聚丙烯腈自发电水凝胶用于柔性传感

邓伟成¹, 涂凌杰¹, 付如民², 田雨¹, 管幼钧¹, 康新昌¹, 周蕾², 谭帼馨^{1*}

1. 广东工业大学轻工化工学院应用化学系, 广州 510006

2. 华南理工大学材料科学与工程学院国家人体组织功能重建工程技术研究中心, 广州 510641

*通讯作者, E-mail: tanguoxin@126.com

收稿日期: 2021-08-11; 接受日期: 2021-11-04; 网络版发表日期: 2022-01-14

国家自然科学基金(编号: 51932002, 31771080)资助项目

摘要 水凝胶传感器已成功在生物学和电子产品之间实现了无缝结合, 但这些材料通常具有机械性能差、需要外部电源或电池等问题. 本文以聚乙烯醇(PVA)、丙烯腈(AN)、对苯乙烯磺酸钠(NaSS)、丙烯酰胺(AAm)为原料, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂制备了一种基于聚丙烯腈的自发电水凝胶(PVA-PAN). 通过红外光谱、力学性能测试、机电响应性能测试对其进行性能表征, 研究结果表明PAN链间的偶极相互作用和PVA与PAN链段间的氢键作用促进PAN向平面之字形构象转移, 水凝胶的最大压电系数 d_{33} 为32 p/CN, 具有与皮肤相类似的杨氏模量值(0.08~5.49 MPa)和良好的延展性(97%~408%). 由于应力诱导的极化效应, 该自发电水凝胶能够产生约60 mV的电信号输出. 通过*V-T*曲线表明该水凝胶可以通过电压信号的变化精确地检测人体的各种活动(如关节的运动、步频等). 本研究制备的自发电水凝胶传感器具有易制备、低成本、高弹性、自发电等优点, 为其应用在人造皮肤、人体健康检测以及医疗诊断等领域提供了一定的理论指导依据.

关键词 水凝胶, 丙烯腈, 压电性, 传感器

1 引言

近年来, 随着柔性电子器件的发展, 能将机械刺激转换成电信号的柔性应变传感器在可穿戴设备^[1,2]、软机器人^[3,4]、人体运动检测^[5,6]等领域引起了广泛关注. 目前, 大多数应变传感器多为将银纳米粒子^[7]、石墨烯^[8]、碳纳米管^[9]等导电纳米材料与柔性基底进行组装. 然而, 这种应变传感器通常存在有限的拉伸强度(~200%)和与人体皮肤不匹配的杨氏模量(0.1~2 MPa)^[10,11]等缺点.

水凝胶作为一种通过物理或化学交联的富含水分

的聚合物网络^[12], 可通过对其结构进行设计, 以改善水凝胶的机械性能. 例如, Guo等^[13]通过把聚乙烯醇水凝胶浸泡在硅酸钠水溶液的方法增强氢键的相互作用, 成功构建出具有高拉伸(>400%)和杨氏模量接近人体皮肤的复合水凝胶. Ge等^[14]通过使用紫外光聚合的方法将聚丙烯酰胺网络和聚乙烯醇链进行加固, 成功构建了高度拉伸(>500%)和透明(>90%)的水凝胶. 而常用于柔性传感器的水凝胶主要是压阻式和压容式的. 压阻式/压容式传感器的工作原理是在外力的作用下改变传感器的电阻值/电容量, 通过可读的电信号来判断外界压力的大小^[15,16]. 如Zhao等^[15]通过使用银纳

引用格式: Deng W, Tu L, Fu R, Tian Y, Guan Y, Kang X, Zhou L, Tan G. Polyacrylonitrile-based self-powered hydrogel for flexible sensing. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 494–503, doi: 10.1360/SSC-2021-0178

米线作为导电组分, 结合化学键和物理相互作用成功赋予了水凝胶传感器优异的机械性能和高电导率(0.69 S/cm). Rao等^[16]使用紫外光聚合的方法将 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 络合物、聚乙二炔和聚丙烯酸通过静电相互作用进行交联, 成功制备出具有高拉伸性和高灵敏度(GF=161)的水凝胶传感器. 然而, 现有的压阻式/压容式水凝胶传感器经常需要外接电源进行工作, 使其在实际应用中受到限制.

