http://pmse.scu.edu.cn

聚丙烯腈纳米纤维基压电声学传感器的制备及性能

杨天哲[1]，柯弈名[1,2]，明晓娟[1,2]，李沐芳[1]，王 栋[1]，钟卫兵[1]
（1.武汉纺织大学 纺织纤维及制品教育部重点实验室，湖北 武汉 430200；2. 东华大学 化学与化工学院，上海 201620）

摘要：为提高柔性声学传感器的声电转换能力，采用静电纺丝技术制备不同纺丝液浓度和不同厚度的聚丙烯腈（PAN）纳米纤维膜，构筑“三明治”结构柔性声学传感器。研究了纺丝液浓度和纤维膜厚度对膜谐振特性和声学传感器输出电压的影响，以及薄膜谐振特性与传感器输出电压响应之间的关联性。结果表明，纺丝液浓度直接影响分子链构象、纤维直径及其均匀度；其中构象会影响薄膜的压电性能和声学传感器的声电转换过程、纤维直径和均匀度会影响膜的谐振特性，从而影响器件的输出电压。当纺丝液浓度为12%、PAN纳米纤维膜厚度为60 μm时，构筑的声学传感器的输出电压最高可达2.7 V。

关键词：聚丙烯腈；静电纺丝；声电转换；压电；谐振特性
中图分类号：TP212 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）09-0128-08

随着现代科技的不断进步，人工智能（AI）和物联网（IoT）在人类社会发展中起到愈发重要的作用，而柔性智能可穿戴技术的发展对于构建多元化物联网至关重要。为此，研发可将声、光、压力和温湿度等外部物理刺激转换为电信号的各类新型柔性传感器，对帮助实现更直观的人机交互（HMI）具有重大的应用价值[1,2]。声学传感设备可以实现语音识别、生物信息识别、智能生活家居及健康监测等功能，是实现人机交互过程中不可或缺的重要组成部件，具有很好的发展潜力。目前，柔性声学传感器难以实现高灵敏度条件下兼具宽响应频率范围，因此通过设计具有耦合谐振效应的纳米纤维基声学传感材料，开发高性能的声学传感设备十分重要。

聚丙烯腈（PAN）是一种高压电性无定形乙烯基型聚合物，重复单元中存在氰基（—CN）。PAN的单位偶极矩比聚偏氟乙烯（PVDF）更大，接近3.5 Debye[3]。通过静电纺丝制备的PAN纳米纤维具有高锯齿形构象含量和取向结构，Shao等[4]报道的PAN纳米纤维膜可将中低频声音转换为高电压输出，制备的声学传感器件在117 dB（100~500 Hz）声压刺激下，可产生高达58 V和12 μA的峰值电输出，并且整流后可成功点亮LED。Peng等[3]报道的电纺PAN纳米纤维膜可在中等声压级（60~95 dB）下精确检测中低频声音（100~600 Hz），这涵盖了日常活动中的主要声音频段。该声学传感器灵敏度高，信噪比高达57.2 dB，保真度高达0.995。与相同条件下由PVDF纳米纤维膜制成的声学传感器相比，PAN器件具有更宽的响应带宽、更大的灵敏度和保真度，表明聚合物类型在电纺纳米纤维声学检测中的重要作用。但是，有关电纺压电聚合物纳米纤维膜的物理特性对声电转换过程中的谐振特性与输出电压的影响机制缺乏系统研究。

本文通过静电纺丝技术制备了不同纺丝液浓度和厚度的PAN纳米纤维膜。研究了纺丝浓度对PAN纳米纤维膜的分子链构象、纤维直径及其分布的影响，纤维膜厚度和纺丝液浓度对纤维膜振动特性、声学传感器的输出电压的影响。结果表明，当纺丝液浓度为12%、PAN纳米纤维膜厚度为60 μm时，构筑

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0166
收稿日期：2023-10-10
基金项目：国家自然科学基金青年科学基金资助项目（52103063）；湖北省自然科学基金计划（2023AFB728）
通讯联系人：钟卫兵，主要从事柔性智能可穿戴设备研究，E-mail: weibingzhong09@126.com

的声学谐振器的输出电压最高，可达2.7 V。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

聚丙烯腈：M_w=1.5×10^5，麦克林；N,N-二甲基甲酰胺（DMF）：国药集团化学试剂有限公司。

针头：21G；铜箔：厚度0.1 mm；测厚仪：数显测厚规（0.001-0-10 mm），深圳市源恒通科技有限公司；静电纺丝装置：XTMG-5000，北京永康乐业科技发展有限公司。

1.2　PAN纳米纤维膜的制备

1.2.1　*不同浓度纳米纤维膜的制备*：取干燥后的PAN粉末和DMF溶液倒入锥形瓶中混合，配制质量分数为8%，10%，12%和14%的PAN纺丝液，在混合后的溶液中放入磁力转子然后用保鲜膜密封，防止外界环境对其的干扰。将锥形瓶放入恒温水浴锅中，进行磁力搅拌。

