http://www.seejournal.cn

E-mail: htqhjgc@126.com

Tel: (010)68116407, 68116408, 68116544

基于 Ag/CNTs-PDMS 的高灵敏度 柔性压力传感器研制及性能测试

赵秀华¹,徐伟¹,易旺民²,彭倚天^{1*} (1. 东华大学 机械学院,上海 201620; 2. 北京卫星环境工程研究所,北京 100094)

摘要:智能传感的应用对柔性压力传感器的需求量和性能提出了更高的要求,因此,需要开发一种 简单、廉价、可批量化的方法实现大范围、高灵敏压力传感器的制造。文章基于压阻效应,采用浸渍-干 燥法制备了一种基于镀银碳纳米管-聚二甲基硅氧烷(Ag/CNTs-PDMS)复合结构的柔性压力传感器。研 究表明,所制备的压力传感器具有较高的灵敏度(0.718 kPa⁻¹)、较宽的工作范围(40 kPa)、较短的响 应时间(1.14 s)以及良好的可重复性,有望用于在轨实时压力监测。

关键词:柔性压力传感器;镀银碳纳米管;聚二甲基硅氧烷;压阻效应;浸渍-干燥法 中图分类号:TP212.1^{*}2 文献标志码:A 文章编号:1673-1379(2019)03-0271-07 DOI:10.12126/see.2019.03.012

Development and performance test of highly sensitive flexible pressure sensor based on Ag/CNTs-PDMS materials

ZHAO Xiuhua¹, XU Wei¹, YI Wangmin², PENG Yitian^{1*}

(1. College of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094, China)

Abstract: The realization of intelligent sensing involves high requirements on the number and the performance of flexible pressure sensors, Therefore, it is nessary to develop a simple, inexpensive, and scalable method for manufacturing the sensors with high sensitivity and relatively large scope. A flexible piezoresistive pressure sensor is developed based on the silver/carbon nanotubes-polydimethylsiloxane (Ag/CNTs-PDMS) composite prepared by the cube sugar template method and with the dip-drying process. The test result indicates that the thus developed sensor has a most high sensitivity of 0.718 kPa⁻¹, a wide working range (up to 40 kPa), a short response time of 1.14 s, as well as a good repeatability. Owing to its good sensing properties, this sensor has a potential application in the detection of pressure in real-time.

Keywords: flexible pressure sensor; silver-coated carbon nanotubes; PDMS; piezoresistive effect; dipdrying process

收稿日期: 2018-12-20; 修回日期: 2019-05-19

基金项目:北京卫星环境工程研究所创新基金项目(编号: CAST-BISEE 2017-001)

ZHAO X H, XU W, YI W M, et al. Development and performance test of highly sensitive flexible pressure sensor based on Ag/CNTs-PDMS materials[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2019, 36(3): 271-277

引用格式: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

0 引言

近年来,柔性电子器件在智能交通、运动表现 监控^[1]、智能机器人^[2]、可穿戴电子设备^[3]和人机交 互^[4]等应用方面正在发挥重要的作用。这对柔性压 力传感器的需求量和性能提出了更高要求。传统的 晶体管基传感器件大多基于金属和半导体材料[5-7], 虽然其有较高的灵敏度,但拉伸性受到很大限制。 柔性压力传感器克服了传统压力传感器刚性易脆 的缺点,并且具有较好的生物相容性、可拉伸性、透 明性及可连续检测等优势^[8-9]。目前报道的柔性压 力传感器包括基于微结构橡胶介电层的电容式传 感器[10]、有机场效应晶体管[11]、纳米线活性阵列场 效应晶体管^[12]、可逆互锁纳米纤维传感器^[13]等。然 而,这些柔性压力传感器的制备过程复杂,制造成 本高昂。因此,有必要提出一种简单有效的方法来 制备具有较高灵敏度、较大压力范围的柔性压力传 感器。

压阻型压力传感器可以将力信号转换为电信 号,具有成本低、易于加工、便于信号采集等优点^[14]。 导电海绵具有良好的机械柔韧性和导电性能^[15], 非常适于制备压阻型传感器。研究人员通过化学气 相沉积^[15]、纤维素纳米纤维海绵^[16]、基于金属-聚合 物炭化的杂化海绵^[17]等手段制备了各种各样的导 电海绵。但是,这些方法均工艺复杂,成本较高,不 适用于量产。随后,人们发现了一种基于方糖模板 法的聚二甲基硅氧烷(PDMS)多孔海绵的制备方 法^[18]。宋宇等^[19]使用碳纳米管作为导电填充物,负 载到 PDMS 海绵中制备压阻型压力传感器,但其灵 敏度较低,仅为 0.033 kPa⁻¹,这可能是由于碳纳米管 间接触电阻较大。

