

• 研究论文 •

红外自修复的基于动态亚胺键的苯胺低聚物修饰的 聚二甲基硅氧烷摩擦纳米发电机

张鸿森 牛喜玲* 张昭平 李 馨 李小红 贾小永*

(河南大学未来技术学院 河南省量子材料与量子能源重点实验室 开封 475001)

摘要: 通过在氨基封端聚二甲基硅氧烷、三(2-氨基乙基)胺和对苯二甲醛的反应体系中加入苯胺低聚物(ACAT), 经过氨基和醛基之间的缩合反应得到基于动态亚胺键的聚二甲基硅氧烷(ACAT-PDMS)。含有亚胺键的 ACAT-PDMS 在热引发下能够实现热修复和重塑, 利用 ACAT 的近红外光热效应, ACAT-PDMS 在近红外光刺激下能够完成光照区域的定位修复。进一步使用 ACAT-PDMS 构建了摩擦纳米发电机(TENG), 该 TENG 具有良好稳定的输出性能。得益于聚合物网络结构中的亚胺键和 ACAT, 该摩擦纳米发电机不仅能够热修复, 还能实现近红外自修复, 可有效提高摩擦纳米发电器件的使用寿命, 为 TENG 的绿色环保推广和应用提供了一种新思路。

关键词: 亚胺键; 苯胺低聚物; 光热效应; 自修复; 摩擦纳米发电机

Photothermal-Induced Self-healable and Reprocessable Imine Bond Based Oligoaniline-Polydimethylsiloxane Triboelectric Nanogenerator

ZHANG Hong-sen, NIU Xi-ling*, ZHANG Zhao-ping, LI Xin, LI Xiao-hong, JIA Xiao-yong*

(Henan Key Laboratory of Quantum Materials and Quantum Energy, School of Quantum Information
Future Technology, Henan University, Kaifeng 475001)

Abstract: Imine bonds based oligoaniline-polydimethylsiloxane (ACAT-PDMS) was prepared by introducing ACAT into a reaction system containing aminopropyl-terminated polydimethylsiloxane, tris(2-aminoethyl)amine, and terephthalaldehyde. Self-healing and reprocessing abilities were effectively obtained via dynamic imine bonds at high temperatures. In addition, ACAT-PDMS can be self-healed under near-infrared light because of the strong photothermal effect of ACAT. Furthermore, ACAT-PDMS was used to construct a self-healing triboelectric nanogenerator (TENG). Owing to the incorporation of imine bonds and ACAT, the ACAT-PDMS TENG could be self-healed at high temperatures or under near-infrared light stimulation, thereby effectively extending its service life of ACA-TPDMS TENG. Notably, the ACAT-PDMS TENG with efficient energy storage and stable electrical output can be employed to drive small electronic products.

Keywords: Imine bonds; Oligoaniline; Photothermal effect; Self-healing; Triboelectric nanogenerator

引用: 张鸿森, 牛喜玲, 张昭平, 李馨, 李小红, 贾小永. 红外自修复的基于动态亚胺键的苯胺低聚物修饰的聚二甲基硅氧烷摩擦纳米发电机. 高分子通报, 2026, 39(7), 1239–1249.

河南大学高分子研究专辑; 2026-02-10 收稿, 2026-03-05 录用, 2026-06-10 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 21905075), 河南省自然科学基金(基金号 232300421145)

* 通信联系人: 牛喜玲, E-mail: niuxiling@vip.henu.edu.cn; 贾小永, E-mail: jiaxiaoyong@henu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.069

Citation: Zhang, H. S.; Niu, X. L.; Zhang, Z. P.; Li, X.; Li, X. H.; Jia, X. Y. Photothermal-induced self-healable and reprocessable imine bond based oligoaniline-polydimethylsiloxane triboelectric nanogenerator. *Polym. Bull. (in Chinese)*, **2026**, 39(7), 1239–1249.

随着柔性传感器、新型便携式和可穿戴式电子设备的快速发展,寻找新的柔性、可持续的电源来实现自供电的需求日益增长^[1-3]。传统电源质地坚硬、笨重并且不可再生。摩擦纳米发电机(TENG)能够收集环境中的机械能,并通过摩擦起电与静电感应将其转化为电能^[4-6]。同时TENG制备工艺和结构简单、功率密度高以及能够从环境中收集废弃的不规则低频机械能,并将其有效转化为电能。因此TENG作为一种绿色能源器件为柔性可穿戴电子设备和传感器提供了新型的可持续的能源。近年来,研究人员致力于通过聚合物实现TENG的柔性和拉伸性,来使TENG更适用于实际应用^[7-9]。尽管已将多种热固性聚合物引入到TENG中来实现柔性和优异的机械性能,但器件在多次使用的过程中不可避免地会有微小裂纹的产生,随着使用次数的增多,微裂纹会逐步扩大,最终使器件报废。因此寻找自修复和可重塑的聚合物材料来延长TENG的循环使用寿命的需求日益增长。

近年来,人们探索各种方法来设计用于实现TENG的柔性和自修复性的功能聚合物。通过在聚合物中引入氢键、配位键以及动态共价键的方式可以制备出自修复的柔性TENG^[10-13]。其中动态共价键是在热力学控制下能够可逆断裂与重组的化学键,这些动态共价键在外部刺激下能够发生可逆交换从而使热固性聚合物具有自修复和重塑性^[14-16]。根据动态键的交换机理可以将动态共价键分为解离型动态共价键和缔合型动态共价键^[17-20]。其中解离型动态共价键在交换的过程中化学键会打开,然后在另一个位置形成新的共价键,在交换的过程中聚合物的机械强度和尺寸稳定性会完全被破坏^[21,22]。而缔合型动态共价键在动态交换的过程中,动态键在断开的同时会在另一个位置形成新的动态键,在交换的过程中能够很好地维持聚合物网络结构的完整性^[23-25]。由于在交换的过程中能够很好地维持其交联密度而不会被降解或液化,缔合型动态共价键成为自修复型聚合物方向的研究热点,多种类型的缔合型动态共价键被发现,如酯键、二硫键、硅氧键和亚胺键等^[26-29]。

亚胺键交换反应的过程中不需要加入任何催

化剂,通过加热或溶剂的作用即可引发^[30-32]。因此亚胺键已成为可修复、可重塑、绿色且低成本的自修复柔性TENG的理想候选动态共价键。迄今为止,已有多篇报道将亚胺键用于不同的聚合物网络中来实现具有自修复性能的TENG柔性器件^[33-35]。然而,通过将TENG柔性器件加热至高温实现自修复的过程会很大程度上限制这些器件的使用范围。将具有光刺激响应性的刚性结构嵌入聚合物中,不仅可以通过聚合物网络结构的连通性增强聚合物的化学和机械性能,同时光刺激响应性使聚合物的自修复性通过局部光刺激响应即可实现。ACAT为氨基封端的苯胺三聚体,光热活性与聚苯胺高度相似,同时末端的氨基具有化学活性,可与对苯二甲醛中的醛基发生反应生成亚胺键,因此将ACAT引入到含有亚胺键的聚合物网络结构中,可以赋予聚合物光热活性,进而实现近红外光刺激响应下的定点修复,而无需将整个聚合物加热的复杂操作^[36,37]。由于ACAT与聚合物网络通过亚胺键连接,ACAT能够很好地分散在聚合物中,不会像其他具有光热活性的无机纳米颗粒那样发生团聚现象。