1.2.2　*静电纺丝设备参数设置*：电纺不锈钢针头21 G；纺丝液流速设置为0.14 μL/min；纺丝电压设置15 kV；距离设置为(14±1) cm；转速设置为1000 r/min。并通过调节纺丝时长来控制制备了不同厚度的纳米纤维膜。制备好的PAN纳米纤维膜待自然晾干后放入自封袋中备用。

1.3　声学器件的制备

将制备好的PAN纳米纤维薄膜与贴有铜箔的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）薄膜组装成为“三明治”结构的声学传感器。中间层纳米纤维膜作为感知部分将声音振动信号转变为电信号；上下层铜箔电极用于收集纳米纤维膜产生的电信号，铜箔中间的开孔设计用于收集声音刺激产生的振动信号，其中纳米纤维膜尺寸略大于铜箔电极，防止上下铜箔相互接触造成短路；最外层PET薄膜用于封装整个器件。

1.4　测试与表征

1.4.1　*纳米纤维膜厚度测试*：采用接触型薄膜测厚仪测量其厚度。将薄膜水平放置在夹口间，然后进行度量。1个薄膜不同位置测量20次，取平均值。

1.4.2　*扫描电子显微镜分析*：用扫描电镜（SEM）观察PAN纳米纤维形貌。所有样品做喷金处理。加速电压15 kV。

1.4.3　*纳米纤维直径测量*：使用软件“Nano Measurer”对电镜图进行分析，得出纳米纤维膜中纤维的直径分布。在电镜图中随机取80根纤维测量直径，计算其平均值得出纳米纤维膜中纤维的平均直径。

1.4.4　*纳米纤维膜孔径分布测试*：使用泡点法孔径分析仪（PMI）对纳米纤维膜孔径大小及分布进行测试。首先用超低表面能的液体将待测纤维膜样品完全浸润，随后将其固定装于样品室中，将样品室密封，设置实验参数后开始测试。

1.4.5　*红外光谱分析*：使用傅里叶变换红外光谱对PAN纳米纤维进行测试。测试前将1 cm×1 cm的纳米纤维膜放到烘箱中干燥，60 ℃热烘12 h。采用红外光谱仪对纤维膜进行测试，测试波长范围：400～4000 cm^{-1}，分辨率4 cm^{-1}。

1.4.6　*X射线衍射分析*：使用荷兰帕纳科公司生产的Empyrean型X射线衍射仪（XRD）表征样品的结晶结构。电压40 kV，电流40 mA，扫描10°~80°，时间5 min。

1.4.7　*激光多普勒振动（LDC）测试分析*：使用德国Polytec生产的VGO-200型VibroGo激光测振仪监测纳米纤维膜中心点在声波刺激下的振动特性。采用FFT测量模式，带宽设置为10 kHz，FFT线数819200。声波信号由器件正后方3 cm处的商业音箱设备发出，其频率设置为100～5100 Hz范围内扫过的正弦波，扫描时间为80 s，速率为62.5 Hz/s。实验在110 dB的平均声压级（SPL）下进行，由于声波扫描过程中的频率变化，其声压级存在±5 dB的误差范围，同时进行实验调节固定，因此并不影响实验整体器件性能的评估。

1.4.8　*器件输出电压测试分析*：由于被测器件具有高阻抗特性，声学压电性能测试系统使用示波器实时监测每个声学器件在声波信号刺激下的输出电压变化。声学器件使用加重的定制加持台固定，其下方2个引脚连接至示波器对应接口。声波信号由器件前方3 cm处的商业音箱设备发出，音响下方放置海绵固定用于减震，防止声波振动通过加持台传播至器件。声波频率为20～6020 Hz范围内扫过的正弦波，SPL为(110±5) dB，扫描时间设置为5 min，速率约为20 Hz/s。

