高分子材料科学与工程
POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

基于多重动态非共价相互作用的高性能聚乙烯醇纳米复合水凝胶及其在摩擦电纳米发电机中的应用

沙智华，张艺醇，崔为，冉蓉

（四川大学高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室，四川 成都 610065）

摘要：针对摩擦电纳米发电机中水凝胶电极在力学稳定性、低温导电性及界面可靠性方面难以协同提升的问题，本文构建了一种基于多重动态非共价相互作用的聚乙烯醇（PVA）-聚乙烯亚胺（PEI）-植酸（PA）-蒙脱土（MMT）纳米复合水凝胶。通过在 PVA 冻融网络中协同引入 PEI、PA 及 MMT 纳米片，形成多层次动态物理交联结构，实现了水凝胶多性能的协同优化。结果表明，该水凝胶具有优异的力学性能（断裂应力达 0.69 MPa）、较高的离子电导率（室温约 2.5 S/m），并在-20 ℃下仍保持良好的柔韧性与稳定导电性（约 2.3 S/m）。同时，水凝胶对多种基材表现出普适且稳定的黏附性能，并具备一定的自愈合能力。基于该水凝胶构建的摩擦电纳米发电机展现出稳定的电输出性能与良好的循环耐久性，为高性能抗冻导电水凝胶的设计及其在柔性自供能器件中的应用提供了新的思路。

关键词：多重动态；交联网络；聚乙烯醇；水凝胶；低温；稳定导电性；摩擦电纳米发电机

可穿戴电子设备、人机界面和自供能传感器的快速发展，显著加速了多功能且可持续的能量采集设备的需求[1]。摩擦电纳米发电机（Triboelectric nanogenerators, TENGs）能够通过摩擦电效应和静电感应高效将生物机械能转化为电能，已成为下一代能源系统极具前景的技术[2-5]。然而，TENGs 的实际应用面临诸多挑战，包括提升电力输出、实现长期耐久性及确保在低温或脱水等极端环境下的性能稳定，这对其核心功能材料提出了更高要求。

水凝胶是一类由亲水性聚合物链构成的三维交联网络材料[6]，兼具高含水量、良好的柔韧性与可设计性，被广泛用于 TENGs 柔性电极[7, 8]。其中，聚乙烯醇（PVA）具有良好的生物相容性和可调节的机械性能[9, 10]，是构建柔性水凝胶体系的理想基体[11]。然而，单一 PVA 水凝胶在复杂形变和长期循环载荷下易发生结构破坏，其离子导电性高度依赖自由水相，在低温条件下因水分冻结而显著下降，从而难以同时满足 TENGs 对力学稳定性、导电性和环境适应性的综合要求。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0115
收稿日期：2026-01-30
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52203027，52473238）；四川省科技计划项目（2024NSFSC0245）
通讯联系人：崔为，主要从事聚合物智能软物质（弹性体、水凝胶等）多尺度结构断裂、界面粘附、能量耗散（增韧）等一系列基础科学问题和相关前沿应用研究，E-mail: cuiwei@scu.edu.cn；
冉蓉，主要从事智能聚合物水凝胶、聚合反应方法、纤维素的疏水改性、活性/可控自由基聚合研究，E-mail: ranrong@scu.edu.cn

为克服单一水凝胶的局限性，研究者提出了多种增强策略，包括引入无机纳米填料或有机功能组分以构建物理交联网络。Sui 等[12]通过在聚合物网络中引入无机纳米填料，依托氢键、静电作用等非共价相互作用显著增强其力学性能。无机纳米填料中的二维层状纳米片材料（如锂皂石，膨润土，层状双氢氧化物，以及蒙脱土（Montmorillonite, MMT）等）因其高比表面积和片层限域效应表现出良好的增强效果[13-17]。然而，单一无机纳米片增强往往侧重于力学强化，难以同步改善水凝胶的离子传导能力和抗冻性能，甚至可能因网络刚化而削弱柔韧性与界面适应性。相比之下，引入可形成动态非共价相互作用的有机功能组分，为实现多性能协同调控提供了新的可能。植酸（Phytic acid, PA）富含磷酸基团，可通过强氢键和静电作用增强网络结构，同时提供高浓度可迁移离子并抑制水分结晶，从而改善导电性和抗冻性[18]。聚乙烯亚胺（Polyethyleneimine, PEI）作为多阳离子聚合物，能够与 PA 及 PVA 形成动态可逆相互作用，有利于构建兼具高韧性、强黏附性和自修复能力的柔性水凝胶体系[19, 20]。现有研究多侧重于单一增强机制，尚难在同一水凝胶体系中同时兼顾无机纳米片的力学增强与动态离子网络对导电性和环境稳定性的调控。通过无机纳米片增强与有机离子网络的协同设计，有望突破传统水凝胶在单一性能优化方面的局限，实现多功能一体化调控。

基于上述设计理念，本文通过在 PVA 体系中协同引入 PEI、PA 和 MMT，构建了一种依赖多重动态非共价相互作用的纳米复合水凝胶。该体系以 PVA 分子链为基础骨架，结合（i）MMT 纳米片构建的多尺度物理增强网络，（ii）EA 之间形成的动态静电与氢键作用，以及（iii）PA 提供的高效离子传输与抗冻调控机制，形成层次化、可协同响应的交联结构。所得水凝胶表现出优异的力学性能、稳定的离子导电性、良好的抗冻性和普适黏附性能，并具备一定的自愈合能力。进一步将其应用于摩擦电纳米发电机中，实现了稳定的能量输出。本研究为高性能、多功能水凝胶在自供能柔性电子与能量采集领域的应用提供了一种新的可行性策略。

1 实验部分

1.1 实验试剂

聚乙烯亚胺（PEI、分析纯），植酸溶液（PA、50 wt%），聚乙烯醇 1799（PVA），罗丹明 B（RhB、分析纯），溴化钾（KBr、分析纯）：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；蒙脱土（MMT）：上海麦克林生化科技股份有限公司；所有原料直接使用，没有进一步纯化。

1.2 水凝胶的制备

1.2.1 PVA-EAM 水凝胶的制备：首先，将 4 g PVA 粉末溶解在 16 mL 去离子水中，在油浴锅中加热至 90 ℃，搅拌直至形成均匀透明的溶液，然后冷却至 40 ℃。依次加入 20 mL PA 溶液、不同质量的 PEI。混合物先搅拌 0.5 h 以确保均匀，随后在持续搅拌下逐步加入不同质量的 MMT，随后继续搅拌直至 MMT 实现完全分散。随后，将所得混合物倒入模具并密封，然后在 60 ℃的恒温烘箱箱中反应 6 h，形成水凝胶前驱液。前驱液先于-20 ℃冷冻环境中静置 12 h，再置于室温条件下解冻 12 h，重复该冷冻-解冻循环三次，最终制备得到 PVA-E_xAM_y 复合水凝胶。其中，x 表征 PEI 与 PVA 的质量比，y 为 MMT 的质量分数（单位：%）；除非另有说明，本文实验所用样品的 x 值固定为 0.1，y 值固定为 15。

1.2.2 PVA-A，PVA-E 以及 PVA-EA 水凝胶的制备：除原料配比外，其制备方法均与 PVA-EAM 水凝胶相同。PVA-A 水凝胶不加入 PEI 和 MMT，PVA-E 水凝胶使用去离子水替换 PA 溶液且不加入 MMT，PVA-EA 水凝胶不加入 MMT。各水凝胶体系的详细配方见 Tab.1。