目前, 已知的能量收集方式主要包括电磁效应^[17]、压电效应^[18]和摩擦发电^[19]. 压电聚合物具有结构简单、机械柔韧性高、灵敏度高的特点. 其中, 聚偏二氟乙烯(PVDF)是一种典型的压电聚合物, 其 β 相结构为其提供高达2.1 D偶极矩和高压电性^[20], 而聚丙烯腈(PAN)是一种具有高达3.5 D偶极矩和压电信号输出远高于PVDF的新型压电聚合物^[21,22]. Sun等^[23]使用静电纺丝和低温水热合成结合的技术, 成功制备出能产生~6.5 V电压和输出功率密度为9.5 mW/m²的ZnO/PAN纳米发电机.

本研究通过结合压电聚合物PAN的力电响应特性和PVA水凝胶的柔韧性, 构建了具有力电响应性的PVA-PAN水凝胶材料, 用于柔性传感器研究. 水凝胶表现出优异的抗疲劳性能, 保证了应力加载后传感器电压信号的稳定输出, 避免了在应力施加期间传感器性能的降低. 此外, 我们证明了制备的PVA-PAN压电水凝胶可用于人体运动监测, 使其有望应用于柔性传感领域.

2 实验部分

2.1 实验仪器

全波段研究级红光光谱工作站(THEMOR-FILSHER, 美国); 钨灯丝扫描电子显微镜(Hitachi公司, 日本); 微机控制电子万能试验机(三思泰捷, 珠海); DMM7510数字图形采样万用表(泰克, 上海); YE2730A压电陶瓷 d_{33} 测量仪(联能电子, 江苏).

2.2 实验试剂

聚乙烯醇(PVA)、丙烯腈(AN)、对苯乙烯磺酸钠(NaSS)、丙烯酰胺(AAm)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、过硫酸铵(APS)、二甲基亚砜(DMSO)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司(中国), 均为分析纯.

2.3 实验方法

2.3.1 PVA-PAN压电水凝胶的合成

将0.4 g PVA溶解于8 mL DMSO溶液中, 于90℃水浴中搅拌1 h, 使PVA完全溶解且溶液透明; 冷却至室温后, 根据表S1(网络版补充材料), 向溶液中依次加入AN、NaSS、AAm、MBA、APS, 搅拌30 min, 直至溶液澄清透明; 将所得混合溶液倒入模具中, 在55℃烘箱中反应30 min; 最后将样品在室温下浸泡3天(每6个小时更换一次水, 以达到去除残留单体、引发剂和DMSO的目的), 即可获得PVA-PAN水凝胶, 根据AN加入量的不同, 将其命名为PVA-PAN-*x*水凝胶.

2.3.2 PVA-PAN压电水凝胶结构分析

采用全波段研究级红外光谱工作站对水凝胶样品进行衰减全反射红外光谱分析, 波数范围为4000~400 cm⁻¹, 扫描32次; 使用扫描电子显微镜在5 kV的加速电压下获得水凝胶横截面形貌图像. 将样品在-80℃下冻干, 然后在液氮中淬断, 粘贴在样品台中, 并喷金覆盖1 min.

2.3.3 PVA-PAN压电水凝胶力学性能测试

使用电子万能试验机测试PVA-PAN水凝胶的力学性能, 对于拉伸试验, 固定拉伸速度为30 mm/min, 将样品预切成10 mm长、2 mm宽、0.5 mm厚的哑铃状; 通过拉伸曲线中0%~15%应变处的斜率而算出样品的杨氏模量.

对于压缩试验, 固定压缩速度为2 mm/min, 将样品制备成10 mm直径、10 mm高的圆柱状; 通过压缩曲线中0%~30%应变处的斜率而算出样品的压缩模量.

对于应变加载-卸载循环测试, 固定压缩速度为2 mm/min, 压缩应变率为90%, 连续压缩次数为10次, 将样品制备成10 mm直径、10 mm高的圆柱状.

2.3.4 PVA-PAN压电水凝胶力电响应性能测试

采用DMM7510数字图形采样万用表对PVA-PAN水凝胶的力电响应性能进行评估. 使用铜板连接到水凝胶的两侧, 并通过铜线将产生的电信号输出到DMM7510, 记录在计算机上, 测试频率为25 Hz.

2.3.5 PVA-PAN压电水凝胶传感性能测试

将PVA-PAN-2水凝胶(20 mm×5 mm×1 mm)制成

夹层状传感器, 使用胶带固定水凝胶于皮肤表面, 用于手指、手肘以及膝盖的运动检测和步频的检测. 使用DMM7510和计算机记录并保存输出电信号, 测试频率为25 Hz.

