http://pmse.scu.edu.cn

有机盐/ZIF-8修饰聚丙烯腈纳米纤维膜的制备与压电性能

王晓雨[1]，向晓蕾[1]，赵 良[1]，徐 松[2]，高国洪[3]，厉宗洁[1]
（1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院，天津 300387；2. 苏州盛虹纤维有限公司，江苏 苏州 215200；
3. 江苏国望高科纤维有限公司，江苏 苏州 215200）

摘要：为提高聚丙烯腈（PAN）纤维膜的压电性能，将有机支化盐（TBAHP）和沸石咪唑酯骨架材料（ZIF-8）掺杂到PAN中，利用静电纺丝技术制备了PAN/TBAHP/ZIF-8纳米纤维膜。探究了ZIF-8用量对静电纺PAN纤维膜压电性能的影响。通过扫描电子显微镜、红外光谱仪、X射线衍射仪及压电测试仪对PAN/TBAHP/ZIF-8纤维膜的表面形貌、构象和压电性能进行了表征与测试。结果表明，TBAHP的加入促进了电场下纤维的力学牵伸，导致纤维直径减小，平面锯齿构象含量增多，进而影响了PAN纳米纤维膜的压电性能。将ZIF-8掺杂到PAN/TBAHP中，ZIF-8与PAN之间的界面耦合作用会导致纤维膜的平面锯齿构象含量进一步增加，晶面间距减小。当ZIF-8质量分数为1.2%时，纤维膜中平面锯齿构象含量最多，晶面间距最小，短路电流达到2.6 μA，峰值电压（$V_{p\text{-}p}$）输出15.5 V，比PAN/TBAHP-NM分别提高了226.2%和134.8%，比纯PAN-NM的电信号输出提升了465.2%和361.3%。

关键词：聚丙烯腈纤维膜；沸石咪唑酯骨架材料；静电纺丝；压电性能
中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）06-0135-09

随着现代微电子的飞速进步，人们正逐步从传统的硬质设计逐步转向轻盈、柔软、舒适的轻量化设计。其中，压电纳米发电机（PENG）尤其引人注目，其独特功能在于能够将低功率密度的机械能转化成电能，从而实现在各种环境中的自我供能。在众多压电材料中，ZnO、锆钛酸铅、聚合物、复合材料等多种材料均得到深入的研究[1]。过去的数十年间，聚偏氟乙烯（PVDF）及其共聚物，及聚乳酸（PLA）和聚酰胺-11（PA-11）等聚合物压电材料备受关注，并被广泛应用于小动能收集领域[2~4]。近几年来，聚丙烯腈（PAN）作为一种新兴的压电聚合物材料逐渐崭露头角[5]。

压电材料的设计和制备是获得压电功能材料和功能体系的基础。常见的聚丙烯腈（PAN）拥有2种特殊形态，包括平面锯齿形（又称“之字形”）和3^1螺旋构象[6]。静电纺丝技术所制得的PAN纳米纤维，其锯齿形构象含量较高，从而能赋予其出色的压电性质。例如，通过调节纺丝参数可以调控纤维直径，当纤维直径逐渐缩小时，PAN纳米纤维的锯齿形构象含量得到显著提升[7]。减小纳米纤维直径和抑制微珠形成的策略之一是增加溶液电导率[8]。Zhao等[9]在PVDF溶液中加入有机支化盐（TBAHP），通过静电纺丝制备了一种具有高极性相含量的新型PVDF树枝状结构压电纳米纤维膜，大多数分支纤维分布在5~80 nm的范围内。0.07 mol/L TBAHP/PVDF PENG的短路电流和开路电压分别2.04 μA和4.08 V，与纯PVDF PENG相比分别增加了大约6倍和13倍。

PAN易于与功能材料结合获得更好的压电性能[10,11]。金属有机骨架(Metal-organic frameworks, MOF)作为一类新型多孔晶体材料，具有比表面积大、孔隙率高、孔径可调、易于功能化等特点，在能量

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0109
收稿日期：2024-06-17
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52203067)；天津市科技计划项目(24YDTPJC00590)；天津工业大学分析测试中心资助
通讯联系人：厉宗洁，主要从事纳米纤维膜的制备及其应用，E-mail: lizongjie@tiangong.edu.cn

收集和存储领域受到广泛关注[12]。Sasmal等[13]证明了Ni基MOF对PVDF基体压电能量收集性能的积极作用。Morris等[14]发现掺量为5%的MOF可使聚合物纤维毡的压电常数提高3.4倍，但其柔韧性没有明显下降。Li等[15]发现ZIF-8纳米颗粒(一种典型的MOF)作为填料的聚酰亚胺(PI)基复合电介质具有显著提高的弹性模量和击穿强度。尽管MOFs在多个领域展现出了其独特的优势，但迄今为止，利用MOF晶体增强PAN基体压电性能的研究较少。

本文将TBAHP和ZIF-8掺杂到PAN中，利用静电纺丝法制备了PAN/TBAHP/ZIF-8纳米纤维膜用于压电性能测试。TBAHP的加入提高了纺丝液的电导率，另外，TBAHP具有独特的空间三维结构，能降低PAN分子间的相互作用力，利于进一步的纤维细化。ZIF-8与PAN的结合更易于产生界面耦合效应，容易形成微型电容效应，对压电性能输出有着积极的作用。此外，ZIF-8和TBAHP之间的协同作用也得到了证实。本文深入探讨了ZIF-8的质量分数如何影响纤维膜的外观、结构、力学特性及压电输出，并揭示了TBAHP和ZIF-8对提升压电性能的协同作用机制。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯腈(PAN)：相对分子质量为8万，无锡市联合恒洲化工有限公司；四丁基六氟磷酸铵(TBAHP)：分析纯，上海泰坦科技有限公司；N,N-二甲基甲酰胺(DMF)：分析纯，阿拉丁；醋酸锌：分析纯，天津风船化学试剂科技有限公司；二甲基咪唑：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；甲醇：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 ZIF-8粒子的合成

