

PAN/MoS₂ 柔性复合纳米纤维膜的压电传感特性*

张恒博¹⁾ 李银辉^{2)†} 李玮栋¹⁾ 高飞¹⁾ 殷荣艳¹⁾ 梁建国¹⁾
赵鹏¹⁾ 周赞磊³⁾ 李朋伟¹⁾ 边桂彬^{2)4)‡}

1) (太原理工大学电子信息工程学院, 太原 030024)

2) (太原理工大学集成电路学院, 太原 030024)

3) (西安电子科技大学杭州研究院, 杭州 311231)

4) (中国科学院自动化研究所, 北京 100190)

(2024 年 12 月 2 日收到; 2025 年 1 月 23 日收到修改稿)

柔性压电纳米材料可以将机械能转换为电能为微纳电子设备供电. 近年来, 随着对压电技术的研究, 二硫化钼 (MoS₂) 已被报道用于增强复合材料的压电性能. 本文采用静电纺丝法制备了聚丙烯腈/MoS₂ (PAN/MoS₂) 柔性复合纳米纤维膜压电传感器, 系统地研究了 MoS₂ 纳米片的含量对 PAN/MoS₂ 复合纤维膜压电性能的影响. 结果表明, 当 MoS₂ 掺杂质量含量为 3.0% 时, PAN/MoS₂ 复合纤维膜传感器的开路输出电压达到最大值为 4.64 V, 短路输出电流为 2.69 μ A, 输出功率达到 3.46 μ W, 比纯 PAN 制备的传感器的电压电流分别提高了 140% 与 160%. 与纯 PAN 相比, PAN/MoS₂ 复合纤维膜的压电常数 d_{33} 提高了 4.86 倍. 本文制备的 PAN/MoS₂ 柔性复合纤维膜传感器可以为商用电容充电, 电容放电可成功点亮绿色 LED, 并在无源条件下实时监测自行车轮胎运行状况. PAN/MoS₂ 柔性复合纤维膜传感器在经过 10000 次循环敲击测试电压输出无明显波动, 稳定性良好. PAN/MoS₂ 柔性复合纳米纤维膜传感器具有柔性好、成本低和自供电等特点, 有望在可穿戴/便携式电子设备、智能机器人、智能设备等领域具有广阔的应用前景.

关键词: 聚丙烯腈, 二硫化钼, 柔性纳米纤维膜, 压电传感

PACS: 68.55.-a, 77.84.-s, 81.07.-b, 85.50.-n

DOI: 10.7498/aps.74.20241676

CSTR: 32037.14.aps.74.20241676

1 引言

近年来, 随着互联网科技的高速发展, 电子设备的数量不断增加, 生活中对电能的需求逐渐增加, 开发适用于日常环境的便携式能量收集技术用于小型电子设备供电受到了更多研究人员的关注^[1-3]. 近年来, 以压电、摩擦电、热释电为代表的能量收

集技术得到了发展^[4-6]. 其中压电材料由于具有独特的压电效应, 可以将周围机械能转化为电能^[7], 被认为是一种很有前途制备便携式电子设备的材料. 目前, 聚偏氟乙烯 (PVDF) 及其共聚物^[8]、聚乳酸 (PLA)^[9] 等有机压电材料, 因其具有体积小、重量轻、高柔韧性、可再生、低成本、低阻抗以及良好的生物相容性等特性, 常作为制备柔性压电纳米器件的选择对象. 其中, PVDF 及其聚合物作为典型

* 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)、山西省自然科学基金青年科学基金 (批准号: 20210302124046)、山西省自然科学基金 (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: guibin.bian@ia.ac.cn

的有机压电材料已被广泛用压电器件的研究^[10-12], 然而 PVDF 热稳定性差、介电损耗高且其成本较高. 而聚丙烯腈 (PAN) 作为一种非晶态乙烯基型聚合物, 在每个重复单元中包含一个氰基 ($-\text{CN}$) 基团, 具有良好的耐热性、耐腐蚀性、机械强度以及较低的成本^[13], 在各种工业和消费品中广泛使用. 此外, 相比于 PVDF 的偶极矩约 2.3 D, PAN 的偶极矩高达 3.5 D, 并且其介电损耗较小, 表明 PAN 有望比 PVDF 表现出更好的压电输出性能.

为提升压电纳米材料的性能, 研究者们采用有机无机复合的方法, 将具有高压电系数的无机压电材料如压电陶瓷如钛酸钡 (BTO)^[14]、氧化锌 (ZnO)^[15]、二氧化钛 (TiO_2)^[16] 等加入有机压电材料基底中, 制备具有兼具良好的压电性和柔性的复合压电材料. 二硫化钼 (MoS_2) 是一种类似于石墨烯的二维层状结构材料, 其结构由钼原子和硫原子交替排列形成多层片状结构^[17], 由于其在晶体管、能源储存等领域的潜在应用而受到关注^[18-20]. 相比于传统压电材料, 单层或多层 MoS_2 具有高热稳定性、催化性能、半导体特性等特性. 近年来, 已有研究发现单层或少层的 MoS_2 具有强压电性^[21,22], 单层 MoS_2 的压电常数 e_{11} 为 $2.9 \times 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{m}^{-1}$ ^[23]. 此外, 在应变率为 0.64% 时, 单片单层片 (宽度为 5 mm、长度为 10 mm) 的峰值输出可达到 18 mV 和 27 pA^[24], 因此其在压电领域也受到广泛关注, 如 Jiang 等^[25] 将少层 MoS_2 与 PVDF 结合来提高 PVDF 基纳米复合材料压电性能, 加入 MoS_2 后的复合薄膜的压电系数 d_{33} 为 27 pC/N, 比纯 PVDF 提高了 360%; Chen 等^[26] 制备的少层二硫化钼与再生纤维素 (RC) 纳米复合薄膜的压电系数比纯 RC 膜高了 6.3 倍; Cao 等^[27] 将具有良好压电性能的 ZnO 生长在 MoS_2 纳米片上, 然后将其掺入 PVDF 中, 制备 PVDF/ MoS_2 @ZnO 压电复合薄膜, 其压电系数相比于纯 PVDF 提高了 5 倍. 由此可以看出 MoS_2 具有优异的压电性能, 但是上述研究所采用的有机材料压电性能表现并没有 PAN 好, 为了获得压电性能更优的薄膜并进一步探究 MoS_2 对 PAN 压电性能的影响, 本文制备了 PAN/ MoS_2 柔性复合纳米纤维膜.

本研究使用液体剥离法制备了单层或多层 MoS_2 纳米片, 利用静电纺丝技术制备了基于 PAN/ MoS_2 柔性复合纳米纤维膜的压电传感器, 该传感器成本低、可大量制备, 可用于监测机械信号与人

体生理信号. 通过系统实验与理论分析两者结合研究了所设计的 PAN/ MoS_2 柔性复合纳米纤维膜压电传感器的输出性能, 且经过初步实验证明, 该压电传感器不仅可以作为供能元件, 还可以在无源条件下监测如自行车等日常用品的机械信号, 并且能够监测人体膝盖弯曲时的生理信号. 上述结果表明, 该传感装置具有广泛的性能, 在人体健康监测、智能设备、能量转换等领域具有潜在的应用前景.

2 实验

2.1 材料

聚丙烯腈 PAN ($M_w = 150000$, 99%) 以及 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99%) 均购买自国药化学试剂有限公司. 二硫化钼 (MoS_2 , 98%) 购自天津希恩思生化科技有限公司.

2.2 少层 MoS_2 纳米片的制备

采用超声剥离法制备单层或多层 MoS_2 纳米片^[28]. 首先, 将 1.0 g MoS_2 粉末加入 50 mL DMF 溶液中, 在室温下以 1000 r/min 的转速机械搅拌 10 h. 将得到的分散液在 8000 r/min 的转速下离心 30 min 以去除沉淀, 取上层清液与大量去离子水在 1000 r/min 下搅拌混合, 然后用孔径 0.22 μm 的过滤器真空过滤^[27], 再洗涤过滤 3 次. 最后将过滤后的产物分散在去离子水中超声处理 (1000 W) 3 h, 然后冷冻干燥得到 MoS_2 纳米片.

2.3 PAN/ MoS_2 柔性复合纳米纤维膜的制备

首先, 将 1.8 g 聚丙烯腈 (PAN) 溶解于 15 mL 的 DMF 溶液中超声 30 min, 然后将制备好的 MoS_2 纳米片加入上述混合溶液中, MoS_2 的质量含量相对于 PAN 的质量百分比分别为 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0%, 接着在 3 $^{\circ}\text{C}$ 下对混合溶液搅拌 1 h, 之后升温至 70 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌 2 h, 最后升温到 80 $^{\circ}\text{C}$ 后恒温 1 h 得到均匀的 PAN/ MoS_2 静电纺丝溶液. 采用同样方法制备纯 PAN 静电纺丝液, 仅不添加 MoS_2 纳米片.

将制备好的 PAN/ MoS_2 静电纺丝溶液装入配有 27 规 (直径 0.41 mm) 扁平不锈钢针的 10 mL 一次性塑料注射器中, 将装有纺丝液的注射器倒置, 真空干燥箱 40 $^{\circ}\text{C}$ 下脱泡 3 h. 在静电纺丝过程

中, 控制纺丝液流速为 0.5 mL/h, 施加电压为 16 kV, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维被收集在一个覆盖着一层铝箔的滚筒上, 针头与滚筒的距离为 15 cm.

