

一种耐高温的柔性压电/热释电双功能传感器*

李银辉^{1)†} 殷荣艳¹⁾ 梁建国¹⁾ 李玮栋¹⁾ 范凯¹⁾ 周赞磊^{2)‡}

1) (太原理工大学电子信息与光学工程学院, 微纳系统研究中心, 太原 030024)

2) (西安电子科技大学杭州研究院, 杭州 311231)

(2024 年 7 月 19 日收到; 2024 年 8 月 28 日收到修改稿)

提高压电聚合物的耐温性, 且构建压电特异结构提高电学输出特性, 成为柔性耐高温压电/热释电双功能传感器制造的关键. 本文采用静电纺丝法制备了聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维薄膜, 通过程序控温对 PAN 纳米纤维膜进行热处理得到了耐高温的柔性纤维薄膜. 研究表明, PAN 耐高温柔性纤维薄膜纳米传感器可以在高温环境 ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) 中使用, 其输出性能随热处理温度的升高先增大 ($< 260\text{ }^{\circ}\text{C}$) 后基本保持不变 ($260\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$), 最后输出性能减小 ($> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$), 当热处理温度达到 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 输出电压可达 10.08 V , 输出电流达到 $2.89\text{ }\mu\text{A}$, 与未进行热处理的 PAN 膜相比, 其输出电压和电流分别提高了 3.54 倍和 2.83 倍. 同时, 该传感器在高温环境下的输出不发生变化. 发现热处理的 PAN 具有热释电效应, 且热释电输出随着温度梯度的增大而变大. 在 5000 次的敲击循环测试中, 经过热处理的 PAN 纳米纤维薄膜传感器具有稳定的输出, 这表明该传感器有望应用在消防安全、航空航天等高温环境中.

关键词: 聚丙烯腈, 环化, 耐高温柔性纳米纤维薄膜, 压电/热释电双功能传感器**PACS:** 68.55.-a, 77.70.+a, 81.40.-z**DOI:** 10.7498/aps.73.20241006**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241006

1 引言

近几年来, 随着科技的飞速发展, 将日常生活中的各种微小动能 (如机械能、热能、风能等) 转化为电能, 其中将环境机械能转化为可用电能, 可以为可穿戴电子设备、机器人和物联网及其他自供电电子器件和微机电系统供电, 因此受到了学者的广泛关注^[1,2]. 基于聚合物的能量传感器将发挥关键作用, 因为它们比无机传感器具有更高的机械稳定性^[3,4]. 压电材料长期以来一直被用于机械-电能转换, 其在特定温度范围内可以长期稳定的可靠工作. 然而, 压电聚合物在其原料状态下很少显示出

压电性, 为了实现压电转换, 一般的压电技术包括旋涂法^[5]、溶液浇铸^[6]、3D 打印^[7]、电极化^[8]、以及静电纺丝^[9]. 基于聚合物的机电能量转换装置的一个主要问题是不能在高温下安全工作 (例如, $200\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$), 对于那些使用压电聚合物材料制备的装置尤为明显. 因为大多数现有的压电聚合物的居里温度都很低, 因此它们通常只能在较低温度下 ($< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) 工作, 一旦超过这个临界温度, 装置的压电性能就会迅速下降. 在较高的温度下, 密集的链运动会干扰偶极子的取向, 因而限制了聚合物基高温压电传感器的发展. 因此, 高温压电传感器件完全由无机材料制成, 但是无机材料是刚性的, 只能在较小应变下工作. 因此, 制备耐高温柔性压电

* 国家自然科学基金 (批准号: 52075361, 52205593)、山西省科技重大专项 (批准号: 20201102003)、山西省青年科学基金 (批准号: 20210302124046)、山西省面上科学基金 (批准号: 20210302123156) 和吕梁市校地合作重点研发专项 (批准号: 2022XDHZ08) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liyinhui@tyut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhoyunlei@xidian.edu.cn

纳米传感器具有很高的研究价值.

目前提高压电聚合物工作温度的方法主要包括: 对分子进行改性来提高聚合物链的刚性和结晶度^[10], 通过交联以固定链运动^[11]以及和无机材料复合^[12]等, 但是这些方法的提高程度有限, 因此对于高温柔性传感器的研究处于起步阶段. Khanbareh等^[13]报道了一种钛酸铅 (PT) 颗粒-聚醚酰亚胺 (PEI) 聚合物的复合材料, 对这种材料进行两步热亚胺化法, 首先在 60 °C 下部分亚胺化以形成含有聚酰胺酸的独立薄膜, 然后在 200 °C 和 300 °C 下完全亚胺化, 从而产生具有极低介电损耗的热稳定聚合物, 可以在 300 °C 下稳定工作. 静电纺丝 PAN 作为一种具有良好性能的压电聚合物, 因其优异的纤维结构而被广泛用于碳纤维前驱体的制备, 为了生产 PAN 基碳纤维, 需要一个热氧化处理阶段, 这个过程中会发生一系列化学反应, 包括脱氢、氧化环化、交联和随机分裂反应^[14-16]. 在这些化学反应中, 环化反应将线性 PAN 链状结构转化为稳定的环状结构, 为后续碳化过程中提供了良好的热稳定性.

本文采用静电纺丝技术, 通过程序控温对 PAN 纳米纤维薄膜进行热处理成功制备了耐高温的柔性压电/热释电纤维薄膜, 并研究了不同温度热处理对 PAN 纤维薄膜传感器的电学输出性能的影响, 耐高温柔性 PAN 压电/热释电双功能传感器的输出电压峰值为 10.08 V, 并且可以在高于 500 °C 的环境中稳定工作, 并且同时收集机械能和生物热能, 具有压电和热释电双功能. 因此, 该耐高温柔性 PAN 压电/热释电双功能传感器在航空航天、汽车和石油开采等高温领域有良好的应用前景.

2 实验部分

2.1 实验材料

聚丙烯腈 (PAN, $M_w = 150000$, 分析纯, 99.2%) 和 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 分析纯, 99.5%) 均来自上海国药集团有限公司, 无需进一步提纯.

2.2 耐高温 PAN 纳米纤维薄膜的制备

2.2.1 PAN 纳米纤维薄膜的制备

首先, 将 1.8 g 的 PAN 粉末加入 13.2 mL 的 DMF 溶液中, 先在 3 °C 下搅拌 1 h, 再升温至 70 °C 搅拌 2 h, 最后升温至 80 °C 搅拌 1 h. 将 PAN 纺丝溶液倒入 10 mL 的注射器中进行静电纺丝, 静电纺丝

的电压为 22 kV, 溶液流速是 0.5 mL/h, 针头距离收集纳米纤维的接地钢鼓 (长度 20 cm, 直径 10 cm) 距离是 15 cm, 钢鼓的转速是 1000 rad/min.