将称好的0.526 g二甲基咪唑倒入40 mL甲醇中，搅拌完全溶解。将0.516 g乙酸锌倒入40 mL甲醇中搅拌直至完全溶解。逐渐将二甲基咪唑溶液慢慢倒入搅拌过的醋酸锌溶液中。将混合物完全混合均匀，然后在常温条件下放置8 h以进行结晶析出。接下来，在7000 r/min的转速条件下离心15 min，以

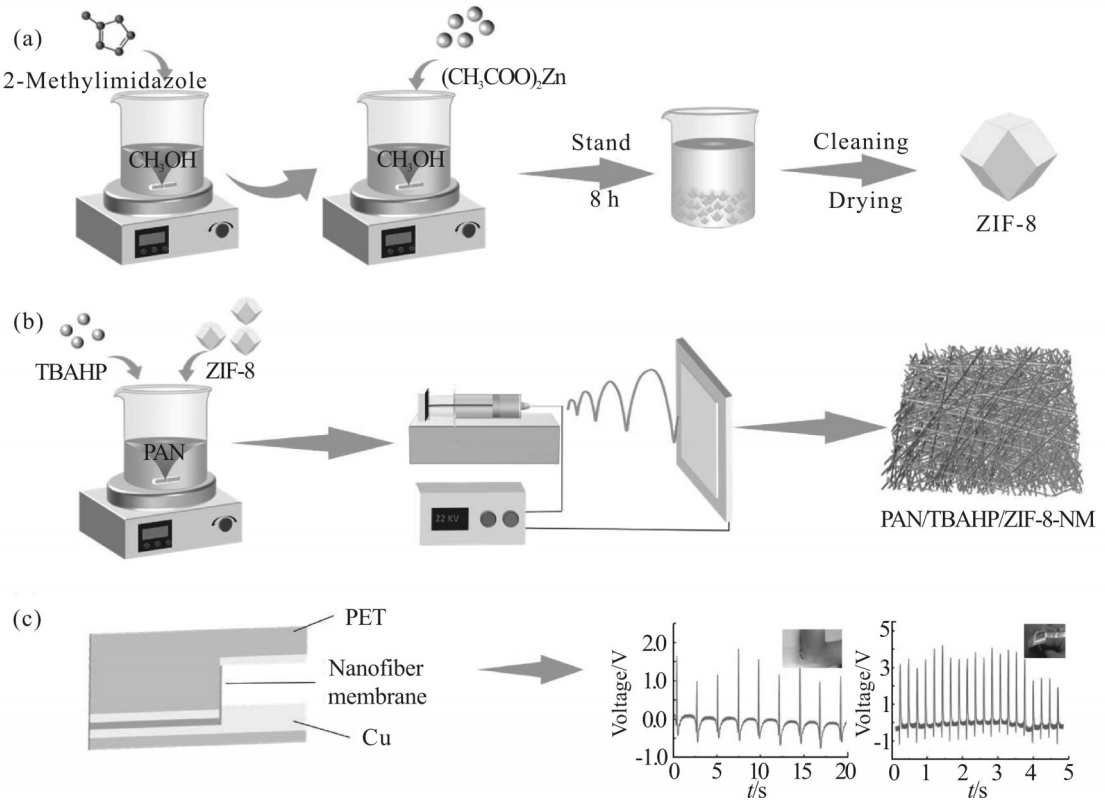


Fig. 1 (a) Synthesis of ZIF-8 nanoparticles, (b) preparation of electrospinning PAN/TBAHP/ZIF-8-NM, and (c) schematic diagram and practical application effect of PENG for energy harvesting

收集制备出的白色固态物质,用大量甲醇进行彻底的清洗,并烘干处理,如Fig.1(a)所示。

1.3　PAN/TBAHP/ZIF-8纳米纤维膜的制备

首先,将PAN粉末溶解在DMF中,在50 ℃搅拌直至完全溶解,得到质量分数为18%的PAN溶液,作为空白对照。然后,向上述PAN溶液中加入一定量TBAHP,并进行磁力搅拌,直至其完全溶解,得到PAN/TBAHP溶液,其中,PAN的质量分数是18%,TBAHP的浓度是0.1 mol/L。将ZIF-8颗粒以0.7%,0.9%,1.2%和1.5%的质量分数均匀地分散到上述溶液中,经超声处理制备不同ZIF-8含量的ZIF-8/PAN/TBAHP纺丝液(Fig.1(b))。作为对比,向质量分数为18%的PAN溶液中加入质量分数为1.2%的ZIF-8颗粒,配置PAN/ZIF-8纺丝液。采用实验室自制的静电纺丝机制备纳米纤维膜(NM),静电纺丝过程中注射器针头带27 kV正电,纺丝距离为12 cm,纺丝速度为0.5 mL·h^{-1},温度保持在(25±5) ℃的范围内,相对湿度保持在36%±8%的水平。对所得样品进行表征并测试其性能。所有样本均在同一纺丝环境中制得,以确保实验结果的准确性和可比性。

1.4　压电纳米发电机的制备

采用2个铜电极(尺寸为2 cm×2 cm)将PAN/TBAHP/ZIF-8-NM(尺寸为3 cm×3 cm)紧紧夹住,确保其与材料紧密结合。接着,利用PET膜将电极+压电纳米纤维膜+电极的"三明治"结构通过热压方法排出空气进行完整的封装,减少摩擦等外部因素的影响,确保传感器可以测试出真实的电响应特性(Fig.1(c))。