2.4 PAN/MoS₂ 柔性复合纳米纤维膜压电传感器的制备

将收集到的复合纤维膜裁成 3 cm×3 cm 的尺寸, 在复合纤维膜上下两侧封装适当大小的导电铜胶带, 并从铜胶带上下两侧引出铜导线用于后续测试, 最后在两边的铜胶带表面各封装一层 PET 薄膜以保护压电传感器. 为了简便, 根据 MoS₂ 的含量, 制备好的 PAN/MoS₂ 柔性复合纳米纤维膜传感器分别被命名为 PAN, PAN/MoS₂-1, PAN/MoS₂-2, PAN/MoS₂-3, PAN/MoS₂-4, PAN/MoS₂-5.

2.5 表征测试

使用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 型号: 日立 (HITACHI)) 对制备的 PAN/MoS₂ 复合纤维膜的微观形貌结构进行了表征, 在 SEM 观察之前, 对复合纤维膜进行喷金处理; 并采用与能量色散 X 射线能谱 (EDS) 对样品的元素和含量进行表征. 使用场发射透射电子显微镜 (TEM, 型号: Tecnai G2 F20 S-Twin, 美国) 对制备的 MoS₂ 纳米片进行了表征. 通过 X 射线衍射 (XRD, 型号: Panalytical Empyrean, 荷兰) 对样品的晶体结构进行了测试, XRD 测试靶材为铜靶 (波长为 1.54060 Å), 扫描角度范围为 5°—80°, 扫描速度为 10°/min. 使用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, 型号: 美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20) 对样品进行了吸光度测试, 测试模式为 ATR 模式,

波数范围为 400—4000 cm⁻¹. 采用介电测试仪 (型号: Agilent 4294 A) 测试 PAN/MoS₂ 复合纤维膜的介电常数和介电损耗, 测试频率范围为 1 kHz—1 MHz. 使用铁电测试系统 (型号: RTI-Multiferroic, Radiant Technologies, USA) 得到了 PAN/MoS₂ 复合纤维膜极化-电滞回线 (*P-E*). 搭建压电电压、电流测试系统对 PAN/MoS₂ 柔性复合纤维膜输出性能进行测试, 详见我们之前的工作^[29].

3 结果与讨论

3.1 结构分析

图 1(a) 和图 1(b) 显示了 MoS₂ 与 MoS₂ 质量含量为 0%—5.0% 的 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 XRD 图谱以及 FTIR 图对比. 由图 1(a) 可以看出, 在 $2\theta = 14.4^\circ$, 33.0° , 39.7° , 50.0° 和 57.8° 处出现的衍射峰分别为 MoS₂ 的 (002), (100), (103), (105) 和 (110) 晶面衍射峰^[30], 符合六方晶面特征^[31]. MoS₂ 在 $2\theta = 14.4^\circ$ 处出现的尖锐的且较强的衍射峰对应于层间距的特征反射, 根据布拉格方程 ($2D\sin\theta = n\lambda$), 计算出 (002) 晶面间距为 0.62 nm, (100) 晶面间距为 0.27 nm, 随着层数的增加, 更多的晶面参与衍射, 导致衍射峰的强度增强, 表明本文中选用的 MoS₂ 结晶度良好. 图 1(b) 为 PAN 及不同掺杂比例 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜 XRD 谱图, 由图可知, 纯 PAN 纳米纤维膜在 $2\theta = 17.0^\circ$ 附近出现的宽的衍射峰, 对应 PAN 的 (100) 晶面的衍射峰^[32], 在加入不同浓度 MoS₂ 后该峰仍然存在, 且随着 MoS₂ 含量增加, 14.4° 处的峰逐渐变强. 结果表明, PAN 与 MoS₂ 成功复合, 且在掺入 MoS₂ 后没有改变 PAN 的晶体结构.

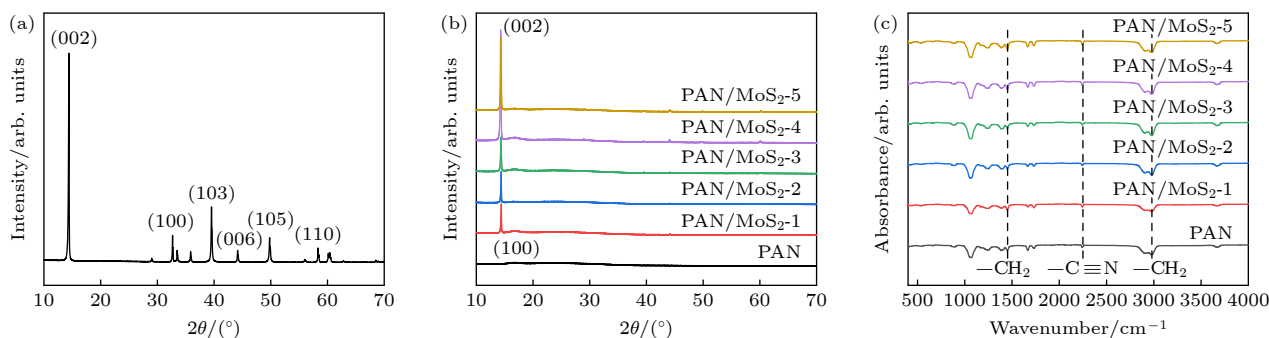


图 1 (a) MoS₂ 的 XRD 图谱; (b) MoS₂ 质量含量为 0%—5.0% 的 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 XRD 图谱与 (c) FTIR 图
Fig. 1. (a) The XRD pattern of MoS₂; (b) the XRD patterns of PAN/MoS₂ composite nanofiber films with MoS₂ weight contents ranging from 0% to 5.0%, as well as (c) the corresponding FTIR spectra.

图 1(c) 为 MoS₂ 质量含量为 0%—5.0% 的 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 FTIR 图, 在 2243 cm⁻¹ (—C≡N 键拉伸振动)、2925 cm⁻¹ (—CH/—CH₂ 键的振动) 和 1450 cm⁻¹ (—CH 键在—CH₂ 中的弯曲振动) 为 PAN 中主链的特征峰. 此外, PAN 有两种典型的构象, 平面之字形构象和 3¹-螺旋构象. 之字形构象具有全变换 (TTTT) 结构, 偶极矩为 3.5 D, 这对压电输出性能至关重要 [33], 甚至比 PVDF (偶极矩约为 2.3 D) 更强. 1250 cm⁻¹ 和 1230 cm⁻¹ 处的振动带分别对应于之字形和 3¹-螺旋形. 之字形构象的含量计算公式为

$$\Phi = S_{1250}/(S_{1230} + S_{1250}), \quad (1)$$

其中 S_{1230} 和 S_{1250} 分别为 1230 cm⁻¹ 和 1250 cm⁻¹ 处的峰面积. 由图 1 和 (1) 式可知, 当 MoS₂ 掺杂质量含量从 0% 增加到 3.0% 时, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 Φ 值从 50% 提升到 51.1%. 结果表明, 加入 MoS₂ 会诱导 PAN 之字形构象的提高, 这有利于提高复合纤维膜的压电输出性能.

3.2 形貌分析

图 2(a) 和图 2(b) 展示了未经分散的 MoS₂ 在不同放大倍数下的 SEM 图像, 结果显示, 未经过分散的 MoS₂ 呈块状, 其尺寸都在微米级, 并且存

在较厚的多层堆叠结构. 图 2(c) 和图 2(d) 展示了分散后的 MoS₂ 在不同放大倍数下的 SEM 图像, 相比于块状 MoS₂, 分散后的 MoS₂ 尺寸小于 1 μm 且层数有明显减小. 为了进一步对 MoS₂ 纳米片进行分析, 图 2(e) 和图 2(f) 展示了分散后 MoS₂ 在不同放大倍数下的 TEM 图, 可以观察到在 MoS₂ 的边缘, 存在少层 MoS₂ 纳米片, 此外, 可以发现 MoS₂ 存在层堆叠结构, MoS₂ 的叠加层由晶格间距为 0.27 nm 的 (100) 晶格平面组成 [27]. SEM 与 TEM 结果均表明, 分散后的 MoS₂ 具有多层结构且尺寸与层数明显减小.

由图 3(a)—(f) 可知, PAN 与 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维直径分布均匀且表面光滑, 具有较好的取向性. 附图展示了 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维的直径分布图, 通过对纤维的直径统计分析表明, 随着 MoS₂ 浓度的增加, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维的直径逐渐增加, 随着 MoS₂ 质量含量从 0% 增加到 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0%, 5.0%, 复合纳米纤维的平均直径由 0.2 μm 逐渐增加到 0.227 μm, 0.272 μm, 0.292 μm, 0.298 μm, 0.342 μm.

