

文章编号: 1008-9357(2025)02-0140-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240929001

## 静电纺丝素蛋白压电纤维毡的制备及性能

许宁, 陈杰, 范苏娜, 张耀鹏

(东华大学材料科学与工程学院, 先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620)

**摘要:** 首先采用甲酸/氯化钙溶剂体系制备丝素蛋白(SF)溶液, 并通过静电纺丝技术, 结合乙醇-拉伸后处理工艺得到SF纤维毡。然后以SF纤维毡作为压电层, 采用铝电极作为正负电极, 并用聚酰亚胺(PI)胶带对其封装, 构筑了性能优异的SF纤维基压电发电机(SF@PENG)。采用示波器和静电计测试了SF@PENG的压电性能, 并对比后处理前后的性能差异。同时, 采用红外光谱(FT-IR)和广角X射线衍射(WAXD)分析了SF在后处理前后的结构变化。结果表明, 后处理后的SF@PENG在25 N的外力作用下, 可产生20.8 V的输出电压和8.2  $\mu$ A的输出电流; 在恒定外力(21 N)作用下可循环稳定运行超过9 500次。同时, 证实了提高SF的 $\beta$ -折叠结构含量和结晶度可显著提升SF@PENG的压电输出和力学性能。该SF@PENG能够监测人体的不同运动状态, 为其在自供电器件中的应用奠定了基础。

**关键词:** 丝素蛋白; 凝聚态结构; 静电纺丝; 自供电器件; 压电发电机

**中图分类号:** TQ341

**文献标志码:** A

## Preparation and Property of Electrospun Silk Fibroin Piezoelectric Mats

XU Ning, CHEN Jie, FAN Suna, ZHANG Yaopeng

(State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering,  
Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Silk fibroin (SF) solution is prepared using a formic acid/calcium chloride system, and SF fibers are fabricated through electrospinning technology, combined with post-stretching in an ethanol aqueous solution. The SF fiber is used as the piezoelectric layer, with aluminum electrodes as the positive and negative terminals, and polyimide (PI) tape is used for encapsulation, resulting in the development of a high-performance SF fiber-based piezoelectric nanogenerator (SF@PENG). The piezoelectric performance of SF@PENG is investigated using an oscilloscope and an electrostatic voltmeter, allowing for a comparative analysis of performance differences before and after the post-treatment. Furthermore, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and wide-angle X-ray diffraction (XRD) are utilized to analyze the structural changes of SF after the post-treatment. The results demonstrate that the post-treated SF@PENG achieves a maximum output voltage of 20.8 V and a maximum output current of 8.2  $\mu$ A under an external force of 25 N, and exhibits stable cycling performance for over 9 500 cycles under a constant external force of 21 N. Additionally, increasing the content of the  $\beta$ -sheet structure and crystallinity of SF significantly enhances the piezoelectric output properties of SF@PENG. SF@PENG is capable of

收稿日期: 2024-09-29

基金项目: 国家自然科学基金(52173031); 2022年东方英才计划领军项目(No. 152)

作者简介: 许宁(1999—), 女, 硕士生, 研究方向为丝素蛋白压电器件。E-mail: xn1121@163.com

通信联系人: 范苏娜, E-mail: fsn@dhu.edu.cn; 张耀鹏, E-mail: zyp@dhu.edu.cn

引用格式: 许宁, 陈杰, 范苏娜, 张耀鹏. 静电纺丝素蛋白压电纤维毡的制备及性能 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(2): 140-147.

**Citation:** XU Ning, CHEN Jie, FAN Suna, ZHANG Yaopeng. Preparation and Property of Electrospun Silk Fibroin Piezoelectric Mats [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(2): 140-147.

monitoring different movement states of the human body, laying a solid foundation for applications in self-powered devices.

**Key words:** silk fibroin; condensed structure; electrospinning; self-powered device; piezoelectric nanogenerator

利用可穿戴电子设备对人体信息进行持续的实时监测已成为远程健康监测的有效方法,但采用电池和电化学电容器作为外接电源存在充电频繁、处置成本高、寿命有限等缺点,无法满足长时间持续使用与环保的需求<sup>[1]</sup>。从人体运动(例如脉搏跳动、肢体运动等)中收集机械能并转化为电信号,是实现可穿戴设备自供电的有效途径之一,同时也符合可持续发展的理念<sup>[2]</sup>。

自供电的主要实现形式有摩擦电、热电和压电,其中压电器件具有不易失效、输出电流高、高负载下功率密度高等优点。目前,钛酸钡<sup>[3]</sup>、压电陶瓷<sup>[4]</sup>等无机压电材料和聚偏氟乙烯<sup>[5]</sup>及其共聚物<sup>[6]</sup>等有机压电聚合物已获得广泛应用,但均存在生物相容性差、无法生物降解等问题,阻碍了其在柔性可穿戴及可植入自供电设备中的应用<sup>[7]</sup>。近年来,具有良好生物相容性和可降解性的生物质材料在压电传感领域引起了广泛的关注。Ma 团队<sup>[8]</sup>研究开发了羊毛角蛋白-铅卤化物钙钛矿压电传感器,该器件在 6 kPa 的压力下可产生 7.8 V 的压电电压。Sun 团队<sup>[9]</sup>通过添加天然硅藻土来调节聚乳酸压电性能,当硅藻土填充质量分数达到 5% 时,其压电输出比纯聚乳酸压电输出高出近 2.5 倍。其中,源于天然蚕丝的丝素蛋白(SF)不仅具有良好的剪切压电性以及纵向压电性,其纤维材料还具备可调节尺寸和机械强度高优势,因而 SF 可以在不增加生态环境压力的情况下用来制备可穿戴的电子器件。

