



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

基于碳纳米材料的柔性力学传感器的制备及其应用研究

作者姓名: 史济东

指导教师: 方英 研究员 国家纳米科学中心

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 国家纳米科学中心

2018 年 6 月

**Carbon nanomaterial-based Flexible Mechanical Sensors: Their
fabrication and Applications**

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of philosophy
in Physics of Condensed Matters**

By

Shi Jidong

Supervisor: Professor Fang Ying

National Center for Nanoscience and Technology

June 2018

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

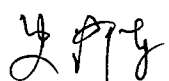
作者签名： 
日期： 2018.5.31

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名： 
日期： 2018.5.31

导师签名： 
日期： 2018.5.31

摘要

柔性电子皮肤在健康监测、运动检测与人机交互方面有着重要的应用。力学传感是天然皮肤的核心功能，也是电子皮肤设计中的关键元素。力学传感器包括应变传感器与压力传感器，分别针对于对物体变形与受到正压力的检测。近年来，力学传感体系在灵敏度、检测范围、稳定性等性能上有了长足的发展，也被应用于多种实际的检测环境，显示出显著的性能优势。此外，传感器的小型化、智能化、更优异的穿戴舒适度与更低的成本，也为力学传感器的商用打下了坚实的基础。

以碳纳米管与石墨烯为代表的碳纳米材料有着良好的导电性和力学柔性，因此适合用于柔性器件的集成。此外，碳纳米材料丰富的来源与低廉的加工成本也为基于碳纳米材料力学传感装置的大规模商业制备提供了优势。

在本论文中，我们通过碳纳米材料的结构设计与优化，以及对基底材料进行功能性图案化等方式，制备了具有高灵敏度、检测范围与传感线性的应变传感器与压力传感器。通过有限元分析以及系统研究体系在应变和压力下的结构响应，探讨了体系力学传感性能提升的机理。此外，我们将制备的力学传感元件用于多种实际应变与压力的检测中，体现出显著的性能优势。具体如下：

(1) 采用化学气相沉积法原位制备了无序碳纳米管-石墨烯编织薄膜。石墨烯的杂化对于碳纳米管网络的结构刚性产生显著的提升作用，抑制了碳纳米管在应变下的不可逆滑移与应变回复时的弯曲变形，改善了体系在循环应变下对应变的非单调电学响应。获得了具有高拉伸性，又对应变具有单调线性电学响应的应变传感体系。

(2) 通过对两层高度取向的碳纳米管阵列进行垂直搭接，并采用化学气相沉积法进行石墨烯的原位生长，获得了垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜。石墨烯有效粘接了两层碳纳米管阵列结构，提高了两层阵列结构的应力传递效率，从而使复合薄膜在转移到柔性基底后沿两个取向方向对应变都具有单调线性电学响应，灵敏度相比复合前也分别有了 5 和 10 倍的提高。

(3) 采用天然荷叶模板对柔性基底进行图案化，进而通过石墨烯溶液的

喷涂构成柔性电极。利用荷叶的表面图案与石墨烯的层片搭接制备具有表面多级次结构的接触式压力传感器。这种压力传感体系在压力下可以分步建立电极接触，有效避免了单级次图案由于在低压力下相互嵌合导致的灵敏度迅速下降。从而获得了高达 25 kPa 的线性区间， 1.2 kPa^{-1} 的灵敏度以及 5 Pa 的检测极限。

关键词：碳纳米管，石墨烯，电子皮肤，应变，压力，传感器

Abstract

Flexible electronic skins (e-skins) have been widely applied in health monitoring, motion sensing and human-machine interfacing. Mechanical sensing is the key function of human skin, and plays an important role in the design of e-skins. Mechanical sensors include strain sensors and pressure sensors, which aim at sensing the deformation of objects, and the normal pressure applied on objects, respectively. In recent years, a great process has been achieved in developing the mechanical sensing system with enhanced sensitivity, detection range, as well as the durability in chronic use. Besides, the mechanical sensors have been widely applied in many practical sensing contexts, and demonstrate superior performances. Moreover, the minimization, intellectualization, improved wearable comfort and reduced cost of the prepared mechanical sensors also pave the way for their commercialization.

Carbon nanomaterials, represented by carbon nanotubes (CNTs) and graphene, have been widely adopted for the integration of flexible electronics, thanks to their outstanding electrical conductivity and mechanical flexibility. In addition, various techniques developed for the low-cost preparation of these carbon nanomaterials enables the large-scale production of carbon nanomaterials based mechanical sensors.

In this thesis, strain sensors and pressure sensors with high sensitivity, large detection range, as well as outstanding sensing durability and linearity have been prepared through structural design and optimization of carbon nanomaterials, as well as the patterning and decoration of the flexible substrates. Through Finite Element Analysis (FEA) and the investigation of the morphological evolution with strain for the conductive carbon-based film, we analyze the mechanism for the improved mechanical sensing performance. At last, we studies the application of the optimized mechanical sensors for the sensing of practical strains and pressures, which demonstrated qualified performance and great potential in the design of next-generation e-skins. The main results of this thesis are summarized as follows:

(1) A CNT-graphene embroidered film has been synthesized by chemical vapor deposition (CVD) growth of graphene using CNT network as the template. The hybridized graphene dramatically reinforced the CNT network by improving the rigidity of the network, which restrains the irreversible sliding during mechanical stretch and the buckle formation upon the release of strain. Besides, the resistance change with strain becomes monotonic and linear for the hybrid film, which overcomes the abnormal electrical response of CNT-based strain sensors.

(2) A cross-stacked CNT-graphene hybrid film is prepared through overstacking two CNT arrays in a crossbar structure, followed by in situ CVD growth of graphene. Graphene effectively welded the two CNT arrays and improves the stress transfer efficiency between them. Thereafter, the hybrid film demonstrates a linear electrical response to strain in both the alignment directions after transferred onto a flexible substrate, with the sensitivity 5 and 10 times higher than the CNT film before graphene hybridization, respectively.

(3) A multiscale hierarchical contact-based resistive pressure sensor is fabricated by a surface patterning of the flexible substrate using natural lotus leaf as the template followed by spray coating graphene inks. The surface hierarchy is provided by both the intrinsic patterns on lotus leaf and the stacking of graphene flakes. The two electrodes of the as-designed pressure sensor could contact stepwise, which avoids the interlocking of patterns upon small pressures for the electrodes with single level surface patterns. In this way, a linearity range till 25 kPa is achieved, with a sensitivity of 1.2 kPa^{-1} and a detection limit of 5 Pa.

Key Words: Carbon Nanotubes (CNTs), graphene, electronic skin (e-skin), strain, pressure, sensor

目 录

摘要	I
Abstract	III
第一章 引言	1
1.1 研究背景	1
1.2 柔性电子皮肤的研究进展	3
1.2.1 柔性电子皮肤的设计原则	3
1.2.2 柔性应变传感器	5
1.2.3 柔性压力传感器	6
1.3 基于碳纳米材料的力学传感器介绍	9
1.3.1 基于石墨烯的力学传感器	9
1.3.2 基于碳纳米管薄膜的力学传感器	12
1.3.3 基于其他碳纳米材料的力学传感器	15
1.4 问题的提出	15
第二章 碳纳米管与石墨烯的制备	19
2.1 无序碳纳米管薄膜的制备	19
2.2 石墨烯的制备	22
2.3 研究碳纳米材料制备对于课题的意义	24
第三章 基于石墨烯增强碳纳米管网络的应变传感器	27
3.1 本章引言	27
3.2 基于碳纳米管-石墨烯复合编织薄膜的制备与基本表征	28
3.3 石墨烯增强碳纳米管网络的结构表征与作用机理	29
3.3.1 石墨烯对碳纳米管薄膜弯曲褶皱的克服	29
3.3.2 石墨烯增强碳纳米管网络的机理	30
3.4 基于碳纳米管-石墨烯编织薄膜应变传感器的性能与应用	34
3.4.1 基于碳纳米管-石墨烯编织薄膜应变传感器的制备与测试方式	34

3.4.2 基于碳纳米管-石墨烯编织薄膜应变传感器的性能.....	35
3.4.3 基于碳纳米管-石墨烯编织薄膜应变传感器的应用.....	37
3.5 结论与展望.....	38
第四章 石墨烯粘接垂直搭接碳纳米管阵列及其应变传感研究.....	41
4.1 本章引言.....	41
4.2 垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜的制备.....	44
4.3 基于垂直搭接碳纳米管-石墨烯薄膜应变传感性能及其分析.....	46
4.3.1 垂直搭接碳纳米管网络的应变传感行为.....	46
4.3.2 石墨烯对垂直搭接碳纳米管网络应变传感性能的改善.....	47
4.4 基于垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜的应用.....	50
4.5 结论与展望.....	53
第五章 基于多级次结构设计提高接触式压力传感器的工作范围.....	55
5.1 本章引言.....	55
5.2 多级次结构压力传感器的制备与结构表征.....	56
5.3 多级次结构压力传感器的压力传感性能.....	59
5.4 多级次结构压力传感器的性能提升机理.....	62
5.5 多级次结构压力传感器的应用.....	64
5.6 总结与展望.....	68
第六章 论文总结与展望.....	69
6.1 论文总结.....	69
6.2 研究展望.....	70
参考文献.....	73
致谢.....	84
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果.....	86

第一章 引言

1.1 研究背景

皮肤是人体最大的器官，是人体内部与外界环境交流的媒介^[1,2]。人体皮肤具有数以百万计的感受器，可以对外界压力、温度、湿度等刺激产生高时间与空间分辨率的感知，并将这种感知经过传入神经纤维传递到中枢神经系统，经过信息处理过程作出需要的响应。皮肤具有高的可拉伸性，最大承受应变在 75%以上^[3]。此外，皮肤结构具有很强的再生能力^[4]。这些特点可以保证皮肤高效、稳定的为人体提供必要的环境信息，为人体内外环境的稳定打下坚实的基础。

在天然皮肤的各种传感性能中，力学传感最为关键、也相对复杂^[5]。皮肤的力学感受器共有四种（SA-I, SA-II, FA-I, FA-II），不同种类的感受器可以针对特定的力学输入类型进行灵敏的感知^[6]。此外，每平方厘米的皮肤上有着上百个感受器，空间分辨率可以达到 0.5 毫米，保证了对物体纹理的感知能力^[7,8]。皮肤表面微米级的沟壑起伏保证了其对微小刺激的灵敏度。例如人体手指可以有效感受到低达 13nm 的突起。此外，皮肤对力学刺激的响应时间可以达到 20-40 毫秒，保证了其对高频刺激的响应能力^[9]。除了力学传感外，人体体内的温度传感器可以在 5 到 48℃ 范围内对温度进行灵敏的感知，分辨率高达 0.02℃^[10,11]。而对于湿度的传感，则是通过力学与温度传感器的协同作用来进行的^[12]。

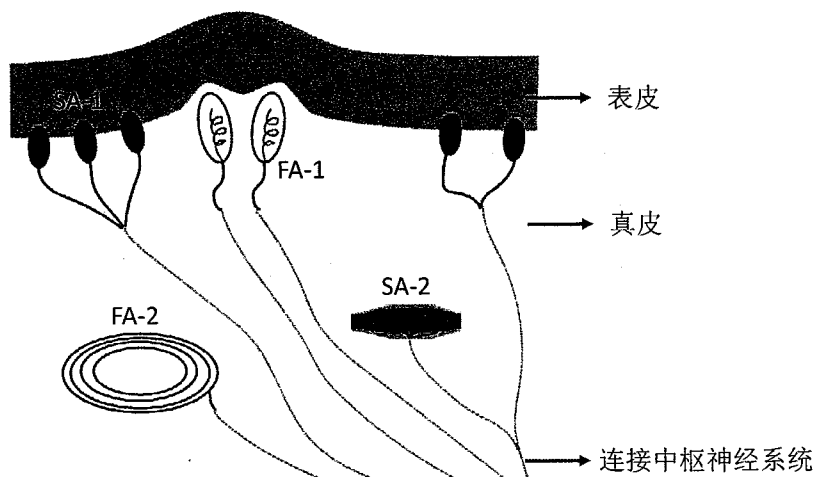


图 1.1 皮肤表面结构与力学感受器种类与位置示意图^[6]。

Figure 1.1 The schematic of skin structure, with the marking of the type and distribution of mechanical receptor.

