http://pmse.scu.edu.cn

高强度耐低温离子水凝胶的制备及在摩擦纳米发电机中的应用

王 洋，刘文博，杨 宇，姜炜坤，吕高金

（齐鲁工业大学（山东省科学院）生物基材料与绿色造纸国家重点实验室，山东 济南 250353）

摘要：摩擦纳米发电机（TENG）作为一种新型可持续的能量收集设备，具有自供电、高输出、低成本、灵活性和轻量化等优点。然而，传统TENG的电极材料为金属薄膜、碳片和液态金属等，存在可拉伸性差、导电性差且在低温无法工作等缺点。文中将氯化锌（$ZnCl_2$）、磺基甜菜碱（SBMA）、纳米纤维素（CNC）和柠檬酸（CA）引入聚丙烯酸（AA）基体中，制备了具有优异力学性能（拉伸强度2.16 MPa、断裂伸长率382%）、抗疲劳性、导电性能（9.3 mS/cm）、抗冻性能（-75 ℃）和保水性能的离子水凝胶材料。基于该离子水凝胶所制备的TENG具有良好的可拉伸性、抗冻性（-50 ℃）和稳定的输出电压（60 V），能够将人体运动产生的机械能转化为电能，并成功点亮了39个LED灯。因此该水凝胶基TENG在能量收集领域展示出巨大的发展潜力，具有广阔的应用前景。

关键词：纳米纤维素；柠檬酸；磺基甜菜碱；氯化锌；摩擦纳米发电机

中图分类号：TM31 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）05-0125-09

摩擦纳米发电机（TENG）作为一种新型的能源收集设备，通过接触起电或静电感应的耦合作用将机械能转化为电能，具有价格低廉、环境友好等特点[1]，因此越来越受到关注。其设备可用于人体运动[2]、振动[3]、风能[4]和水能[5]等能量的收集，目前关于TENG的基本工作原理也有了大量的研究[6]。TENG主要由摩擦材料、电极材料和基底组成[7]，其中合适的电极材料对于TENG是否能够正常工作至关重要。传统的电极材料如液态金属[8]、金属膜材料[9]和石墨烯材料[10]等，存在可拉伸性差、环境适应能力弱等缺点，导致TENG在柔性可穿戴电子设备领域的应用受到限制。水凝胶材料具有优越的柔韧性[11]、黏附性[12]、导电性[13]和抗冻性[14]等众多优势，将水凝胶作为电极材料应用于柔性TENG，有望使下一代柔性可穿戴电子产品同时具有自供电、可拉伸性、生物相容性和环境适应性等优越特性[15]。尽管水凝胶作为电极材料已被应用于柔性TENG的制备，但目前许多水凝胶电极材料的力学强度尚未满足实际应用的需求，在经历拉伸、压缩和弯曲等形变时容易出现断裂或破碎，从而对TENG的性能造成不可逆的损坏。此外，低温等极端环境的刺激往往会造成水凝胶电极材料的性能衰减，大大影响其使用寿命。因此，设计并制备具有优异力学性能和环境适应的水凝胶电极材料，对柔性TENG的实际应用具有重要意义。

同时，传统的水凝胶材料有着制备过程复杂、价格昂贵、无生物相容性和性能单一等缺点。纤维素来源广泛，可从植物和废弃木材等农林生物质资源中分离出来，是一种天然的、可再生的高分子聚合物[16]。而纳米纤维素（CNC）除了具有纤维素的基本特性之外，还蕴含着高力学强度、高比表面积和低密度等诸多优点[17]。CNC表面丰富的羟基可以与聚合

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0102
收稿日期：2023-07-24
基金项目：国家自然科学基金资助项目（31770630）；中国博士后面上基金项目（2022M721333）；齐鲁工业大学科教产融合培优基金项目（2023PYI 007）
通讯联系人：吕高金，主要从事生物质资源化利用研究，E-mail: gaojinlv@qlu.edu.cn

物网络之间形成丰富的氢键，能增强水凝胶的力学性能[18]，同时可作为稳定剂，可防止聚合物聚集。因此，将CNC添加到水凝胶材料中，既可以实现纤维素的功能化应用，又可以赋予水凝胶多种优异性能。

本文以生物质（纳米纤维素、柠檬酸和磺基甜菜碱）为原料，在室温制备了一种具有卓越力学性能、导电性能、抗冻性能和保水性能的水凝胶材料。其中，CNC可以与丙烯酸（AA）通过氢键作用共同构成双网络结构，可增强水凝胶的力学性能；高浓度的$ZnCl_2$溶液既可以为水凝胶提供优异的导电性能，又可以增强水凝胶的抗冻和保水性能。将该水凝胶用作TENG的电极材料，制备了具有良好柔韧性、抗冻性能和稳定输出性能的柔性TENG设备，既实现了生物质资源的高值化利用，又可以缓解TENG在极端环境下无法工作的问题，以期进一步扩展柔性TENG在自供电传感器、能量收集设备和可穿戴电子设备等领域的应用。

1 实验部分

1.1 实验原料

纤维素纳米晶体：购自天津市木精灵生物科技有限公司；N, N'-亚甲基双丙烯酰胺（MBA，分析纯，≥98.0%）、丙烯酸（化学纯，≥99.0%）：购自上海麦克林生物化学技术有限公司；[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)（SBMA，化学纯，≥97.0%）、氯化锌（化学纯，≥98.0 %）、1-羟环乙基苯酮：购自上海阿拉丁生物化学技术有限公司；柠檬酸（CA）：化学纯，≥99.5 %，购自天津市大茂化学试剂厂；Ecoflex 00-50：购自美国史莫斯昂公司；实验用水：均为去离子水。