SF 分子具有非中心对称结构,在外力作用下偶极子可以重新排列<sup>[10]</sup>,使得正负电荷出现不对称分布,导致偶极矩变化,使 SF 具有压电性能<sup>[11]</sup>。SF 的本征压电系数较低,研究者采用不同的加工方法以及与其他材料复合,提高其压电性能。Veronica 等<sup>[12]</sup>通过改变拉伸方法制备出了压电系数各异的 SF 膜。Sohn 等<sup>[10]</sup>利用乙醇进行后处理以诱导 SF 分子由无规线团/螺旋结构转变为  $\beta$ -折叠结构,该过程影响分子氢键的偶极矩变化,所得压电发电机(PENG)的最大输出电压为 7 V。同时,SF 基压电器件在可穿戴领域也展现出广泛的应用潜力。Rathinasamy 等<sup>[13]</sup>将 SF 与碳纳米纤维相结合,制备了 SF 复合压电传感器,用于监测身体运动,其中跳跃运动输出电压达到 2.95 V。Yang 团队<sup>[14]</sup>制备了 SF 压电传感器,用于监测假牙模的咬合力,以便应用于口腔保健,其最大输出电压仅为 150 mV。目前,科研人员为拓展 SF 压电材料的应用范围,需进一步提高其压电输出性能。

本文以甲酸/氯化钙(FA/CaCl<sub>2</sub>)为溶剂制备 SF 纺丝液,通过静电纺丝技术制备 SF 纤维毡,采用乙醇处理与拉伸相结合的方式调控 SF 的结晶度,以提升 SF 纤维毡的压电性能。基于此,构筑了“三明治结构”的 SF 纤维基压电发电机(SF@PENG),其可在超过 9500 次的循环测试中稳定输出高达 18 V 的电压和 0.5  $\mu$ A 的电流,为设计和制备高压电性能的可穿戴自供电器件提供了新的思路。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

家蚕茧:江苏省苏州市;无水氯化钙:上海麦克林生化科技有限公司;甲酸、无水碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、无水乙醇:国药集团化学试剂有限公司。所有化学试剂均为分析纯。

### 1.2 SF 溶液的制备

首先,将干净的蚕茧手工剥成薄层后,置于  $w=0.05\%$  的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中煮沸去除丝胶蛋白;接着在去离子水中搓洗干净,上述过程重复 2 次,得到脱胶丝;然后,将脱胶丝在 5  $^{\circ}$ C 的条件下干燥 12 h,干燥后的脱胶丝置于 FA/CaCl<sub>2</sub> 溶液( $m(\text{CaCl}_2):m(\text{FA})=2\%$ )中,并用磁力搅拌器搅拌 4 h 进行溶解,经过滤得到 SF-FA/CaCl<sub>2</sub> 溶液;最后,将该溶液置于热台 6 h 干燥成膜,随后在去离子水中浸泡去除 CaCl<sub>2</sub>,经室温干燥得到纯 SF 薄膜。当进行静电纺丝时,将纯 SF 薄膜溶于 FA 溶液中,得到 SF-FA 溶液。

### 1.3 SF 压电纤维毡的制备

在 16 kV 的电压下,采用 SF-FA 溶液( $w_{\text{SF}}=20\%$ )作为纺丝液进行静电纺丝,纺丝喷头与平板接收器的距离为 20 cm,纺丝速率和纺丝时长分别为 0.8 mL/h、4 h,得到初生纤维毡,命名为 SF-0,其制备工艺如图 1 所示。为诱导 SF 进行构象转变,将初生纤维毡在乙醇溶液( $\varphi=90\%$ )中分别拉伸 1.1 倍、1.2 倍、1.3 倍,并在其中浸

泡 40 min, 随后在室温下干燥, 所得样品分别命名为 SF-1.1、SF-1.2 和 SF-1.3。

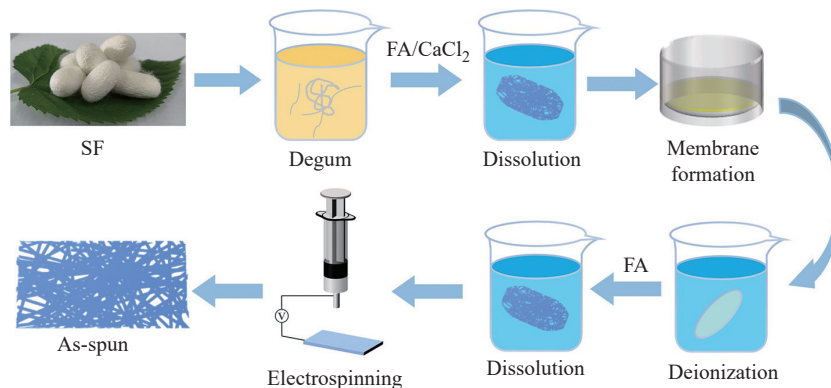


图 1 SF 初生纤维毡的制备工艺图

Fig. 1 Process flowchart for the preparation of as-spun

## 1.4 样品的结构表征与性能测试

1.4.1 扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi 公司 S-4800 型) 将 SF 纤维毡剪成  $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$  的方形, 贴在含有导电胶的样品台上, 喷金 60 s, 在 5 kV 电压下, 利用扫描电子显微镜表征 SF 纤维毡的微观形貌。采用 Image J 软件测量样品直径, 随机选取超过 50 个样本进行统计。