3 结果与讨论

3.1 PVA-PAN压电水凝胶构建原理及结构分析

图1为PVA-PAN水凝胶的构建原理示意图, 即将氢键聚合物PVA、压电单体AN、氢键单体AAm、阴离子单体NaSS、交联剂MBA溶于有机溶剂DMSO中, 然后加入热引发剂APS, 使其在55℃下形成PVA-PAN有机凝胶, 最后通过溶剂浸泡的方法来获得偶极-偶极作用和氢键协同作用的PVA-PAN水凝胶. 其中, 丙烯酰胺作为氢键的受体和PVA上的羟基进行结合, 从而提高水凝胶的力学强度; 带负电荷的对苯乙烯磺酸钠作为阴离子单体, 用于扩展水凝胶网络、增加水凝胶内部的空间位阻, 从而提高水凝胶的保水性能. 经过溶剂浸泡后, 水凝胶网络内DMSO分子被H₂O分子取代, 使得PAN链上游离-CN基之间的偶极-偶极相互作用、PVA链和PAN链之间的多个氢键作用得到恢复, 从而进一步增强水凝胶的机械性能, 这主要是因为DMSO分子是一种强的氢键受体, 能与PVA链的羟基形成氢键, 从而影响聚合物链段之间的氢键作用^[24,25].

通过傅里叶红外光谱对PVA-PAN水凝胶的化学结构进行分析, 如图2a所示, 在红外光谱中出现在3400 cm⁻¹处的特征宽峰为-OH的伸缩振动峰, 说明了水凝胶网络中存在PVA链段^[26]; 在2245 cm⁻¹处出现

了-C≡N的特征吸收峰, 证明丙烯腈成功聚合在水凝胶网络中; 1663和1036 cm⁻¹处出现的特征峰分别为-C=O的伸缩振动峰和-SO₃⁻的特征吸收峰, 表明水凝胶网络中存在AAm和NaSS组分^[24]. 红外谱图中出现的特征峰与图2c的分子结构一致, 证明PVA-PAN水凝胶成功制备. 据报道, PAN具有两种分子构象: 平面之字形构象和3¹螺旋构象, 其中平面之字形构象保证了PAN具有强的压电性^[21~23]. 如图2b所示, 在1250和1230 cm⁻¹处分别表现出PAN的平面之字形构象和3¹螺旋构象的振动峰. 而随着AN的含量增加, 水凝胶内部的3¹螺旋构象向平面之字形构象转变, 提高了水凝胶的压电性^[22,23]. 如图S1(网络版补充材料)所示, 当AN含量为0时, 水凝胶呈现三维网状结构, 孔径直径约为20~25 μm, 然而当加入AN后, 水凝胶孔径减少, 孔洞结构遭到破坏, 随着AN含量的进一步增加, 水凝胶微观结构呈现为三维双向的沟槽结构, 这可能是因为随着AN含量的增加, PAN链段间的偶极-偶极作用增强, 增加了水凝胶网络的交联密度, 破坏了水凝胶内部的空间位阻, 最终破坏了水凝胶的三维网状结构, 从而形成三维双向的沟槽结构.

3.2 PVA-PAN压电水凝胶力学性能分析

由于水凝胶的力学强度可通过改变单体的组分比进行调整, 使其与人体皮肤机械强度相似, 因此广泛应用于柔性传感领域^[27~30]. 本研究调整了水凝胶中AN的不同含量并对其力学性能进行测试. 由图3可见, 随着AN加入量的增加, PVA-PAN水凝胶的拉伸强度由0.06±0.0001 MPa提高到4.87±0.35 MPa, 断裂伸率先

图1 PVA-PAN水凝胶的构建原理示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic construction for the PVA-PAN hydrogel (color online).

图 2 (a) PVA-PAN水凝胶样品的FTIR光谱; (b)为(a)部分放大图; (c) PAN水凝胶(i)和PVA (ii)的分子结构(网络版彩图)

Figure 2 (a) FTIR spectra of PVA-PAN hydrogel samples; (b) a partially enlarged view of (a); (c) the molecular structure of the PAN hydrogel (i) and PVA (ii) (color online).

图 3 PVA-PAN水凝胶的力学性能. 水凝胶的拉伸(a)和压缩(b)实验, 插图为PVA-PAN-0水凝胶的应力应变曲线; (c) 水凝胶的杨氏模量和压缩模量(网络版彩图)

Figure 3 Mechanical performance of the PVA-PAN hydrogels. (a) Tensile and (b) compressive tests of the hydrogels. The inset shows the stress-strain curve of PVA-PAN-0 hydrogel; (c) Young's modulus and compressive modulus of the hydrogels (color online).

