包装学报 PACKAGING JOURNAL 2021 年第13卷第5期Vol.13 No.5 Sep. 2021

# 织物基自驱动传感器制备及其在运输包装中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.05.001

经 鑫 冯培勇 刘跃军

湖南工业大学 包装与材料工程学院 湖南 株洲 412007 摘 要: 针对织物基摩擦纳米发电机 (F-TENG),提出了一种普适简易的 改性方法,通过碳纳米管和聚乙烯亚胺的接枝,提升织物基摩擦纳米发电机 的传感性能,并以此 F-TENG 为原型器件搭建振动监测平台,系统研究了其 在不同应用场景的即时信号采集和响应能力,探究了织物基摩擦纳米发电机 在自驱动传感及运输包装监测方面的应用。研究结果表明,F-TENG 在运输 包装监测方面具有巨大的应用潜力。 关键词:摩擦纳米发电机;自驱动传感器;振动监测 中图分类号:TQ31 文献标志码:A 文章编号: 1674-7100(2021)05-0001-07 引文格式: 经 鑫,冯培勇,刘跃军.织物基自驱动传感器制备及其在运输 包装中的应用 [J]. 包装学报,2021,13(5): 1-7.

## 0 引言

摩擦纳米发电机(triboelectric nanogenerator, TENG)具有设计简单、输出性能优异、集成度高 等独特的优势<sup>[1-2]</sup>,自2012年被首次报道以来,得 到了迅速发展<sup>[3]</sup>。由于TENG能够从人类日常生活 和自然界中收集混沌机械能,在构建自供能装置方 面有巨大应用潜力<sup>[4-6]</sup>。在众多类型的TENG中, 织物基摩擦纳米发电机(fabric-based triboelectric nanogenerator, F-TENG)因具有高稳定性、舒适性 和便于集成的优点,受到了人们的广泛关注<sup>[7]</sup>。此外, 由于织物基摩擦纳米发电机不需要额外的封装,不需 要电源,外部激励产生的电信号可作为即时传感信 号。因此,F-TENG 作为自驱动传感器,可被广泛应 用于压力传感、振动传感、运动传感等领域<sup>[8-10]</sup>。

摩擦纳米发电机源于接触带电和静电感应的耦

合效应<sup>[11]</sup>,因此提升不同材料在摩擦起电过程中摩 擦电荷的产生能力,是提高其传感性能最直接有效 的方法。为了提高织物摩擦层的摩擦极性,常用的方 法有表面涂层和表面改性<sup>[12-13]</sup>。Bai Z. Q. 等<sup>[14]</sup>通过 使用低温硫化硅树脂和碳纳米管(carbon nanotube, CNT)/Ecoflex 纳米复合材料,对导电织物进行功能 化修饰,以提高其摩擦极性,成功地提高了摩擦纳米 发电机的性能。Xiong J. 等<sup>[15]</sup> 通过在聚对苯二甲酸 乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 织物上 引入黑磷层和疏水纤维素油酰酯纳米颗粒 (cellulosederived hydrophobic nanoparticles, HCOENPs)涂层, 开发了一种输出性能提升的摩擦纳米发电机。然而, 所有上述的制造方法和技术制备过程繁琐,并且成 本昂贵,只能用于制造小尺寸的样品。如何在低制 造成本前提下,进一步提高 F-TENG 传感器件性能, 是 F-TENG 实用化的重大挑战。

收稿日期: 2021-08-07

通信作者:刘跃军(1970-),男,湖南攸县人,湖南工业大学教授,博士,主要研究方向为高分子先进包装材料与技术, E-mail: yjliu\_2005@126.com

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

**作者简介**: 经 鑫(1987-), 女, 河南商丘人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事生物可降解材料及柔性纳米器件研究, E-mail: jingxin@hut.edu.cn