1.4.2 广角 X 射线衍射(WAXD) 将 SF 纤维毡裁剪成  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  的方形, 固定在测试样品台上, 采用广角 X 射线衍射仪对 SF 纤维毡的晶体结构进行表征, X 射线波长为  $0.077\ 59\text{ nm}$ , 光斑为  $0.8\ \mu\text{m} \times 0.8\ \mu\text{m}$ , 样品与检测器的距离为  $17.0\text{ cm}$ , 曝光时间为 60 s。

1.4.3 傅里叶变换红外光谱(FT-IR) 采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Nicolet iS50 型红外光谱仪, 利用衰减全反射法(ATR-FTIR)表征 SF 的二级结构, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32 次, 测试范围为  $500 \sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 。选择  $1\ 600 \sim 1\ 700\text{ cm}^{-1}$  范围内的酰胺 I 区域的光谱, 通过 Peakfit 软件中的二阶导数进行分峰拟合, SF 纤维毡中  $\beta$ -折叠构象的含量<sup>[15]</sup>为  $1\ 616 \sim 1\ 637\text{ cm}^{-1}$  范围内的峰面积与选择酰胺 I 区域的光谱的峰面积之比<sup>[16]</sup>。

1.4.4 介电性能 将 SF 纤维毡裁剪成直径  $2.2\text{ cm}$  的圆形, 固定在上下电极片之间, 采用宽频介电阻抗谱仪(杭州雷迈科技有限公司 Novocontrol Concept 40 型)对 SF 纤维毡的介电性能进行测试, 频率为  $1 \sim 10^6\text{ Hz}$ , 温度为  $(22 \pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$ , 湿度为  $(40 \pm 5)\%$ , 每个样品测试 6 次, 取平均值。

1.4.5 力学性能 将 SF 纤维毡裁剪成宽为  $0.5\text{ cm}$ 、长为  $5\text{ cm}$  的长方形。采用电子万能试验机(深圳三思纵横科技股份有限公司 UTM2103 型)测试 SF 纤维毡的力学性能, 夹头距离为  $4\text{ cm}$ , 拉伸速率为  $1\text{ mm/min}$ , 温度为  $(23 \pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$ , 湿度为  $(40 \pm 5)\%$ , 每个样品测试 6 次, 取平均值。

1.4.6 压电性能 将尺寸为  $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  的 SF 纤维毡作为压电层, 采用铝电极作为正负电极, 用聚酰亚胺(PI)胶带对其封装, 得到 SF@PENG, 其结构示意图如图 2 所示。采用示波器(普源精电科技股份有限公司 RP3500 A 型)和静电计(Tektronix 公司 6514 型)测试了 SF@PENG 的压电性能。

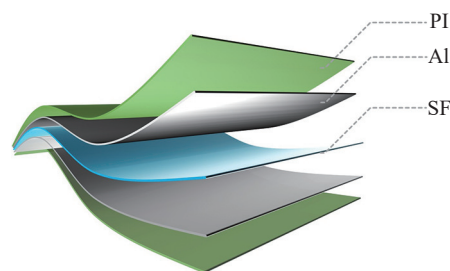


图 2 SF@PENG 的结构示意图

Fig. 2 Structural diagram of SF@PENG

## 2 结果与讨论

### 2.1 SF 纤维毡的表面形貌

图 3 所示为 SF 纤维毡的 SEM 图及其直径分布。SF-0 具有蓬松多孔的微观形貌, 纤维表面光滑, 直径约为  $1.83\ \mu\text{m}$ (图 3(a))。后处理所得 SF 纤维毡的孔隙变小, 形成更致密的三维网状结构, 随着拉伸倍数的增加, SF 纤维的宏观取向更加明显, 且纤维直径随拉伸倍数的增加而不断减小(图 3(b~d))。当拉伸倍数为 1.3 倍时, 纤维直径降至  $1.21\ \mu\text{m}$ 。这是由于在后处理过程中, 乙醇破坏了 SF 的分子内氢键<sup>[17]</sup>, 使得 SF 分子在外力