1.2 ZCC水凝胶的制备

将6 g $ZnCl_2$，2 g CA，2 g CNC，4 g AA，1 g SBMA，0.02 g MBA，0.04 g 1-羟环乙基苯酮和5 g去离子水添加到烧杯中，在室温磁力搅拌（300 r/min）30 min，得到均匀透明的混合溶液。将混合溶液在室温倒入10 cm×10 cm的聚四氟乙烯模具中，再将其放到紫外光线（365 nm/500 W）下照射3 min后，得到ZCxCy水凝胶，其中x代表纤维素的质量分数，y代表柠檬酸的质量分数。

1.3 ZCC水凝胶基TENG的制备

水凝胶基TENG是一种夹层结构，Ecoflex是上下2层，水凝胶层封装在Ecoflex里面。将Ecoflex 00-50硅橡胶转移到一个预制的2 cm×5 cm的矩形模型中，在室温保持3 h来制作底层。然后将固定尺寸的ZCC水凝胶放在Ecoflex硅橡胶的中间，并连接一个导电铜箔作为外部电极。将与底层相同质量的上层Ecoflex硅橡胶倒入模型，进行与底层相同的凝固过程。

1.4 测试与表征

1.4.1 *表面形貌表征*：冻干的$ZC_{10}C_{10}$水凝胶的表面形态通过扫描电子显微镜（SEM，日立Regulus 8220，日本日立公司）和能量色散X射线分析（EDX）元素图谱（AMETEK）进行分析。加速电压为15 kV。在观察之前，将样品先在水中浸泡12 h，然后用超低温冷冻机（-65 ℃）（MDF-U54V，日本松下公司）冷冻24 h。再用冷冻干燥器（FreeZoneR，美国LABCONCO公司）将样品冷冻干燥24 h以上。随后，将样品在液氮中浸泡10 min进行冷冻断裂。在进行测试前对样品的断裂表面进行喷金处理。

1.4.2 *力学性能测试*：水凝胶的力学性能测试使用质构仪（TA-XT Plusc，英国SMS公司），以60 mm/min的速度进行测定。将水凝胶样品裁成哑铃型（宽4 mm、长50 mm）和圆柱形（直径20 mm、高15 mm），分别进行拉伸和压缩（最大应变80%）测试，每组测量3次，测试标准参照国标GB/T 16491-2008。

1.4.3 *抗疲劳性能测试*：使用质构仪对哑铃型（宽4 mm、长50 mm）水凝胶进行10次连续拉伸测试，速度60 mm/min，测试标准参照国标GB/T 35465.3-2017。使用质构仪对圆柱形（直径20 mm、高15 mm）水凝胶进行10次连续压缩测试（80%），速度60 mm/min，测试标准参照国标GB/T 35465.4-2020。

1.4.4 *导电性能测试*：水凝胶的离子电导率通过电化学阻抗光谱（EIS）测量。使用的电化学工作站（CHI660E, 上海辰华公司）的频率范围为0.01 Hz~100 kHz，振幅为5 mV。水凝胶在－75 ℃，－50 ℃，－25 ℃，0 ℃和25 ℃的温度下储存24 h后，夹在2块镍片之间进行测量。电导率计算公式（σ，单位mS/cm）如式(1)

$$\sigma = \frac{L}{RS} \times 10^3 \tag{1}$$

式中:L(单位cm),S(单位cm^2)和R(单位Ω)——分别是2块镍片之间的长度、水凝胶与镍片的接触面积,以及由奈奎斯特图中实部的截距得到的电阻。

1.4.5 抗冻性能测试:水凝胶的冰点通过差示扫描热量仪(TA/DSC Q2000, 美国TA公司)进行测定。将水凝胶样品(10 mg)放于铝锅中,在氮气气氛中(流速50 mL/min),以10 ℃/min的扫描速率从−80 ℃加热到50 ℃。为了研究水凝胶在低温条件下的力学性能,将样品分别在−75 ℃,−50 ℃,−25 ℃和0 ℃的超低温冰箱中储存24 h后再进行测试。

1.4.6 保水性能测试:水凝胶样品(直径20 mm,高15 mm)在恒温(25 ℃)和相对湿度(50%)下保存7 d,每隔24 h称量水凝胶的质量,连续记录7 d。质量变化由式(2) 计算

$$W = m_t/m_0 \tag{2}$$

式中:m_t和m_0——分别是水凝胶在时间t时的质量和水凝胶的初始质量,g。

1.4.7 ZCC水凝胶基TENG的电性能测试:利用静电计(Keithley 6514,美国吉时利公司)对ZCC水凝胶基摩擦纳米发电机的开路电压进行检测。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的形成机理及微观形貌

如Fig.1(a)所示,在紫外光照射下,CNC,CA,$ZnCl_2$,SBMA和AA进行聚合形成ZCC水凝胶,水凝胶各组分间的协同作用使制备的ZCC水凝胶具有良好的力学性能、导电性能、抗冻性能和保水性能。一方面,CNC具有多层次的纤维结构、高比表面积、亲水性、生物相容性和高力学强度等特性,可作为一种绿色增强剂添加到水凝胶材料中。CNC与聚合物之间相互作用,在水凝胶内部形成双网络结构,从而可提高水凝胶的力学性能,并形成稳定的离子传输通道。另一方面,为了改善抗冻能力和低温电导率,在本文将含极性基团的AA和两性离子单体SBMA添加到水凝胶中。AA分子链上带负电荷的羧基和SBMA上的磺酸根基团、季铵基团共同形成了传输Zn^{2+}和Cl^-的离子迁移通道,从而提高了水凝胶的导电性能。此外,水凝胶内部的Zn^{2+}可以与H_2O分子相互作用形成水合$[Zn(H_2O)_n]^{2+}$离子,用于增强水凝胶

