

# CNT/PEI 改性织物基摩擦纳米发电机的制备与性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.04.009

王盛冀 经鑫  
张靖 冯培勇

湖南工业大学  
包装与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘要:** 为提高摩擦纳米发电机 (TENGs) 的输出效率与稳定性, 利用酰氯化多壁碳纳米管 (CNT) 与聚乙烯亚胺 (PEI) 改性以聚酯纤维为主要成分的冰雪绒织物, 使 CNT 与 PEI 在织物表面进行接枝。实验结果表明: CNT/PEI 改性织物表面成功生成了酰胺键, 且表面粗糙度显著增加; 当 CNT 质量浓度为 0.4 mg/mL 时, TENGs 表现出了 118 V 的输出电压以及 12.5  $\mu$ A 的输出电流, 且输出性能稳定。

**关键词:** 摩擦纳米发电机; 织物; 碳纳米管酰氯化; 表面改性

**中图分类号:** TQ152 **文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2021)04-0056-06

**引文格式:** 王盛冀, 经鑫, 张靖, 等. CNT/PEI 改性织物基摩擦纳米发电机的制备与性能 [J]. 包装学报, 2021, 13(4): 56-61.

## 1 研究背景

摩擦纳米发电机 (triboelectric nanogenerator, TENGs) 的概念是在 2012 年由佐治亚理工大学王忠林教授首次提出的<sup>[1]</sup>。TENGs 基于摩擦电效应和静电感应原理, 将机械能转化为电能, 具有高功率密度、高效率、轻质量和低制造成本的明显优势<sup>[2]</sup>。近年来, 学者对 TENGs 研究不断深入, 已经实现将环境中的部分能量转化为电能, 如人类运动能<sup>[3]</sup>、机械振动能<sup>[4]</sup>、风能<sup>[5]</sup>等。随着可穿戴产品的普及, 人们对其提出更高的要求, 以纺织品为基础的电子设备引起了广泛关注<sup>[6-7]</sup>。特别是, TENGs 结合传统纺织技术, 为未来可穿戴系统的轻量化、便携化、柔性化和绿色能源供应化提供了一种可行的解决方案。纺织技术的不断

成熟, 使以纺织为基础的 TENGs 成为可能<sup>[8]</sup>, 促进了织物基 TENGs 的开发<sup>[9]</sup>。Chen C. Y. 等<sup>[10]</sup>利用导电及不导电的尼龙纱线制备了织物基 TENGs, 一块大小约为 1.5 cm  $\times$  2.5 cm 的织物基 TENGs 能够点亮 416 个串联 LED 灯, 实现 TENGs 的高能量输出。Zhu M. S. 等<sup>[11]</sup>以尼龙纤维三维织物为 TENGs 的正极、聚四氟乙烯 (poly tetra fluoroethylene, PTFE) 涂层织物为负极, 制备了一种新颖的 TENGs, 并提出了一种能够机械化生产 TENGs 的方法。

对 TENGs 进行化学改性, 提高其电势差及电荷转移能力, 以提高输出效率<sup>[12]</sup>。Bai Z. Q. 等<sup>[13]</sup>用低温硫化有机硅、碳纳米管 (carbon nanotubes, CNT) / 硅胶 (ecoflex, 0020 型) 纳米复合材料、柔软的 Ecoflex 层和导电织物制备成摩擦负极, 成功提高了电荷转

收稿日期: 2021-03-03

基金项目: 湖南省自然科学基金资助面上项目 (2020JJ4266); 湖南省教育厅科学研究优秀青年基金资助项目 (18B297)

作者简介: 王盛冀 (1996-), 男, 湖南永州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为柔性传感器的制备及应用,

E-mail: 2681660704@qq.com

通信作者: 冯培勇 (1978-), 男, 山东潍坊人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事摩擦纳米发电器件研究,

E-mail: fpyedu@163.com

移能力, 并制备了输出性能更好的摩擦纳米发电机。同样的, Xiong J. Q. 等<sup>[14]</sup>用黑磷封装疏水性纤维素油酯纳米粒子充当协同电子捕获涂层, 显著提升了电荷转移能力, 成功制备了具有高输出性能的摩擦纳米发电机。