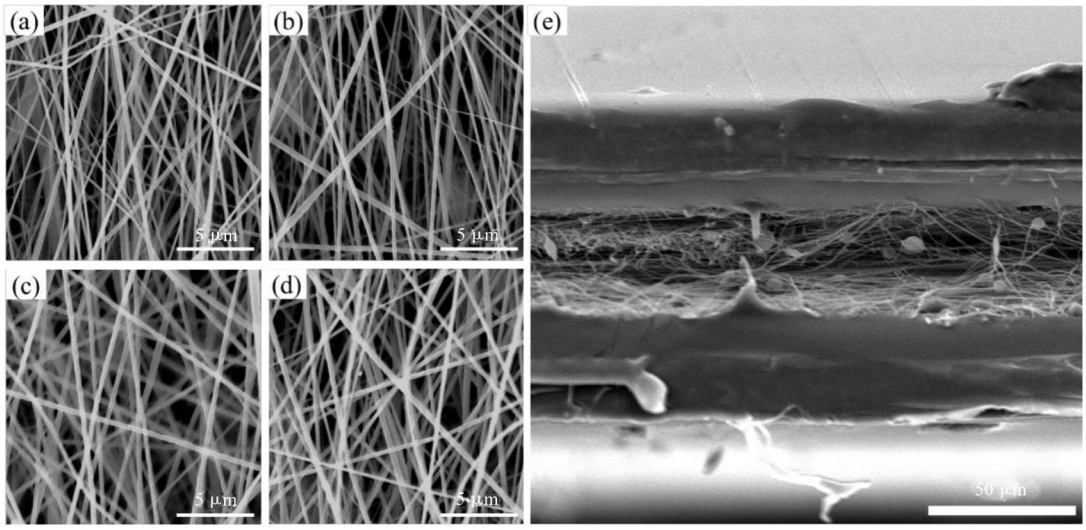


Fig. 1 Surface SEM images of PAN nanofibers with different concentrations((a): 8%PAN; (b): 10%PAN; (c): 12%PAN; (d): 14%PAN) and (e) cross-section SEM image of sensor

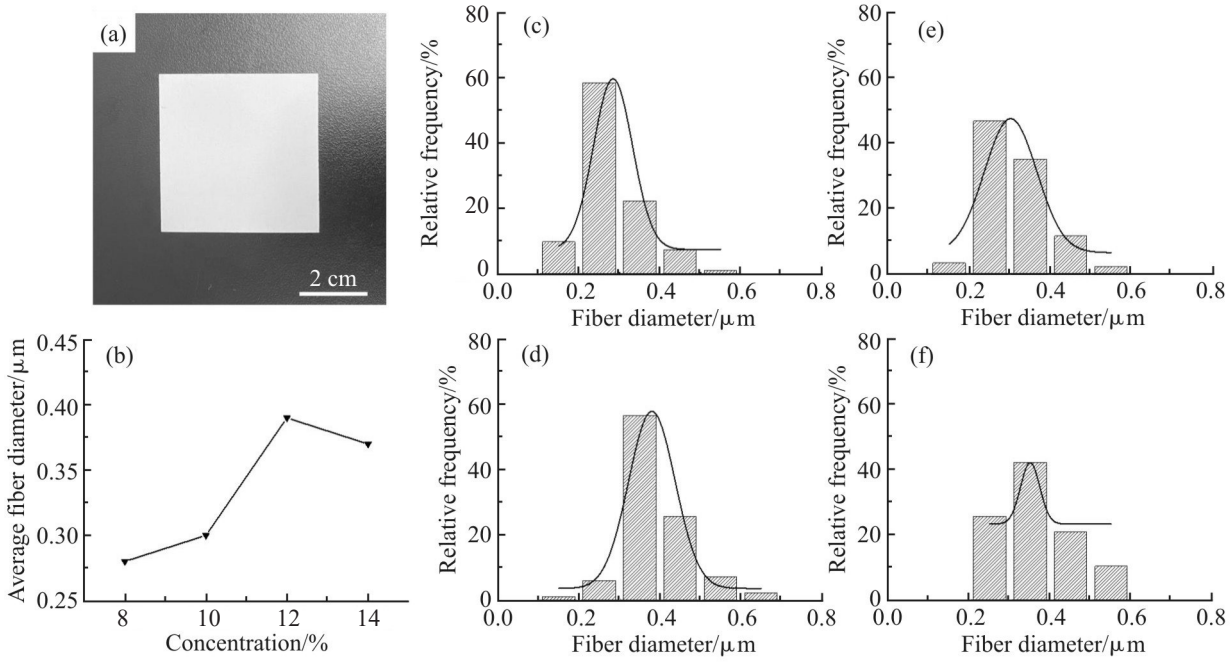


Fig. 2 Diameter distribution and average diameter of PAN nanofibers

(a): photo of electrospun film; (b): effect of concentration on average fiber diameter; (c): 8%PAN; (d): 10%PAN; (e): 12%PAN; (f): 14%PAN

2 结果与讨论

2.1 纤维形貌分析

Fig.1是纺丝液浓度为8%，10%，12%和14%时PAN纳米纤维膜和声学传感器件的截面电镜照片。电场作用下，针头处的PAN液滴会由球形变为圆锥形（即“泰勒锥”），并从圆锥尖端延展得到纳米纤维最终由收集辊接收。在该过程中纺丝液主要受到针头剪切力、电场的库仑力以及滚筒旋转接收时产生的机械力三者作用。其中高压电场中的库仑力对静电纺丝聚合物晶型转变影响极大，滚筒转速主要影响纳米纤维膜中纤维的空间排布。低浓度的PAN纺丝液黏度较小，产生的黏滞阻力更小，不足以抵抗电场牵伸过程中过高的库仑力作用，因此会造成射流的断裂，在表面张力的作用下，断裂的纺丝液在收集辊上收缩成球[5]。Fig.1(e)是三明治结构声学传感器件的截面电镜照片，其中，中间层是PAN纳米纤维