Tab. 1 Compositions of the hydrogels prepared in this work

Hydrogel	PVA (g)	PEI (g)	PA (ml)	MMT(g)	H_2O(ml)
PVA	2.0	0	0	0	18.0
PVA-A	2.0	0	10.0	0	8.0
PVA-$E_{0.1}$	2.0	0.2	0	0	18.0
PVA-$E_{0.2}$	2.0	0.4	0	0	18.0
PVA-$E_{0.1}$A	2.0	0.2	10.0	0	8.0
PVA-$E_{0.2}$A	2.0	0.4	10.0	0	8.0
PVA-$E_{0.1}AM_8$	2.0	0.2	10.0	1.6	8.0
PVA-$E_{0.1}AM_{15}$	2.0	0.2	10.0	3.0	8.0

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜分析：将水凝胶切块后用液氮淬断，置于真空冷冻干燥机（HXLG-10-50B、上海沪析实业有限公司）中完全冻干后，通过扫描电子显微镜（SEM，Apreo S HiVoc 型、美国 Thermo Fisher 公司）分析样品表面形貌，测试电压为 3 KV。

1.3.2 机械性能测试：通过配备有 500N 传感器的万能力学试验机（Instron5567 型、美国 Instron 公司）对水凝胶进行单轴拉伸测试，断裂韧性（Toughness）为应力-应变曲线下包围的面积。拉伸测试样品裁切为 20×2.5×1.5 mm^3 标准哑铃型样条，测试均在室温下进行，拉伸速率设置为 100 mm/min，每个样品至少重复测试 3 次。

1.3.3 差示扫描量热分析：使用差示扫描量热仪（DSC，DSC3 型、Mettler-Toledo 公司）在氮气气氛下对水凝胶进行测试，扫描范围为-50 至 50 ℃，升温速率为 10 ℃/min，气体流速为 50 mL/min。

1.3.4 傅里叶变换红外光谱分析：将水凝胶样品在重水中浸泡 12 h 后，使用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，BRUKER INVENIO R 型、德国 Bruker 公司）的全反射模式（ATR-FTIR）对凝胶进行表征。测试分辨率为 4 cm^{-1}，扫描范围为 4000-400 cm^{-1}，扫描次数为 32 次。

将 MMT 粉末在 70 ℃的烘箱中干燥至恒定重量，用 KBr 作为分散剂压片制样。红外分析采用透射模式（TR-FTIR），测试分辨率、扫描范围和扫描次数与 ATR 模式相同。

1.3.5 黏附力测试：使用万能力学试验机进行 180°剪切测试以表征水凝胶的黏附力。测试时将水凝胶夹在两块基板之间，静置接触 0.5 h 后，以 100 mm/min 的恒定速度沿 180°方向拉伸两块基板直至剥离，记录过程中剥离力的大小。

1.3.6 自愈合测试：为验证水凝胶的自愈合行为，分别制备了未染色和 RhB 染色的 PVA-EAM 水凝胶。将标准哑铃型的未染色和染色水凝胶分别从中间切断，并于室温下将二者的断面接触 6 h 后，对样品进行单轴拉伸测试。

1.3.7 电导率测试：使用电化学工作站（CHI660E 型、上海珺灼科技）测量水凝胶的离子电导率。测量频率为 0.1-100 Hz，电压为 0.1 V。离子电导率由式(4)计算：

$$\gamma = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \times d/A \qquad (4)$$

式中：Z'、Z''、d、A分别为阻抗的实部（Ω）、虚部（Ω）以及水凝胶的厚度（mm）、面积（mm^2）。

1.3.8 水凝胶基摩擦电纳米发电机性能测试：使用吉时利静电计（6514 型、美国 Keithley 公司）测量水凝胶基摩擦纳米发电机的性能，模式选用垂直接触分离模式，电极使用聚酰亚胺与硅胶，频率范围设置为 1-5 Hz，记录开路电压、电流以及电荷的变化。

2 结果与讨论

2.1 PVA-EAM 水凝胶的微观结构与多重相互作用机制

本章所制备的 PVA-EAM 水凝胶如 Fig.1 所示。该体系利用 PEI 的氨基、PA 的磷酸基团与 PVA 的主链羟基间形成的大量氢键，成功在水凝胶内部构建了多重物理交联位点。PA 的磷酸基团与水分子间的强氢键可有效抑制冰晶成核与水分流失，确保了凝胶的抗冻性，且其电离产生的丰富氢离子显著增强了凝胶的离子电导率。同时，引入的 MMT 纳米片可借助自身层状结构与聚合物链相互缠结，其表面的 Si-O 基团也可作为氢键受体增加网络交联密度，进一步强化凝胶的力学性能。此外，得益于凝胶界面处丰富的磷酸基团与氨基，该水凝胶不仅展现出对多种基材的良好黏附，还利用非共价键的动态可逆行为实现良好的自愈合性能。

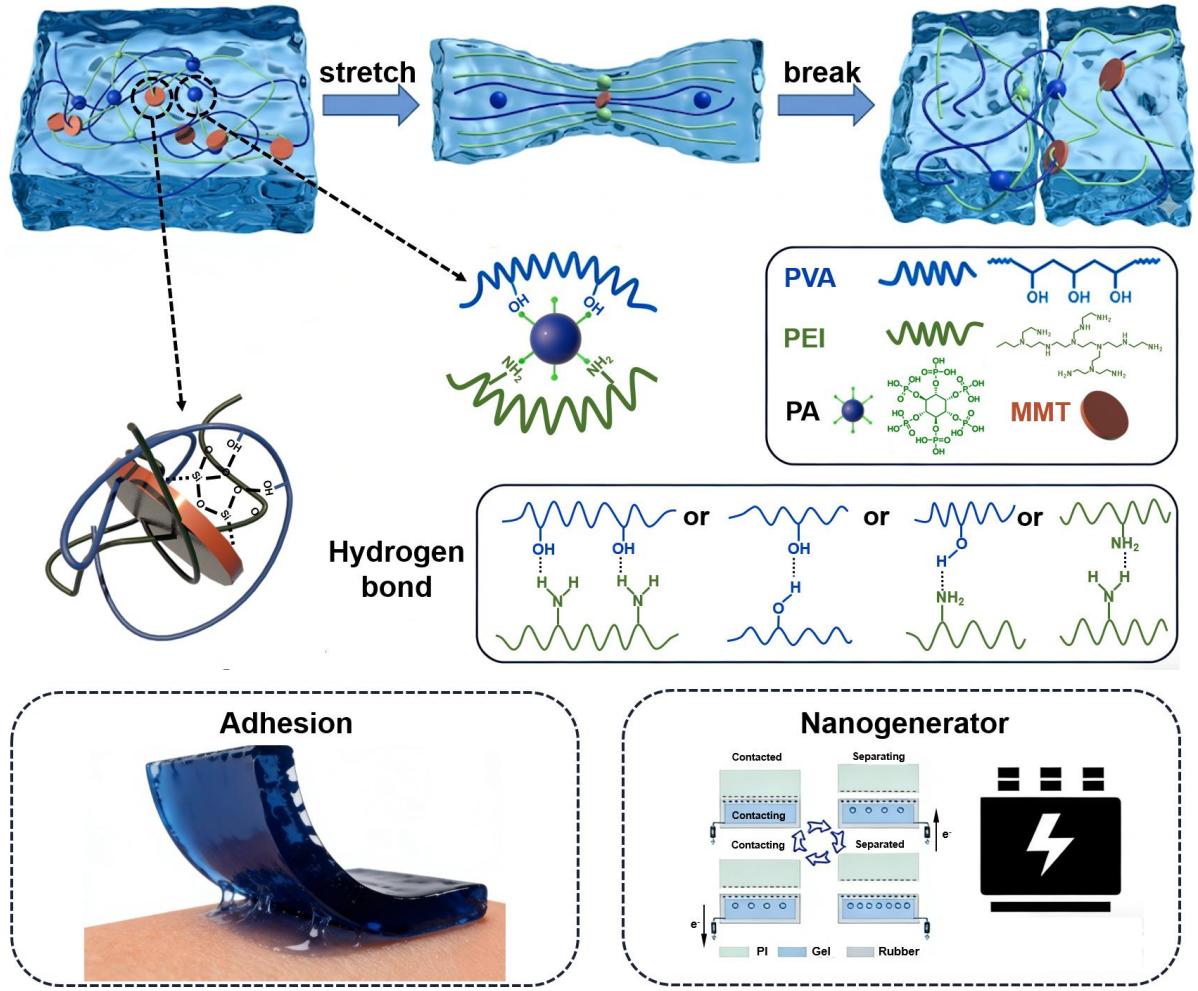


Fig. 1 Preparation of PVA-EAM hydrogel with adhesive capacity and its potential applications

