

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.03.007

包芯纱基摩擦电织物的制备及性能

闫静^{1,2}, SYED UMER Afzal^{1,2}, 王浩轩^{1,2}

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 纺织未来技术研究中心, 天津 300387)

摘要: 为了实现织物型摩擦纳米发电机(triboelectric nanogenerators, TENG)中摩擦层和电极的有效结合, 采用共轭静电纺丝和连续空心锭花式捻线技术制备了以聚酰亚胺(PI)和聚苯硫醚(PPS)为摩擦材料、以不锈钢纱线为电极的包芯纱, 并将其作为纬纱通过机织工艺制备表面全纬纱的摩擦电织物。研究了摩擦层微结构匹配对 TENG 性能的影响, 以及 TENG 在高温环境中的工作适应性, 并探究了该织物型 TENG 的实际应用性能。结果表明: 以 PPS 短纤维包芯纱织物和 PI 纳米纤维包芯纱织物分别为 TENG 的正负摩擦层时, 由于微纳纤维之间的有效匹配增加摩擦界面有效工作面积, 可获得较高摩擦电性能的织物型 TENG, 而且能够在 200 °C 以下的高温环境中维持稳定工作; 当负载电阻为 20 MΩ 时, TENG 功率密度达到 0.67 W/m², 能够点亮 18 个 COBs 或 140 个 LEDs, 可为电容器充电后进一步为计算器供电, 展现了其在可穿戴微电子设备供电领域的应用潜力。

关键词: 摩擦电织物; 包芯纱; 聚酰亚胺; 聚苯硫醚; 耐高温

中图分类号: TS106.4; TM919

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)03-0055-06

Preparation and properties of triboelectric fabrics based on core-spun yarn

YAN Jing^{1,2}, SYED UMER Afzal^{1,2}, WANG Haoxuan^{1,2}

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Research Center for Future Textile Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to achieve the effective combination of the triboelectric layer and the electrode in textile based triboelectric nanogenerators (TENG), the core-spun yarns with polyimide (PI) or polyphenylene sulfide (PPS) as triboelectric material and stainless-steel yarn as electrode were prepared using conjugate-electrospinning or continuous hollow spindle fancy twisting technology. Then, the triboelectric fabrics with full weft were prepared by weaving process in which the core-spun yarns served as the weft yarns. The effect of friction layer microstructure on the performance of the TENG, the working adaptability of the TENG in high-temperature environment, and the practical application performance of the fabric based TENG were investigated. The results show that when PPS staple fiber core-spun yarn based fabric and PI nanofiber core-spun yarn based fabric were respectively the positive and negative triboelectric layers of the TENG, because of the effective matching between micro- and nano-fibers to increase the effective working area, the fabric based TENG showed the optimum triboelectric properties, and it could maintain stable operation in a high-temperature environment below 200 °C. When the load resistance was 20 MΩ, the TENG has a power density of 0.67 W/m² and could light up 18 COBs or 140 LEDs, or charge capacitors to further power calculators, demonstrating its potential applications in the field of powering wearable microelectronics.

Key words: triboelectric fabric; core-spun yarn; polyimide; polyphenylene sulfide; thermal resistance

摩擦纳米发电机 (triboelectric nanogenerator, TENG) 通过结合摩擦起电和静电感应效应, 可以有效地将周围环境和人体活动中的机械能转化为电能, 有望取代传统电池为小型电子设备供电^[1-4]。基于织物型

TENG 具有柔软、透气透湿以及良好的尺寸稳定性等特点, 在可穿戴电子设备领域内展现了广阔的应用前景^[5-7]。一般织物 TENG 需要依赖于织物结构的多层配置 (如织物-黏合层-电极), 在制备和使用过程中要求

收稿日期: 2024-05-30 基金项目: 国家自然科学基金项目(52103267)

通信作者: 闫静(1987—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为智能纺织材料。E-mail: yanjing@tiangong.edu.cn