MoS₂ 质量含量为 1.0% 的 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 EDS 测试结果如图 4 和图 5 所示, 图 4 清晰地展示了碳、氮、钼和硫元素在复合纤维中的分布情况. 结果表明, 碳、氮、钼和硫在复合纤维中

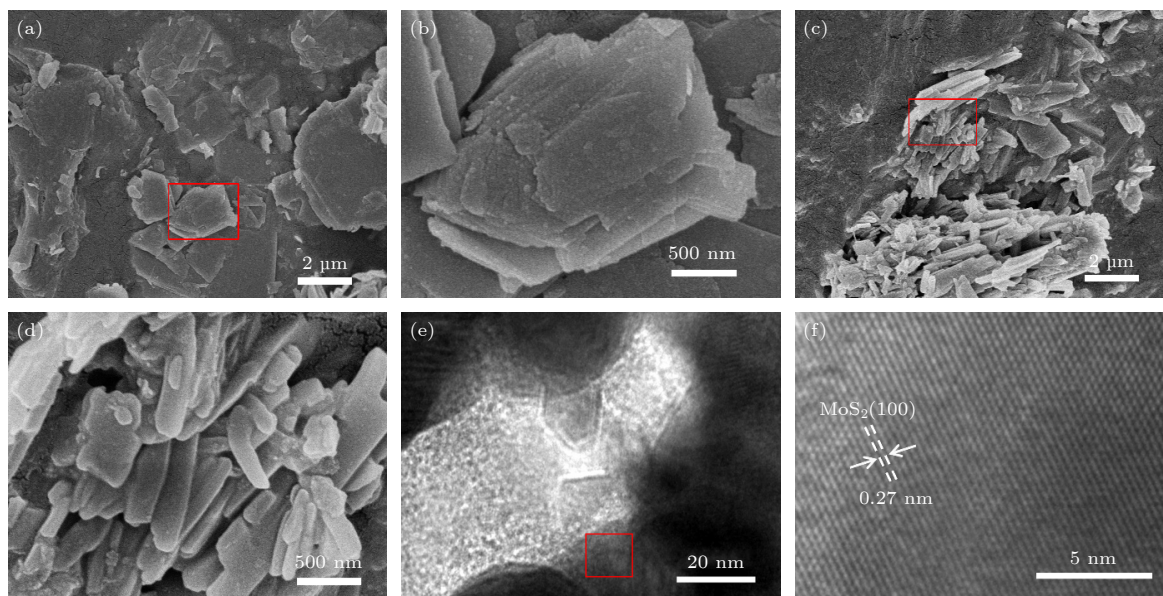


图 2 (a) 块状 MoS₂ 的 SEM 图; (b) 图 (a) 红色框所示区域的放大图; (c) 分散后 MoS₂ 的 SEM 图; (d) 图 (c) 红色框所示区域的放大图; (e) 分散后 MoS₂ 的 TEM 图; (f) 图 (e) 红色框所示区域的 HR-TEM 图

Fig. 2. (a) SEM image of bulk MoS₂; (b) magnified view of the region indicated by the red square in panel (a); (c) SEM image of dispersed MoS₂; (d) magnified view of the region indicated by the red square in panel (c); (e) TEM image of dispersed MoS₂; (f) HR-TEM image of the region indicated by the red square in panel (e).

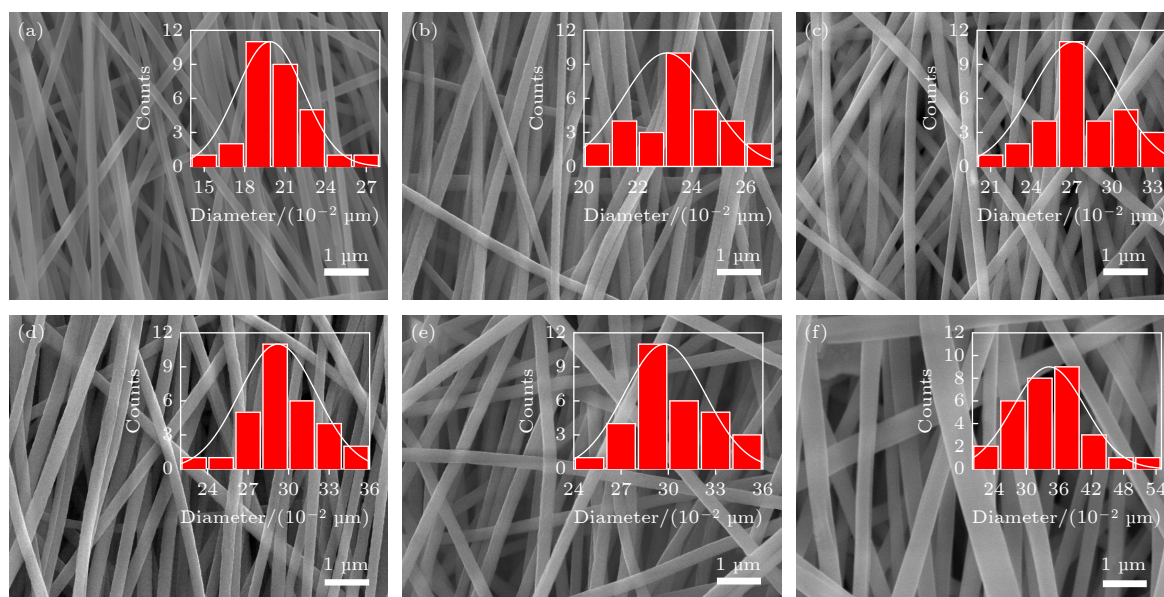


图 3 不同 MoS_2 含量的 PAN/ MoS_2 复合纳米纤维膜的 SEM 图像 (a) 纯 PAN; (b) PAN/ MoS_2 -1; (c) PAN/ MoS_2 -2; (d) PAN/ MoS_2 -3; (e) PAN/ MoS_2 -4; (f) PAN/ MoS_2 -5

Fig. 3. SEM images of PAN/ MoS_2 composite nanofiber films with different contents of MoS_2 : (a) Pure PAN; (b) PAN/ MoS_2 -1; (c) PAN/ MoS_2 -2; (d) PAN/ MoS_2 -3; (e) PAN/ MoS_2 -4; (f) PAN/ MoS_2 -5.

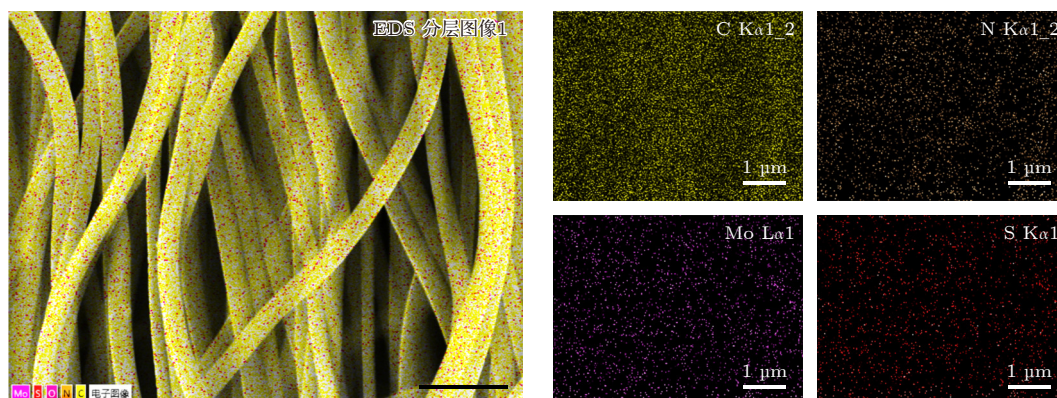


图 4 PAN/ MoS_2 复合纳米纤维膜的 EDS 扫描图

Fig. 4. EDS scan of PAN/ MoS_2 composite nanofiber film.

均存在, 并且 MoS_2 在 PAN/ MoS_2 复合纤维中分散均匀. 图 5 展示了 EDS 分析图谱, 可以观察到各元素的含量分布, 碳元素和氮元素为 PAN 分子的组成部分, 峰值明显, 而钼元素和硫元素质量占比仅为 1.0%, 因此两个元素的峰值较小. 附表展示了各元素占比情况, 可以看到 MoS_2 质量占比为 0.87%.

仅通过 SEM 与 EDS 很难确认 MoS_2 在 PAN 中的分布情况, 因此, 对 PAN 纳米纤维以及 MoS_2 占比为 3% 的 PAN/ MoS_2 复合纳米纤维进行了 TEM 表征. 将制备好的纳米纤维膜置于管式炉中在 450 °C 的温度下碳化 8 h, 之后将碳化后的纤维

膜分散在无水乙醇中并超声 1 h, 最后将充分分散的溶液滴在碳涂层网格上并放在真空干燥箱中让

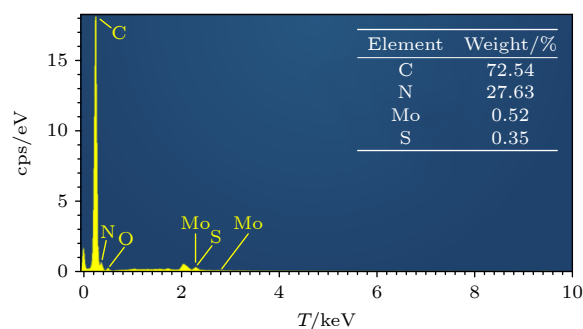


图 5 PAN/ MoS_2 复合纳米纤维膜的 EDS 分析图

Fig. 5. EDS analysis of PAN/ MoS_2 composite nanofiber film.

溶剂自然蒸发. TEM 测试结果如图 6 所示, 图 6(a) 和图 6(d) 为纯 PAN 的 TEM 图, 可以观察到纤维表面光滑、直径均匀, 且 450 °C 高温处理并未改变 PAN 纤维结构形貌, 且碳化后的 PAN 为无定型结构. 图 6(b) 和图 6(c) 为 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维的 TEM 图, 可以观察到加入 MoS₂ 后, 纳米纤维的内部与表面均有片状 MoS₂ 存在. 图 6(e) 和图 6(f) 展示了 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维的 HR-TEM 图, 可以观察到清晰的晶格条纹, 图 6(e) 中晶面间距为 0.27 nm, 对应于 MoS₂ 的 (100) 晶格表面, 这一结果与图 2(f) 中 MoS₂ 的 TEM 测试结果一致; 图 6(f) 中晶面间距为 0.62 nm, 对应于 MoS₂ 的 (002) 晶格表面^[27], 与图 1(a) 中 XRD 测试结果一致; 且通过与图 6(d) 对比发现, PAN 与 MoS₂ 的接触界面之间无明显间隙. TEM 测试结果表明, MoS₂ 稳定的存在于 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维内部和表面.

