, 308.
- (77) Diaz, A. F. *J. Adhes.* **1998**, *67*, 111.
- (78) Diaz, A. F.; Wollmann, D.; Dreblow, D. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 997.
- (79) Medley, J. A. *Nature* **1953**, *171*, 1077.
- (80) Sumner, A. L.; Menke, E. J.; Dubowski, Y.; Newberg, J. T.; Penner, R. M.; Hemminger, J. C.; Wingen, L. M.; Finlayson-pitts, B. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 604.
- (81) Kuehn, N.; Jacobasch, H.-J.; Lunkenheimer, K. *Acta Polym.* **1986**, *37*, 394.

- (82) Kirby, B. J.; Hasselbrink Jr., E. F. *Electrophoresis* **2004**, *25*, 203.
- (83) Baytekin, H. T.; Baytekin, B.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6766.
- (84) Fabish, T. J.; Saltsburg, H. M.; Hair, M. L. *J. Appl. Phys.* **1976**, *47*, 940.
- (85) Lowell, J. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1984**, *17*, 1859.
- (86) Sow, M.; Widenor, R.; Kumar, A.; Lee, S. W.; Lacks, D. J.; Sankaran, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2695.
- (87) Li, J.; Nagamani, C.; Moore, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2181.
- (88) Beyer, M. K.; Clausen-Schaumann, H. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2921.
- (89) Giannetti, E. *J. Fluor. Chem.* **2005**, *126*, 623.
- (90) Kalniņš, M. Physical Chemistry of Polymers [in Latvian]; Zvaigzne: Riga, 1988.
- (91) Maeda, N.; Chen, N.; Tirrell, M.; Israelachvili, J. N. *Science* **2002**, *297*, 379.
- (92) Beraldo da Silveira Balestrin, L.; Del Duque, D.; Soares da Silva, D.; Galembeck, F. **2014**, *170*, 369.
- (93) Mazur, T.; Grzybowski, B. A. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2025.
- (94) Šutka, A.; Malnieks, K.; Lapčinskis, L.; Kaufelde, P.; Linarts, A.; Berziņa, A.; Zabels, R.; Jurķans, V.; Gorņevs, I.; Blums, J.; Knite, M. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2417.
- (95) Lee, C. J. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 1015.
- (96) Lamberti, A.; Di Donato, M.; Chiappone, A.; Giorgis, F.; Canavese, G. *Smart Mater. Struct.* **2014**, *23*, 105001.
- (97) Yang, J.; Webb, A. R.; Ameer, G. A. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 511.
- (98) Lapčinskis, L.; Mālnieks, K.; Blūms, J.; Knite, M.; Oras, S.; Käämbre, T.; Vlassov, S.; Antsov, M.; Timusk, M.; Šutka, A. *Macromol. Mater. Eng.* **2020**, *305*, 1.
- (99) Mathúna, C. Ó.; O'Donnell, T.; Martinez-Catala, R. V.; Rohan, J.; O'Flynn, B. *Talanta* **2008**, *75*, 613.
- (100) Chun, J.; Ye, B. U.; Lee, J. W.; Choi, D.; Kang, C. Y.; Kim, S. W.; Wang, Z. L.; Baik, J. M. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1.
- (101) He, S.; Yu, Z.; Zhou, H.; Huang, Z.; Zhang, Y.; Li, Y.; Li, J.; Wang, Y.; Li, D. *Nano Energy* **2018**, *52*, 134.
- (102) Qiao, H.; Zhang, Y.; Huang, Z.; Wang, Y.; Li, D.; Zhou, H. *Nano Energy* **2018**, *50*, 126.
- (103) Xu, G.; Li, X.; Xia, X.; Fu, J.; Ding, W.; Zi, Y. *Nano Energy* **2019**, *59*, 154.
- (104) Yang, U. J.; Lee, J. W.; Lee, J. P.; Baik, J. M. *Nano Energy* **2019**, *57*, 293.
- (105) Xie, Y.; Wang, S.; Niu, S.; Lin, L.; Jing, Q.; Yang, J.; Wu, Z.; Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6599.
- (106) Šutka, A.; Linarts, A.; Malnieks, K.; Stiprais, K.; Lapčinskis, L. *Mater. Horizons* **2020**, *7*, 520.
- (107) Šutka, A.; Mālnieks, K.; Lapčinskis, L.; Timusk, M.; Kalniņš, K.; Kovaļovs, A.; Bitenieks, J.; Knite, M.; Stevens, D.; Grunlan, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 13299.
- (108) Yi, F.; Lin, L.; Niu, S.; Yang, P. K.; Wang, Z.; Chen, J.; Zhou, Y.; Zi, Y.; Wang, J.; Liao, Q.; Zhang, Y.; Wang, Z. L. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3688.

- (109) Lapčinskis, L.; Linarts, A.; Mālnieks, K.; Kim, H.; Rubenis, K.; Pudzs, K.; Smits, K.; Kovaļovs, A.; Kalniņš, K.; Tamm, A.; Jeong, C. K.; Šutka, A. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 8984.
- (110) Lapčinskis, L.; Mālnieks, K.; Linarts, A.; Blūms, J.; Šmits, K.; Järvekūlg, M.; Knite, M.; Šutka, A. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 4027.
- (111) Li, R.; Zhao, Z.; Chen, Z.; Pei, J. *Mater. Express* **2017**, *7*, 536.
- (112) Olszowy, M. *Proc. SPIE* **1997**, 3181.
- (113) Chang, C.; Tran, V. H.; Wang, J.; Fuh, Y.-K.; Lin, L. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 726.
- (114) Šutka, A.; Mālnieks, K.; Lapčinskis, L.; Timusk, M.; Pudzs, K.; Rutkis, M. *iScience* **2020**, *23*, 101011.
- (115) Zhang, Y.; Sun, H.; Jeong, C. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 35539.
- (116) Han, J. H.; Park, K.-I.; Jeong, C. K. *Sensors* **2019**, *19*, 1444.

DOCTORAL THESIS PROPOSED TO RIGA TECHNICAL UNIVERSITY FOR THE PROMOTION TO THE SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCE

To be granted the scientific degree of Doctor of Science (Ph. D.), the present Doctoral Thesis has been submitted for the defence at the open meeting of RTU Promotion Council on May 19, 2022 at 15.00 at the Faculty of Materials Science and Applied Chemistry of Riga Technical University, 3 Paula Valdena Street, Room 272.

OFFICIAL REVIEWERS

Professor Dr. sc. ing. Remo Merijs-Meri
Riga Technical University

Senior Researcher Dr. phys. Raimonds Meija
University of Latvia, Latvia

Professor Dr. Amir Fahmi
Rhine-Waal University of Applied Sciences, Germany

DECLARATION OF ACADEMIC INTEGRITY

I hereby declare that the Doctoral Thesis submitted for the review to Riga Technical University for the promotion to the scientific degree of Doctor of Science (Ph. D.) is my own. I confirm that this Doctoral Thesis had not been submitted to any other university for the promotion to a scientific degree.

Linards Lapčinskis (signature)

Date:

The Doctoral Thesis has been written as collection of articles. It consists of a summary in Latvian and English and 7 SCI publications. The publications have been written in English; the total volume is 132 pages, including electronically available supplementary information. The summary contains 25 figures and 2 tables; the total number of pages is 50. The Bibliography contains 116 titles.

TABLE OF CONTENTS

AUTHOR'S CONTRIBUTION.....	52
ABBREVIATIONS.....	53
GENERAL OVERWIEV OF THE THESIS	55
Introduction	55
Aims of the Thesis.....	63
Statements to defend	63
Scientific novelty.....	63
Practical significance.....	63
Structure of the Thesis.....	63
Publications and approbation of the Thesis.....	64
MAIN RESULTS OF THE THESIS	67
The role of intermolecular forces in contact electrification (paper I)	67
The adhesion-enhanced contact electrification and efficiency of TEG (paper II)	70
Effects of phase transition on triboelectric charge (paper III)	73
Contact electrification between identical polymers (paper IV)	75
Triboelectrification between polymer composites with identical polymer matrixes (paper V)...	79
Hybrid Tribo-Piezo-Electric Nanogenerator (paper VI)	83
Matching dipoles from the triboelectric and ferroelectric charges in TEG (paper VII).....	86
CONCLUSIONS	91
REFERENCES.....	91

AUTHOR'S CONTRIBUTION

The papers that form the basis of this Thesis are the result of collective work with important input and contribution from all of the co-authors with complementary expertise in different fields. The author's contribution to the papers is described in Table 1.

Table 1

Author's Contribution to Preparation of Each Paper Included in the Thesis

Paper I	Polymer contact film preparation by spin-coating and hot-pressing. Measurements of polymer triboelectric properties. Measurements of polydimethylsiloxane (PDMS) hardness and calculation of crosslinking degree. Visualization of data. Contribution percentage – 50 %.
Paper II	Polymer film preparation using spin-coating method and testing of triboelectric properties. Visualization of data. Calculations of triboelectric generator (TEG) efficiency and contribution in writing of the manuscript. Contribution percentage – 75 %.
Paper III	Sample preparation and testing of triboelectric properties. The long-term stability measurements of triboelectric effect and charge durability at elevated temperatures. Contribution percentage – 50 %.
Paper IV	Sample preparation and testing of triboelectric properties. Analysis of Scanning Kelvin probe (SKP) measurements. Contribution to writing of the manuscript and data visualization. Contribution percentage – 60 %.
Paper V	Sample preparation using hot pressing approach. Investigation of triboelectric properties. Analysis of Scanning Kelvin probe (SKP) measurements. Visualization of data. Writing of the original draft. Contribution percentage – 80 %.
Paper VI	Polymer nanocomposite preparation and polarization. Measurements of triboelectric and piezoelectric properties. Contribution to writing of the manuscript. Contribution percentage – 75 %.
Paper VII	Polymer nanocomposite preparation and polarization. Measurements of triboelectric and piezoelectric properties. Analysis of Scanning Kelvin probe (SKP) measurements. Contribution to writing of the manuscript. Contribution percentage – 70 %.

ABBREVIATIONS

A	contact area
AFM	atomic force microscopy
CA	contact angle
CED	cohesive energy density
Cel. Tr.	cellulose triacetate
d_{33}	piezoelectric coefficient
D	surface length change disparity factor
DMF	dimethylformamide
DSC	differential scanning calorimetry
EPDM	ethylene propylene diene monomer rubber
EOC	ethylene-octene copolymer
EVA	ethylene-vinyl acetate copolymer
FEA	finite element analysis
HDPE	high density polyethylene
IoT	Internet of Things
I_{sc}	short-circuit current
ITO	Indium-tin oxide
KFM	Kelvin force microscopy
LDPE	low density polyethylene
M_c	molecular weight between crosslinks
NP	nanoparticles
PA 66	polyamide 6,6
PC	polycarbonate
PDMS	polydimethylsiloxane
PET	polyethylene terephthalate
PHC	poly(hexanediol-co-citric acid)
P_i	instantaneous power density
PI	polyimide
PMMA	polymethyl methacrylate
PP	polypropylene
PS	polystyrene
PTFE	polytetrafluoroethylene
PU	polyurethane
PVAc	polyvinyl acetate
PVC	polyvinyl chloride
PVDF	polyvinylidene fluoride
Q	charge density
R	load resistance
RMS	root mean square
SEBS	styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer

SEM	scanning electron microscopy
SKP	scanning Kelvin probe
TEG	triboelectric generator
TEM	transmission electron microscopy
TENG	triboelectric nanogenerator
T_g	glass transition temperature
UHMWPE	ultra-high molecular weight polyethylene
V_{oc}	open-circuit voltage
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
Δf	surface length change
Φ	work function

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS

Introduction

Mechanical energy harvesting

Energy harvesting means the conversion of ambient energy into electrical energy. Generally, harvesting is regarded as conversion of small amounts of energy to autonomously power low-energy devices (μW – mW).¹ Harvesting of mechanical energy for powering of such devices is essential to their wider accessibility and allows to lower the impact of devices on environment. Accordingly, energy harvesting is useful when the harvested energy matches the necessary energy and when it provides a benefit otherwise not achievable by batteries or grid electricity, e.g., due to tedious battery replacement and costly connection to grid. Figure 1 lists energy consumption of some electrical devices;²⁻⁷ the energy harvesting might be useful for devices with power consumption below 30–40 mW.



Fig. 1. Common electrical devices and their approximate power consumption.

Mechanical energy is abundantly accessible from sources like wind, water waves, vibrations and human motions. Vibrations provide plenty of energy, however, the harvested energy is often negligible in comparison to vibration energy. Despite the relatively low efficiency, recently vibration energy harvesting has seen a rise in popularity, since the size and energy consumption of electric devices reduces. Microdevices, for example, sensors, detectors and wireless transmitters can be powered by TEG, therefore replacing batteries or avoiding the need for connection of permanent power source. Human motions can be used as a source of mechanical energy by incorporating energy harvesters in clothes, shoes and other wearables (bracelets etc.) or creating infrastructure that incorporate energy harvesters. Wearable energy harvesters are on the rise due to popularity of portable electronics; however, harvester should not impair the wearing comfortability, therefore, design is a crucial aspect. A variety of

technological solutions (Table 2) are employed to harvest the aforementioned sources of mechanical energy.

Table 2

Summary of Mechanical Energy Harvesting Technologies, Employed Materials, and Range of Power Density that can be Harvested and Working Principles

Technology	Materials	Power	Working principle
Electro-magnetic generator	Conductive wire coil and magnet	1–1000 $\mu\text{W cm}^{-3}$	Mechanical forces create a relative motion between parts, and potential difference is induced between both ends of the coil.
Piezoelectric generators	Dielectrics with intrinsic dipole moment: crystals, ceramics, polymers and composites ⁸⁻¹⁵	10–1000 $\mu\text{W cm}^{-3}$	The density of dipoles in the volume manifests as polarization density on the surface of material. Polarization induces opposite sign equal charge in the electrodes. Mechanical forces create a strain that changes the magnitude of the dipole moment and thus the polarization density. Changes result in charge redistribution providing an electron flow between electrodes connected by outer circuit.
Capacitive generators	Elastic dielectric with moveable electrodes ¹⁶⁻²⁰	0.01–100 mW cm^{-3}	Generators require a voltage source to provide the initial charge on electrodes. Mechanical force changes the distance between electrodes (or changes electrode area) so the energy stored in the capacitor increases and can be discharged.
Ferroelectret materials	Charged polymer foams with electrodes ²¹	0.001–1 mW cm^{-2}	High voltage electric field charges pore walls with opposite polarities to create internal polarization. Mechanical force causes changes in polarization and charge redistribution between the electrodes connected by outer circuit.
Triboelectric generator	Electrodes covered with polymer insulator ²²	0.001–50 mW cm^{-2}	Electrodes are coated with polymer layers that are mutually contacted. Charge forms on the polymer surface after contact separation and charge is induced in the underlying electrodes. Electrodes are connected by outer circuit, and upon movement electrons flow to balance the potential difference created by induced charges.

Triboelectric generators (TEGs) have emerged as promising kinetic energy harvesters among the proposed technologies. They were first coined in 2012 by Professor Zhong Lin Wang

to describe energy harvesting devices for conversion of friction generated static charge into electrical energy through electrostatic induction.²² More frequently the term “triboelectric nanogenerators” (TENG) is used, to imply the necessity for surface nanostructuring that enhances the performance and to point out that functionality of generator is provided by processes at nanoscale. Analysis of documents associated with “triboelectric nanogenerators” indexed in the SCOPUS database reveal that number of documents steadily increases each year, in 2021 reaching 865 (Fig. 2).

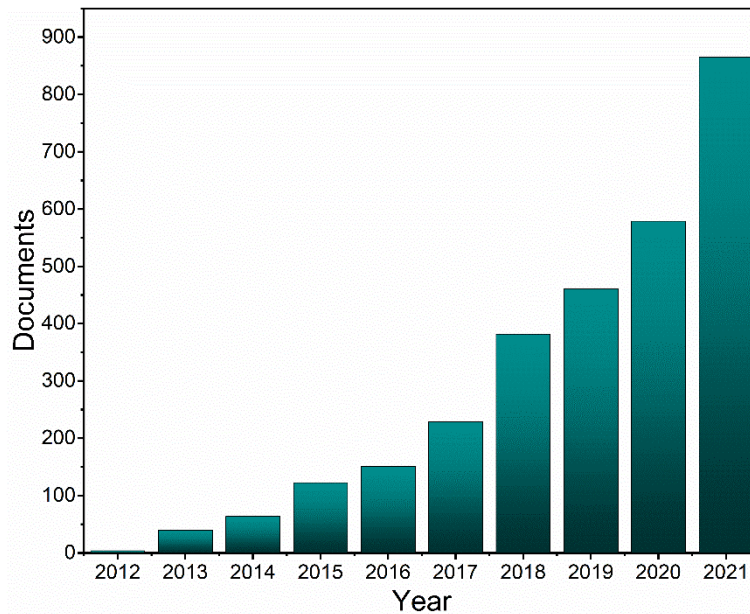


Fig. 2. Data on documents indexed in SCOPUS database containing “triboelectric nanogenerator” in the title, abstract or keywords.

TEG can be produced from cheap, lightweight, flexible, abundantly available polymer materials. In comparison to piezoelectric and ferroelectric materials, TEGs do not require costly poling procedures to enable the harvesting function. TEG devices can be operated in different modes – vertical separation mode,²³ sliding,²⁴ rotation,²⁵ or single electrode.