1.5　测试与表征

利用场发射扫描电镜(FE-SEM,Regulus 8100,日本Hitachi Ltd),在10 kV加速电压下,用Cu Kα辐射观察纳米纤维膜的形态特征。采用傅里叶变换红

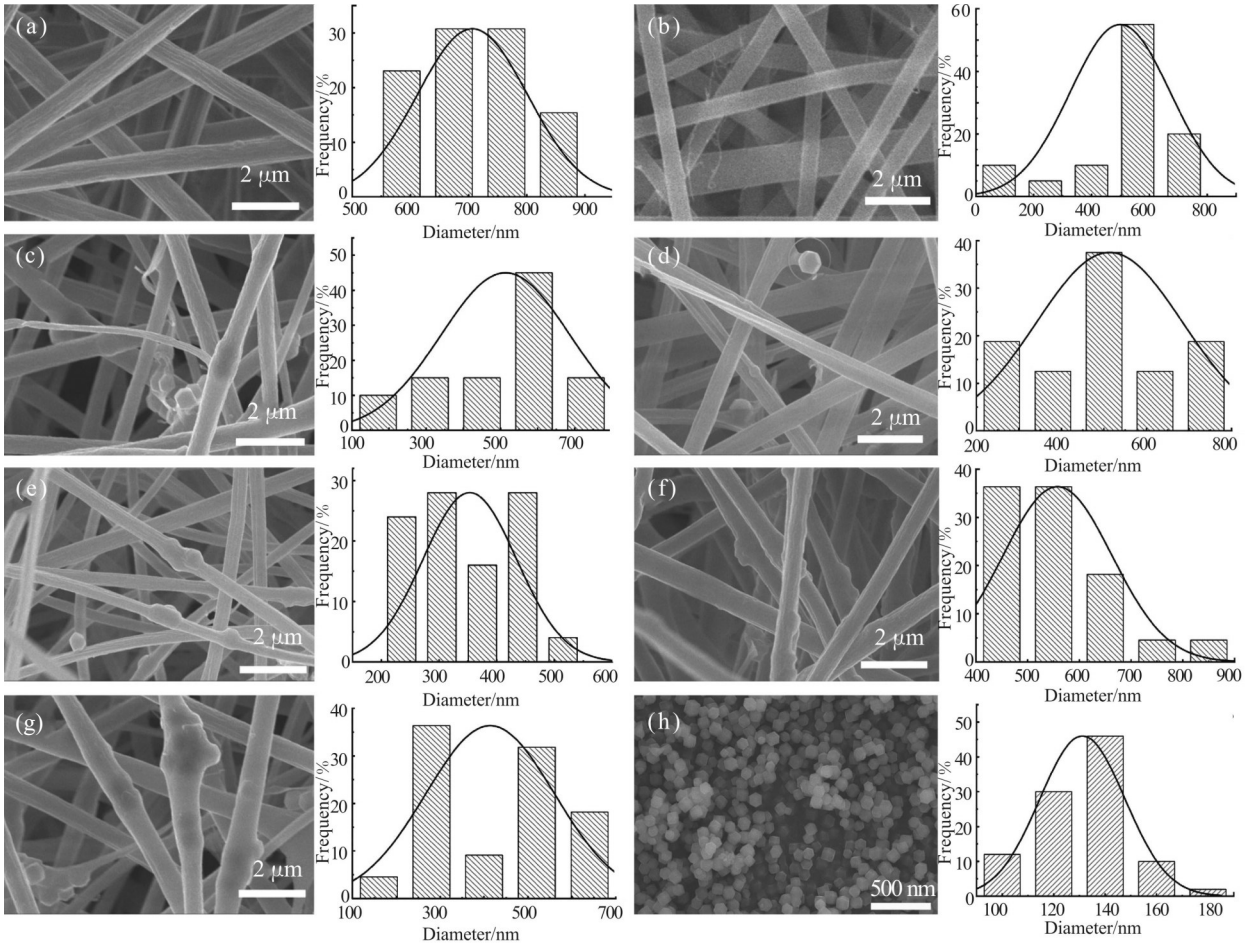


Fig. 2　Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images of (a) PAN-NM, (b) PAN/TBAHP-NM, (c) PAN/ZIF-8 (1.2%)-NM, PAN/TBAHP/ZIF-8-NMs with different doping amounts of ZIF-8((d) 0.7%, (e) 0.9%, (f) 1.2%, (g) 1.5%) and their diameter analysis, (h) ZIF-8 powder and its particle size analysis

外光谱仪(Nicolet iS50)进行结构表征。采用D8 DISCOVER型X射线光电子能谱分析仪,对纳米纤维膜表面元素化学结构进行分析。采用YG005E型电子单纱纤维强力仪对纳米纤维膜进行力学性能测试。压电测试通过内阻为200 tΩ的Keithley 6517B电测仪记录压电输出电压和电流。所有测试的纤维膜的厚度保持在(60±5) μm。

2 结果与讨论

2.1 纳米纤维膜形貌分析

Fig.2是不同样品的扫描电镜图和纤维直径分析。从Fig.2(a)可以看出,纯PAN-NM表面光滑,无任何串珠和云斑等现象出现,纤维直径分布均匀。Fig.2(b)的结果显示,随着TBAHP的加入,纤维直径由700 nm减小至500 nm,并出现了低于100 nm的极细纤维。这是因为TBAHP在PAN溶液中呈现出强烈的离子解离特性,增大了纺丝液的电导率,导致射流中的电荷密度增加[16]。此外,TBAHP具有独特的空间三维结构,降低了PAN分子间的相互作用力,有利于进一步细化纤维。添加不同质量分数的ZIF-8后,可以观察到纤维表面出现了明显的菱形十二面体结构,或被纤维包裹,表明ZIF-8成功负载到纳米纤维膜中。然而,由于粒子易发生团聚,随着添加的ZIF-8含量增加,ZIF-8出现了小范围团聚,如Fig.2(g)所示。