本文使用镀银碳纳米管(Ag/CNTs)填充的 PDMS 柔性海绵结构作为压阻材料制备压阻型压 力传感器,旨在降低碳纳米管间的接触电阻,提高 传感器的灵敏度;并研究了 Ag/CNTs 在导电海绵 中的质量占比对传感器灵敏度的影响,以及导电海 绵压力传感器的重复性、迟滞性和响应时间。

1 Ag/CNTs-PDMS 海绵柔性压力传感器的 制备与组装

PDMS 具有较低的弹性模量,较好的化学和热

稳定性,因此被选择作为柔性载体材料;Ag/CNTs 颗粒导电性较好,并且碳纳米管具有较好的柔性和 良好的可弯曲性,因此,Ag/CNTs颗粒被选择作为 导电填充物。图1所示为Ag/CNTs-PDMS海绵柔 性压力传感器的组装过程。



图 1 Ag/CNTs-PDMS 柔性压力传感器组装过程示意

Fig. 1 Schematic diagram of the assembly of the Ag/CNTs-PDMS flexible pressure sensors

首先,采用方糖模板法^[18] 制备 PDMS 多孔海 绵(图 1(a)~(b)):将方糖浸渍于 PDMS 预聚物 中,待其加热固化后置于 40 ℃ 的水溶液中溶解方 糖,再将其放置于干燥箱中加热干燥得到所需的 PDMS 海绵。该方法操作简单、成本低廉、可大批 量生产,已成为制备 PDMS 海绵的最佳方法。

采用化学还原法^[20] 制备 Ag/CNTs 颗粒:将酸 化碳纳米管溶液超声反应 1 h (使用 H₂SO₄和 HNO₃ 的混酸溶液酸化);称取 6.8 g 的 AgNO₃ 溶 于 50 mL 的去离子水中(避光),滴加 3% 氨水使 溶液先沉淀后澄清(形成银氨溶液);将上述银氨 溶液加入酸化碳纳米管溶液中,调节溶液 pH 值为 8~11,再加入 12 mL 水合肼,室温超声反应 20 min; 反应结束后,离心水洗至中性即得 Ag/CNTs 颗粒。

然后,采用浸渍-干燥法^[21] 制备 Ag/CNTs-PDMS 柔性导电海绵:将 PDMS 海绵浸渍于 Ag/CNTs 颗 粒水分散液(1 mg/mL)中,并通过挤压的方法使 得颗粒负载于 PDMS 海绵基底上,最后通过冷冻干 燥法^[19]制得所需的 Ag/CNTs-PDMS 导电海绵 (图 1(c))。重复浸渍多次可以获得不同 Ag/CNTs 颗粒负载量的导电海绵。

最后,进行传感器的组装:先取2片导电玻璃 (ITO),用2段导电铜线分别与ITO相连接制备 导电电极,再将所制得的导电电极分别覆盖于 Ag/CNTs-PDMS导电海绵的上下表面,即制备成柔 性压力传感器(图1(d))。

2 Ag/CNTs-PDMS 导电海绵的表征

图 2 为 Ag/CNTs 颗粒的扫描电镜图(SEM), 可以看出 Ag 颗粒沉积在碳纳米管表面,且分散较 为均匀。图 3 为 Ag/CNTs 颗粒的能谱图(EDS), 可以看出 Ag 元素存在于 Ag/CNTs 颗粒中(Au 元素 来自于 SEM 测试的喷金过程)。图 4 为 Ag/CNTs 颗粒的 X 射线衍射图(XRD),分析可知:其衍射 峰位于 2*θ*=38.3°、44.4°、64.6°、77.6°、81.5°处,分别 对应于面心立方银晶体 (111)、(200)、(220)、(331)、 (222)的衍射峰,这也证明了 Ag 颗粒已沉积在碳纳 米管表面。



