

PAM/MXene 复合水凝胶基摩擦纳米发电机在包装运输中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.01.003

王盛冀 经 鑫 易添灏

湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

摘 要: 为监测包装件在运输过程中的振动情况, 将 MXene 作为导电填料添加到聚丙烯酰胺 (PAM) 水凝胶中, 并使用硅橡胶 (Ecoflex) 进行封装后组装成 H-TENGs。通过扫描电子显微镜 (SEM) 和傅里叶红外光谱 (FTIR) 进行形貌检测的结果表明, MXene 被成功引入到水凝胶体系中。组装的 H-TENGs 在测试中能够成功监测到频率为 1~3 Hz 的振动, 并且在包装跌落实验中能够分辨出 0.5~2.0 m 的跌落高度。这种新型的 H-TENGs 在运输包装中具有良好的应用潜力。

关键词: 水凝胶基摩擦纳米发电机; MXene; 振动监测; 包装运输

中图分类号: TM31; TQ427.2⁺6

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)01-0021-06

引文格式: 王盛冀, 经 鑫, 易添灏. PAM/MXene 复合水凝胶基摩擦纳米发电机在包装运输中的应用 [J]. 包装学报, 2023, 15(1): 21-26.

近些年, 物流运输行业蓬勃发展。在众多的物流运输方式中, 公路运输占主导地位。当车辆行驶在不平路面或是通过减速带时, 货物会受到摩擦、振动、冲击等作用而发生损坏, 从而造成巨大经济损失。因此, 开发一种服务于包装运输的新型振动监测装置具有重要意义。

摩擦纳米发电机 (triboelectric nanogenerators, TENGs) 是由王中林等^[1]在 2012 年首次报道。TENGs 是一项基于静电感应和摩擦电效应耦合的发明, 是一种电容式可变电场源, 其输出功率与电荷密度有关^[2-3]。TENGs 可以收集日常生活中无处不在的机械能, 如波浪能^[4-5]、风能^[6], 以及人体运动机械

能^[7-8], 且具有设计简单、成本低、便携等优势^[9-13]。

基于此, TENGs 可用于监测包装件在运输中受到的摩擦、振动和冲击。TENGs 的性能主要取决于电极材料。水凝胶具有优异的柔韧性, 能够避免运输过程中大幅度振动造成电极材料损坏的发生。针对公路运输的振动监测问题, 本研究将 MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 作为导电填料加入聚丙烯酰胺 (poly(acrylamide), PAM) 水凝胶中, 并用 Ecoflex 进行封装后作为正极, 聚四氟乙烯 (poly tetra fluoroethylene, PTFE) 作为负极, 组装得到 PAM/MXene 复合水凝胶基摩擦纳米发电机 (H-TENGs)。

收稿日期: 2022-11-10

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2020JJ4266); 湖南省教育厅科学研究基金资助优秀青年项目 (21B0530)

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: 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@hntu.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验原料、设备与仪器

1) 实验原料

丙烯酰胺 (AM), >99%, 上海麦克林生化科技有限公司; MXene ($Ti_3C_2T_x$), 自制, 制备方法参考本团队之前的研究^[14]; N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (N, N'-methylenebisacrylamide, MBAA, >99%), 偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐 (2, 2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride, AIBI, >98%), 上海阿拉丁试剂有限公司; 导电铜丝 (0.2 mm × 10 m), 湖南瑞途钢铁贸易有限公司; 双面导电胶布 (50 mm × 50 m), 优必胜胶带有限公司; 聚四氟乙烯膜, 上海华东绝缘滤布厂; 硅橡胶 Ecoflex, E625, 深圳红叶杰科技有限公司。

2) 实验设备与仪器

扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM), Mira3 Tescan 型, 瑞士泰斯肯公司; 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-IIDN 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, 无锡世敦科技有限公司; 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, SAPA010 型, 无锡世敦科技有限公司。