通过在甲醇环境中进行醋酸锌和2-甲基咪唑的共沉淀反应成功合成了ZIF-8粒子,这些粒子的粒径分布相对均匀,如Fig.2(h)所示。

2.2 力学性能及化学结构分析

Fig.3(a)所示为不同样品的应力-应变关系曲线。其中,PAN/TBAHP-NM表现出最好的力学性能。这是因为加入TBAHP后,纺丝液电导率增大,纤维在电场中的力学拉伸增强,纳米纤维中的聚合物分子链被迫沿拉伸方向发生取向。因此,纳米纤维中聚合物的结晶度提高,从而提高了纤维膜的拉伸强度。同时,PAN/TBAHP-NM出现了更多的纤维

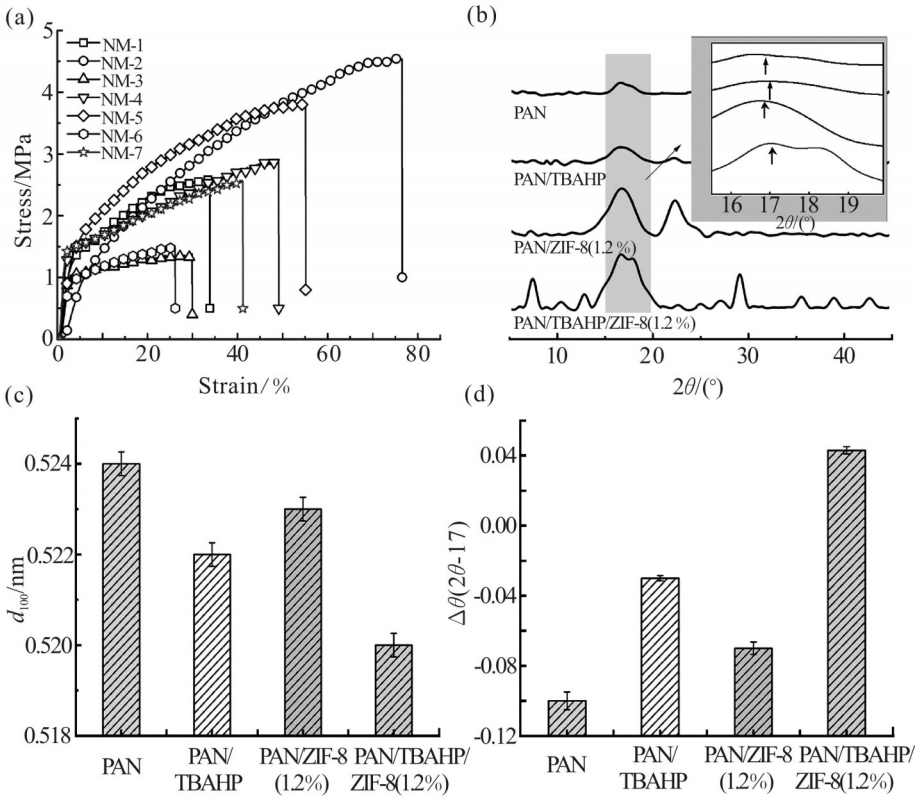


Fig. 3 (a) Stress-strain curves of PAN/NM (NM-1), PAN/ZIF-8 (1.2%)-NM (NM-2), PAN/TBAHP-NM (NM-3) and PAN/TBAHP/ZIF-8-NMs with 0.7% (NM-4), 0.9% (NM-5), 1.2% (NM-6), 1.5% ZIF-8 (NM-7); (b) XRD patterns of PAN-NM, PAN/TBAHP-NM, PAN/ZIF-8 (1.2%)-NM and PAN/TBAHP/ZIF-8 (1.2%)-NM; (c) crystal face spacing and (d) Δθ (2θ-17) of different PAN types based on XRD patterns