图 2 Ag/CNTs 颗粒扫描电镜图 Fig. 2 SEM of the Ag/CNTs particles







图 4 Ag/CNTs 颗粒 X 射线衍射图 Fig. 4 XRD of the Ag/CNTs particles

图 5为 Ag/CNTs-PDMS 导电海绵的 SEM 图像,可以清晰地看到 PDMS 海绵中的交联网状结

构,且 Ag/CNTs 颗粒己成功负载到 PDMS 柔性海 绵上。由于银颗粒负载在碳纳米管表面,使得碳纳 米管以一种类似于球状颗粒的形式存在于导电海 绵中。用银颗粒包覆碳纳米管使得导电海绵内部 主要通过银颗粒之间的相互接触构建导电网络, 有利于降低碳纳米管之间的接触电阻,提高传感器 灵敏度。



图 5 Ag/CNTs-PDMS 导电海绵扫描电镜图 Fig. 5 SEM images of the Ag/CNTs-PDMS conductive sponge

3 Ag/CNTs-PDMS 压力传感器性能测试

3.1 灵敏度

使用 Ag/CNTs-PDMS 柔性压力传感器进行灵 敏度测试,装置如图 6 所示:氧化铟锡导电玻璃作 为电极附于导电海绵样品的上下表面,通过导电铜 线连接源表,再将源表与计算机连接。测试时,通 过推拉力计对导电海绵样品表面施加压力,由源表 采集海绵样品的实时电阻变化数据。





在室温条件下测量 Ag/CNTs 质量占比为 2.5% 的 Ag/CNTs-PDMS 导电海绵的 *I-V*特性曲线,测量 电压为 -2~2 V,结果如图 7 所示。由图可见, Ag/CNTs-PDMS 导电海绵的 *I-V*特性曲线呈良好 的线性,表明其具有欧姆接触特性。为了考察在碳 纳米管表面镀银是否可增强 Ag/CNTs-PDMS 导电海绵的导电性能、提高压力传感器的灵敏度,对比 研究在不同压力下 Ag/CNTs-PDMS 海绵的电阻变

化,并与碳纳米管负载的 PDMS 海绵的电阻变化进 行对比。电阻变化率(Δ*R*/*R*₀)的定义为Δ*R*/*R*₀=(*R*₀-*R*_P)/*R*₀,其中 *R*₀和 *R*_P分别代表导电海绵在无压力 和表面施加压力下的电阻。不同 Ag/CNTs 颗粒负 载量下导电海绵的电阻变化率随压力变化曲线 (额定电压为 2 V)如图 8 所示。由图可见,在压 力较小的情况下,电阻变化率增速较大,随着压力 的不断增大,电阻变化率增速逐渐降低;在相同压 力作用下,随着 Ag/CNTs 质量占比的提高,导电海 绵的电阻变化率逐渐升高。



图 7 Ag/CNTs-PDMS 海绵(Ag/CNTs 质量占比为 2.5%)的 I-V 曲线

Fig. 7 *I-V* curve of Ag/CNTs-PDMS conductive sponge (with Ag/CNTs weight-ratio of 2.5%)



图 8 不同 Ag/CNTs 负载量导电海绵的电阻变化率-压力 曲线

Fig. 8 Resistance change rate vs. pressure curve of Ag/CNT-PDMS with different weight-ratios of Ag/CNTs

柔性压力传感器的灵敏度定义为单位压力下的电阻变化率,即 Sensitivity=(Δ*R*/*R*₀)/*P*,其中 *P* 是施加在导电海绵表面的压力。对不同 Ag/CNTs 质量占比的 Ag/CNT-PDMS 柔性压力传感器在 0~2 kPa、3~10 kPa 和 15~40 kPa 的压力范围内进行了灵敏度拟合,参见图 9(a)~(g)。结果表明,在 0~2 kPa 压力范围内,灵敏度随着 Ag/CNTs 质量占比

的增加而提高,当 Ag/CNTs 质量占比为 5.0% 时, 灵敏度最大,为 0.718 kPa⁻¹,参见图 9(h)。





海绵的灵敏度仅为 0.033 kPa⁻¹。本文中 Ag/CNTs-

PDMS 导电海绵的灵敏度是前者的 22 倍。这是由于在碳纳米管表面镀银后,使得碳纳米管之间的接触电阻降低,从而减小了 Ag/CNTs-PDMS 海绵体系的电阻,提高了传感器的压力灵敏度。