摩擦层和电极精准对齐与黏合,这在一定程度上限制了其稳定性和耐久性^[8]。包芯纱特有的皮芯结构可将电极置于芯层、摩擦层置于外层,提供了一种解决上述问题的有效方案,而且这种紧密包覆结构使得包芯纱在压缩、弯曲或拉伸时能够保持稳定的物理形态^[9]。包芯纱的芯层通常采用柔性导电材料,如不锈钢纱线、镀银纱线、碳纤维等,皮层多采用涂覆聚合物或是包覆商业纱线、纳米纤维、微米纤维等纺织材料^[10-11]。为了应对织物 TENG 在一些特殊环境中的使用,材料的选择和优化至关重要。聚酰亚胺(PI)和聚苯硫醚(PPS)均以其卓越的机械性能、耐化学性、阻燃性能以及热稳定性,在高性能工程应用领域占据重要地位,并在航空航天、汽车、电子等领域得到广泛应用^[12-13]。

本文以 PI 为负摩擦层材料、PPS 为正摩擦层材料、不锈钢纱线为电极材料,采用共轭静电纺丝制备 PI 纳米纤维包芯纱,采用连续空心锭花式捻线技术制备 PI 短纤维包芯纱和 PPS 短纤维包芯纱,并制得相应包芯纱织物;探究摩擦材料表面微结构匹配对 TENG 输出性能的影响、TENG 在高温环境中的工作稳定性以及 TENG 的实际应用性能,为织物 TENG 在可穿戴电子供能领域的进一步发展提供可靠基础。

1 实验部分

1.1 实验材料与设备

材料:N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;4,4-二氨基二苯醚(ODA)、1,2,4,5-均苯四甲酸二酐(PMDA),均为化学纯,天津市众泰化工科技有限公司;聚酰亚胺(PI)短纤纱,20 S(29.525 tex),江苏先诺新材料科技有限公司;聚苯硫醚(PPS)短纤纱,20 S(29.525 tex),江苏省盐城浩鑫纺织有限公司;不锈钢纱线,275 D(2 475 tex),山东闻道科技有限公司。

设备:静电纺丝机,实验室自制;Gemini SEM 500 型热场发射扫描电子显微镜,德国 Carl Zeiss 公司; Nicolet iS50 傅里叶红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;TG209 F3 Tarsus 型热重分析仪,德国耐驰仪器公司;6517B 型静电计,美国 Keithley 公司。

1.2 耐高温包芯纱的制备

本文制备了 3 种包芯纱,芯纱为不锈钢纱线,皮层分别为 PI 纳米纤维、PI 短纤维和 PPS 短纤维。

基于 PI 纳米纤维的包芯纱采用共轭静电纺丝和热酰胺化反应制备。首先,将 2.61 g ODA 充分溶解于 22 g DMF 溶剂中;随后,将 2.83 g PMDA 加入到已配置好的 ODA 溶液中,并继续搅拌直至完全溶解。在此

过程中,ODA 与 PMDA 反应生成聚酰胺酸(polyamic acid, PAA)纺丝液。然后通过共轭静电纺丝技术制备 PAA 纳米纤维/不锈钢纱线包芯纱。不锈钢纱线被缠绕在送纱辊上,并在穿过金属喇叭口后固定到卷绕辊上。PAA 纺丝液的挤出速率为 1.2 mL/h,正负高压电源设定为 ± 9.5 kV,针尖与喇叭口间距为 20 cm,两针间距保持 10 cm。金属喇叭口的转速设定为 200 r/min,卷绕速率为 0.9 m/min。最后,将 PAA 纳米纤维包芯纱进行 300 °C 的热处理,使其转化为 PI 纳米纤维纱线。

PPS 和 PI 短纤维包芯纱采用连续空心锭花式捻线技术制备。将 PPS(PI)短纤纱卷绕到花式捻线机的纱筒上,不锈钢纱线通过一套罗拉装置从机后引导至机前,并穿过纱筒中心的空心锭,最终与 PPS(PI)短纤纱固定在卷绕辊上。纺纱参数为:前罗拉输出速率为 3 m/min,中罗拉输出速率为 0.6 m/min,后罗拉输出速率为 0.8 m/min,输出罗拉输出速率为 3 m/min,芯线罗拉输出速率为 2.8 m/min,空心锭转速为 4 000 r/min。