近年来,许多研究人员通过模拟皮肤的结构与性能特点,制备了高性能的电子皮肤^[6,13]。通过将传感器结合于柔性基底中,对外界刺激产生电学响应与记录。这种电子皮肤在健康监测、运动检测以及人机交互方面有着非常重要的应用。此外,这种电子皮肤可以进行进一步设计,与人体神经系统进行电学与组织上的耦合,对于损伤皮肤的修复有着重要的意义。此外,基于电子皮肤的制动器与机器人可以在特定指令与外界环境输入下产生特定的动作,比如抓取、托举、移动等^[14,15],为人工智能的发展提供了必要的支持^[16]。

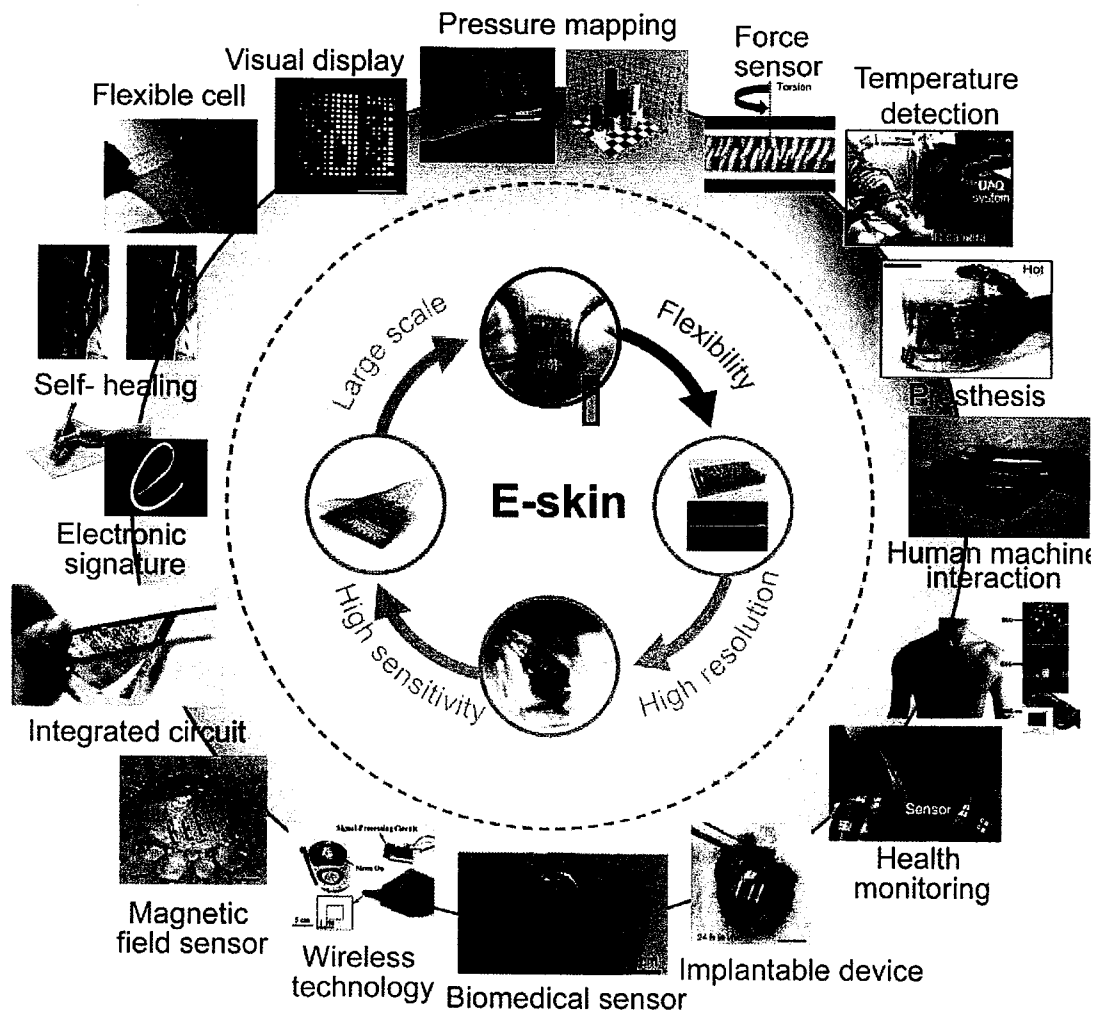


图 1.2 电子皮肤的性能与应用示意图^[16]。

Figure 1.2 Characteristic properties and diverse functions or applications of recently developed devices for e-skins

电子皮肤的发展离不开多学科的进步与交叉,生物学可以提供皮肤结构以及响应机理的解析,从而为电子皮肤的设计提供必要的参考;材料科学可以赋予电子皮肤类似天然皮肤的形态和力学性能,也为高性能传感器的设计与制备提供了

宝贵的支持。电子学可以为优化信号记录、转导以及人机交互方式提供必要的技术保证,而工业设计科学为制备的电子皮肤提供了一定的美观性与使用的舒适度,从而为电子皮肤的商用创造了必要的条件。

1.2 柔性电子皮肤的研究进展

电子皮肤的研究可以追溯到 1974 年,Clippinger 等人将多种传感器集成到一条上臂假肢中,并实现了反馈功能^[17]。四十多年过去,现今电子皮肤研究的核心是传感器的设计与集成。通过材料、设计结构与加工工艺的不断进步,用于电子皮肤的传感器已经拥有了很高的性能水平,许多器件在灵敏度、检测范围、检测极限、响应时间等参数上已经达到甚至超越了人体皮肤,这意味着基于这些传感器的电子皮肤可以检测到人体皮肤所感受不到的环境刺激。然而,相对于人体皮肤,电子皮肤还需要在神经接口设计、透气性、舒适性以及工作的稳定性与性能的可重复性上加以提高。

1.2.1 柔性电子皮肤的设计原则

正如前面所述,目前针对电子皮肤的研究主要是提高传感器的性能。在所有传感器中,对力学信号进行记录响应的传感器受到了最广泛的研究^[18]。力学传感器分为应变传感器和压力传感器,分别针对于对物体变形以及正压力的感知与检测。二者检测机理与应用场合有所区别,也有相似之处。目前常用的应变传感器与压力传感器都是通过利用电学功能材料的形态变化,改变材料的电学特性(电阻、迁移率等)来实现检测的。通常,我们希望制备的力学传感器有高灵敏度、检测范围、传感线性与稳定性。然而在许多情况下,这些性能之间是互斥的。例如为了提高力学传感器的灵敏度,可以在功能材料中引入裂纹等缺陷^[19]。然而这种设计也会造成传感器检测范围与循环稳定性的大幅下降。而通过预应变回复等方式,可以获得柔性基底上高度褶皱的导电薄膜,从而大大提高体系的拉伸范围。例如 Baughman 等人通过设计圆柱基底上三维褶皱结构获得了对碳纳米管高达 1400% 的拉伸应变^[20]。然而,引入褶皱后体系对于应变的灵敏度与线性会产生显著下降。因此,在实际传感器设计时,需要在多种性能中找到平衡点;或者针对特定的应用场合,着重于某一种性能的提升。

电学功能材料与基底的选择是提升力学传感器性能的关键。传统基于金属或硅材料的力学传感器由于其较高的刚性，很难获得高的检测范围。而纳米材料具有天然的柔性与表面活性，从而利于与柔性基底的结合。此外，纳米加工工艺的发展也为纳米材料的结构与性能控制提供了便利。石墨烯、碳纳米管、金属纳米线等导电纳米材料被广泛应用于力学传感器的制备。此外，基底材料的选择对应力与应变的传递，以及电学功能材料性能的发挥有着重要的影响。聚二甲基硅氧烷（PDMS）因其优异的可拉伸性与适中的弹性模量，成为最广泛采用的柔性基底材料^[21]。共聚酯橡胶（Ecoflex）^[22]、聚对苯二甲酸乙二酯（PET）^[23]等也是常用的基底材料。近年来，聚乙烯醇（PVA）^[24,25]、蚕丝^[26]等可溶性牺牲基底也常被用于柔性传感器的制备。这些基底可以在汗液或体液中溶解，从而使器件共形贴合与人体皮肤或其他器官（例如心脏、脑）上，大大提高了检测体应变和压力的传递效率^[27,28]。

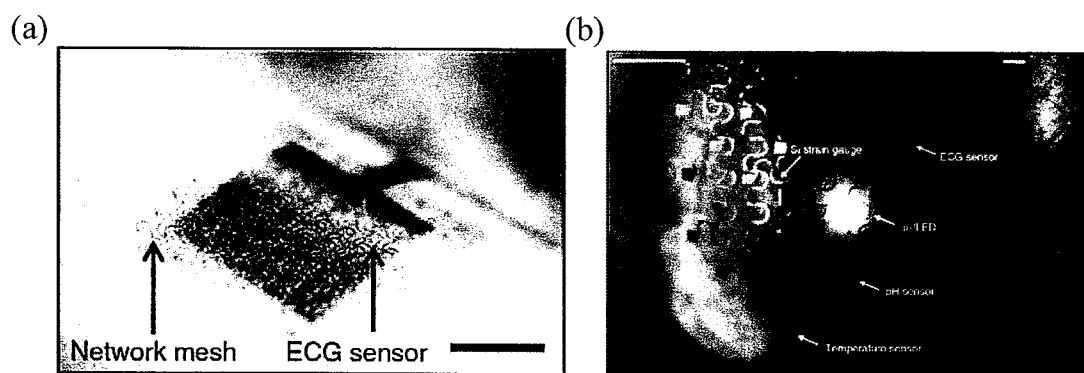


图 1.3 柔性器件共形贴附于皮肤表面(a)^[27]与心脏表面(b)^[28]的光学照片。

Figure 1.3 The optical images of flexible devices conformally adhered onto the surface of skin (a) and a heart (b).