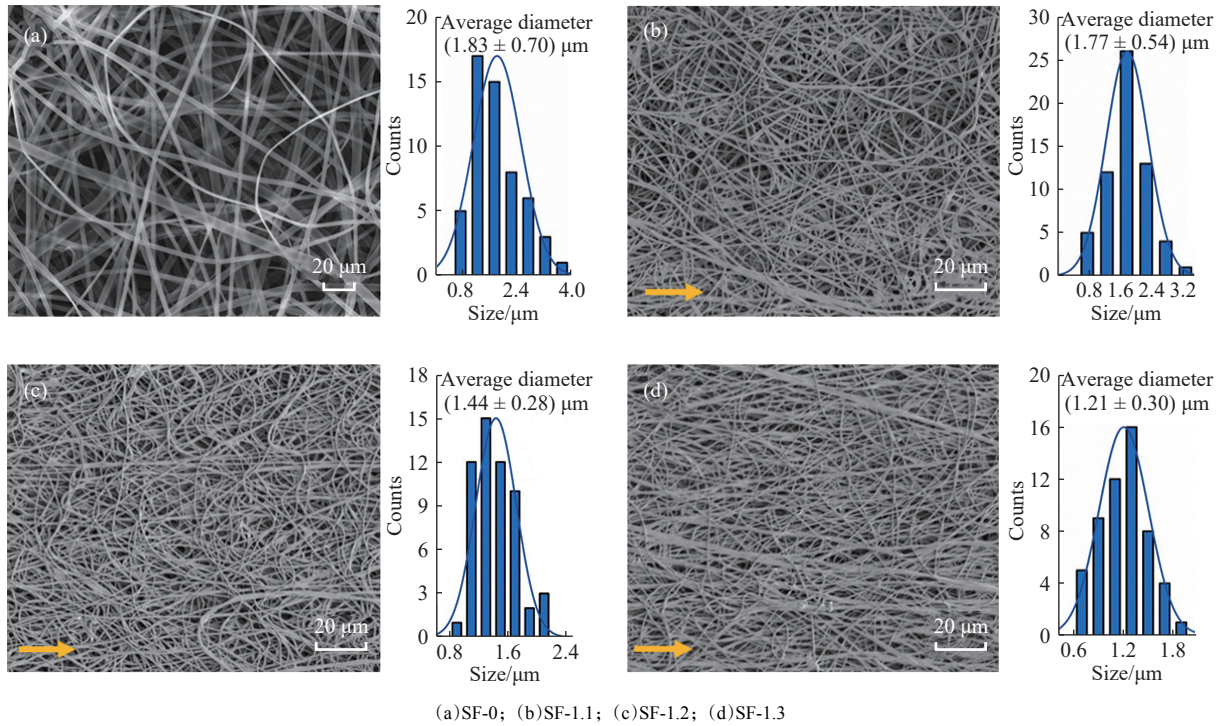


图 3 SF 纤维毡的 SEM 图及其直径分布(箭头表示其拉伸方向)

Fig. 3 SEM images and diameter distribution of SF mats (the arrow indicates the stretching direction)

作用下沿拉伸方向进行重排,导致纤维直径减小。

### 2.2 SF 纤维毡的压电性能

为考察 SF 纤维毡的压电输出性能,对 SF-1.1@ PENG 施加压力, SF 中的晶体发生偶极矩变化,在正负电极之间形成电位差,电子在外电路中从负电极流向正电极,从而呈现正向的输出电压(图 4)。当外力释放时,

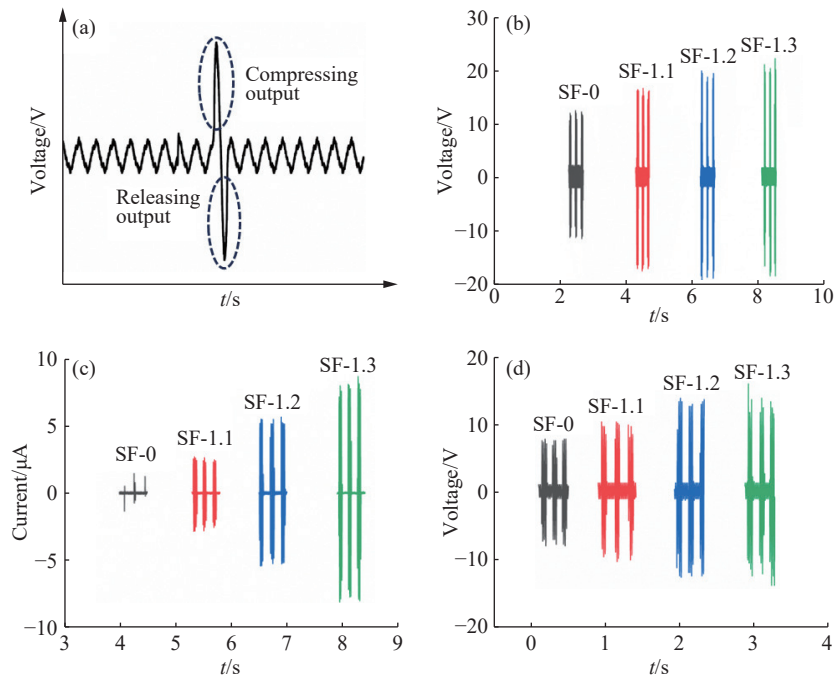


图 4 (a)当施加和撤除外力时, SF-1.1@ PENG 的输出电压;在 25 N 作用力下,器件的(b)输出电压和(c)输出电流;(d)在 11 N 作用力下,器件的输出电压

Fig. 4 (a) Voltage output of SF-1.1@ PENG under cyclic compression and release by an external force; (b) Voltage output and (c) current output of the device under a constant force of 25 N; (d) Voltage output of the device under an applied force of 11 N

器件的形变恢复,电子在外电路中向反方向移动,从而产生负向的压电输出(图 4(a))。对器件施加 25 N 的外力并进行压电测试(图 4(b, c)),当拉伸倍数从 1.1 倍增加到 1.3 倍时,PENG 的输出电压和输出电流分别从 12.1 V、1.3  $\mu\text{A}$  增大到 20.8 V、8.2  $\mu\text{A}$ 。上述压电输出性能均优于文献 [13, 14] 报道的 SF 基压电器件的最大输出电压(2.23 V<sup>[13]</sup>(60 N 外力条件下)和 1.5 V<sup>[14]</sup>(30 N 外力条件下))。当外加作用力减小到 11 N 时,基于不同拉伸倍数的 SF@PENG 的输出电压均会导致输出电压的下降(图 4(d)),进一步证实了外加作用力可影响 SF 压电器件的输出性能,其中 SF-1.3@PENG 的输出电压减小到 15 V。

