http://pmse.scu.edu.cn

基于聚偏氟乙烯/MXene/聚甲基丙烯酸甲酯复合薄膜的柔性压电传感器用于乒乓球训练监测

付 俊, 张继炎, 何诗峰, 师奇松

(北京石油化工学院 新材料与化工学院 特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要: 柔性压电传感器兼具低成本、柔韧性和多功能等优势,展现出巨大的市场前景。然而,对于压电传感器来说,机电转化能力依旧存在一定的挑战。因此,为了实现柔性压电式传感器更优异的输出性能,选择具有良好压电性能的压电材料尤为重要。文中通过静电纺丝技术制备了用于柔性压电传感器的聚偏氟乙烯(PVDF)/MXene/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)压电复合薄膜。由于 PMMA 和 MXene 的协同作用,PVDF 复合纤维薄膜中 β 相含量达到了 94.2%。PMMA 和 MXene 的协同作用还有效提升了材料的力学性能和压电输出。传感器在低压范围内表现出较高的灵敏度(5.63 V/N),并分别表现出 70 ms 和 71 ms 的快速响应和恢复时间。该传感器能够识别人体微小运动,同时,该传感器还可用于乒乓球训练的实时监测,其应用有助于稳定、准确地测量运动参数,可应用于运动和健身监测场景。

关键词: MXene;聚偏氟乙烯;聚甲基丙烯酸甲酯;静电纺丝;传感器

中图分类号: TB383 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)01-0139-12

近年来,随着自然科学和物联网技术的发展,柔性电子设备受到越来越多的关注。其中,柔性压力传感器因其在人造电子皮肤、人体健康监测、可穿戴设备、运动检测和人机交互等方面的潜在应用而备受关注。与传统的刚性传感器不同,柔性压力传感器具有可弯曲性和良好的生物相容性,可固定在机器人上作为电子皮肤进行姿态测量[1]。

压电材料的选择对于柔性压力传感器的制备非常重要,聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物具有相对较高的压电系数,是目前应用最广泛的材料。据报道,改善电介质复合材料电气性能的有效方法通常是利用聚合物分子链相互作用的聚合物混合策略[2]。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是具有高绝缘性能的线型聚合物,具有高的击穿强度和超高的充放电效率[3],因此经常被引入其他聚合物中。研究发现,PMMA 在熔融状态下可与基于 PVDF 的聚合物均匀混溶,表现出良好的兼容性和分子相互作用[4]。Zhu 等[5]将 15% 的 PMMA 与 P(VDF-TrEE-CFE)共混,在 520 kV/mm 电压下获得了 9.3 J/cm^3 的放电密度和 73% 的优异充放电效率,有效提高了 P(VDF-TrEE-CFE)的储能性能。在导电材料方面,MXene 作为一种新兴的二维(2D)材料,因其独特的物理和化学特性,如高金属导电性、大比表面积、良好的生物相容性、优异的亲水性和丰富的表面官能团等,引起了广泛的研究兴趣[6]。研究表明,将 MXene 与 PVDF 结合在一起会产生具有高介电常数和兼容性的复合材料[7]。Zhao 等[8]发现,添加少量 MXene 时,MXene/PVDF 混合薄膜的压电系数达到 43 pC/N 的峰值。同时,能够实现高达 0.0480 V/N 的高电压灵敏度,还具有约 3.1 ms 的快速恢复时间,并能在循环力作用下保持稳定。

为了改善 PVDF 及其共聚物的压电特性,常用

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0013
收稿日期: 2025-03-04
基金项目: 北京市教育委员会资金支持人才培养质量建设-实践创新-高质量应用型“人工智能”应用技术实验实训基地建设(22019821001)
通讯联系人: 师奇松, 主要从事柔性传感器的设计、制备及应用研究, E-mail: shiqisong@bipt.edu.cn

的方法是增加压电相含量和改善残余极化[9]。通常,PVDF 晶体中 β 相(β-phase)具有较大的偶极矩,约 2.1 D,而通过传统的熔融和溶液加工通常很难获得高含量的 β 相[10]。目前,静电纺丝已被认为是将非电活性相转化为电活性相(γ 相和 β 相)的可行方法。PVDF 溶液的静电纺丝可将非极性的 α 相转化为极性的 β 相[11]。静电纺丝是在高压电场的极化和张力作用下,促进偶极排列,从而提高材料的压电特性,广泛用于制备压电传感器,其传感器具有高长径比、大比面积、较好的力学性能等优点。迄今为止,大多传感器都是通过静电纺丝制成的[12]。

在本文中,利用静电纺丝技术,通过溶液共混及添加导电填料,制备了压电复合薄膜。将 PVDF 与 PMMA 共混,提高了 PVDF 的热稳定性,在此基础上添加 MXene,促进其从 α 相转变为 β 相,以提升复合材料的压电性能与压电传感器的灵敏度。使用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和四氢呋喃(THF)作为共混溶剂,来改善聚合物之间的相容性。结果表明,基于 PVDF/MXene/PMMA 复合薄膜的柔性压电传感器具有良好的灵敏度和快速的响应时间及稳定性。该压电传感器能够识别人体微小运动,可用于乒乓球训练的实时监测,其应用有助于稳定、准确地测量运动参数,可应用于各种运动和健身监测场景。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PVDF, $\overline{M}_w = 5.34 \times 10^5$, SIGMA-ALDRICH; PMMA, $\overline{M}_w = 1.2 \times 10^5$, SIGMA-ALDRICH; MAX: 99%,400 目,HWRK CHEM;氟化锂(LiF):Warwick Rayco;四氢呋喃:富辰化学试剂;盐酸(HCl):北京化工厂;N,N 二甲基甲酰胺:北京化工厂。

1.2 MXene 的制备

采用笔者课题组报道的方法合成 MXene[13]。首先,取 45 mL HCl,加入 15 mL 去离子水,搅拌,然后缓慢加入 3 g LiF,在 40 ℃搅拌 0.5 h,然后,将 3 g MAX 慢慢加入混合液中,倒入聚四氟乙烯容器中,在 40 ℃进行磁搅拌 5 d,直到 MAX 内部的铝层被完全蚀刻,最后,在冰浴中反复超声波离心 6~7 次,直到上清液的 pH > 6.0,沉淀冷冻 12 h,得到多层 MXene 纳米片,收集上清液中的少量沉淀物,冷冻干燥,得到少层 MXene。

1.3 PVDF/MXene/PMMA 压电复合薄膜的制备

将一定量的 PVDF 和 PMMA 溶解在 5 mL DMF 和 5 mL THF 的混合溶液中,在 60 ℃搅拌 6 h 使其均匀混合,制备成质量分数为 12% 的混合溶液,PVDF 和 PMMA 的质量比分别为 100∶0,98∶2,95∶5 和 92∶8,命名为 PVDF/PMMA。选定最佳混合比后,在混合溶液中加入质量分数 1.0% 的 MXene 粉末,超声处理 30 min,超声功率设定为 300 W,再磁力搅拌至均匀混合,得到静电纺丝溶液。该样品命名为 1.0% MXene。然后将溶液装入注射器,安装在纺丝机上进行纺丝。将纳米纤维收集到铝箔上,制备成复合薄膜,制备过程如 Fig.1 所示。作为对比,制备了一组对照溶液:将 1.2 g 纯 PVDF 溶解在 5 mL DMF 和 5 mL THF 中制备成质量分数为 12% 的混合溶液(命名为 PVDF)。纺丝工艺参数如下,使用 5 mL 注射器,抽取适量纺丝溶液,注射器使用 20G 金属针头,注射速度为 0.4 mm/min,接收距离为 15 cm,正电压为 15 kV,负电压为 2 kV,转鼓速度为 100 r/min。环

