[研究・设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2023.02.006

多孔聚二甲基硅氧烷/碳纳米管复合 压阻式柔性压力传感器的制备

郭鑫雷,刘 鑫,胡汉春,胡呈安

(西安工程大学 机电工程学院,陕西西安 710048)

摘 要:为解决目前柔性压力传感器制备工艺复杂和透气性差的问题,课题组提出在棉织物表面贴附导电铜箔作为电 极、结合氯化钠模板法和浸渍-干燥法制作多孔聚二甲基硅氧烷/碳纳米管复合压阻层而制得压阻式柔性压力传感器的 方法。课题组对传感器压阻层的表面微观形貌进行观察,并对传感器的性能进行了测试。结果表明:当碳纳米管溶液质 量分数为1.5%时,制备的传感器的工作压力范围为0~30 kPa;在0~4 kPa 和4~30 kPa 压力范围时传感器灵敏度分别 为546 和2 Pa⁻¹;迟滞性约为5.7%,可检测约为60 Pa 的压力。该传感器不仅具有良好的稳定性和重复性,而且可清晰 识别手指触压、肘部弯曲及喉部吞咽信号,在运动监测等领域具有潜在应用前景。

关键 词:柔性压力传感器;氯化钠模板法;浸渍-干燥法;聚二甲基硅氧烷;碳纳米管
 中图分类号:TP212 文献标志码:A 文章编号:1005-2895(2023)02-0034-08

Preparation of Porous Polydimethylsiloxane/Carbon Nanotube Composite Piezoresistive Flexible Pressure Sensor

GUO Xinlei, LIU Xin, HU Hanchun, HU Chengan

(School of Mechanical & Electrical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract: In order to solve the problems of complicated preparation process and poor permeability of flexible pressure sensor, a method for preparing piezoresistive flexible pressure sensor by attaching conductive copper foil as electrode on the surface of cotton fabric, combining sodium chloride template method and impregnation-drying method to make porous polydimethylsiloxane/carbon nanotube composite piezoresistive layer was proposed. The surface microscopic morphology of the piezoresistive layer of the sensor was observed and the performance of the sensor was tested. The results show that when the mass fraction of carbon nanotubes is 1.5 %, the working range of the prepared sensor is 0 - 30 kPa, and its sensitivity in the pressure range of 0 - 4 kPa and 4 - 30 kPa is 546 Pa⁻¹ and 2 Pa⁻¹. The sensor hysteresis is about 5.7%, which can detect a pressure of about 60 Pa. The sensor not only has good stability and repeatability, but also can clearly identify finger touch pressure, elbow bending and throat swallowing signals, and has potential applications in areas such as motion monitoring.

Keywords: flexible pressure sensor; sodium chloride template method; impregnation-drying method; polydimethylsiloxane; carbon nanotubes

近年来,可穿戴设备在医疗健康和运动检测等领 域发挥着重要作用,与基于刚性组件的可穿戴设备相 比,柔性可穿戴设备因具有可弯折性和可延展性等特 点成为研究热点^[13]。柔性压力传感器作为柔性可穿 戴设备的重要组成部分,是人体与外界信息交互的关 键,在体育、航空、军事及健康监测等领域具有广阔的