● 装学报 PACKAGING JOURNAL 2021 年第13 巻第4期 Vol. 13 No. 4 Sep. 2021

本研究选用价格低廉的商用天鹅绒织物作为正极材料,利用 CNT 和聚乙烯亚胺(polyethylenimine, PEI)对商用天鹅绒织物的表面形貌和化学成分进行 操控。通过 CNT 和 PEI 的接枝在织物表面引入碳纳 米管和酰胺键,在构筑微纳层级结构的同时,实现商 用天鹅绒织物摩擦电性能的显著提升,使成本低廉的 F-TENG 具备更高的传感性能。并基于 F-TENG 设计 和搭建了测试平台,系统研究了平台对不同激振波 形、运输包装中货物跌落及淋水监测的传感响应性和 性能稳定性。

## 1 实验

#### 1.1 主要原材料与仪器

1) 原材料

天鹅绒织物(fabric),嘉家纺织有限公司。碳纳米管(carbon nanotube, CNT)、N, N-二甲基甲酰胺(N, N-dimethylformamide, DMF; 纯度为

98%)、亚硫酰氯(thionyl chloride, SOCl<sub>2</sub>, 纯度为 99%)均购自阿拉丁公司。三氯甲烷(纯度为 99%) 购于湖南汇虹试剂有限公司。聚乙烯亚胺(PEI,  $M_w$ =800)购于 Sigma-Aldrich 公司。所有试剂均按收 到的试剂使用,未进一步纯化。

## 2) 仪器

超声波细胞破碎仪,JY92-IIDN,联鲸电子科技 公司。等离子清洗机,PT-05-LF,北京天科创达公司。 超声波清洗机,JP100S,深圳市洁盟清洗设备有限 公司。激振器,SA-JZ005,无锡世敖科技有限公司。 数字示波器,ZDS3034 Plus,广州致远电子有限公司。 函数信号发生器,4003A,美国BK PRECISION公司。 功率放大器,SA-PA010,无锡世敖科技有限公司。 砝码套装(1 mg~1 kg),南京凯德计量仪器有限公司。

#### 1.2 正极材料的制备

正极材料的制备机理如图 1 所示。制备过程参照前期工作,按碳纳米管酰化和酰化 CNT 与 PEI 接枝 改性两步进行<sup>[15]</sup>。





#### 1)碳纳米管酰化反应

称取适量碳纳米管加入氯仿中,使用细胞破碎仪 超声处理 20 min,将碳纳米管以 0.4 g/L 的质量浓度 分散在氯仿中。随后,将制得的碳纳米管溶液转移至 圆底烧瓶中,向每个烧瓶中分别缓慢加入 0.8 mL 的 亚硫酰氯和 30 μL 的 DMF 作为催化剂,并在 50 ℃ 下反应 30 min。

#### 2) 酰化的 CNT 和 PEI 对织物接枝改性

天鹅绒织物浸入乙醇中洗涤,使用超声波清洗机 超声处理 20 min,然后在 60 ℃下干燥 1 h,干燥后 的织物用氧气等离子处理 120 s,并浸入所制备的酰 化 CNT 溶液中,然后在 50 ℃下超声处理 20 min。 反应后,将处理过的织物转移到真空烘箱,60 ℃下 干燥 10 min,以完全除去溶剂并在 CNT 和织物之间 建立牢固的键合。接着将 CNT 改性的织物中浸入质 量分数为 0.2% 的 PEI 去离子水溶液中,在 40 ℃下 反应 20 min。接枝后,将织物用去离子水漂洗数次 以除去未反应的试剂,清洗后的织物悬挂于 60 ℃的 真空烘箱中干燥过夜,备用。

#### 1.3 织物基传感器件的制备

本研究中的摩擦纳米发电机器件以经典的垂直 接触 - 分离工作模式组装。工作过程中,当织物与 聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)相互接 触时,在接触带电和静电感应的作用下,改性织物 表面产生正电荷,配对的聚四氟乙烯产生负电荷。 当两者分开时,由于静电感应的影响,导电织物上 会产生相反的电荷,从而在两电极之间产生电压<sup>[16]</sup>。 将纯织物和改性织物修剪成2 cm×2 cm的固定尺寸, 用作正极层,PTFE 薄膜用作负极层,用来组装各种 织物基摩擦纳米发电机。正负极层分别粘附在作为集 电器的导电织布上,将细铜线固定在导电布上,从而 把电流引向外部电路,将粘附有天鹅绒织物、PTFE 经鑫,