2.2.2 PAN 纳米纤维薄膜的热处理

将制备的 PAN 薄膜 (3 mm×15 mm) 用夹子夹紧固定在陶瓷板 (25 mm×100 mm×6 mm) 上, 防止其在热处理过程中收缩, 然后放置在管式炉中进行热处理. 热处理的过程分为多步升温以及恒温阶段, 需要在每个恒温阶段结束时将样品进行收集, 对样品的所经最大温度标记为 PAN-X (X=untreated, 50, 100, 150, 200, 250, 260, 300, 350, 400, 450, 500 和 550 °C) 来代表经过不同温度热处理的 PAN 纤维薄膜. 当热处理温度低于 260 °C 时在空气 ([Air]) 中进行, 当温度高于 260 °C 时在 N₂ 气氛 ([N₂]) 下进行. 程序控温过程如图 1 所示.

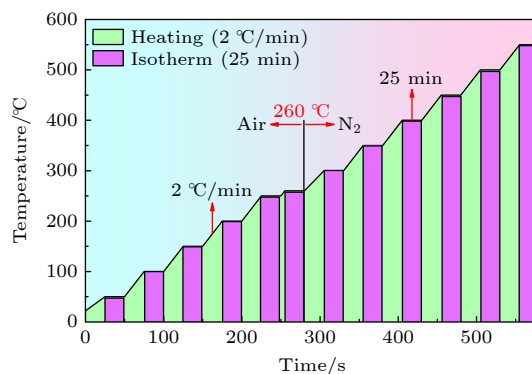


图 1 热处理程序温控图

Fig. 1. Temperature control chart of the heat treatment program.

2.3 耐高温柔性 PAN 压电/热释电双功能传感器的制备

将不同温度热处理的薄膜 (2 cm×2 cm) 的上下表面分别粘贴两片不同大小的铜箔双面导电胶布作为传感器的正负极, 并且在正负电极焊接导线, 最后用聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜经行封装对传感器进行保护. 制备的耐高温柔性 PAN 压电/热释电双功能传感器如图 2 所示.

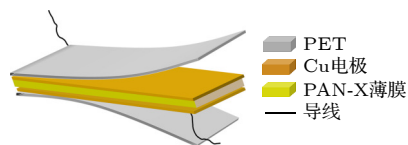


图 2 耐高温柔性 PAN 压电/热释电双功能传感器示意图

Fig. 2. Schematic diagram of the high temperature resistant flexible PAN piezo/pyroelectric dual function sensor.

2.4 表 征

在冷场发射扫描电镜 (SEM, 日立公司 SU8010 型) 和能谱仪 (EDS) 的扫描下对薄膜的形貌和化学成分进行了表征. 利用 Cu 靶 X 射线衍射仪技术 (XRD, D8 Advance, 德国) 测量所制备薄膜的结晶度, XRD 测试在 5° — 80° 的 2θ 范围内进行扫描, 扫描速度为 $5^{\circ}/\text{min}$, 工作在 40 kV 和 30 mA 下. 将封装好的器件在搭建好的平台下测量其能量转换特性, 平台由数字示波器 (Agilent-33522A)、源测量单元 (SMU-2400)、功率放大器 (PA-1200) 和激振器 (EDS-045) 组成^[17].

3 结果和讨论

3.1 SEM 分析

为了观察不同温度热处理对 PAN 纳米纤维结构的影响, 对不同温度热处理 PAN 纳米纤维膜的形态结构进行表征. 图 3(a)—(f) 分别为 PAN-untreated, PAN-150 $^{\circ}\text{C}$, PAN-260 $^{\circ}\text{C}$, PAN-350 $^{\circ}\text{C}$, PAN-450 $^{\circ}\text{C}$ 和 PAN-550 $^{\circ}\text{C}$ 热处理薄膜的形貌表征, 可以看出, 开始的纤维光滑且均匀, 随着热处理温度的升高, 纤维直径逐渐变小 (0.472 — 0.204 μm),

且出现弯曲和断裂. 热处理温度的升高导致纤维直径显著减小, 这是因为热环化加热过程中物质发生降解, 从而引起纤维质量的损失和密度的增大^[18].

3.2 XRD 分析

图 4(a) 采用 XRD 测定了 PAN 纤维膜不同温度热处理后薄膜的图谱, 发现 X 射线衍射峰具有明显的差异. 对于 PAN 前驱体纤维, 在 $2\theta \approx 16.86^{\circ}$ 和 $2\theta \approx 29.46^{\circ}$ 左右观察到两个尖锐的衍射峰, 这与 PAN 前驱体纤维中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基团之间强偶极-偶极相互作用引起的 (100) 和 (110) 晶格平面有关^[19]. 随着热处理的进展, 这些衍射峰逐渐减弱, 表明强偶极-偶极分子间相互作用被破坏, 由于热氧化稳定反应而转化为相对稳定的梯状结构. 当热处理温度上升到 260 $^{\circ}\text{C}$ 及以上时, 两个衍射峰几乎消失不见, 在 $2\theta \approx 24.52^{\circ}$ 处出现一个新的宽峰, 并且峰的强度越来越强, 这归因于 (002) 碳网芳香平面结构 (也称为石墨类结构或碳基面)^[20].

对 PAN-untreated, PAN-150 $^{\circ}\text{C}$ 和 PAN-260 $^{\circ}\text{C}$ 纤维膜的 XRD 谱图进行了分峰拟合见图 4(b)—(d). 结晶度可以表示为^[20,21]:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\%, \quad (1)$$