目前，针对单一力学输入类型的电子皮肤已经达到了很高的性能水平，大多已经超过了天然皮肤。然而，现实中的力学输入复杂多样。正如前面所提到的，人体皮肤通过四种不同的力学传感器来分别检测拉伸、压缩、剪切等不同种类的力学刺激形式。而目前的力学传感器一般很难达到对不同种类的力学刺激进行有效的区分。将不同功能的力学传感器集成到同一体系中，也需要克服信号相互干扰带来的问题。通过一些巧妙的设计，达到检测两种以上力学输入类型的工作目前也有报道^[29-33]，但这些体系一般结构复杂，并且依然不能完全覆盖所有的力学类型。因此，设计多功能的力学传感体系，真正全方位达到天然皮肤的力学检测

功能，是电子皮肤进一步发展的重要方向。

1.2.2 柔性应变传感器

应变传感器贴附在目标物体上。可以有效检测物体的变形，在人体运动监测以及建筑安全等领域有着重要的应用。应变传感器主要分为两种：电阻式应变传感器与电容式应变传感器。其中，电阻式应变传感器以其简单的结构设计与便捷的信号传导方式，得到了更加广泛的关注。电阻式应变传感器工作原理可以表达为 Gauge factor (GF, 灵敏系数) $= 1 + 2\mu + \frac{\Delta\rho}{\rho\epsilon}$ 。其中， μ 为材料泊松比， ρ 为材料电阻率， ϵ 为应变。由于材料的泊松比一般在 -1 到 0.5 之间，依靠纯几何尺寸变化的应变传感器，灵敏因子一般在 2 以下，不适用于对微小应变的灵敏检测。因此，在实际应变传感器的设计中，大多利用材料电阻率随应变的变化来获得高灵敏度的传感。

传统金属在拉伸应变下，无法产生电子结构的改变。而硅晶体可以在应变下产生能带宽度的增加，从而对应变的响应较高，灵敏因子可以达到 200 以上^[34]。然而，刚性材料的模量较高，在与柔性基底相结合时，界面剪切力很难承受高应变所需的拉力，因此检测范围非常有限。Peidong Yang 等人发现悬浮硅纳米线有着巨大的压阻系数^[35]，但硅纳米线活性较高，在空气中电导随时间指数衰减^[36]，影响了其长期使用的性能。

为了设计与制备高灵敏度与高应变范围的应变传感器，研究人员一般采用两种方式。最常用的方法是在柔性基底上设计搭接结构的导电薄膜。搭接的单体可以是二维导电片层^[37]或一维纳米线^[38]与纳米管^[39]，在拉伸应变下，搭接单体之间互相分离，产生导电通路数目或搭接面积的改变，从而改变薄膜的电导。这种导电单体搭接与分离过程相对较为温和，可以发生于较高的应变范围，且大多为可逆的，因此可以在较大应变范围内保持高灵敏度的电阻响应。而基于碳纳米管网络薄膜和石墨烯薄膜的应变传感器也大多是采用这种响应模式，相关的工作将在 1.3 节详述。

另一种设计模式是通过在连续薄膜材料中进行可控的缺陷与裂纹设计。对于完整的连续薄膜材料，在拉伸应变下会倾向于在薄弱处产生贯穿状大裂纹，从而产生电阻的迅速升高直至断路。而通过器件预先弯曲等方式，可以在薄膜中产生

均匀分布的非贯穿微裂纹,从而使裂纹在应变下的扩展模式更加均匀和温和^[40,41],相对于连续薄膜材料应变检测范围与可靠性都有了明显的提高。此外,通过增强薄膜材料与柔性基底的作用,同样可以避免拉伸过程中的应力集中,从而产生均匀分布的裂纹与较高的应变范围^[42-44]。两种设计方式都在一定程度上保证了较高的灵敏度与检测范围。其中利用导电单体搭接的应变传感器更加强调工作范围与稳定性,而利用可控裂纹扩展的应变传感器更强调灵敏度,从而有利于对小应变的响应。

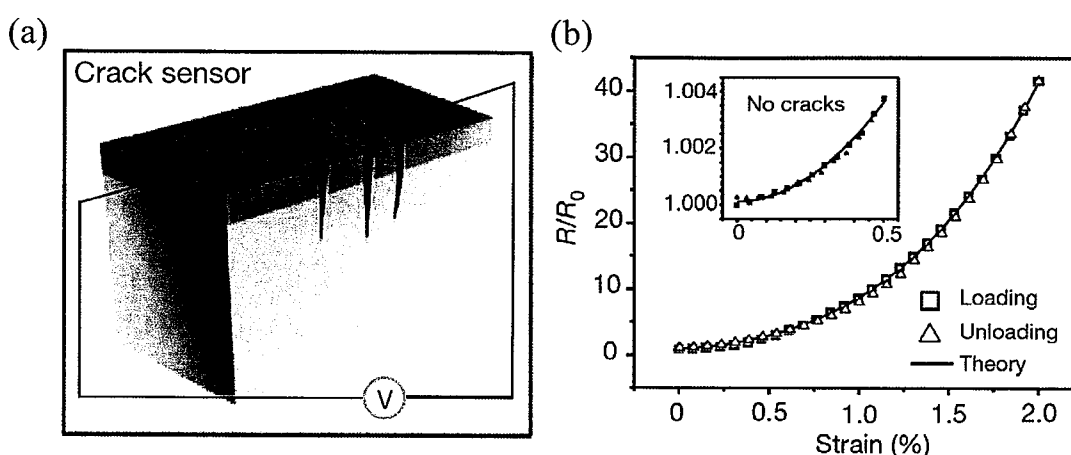


图 1.4 (a) 裂纹式应变传感器结构示意图。(b) 裂纹式应变传感器应变-电阻变化曲线^[40]。

Figure 1.4 (a) The structural schematic of a pressure sensor with designed cracks. (b) The strain-resistance curve of a pressure sensor with designed cracks.

电容式应变传感器一般采用导体-电介质-导体的夹层结构。拉伸应变可以改变电极板之间的相对面积与距离,从而产生电容器存储电量的变化。该体系中,两极板的电极材料需要在应变下保持电阻的相对稳定。Baughman 等人采用高度褶皱的碳纳米管纤维作为电极,以绝缘橡胶作为电介质夹层,制备了最大应变达到200%的电容式压力传感器^[45]。电容式应变传感器响应时间快,线性较高,但是灵敏度受限于传感机理,相对较低。此外,这种三层结构相对于电阻式应变传感器也更为复杂。一般会与压力传感器进行集成,很少单独使用。

1.2.3 柔性压力传感器

压力传感器一般是通过设计压力敏感材料或结构,对施加在器件上的正压力进行检测与记录。压力传感器的灵敏度可以用电学量的相对改变与施加压力的比值来表征: $S=(\Delta X/X)/P$, 其中 X 是测量的电学量,一般为电流 I 或电容 C , P

为施加的压力。灵敏度是压力传感器的核心参数。除此之外，压力检测范围、检测极限、响应时间以及检测稳定性也是评价压力传感器性能的重要参数。

压力传感器的传感原理主要分为三种：电阻式，电容式和压电式。电阻式压力传感器中。施加的正压力通过改变体系中电学功能材料的结构，进而改变其电阻，达到传感的效果。由于电阻式压力传感器结构设计简单，测试方式与信号处理也相对方便，因此被广泛研究。而电阻式压力传感器多采用两种结构：第一种结构是制备柔性导电泡沫或海绵，在压力下这种多孔结构会产生收缩，从而使结构更加密实，提高了体系的电导^[46-51]。另一种结构是基于相互接触的柔性电极，施加的压力可以提高两电极的接触面积，从而降低接触电阻。为了提高传感器的灵敏度与响应范围，一般需要通过微加工或模板法对电极表面进行图案化，从而降低界面的粘性，改变界面处的变形能力^[52-55]。

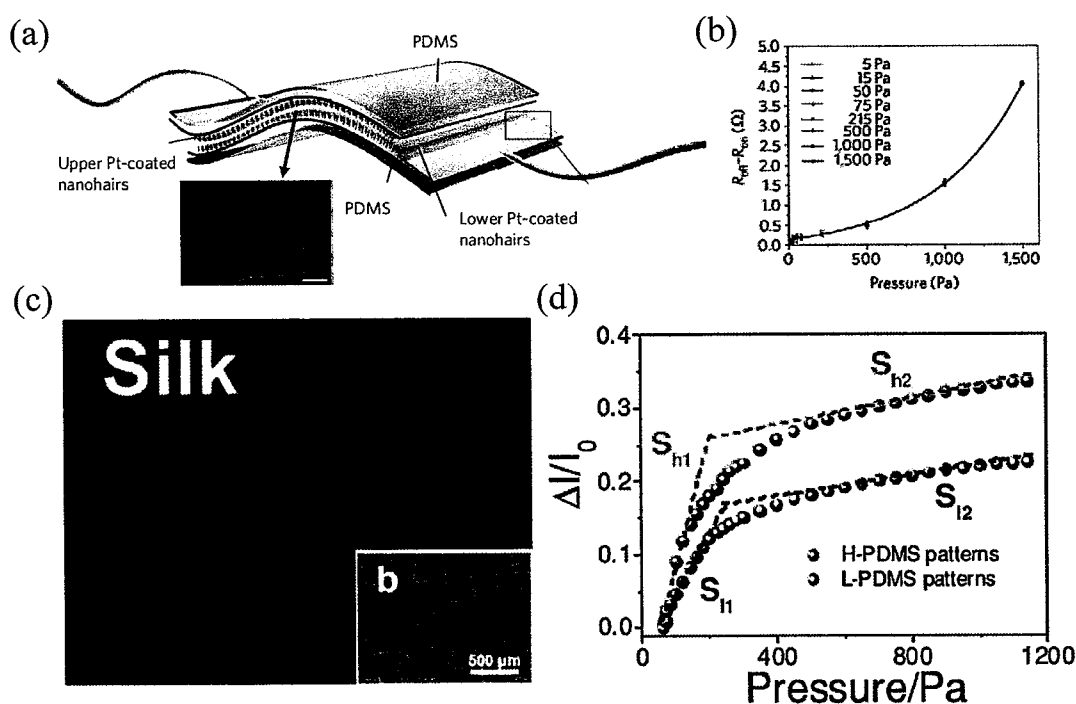


图 1.5 电阻式压力传感器结构与性能。(a) 通过光刻法制备具有表面柱形阵列结构压力传感器的示意图。插图：PDMS 表面柱形阵列的 SEM 照片。(b) 具有柱形阵列结构的压力传感器性能表征^[31]。(c) 通过丝绸模板对 PDMS 基底进行图案化。插图：丝绸图案化的 PDMS 表面的 SEM 照片。(d) 具有丝绸图案的压力传感器性能表征^[56]。

Figure 1.5 The structure and performance of resistive pressure sensor. (a) The schematic of a pressure sensor with patterns of nanofiber arrays prepared by lithography. Inset: SEM image of nanofiber array on PDMS surface. (b) The performance of a pressure sensor with the patterning of nanofiber arrays. (c) PDMS patterned by silk template. Inset: The SEM image of silk patterned PDMS surface. (d) The performance of silk patterned pressure sensor.