1.2 摩擦正极材料的制备

1.2.1 PAM/MXene 复合水凝胶的制备

采用超声波细胞破碎仪将质量浓度为 0.5 mg/mL 的 MXene 分散在 10 mL 的去离子水中 (超声时间 40 min); 然后依次加入 2 g AM、6 mg MBAA 以及 60

mg AIBI, 冰浴中搅拌使其均匀分散在溶液中; 最后置于 60 °C 真空干燥箱中交联 2 h, 即得 PAM/MXene 复合水凝胶。

1.2.2 PAM/MXene 复合水凝胶的封装

将 PAM/MXene 复合水凝胶裁剪成 1.5 cm × 1.5 cm 的固定尺寸, 并与导线贴合后备用。取等量的 E625A 和 E625B 混合, 搅拌均匀, 脱气后用于复合水凝胶的封装, 如图 1a 所示。

1.3 H-TENGs 的工作原理及制备

1.3.1 H-TENGs 的工作原理

H-TENGs 的工作原理如图 1b 所示。当 Ecoflex 与 PTFE 接触时, 两个摩擦层之间发生接触电化, 在表面产生等量的相反电荷。此时, 复合水凝胶作为导体, 其内部电荷则会进行重新分布, 正电荷会在导线周围堆积。一旦两个摩擦层分离, 电子则会发生转移, 形成输出表现^[15]。

1.3.2 H-TENGs 的制备

本研究中 H-TENGs 以经典的垂直接触 - 分离工作模式组装。将导线从封装好的复合水凝胶中引出, 用作正极层。PTFE 薄膜裁剪成 1.5 cm × 1.5 cm 的固定尺寸, 并粘附在导电胶布上, 随后将导线连接到导电胶布, 用作负极层。最后, 将正极材料与负极材料如图 1b 的方式进行组合, 制得 H-TENGs。

1.4 H-TENGs 的性能测试

为了评估所制备的 H-TENGs 的摩擦电输出性能, 使用激振器对摩擦纳米发电机进行敲击, 并通过函数信号发生器和功率放大器将敲击力大小和频率输出至数字示波器, 测量得到开路电压信号。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

采用 SEM 对 PAM 水凝胶以及 PAM/MXene 复合水凝胶的表面形貌进行观察, 结果如图 2 所示。

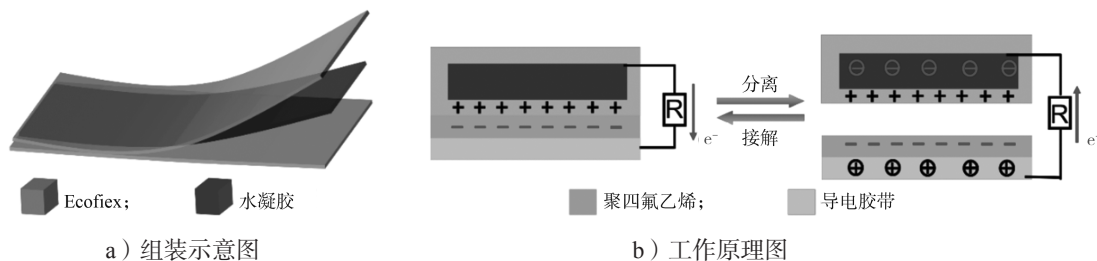
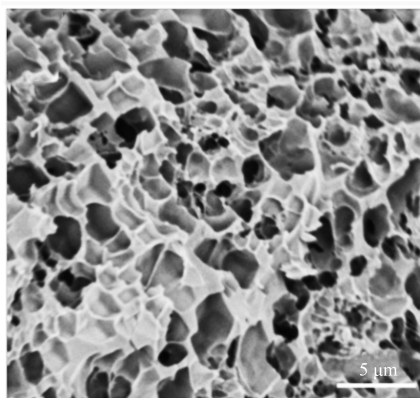
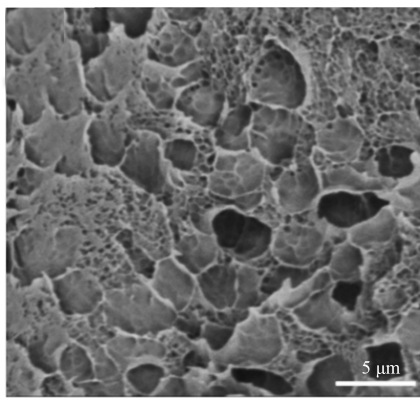