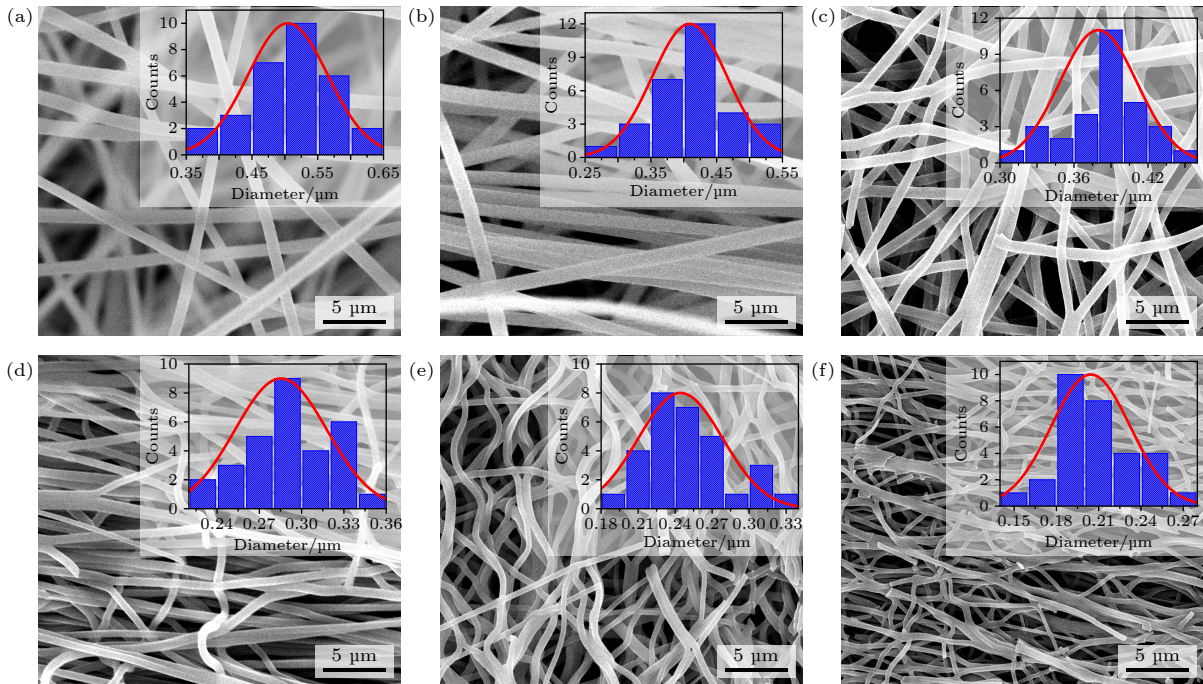


图 3 不同温度热处理 PAN 纤维的 SEM 图 (a) 未处理; (b) 150 $^{\circ}\text{C}$; (c) 260 $^{\circ}\text{C}$; (d) 350 $^{\circ}\text{C}$; (e) 450 $^{\circ}\text{C}$; (f) 550 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 3. SEM of PAN fibers at different heat treatment temperatures: (a) Untreated; (b) 150 $^{\circ}\text{C}$; (c) 260 $^{\circ}\text{C}$; (d) 350 $^{\circ}\text{C}$; (e) 450 $^{\circ}\text{C}$; (f) 550 $^{\circ}\text{C}$.

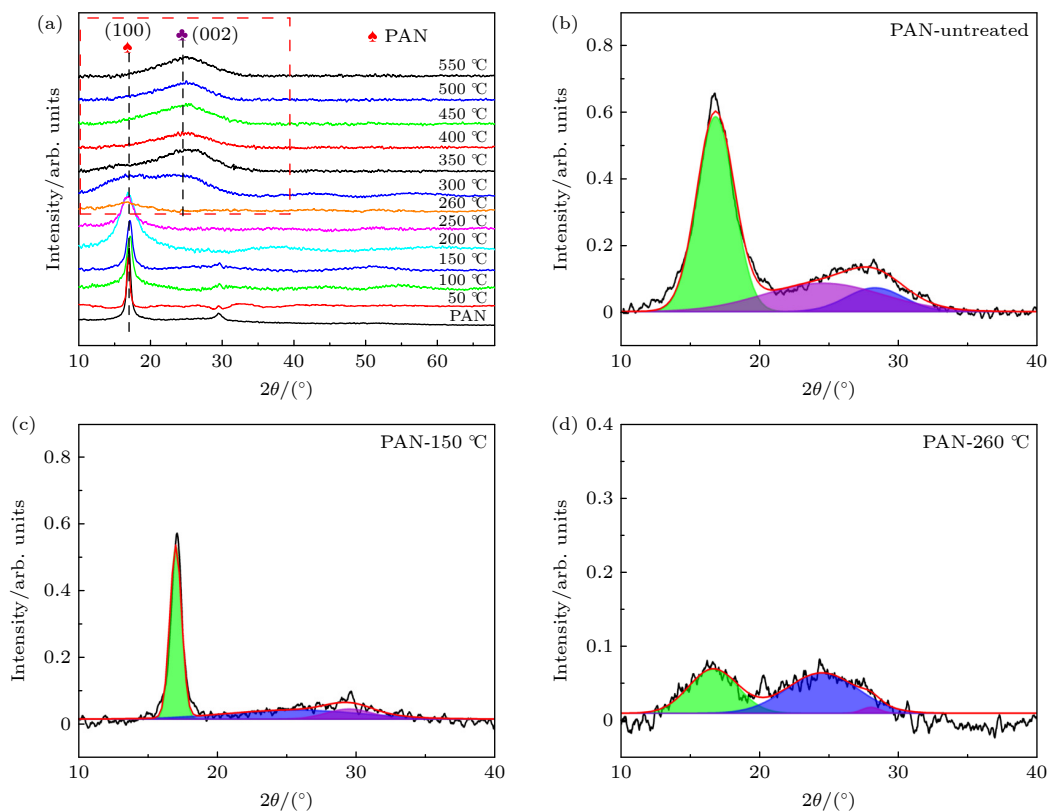


图 4 (a) 不同温度热处理 PAN 纤维薄膜的 XRD 图谱; (b) PAN-untreated, (c) PAN-150 °C, (d) PAN-260 °C 的 XRD 谱图的拟合曲线

Fig. 4. (a) XRD profiles of PAN fiber films at different heat treatment temperatures; the peak-fitting curves of XRD spectrum of (b) PAN-untreated, (c) PAN-150 °C, (d) PAN-260 °C.

其中, A_a 为非晶态区域的积分峰面积, A_c 为晶体区域的积分峰面积. 计算得到对 PAN-untreated, PAN-150 °C, PAN-260 °C 纤维膜的结晶度分别为 71.80%, 67.09% 和 44.00%, 可以发现, 在热氧化稳定过程中, 热处理温度升高到 150 °C 和 260 °C 后, 纤维膜的结晶度分别降低了 6.56% 和 38.7%. 这可能是由于 PAN 先驱体纤维中非晶相和相对有序的晶体区域同时存在, 且结晶相占比较大. 在热处理早期阶段即低温区低于 150 °C, 在非晶相中发生少量的化学反应, 结晶度有少量降低. 当热处理温度持续升高到达 260 °C, 化学反应扩散到了结晶区域. 在该温度下发生了大量的环化反应破坏了原有聚合物的结晶结构, PAN 链段转变为梯状结构, 内聚能密度减小, 因此导致结晶度降低^[20].