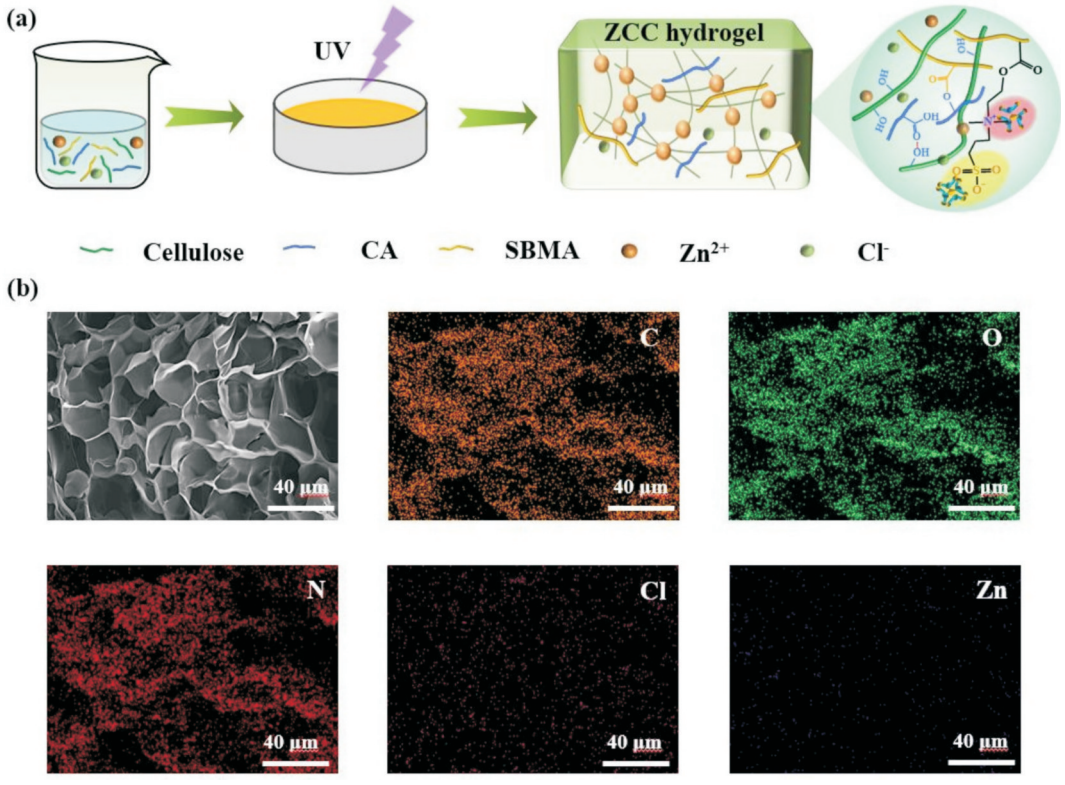


Fig. 1 (a) Design strategy of the ZCC hydrogels; (b) SEM images and the corresponding element mappings of freeze-dried $ZC_{10}C_{10}$ hydrogel

材料的抗冻和保水能力。

通过SEM对ZCC水凝胶进行表面形貌分析(Fig.1(b)),水凝胶内部呈现三维多孔的网络结构,刚性的CNC通过氢键作用与SBMA和AA连接形成水凝胶的网络结构。从Fig.1(b)中可以观察到水凝胶内部的孔洞结构,说明水凝胶内部结构均匀一致,同时各个元素(C,O,N,Cl和Zn)在水凝胶内部分散均匀。