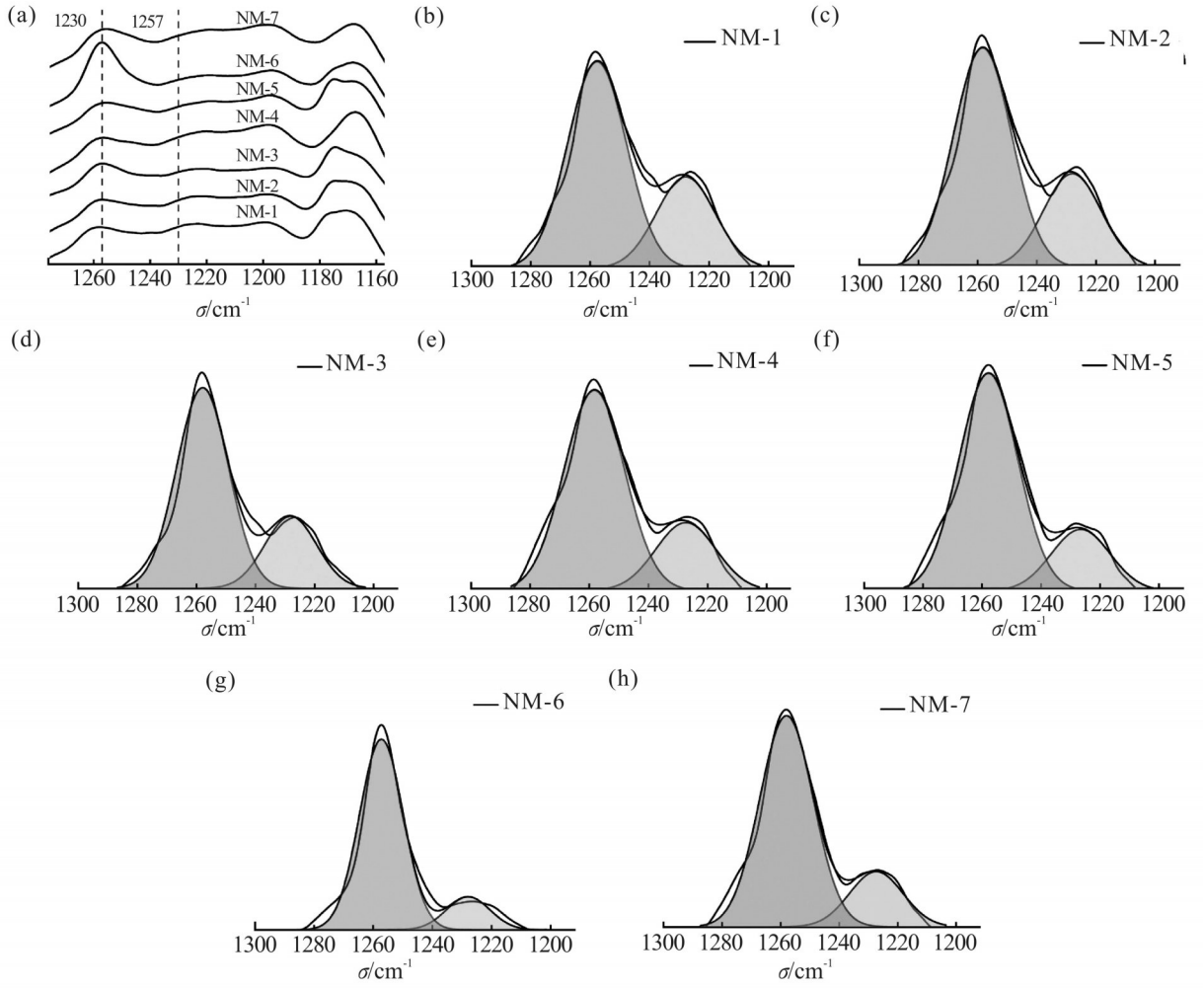


Fig. 4 (a) Infrared spectra of PAN/NM (NM-1), PAN/ZIF-8 (1.2%)-NM (NM-2), PAN/TBAHP-NM (NM-3) and PAN/TBAHP/ZIF-8-NMs with 0.7% (NM-4), 0.9% (NM-5), 1.2% (NM-6), 1.5% ZIF-8 (NM-7), and (b~h) their infrared spectral peak fitting diagrams

结合点,保证电纺膜受到拉伸时应力首先在纤维之间有效传递,避免纳米纤维膜发生撕裂。当加入ZIF-8后,纳米纤维膜的断裂伸长率和拉伸强度均低于仅添加TBAHP的样品。ZIF-8在纳米纤维膜中团聚,导致应力集中,纤维容易在ZIF-8团聚处断裂,从而降低了其强度,使其无法展现出优越的柔韧特性。但当ZIF-8的质量分数为0.9%和1.2%时,其力学性能仍高于纯PAN-NM。

Fig.3(b)为PAN-NM,PAN/TBAHP-NM,PAN/ZIF-8(1.2%)-NM和PAN/TBAHP/ZIF-8(1.2%)-NM的XRD图谱。这4条XRD曲线在2θ=16.6°,17°,16.8°和16.7°处的衍射峰对应PAN的(100)晶面[17]。PAN/ZIF-8(1.2%)-NM和PAN/TBAHP/ZIF-8(1.2%)-NM在2θ=7.4°,10.3°,12.9°和29.1°处存在的强峰分别对应于ZIF-8的(110),(200),(211)和(044)晶面。根据文献,晶面间距可以用来表征PAN构象的变化,晶面间距越小,平面锯齿构象的含量越多[18]。Fig.3(c)表明,在PAN中掺杂TBAHP和ZIF-8可以减小晶体晶面间距。此外,PAN中平面锯齿构象的含量也可以通过2θ-17来表征[18],其数值越大,平面锯齿构象含量越高。从Fig.3(d)可以看出,PAN/TBAHP/ZIF-8(1.2%)-NM的平面锯齿形构象含量最高,其次是PAN/TBAHP-NM。

Fig.4(a)显示了不同纳米纤维膜的红外光谱曲线,进一步证明了上述复合纤维膜分子构象的差异。特征峰在1257 cm^{-1}和1230 cm^{-1}处分别对应PAN的平面锯齿构象和3^1-螺旋构象[19]。PAN的平面锯齿构象含量越高,其分子偶极矩越大,压电性越强[20]。