织物基自驱动传感器制备及其在运输包装中的应用

织物的导电布面对面分别粘到(PET)衬底内侧(3  $cm \times 6 cm$ ),并用2个0.5  $cm \times 2 cm$ 的乙烯-乙酸乙烯酯(ethylene vinyl acetate, EVA)垫片(3 mm厚)将PET 膜隔开,以便在它们之间形成空气间隔。制备完成后,得到以织物作为正极,PTFE 膜作为负极的F-TENG。

#### 1.4 F-TENG 的自驱动传感性能

#### 1.4.1 F-TENG 的信号提升

在不扩大器件尺寸的前提下,通过功能材料的改 性和器件的设计来提高摩擦纳米发电机的性能,是改 进传感性能的有效途径。本研究基于酰胺键作为供电 子基团易带正电荷的机理<sup>[17]</sup>,在织物表面引入碳纳 米管和酰胺键,提高织物的摩擦电性能,进而提升 F-TENG的传感性能。选用原始织物和改性织物,分 别与聚四氟乙烯薄膜组装成传感器件,2种传感器件 的传感性能对比结果如图2所示。

由图 2 可知,在激振力 13 N,激振频率 10 Hz 的工作条件下,改性织物的传感电压信号较原始织物 得到明显提升。改性后的天鹅绒织物与聚四氟乙烯薄 膜组装制得的传感器,可产生 60 V 的电压信号,与 未改性前相比,传感信号提高了 12 倍。

F-TENG 基于柔性织物与电容式传感器原理制备,因此轻微的振动可导致 F-TENG 正负电极之间的距离变化,从而引起输出电压信号的变化。在实际使用中,噪声信号为交流电产生的 50 Hz 电压信号,

或者仪器自身产生的静电电压信号,这些噪声信号值 很小,通常为毫伏级别。改性后的织物传感信号强 度有了较大提升,可以降低噪声对传感信号的影响, 保证器件输出信号的特殊性与专一性,为传感监测的 实用化提供了有力支撑。



Fig. 2 Comparison of sensing performance between two F-TENG

#### 1.4.2 F-TENG 的信号响应性能

1) 在体振动监测

为了检验传感器件的稳定性及响应性能,将 F-TENG 传感器固定于振动台上,由信号发生器提供 振动波形,功率放大器对波形信号进行放大,驱动振 动台进行振动,使用示波器采集 F-TENG产生的电 压信号。该测试平台结构搭建如图 3 所示。





为了检验所制备的 F-TENG 传感器对不同振动波 形的宽谱响应性及稳定性,本研究使用 6 种激振波形 进行实验。6 种激振波形为斜坡波(ramp wave)、 三角波(triangle wave)、正弦波(sine wave)、方 波(square wave)、正脉冲(positive pulse wav)和 负脉冲(negative pulse wave)。实验在激振力 13 N, 振动频率 5 Hz 条件下进行。经过 2 min 振动,达到 稳定状态后,开始信号采集,测得 F-TENG 的振动 响应电压信号如图 4 所示。从图 4 可以看出,针对 6 种不同的激振波形,F-TENG 都表现出了良好的 响应性与稳定性,测得的响应信号波形与激振波形 相符。



2) 离体振动监测

在实际监测情形下,F-TENG可能远离振动源, 为了进一步验证F-TENG对外部振动的响应,将 F-TENG固定于地面测试平台,激振器固定在F-TENG 一侧,距离F-TENG几何中心60 cm,高度为80 cm,激振器的激振头距下方被敲击木板2.5 mm。实验过程中,激振器敲击固定于桌面的木板产生的振动, 通过木板传给地面的F-TENG。该振动信号以电压信 号的形式被示波器采集,以此来监测F-TENG对离体 振动信号的响应情况,该测试平台结构如图5所示。