2.2 水凝胶的力学性能

作为纳米填料,CNC增强了ZCC水凝胶的力学性能,使得该水凝胶具有出色的柔韧性、可拉伸性和弹性。如Fig.2(a)所示,ZCC水凝胶可经受各种类型

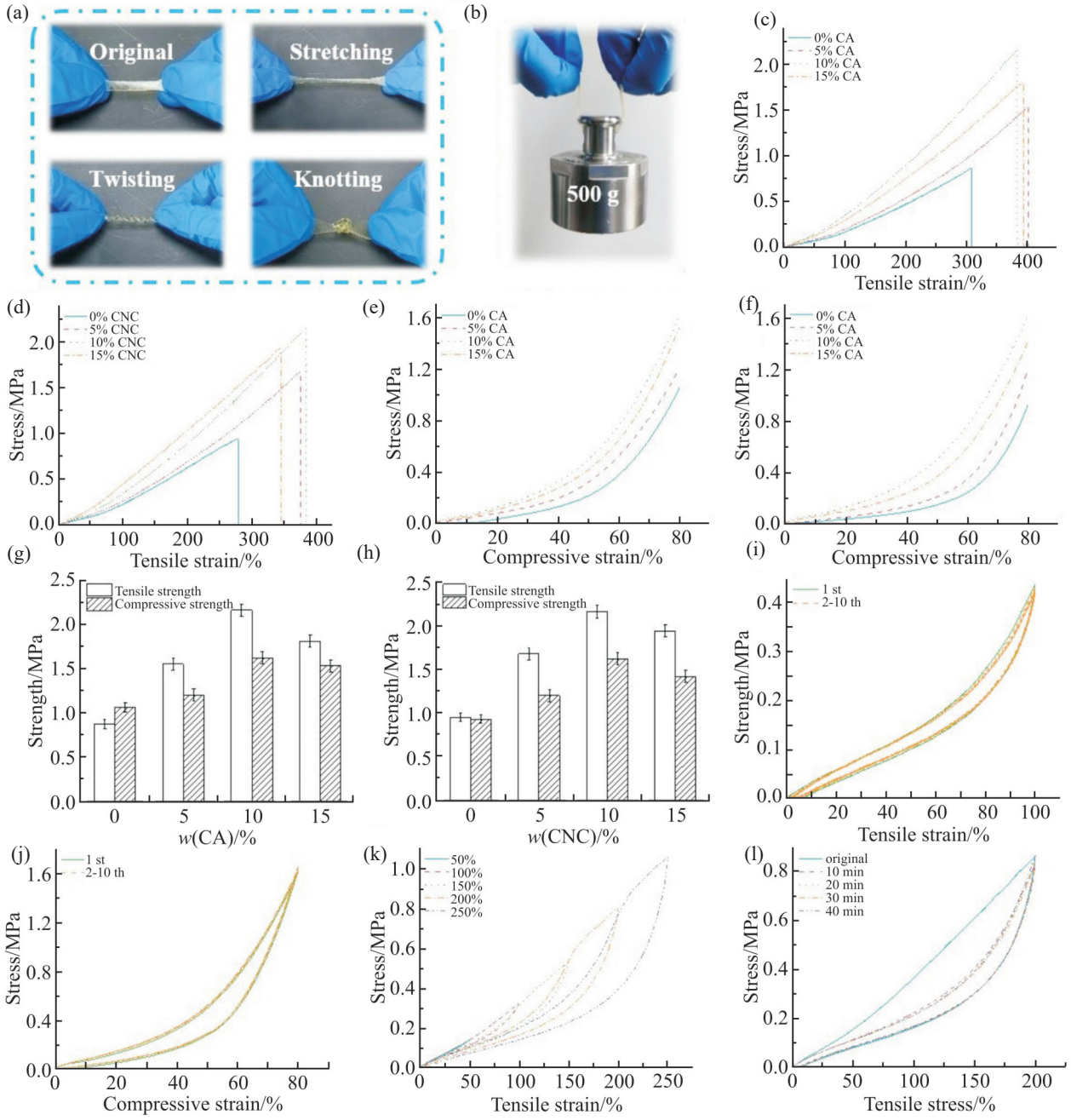


Fig. 2 Mechanical properties of ZCC hydrogels

(a) photograph showing the stretching, twisting, and knotting of the $ZC_{10}C_{10}$ hydrogel; (b) photographs show that the $ZC_{10}C_{10}$ hydrogel can lift a mass of 500 g; (c, d) tensile stress-strain curves, (e, f) compressive stress-strain curves and (g, h) tensile strength and compressive strength of the ZCC hydrogels as a function of the CA and CNC content, respectively; (i) tensile and (j) compressive loading-unloading curves of the $ZC_{10}C_{10}$ hydrogel; successive tensile cycling of the $ZC_{10}C_{10}$ hydrogel (k) at various tensile strains and (l) with different resting intervals

的形变,如拉伸、扭曲和打结,因此,该水凝胶具备良好的柔韧性。同时,该水凝胶(质量为1 g)可提起质量为500 g的重物(Fig.2(b))。如Fig.2(c, d)所示,CNC和CA可以使水凝胶的力学性能显著提高,ZCC水凝胶的断裂应变和最大拉伸应力随着CNC和CA加入量的增加先增大后降低。当CNC和CA质量分数都在10%时,ZCC水凝胶的断裂应变为382%,拉伸强度为2.3 MPa。

Fig.2(e, f)显示了ZCC水凝胶在应变80%时的压缩应力-应变曲线。ZCC水凝胶可以承受80%的压缩应变而不破碎。同时,随着CNC和CA添加量的增加,ZCC水凝胶的压缩强度先增大后降低。CNC和CA作为绿色增强填料,提高了水凝胶的抗压强度。当CNC和CA质量分数均在10%时,水凝胶在应变80%时的压缩应力为1.6 MPa。

从Fig.2(g~f)中可以看出,水凝胶中的CNC和CA质量分数达到10%以上时,包括拉伸强度,断裂伸长率等力学性能开始下降,这可能是因为CNC和CA的过量添加导致ZCC水凝胶内部交联过度而变脆。

$ZC_{10}C_{10}$水凝胶具有优异的抗疲劳性。如Fig.2(i, j)所示,对$ZC_{10}C_{10}$水凝胶进行连续10次拉伸和压缩循环后,拉伸和压缩应力-应变曲线均无明显偏离。在10次快速拉伸和压缩测试后,恢复率仍高达99%,表明$ZC_{10}C_{10}$水凝胶具有良好的恢复能力。从压缩循环曲线中可以看出,水凝胶能快速恢复到原始水平,表明ZCC水凝胶具有良好的弹性。如Fig.2(k)所示,$ZC_{10}C_{10}$水凝胶在不同应变下的拉伸应力-应变曲线的区域几乎重叠,说明水凝胶的断裂化学键具有良好的修复性能。从Fig.2(l)中可以看出,第1个循环面积最大,这表明第1个循环耗散了大量的能量。在后续的循环中,最大应力和能量耗散没有明显变化。综上所述,水凝胶具有优异的弹性和快速恢复性能,这主要是由于水凝胶内部具有多孔的双网络结构有助于能量耗散。

2.3　水凝胶的导电性能、抗冻性能和保水性能

$ZC_{10}C_{10}$水凝胶具有良好的离子导电性,可以作为导线连接到LED电路中。如Fig.3(a)所示,$ZC_{10}C_{10}$水凝胶可以点亮LED,展示出良好的导电性能。由Fig.3(b)发现,$ZC_{10}C_{10}$水凝胶的电导率随着$ZnCl_2$浓度的升高而增加,水凝胶的电导率也从0.5 mS/cm提升到9.3 mS/cm,当$ZnCl_2$浓度达到30%时,电导率的增加不再明显。这主要是因为水凝胶基质中存在大量的Zn^{2+},水凝胶内部的孔道结构有助于离子的迁移。