3.3 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜输出性能分析

掺杂不同 MoS₂ 含量的 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的开路电压和短路电流及其变化趋势如图 7 所示. 随着 MoS₂ 含量的增加, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的输出电压呈现出先增大后减小的趋势,

短路输出电流呈现出同样的趋势. 当 MoS₂ 质量含量从 1.0% 增加到 2.0%, 3.0% 时, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的开路输出电压从 2.56 V 增加到 3.56 V, 4.64 V, 短路输出电流从 1.61 μ A 增加到 2.42 μ A, 2.69 μ A; 与纯 PAN 纤维膜 (电压约为 1.92 V, 电流约为 1.03 μ A) 相比, PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜的输出电压和电流分别提升了 2.4 倍和 2.6 倍. 由此可以发现, 由于 PAN 本身具有压电性, 在掺杂 MoS₂ 时, MoS₂ 作为压电相, 促进极化电荷转移, 因而提高了 PAN 纤维膜的压电输出. 在 MoS₂ 质量含量从 3.0% 增加到 4.0% 和 5.0% 时, 其开路输出电压从 4.64 V 减小到 4.02 V 和 2.80 V, 短路输出电流从 2.69 μ A 减小到 2.34 μ A 和 2.07 μ A; 这可能是由于 MoS₂ 纳米片的聚集和堆积, 导致 MoS₂ 纳米片的实际比例降低, 进而限制了 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的压电性能^[25].

为了进一步测试 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜传感器输出特性和作为压力传感器的灵敏度. 图 8(a) 为 PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器随负载电阻逐渐增加的电压和功率输出图, 可知随负载电阻从 2 M Ω 增加到 16 M Ω , PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器输出电压从 1.82 V 增加到 6.7 V, 且增加速度逐渐变缓. 众所周知, 当外部负载与电源的内阻大小相等时, 电源的输出功率会达到最大值,

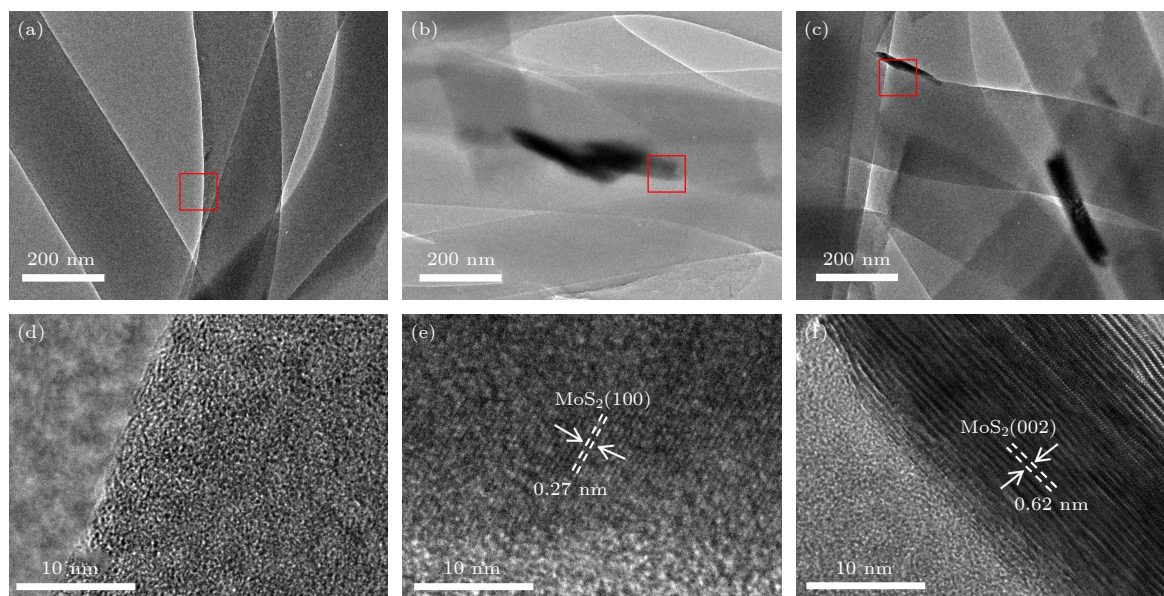


图 6 (a) 纯 PAN 的 TEM 图; (b), (c) PAN/MoS₂ 复合纳米纤维的 TEM 图; (d) 图 (a) 红色框所示区域的 HR-TEM 图; (e) 图 (b) 红色框所示区域的 HR-TEM 图; (f) 图 (c) 红色框所示区域的 HR-TEM 图

Fig. 6. (a) TEM image of pure PAN; (b), (c) TEM images of PAN/MoS₂ composite nanofibers; (d) HR-TEM image of the region indicated by the red square in panel (a); (e) HR-TEM image of the region indicated by the red square in panel (b); (f) HR-TEM image of the region indicated by the red square in panel (c).

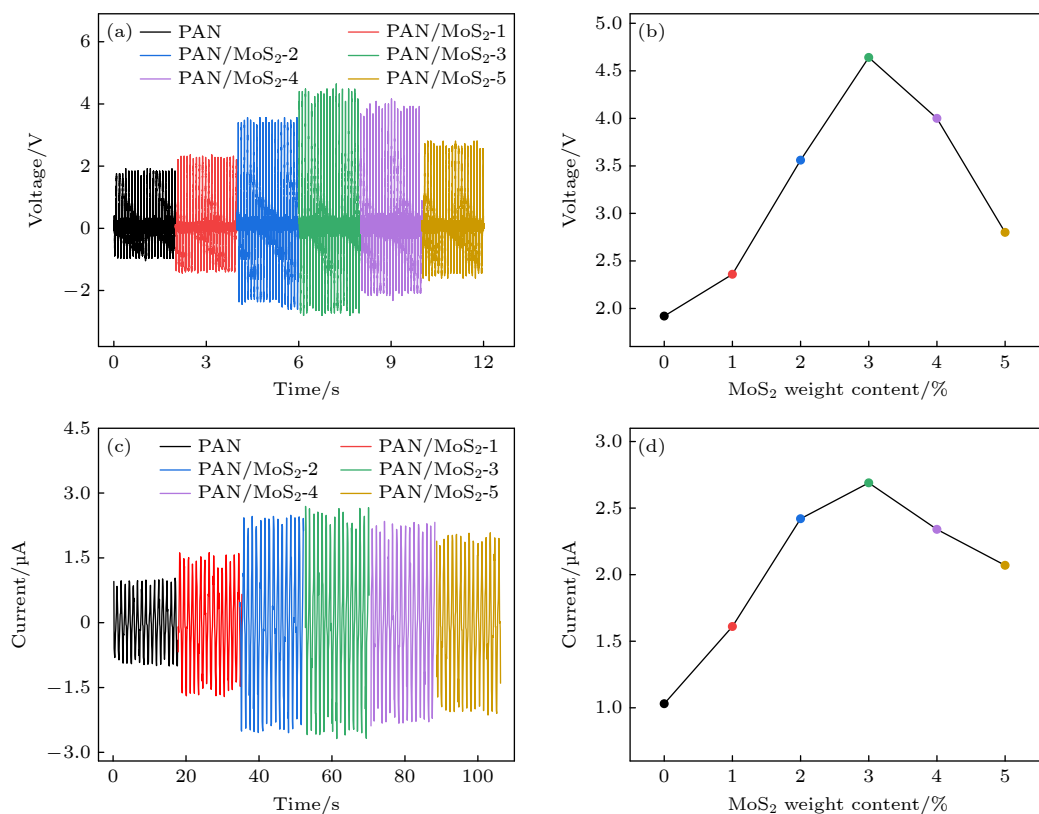


图 7 不同 MoS₂ 质量含量 (1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0%, 5.0%) 的 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜和纯 PAN 纳米纤维膜的输出性能 (a) 开路电压; (c) 短路电流; (b), (d) 电压和电流最大值图

Fig. 7. Output performance of the PAN/MoS₂ composite nanofiber film with different weight content of MoS₂ 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0%, 5.0% and pure PAN nanofiber film: (a) Open-circuit voltage; (c) short-circuit current; (b), (d) diagram of the maximum value of voltage and current.

当负载电阻为 10 MΩ 时, PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器的输出电压为 5.88 V, 输出功率达到最大值为 3.46 μW, 这表明传感器内阻约为 10 MΩ. 为了进一步验证 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜传感器的电压输出都是由压电效应引起, 本文对 PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器进行了正向和反向连接测试, 正反接测试结果如图 8(b) 所示. 当在测试电路中正向连接 PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器时, 正向电压为 8.5 V, 反向电压为 4.56 V, 在反向连接时可以观察到传感器的输出信号与正向连接时的输出信号反向. 结果表明, 电压输出是由于对 PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器施加和释放压力而产生的, 是基于压电效应而不是摩擦电引起的^[34]. 图 8(c) 为 PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器输出电压随施加外力变化规律, 可知传感器的输出电压随施加外力的增加而增加, 在频率为 10 Hz 时施加外力为 2, 3, 4, 5 和 6 N 时, 传感器输出电压分别为 2, 3.4, 5.9, 8.7 V 增加到 10.3 V. 将压力与输出电压拟合, 拟合结果

如图 8(d) 所示, 可知电压输出和施加压力呈线性关系, 表明 PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器对外力敏感, 可以用作压力传感器. 且由电压与施加外力拟合图的线性斜率可以得到传感器的灵敏度, PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器的灵敏度为 2.20 V/N.