水凝胶的微观结构如 Fig.2(a) 所示，PVA-EAM 水凝胶的表面无孔且致密，均匀分散有大量的片状结构，结合能量色散 X 射线光谱（EDS）对凝胶进行元素分析，证明该结构为 MMT 纳米片。通过 FT-IR 分别对 MMT 粉末、PVA-E、PVA-EA 和 PVA-EAM 水凝胶进行测试，进一步分析了 PEI、PA 和 MMT 的引入对水凝胶化学组成及分子间相互作用的影响。如 Fig.2(c, d)所示，随着 PA 和 MMT 的逐步引入，水凝胶在约 3300 cm^{-1} 处的羟基伸缩振动峰（-OH）以及约 2700 cm^{-1} 处的氨基伸缩振动峰（$-NH_2$）逐渐变宽并增强，表明 PEI 的成功引入以及羟基与氨基之间氢键作用的增强。此外，在 PVA-EA 和 PVA-EAM 水凝胶中均可观察到位于约 900 cm^{-1} 处的 P=O 伸缩振动特征峰，证明 PA 已成功引入体系；而在 PVA-EAM 水凝胶中，约 1100 cm^{-1} 处的 Si-O 特征峰清晰可见且发生向高波数方向的偏移，表明 Si-O 基团参与了氢键相互作用的形成。上述结果证明，MMT 纳米片通过 Si-O 基团与聚合物链形成氢键实现物理增强，PEI 分子链上的氨基（$-NH_2$）与 PA 分子中的磷酸基团（$-PO_3H_2$）形成静电相互作用，同时 PEI 的氨基、PA 的羟基/磷酸基团与 PVA 主链的羟基之间形成多重氢键作用，为交联网络提供动态结合位点，PA 的磷酸基团则为离子传输提供载体并与水分子形成强氢键，各组分不仅有明确的独立作用机制，且通过基团间的相互作用实现了交联网络的协同构建。

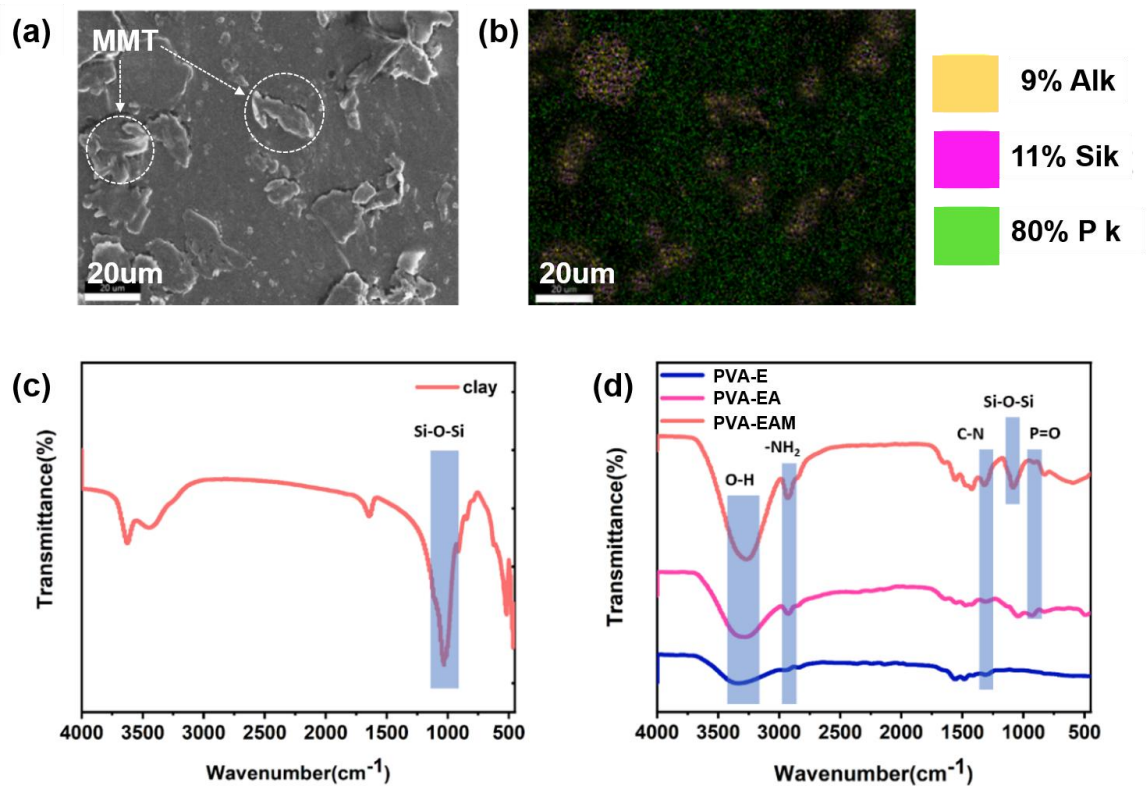


Fig. 2 (a) SEM image and (b) corresponding EDS mapping of PVA-EAM hydrogels; (c) FT-IR spectrum of MMT; (d) FT-IR spectra of PVA-E, PVA-EA, and PVA-EAM hydrogels

2.2 PEI/PA/MMT 对 PVA 复合水凝胶力学性能的影响

机械性能是水凝胶实现实际应用的重要基础之一，为探究水凝胶各个组分对其力学行为的影响，进行了单轴拉伸测试。如 Fig.3(a)所示，水凝胶的断裂应力随 PEI 含量的增加而逐步提高。其

中，PVA-$E_{0.2}$ 水凝胶的断裂应力可达 0.56 MPa。这一增强效应主要归因于 PEI 的引入使体系由单一 PVA 网络转变为双网络结构，同时 PEI 分子中丰富的氨基可与 PVA 链段形成大量氢键，增加了网络交联密度，从而有效提升水凝胶的强度。然而，当 PEI 含量过高（x=0.2）时，过于致密的交联结构限制了聚合物链的运动，导致断裂应变出现一定程度的下降。

综合强度与延展性的平衡，如 Fig.3(b)所示，PVA-$E_{0.1}$ 水凝胶表现出最佳的综合力学性能，其韧性和杨氏模量分别较纯 PVA 水凝胶提高了 267%和 71%。在此基础上，进一步向体系中引入 PA，可在牺牲部分断裂应变的情况下进一步提升断裂强度。如 Fig.3(c)所示，PVA-EA 水凝胶的断裂应力可达到 0.52 MPa。这主要是由于 PA 在网络中起到类似多功能交联剂的作用，将 PVA 网络与 PEI 网络紧密耦合，从而增强整体结构的稳定性。