电容式压力传感器一般采用电介质夹层的两极板结构。施加的正压力通过改变两极板之间的距离、相对面积或夹层电介质的介电常数来改变体系电容。提高电压式压力传感器灵敏度的主要方式是降低夹层柔性电介质的弹性模量。除了选取低模量材料外^[57], 电极与电介质之间图案化^[58,59], 在电介质内部设计中空结构^[51,60]都有利于传感器灵敏度的增加。Bao 等人设计了以空气作为电介质的压力传感器, 从而显著提升了体系的变形能力, 从而对小压力可以产生灵敏响应^[61]。

压电式压力传感器是通过将压电材料集成于柔性基底上, 利用压电效应对施加的压力进行检测。氧化锌 (ZnO)^[62]、钛酸钡 (BaTiO_3)^[63]、聚偏二氟乙烯 (PVDF)^[64,65]等压电材料被常用于压电式压力传感器的制备。压电式压力传感器一般有着高灵敏度与响应时间, 并且可以利用压电材料自发产生电荷的特性制备自供电压力传感器, 从而减少了能量的损耗^[66]。与电阻式与电容式压力传感器类似, 压电式压力传感器同样可以通过基底图案化进一步提高灵敏度^[67]。然而, 压电式压力传感器一般制备工艺复杂, 成本较高。此外, 压电材料更适合于对动态压力的检测, 而对静态压力不够敏感^[68]。

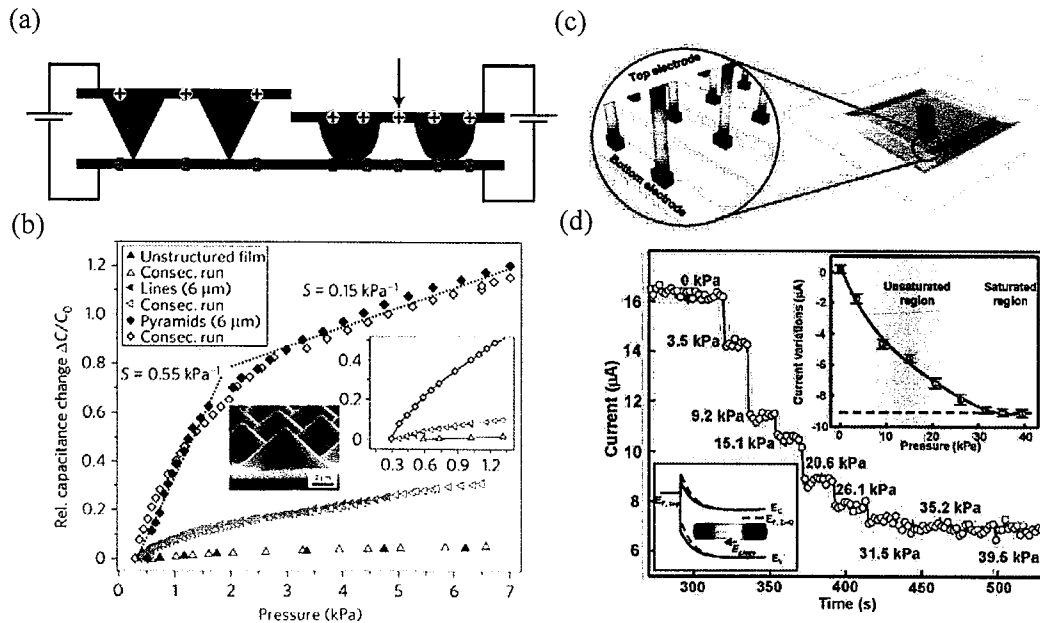


图 1.6 (a) 电容式压力传感器的结构示意图^[6]。(b) 具有金字塔形阵列图案的电容式压力传感器的性能表征^[58]。(c) 压电式压力传感器的结构示意图。(d) 采用氧化锌纳米线制备的压电式压力传感器的性能表征^[62]。

Figure 1.6 (a) The structural schematic of a capacitive pressure sensor. (b) The performance of a capacitive pressure sensor with micropyramid array patterned surface. (c) The structural schematic of a triboelectric pressure sensor. (d) The performance of a triboelectric ZnO pressure sensor.

1.3 基于碳纳米材料的力学传感器介绍

电学功能材料的选择在力学传感器的构建中至关重要。碳纳米材料以其优异的导电性、力学柔性以及丰富的来源、低廉的成本被广泛应用于力学传感器的制备。本节将对基于碳纳米材料的力学传感器的设计与性能进行介绍。其中, 石墨烯与碳纳米管作为近年来研究广泛的明星纳米材料, 在力学传感器领域也表现出了优异的性能, 这部分的工作将在本章中重点讨论。另外, 基于碳黑颗粒、生物碳材料等其他碳纳米材料体系的力学传感器也将在本章中进行介绍。

1.3.1 基于石墨烯的力学传感器

石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子以六角堆积构成的平面材料^[69]。单层或少数层石墨烯表现出与宏观石墨不同的电学、力学等性质, 因此得到了广泛的关注与应用。石墨烯可以由机械剥离法^[70]、液相剥离法^[71]、化学气相沉积法 (CVD)^[72]、碳化硅外延生长法^[73]等方式制备。虽然机械剥离法可以获得质量最高的单层石墨烯, 然而其应用范围受限于微米级的尺寸。化学气相沉积法可以在催化剂基底上外延生长出大尺寸, 较高质量的石墨烯。而液相剥离法可以将宏观石墨分离成低层数, 小尺寸的分散体。这种方法最大的优势是低成本和高产量。虽然表面残留的含氧官能团会导致电学性能的下降, 但在很多场合下仍然适合于力学传感的应用。

紧束缚理论计算证明, 具备完整晶格的石墨烯需要高达 23% 的应变才能打开能带^[74]。而在实际的应变传感中, 由于高应变下裂纹的产生, 石墨烯单晶一般无法承受如此高的应变, 因此只能依靠尺寸效应产生电学响应, 灵敏度较低^[75]。此外, 单晶石墨烯弹性模量较高, 与柔性基底之间易产生相对滑移^[76], 从而限制了其应变检测范围。化学气相沉积法得到的石墨烯薄膜可以通过晶界滑移来响应外界的应变, 因此刚性有所降低, 与基底应力传递也有所改善。此外, 由于晶界与缺陷的存在, 这种石墨烯薄膜的应变响应灵敏度相对于单晶石墨烯也有所提高^[77,78]。然而, 基于完整片层的石墨烯在应变下易产生贯穿裂纹, 从而影响了其拉伸范围与稳定性。

通过设计层片搭接的石墨烯薄膜, 可以有效提高石墨烯应变传感器的灵敏度。Kong 等人采用喷涂的方式, 制备了基于 PET 基底的石墨烯应变传感器。传感器

电阻与灵敏系数可以通过改变喷涂时间进行调节。灵敏系数最高可以在 2% 内达到 100 以上^[79]。Coleman 等人将石墨烯分散于橡胶^[80]与橡皮泥^[81]中, 制备了低成本, 高灵敏度的应变传感器, 并用于多种运动的检测。Li 等人利用液相剥离石墨烯在水-乙醇界面的自组装, 获得了 PDMS 上搭接石墨烯薄膜, 并应用于脉搏检测与压力分布的表征^[82]。

获得高灵敏度石墨烯传感器的另一种方式是对石墨烯薄膜进行缺陷设计。清华大学朱宏伟课题组采用商用铜网为基底, 采用常压化学气相沉积法在表面生长石墨烯。这种方式制备的石墨烯网继承了铜网具有的缺陷结构, 对应变有着较高的响应^[83]。灵敏系数在 2% 内达到 500 以上, 而在 8% 内达到 50000。此外, 由于网状结构本身具备一定的宏观变形能力, 这种结构相对于平面薄膜结构可承受应变更高。因此, 基于这种石墨烯编织网络的应变传感器可以被广泛用于运动^[84,85]、发声^[86]、脉搏^[87]的检测与多通道触觉传感器^[88]的制备。此外, 中科院物理所的张广宇课题组将电介质基底上直接化学气相沉积生长的石墨烯应用于应变传感器的制备。由于这种方式得到的石墨烯质量较低、缺陷较多, 反而有利于其应变响应灵敏度的提高^[89,90]。此外, 预先裂纹设计^[91]、等离子体处理基底^[92]等手段也可以用于高灵敏度石墨烯应变传感器的制备。

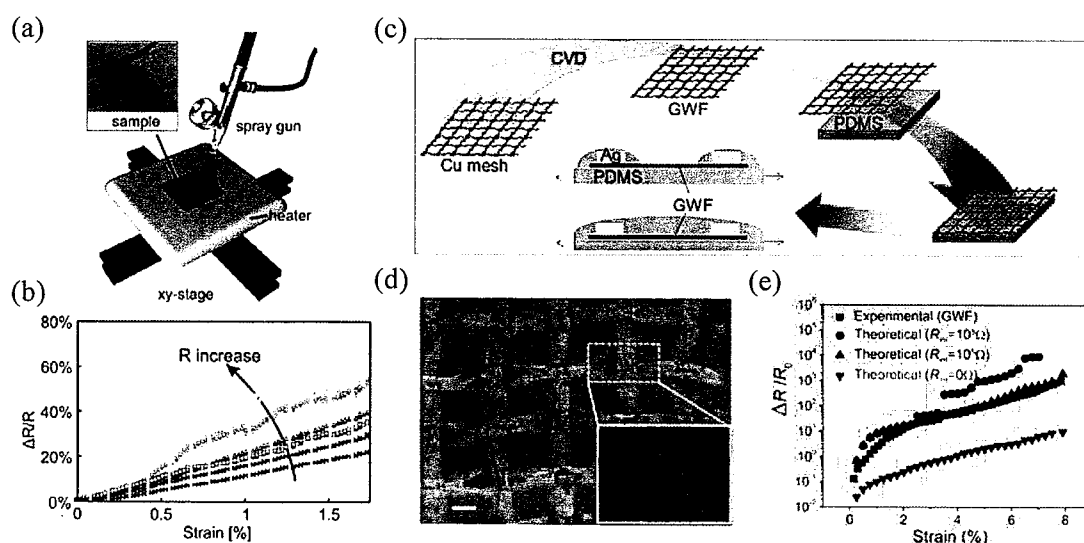


图 1.7 基于石墨烯薄膜的应变传感器。(a) 石墨烯喷涂装置的示意图。(b) 不同电阻的喷涂石墨烯薄膜的应变传感性能表征^[79]。(c) 石墨烯编织网络及应变传感器制备过程示意图^[83]。(d) 石墨烯编织网络的光学照片。(e) 石墨烯编织网络应变传感器的性能^[88]。

Figure 1.7 Strain sensors based on graphene film. (a) The schematic of the graphene spray coating system. (b) The performances of strain sensors based on spray coated graphene inks with different initial resistance. (c) The schematic of the preparation of graphene woven fabrics and the strain

sensors. (d) The optical image of graphene woven fabrics. (e) The strain sensing performance of graphene woven fabrics.