图 1 H-TENGs

Fig. 1 H-TENGs



a) PAM 水凝胶



b) PAM/MXene 复合水凝胶

图 2 PAM 和 PAM/MXene 水凝胶的 SEM 图

Fig. 2 SEM of PAM and PAM/MXene composite hydrogel

从图 2 可以看出, PAM 水凝胶不仅具有光滑的表面, 而且拥有疏松的孔洞结构; 而在加入 MXene 后, PAM/MXene 复合水凝胶呈现出更加紧密的孔洞结构, 并且表面较为粗糙, 这可能是因为 MXene 表面具有大量强极性的基团, 该基团能够与 PAM 分子链上的 $-NH_2$ 形成氢键, 从而形成致密的网络结构, 使表面粗糙^[16]。

2.2 FTIR 分析

通过 FTIR 对 PAM 水凝胶及 PAM/MXene 复合水凝胶进行化学成分分析, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, PAM 水凝胶在 3339, 3190, 2930, 1448 cm^{-1} 处的峰分别对应于 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2$ 以及 $C-N$ ^[17-18] 的伸缩振动, 而在 1648, 1604 cm^{-1} 处的峰则分别对应于 $-CONH_2$ 上的酰胺 I 带与酰胺 II 带, 在 1648, 1604 cm^{-1} 的吸收峰则对应于酰胺基团上的 $C=O$ ^[19]。加入 MXene 后, 可以明显看到 PAM/MXene 复合水凝胶的峰强度有所下降, 这是因为 MXene 的加入使复合水凝胶呈现黑色, 一部分光被吸收, 使特征峰变得不明显^[14]。此外, PAM/MXene 复合水凝胶

的红外光谱图中没有展现出 MXene 的特征峰, 这是因为 MXene 的含量较低。PAM 水凝胶在 3100 cm^{-1} 处没有显示出碳碳双键上的 $C-H$ 特征峰, 说明聚合反应已经完成^[20]。

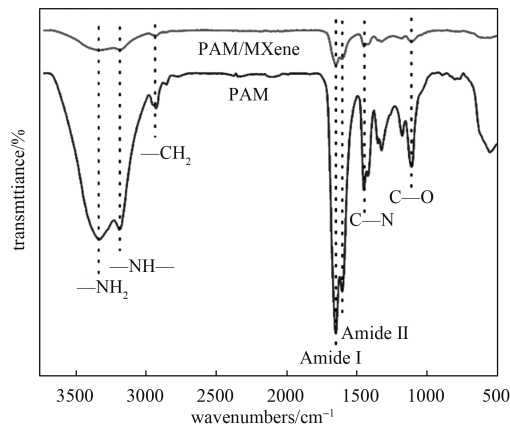
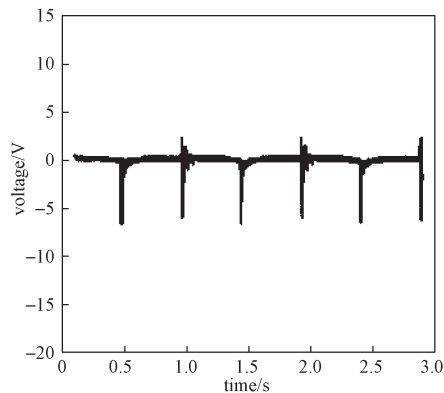