如 Fig.3(d)所示，在 PVA-EA 体系中继续引入 MMT 纳米片（8 wt%和 15 wt%）后，水凝胶的力学性能得到进一步增强，其断裂应力最高可提升至 0.69 MPa。这一显著增强可归因于 MMT 的层状结构及其表面丰富的化学基团与聚合物链之间形成的多重物理交联作用，从而构建了更加高效的能量耗散网络。宏观性能测试表明（Fig.4），最终制备的 PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ 水凝胶虽呈不透明状态，但仍具有优异的可拉伸性和可弯折性，即使在打结后仍可在外力作用下继续拉伸而不发生断裂。上述结果充分表明，通过多组分协同构筑的动态交联网络能够显著提升 PVA 水凝胶的力学性能。与 PVA、PVA-A 或 PVA-E 水凝胶相比，PVA-EAM 水凝胶的断裂应力提升至 0.69MPa，证实 MMT 的力学增强与 EA 的动态交联形成协同效应，既提升了交联密度，又构建了高效的能量耗散网络。

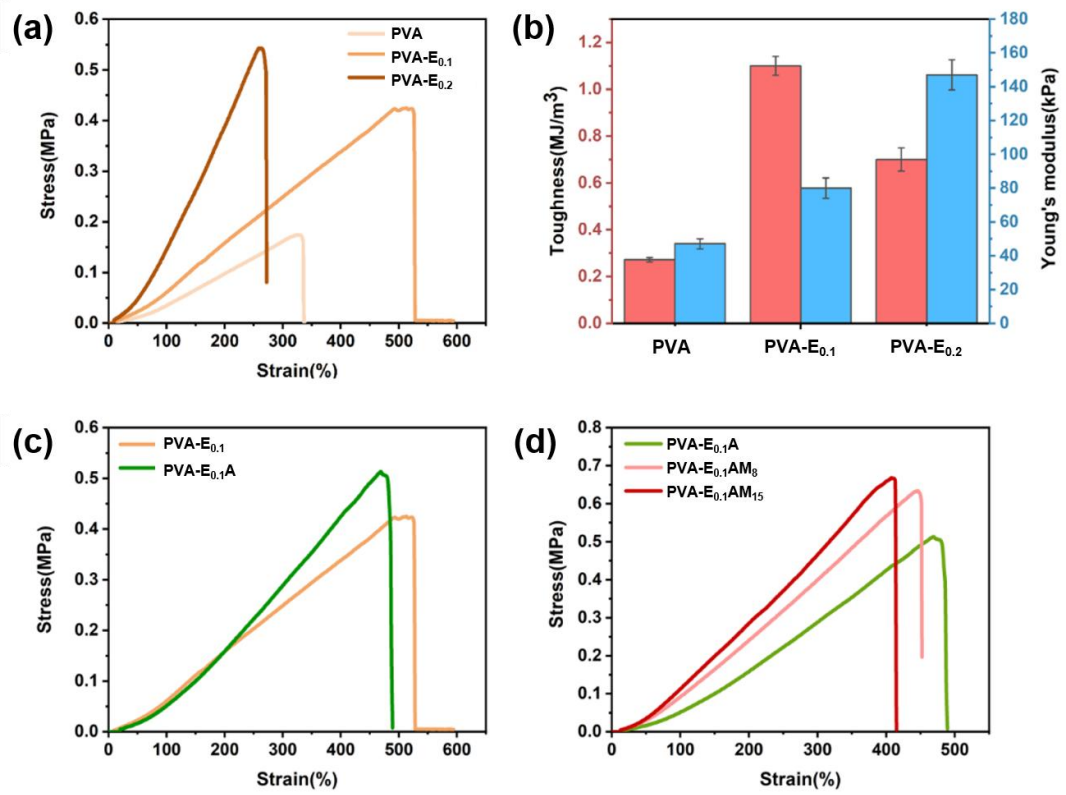


Fig. 3 (a, b) Stress-strain curves and the corresponding toughness and Young's modulus of PVA-E hydrogels with varying PEI fractions; (c) stress-strain curves of the PVA-$E_{0.1}$ hydrogel in the presence and absence of PA; (d) stress-strain curves of PVA-$E_{0.1}$AM hydrogels with different MMT fractions

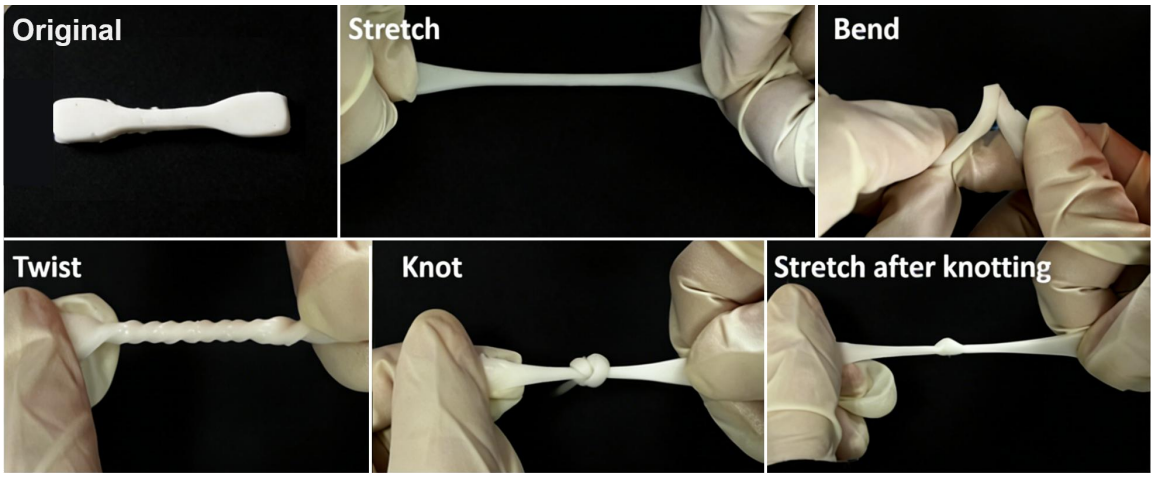


Fig. 4 Photographs showing the PVA-EAM hydrogel subjected to stretching, bending, twisting, knotting, and stretching after knotting.

2.3 PVA-EAM 水凝胶的导电性和抗冻性能

PA 电离产生的大量氢离子为水凝胶提供了丰富的可移动离子，从而显著提升其离子电导率。如 Fig.5(a, b)所示，PVA-A 水凝胶的离子电导率可达 4.15 S/m。由于 PEI 本身不具备离子导电能力，引入 PEI 后水凝胶的电导率仅略有变化，仍保持在约 3.91 S/m，表明 PEI 的加入并未对离子传输通道产生显著阻碍。相比之下，当进一步引入 MMT 后，水凝胶的电导率出现一定程度的下降。这一现象可能源于 MMT 纳米片占据了水凝胶网络中的部分孔隙结构，从而减少了连续的离子传输通路，导致整体离子迁移速率降低。PVA-A 水凝胶的高电导率证实 PA 是离子传输的核心组分，而引入 PEI 后电导率无显著下降、引入 MMT 后仍保持 2.5 S/m 高电导率，表明各组分在离子传输网络中形成协同，未破坏连续的离子迁移通路。