本研究将ACAT引入到氨基封端聚二甲基硅氧烷、三(2-氨基乙基)胺和对苯二甲醛的反应体系中,通过氨基和醛基之间的缩合反应制备了基于亚胺键的含有ACAT结构的聚二甲基硅氧烷(ACAT-PDMS)。动态亚胺键赋予ACAT-PDMS热修复和重塑性能,具有近红外光热效应的ACAT结构的引入使基于亚胺键的ACAT-PDMS聚合物具有近红外自修复性能。进一步以基于亚胺键的ACAT-PDMS为摩擦层构建了具有近红外自修复和重塑性能的ACAT-PDMS摩擦纳米发电机(ACAT-PDMS TENG)。本研究为设计具有自修复、重塑和绿色环保的柔性TENG器件提供了一种新思路,光修复性能可以很大程度上拓宽TENG器件的应用范围。

1 实验部分

1.1 原料

苯胺(99%),对苯二胺(99%),过硫酸铵(98%)

购自阿达玛斯试剂有限公司。三(2-氨基乙基)胺(97%)购自阿尔法埃莎试剂。氨基封端的聚二甲基硅氧烷(AT-PDMS)(M_n 约为 1000 g/mol)购自成都麦卡希化工有限公司。对苯二甲醛(99%)购自北京百灵威科技有限公司, 无水乙醇和四氢呋喃均为分析纯购自国药化学试剂有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 苯胺低聚物(ACAT)的合成

ACAT的合成步骤参考文献[38]报道的方法, 将1.72 g对苯二胺和3 mL苯胺溶解在280 mL 1 mol/L HCl和无水乙醇的混合溶剂中(体积比为2.5:1.0), $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 搅拌溶解。滴加3.6 g过硫酸铵的水溶液, 持续搅拌反应2 h。将反应液过滤并分别用1 mol/L HCl和蒸馏水多次洗涤, 将得到的滤饼在1 mol/L NH_4OH 中搅拌2 h, 过滤并用蒸馏水洗至中性, 得到产物, 将产物在真空烘箱中室温干燥48 h。

1.2.2 包含亚胺键的ACAT-PDMS的制备

将AT-PDMS、ACAT、三(2-氨基乙基)胺和对苯二甲醛溶解在四氢呋喃中, 其中反应试剂的质量与四氢呋喃的体积比为1:4。反应试剂AT-PDMS、ACAT、三(2-氨基乙基)胺中的氨基与对苯二甲醛中醛基的摩尔比1:1。AT-PDMS、ACAT与三(2-氨基乙基)胺中氨基的摩尔比见表1。反应物混合液在室温下混合均匀后置于四氟乙烯模具中, 于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应并蒸发溶剂24 h, 再于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应聚合24 h, 之后将获得的基于亚胺键的聚二甲基硅氧烷 vitrimer 于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空除溶剂24 h, 得到包含亚胺键的ACAT-PDMS薄膜。

1.3 测试与表征

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)采用德国Bruker AVANCE III型核磁进行测试, 质子核磁共振频率为300 MHz, 氘代二甲亚砜(DMSO)为溶剂, 四甲基硅烷作为内标。傅里叶变换红外(FTIR)光谱由配备有全反射附件的德国Bruker公司 VERTEX 70 型

红外光谱仪测定。流变测试由TA公司DHR2型流变仪测定, 采用ETC平行板几何结构, 样品直径为8 mm。小振幅振荡剪切测试的应变为1%, 角频率为 $6.28\sim 1\times 10^{-3}\text{ rad/s}$ 。待测样品温度平衡5 min后, 在1%应变条件下进行应力松弛实验。拉伸测试所用的仪器为DHR2(TA)流变仪, 测试时采用小拉伸模式, 拉伸速率为10 mm/min。样品尺寸长 $\times$ 宽 $\times$ 高为25 mm $\times$ 5 mm $\times$ 1 mm, 环境温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为25%。示差扫描量热分析(DSC)测试采用美国TA公司的DSC250型示差扫描量热仪, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 测试气氛为氮气。摩擦纳米发电机的电学输出性能采用静电计6514 (Keithley)进行采集, 通过数据采集卡将测量数据传输至电脑端。高分辨质谱分析(HRMS)采用美国赛默飞世尔科技公司的Q Exactive Plus型质谱仪测试, 溶剂为四氢呋喃。

2 结果与讨论

2.1 ACAT和ACAT-PDMS的结构和力学性能表征

采用 $^1\text{H-NMR}$ 对ACAT的化学结构进行分析, 如图1(a)所示。化学位移在 $\delta=5.4$ 处的峰对应于氨基上质子a, $\delta=6.6$ 处的峰对应于芳香质子b, $\delta=6.8$ 处的峰对应于芳香质子c, $\delta=7$ 处的峰对应于芳香质子d。每组质子特征峰对应的积分面积和ACAT分子结构中质子的摩尔比一致, 可确定ACAT的结构与设计的吻合。图1(b)为ACAT的高分辨质谱图, ACAT的精确分子量为288.14 g/mol, 高分辨质谱测得样品的分子量为289.1461 g/mol, 高分辨质谱测得的分子量减去氢离子的分子量后与ACAT的精确分子量能够很好地吻合, 误差小于0.0061 g/mol, 进一步证明成功合成出目标产物ACAT。

图1(c)是基于亚胺键的ACAT-PDMS的红外光谱图, 可以看出AT-PDMS、ACAT、三(2-氨基乙基)胺中的氨基在 $3100\sim 3680\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰消

表1 ACAT-PDMS中含氨基单体的配比

Table 1 The proportion of amino-containing monomers in ACAT-PDMS

Sample	$n(\text{AT-PDMS})$	$n(\text{ACAT})$	$n(\text{tris(2-aminoethyl)amine})$
0 mol% ACAT-PDMS	70	0	30
1 mol% ACAT-PDMS	69	1	30
3 mol% ACAT-PDMS	67	3	30
5 mol% ACAT-PDMS	65	5	30
7 mol% ACAT-PDMS	63	7	30