在压力传感器的设计中, 石墨烯一般被用于电极材料。南洋理工大学的陈晓东等人采用微加工与刻蚀相结合, 制备了具有金字塔结构的 PDMS 基底, 并在基底表面逐层组装氧化石墨烯薄膜, 经过还原过程得到了 PDMS 表面的石墨烯导电薄膜^[93]。通过两层基底相向堆叠, 构成了电阻式压力传感器。如此制备的压力传感器在 100Pa 下达到了 5.53kPa^{-1} 的灵敏度, 响应时间达到 0.2ms。此外, 中山大学的桂许春课题组利用将多层石墨烯从水中转移到乙醇溶液中产生的表面张力的变化, 获得了褶皱结构的石墨烯薄膜^[94]。褶皱石墨烯的三维起伏可以代替基底表面的图案化, 从而用于高性能电阻式压力传感器的制备。此外, 基于石墨烯晶体管的压力传感体系也有报道^[95]。

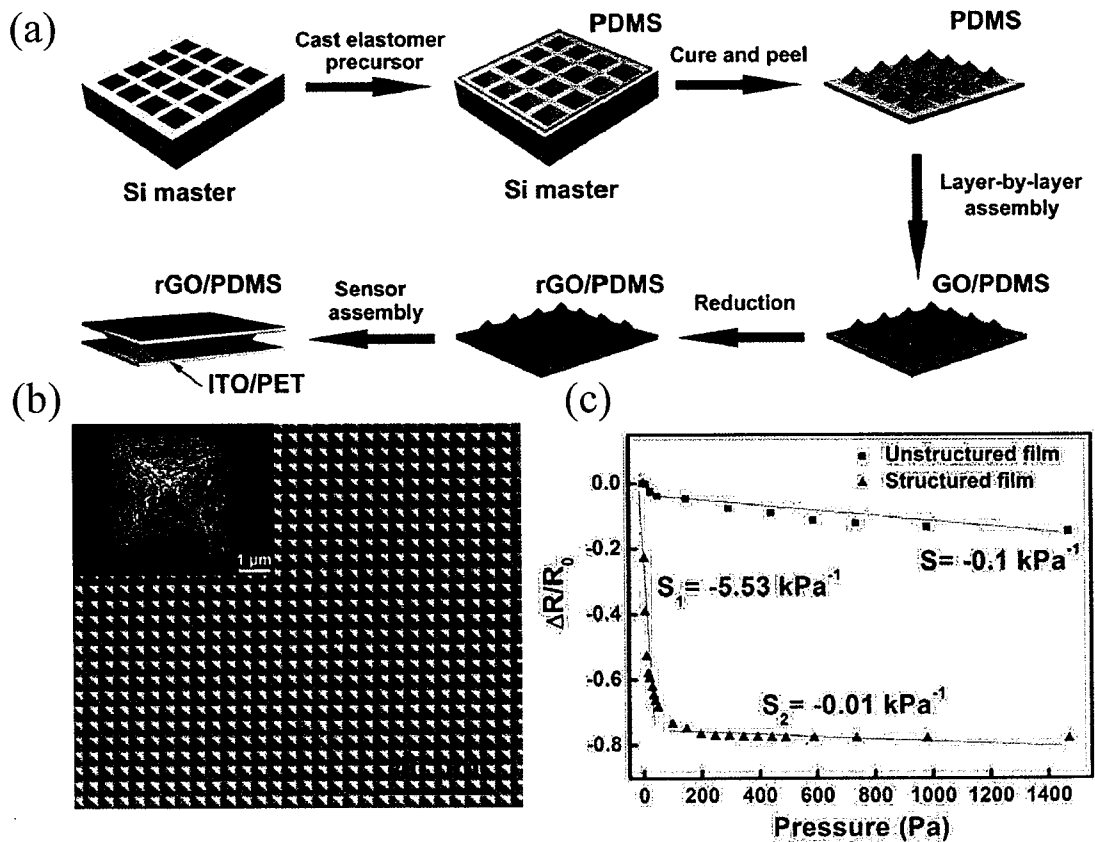


图 1.8 基于石墨烯的压力传感器。(a) 具有表面金字塔形阵列结构的石墨烯压力传感器的制备。(b) 图案化石墨烯/PDMS 基底的 SEM 照片。(c) 石墨烯压力传感器的性能。

Figure 1.8 Graphene based pressure sensor. (a) The preparation of graphene based pressure sensor with pyramid-like surface patterns. (b) The SEM image of patterned graphene/PDMS surface. (c)

The performance of graphene based pressure sensor^[93].

1.3.2 基于碳纳米管薄膜的力学传感器

碳纳米管是由 sp^2 杂化的碳原子六角堆积形成的管状一维材料。根据管壁碳原子的层数，可以分为单壁碳纳米管与多壁碳纳米管。单壁碳纳米管的电学性质取决于其手性指数 (n,m) 。当 $n-m$ 为 3 的整数倍，该碳纳米管为导体，否则，该碳纳米管为半导体。因此，没有经过分选的单壁碳纳米管集合体，包括 $2/3$ 半导体型和 $1/3$ 导体型，而多壁碳纳米管均为导体^[96]。

实验发现，单根碳纳米管对应变有着极高的灵敏度，灵敏系数高达 1000 以上^[97]。然而，单根碳纳米管与单晶石墨烯一样，很难与柔性基底产生良好的应力传递。因此，在力学传感应用中，研究者们一般采用多根碳纳米管无序搭接或取向排列形成的碳纳米管薄膜。无序搭接碳纳米管薄膜可以由溶液旋涂^[98]、喷涂^[99]或化学气相沉积法^[100]获得。这种碳纳米管薄膜可以转移到柔性基底上，基底应变可以产生搭接碳纳米管的彼此滑移，从而在较大范围内产生均匀的电阻增加。斯坦福大学鲍哲楠课题组^[101]、中科院化学所的解思深课题组^[102,103]、加州大学洛杉矶分校的 Qibing Pei 课题组^[104]分别系统研究了基于无序碳纳米管应变传感器的应变-电阻行为。相对于石墨烯应变传感器低于 10% 的检测范围，碳纳米管应变传感器最高可以承受 150% 以上的应变而不断路，因此适合于对关节弯曲等大应变的检测。然而，在大应变下碳纳米管与基底间相对滑移是不可逆的，当应变回复时，碳纳米管倾向于产生弯曲褶皱。进而造成不可回复的电导损失以及电阻随应变的非单调变化，为实际的应变检测带来了很大的难度。此外，无序碳纳米管网络在应变下会发生碳纳米管的取向，从而补偿了部分导电通路的损失，从而导致应变传感灵敏度较低^[104,105]。

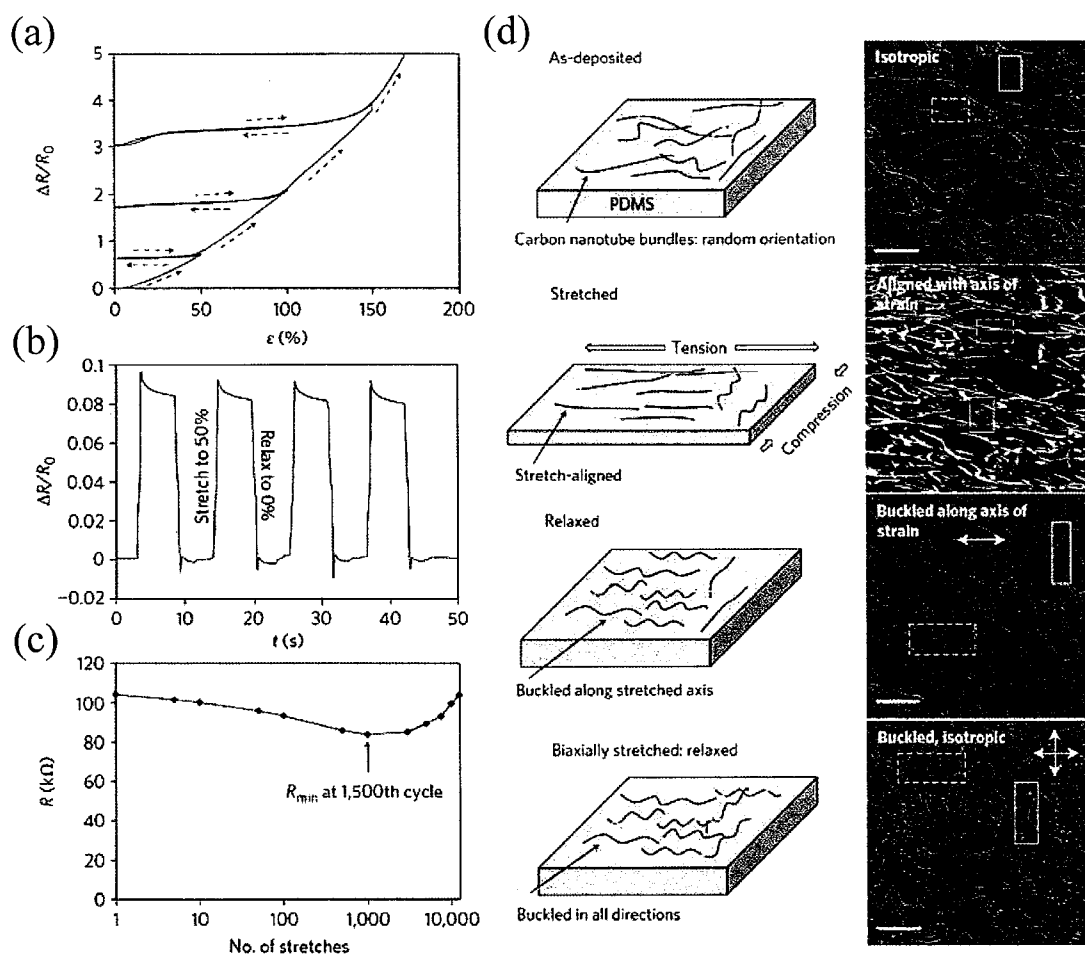


图 1.9 基于碳纳米管薄膜的应变传感器。(a) 基于碳纳米管薄膜应变传感器应变-电阻曲线。(b) 基于碳纳米管薄膜应变传感器在 50% 循环应变下的电阻响应。(c) 基于碳纳米管薄膜应变传感器的稳定性表征。(d) 碳纳米管薄膜在应变施加及回复过程结构示意图(左)及 SEM 照片(右)^[101]。

Figure 1.9 Strain sensor based on CNT films. (a) The strain-resistance curve of CNT based strain sensor. (b) The resistance change of CNT based strain sensor upon cyclic stretch of 50% strain. (c) The stability of CNT based strain sensor. (d) The structural schematic (left) and SEM image (right) of a CNT film upon tensile stretch and release.

沿某一特定方向排列的碳纳米管阵列可以由机械力^[106]、高电压^[107]、定向催化剂排列^[108,109]等方式制备。其中，清华大学范守善课题组采用机械纺丝法，将化学气相沉积得到的竖直多壁碳纳米管阵列拉成任意基底上的平面阵列结构^[110-112]。这种取向方式取向程度高且面积大，是目前最广泛应用的碳纳米管取向的方法^[113-115]。基于碳纳米管阵列的应变传感器在应变下产生均匀的搭接面积的改变，而不会进一步产生取向过程，因此应变响应灵敏度较无序碳纳米管网络有一定的提高^[116-118]。

与石墨烯类似，碳纳米管薄膜一般作为电极材料参与压力传感器的构建。中

科院苏州纳米所的张挺课题组采用丝绸作为模板对 PDMS 表面进行图案化, 并转移一层单壁碳纳米管薄膜作为导电层。用这种方式制备的电阻式压力传感器可以在 300 Pa 内达到 1.79 kPa^{-1} 的灵敏度, 并且可以对一只蚂蚁的重量(约 0.6 Pa)产生响应^[56]。斯坦福大学的鲍哲楠等人将碳纳米管薄膜喷涂于具有金字塔形阵列结构的 PDMS 表面, 并进一步与电致变色材料相结合, 获得了 200 kPa 内工作的压力显示装置^[119]。此外, 清华大学的张莹莹课题组将碳纳米管阵列与石墨烯复合, 转移到绿萝叶图案化的 PDMS 基底上, 通过垂直搭接两层碳纳米管-石墨烯阵列, 制备了在 300 Pa 内灵敏度达到 19.8 kPa^{-1} 的电阻式压力传感器, 从而可以应用于声音识别与运动检测^[120]。Jonghwa Park 等人将多壁碳纳米管与 PDMS 前驱体结合, 通过模板法制备表面具有半球形阵列图形的导电弹性体。通过贴合两层弹性体构成的接触式压力传感器, 有着 15.1 kPa^{-1} 的灵敏度与 0.2 Pa 的检测极限^[121]。