3.3 DCS 分析

采用 DSC 法测定了在 50—400 °C 条件下, PAN-untreated, PAN-260 °C, PAN-550 °C 纤维膜随着程序温度升高的热行为, 结果如图 5 所示. 从图 5 可看出, PAN-untreated 纳米纤维膜观察到

一个放热峰, 这对应于自由基环化反应, 放热峰在 293.33 °C 时达到最大值, 说明在该温度下已发生了大量的化学反应^[22]. 当热处理温度升高时, PAN-260 °C 和 PAN-550 °C 纤维的位于 293.33 °C 附近的放热峰几乎已经消失不见, 这表明 PAN 纳米纤维膜的环化反应几乎已经完成, PAN 纤维膜热稳定性提高.

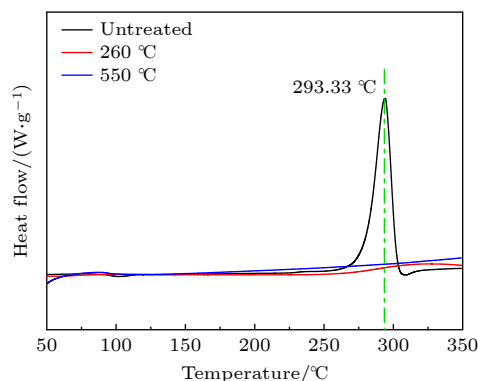


图 5 PAN-untreated, PAN-260 °C, PAN-550 °C 纳米纤维膜 DSC 曲线

Fig. 5. DSC curve of PAN-untreated, PAN-260 °C and PAN-550 °C nanofiber films.

3.4 不同热处理 PAN 薄膜的压电性能分析 (室温)

为了探究热处理温度对 PAN 基压电纳米传感器的影响, 分别测试了不同温度热处理 PAN 纤维薄膜的压电输出性能, 如图 6 所示.

由图 6(a) 看出, PAN 纤维膜传感器的输出性能随着热处理温度的增加, 呈先增大, 后基本保持不变, 最后减小的趋势. 热处理温度在 260—450 °C 范围内进入一个平台期 (10.03 ± 0.1) V, 几乎是未处理膜 PAN-untreated 的 3.51 倍 (2.86 V), 然而, 当膜在温度高于 450 °C 进行热处理时, 电压输出开始降低. 对于 550 °C 处理过的样品, 电压输出降低到 4.68 V. 短路电流输出显示出和开路电压相似的结果, 如图 6(b) 所示. 经过热处理电纺 PAN 纳米纤维膜的压电性能提高的原因是: 在热稳定过程中 PAN 链的氧化环化反应, 会增大 PAN 链的偶极矩 [23], 随着热处理温度的升高, PAN 环化程度的增加, 使得 PAN 纤维膜的压电性能提高, 最后随着热处理温度越来越高, PAN 纤维发生断裂, 使得 PAN 的电子传输通道断裂, 从而运输电

子能力减弱, 电压性能减小.

如图 6(c) 所示, 对热处理之后的 PAN-450 °C 薄膜进行开关极性测试, 可以看出, 在测量电路的正向连接时, 检测到一个正信号, 幅值为 10.12 V, 同时在相同条件下反向连接时检测到一个反信号, 幅值约 10.09 V, 从而验证薄膜的输出信号确实是由压电现象产生, 而非摩擦电或者是外部干扰所引起. 并且向下压时的信号幅度大于释放时的信号幅度, 这是因为向下压和释放时的应变速率不同所引起的, 这表明示波器检测到的输出信号是薄膜在挤压和释放时的压电信号, 而不是摩擦电信号以及其他电信号等.

图 6(d) 为不同外接负载时 PAN 的输出电压和功率, 输出电压由 2.29 V 增大到 10.10 V. 同时, 根据 (2) 式计算瞬时输出功率 [5]:

$$P = U^2/R, \quad (2)$$

其中 U 为负载电阻两端的输出电压, R 为对应的外接负载电阻. 在外接负载电阻为 14 M Ω 的情况下, 最大输出功率约为 4.80 μ W. 可知, 当纳米传感器的内阻与外部负载电阻相等时, 输出功率达到

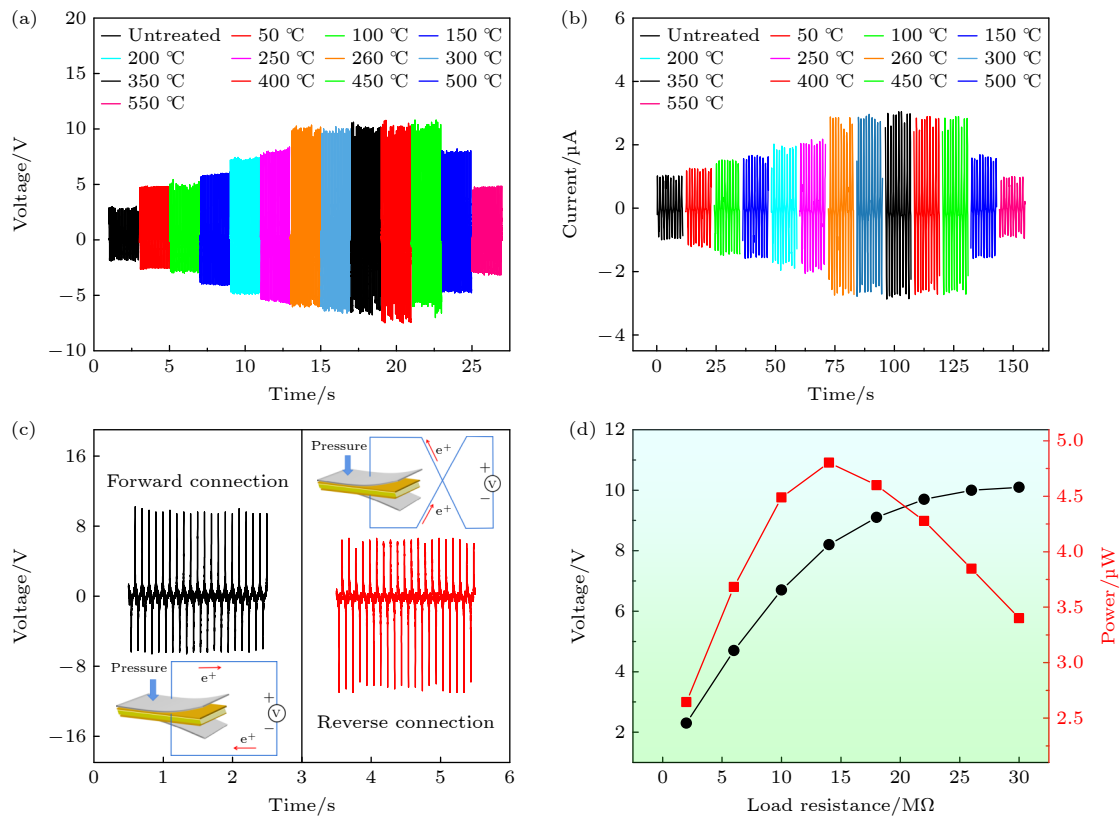


图 6 不同温度热处理 PAN 纤维薄膜的压电输出 (a) 开路电压; (b) 短路电流; (c) 正反接测试; (d) 输出功率 (PAN-450 °C)