收稿日期:2022-10-14;修回日期:2022-12-06

基金项目:西安市现代智能纺织装备重点实验室资助项目(2019220614SYS021CG043)。

第一作者简介:郭鑫雷(1995),男,河南商丘人,硕士研究生,主要研究方向为可穿戴柔性传感器。E-mail:guoxinleixpu@163. com

应用前景^[49]。目前常见的柔性压力传感器根据信号 转换机理可分为电容式、压电式和压阻式3种类型。 其中压阻式传感器因具有结构简单、功耗低和信号易 采集等特点引起科研人员的广泛关注。压阻式柔性压 力传感器一般包括电极、压阻层和封装层,其中压阻层 和电极的制备对传感器性能至关重要。压阻层一般由 基体材料和活性材料组成,活性材料主要包括石墨烯 (graphene)、金属材料和碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)等^[10]。其中石墨烯和金属材料因成本较高难以 在生活中广泛应用,而碳纳米管作为碳同素异形体,因 具有优异的机械性能和高化学稳定性常被制作成性能 优异的复合材料。压阻层的基体材料常采用具有较好 的柔韧性和可压缩性的多孔聚合物,其中聚二甲基硅 氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)作为一种热固性黏 弹性聚合物,具有较低的玻璃化转变温度,可以轻易地 制得多孔海绵结构,并与碳纳米管结合制备压阻层。 Iglio 等^[11] 通过复制牺牲糖模板随后滴注 CNT 墨水, 使用低成本的工艺制备了多孔 PDMS/CNT 柔性压阻 式压力传感器,该传感器能够可靠地同时检测压缩模 式下的超小应变(0.1%)和压力(20 Pa),以及大动态 范围(即 60% 应变和 50 kPa 压力)。Ghahramani 等^[12] 将柠檬酸颗粒、PDMS 和碳纳米管混合后放入模具中 固化,然后将固化后的混合物放入乙醇中溶解掉柠檬 酸,从而制备多孔 PDMS/CNT 柔性压阻式压力传感 器:该传感器可以承受高达2 kN 的力而无任何明显的 宏观损伤。赵秀华等[13]采用方糖模板法制备多孔 PDMS 海绵,用镀银碳纳米管修饰海绵结构,所制备的 压力传感器的灵敏度为718 Pa⁻¹、工作范围为40 kPa、 响应时间为1.14 s。上述研究中采用模板法制作压阻 层,为低成本工艺柔性压力传感器的制备提供了更多 可选方案,但很少涉及对传感器电极的研究。电极是 传感器信号转换的关键,对传感器的性能尤其重要,目 前柔性传感器的电极大多以弹性聚合物薄膜为基底, 通过喷墨打印、丝网印刷和磁控溅射等方法制备而成, 制备工艺复杂、成本高,且弹性聚合物的透气性差,不 利于人体长时间穿戴,因此实现工艺简单、低成本且具 有良好透气性的传感器的制备成为研究的焦点。

织物具有良好的透气性和穿戴舒适性,且织物比

较常见、价格低廉,是制备柔性压力传感器的良好选择。故课题组通过在平纹棉织物的上表面贴附导电铜箔作为传感器的电极层及封装层,采取氯化钠(NaCl) 模板法制备 PDMS 多孔海绵结构,用碳纳米管修饰多 孔海绵结构制备压阻层,对压阻层的微观形貌以及压 阻层的制备工艺进行研究,以期实现多孔 PMDS/CNTs 复合压阻式柔性压力传感器的制备,并利用制备的传 感器对手指触压、肘部弯曲及喉部吞咽信号进行测试, 为健康监测和运动等领域的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

平纹棉织物(面密度约为140 g/m²);导电铜箔 (厚度为0.03 mm,深圳市标质胶粘制品有限公司); 氯化钠(NaCl,分析纯(analytical reagent, AR)不小于 99.8%);聚二甲基硅氧烷(PDMS, Dow Corning Sylgard184);羧基化多壁碳纳米管水分散液(质量分 数约为10%,长度 <10 μ m,直径 >50 nm,江苏先丰纳 米材料科技有限公司)。

1.2 传感器制备

多孔 PMDS/CNTs 复合压阻式柔性压力传感器包 括电极层、封装层和压阻层 3 个部分,其工作原理如图 1 所示。当未对传感器施加压力时,传感器两电极层 之间的距离最大,传感器电阻值处于最大状态;当对传 感器施加压力时,压阻层被压缩,两电极层之间的距离 减小,传感器电阻值变小,当撤去压力后,传感器恢复 初始状态。