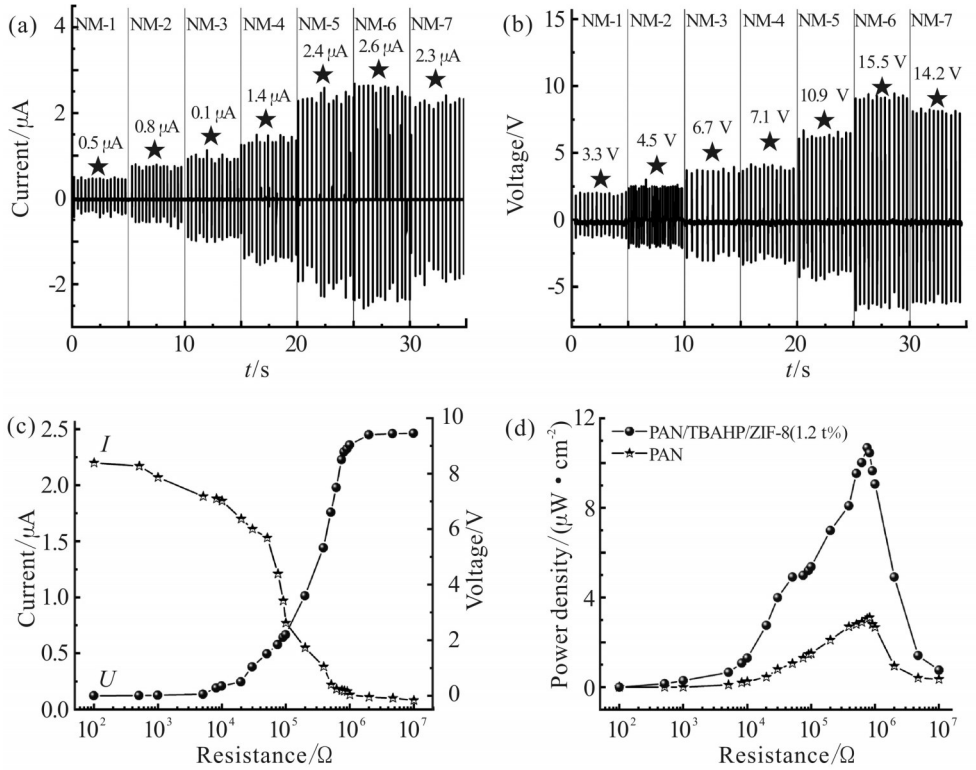


Fig. 5 (a) Open circuit current, (b) short circuit voltage of PAN/NM (NM-1), PAN/ZIF-8 (1.2%)-NM (NM-2), PAN/TBAHP-NM (NM-3) and PAN/TBAHP/ZIF-8-NMs with 0.7% (NM-4), 0.9% (NM-5), 1.2% (NM-6), 1.5% ZIF-8 (NM-7). The influence of external load resistance on (c) electrical output and (d) output power of PAN/TBAHP/ZIF-8-NM PENG

从图中可以看出，样品都具有相似的红外光谱曲线，但平面锯齿形构象的含量不同。通过分峰拟合和计算可以得出，PAN/TBAHP/ZIF-8(1.2%)-NM的平面锯齿构象含量最高，达85.2%，高于纯PAN（69.4%）、PAN/ZIF-8（1.2%）-NM(70.1%)和PAN/TBAHP-NM（73.6%）。PAN/TBAHP/ZIF-8(1.2%)-NM的平面锯齿构象含量提高归因于静电纺丝过程中的静电拉伸和极化，而且ZIF-8的开放式框架纳米结构使PAN分子被孔隙所限，这也将促进分子链的排列。

2.3 压电性能分析

Fig.5显示了PAN/TBAHP/ZIF-8复合纤维膜的压电性能图谱。从Fig.5(a)和Fig.5(b)中可以看出，与纯PAN纤维膜和PAN/ZIF-8纤维膜相比，PAN/TBAHP/ZIF-8纤维复合膜在输出电流和电压方面均表现出更高的数值，这充分证明了ZIF-8对压电性能的显著提升作用。尽管0.1 mol/L TBAHP在一定程度上改善了PAN的压电性能，但值得注意的是，在ZIF-8的共同作用下，压电性能得到了进一步的优化。随着ZIF-8含量的增加，电流和电压都呈现出先增大后减小的趋势，且当其含量达到1.2%时，电流和电压分别达到最大值，即2.6 μA和15.5 V，与纯PAN-NM相比，分别提升了465.2%和361.3%。与PAN基PENG相比，PAN/TBAHP/ZIF-8基PENG展现出较高的开路电压和短路电流，主要归因于以下3个因素：首先，TBAHP的加入提高了纺丝液的电导率，从而促进了纤维的牵伸和极化，提高了PAN内部平面锯齿状构象的含量；其次，ZIF-8的开放式纳米构造限制了分子链的弯曲，赋予其更高的介电常数，并通过界面耦合效应增强了局部区域平面之字形构象的稳定性；最后，PAN与TBAHP之间的“离子-偶极子”交互作用有助于PAN分子链的有序排列，这种特殊的微观结构不仅提升了材料的力学性能，还显著增强了其压电响应能力。

Fig.5(c)显示了外部负载电阻对PAN/TBAHP/ZIF-8基PENG电输出的影响。从图中可以看出，PAN/TBAHP/ZIF-8基PENG的输出电流随着外部负载电阻的增大而减小，而输出电压随外部负载电阻的增大呈现增大的趋势，此实验结果符合欧姆定