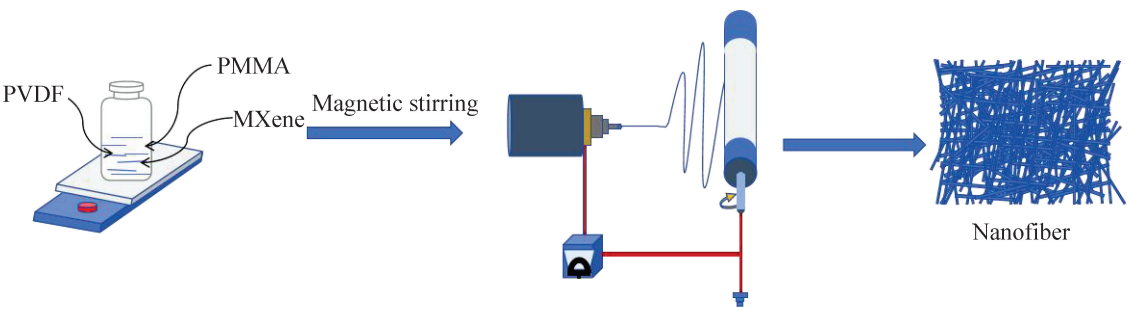


Fig. 1 Demonstration of nanofibers preparation process

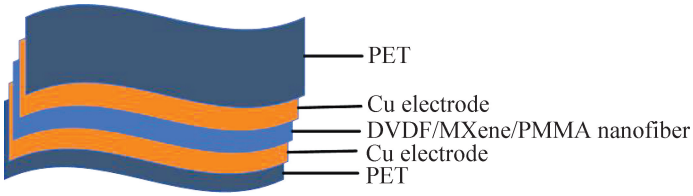


Fig. 2　Schematic diagram of flexible piezoelectric sensor structure

境湿度为 65%,温度为室温。

1.4　柔性压电传感器的制备

柔性压电传感器的结构示意图如 Fig.2 所示。传感器采用典型的三明治结构,1.0% MXene 复合薄膜被切割成 4 cm×4 cm 的正方形作为活性层。活性层的两侧贴有 3 cm×3 cm 的铜带。最外层用透明绝缘聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(4.5 cm×4.5 cm)和透明医用胶带封装。应用装置可通过调整猝发间隔来控制频率。然后用静电计(Keithley 6517B)测量压电传感器在外力作用下的开路电压和短路电流。最后,在计算机化压电 NG 测试系统上显示输出信号。其中 1.0% MXene 薄膜厚度为(95±3)μm,铜带厚度为 50 μm,PET 薄膜厚度为 20 μm。

1.5　测试与表征

1.5.1　红外分析:使用美国 Thermo Electron 公司生产的 FT-IR 850 进行红外光谱分析。

1.5.2　形貌表征和元素分析:使用日本岛津公司生产的 SSX-550 型扫描电子显微镜(SEM)观察膜的微观形貌,取 1 mm×1 mm 样品,喷金处理,导电胶固定于样品台上。使用德国耶拿卡尔蔡司公司生产的 Sigma 300 型牛津光谱仪进行 EDS 分析。X 射线光电子能谱(XPS)由 Nexsa G2 光谱仪(英国 Thermo Scientific)进行分析。

1.5.3　结晶结构表征:使用 X 射线衍射仪(XRD-7000,日本理学株式会社)进行 XRD 分析。

1.5.4　力学性能测试:采用高温拉伸试验机(GP6220 型,美国 Asylum Research 牛津仪器公司),试样厚度小于 0.25 mm,试样按标准 ASTM D882 制备,每个试样测试 3 次。

1.5.5　压电性能分析:压电输出由静电计(Keithley 6517B 型;美国吉时利公司)获得。

2　结果与讨论

2.1　MXene 的表征

用 HCl 和 LiF 蚀刻 MAX 相中的 Al 层,制备出 Ti_3C_2Tx(MXene)纳米片。反应方程式为[14]:$2Ti_3AlC_2 + 6LiF + 6HCl = 2Ti_3C_2 + Li_3AlF_6 + AlCl_3 + 3LiCl + 3H_2$。蚀刻过程涉及锂离子的插入,这增加了羟基官能团的数量,使其具有亲水性。MXene 的扫描电镜图像如 Fig.3(a)所示,从图中可以看出,MXene 薄片显示出手风琴的片层结构,这表明 MAX 已被充分蚀刻。Fig.3(b)显示了 MAX 和 MXene 的 XRD 光谱。MAX 在 $2\theta = 39°$ 处的衍射峰与(104)非平行晶面相对应,刻蚀后可以看到,MXene 在 $2\theta = 39°$ 处的衍射峰基本消失,说明 Al 原子层基本被刻蚀。MAX 在 $2\theta = 9.4°$ 处的衍射峰对应于(002)晶面,而 MXene 在(002)晶面处的衍射峰移动到了较低的位置,说明 MXene 与 MAX 分离,MXene 片层

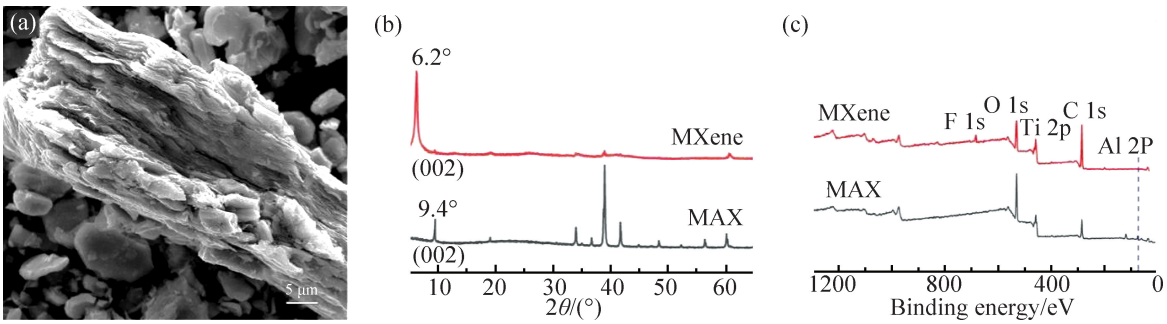


Fig. 3　(a) SEM image of MXene; (b) XRD patterns of MAX and MXene; (c) XPS patterns of MAX and MXene