由 $97\% \pm 0.757\%$ 提高到 $408\% \pm 0.784\%$, 再降低到 $271\% \pm 0.038\%$, 杨氏模量从 0.082 ± 0.005 MPa 提高到 5.499 ± 0.511 MPa, 压缩强度由 0.13 ± 0.002 MPa 提高到 43.25 ± 0.12 MPa, 压缩模量由 0.028 ± 0.0002 MPa 提高到 7.52 ± 0.41 MPa. 其原因主要是随着AN含量增加, 氰基之间的偶极-偶极相互作用增强, 与PVA链段和PAN链段之间的氢键形成协同相互作用, 提高了水凝胶网络的交联密度, 从而为水凝胶提供能量耗散机制, 使得其力学强度增强^[31]. 然而当AN的含量继续增加, 由于较强的偶极-偶极作用, 破坏了其与氢键之间的协同作用, 使得水凝胶的刚性增强, 且断裂伸长率有所

下降.

在柔性传感领域, 材料是否具有优异的抗疲劳性能是判断其能否重复使用的重要因素^[32-35]. 因此, 通过对比水凝胶的力学强度, 对PVA-PAN-0组、PVA-PAN-2组、PVA-PAN-3组这三组水凝胶进行应变加载-卸载循环测试表征材料的抗疲劳性能. 测试结果如图4a所示, PVA-PAN-0组水凝胶压缩到90%后出现了破碎的情况, 这主要是因为偶极-偶极相互作用的缺失, 使得水凝胶内能量耗散特性减弱, 从而降低了水凝胶的韧性. 通过压缩应力-应变曲线发现, PVA-PAN-0组水凝胶在压缩到72%后, 应力有所下降, 同样证明

图4 PVA-PAN水凝胶的抗疲劳性能. PVA-PAN-0 (a)、PVA-PAN-2 (b)和PVA-PAN-3 (c)水凝胶在90%应变加载-卸载循环过程中的压缩应力-应变曲线, 插图为对应水凝胶压缩至90%应变后的照片(网络版彩图)

Figure 4 Fatigue resistance performance of the PVA-PAN hydrogels. Compressive stress-strain curves of PVA-PAN-0 (a), PVA-PAN-2 (b) and PVA-PAN-3 (c) hydrogel at 90% strain during loading-unloading cycles, the insets show the corresponding hydrogel after compressed to 90% strain (color online).

了水凝胶在压缩到72%应变时, 水凝胶就出现了破碎的情况. 如图4b所示, PVA-PAN-2组水凝胶在压缩到90%后仍能恢复到原来的高度, 为了进一步研究PVA-PAN-2组水凝胶的抗疲劳性能, 将其压缩到90%进行10次连续压缩循环测试, 发现其应力-应变曲线在10个循环中几乎重叠, 表明PVA-PAN-2组水凝胶良好的自恢复性能, 其原因是在加载-卸载循环中, 水凝胶内偶极-偶极相互作用和氢键之间的协同作用首先受到破坏并耗散能量, 从而为水凝胶提供能量耗散机制^[36]. 从图4c发现, PVA-PAN-3组水凝胶在压缩到90%后变成薄片状, 且不能自我恢复, 原因是随着偶极-偶极相互作用的增强阻碍了水凝胶网络内链段的滑移, 从而使得水凝胶刚性增强, 回弹性减弱. 通过压缩应力-应变曲线也可以发现, 水凝胶在回到80%应变后, 水凝胶受到的应力降到0, 同样说明了PVA-PAN-3组水凝胶回弹性较差.

由于PVA-PAN-2组水凝胶有与皮肤相匹配的杨氏模量(1.228 ± 0.204 MPa)、可延展性($408\% \pm 0.784\%$)、兆帕级的压缩模量(1.962 ± 0.226 MPa)和优异的抗疲劳性能, 使得该水凝胶有望应用于人造皮肤领域.

3.3 PVA-PAN压电水凝胶力电响应性能分析

为了探讨PVA-PAN水凝胶的压电性能, 采用YE2730A压电陶瓷 d_{33} 测量仪对水凝胶进行 d_{33} 值的测定. 由图5a可见, PVA-PAN-2组水凝胶传感器具有22.8 pC/N的 d_{33} 值, 这主要是因为其具有2.0 MPa的压缩模量和高的腈基含量^[37,38]. 据报道, 对机械性能优异的

压电元件施加外力后, 可增强其偶极矩的变化, 从而表现出优异的力电响应性能^[39-41]. 因此, 由于PAN链具有高偶极矩的氰基, PVA与PAN链之间的氢键作用促进了PAN链向平面之字形构象转变, 使得水凝胶在未经过任何电极化过程的情况下, 能表现出压电性. 如图5b可见, 当没有将外力作用于水凝胶时, 并无电压输出, 这是由于电偶极子在其各自的对称轴上随机振荡, 使得电偶极子自发极化的总强度达到平衡, 从而无法进行电压输出. 当水凝胶被压缩后, 水凝胶内部偶极子旋转, 使得水凝胶内部偶极矩发生改变, 导致在水凝胶的电极处积累压电电势, 从而在外部电路中产生电信号^[42,43].