除提升导电性能外，PA 中丰富的磷酸基团还可与水分子形成强氢键从而有效抑制水的结晶行为，赋予水凝胶良好的抗冻性能。如 Fig.5(c)所示，在-20 ℃下，水凝胶仍保持良好的柔韧性，能够实现自由弯折而不发生脆裂。为进一步定量评估其抗冻能力，对水凝胶进行了 DSC 分析。由 Fig.5(d)可知，PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ 水凝胶的冰点约为-24 ℃，表明该体系具有显著的冰点降低效应和优异的抗冻性能。

为了验证温度对该体系的导电性能的影响，进一步比较了水凝胶在室温和低温条件下的导电行为。如 Fig.5(e, f)所示，在-20 ℃环境中，水凝胶仍能够维持稳定的离子导电特性，其电导率约为 2.32 S/m。尽管相较于室温有所降低，但该数值仍处于较高水平，说明水凝胶内部的离子传输网络在低温条件下依然保持有效。综上所述，PVA-EAM 水凝胶在室温和低温环境下均表现出良好的离子导电性与环境适应性，为其在柔性电子和低温条件下的实际应用奠定了基础。

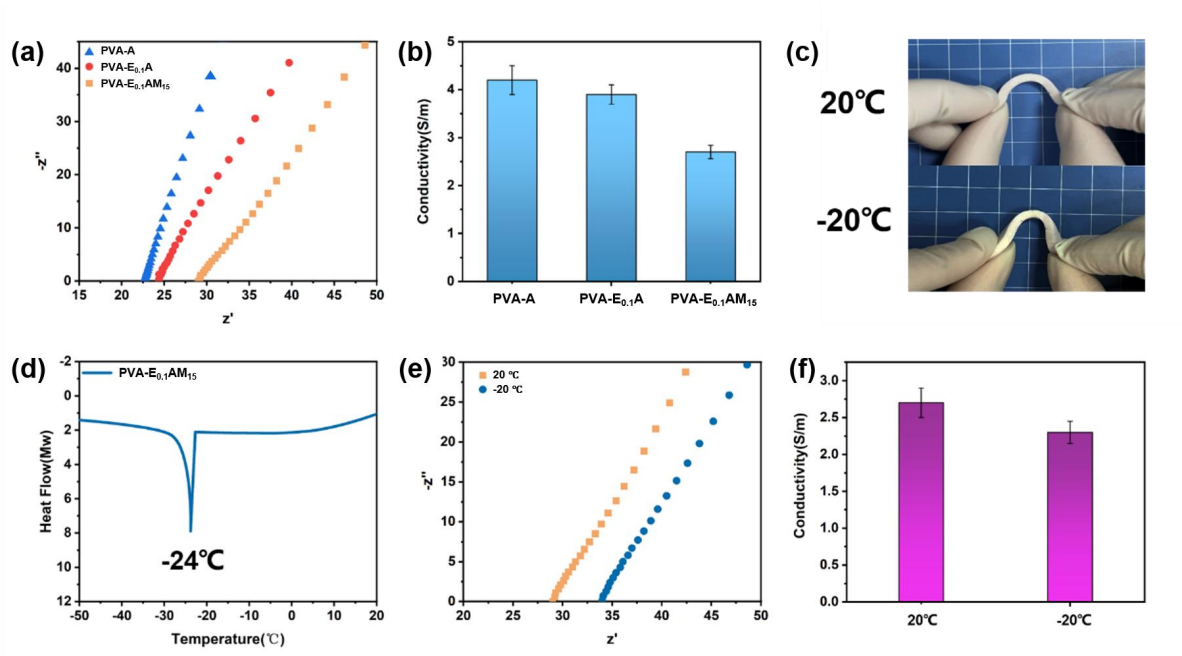


Fig. 5 (a, b) Electrochemical impedance spectra and conductivities of the PVA-A, PVA-$E_{0.1}$A, and PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ hydrogels; (c) Photographs and (d) DSC thermogram of the PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ hydrogel at 20 ℃ and -20 ℃; (e, f) electrochemical impedance spectra and conductivities of the PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ hydrogel at 20 ℃ and -20 ℃

2.4 PVA-EAM 水凝胶的黏附性能

由于 PEI 中丰富的氨基与 PA 分子中的磷酸基团，水凝胶可以通过氢键、静电作用、配位作用及范德华力等非共价相互作用与多种基材表面结合，显著提升其界面黏附能。为评估水凝胶黏附性能的普适性，选用金属、纸张、玻璃、橡胶、塑料以及人体皮肤等常见材料作为基底进行测试。如 Fig.6 所示，该水凝胶能够在较小的接触面积下稳定的粘附在各种材料的表面，表明其具有较强的实际黏附能力和良好的界面适应性。

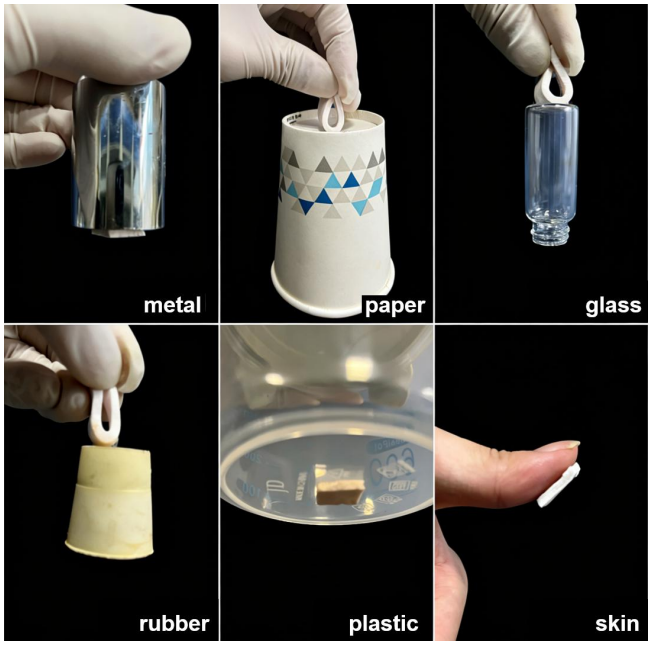


Fig. 6 Photographs showing the adhesion of the PVA$E_{0.1}AM_{15}$ hydrogel to various materials substrates

为进一步定量分析 PEI 和 MMT 含量对水凝胶黏附性能的影响，以新鲜猪皮为基底，通过 180°剪切测试对不同配比的水凝胶进行系统表征。如 Fig.7(a)所示，分别考察了 PEI 含量和 MMT 含量对凝胶黏附强度的调控作用。如 Fig.7(b, c)所示，随着 PEI 相对于 PVA 含量的增加，水凝胶的黏附强度显著提高，最高可达约 63 kPa。这一增强效应主要归因于 PEI 中氨基数量的增加，使其能够与猪皮中丰富的羟基形成更多氢键，从而增强界面结合强度。然而，进一步提高 PEI 含量会显著降低水凝胶的可拉伸性，不利于柔性器件的实际应用。因此，综合力学性能与黏附性能的平衡，选用 PVA-$E_{0.1}$A 作为后续研究的基础体系。

在此基础上，继续以猪皮为基底研究 MMT 含量对水凝胶黏附性能的影响。如 Fig.7(d, e)所示，水凝胶的黏附强度随 MMT 含量的增加而进一步提升，其中 PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ 水凝胶的黏附力可达约 68 kPa，较未引入 MMT 的 PVA-$E_{0.1}$A 水凝胶提高约 25%。这一结果表明，MMT 纳米片不仅能够增强水凝胶的力学性能，还可通过其高比表面积和多功能界面相互作用进一步提升黏附性能。需要指出的是，MMT 的引入在一定程度上降低了水凝胶的离子导电性，其导电率较初始体系下降约 36.6%。尽管如此，在 MMT 含量为 15 wt%时，水凝胶的离子电导率仍可达到约 2.5 S/m，明显高于多数已报道的导电水凝胶体系，因此该导电性能的损失在实际应用中是可以接受的。基于上述综合评估，最终选用 PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ 作为后续性能测试与器件构建的代表样品。