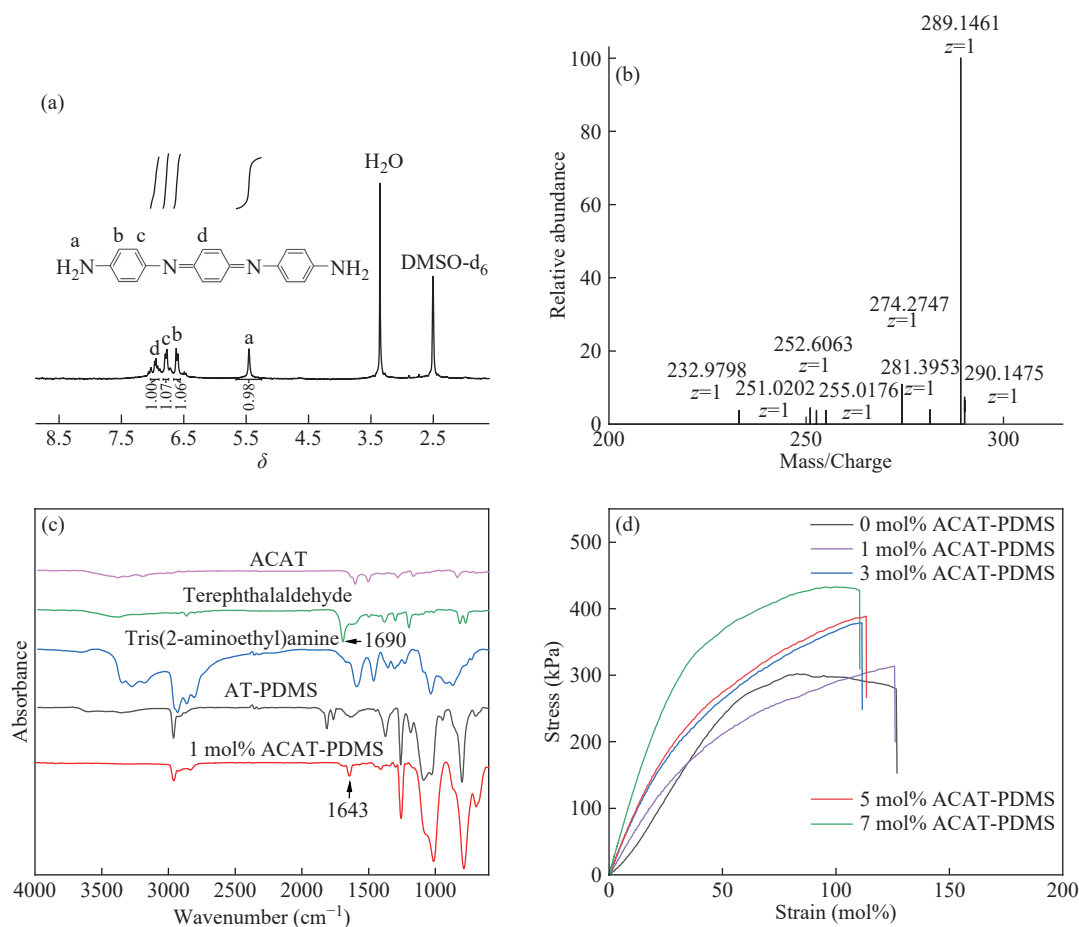


图1 (a) ACAT的 ^1H -NMR谱图(溶剂为 DMSO-d_6); (b) ACAT的高分辨质谱图; (c) ACAT、对苯二甲醛、三(2-氨基乙基)胺、AT-PDMS和1 mol% ACAT-PDMS的FTIR谱图; (d) 不同摩尔分数ACAT的ACAT-PDMS聚合物的拉伸应力-应变曲线

Figure 1 (a) ^1H -NMR spectrum of ACAT in DMSO-d_6 ; (b) High resolution mass spectrometry result of ACAT; (c) FTIR spectrum of ACAT, terephthalaldehyde, tris(2-aminoethyl)amine, AT-PDMS and 1 mol% ACAT-PDMS; (d) Tensile stress-strain curves of ACAT-PDMS with different molar fractions of ACAT

失,同时对苯二甲醛中醛基在 1690 cm^{-1} 的吸收峰消失,谱图中出现亚胺键($\text{C}=\text{N}$)在 1643 cm^{-1} 的吸收峰,证明ACAT-PDMS中亚胺键的形成。ACAT的引入会影响ACAT-PDMS的机械性能,图1(d)为不同ACAT含量的ACAT-PDMS样品的拉伸曲线。从图中可以看到,刚性ACAT的加入会增强ACAT-PDMS样品的拉伸强度,并且随着ACAT含量的增多,拉伸强度显著增加,当ACAT从0 mol%增加到7 mol%时,ACAT-PDMS样品的拉伸强度从279 kPa增加到427 kPa。随着ACAT-PDMS样品中刚性组分的增多,聚合物的断裂伸长率稍微有所降低,所以当ACAT从0 mol%增加到7 mol%时,ACAT-PDMS样品的断裂伸长率从126%降低至110%。

2.2 ACAT-PDMS的频率蠕变和应力松弛

为了分析聚合物ACAT-PDMS中亚胺键的

动态交换行为,对其在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 进行了角频率依赖的流变学测试(图2a)。从图2(a)中可知,储能模量 G' 随频率的降低而下降,而损耗模量 G'' 则随频率降低先下降后上升。两条曲线在一定频率处相交,表明ACAT-PDMS样品在低频下的流变行为不再由类弹性主导($G'>G''$),而转变为类黏性主导($G'<G''$)。亚胺键交换反应可以解释这一变化:在特定低频下(给定温度时),由于解离的网络在动态交换过程中需要时间重建,亚胺键交换开始对材料的流变性能产生更显著的影响。图2(a)显示, G' 与 G'' 的交叉频率随ACAT含量的增加而降低,随着ACAT含量的增加,聚合物网络结构中的刚性链段增加,分子链运动速度降低,因此亚胺键交换速率随着刚性ACAT含量的增加而降低。选取机械性能和交换速率都较好的5 mol% ACAT,对其进行了不同温度下的角频率依赖的