Ag/CNTs-PDMS 传感器的传感原理^[22] 如图 10 所示,图中红色的点代表导电通路的接触点,红色 的线代表模拟的导电通路,黑色物体代表 Ag/CNTs-PDMS 导电海绵。由图 10(a) 可见, 在未 压缩的初始状态下,导电海绵内部连接尚未完全, 接触点数目较少,使得导电海绵内部的交联网状导 电通路较少,此时海绵电阻较大;当导电海绵受到 外界压力作用产生压缩时,如图 10(b) 所示,导电海 绵内部的导电通路接触点数目迅速增多,使得导电 通路随之迅速增多,导电海绵的电阻迅速减小[23], 此时导电海绵的电阻变化率迅速增加。当压力达到 一定程度时,导电海绵内部的 Ag/CNTs 颗粒已经 充分接触,导电通路趋于稳定,电阻变化率亦趋于 稳定。可以想见,随着导电海绵中 Ag/CNTs 质量占 比的增加,施加压力下海绵中的接触位点、导电通 路将明显增多,电阻迅速减小,导电海绵压力传感 器的灵敏度也就越大。



图 10 Ag/CNTs-PDMS 导电通路接触点 Fig. 10 The compression contact point of conductive path of the Ag/CNTs-PDMS

3.2 重复性

为了进一步了解 Ag/CNTs-PDMS 柔性压力传 感器所具有的优异性能,选择灵敏度最高的柔性压 力传感器(Ag/CNTs 质量占比为 5.0%)进行压力 重复性和形变量稳定性实验测试。

压力重复性实验设定压力分别为1、10 和 50 kPa, 每种压力作用下重复10次,测试结果如图11所示:柔性压力传感器在3种不同压力下的整体循环 测试中表现出良好的重复性,且随着压力的不断增 大,电阻变化率逐渐升高;在压力为1 kPa时,电阻 变化率有些许波动,但基本能够保持一致。







形变量稳定性实验设定形变量分别为5%、 10%和50%,每种形变量作用下重复10次,测试结 果如图12所示,柔性压力传感器在3种不同形变 量下的整体循环测试中同样表现出良好的重复性。



图 12 柔性压力传感器形变量稳定性实验结果 Fig. 12 Stability test of the flexible pressure sensors under given strains

3.3 迟滞性

对 Ag/CNTs-PDMS 柔性压力传感器进行迟滞 性实验测试,分析施加压力和释放压力 2 种不同状 态下的电阻变化率-压力曲线的不重合程度。以 Ag/CNTs 质量占比为 3.5% 的 Ag/CNTs-PDMS 柔 性压力传感器为例,设定测试电压为 2 V,测试结果 如图 13 所示。经过分析可知,该柔性压力传感器的 最大迟滞性误差 (*e*_H=(Δ*H*_{max}/*y*_{fs})×100%)为5.74%, 且当压力超过 15 kPa 后,正/反行程之间的迟滞性 误差基本为 0。10 kPa 压力下, Ag/CNTs 质量占比 为 5.0% 的柔性压力传感器的响应时间和恢复时间 分别为 1.14 s 和 0.53 s (见图 14),表明该柔性压 力传感器具有较好的结构强度和韧性,对外界变化 反应较为迅速。







图 14 柔性压力传感器响应时间和恢复时间分析 (10 kPa 压力下, Ag/CNTs 质量占比为 5.0%)

Fig. 14 Response time and recovery time of the flexible pressure sensors (with a load of 10 kPa and 5.0%wt of Ag/CNTs)

4 结束语

本文采用方糖模板法制备了 PDMS 海绵,并通 过浸渍-干燥法将 Ag/CNTs 颗粒负载在海绵内部 骨架中得到 Ag/CNTs-PDMS 导电海绵,进而组装 成柔性压力传感器。经测试,该传感器的最大灵敏 度为 0.718 kPa⁻¹,工作范围可达 40 kPa,典型响应 时间为 1.14 s,且具有良好的重复性,可用于实时压 力监测。经过不同负载量对比分析可得,随着 Ag/CNTs 质量占比的逐渐增加,传感器灵敏度逐渐 增加,在研究范围内,最佳负载量为 5.0%。

基于该传感器较优的灵敏度、较大的工作范围 和良好的重复性,有望应用于航天器壳体的入轨压 力监测。

参考文献(References)

- PARK J J, HYUN W J, MUN S C, et al. Highly stretchable and wearable graphene strain sensors with controllable sensitivity for human motion monitoring[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(11): 6317-6324
- [2] LEVI A, PIOVANELLI M, FURLAN S, et al.