SF-1.3@PENG 的压电输出性能如图 5 所示。SF-1.3@PENG 可在长时间(4 000 s)的外力(21 N)作用下,保持稳定的电压输出(18 V)和电流输出(5.2  $\mu\text{A}$ )(图 5(a, b)),表明经乙醇-拉伸处理后所得 SF 纤维毡具有稳定的压电输出性能,有望实现长期稳定运行。由于周围环境中存在多种非规律性的能量,PENG 通常需要采集不同频率的机械能(如跑步、跳跃等)以满足实际应用。在固定频率下,SF-1.3@PENG 的压电输出具有较好的稳定性;随外力频率的增大(3~6 Hz),压电输出保持稳定,无明显衰减(图 5(c))。

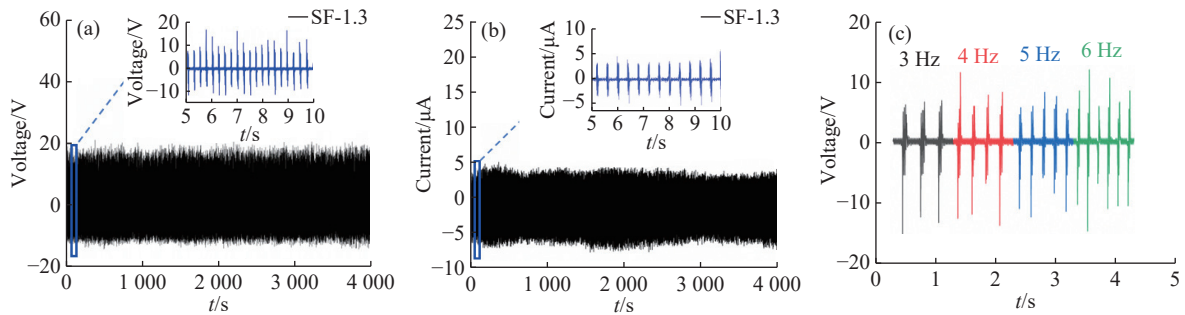
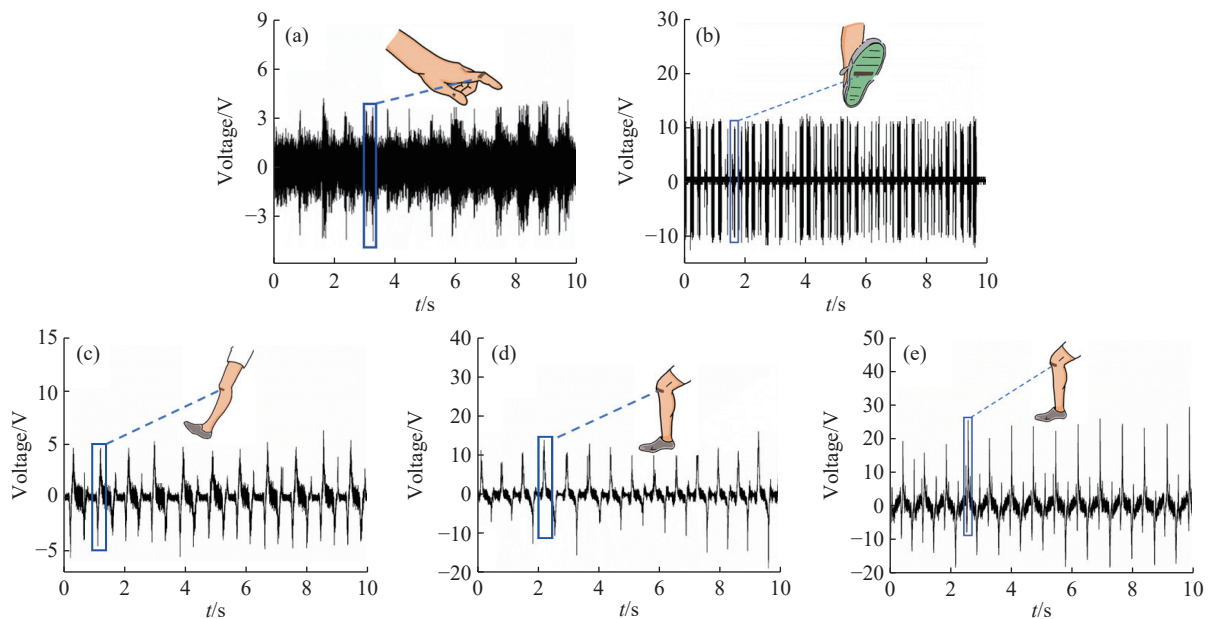


图 5 在 21 N 的外力作用下,SF-1.3@PENG 的(a)输出电压和(b)输出电流;(c)在幅值相同(11 N)但频率不同的作用力下的输出电压

Fig. 5 (a) Voltage output and (b) current output of SF-1.3@PENG under an external force of 21 N; (c) Voltage output of the PENG under the force with identical magnitude (11 N) but varying frequencies

为了验证 SF@PENG 在实际生活中的应用,将 SF-1.3@PENG 分别黏贴在手指、膝部、鞋底用于监测人体运动。黏贴到手指上的 PENG,在弯曲的状态下平均输出电压可以达到 3.7 V(图 6(a))。将 PENG 粘贴于鞋底,当人步行时 PENG 的平均输出电压为 10.8 V(图 6(b))。由于人在走路和奔跑时膝关节的弯曲程度不