Fig. 6. Piezoelectric output of PAN fiber films at different heat treatment temperatures: (a) Open circuit voltage; (b) short-circuit current; (c) positive and negative test; (d) output power (PAN-450 °C).

最大值. 因此, PAN 纳米纤维薄膜传感器的内阻约为 14 M Ω .

3.5 热处理 PAN 薄膜的压电性能分析 (高温)

由于当热处理温度 $< 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 其电学输出性能没有达到最佳; 当 $260\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \text{热处理温度} < 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 虽然其电学输出性能与 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理薄膜相差无几, 但是当其工作温度比其本身热处理温度高时会继续发生化学反应导致其性能下降; 当热处理温度 $> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 其电学输出性能开始下降. 综上, 我们选取了电学性能最好且工作温度稳定性最好的 PAN- $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 薄膜进行高温测试, 结果如图 7 所示. 图 7(a) 为 PAN- $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 薄膜分别在 260, 300, 350 和 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温环境中测试的压电输出. 可以发现, 在不同温度的高温环境下 PAN- $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 薄膜仍然有 10.1 V 左右的压电输出, 与室温下的输出电压基本一致, 可以证明 PAN 薄膜材料纳米传感

器的压电输出性能不会因为使用温度发生变化, 由此可见其可以在高温环境下使用. 接着对该薄膜进行了开关极性测试, 如图 7(b) 所示, 可以发现与室温中的测试结果相一致, 分别在正向连接和反向连接时可以检测到对应的正信号和反信号, 且幅值基本不发生变化, 因此验证薄膜的输出信号是由压电现象产生^[24,25], 而非摩擦电或外部干扰所引起.

3.6 不同热处理 PAN 薄膜的热释电性能分析

在实验过程中, 研究发现热处理的 PAN 具有热释电性能, 因为在实验过程中 PAN 传感器的热释电输出电压和电流与热处理温度和环化作用无关, 因此测试了经过 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理的 PAN- $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 传感器的热释电输出, 结果如图 8 所示. 可以观察到, 输出峰值电压和电流随温度梯度 ($\Delta T = 25\text{ K}$, $\Delta T = 75\text{ K}$, $\Delta T = 125\text{ K}$) 的逐渐增大而增大, 峰值

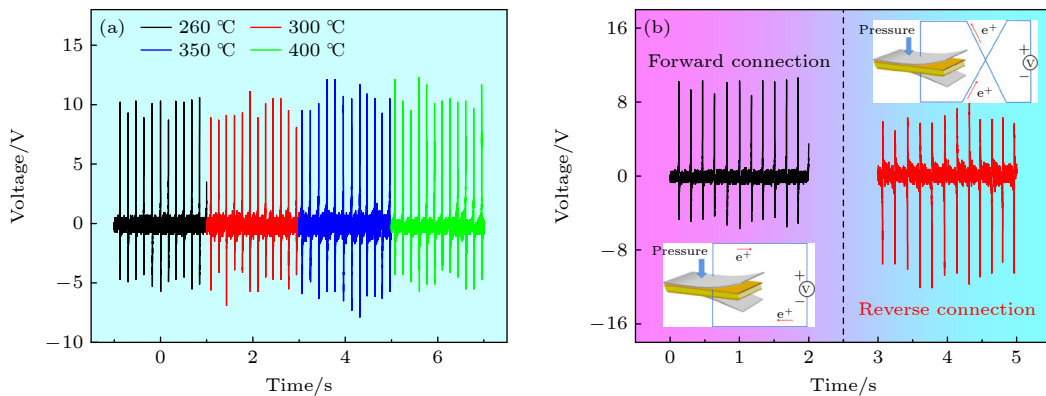


图 7 PAN- $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 纤维薄膜的高温压电测试 (a) 不同高温环境下的电压输出; (b) 正反接测试 ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 7. High-temperature piezoelectric test of PAN- $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ fiber film: (a) Voltage output at different high-temperature environments; (b) positive and negative test ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$).

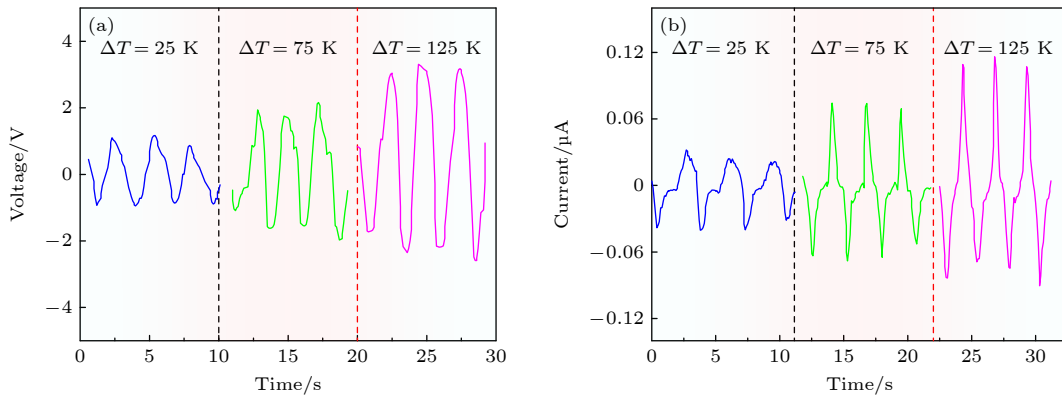


图 8 PAN- $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 纤维薄膜的热释电性能测试 (a) 电压输出; (b) 电流输出

Fig. 8. Pyroelectric performance test of PAN- $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ fiber film: (a) Voltage output; (b) current output.