通过动态机械装置和DMM7510数字图形采样万用表的联用来测量水凝胶的力电响应性能. 由图5c可见, 随着AN含量的增加, 水凝胶的输出电压先由20 mV增大到60 mV后减弱到30 mV, 这主要是因为水凝胶的刚性增强, 使得在同样159.25 kPa的力作用下, 水凝胶不能完全被压缩, 使得水凝胶内部偶极矩变化减弱, 从而降低电压输出. 为了探讨水凝胶的厚度对水凝胶输出电压的影响, 在159.25 kPa的外力作用下对不同厚度的水凝胶进行力电响应特性测试, 由图S2可见, 增大压电水凝胶的厚度, 会降低输出电压的峰值, 这主要是因为水凝胶厚度增加后, 在恒定力的作用下, 水凝胶的形变量减少, 使得水凝胶内部偶极矩变化减弱, 从而降低输出电压的峰值.

为了探讨不同压力的作用下水凝胶的电压输出情况, 由图5d可见, 随着施加外力增大, 水凝胶的输出电

图 5 PVA-PAN水凝胶的力电响应特性. (a) PVA-PAN水凝胶的压电常数 d_{33} ; (b) PVA-PAN水凝胶应力诱导极化产生电信号的示意图; (c) PVA-PAN水凝胶在恒定力159.25 kPa下的电压输出; (d) 不同力作用下PVA-PAN-2水凝胶的电压输出; (e) PVA-PAN-2水凝胶在加卸载循环过程中的力电耐久性(网络版彩图)

Figure 5 Mechanical-electric response properties of the PVA-PAN hydrogels. (a) Piezoelectric constant d_{33} of the PVA-PAN hydrogels; (b) schematic diagram of electrical signals generated by stress induced polarization of PVA-PAN hydrogel; (c) the voltage output of the PVA-PAN hydrogels under a constant pressure of 159.25 kPa; (d) the voltage output of the PVA-PAN-2 hydrogel under the different forces; (e) the mechanical-electric durability test of the PVA-PAN-2 hydrogel during loading-unloading cycles (color online).

压由7 mV增大到45 mV, 当水凝胶受到超过159.25 kPa的压力后, 其输出电压基本不变, 维持在45 mV左右, 这主要因为水凝胶的形变量减少, 使得输出的电压减小. 由图S3可知, 在低压力区, 水凝胶的输出电压与施加的外力呈线性关系, 水凝胶的输出电压随着压力的增大而增大, 压力灵敏度为 0.23 kPa^{-1} , 而在高压力区, 压力灵敏度大大降低为 0.015 kPa^{-1} . 由于水凝胶内偶极子的含量是固定的, 当水凝胶被继续压缩后, 在水凝胶电极处积累的压电电势不变, 从而使得水凝胶的输出电压变化不大, 表明水凝胶具有优异的力电响应性能. 以压力灵敏度为基础, 通过与典型的应力应变传感器进行对比, 发现该水凝胶表现的压力灵敏度(0.23 kPa^{-1})高于许多应力应变传感器^[44-49]. 为了进一步探究水凝胶的耐久性和可重复性, 在159.25 kPa的外加压力的作用下对水凝胶进行近1000次的压缩循环. 如图5e及其放大图所示, 水凝胶传感器在1000次循环中均有近45 mV的输出电压, 但是在700次循环后水

凝胶输出电压有所降低, 这主要是因为水凝胶在挤压的过程中水分有所丢失, 使得水凝胶的刚性增强, 回弹性降低.

为了检验水凝胶的作用机理与电极界面处发生的电化学反应的关系, 我们通过将水凝胶传感器置于 60°C 烘箱中, 从而去除水凝胶传感器表面的水分, 并使用动态机械装置和DMM7510数字图形采样万用表的联用来测量烘干1 h后水凝胶的力电响应性能. 如图S4所示, 在同样的压力下, 水凝胶的输出电压与未烘干前的输出电压一样, 因此, 压电水凝胶的工作机理为压电效应, 与电极界面处可能发生的电化学反应无关.