水凝胶在使用过程中容易受到极端天气的影响,导致结构失效和功能丧失。因此,水凝胶材料需要具备良好的环境适应能力,如抗冻性能和保水性能等。如Fig.3(c)中,在-80~25 ℃的温度范围内进行DSC分析,未加$ZnCl_2$的水凝胶在-15 ℃出现明显冰点,加入$ZnCl_2$后的水凝胶在测试的温度范围内没有观察到冰点,表明$ZC_{10}C_{10}$水凝胶具有良好的低温抗冻能力。为了更好地评估$ZC_{10}C_{10}$水凝胶在低温条件下的力学性能,进行了不同温度时$ZC_{10}C_{10}$水凝胶的拉伸和压缩应力-应变测试。如Fig.3(d)所示,ZCC水凝胶在-75 ℃仍然具有良好的拉伸性能,其拉伸应力为1.1 MPa,拉伸应变为290%。如Fig.3(e)所示,ZCC水凝胶在-75 ℃和80%应变下的压缩强度仍为1.0 MPa,并且可以快速恢复到初始形状,同时没有出现破碎现象。从Fig.3(f)可以更加直观地看出,ZCC水凝胶的拉伸强度和压缩强度随着温度降低略微下降,但仍保持着一定的力学强度。

在实际应用环境中,良好的导电性是实现电信号稳定传输的必要条件。如Fig.3(h)所示,随着温度的降低,离子电导率逐渐降低。在-75~25 ℃的温度范围内,$ZC_{10}C_{10}$水凝胶的电导率范围为9.6~4.5 mS/cm。在低温下具有导电性主要是因为水凝胶具有良好的抗冻性能和用于离子迁移的多孔结构。

上述结果表明,$ZC_{10}C_{10}$水凝胶具有杰出的抗冻能力,可在超低温下保持良好的力学柔韧性和导电性。

此外,保水性对于水凝胶基摩擦纳米发电机的实际应用也是至关重要的。在本文中,将圆柱形(直径15 mm、高10 mm)的ZCC水凝胶放置在室温(25 ℃)储存7 d,并每日定时进行称量。在Fig.3(i, j)中,不同比例的柠檬酸与CNC的ZCC水凝胶在开始的24 h内失水率逐渐增加,随后失水速率减缓,但是都没有观察到水凝胶体积和质量的显著变化,这归因于水凝胶内部存在的高浓度$ZnCl_2$溶液。同时,ZCC水凝胶中含有大量的亲水性基团,可以更好地与H_2O分子进行结合。