3.4 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜压电性能分析

为了分析 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的电学性能, 图 9 中为纯 PAN 和掺杂不同含量 MoS₂ 的 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜介电性质和剩余极化性能. 图 9(a) 显示了纯 PAN 和 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜在室温下的介电常数随频率变化 (100 Hz—1 MHz). 由图 9(a) 可知, 1) 介电常数随频率的增加而减小, 这种现象是由于 Maxwell-Wagner-Sillars 极化效应产生的高界面极化, 导致界面处携带电荷的积累所致^[35]; 2) 在 1 kHz 条件下 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的介电常数观测值

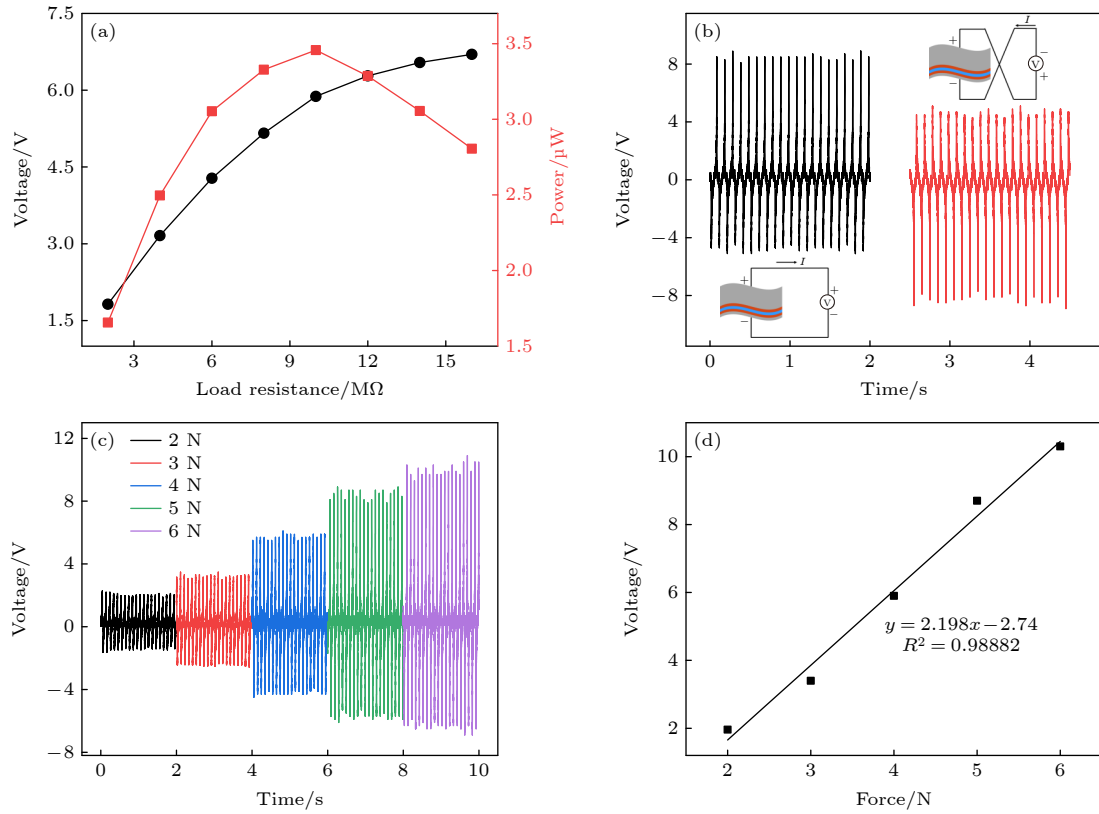


图 8 (a) 不同外部负载电阻的 PAN/MoS₂-3 的开路电压和瞬时功率; (b) 正向和反向连接中 PAN/MoS₂-3 的开路电压; (c) 不同机械力作用下 PAN/MoS₂-3 的输出电压; (d) PAN/MoS₂-3 的输出电压值和施加的机械力拟合曲线图

Fig. 8. (a) Open-circuit voltage and instantaneous power of PAN/MoS₂-3 with different external load resistors; (b) open-circuit voltage of PAN/MoS₂-3 in forward and reverse connections; (c) output voltage of PAN/MoS₂-3 under different applied mechanical forces; (d) plot of output voltage values of PAN/MoS₂-3 and applied mechanical forces fitting curve.

高于纯 PAN, 当 MoS₂ 质量含量从 0% 增加到 3.0% 时, 在 1 kHz 时, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 ϵ_r 值从 1.20 增加到 2.46, 这可能是由于 MoS₂ 引入了更多的界面极化和离子极化, 随着单层 MoS₂ 含量的增加, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的介电性能逐渐提高; 当 MoS₂ 质量含量从 3.0% 增加到 5.0% 时, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 ϵ_r 值反而从 2.46 减小到 1.62. 这是由于单层 MoS₂ 通常比块状表现出更高的介电常数^[36], 在 MoS₂ 质量含量大于 3.0% 时, 继续增加 MoS₂ 会导致纳米片的堆积进而导致单层 MoS₂ 含量减小, 进而影响了 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的介电性能^[37]. 结果表明, 制备的复合纳米纤维膜具有较高的 ϵ_r , 具有优异的电荷存储性能.

图 9(b) 展示了纯 PAN 和 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 P - E 滞回线, 可以看出剩余极化强度 (P_r) 的变化趋势遵循 ϵ_r 的变化规律, 当 MoS₂ 质量含量从 1.0% 增加到 2.0% 到 3.0% 时, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 P_r 值从 0.97 μ C/cm² 增加到

1.20 μ C/cm² 到 1.39 μ C/cm², 在 MoS₂ 质量含量从 3.0% 增加到 4.0% 到 5.0% 时, 其 P_r 值从 1.39 μ C/cm² 减小到 1.36 μ C/cm² 到 1.14 μ C/cm², 均优于纯 PAN 制备的纤维膜 (P_r 值为 0.59 μ C/cm²). 结果表明, MoS₂ 的加入增强了 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的剩余极化强度和最大极化强度. 图 9(c) 中为 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 ϵ_r (在 10³ Hz 时) 和 P_r 随 MoS₂ 含量变化的变化趋势, 可以看出 ϵ_r 和 P_r 都随 MoS₂ 掺杂含量的增加呈现相同先增加后减小的变化趋势.

压电材料的输出性能是由压电系数 d_{33} 决定的, d_{33} 与材料的 ϵ_r 和 P_r 密切相关. d_{33} 可以由以下公式计算得到^[38,39]:

$$d_{33} = 2Q_{11}\epsilon_0\epsilon_rP_r, \quad (2)$$

式中, ϵ_0 为真空介电常数 ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m), Q_{11} 为准电相的电伸缩常数 (0.05—0.1 m⁴/C², 为简化计算, 本文选用 Q_{11} 为 0.1 m⁴/C²). 由此可以计算出 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 d_{33} ; d_{33} 与

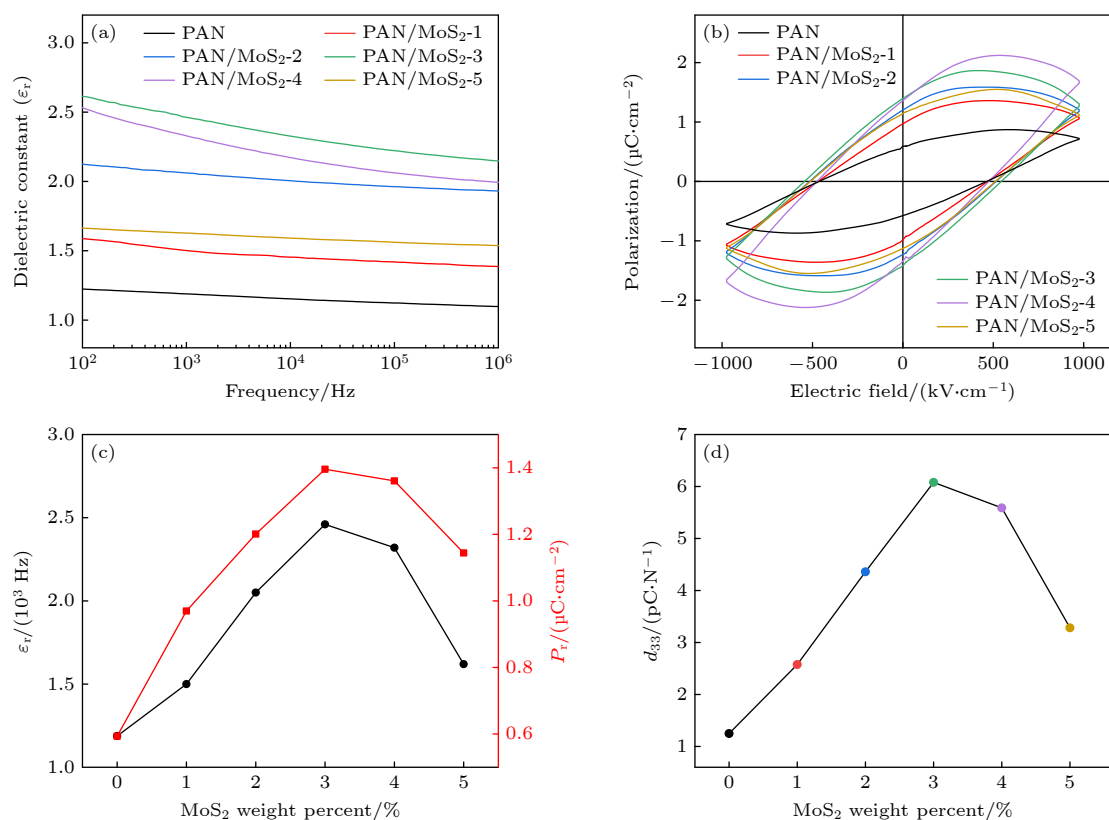


图9 PAN/MoS₂复合纳米纤维膜的铁电性能 (a) 介电常数随频率的变化; (b) 极化-电场磁滞回线 (P - E); (c) 室温下介电常数 (10^3 Hz 下的 ϵ_r) 和剩余极化强度随 MoS₂ 含量增加的变化; (d) 压电系数 (d_{33})

Fig. 9. Ferroelectric properties of the PAN/MoS₂ composite nanofiber films: (a) Variation of dielectric constant with frequency; (b) polarization–electric field hysteresis loops (P - E); (c) variation of dielectric constant (ϵ_r at 10^3 Hz) and remnant polarization with increasing MoS₂ content at room temperature; (d) piezoelectric coefficient (d_{33}).