3.4 PVA-PAN压电水凝胶传感性能分析

将PVA-PAN-2组水凝胶置于两个铜电极之间, 并用绝缘胶带固定于皮肤上, 对人体不同部位进行实时监测. 由图6a可知, 当手指弯曲的角度逐渐增大时, 水

图6 PVA-PAN水凝胶在传感器方面的应用. 传感器在手指弯曲(a)、肘部弯曲(b)和膝盖弯曲(c)后的电压输出; (d) 传感器在正常男子慢走和慢跑时的电压输出(网络版彩图)

Figure 6 Applications of the PVA-PAN hydrogels as a sensor. The voltage output collected from the device by bending and releasing of finger (a), elbow (b) and knee (c). (d) The voltage output of the sensor when a person of normal weight walked and ran (color online).

凝胶传感器对应的输出电压精准且稳定. 当手指不弯曲时, 传感器不产生电压输出(0 mV), 而当手指弯曲角度为 30° 时, 水凝胶传感器的电压输出为 -9.81 mV, 手指弯曲角度为 90° 时有 -31.1 mV的输出电压, 是 30° 弯曲角度输出电压的3倍左右. 此外, 该水凝胶传感器也能用于人体其他关节的活动监测. 如图6b所示, 手肘弯曲角度为 30° 时, 使得传感器发生形变, 从而产生 -13.26 mV的输出电压, 通过改变手肘弯曲的角度, 从而改变传感器的形变量, 可改变传感器的电压输出. 我们进一步测定了水凝胶在人体关节固定后传感器的电压输出稳定性. 由图6c可见, 对传感器进行40 s的膝盖运动的实时监测, 可以发现当膝盖弯曲角度为 90° 时, 能产生 21.14 mV的稳定压电输出, 表明传感器具有良好的耐久性和力电响应特性, 表明水凝胶传感器能精确地检测每个关节的运动并将其转换成电信号, 从而实现对人体运动进行实时监测, 使其有望应用于人造皮肤方面.

将PVA-PAN-2组水凝胶置于硅胶支架内, 安装在两个铜电极之间, 并采用导电胶带将水凝胶传感器与铜电极粘贴在一起, 避免水凝胶在测试过程中与电极分离. 为了展示水凝胶传感器的功能和电压输出能力, 一个重量为70 kg的男子穿着装有传感器的鞋子在进行慢走和慢跑的动作, 并监测相应的电压输出^[50-52]. 从图6d可以知道其详细的运动模式: 在慢走过程中,

频率约为 0.36 s^{-1} 并且在每一步期间, 约停留在峰值1~2 s, 对应在慢走期间脚跟与地面接触时间较长, 即步行频率相对缓慢; 在慢跑过程中, 频率约为 0.81 s^{-1} 并且电压输出呈现出尖锐的峰, 表明脚跟与地面接触时间非常短, 运动快速. 通过对比不同运动之间的传感器电压输出模式的差异, 表明该传感器有望应用于人体运动监测方面.

4 结论

通过溶液聚合和溶剂置换结合的方法, 制备了PVA-PAN自发电水凝胶, 分子链间的偶极-偶极相互作用和氢键相互作用的协同作用, 赋予了水凝胶优异的力学性能(具有与皮肤杨氏模量相类似(1.228 ± 0.204 MPa)、可延展性($408\% \pm 0.784\%$)、兆帕级的压缩模量(1.962 ± 0.226 MPa)和高弹性). 此外, 由于CN基的高偶极矩, 使得水凝胶具有良好的压电性能并且在外力作用下产生稳定的电信号输出(~ 60 mV). 通过*V-T*曲线证明了水凝胶传感器可以对人体运动(手指、肘部、膝盖等关节弯曲和步频等)进行实时监测并进一步扩大了聚丙烯腈的研究领域. 因此, 本工作制备的自发电水凝胶实现了与人体皮肤相类似的力学强度和触觉功能, 在人造皮肤、人体健康检测以及医疗诊断领域具有巨大的应用潜力.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Wang Y, Zhao C, Wang J, Luo X, Xie L, Zhan S, Kim J, Wang X, Liu X, Ying Y. *Sci Adv*, 2021, 7: eabe4553
- Zhu Y, Xu W, Ravichandran D, Jambhulkar S, Song K. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 8514-8526
- Zhu M, Xie M, Lu X, Okada S, Kawamura S. *Nano Energy*, 2020, 73: 104772
- Liao X, Song W, Zhang X, Jin H, Liu S, Wang Y, Thean AV-, Zheng Y. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2101107
- Wang Z, Bi P, Yang Y, Ma H, Lan Y, Sun X, Hou Y, Yu H, Lu G, Jiang L, Zhu B, Xiong R. *Nano Energy*, 2021, 80: 105559
- Hang CZ, Zhao XF, Xi SY, Shang YH, Yuan KP, Yang F, Wang QG, Wang JC, Zhang DW, Lu HL. *Nano Energy*, 2020, 76: 105064
- Bang J, Lee WS, Park B, Joh H, Woo HK, Jeon S, Ahn J, Jeong C, Kim T-, Oh SJ. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1903047
- Li X, Fan YJ, Li HY, Cao JW, Xiao YC, Wang Y, Liang F, Wang HL, Jiang Y, Wang ZL, Zhu G. *ACS Nano*, 2020, 14: 9605-9612
- Ahuja P, Akiyama S, Ujjain SK, Kukobat R, Vallejos-Burgos F, Futamura R, Hayashi T, Kimura M, Tomanek D, Kaneko K. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 19996-20005
- Chen G, Matsuhisa N, Liu Z, Qi D, Cai P, Jiang Y, Wan C, Cui Y, Leow WR, Liu Z, Gong S, Zhang KQ, Cheng Y, Chen X. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800129