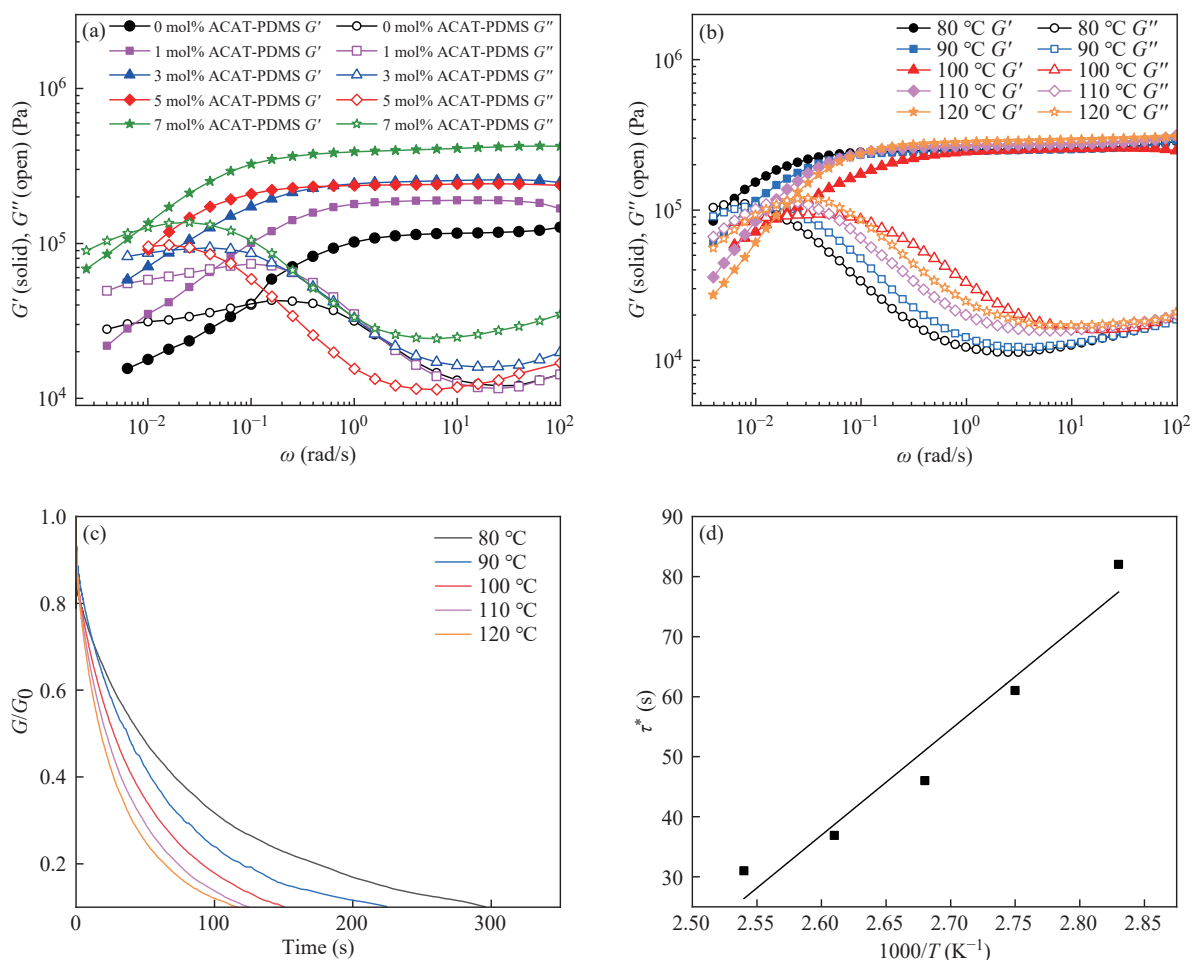


图2 (a)不同ACAT含量的ACAT-PDMS在100 °C的频率扫描曲线;(b) 5 mol% ACAT-PDMS在不同温度下的频率扫描曲线;(c) 5 mol% ACAT-PDMS在不同温度下的归一化应力松弛曲线;(d) 5 mol% ACAT-PDMS 弛豫时间的阿伦尼乌斯曲线

Figure 2 (a) Frequency sweep experiments of ACAT-PDMS with different contents of ACAT at 100 °C; (b) Frequency sweep experiments of 5 mol% ACAT-PDMS at different temperatures; (c) Normalized stress relaxation of 5 mol% ACAT-PDMS at different temperatures; (d) Arrhenius plot of the measured relaxation time for 5 mol% ACAT-PDMS

流变学测试, 结果如图2(b)所示: 5 mol% ACAT-PDMS样品的 G' 与 G'' 的交叉频率随温度的升高而增加。由于该频率与可逆网络的解离速率常数相关, 图2(b)的结果表明亚胺键交换反应随温度升高而加速。为了确定该聚合物中亚胺交换的应力松弛活化能, 分别在 80、90、100、110 和 120 °C 下对 5 mol% ACAT-PDMS 样品进行了应力松弛实验, 如图2(c)所示。从应力松弛结果可知, 随着温度的升高, 聚合物中的链段运动加快, 亚胺键交换反应加快。松弛时间 τ^* 与活化能 E_a 之间符合阿伦尼乌斯公式 $\tau(T) = \tau_0 \exp(E_a/RT)$, 计算可得 5 mol% ACAT-PDMS 亚胺交换的活化能约为 30 kJ/mol(图2d)。

2.3 ACAT-PDMS 的光热效应和光修复

为了探究 ACAT-PDMS 的红外刺激响应性,

研究了不同 ACAT 含量的 ACAT-PDMS 聚合物在 808 nm (1 W) 红外灯照射下温度随时间的变化, 如图3(a)所示。从图中可以看到不含 ACAT 的 PDMS 聚合物在红外灯照射 40 s 后, 照射区域的温度仍没有变化。而含有 ACAT 的样品在红外灯照射下, 照射区域的温度迅速升高, 并且随着 ACAT 含量的增加, ACAT-PDMS 样品的升温速率加快。图3b 是不同 ACAT 含量的样品在红外灯照射下升温至 100 °C 所用时间的柱状图。从图中可以看到, 含有 ACAT 的样品在红外灯的照射下能够快速升温至 100 °C。当 ACAT 的含量从 1 mol% 增加到 7 mol% 时, 升温至 100 °C 的时间, 从 26 s 降低至 11.5 s。由于 5 mol% ACAT-PDMS 的机械性能、高温下亚胺键动态交换速率和红外刺激下的升温速率都较好, 选取 5 mol% ACAT-PDMS 进

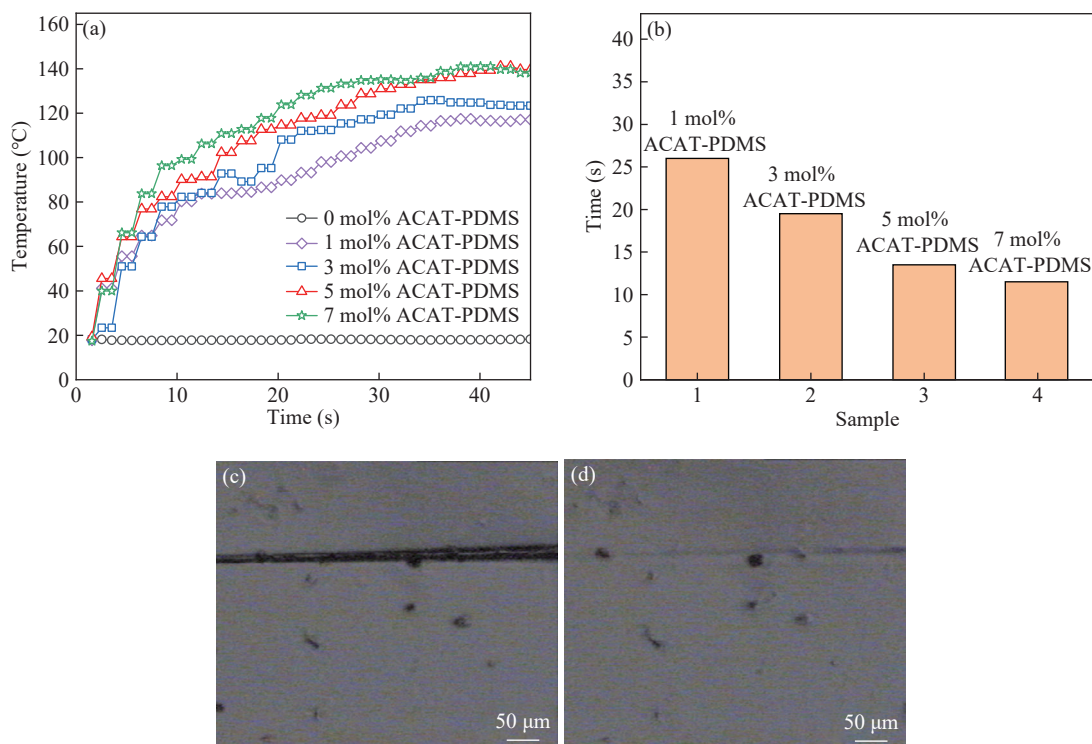


图3 (a)不同ACAT含量的ACAT-PDMS在808 nm (1 W) 红外灯照射下温度随时间的变化曲线;(b)不同ACAT含量的ACAT-PDMS在808 nm (1 W) 红外灯照射下温度升至100 °C所用时间的柱状图;带划痕5 mol% ACAT-PDMS薄膜近红外修复前后照片;(c)近红外照射0 s,(d)近红外照射60 s

Figure 3 (a) Temperature curves of ACAT-PDMS with different contents of ACAT under 1 W of NIR irradiation; (b) The time of ACAT-PDMS with different contents of ACAT used for increasing to 100 °C upon light irradiation; NIR light triggered healing of 5 mol% ACAT-PDMS with scratch healed under light irradiation for (c) 0 s and (d) 60 s

行后续的自修复和TENG研究。基于动态亚胺键的ACAT-PDMS聚合物在红外刺激下能够快速升温,样品在高温下内部会发生亚胺键交换,因此ACAT-PDMS样品具有近红外自修复特性。实验中首先用刀具在ACAT-PDMS表面制造划痕,随后使用808 nm、1 W功率的近红外光照射划痕区域。图3(c)和3(d)分别为ACAT-PDMS的近红外自修复前后的照片,从图中可以看到,含有5 mol% ACAT的样品在红外灯的照射下,随着照射区域温度的升高,样品内部的亚胺键开始动态交换,样品表面的裂纹得到修复。