多孔 PMDS/CNTs 复合压阻式柔性压力传感器的制备工艺流程如图 2 所示,主要包括 PDMS/CNTs 海绵的制备、织物电极的制备和传感器的组装。工艺流



图 2 传感器制备工艺流程图 Figure 2 Flow chart of sensor fabrication process

程:①首先将 PDMS 和 NaCl 晶体以 12:1的质量比倒入 烧杯中混合搅拌 30 min,再将 NaCl/PDMS 混合物放入 尺寸为 20 mm × 15 mm × 2 mm 的模具中压制定形;接 着放入 80 ℃加热固化炉(FCE-3000)中固化 30 min, 随后放入清水中直至 NaCl 晶体全部溶解后得到多孔 PDMS海绵, PDMS海绵实物如图3(a)所示。配制出 质量分数分别为 0.5%, 1.0% 和 1.5% 的碳纳米管溶 液,将 PDMS 海绵在碳纳米管溶液中浸渍 20 min 后放 入80℃的加热固化炉中干燥1h得到PDMS/CNTs海 绵,实物如图3(b)所示。②将平纹棉织物按图2所示 尺寸裁剪出2块作为传感器的封装层;按图2所示尺 寸裁剪出2块导电铜箔,随后将其贴附在棉织物上制 备出织物电极,织物电极实物如图3(c)所示。③最后 将制备好的 PDMS/CNTs 海绵放置于 2 织物电极中 间,在电极面的棉织物上贴附双面胶完成传感器的封 装,柔性传感器实物如图3(d)所示。

1.3 表征与测试

采用场发射扫描电镜(FE-SEM SU-8010)对压阻 层表面微观形貌进行表征;对传感器的灵敏度、迟滞 性、稳定性、重复性和分辨率,以及手指触压、肘部弯曲 和喉部吞咽应用进行测试。

. . .

压阻式传感器的灵敏度:

$$S = \frac{\Delta R/R_0}{\Delta p}; \tag{1}$$

$$\Delta R = R_0 - R_o \tag{2}$$





式中:S 为灵敏度, Pa^{-1} ; R_0 为初始电阻, Ω ; R 为加载 后电阻, Ω ; ΔR 为相对阻值变化量, Ω ; Δp 为相对压力 变化量, kPa_o [研究・设计]

迟滞性通常指传感器加载及卸载载荷曲线的最大 高度差:

$$E_{\rm H} = \frac{\Delta y_{\rm m}}{Y_{\rm F}} \times 100\% \ (3)$$

式中: $E_{\rm H}$ 为最大迟滞误差; $\Delta y_{\rm m}$ 为加载卸载输出电阻 变化率的最大差值; $Y_{\rm F}$ 为输出电阻变化率的满量 程值。

传感器的测试装置如图 4 所示,将传感器放在拉 力试验机(ZQ-21B-1)的2 压块之间,把数字电桥 (VICTOR-4091C)的2夹头加持在传感器的引脚处,设 置数字电桥测试电压1 V、频率10 kHz、阻抗100 Ω ,采 集传感器的电阻值,并将采集到的数据实时上传至电 脑。通过对传感器连续施加1,10和30kPa的压力实 现传感器的稳定性测试。采用自组装步进式电机压块 对传感器施加2 kPa 的往复压力实现传感器重复性测 试。其中,压块的测试频率为1Hz,压块装置如图5所 示。手指触压测试是在传感器底部贴上双面胶将其固 定在桌面上,手指间歇2s触压释放传感器,重复5 次,测试传感器对人体手指按压响应。肘部弯曲测试 是用胶带将传感器贴在肘关节处,肘部做出弯曲动作 使关节处的弯曲角度分别呈 0°,30°,60°和 90°,测试 传感器对人体肘部运动响应。分辨率测试是将传感器 固定在桌面上,分别将质量为0.313 g(压力约60 Pa) 的小螺母和1.000 g(压力约 190 Pa)的砝码间歇放在 传感器上,测试传感器的分辨率。喉部吞咽测试是将 传感器贴在测试人员的喉部,连续做出4次吞咽动作, 测试传感器对人体喉部吞咽动作响应。



图4 传感器测试装置 Figure 4 Sensor test device





2 结果与讨论

2.1 压阻层表面微观形貌分析

制备的 PDMS 海绵骨架的 SEM 图像如图 6 所示, PDMS 海绵骨架呈蜂窝状,孔隙较小,孔的个数较多, 因为 NaCl/PDMS 混合物中 NaCl 的含量较多,当 NaCl 在水中溶解后得到的 PDMS 海绵的孔就较为密集且孔 隙较小。