为验证该水凝胶在不同界面上的通用黏附能力，以纸张、橡胶、PET、玻璃和铁等材料作为基底进行了 180°剪切测试。如 Fig.7(f, g)所示，由于纸张纤维中大量羟基和羧基与水凝胶之间形成了密集的氢键网络，水凝胶对纸张表现出最强的黏附性能，黏附强度可达 132 kPa。此外，水凝胶对 PET 薄膜和铁片等基材同样表现出良好的黏附能力，其黏附强度分别约为 38 kPa 和 12 kPa。综上所述，该水凝胶对多种常见材料表面均具有优异且稳定的黏附性能。

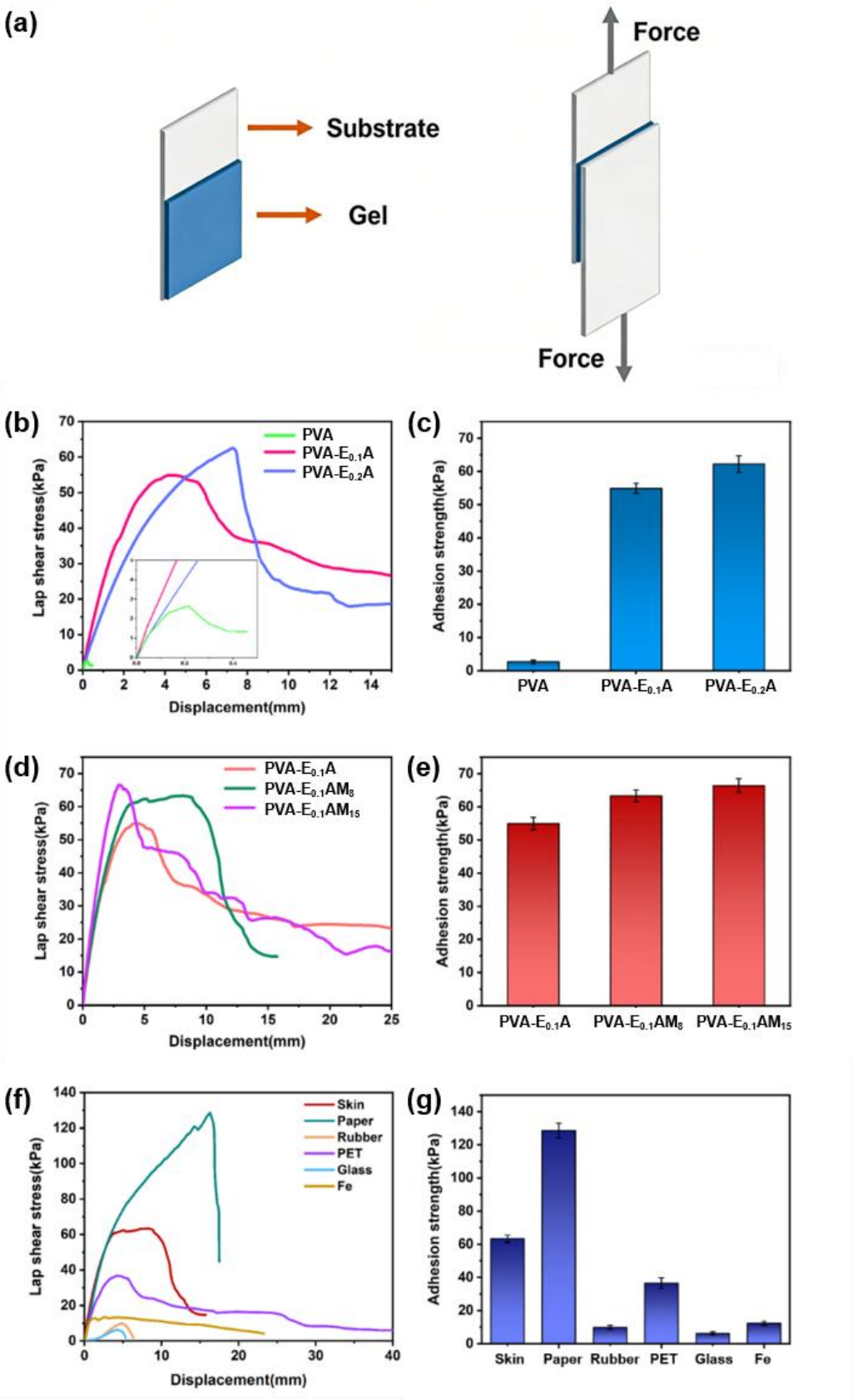


Fig. 7 (a) Schematic of the 180° shear test setup; (b, c) shear stress and adhesion strength of PVA-EA hydrogels with different PEI contents, and (d, e) PVA-EAM hydrogels with different MMT contents; (f, g) shear stress and adhesion strength of the PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ hydrogel applied to various substrates.

2.5 PVA-EAM 水凝胶的自愈合性能

得益于凝胶内部多组分之间的动态氢键相互作用和 MMT 对聚合物链的吸附能力，PVA-EAM 水凝胶表现出一定的自愈合能力。如 Fig.8(a)所示，将水凝胶切割为两部分，将其中一半用 RhB 染色以便区分，随后将两部分重新紧密贴合。在无外力作用下静置 6 h 后，水凝胶能够恢复部分初始拉伸性能，表明该体系具有可观的自愈合特性。这种自愈合行为主要归因于可逆共价键的重组和 MMT 纳米片的物理吸附。首先，PA、PVA、PEI 与 MMT 之间广泛存在的氢键作用可在界面处动态重构交联网络，如 Fig.8(b)所示。这些可逆的非共价相互作用在断裂后能够自发重组，从而为水凝胶提供有效的自愈合驱动力；其次，层状 MMT 纳米片易与 PVA 和 PEI 分子链相互缠结，有助于断裂界面处聚合物链的重新连接。

为定量评估水凝胶的自愈合效率，分别测试了初始水凝胶与自愈合 6 h 后水凝胶的力学性能，自愈合效率定义为修复后凝胶和初始凝胶断裂应力的比值。如 Fig.8(c)所示，自愈合后水凝胶的断裂应力、断裂应变分别约为 0.2 MPa 和 253%，自愈合效率为 31%。对自愈合前后水凝胶导电性能的分析如 Fig.8(d, e)所示，自愈合后水凝胶的电导率约为 1.52 S/m，约为初始水凝胶的 55.2%，说明其离子传导网络在修复过程中能够部分重建。综上所述，上述力学和电学结果共同证明了该水凝胶体系具有良好的自愈合能力，这对于其在柔性电子和自供能器件中的长期稳定应用具有重要意义。