膜，上下2层为0.1 mm的铜箔电极层，最外层使用PET薄膜进行封装。从Fig.1中可知，低浓度下PAN纳米纤维直径较小、不均匀并且有不连续的串珠。PAN纺丝液浓度增加至12%时，纤维表面逐渐光滑，直径趋于均匀且无明显串珠。随着纺丝液浓度增加至14%时，纺丝黏滞阻力变大，此时库伦力不足以抵制黏滞阻力，纳米纤维间出现黏连。

Fig.2为不同纺丝液浓度下PAN纳米纤维平均直径和纤维直径分布。Fig.2(a)是静电纺PAN纳米纤维膜的照片。从Fig.2中可知，低浓度下的纳米纤维直径较小，当纺丝液浓度为8%和10%时，纳米纤维平均直径分别为0.28 μm和0.3 μm；纺丝液浓度增加至12%时，纤维表面逐渐光滑，直径趋于均匀，且平均直径最大为0.39 μm；随着纺丝液浓度增加至14%时，纳米纤维间出现黏连，导致纤维直径分布不均匀，此时纳米纤维直径分布最宽。从Fig.1和Fig.2可知，纺丝液浓度从8%增加到12%时，纤维平均直径从0.28 μm增加至0.39 μm，这表明纺丝液浓度的增加会导致纤维直径的变大。纺丝液的表面张力会抵抗掉一部分电场牵伸过程的库仑力，而其浓度的增加，纺丝液黏度的增大使得纤维表面张力增加[6]，因此纤维受到的牵伸作用会减弱，导致直径增大。

2.2　孔径分布分析

Fig.3显示了8%，10%，12%和14%的PAN纳米纤维的孔径分布图。从Fig.3，Fig.4(a)和Fig.4(c)可知，当膜厚度相近时，随着PAN浓度的增加，孔径变大、孔径分布变宽；当PAN浓度为14%时，孔径分布主要在1.5~2.5 μm，孔径最大并集中分布在1.8 μm左右。当浓度为8%时，孔径分布主要在0.5~1.5 μm，孔径最小且集中分布在1.0 μm左右。当浓度为12%时，孔径分布主要在1.0~2.0 μm，孔径较大且分布最宽。从Fig.4(b)和Fig.4(d)可知，相同静电纺参数制备的同分子量12%浓度的PAN纳米纤维的孔径分布主要在1.0~2.0 μm之间，当纳米纤维膜厚度为30 μm时，孔径集中分布在1.8 μm，分布较窄，随着膜厚度的增加，孔径变小，孔径分布变宽，当纳米纤维膜为70 μm时，其分布最宽，可见纳米纤维膜的厚度会对纳米纤维膜的孔径分布造成一定影响。

2.3　红外光谱和XRD分析

Fig.5显示了不同纺丝液浓度下PAN纳米纤维

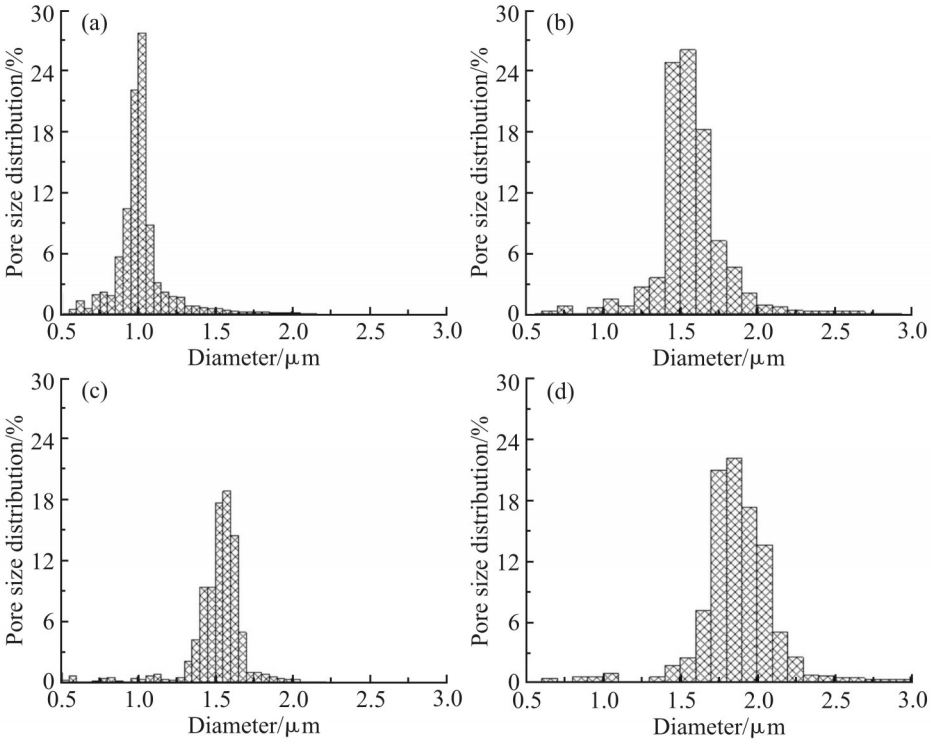


Fig. 3　Pore size distribution of PAN nanofiber films
(a): 8%PAN; (b): 10%PAN; (c): 12%PAN; (d): 14%PAN