图 6 PDMS 海绵骨架的 SEM 图像 Figure 6 SEM image of PDMS sponge skeleton

将 PDMS 海绵浸染在不同质量分数的碳纳米管溶 液里,其 SEM 图像如图 7 所示。从图中可以看出,当 PDMS 海绵未浸染碳纳米管溶液时,海绵骨架表面较 为光滑,当碳纳米管溶液的质量分数为 0.5% 时,海绵 骨架上出现少量的碳纳米管纤维附着,随着碳纳米管 溶液质量分数的增大,海绵骨架上附着的碳纳米管逐 渐增多,形成密集的碳纳米管导电网络。

2.2 传感器性能分析

2.2.1 灵敏度

为探究不同质量分数的碳纳米管溶液对传感器灵



图 7 PDMS 海绵浸染在不同质量分数的碳纳米管溶液中的 SEM 图像 Figure 7 SEM images of PDMS sponges impregnated in carbon nanotube solutions with different mass percentages

敏度的影响,分别对3种不同质量分数的碳纳米管溶 液制备的传感器施加0~30 kPa的压力进行灵敏度测 试,测试灵敏度曲线如图8所示。从图中可以看出,在 0~30 kPa 压力范围内,3 种传感器的电阻变化率均随 压力的增大而增大,均在0~4 kPa 压力范围内增幅比 较明显,在4~30 kPa 压力范围内增幅比较缓慢。因 此将灵敏度曲线分成2个阶段,分别对2个阶段灵敏 度曲线进行拟合,碳纳米管溶液质量分数分别为 0.5%,1.0%和1.5%的传感器在0~4 kPa 压力范围 内的灵敏度分别为 173,174 和 546 Pa⁻¹,在 4~30 kPa 压力范围内的灵敏度分别为4,3和2 Pa⁻¹。在0~4 kPa 压力范围内传感器灵敏度随碳纳米管溶液质量分 数的增加而增大,这是因为碳纳米管溶液质量分数越 高,附着在 PDMS 海绵骨架上的碳纳米管数量就越多, 在施加同样压力的情况下碳纳米管溶液质量分数越高 的传感器电阻变化越明显;在4~30 kPa 压力范围内 传感器灵敏度随碳纳米管溶液质量分数的增加逐渐减 小,这是因为当压力超过4 kPa 后,碳纳米管溶液质量 分数较高的传感器电阻已接近最小值,因而碳纳米管 溶液质量分数较高的传感器的灵敏度稍低。由于在 0~4 kPa 压力范围内传感器灵敏度随碳纳米管溶液质 量分数的增加而增加,在4~30 kPa 压力范围内几种 传感器灵敏度相差较小,因此课题组选用碳纳米管溶 液质量分数为1.5%的传感器进行性能和应用测试。



图8 不同碳纳米管溶液质量分数下的 传感器灵敏度



2.2.2 迟滞性

对传感器施加 0~30 kPa 的往复压力进行传感器 的迟滞性测试,测试结果如图 9 所示。从图中可以看 出传感器加载和卸载曲线最大高度差在压力为 1 kPa 的位置,根据式(3)可以计算出最大迟滞误差约为 5.7%,这可能是由于传感器在卸载时 PDMS 海绵发生 的弹性形变需要一定的恢复时间,而在初始卸载时的 压力较大,所以 PDMS 海绵的变形量较小,当卸载时的 压力到达1 kPa 时 PDMS 海绵的弹力最大,此时发生 的形变最大,所以在此处产生最大的迟滞。



图9 传感器迟滞性 Figure 9 Sensor hysteresis

2.2.3 稳定性

对传感器施加1,10 和30 kPa的压力进行传感器的稳定性测试,测试结果如图10所示。从图中可以看出,对传感器往复施加相同压力,稳定性曲线呈现周期性的尖锐状波形,且波形较为相似,峰值的差异较小,传感器在不同压力下的波形形状相同,说明传感器具有良好的稳定性。