1.3 基于包芯纱摩擦电织物的制备

采用平纹组织,以不锈钢纱线为经纱、3 种包芯纱为纬纱分别制备 3 种摩擦电织物。织造工艺参数如下:节号选定 50、经密为 50 根/(10 cm)、纬密为 135 根/(10 cm),其中纬密远大于经密使包芯纱置于织物表面。

1.4 测试与表征

将样品表面喷金后利用 Gemini SEM500 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌;通过 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)来测定样品所含官能团的种类;使用 TG209 F3 Tarsus 型热重分析仪(TG)对 3 种包芯纱的热稳定性进行表征,空气氛围,升温速率 10 °C/min,温度范围为室温~600 °C;PPS 包芯纱织物作为 TENG 的正摩擦层,PI 包芯纱织物作为负摩擦层,构筑不同摩擦层微结构匹配的 TENG,如图 1 所示,其工作面积为 3 cm × 3 cm。使用 6517B 型静电计表征 TENG 的开路电压、短路电流、转移电荷以及输出功率密度等性能参数。

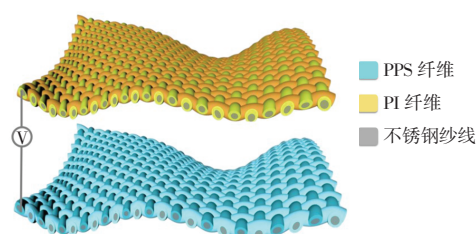


图 1 基于包芯纱织物 TENG 的结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of fabric TENG based on core-spun yarns

2 结果与讨论

2.1 包芯纱的结构及其表征

2.1.1 热处理前后纳米纤维纱线的 FTIR 分析

为了验证 PAA 纳米纤维经过热酰胺化处理后转化为 PI 纳米纤维,采用 FTIR 对热处理前后的纳米纤维纱线进行表征,结果如图 2 所示。

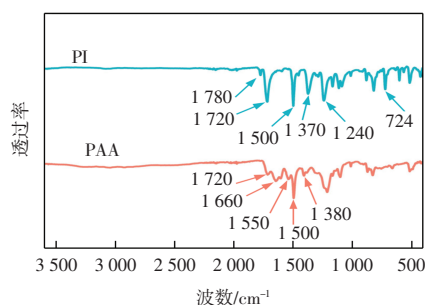


图 2 PAA 和 PI 纳米纤维纱线的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of PAA and PI nanofiber yarns

由图 2 可知,热酰胺化前,PAA 纳米纤维的红外谱图中,1720 cm^{-1} 吸收峰对应 COOH 中的 C=O 不对称伸缩振动,1660、1550、1380 cm^{-1} 吸收峰分别对应 CO—NH 的 C=O 对称伸缩振动、CO—NH 不对称伸缩振动以及 CO—NH 对称伸缩振动,1500 cm^{-1} 吸收峰对应苯环骨架伸缩振动,这些特征吸收峰符合 PAA 的化学结构。热酰胺化后,PI 纳米纤维纱线的红外谱图中,1780 和 1720 cm^{-1} 吸收峰分别对应 C=O 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动,724 cm^{-1} 吸收峰对应 C=O 的弯曲振动,1500 cm^{-1} 处的吸收峰对应苯环的伸缩振动,1370 和 1240 cm^{-1} 吸收峰分别对应 C—N 伸缩振动和醚键振动。由此表明,经热酰胺化处理后,PAA 纳米纤维纱线成功转化为 PI 纳米纤维纱线^[14-16]。