TEGs have been demonstrated for a wide range of applications. Triboelectric *in vivo* energy harvesters have been used to collect biomechanical energy from the heartbeat and respiration of rats and pigs.^{26,27} Implantable triboelectric sensor fixed to the pericardium of a pig has been demonstrated for monitoring of heart and respiratory rates as well as detection of life-threatening arrhythmia.²⁸ Furthermore, TEG can be used for stimulation of living cell, tissue and organs, therefore providing potential applications in promotion of stem cell neuronal differentiation, facilitation of neuronal tissue regeneration, and heart stimulation.^{29,30}

Main performance characteristics of TEG devices are the open-circuit voltage (V_{OC}) and short-circuit current (I_{SC}). V_{OC} depends on load resistance R and grows as R is increased. I_{SC} often is on the scale of nanoamperes with state-of-the-art values reaching $350 \mu A$ from 1 cm^2 sample.³¹ An accurate characteristic of the polymers triboelectrification capability is charge density Q , calculated from the short-circuit current by Equation (1):

$$Q = \frac{\int I_{sc} dt}{A}, \quad (1)$$

where I_{sc} is short-circuit current; dt is time differential; and A is contact surface area.

To evaluate the energy harvesting potential of TEGs, it is useful to calculate energy and power density (per area of TEG). Instantaneous power density P_i is calculated from V_{OC} at the chosen R by Equation (2):

$$P_i = \frac{V_{OC}^2}{R \times A}, \quad (2)$$

where V_{OC} is open circuit voltage and R is load resistance.

Next, plot of the P_i values obtained by Equation (2) as a function of time t allows the calculation of energy E by Equation (3):

$$E = \int P_i dt. \quad (3)$$

The energy stored in the capacitor also is a crucial characteristic of TEG; it can be lower by 3–4 orders of magnitude than the energy calculated directly from the contact-separation experiments.³¹ Losses are mostly caused by rectification circuit³² that converts the generated alternating current to direct current. This is one of the aspects that limits the range of applications.

Three main routes used to enhance the performance of TEG devices are: i) modification of surface topography and morphology; ii) chemical treatment and functionalization of polymer surface; and iii) incorporation of ferroelectric materials.

Pattern and geometry of the triboelectric layer play a vital role in the performance of TEG. Greater specific surface area has been shown to contribute to enhanced Q generation. Research has shown that asymmetric contact (differences in contact area of films) between two identical materials results in high surface potential.³³ Accordingly, the more both surfaces differ in their topography and morphology, the higher the performance of TEG can be expected.

Triboelectric properties of polymers can be enhanced through chemical surface modification.³⁴ Surface modification increases the adhesion of polymer against the contacted surface, since there is a relationship between the surface adhesion and triboelectric charge. The process usually involves surface activation by plasma treatment followed by coating of the chosen chemical. For example, chemical modification by fluorocarbon plasma treatment has been proposed by researchers to enhance triboelectric properties.³⁵ One of the most commonly used polymers for chemical modification is polydimethylsiloxane (PDMS);³⁶ its triboelectric surface charge can be increased by various surface treatment methods, like ultraviolet light illumination after NaOH treatment,³⁷ chemical halogenation³⁸ or sequential etching and chemical modification by O_2 and SF_6 plasma.³⁹

One of the approaches to achieve greater TEG performance involves the use of ferroelectric/piezoelectric effect. TEGs incorporating this effect are commonly referred as hybrid devices, since piezoelectricity is the cornerstone of piezoelectric generators. Accordingly, all ferroelectric materials could be piezoelectric, however, not all piezoelectric materials exhibit ferroelectricity (e.g., ZnO and quartz). Ferroelectricity is commonly observed

in perovskites (BaTiO₃, PbTiO₃) and some polymer materials (polyvinylidene fluoride (PVDF), polyamide-11 (PA-11)).⁴⁰ Ferroelectric materials in the volume possess dipole moments that are oriented randomly to give net polarization density $P = 0$. Electrical field E aligns dipoles in a specific direction, thus creating a net polarization vector. Applied stress causes change in P , which induces surface charge in electrode. Hybrid TEG devices have shown the greatest output performance among all, reaching state-of-the-art power density – 50 mW cm⁻².³¹

In summary, TEGs possess a great potential to boost the field of energy harvesting. The Thesis will report on energy harvesting results using polymer based TEG. Enhancement of energy harvesting will be achieved by creating TEG devices incorporating ferroelectric materials. The new insights discovered regarding charge formation will be utilized to improve the energy harvesting potential of TEG devices.

Triboelectrification and materials for TEG devices

Triboelectrification (also known as contact electrification) is the formation of electric charge on the surface of one material after contact-separation with another material and provides the basis for functionality of TEG. In the process both materials gain electric charge; equal in magnitude but opposite in polarity. Triboelectrification is observed for different types of materials, however, the magnitude of charge and the temporal resolution differ significantly. Accordingly, triboelectrification of two metals yields a rather small charge (0.1–10 pC per cm²) that is quickly dissipated (less than a second), while for polymers the obtained charge is higher (0.1–100 nC per cm²) and more stable (up to 24 hours).

Triboelectric effect can be crucial for some applications or totally disruptive for other. For example, in electrostatic spray-painting the friction of paint particles against the paint gun's barrel grants them the surface charge.⁴¹ The charged paint particles cover the surface more evenly by filling crevices and voids. Triboelectric effect is also used in xerography – a technique used to create photocopies without liquid chemicals.⁴² In some printer toners this effect provides the attraction of toner's polymer particles to iron carrier particles so that magnetic field can arrange them. Electrostatic charge generated by triboelectric effect can also be used in filtration systems. Regarding the disruptive side of triboelectric effect – accidental discharge of surface charges can ignite flammable materials or dust clouds.^{43,44} Discharge can also destroy microelectronics components.^{45,46} Triboelectrification can also cause a handful of problems in production – it can disrupt flow and blending,⁴⁷⁻⁵¹ which leads to increased friction and loss of energy.^{52,53}

In the case of metals and semiconductors (contact between metal and metal, metal and semiconductor or semiconductor and semiconductor) a consensus has been reached that electron transfer between the involved materials is responsible for net charge formation, because these materials possess delocalized electrons. Electron transfer between two metals is relatively straightforward: it is based on differences in work function Φ . Upon contact, electrons flow from the metal with the lowest Φ to the metal with the highest Φ . Equilibrium is reached when the accumulated electrons in the metal with higher Φ cancel out the initial Φ difference. Next, separation induces electron backflow as they tend to return to the original state, however,

a sharp increase in distance limits this process to the point when tunnelling between surfaces is improbable. As a result, residual electrons remain on the high Φ metal.

The most suitable materials (metals, semiconductors or polymers) for contacting surfaces in TEG devices can be chosen by triboelectric series. It is a guide, that shows which material will gain a positive and which a negative charge in the mutual contact of these materials. Often, they also show the expected magnitude of the triboelectrification as charge density. Commonly materials are listed in the order shown in Fig. 3, according to their tendency to charge positively or negatively after the contact with each other or after a contact with one specific material.⁵⁴ However, variations in the order of materials can be found, sometimes with contradictory results.⁵⁵⁻⁵⁸

Insulator Name	Charge Affinity (nC/J)		Insulator Name	Charge Affinity (nC/J)
Polyurethane foam	+60		Sorbothane	+58
Hair, oily skin	+45		solid polyurethane	+40
Magnesium fluoride	+35		nylon, dry skin	+30
Machine oil	+29		Nylatron	+28
Glass (soda)	+25		paper	+10
Wood (pine)	+7		cotton	+5
Nitrile rubber	+3		wool	0
Polycarbonate	-5		acrylic	-10
Epoxy	-32		styrene-butadiene rubber	-35
PET (mylar) solid	-40		EVA rubber	-55
Gum rubber	-60		polystyrene	-70
Polyimide	-70		silicones	-72
Vinyl: flexible	-75		LDPE	-90
Polypropylene	-90		HDPE	-90
Cellulose nitrate	-93		UHMWPE	-95
Polychloroprene	-98		PVC (rigid vinyl)	-100
Latex (natural) rubber	-105		Viton, filled	-117
Epichlorohydrin rubber	-118		Santoprene rubber	-120
Hypalon rubber, filled	-130		butyl rubber, filled	-135
EDPM rubber, filled	-140		PTFE (Teflon)	-190

Fig. 3. Example of quantified triboelectric series.⁵⁴

The observed variations in triboelectric series is one of the causes for a long-standing discussion about the mechanisms governing the charge formation and transfer in triboelectrification of polymers. Main mechanisms that are proposed for polymer triboelectrification are electron transfer, transfer of charged fragments from macromolecules or transfer of ions. Determination of mechanism is complex due to a range of factors that influence the charge formation in polymer triboelectrification: (i) environment (temperature and humidity),⁵⁹⁻⁶² (ii) contact time and force;⁶³ (iii) morphology (surface roughness, pattern); (iv) bulk properties (macromolecule ordering, crosslinking degree),⁶⁴ and (v) chemical composition of surface (functional groups).⁶⁵

Electron transfer adequately describes the charge transfer between metals,⁶⁶ therefore, the same logic was initially applied to insulators, both inorganic and organic. Insulator is characterized by a filled valence band and an empty conduction band separated by a large band

gap; therefore, a significant amount of energy must be supplied to allow electron transfer. The cost of this endothermic process is close to 10 eV, when considering electron removal from the first polymer material, charge separation over distance and addition to the second polymer material.⁶⁷ Evidently, direct electron transfer between insulators is energetically more improbable than between metals, however, polymers charge more strongly than metals. Several attempts have been made to address the flaws of electron transfer model for insulator triboelectric charging. One proposes existence of intermediate states for electrons in the bandgap, which are provided by defects like highly strained bonds or surface states.⁶⁸ Thermoluminescence experiments have shown the existence of such states, however, the amount of these electrons is insufficient to account for the developed charge.⁶⁹ Delocalization of electron-wave functions due to material strain during contact also has been suggested as the driving force for electron transfer.⁷⁰⁻⁷³ Accordingly, the contact of both surfaces allows hybridization of their electron states so that some electrons are delocalized and become available for transfer.

Thanks to surface analysis methods like X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM) and Raman spectroscopy, evidence has been collected to support ion exchange mechanism.⁷⁴⁻⁷⁶ Without doubt, ion transfer is the main mechanism when ionomers are contacted, since the “mobile” ions can be easily transferred.⁷⁷⁻⁷⁹ However, can ions be responsible for the strong triboelectrification when conventional polymers are contacted? As there are no “mobile” ions in conventional polymer insulators, the hydroxide ions (OH⁻) are thought to play the central role, because even hydrophobic polymers adsorb a thin layer of water on their surface in ambient conditions.⁸⁰ When polymer surfaces are contacted, a water “bridge” forms on the surfaces enabling the transfer of OH⁻ ions to the polymer, which exhibits the strongest affinity. When materials are separated, a net charge is formed on the surface due to ion imbalance in the layers of adsorbed water. The affinity to attract OH⁻ ions is linked to the zeta potentials of polymers (electrical potential on the stationary water layer).^{81,82} However, ion transfer explanation has its flaws: polymer triboelectrification has been observed in the absence of water⁸³ and also in vacuum between surfaces that have not been exposed to the atmosphere.^{84,85} Furthermore, it does not explain the polymer triboelectrification when chemically identical materials are contacted where both exhibit the same affinity towards OH⁻ ions.^{59,86}

The triboelectrification mechanism from transfer of charged fragments of macromolecules arises from the fact that the polymer covalent bonds undergo scission due to mechanical impact, as evident from extensive studies in mechanochemistry and tribology.^{87,88} The energy of covalent bonds in polymers are in range 3.7–4.5 eV depending on the presence of heteroatoms (N, Si, O, S, F, etc.) in the main chain and side moieties.⁸⁹ Dissociation of covalent bond can be either a homolytic (homolysis) or heterolytic scission (heterolysis).⁹⁰ After homolytic scission, identical radicals are formed on the ends of each chain of the ruptured macromolecule.⁹¹ However, only heterolytic scission is responsible for the charge formation, since the outcome is a pair of cation and anion (mechano-ions). As observed by Kelvin force microscopy (KFM), after contact-separation surfaces develop random patterns of positively and negatively charged nanoscale domains (Fig. 4).⁷⁶ Accordingly, the net charge density measured

on each contacted surface is the sum of contributions from these nanoscale domains, with the dominant mechano-ions determining the polarity. As surfaces are separated, a material transfer happens along with the charged ionic fragments.^{75,76}

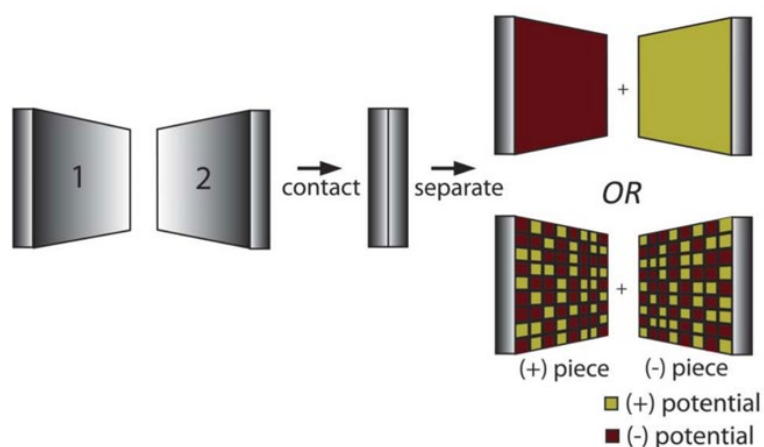


Fig. 4. Demonstration of charge generation in the case of material transfer.⁷⁶ From “Baytekin, H. T.; Patashinski, A. Z.; Branicki, M.; Baytekin, B.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. The Mosaic of Surface Charge in Contact Electrification. *Science* **2011**, 333 (6040), 308–312”. Reprinted with permission from AAAS.

Material transfer is caused by adhesion between surfaces due to formation of locally concentrated adhesive bonds for which the sum of interaction forces overcomes the strength of covalent bond.^{91,92} Adhesiveness increases when polymer chains are free to interact and entangle with the opposed surfaces. Additionally, elastomers provide a fuller contact area and increase the density of intermolecular adhesion bonds during contact. Friction contributes to bond scission by creating shear force during contact, thus higher friction forces lead to higher bond scission probability. Generally, friction depends on the molecular weight and crosslinking density; for example, it has been shown that crosslinked polymer surfaces exhibit a several orders of magnitude lower friction than non-crosslinked.⁹¹

While homolysis does not yield charge species, it is still beneficial to contact-electrification of polymers. It has been shown that radicals colocalize with the ions and stabilize them on the contacted polymer surfaces. Addition of radical-scavenging molecules (e.g., E-vitamin) rapidly decreases the previously stable charge density.⁴⁵ According to theoretical studies, the radical-charge stabilization mechanism is based on the formation of intermolecular odd-electron (one or three) bond.⁹³

Material transfer among the three charge transfer mechanism discussed in literature seems the most probable. The Thesis will investigate the charge formation and search to verify the role of material transfer in polymer triboelectrification through detection of transferred material by XPS and AFM and contact-separation tests. Since adhesion between surfaces plays an important role in charge formation, TEG devices with increased adhesion will be developed and investigated. The impact of physico-chemical properties on the triboelectric effect will also be investigated in the Thesis, that is why tuning of parameters such as cohesive energy density, composite hardness or surface morphology for higher surface charge generation will be studied.

The Thesis will also contribute to understanding of aspects that influence the charge formation by investigating triboelectrification of chemically identical materials.

Aims of the Thesis

1. To determine the influence of physico-chemical characteristics of polymer on the surface charge formation.
2. To prove that heterolytic covalent bond scission with material transfer is the principal mechanism responsible for polymer triboelectrification.
3. To investigate the ways to increase polymer triboelectrification tendency.

Statements to be defended

1. Charge density generated in polymer triboelectrification correlates with the mechanical properties (e.g., elastic modulus, hardness) and surface roughness of the material allowing the prediction of polymer's triboelectric properties.
2. Heterolytic scission of covalent bonds is confirmed as a mechanism to explain charge formation in polymer insulator materials.
3. Hybrid ferroelectric-triboelectric nanogenerator devices achieve greater performance when triboelectric dipoles (dipole moment created during triboelectrification) match the direction of the ferroelectric dipoles (dipole present in the ferroelectric phase).

Scientific novelty

An essential contribution to explanation of polymer material triboelectrification mechanisms has been made by showing the influence of parameters like hardness, elastic modulus, surface roughness, macromolecular ordering, and crosslinking degree. A novel approach to construct high-performance TEG devices utilizing ferroelectric effect synergy with triboelectricity is outlined.

Practical significance

Using knowledge about the effects of the polymer's physicochemical properties on triboelectrification, hybrid triboelectric generator devices capable to transform mechanical energy into electrical with improved efficiency are developed. Triboelectric generators provide energy for microdevices or wireless sensors, therefore avoiding the use of batteries.

Structure of the Thesis

The Doctoral Thesis is a collection of scientific articles dedicated to examination of contact-electrification effect and development of triboelectric nanogenerator devices. Summary of the Thesis is written in Latvian and English. The results of the Thesis have been published in 7

original research papers indexed in Scopus and in Web of Science (WOS). Summary of the Thesis contains 25 figures and 2 tables. The papers included in the Thesis have a cumulative impact factor of 84.055 for year 2020, and their total volume is 132 pages, including electronically available supplementary information. The results have been presented in 9 international conferences.