近年来, 基于织物的摩擦纳米发电机<sup>[15-18]</sup>不断被报道, 并展现出广阔的潜在应用前景, 但是提高其输出能力和输出效率, 保持长期的输出稳定性仍然是其实际应用中需要解决的关键问题。本研究基于酰胺基团能够增强摩擦正极性的机理<sup>[19]</sup>, 在织物表面引入碳纳米管和酰胺键, 一方面构筑了微纳米层级结构, 另一方面提升了织物的正电性, 使织物具备更高的电荷密度和摩擦纳米发电性能。首先, 通过酰氯化碳纳米管和聚乙烯亚胺 (polyethyleneimine, PEI) 对冰雪绒织物进行改性, 显著提升了商用冰雪绒织物的摩擦电性能; 然后, 将改性后的冰雪绒织物与 PTFE 膜组装制备了新型 TENGs。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料与设备仪器

#### 1) 实验原料

冰雪绒织物 (JJ12), 江苏嘉家纺织科技有限公司; 羧基化碳纳米管 (C139847)、氯化亚砷 (分析纯)、N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF, 分析纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚乙烯亚胺 ( $M_w = 800$ ), 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; 氯仿 (分析纯), 湖南汇虹试剂有限公司; 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 薄膜 (0.2 mm × 1 m)、聚四氟乙烯膜 (0.1 mm × 100 mm), 上海华东复合绝缘滤布筛网厂; 乙烯-乙酸乙酯 (ethylene vinyl acetate, EVA) 胶带 (1 cm × 2 m), 3M 中国有限公司; 无水乙醇 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 导电铜丝 (0.2 mm × 10 m), 湖南瑞途钢铁贸易有限公司; 双面导电布 (50 mm × 50 m), 优胜胜胶带 (杭州) 有限公司。

#### 2) 实验设备与仪器

扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM), Mira3 Tescan 型, 瑞士泰斯克公司; 傅里叶红外光谱仪 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), Bruker TensorII 型, 德国布鲁克公司; 超声波细胞破碎仪, JY92-IIIDN 型, 联鲸电子科技有限

公司; 超声波清洗机, JP100S 型, 深圳市洁盟清洗设备有限公司; 等离子清洗机, PT-05-LF 型, 北京天科创达科技有限公司; 激振器, SA-JZ005 型, 无锡世敖科技有限公司; 数字示波器, ZDS3034 Plus 型, 广州致远电子有限公司; 函数信号发生器, 4003A 型, 美国 BK PRECISION 公司; 功率放大器, SA-PA010 型, 无锡世敖科技有限公司; 电化学分析仪, CHI760E 型, 上海辰华仪器有限公司。

### 2.2 摩擦正极材料的制备

#### 2.2.1 碳纳米管的酰氯化

1) 将质量浓度分别为 0.1, 0.2, 0.4 mg/mL 的多壁 CNT 加入适量的氯仿中, 并利用细胞破碎仪超声处理 20 min, 使其分散均匀。

2) 将制得的 CNT 溶液转移至圆底烧瓶中, 并分别向其中缓慢加入 0.2, 0.4, 0.8 mL 的氯化亚砷, 随后加入 30  $\mu$ L 的 N, N-二甲基甲酰胺作为催化剂, 50  $^{\circ}$ C 下反应 30 min。

#### 2.2.2 酰氯化 CNT 及 PEI 对织物的改性

1) 将冰雪绒织物浸入适量乙醇中, 使用超声波清洗机洗涤 20 min, 然后在 60  $^{\circ}$ C 真空干燥箱中干燥 1 h。

2) 将上述处理后的冰雪绒织物用氧等离子体处理 2 min, 并浸入经过酰氯化的 CNT 溶液中, 然后在 50  $^{\circ}$ C 下超声处理 20 min。随后, 将处理过的织物转移到真空干燥箱, 在 60  $^{\circ}$ C 干燥 10 min, 以除去多余的溶剂, 使 CNT 与冰雪绒织物结合得更加紧密。