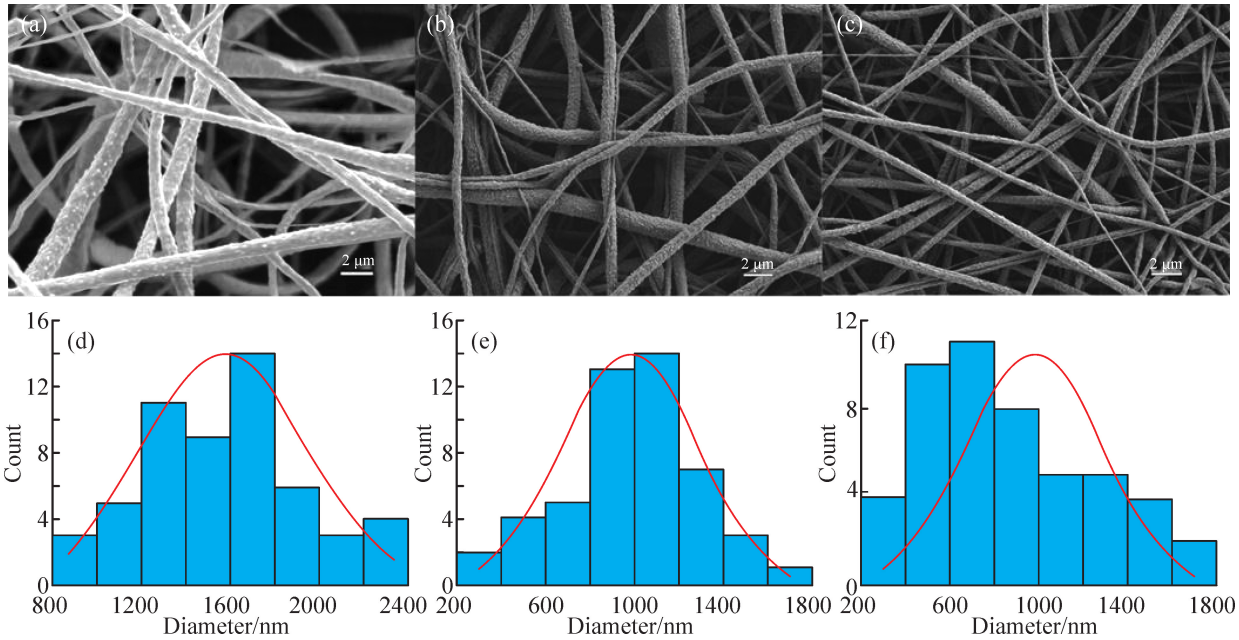


Fig. 4 SEM images of (a) pure PVDF nanofibers, (b) PVDF/PMMA nanofibers and (c) 1.0% MXene nanofibers; diameter distributions of (d) pure PVDF nanofibers, (e) PVDF/PMMA nanofibers and (f) 1.0% MXene nanofibers

间距扩大,剥离成功。Fig.3(c)中 XPS 曲线显示出 284.5 eV,457 eV,531 eV 和 685 eV 特征峰,分别归因于 MXene 的 C 1s,Ti 2p,O 1s 和 F 1s。MXene 薄片中 Ti,C,F 和 O 元素的存在以及 MXene 中 Al 2p 特征峰的消失表明,MAX 中的 Al 元素被成功蚀刻。F 和 O 元素的存在说明 F 和 O 基团也插入了 MXene 的薄片结构中。

2.2 SEM 分析

Fig.4 显示了 PVDF, PVDF/PMMA 和 1.0% MXene 复合纤维的形态和直径分布。可以看出,纤维呈现随机取向,表面没有聚集现象。复合纤维表面光滑,没有明显的串珠,通过静电纺丝制备的复合纤维保持了直立的形状。如 Fig.4(a)所示,纯 PVDF 复合纤维膜具有多孔结构,纤维表面光滑,直径分布均匀。如 Fig.4(b)所示,随着 PMMA 加入,PVDF 表面没有明显的突起,表明 PMAA 均匀黏附。如 Fig.4(c)所示,在静电力的作用下,MXene 纳米片材的加入促使纤维沿纤维轴方向良好取向,加入 MXene 后,复合纳米纤维的颜色逐渐变暗,这是由于 MXene 本身的黑色所致,进一步证实了 MXene 在聚合物溶液中的均匀分散,加入少量 MXene 对纤维形态影响不大。如 Fig.4(d~f)所示,纤维的平均直径逐渐减小。当加入导电填料 MXene 时,纤维的平均直径从 1580 nm 减小到约 900 nm,纤维直径的减小可以促进材料获得更优异的力学和电化学性能。

2.3 EDS 分析

Fig.5 显示了 1.0%MXene 复合纤维薄膜的 EDS 光谱及其元素分布。从元素图谱图像中可以看出,C,F,O 和 Ti 元素在纤维中均存在且分布均匀。其中,C 和 F 元素来自于 PVDF,C 和 O 元素来自于 PMMA,C,F,O 和 Ti 元素的存在证明,导电填料 MXene 成功掺杂到 PVDF 基体中。

2.4 FT-IR 分析

纯 PVDF 和 PVDF/PMMA 复合纤维的傅里叶变换红外光谱如 Fig.6(a)所示。可以看出,PVDF 纤维在 763 cm^{-1} 和 839 cm^{-1} 处显示出明显的特征吸收带,分别与 PVDF 中的 α 和 β 相相关。添加 PMMA 后,混纺纤维中的 C═O 伸缩振动峰移至 1730 cm^{-1}。该峰移动可能与 PVDF 和 PMMA 不同的结晶度以及界面分子间相互作用有关。PVDF 共混薄膜中 β 相的相对含量可通过式(1)计算

$$F(\beta)=\frac{A_\beta}{1.26A_\alpha+A_\beta} \quad (1)$$

式中:A_β 和 A_α——分别代表 OMNIC 软件测得的 839 cm^{-1}(代表 PVDF 的 β 相)和 763 cm^{-1}(代表 PVDF 的 α 相)处的峰面积。从 Fig.6(b)中可以看