2.2.4 重复性

用步进式电机压块对传感器施加2kPa的往复压 力近1000次进行传感器重复性测试,测试结果如图 11 所示。从图 11(a)可以看出电阻率的波形和振幅 保持了良好的一致性,从图 11(b)可以看出传感器在 进行 200 次和 800 次循环测试后,波形的峰值偏差较 小,说明传感器具有良好的重复性。



图11 传感器重复性

Figure 11 Repeatability of sensor

2.2.5 分辨率

将质量为 0.313 g(压力约 60 Pa)的小螺母和 1.000 g(压力约 190 Pa)的砝码间歇放在传感器上进 行传感器分辨率的测试,测试结果如图 12 所示。从图 中可以看出,在物体放到传感器上面后电阻变化率开 始增大,当移开物体时电阻变化率又恢复初始值,说明 传感器具有较好的灵敏度和低检测限。

2.3 传感器应用

传感器手指触压、肘部弯曲和喉部吞咽测试结果 如图 13 所示。从图 13(a)可以看出,对传感器连续进 行 5 次的触压和释放,电阻变化率的波形都较为相似, 且峰值差异较小,说明传感器可清晰地对手指按压信 号进行识别和反馈。从图 13(b)可以看出,传感器在 肘部弯曲角度相同时的电阻变化率比较均匀,随着肘 部弯曲角度的增大,电阻变化率也逐渐增大,说明传感





Figure 13 Application of sensor

器可以清晰地对人体肘部弯曲进行识别和反馈。从图 13(c)可以看出,当测试人员连续进行4次吞咽动作 时,曲线峰值有略微的差异,可能是由于测试人员每次 吞咽的力度不同导致的,曲线的波形较为相似,说明传 感器可以对人体喉部吞咽动作做出清晰的辨识。以上 应用测试说明,该传感器在运动监测和医疗健康等领 域具有潜在的应用前景。

3 结论

课题组通过在平纹棉织物表面贴附导电铜箔,利用 NaCl模板法和浸渍-干燥法得到多孔 PDMS 导电海绵,使用低成本的工艺制备了多孔聚二甲基硅氧烷/碳纳米管复合压阻式柔性压力传感器,通过对压阻层的表面微观形貌观察及对传感器进行测试,得到以下结论:

 在0~4 kPa 压力范围内传感器灵敏度随碳纳 米管溶液质量分数的增加而增大,在施加同样压力的 情况下碳纳米管溶液质量分数越高的传感器电阻变化 越明显;在4~30 kPa 压力范围内传感器灵敏度随碳 纳米管溶液质量分数的增加逐渐减小。

2)当碳纳米管溶液质量分数为1.5%时制备的 传感器具有0~30 kPa的工作范围,其在0~4 kPa和 4~30 kPa 压力范围的灵敏度分别为546 Pa⁻¹和2 Pa⁻¹,该传感器的迟滞性约为5.7%,可检测约为60 Pa的压力,具有良好的稳定性和重复性。

 制备的传感器可清晰地识别和反馈手指按压、 肘部弯曲以及喉部吞咽信号,有望在医疗健康和运动

监测等领域得到应用。

参考文献:

- [1] 江文静,廖静文,张雪慧,等.导电复合水凝胶的分类及其在柔性 可穿戴设备中的应用[J].复合材料学报,2022,40:1-17.
- [2] YIN Y, GUO C, LI H, et al. The progress of research into flexible sensors in the field of smart wearables [J]. Sensors, 2022, 22 (14): 5089.
- [3] WANG X F, YU J H, CUI Y X, et al. Research progress of flexible wearable pressure sensors [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2021,330;112838.
- [4] NAN X, WANG X, KANG T, et al. Review of flexible wearable sensor devices for biomedical application [J]. Micromachines, 2022, 13(9): 1395.
- [5] GAO Y, XIAO T, LI Q, et al. Flexible microstructured pressure sensors: design, fabrication and applications [J]. Nanotechnology, 2022,33(32):322002.
- [6] DUAN Y, HE S, WU J, et al. Recent progress in flexible pressure sensor arrays[J]. Nanomaterials, 2022, 12(14):2495.
- [7] ZHANG J W, ZHANG Y, LI Y Y, et al. Textile-based flexible pressure sensors: a review[J]. Polymer Reviews,2022,62(1):65 -

94.