2.1.2 包芯纱的热重分析

为了探究所制备纱线在高温环境下的应用潜力,本文在空气氛围环境中测试了 3 种包芯纱的热重 (TG) 曲线,结果如图 3 所示。

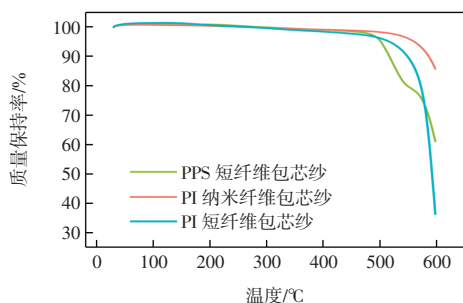


图 3 3 种包芯纱的 TG 曲线

Fig.3 TG curves of three types of core-spun yarns

由图 3 可以看出,PPS 短纤维包芯纱、PI 纳米纤维包芯纱、PI 短纤维包芯纱的起始分解温度都在 450 $^{\circ}\text{C}$ 以上,说明 3 种包芯纱均具备出色的热稳定性。

2.1.3 包芯纱的表面形貌分析

为了解包芯纱的表面形貌,本文测试了 3 种包芯纱的 SEM 电镜图,结果如图 4 所示。

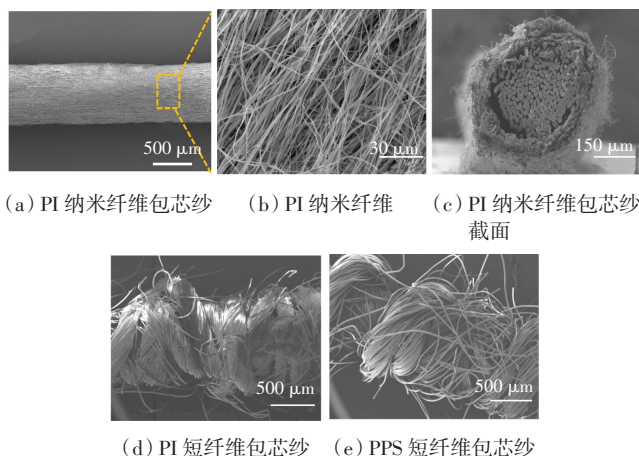


图 4 3 种包芯纱的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of three types of core-spun yarns

由图 4 可知,PI 纳米纤维包芯纱粗细相对均匀,纱线直径约为 0.66 mm,纱线表面纳米纤维的排列具有一定取向性,纤维直径为 550 nm,皮层的 PI 纳米纤维均匀包裹在芯层不锈钢纱线外,构成稳固的包芯结构。而 PI 和 PPS 短纤维包芯纱中,短纤维紧密地缠绕在不锈钢纱线表面,呈现出与 PI 纳米纤维包芯纱不同的微观结构特征。

2.2 摩擦层微结构匹配对 TENG 输出性能的影响

为了探究摩擦层微结构匹配对 TENG 输出性能的影响,本文分别以 2 种 PI 包芯纱织物为负摩擦层、PPS 包芯纱织物为正摩擦层,构建织物型 TENG,在机械外力为 25 N、工作频率为 3 Hz 的条件下,测试 TENG 的电输出性能,结果如图 5 所示。在此主要考虑 PI 包芯纱表面微结构与 PPS 表面能结构匹配对 TENG 输出性能的影响。由图 5 可以看出,在相同测试条件下,基于 PI 纳米纤维包芯纱织物的 TENG 的输出电压和电流分别为 100 V 和 10 μA ,明显高于基于短纤维包芯纱织物 TENG 的性能(8 V 和 0.4 μA)。这主要是由于 PI 纳米纤维与 PPS 短纤维细度差异较大,二者接触时界面接触面积较大,能够有效增强二者织物的摩擦起电性能^[17-18]。因此,为了更好地展示本研究中 TENG 的应用性能,后续都是以 PI 纳米纤维包芯纱为负摩擦层、PPS 短纤维包芯纱为正摩擦层的织物型 TENG 展开研究。