Transparent, electronic skin for distributed and multiple pressure sensing[J]. Sensors, 2013, 13(5): 6578-6604

- [3] KIM D H, KIM Y S, WU J, et al. Ultrathin silicon circuits with strain-isolation layers and mesh layouts for highperformance electronics on fabric, vinyl, leather, and paper[J]. Advanced Materials, 2009, 21(36): 3703-3707
- [4] FRUTIGER A, MUTH J T, VOGT D M, et al. Capacitive soft strain sensors via multicore-shell fiber printing[J]. Advanced Materials, 2015, 27(15): 2440-2446
- [5] YAMADA T, HAYAMIZU Y, YAMAMOTO Y, et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for humanmotion detection[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(5): 296-301
- [6] HEMPEL M, NEZICH D, KONG J, et al. A novel class of strain gauges based on layered percolative films of 2D materials[J]. Nano Letters, 2012, 12(11): 5714-5718
- PARK W T, MALLON J R, RASTEGAR A J, et al. Review: Semiconductor piezoresistance for microsystems[J]. Proc IEEE, 2009, 97(3): 513-552
- [8] DI C A, ZHANG F, ZHU D. Multi-functional integration of organic field-effect transistors (OFETs): advances and perspectives[J]. Advanced Materials, 2013, 25(3): 313-330
- [9] SCHWARTZ G, TEE B C, MEI J, et al. Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health monitoring[J]. Nature Communications, 2013, 4(5): 1859
- [10] MANNSFELD S C B, TEE B C K, STOLTENBERG R M, et al. Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers[J]. Nature Materials, 2010, 9(10): 859-864
- [11] SOMEYA T, SEKITANI T, IBA S, et al. A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004, 101(27): 9966-9970
- [12] TAKEI K, TAKAHASHI T, HO J C, et al. Nanowire active-matrix circuitry for low-voltage macroscale artificial skin[J]. Nature Materials, 2010, 9(10): 821-826

- [13] PANG C, LEE G Y, KIM T I, et al. A flexible and highly sensitive strain-gauge sensor using reversible interlocking of nanofibres[J]. Nature Materials, 2012, 11(9): 795-801
- [14] FRADEN J. Handbook of modern sensors: physics, design and applications[M]. 4th ed. New York: Springer, 1996: 59
- [15] KING M G, BARAGWANATH A J, ROSAMOND M C, et al. Porous PDMS force sensitive resistors[J]. Procedia Chemistry, 2009, 1(1): 568-571
- [16] HAN J W, KIM B, LI J, et al. Flexible, compressible, hydrophobic, floatable, and conductive carbon nanotubepolymer sponge[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(5): 051903
- [17] LIANG H W, GUAN Q F, ZHU Z, et al. Highly conductive and stretchable conductors fabricated from bacterial cellulose[J]. NPG Asia Materials, 2012, 4: 19
- [18] YAO H B, HUANG G, CUI C H, et al. Macroscale elastomeric conductors generated from hydrothermally synthesized metal-polymer hybrid nanocable sponges[J]. Advanced Materials, 2011, 23(45): 3643-3647
- [19] SONG Y, CHEN H T, SU Z M, et al. Highly compressible integrated supercapacitor-piezoresistance-sensor system with CNT-PDMS Sponge for health monitoring[J]. Small, 2017, 13(39): 1702091
- [20] QIU L, LIU J Z, CHANG S L Y, et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths[J]. Nature Communications, 2012, 3: 1241
- [21] LIU W, CHEN Z, ZHOU G M, et al. 3D porous spongeinspired electrode for stretchable lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2016, 28(18): 3578-358
- [22] ZHAI D, ZHANG T, GUO J, et al. Water-based ultraviolet curable conductive inkjet ink containing silver nano-colloids for flexible electronics[J]. Colloids and Surfaces:
 A Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 424(17): 1-9
- [23] YAO H B, GE J, WANG C F, et al. A flexible and highly pressure-sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design[J]. Advanced Materials, 2013, 25(46): 6692-6698

(编辑:张艳艳)

作者简介:赵秀华(1989—),女,博士研究生,从事柔性多功能传感器相关研究。E-mail: 1017027635@qq.com。 *通信作者:彭倚天(1977—),男,博士学位,教授,从事柔性机器人和传感,微纳机器人和微纳机电系统,摩擦学等 相关研究。E-mail: yitianpeng@dhu.edu.cn。