- [8] 侯星宇,郭传飞.柔性压力传感器的原理及应用[J].物理学报, 2020,69(17):16.
- [9] JI C, ZHANG Q, JING Z, et al. Highly sensitive wearable flexible pressure sensor based on conductive carbon black/sponge[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2021,68(10): 5198 - 5203.
- [10] WAN Y B, WANG Y, GUO C F. Recent progresses on flexible tactile sensors[J]. Materials Today Physics, 2017, 1:61-73.
- [11] IGLIO R, MARIANI S, ROBBIANO V, et al. Flexible polydimethylsiloxane foams decorated with multiwalled carbon nanotubes enable unprecedented detection of ultralow strain and pressure coupled with a large working range [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(16):13877-13885.
- [12] GHAHRAMANI P, BEHDINAN K, NAGUIB H E. Development of piezoresistive PDMS/MWCNT foam nanocomposite sensor with ultrahigh flexibility and compressibility [J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2022, 33(14):1751-1761.
- [13] 赵秀华,徐伟,易旺民,等.基于 Ag/CNTs-PDMS 的高灵敏度柔性 压力传感器研制及性能测试[J]. 航天器环境工程,2019,36 (3):271-277.

(上接第33页)

转盘装置简化为齿轮轴进行选型与强度校核,保证了 方案可行性。采用 PLC 作为控制核心设计了控制系 统,通过伺服电机控制轧辊位置及辊缝距离,可实现对 轧辊的快速更换与辊缝的精确调节。通过位移传感 器、限位开关及角度传感器,实时监控机组运行状态, 有效防止换辊过程中碰辊等意外事故发生,保证了换 辊过程的安全性。该设计克服了目前手动更换轧辊所 具有的劳动强度大、效率低及调节精度差的缺陷,可大 大提高生产效率及经济效益,为冷弯成形机组的设计 与改进提供新的思路。而对于机组运行过程中的振动 稳定性、误差补偿及定位精度等问题将在后续的研究 中进一步考虑。

参考文献:

- [1] 韩飞,刘继英,艾正青,等. 辊弯成型技术理论及应用研究现状
 [J]. 塑性工程学报,2010,17(5):53-60.
- [2] 康永林. 汽车轻量化先进高强钢与节能减排[J]. 钢铁,2008,43
 (6):1-7.
- [3] 王翠表,李强,于涛,等.薄壁方钢管冷弯机构设计[J].现代制造

工程,2004(10):96-97.

- [4] NAGAMACHI T, NAKAKO T, NAKAMURA D. Effects of roll diameter and offset on sectional shape of square steel pipe processed by roll forming [J]. Materials Transactions, 2011, 52 (12): 2159 – 2164.
- [5] 高强,刘文杰,李栋,等.基于 S7-1500 的轧辊位置自动调整系统 在直接成方冷弯型钢机组中的应用与研究[J].现代制造工程, 2018(11):131-135.
- [6] 王文红, 顾卫彬. PLC 和触摸屏在多工位冷锻成形机中的应用
 [J]. 锻压技术, 2012, 37(1):105-109.
- [7] 李娟,田立臣.西门子 S7-1500PLC 在螺纹钢生产线中的应用[J]. 可编程控制器与工厂自动化,2014(6):18-22.
- [8] 苗玉刚,赵峰.滚珠丝杆升降机的一种制动结构设计与分析[J].
 重型机械,2014(5):72-76.
- [9] 黄柯,文永蓬,周贤周.利用响应面法的高速齿轮轴多目标优化方法[J/OL].机械科学与技术:1-9[2022-09-03]. DOI:10.13433/j. cnki.1003-8728.20220074.
- [10] 武永强,于涛.触摸屏在伺服电机控制系统中的应用[J].机械工程与自动化,2021(6):157-159.
- [11] 王光祥.基于触摸屏和 PLC 的物料智能分拣控制系统设计[J].
 集成电路应用,2021,38(12):26-28.