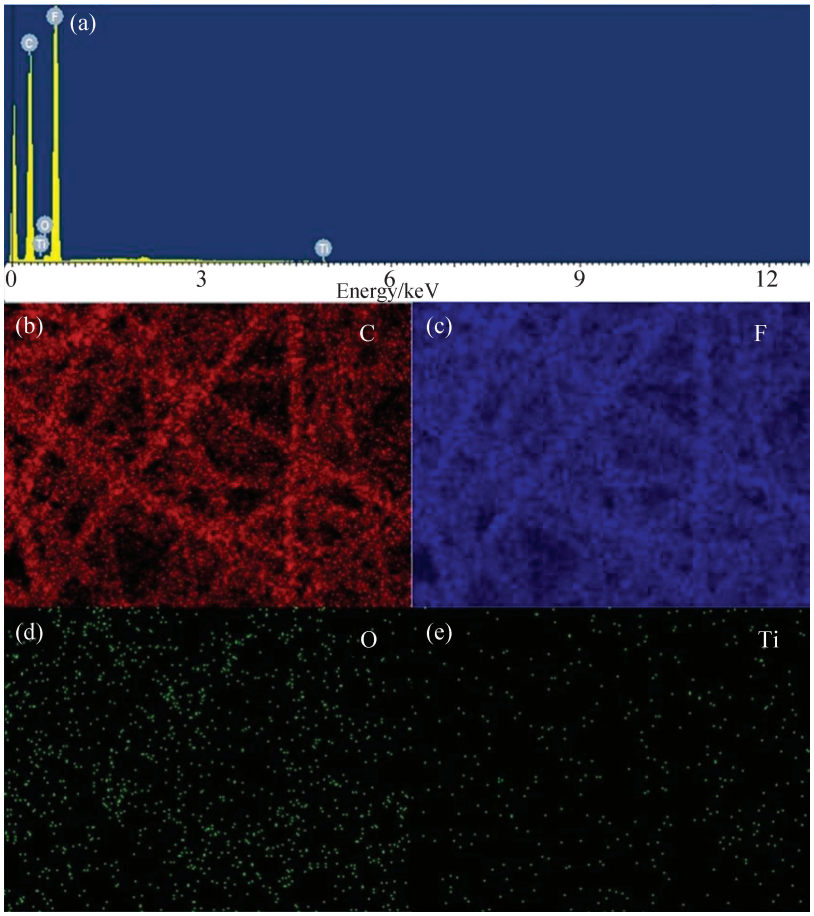


Fig. 5　(a) EDS spectra of 1.0% MXene composite films; (b) elemental C, (c) elemental F, (d) elemental O and (e) elemental Ti in 1.0% MXene composite fibers

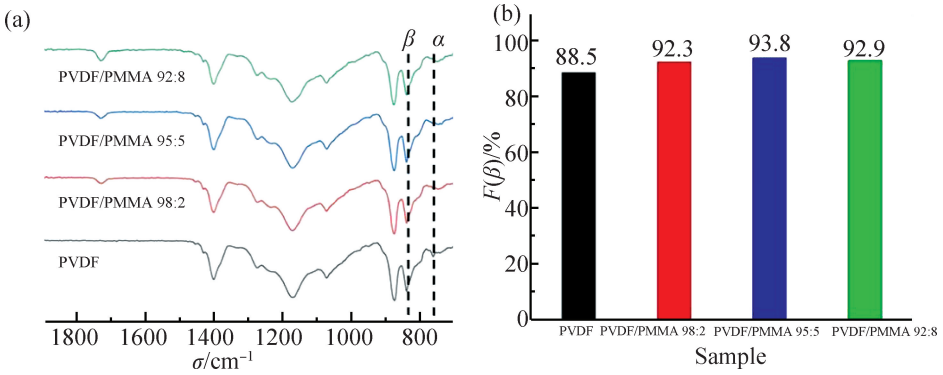


Fig. 6　(a) FT-IR spectra of PVDF, PVDF/PMMA 98∶2, PVDF/PMMA 95∶5, and PVDF/PMMA 92∶8 blended fibers; (b) fraction of β-phase in the samples

出,随着 PMMA 的加入,PVDF 中 β 相的含量逐渐增加。当 PVDF/PMMA 的比例为 95∶5 时,β 相的含量最高,达到 93.8%。PMMA 的羰基与 PVDF 的氟原子之间形成了氢键,这种相互作用促成了 PVDF 中 α 相到 β 相的转变。

对样品进行 FT-IR 光谱分析(Fig.7),以研究 PMMA 和 MXene 对 PVDF 中 β 相的影响。如 Fig.7(a)所示,随着 PMMA 和 MXene 的添加,PVDF 中 α

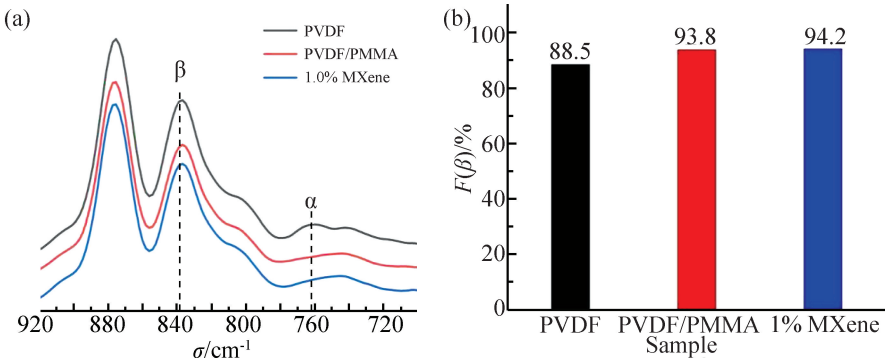


Fig. 7 (a) FT-IR spectra of pure PVDF, PVDF/PMMA and 1.0% MXene composite fibers; (b) β-phase content of pure PVDF, PVDF/PMMA and 1.0% MXene composite fibers

相特征峰的强度逐渐降低,而 β 相特征峰的强度逐渐增加,表明 PVDF 中的 α 相逐渐转变为 β 相。其中,1.0%MXene 薄膜的 β 相含量最高,为 94.2%。这可能是因为 PMMA 中的 C═O 基团和 PVDF 中的 CF_2 基团相互作用,同时与 MXene 表面的 —OH 形成氢键,有效地增强了 MXene 与柔性基质之间的相互作用,提高了 PVDF 的压电性能。

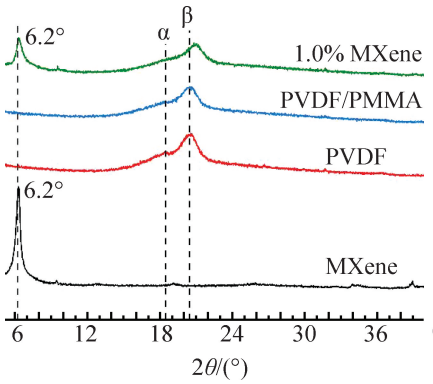


Fig. 8 XRD patterns of MXene, PVDF, PVDF/PMMA and 1.0% MXene composite fibers

2.5 XRD 分析

Fig.8 显示了复合纤维的 X 射线衍射图。如图所示,$2\theta = 6.3°$ 处的衍射峰为 MXene(002)晶面,表明 MXene 在 PVDF/PMMA 共混纤维中成功掺杂。$2\theta = 18.5°$ 和 $2\theta = 20.8°$ 分别对应于 PVDF 中 α 晶体的(020)晶面和 β 晶体的(110/200)晶面,从图中可以看出,3 种复合薄膜均在 $2\theta = 20.8°$ 处出现较强的衍射峰,表明 PVDF 复合薄膜以压电相 β 相为主要结构。此外,随着 PMMA 的加入,α 相的衍射峰逐渐减弱,表明 α 相逐渐向 β 相转变。当 MXene 加入时,α 相几乎完全消失,红外光谱图的结果也支持这一结论,表明 PMMA 和 MXene 的添加有助于 β 相的形成,使共混纤维的压电性能得到提高。β 相(110/200)晶面的衍射强度反映了 β 相的结晶度与有序度。衍射峰越强,说明 β 相晶粒尺寸越均匀,分子链中 CF_2 偶极沿电场方向的取向度越高;而偶极的有序排列可增强材料的极化强度,在外力作用下能产生更显著的电荷分离效应,最终表现为输出电压提升。