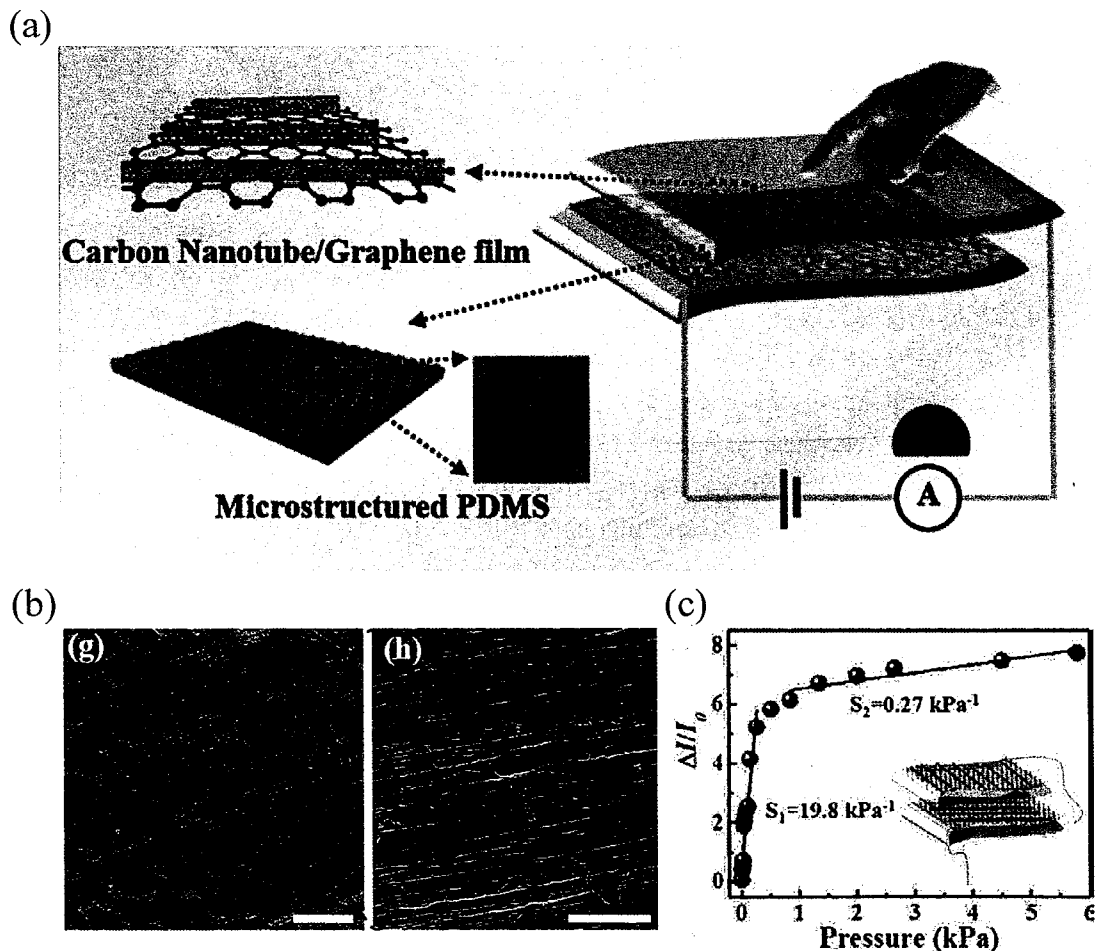


图 1.10 碳纳米管应用于压力传感器的制备。(a) 基于碳纳米管-石墨烯复合薄膜压力传感器的示意图。(b) 图案化的碳纳米管-石墨烯/PDMS 薄膜的 SEM 照片。(c) 压力传感器的性能

表征^[120]。

Figure 1.10 CNT applied for the preparation of pressure sensors. (a) The schematic of a pressure sensor based on CNT-graphene hybrid film. (b) SEM image of patterned CNT-graphene/PDMS film. (c) The performance of the pressure sensor.

1.3.3 基于其他碳纳米材料的力学传感器

除了碳纳米管与石墨烯，其他低成本、高性能的碳纳米材料在力学传感器的构建中也有所应用。碳黑颗粒制备成本低廉，常与弹性体相复合用于柔性器件的制备^[122-124]。此外，生物结构本身具有着精细的微纳结构设计。高温碳化过程可以在不破坏原有结构的前提下，赋予体系一定的导电性。清华大学张莹莹课题组在构建基于天然生物体碳化结构的力学传感体系方面进行了大量工作^[125]。通过将丝绸织料进行碳化，可以制备在 500% 范围内高灵敏度的应变传感器^[126]。此外，天然蚕丝^[127,128]、棉花^[129]等也可以用于高性能应变或压力传感器的构建。此外，Jinwei Gao 等人通过将白玉兰树叶脉或蜘蛛丝进行金属化，制备了最大应变达到 100% 的应变传感器^[130]。生物碳质结构来源广泛，成本低廉，但是最大的限制在于不同批次样品无法保证性能的一致性。此外，碳化结构相对较脆，易于在应变下产生裂纹，循环稳定性与可靠性不高。

1.4 问题的提出

人体反射弧由感受器、传入神经、神经中枢、传出神经、效应器构成。感受器可以接受机体内外刺激，并将这种刺激转化为电信号，进而被神经中枢所处理，产生必要的生理响应。与此类似，传感器也是电子皮肤功能的发起点。设计对外界刺激进行灵敏、快速、稳定的响应与记录的传感器，最大程度发挥电子皮肤的性能优势，是目前电子皮肤研究者最关心的课题。

在所有用于电子皮肤的传感器中，力学传感最为复杂与关键。在力学传感器的性能的探讨中，灵敏度、检测范围、循环稳定性、响应极限、响应时间等物理量都是需要考虑的因素。然而，在实际设计中，许多时候这些性能是互斥的。缺陷设计一般可以提高力学传感的灵敏度，但一般会以牺牲检测范围与稳定性作为代价。而设计导电薄膜的褶皱结构，可以提高薄膜的柔性与可拉伸性，有效防止压力或应变下裂纹的产生。然而褶皱薄膜对应变响应微弱，尤其在小应变下应变检测可靠性很低。对于碳纳米材料构建的应变传感器而言，石墨烯应变传感器一

般具有高灵敏度与低拉伸范围,而碳纳米管的应变传感器则正好相反。对于实际力学检测而言,力学物理量输入的范围非常广。例如建筑结构中微小裂缝只会产生低于 0.1% 的应变。而人体腕关节、膝关节运动产生的应变在 20% 以上^[131]。此外,声波振动产生的压强多低于 1 Pa,而日常按压的压强通常在 10 kPa 以上^[57,132,133]。这对于力学传感器的设计提出了很高的要求。

正如前面所说,石墨烯与碳纳米管薄膜拥有着包含应变传感行为在内的截然不同的性质。通过对两种材料进行有效的结合,发挥彼此的优势,是许多材料研究者们非常感兴趣的课题。目前,碳纳米管与石墨烯的复合体系应用于结构材料^[134,135]、电学器件^[136,137]、能源^[138]等方面的工作已经有许多报道。然而,这些工作大多侧重于对体系性质的整体描述,而缺乏对碳纳米管与石墨烯耦合机理的详细探讨。事实上,在大多数复合体系中,碳纳米管与石墨烯通过机械混合,相互作用较弱。因此,设计更好的碳纳米管-石墨烯复合体系,使之兼备两种单体材料应变传感行为的特点,既可以提升电子皮肤的性能,又能为复合材料的设计提供重要的信息参考,对材料科学本身也有着一定的意义。

此外,尽管双层电极接触式的压力传感器有着简单的结构与便捷的信号处理方式,通过表面图案化也可以提高对压力响应的灵敏度。然而,随着压力的增加,两层电极之间的接触逐渐趋于饱和,导致灵敏度迅速下降。目前报道的压力传感器高灵敏度范围一般都在 3 kPa 以下(表 5.1),对于大部分接触式压力传感体系,其接触电阻在数百帕斯卡的压强下就已达到饱和,因此在高压范围内难以对压强的进一步变化进行分辨。因此,设计能够在高压下产生灵敏线性响应的接触式压力传感器,对于扩展这种体系的应用范围有着重要的意义。

1.5 实验方法和实施路线

本论文针对碳纳米材料应用于力学传感中的一些缺陷,通过结构设计与优化,提高传感器的性能水平,通过原位 CVD 法对碳纳米管-石墨烯进行杂化复合,构建了兼备一定可拉伸性与灵敏度的应变传感体系。此外,本论文针对接触式压力传感体系中线性范围较低的问题,通过对接触表面进行结构优化,有效提高了压力检测范围。具体研究内容如下:

1. 通过将无序碳纳米管网络中进行石墨烯的填充,有效提高了结构的刚性,避免了结构在循环应变下产生弯曲褶皱,获得了对于应变单调线性的电学响应。

2. 通过对两层碳纳米管阵列进行垂直叠层, 获得了垂直交叉碳纳米管-石墨烯复合体系石墨烯的复合提高了两层碳纳米管阵列之间的相互作用, 从而在沿两层阵列取向方向都可以获得单调线性的应变-电阻响应。灵敏度相对于无序碳纳米管-石墨烯复合结构也有 5-10 倍的提高。

3. 以荷叶为模板, 对接触式压力传感器的表面进行图案化, 并通过溶液喷涂构建层片搭接的石墨烯薄膜, 从而获得具有多级次结构的电极表面。这种设计大大提高了传感器的工作范围, 可以在 25 kPa 内对压力产生灵敏的线性电学响应。

4. 通过有限元力学分析, 探讨了材料设计与结构优化对力学传感性能提高的机理。此外, 本论文挖掘了这些优化性能的力学传感器在运动、生理信号检测, 声音识别以及人机界面构建方面的应用。

第二章 碳纳米管与石墨烯的制备

2.1 无序碳纳米管薄膜的制备

本论文采用常压化学气相沉积法在金属基底上制备无序碳纳米管薄膜^[100,139]。生长设备为管式电阻炉，装置示意图如图 2.1 所示。

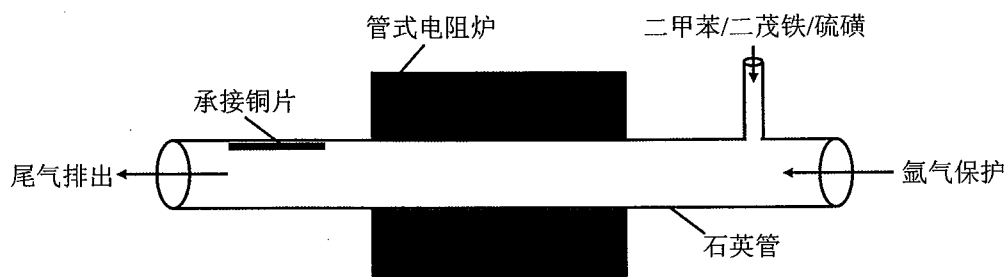


图 2.1 CVD 法生长碳纳米管薄膜的装置示意图。

Figure 2.1 The schematic of CNT growth system by CVD.