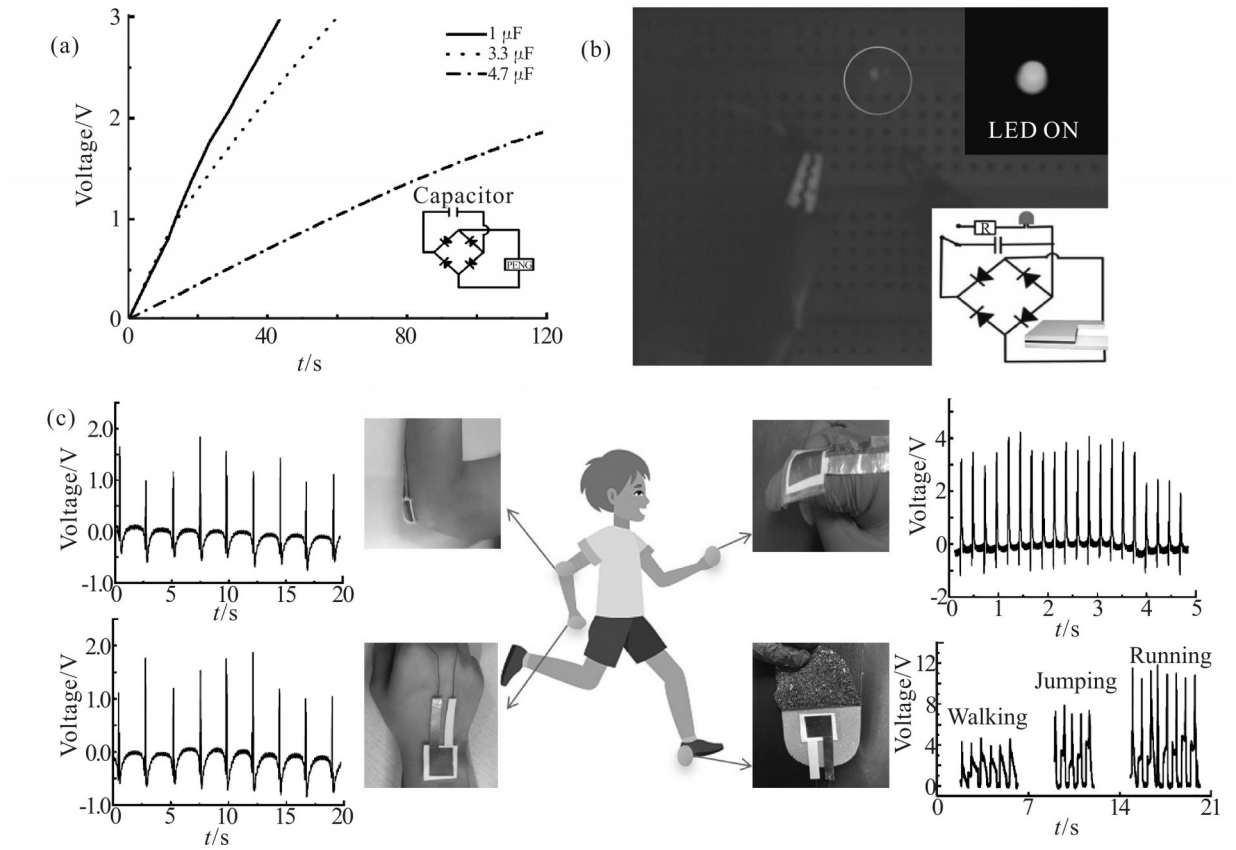


Fig. 6 (a) PAN/TBAHP/ZIF-8 (1.2%)-NMs base PENG charging capacitors with different capacities; (b) PENG power supply for LED; (c) output voltage generated under practical application of PENG in different parts

律。Fig.5(d)为PAN/TBAHP/ZIF-8基PENG的输出功率随外部负载电阻的变化情况。当外部电阻为0.75 MΩ时,PAN/TBAHP/ZIF-8基PENG的最大输出功率约为10.68 μW。

2.4　PAN/TBAHP/ZIF-8基压电纳米发电机的应用

如Fig.6(a)所示,PAN/TBAHP/ZIF-8-NMs基PENG可以为1 μF,3.3 μF和4.7 μF的电容器充电,且观察到电容器容量越小,充电速度越快。Fig.6(b)进一步展示了所制备的PENG为LED供电时的实际效用和能量产生能力,这凸显了其在能量转换和存储方面的潜力。Fig.6(c)则展示了PAN/TBAHP/ZIF-8-NMs基PENG在不同身体部位(如手肘、手腕、手指和脚底)的压电输出。具体来说,在手指处的弯曲角度在120°左右,频率为4 Hz;手肘和手腕处的弯曲角度在80°左右,频率为0.5 Hz。此外,将PENG放入鞋垫中,并选择了3种常见的运动情况:行走、跳跃和跑步来测试PENG的能量收集和转换能力。不同的运动输出电压具有特征性的波形电流信号,PAN/TBAHP/ZIF-8-NMs基PENG在3种不同的运动状态下产生了不同程度的电压输出。在行走状态下,电压输出为4.2 V。在跑步状态下达到了11.3 V的信号输出,详细数据可以在Fig.6(c)中观察到。这些结果表明,利用压电纳米发电机的响应灵敏度,能够实时提供稳定的人体状态监测数据。分析输出电压的频率和大小,能够区分不同的运动状态,这为医疗健康领域的研究和应用提供了新的思路。

3　结论

经过TBAHP和ZIF-8修饰后的PAN纳米纤维膜展现出较高的平面锯齿形构象含量和优异的压电输出性能。当ZIF-8的质量分数为1.2%时,短路电流达到2.6 μA,$V_{p\text{-}p}$输出电压达到15.5 V,相较于PAN/TBAHP-NM,分别提高226.2%和134.8%,与纯PAN-NM相比,电信号输出分别提升了465.2%和361.3%。

TBAHP作为成核剂有效提高了纺丝溶液的电导率,使纤维受到很大程度地力学牵伸,对PAN的极性相含量产生了积极影响。ZIF-8独特的纳米结构

限制了分子链的弯曲行为，赋予了材料更高的介电常数；此外，ZIF-8带来的界面耦合效应使平面之字形构象在局部区域表现出稳定性。本文不仅验证了制备的PAN/TBAHP/ZIF-8基PENG在电容器充电方面的实用性，还展示了其作为压力传感器在识别不同部位运动状态方面的潜力。因此，PAN/TBAHP/ZIF-8基PENG在能量收集和人类活动监测等领域展现出了巨大的应用前景。

参考文献：

[1] Wen X, Xiong J, Lei S, *et al*. Diameter refinement of electrospun nanofibers: from mechanism, strategies to applications[J]. Advanced Fiber Materials, 2021, 4: 145-161.

[2] Ma X, Zhukov S, Von S H, *et al*. Biodegradable and bioabsorbable polylactic acid ferroelectrets with prominent piezoelectric activity[J]. Advanced Electronic Materials, 2023, 9: 2201070.