Publications and approbation of the Thesis

Original papers in which Thesis results are published

1. A. Šutka, K. Malnieks, **L. Lapčinskis**, P. Kaufelde, A. Linarts, A. Berziņa, R. Zabels, V. Jurķans, I. Gorņevs, J. Blums, M. Knite. The role of intermolecular forces in contact electrification on polymer surfaces and triboelectric nanogenerators, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*(8), 2417–2421. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 38.532).
2. **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, J. Blūms, M. Knite, S. Oras, T. Käämbre, S. Vlassov, M. Antsov, M. Timusk, A. Šutka. The Adhesion-Enhanced Contact Electrification and Efficiency of Triboelectric Nanogenerators, *Macromol. Mater. Eng.* **2020**, *305*(1), 1900638. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 4.367).
3. A. Šutka, A. Linarts, K. Malnieks, K. Stiprais, **L. Lapčinskis**. Dramatic increase in polymer triboelectrification by transition from a glassy to rubbery state, *Mater. Horiz.* **2020**, *7*(2), 520–523. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 13.266).
4. A. Šutka, K. Mālnieks, **L. Lapčinskis**, M. Timusk, K. Kalniņš, A. Kovaļovs, J. Biteniekis, M. Knite, D. Stevens, J. Grunlan, Contact electrification between identical polymers as the basis for triboelectric/flexoelectric materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*(23), 13299–13305. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 3.676).
5. **L. Lapčinskis**, A. Linarts, K. Mālnieks, H. Kim, K. Rubenis, K. Pudzs, K. Smits, A. Kovaļovs, K. Kalniņš, A. Tamm, C.K. Jeong, and A. Šutka. Triboelectrification of nanocomposites using identical polymer matrixes with different concentrations of nanoparticle fillers, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*(14), 8984–8990. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 12.732).
6. **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, A. Linarts, J. Blūms, K. Šmits, M. Järvekülg, M. Knite, A. Šutka. Hybrid Tribo-Piezo-Electric Nanogenerator with Unprecedented Performance Based on Ferroelectric Composite Contacting Layers, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*(6), 4027–4032. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 6.024).
7. A. Šutka, K. Mālnieks, **L. Lapčinskis**, M. Timusk, K. Pudzs, M. Rutkis. Matching the Directions of Electric Fields from Triboelectric and Ferroelectric Charges in Nanogenerator Devices for Boosted Performance, *iScience* **2020**, *23*(4), 101011. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 5.458).

Other papers published during development of the Thesis

1. M. Knite, A. Linarts, K. Ozols, V. Tupureina, I. Stalte, **L. Lapčinskis**. A study of electric field-induced conductive aligned network formation in high structure carbon black/silicone oil fluids, *Colloids Surf., A* **2017**, *526*, 8–13. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 4.539).

2. **L. Lapčinskis**, A. Linarts, M. Knite, I. Gorņevs, J. Blūms, A. Šutka. Solid-state supercapacitor application for pressure sensing. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *474*, 91–96. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 6.707).
3. **L. Lapčinskis**, I. Cīrulis, P. Lesničenoks, A. Ābele, A. Šutka, M. Knite. PVA hydrogel electrolyte and porous polyisoprene carbon nanostructure composite based pressure sensitive supercapacitor. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2019**, *500(1)*, 012018. (*Scopus*, *WOS*, *IF* = 0.53).
4. A. Šutka, P.C. Sherrell, N.A. Shepelin, **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, and A.V. Ellis. Measuring Piezoelectric Output – Fact or Friction?, *Adv. Mater.* **2020**, *32(32)*, 2002979. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 30.849).
5. A. Šutka, K. Mālnieks, A. Linarts, **L. Lapčinskis**, O. Verners, M. Timusk. Triboelectric Laminates with Volumetric Electromechanical Response for Mechanical Energy Harvesting, *Adv. Mater. Technol.* **2021**, *6(8)*, 2100163. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 7.848).
6. A. Šutka, M. Zubkins, A. Linarts, **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, O. Verners, A. Sarakovskis, R. Grzibovskis, J. Gabrusenoks, E. Strods, K. Smits, V. Vibornijs, L. Bikse, J. Purans. Tribovoltaic Device Based on the W/WO₃ Schottky Junction Operating through Hot Carrier Extraction, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125(26)*, 14212–14220. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 4.126).
7. S. Lapcinska, P. Dimitrijevs, **L. Lapcinskis**, P. Arsenyan. Visible Light-Mediated Functionalization of Selenocystine-Containing Peptides, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363(13)*, 3318–3328. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 5.837).
8. P. C. Sherrell, A. Sutka, N. A. Shepelin, **L. Lapcinskis**, O. Verners, L. Germane, M. Timusk, R. A. Fenati, K. Malnieks, A. V. Ellis. Probing Contact Electrification: A Cohesively Sticky Problem, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13(37)*, 44935–44947. (*Scopus*, *WOS*, *IF(2020)* = 9.229).

Participation in Conferences

1. Poster presentation in the 6th Nano Today International Conference: **L. Lapčinskis**, J. Blūms, M. Jarvekulg, M. Knite, A. Šutka, “Ferroelectric PVDF and BaTiO₃ nanocomposites for enhanced energy harvesting devices”, Lisbon, Portugal, June 16–20, 2019.
2. Poster presentation in international conference “2019 MRS Fall Meeting”: **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, J. Blūms, M. Jarvekulg, M. Knite, A. Šutka, “Hybrid Tribo Piezo Electric Nanogenerator with Unprecedented Performance Based on Ferroelectric Composite Contacting Layers”, Boston, USA, December 1–6, 2019.
3. Poster presentation in international conference “2019 MRS Fall Meeting”: K. Mālnieks, A. Šutka, A. Linarts, **L. Lapčinskis**, “The Role of Intermolecular Forces in Contact Electrification on Polymer Surfaces”, Boston, USA, December 1–6, 2019.
4. Poster presentation in international conference “2019 MRS Fall Meeting”: A. Linarts, K. Mālnieks, **L. Lapčinskis**, M. Knite, J. Blums, A. Šutka, “Inversely Polarized Ferroelectric Polymer Contact Electrodes for Triboelectric Generators from Identical Materials”, Boston, USA, December 1–6, 2019.

5. Online presentation at international conference “RTU MSAC conference”: **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, L. Ģērmāne, M. Knite, A. Šutka, “Polymer Based Triboelectric Nanogenerators: how to choose the right materials?”, Riga, Latvia, October 23, 2020.
6. Online poster presentation at international conference “FMNT 2020”: L. Ģērmāne, **L. Lapčinskis**, M. Knite, A. Šutka, “Prediction of triboelectric series based on polymer physico-chemical properties”, Vilnius, Lithuania, November 23, 2020.
7. Online poster presentation at international conference “2020 MRS Fall Meeting”: **L. Lapčinskis**, K. Mālnieks, M. Knite, A. Šutka, “Strategy to Choose Best Building Blocks for Efficient Triboelectric Generator Devices”, Boston, USA, November 27 – December 4, 2020.
8. Online poster presentation at international conference “2020 MRS Fall Meeting”: A. Linarts, A. Šutka, K. Malnieks, **L. Lapčinskis**, “Dramatic Increase in Polymer Triboelectrification by Transition from a Glassy to Rubbery State”, Boston, USA, November 27 – December 4, 2020.
9. Online poster presentation at international conference “2020 MRS Fall Meeting”: K. Malnieks, A. Šutka, **L. Lapčinskis**, A. Linarts, “Matching the Directions of Electric Fields from Triboelectric and Ferroelectric Charges in Nanogenerator Devices for Boosted Performance”, Boston, USA, November 27 – December 4, 2020.

MAIN RESULTS OF THE THESIS

The role of intermolecular forces in contact electrification (Paper I)

Paper I showcases the correlation of intrinsic physico-chemical properties with the magnitude of surface charge formed after contact-separation. The contact electrification of polymer interfaces provides an energy harvesting function of triboelectric generators (TEGs). Often electron transfer between contact-separated surfaces is considered as the main electrification mechanism for polymers. The electron transfer mechanism requires a contact between chemically different polymer materials, as well as subsequent increase of the specific contact area, which is commonly accomplished via nanostructuring. However, in Paper I we showed that contact electrification can be controlled by modifying the intermolecular forces in the polymer and adhesive forces at the contact interface.

The main goal set by Paper I was to investigate the influence of changes in physico-chemical properties of polymers on the charge formation during contact-separation. Accordingly, the tasks established for studying this influence were:

- To study triboelectrification of polymers with different cohesive energy. Since experimental determination of cohesive energy is challenging, to establish a relationship between the elastic modulus of the polymer and the charge density after contact-separation against indium-tin oxide (ITO) electrode.
- To determine how the hardness difference of two mutually contact-separated polymers influence the generated Q .
- To examine the influence of polymer's macromolecular ordering on the generated Q upon contact-separation of identical polymers.
- to determine the correlation between the crosslinking density of elastomer PDMS, the generated Q , and also the adhesive forces upon contact-separation.

Main results of the triboelectric measurements are demonstrated in Figs. 5–7.

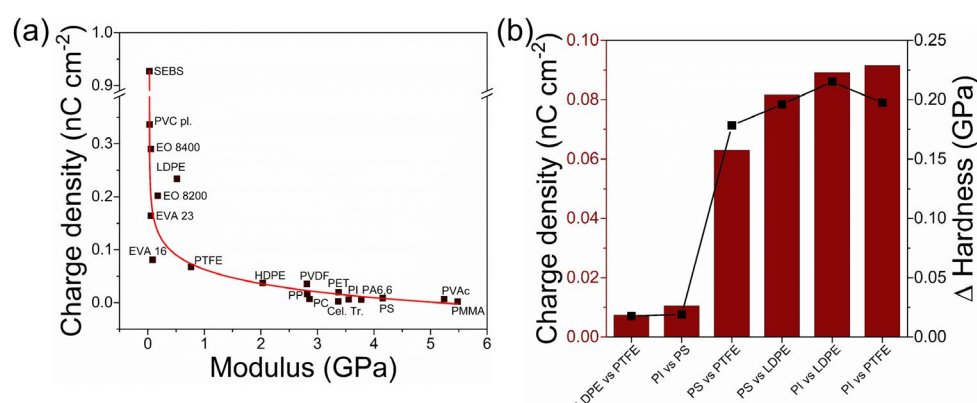


Fig. 5. Contact-electrification charge of thermoplastic polymers related to their mechanical properties: (a) correlation between the modulus of polymer material and surface charge; (b) contact-electrification charge density and hardness gap for different polymer combinations.⁹⁴

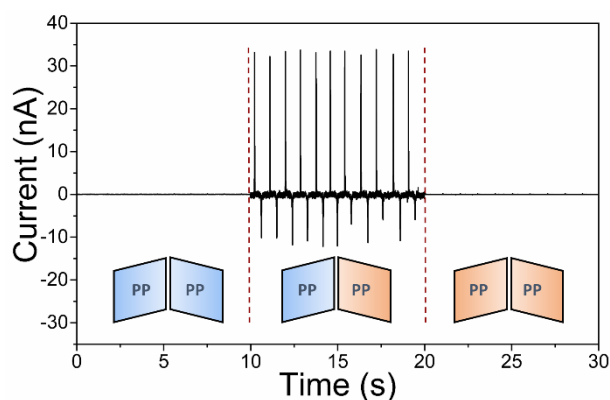


Fig. 6. Short-circuit current peaks generated by the contact-electrification of (PP) with similar and different thermal histories. Blue figures represent original polymer films, and red figures represent polymer films subjected to isothermal crystallization (130 °C, 60 min).⁹⁴

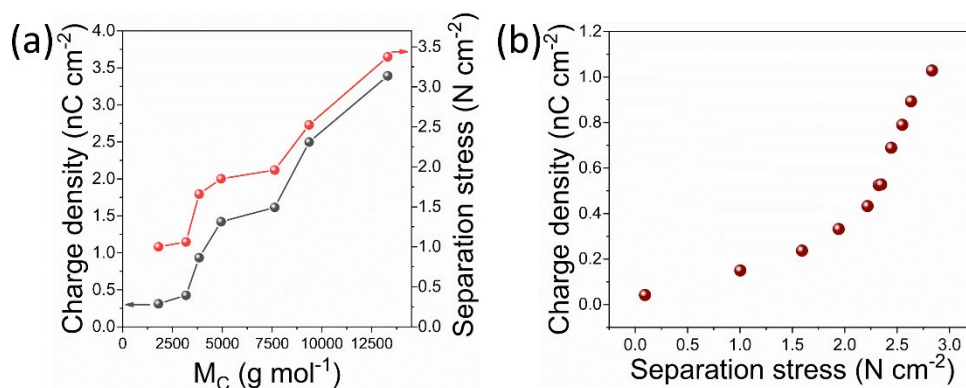


Fig. 7. (a) Surface charge density and separation stress dependency on the molecular weight between PDMS crosslinking points M_c ; (b) relationship between the PDMS charge and the required separation stress.⁹⁴

The main results and conclusions of Paper I:

- Polymers having a lower elastic modulus exhibit higher surface charge density values than those with higher modulus, as shown in Fig. 5 (a). Polymers with the highest modulus: polymethyl methacrylate (PMMA); polyamide 6,6 (PA-66); and polyvinyl acetate (PVAc) after contact-separation with ITO show charge density on the order of 10 pC cm^{-2} , while for soft elastomeric polymers like styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer (SEBS) the surface charge is two orders of magnitude higher (0.92 nC cm^{-2}). Modulus is proportional to the cohesive energy density (CED) of the material⁹⁵, thus Fig. 5 (a) also hints at correlation between the surface charge and polymers CED. Enhanced triboelectrification due to different specific surface contact areas can be excluded because all samples are flat (prepared with the same hot-pressing approach) and have similar surface roughness values, as shown by AFM height measurements ($59.76 \pm 21.78 \text{ nm}$). In comparison, for the samples with intentionally increased surface roughness, the RMS surface roughness reached 654 nm.
- Mutual contact-separation was performed with chemically different polymers with similar or different hardness values (Fig. 5 (b)). Polymer hardness was determined using

nanoindenter tip – Berkovich three-sided pyramid. Although being chemically different, two hard polymers like polyimide (PI, 230 MPa) and polystyrene (PS, 210 MPa) produced a surface charge density of only 0.011 nC cm^{-2} . Low charge density was observed also when contacting two soft polymers with similar hardness values: contact-separating low-density polyethylene (LDPE, 15 MPa) and polytetrafluoroethylene (PTFE, 33 MPa). However, contact-separation between hard and soft polymers yielded surface charges higher by an order of magnitude. This experiment clearly indicates that the electron transfer is not likely to govern the charge formation in polymer triboelectrification.

- Contrary to general understanding,⁵⁴ we demonstrated that there is no need to contact chemically different polymers for triboelectrification to occur, as shown by I_{SC} generated by the TEG device constructed from chemically identical polypropylene (PP) films (Fig. 6). For PP films with identical thermal histories no current was observed; however, when PP films with different thermal histories were contact-separated, the I_{SC} of 35 nA and Q of 0.071 nC cm^{-2} were generated. Different thermal histories change macromolecular ordering, as confirmed by lower phase transition temperature and surface hardness change from 107.6 MPa to 96.2 MPa, respectively.
- Triboelectrification of PDMS against ITO was studied by changing the cross-linking degree of PDMS; it was varied by changing the ratio between pre-polymer and the curing agent.⁹⁶ The surface charge after contact with ITO increased from 0.31 nC cm^{-2} to 3.39 nC cm^{-2} , with an increase in the molecular weight between crosslinks (M_C) of PDMS from 1800 g mol^{-1} to 13300 g mol^{-1} (Fig. 7 (a)).
- Triboelectrification of two chemically identical PDMS was studied by contact-separating two PDMS with identical and different M_C values. When the M_C of the contacting PDMS films was identical, almost no contact electrification was observed. The Q upon contact-separation of two identical layers with M_C of 7600 g mol^{-1} was $0.00143 \text{ nC cm}^{-2}$, while for two layers with M_C of 1800 g mol^{-1} it was $0.00161 \text{ nC cm}^{-2}$. When PDMS films with different M_C were contacted (7600 vs. 1800 g mol^{-1}), surface charge density of $0.0168 \text{ nC cm}^{-2}$, V_{OC} of 20 V, and I_{SC} of 120 nA higher by at least an order of magnitude were obtained.
- The higher charge density upon the decrease of crosslinking degree is connected not only to less crosslinks and smaller cohesive energy but also to higher adhesion between PDMS and the ITO. As shown in Fig. 7 (a), the separation stress necessary to separate both contacted films is higher when the cross-linking degree reduces (M_C increases). The observed relationship between the separation stress and charge density stands also when the separation stress is increased for a PDMS with a specific M_C (3840 g mol^{-1}) – higher separation stress correlates with increased charge density (Fig. 7 (b)). Separation stress is increased by gradually raising the contacting force from 1 N to 50 N with 5 N step. These results confirm that high surface charge density on the polymer can be obtained if the polymer shows a strong surface adhesion and low cohesion energy in the bulk. In such a case, the net energy of the neighbouring adhesive (physical) bonds formed between contacting surfaces is larger than the energy of the chemical or/and physical bonds in bulk. This results in covalent bond scission and material transfer between two contacting surfaces.⁶⁴

The adhesion-enhanced contact electrification and efficiency of TEG (Paper II)

In Paper II, the contact electrification of polymers that differ in surface adhesion was reported. TEG devices were prepared from polydimethylsiloxane (PDMS), ethylene-octene copolymer (EOC), styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer (SEBS) and polyethylene-co-vinyl acetate copolymer (EVA). In addition, poly(hexanediol-co-citric acid) (PHC), known in the literature as an elastomeric adhesive, was synthesized.⁹⁷ Electrical measurements were conducted along the adhesion measurements in macroscale contact-separation experiments. Additionally, local adhesion and roughness were studied with AFM to get a deeper insight into relationship between the surface properties and electrification. Results show that a higher surface charge is formed on more adhesive surfaces, and in combination with XPS measurements they confirm that covalent bond scission is the mechanism responsible for contact electrification of polymers. The investigated materials possess an enhanced contact electrification, making them attractive candidates for the conversion of mechanical energy to electrical in triboelectric nanogenerator devices.