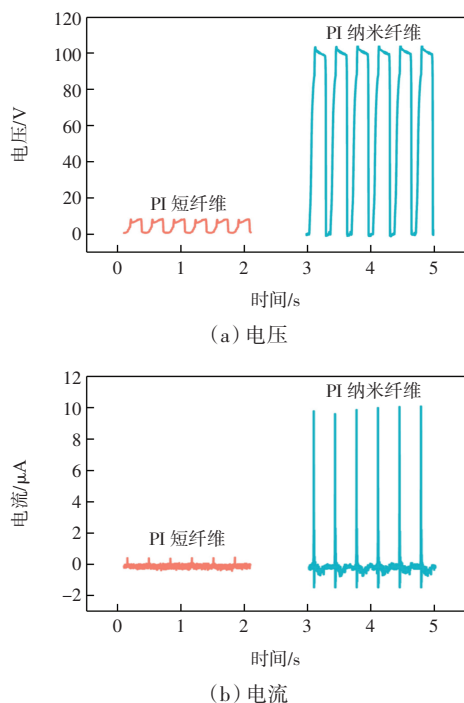


图 5 不同摩擦层微结构匹配 TENG 的输出性能

Fig.5 Output performance of TENGs based on fabrics with different microstructures

2.3 环境温度对 TENG 输出性能的影响

绝大多数纺织品耐高温性较差,在极端环境中容易丧失功能,这极大地限制了织物基 TENG 在此类极端环境中的应用。因此,研究耐高温织物基 TENG 在高温环境下的工作稳定性至关重要。图 6 展示了不同温度下 PI 纳米纤维包芯纱织物和 PPS 短纤维包芯纱织物工作 10 min 后的表面形貌。

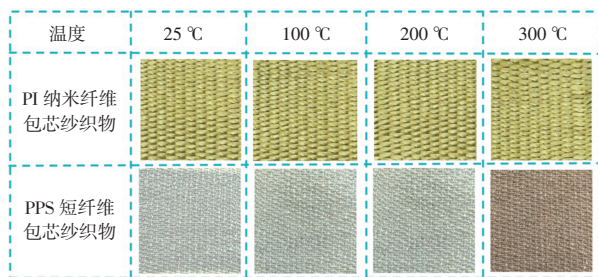


图 6 不同温度下 PI 和 PPS 摩擦电织物的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of PI and PPS triboelectric fabrics at different temperatures

由图 6 可以看出,PI 摩擦电织物在 25~300 °C 的温度范围内,其表面颜色未发生显著变化,表面结构也保持完好,外观形态与初始状态基本一致;而 PPS 摩擦电织物在 200 °C 能保持较好的外观形貌,当温度达到 300 °C 时,织物表面颜色呈现焦褐色,说明 PPS 的性质已经发生了变化。

鉴于 PI 和 PPS 2 种高分子材料均具备较好的耐

高温特性,本文探究了以 PI 纳米纤维包芯纱织物作为负摩擦层、以 PPS 短纤维包芯纱织物作为正摩擦层所构建的织物型 TENG 在不同环境温度下的电输出性能,结果如图 7 所示。

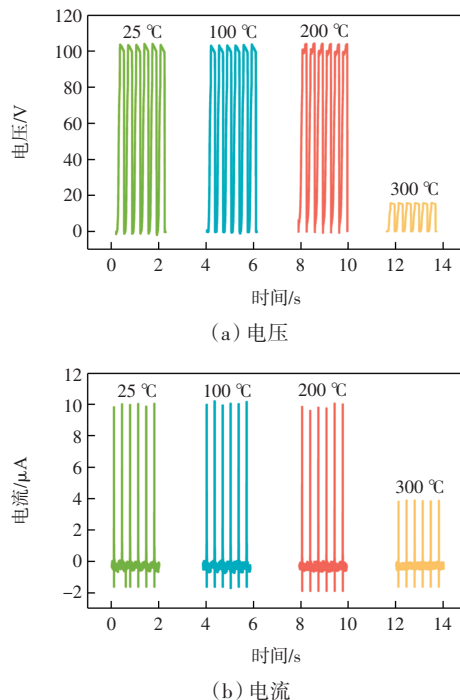


图 7 TENG 在不同温度下的输出性能

Fig.7 Output performance of TENGs at different temperatures

由图 7 可以看出,TENG 的输出性能在 25~200 °C 范围内保持稳定,当温度为 300 °C 时,输出性能下降到 15 V 和 4 μ A。其原因在于 PPS 纤维在 300 °C 高温环境下发生热氧化,大分子链中 C—S—C 键发生断裂,导致 S 原子发生交联和氧化,同时大分子聚集态结晶度增加,最终导致 TENG 输出性能下降^[19-20]。