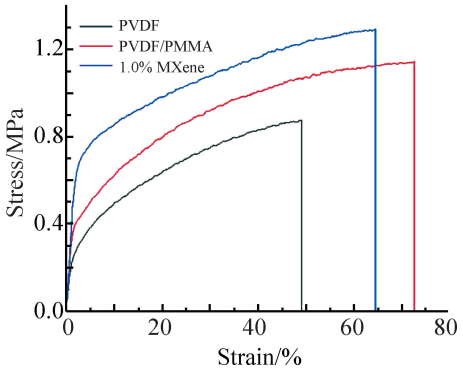


Fig. 9 Mechanical properties of PVDF, PVDF/PMMA and 1.0% MXene composite fibers

2.6 力学性能分析

对于柔性传感器来说,力学性能至关重要,复合纤维膜的应力-应变曲线如 Fig.9 和 Tab.1 所示。随着 PMMA 和 MXene 的添加,复合纤维的拉伸强度和断裂伸长率不断提高。如 Tab.1 所示,1.0% MXene 复合纤维的拉伸强度比纯 PVDF 提高了 0.44 MPa,这主要是由于 MXene 的高力学强度对于增强 PVDF 复合纤维具有优势,MXene 在聚合物溶液中

均匀分散以及 MXene 与 PVDF 和 PMMA 高分子链之间的相互作用,也有助于提高其强度。1.0% MXene 复合纤维的断裂伸长率从纯 PVDF 纤维的 49% 提高到 64.5%,可以满足压电传感器的力学性能要求。复合纤维的弹性模量从 10.9 MPa 逐渐增加到 13.4 MPa,纤维薄膜的弹性模量与压电传感器的输出电压有关,一般情况下,弹性模量越大,其输出电压越高,1.0% MXene 复合纤维具有最佳的压电性能。这主要是因为 MXene 的高力学强度与均匀分散,减少了复合薄膜在受力过程中微观裂纹的产生,为压电相(β 相)提供了稳定的结构支撑;另一方面,弹性模量的提升可优化薄膜受力时的应力传递效率,当外力作用于传感器时,更高的弹性模量能使应力更均匀地传递至 PVDF 的 β 相晶粒,促进偶极子同步发生电荷分离,为压电灵敏度的提升奠定了结构基础。将通过测试分析复合传感器的灵敏度特

Tab. 1　Mechanical properties of PVDF, PVDF/PMMA and 1.0% MXene composite fibers

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Elastic modulus/MPa
PVDF	0.86±0.01	49±1	10.9±0.01
PVDF/PMMA	1.15±0.01	72.6±1	12.2±0.01
1.0% MXene	1.3±0.01	64.5±1	13.4±0.01

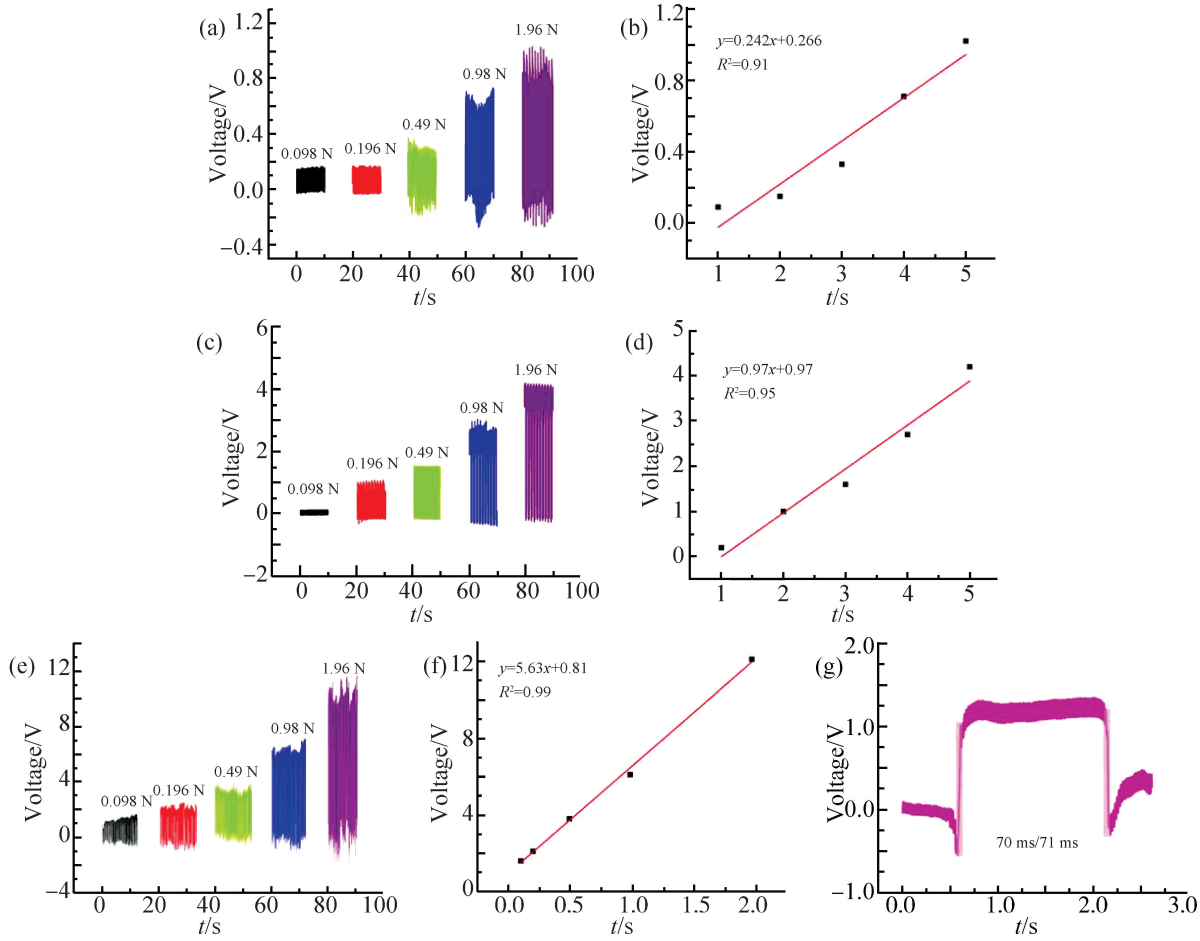


Fig. 10　(a, b) Output voltage of PVDF sensors under different applied forces, along with voltage-force fitting curves; (c, d) output voltage of PVDF/PMMA sensors at different applied forces, along with voltage-force fitting curves; (e, f) output voltage of 1% MXene sensors at different applied forces, along with voltage-force fitting curves; (g) response time test curve of the 1% MXene sensor