输出电压从约 1.0 V 变为 1.95 V, 然后为 3.15 V, 相应的电流从约 0.024 μA 变为 0.069 μA , 然后到 0.107 μA . 因此, 该装置除了在高温环境下进行压电能量的采集和信号传感外, 还可以通过合理控制温度梯度来进行生物热能采集, 因而该传感器可以作为一种耐高温柔性压电/热释电双功能传感器使用, 有望在高温环境领域进行广泛应用.

3.7 热处理 PAN 薄膜传感器的工作机制

为了更好地理解和分析压电和热释电效应所产生的结果, 热处理 PAN 纳米纤维薄膜的压电和热释电能量收可能的工作机制如图 9 所示. 如图 9(a) 所示, 热处理 PAN 的压电和热释电混合活性偶极子在静电纺丝电场为 22 kV 的诱导下沿着热处理 PAN 纳米纤维膜的厚度方向排列取向. 当外界没有压力和温度梯度的状态下, 正负电荷相等, 外部电路没有电流输出. 电偶极子在一定程度内随机震荡, 其自发极化的总平均强度维持恒定, 偶极矩的变化等于零 ($\Delta P = 0$)^[26]. 如图 9(b) 所示, 当热处理 PAN 纳米纤维膜受到外力被压缩时, 其内部偶极子的排列取向发生变化, 自发极化强度减小, 两个电极之间的电荷变少, 第 1 次产生输出电子流从电极底部转移到电极顶部. 而当施加在 PAN 纳米纤维薄膜上的外力释放时, 偶极子恢复到初始状态 ($\Delta P > 0$), 极化强度也随之恢复, 产生了第 2 次的输出电子流. 当对纳米纤维膜施加周期性的压缩-释放的应力时, 就会产生周期性的短路电流, 反之, 如果没有外界应力作用于热处理 PAN 纳米纤维膜, 那么就不会有电流产生.

热释电输出电流的工作机制如图 9(c) 所示, 热释电的电流大小取决于温度梯度 (dT/dt). 当 $dT/dt = 0$ 时, 热处理 PAN 纳米纤维膜内部的自发极化强度恒定, 因此不会产生电子流. 当热处理 PAN 纳米纤维膜的温度升高时 ($dT/dt > 0$), 其内部偶极子发生振荡, 导致自发极化强度降低, 从而产生电流输出. 而当膜的温度降低时 ($dT/dt < 0$), 内部偶极子振荡程度减弱, 导致其自发极化强度增强, 使得产生了电子反向流动^[27]. 因此, 将热处理 PAN 纳米纤维膜周期性的靠近远离热源时, 其表面温度升高-降低, 导致产生周期性的热释电信号; 相反, 当没有温度梯度变化时, 则不会产生电信号.

3.8 热处理 PAN 薄膜传感器的稳定性测试

为了验证 PAN 薄膜材料的可靠性, 对 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的 PAN-450 $^{\circ}\text{C}$ 材料薄膜在室温和高温 (400 $^{\circ}\text{C}$) 下分别进行了 5000 次的敲击试验, 如图 10 所示. 从图 10 可以发现, 即使经过 5000 次的敲击循环, 其输出性能也无明显变化, 这表明 PAN 材料薄膜具有优良的机械耐久性和稳定性, 对高温压电能量的采集和信号传感有很好的可靠性.

4 结 论

本文通过静电纺丝技术先制备了 PAN 纳米纤维薄膜, 然后通过程序控温对 PAN 纳米纤维薄膜进行热处理, 从而成功制备出一种耐高温柔性压电/热释电双功能传感器. 在室温下, 该耐高温柔性压电/热释电双功能传感器的开路电压和短路电流随

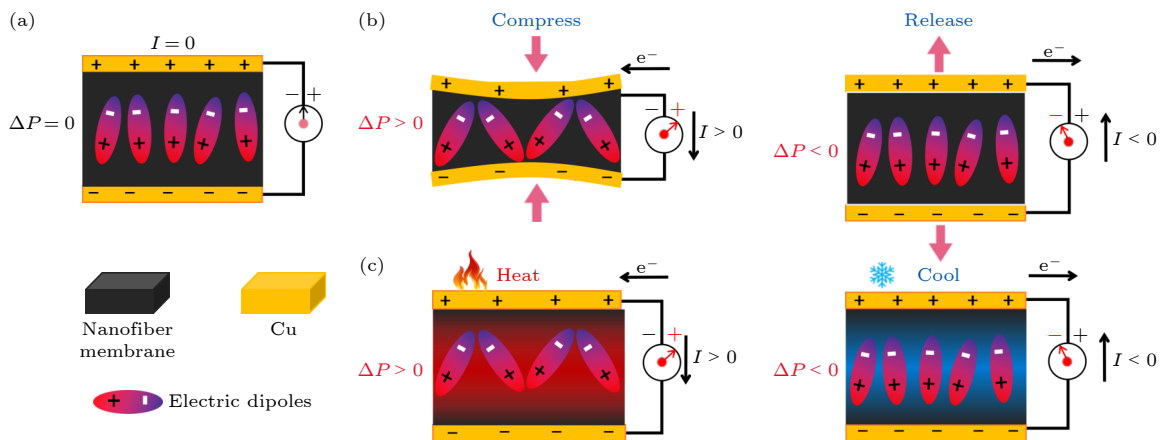


图 9 (a) 电偶极子取向示意图; (b) 压电效应原理图; (c) 热释电效应原理图

Fig. 9. (a) Schematic illustration of the orientation of the electric dipoles; (b) schematic diagram of the piezoelectric effect; (c) schematic diagram of the pyroelectric effect.

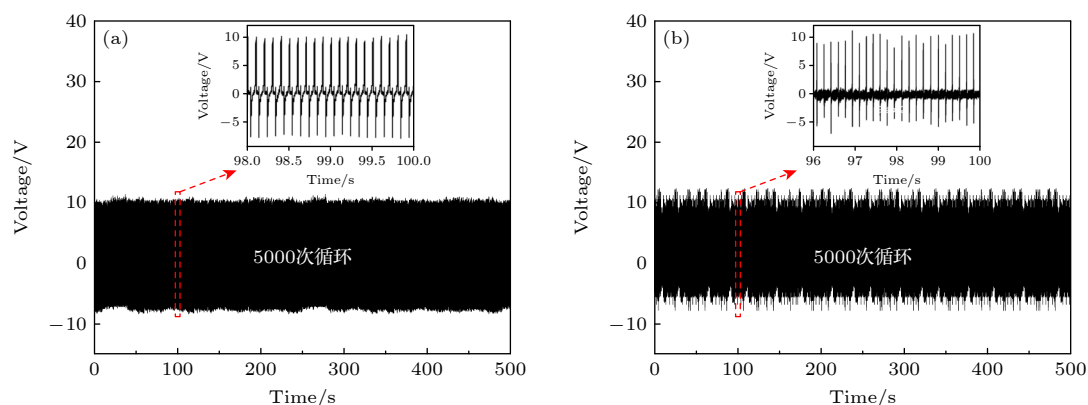


图 10 PAN-450 °C 纤维薄膜的稳定性测试 (a) 室温 (25 °C); (b) 高温 (400 °C)

Fig. 10. Stability testing of the PAN-450 °C fiber film: (a) Room temperature (25 °C); (b) high temperature (400 °C).