表1 不同 MoS₂ 质量含量 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜传感器电学性能

Table 1. Electrical properties of PAN/MoS₂ composite nanofiber film sensor with different MoS₂ weight contents.

MoS ₂ weight content/%	Voltage/V	Current/ μ A	ϵ_r (at 10^3 Hz)	$P_r/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$
0	1.92	1.03	1.19	0.56	1.25
1	2.36	1.61	1.50	0.97	2.58
2	3.56	2.42	2.05	1.20	4.36
3	4.64	2.69	2.46	1.39	6.08
4	4.02	2.34	2.32	1.36	5.59
5	2.80	2.07	1.62	1.14	3.28

MoS₂ 质量含量的关系见图 9(d). 当 MoS₂ 质量含量从 1.0% 增加到 2.0%, 3.0% 时, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 d_{33} 从 2.58 pC/N 增加到 4.36 pC/N, 6.08 pC/N, 在 MoS₂ 质量含量从 3.0% 增加到 4.0%, 5.0% 时, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜的 d_{33} 从 6.08 pC/N 减小到 5.59 pC/N, 3.28 pC/N, 均优于纯 PAN 制备的纤维膜 ($d_{33} = 1.25$ pC/N). PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜传感器的输出性能、压电常数与 ϵ_r 和 P_r 总结如表 1 所列. 由表 1 可知, 随着 MoS₂ 掺杂含量的增加, PAN/MoS₂ 复合纳米

纤维膜传感器输出电压、电流和 ϵ_r , P_r 、压电常数 d_{33} 均呈现先增加后减小的趋势, 均是在 MoS₂ 质量含量为 3.0% 时达到最大值.

3.5 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜信号采集应用

为了进一步验证 PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器的实用性, 图 10(a) 为利用插图中的整流电路为 1 μ F 与 4.7 μ F 的商用电容器充电. 由图可知, 在初始充电阶段, 负载电压不断线性增加, 充

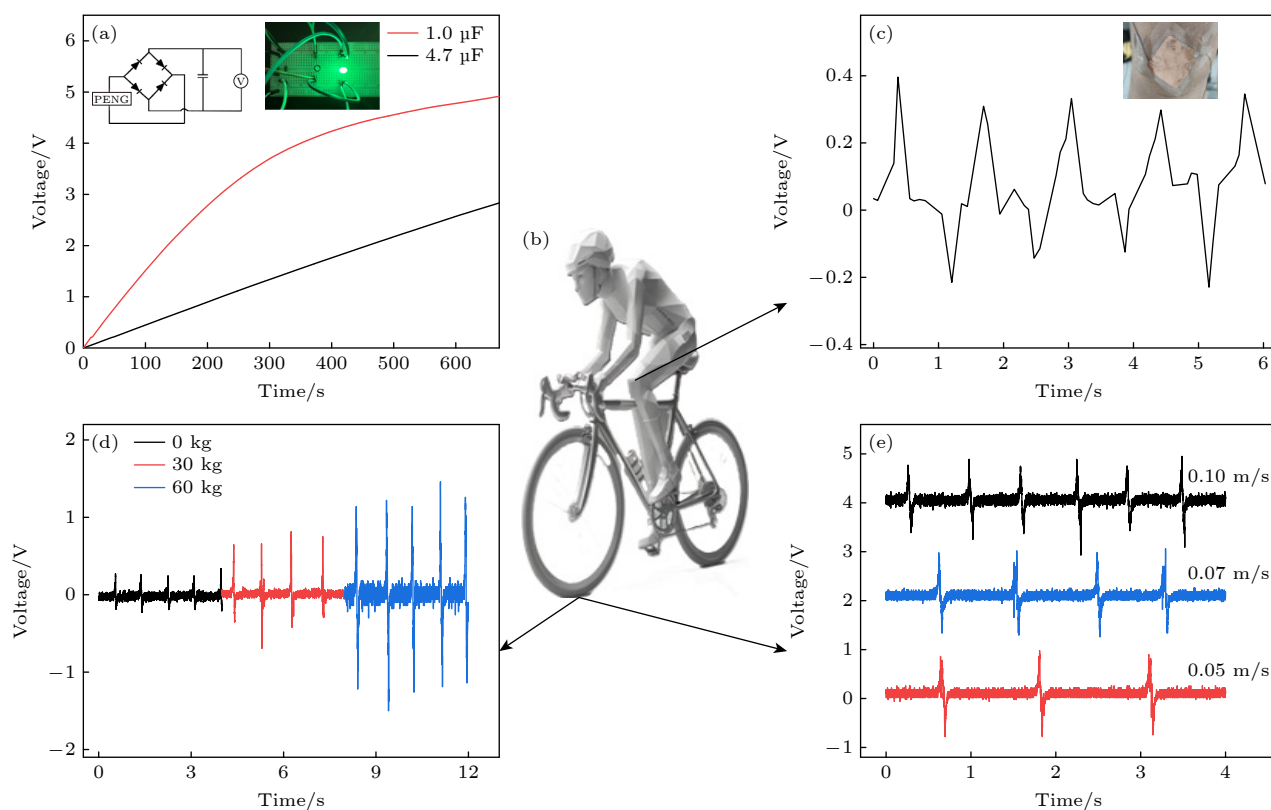


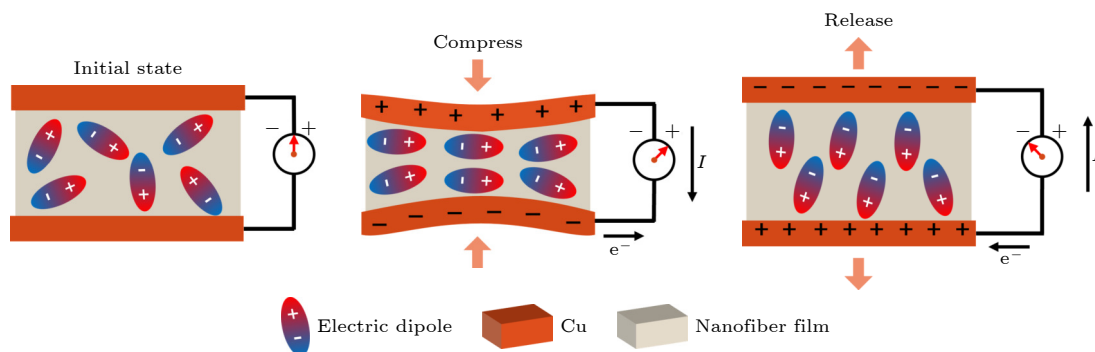
图 10 (a) 由 PAN/MoS₂-3 充电的电容器的充电曲线. 插图左图: 包含电容器的桥式整流器电路的示意图. 右图: 充电电容器点亮 LED 的光学照片; (b) PAN/MoS₂-3 作为自行车传感器的示意图; (c) 膝盖弯曲时 PAN/MoS₂-3 输出电压随时间变化; (d) 车轮运动时不同负载下 PAN/MoS₂-3 的电压输出图; (e) 车轮移动时不同速度下 PAN/MoS₂-3 的电压输出图

Fig. 10. (a) Charging curve of a capacitor charged by the PAN/MoS₂-3. Inset left: schematic illustration of a bridge rectifier circuit containing the capacitor. Inset right: Optical photograph of a LED lighted by the charged capacitor; (b) schematic diagram of PAN/MoS₂-3 as a sensor applied to bicycles; (c) PAN/MoS₂-3 output voltage variation over time as the knee is flexed; (d) voltage output diagram of PAN/MoS₂-3 under various loads during forward wheel movement; (e) voltage output diagram of PAN/MoS₂-3 at different speeds during forward wheel movement.

电电压达到一定值后趋于平缓. 650 s 后, 1 μF 与 4.7 μF 的电容充电电压分别达到 4.91 V 与 2.83 V, 当开关到 S 时电容中储存的电能不能直接点亮商用 LED. 实验结果显示, 通过 PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜制备的传感器展现出了显著的实用潜力, 能够有效地收集机械能并将其转化为电能, 以供电子器件使用.