The goals set in Paper II were:

- to further investigate the correlation between the surface charge density and adhesiveness;
- to examine the material transfer of PDMS polymer;
- to propose a method for calculation of triboelectric generator efficiency that considers the previously neglected adhesive forces.

Main results of measurements are demonstrated in Figs. 8–10.

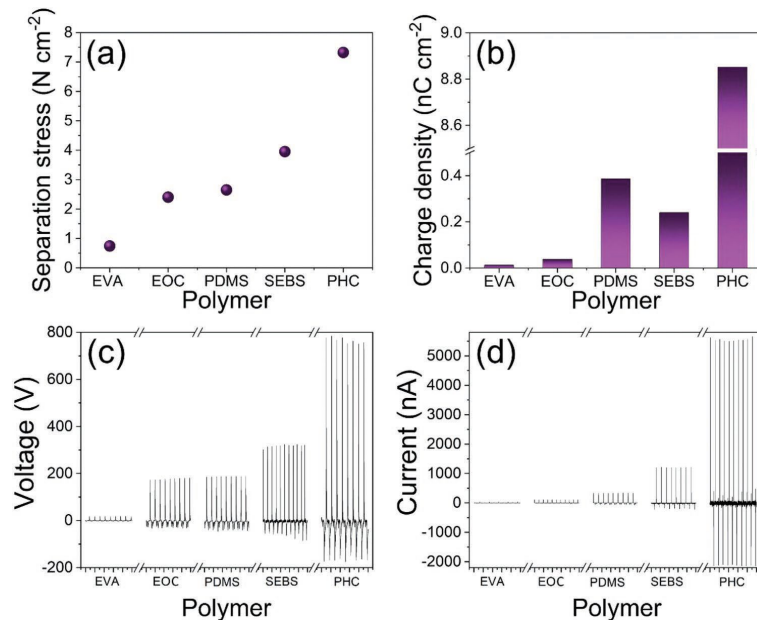


Fig. 8. (a) The separation stress for two contacted sides in TEG based on different polymer materials; (b) corresponding Q for these TEG devices; (c) V_{oc} peaks for TEG based on different polymers; (d) I_{sc} peaks for TEG based on different polymers.⁹⁸

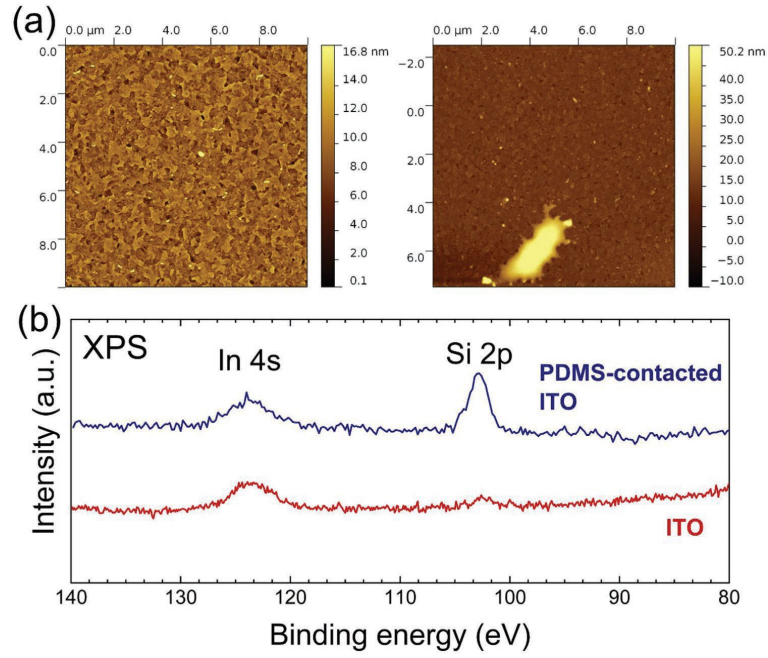


Fig. 9. Material mass transfer: (a) ITO surface before (left) and after (right) contacting with PDMS (weight ratio of components – 10 : 1) for 10 000 cycles; (b) XPS results comparing pristine ITO and ITO surface after contacting against PDMS (weight ratio of components – 10 : 1) for 10 000 cycles showing Si 2p peaks on the surface of ITO.⁹⁸

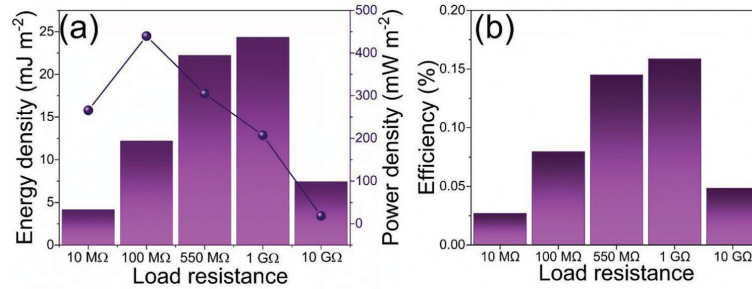


Fig. 10. Characteristics of TEG device based on PHC polymer: (a) energy density and power density as a function of load resistance; (b) efficiency.⁹⁸

The main results and conclusions of Paper II:

- The separation force of tested materials increased in the following order: EVA < EOC < PDMS < SEBS < PHC (Fig. 8 (a)). Accordingly, polymers exhibiting higher separation stress against the contacted ITO surface show higher charge density, V_{OC} and I_{SC} (Fig. 8 (b)–(d)). The highest separation stress is observed for the TEG device constructed of PHC (7.32 N cm^{-2}) with Q reaching 8.853 nC cm^{-2} . The observed correlation between separation force and surface charge is in agreement with previous studies^{75,76}, where heterolysis and material transfer is presented as an explanation for charge formation. Greater separation force might contribute to a higher probability of material transfer and covalent bond scission.
- Notably, influence of changes in polymer specific surface area on charge density can be excluded, since polymers showed comparable surface roughness values in AFM measurements (both on areas of $3 \times 3 \mu\text{m}$ and $50 \times 50 \mu\text{m}$). For an area of $3 \times 3 \mu\text{m}$ the RMS

surface roughness values were in the range 9–59 nm, while for $50 \times 50 \mu\text{m}$ area the range was 9–209 nm. Exclusion is PHC, which was found to be too adhesive for surface roughness determination.

- AFM colloidal probe technique offered a deeper insight into relationship between the surface properties and TEG performance as it allows to perform the adhesion measurements at the nanoscale. Median adhesion values were 13.4 mJ m^{-2} for EVA, 37.9 mJ m^{-2} for PDMS, 49.1 mJ m^{-2} for SEBS, and 66.9 mJ m^{-2} for EOC. Just like in roughness measurements the PHC was outside measurable limits.
- The measured nanoscale adhesion values mostly coincide with the macroscale separation force measurements with EOC as exception because in macroscale it showed a relatively small separation force. It is due to different roughness values at different scales. On the scale of $50 \times 50 \mu\text{m}$, relevant for macroscale adhesion tests, EOC has a relatively high roughness (175 nm), while on $3 \times 3 \mu\text{m}$ scale, that is comparable to spherical AFM probe radius, EOC roughness is lower (17 nm). For rougher macroscopic surfaces full contact over the entire surface is harder achievable, as surface asperities prevent full contact of both surfaces in contrast to the small AFM probe that can achieve almost full contact with the whole surface.
- The heterolytic bond scission mechanism has been previously shown by material transfer measurements using AFM, XPS, and Raman spectroscopy.^{64,75,76} Similarly, in this paper material transfer was determined using AFM and XPS. The surface roughness of ITO after 10 000 contact-separation cycles against PDMS increased from 5.15 to 21.51 nm and contained polymer pieces as demonstrated by AFM images in Fig. 9 (a). XPS confirmed the presence of PDMS on the contact-separated ITO surface after Si 2s (153.9 eV) and Si 2p (102.7 eV) signal peaks were observed in the photoelectron spectrum of ITO (Fig. 9 (b)). The same signal peaks were observed in the spectrum of PDMS before contact-separation, and no presence of aforementioned signals was seen on the surface of ITO before contact-separation.
- TEG based on PHC was investigated in detail due to the high charge density demonstrated in the above described tests. The highest energy (24.36 mJ m^{-2}) was observed at R of $1 \text{ G}\Omega$, while the highest average power density (439.86 mW m^{-2}) for a contact-separation was reached at $100 \text{ M}\Omega$ (Fig. 10 (a)). In perspective, the calculated energy indicates that 1 m^2 large TEG device would require approximately 9.3 days (223.7 h) at 1 Hz contact-separation frequency to fully charge a typical mobile phone battery (5.45 Wh). However, a TEG device with a surface area of 20 cm^2 operating at 1 Hz contact-separation frequency could power a wireless sensor node with power consumption of $100 \mu\text{W}$,⁹⁹ thus confirming the potential use of TEG in sensor applications.
- The efficiency of the PHC TEG device was investigated. For calculation we divided the generated energy with the work done during contact-separation. Typically, the work calculations consider only the pressing force, displacement or the kinetic energy of motions but neglect the separation force.¹⁰⁰⁻¹⁰⁵ When applied for PHC based TEG, these reported methodologies demonstrate that efficiency can surpass 300 %, therefore, indicating potential flaws. When compression force, kinetic energy of motions, and separation force is included in the calculation, the efficiency drops below 1 % (Fig. 10 (b)), showing that there is ample

room for improvements regarding the TEG design. In conclusion, adhesiveness promotes charge formation but limits the practical application of TEG.

Effects of phase transition on triboelectric charge (Paper III)

Inspired by discoveries made in Paper I, where softer materials exhibit higher triboelectrification, we envisioned that heating of glassy polymers above glass transition temperature (T_g) should also yield increase in surface charge. Paper III reports an order of magnitude increase in triboelectric charge density of polymers PS, PC, and PMMA when they transition from glassy to rubbery state above T_g . Since polymers transition to rubbery state, the adhesive force required for separation is also increased.

The goal of Paper III was to examine the influence of individual polymer's structural state (glassy or rubbery) on charge density, therefore, contact separation tests were performed in a range of temperature from room temperature to temperatures exceeding T_g of polymers.

Main results of the conducted measurements are demonstrated in Figs. 11 and 12.

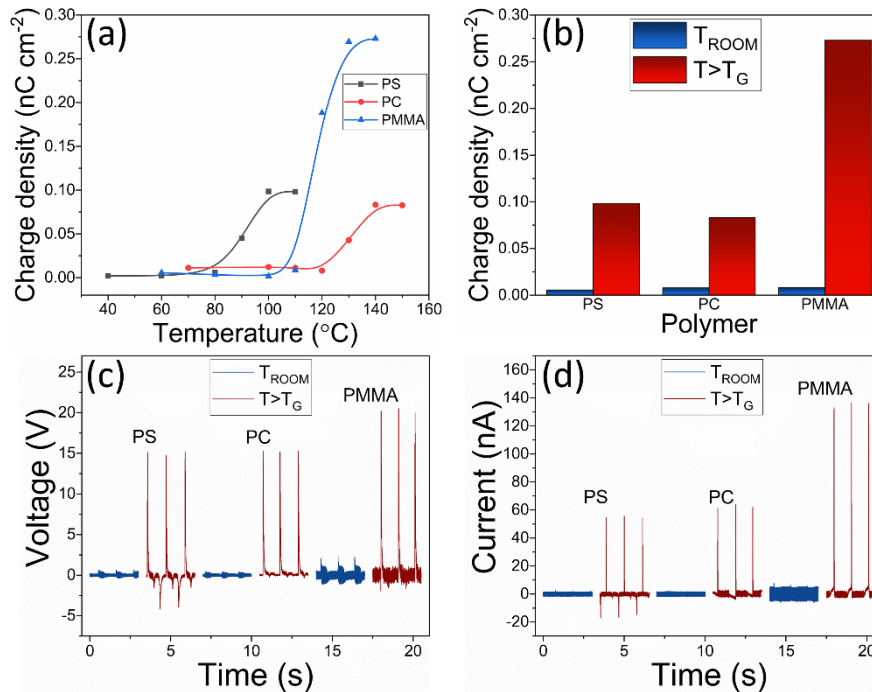


Figure. 11. (a) Steep rise in charge density as the temperature of the TEG device reaches the T_g of the polymer; (b) charge density on polymer surface at a temperature exceeding T_g and at room temperature; (c) V_{OC} peaks of polymers at room temperature and at temperature above T_g ; (d) I_{SC} peaks of polymers at room temperature and at temperature above T_g .¹⁰⁶

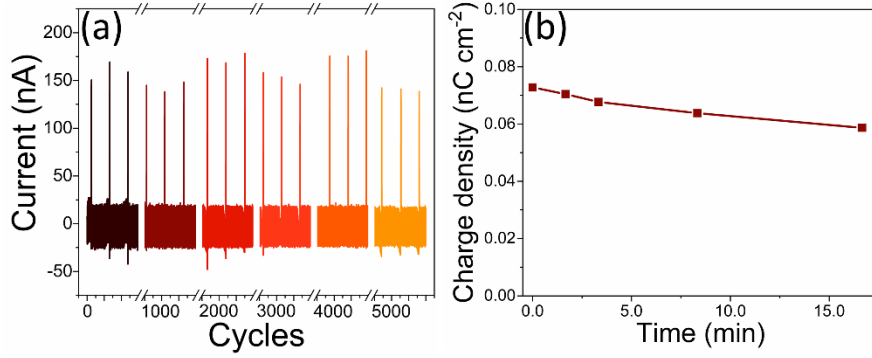


Fig. 12. (a) Current measurements of a PMMA based TENG device over 5000 contacting cycles; (b) surface charge density of a PS based TENG device in non-contact motions at temperature exceeding T_g .¹⁰⁶

The main results and conclusions of Paper III are:

- Increasing the temperature of three glassy polymers with different chemical structure (PMMA, PC and PS) from the room temperature to the point just below T_g yielded a small increase in surface charge density. However, when these polymers were heated above T_g , the surface charge density, V_{OC} and I_{SC} rapidly increased by more than an order of magnitude for all polymers under study (Fig. 11 (a)–(d)).
- Above T_g , in the rubbery state, polymers behave like elastomers – they can undergo high reversible deformations, therefore, increase in the adhesive properties was also observed. Correspondingly, it was observed that separation force in contact-separation suddenly increases when polymer is heated above T_g . For PS the separation force increased from 0.25 N to 31 N, while for PC and PMMA it changed from 0.15 N to 3 N and from 0.2 N to 4.8 N, respectively.
- Considering the results shown in Papers I and II that the possible mechanism for charge formation is connected to heterolysis of polymer covalent bonds, it was concluded that the observed increase in charge density is due to enhanced covalent bond scission when polymer has entered the “rubbery” state. Elastomeric polymers are more prone to mechanical damage, and deformation will allow to achieve a larger contact area, while adhesion will enhance the material transfer. As material transfer is continuously bidirectional,⁷⁵ the long-term performance was also observed. The output of a PMMA TEG device operating at a temperature above the polymer T_g was stable for over 5000 cycles (Fig. 12 (a)).
- There was found no evidence for relationship between the RMS surface roughness (measured by AFM) and the surface charge density in contact-separation tests below and above T_g . In the rubbery state material, transfer is enhanced, therefore, changes in surface roughness were expected. However, for PC the RMS surface roughness remained almost the same – before testing it was 38.4 nm while after contact-separation, above T_g – 33.9 nm. For PS the roughness increased from 9.9 nm to 59.6 nm, but for PMMA it decreased from 162.0 nm to 78.1 nm. To demonstrate that surface roughness has less impact on the charge density than the polymer crossing T_g the RMS surface roughness of PMMA was increased

above 1000 nm by immersion in solvent and subsequent immersion in antisolvent for precipitation. The increase in charge density from contact-separation tests below T_g was negligible – from 0.008 nC cm^{-2} to 0.037 nC cm^{-2} .

- The stability of surface charges was studied by running the vertical separation TEG device in the non-contact regime heating PS above T_g . In non-contact regime the previously contact-separated films were oscillated without physical contact. The surface charges were relatively stable showing less than a 15 % decrease during the first 15 minutes of oscillation (Fig. 12 (b)), thus suggesting that the electron transfer and thermionic emission must not be the cause of increased charge density, as shown in literature.⁵⁹ The slow discharge can be attributed to the interaction of the polymer surface with the molecules, ions, and particles from the surrounding atmosphere.⁷⁶

Contact electrification between identical polymers (Paper IV)

In Paper I it was shown that contact electrification between chemically identical polymers is possible if they have different degree of macromolecular ordering or crosslinking density. Here, in Paper IV, we explored how the contact electrification changes if there is difference in surface morphology keeping all other relevant parameters unchanged. Accordingly, we proposed that the reason for the formation of surface charge by contacting two identical polymers is a result of fluctuations in the surface irregularities. Additionally, if contacted materials have a greater porosity or surface roughness difference, the result will be a greater surface charge. It was confirmed by both experimental and finite element analysis (FEA) simulations. Porosity and surface roughness produce strained and compressed regions on the surface, thus affecting the extent of mutual material transfer between two surfaces. The new insight and deepened understanding of polymer contact electrification highlights the future directions in engineering pathways for surfaces with increased triboelectrification.

The main goal of Paper IV was to investigate the influence of polymer's surface morphology on the charge formation during contact-separation of chemically identical polymers.

Main results of the triboelectric measurements are demonstrated in Figs. 13–16.