2.4 ACAT-PDMS TENG的电学输出

柔性ACAT-PDMS独特的热机械性能和红外自修复特性使其成为摩擦纳米发电机良好的摩擦材料。我们设计并构建了一种红外自修复的基于动态亚胺键的聚二甲基硅氧烷摩擦纳米发电机,ACAT-PDMS作为TENG的摩擦电层。基于接触起电和静电感应的协同效应,单电极模式的ACAT-PDMS TENG能够有效地将机械能转化为

电能,如图4(a)所示。在初始阶段,2个摩擦层不接触,2个摩擦层表面均无电荷产生。当ACAT-PDMS膜与PTFE膜接触时,由于PTFE膜具有较高的电负性,感应电荷会从ACAT-PDMS转移到PTFE膜表面,使ACAT-PDMS膜带正电,PTFE膜带负电(图4aI),产生的感应电荷因为极性相反和数量相等,可以被完全屏蔽。随着PTFE膜和ACAT-PDMS膜的分离,2个带相反电荷的摩擦层之间会产生电势差,此时ACAT-PDMS膜表面未被屏蔽的正电荷会驱动电子通过接地端流向铝胶带,产生电流信号(图4aII)。当2个摩擦层达到最大分离距离时,铝胶带中感应电荷与ACAT-PDMS膜中的正电荷完全平衡,此时无信号产生(图4aIII)。当PTFE膜重新靠近ACAT-PDMS膜时,电势差的降低导致电子通过外部电路从铝胶带反向流回接地端,产生一个反向的输出信号(图4aIV),通过PTFE和ACAT-PDMS之间周期性的接触和分离过程能够产生持续的交流电信号,从而可以有效地将机械能转变为电能。

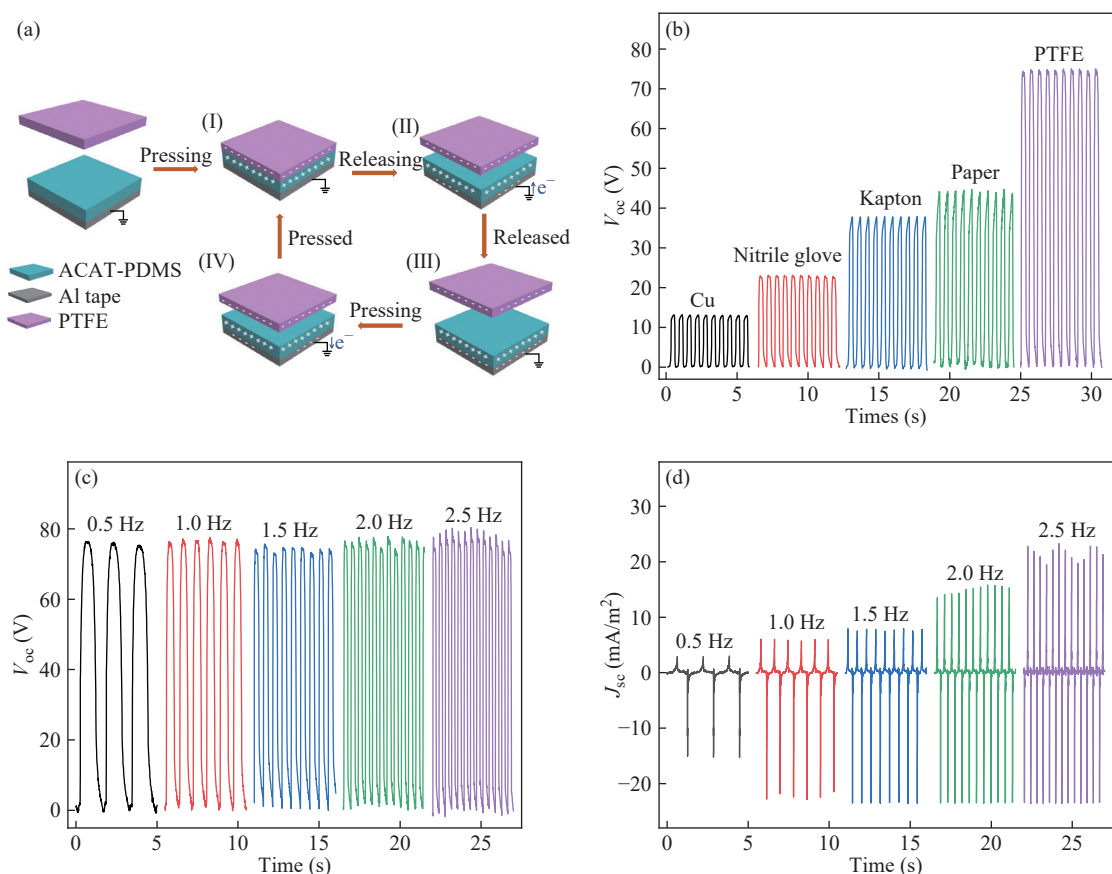


图4 5 mol% ACAT-PDMS TENG 的电学输出性能:(a)单电极模式下ACAT-PDMS TENG的工作原理示意图;(b) ACAT-PDMS TENG与不同材料接触时的 V_{oc} 值;ACAT-PDMS TENG在不同工作频率下的 V_{oc} (c)和 J_{sc} (d)

Figure 4 Electrical output of 5 mol% ACAT-PDMS TENG: (a) Schematic illustration of the design and working mechanism of ACAT-PDMS TENG in single-electrode mode; (b) V_{oc} values of ACAT-PDMS TENG in contact with different materials. V_{oc} (c) and J_{sc} (d) of ACAT-PDMS TENG with different contact frequency

为了优化ACAT-PDMS TENG的输出性能,本研究评估了不同摩擦材料对其电学输出的影响。图4(b)为ACAT-PDMS薄膜(3 cm(长)×3 cm(宽))与不同摩擦材料(铜箔、丁腈手套、Kapton胶带、纸张、PTFE)在1.5 Hz频率下进行周期性接触-分离运动输出的开路电压(V_{oc})。结果显示,PTFE薄膜作为摩擦材料时可产生最高的电学输出值,表明在与ACAT-PDMS薄膜配对时,PTFE在所有测试摩擦材料中具有最大的电负性差异。在后续的研究中,均以PTFE作为摩擦材料测试ACAT-PDMS TENG的电学输出性能。此外,TENG的电学输出也会受到工作频率的影响,图4(c)和4(d)是ACAT-PDMS TENG在不同频率下的电学输出。当工作频率从0.5 Hz增加至2.5 Hz时,开路电压(V_{oc})分别稳定在约75 V,且不随频率变化而改变(图4c)。然而,短路电流密度(J_{sc})随工作频率的升高而显著增大(图4d)。

为了分析外部负载电阻对ACAT-PDMS TENG的影响,本研究在电路中串联了可变电阻,并检测了不同负载电阻下的电学输出,如图5(a)所示。根据欧姆定律,随着外部负载电阻从 $10^6 \Omega$ 增加到 $10^9 \Omega$,电流密度值逐渐减小,电压值则相应升高。这表明,通过调节外部负载电阻,可有效调控ACAT-PDMS TENG输出的电流和电压,进而提高其能量转换效率和输出稳定性。当外部负载电阻为50 M Ω 时,可获得139 mW/m²的最大功率密度。当外部负载电阻与器件内阻相等时,系统可输出最大功率。因此,基于ACAT-PDMS TENG的摩擦纳米发电机的内阻约为50 M Ω 。器件的长期稳定输出性能对其实际应用至关重要,图5(b)为ACAT-PDMS TENG器件的耐久性测试,结果显示ACAT-PDMS TENG在连续9000次的测试周期内仍能保持稳定的输出电压,这表明该器件具有较高的耐久性。