3) 将经过 CNT 改性的织物浸入 PEI 质量分数为 0.2% 的去离子水溶液中, 在 40  $^{\circ}$ C 下反应 20 min; 然后用去离子水漂洗织物, 以除去多余的溶剂, 随后将其置于真空干燥箱中干燥。

### 2.3 摩擦纳米发电机的工作原理及制备

#### 2.3.1 摩擦纳米发电机的工作原理

接触-分离式摩擦纳米发电机的工作原理如图 1 所示。TENGs 的负极往往选用亲电子能力强的材料 (如 PTFE 等), 当其与亲电子能力弱的正极材料接触时, 会使正极材料中的电子通过导电通路流向负极材料; 而当负极与正极分离时, 负极材料中的电子则会流向正极。如此反复即可形成输出电压信号或电流信号。原始的冰雪绒织物与 PTFE 的摩擦极性相差较小, 无法得到高输出效率的 TENGs。在原始织物上引入易产生正电荷的酰胺键, 无疑是增大正负材料极之间摩擦极性并提高输出效率的有效手段。

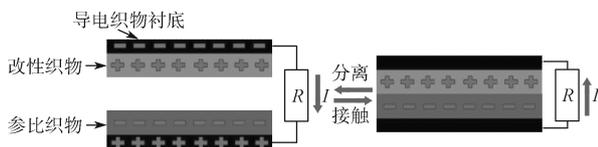


图 1 接触-分离式 TENGs 工作原理  
Fig. 1 Working principle of the TENGs in contact-separation model

### 2.3.2 柔性摩擦纳米发电机的制备

本研究中摩擦纳米发电器件以经典垂直接触-分离工作模式进行组装。具体操作如下：1) 将原始织物和改性织物修剪成  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  的固定尺寸，用作正极层；PTFE 薄膜用作负极层；2) 正负极层分别粘附在作为集电器的导电织布上，再将细铜线固定在导电布上，从而将电流引向外部电路；3) 将粘附有冰雪绒织物、PTFE 织物的导电布面对面分别粘到 PET 衬底内侧 ( $3\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ )，并用 2 个厚度为  $3\text{ mm}$  的 EVA 垫片 ( $0.5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ ) 将 PET 膜隔开，以便在它们之间形成空气间隔；4) 制作完成后，得到原始织物或改性织物作为正极摩擦材料、PTFE 膜作为负极摩擦材料的摩擦纳米发电机。

### 2.4 改性织物的表征

测试前将所有待测样品在真空干燥箱中于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  干燥  $5\text{ h}$ ，以除去水。对样品进行喷金处理后，用扫描电子显微镜对冰雪绒织物的表面形貌进行表征，分析织物表面形貌。采用溴化钾压片法，对样品进行傅里叶红外光谱的表征，分析改性织物的化学成分。

### 2.5 摩擦纳米发电机的性能测定

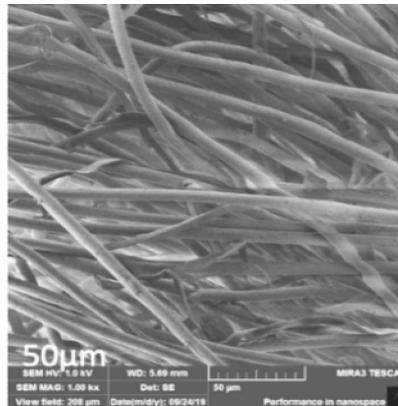
为了评估所制备的摩擦纳米发电机的摩擦电输出性能，使用 SA-JZ005 型激振器对摩擦纳米发电机进行敲击，敲击力和频率通过 4003A 型函数信号发生器和 SA-PA010 型功率放大器产生并输出。ZDS3034 Plus 型数字示波器用来测量开路电压信号，CHI760E 型电化学分析仪用来测量短路电流信号。