[3] Tu R, Zhang B. Sodano H A. Lead titanate nanowires/polyamide-imide piezoelectric nanocomposites for high-temperature energy harvesting[J]. Nano Energy, 2022, 97: 107175.

[4] 高悦, 梁永日, 温世鹏, 等. 压电聚偏氟乙烯纳米纤维的应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(5): 176-181.
Gao Y, Liang Y R, Wen S P, *et al*. Progress in applications of piezoelectric poly(vinylidene fluoride) nanofibers [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(5): 176-181.

[5] Zhang M, Liu C, Li B, *et al*. Electrospun PVDF-based piezoelectric nanofibers: materials, structures, and applications [J]. Nanoscale Advances, 2023, 5: 1043-1059.

[6] Sun Y, Liu Y, Zheng Y, *et al.* Enhanced energy harvesting ability of ZnO/PAN hybrid piezoelectric nanogenerators[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 54936-54945.

[7] Chailek N, Daranarong D, Punyodom W, *et al*. Crosslinking assisted fabrication of ultrafine poly(vinyl alcohol)/functionalized graphene electrospun nanofibers for crystal violet adsorption[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135: 46318.

[8] Rutledge G C. Fridrikh S V. Formation of fibers by electrospinning[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2007, 59: 1384-1391.

[9] Zhao Y, Jia M, Wang X, *et al.* Enhanced output performance piezoelectric nanogenerators based on highly polarized PVDF/TBAHP tree-like nanofiber membranes for energy harvesting[J]. Polymer, 2024, 293: 126681.

[10] Fu X, Li J, Li D, *et al.* MXene/ZIF-67/PAN nanofiber film for ultra-sensitive pressure sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 12367-12374.

[11] 杨天哲, 柯弈名, 明晓娟, 等. 聚丙烯腈纳米纤维基压电声学传感器的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程 2024, 40(9): 128-135.
Yang T Z, Ke Y M, Ming X J, *et al.* Preparation and performance of polyacrylonitrile nanofiber-based piezoelectric acoustic sensors[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40 (9): 128-135.

[12] Li D, Yadav A, Zhou H, *et al.* Advances and applications of metal-organic frameworks (MOFs) in emerging technologies: a comprehensive review[J]. Global Challenges, 2023, 8: 2200244.

[13] Sasmal A, Senthilnathan J, Arockiarajan A, *et al.* Two-dimensional metal-organic framework incorporated highly polar PVDF for dielectric energy storage and mechanical energy harvesting[J]. Nanomaterials, 2023, 13: 1098.

[14] Morris B. The components of the wired spanning forest are recurrent[J]. Probability Theory and Related Fields, 2003, 125: 259-265.

[15] Li Y, Yin J, Feng Y, *et al.* Metal-organic framework/polyimide composite with enhanced breakdown strength for flexible capacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132228.

[16] Zhao Y, Jia M, Wang X, *et al*. Enhanced output performance piezoelectric nanogenerators based on highly polarized PVDF/TBAHP tree-like nanofiber membranes for energy harvesting[J]. Polymer, 2024, 293: 126681.

[17] Wang Z Y, Su K H, Fan H Q, *et al.* Possible reasons that piezoelectricity has not been found in bulk polymer of polyvinylidene cyanide[J]. Polymer, 2008, 49: 2542-2547.

[18] Hu X, Johnson D J. Tomka J G. Molecular modelling of the structure of polyacrylonitrile fibres[J]. The Journal of the Textile Institute, 1995, 86: 322-331.

[19] Minagawa M, Miyano K, Takahashi M, *et al*. Infrared characteristic absorption bands of highly isotactic poly (acrylonitrile)[J]. Macromolecules, 1988, 21: 2387-2391.

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

Preparation and Piezoelectric Properties of Polyacrylonitrile Nanofiber Membrane Modified with Organic Salt/ZIF-8

Xiaoyu Wang[1], Xiaolei Xiang[1], Liang Zhao[1], Song Xu[2], Guohong Gao[3], Zongjie Li[1]

(*1. College of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Suzhou Shenghong Fiber Co., LTD, Suzhou 215200, China; 3. Jiangsu Guowang Gaoke Fiber Co., LTD, Suzhou 215200, China*)

ABSTRACT: To enhance the piezoelectric properties of polyacrylonitrile (PAN) fiber membranes, PAN/TBAHP/ZIF-8 nanofiber membranes were fabricated via electrospinning by incorporating organic branched salt (TBAHP) and zeolite imidazolate framework material (ZIF-8) into PAN. The effect of ZIF-8 content on the piezoelectric properties of electrospinning PAN fiber membranes was investigated. The surface morphology, conformation, and piezoelectric characteristics of PAN/TBAHP/ZIF-8 fiber membranes were analyzed and evaluated through scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and piezoelectric testing. The findings reveal that the addition of TBAHP facilitates the mechanical stretching of fibers under an electric field, leading to reduced fiber diameter and increased content of planar sawtooth conformation, thereby influencing the piezoelectric properties of PAN nanofiber membranes. Incorporating ZIF-8 into PAN/TBAHP results in enhanced interfacial coupling between ZIF-8 and PAN, leading to further augmentation of planar sawtooth conformation content and reduction in interfacial spacing. At a ZIF-8 mass fraction of 1.2%, the planar serration conformation content is the highest, the crystal plane spacing is the smallest, the short-circuit current reaches 2.6 μA, and the peak voltage ($V_{p\text{-}p}$) output reaches 15.5 V, marking a 226.2% and 134.8% increase over PAN/TBAHP-NM, respectively. The electrical output surpasses that of pure PAN-NM by 465.2% and 361.3%, respectively.

Keywords: polyacrylonitrile fiber membrane; ZIF-8; electrospinning; piezoelectric properties