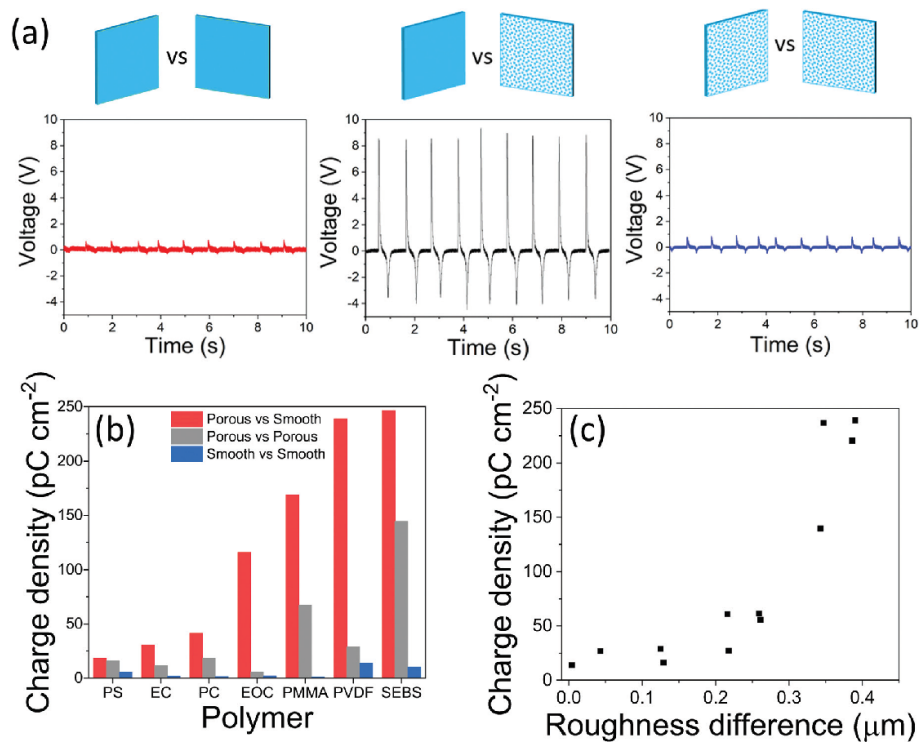


Fig. 13. (a) V_{oc} generated by contact-separating smooth-smooth, smooth-rough and rough-rough EOC film combinations (from left to right); (b) surface charge density formed in contact-separation of two identical polymer films with different surface roughness; (c) relationship between the surface charge density generated in contact-separation and surface roughness disparity of employed PVDF films.¹⁰⁷

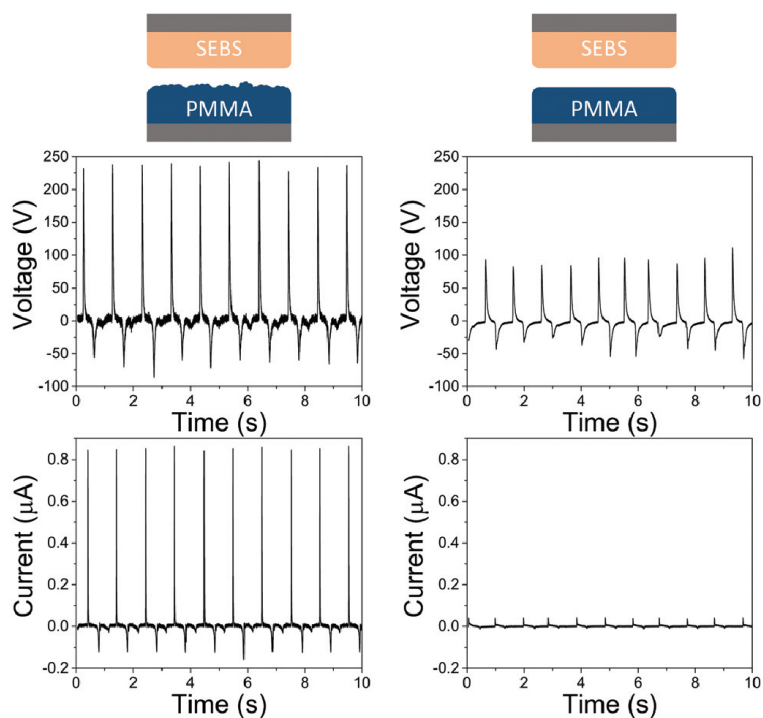


Fig. 14. Measured V_{oc} and I_{sc} values when elastomer SEBS is contacted against rough (left) and much smoother (right) PMMA film in TENG device.¹⁰⁷

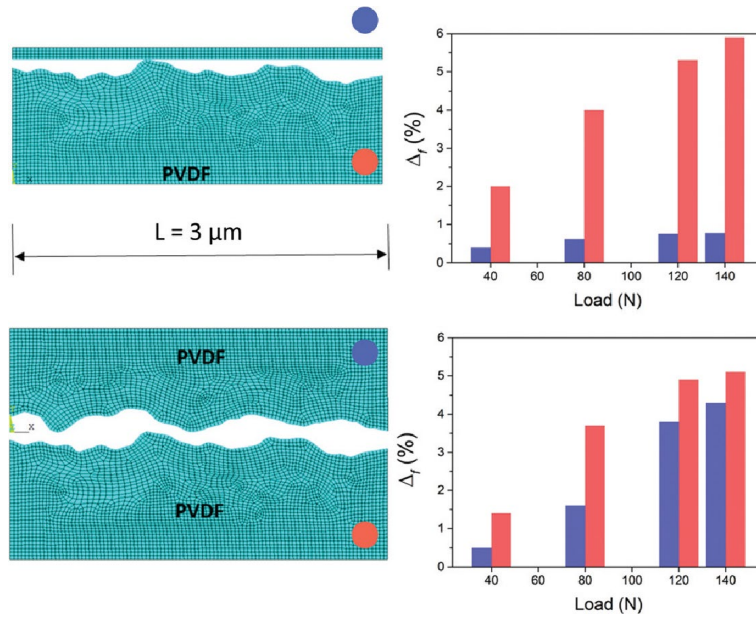


Fig. 15. Surface length percentage change (Δ_l) for each surface: in rough-smooth (top) or rough-rough (bottom) contacts.¹⁰⁷

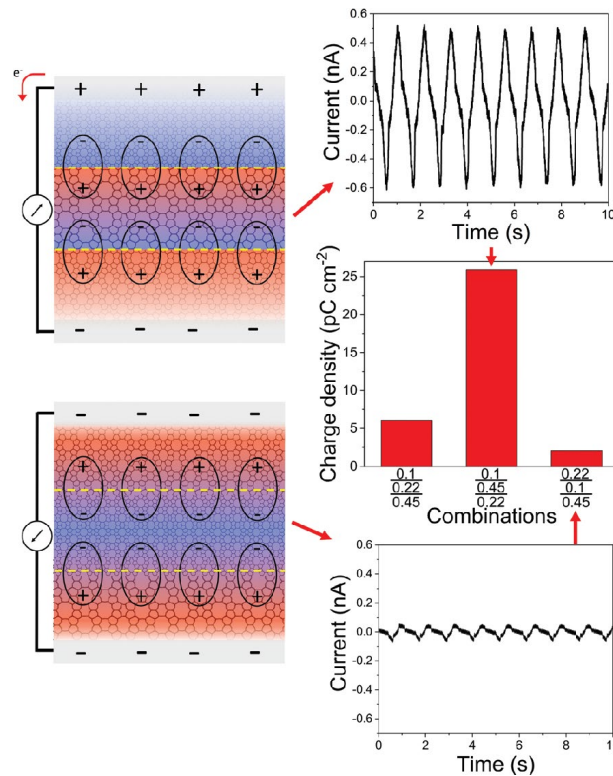


Fig. 16. Dipole and flexoelectric charge formation in multi-layered membrane samples with different membrane order.¹⁰⁷

The main results and conclusions presented in Paper IV:

- TEG devices were prepared from two identical polymers that had the same (smooth-smooth or rough-rough) or different (smooth-rough) surface roughness. The selected polymers were: polyethylene-octene copolymer (EOC), polystyrene (PS), ethyl cellulose (EC),

polycarbonate (PC), poly(methyl methacrylate) (PMMA), styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer (SEBS) and poly(vinylidene fluoride) (PVDF). TEGs with differing roughness generated greater V_{OC} , I_{SC} , and Q than the devices prepared from two alike films (Fig. 13 (a) and (b)).

- The differences in Q magnitude among polymers are due to the varying differences in surface roughness between the contacted films. The formation and uniformity of a rough polymer surface was observed: i) visually; ii) by measuring water droplet contact angle; and iii) by AFM surface topography measurements. A diffusive light reflection behaviour was visually observable for the obtained polymer films, which indicates the formation of rough surface. The contact angle of water droplet for the rough polymer film was observed higher than for the relatively smooth film, which points to hydrophobicity. Films with rough surface often possess hydrophobic properties. AFM topography measurements were used to determine the RMS surface roughness, and most of the polymers have notable differences in surface roughness of the smooth and rough films. PMMA and SEBS show similar RMS roughness values for the rough and smooth samples but different surface morphologies suggesting that the different morphology may affect surface charge formation.
- PVDF films with different surface roughness were prepared by precipitation from solutions in dimethylformamide (DMF) at different concentrations, using methanol as the non-solvent. The Q of contacted PVDF polymer films was measured as a function of the difference in surface roughness (Fig. 13 (c)). Surface roughness of samples was in a range 0.2–1 μm . As expected, the Q increased with higher difference in roughness.
- Scanning Kelvin Probe (SKP) was used to determine surface potential on smooth PVDF before and after contacting with another smooth or rough PVDF. Contact-separation against another smooth sample increased the average surface potential by 20 mV. However, after contact with rough PVDF, the surface potential increased by 243 mV.
- The influence of surface roughness on Q was also observed when polymers with distinctive physicochemical properties were used as the rough and smooth contact layers. Two TEG devices were compared: smooth elastomer SEBS layer against the relatively more rigid PMMA as smooth and rough layer. Higher values (V_{OC} of 240 V, I_{SC} of 0.85 mA, Q of 9.6 nC cm⁻² and E of 2.5 mJ m⁻²) were obtained when the relatively smooth SEBS was contacted against the rough PMMA (Fig. 14). In comparison, smooth SEBS combined with smooth PMMA yielded V_{OC} of 100 V, I_{SC} of 0.05 mA, Q of 1.2 nC cm⁻² and E of 0.6 mJ m⁻².
- The observed triboelectrification from contact-separation of the same polymer but with different roughness is due to uneven deformation of each layer at the contacted area. It changes the charge density across the surface during relaxation.¹⁰⁸ The uneven deformation was confirmed by the 2D plane FEA model for a macro-scale simulation. The 2D model of surface configuration of rough samples was taken from PVDF surface AFM measurements. When the rough model was pressed against a smooth surface, the surface length percentage change (Δ_l) in lateral direction for two surfaces was different (at 140 N – 7.4 times). In contrast, when two rough models with similar roughness were contacted, the observed Δ_l on both was almost the same (at 140 N it differed only 1.2 times) (Fig. 15). The observed uneven

deformations result in heterolytic bond scission that creates mechano-ion polymer chain fragments, which contribute to net surface charge.

- The charge formation was also observed when loading and unloading two contacted polymer films without separation. Layered structures were prepared from commercially available PVDF membranes with different porosity (0.10 μm , 0.22 μm , and 0.45 μm). Both samples were loaded and unloaded without separation with forces ranging 5–100 N. As expected, I_{SC} and Q increased with higher difference in porosity between the membranes.
- Electromechanical response was further increased by constructing multi-layered films from all three aforementioned PVDF membranes. The largest Q of 26 pC cm^{-2} was measured from the multilayer film with a 0.45 μm pore size membrane in the middle (membranes with a pore size of 0.10 μm and 0.22 μm on each side, respectively). When the membrane with a pore size of 0.10 μm was placed in the middle, the measured order of magnitude Q was lower (Fig. 16). It can be explained by triboelectric dipole formation at the interface of two membranes. The membrane with a 0.45 μm pore size charged positively against the 10 μm pore size membrane but negatively charged against a 0.22 μm pore size membrane. Combined in a multi-layered structure they created two interfaces; each having a characteristic dipole direction. In this case both dipole directions matched and they intensified each other, thus magnifying the measured Q . However, when the membrane with a 0.1 μm pore size was placed in the middle, the dipoles formed at interface had opposite direction resulting in a much smaller Q .

Triboelectrification between polymer composites with identical polymer matrixes (Paper V)

It was previously shown in Papers I and IV that contact electrification between chemically identical polymers can yield a significant Q if there are differences in properties like macromolecule ordering, crosslinking degree or surface roughness. Similarly, triboelectric charge grew when difference in nanoparticle (NP) filler concentration between the two identical polymer matrix layers increased. This effect was observed in tests using different polymers (ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA), polydimethylsiloxane (PDMS), polyvinyl acetate (PVAc) and polyurethane (PU)) and different filler NPs (TiO_2 , FeO(OH) , WO_3 and MnO_2). FEA simulations confirmed that polymer triboelectrification is related to the surface viscoelastic deformation that occurs during mechanical contact and separation. This points to the probability that heterolytic scission of covalent bonds in polymer chains is the explanation for the triboelectricity.

The main goal of Paper V was to explore triboelectrification between chemically identical polymer composites with different NP contents. The tasks set to achieve this goal were:

- to explore contact-electrification between polymer composites using TiO_2 as the filler in different concentrations;
- to explore contact-electrification between EVA polymer composites with different types of fillers;
- to investigate the mechanical processes during contact-separation process using FEA.

The main results of triboelectric measurements are demonstrated in Figs. 17–19.

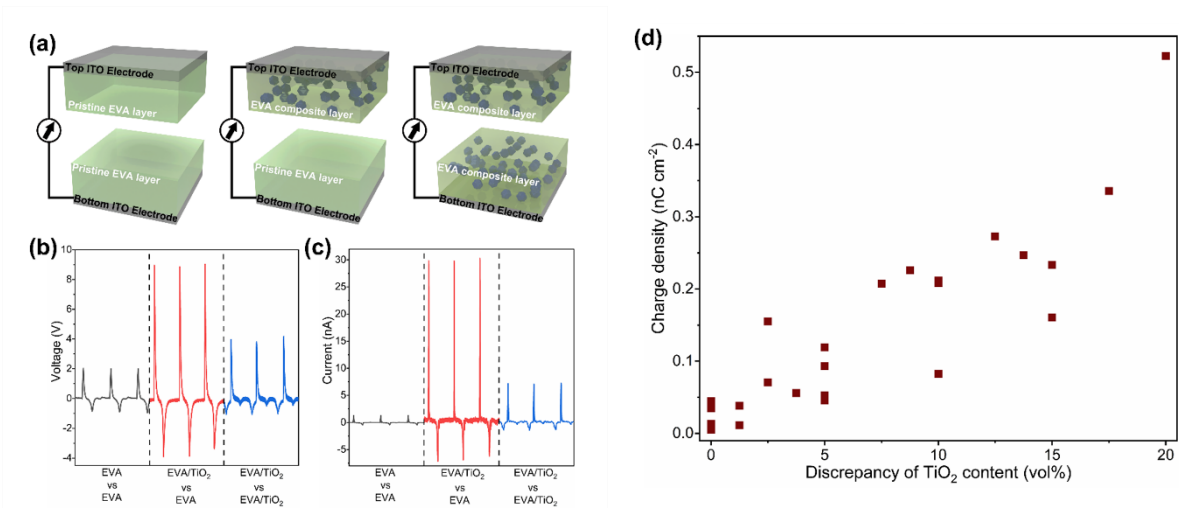


Fig. 17. (a) Schematics of three types of TEG devices using pristine EVA polymer and/or EVA-based composites; (b) V_{OC} peaks generated by the three TEG devices; (c) I_{SC} peaks generated by the three TEG devices; (d) increased difference between the TiO₂ content in EVA layers used for TEG devices leads to increased triboelectric surface charge density.¹⁰⁹

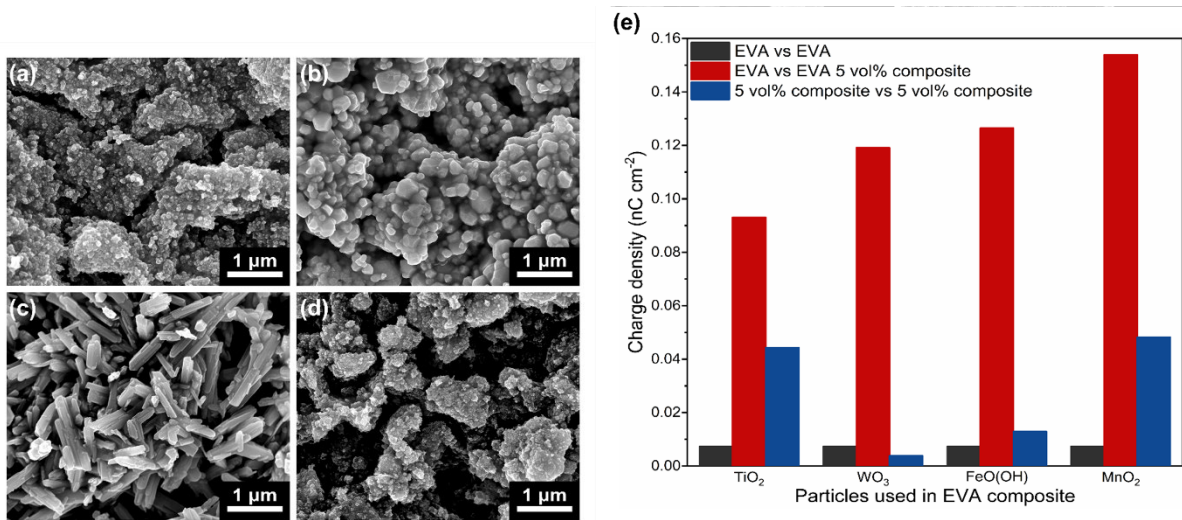


Fig. 18. (a) TiO₂ NP SEM images; (b) WO₃ NP SEM images; (c) FeO(OH) NP SEM images; (d) MnO₂ NP SEM images; (e) the generated surface charge density of three types of TEG devices based on pristine EVA polymer and EVA/5 vol% NPs composites using various NPs as fillers.¹⁰⁹