图 5 离体振动测试平台 Fig. 5 External vibration test platform

为了与在体监测进行对照,在13N激振力下, 以5Hz的激振频率进行测试,采集的电压信号如图 6所示。由图6可知,对于离体振动信号,F-TENG 也有很好的响应性和输出稳定性。



对比在体与离体振动监测, 二者的波形类似, 只 是离体振动监测信号强度, 略小于在体振动监测的。 这说明在离体振动实验过程中, 物理振动信号通过第 三方介质传递给 F-TENG 后, F-TENG 也能做出及时 响应。由以上分析可知, F-TENG 能够胜任在体与离 体振动的信号采集, 为后续的传感应用奠定了良好的 基础。

#### 1.4.3 传感器的响应灵敏度

在固定冲击力和恒定频率下,F-TENG 具有良好的即时响应性。为了研究其响应特性,实验中选用 13 N、10 Hz 作为固定冲击条件,探究 F-TENG 对冲 击信号的响应灵敏度及即时响应时间。在电压信号 采集时,示波器工作模式为 Horizontal Division 200 ms/div, Vertical Division 500 mV/div。一个工作周期 内传感器产生的电压信号如图 7 所示。由图可知, F-TENG 的响应灵敏度为 0.02 V,响应时间为 0.000 2 s。优异的响应灵敏度与响应时间为 F-TENG 的传感应用奠定了基础。





## 应用

#### 2.1 货物跌落监测

物联网以及智能包装的融合发展,对包装物流业 货物实时监控提出了更高的要求<sup>[18-19]</sup>。在产品的运 输流通过程中,不论是人工搬运还是机械装卸,都可 能因人为或偶发因素导致包装件跌落,造成货品损 坏。因此,实时全流程监控包装件的跌落情况,第一 时间将货品的跌落事件通知承运人,一直是业界亟待 解决的问题。

本实验根据行业通用集装箱的尺寸<sup>[20]</sup>,设置 2.3

Fig. 6 External monitoring signal of F-TENG

m为最大实验高度,塑料包装矿泉水为实验包装件, 该包装件质量 2.3 kg。

参考国家标准 GB/T 4857.5—1992《包装 运输包 装件 跌落试验方法》<sup>[21]</sup>,跌落实验采用面跌落的方 式进行,跌落实验监测信号如图 8 所示。由图 8 可知, 随着跌落高度从 0.5 m 上升到 2.3 m,监测电压信号 由 8.2 V 升高到 72.8 V,每一次跌落实验会触发一个 对应的交流脉冲电压。在 0.5 m 跌落实验的监测信 号中,出现了两个峰值,较大的峰值为包装件跌落 时的触发信号,较小的峰值是包装件弹起后第二次 落下产生的二次信号。后面 4 个高度因为高度增大, 包装件落下后弹离传感器,所以并没有出现较大的 二次信号。



跌落实验的峰值信号与跌落高度的关系曲线如图 9 所示。由图 9 可知,跌落高度为 0.5~1.5 m 时,峰 信号与高度呈线性关系;跌落高度为 2.0 m 时,跌落 信号剧烈增大,峰值信号与跌落高度不再呈线性关 系。这归因于跌落过程是一个加速的过程,高度越大, 包装件到达 F-TENG 时的速度越大,导致给予器件 的冲量越大,器件在受大的冲击力时,相应的电压信 号会陡然增高。



Fig. 9 The relationship curve between monitoring signal and drop height

## 2.2 淋水监测

在货物的运输过程中,可能会遇到恶劣的天气状况,或者由于运载工具的破损造成货物淋水,如果不能及时发现并进行处理,会造成货物变质或者损坏。 所以在运输过程中,实时监测运输货物的淋水状况, 显得尤为必要。但在运输过程中,运输货箱的密闭以 及大量产品的堆码,实时详细检查货品的淋水情况并 不现实。