Tab. 2 Comparison of sensitivity of pressure sensors

Sample	Voltage/V	Sensitivity/($V \cdot N^{-1}$)	Ref.
PVDF-UIO66	0.6	0.118	[15]
MXene@MnO_2/PVDF	23	0.45	[16]
(PVDF-$BaTiO_3$)/PA-II	0.5	0.10752	[17]
1.0% MXene	12	5.63	This work

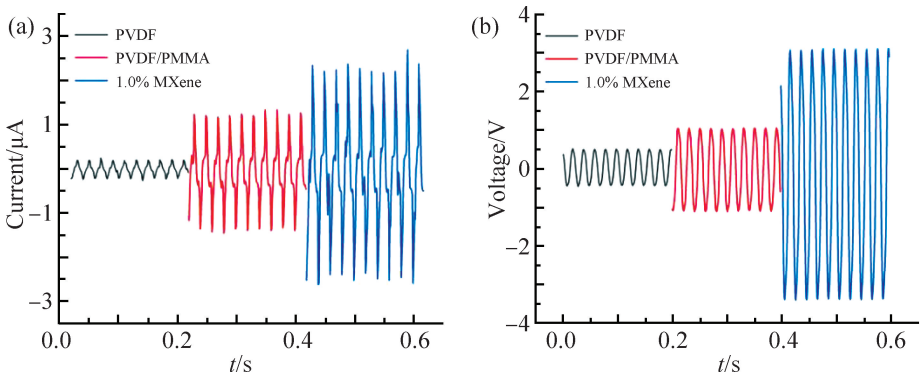


Fig. 11 (a) Open circuit voltage and (b) short circuit current of PVDF, PVDF/PMMA and 1.0% MXene

性,进一步验证力学增强对压电性能的调控作用。

2.7 灵敏度分析

将 PVDF,PVDF/PMMA 及 1%MXene 复合薄膜制备成压电传感器,在 0~1.96 N 范围内测试其输出电压。研究结果表明,在较小的压力(0.098 N)下,PVDF 压电传感器的输出电压最小,随着压力增大,输出电压变大(Fig.10(a))。电压随压力的增加呈线性增长。如 Fig.10(b)所示,输出电压与施加的压力呈线性关系,计算得出其电压灵敏度(S_v)为 0.242 V/N。如 Fig.10(c, d)所示,随着 PMMA 的加入,PVDF/PMMA 压电传感器输出电压有所增强,随着压力的增加呈线性增长,计算得出电压灵敏度为 0.97 V/N。如 Fig.10(e)所示,随着 MXene 的加入,1%MXene 压电传感器表现出更好的压电效应,在较小的压力(0.098 N)下,输出电压达到 1.7 V,相比 PVDF 压电传感器,具有更好的压电输出。输出电压与施加的压力呈线性关系(Fig.10(f)),计算得出电压灵敏度高达 5.63 V/N。说明随着 PMMA 和 MXene 的加入,β 相提高,压电传感器具有更高的压电输出,更灵敏的传感效应。这种线性关系凸显了传感器在精确压力检测应用方面的潜力。如 Tab.2 所示,与其他压电传感器相比,本文制备的压电传感器具有较高的压电输出与灵敏度。如 Fig.10(h)所示,在 0.1 N 的压力下,1%MXene 压电传感器的响应时间为 70 ms,恢复时间为 71 ms,这表明复合薄膜在信号监测和电子皮肤等领域具有潜在的应用价值。

2.8 压电输出分析

柔性压力传感器的实际应用对其稳定性和可靠性提出了更高的要求。为了评估传感器的稳定性和可靠性,在施加相同力和频率的情况下测试了传感器的电压和电流输出响应。PVDF,PVDF/PMMA 和 1%MXene 复合薄膜的输出电流如 Fig.11(a)所示。纯 PVDF 的输出电流为 0.2 μA,而 1%MXene 的输出电流为 2.5 μA,增加了 10 倍以上。Fig.11(b)显示了 PVDF,PVDF/PMMA 和 1%MXene 复合薄膜的输出电压。纯 PVDF 的 β 相(20.8°)衍射峰强度最弱,输出电压仅 0.5 V;PVDF/PMMA 样品 β 相衍射峰强度提升,输出电压增至 1.8 V;1.0%MXene 样品 β 相衍射峰强度最高,输出电压进一步提升至 3 V(较纯 PVDF 提升 6 倍)。

2.9 1% MXene 压电传感器机理

Fig.12 是压电传感器的原理图,黄色代表压电薄膜,蓝色代表铜电极。传感器初始时处于平衡状态,如 Fig.12(a)所示;当传感器受到越来越大的压力

时,压电膜内部发生电荷分离,如 Fig.12(b)所示,产生的电势促使电子通过铜线从上电极移动到下电极;当压力停止时,电荷分离达到最大值,如 Fig.12(c)所示;当压力释放时,电子返回,如 Fig.12(d)所示;当完全释放时,实现电势平衡,系统恢复到初始状态,如 Fig.12(e)所示;电子的周期性转移在周期性加压和释放的循环中产生交流电。

2.10　压电传感器应用

Fig.13 显示了 1% MXene 压电传感器的循环稳定性和用装有该传感器的乒乓球拍击打不同高度的乒乓球时产生的电压,以及该传感器在乒乓球训练中的实际应用,用于体育大数据分析。如 Fig.13(a)所示,在恒定电压下进行 500 次循环,测试了传感器的力学耐久性。在反复加载测试中,输出电压没有