- 11 Huang J, Wang L, Jin Y, Lu P, Wang L-, Bai N, Li G, Zhu P, Wang Y, Zhang J, Wu Z, Guo CF. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2001518
- 12 Yuk H, Lu B, Zhao X. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 1642–1667
- 13 Guo G, Chen Y, Liu X, Zhu DY, Zhang B, Lin N, Gao L. *J Mater Chem B*, 2018, 6: 8043–8054
- 14 Ge G, Zhang Y, Shao J, Wang W, Si W, Huang W, Dong X. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1802576
- 15 Zhao W, Qu X, Xu Q, Lu Y, Yuan W, Wang W, Wang Q, Huang W, Dong X. *Adv Electron Mater*, 2020, 6: 2000267
- 16 Rao VK, Shauloff N, Sui XM, Wagner HD, Jelinek R. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 6034–6041
- 17 Ma Z, Ai J, Yue Y, Wang K, Su B. *Nano Energy*, 2021, 83: 105846
- 18 Fu R, Tu L, Zhou Y, Fan L, Zhang F, Wang Z, Xing J, Chen D, Deng C, Tan G, Yu P, Zhou L, Ning C. *Chem Mater*, 2019, 31: 9850–9860
- 19 Wen Z, Yang Y, Sun N, Li G, Liu Y, Chen C, Shi J, Xie L, Jiang H, Bao D, Zhuo Q, Sun X. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1803684
- 20 Lu L, Ding W, Liu J, Yang B. *Nano Energy*, 2020, 78: 105251
- 21 Yuan L, Fan W, Yang X, Ge S, Xia C, Foong SY, Liew RK, Wang S, Van Le Q, Lam SS. *Compos Commun*, 2021, 25: 100680
- 22 Wang W, Zheng Y, Jin X, Sun Y, Lu B, Wang H, Fang J, Shao H, Lin T. *Nano Energy*, 2019, 56: 588–594
- 23 Sun Y, Liu Y, Zheng Y, Li Z, Fan J, Wang L, Liu X, Liu J, Shou W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 54936–54945
- 24 Zhang Y, Li Y, Liu W. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 471–480
- 25 Xu L, Gao S, Guo Q, Wang C, Qiao Y, Qiu D. *Adv Mater*, 2020, 32: 2004579
- 26 Wang Y, Huang H, Wu J, Han L, Yang Z, Jiang Z, Wang R, Huang Z, Xu M. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 18506–18518
- 27 Hou W, Sheng N, Zhang X, Luan Z, Qi P, Lin M, Tan Y, Xia Y, Li Y, Sui K. *Carbohydrate Polym*, 2019, 211: 322–328
- 28 Jin R, Xu J, Duan L, Gao G. *Carbohydrate Polym*, 2021, 268: 118240
- 29 Zhang Q, Liu X, Ren X, Jia F, Duan L, Gao G. *Chem Mater*, 2019, 31: 5881–5889
- 30 Xia S, Zhang Q, Song S, Duan L, Gao G. *Chem Mater*, 2019, 31: 9522–9531
- 31 Liu B, Xu Z, Gao H, Fan C, Ma G, Zhang D, Xiao M, Zhang B, Yang Y, Cui C, Wu T, Feng X, Liu W. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1910197
- 32 Sun X, Qin Z, Ye L, Zhang H, Yu Q, Wu X, Li J, Yao F. *Chem Eng J*, 2020, 382: 122832
- 33 Qin Z, Sun X, Yu Q, Zhang H, Wu X, Yao M, Liu W, Yao F, Li J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 4944–4953
- 34 Xia S, Song S, Gao G. *Chem Eng J*, 2018, 354: 817–824
- 35 Chen J, Xu X, Liu M, Li Y, Yu D, Lu Y, Xiong M, Wyman I, Xu X, Wu X. *Carbohydrate Polym*, 2021, 264: 117978
- 36 Chen D, Zhao X, Wei X, Zhang J, Wang D, Lu H, Jia P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 53247–53256
- 37 Miao C, Reid L, Hamad WY. *Appl Mater Today*, 2021, 24: 101082
- 38 Hong Y, Wang B, Long Z, Zhang Z, Pan Q, Liu S, Luo X, Yang Z. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2104737
- 39 Singh D, Choudhary A, Garg A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 2793–2800
- 40 Yan M, Zhong J, Liu S, Xiao Z, Yuan X, Zhai D, Zhou K, Li Z, Zhang D, Bowen C, Zhang Y. *Nano Energy*, 2021, 88: 106278
- 41 Wang H, Liu H, Zhang Z, Liu Z, Lv Z, Li T, Ju W, Li H, Cai X, Han H. *npj Comput Mater*, 2019, 5: 17
- 42 Badatya S, Bharti DK, Sathish N, Srivastava AK, Gupta MK. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 27245–27254
- 43 Acharya J, Goul R, Wilt J, Wu J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 9902–9908
- 44 Tang Y, Gong S, Chen Y, Yap LW, Cheng W. *ACS Nano*, 2014, 8: 5707–5714
- 45 Lei Z, Wang Q, Sun S, Zhu W, Wu P. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700321
- 46 Pu X, Liu M, Chen X, Sun J, Du C, Zhang Y, Zhai J, Hu W, Wang ZL. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700015
- 47 Wang X, Zhang H, Dong L, Han X, Du W, Zhai J, Pan C, Wang ZL. *Adv Mater*, 2016, 28: 2896–2903
- 48 Sun H, Zhou K, Yu Y, Yue X, Dai K, Zheng G, Liu C, Shen C. *Macromol Mater Eng*, 2019, 304: 1900227
- 49 Lu N, Lu C, Yang S, Rogers J. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4044–4050
- 50 Askari H, Saadatnia Z, Asadi E, Khajepour A, Khamesee MB, Zu J. *Nano Energy*, 2018, 45: 319–329
- 51 Zhang W, Zhang Y, Yang G, Hao X, Lv X, Wu F, Liu J, Zhang Y. *Nano Energy*, 2021, 82: 105769
- 52 You MH, Wang XX, Yan X, Zhang J, Song WZ, Yu M, Fan ZY, Ramakrishna S, Long YZ. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 3500–3509