本研究将制作的 F-TENG 放在可能淋水的部位, 实现在不开货箱的情况下,对货物淋水的实时监测。 运输车辆在运行过程中,以车辆的振动作为器件的 激振源,使器件的正负电极层之间的距离发生变化, 从而引起正负电极层之间的电荷转移,导致电势发生 变化。在器件未被淋水状态下,将会有持续的电压信 号输出,一旦器件被淋水,器件正负电极层之间的开 路状态,会由于水的流入而变成了通路,正负电极层 上的电荷会中和消失,导致电压信号几乎降为 0。本 研究进行的淋水实验,监测到了淋水前后电压信号的 剧烈变化,如图 10 所示。

在振动状态下,电压为 1.26 V(图 10a),淋水 后电压信后骤降到 0.04 V(图 10b),信号值变为初 始信号的 1/32,说明该自驱动传感器有作为淋水监 测器的应用潜力。



a)淋水前信号



#### b)淋水后信号

包装学报 PACKAGING JOURNAL 2021 年第13卷第5期Vol.13 No.5 Sep. 2021



## 3 结语

本文以商用天鹅绒织物为基体材料,通过碳纳米 管(CNT)和聚乙烯亚胺(PEI)的接枝反应,在织 物表面引入碳纳米管和酰胺键,使织物纤维表面形成 了纳米结构的酰胺涂层,大大提高了 F-TENG 的摩 擦电性能。

通过设计搭建测试平台,系统研究了传感器在运输包装应用场景的传感响应性和性能稳定性。当跌落 高度在 1.5 m 以下时,响应峰值信号与高度具有良好 的线性关系;跌落高度超过 2 m 后,由于跌落速度 的增大,对 F-TENG 的冲击力陡然增加,从而失去 了相应的线性关系,但仍能灵敏地记录跌落信号。

在淋水实验中传感器信号随着器件的淋水而消 失,因此可用于货物淋水的实时监测。实验中F-TENG 表现出了良好的传感响应以及稳定的信号采集能力, 表明该传感器件在自供能传感及运输包装监测方面 有巨大的应用潜力。

目前搭建的监测平台,仅局限于外接线路的实验 室测试,后续研究可在监测平台中集成信号采集与无 线传输模块,将监测信号实时传输至移动终端,从而 真正实现对运输包装全流程的自供能及微型化实时 监测。

#### 参考文献:

- WANG X X, VIRGUEZ E, KERN J, et al. Integrating Wind, Photovoltaic, and Large Hydropower During the Reservoir Refilling Period[J]. Energy Conversion and Management, 2019, 198: 111778.
- [2] WANG X X, MEI Y D, KONG Y J, et al. Improved

Multi-Objective Model and Analysis of the Coordinated Operation of a Hydro-Wind-Photovoltaic System[J]. Energy, 2017, 134: 813–839.

- [3] FAN F R, TIAN Z Q, ZHONG L W. Flexible Triboelectric Generator[J]. Nano Energy, 2012, 1(2): 328–334.
- [4] WANG J, DING W, PAN L, et al. Self-Powered Wind Sensor System for Detecting Wind Speed and Direction Based on a Triboelectric Nanogenerator[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3954–3963.
- [5] XU L, JIANG T, LIN P, et al. Coupled Triboelectric Nanogenerator Networks for Efficient Water Wave Energy Harvesting[J]. ACS Nano, 2018, 12(2): 1849–1858.
- [6] QIN K, CHEN C, PU X J, et al. Magnetic Array Assisted Triboelectric Nanogenerator Sensor for Real-Time Gesture Interaction[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13(1): 1–9.
- [7] PAOSANGTHONG W, TORAH R, BEEBY S. Recent Progress on Textile-Based Triboelectric Nanogenerators[J]. Nano Energy, 2019, 55: 401–423.
- [8] CHEN S W, CAO X, WANG N, et al. An Ultrathin Flexible Single-Electrode Triboelectric-Nanogenerator for Mechanical Energy Harvesting and Instantaneous Force Sensing[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(1): 1601255.
- [9] YANG J, CHEN J, LIU Y, et al. Triboelectrification-Based Organic Film Nanogenerator for Acoustic Energy Harvesting and Self-Powered Active Acoustic Sensing[J]. ACS Nano, 2014, 8(3): 2649–2657.
- [10] WEN Z, YANG Y Q, SUN N, et al. A Wrinkled PEDOT: PSS Film Based Stretchable and Transparent Triboelectric Nanogenerator for Wearable Energy Harvesters and Active Motion Sensors[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(37): 1803684.
- [11] 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.
- [12] MI H Y, JING X, MEADOR M A B, et al. Triboelectric Nanogenerators Made of Porous Polyamide Nanofiber Mats and Polyimide Aerogel Film: Output Optimization and Performance in Circuits[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(36): 30596-30606.
- [13] 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.
   WANG Shengji, JING Xin, ZHANG Jing, et al.