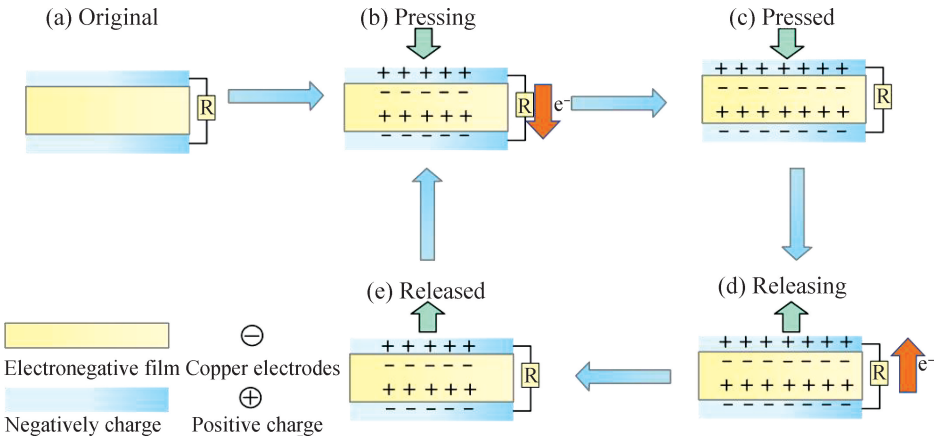


Fig. 12　Schematic diagram of piezoelectric sensor

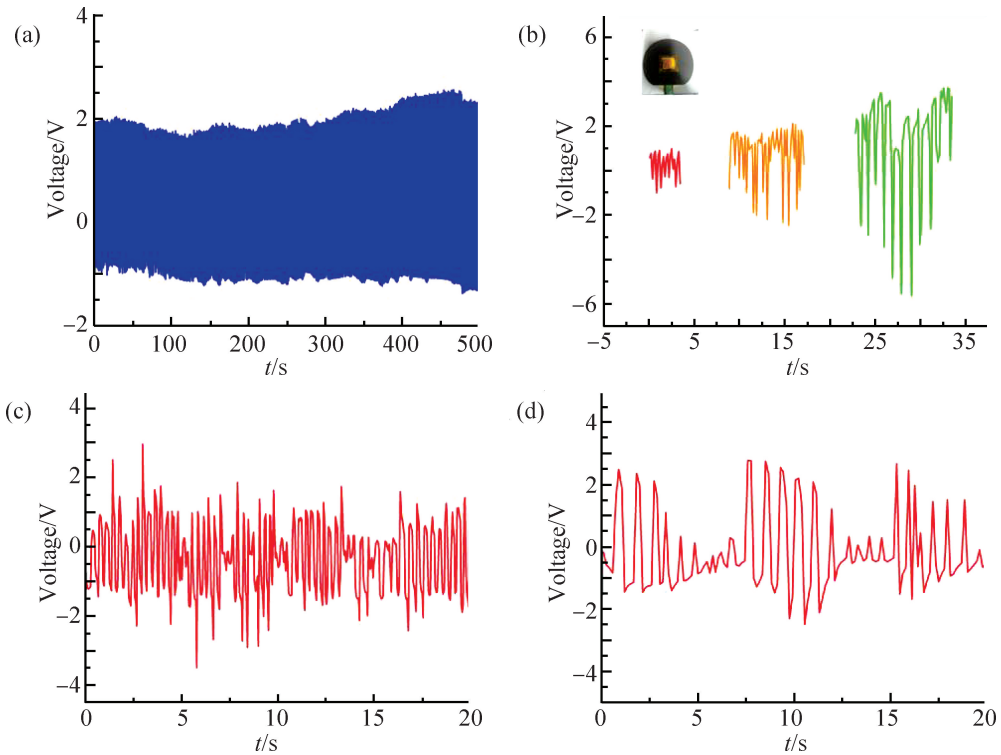


Fig. 13　(a) Mechanical stability of 1% MXene piezoelectric sensors for >500 compression cycles; (b) voltage output variation for hitting table tennis balls dropped at different heights; (c) voltage output of a professional table tennis player hitting a table tennis ball in 20 s; (d) voltage output of an amateur table tennis player hitting a table tennis ball in 20 s

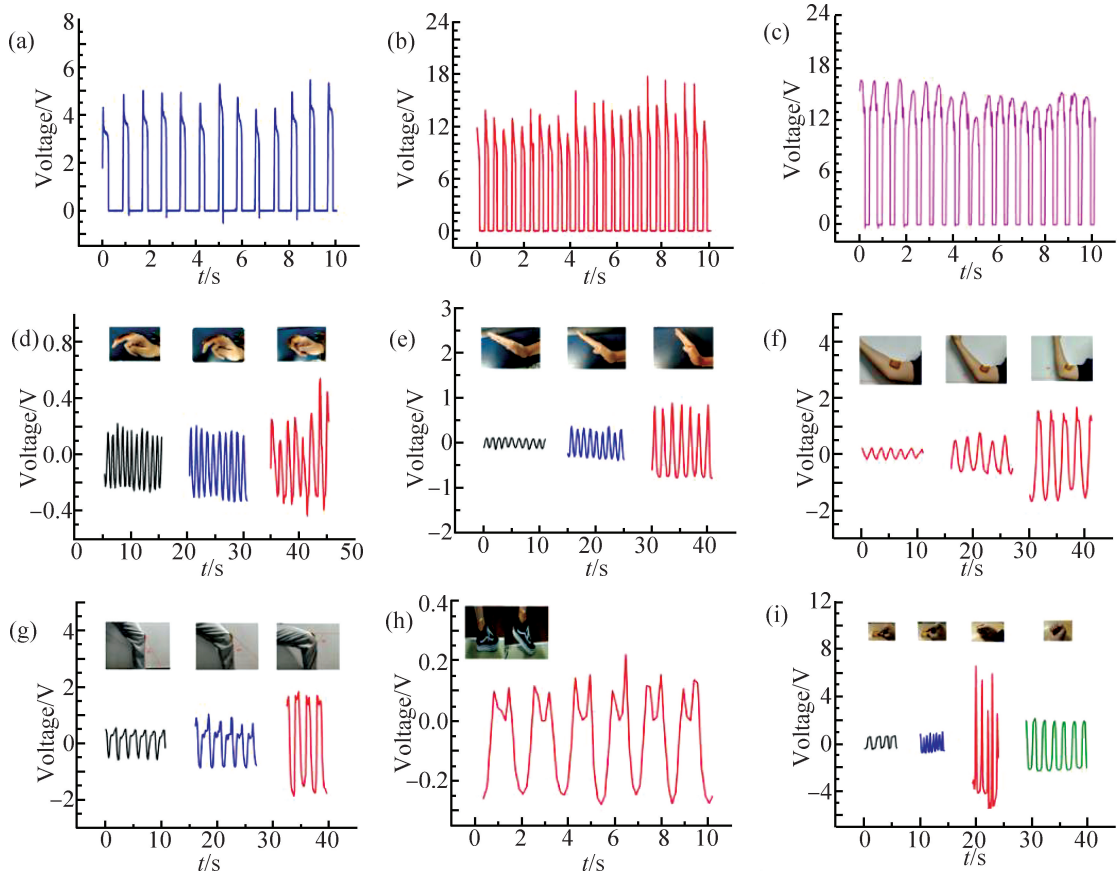


Fig. 14 Flexible piezoelectric sensors containing 1% MXene composite film for monitoring different physiological signals of human body under (a) walking, (b) running, (c) jumping, (d) finger bending angle, (e) wrist bending angle, (f) elbow bending angle, (g) knee bending angle, (h) ankle bending angle, and (i) different modes of force application

明显波动。这表明制备的装置具有良好的力学耐久性和稳定性。如 Fig.13(b)所示,用装有传感器的乒乓球拍击打乒乓球,发现在不同高度产生的输出电压随着高度的增加而增加。此外,还挑选了 2 名志愿者(1 名运动员和 1 名业余爱好者)进行实际训练数据收集,Fig.13(c, d)分别显示了 2 名志愿者的数据。从有效击球次数来看,业余选手低于运动员,这说明业余选手更难控制击球点。运动员和业余选手每次击球的平均间隔时间也存在较大差异,这意味着运动员比业余选手更能控制节奏。根据这些数据,教练可以为业余爱好者制定个性化练习,以增强手部控制能力,从而提高其乒乓球技术。未来,基于大数据分析,教练员可以制定更有效的个性化训练计划,快速提高运动员的成绩。