图 3 水凝胶傅里叶红外光谱图

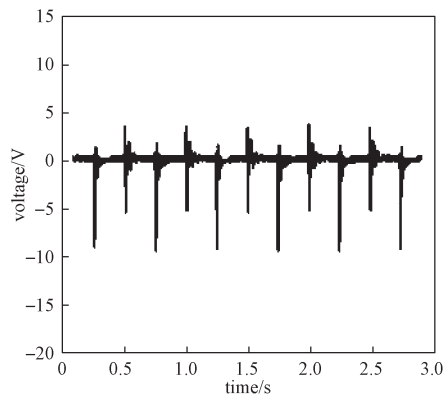
Fig. 3 FTIR spectra of hydrogel

2.3 振动频率监测

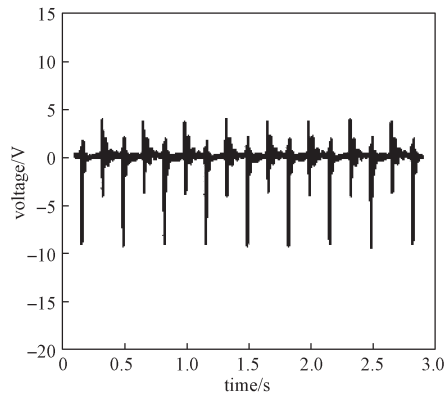
为了系统研究 H-TENGs 在不同振动频率下的响应表现, 分别在 1, 2, 3 Hz 的振动频率下对 H-TENGs 进行测试, 测试结果如图 4 所示。



a) 1 Hz



b) 2 Hz



c) 3 Hz

图4 H-TENGs在不同振动频率下的电压输出表现

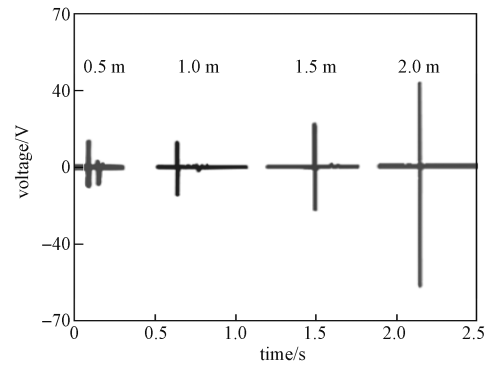
Fig. 4 Voltage output performance of H-TENGs at different vibration frequencies

从图4可以看出,随着振动频率的提升,同一时间内接收到的输出峰的数量逐渐增加,并且峰值电压由1 Hz时的6.6 V提升至9.4 V。这是因为频率的上升使得H-TENGs的正负极之间接触、分离的更加频繁,从而导致了电子转移更加迅速,输出峰出现更加频繁;更加频繁的机械运动也促使电荷积累更加充分,使输出峰值电压增加。此外,图4中的结果也证明了H-TENGs具有分辨不同振动频率的能力。因此,H-TENGs在公路运输中振动监测方面拥有广阔的前景。

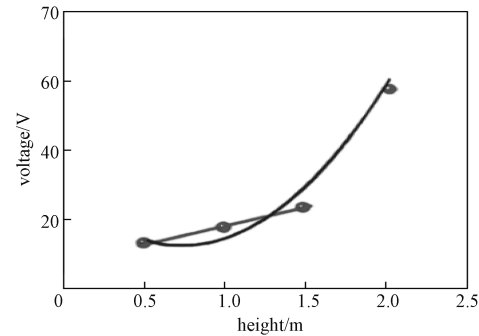
2.4 跌落测试

为了研究包装件从不同高度跌落时H-TENGs的输出表现,将包装件分别从0.5, 1.0, 1.5, 2.0 m的高度跌落,测量跌落过程中包装件上H-TENGs产生的电压信号,结果如图5所示。

从图5可以看出,随着包装件的跌落高度从0.5 m提升到2.0 m,输出峰值电压从12.6 V提升至58.9 V,且包装件的每次跌落都会产生一次对应的电压信号。当包装件从0.5 m跌落时产生了两次输出电压信号,较大的电压是由于包装件跌落时产生的,而较小的电压则是包装件跌落后在平台上回弹并重新掉落产生的。此外,包装件跌落产生的峰值电压随着跌落高度的增加呈现出指数增长的趋势。因为包装件的跌落过程属于自由落体运动,其跌落速度随着跌落高度的增加呈指数增长,所以包装件对H-TENGs的冲击力也呈指数增长,进而使输出峰值电压呈指数增长。以上结果表明H-TENGs具备分辨包装件跌落高度的能力。