碳纳米管生长过程中，首先需要在 20 sccm 氩气流下，将管式炉升温到 1060 °C。采用微量注射泵缓慢将溶解有二茂铁(0.045 g/mL)和硫磺(0.001 g/mL)的二甲苯溶液从石英管的侧壁注射到石英管中，液流进给速率约为 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。虽然注射位置不在加热中心，但是该处依然有着近 200 °C 的高温。二甲苯溶液迅速气化，在气流的作用下进入加热区。二甲苯在铁的催化下生成碳纳米管，并进一步随气流移动，冷却沉积在管式炉下游的基底上。铜片、镍片、纸等都可以用于承接基底。碳纳米管生长时间一般介于 5 分钟到 30 分钟。薄膜的厚度可以通过改变生长时间来进行调节。生长结束后，将基底材料取出，可以通过小心揭起或溶液刻蚀等方式获得自支撑的碳纳米管薄膜，转移到目标基底上进行备用。

由于碳纳米管的制备在高温下进行，这一过程中也会伴随着二甲苯的碳化与无定形碳的产生。这些无定形碳会包裹作为催化剂的铁颗粒，与碳纳米管一起沉积在承接基底表面。从而导致薄膜导电性与透过率的下降^[140]。图 2.2 为采用 CVD 法制备的碳纳米管薄膜的透射电镜 (TEM) 照片，从中可以清楚的看到杂质颗粒大量分布于碳纳米管的末端，通过放大 TEM 照片，我们还可以清楚的观察到杂质颗粒的核壳结构。

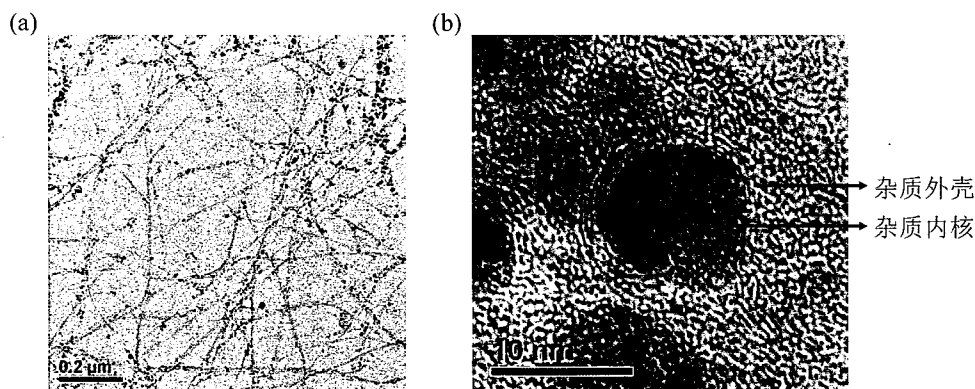


图 2.2 碳纳米管薄膜纯化前 TEM 照片。(a) 低倍 TEM 照片显示杂质颗粒的分布。(b) 高倍 TEM 照片显示杂质颗粒的结构。

The TEM image of CNT film before purification. (a) Low-magnification TEM image showing the distribution of impurity particle amongst the film. (b) High-magnification TEM image showing the nanostructure of the impurity particle.

为了使碳纳米管薄膜在应用中发挥更好的性能，我们需要对其进行纯化，去除残留的杂质颗粒。这个过程中，我们需要首先将包裹在外层的无定形碳去除。由于碳元素化学性质非常稳定，能够抵抗绝大部分的氧化试剂。强氧化试剂（如硝酸等）可以与无定形碳发生反应，但同时也会刻蚀碳纳米管，影响薄膜的完整性。因此，我们考虑采用选择性氧化的方式，将制备的碳纳米管薄膜在空气中退火。由于无定形碳的结构完整性低于碳纳米管，因此化学性质相对活泼，更易被氧化^[141]，因此可以通过控制退火温度，使无定形碳与氧气反应，而碳纳米管得以保留。

我们首先对制备的碳纳米管薄膜进行了热重分析(图 2.3)，发现加热过程中，体系共有两个重量损失平台，第一个平台在 168℃左右，对应无定形碳的氧化；第二个平台大约开始于 326℃左右，对应碳纳米管的刻蚀。因此，我们选取了 320℃作为选择性氧化的温度，这样既可以有效快速去除无定形碳，又能尽可能降低这一过程中碳纳米管的损失。

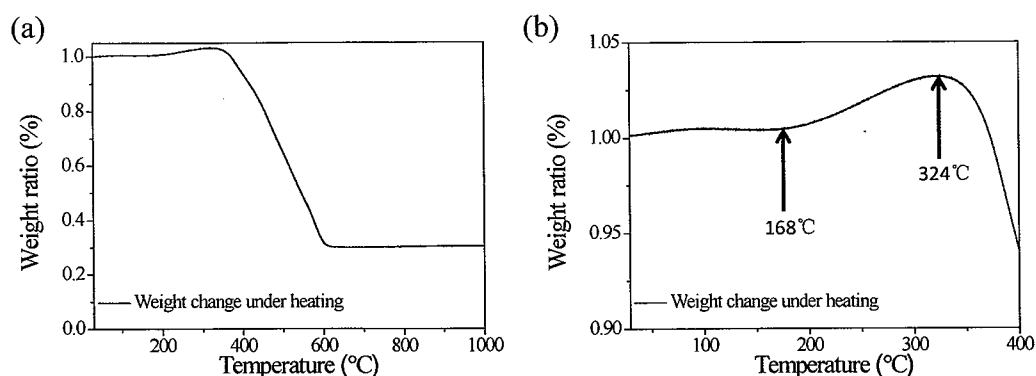


图 2.3 (a) 碳纳米管薄膜的热重曲线。(b) 曲线在 400°C 以下的放大图，表征转变温度。
(a) The thermogravimetric (TG) curve of CNT film. (b) The magnified view of the TG curve in (a) below 400°C, with the transformation temperature marked in the graph.

接下来，我们将退火后的碳纳米管薄膜采用盐酸进行处理，去除裸露在外面的铁颗粒。这样，通过这种分步处理方式，碳纳米管薄膜表面的杂质颗粒得到了有效去除（图 2.4）。通过对比纯化前后碳纳米管薄膜的光学照片，可以发现薄膜纯化后透明度显著增加（图 2.5）。通过定量表征纯化前后碳纳米管薄膜的光学、电学性能，可以得到薄膜 550 nm 处透过率从 80% 提高到 95%，方块电阻从 7 k Ω 下降到 2k Ω ，性能有了明显的提升（图 2.6），因此在透明导电薄膜领域有着潜在的应用前景。

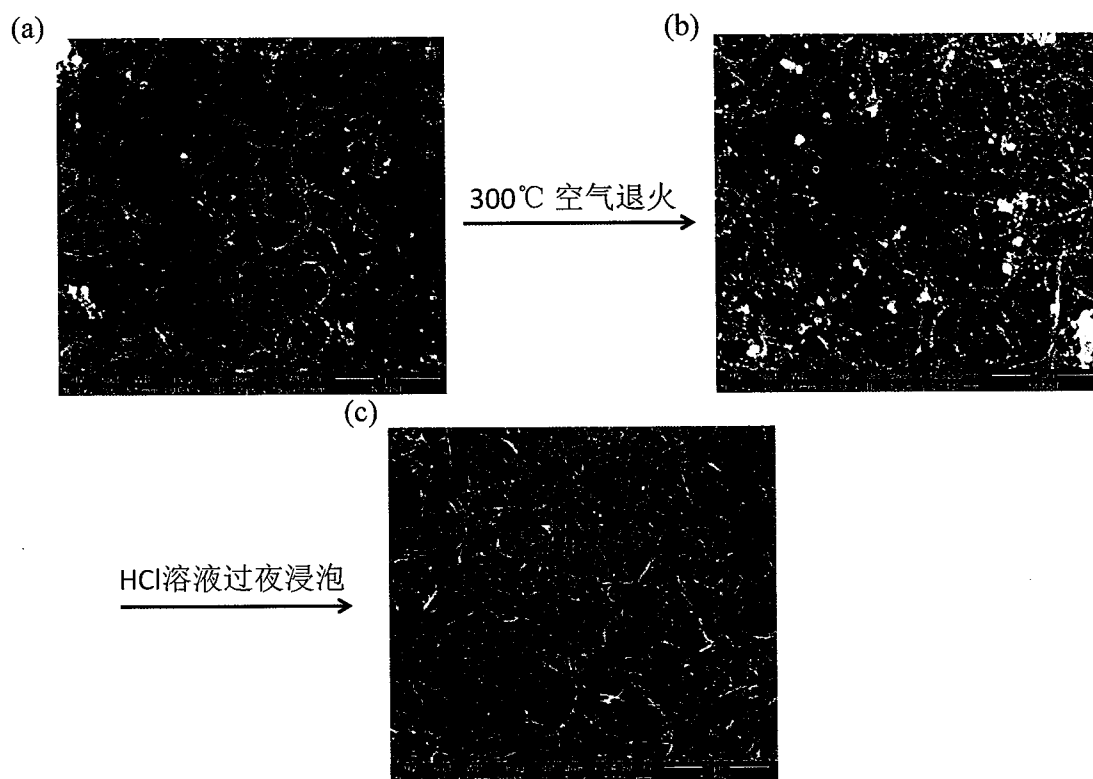


图 2.4 碳纳米管薄膜纯化前 (a)、300°C 空气中退火 (b) 以及过夜浸泡盐酸溶液 (c) 后的 SEM 照片。

Figure 2.4 The SEM image of CNT film before purification (a), after thermal annealing at 300°C in air (b) and after soaking in HCl aqueous solution overnight (c).

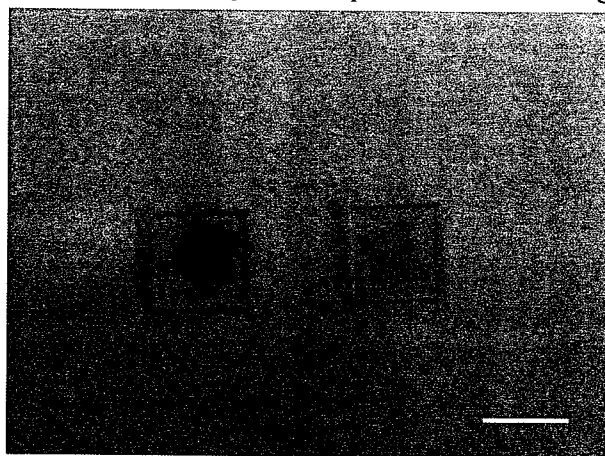


图 2.5 碳纳米管薄膜纯化前（左）与纯化后（右）的光学照片。标尺长度：1 cm。

Figure 2.5 The optical image of CNT film before (left) and after (right) purification process. Scale bar: 1 cm.