为了进一步探索该传感器在生活中对压力信号监测的实际应用, 将 PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器贴附于人体膝盖处与自行车车轮上, 在没有外部电源的情况下测试骑行人员在骑车时膝盖处以及车轮前进时压电传感器的输出. 图 10(c) 显示了骑行人员在每次膝盖弯曲时 PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器的电压输出, 每次膝盖弯曲时传感器输出电压最高达 0.4 V, 可以发现制备的复合纳米纤维膜传感器具有优异的弯曲响应性

能, 在人体信号监测方面具有很大的潜力. 图 10(d) 展示了自行车在不同负载情况下车轮前进时传感器输出电压图, 随着负载的增加, 车轮前进时传感器输出电压逐渐增加. 在负载为 0 kg 时 (自行车车重为 10 kg), 传感器输出电压为 0.26 V; 增加负载到 30 kg 时, 输出电压最大达到 0.81 V; 而在负载达到 60 kg 时, 传感器最大输出电压为 1.46 V. 图 10(e) 展示了小车在负载为 30 kg 情况下不同前进速度时传感器输出电压图, 通过测试, 车轮周长为 0.06 m, 随着车轮速度增加, 传感器受到压力的频率增加, 因此其输出电信号的时间间隔减小, 车轮速度为 0.05 m/s 时, 输出电信号的平均时间间隔为 1.22 s, 车轮速度为 0.07 m/s 时, 输出电信号的平均时间间隔为 0.89 s, 车轮速度为 0.1 m/s 时, 输出电信号的平均时间间隔为 0.64 s. 测试结果表明, PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器可以监测

图 11 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜传感器工作原理示意图Fig. 11. Schematic diagram of the working principle of PAN/MoS₂ composite nanofiber film sensor.

车轮的负载情况以及前进速度, 由于其可以在无源情况下运行, 可以很好地应用于自行车运行情况监测. 通过本文研究发现 PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器具有优秀的灵敏度且不需要外部电源便可以检测信号, 对外力反应迅速, 在信号监测领域中具有潜在的应用.

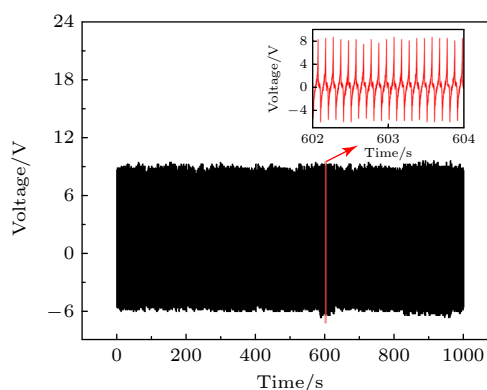
3.6 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜传感器工作原理

为了更好地理解本文的测试结果, 图 11 展示了 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜传感器的工作原理. 在初始状态下, 没有外力作用到纤维膜上, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜传感器电偶极子的方向随机, 整体没有极化电场存在, 电荷处于平衡状态, 因此没有电子流过电路. 在机械力作用下, PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜传感器内部的电偶极子方向发生变化, 进而产生电极化现象, 传感器两端产生压电极化电荷, 随着机械力的增加, 电极两端的极化电荷密度增加, 极化电荷在两个电极之间产生电场, 当两个电极形成闭合电路时, 电子会通过外部负载从一个电极流向另一个电极, 因而导致了电路中的压电电流. 随着力的减小, 内部电荷逐渐恢复正常状态, 极化强度也随之恢复, 导致了第二次的电子流动, 进而产生了一个方向相反的压电电流. 通过对 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜传感器施加周期性的压缩-释放的作用力, 电路会产生周期性的压电电流. 这就是 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜传感器将压力信号转化为电信号的方式.

3.7 PAN/MoS₂ 复合纳米纤维膜传感器的稳定性测试

施加压力为 5 N 时, 对 PAN/MoS₂-3 复合纳

米纤维膜传感器重复敲击 10000 次的输出电压如图 12 所示, 即使经过 10000 次循环, 其输出性能仍比较稳定, 输出电压在 8.8 V 上下浮动 (± 0.6 V), 没有明显的波动, 这表明 PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器的稳定性良好. 由此可知, PAN/MoS₂-3 复合纳米纤维膜传感器在日常生活中有显著的应用潜力.

图 12 PAN/MoS₂-3 在 10000 次施压-释放循环中的输出性能Fig. 12. Output performance of PAN/MoS₂-3 for pressing-releasing 10000 cycles.

4 结 论

采用静电纺丝法制备了 PAN/MoS₂ 柔性复合纳米纤维膜, 成功合成了基于 PAN/MoS₂ 柔性复合纳米纤维膜的压电传感器. 结果表明: MoS₂ 与 PAN 成功复合, 加入 MoS₂ 后, 随着 MoS₂ 质量含量从 0% 增加到 5.0%, 复合纳米纤维膜内部纤维的平均直径从 0.2 μm 逐渐增加到 0.36 μm . 随着 MoS₂ 含量的增加, PAN/MoS₂ 柔性复合纳米纤维膜传感器的输出电压呈现出先增大后减小的趋势,

短路输出电流呈现出同样的趋势. 在 MoS_2 掺杂质量含量为 3.0% 时, 复合纳米纤维膜的压电输出达到最大值, 开路输出电压为 4.64 V, 短路输出电流为 $2.69 \mu\text{A}$, 比纯 PAN 纳米纤维膜制备的传感器分别提高了 140% 与 160%. PAN/ MoS_2 -3 复合纳米纤维膜传感器在负载电阻为 $10 \text{ M}\Omega$ 时的输出功率达到最大值 $3.46 \mu\text{W}$. 与纯 PAN 相比, PAN/ MoS_2 -3 复合纳米纤维膜的 d_{33} 提高了 4.86 倍. 通过测试, PAN/ MoS_2 复合纳米纤维膜制备的传感器具有优异的稳定性与灵敏度, 可以为商用储能器供电, 并且能在无源的情况下实时监测人体膝盖弯曲情况以及自行车轮胎运行状况. PAN/ MoS_2 柔性复合纳米纤维膜压电传感器是柔性的, 具有高输出性能; 因此, 该传感器在可穿戴/便携式设备、智能机器人、智能服装等领域具有广阔的发展前景.

参考文献

- [1] Rjafallah A, Hajjaji A, Guyomar D, Kandoussi K, Belhora F, Boughaleb Y 2019 *J. Compos. Mater.* **53** 613
- [2] Chen C, Wen Z, Shi J, Jian X, Li P, Yeow J T W, Sun X 2020 *Nat. Commun.* **11** 4143
- [3] Hajra S, Panda S, Khanberh H, Vivekananthan V, Chamanepour E, Mishra Y K, Kim H J 2023 *Nano Energy* **115** 108729
- [4] Xu Q, Wen J, Qin Y 2021 *Nano Energy* **86** 106080
- [5] Korkmaz S, Kariper İ A 2021 *Nano Energy* **84** 105888
- [6] Panda S, Hajra S, Kim H G, Achary P G R, Pakawanit P, Yang Y, Mishra Y K, Kim H J 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 36096
- [7] Satyaranjan B, Shahid-ul-Islam M, Mulvihill D M, Wazed A 2023 *Nano Energy* **111** 108414
- [8] Zhang W, Wu G, Zeng H, Li Z, Wu W, Jiang H, Zhang W, Wu R, Huang Y, Lei Z 2023 *Polymers* **15** 2766
- [9] Ma X, Zhukov S, von Seggern H, Sessler G M, Ben Dali O, Kupnik M, Dai Y, He P, Zhang X 2023 *Adv. Electron. Mater.* **9** 2201070
- [10] Qi F, Xu L, He Y, Yan H, Liu H 2023 *Cryst. Res. Technol.* **58** 2300119
- [11] Guo H, Li L, Wang F, Kim S, Sun H 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 34733
- [12] Bhadwal N, Ben Mrad R, Behdina K 2023 *Nanomaterials* **13** 3170
- [13] Tao J, Wang Y, Zheng X, Zhao C, Jin X, Wang W, Lin T 2023 *Nano Energy* **118** 108987
- [14] Song K, Zhao R, Wang Z L, Yang Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902831
- [15] Kim M, Fan J 2021 *Adv. Fiber Mater.* **3** 160
- [16] Bhatt A, Singh V, Bamola P, Aswal D, Rawat S, Rana S, Dwivedi C, Singh B, Sharma H 2023 *J. Alloys Compd.* **960** 170664
- [17] Srivastava M, Banerjee S, Bairagi S, Singh P, Kumar B, Singh P, Kale R D, Mulvihill D M, Ali S W 2024 *Chem. Eng. J.* **480** 147963
- [18] Zhang M, Howe R C T, Woodward R I, Kelleher E J R, Torrisi F, Hu G, Popov S V, Taylor J R, Hasan T 2015 *Nano Res.* **8** 1522
- [19] Aji A S, Nishi R, Ago H, Ohno Y 2020 *Nano Energy* **68** 104370
- [20] Evans J M, Lee K S, Yan E X, Thompson A C, Morla M B, Meier M C, Ifkovits Z P, Carim A I, Lewis N S 2022 *ACS Mater. Lett.* **4** 1475
- [21] Maity K, Mahanty B, Sinha T K, Garain S, Biswas A, Ghosh S K, Manna S, Ray S K, Mandal D 2017 *Energy Technol.* **5** 234
- [22] Han S A, Kim T H, Kim S K, Lee K H, Ho H J, Lee J H, Kim S W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800342
- [23] Zhu H, Wang Y, Xiao J, Liu M, Xiong S, Wong Z J, Ye Z, Ye Y, Yin X, Zhang X 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 151
- [24] Wu W, Wang L, Li Y, Zhang F, Lin L, Niu S, Chenet D, Zhang X, Hao Y, Heinz T F, Hone J, Wang Z L 2014 *Nature* **514** 470
- [25] Jiang L, Xie H, Hou Y, Wang S, Xia Y, Li Y, Hu G H, Yang Q L, Xiong C, Gao Z D 2019 *Ceram. Int.* **45** 11347
- [26] Chen S L, Li J L, Song Y H, Yang Q L, Shi Z Q, Xiong C X 2021 *Cellulose* **28** 6513
- [27] Cao S, Zou H, Jiang B, Li M, Yuan Q 2022 *Nano Energy* **102** 107635
- [28] Singh A K, Kumar P, Late D, Kumar A, Patel S, Singh J 2018 *Appl. Mater. Today* **13** 242
- [29] Yin R Y, Li Y H, Li W D, Gao F, Chen X, Li T, Liang J, Zhang H, Gao H, Li P, Zhou Y 2024 *Nano Energy* **124** 109488
- [30] Han Y, Huang D, Ma Y, He G, Hu J, Zhang J, Hu N, Su Y, Zhou Z, Zhang Y, Yang Z 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 22640
- [31] Zhang J, Han D, Wang Y, Wang L, Chen X, Qiao X, Yu X 2020 *Microchim. Acta* **187** 321
- [32] Li X, Li Y, Li Y, Tan J, Zhang J, Zhang H, Liang J, Li T, Liu Y, Jiang H, Li P 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 46789
- [33] Wang W, Zheng Y, Jin X, Sun Y, Lu B, Wang H, Fang J, Shao H, Lin T 2019 *Nano Energy* **56** 588
- [34] Ren X, Fan H, Zhao Y, Liu Z 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 26190
- [35] Li Y, Su X, Liang K, Luo C, Li P, Hu J, Li G, Jiang H, Wang K 2021 *Microelectron. Eng.* **244** 111557
- [36] Ning M, Lu M, Li J, Chen Z, Dou Y, Wang C, F Rehman, Cao M, Jin H 2015 *Nanoscale* **7** 15734
- [37] Zhang W, Zhang V, Wu H, Yan H, Qi S 2018 *J. Alloys Compd.* **751** 34
- [38] Bowen C R, Kim H A, Weaver P M, Dunn S 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 25
- [39] Luo C, Hu S, Xia M, Li P, Hu J, Li G, Jiang H, Zhang W 2018 *Energy Technol.* **6** 922