着热处理温度的升高呈先增大后基本保持不变最后减小的趋势, 当热处理温度为 260—450 °C 时, 该传感器的输出性能最佳, 约为未处理 PAN 薄膜传感器的 3.54 倍和 2.83 倍; 在高温下, 该耐高温柔性压电/热释电双功能传感器的输出性能与其在室温下输出性能保持一致. 此外, 在实验过程中发现热处理的 PAN 具有热释电效应, 且随着温度梯度的增大热释电电压和电流输出也增大, 可以进行生物热能采集. 在稳定性测试中, 对传感器进行 5000 次敲击循环测试后, 其在室温和高温下输出稳定, 表现出良好的机械稳定性和可靠性, 有望广泛作为高温柔性传感器应用于消防安全、航空航天、石油开采以及其他高温领域中.

参考文献

- [1] Wang Y, Zhang J S, Jia X X, Chen M M, Wang H R, Ji G N, Zhou H Y, Fang Z Z, Gao Z X 2024 *Nano Energy* **119** 109080
- [2] Li F C, K Z, W J H, Ji X Y, Liang J J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 100703(in Chinese) [李凤超, 孔振, 吴锦华, 纪欣宜, 梁嘉杰 2021 物理学报 **70** 100703]
- [3] Hyeon D Y, Nam C, Ham S S, Hwang G T, Yi S, Kim K T, Park K 2020 *Adv. Electron. Mat.* **7** 1
- [4] Hyeon D Y, Lee G J, Lee S H, Park J J, Kim S, Lee M K, Park K I 2022 *Compos Part B-Eng* **234** 109671
- [5] Li Y H, Sun J J, Li P W, Li X R, Tan J Q, Zhang H L, Li T Y, Liang J G, Zhou Y L, Hai Z Y, Zhang J 2023 *J. Mater. Chem. A* **11** 13708
- [6] Hosseini E S, Manjakkal L, Shakthivel D, Dahiya R 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 9008
- [7] Maity K, Mondal A, Saha M C 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 13956
- [8] Dong L, Lou J, Shenoy V B 2017 *ACS Nano* **11** 8242
- [9] Su Y J, Chen C X, Pan H, Yang Y, Chen G R, Zhao X, Li W X, Gong Q C, Xie G Z, Zhou Y H, Zhang S L, Tai H L, Jiang Y D, Chen J 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2010962
- [10] Jackson N, Mathewson A 2017 *Smart Mater. Struct.* **26** 045005
- [11] Tu Y L, Zheng Y, Guo S Y, Shen J B 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 40331
- [12] Ding W J, Xu W W, Dong Z J, Liu Y Q, Wang Q 2021 *Ceram. Int.* **47** 29681
- [13] Khanbarez H, Hegde M, Bijleveld J C 2017 *Royal Society of Chemistry* **5** 9389
- [14] Bahl O, Manocha L 1974 *Carbon* **12** 417
- [15] Zhang W X, Liu J, Wu G 2003 *Carbon* **41** 2805
- [16] Xue Y, Liu J, Liang J Y 2013 *Polym. Degrad. Stabil.* **98** 219
- [17] Li Y, Tan J, Liang K, Li Y, Sun J, Zhang H, Luo C, Li P, Xu J, Jiang H, Wang K 2022 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **33** 4291
- [18] Moon S C, Farris R J 2009 *Carbon* **47** 2829
- [19] Lian F, Liu J, Ma Z, Liang J Y 2012 *Carbon* **50** 488
- [20] Liu Y, Liu Y, Shang L, Ao Y 2022 *J. Appl. Polym. Sci.* **139** 18
- [21] Ge Y, Fu Z Y, Zhang M Y, Zhang H X 2021 *J. Appl. Polym. Sci.* **138** 49603
- [22] Sun L H, Shang L, Xiao L H, Zhang M J, Ao Y H, Li M 2020 *J. Mater. Sci.* **55** 3408
- [23] Wang W Y, Zheng Y D, Sun Y, Jin X, Niu J R, Cheng M Y, Wang H X, Shao H, Lin T 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 20395
- [24] Bai S, Xu Q, Gu L, Ma F, Qin Y, Wang Z L 2012 *Nano Energy* **1** 789
- [25] Chen C J, Zhao S L, Pan C F, Zi Y L, Wang F C, Yang C, Wang Z L 2022 *Nat. Commun.* **13** 1391
- [26] Fu R M, Tu L J, Zhou Y H, Fan L, Zhang F M, Wang Z G, Xing J, Chen D F, Deng C L, Tan G X, Yu P, Zhou L, Ning C Y 2019 *Chem. Mater.* **31** 9850
- [27] Korkmaz S, Kariper I A 2021 *Nano Energy* **84** 105888

A flexible piezoelectric/pyroelectric dual-function sensor with high temperature resistance^{*}

Li Yin-Hui^{1)†} Yin Rong-Yan¹⁾ Liang Jian-Guo¹⁾ Li Wei-Dong¹⁾
Fan Kai¹⁾ Zhou Yun-Lei^{2)‡}