## 3 结果与讨论

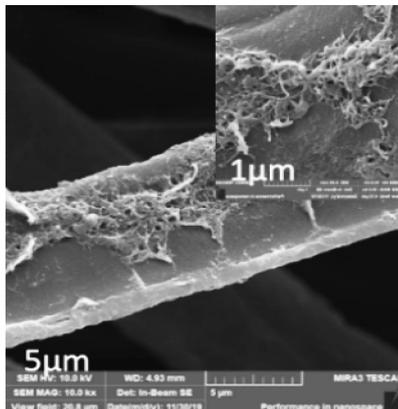
### 3.1 SEM 分析

通过 SEM 对原始织物以及不同浓度 CNT 改性后织物表面形貌进行观察，结果如图 2 所示。由图 2 可以看出，原始织物具有光滑的表面；在改性后的织物表面，可以清楚看到 CNT 紧密附着于织物纤维表面，随着 CNT 浓度的提高，织物表面粗糙程度也逐步升高。如图 2b~c 所示，在低质量浓度的 CNT (即

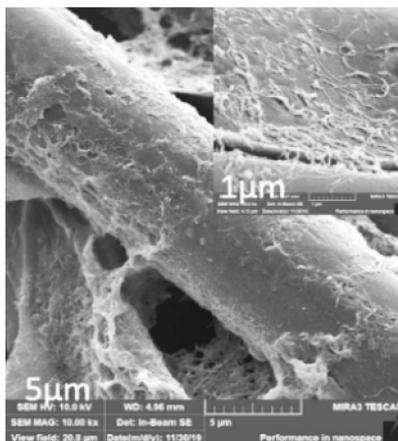
$0.1, 0.2\text{ mg/mL}$ ) 中，部分纤维表面被覆盖，纤维表面的粗糙度也得到提升。由图 2d 可以明显看到，经过  $0.4\text{ mg/mL}$  CNT 改性的冰雪绒织物，其纤维表面基本被 CNT 覆盖，其粗糙程度也明显高于低浓度 CNT 改性织物的。增加织物表面粗糙度可以提升摩擦纳米发电机的输出效率<sup>[20]</sup>。基于此原理及改性织物的 SEM 图可知，改性织物具有制备高输出效率摩擦纳米发电机的可能。



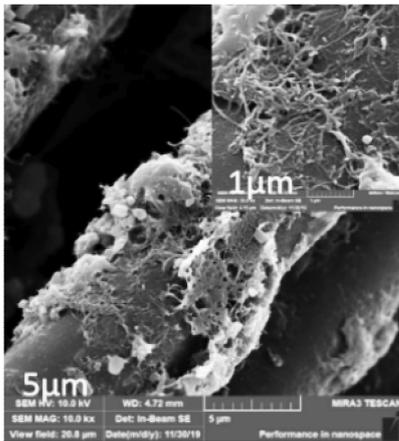
a) 原始织物



b) 0.1 mg/mL



c) 0.2 mg/mL



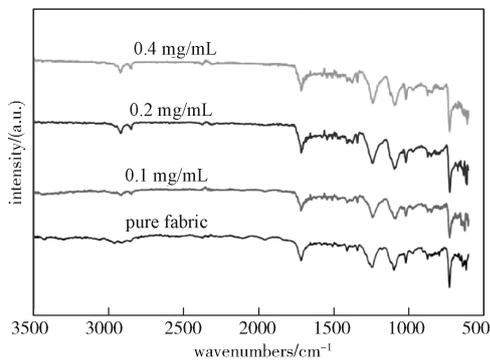
d) 0.4 mg/mL

图2 原始织物及不同质量浓度 CNT 改性织物的 SEM 图

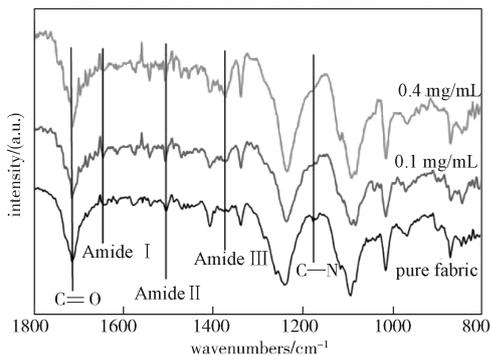
Fig. 2 SEM of original fabric and modified by CNT at different mass concentrations