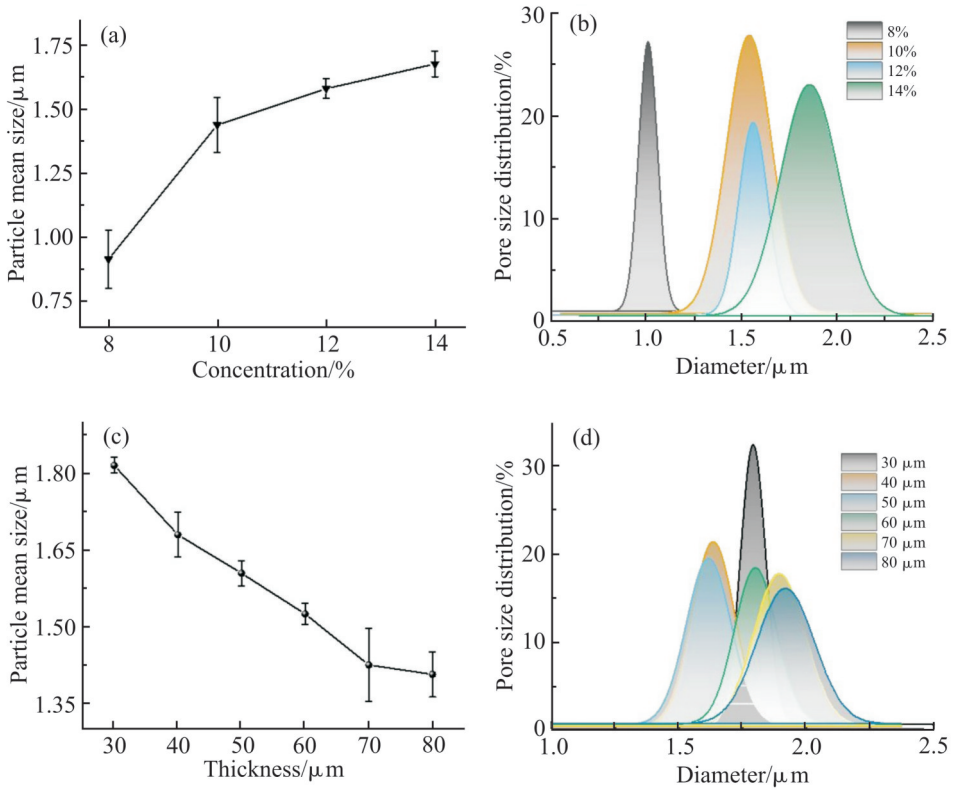


Fig. 4 Particle mean size of PAN nanofiber films

(a), (b): effect of concentration on particle mean size; (c), (d): effect of nanofiber film thickness on particle mean size

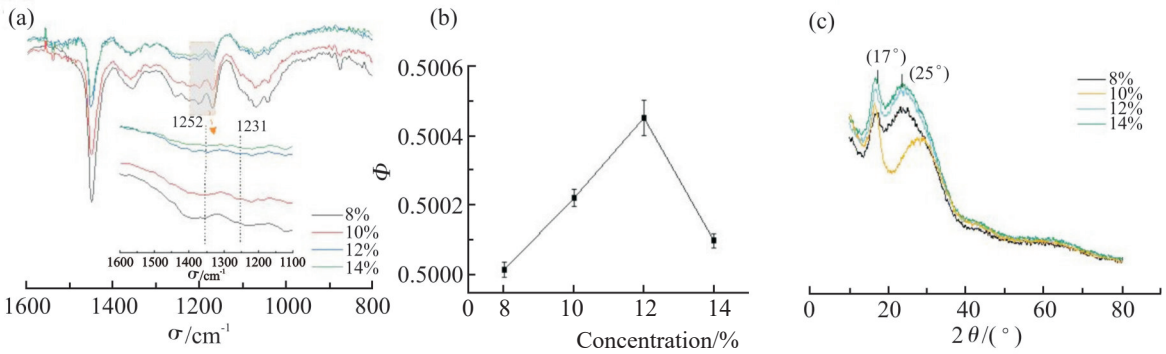


Fig. 5 FT-IR spectra and XRD patterns of PAN nanofiber films

(a): FT-IR spectra of nanofiber films; (b): effect of concentration on zigzag conformation content(*Φ*); (c): XRD patterns of PAN nanofiber films