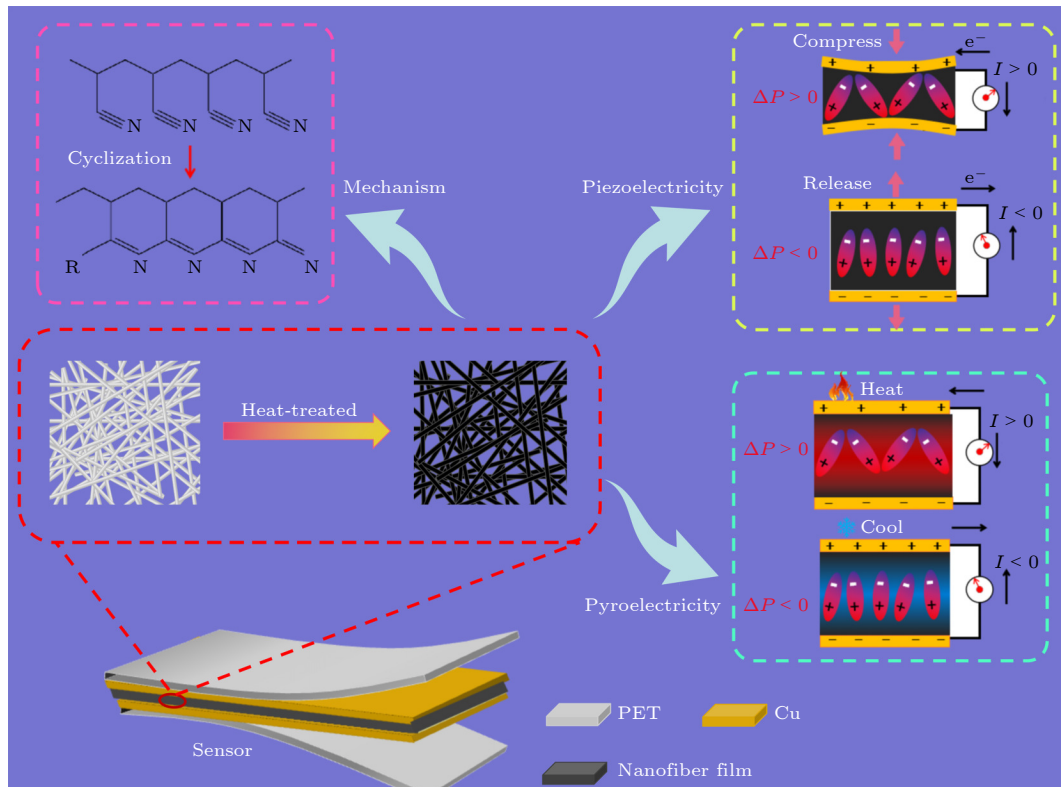
1) (*Micro-Nano System Research Center, School of Electronic Information and Optical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

2) (*Hangzhou Institute of Technology, Xidian University, Hangzhou 311231, China*)

(Received 19 July 2024; revised manuscript received 28 August 2024)

Abstract

Most of existing piezoelectric polymers have low glass transition temperatures, so they can only operate at lower temperatures ($<150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Once the operating temperature is exceeded, the piezoelectric performance of the device rapidly decreases. At higher temperatures, dense chain motion can interfere with the orientation of dipoles, thus limiting the development of polymer based high-temperature piezoelectric sensors. High-temperature piezoelectric sensor devices are entirely made of inorganic materials, however, inorganic materials are rigid and can only work under small strains. Therefore, enhancing the temperature resistance of piezoelectric polymers and constructing piezoelectric asymmetric structure are the key to fabricating flexible high-temperature resistant piezoelectric/pyroelectric dual functional sensors. In this study, polyacrylonitrile (PAN) nanofiber film is prepared by electrospinning, and then subjected to heat treatment through programmed temperature control. The effects of the different heat-treatment temperatures on the mechanical and electrical performance of PAN



nanofiber film are studied systematically, and the results show that PAN high temperature resistant flexible nanofiber film sensors can be used in high temperature environments ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Its output performance is improved with the increase of heat treatment temperature ($<260\text{ }^{\circ}\text{C}$) and then basically remains unchanged in a temperature range of $260\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Finally, the output performance decreases at temperatures higher than $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. When the heat treatment temperature reaches $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, the output voltage increases to 10.08 V , and current reaches $2.89\text{ }\mu\text{A}$. Compared with those of the untreated PAN membranes, its output voltage and current are increased by 3.54 times and 2.83 times, respectively. At the same time, the output of the PAN high temperature resistant flexible nanofiber film sensors is almost unchanged in the high-temperature environments. This is the first time that the pyroelectric effect has been observed in heat-treated PAN nanofiber films and both the open-circuit voltage and short-circuit current have been shown to increase with temperature gradient increasing. Besides, the PAN nanofiber film sensors have durability of more than 5000 cycles at room temperature ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) even at high temperature ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Overall, good flexible, high-temperature resistance, and bifunctional sensing ability make PAN flexible nanofiber film sensors expected to be widely used in high temperature environments such as fire safety, aerospace and other harsh environment.

Keywords: polyacrylonitrile, cyclization, high-temperature flexible nanofiber films, piezoelectric/pyroelectric bifunctional sensor

PACS: 68.55.-a, 77.70.+a, 81.40.-z

DOI: [10.7498/aps.73.20241006](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241006)

CSTR: [32037.14.aps.73.20241006](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20241006)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52075361, 52205593), the Major Science and Technology Project of Shanxi Province, China (Grant No. 20201102003), the Science Foundation for Youths of Shanxi Province, China (Grant No. 20210302124046), the National Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 20210302123156), the Key Research and Development Special Projects of Luliang City and University Cooperation, China (Grant No. 2022XDHZ08).

† Corresponding author. E-mail: liyinhui@tyut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhouyunlei@xidian.edu.cn

一种耐高温的柔性压电/热释电双功能传感器

李银辉 殷荣艳 梁建国 李玮栋 范凯 周赞磊

A flexible piezoelectric/pyroelectric dual-function sensor with high temperature resistance

Li Yin-Hui Yin Rong-Yan Liang Jian-Guo Li Wei-Dong Fan Kai Zhou Yun-Lei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 206801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241006

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241006>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于压电纳米发电机的柔性传感与能量存储器件

Flexible sensor and energy storage device based on piezoelectric nanogenerator

物理学报. 2020, 69(17): 170701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200784>

温度弱敏感光纤高温压力传感器

Optical fiber high-temperature pressure sensor with weak temperature sensitivity

物理学报. 2024, 73(1): 014208 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231155>

柔性压阻式压力传感器的研究进展

Advances in flexible piezoresistive pressure sensor

物理学报. 2021, 70(10): 100703 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210023>

基于银纳米线电极-rGO敏感材料的柔性NO₂气体传感器

Flexible nitrogen dioxide gas sensor based on reduced graphene oxide sensing material using silver nanowire electrode

物理学报. 2020, 69(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191390>

热塑性聚酰亚胺/氧化铝三明治结构柔性电介质薄膜的设计制备及其高温介电储能性能

Design, fabrication, and high-temperature dielectric energy storage performance of thermoplastic polyimide/aluminum oxide sandwich-structured flexible dielectric films

物理学报. 2024, 73(17): 177701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240838>

柔性压力传感器的原理及应用

Sensing mechanisms and applications of flexible pressure sensors

物理学报. 2020, 69(17): 178102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200987>