(a) Finger; (b) Sole; (c—e) Knee based on different movement forms of human body: (c) Walking, (d) Jogging, (e) Fast running

图 6 SF-1.3@PENG 在人体不同部位产生的电压信号

Fig. 6 Voltage signals generated by SF-1.3@PENG at different parts of the human body

同,膝关节处佩戴的 PENG 会产生不同的形变,进而输出不同的电压。本文所构筑的器件在走路、慢跑、快跑时的平均输出电压分别为 5.2、10.2 V 和 20.8 V(图 6(c~e))。因此,可根据输出电压的不同,实现对人体运动的监测。本文制备的 SF 基压电材料及器件在实际应用中仍面临一些局限性,例如在潮湿环境下的稳定性和力学性能会影响 PENG 的长期稳定性和耐用性,后续可以通过物理封装或化学改性对其进行改进。

### 2.3 SF 纤维毡的分子和晶体结构

在基于不同分子量或纺丝液浓度制备的静电纺初生纤维毡中,以无规卷曲/ $\alpha$ -螺旋构象为主的 SF 分子<sup>[18,19]</sup>限制了 SF 材料压电性能的提升。文献<sup>[20]</sup>表明, SF 材料结晶度和取向度的提高均有利于压电性能的提升。采用 FT-IR 和 WAXD 分析后处理工艺对 SF 分子结构的影响。SF 的 FT-IR 谱图主要分为 3 个特征谱带,即酰胺 I 区(1600~1700  $\text{cm}^{-1}$ )、酰胺 II 区(1500~1600  $\text{cm}^{-1}$ )和酰胺 III 区(1220~1275  $\text{cm}^{-1}$ )。其中,1620~1635  $\text{cm}^{-1}$ 、1515~1530  $\text{cm}^{-1}$ 、1220~1245  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\beta$ -折叠结构的特征峰;1650~1660  $\text{cm}^{-1}$ 、1545~1530  $\text{cm}^{-1}$ 、1260~1275  $\text{cm}^{-1}$  处为无规卷曲/螺旋结构的特征峰。与初生纤维相比,后处理所得纤维毡在 1626  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰显著增强,同时 1656  $\text{cm}^{-1}$  处的峰强减小(图 7(a))。

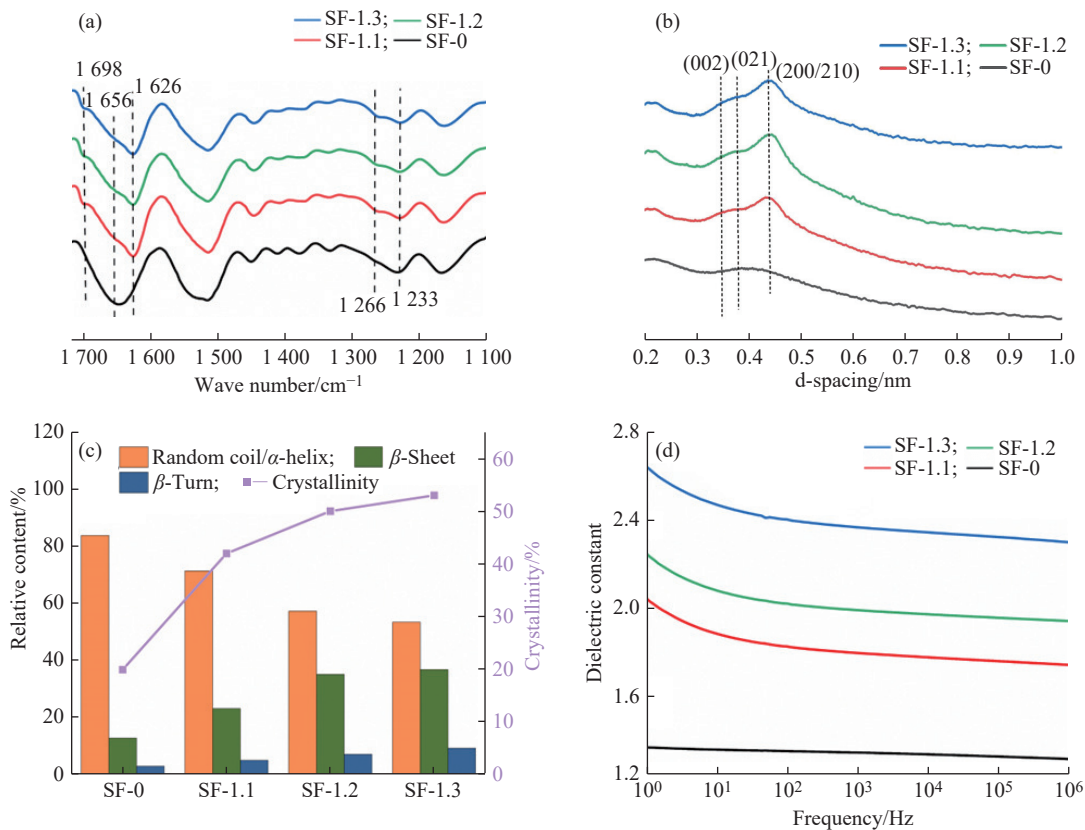


图 7 SF 纤维毡的结构分析:(a)FT-IR 光谱;(b)WAXD 图谱;(c)二级结构的相对含量和结晶度;(d)介电常数

Fig. 7 Structural analysis of SF mats: (a) FT-IR spectra; (b) WAXD profiles; (c) Relative content of secondary structure and crystallinity; (d) Dielectric constant