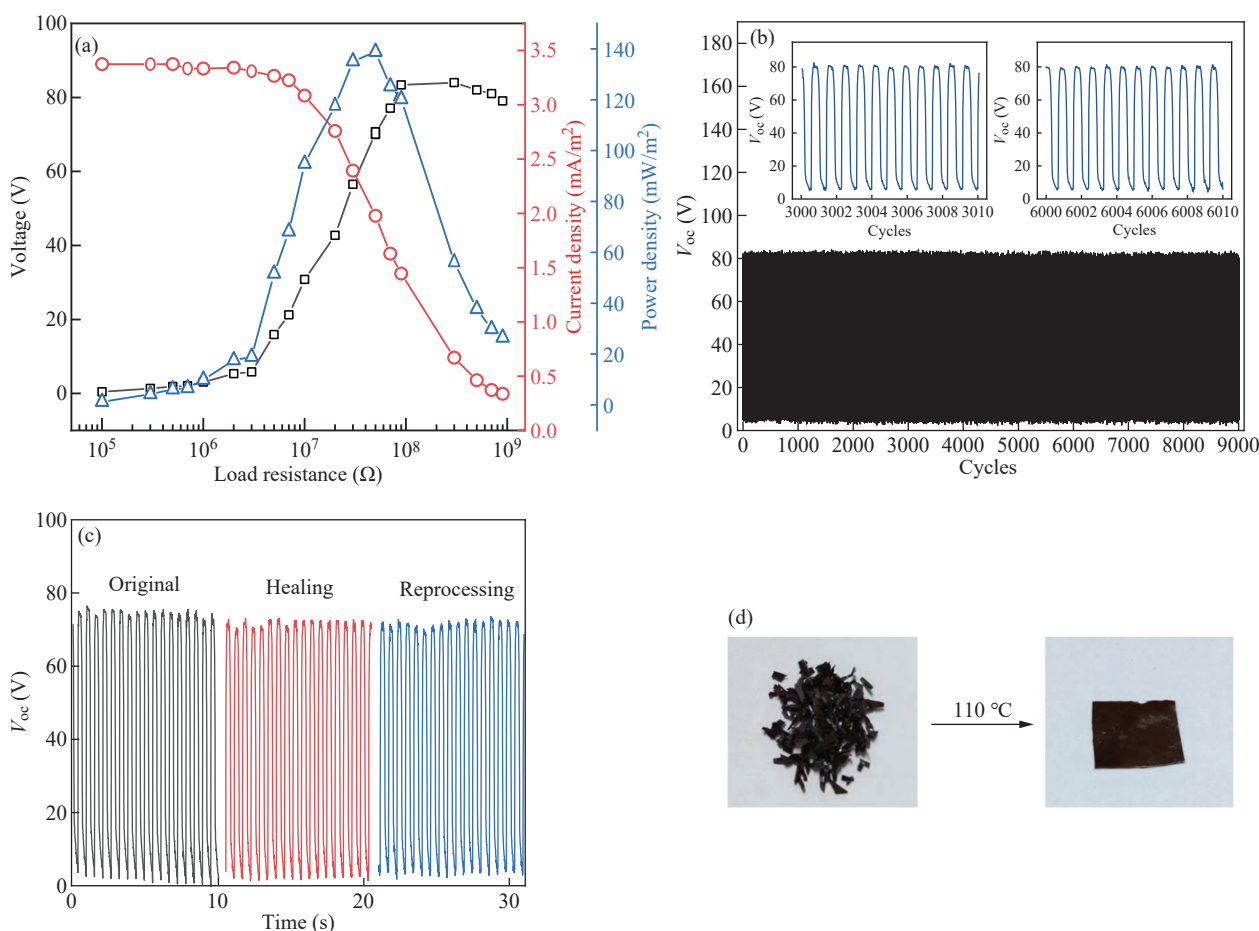


图5 (a) ACAT-PDMS TENG在不同外部负载电阻下的电学输出性能(电压、电流密度、功率密度);(b) ACAT-PDMS TENG在9000次连续接触分离循环下的稳定性与耐久性测试;(c)原始、修复后、重塑后的ACAT-PDMS TENG的 V_{oc} ; (d) 5 mol% ACAT-PDMS重塑前后的照片

Figure 5 (a) Variations in voltage, current density, and power density under different external load resistance; (b) Stability and durability test of ACAT-PDMS TENG under continuous impact for 9000 cycles; (c) Comparison of V_{oc} of the original, self-healed and reprocessed ACAT-PDMS TENGs; (d) Photos of 5 mol% ACAT-PDMS before and after reprocessing

自修复能力是ACAT-PDMS TENG的另一重要特性,得益于ACAT的光热效应,该器件在近红外光照射下可实现损伤修复。进一步对比研究了器件损伤前与修复后的电学输出性能,如图5(c)所示。实验数据显示,经红外光修复后器件的开路电压输出基本保持不变,这表明即使遭受严重损伤后,该器件仍具备高效的自修复能力。除修复功能外,基于ACAT-PDMS的TENG器件还可实现重塑。从应力松弛结果可知,在高温下ACAT-PDMS内部会发生快速的动态亚胺键交换,因此ACAT-PDMS材料在热压下能够进行重塑,重塑照片如图5(d)所示。首先将样品剪成碎片,然后放入热压模具中。最后将样品的温度升至110 °C,在8 MPa的压力下热压20 min,降温取出热压后的样品。从照片可知ACAT-PDMS碎片已经成功地重塑为长方

形的样品,进一步证实了样品在高温下能够进行快速的亚胺键交换。由图5(c)可知,重塑后ACAT-PDMS TENG器件的输出电压与重塑前相比基本保持不变,表明ACAT-PDMS TENG器件在长期应用中经历磨损和毁坏后可回收再利用,从而有效延长ACAT-PDMS TENG器件的使用寿命。

为了探究ACAT-PDMS TENG在实际应用中的潜力,研究了其在电容器充电与驱动电子产品方面的性能。ACAT-PDMS TENG输出的交流电首先通过整流桥转换为直流电,随后能量被储存于电容器中,配合一个储能电容器和外部负载,实现利用电容器存储ACAT-PDMS TENG输出的电能,最终用于驱动商用电子产品,其等效电路示意图如图6(a)所示。由图6(b)可知,在1.5 Hz的工作频率下,不同电容值的电容器(0.47、1.00、2.20、