膜的红外测试光谱图。结果表明，1252 cm^{-1}和1231 cm^{-1}处PAN纳米纤维膜吸收峰的峰强存在差异，其中，1252 cm^{-1}处的吸收峰主要是CH基团的平面摇摆振动[γ_w(CH)]和CH_2基团的非平面摇摆振动[γ(CH_2)]共同作用的结果；1231 cm^{-1}处的吸收主要为CH_2基团的扭曲振动[γ_t (CH_2)]。全同序列即3^1螺旋构象占主导地位时，1231 cm^{-1}处吸收峰强大于1252 cm^{-1}；间同和短程无规构型即平面锯齿构象占主导地位时，则1252 cm^{-1}处吸收峰强大于1231 cm^{-1}[7]。因此，在FT-IR光谱的基础上，可使用以下方程估算PAN纳米纤维中锯齿形构象的含量（*Φ*）[8]，

$$\Phi = \frac{S_{1252}}{S_{1252} + S_{1231}} \quad (1)$$

式中：S_{1231}和S_{1252}——分别代表1231 cm^{-1}和1252 cm^{-1}的峰值强度。计算结果显示，锯齿形构象的含量随纺丝液浓度的增加呈现先增多后减少的趋势。当PAN浓度为12%时，*Φ*=0.5004，此时PAN纳米纤维中的锯齿形构象含量最多，螺旋结构最少；当浓度增

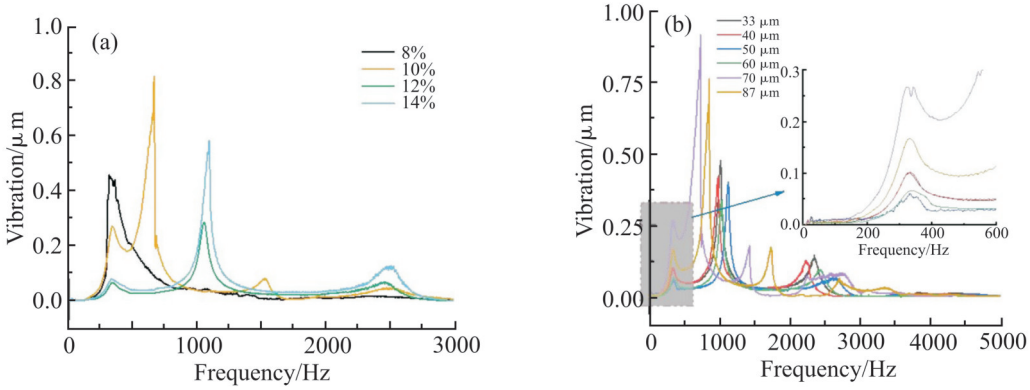


Fig. 6 Effect of concentration and film thickness on vibration
(a): effect of concentration on vibration; (b): effect of film thickness on vibration

加到14%时，Φ=0.5001，此时PAN分子链中的锯齿形构象相对减少。对照Fig.2(b)可知，纺丝液浓度对锯齿形构象含量和PAN纳米纤维平均直径呈现相同的影响规律。从中可看到，Φ值的整体变化范围在0.5~0.5004之间，表明纺丝液浓度的改变会对PAN纳米纤维膜构象产生一定影响。

Fig.5(c)显示了纺丝液浓度为8%，10%，12%和14%时PAN纳米纤维膜的XRD图。PAN是一种无定形的乙烯基型聚合物，在每个重复单元中含有1个氰基（—CN）基团。PAN有2种分子构象，分别是3^1螺旋构象和平面锯齿构象，后一种构象中的—CN基团沿着聚合物链高度取向，而PAN纳米纤维中高含量的锯齿形构象会产生高压电性能。PAN的结晶峰在17.0°，此峰代表PAN聚合物中(010)晶面。在25.0°附近有1个宽峰，这与链式堆积中的旋转无序有关[9]。静电纺丝时，PAN链被拉伸，形成高度取向的锯齿形构象。从Fig.6可知，随着浓度增大，2θ=17°处结晶峰强度增加，不同浓度的PAN在2θ=17°和2θ=25°两处的特征峰未发生明显变化，说明不同浓度的PAN分子结晶结构变化不大。在静电纺丝过程中，聚合物溶液的强烈拉伸使聚合物链沿纤维长度方向取向。强烈的拉伸导致PAN链的伸长，有助于它们保持较长长度的构象。当PAN浓度较高时，溶液黏度较高，大分子链缠结较强，更难拉伸，导致锯齿形构象含量降低。