Piezoelectric sensing properties of PAN/MoS₂ flexible composite nanofiber film^{*}

ZHANG Hengbo¹⁾ LI Yinhui^{2)†} LI Weidong¹⁾ GAO Fei¹⁾
 YIN Rongyan¹⁾ LIANG Jianguo¹⁾ ZHAO Peng¹⁾
 ZHOU Yunlei³⁾ LI Pengwei¹⁾ BIAN Guibin^{2)4)‡}

1) (*College of Electronic Information and Optical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

2) (*College of Integrated Circuits, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

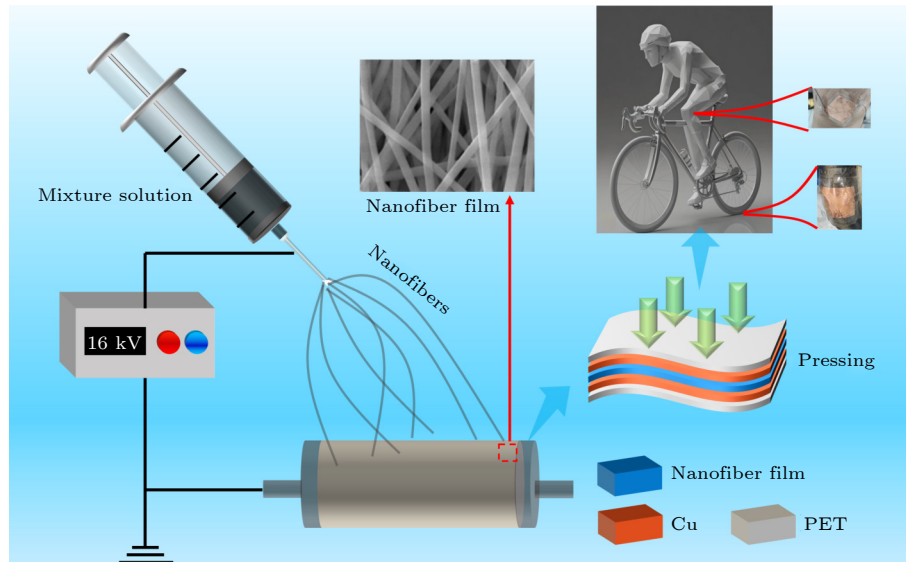
3) (*Hangzhou Institute of Technology, Xidian University, Hangzhou 311231, China*)

4) (*Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 2 December 2024; revised manuscript received 23 January 2025)

Abstract

Flexible piezoelectric materials can convert mechanical energy into electrical energy to power micro/nano electronic devices. In recent years, research into piezoelectric technologies has revealed that molybdenum disulfide (MoS₂) can improve the piezoelectric properties of composite materials. In this research the fabrication of a PAN/MoS₂ flexible composite nanofiber film piezoelectric sensor via electrospinning is presented. The influence of MoS₂ nanosheet content on the piezoelectric performance of the PAN/MoS₂ composite nanofiber films is systematically investigated, and the morphology and structure of the composite nanofiber films are



^{*} 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 Shanxi Province Natural Science Foundation for Youth Scientists, China (Grant No. 20210302124046), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 20210302123156), and 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: guibin.bian@ia.ac.cn

characterized. The results show that MoS₂ is uniformly distributed in the composite nanofiber films, and the zigzag conformation of the PAN molecular is enhanced by adding MoS₂. As the MoS₂ doping content increases, the performance of the PAN/MoS₂ composite nanofiber film sensor shows a first-increasing-and-then-decreasing trend, and ultimately reaching a maximum value when the MoS₂ weight content is 3.0%. When the MoS₂ doping content increases from 0% to 3.0%, the open-circuit output voltage of the PAN/MoS₂ composite nanofiber film sensor increases from 1.92 V to 4.64 V, and the short-circuit output current increases from 1.03 μ A to 2.69 μ A. At 3.0% MoS₂ doping, the maximum output power of the PAN/MoS₂ composite nanofiber film sensor reaches 3.46 μ W, with an internal resistance of approximately 10 M Ω . The output voltage of the composite nanofiber film sensor increases with the applied external force increasing. At a frequency of 10 Hz, when external forces of 2 N, 3 N, 4 N, 5 N, and 6 N are applied, the sensor output voltages are 2 V, 3.4 V, 5.9 V, 8.7 V, and 10.3 V, respectively. Compared with pure PAN film, the PAN/MoS₂ composite nanofiber film has a piezoelectric constant d_{33} increases by 4.86 times. The PAN/MoS₂ composite nanofiber film sensor can efficiently charge commercial capacitors, and the discharging of capacitors can successfully power a green LED. Additionally, it can monitor in real-time, under passive conditions, the bending state of the knee and the forward movement of the bicycle wheel during cycling. After 10000 impact cycles, the PAN/MoS₂ composite nanofiber film sensor shows stable voltage output with no obvious fluctuations, demonstrating excellent stability. All in all, the PAN/MoS₂ flexible composite nanofiber film sensor exhibits outstanding flexibility, low cost, and self-powered capabilities, showing promising potential for applications in wearable/portable electronics, smart devices, and intelligent robotics.

Keywords: PAN, MoS₂, flexible nanofiber film, piezoelectric sensor

PACS: 68.55.-a, 77.84.-s, 81.07.-b, 85.50.-n

DOI: [10.7498/aps.74.20241676](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241676)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241676](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241676)



PAN/MoS₂柔性复合纳米纤维膜的压电传感特性

张恒博 李银辉 李玮栋 高飞 殷荣艳 梁建国 赵鹏 周赞磊 李朋伟 边桂彬

Piezoelectric sensing properties of PAN/MoS₂ flexible composite nanofiber film

ZHANG Hengbo LI Yinhui LI Weidong GAO Fei YIN Rongyan LIANG Jianguo ZHAO Peng
ZHOU Yunlei LI Pengwei BIAN Guibin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 076801 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241676

CSTR: 32037.14.aps.74.20241676

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241676>

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

一种耐高温的柔性压电/热释电双功能传感器

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

物理学报. 2024, 73(20): 206801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241006>

拉伸应变对单层二硫化钼光电特性的影响

Effects of photoelectric properties of monolayer MoS₂ under tensile strain

物理学报. 2021, 70(21): 217101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210816>

单层MoS₂薄膜的NaCl双辅助生长方法

Growth of monolayer MoS₂ films dual-assisted by NaCl

物理学报. 2022, 71(12): 128104 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220273>

垂直短沟道二硫化钼场效应晶体管

Vertical short-channel MoS₂ field-effect transistors

物理学报. 2022, 71(21): 218502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220738>

基于熔融玻璃的预沉积法生长毫米级单晶MoS₂及WS₂-MoS₂异质结

Millimeter-level MoS₂ monolayers and WS₂-MoS₂ heterojunctions grown on molten glass by pre-chemical vapor deposition

物理学报. 2022, 71(4): 048101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211735>

单层二硫化钼的制备及在器件应用方面的研究

Cotrollable growth of monolayer MoS₂ films and their applications in devices

物理学报. 2022, 71(10): 108102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212447>