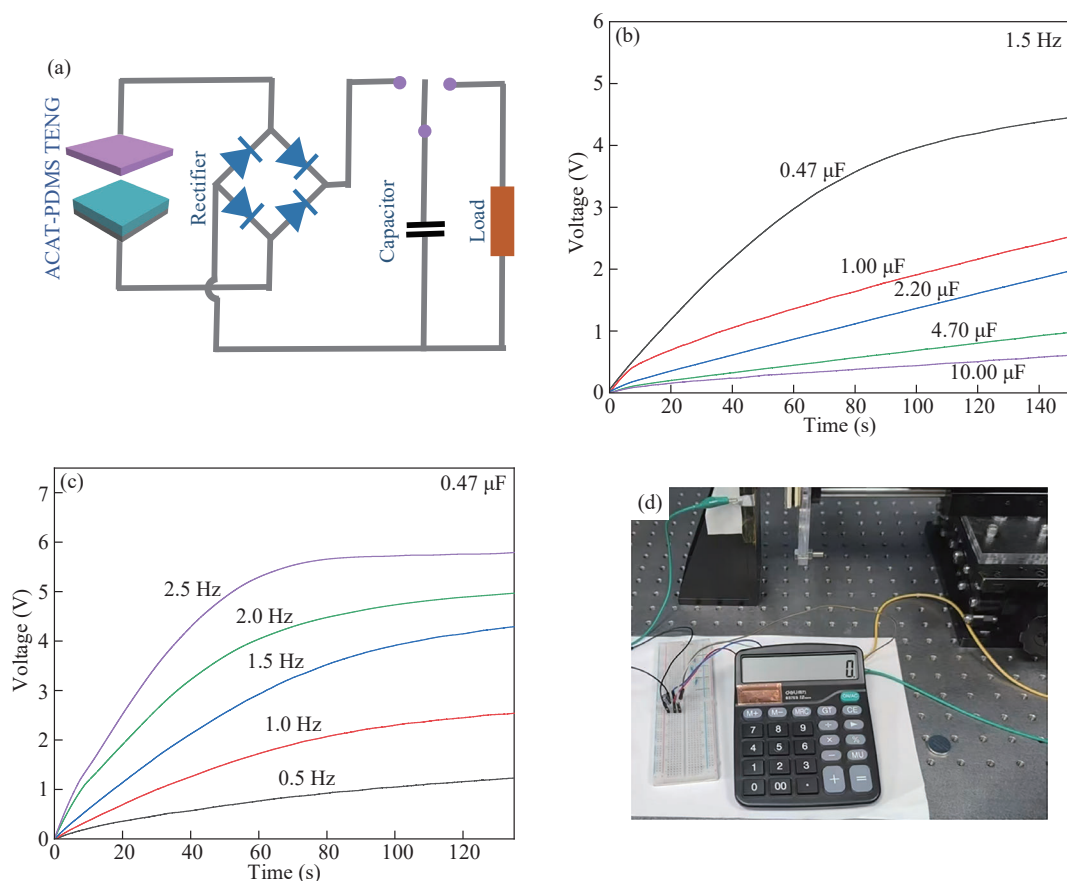


图 6 (a)为电容器充电和为便携式电子设备供电的等效电路示意图;(b)在1.5 Hz 频率下,不同电容容量(0.47~10.00 μF)下的充电电压变化;(c)不同频率(0.5~2.5 Hz)下0.47 μF 电容器的充电电压曲线;(d)充电后1.00 μF 电容器为计算器供电的照片
Figure 6 (a) Equivalent electrical circuit diagram for charging a capacitor and powering the portable electronic products; (b) Charging voltage of the capacitors from 0.47 μF to 10.00 μF under 1.5 Hz; (c) Charging voltage of the capacitor under different frequencies (0.5–2.5 Hz); (d) Digital photos of powering the calculator by the charged capacitor of 1.00 μF

4.70 及 10.00 μF)均可成功充电。并且,电容越小的电容器充电速率越快。当电容器电容从 10.00 μF 降低至 0.47 μF 时,充电 140 s 后电容器两端电压从 0.58 V 上升至 4.38 V (图 6b)。0.47 μF 电容器表现出最快的充电速率,因此针对该电容器在不同频率下的性能进一步研究。如图 6(c) 所示,当工作频率从 0.5 Hz 提升至 2.5 Hz 时,电荷转移速度加快,对应的充电速率也越高,0.47 μF 电容器的充电速率与最终达到的电压值均显著提高。此外,ACAT-PDMS TENG 具有优异的生物力学能量收集能力,可以将机械能转化为电能并储存在电容器中从而驱动便携式电子产品。如图 6(d) 所示,无电池的计算器可以通过 ACAT-PDMS TENG 储存在电容器中的电能实现驱动,并且通过对电容器进行持续充放电,可实现对计算器的重复驱动。由此可见,ACAT-PDMS TENG 能够作为自供电电子设备的高效能量收集装置,同时也显示出在可

穿戴电子设备和自供电设备中的广阔应用潜力。

3 结论

设计合成了一种基于亚胺键并包含具有光热效应 ACAT 的 PDMS 薄膜。聚合物网络结构中刚性 ACAT 的引入有效增强了 PDMS 的机械性能。通过亚胺键和 ACAT 的协同相互作用,ACAT-PDMS 薄膜不仅具有热修复性和重塑性,还具有近红外光自修复性。设计构建的基于 ACAT-PDMS 薄膜的 TENG 具有高效的能量存储能力和稳定的电学输出。该柔性 ACAT-PDMS TENG 同样具有热修复、光修复和重塑性,并且自修复和重塑后的样品能够很好地维持其稳定的电学输出,从而可以有效延长柔性 TENG 器件的使用寿命。同时该 ACAT-PDMS TENG 可以为电容器充电并进一步为便携式电子设备供电,展示出在自供电电子设备中的巨大应用潜力。