2.4　纳米纤维膜振动特性分析

Fig.6显示了不同浓度和不同厚度下PAN纳米纤维膜在0~3000 Hz频率范围内的谐振位移。从Fig.6(a)可知，不同浓度的PAN纳米纤维膜有2个相似的特征谐振频率，340 Hz对应的是中低频段特征谐振频率，2500 Hz附近对应的是高频频段特征谐振频率。340 Hz特征谐振频率下PAN纳米纤维膜的谐振位移随浓度的增大逐渐减小，2500 Hz特征频率下其谐振位移随浓度的增大而增大。这是因为在相同的纺丝参数和纤维膜厚度下，纤维平均直径随浓度增加先增大后略微减小，纤维直径分布会随着浓度增加而变宽；细纤维更容易受低频激励发生振动应变，粗纤维则更容易受高频激励而发生振动应变；纺丝液浓度越大，膜的孔径越大，导致声波在传递过程中损耗更多能量[10]。

Fig.6(b)显示了不同厚度的PAN纳米纤维膜在0~5000 Hz频率范围内的谐振位移图。从Fig.6(b)可知，不同厚度的PAN纳米纤维膜的第一特征谐振频率均在340 Hz附近，基本没有发生偏移；但是随着频率增高，不同厚度的纳米纤维膜对声音激励体现出差异较大的振动响应[11,12]，越厚的纳米纤维膜对中高频段的声音激励响应产生的振动应变越大。纤维直径、均匀度和直径分布状况、纳米纤维膜的孔径分布和厚度都会对膜的振动特性造成显著影响。

2.5　声学器件性能分析

Fig.7(a)为声学传感器的照片，整体为“三明治”结构，在每个PET铜箔电极的中心区域开孔用以收集受声音刺激产生的振动信号，其中纳米纤维膜尺寸略大于铜箔电极，以免外层铜箔电极层相互接触造成短路。Fig.7(b~d)显示了不同纤维膜厚度和纺丝液浓度下压电声学器件的输出电压。从Fig7(b)可

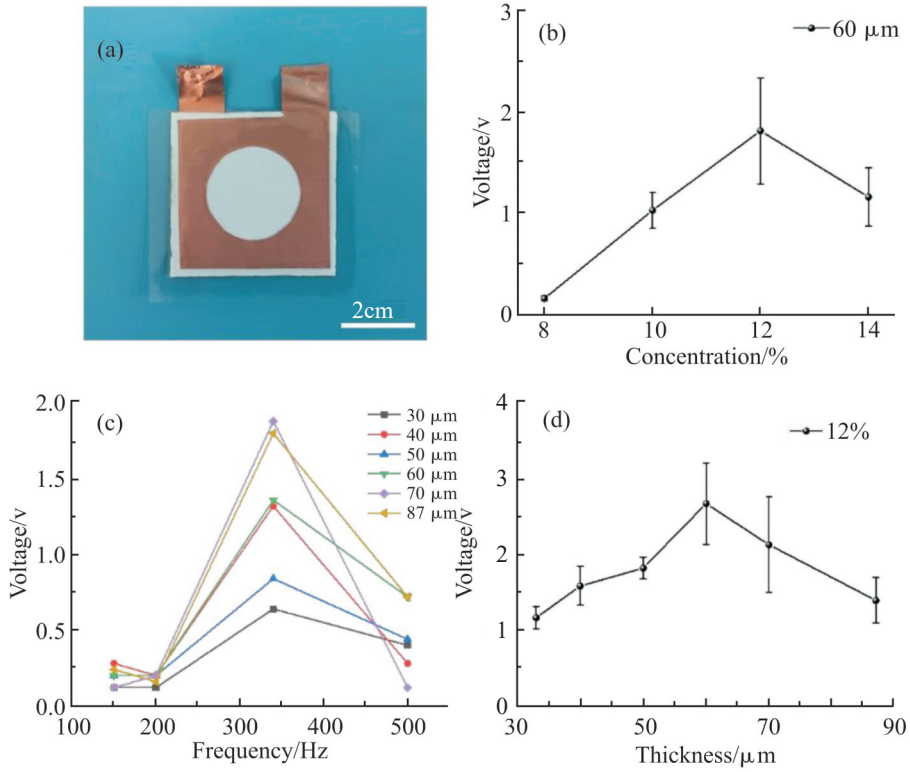


Fig. 7 Voltage outputs of the device under 110 dB

(a): photo of the device; (b): effect of concentration on the voltage outputs under 110 dB and 340 Hz; (c): effect of nanofibers film thickness on the voltage outputs under 110 dB, 150 Hz, 200 Hz, 340 Hz and 500 Hz sound waves; (d): effect of 12% PAN nanofiber film thickness on the voltage outputs under 110 dB

知，当PAN浓度为12%时，器件的输出电压最大，可达2.7 V，同时输出电压随着纺丝液浓度的增加先变大后减小。从Fig.7(c)可知，声学器件在340 Hz声波激励下的输出电压随厚度增加先增大后减小，当纳米纤维膜厚度为60 μm时，器件的输出电压最大。