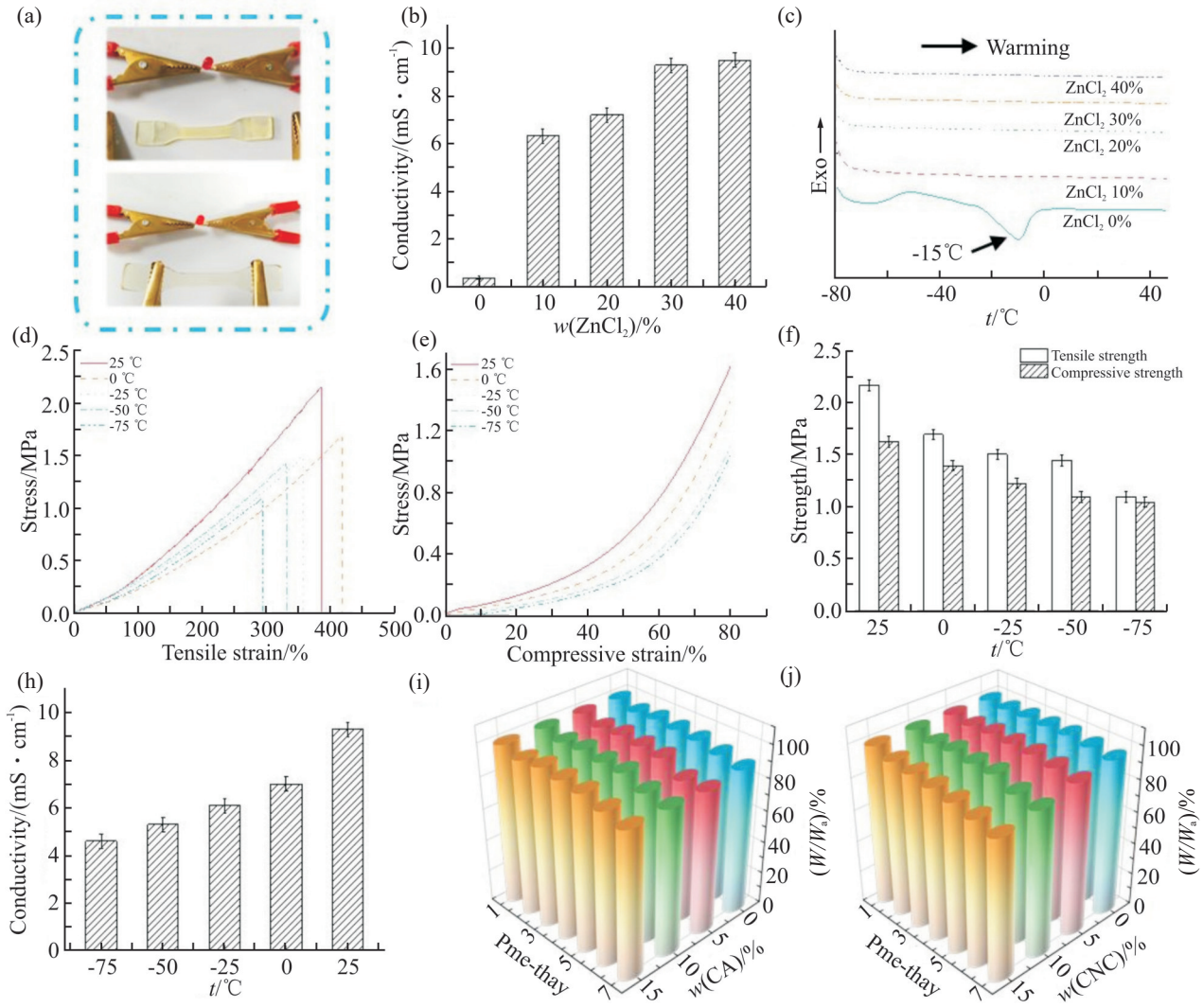


Fig. 3 Conductivity, anti-freezing and water retention properties of ZCC hydrogels

(a) $ZC_{10}C_{10}$ hydrogel as wire to light LED; (b) ZCC hydrogels conductivity with zinc chloride concentration; (c) DSC profile of the ZCC hydrogels; (d) tensile, (e) compressive stress-strain curves, (f) tensile/compressive strength, and (h) conductivity for the ZCC hydrogels under −75 ℃, −50 ℃, −25 ℃, 0 ℃ and 25 ℃; mass ratio after holding the ZCC in different contents of (i) CA and (j) CNC at 25 ℃ for 30 d, respectively

2.4 水凝胶在摩擦纳米发电机中的应用

与目前已经报道的水凝胶电极材料相比(Tab.1),该水凝胶材料具有高拉伸/压缩强度(2.3/1.62 MPa),较好的电导率(9.3 mS/cm)和良好的低温适应性(-50 ℃),能够更好地适应力学冲击和低温环境。因此,以$ZC_{10}C_{10}$水凝胶为电极,Ecoflex为摩擦材料,设计并制备了一种单电极的TENG。如Fig.4(a)所示,$ZC_{10}C_{10}$水凝胶基TENG可以承受各种机械变形而没有损伤,例如拉伸和扭曲。对TENG进行拉伸和压缩,同时通过静电计检测TENG的开路电压,其输出性能如Fig.4(b~e)所示。从Fig.4(b)中可以看出,$ZC_{10}C_{10}$水凝胶基TENG在拉伸和压缩的过程中最高可产生60 V的开路电压。值得注意的是,在-50 ℃存储1 d后,该TENG仍具有稳定的输出电压(Fig.4(d))。同时,如Fig.4(e)所示,在TENG表面进行字母书写时,能够实时检测到开路电压信号,且可以分辨出不同字母。作为一种可持续的电源,TENG可以将人体运动所产生的机械能转化为电能,为小型电子产品如LED灯板供电。因此,将TENG(2 cm×3 cm)贴在手背上,用手指拍打TENG从而获取机械能,其中人体作为参比电极或地面。如Fig.4(f)所示,该TENG可以同时点亮39个LED灯而无需其