2.4 TENG 的输出功率及稳定性

为了进一步探究 TENG 的输出性能,本文测试了其在不同阻抗匹配条件下的输出电压、电流和功率密度;并在恒定机械外力 25 N 和频率 3 Hz 条件下,实时测量了 3 000 次循环过程中 TENG 的输出电压,对其长循环耐久性进行分析,结果如图 8 所示。由图 8(a)可知,随着负载阻值的增加,负载两端的电压逐渐增大,而电流则呈现出相反的趋势。由图 8(b)可知,当外部负载的阻值为 20 M Ω 时,TENG 的功率密度达到最大,为 0.67 W/m²。耐久性作为 TENG 的关键性能之一,直接决定了其能否长时间维持稳定的输出能力。由图 8(c)可知,在长时间循环测试条件下,TENG 的输出电压基本保持稳定状态,这充分证明了该器件具备出色的稳定性和耐久性。

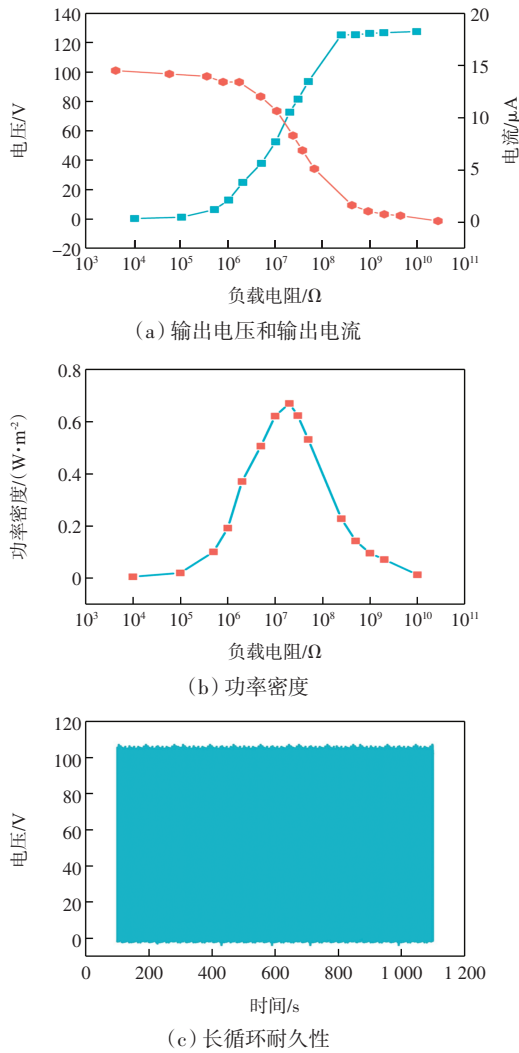
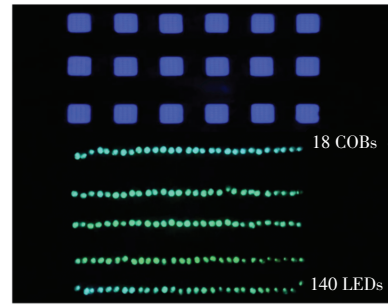


图 8 TENG 在不同阻抗条件下的输出性能和长循环耐久性
Fig.8 Output performance of TENG under different load resistances and its long cycle durability