Polyacrylonitrile-based self-powered hydrogel for flexible sensing

Weicheng Deng¹, Lingjie Tu¹, Rumin Fu², Yu Tian¹, Youjun Guan¹, Xinchang Kang¹, Lei Zhou², Guoxin Tan^{1*}

¹ Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

² National Engineering Research Center for Tissue Restoration and Reconstruction, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

*Corresponding author (email: tanguoxin@126.com)

Abstract: Hydrogel sensors have succeeded in achieving a seamless connection between biology and electronics, but these materials are often plagued by problems such as poor mechanical properties and the need for external power or batteries. In this article, we use polyvinyl alcohol (PVA), acrylonitrile (AN), sodium p-styrene sulfonate (NaSS), acrylamide (AAm) as raw materials, *N,N'*-methylene bisacrylamide (MBA) as a crosslinker to prepare a polyacrylonitrile-based self-powered hydrogel (PVA-PAN). Its performance was characterized by infrared spectrum, mechanical property test and mechanical-electric response performance test. The results showed that the dipole interaction between the PAN chains and the hydrogen bond between PVA and PAN segments promoted the PAN to the planar zigzag conformation, and the maximum piezoelectric coefficient d_{33} was 32 p/CN. It has a similar young's modulus value to skin (0.08–5.49 MPa) and good stretchability (97%–408%). Due to the stress-induced polarization effect, the self-powered hydrogel can generate an electrical output of about 60 mV. The *V-T* curve shows that the hydrogel can accurately detect various human activities (such as joint movement, and step frequency) through the change of voltage signal. In this study, the hydrogel sensor has the advantages of easy preparation, low cost, high elasticity and self-power, which provides theoretical guidance for its application in artificial skin, human health detection, medical diagnosis and other fields.

Keywords: hydrogel, acrylonitrile, piezoelectricity, sensor

doi: [10.1360/SSC-2021-0178](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0178)