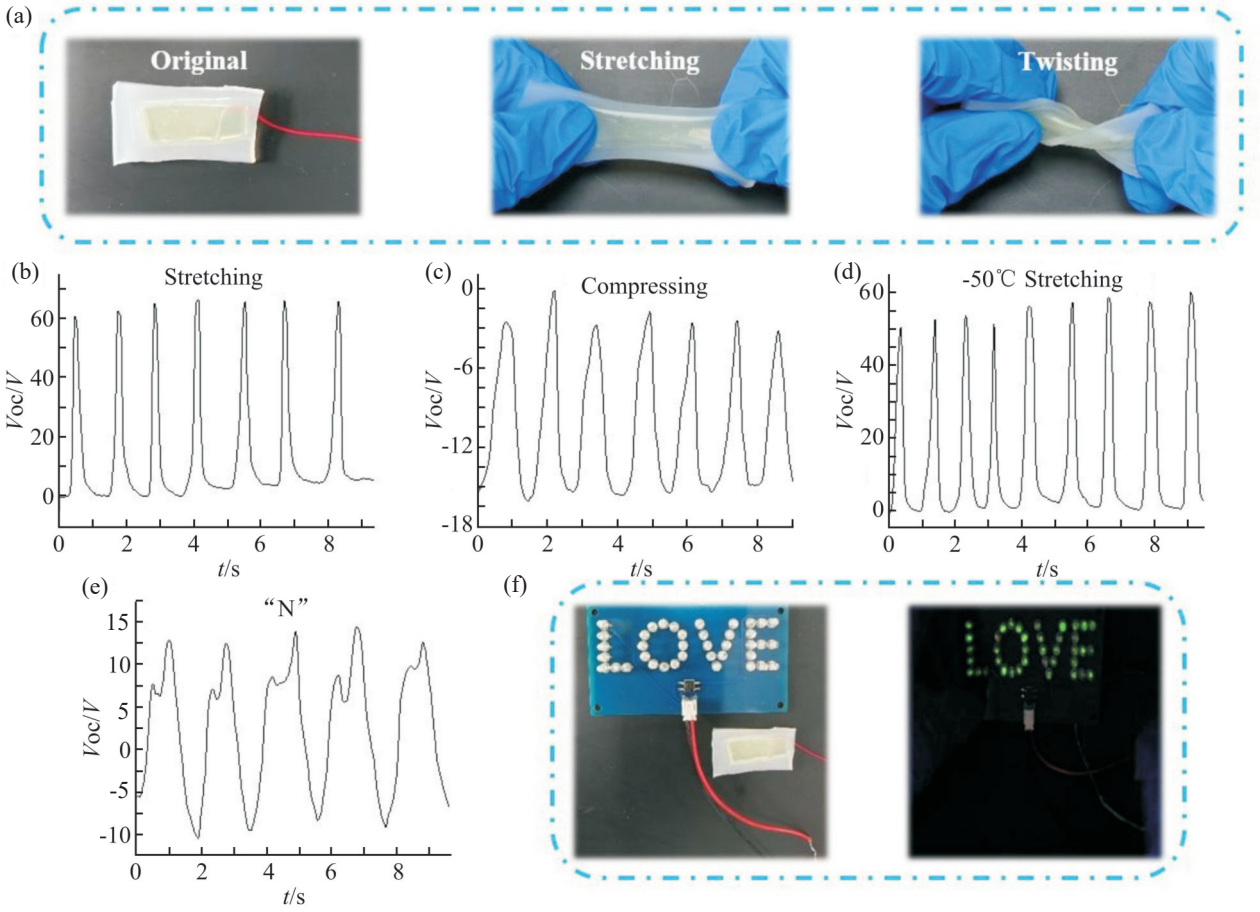


Fig. 4 $ZC_{10}C_{10}$ hydrogel applications in TENG

(a)Photographs of the TENG under different mechanical deformations (such as stretching and twisting), the output voltage (V_{oc}) of the TENG under (b) stretching, (c) compressing, and (d) at -50 ℃ stretching; (e) signals for sensing handwriting; (f) photograph showing that the TENG lighted "TENG" LED light board by hand tapping

Tab. 1 Comparison of the mechanical, conductivity and anti-freezing properties of the $ZC_{10}C_{10}$ hydrogel with those reported hydrogels electrodes materials

Hydrogels	Tensile strength /MPa	Compressive strength /MPa	Conductivity /(mS·cm^{-1})	Anti-freezing /℃	Refs
$ZC_{10}C_{10}$	2.3	1.62, 80%	9.3	−50	this work
O-TENG	0.13	-	0.21	−40	[19]
HECM/PAA/PPy	0.1	1.2, 80%	4	-	[20]
PAOAM-PDO	0.11	0.35, 80%	11.3	−24	[21]
SL-Fe^{3+}-DES	0.2	-	22.6	−80	[22]
LVxHF	0.22	0.4, 70%	3	25	[23]
MOIC	0.2	-	-	−30	[24]
SA–Zn	0.15	-	3.4	55	[25]
AgNWs/PVA	0.65	-	5.6	-	[26]

"-": not available or not mentioned in references

他储能系统。综上，该TENG可作为一种自供电、可持续的柔性可穿戴电子设备，在机械变形和低温条件下都能够有效工作，将人体运动的机械能转换为电能，从而驱动小型电子产品。

3 结论

本文使用$ZnCl_2$溶液和生物质原料（CNC，CA和SBMA）作为功能组分，成功设计了一种ZCC水凝胶材料。所制备的水凝胶具有多种性能，包括优异的力学性能（拉伸强度为2.3 MPa、压缩强度为1.62 MPa），良好的导电性能（9.3 mS/cm）、-75 ℃时的抗冻性能和保水性能等。重要的是，以ZCC水凝胶为电极，Ecoflex为摩擦材料，设计了三明治结构的单电极TENG，可以产生60 V的开路电压。该水凝胶基的TENG能够成功获取人体机械能并转化为电能，成功点亮39个LED灯，可以用于驱动小型电子产品。这项研究为使用植物基功能组分来设计高强度耐低温水凝胶材料提供了一个新的策略，同时在可穿戴自供电设备领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] Liu D, Gao Y, Zhou L, *et al.* Recent advances in high-performance triboelectric nanogenerators[J]. Nano Research, 2023, 16: 11698-11717.

[2] Gao Y, Xu B, Tan D, *et al.* Asymmetric-elastic-structure fabric-based triboelectric nanogenerators for wearable energy harvesting and human motion sensing[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 143079.

[3] Hu S, Yuan Z, Li R, *et al.* Vibration-driven triboelectric nanogenerator for vibration attenuation and condition monitoring for transmission lines[J]. Nano Letters, 2022, 22: 5584-5591.

[4] He L, Zhang C, Zhang B, *et al.* A dual-mode triboelectric nanogenerator for wind energy harvesting and self-powered wind speed monitoring[J]. ACS Nano, 2022, 16: 6244-6254.

[5] Im B, Lee S K, Kang G, *et al*. Electrohydrodynamic jet printed silver-grid electrode for transparent raindrop energy-based triboelectric nanogenerator[J]. Nano Energy, 2022, 95: 107049.

[6] Zhao Z, Liu D, Li Y, *et al*. Direct-current triboelectric nanogenerator based on electrostatic breakdown effect[J]. Nano Energy, 2022, 102: 107745.

[7] Akram W, Chen Q, Xia G, *et al*. A review of single electrode triboelectric nanogenerators[J]. Nano Energy, 2023, 106: 108043.

[8] Zhao X, Wang Z, Liu Z, *et al*. Anti-freezing and stretchable triboelectric nanogenerator based on liquid electrode for biomechanical sensing in extreme environment[J]. Nano Energy, 2022, 96: 107067.

[9] Zhu S, Xia Y, Zhu Y, *et al*. High-performance triboelectric nanogenerator powered flexible electroluminescence devices based on patterned laser-induced copper electrodes for visualized information interaction[J]. Nano Energy, 2022, 96: 107116.