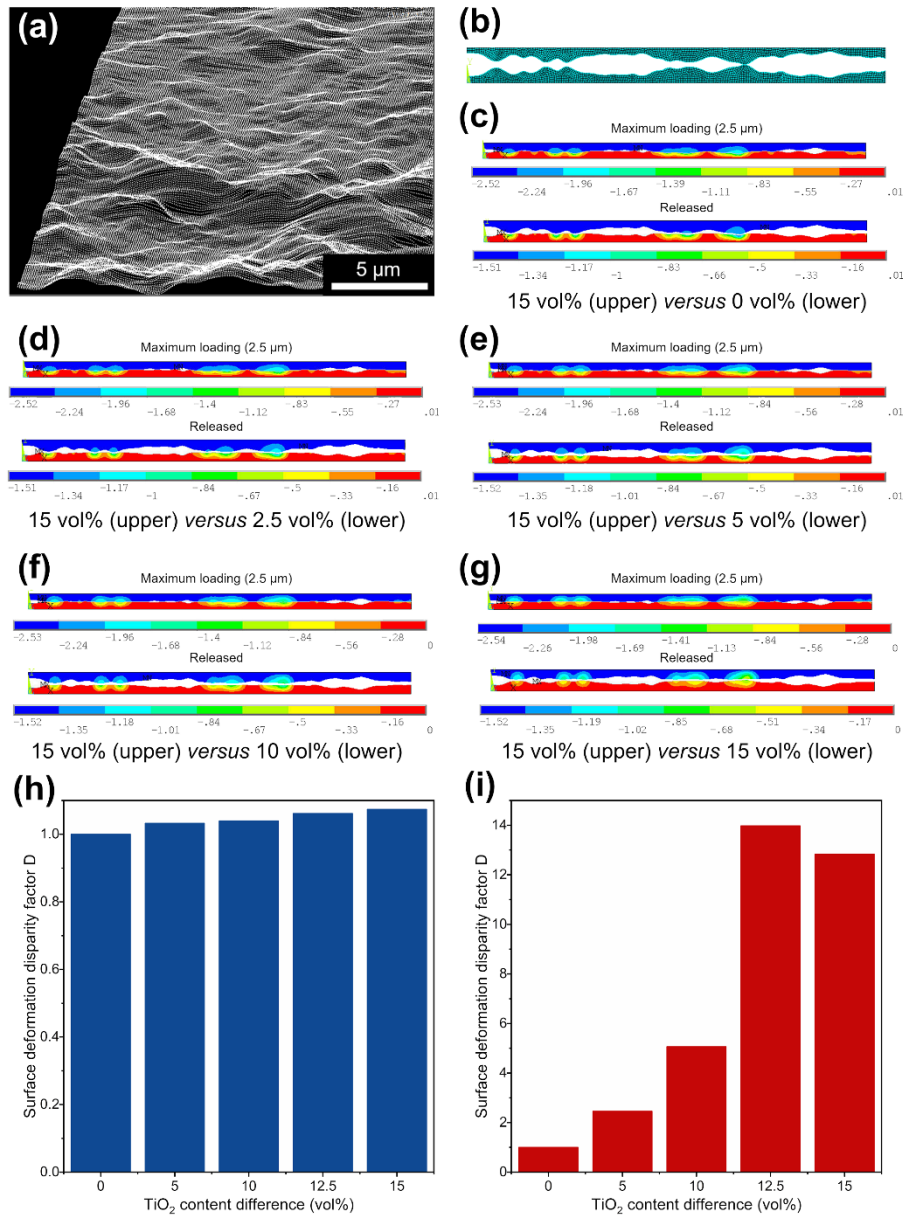


Fig. 19. (a) AFM surface topology of 15 vol% TiO₂ NPs-containing composite; (b) 2D-mesh simulation model for calculations; (c) 15 vol% (upper) and 0 vol% (lower) composite deformation simulation model, (d) 15 vol% and 2.5 vol% composite deformation simulation model; (e) 15 vol% and 5 vol% composite deformation simulation model; (f) 15 vol% and 10 vol% composite deformation simulation model; (g) both 15 vol% composite deformation simulation models; (h) *D* as a function of differences in TiO₂ concentration in the simulations during maximum loading; (i) *D* as a function of differences in TiO₂ concentration in the simulations after release. Colour bar uses μm-scale.¹⁰⁹

The main results and conclusions presented in Paper V:

- Contact between identical triboelectric layers with the same particles in the same concentrations resulted in small *I_{SC}* and *V_{OC}* peaks (Fig. 17 (a), leftmost and rightmost panels). In contrast, much higher *I_{SC}* and *V_{OC}* peaks were produced when the polymer matrix was the same but both triboelectric layers had different concentrations of filler particles (Fig.

17 (a), middle panel). This tendency particularly clearly manifested in the case of pristine EVA polymer and its matrix-based composites with 5 vol% TiO₂ NP filler (Figs. 17 (b) and (c)). Triboelectric Q increased by an order of magnitude from 0.007 nC cm⁻² to 0.093 nC cm⁻². This phenomenon was consistently observed during the tests of other pristine polymers and their matrix-based composites, including PVAc, PU, and PDMS matrixes with the TiO₂ NPs filler. The results illustrate that higher surface charges are consistently induced across all types of polymers when a pristine polymer contacts a composite layer.

- Surface charge increased as the difference in concentration of TiO₂ NPs in the composite increased. Figure 17 (d) shows the triboelectric Q generated on the TEGs comprised of EVA/TiO₂ composites with different concentrations of TiO₂ NPs in triboelectric layers. The results strongly suggest that the difference in composite NP concentration determines the triboelectric charges of polymer-based composites and not the absolute value of concentration. This points out that the mechanical properties of a composite related to the mass transfer mechanism are more important for triboelectricity than the dielectric properties associated with the electronic or ionic transfer mechanisms.
- While triboelectrification is dependent on the particle filler concentration, it is not a function of particle composition or shape. EVA composites based on different NPs filler types (TiO₂, FeO(OH), WO₃ and MnO₂) (Figs. 18 (a)–(d)) were created to demonstrate that the chemical structure of filler does not influence the triboelectric charge generation. SEM images confirm that WO₃ NPs are larger than TiO₂ NPs, while FeO(OH) NPs are needle-shaped rather than sphere-shaped. The water contact angle (CA) of the aforementioned composites was determined to evaluate their impact on the surface energy of composites. For the composites with TiO₂, MnO₂, WO₃, and FeO(OH) fillers, CA was determined to be $96.9 \pm 0.4^\circ$, $92.9 \pm 1.6^\circ$, $89.2 \pm 2.4^\circ$, and $98.1 \pm 1.0^\circ$, respectively. As expected, the impact is negligible, indicating that the filler mainly influences the mechanical properties. Although the absolute values of generated triboelectric Q may vary according to the filler type due to dispersion homogeneity and other secondary effects, the trend was consistent across all cases; triboelectric charges between different composition composites were always the highest (Fig. 18 (e)). The observed correlations once more confirm that electron transfer is not responsible for polymer triboelectrification.
- The reason for stronger triboelectrification during mechanical contact between identical polymer matrixes with different filler particle concentrations relates to the differences in the surface deformation and the associated differences in mechanical properties as described in Paper IV.¹⁰⁷ Majority of NPs is encapsulated inside the polymer matrix, thus not influencing surface morphology, however, it affects the Young's modulus of the composite. The Young's modulus of 2.20 MPa for 0 vol% TiO₂ NPs rises to 7.10 MPa for 15 vol% TiO₂ NPs. Mechanical contact-separation of composite layers with different filler contents causes unequal deformation of each layer. This induces different stress on each of the triboelectric surfaces and yields differences in mass transfer for each surface. But when polymer surfaces are under equal deformation, the bi-directional mass transfer between surfaces occurs with the same probability, resulting in a small net triboelectric charge.

- Uneven deformation at the triboelectric surfaces was also confirmed by the FEA simulations of the pristine EVA (0 vol%) and the EVA composites (TiO₂ NPs filler concentrations of 2.5, 5, 10, and 15 vol%) using ANSYS R17.1 software. The surface configuration of the 2D models was taken from atomic force microscopy (AFM) measurements (Figs. 19 (a) and (b)). As presented in Figs. 19 (c)–(f), one surface was fixed as a 15 vol% composite surface, while the counterpart surfaces were changed from 0 vol% to 15 vol%. Macroscale simulations describe the surface deformation during mechanical loading and after unloading. In the situation where mechanical contact between two deformable bodies with identical mechanical properties resulted in equal surface deformation D was 1 (Figs. 19 (h) and (i)). When surfaces with different TiO₂ contents (difference of 15 vol%) contacted each other, the surface deformation disparity ratio increased from 1 to ~1.07 during the maximum contact loading (Fig. 19 (h)). However, after the mechanical release of the triboelectric surfaces, the surface deformation disparity increased to as high as ~14 (Fig. 19 (i)). In contrast, the triboelectric surfaces of small concentration differences continued to show low deformation disparity. The simulation results illustrate a trend of higher differences in TiO₂ NPs content leading to elevated levels of uneven deformation and relaxation of surfaces. These results are consistent with the contact electrification measurements and support the conclusion that uneven deformation and subsequent surface relaxation are responsible for mass transfer mechanism-based surface triboelectric charge generation, as they encourage heterolytic bond scission of polymer chains.

Hybrid tribo-piezo-electric nanogenerator (Paper VI)

Hybrid TEG devices utilizing ferroelectric materials as triboelectric contacting materials were mentioned in Introduction as one of approaches to achieve high energy harvesting performance. In Paper VI, this strategy was applied by creating triboelectric layers from ferroelectric PVDF/BaTiO₃ composites. Both composite films were identical and polarized using electric field but in inverse directions, so that during contact-separation polarization would coincide. A clear correlation between the piezoelectric response of PVDF/BaTiO₃ nanocomposite films and the performance of the TEG devices based on these films was demonstrated. The observation is explained by magnified electrostatic induction driven by the ferroelectric properties of these films. A double capacitor model was proposed to portray the interactions between ferroelectric layers during contact-separation and subsequent charge redistributions in the external circuit. This allowed to reach state-of-the-art TEG V_{OC} of 2.7 kV.

The main goal of Paper VI was to investigate the influence of ferroelectricity on the performance of TEG device.

The main results of the triboelectric measurements are demonstrated in Figs. 20 and 21.

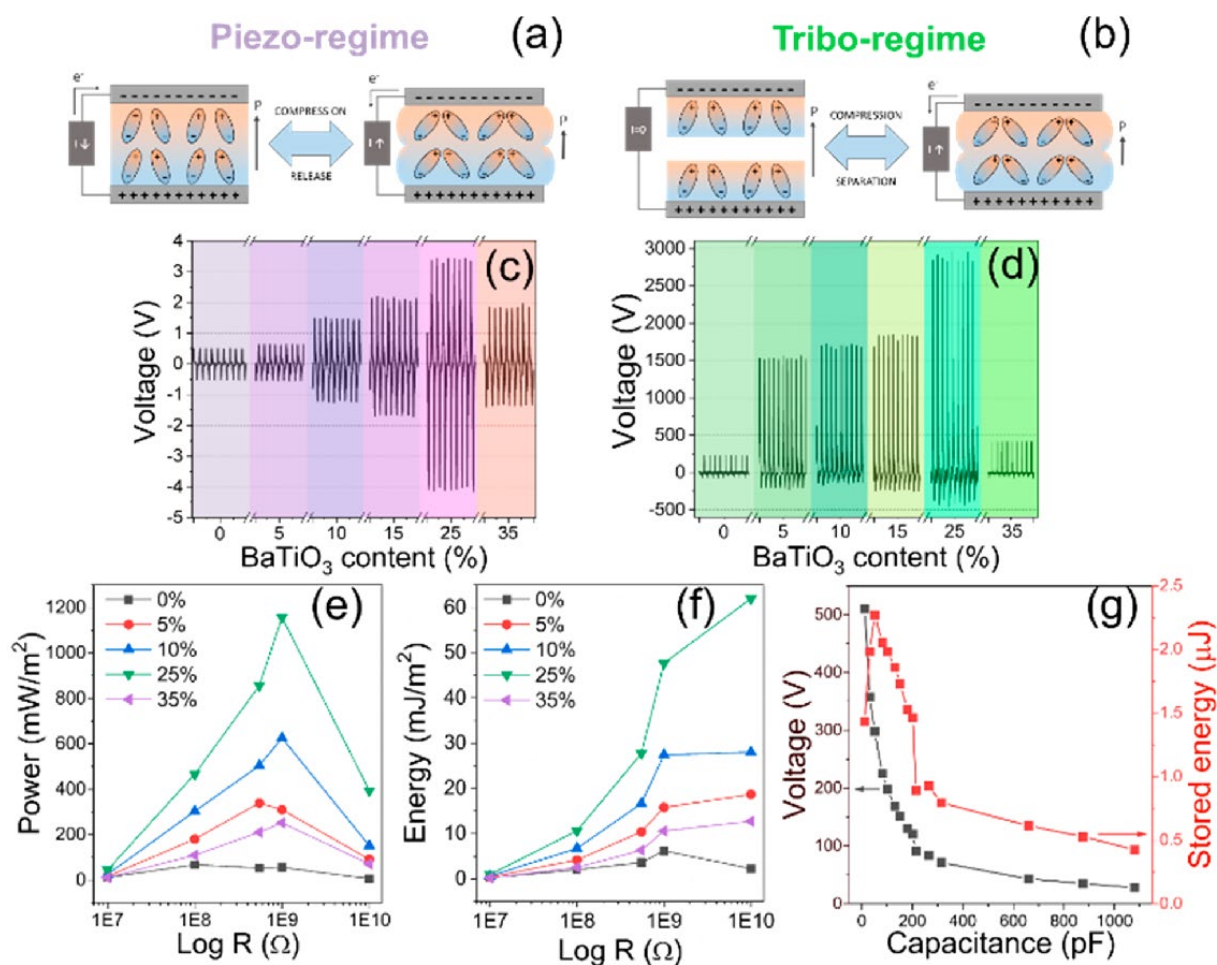


Fig. 20. Schematic representation of piezo (a) and TEG (b) testing regimes. The open circuit output voltage measured at load resistance $1 \times 10^{10} \Omega$ in piezo (c) and TEG (d) regimes. Graphs at the bottom show power (e) and energy (f) for different compositions tested in the TEG regime. Energy stored in the capacitor (g) was determined for the nanocomposite showing the highest performance (PVDF/BaTiO₃ 25 vol %).¹¹⁰

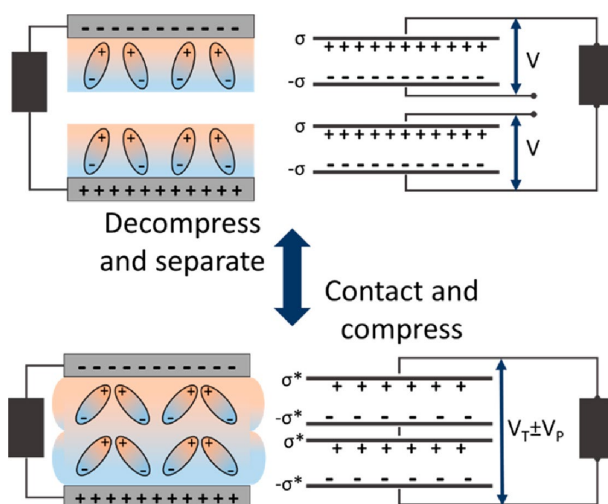


Fig. 21. Double capacitor model and corresponding contact-separation stages. Dipoles in the schematic here represent both PVDF and BaTiO₃ dipoles in ferroelectric layers.¹¹⁰

The main results and conclusions presented in Paper VI:

- Prepared ferroelectric PVDF/BaTiO₃ films were tested in piezoelectric mode (Fig. 20 (a)) and also used as contacting layers in a TENG device (Fig. 20 (b)). As observed in Figs. 20 (c) and (d), the PVDF containing 25 vol% of BaTiO₃ shows the highest V_{OC} both in piezoelectric and contact-separation mode, indicating a correlation between piezoelectric response and the corresponding performance of a nanocomposite film TEG device. The TEG from polarized pure PVDF layers produced a V_{OC} value of 250 V, while the generator from the PVDF/BaTiO₃ (25 vol%) nanocomposite generated 2700 V. The observed V_{OC} was state-of-the-art value for TEG devices. Boosted performance of ferroelectric nanocomposite TEG devices in comparison to the ones using pure PVDF relates to a higher ferroelectric polarization of contact layers, evident as improved piezoelectric response.
- The power density of PVDF/BaTiO₃ (25 vol% content) based TEG reached 1.157 W m^{-2} under an optimized load resistance of $10^9 \Omega$ (Fig. 20 (e)), whereas energy density reached 65.95 mJ m^{-2} (Fig. 20 (f)). The same TEG device was used to charge a variable capacitor circuit. Figure 20 (g) depicts energy stored in the capacitor (and the corresponding voltage of the charged state) for each capacitor value after contact between the two ferroelectric layers. The highest energy stored in a capacitor after a single contact-separation step ($2.27 \mu\text{J}$) was reached when the capacitance of the capacitor circuit was set to 50 pF.
- The piezoelectric response allowed calculation of the piezoelectric coefficient d_{33} , which for the 25 vol% BaTiO₃ composites reached 47.9 pC N^{-1} . The reported values of similar nanocomposites are in the range from 2.7 to 25 pC N^{-1} .^{111,112} A greater d_{33} can be related to a significantly larger deformability due to high porosity (around 70 %) of the samples. Porosity provides space for local deformations in the material that are important for piezoelectric charge generation and boost the formation of ferroelectric β -PVDF during fabrication.¹¹³ The d_{33} of a dense composite was determined to be only 9.11 pC N^{-1} .
- A double capacitor model was proposed to explain the enhanced TEG device output and change of potential difference between electrodes (Fig. 21). Accordingly, each ferroelectric layer was considered as an individual capacitor with a Q , which is induced during polarization. As layers come together and contact, they form a circuit of two identical capacitors in series, and the total capacitance of two layers decreases; however, the voltage increases. Next, compression of both layers induces piezoelectric charge formation as intrinsic dipoles deform and the net polarization of layers drops. As a result, Q decreases but since it is followed by fast separation of the compressed ferroelectric layers the net polarization quickly rises and Q returns to the initial value. During separation, the potential difference decreases, which induces additional redistribution of induced charges between electrodes in the external circuit.