如 Fig.14 所示,使用 1% MXene 复合薄膜制备的柔性压电传感器对人体活动(如行走、跑步、跳跃、手指弯曲角度、手腕弯曲角度、肘部弯曲角度、膝盖弯曲角度、脚踝弯曲及不同的施力方式)均表现出良好的响应。如 Fig.14(a~c)所示,将传感器安装在脚上进行运动(行走、跑步、跳跃)时,电压峰值随运动而变化。如 Fig.14(d)所示,当手指从 0°弯曲到 60°再到 90°时,含有 1% MXene 复合薄膜的柔性压电传感器的输出电压从 0.18 V 上升到 0.22 V,然后再上升到 0.42 V。随着弯曲角度增大,压电传感器的电压逐渐升高。如 Fig.14(e~g)所示,随着身体各部分弯曲角度的增大,压电传感器的电压逐渐增大。如 Fig.14(h)所示,脚踝的弯曲角度越大,电压也会发生变化。如 Fig.14(i)所示,探索了不同应用方法对电信号的影响,使用按压、敲击、重击和夹紧等方法时,都会产生相应的电压变化。结果表明,1% MXene 复合薄膜在柔性压电传感器中具有巨大潜力。

3　结论

采用静电纺丝技术,通过聚合物共混及导电填料掺杂,制备了具有多功能特性的压电复合薄膜。结果表明,导电填料与共混体系的协同效应促进了聚偏氟乙烯(PVDF)从 α 相到 β 相的转变,薄膜的 β 相含量高达 94.2%,提升了复合纤维薄膜的压电性能。由该复合材料制备的压电传感器在低负载(< 0.98 N)下,灵敏度为 5.63 V/N,响应时间为 70 ms,恢复时间为 71 ms。在手指轻敲作用下,传感器的输出电流和输出电压分别为 2.5 μA 和 3 V。经过 500 次循环后,传感器的电压输出仍保持耐久性和稳定性。在监测人体运动及乒乓球训练时,该传感器展现出良好的稳定性和可靠性。因此,复合材料在信号监测、柔性传感器等领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 何诗峰, 薛蕊, 贺永晴, 等. Tb^{3+}掺杂 PVDF/PLLA 多功能压电纤维的制备及性能[J]. 材料导报, 2024, 38(8): 250-255.
He S F, Xue R, He Y Q, *et al*. Preparation and Properties of Tb^{3+} doped PVDF/PLLA electrospun multifunctional piezoelectric nanofibers[J]. Materials Reports, 2024, 38(8): 250-255.

[2] Liu F, Li Z, Wang Q, *et al*. High breakdown strength and low loss binary polymer blends of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) and poly (methyl methacrylate)[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29: 1271-1277.

[3] Nazir H, Batool M, Osorio F J B, *et al*. Recent developments in phase change materials for energy storage applications: a review[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 129: 491-523.

[4] Assem M, Bayandy S, Yerzhigit S, *et al*. Quenched PVDF/PMMA porous matrix for triboelectric energy harvesting and sensing[J]. Energy & Environmental Materials, 2024, 8: e12808-e12808.

[5] Zhu Y, Jiang P, Huang X. Poly(vinylidene fluoride) terpolymer and poly (methyl methacrylate) composite films with superior energy storage performance for electrostatic capacitor application[J]. Composites Science and Technology, 2019, 179: 115-124.

[6] Li X, Ma Y, Yue Y, *et al*. A flexible Zn-ion hybrid micro-supercapacitor based on MXene anode and V_2O_5 cathode with high capacitance[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 130965.

[7] Meng S, Zhao T, Wang X, *et al*. High-dielectric PVDF/MXene composite dielectric materials for energy storage preparation and performance study[J]. Polymer Composites, 2024, 45: 3460-3473.

[8] Zhao Q Y, Yang L, Ma Y Z, *et al*. Highly sensitive, reliable and flexible pressure sensor based on piezoelectric PVDF hybrid film using MXene nanosheet reinforcement[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 886: 161069.

[9] Fan F R, Tang W, Wang Z L. Flexible nanogenerators for energy harvesting and self-powered electronics[J]. Advanced Materials, 2016, 28: 4283-4305.

[10] Zhang Q Y, Li J H, Li G Y, *et al*. Hierarchically structured hollow PVDF nanofibers for flexible piezoelectric sensor[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155661.

[11] Pan C T, Dutt K, Kumar A, *et al*. PVDF/AgNP/MXene composites-based near-field electrospun fiber with enhanced piezoelectric performance for self-powered wearable sensors[J]. International Journal of Bioprinting, 2022, 9: 647.

[12] 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 PAN/IL composite piezoelectric fiber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(9): 117-123.

[13] Huang Y, Xue R, An L, *et al*. PAN/MXene/ZnS: Cu composites fibers with enhanced piezoelectric and energy storage performance for development of flexible piezoelectric sensors[J]. Smart Materials and Structures, 2023, 32: 095018.

[14] Ghidiu M, Lukatskaya M R, Zhao M Q, *et al*. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance[M]//MXenes. Jenny Stanford Publishing, 2023: 379-399.

[15] Moghadam B H, Hasanzadeh M, Simchi A. Self-powered wearable piezoelectric sensors based on polymer nanofiber-metal-organic framework nanoparticle composites for arterial pulse monitoring[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3: 8742-8752.

[16] Yang L, Sun J, Zhang D, *et al*. A novel topographically patterned MXene@MnO_2/PVDF piezo-active hybrid for flexible real-time and sensitive force sensor[J]. Composites Science and Technology, 2023, 241: 110127.

[17] Hannaneh K, Hadiseh D K, Shohreh M, *et al*. Hybrid fibrous (PVDF-$BaTiO_3$)/PA-11 piezoelectric patch as an energy harvester for pacemakers[J]. Journal of Industrial Textiles, 2022, 51: 4698S-4719S.

Flexible Piezoelectric Sensor Based on Polyvinylidene Fluoride/Mxene/Poly (methyl methacrylate) Composite Film for Table Tennis Training Monitoring

Jun Fu, Jiyan Zhang, Shifeng He, Qisong Shi

(*Beijing Key Lab of Special Elastomeric Composite Materials, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China*)

ABSTRACT: Flexible piezoelectric sensors combine the advantages of low cost, flexibility and multifunctionality, and show great market prospects. However, achieving efficient electromechanical conversion remains a challenge for piezoelectric sensors. Therefore, selecting piezoelectric materials with superior performance is crucial for enhancing the output characteristics of flexible piezoelectric sensors. In this study, polyvinylidene fluoride (PVDF)/MXene/poly (methyl methacrylate) (PMMA) piezoelectric composite films for flexible piezoelectric sensors were prepared by electrostatic spinning technique. The content of β-phase in the PVDF composite fiber film reaches 94.2% due to the synergistic effect of PMMA and MXene. The synergistic effect of PMMA and MXene also effectively enhances the mechanical properties and piezoelectric output of the material. The sensors exhibit high sensitivity in the low voltage range (5.63 V/N), fast response and recovery times of 70 ms and 71 ms, respectively. The sensor is capable of recognizing small human movements, and can also be used for real-time monitoring of table tennis training. Its application contributes to the stable and accurate measurement of movement parameters, which can be applied in a variety of sports and fitness monitoring scenarios.

Keywords: MXene; polyvinylidene fluoride; poly(methyl methacrylate); electrospinning; sensors