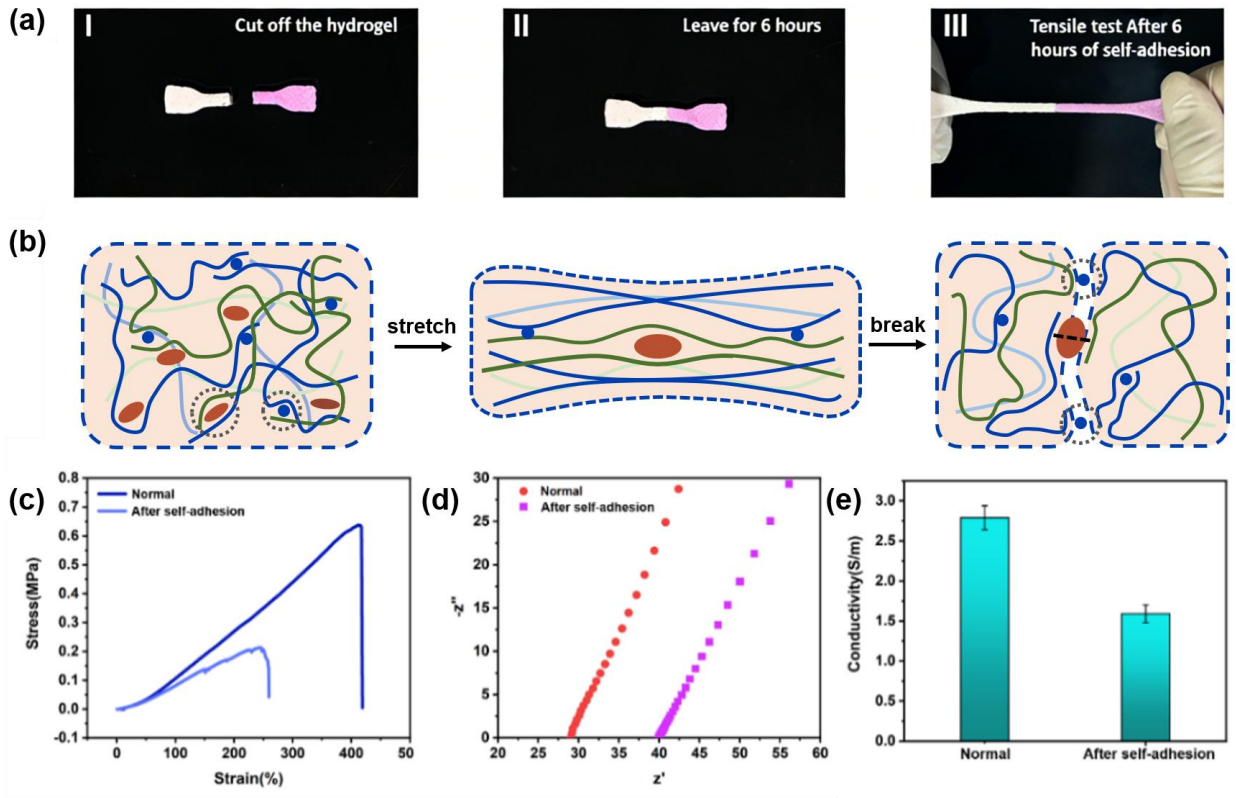


Fig. 8 (a) Photographs of the PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ hydrogel cut in half, reattached, and stretched after 6 h of contact; (b) schematic illustration of the self-healing mechanism of the PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ hydrogel; (c) stress-strain curves of the PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ hydrogel before and after self-healing; (d, e) electrochemical impedance spectra and conductivities of the PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ hydrogel before and after self-healing

2.6 基于 PVA-EAM 水凝胶的摩擦电纳米发电机

基于水凝胶的摩擦电纳米发电机（H-TENGs）因其结构设计灵活及较高的能量转换效率而受到广泛关注。如 Fig.9(a)所示，典型的 H-TENGs 通常由两种电负性差异较大的薄膜材料构成。当外力促使摩擦层紧密贴合时，界面处会由于摩擦起电效应发生电荷转移，从而在两层材料之间建立电势差；当摩擦层分离后，该电势差将迫使电子通过外电路在电极与接地端之间定向流动，进而产生电流输出。然而，在实际工作过程中，H-TENGs 需要长期承受周期性机械冲击，其功能材料易发生结构损伤，对材料的力学稳定性、导电性和界面黏附性提出了更高要求。

本工作制备的 PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ 水凝胶兼具优异的机械性能、稳定的离子导电性以及良好的黏附性能，为构建高性能 H-TENGs 提供了理想的材料基础。如 Fig.9(b, c)所示，以该水凝胶作为基底，基于垂直接触-分离工作模式构筑了 H-TENGs，并系统测试了其电输出性能。在 1-5 Hz 的工作频率范围内，对器件的开路电压、短路电流和转移电荷进行了表征。

如 Fig.9(d~f)所示，随着工作频率的提高，摩擦电流呈现出规律性增加的趋势，在 5 Hz 时达到最大值，约为 800 nA。这一现象主要归因于较高的驱动频率缩短了摩擦层的接触-分离周期，从而提高了单位时间内的电荷转移速率，最终表现为更高的电流输出。相比之下，频率变化对输出电荷量和开路电压的影响较小，转移电荷基本稳定在约 14.5 nC，输出电压维持在约 45 V，表明该 H-TENGs 具有良好的输出稳定性。

此外，如 Fig.9(g)所示，对器件在 200 个连续循环周期下的稳定性进行了测试。结果显示，其输出电压稳定在约 42 V，衰减幅度较小，表明基于 PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ 水凝胶的 H-TENGs 在重复机械加载条件下仍可保持稳定运行和可靠的电学输出。综上所述，PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ 水凝胶在摩擦电纳米发电机应用中具有优异的适用性，突显了其作为柔性自供能器件关键材料的潜在价值。

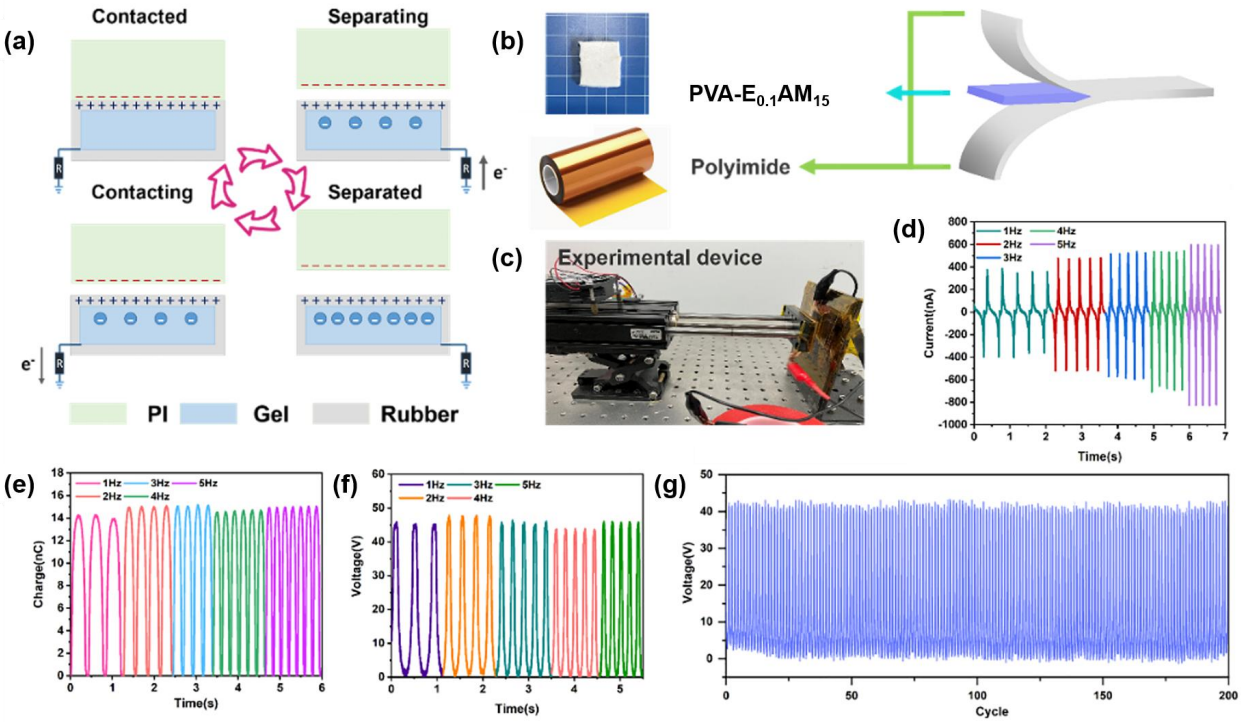


Fig. 9 (a) Schematic of the working principle of the TENG; (b) structural design of the PVA-$E_{0.1}AM_{15}$ H-TENG; (c) photograph of the assembled H-TENG device; (d~f) output current, transferred charge, and voltage of the H-TENG as a function of operating frequency; (g) voltage output profile of the H-TENG during 200 continuous mechanical cycles.