Matching dipoles from the triboelectric and ferroelectric charges in TEG (Paper VII)

Paper VI demonstrated that incorporation of ferroelectric dipoles in the contacting polymer layers enhances the performance of TEG devices, however, as mentioned in Paper IV, a triboelectric dipole is also formed between the two contacting surfaces during contact-separation. The combined influence of dipoles formed by the triboelectric surface charges between the distinct triboelectric materials and the dipoles in the two contacting ferroelectric films previously had been ignored in all relevant studies. Therefore, in Paper VII we demonstrated that proper attention to the alignment of both dipole types can lead to four times higher energy and power density output in comparison to mismatched dipole arrangement. The presented strategy and understanding of stronger electrostatic induction in the contacting layers enable the development of TEG devices with greatly enhanced properties.

The main goal set forward by Paper VII was to investigate the influence of triboelectric and ferroelectric dipole matching when two distinct ferroelectric polymer composites are used to prepare TEG devices.

The main results of the triboelectric measurements are demonstrated in Figs. 22–25.

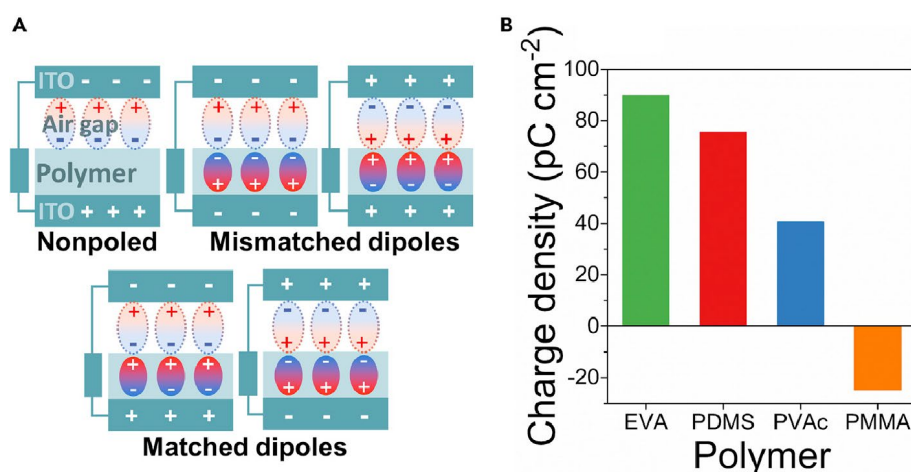


Fig. 22. A) Schematic representation of possible interactions between surface charge dipoles in the air gap and ferroelectric dipoles in TEG device; B) the calculated surface charge density of non-ferroelectric polymers.¹¹⁴

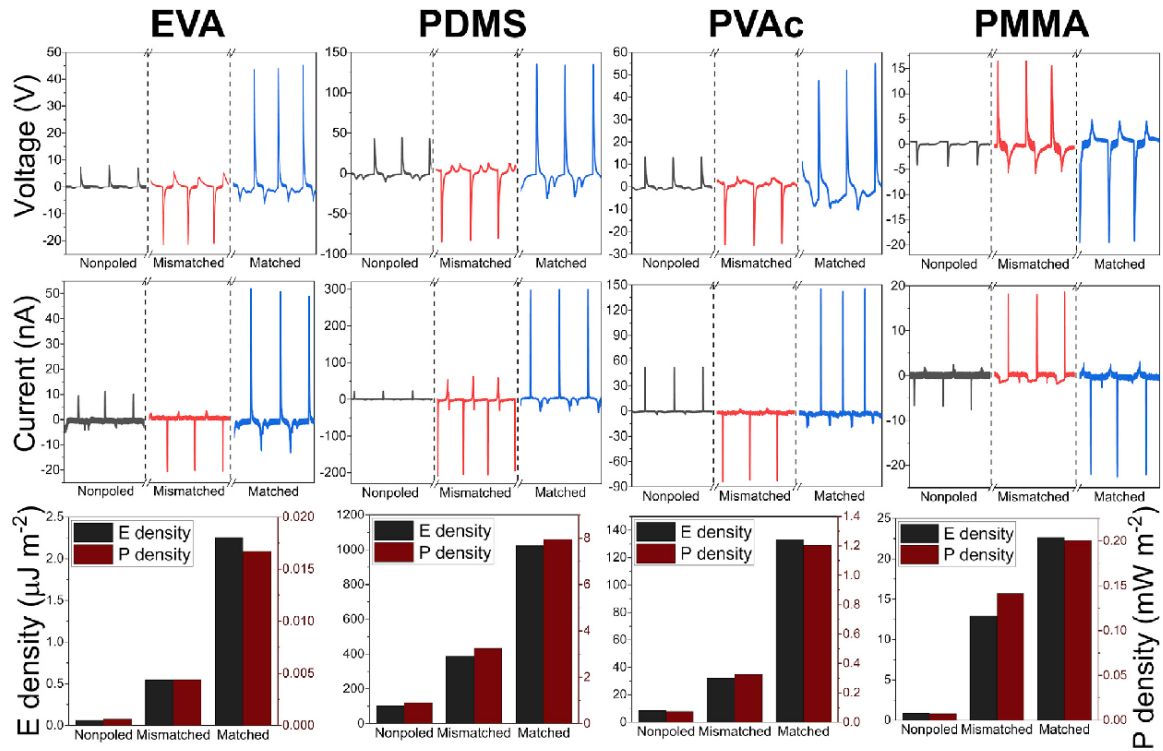


Fig. 23. Comparison of three possible dipole alignment configurations (non-poled, mismatched and matched) shown by V_{OC} , I_{SC} , energy and power density for each BaTiO₃/polymer composite.¹¹⁴

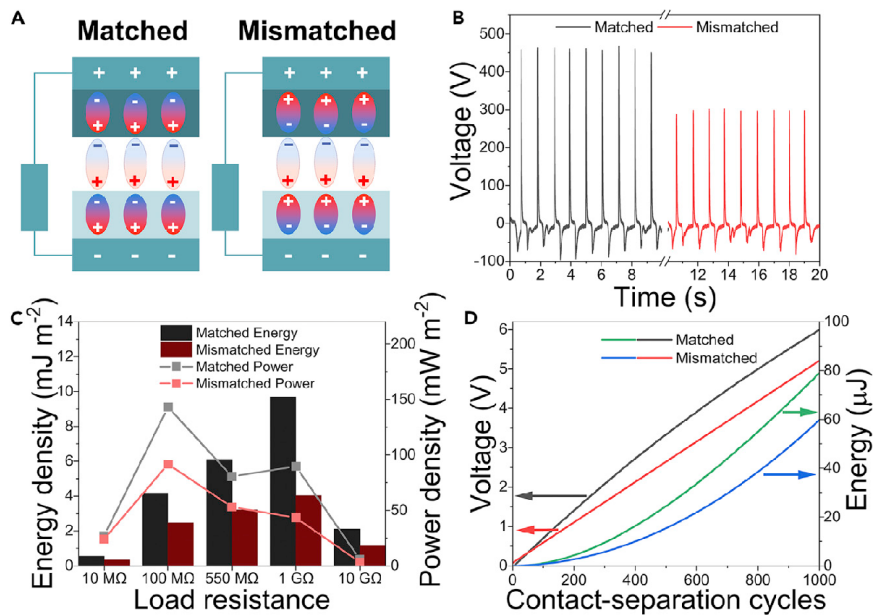


Fig. 24. A) inversely polarized BaTiO₃/PDMS (top layer) and BaTiO₃/PMMA (bottom layer) TEG device constructed in a way that ferroelectric polarization direction is matched (left) and mismatched (right) with contact-electrification-generated surface charge dipole direction; B) V_{OC} (at 1 G Ω) for matched and mismatched TEG device; C) comparison of energy and power density for matched and mismatched TEG device during one contact-separation cycle; D) voltage across the 4.4 μ F capacitor during charging from a matched and mismatched TEG device with the corresponding stored energy.¹¹⁴

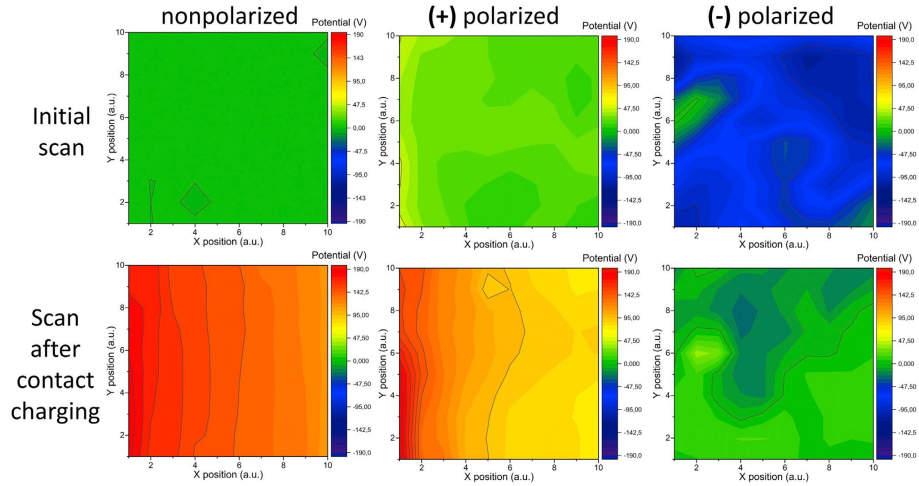


Fig. 25. Surface potential maps of three BaTiO₃/PDMS composites (nonpolarized, positively and negatively polarized) by measuring the potential before (to row) and after (bottom row) after contact with PMMA.¹¹⁴

The main results and conclusions presented in Paper VII:

- To achieve a high energy harvesting performance of TEG device, the alignment direction of ferroelectric dipoles has to coincide with the direction of dipoles forming between the triboelectric charges on opposite contacting surfaces as demonstrated in Fig. 22 (a). The polarity of triboelectric charge formed on pure polymers after the contact against ITO was determined by measuring the current between the underlying electrode and the ground in Faraday cup mode. Polymers PDMS, PVAc and EVA obtained a negative charge on their surface, while for PMMA a positive charge was observed (Fig. 22 (b)). The polarity did not change when nonpolarized BaTiO₃ nanoparticles were incorporated into the polymers.
- After polarization all BaTiO₃/polymer composites exhibited piezoelectric properties and piezoelectric charges of 2.9 pC cm⁻², 10.9 pC cm⁻², 3.7 pC cm⁻², and 2.4 pC cm⁻² were measured for BaTiO₃/EVA, BaTiO₃/PDMS, BaTiO₃/PVAc and BaTiO₃/PMMA composites, respectively.
- Figure 23 shows I_{SC} and V_{OC} at 1 GΩ load resistance for TEG devices based on composite and ITO layers. The composite layer in each TEG device was tested not only as non-poled but also positively and negatively poled, so that ferroelectric dipole is matched and mismatched with the previously determined triboelectric Q . Regardless of the polymer, TEG devices showed higher values at matched condition. Net dipole direction between triboelectric Q was also confirmed by COMSOL finite element simulation. The experiments show that the TEG device has higher performance (I_{SC} , V_{OC} , energy and power density) when the direction of triboelectric dipoles and ferroelectric dipoles are matched.
- Further, we constructed TEG devices with two BaTiO₃/polymer composite films used as contact layers. For the highest performance, both films were polarized inversely,¹¹⁰ while the polymer matrix material for each side was chosen so that the dipole moment direction of triboelectric and ferroelectric charges are matched or mismatched. Accordingly, a TEG device was constructed from PMMA and PDMS since PMMA charges positively and PDMS negatively. A schematic representation of devices is shown in Fig. 24 (a). The V_{OC} of device

with matched dipoles reached 460 V as shown in Fig. 24 (b), but the energy and power densities of this TEG device reached 9.7 mJ m^{-2} and 143.2 mW m^{-2} , respectively (black bars and grey line in Fig. 24 (c)). The mismatched TEG device exhibited a significantly lower output – V_{OC} of 300 V (red line in Fig. 24 (b)) and instant energy and power densities of 4.0 mJ m^{-2} and 91.6 mW m^{-2} (red bars and red line in Figure 24 (c)). For comparison, a TEG device from the same polymers without BaTiO₃ NPs showed V_{OC} as small as 16 V and three orders of magnitude smaller energy and power densities of 0.012 mJ m^{-2} and 0.104 mW m^{-2} .

- The average surface potential for non-polarized BaTiO₃/PDMS was determined to be 0.06 V by SKP. After contact with PMMA, the average potential had increased to 146.4 V (Fig. 25). Surface potential scanning was also performed on both positively and negatively polarized BaTiO₃/PDMS samples before and after contacting with PMMA. For the positively polarized BaTiO₃/PDMS the average potential value grew from 24.3 V to 107.2 V and from -70.5 V to -1.1 V in the case of the negatively polarized BaTiO₃/PDMS. All surfaces show tendency to charge positively after contact with PMMA, as evidenced by more positive surface potential. A gradual decrease of potential in the direction from left to right is observed because the triboelectric charge decreases as the surface is being scanned in this direction. Experimental results confirm the proposed mechanism for higher output of TEG devices where two sources of the electric field are present – triboelectric charges and ferroelectric dipoles.
- Both matched and mismatched TEG device constructed from inversely polarized BaTiO₃/PDMS and BaTiO₃/PMMA composite films were used to charge a $4.4 \text{ }\mu\text{F}$ capacitor. For the matched TEG, after 1000 contact-separation cycles the voltage across the capacitor increased by 6.0 V corresponding to stored energy of $79 \text{ }\mu\text{J}$ (Fig. 24 (d)). In the meantime, the TEG device with mismatched dipoles increased the voltage across the capacitor only by 5.2 V and accumulated $60 \text{ }\mu\text{J}$ energy under the same operating conditions. The proof-of-concept demonstrated here can be further used to construct TEG devices with record-high performance, since polymers with far more superior tendency for triboelectrification⁹⁸ and polymer composite materials with high intrinsic piezoelectric responses have been reported in literature widely.^{14,115,116} A combination of methodology shown in this paper with high-performance ferroelectric materials could bring the TENG research community closer to new cutting-edge discoveries.

CONCLUSIONS

1. Polymers with lower elastic modulus and cohesive energy density obtain higher triboelectric charge density if contacted with hard material. In cases when two polymers are contacted, higher triboelectric charge is created when polymers show the most distinct elastic modulus and hardness. It is evident from tests that polymer triboelectrification is governed by its mechanical properties not chemical or dielectric properties.
2. Triboelectrification can be also observed in contact-separation of chemically identical polymers when contacted polymers have differences in properties such as macromolecular ordering degree, crosslinking degree or surface roughness. The more intense is the difference in particular parameter between contacted polymers, the higher is the generated triboelectric charge density.
3. Higher surface adhesiveness can improve the material transfer and, therefore, enhance the surface charge on polymer. However, high adhesiveness is detrimental to efficiency of TEG devices, since it demands higher mechanical energy input for separation.
4. AFM and XPS analysis of surfaces contact-separated with polymers containing a heteroatom (e.g., Si, F or Cl) allows to conclude that polymer triboelectrification occurs alongside the transfer of polymer macromolecule fragments.
5. Incorporation of ferroelectric materials in TEG contact layers is an efficient method to raise the energy harvesting performance. More importantly, it can be further enhanced if the direction of ferroelectric dipole is matched with the direction of the triboelectric dipole that forms between the negative and positive charges on contacted polymers.