进一步,采用分峰拟合定量分析拉伸倍数对 SF 分子构象的影响(图 7(b, c))。由图 7(b)可知, SF 的结晶结构主要有 silk-I、silk-II 两种,其中 silk-II 的特征衍射峰的峰位为 0.35、0.37 nm 和 0.43 nm,分别对应(002)、(021)和(200/210)晶面<sup>[21,22]</sup>。后处理纤维毡均出现了对应于(021)和(200/210)晶面的衍射峰。由图 7(c)可知,初生纤维毡的结晶度仅为 20%,经 1.1 倍拉伸处理后提升至 42%;当拉伸倍数由 1.1 倍增加到 1.3 倍时, $\beta$ -折叠结构的含量从 23% 增加到 37%,结晶度逐渐增加至 53%,表明乙醇-拉伸后处理可有效诱导 SF 分子由无规卷曲/ $\alpha$ -螺旋构象向  $\beta$ -折叠构象转变。

得益于  $\beta$ -折叠结构含量和结晶度的增加,后处理 SF 纤维毡的介电常数最高可达 2.7(图 7(d)),这主要归因于 SF 分子偶极矩变化和空间电荷极化<sup>[23]</sup>。偶极矩的增大导致更多偶极子倾向于与外部电场对齐,从而增强材料的极化程度。经过乙醇-拉伸后处理后, SF 分子间氢键的相对含量增加,使得 SF 分子中的极性偶极矩

得到加强<sup>[10]</sup>,导致介电常数提升。

## 2.4 SF 纤维毡的力学性能

为满足实际应用的使用要求, SF 压电材料除应具备良好的压电性能外,还应具有合适的力学性能。SF 纤维毡处理前后的断裂强度和断裂伸长率如表 1 所示。SF-0 的断裂伸长率为 6%,断裂强度为 1.5 MPa。SF-1.1、SF-1.2 和 SF-1.3 的断裂强度分别提高至 5.5、7.5 MPa 和 10.2 MPa,断裂伸长率则呈

先增大后减小的趋势。造成该现象的原因可能为,  $\beta$ -折叠结构的增加赋予纤维毡更高的强度<sup>[24]</sup>,因而其断裂强度不断增加,由无规卷曲/ $\alpha$ -螺旋形成的非晶区提供了 SF 的延展性<sup>[25]</sup>。断裂伸长率变化的原因可能是:当拉伸倍数较小(1.1 倍和 1.2 倍)时,拉伸后的纤维表面微观结构变得更加有序,纤维沿拉伸方向排列得更加整齐;同时,乙醇分子渗入 SF 纤维中相对无序区域,破坏了 SF 链内氢键,形成分子间氢键<sup>[17]</sup>,且拉伸促使分子链沿着拉伸方向重新排列,增加分子链的取向,上述因素共同作用使纤维毡可抵抗较大的外力作用,实现断裂强度和断裂伸长率的同步提高。当拉伸倍数进一步增加到 1.3 倍时,纤维毡在后处理过程中已完成较大的伸长并定型,因此断裂伸长率较 SF-1.3 样品有所降低。

## 3 结 论

(1) 采用静电纺丝技术制备了 SF 纤维毡,通过后处理可有效调控 SF 分子构象和结晶结构,实现了 SF@PENG 性能的提升。

(2) SF-1.3@PENG 的输出电压和电流分别为 20.8 V 和 8.2  $\mu$ A,表现出 9500 次的优异循环稳定性,能够监测人体不同的运动状态。

(3) 经 1.3 倍拉伸后处理所得纤维毡的力学性能明显提升,断裂强度可达 10.2 MPa,实现了力学性能和压电性能同步提升。

(4) SF 的  $\beta$ -折叠结构含量和结晶度的增加有利于提升 SF 压电器件的压电输出,经 1.3 倍拉伸的 SF 纤维毡的  $\beta$ -折叠结构含量和结晶度分别为 37% 和 53%。

### 参考文献:

- [ 1 ] FAN F R , TANG W , WANG Z L. Flexible nanogenerators for energy harvesting and self-powered electronics [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4283-4305.
- [ 2 ] BAIRAGI S , SHAHID U I , SHAHADAT M , MULVIHILL D M , ALI W. Mechanical energy harvesting and self-powered electronic applications of textile-based piezoelectric nanogenerators: A systematic review [J]. *Nano Energy*, 2023, 111: 108414.
- [ 3 ] LI J , LONG Y , YANG F , WANG X. Degradable piezoelectric biomaterials for wearable and implantable bioelectronics [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2020, 24(1): 100806.
- [ 4 ] KWON J , SEUNG W , SHARMA B K , KIM S W , AHN J H. A high performance PZT ribbon-based nanogenerator using graphene transparent electrodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(10): 8970-8975.
- [ 5 ] YU H , HUANG T , LU M , MAO M , ZHANG Q , WANG H. Enhanced power output of an electrospun PVDF/MWCNTs-based nanogenerator by tuning its conductivity [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(40): 405401.
- [ 6 ] BOUHAMED A , BINYU Q , BÖHM B , JÖHRMANN N , BEHME N , GOEDEL W A , WUNDERLE B , HELLMIG O , KANOUN O. A hybrid piezoelectric composite flexible film based on PVDF-HFP for boosting power generation [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 208: 108769.
- [ 7 ] OKADA K , YANAGISAWA T , KAMESHIMA Y , NAKAJIMA A. Properties of TiO<sub>2</sub> prepared by acid treatment of BaTiO<sub>3</sub> [J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(11): 1921-1929.
- [ 8 ] ZHOU Y , GAO D , LYU B , ZHENG C , TANG L , GUO S , MA J. Close-loop recyclable and flexible halide perovskite@wool