### 3.2 FTIR 分析

通过傅里叶红外光谱仪对原始织物及改性织物进行化学成分分析, 以此确定改性是否有效。图3为原始织物及改性织物的傅里叶红外光谱图及部分波段(800~1800 cm<sup>-1</sup>)的放大图。



a) 整体 FTIR 图



b) 部分区域放大 FTIR 图

图3 原始织物及改性织物的傅里叶红外光谱图

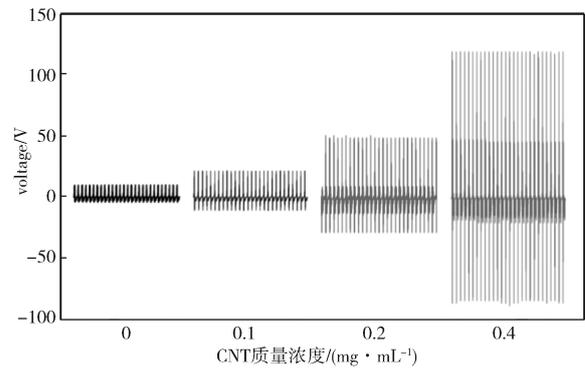
Fig. 3 FTIR spectra of original and modified fabrics

图3a为不同浓度CNT改性冰雪绒样品的红外光谱图。由图可以看出, 4条曲线均在1715 cm<sup>-1</sup>处显示了明显的酯键(-COO-)红外特征吸收峰, 这归因于原始的冰雪绒织物具有典型的聚酯结构。随着CNT浓度增加, 在2850, 2921 cm<sup>-1</sup>处的亚甲基(-CH<sub>2</sub>-)伸缩振动峰变得更加明显, 这归因于CNT中的C-H键及PEI中含有大量的-CH<sub>2</sub>-。

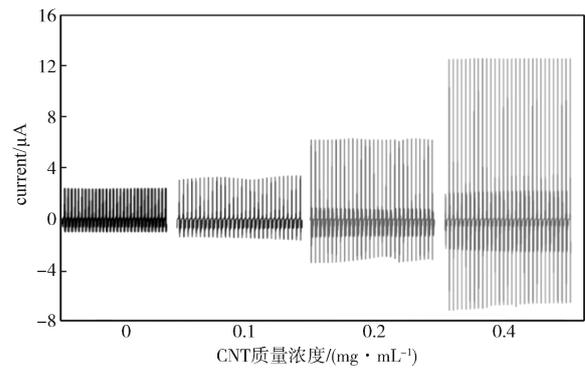
图3b为不同浓度CNT改性冰雪绒样品在波数800~1800 cm<sup>-1</sup>段的FTIR放大图。由图3b可以看出, 随着CNT浓度的增加, 酰胺I、II和III的峰值呈现逐步增大的趋势。当CNT质量浓度为0.4 mg/mL时, 改性织物上的酰胺I、II、III的峰值相对于原始织物的明显增大。上述结果表明, 酰胺键被成功引入到冰雪绒织物上。

### 3.3 TENGs 输出性能分析

材料改性是提高TENGs输出效率的有效途径。对不同浓度CNT改性后的冰雪绒织物进行输出电压及输出电流对比, 其输出情况如图4所示。



a) 输出电压



b) 输出电流

图4 不同CNT改性后的摩擦纳米发电机的输出电流与电压

Fig. 4 Output voltage and current of TENGs modified by CNT

图 4a 为不同浓度 CNT 改性后的冰雪绒织物输出电压情况, 可以明显看出, 随着 CNT 浓度的增大, 改性后冰雪绒织物的输出电压明显增大, 由原始织物的 10 V 左右提升至 CNT 质量浓度为 0.4 mg/mL 时改性织物的 118 V 左右, 增幅超过了 10 倍。由图 4b 中改性前后冰雪绒织物的输出电流可以看出, TENGs 的输出电流也随着 CNT 浓度的提高而增大。原始织物的输出电流约为 2.5  $\mu\text{A}$ ; 当 CNT 质量浓度为 0.4 mg/mL 时, 改性织物的输出电流可以达到 12.5  $\mu\text{A}$ , 增幅将近 4 倍。由此可以看出, 采用 CNT 及 PEI 改性后的冰雪绒织物, 其输出电压及电流得到了显著提升。这也表明引入的酰胺基团提升了正负极之间的电势差, 结合 SEM 图中所看到粗糙织物表面, 成功提升了摩擦纳米发电机的输出效率。