参考文献

- 1 Ng, D. W. H.; Ben Atitallah, H.; Haghiastiani, G.; Fan, J. S.; Kim, H.; Han, G.; Mendonsa, R.; Zambri, R.; McAlpine, M. C. 3D printed flexible piezoelectric sensors for integrated hybrid electronics. *Small*, **2026**, 22(11), e11146.
- 2 Rani, S.; Kumar, P.; Tandon, A.; Kumar, S.; Prodromakis, T. Recent advancements in supercapacitor-integrated self-powered sensors. *Chem. Eng. J.*, **2026**, 530, 173558.
- 3 Zhang, Y.; Liu, J. W.; Yu, X. J.; Wen, J. Y.; He, W.; Yue, X. Y.; Ye, L.; Zhang, Y. B. A plant-stabilized and self-initiated liquid metal hydrogel for high-performance multifunctional sensing and infrared camouflage. *J. Mater. Chem. A*, **2026**, 14(19), 11755–11771.
- 4 Cao, C.; Li, Z. J.; Shen, F.; Zhang, Q.; Gong, Y.; Guo, H. Y.; Peng, Y.; Wang, Z. L. Progress in techniques for improving the output performance of triboelectric nanogenerators. *Energy Environ. Sci.*, **2024**, 17(3), 885–924.
- 5 Kim, W. G.; Kim, D. W.; Tcho, I. W.; Kim, J. K.; Kim, M. S.; Choi, Y. K. Triboelectric nanogenerator: structure, mechanism, and applications. *ACS Nano*, **2021**, 15(1), 258–287.
- 6 Wang, Z. L. Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors. *ACS Nano*, **2013**, 7(11), 9533–9557.
- 7 Kim, Y.; Lee, D.; Seong, J.; Bak, B.; Choi, U. H.; Kim, J. Ionic liquid-based molecular design for transparent, flexible, and fire-retardant triboelectric nanogenerator (TENG) for wearable energy solutions. *Nano Energy*, **2021**, 84, 105925.
- 8 Vahidhosseini, S. M.; Rashidi, S.; Ehsani, M. H. Efficient energy harvesting using triboelectric nanogenerators (TENGs): integration with technologies, wearable applications, and future trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2025**, 216, 115662.
- 9 Wu, X. X.; Liu, Z.; Cao, J. Y.; Fu, Y. X.; Hang, G. G.; Duan, J.; Wang, X. C. Research progress of flexible triboelectric nanogenerators based on polydimethylsiloxane. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2025**, 220, 115883.
- 10 刘玉森, 王孟朝, 周迅, 岳兵兵. 基于多酚-金属离子催化系统的聚丙烯酰胺-羧甲基壳聚糖-木质素磺酸钠自愈合水凝胶摩擦纳米发电机. *高分子通报*, **2025**, 38(8), 1267–1279.
- 11 张宸睿, 许海燕, 卢庆闯, 罗振扬, 罗艳龙. 高强度、高透明以及出色粘接性能的聚氨酯弹性体. *化学研究*, **2025**, 36(6), 612–618.
- 12 Li, C. Y.; Guo, H. Y.; Wu, Z. Y.; Wang, P.; Zhang, D.; Sun, Y. H. Self-healable triboelectric nanogenerators: marriage between self-healing polymer chemistry and triboelectric devices. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(2), 2208372.
- 13 Shen, A.; Xuan, H. X.; Jia, Y. J.; Gu, S. J.; Neisiany, R. E.; Shu, W. M.; Sun, W.; You, Z. W. Dynamic healing-assembly for biocompatible, biodegradable, stretchable and self-healing triboelectric nanogenerators. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 491, 151896.
- 14 谢欣宇, 谢星雨, 张凡, 郑宗宜, 方华高, 丁运生. 类玻璃高分子流变学研究进展. *高分子通报*, **2025**, 38(2), 298–316.
- 15 Li, B. R.; Cao, P. F.; Saito, T.; Sokolov, A. P. Intrinsically self-healing polymers: from mechanistic insight to current challenges. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(2), 701–735.
- 16 Li, X. P.; Zhang, Y. J.; Shi, Z. Q.; Wang, D. D.; Yang, H.; Zhang, Y. H.; Qin, H. J.; Lu, W. Q.; Chen, J. J.; Li, Y.; Qing, G. Y. Water-stable boroxine structure with dynamic covalent bonds. *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 1207.
- 17 Chakma, P.; Konkolewicz, D. Dynamic covalent bonds in polymeric materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(29), 9682–9695.
- 18 Li, C. H.; Zuo, J. L. Self-healing polymers based on coordination bonds. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(27), 1903762.
- 19 Podgórski, M.; Fairbanks, B. D.; Kirkpatrick, B. E.; McBride, M.; Martinez, A.; Dobson, A.; Bongiardina, N. J.; Bowman, C. N. Toward stimuli-responsive dynamic thermosets through continuous development and improvements in covalent adaptable networks (CANs). *Adv. Mater.*, **2020**, 32(20), 1906876.
- 20 Zheng, N.; Xu, Y.; Zhao, Q.; Xie, T. Dynamic covalent polymer networks: a molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing. *Chem. Rev.*, **2021**, 121(3), 1716–1745.
- 21 Liu, Y. L.; Chuo, T. W. Self-healing polymers based on thermally reversible Diels-Alder chemistry. *Polym. Chem.*, **2013**, 4(7), 2194–2205.
- 22 Pestana, L. R.; Hao, H. X.; Head-Gordon, T. Diels-alder reactions in water are determined by microsolvation. *Nano Lett.*, **2020**, 20(1), 606–611.
- 23 Denissen, W.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chem. Sci.*, **2016**, 7(1), 30–38.
- 24 Krishnakumar, B.; Sanka, R. V. S. P.; Binder, W. H.; Parthasarthy, V.; Rana, S.; Karak, N. Vitrimers: associative dynamic covalent adaptive networks in thermoset polymers. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 385, 123820.
- 25 Zhang, F. Y.; Zhang, J. L.; Zhang, K.; Zhong, X.;

- He, M. K.; Qiu, H.; Gu, J. W. Highly thermally conductive liquid crystalline epoxy resin vitrimers with reconfigurable, shape-memory, photo-thermal, and closed-loop recycling performance. *Adv. Sci.*, **2025**, 12(3), 2410362.
- 26 Dong, K.; Zhao, D.; Pang, Y.; Liu, B. H.; Liu, Q.; Mu, T.; Zhao, C. J. Multiple-reprocessable guaiacol-derived epoxy vitrimer with disulfide crosslinks and closed-loop recycling of carbon fiber-reinforced composites. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 508, 160754.
- 27 Ezzeddine, D.; Barzycki, D. C.; Ricarte, R. G. Impact of cross-link density on polybutadiene permanent and vitrimer networks. *ACS Macro Lett.*, **2025**, 14(7), 1011–1018.
- 28 Madduluri, V. R.; Bendi, A.; Chinmay, Maniam, G. P.; Roslan, R.; Ab Rahim, M. H. Recent advances in vitrimers: a detailed study on the synthesis, properties and applications of bio-vitrimers. *J. Polym. Environ.*, **2025**, 33, 301–322.
- 29 Zheng, Y. W.; Thakolkaran, P.; Biswal, A. K.; Smith, J. A.; Lu, Z. H.; Zheng, S. X.; Nguyen, B. H.; Kumar, S.; Vashisth, A. AI-guided inverse design and discovery of recyclable vitrimeric polymers. *Adv. Sci.*, **2025**, 12(6), 2411385.
- 30 Belowich, M. E.; Stoddart, J. F. Dynamic imine chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(6), 2003–2024.
- 31 Fan, X. T.; Zheng, J.; Yeo, J. C. C.; Wang, S.; Li, K.; Muiruri, J. K.; Hadjichristidis, N.; Li, Z. B. Dynamic covalent bonds enabled carbon fiber reinforced polymers recyclability and material circularity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(40), e202408969.
- 32 Ge, S. R.; Evans, C. M. Influence of segmental dynamics on bond exchange in imine vitrimers with different polymer backbones and cross-linkers. *Macromolecules*, **2025**, 58(8), 4043–4058.
- 33 Feng, H. Z.; Wang, N. N.; Li, K.; Xu, X. W.; Wang, B. B.; Su, Y.; Li, B. F.; Li, Z. B.; Wang, S.; Chen, H. M.; Zhu, J. Imine-vitrimer elastomer enabled triboelectric nanogenerators with remarkable electrical output and circular life cycles. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 480, 148214.
- 34 Liu, Y. Z.; Yue, S. Z.; Tian, Z. Y.; Zhu, Z. J.; Li, Y. J.; Chen, X. Y.; Wang, Z. L.; Yu, Z. Z.; Yang, D. Self-powered and self-healable extraocular-muscle-like actuator based on dielectric elastomer actuator and triboelectric nanogenerator. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(7), 2309893.
- 35 Zhang, X. D.; Jiang, Z. J.; Zhang, X.; Xie, Y. B.; Zhang, Z. X. Sustainable fabrication of porous bio-based polyurethane as triboelectric material realized by dynamic bond and scN2 foaming. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 514, 163012.
- 36 Feng, Z. B.; Hu, J.; Zuo, H. L.; Ning, N. Y.; Zhang, L. Q.; Yu, B.; Tian, M. Photothermal-induced self-healable and reconfigurable shape memory bio-based elastomer with recyclable ability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(1), 1469–1479.
- 37 Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchová, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35(12), 1420–1481.
- 38 Wei, Y.; Yang, C. C.; Ding, T. Z. A one-step method to synthesize *N, N'*-bis(4'-aminophenyl)-1, 4-quinonenediimine and its derivatives. *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37(6), 731–734.