[10] Kim M, Park H, Lee M H, *et al*. Stretching-insensitive stretchable and biocompatible triboelectric nanogenerators using plasticized PVC gel and graphene electrode for body-integrated touch sensor[J]. Nano Energy, 2023, 107: 108159.

[11] Cui H, Jiang W, Wang C, *et al*. Lignin nanofiller-reinforced composites hydrogels with long-lasting adhesiveness, toughness, excellent self-healing, conducting, ultraviolet-blocking and antibacterial properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 225: 109316.

[12] 许雨芩, 杨建军, 吴庆云, 等. 壳聚糖-马来酸/丙烯酰胺双网络型超分子水凝胶制备及应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10): 124-132.
Xu Y Q, Yang J J, Wu Q Y, *et al*. Preparation and application of chitosan-maleic acid/acrylamide double network supramolecular hydrogel[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38 (10): 124-132.

[13] 宋亚婷, 牛力, 马培林, 等. 室温下羧甲基纤维素导电水凝胶的快速制备及在柔性应变传感器的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(1): 134-144.
Song Y T, Niu L, Ma P L, *et al.* Rapid preparation of carboxymethyl cellulose conductive hydrogel at room temperature and its application in flexible strain sensors[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(1): 134-144.

[14] Wang Y, Jiang W, Li J, *et al*. Zinc-ion engineered plant-based multifunctional hydrogels for flexible wearable strain sensors, bio-electrodes and zinc-ion hybrid capacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465: 142917.

[15] Jin Z, Zhao F, Lei Y, *et al*. Hydrogel-based triboelectric devices for energy-harvesting and wearable sensing applications[J]. Nano Energy, 2022, 95: 106988.

[16] Etale A, Onyianta A J, Turner S R, *et al.* Cellulose: a review of water interactions, applications in composites, and water treatment[J]. Chemical Reviews, 2023, 123: 2016-2048.

[17] He X, Lu Q. Design and fabrication strategies of cellulose nanocrystal-based hydrogel and its highlighted application using 3D printing: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 301: 120351.

[18] Li B, Chen Y, Wu W, *et al.* Copolymer-grafted cellulose nanocrystal induced nanocomposite hydrogels with enhanced

strength, high elasticity and adhesiveness for flexible strain and pressure sensors[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 317: 121092.

[19] Sun D, Feng Y, Sun S, *et al*. Transparent, self - adhesive, conductive organohydrogels with fast gelation from lignin-based self - catalytic system for extreme environment - resistant triboelectric nanogenerators[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 32: 2201335.

[20] Sun W, Liu X, Hua W, *et al*. Self-strengthening and conductive cellulose composite hydrogel for high sensitivity strain sensor and flexible triboelectric nanogenerator[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 248: 125900.

[21] Zhao L, Ling Q, Fan X, *et al*. Self- healable, adhesive, anti-drying, freezing- tolerant, and transparent conductive organohydrogel as flexible strain sensor, triboelectric nanogenerator, and skin barrier[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 40975-40990.

[22] Feng Y, Yu J, Sun D, *et al*. Extreme environment-adaptable and fast self- healable eutectogel triboelectric nanogenerator for energy harvesting and self- powered sensing[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107284.

[23] Chen K, Li X, Su P, *et al*. Multiple- dynamic- bond crosslinked ion- elastomers achieve a combination of photothermal antibacterial and self-powered electrical stimulation for infected wound healing[J]. Nano Energy, 2024, 121: 109260.

[24] Long Y, Jiang B, Huang T, *et al*. Super-stretchable, anti-freezing, anti - drying organogel ionic conductor for multi - mode flexible electronics[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33: 2304625.

[25] Sheng F, Yi J, Shen S, *et al.* Self- powered smart arm training band sensor based on extremely stretchable hydrogel conductors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 44868-44877.

[26] Qu M, Shen L, Wang J, *et al*. Superhydrophobic, humidity-resistant, and flexible triboelectric nanogenerators for biomechanical energy harvesting and wearable self- powered sensing[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5: 9840-9851.

Preparation of High-Strength Low-Temperature Resistant Conductive Hydrogel and Its Application in Triboelectric Nanogenerators

Yang Wang, Wenbo Liu, Yu Yang, Weikun Jiang, Gaojin Lü

(*State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking Qilu University of Technology Shandong Academy of Sciences, Jinan 250353, China*)

ABSTRACT: Triboelectric nanogenerators (TENG), as a new type of sustainable energy harvesting device, have the advantages of self-power, high output, low cost, flexibility and light weight. However, the electrode materials of traditional TENG, such as metal films, carbon sheets and liquid metals, have the disadvantages of poor stretchability, poor conductivity and inability to work at low temperatures. In this paper, conductive ZCC hydrogel materials with excellent mechanical properties (tensile strength of 2.16 MPa, elongation at break of 382%), fatigue resistance, electrical conductivity (9.3 mS/cm), anti- freezing properties (- 75 °C) and water retention properties were prepared by introducing zinc chloride ($ZnCl_2$), sulfobetaine (SBMA), nanocellulose (CNC), and citric acid (CA) into a polyacrylic acid (AA) polymer. The TENG prepared based on this conductive hydrogel has good stretchability, anti-freezing properties (-50 °C) and stable output voltage (60 V), which can convert the mechanical energy generated by human movement into electrical energy and successfully light up 39 LEDs. Therefore, this hydrogel- based TENG shows great potential for development in the field of energy harvesting and has a broad application prospect.

Keywords: nanocellulose; citric acid; sulfobetaine; zinc chloride; triboelectric nanogenerator