### 3.4 TENGs 输出稳定性分析

在实际应用过程中, 织物的使用时间较长, 因此织物具有长期稳定的输出性能对 TENGs 是极其重要的。本研究对比了当 CNT 质量浓度为 0.4 mg/mL 时, TENGs 在初始状态下及存放 30 d 后的输出电压, 结果如图 5 所示。

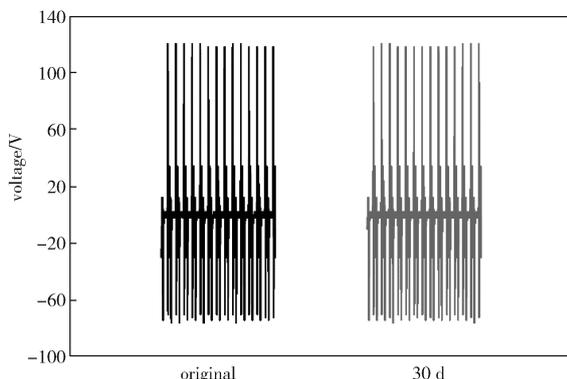


图 5 摩擦纳米发电机存放 30 d 前后输出电压对比

Fig. 5 Comparison of the output voltage of the TENGs before and after 30 days storage

从图 5 可以看出, 相对于初始状态下的输出电压, 改性织物在存放 30 d 后重新测试 TENGs 的输出电压, 其输出电压信号没有明显下降。结合 SEM 图可以证明, 织物经改性后, CNT 与 PEI 紧密附着在冰雪绒织物上, 能够实现摩擦纳米发电机输出性能的长期稳定性。

## 4 结论

为了制备具有高输出效率及长期稳定性的 TENGs, 本研究提出了用酰氯化 CNT 及 PEI 对冰雪

绒织物进行改性的方法, 显著提升了冰雪绒织物的摩擦电性能, 利用 SEM 及 FTIR 对改性前后的冰雪绒织物进行表征, 并对新型 TENGs 进行输出性能及稳定性测试, 得到以下结论。

1) SEM 和 FTIR 结果表明, CNT 与 PEI 成功接枝在了织物表面。

2) 从输出性能中可以看出, 当 CNT 质量浓度为 0.4 mg/mL 时, 改性织物的输出电压达到了 118 V, 输出电流达到了 12.5  $\mu\text{A}$ 。由此可见, CNT 与 PEI 的引入成功提升了 TENGs 的输出性能及输出效率。

3) TENGs 输出稳定性的测试结果表明, CNT 及 PEI 能够紧密附着在织物表面, TENGs 表现出了输出性能的长期稳定性。

### 参考文献:

- [1] FAN F R, TIAN Z Q, WANG Z L. Flexible Triboelectric Generator[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(2): 328-334.
- [2] SHAO J J, JIANG T, WANG Z L. Theoretical Foundations of Triboelectric Nanogenerators (TENGs)[J]. *Science China Technological Sciences*, 2020, 63(7): 1087-1109.
- [3] WANG S H, XIE Y N, NIU S M, et al. Freestanding Triboelectric-Layer-Based Nanogenerators for Harvesting Energy from a Moving Object or Human Motion in Contact and Non-Contact Modes[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2818-2824.
- [4] WANG S H, NIU S M, YANG J, et al. Quantitative Measurements of Vibration Amplitude Using a Contact-Mode Freestanding Triboelectric Nanogenerator[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 12004-12013.
- [5] QUAN Z C, HAN C B, JIANG T, et al. Wind Energy: Robust Thin Films-Based Triboelectric Nanogenerator Arrays for Harvesting Bidirectional Wind Energy[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(5). DOI: 10.1002/aenm.201670031.
- [6] WENG W, CHEN P N, HE S S, et al. Smart Electronic Textiles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(21): 6140-6169.
- [7] ZENG W, SHU L, LI Q, et al. Fiber-Based Wearable Electronics: A Review of Materials, Fabrication, Devices, and Applications[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(31): 5310-5336.
- [8] HU Y F, ZHENG Z J. Progress in Textile-Based Triboelectric Nanogenerators for Smart Fabrics[J]. *Nano Energy*, 2019, 56: 16-24.