表 1 SF 纤维毡的力学性能

Table 1 Mechanical properties of SF mats

Samplpe	Stress/MPa	Strain/%
SF-0	1.50±0.19	6.00±0.60
SF-1.1	5.50±0.30	9.83±1.45
SF-1.2	7.50±0.37	17.86±1.54
SF-1.3	10.20±0.45	11.21±1.80

- keratin sensor with piezoelectric property [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 84: 428-435.
- [9] ZHAO J, LI T, SUN H, LU Z, XIONG T, LI D, SUN D. Regulated crystallization and piezoelectric properties of bio-based poly(*l*-lactic acid)/ diatomite composite fibers by electrospinning [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, 7(6): 218.
- [10] SOHN C, KIM H, HAN J, LEE K T, ŠUTKA A, JEONG C K. Generating electricity from molecular bonding-correlated piezoresponse of biodegradable silk nanofibers [J]. *Nano Energy*, 2022, 103: 107844.
- [11] YUCEL T, CEBE P, KAPLAN D L. Structural origins of silk piezoelectricity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(4): 779-785.
- [12] VERONICA A, HSING I M. An insight into tunable innate piezoelectricity of silk for green bioelectronics [J]. *ChemPhysChem*, 2021, 22(22): 2266-2280.
- [13] RATHINASAMY S K, MAHESWAR R, LORINCZ J. Silk fibroin-based piezoelectric sensor with carbon nanofibers for wearable health monitoring applications [J]. *Sensors*, 2023, 23(3): 1373.
- [14] LIU J H, LI W D, JIA J, TANG C Y, WANG S, YU P, ZHANG Z M, KE K, BAO R Y, LIU Z Y, WANG Y, ZHANG K, YANG M B, YANG W. Structure-regenerated silk fibroin with boosted piezoelectricity for disposable and biodegradable oral healthcare device [J]. *Nano Energy*, 2022, 103: 107787.
- [15] 蔡国龙, 赵伟焜, 祝天浩, 姚响, 张耀鹏. 丝素蛋白水凝胶中的蛋白构象转变速率对其表面黏附细胞增殖的影响 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(4): 312-321.
- CAI G L, ZHAO W K, ZHU T H, YAO X, ZHANG Y P. The effect of protein conformational transition rate in silk protein hydrogels on the surface adhesion and proliferation of cells [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(4): 312-321.
- [16] HASTURK O, JORDAN K E, CHOI J, KAPLAN D L. Enzymatically crosslinked silk and silk-gelatin hydrogels with tunable gelation kinetics, mechanical properties and bioactivity for cell culture and encapsulation [J]. *Biomaterials*, 2020, 232: 119720.
- [17] 何维仁. 丝素蛋白在醇-水溶剂中的构象变化机理及其药物释放应用研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2010.
- HE W R. Study on the mechanism of conformational changes of silk fibroin in alcohol-water solvents and its drug release applications [D]. Nanning: Guangxi University, 2010.
- [18] KOPP A, SMEETS R, GOSAU M, KRÖGER N, FUEST S, KÖPF M, KRUSE M, KRIEGER J, RUTKOWSKI R, HENNINGSEN A, BURG S. Effect of process parameters on additive-free electrospinning of regenerated silk fibroin nonwovens [J]. *Bioactive Materials*, 2020, 5(2): 241-252.
- [19] WANG M, JIN H J, KAPLAN D L, RUTLEDGE G C. Mechanical properties of electrospun silk fibers [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(18): 6856-6864.
- [20] SENCADAS V, GARVEY C, MUDIE S, KIRKENS GAARD J J K, GOUADEC G, SAMUEL H. Electroactive properties of electrospun silk fibroin for energy harvesting applications [J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104106.
- [21] SHEN Y, JOHNSON M A, MARTIN D C. Microstructural characterization of bombyx mori silk fibers [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(25): 8857-8864.
- [22] UM I C, KI C S, KWEON H, LEE K G, IHM D W, PARK Y H. Wet spinning of silk polymer: II. Effect of drawing on the structural characteristics and properties of filament [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2004, 34(1): 107-119.
- [23] KAMBALE R C, SHAIKH P A, BHOSALE C H, RAJPURE K Y, KOLEKAR Y D. The effect of  $M_n$  substitution on the magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite synthesized by an autocombustion route [J]. *Smart Materials and Structures*, 2009, 18(11): 115028.
- [24] KOH L D, CHENG Y, TENG C P, KHIN Y W, LOH X J, TEE S Y, LOW M, YE E, YU H D, ZHANG Y W, HAN M Y. Structures, mechanical properties and applications of silk fibroin materials [J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 46: 86-110.
- [25] CHEN S, LIU M, HUANG H, CHENG L, ZHAO H P. Mechanical properties of Bombyx mori silkworm silk fibre and its corresponding silk fibroin filament: A comparative study [J]. *Materials & Design*, 2019, 181: 108077.

(责任编辑: 王吉晶)