3 结论

本文研究探讨了纺丝液浓度、纳米纤维膜厚度、压电纳米纤维膜的谐振特性与其构筑的声学传感器的电学性能四者之间的联系。为构建敏感声音频段宽、灵敏度高且生物相容性优异的柔性声学传感器开辟新途径，并提供相应的理论和技术储备。结果表明，PAN纺丝液浓度会直接影响相对分子质量构象和纤维形貌，从而影响声学谐振器的声电转换性能。低浓度下PAN纳米纤维直径较小、不均匀并且有不连续的串珠。随着纺丝液浓度过高，增加至14%时，纺丝黏滞阻力变大，此时库伦力不足以抵制黏滞阻力，纳米纤维间出现黏连。膜振动特性分析表明，细纤维更容易受低频激励发生振动应变，粗纤维则更容易受高频激励而发生振动应变，越厚的纳米纤维膜对于中高频段的声音激励响应产生的振动应变越大。声电转换测试结果显示，当PAN浓度为12%时，声学谐振器的输出电压最高，可达2.7 V；声学谐振器的输出电压随膜厚度的增加先变大后变小，当纳米纤维膜厚度为60 μm时，器件输出电压最高，为2.7 V。

参考文献：

[1] Lee J, Cho K H, Cho K, *et al*. Emerging trends in soft electronics: integrating machine intelligence with soft acoustic/vibration sensors[J]. Advanced Materials, 2023, 35: 2209673.

[2] Wang H S, Hong S K, Han J H, *et al*. Biomimetic and flexible piezoelectric mobile acoustic sensors with multiresonant ultrathin structures for machine learning biometrics[J]. Science Advances, 2021, 7: eabe5683.

[3] Peng L, Jin X, Niu J, *et al*. High-precision detection of ordinary sound by electrospun polyacrylonitrile nanofibers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9: 3477-3485.

[4] Shao H, Wang H, Cao Y, *et al*. Efficient conversion of sound noise

into electric energy using electrospun polyacrylonitrile membranes[J]. Nano Energy, 2020, 75: 104956.

[5] 金欣,卢彬彬,郑意德,等.PAN分子构象对其纳米纤维膜压电性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2019, 38(6): 7-12.
Jin X, Lu B B, Zheng Y D, *et al.* Effect of molecular conformation on piezoelectric properties of PAN fiber membrane[J]. Journal of Tiangong University, 2019, 38(6): 7-12.

[6] 周溶基,付贵茂,薛蕊,等.离子液体/聚丙烯腈复合压电纤维的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(9): 117-123.
Zhou R J, Fu G M, Xue R, *et al.* Preparation and properties of polyacrylonitrile/il composite piezoelectric fibers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(9): 117-123.

[7] Liang C Y, Krimm S, *et al*. Infrared spectra of high polymers. VII. polyacrylonitrile[J]. Journal of Polymer Science, 1958, 31: 513-522.

[8] Wang W, Zheng Y, Jin X, *et al.* Unexpectedly high piezoelectricity of electrospun polyacrylonitrile nanofiber membranes[J]. Nano Energy, 2019, 56: 588-594.

[9] Bashir Z. Thermoreversible gelation and plasticization of polyacrylonitrile[J]. Polymer, 1992, 33: 4304-4313.

[10] Jung Y H, Hong S K, Wang H S, *et al*. Flexible piezoelectric acoustic sensors and machine learning for speech processing[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 1904020.

[11] Viola G, Chang J, Maltby T, *et al.* Bioinspired multiresonant acoustic devices based on electrospun piezoelectric polymeric nanofibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 34643-34657.

[12] Zhang X A. The vibration sound absorption theory of flexible materials[J]. Acoustics, 2008, 8: 3847-3852.

Preparation and Performance of Polyacrylonitrile Nanofiber-Based Piezoelectric Acoustic Sensors

Tianzhe Yang[1], Yiming Ke[1,2], Xiaojuan Ming[1,2], Mufang Li[1], Dong Wang[1], Weibing Zhong[1]
(1.*Key Laboratory of Textile Fiber and Products, Ministry of Education, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China; 2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

ABSTRACT: In order to improve the acoustic conversion ability of flexible acoustic sensors, polyacrylonitrile nanofiber films with different spinning liquid concentrations and thicknesses were prepared by electrospinning technology, and a "sandwich" structure flexible acoustic sensor was constructed. The influence of spinning fluid concentration and fiber membrane thickness on the resonance characteristics of the fiber membranes and output voltage of the acoustic sensor, as well as the correlation between the resonance characteristics of the films and output voltage response of the sensor were studied. The results show that the concentration of spinning fluid directly affects the molecular chain conformation, fiber diameter and its uniformity; among them, conformation will affect the piezoelectric performance of the films and acoustic conversion process of the acoustic sensor, fiber diameter and uniformity affect the resonance characteristics of the membranes, thus affecting the output voltage of the device. When the concentration of spinning liquid is 12% and thickness of PAN nanofiber film is 60 μm, the output voltage of the constructed acoustic sensor can reach up to 2.7 V.

Keyword: polyacrylonitrile; electrospinning; acoustic- electrical conversion; piezoelectric nanofibers; resonant characteristics