a) 输出电压



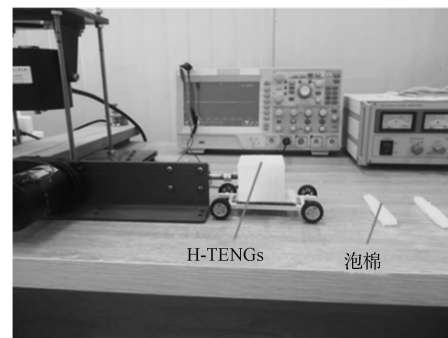
b) 峰值电压

图5 H-TENGs跌落测试结果图

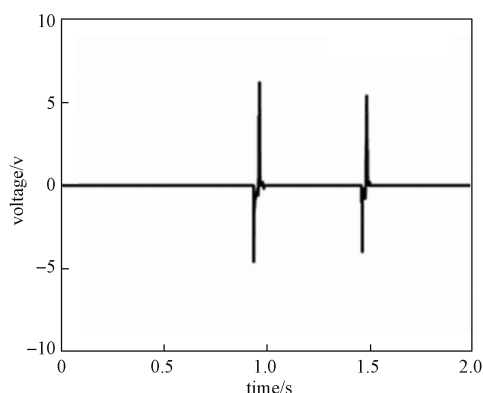
Fig. 5 Drop test of H-TENGs

2.5 模拟公路运输测试

为了模拟包装件在运输过程中受到振动的情况,将H-TENGs组装后安装在小车上,以直线往复电机推动小车向行驶(见图6a)。当小车经过障碍物时,产生的输出电压如图6b所示。当小车前轮经过障碍物时,H-TENGs产生了5 V的输出电压。随后,小车后轮经过障碍物,再次产生与前轮经过时相当的电信号。可见,本研究所设计的H-TENGs能够识别货车在运输过程中遇到的障碍物,其应用于公路运输是可行性的。



a) 示意图



b) 输出电压

图 6 公路运输模拟实验

Fig. 6 Simulation of transportation

3 结论

为监测公路运输途中包装件受到的摩擦、振动和冲击,本研究根据 TENGs 的特性,制备了用于振动监测的 PAM/MXene 复合水凝胶基摩擦纳米发电机。利用 SEM 及 FTIR 对 PAM/MXene 复合水凝胶进行表征,并对组装的 H-TENGs 进行振动监测、包装件跌落以及模拟公路运输等测试。SEM 和 FTIR 结果表明, PAM/MXene 复合水凝胶被成功制备。从振动监测结果可以看出, 组装的 H-TENGs 能够成功监测到频率为 1~3 Hz 的振动; 在包装件跌落实验中, H-TENGs 能够识别包装件的不同跌落高度 (0.5~2.0 m); 在模拟公路运输测试中, H-TENGs 能够清晰分辨运输汽车是否经过障碍物。综上所述, 本研究成功制备了用于振动监测的 H-TENGs, 为保障包装件在公路运输上的安全性提供了新思路。