3 结论

本文围绕柔性自供能器件中水凝胶电极在力学稳定性、低温导电性与界面可靠性难以协同提升这一核心问题，构建了一种基于多重动态非共价相互作用的 PVA-EAM 纳米复合水凝胶体系。该体系中 MMT 纳米片构建的多尺度物理增强网络为水凝胶提供力学支撑，PEI-PA 之间的动态静电与氢键作用调控界面黏附与自修复性能，PA 提供的高效离子传输与抗冻调控机制保证了导电与环境适应性，三者通过基团间的非共价相互作用实现协同耦合，形成的层次化动态交联结构突破了传统水凝胶单一性能优化的局限，实现了力学、导电、抗冻、黏附性能的协同提升。基于该水凝胶构建的摩擦电纳米发电机在 1-5 Hz 工作频率范围内展现出稳定的电输出性能，最大输出电压约 45 V、电流约 800 nA，并在连续 200 次循环中保持良好的输出稳定性。总体而言，本研究为构建兼具高强度、抗冻导电与强界面适应性的多功能水凝胶提供了一种有效的协同设计策略，对高性能柔性自供能器件的材料开发具有重要参考价值。

参考文献：

[1] An T C, Anaya D V, Gong S, *et al*. Self-powered gold nanowire tattoo triboelectric sensors for soft wearable human-machine interface[J]. Nano Energy, 2020, 77: 10295.

[2] So M Y, Xu B, Li Z, *et al*. Flexible corrugated triboelectric nanogenerators for efficient biomechanical energy harvesting and human motion monitoring[J]. Nano Energy, 2023, 106: 108033.

[3] Wu H, Shan C, Fu S, *et al*. Efficient energy conversion mechanism and energy storage strategy for triboelectric nanogenerators[J]. Nature Communications, 2024, 15: 6588.

[4] Chang A, Uy C, Xiao X, *et al*. Self-powered environmental monitoring via a triboelectric nanogenerator[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107282.

[5] Jiang Y, Liang X, Jiang T, *et al*. Advances in triboelectric nanogenerators for blue energy harvesting and marine environmental monitoring[J]. Engineering, 2024, 33: 204-224.

[6] Zou H H, Yi P, Xu W B, *et al*. Rapid room-temperature polymerization strategy to prepare organic/inorganic hybrid conductive organohydrogel for terahertz wave responsiveness[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 461: 141856.

[7] Luo X, Zhu L, Wang Y C, *et al*. A flexible multifunctional triboelectric nanogenerator based on MXene/PVA hydrogel[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2104928.

[8] Song Y, Wu H, He X, *et al*. Triboelectric nanogenerator made with stretchable, antibacterial hydrogel electrodes for biomechanical sensing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16: 50630-50639.

[9] Couti N, Porfire A, Iovanov R, *et al*. Polyvinyl alcohol, a versatile excipient for pharmaceutical 3D printing[J]. Polymers, 2024, 16: 517.

[10] Zhang X H, Lang B, Yu W, *et al*. Magnetically induced anisotropic conductive hydrogels for multidimensional strain sensing and magnetothermal physiotherapy[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145832.

[11] Xu L J, Gao S, Guo Q R, *et al*. A solvent-exchange strategy to regulate noncovalent interactions for strong and antiswelling hydrogels[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 2004579.

[12] Sui B W, Li Y F, Yang B. Nanocomposite hydrogels based on carbon dots and polymers[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31: 1443-1447.

[13] Wang Q M, Gao Z M. A constitutive model of nanocomposite hydrogels with nanoparticle crosslinkers[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2016, 94: 127-147.

[14] Ling J, Li N, Yang X, *et al*. Strengthening mechanism of poly(acrylamide)/graphene oxide/laponite dual nanocomposite hydrogels[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 44963.

[15] Lee W F, Chen Y C. Effect of bentonite on the physical properties and drug-release behavior of poly(AA-co-PEGMEA)/bentonite nanocomposite hydrogels for mucoadhesive[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91: 2934-2941.

[16] Radu I C, Vasile E, Damian C M, *et al*. Influence of the double bond LDH clay on the exfoliation/intercalation mechanism of polyacrylamide nanocomposite hydrogels[J]. Materiale Plastice, 2018, 55: 263-268.

[17] Su X, Mahalingam S, Edirisinghe M, *et al*. Highly stretchable and highly resilient polymer-clay nanocomposite hydrogels with low hysteresis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 22223-22234.

[18] Zhang K N, Hu D H, Deng S M, *et al*. Phytic acid functionalized Fe_3O_4 nanoparticles loaded with Ti(IV) ions for phosphopeptide enrichment in mass spectrometric analysis[J]. Microchimica Acta, 2019, 186: 68.

[19] Ling Z, Gu Q H, Tan Y, *et al*. Biomimetic construction of environmental-tolerant composite hydrogels based on galactomannan for tough, flexible and conductive sensors[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 261: 129859.

[20] Wu H R, Pang Z F, Ji L F, *et al*. Strong adhesive, high conductive and environmentally stable eutectogel based on "Water in deep eutectic Solvent": ultrasensitive flexible temperature and strain sensors[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497: 154883.

High-Performance Poly(vinyl alcohol) Nanocomposite Hydrogel Based on Multiple Dynamic Noncovalent Interactions and Its Application in Triboelectric Nanogenerators

Zhihua Sha, Yichun Zhang, Wei Cui, Rong Ran

(*College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China***)**

ABSTRACT: To address the longstanding challenge of simultaneously enhancing mechanical stability, low-temperature ionic conductivity, and interfacial reliability of hydrogel electrodes for triboelectric nanogenerators (TENGs), a poly(vinyl alcohol) (PVA)-polyethyleneimine (PEI)-phytic acid (PA)-montmorillonite (MMT) nanocomposite hydrogel based on multiple dynamic noncovalent interactions was developed. By synergistically introducing PEI, PA, and MMT nanosheets into a freeze-thaw PVA network, a hierarchical and dynamically crosslinked physical network was constructed, enabling the concurrent optimization of multiple functional properties. The resulting hydrogel exhibits excellent mechanical performance with a fracture stress of up to 0.69 MPa, high ionic conductivity (~2.5 S/m at room temperature), and stable flexibility and conductivity (~2.3 S/m) even at −20 °C. In addition, the hydrogel demonstrates robust and universal adhesion to various substrates, along with an intrinsic self-healing capability. A TENG fabricated using this hydrogel as the electrode delivers stable electrical output and good cyclic durability. This work provides a viable design strategy for high-performance anti-freezing conductive hydrogels and expands their potential applications in flexible self-powered electronic devices.

Keywords: multiple dynamic; cross-linked networks; poly(vinyl alcohol); hydrogel; low temperature; stable conductivity; triboelectric nanogenerators