REFERENCES

- (1) ONiO. What is energy harvesting? <https://www.onio.com/article/what-is-energy-harvesting.html>.
- (2) Karami, M. A.; Inman, D. J. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 042901.
- (3) Temp. And Humidity Sensor With A CR2032 For Over 1 Year! <https://create.arduino.cc/projecthub/mussskopf/temp-and-humidity-sensor-with-a-cr2032-for-over-1-year-580114>.
- (4) Liu, X.; Chen, T.; Qian, F.; Guo, Z.; Lin, F. X.; Wang, X.; Chen, K. Characterizing Smartwatch Usage in the Wild. *MobiSys 2017 – Proceedings of the 15th Annual International Conference on Mobile Systems, Applications, and Services*, 2017, 385.
- (5) Culman, C.; Aminikhanghahi, S.; Cook, D. J. *Sensors* **2020**, *20*, 310.
- (6) Gray, C. Energy Consumption of Internet of Things Applications and Services. PhD Thesis, University of Melbourne, Melbourne, 2018.
- (7) Smart home spot. My Xiaomi Bluetooth Temperature Humidity Sensor Review <https://medium.com/@smarthomespot/my-xiaomi-bluetooth-temperature-humidity-sensor-review-d37b32ab1d0>.
- (8) Curie, J.; Curie, P. *Bull. Minéralogie* **1880**, 90.
- (9) Bhalla, A. S.; Guo, R.; Roy, R. *Mater. Res. Innov.* **2000**, *4*, 3.
- (10) Park, D. Y.; Joe, D. J.; Kim, D. H.; Park, H.; Han, J. H.; Jeong, C. K.; Park, H.; Park, J. G.; Joung, B.; Lee, K. J. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702308.
- (11) Soin, N.; Shah, T. H.; Anand, S. C.; Geng, J.; Pornwannachai, W.; Mandal, P.; Reid, D.; Sharma, S.; Hadimani, R. L.; Bayramol, D. V.; Siores, E. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1670.
- (12) Lund, A.; Rundqvist, K.; Nilsson, E.; Yu, L.; Hagström, B.; Müller, C. *npj Flex. Electron.* **2018**, *2*, 9.
- (13) Singh, D.; Choudhary, A.; Garg, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 2793.
- (14) Jeong, C. K.; Baek, C.; Kingon, A. I.; Park, K. Il; Kim, S. H. *Small* **2018**, *14*, 1.
- (15) Bodkhe, S.; Turcot, G.; Gosselin, F. P.; Therriault, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 20833.
- (16) Suzuki, Y.; Miki, D.; Edamoto, M.; Honzumi, M. *J. Micromechanics Microengineering* **2010**, *20*, 104002.
- (17) Mitcheson, P. D.; Miao, P.; Stark, B. H.; Yeatman, E. M.; Holmes, A. S.; Green, T. C. *Sensors Actuators, A Phys.* **2004**, *115*, 523.
- (18) Chiu, Y.; Kuo, C.-T.; Chu, Y.-S. *Symp. Des. Test Integr. Packag. MEMS/MOEMS* **2007**.
- (19) Moretti, G.; Rosset, S.; Vertechy, R.; Anderson, I.; Fontana, M. *Adv. Intell. Syst.* **2020**, *2*, 2000125.
- (20) Opris, D. M. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1.
- (21) Hillenbrand, J.; Sessler, G. M. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2004**, *11*, 72.
- (22) Fan, F.-R.; Tian, Z.-Q.; Lin Wang, Z. *Nano Energy* **2012**, *1*, 328.
- (23) Wang, S.; Lin, L.; Wang, Z. L. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6339.
- (24) Wang, S.; Lin, L.; Xie, Y.; Jing, Q.; Niu, S.; Wang, Z. L. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2226.

- (25) Lin, Z.; Zhang, B.; Zou, H.; Wu, Z.; Guo, H.; Zhang, Y.; Yang, J.; Wang, Z. L. *Nano Energy* **2020**, *68*, 104378.
- (26) Zheng, Q.; Zhang, H.; Shi, B.; Xue, X.; Liu, Z.; Jin, Y.; Ma, Y.; Zou, Y.; Wang, X.; An, Z.; Tang, W.; Zhang, W.; Yang, F.; Liu, Y.; Lang, X.; Xu, Z.; Li, Z.; Wang, Z. L. *ACS Nano* **2016**, *10*, 6510.
- (27) Zheng, Q.; Shi, B.; Fan, F.; Wang, X.; Yan, L.; Yuan, W. **2014**, 5851.
- (28) Ma, Y.; Zheng, Q.; Liu, Y.; Shi, B.; Xue, X.; Ji, W.; Liu, Z.; Jin, Y.; Zou, Y.; An, Z.; Zhang, W.; Wang, X.; Jiang, W.; Xu, Z.; Wang, Z. L.; Li, Z.; Zhang, H. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 6042.
- (29) Zheng, Q.; Zou, Y.; Zhang, Y.; Liu, Z.; Shi, B.; Wang, X.; Jin, Y.; Ouyang, H.; Li, Z.; Wang, Z. L. *Sci. Adv.* **2016**, 1–10.
- (30) Tang, W.; Tian, J.; Zheng, Q.; Yan, L.; Wang, J.; Li, Z.; Wang, Z. L. *ACS Nano* **2015**, *9*, 7867.
- (31) Kim, M.; Park, D.; Alam, M. M.; Lee, S.; Park, P.; Nah, J. *ACS Nano* **2019**, *13*, 4640.
- (32) Fang, C.; Tong, T.; Bu, T.; Cao, Y.; Xu, S.; Qi, Y.; Zhang, C. *Adv. Intell. Syst.* **2020**, *2*, 1900129.
- (33) Pham, R.; Virnelson, R. C.; Sankaran, R. M.; Lacks, D. J. *J. Electrostat.* **2011**, *69*, 456.
- (34) Dzhardimalieva, G. I.; Yadav, B. C.; Lifintseva, T. V.; Uflyand, I. E. *Eur. Polym. J.* **2021**, *142*, 110163.
- (35) Zhang, X.; Han, M.; Wang, R.; Meng, B.; Zhu, F.; Sun, X.; Hu, W.; Wang, W.; Li, Z. *Nano Energy* **2014**, *4*, 123.
- (36) Li, J.; Shepelin, N. A.; Sherrell, P. C.; Ellis, A. V. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 4304.
- (37) Kil, B.; Woong, J.; Soo, H.; Hoon, J. *Nano Energy* **2015**, *15*, 523.
- (38) Song, G.; Kim, Y.; Yu, S.; Kim, M. O.; Park, S. H.; Cho, S. M.; Velusamy, D. B.; Cho, S. H.; Kim, K. L.; Kim, J.; Kim, E.; Park, C. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4749.
- (39) Chu, H.; Jang, H.; Lee, Y.; Chae, Y.; Ahn, J. *Nano Energy* **2016**, *27*, 298.
- (40) Newman, B. A.; Chen, P.; Pae, K. D.; Scheinbeim, J. I. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 5161.
- (41) Haller, C. B.; Knobbe, A. J.; Crum, G. W. Tribo-Electric Powder Spray Gun. EP0592137A1, 1994.
- (42) Williams, M. W. *Am. Scientist* **2012**, *100*, 316.
- (43) Ohsawa, A. *J. Electrostat.* **2017**, *88*, 171.
- (44) Faraday, M. *Mag. J. Sci.* **1845**, *26*, 16.
- (45) Baytekin, H. T.; Baytekin, B.; Hermans, T. M.; Kowalczyk, B.; Grzybowski, B. A. *Science* **2013**, *341*, 1368.
- (46) Tamminen, P.; Ukkonen, L.; Sydänheimo, L. *J. Electrostat.* **2016**, *79*, 38.
- (47) Salama, F.; Sowinski, A.; Atieh, K.; Mehrani, P. *J. Electrostat.* **2013**, *71*, 21.
- (48) Pingali, K. C.; Hammond, S. V.; Muzzio, F. J.; Shinbrot, T. *Int. J. Pharm.* **2009**, *369*, 2.
- (49) Pu, Y.; Mazumder, M.; Cooney, C. *J. Pharm. Sci.* **2009**, *98*, 2412.
- (50) Fotovat, F.; Bi, X. T.; Grace, J. R. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *173*, 303.
- (51) Mehrani, P.; Murtomaa, M.; Lacks, D. J. *J. Electrostat.* **2017**, *87*, 64.
- (52) Burgo, T. A. L.; Silva, C. A.; Balestrin, L. B. S.; Galembeck, F. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1.

- (53) Sayfidinov, K.; Cezan, S. D.; Baytekin, B.; Baytekin, H. T. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, 1. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau3808>.
- (54) Chen, J.; Wang, Z. L. *Joule* **2017**, *1*, 480.
- (55) Sherrell, P. C.; Sutka, A.; Shepelin, N. A.; Lapcinskis, L.; Verners, O.; Germane, L.; Timusk, M.; Fenati, R. A.; Malnieks, K.; Ellis, A. V. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 44935.
- (56) Gooding, D. M.; Kaufman, G. K. *Tribocharging and the Triboelectric Series*. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, Wiley, 2019.
- (57) Diaz, A. F.; Felix-Navarro, R. M. *J. Electrostat.* **2004**, *62*, 277.
- (58) Henniker, J. *Nature* **1962**, *196*, 474.
- (59) Xu, C.; Zhang, B.; Wang, A. C.; Zou, H.; Liu, G.; Ding, W.; Wu, C.; Ma, M.; Feng, P.; Lin, Z.; Wang, Z. L. *ACS Nano* **2019**, *13*, 2034.
- (60) Wen, X.; Su, Y.; Yang, Y.; Zhang, H.; Wang, Z. L. *Nano Energy* **2014**, *4*, 150.
- (61) Lu, C. X.; Han, C. B.; Gu, G. Q.; Chen, J.; Yang, Z. W.; Jiang, T.; He, C.; Wang, Z. L. *Adv. Eng. Mater.* **2017**, *19*, 1700275.
- (62) Wang, J.; Wu, C.; Dai, Y.; Zhao, Z.; Wang, A.; Zhang, T.; Wang, Z. L. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1.
- (63) Vasandani, P.; Mao, Z. H.; Jia, W.; Sun, M. *J. Electrostat.* **2017**, *90*, 147.
- (64) Pandey, R. K.; Kakehashi, H.; Nakanishi, H.; Soh, S. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 16154.
- (65) Hamdi, M.; Saleh, M. N.; Poulis, J. A. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2020**, *34*, 1853.
- (66) Harper, W. R. *Contact and Frictional Electrification*, Oxford, Clarendon Press, 1967.
- (67) McCarty, L. S.; Whitesides, G. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2188.
- (68) Lowell, J.; Rose-Innes, A. C. *Adv. Phys.* **1980**, *29*, 947.
- (69) Waitukaitis, S. R.; Lee, V.; Pierson, J. M.; Forman, S. L.; Jaeger, H. M. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 1.
- (70) Lin, S.; Shao, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 29418.
- (71) Shen, X.; Wang, A. E.; Sankaran, R. M.; Lacks, D. J. *J. Electrostat.* **2016**, *82*, 11.
- (72) Zhang, Y.; Shao, T. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, *46*, 235304.
- (73) Xu, C.; Zi, Y.; Wang, A. C.; Zou, H.; Dai, Y.; He, X.; Wang, P.; Wang, Y. C.; Feng, P.; Li, D.; Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1.
- (74) Burgo, T. A. L.; Ducati, T. R. D.; Francisco, K. R.; Clinckspoor, K. J.; Galembeck, F.; Galembeck, S. E. *Langmuir* **2012**, *28*, 7407.
- (75) Baytekin, H. T.; Baytekin, B.; Incorvati, J. T.; Grzybowski, B. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4843.
- (76) Baytekin, H. T.; Patashinski, A. Z.; Branicki, M.; Baytekin, B.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. *Science* **2011**, *333*, 308.
- (77) Diaz, A. F. *J. Adhes.* **1998**, *67*, 111.
- (78) Diaz, A. F.; Wollmann, D.; Dreblow, D. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 997.
- (79) Medley, J. A. *Nature* **1953**, *171*, 1077.
- (80) Sumner, A. L.; Menke, E. J.; Dubowski, Y.; Newberg, J. T.; Penner, R. M.; Hemminger, J. C.; Wingen, L. M.; Finlayson-pitts, B. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 604.
- (81) Kuehn, N.; Jacobasch, H.-J.; Lunkenheimer, K. *Acta Polym.* **1986**, *37*, 394.

- (82) Kirby, B. J.; Hasselbrink Jr., E. F. *Electrophoresis* **2004**, *25*, 203.
- (83) Baytekin, H. T.; Baytekin, B.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6766.
- (84) Fabish, T. J.; Saltsburg, H. M.; Hair, M. L. *J. Appl. Phys.* **1976**, *47*, 940.
- (85) Lowell, J. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1984**, *17*, 1859.
- (86) Sow, M.; Widenor, R.; Kumar, A.; Lee, S. W.; Lacks, D. J.; Sankaran, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2695.
- (87) Li, J.; Nagamani, C.; Moore, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2181.
- (88) Beyer, M. K.; Clausen-Schaumann, H. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2921.
- (89) Giannetti, E. *J. Fluor. Chem.* **2005**, *126*, 623.
- (90) Kalniņš, M. Physical Chemistry of Polymers [in Latvian]; Zvaigzne: Riga, 1988.
- (91) Maeda, N.; Chen, N.; Tirrell, M.; Israelachvili, J. N. *Science* **2002**, *297*, 379.
- (92) Beraldo da Silveira Balestrin, L.; Del Duque, D.; Soares da Silva, D.; Galembeck, F. **2014**, *170*, 369.
- (93) Mazur, T.; Grzybowski, B. A. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2025.
- (94) Šutka, A.; Malnieks, K.; Lapčinskis, L.; Kaufelde, P.; Linarts, A.; Berziņa, A.; Zabels, R.; Jurķans, V.; Gorņevs, I.; Blums, J.; Knite, M. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2417.
- (95) Lee, C. J. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 1015.
- (96) Lamberti, A.; Di Donato, M.; Chiappone, A.; Giorgis, F.; Canavese, G. *Smart Mater. Struct.* **2014**, *23*, 105001.
- (97) Yang, J.; Webb, A. R.; Ameer, G. A. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 511.
- (98) Lapčinskis, L.; Mālnieks, K.; Blūms, J.; Knite, M.; Oras, S.; Käämbre, T.; Vlassov, S.; Antsov, M.; Timusk, M.; Šutka, A. *Macromol. Mater. Eng.* **2020**, *305*, 1.
- (99) Mathúna, C. Ó.; O'Donnell, T.; Martinez-Catala, R. V.; Rohan, J.; O'Flynn, B. *Talanta* **2008**, *75*, 613.
- (100) Chun, J.; Ye, B. U.; Lee, J. W.; Choi, D.; Kang, C. Y.; Kim, S. W.; Wang, Z. L.; Baik, J. M. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1.
- (101) He, S.; Yu, Z.; Zhou, H.; Huang, Z.; Zhang, Y.; Li, Y.; Li, J.; Wang, Y.; Li, D. *Nano Energy* **2018**, *52*, 134.
- (102) Qiao, H.; Zhang, Y.; Huang, Z.; Wang, Y.; Li, D.; Zhou, H. *Nano Energy* **2018**, *50*, 126.
- (103) Xu, G.; Li, X.; Xia, X.; Fu, J.; Ding, W.; Zi, Y. *Nano Energy* **2019**, *59*, 154.
- (104) Yang, U. J.; Lee, J. W.; Lee, J. P.; Baik, J. M. *Nano Energy* **2019**, *57*, 293.
- (105) Xie, Y.; Wang, S.; Niu, S.; Lin, L.; Jing, Q.; Yang, J.; Wu, Z.; Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6599.
- (106) Šutka, A.; Linarts, A.; Malnieks, K.; Stiprais, K.; Lapčinskis, L. *Mater. Horizons* **2020**, *7*, 520.
- (107) Šutka, A.; Mālnieks, K.; Lapčinskis, L.; Timusk, M.; Kalniņš, K.; Kovaļovs, A.; Bitenieks, J.; Knite, M.; Stevens, D.; Grunlan, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 13299.
- (108) Yi, F.; Lin, L.; Niu, S.; Yang, P. K.; Wang, Z.; Chen, J.; Zhou, Y.; Zi, Y.; Wang, J.; Liao, Q.; Zhang, Y.; Wang, Z. L. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3688.

- (109) Lapčinskis, L.; Linarts, A.; Mālnieks, K.; Kim, H.; Rubenis, K.; Pudzs, K.; Smits, K.; Kovaļovs, A.; Kalniņš, K.; Tamm, A.; Jeong, C. K.; Šutka, A. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 8984.
- (110) Lapčinskis, L.; Mālnieks, K.; Linarts, A.; Blūms, J.; Šmits, K.; Järvekūlg, M.; Knite, M.; Šutka, A. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 4027.
- (111) Li, R.; Zhao, Z.; Chen, Z.; Pei, J. *Mater. Express* **2017**, *7*, 536.
- (112) Olszowy, M. *Proc. SPIE* **1997**, 3181.
- (113) Chang, C.; Tran, V. H.; Wang, J.; Fuh, Y.-K.; Lin, L. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 726.
- (114) Šutka, A.; Mālnieks, K.; Lapčinskis, L.; Timusk, M.; Pudzs, K.; Rutkis, M. *iScience* **2020**, *23*, 101011.
- (115) Zhang, Y.; Sun, H.; Jeong, C. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 35539.
- (116) Han, J. H.; Park, K.-I.; Jeong, C. K. *Sensors* **2019**, *19*, 1444.



Linards Lapčinskis dzimis 1992. gadā Saldū. Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) ieguvis dabaszinātņu bakalaura grādu ķīmijā (2015) un inženierzinātņu maģistra grādu materiālzinātnē (2017). Kopš 2016. gada strādā RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes (MLĶF) Tehniskās fizikas institūtā. Patlaban ir MLĶF Materiālu un virsmas tehnoloģiju institūta pētnieks un Tehniskās fizikas institūta asistents mācību darbā. Zinātniskās intereses saistītas ar triboelektrisko efektu, enerģijas savākšanas paņēmieniem un superkondensatoriem.

Linards Lapčinskis was born in 1992 in Saldus. He received his BSc in Chemistry and MSc in Materials Science from Riga Technical University in 2015 and 2017, respectively. L. Lapčinskis has been working in RTU Institute of Technical Physics since 2016. He is currently a researcher with RTU Institute of Materials and Surface Engineering and an assistant (study) with the Institute of Technical Physics. His main research interests include triboelectric effect, energy harvesting approaches and supercapacitors.