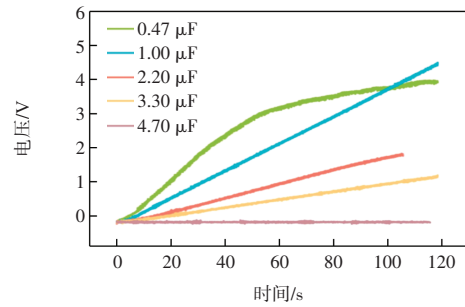
2.5 TENG 的应用性能研究

TENG 作为一种绿色可持续能源转化器件,为解决智能可穿戴设备的供能问题提供了有效方案。为了研究本文所构建织物 TENG 的实际应用性能,本文测试了其供电性能,结果如图 9 所示。

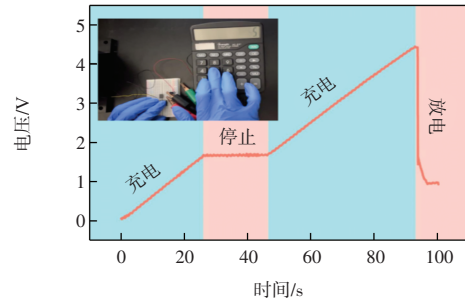
由图 9 可以看出,该 TENG 可以完全点亮 18 个蓝色 COBs 光源或 140 个商用绿色 LEDs,而且 TENG 可以为不同容量(0.47、1、2.2、3.3 和 4.7 μF)的电容器充电,不同容量的电容器表现出不同的充电速率,容量越小,充电速率越高,且最终达到的电压值也越大。采用 TENG 为计算器供电,在 TENG 工作过程中,电容器两端的电压持续上升;而在 TENG 停止工作后,电压值保持稳定,未出现下降,表明其具备良好的电荷储存能力;按下电路开关,可为计算器供电,实现其计算功能,进一步验证了织物基 TENG 在实际应用中的有效性。



(a) 点亮 COBs 光源和 LEDs



(b) 充电时电压-时间曲线



(c) 供电时电压-时间曲线

图 9 TENG 的应用性能
Fig.9 Application performance of TENG

3 结 论

本文采用共轭静电纺丝技术和连续空心锭花式捻线技术,以 PI 和 PPS 为摩擦材料,制备了基于耐高温包芯纱的摩擦电织物,并构筑 TENG。测试不同摩擦层微结构匹配、环境温度等条件下 TENG 的输出性能,并探究了 TENG 的实际应用情况。结果表明:

- (1) 所制备的包芯纱织物形貌良好、结构稳定。
- (2) 以 PI 纳米纤维包芯纱织物作为负摩擦层,以 PPS 短纤维包芯纱织物作为正摩擦层所制备的 TENG 可获得较高的输出电压和电流,在不超过 200 $^{\circ}\text{C}$ 的高温环境下能够保持稳定的电能输出,当负载电阻为 20 $\text{M}\Omega$ 时,TENG 功率密度达到 0.67 W/m^2 ,并且具有长循环稳定性。
- (3) 所制备的织物型 TENG 能够作为小型电子设备的电源,直接点亮 18 个蓝色 COBs 光源或 144 个绿

色 LEDs; 结合整流桥与电容器, 可以启动计算器实现运算功能。该织物型 TENG 具有较高的电输出性能和耐高温性, 使其在消防救援、智能穿戴设备和便携式电子设备等领域具备广泛应用前景。

参考文献:

- [1] BUI V T, HUYNH N D, CHAU N M, et al. High-temperature operatable triboelectric nanogenerator using microdome-patterned polyimide for self-powered sensors[J]. *Nano Energy*, 2022, 101: 107612.
- [2] PANG Y K, XU X C, CHEN S E, et al. Skin-inspired textile-based tactile sensors enable multifunctional sensing of wearables and soft robots[J]. *Nano Energy*, 2022, 96: 107137.
- [3] TANG N, ZHENG Y B, YUAN M M, et al. High-performance polyimide-based water-solid triboelectric nanogenerator for hydropower harvesting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(27): 32106-32114.
- [4] HE L X, ZHANG C G, ZHANG B F, et al. A dual-mode triboelectric nanogenerator for wind energy harvesting and self-powered wind speed monitoring[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(4): 6244-6254.
- [5] LI C Y, WANG P, ZHANG D. Self-healable, stretchable triboelectric nanogenerators based on flexible polyimide for energy harvesting and self-powered sensors[J]. *Nano Energy*, 2023, 109: 108285.
- [6] ZHUO J T, ZHENG Z H, MA R, et al. A breathable and woven hybrid energy harvester with optimized power management for sustainably powering electronics[J]. *Nano Energy*, 2023, 112: 108436.
- [7] PARK J, CHANG S-M, SHIN J, et al. Bio-physicochemical dual energy harvesting fabrics for self-sustainable smart electronic suits[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(28): 2300530.
- [8] ALIYANA A K, STYLIOS G. A review on the progress in core-spun yarns (CSYs) based textile TENGs for real-time energy generation, capture and sensing[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(29): 2304232.
- [9] YE C, YANG S, REN J, et al. Electroassisted core-spun triboelectric nanogenerator fabrics for IntelliSense and artificial intelligence perception[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 4415-4425.
- [10] YU A F, PU X, WEN R M, et al. Core-shell-yarn-based triboelectric nanogenerator textiles as power cloths[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12): 12764-12771.
- [11] MA L Y, WU R H, LIU S, et al. A machine-fabricated 3D honeycomb-structured flame-retardant triboelectric fabric for fire escape and rescue[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(38): 2003897.
- [12] WANG W C, WU X M, DING C, et al. Thermal aging performance of glass fiber/polyphenylene sulfide composites in high temperature[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(37): 50948.
- [13] WU J, WANG X L, HE J Y, et al. Synthesis of fluorinated polyimide towards a transparent triboelectric nanogenerator applied on screen surface[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(10): 6583-6590.
- [14] SAADATNIA Z, MOSANENZADEH S G, ESMAILZADEH E, et al. A high performance triboelectric nanogenerator using porous polyimide aerogel film[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1370.
- [15] KARAMANCHEVA I, STEFOV V, ŠOPTRAJANOV B, et al. FTIR spectroscopy and FTIR microscopy of vacuum-evaporated polyimide thin films[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1999, 19(2): 369-374.
- [16] 闫静, 望希言, 朱宁, 等. 静电纺聚酰亚胺基摩擦纳米发电机的制备及性能[J]. *天津工业大学学报*, 2023, 42(2): 6-12.
YAN J, WANG X Y, ZHU N, et al. Preparation and performance study of triboelectric nanogenerators based on electrospun polyimide nanofiber membranes[J]. *Journal of Tiangong University*, 2023, 42(2): 6-12(in Chinese).
- [17] SUN C Y, ZU G Q, WEI Y, et al. Flexible triboelectric nanogenerators based on electrospun poly(vinylidene fluoride) with MoS₂/carbon nanotube composite nanofibers[J]. *Langmuir*, 2022, 38(4): 1479-1487.
- [18] HUANG J, FU X P, LIU G X, et al. Micro/nano-structures-enhanced triboelectric nanogenerators by femtosecond laser direct writing[J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 638-644.
- [19] LIAN D D, ZHANG R P, LU J J, et al. Performances and structure changes of neat PPS fiber and nano Ti-SiO₂-modified PPS fiber after over-temperature oxidation[J]. *High Performance Polymers*, 2018, 30(3): 328-338.
- [20] LIAN D D, REN J Y, HAN W X, et al. Kinetics and evolved gas analysis of the thermo-oxidative decomposition for neat PPS fiber and nano Ti-SiO₂ modified PPS fiber[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1196: 734-746.

本文引文格式:

闫静, SYED UMER Afzal, 王浩轩. 包芯纱基摩擦电织物的制备及性能[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(3): 55-60.
YAN J, SYED UMER A, WANG H X. Preparation and properties of triboelectric fabrics based on core-spun yarn[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(3): 55-60(in Chinese).