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] PARIDA K, XIONG J Q, ZHOU X R, et al. Progress on Triboelectric Nanogenerator with Stretchability, Self-Healability and Bio-Compatibility[J]. Nano Energy, 2019, 59: 237-257.
- [3] CHEN A H, ZHANG C, ZHU G, et al. Polymer Materials for High-Performance Triboelectric Nanogenerators[J]. Advanced Science, 2020, 7(14): 2000186.
- [4] XIAO T X, LIANG X, JIANG T, et al. Spherical Triboelectric Nanogenerators Based on Spring-Assisted Multilayered Structure for Efficient Water Wave Energy Harvesting[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(35): 1802634.
- [5] 刘翔宇, 王 岩, 王 昊, 等. 基于柔性摩擦纳米发电机的水下能量收集技术研究[J]. 水下无人系统学报, 2022, 30(5): 543-549.
- LIU Xiangyu, WANG Yan, WANG Hao, et al. Research on Flexible Triboelectric Nanogenerator for Underwater Energy Harvesting[J]. Journal of Unmanned Undersea Systems, 2022, 30(5): 543-549.
- [6] SUN W P, DING Z, QIN Z Y, et al. Wind Energy Harvesting Based on Fluttering Double-Flag Type Triboelectric Nanogenerators[J]. Nano Energy, 2020, 70: 104526.
- [7] ZOU Y J, RAVEENDRAN V, CHEN J. Wearable Triboelectric Nanogenerators for Biomechanical Energy Harvesting[J]. Nano Energy, 2020, 77: 105303.
- [8] 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.
- [9] TANG Y F, ZHENG Q F, CHEN B, et al. A New Class of Flexible Nanogenerators Consisting of Porous Aerogel Films Driven by Mechanoradicals[J]. Nano Energy, 2017, 38: 401-411.
- [10] DUDEM B, KIM D H, BHARAT L K, et al. Highly-Flexible Piezoelectric Nanogenerators with Silver Nanowires and Barium Titanate Embedded Composite Films for Mechanical Energy Harvesting[J]. Applied Energy, 2018, 230: 865-874.
- [11] WANG Z L, JIANG T, XU L. Toward the Blue Energy Dream by Triboelectric Nanogenerator Networks[J]. Nano Energy, 2017, 39: 9-23.
- [12] HAJRA S, PADHAN A M, SAHU M, et al. Lead-Free Flexible Bismuth Titanate-PDMS Composites: A Multifunctional Colossal Dielectric Material for Hybrid Piezo-Triboelectric Nanogenerator to Sustainably Power Portable Electronics[J]. Nano Energy, 2021, 89: 106316.
- [13] TOROÑ B, MISTEWICZ K, JESIONEK M, et al. A New Hybrid Piezo/Triboelectric SbSeI Nanogenerator[J]. Energy, 2022, 238: 122048.
- [14] WANG S J, CHEN Z, HU X S, et al. MXene Reinforced Organohydrogels with Ultra-Stability, High

- Sensitivity and Anti-Freezing Ability for Flexible Strain Sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(33): 11914–11923.
- [15] WANG S J, JING X, MI H Y, et al. Development and Applications of Hydrogel-Based Triboelectric Nanogenerators: A Mini-Review[J]. *Polymers*, 2022, 14(7): 1452.
- [16] WEI Y, XIANG L J, OU H J, et al. MXene-Based Conductive Organohydrogels with Long-Term Environmental Stability and Multifunctionality[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(48): 2005135.
- [17] WU Q, WEI J J, XU B, et al. A Robust, Highly Stretchable Supramolecular Polymer Conductive Hydrogel with Self-Healability and Thermo-Processability[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 41566.
- [18] SUN N N, JI R, ZHANG F F, et al. Structural Evolution in Poly(Acrylic-co-Acrylamide) PH-Responsive Hydrogels by Low-Field NMR[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 22: 100748.
- [19] WEI C C, XU Z Q, HAN F H, et al. Preparation and Characterization of Poly(Acrylic Acid-co-Acrylamide)/Montmorillonite Composite and Its Application for Methylene Blue Adsorption[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 296(4): 653–667.
- [20] SUN F C, HUANG X Y, WANG X, et al. Highly Transparent, Adhesive, Stretchable and Conductive PEDOT: PSS/Polyacrylamide Hydrogels for Flexible Strain Sensors[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 625: 126897.

(责任编辑: 邓 彬)

Applications of PAM/MXene Composite Hydrogel-Based Triboelectric Nanogenerators in Packaging Transportation

WANG Shengji, JING Xin, YI Tianhao

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

Abstract: MXene as a conductive filler was added into polyacrylamide (PAM) hydrogel, which was then assembled into H-TENGs after encapsulation with Ecoflex to monitor the vibration of the package during transportation. Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results demonstrated that MXene was successfully loaded into the PAM hydrogel. The assembled H-TENGs was capable of monitoring the vibrations of the package at frequencies of 1~3 Hz during the vibration test, and was able to identify drop heights of 0.5~2.0 m during the package falling test. This kind of H-TENGs has great potential for applications in packages transportation.

Keywords: hydrogel-based triboelectric nanogenerators; MXene; vibration monitoring; packaging transportation