Fabrication and Properties of Triboelectric Nanogenerators Modified Fabric via CNT/PEI[J]. Packaging Journal, 2021, 13(4): 56–61.

- [14] BAI Z Q, ZHANG Z, LI J Y, et al. Textile-Based Triboelectric Nanogenerators with High-Performance via Optimized Functional Elastomer Composited Tribomaterials as Wearable Power Source[J]. Nano Energy, 2019, 65: 104012.
- [15] XIONG J, CUI P, CHEN X, et al. Skin-Touch-Actuated Textile-Based Triboelectric Nanogenerator with Black Phosphorus for Durable Biomechanical Energy Harvesting[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 4280.
- [16] FENG P Y, IA Z, SUN B, et al. Enhancing the Performance of Fabric-Based Triboelectric Nanogenerators by Structural and Chemical Modification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(14): 16916-16927.
- [17] 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.
- [18] 汪 峰,陶云辉,王 健,等.冰箱包装运输智能 远程监控系统研究[J].自动化技术与应用,2019, 38(4):161-164.
   WANG Feng, TAO Yunhui, WANG Jian, et al.

Research on Intelligent Remote Monitoring System for Refrigerator Packaging and Transportation[J]. Techniques of Automation and Applications, 2019, 38(4): 161–164.

- [19] MAHMOUDI M, PARVIZIOMRAN I. Reusable Packaging in Supply Chains: A Review of Environmental and Economic Impacts, Logistics System Designs, and Operations Management[J]. International Journal of Production Economics, 2020, 228: 107730.
- [20] 中国国家标准化管理委员会.系列1集装箱分类、尺寸和额定质量:GB/T1413—2008/ISO 668:1995[S].北京:中国标准出版社,2008:11-13.
  Standardization Administration of China. Series 1 Freight Containers Classification, Dimensions and Ratings:GB/T1413—2008/ISO 668:1995[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008: 11-13.
- [21] 国家质量技术监督局.包装运输包装件 跌落试验方法:GB/T 4857.5—1992[S].北京:中国标准出版社,1992:262-264.
  State Bureau of Quality and Technical Supervision of the People's Republic of China. Packaging-Transport Packages-Vertical Impact Test Method by Dropping:GB/T 4857.5—1992[S].Beijing:Standards Press of China, 1992: 262-264.

(责任编辑:邓光辉)

## Preparation of Fabric-Based Self-Driven Sensor and Its Application in Transport Packaging

## JING Xin, FENG Peiyong, LIU Yuejun

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

**Abstract:** Aiming at the fabric-based triboelectric nanogenerator, a feasible modification method was proposed. The sensing performance of fabric based triboelectric nanogenerator was improved significantly via the grafting of carbon nanotubes and polyethyleneimine. Taking the fabric based triboelectric nanogenerator as the device prototype, a vibration detection platform system was built to study its real-time signal collection and response ability in different applications, and the application of fabric based triboelectric nanogenerator was explored in self-powered sensing and monitoring of transport packaging, which verified a huge potential in transport packaging monitoring.

Keywords: triboelectric nanogenerator; self-powered sensor; vibration detection