- [9] MAITRA A, PARIA S, KARAN S K, et al. Triboelectric Nanogenerator Driven Self-Charging and Self-Healing Flexible Asymmetric Supercapacitor Power Cell for Direct Power Generation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(5): 5022–5036.
- [10] CHEN C Y, GUO H Y, CHEN L J, et al. Direct Current Fabric Triboelectric Nanogenerator for Biomotion Energy Harvesting[J]. ACS Nano, 2020, 14(4): 4585–4594.
- [11] ZHU M S, HUANG Y, NG W S, et al. 3D Spacer Fabric Based Multifunctional Triboelectric Nanogenerator with Great Feasibility for Mechanized Large-Scale Production[J]. Nano Energy, 2016, 27: 439–446.
- [12] WU J, WANG X L, LI H Q, et al. First-Principles Investigations on the Contact Electrification Mechanism Between Metal and Amorphous Polymers for Triboelectric Nanogenerators[J]. Nano Energy, 2019, 63: 103864.
- [13] BAI Z Q, ZHANG Z, LI J Y, et al. Textile-Based Triboelectric Nanogenerators with High-Performance via Optimized Functional Elastomer Compositated Tribomaterials as Wearable Power Source[J]. Nano Energy, 2019, 65: 104012.
- [14] XIONG J Q, CUI P, CHEN X L, et al. Skin-Touch-Actuated Textile-Based Triboelectric Nanogenerator with Black Phosphorus for Durable Biomechanical Energy Harvesting[J]. Nature Communications, 2018, 9. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06759-0>.
- [15] GOGURLA N, ROY B, PARK J Y, et al. Skin-Contact Actuated Single-Electrode Protein Triboelectric Nanogenerator and Strain Sensor for Biomechanical Energy Harvesting and Motion Sensing[J]. Nano Energy, 2019, 62: 674–681.
- [16] CHEN X Y, WU Y L, SHAO J J, et al. On-Skin Triboelectric Nanogenerator and Self-Powered Sensor with Ultrathin Thickness and High Stretchability[J]. Small, 2017, 13(47): 1702929.
- [17] SHU F L, TSAI C Y, XU M H, et al. Hybrid Nano-Textured Nanogenerator and Self-Powered Sensor for On-Skin Triggered Biomechanical Motions[J]. Nanotechnology, 2020, 31(15): 155502.
- [18] WANG S T, HE M H, WENG B J, et al. Stretchable and Wearable Triboelectric Nanogenerator Based on Kinesio Tape for Self-Powered Human Motion Sensing[J]. Nanomaterials, 2018, 8(9): 657.
- [19] MI H Y, JING X, ZHENG Q F, et al. High-Performance Flexible Triboelectric Nanogenerator Based on Porous Aerogels and Electrospun Nanofibers for Energy Harvesting and Sensitive Self-Powered Sensing[J]. Nano Energy, 2018, 48: 327–336.
- [20] ZHANG X S, HAN M D, MENG B, et al. High Performance Triboelectric Nanogenerators Based on Large-Scale Mass-Fabrication Technologies[J]. Nano Energy, 2015, 11: 304–322.

(责任编辑: 李玉华)

## Fabrication and Properties of Triboelectric Nanogenerators Modified Fabric via CNT/PEI

WANG Shengji, JING Xin, ZHANG Jing, FENG Peiyong

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** In order to improve the output efficiency and stability of friction nanogenerator (TENGs), acyl chloride-based multi-walled carbon nanotubes (CNT) and polyethyleneimine (PEI) were used to modify the fabric, which was mainly composed of polyester fiber. CNT and PEI were grafted onto the fabric surface. The experimental results showed that the amide bond was successfully formed on the surface of CNT/PEI modified fabric, and the surface roughness was significantly increased. When the concentration of CNT was 0.4 mg/mL, the prepared TENGs demonstrated the output voltage of 118 V and the output current of 12.5  $\mu$ A, which also showed long-term stability.

**Keywords:** triboelectric nanogenerator; fabric; acyl chloride-based CNT; surface modification