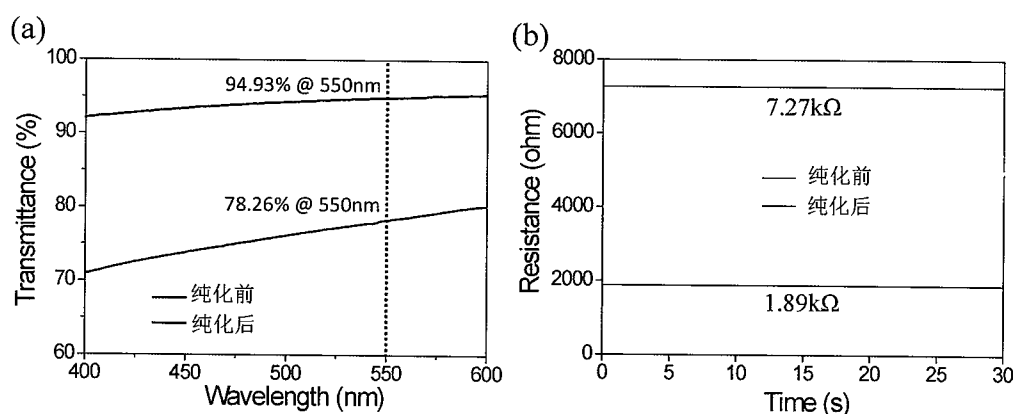


图 2.6 碳纳米管薄膜纯化前后透过率(a)与方块电阻(b)的对比。

Figure 2.6 The comparison of transmittance (a) and sheet resistance of CNT film before and after the purification process.

2.2 石墨烯的制备

本论文采用低压化学气相沉积法，以铜箔为基底，甲烷为碳源，制备大面积，高性能的单层石墨烯。生长装置为管式电阻炉，如图 2.7 所示。

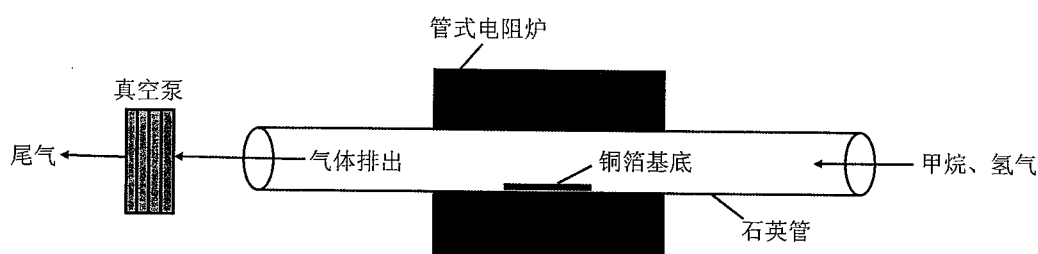


图 2.7 低压 CVD 法生长单层石墨烯的装置示意图。

Figure 2.7 The schematic of monolayer graphene growth system by low pressure CVD.

相对于碳纳米管薄膜的生长装置,在制备石墨烯时,我们需要采用干泵将体系压力维持在 1 mTorr 左右。在低压条件下,石墨烯在铜箔表面表现为自限制生长^[72]。当单层石墨烯铺满整个铜箔后,生长过程自动停止。而碳原子在铜片中溶解度非常低,降温过程中也不会发生溶解碳原子析出使石墨烯薄膜增厚的过程。因此,制备的石墨烯为严格的单层结构。

制备过程中,我们首先将铜箔放置在管式炉加热中心区,然后将体系抽真空至 8×10^{-2} mTorr。接下来,我们以 8 sccm 的流速向管内通入氢气并将石英管加热到 1050 °C。随后,我们通过在这一温度下对铜片退火半小时,使其表面产生局部融化,从而克服铜片表面的不平整以及去除残留在表面的氧化层。提高铜片的表面质量,进而保证了所制备石墨烯的性能。退火过程后,我们在同样的气氛与温度下以 10 sccm 的流速通入甲烷气体,进行石墨烯的生长过程。半小时的生长时间可以保证石墨烯铺满铜箔。最后,我们在同样的气氛下将体系降低到室温,从而获得由铜箔支撑的单层石墨烯薄膜。

由于铜片是一种良好导体,石墨烯在铜片上无法发挥其独特的电学性质。通常我们需要将 CVD 制备的石墨烯转移到硅片或其他基底上。单层石墨烯由于太薄,在生长基底被刻蚀后易发生碎裂,因此需要结合一层高分子来进行辅助转移。我们将生长石墨烯的铜箔旋涂一层聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶液 (溶剂为苯甲醚,质量分数 4%)。待溶剂挥发后,将铜箔置于 5% 的氯化铁溶液,利用铜与铁离子发生氧化还原反应对铜片进行刻蚀。铜片溶解后,石墨烯/PMMA 薄膜可以被捞取到目标基底上。通过丙酮或丙酮蒸气对薄膜进行处理,可以去除 PMMA,获得目标基底上的石墨烯薄膜。图 2.8 为转移到硅片上的石墨烯的光学显微镜与 SEM 照片,可以看出制备的石墨烯具有基本均一的颜色,薄膜上深色的线是在 CVD 的冷却过程中产生的褶皱,这一现象也与之前的报道相一致^[72]。

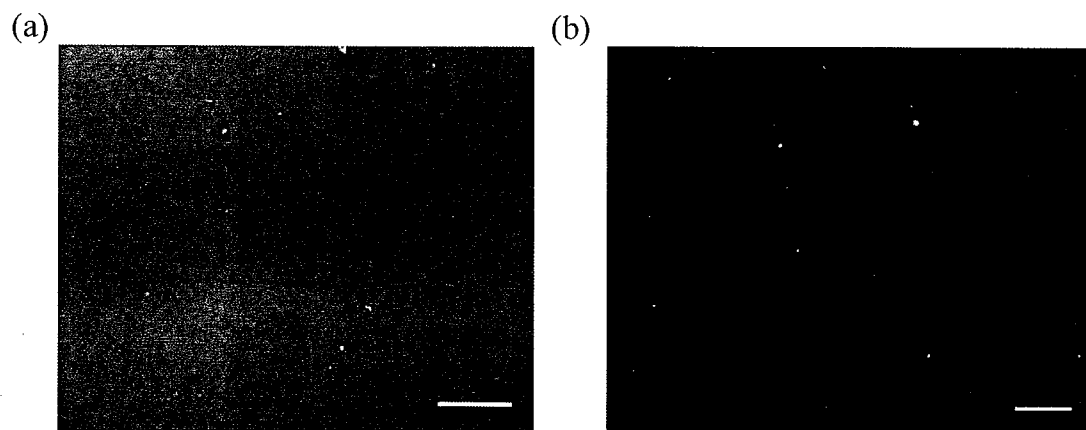


图 2.8 硅片基底上 CVD 石墨烯薄膜的光学照片 (a) 与 SEM 照片 (b)。(a) 中标尺长度: $20\ \mu\text{m}$ 。(b) 中标尺长度: $10\ \mu\text{m}$ 。

Figure 2.8 The optical image (a) and SEM image (b) of CVD derived graphene film. Scale bar in (a): $20\ \mu\text{m}$. Scale bar in (b): $10\ \mu\text{m}$.

石墨烯的层数与质量可以由拉曼光谱进行表征^[142,143]。石墨烯的特征峰主要有 2D 峰、G 峰和 D 峰。通过 2D 峰与 G 峰高度的比值,可以对石墨烯的层数进行判断。单层石墨烯 2D 峰远高于 G 峰,双层石墨烯 2D 峰与 G 峰高度接近,而多层石墨烯 G 峰高于 2D 峰。随着石墨烯层数的增加,2D 峰逐渐变得微弱。此外,D 峰是石墨烯的缺陷峰。D 峰越高,制备的石墨烯缺陷也越多,质量越低。我们将制备的石墨烯转移到表面有 $200\ \text{nm}$ 二氧化硅的硅片上进行拉曼光谱表征,可以看出制备的样品为高质量的单层石墨烯(图 2.9)。

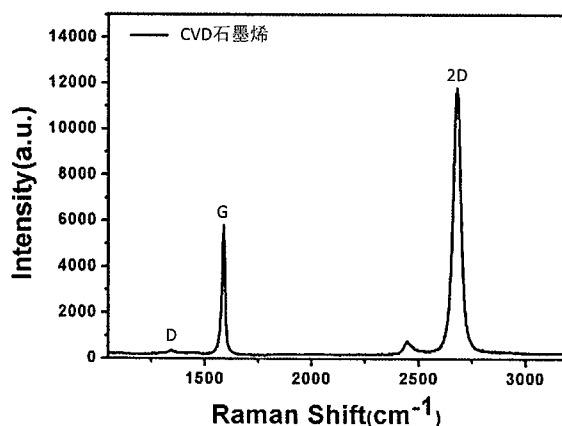


图 2.9 CVD 生长的单层石墨烯的拉曼光谱(包括特征峰的标注)。

Figure 2.9 The Raman spectrum of CVD derived monolayer graphene, with the marking of characteristic peaks..

2.3 研究碳纳米材料制备对于课题的意义

碳纳米管与石墨烯的制备在我进入这个领域之前已经发展的较为成熟。因此

在这部分工作中原创性的内容并不多。在本课题中，CVD 法制备碳纳米管与石墨烯的实验条件主要参考其他课题组已发表的工作，通过比较不同条件下制备的材料性能，对生长条件进行微调与优化。对碳纳米管的纯化是这部分内容中相对原创的工作，我也将这种方法申请了国家专利。但是，目前碳纳米管的纯化方式有很多^[144]，本论文中纯化后的碳纳米管相对于其他课题组的工作也并没有明显的优势。然而，分别制备高质量的碳纳米管与石墨烯薄膜是制备高性能碳纳米管-石墨烯复合薄膜的基础，也为后续碳纳米材料性能的调节提供了宝贵的信息。

第三章 基于石墨烯增强碳纳米管网络的应变传感器

3.1 本章引言

通过范德华力彼此搭接的无序碳纳米管网络可以由 CVD 法^[100]和溶液喷涂^[99]等方法制备, 具有优异的导电性、力学柔性及化学稳定性, 常被用于柔性传感器的构建。由于搭接碳纳米管之间较弱的相互作用, 碳纳米管薄膜可以在拉伸应变下产生管与管之间的滑移, 从而产生搭接点数目的下降与电阻的升高。这一过程中, 碳纳米管薄膜的结构与电阻变化较为温和, 因此可以在大范围内检测应变的变化。然而, 由于一维结构的柔性, 碳纳米管在应变回复过程中会发生弯曲褶皱, 从而导致薄膜整体波浪形结构的产生。碳纳米管的弯曲阻止了应变释放后碳纳米管导电通路的修复, 因此产生不可逆的体系电导损失。此外, 在循环应变下, 体系将主要发生碳纳米管弯曲与拉直状态的转换^[101,102], 而这一过程中的电阻变化微弱且非单调, 导致应变传感性能下降。

提高碳纳米管网络的刚性可以通过向多孔网络中加入增强填料来实现。在先前的工作中, 碳黑颗粒^[145]、陶瓷颗粒^[146,147]、高分子颗粒^[148]都被用于碳纳米管网络的增强, 石墨烯层片也可以通过溶液混合^[135,149]与水热^[150]等方法与碳纳米管网络相结合, 然而, 这些结构增强方式大多会以牺牲碳纳米管网络的电学性能为代价。此外, 增强体与碳纳米管之间一般为物理接触, 作用力相对较弱, 增强效果受到限制。而增强填料在碳纳米管网络中分布的不均匀, 更会导致受力时的应力集中, 降低体系的可拉伸性。

本章通过原位 CVD 法, 制备彼此化学结合的碳纳米管-石墨烯编织薄膜, 有效提高了碳纳米管网络的刚性以及碳纳米管之间的应力传递。因此这种复合薄膜避免了循环应变下的弯曲褶皱, 在 20% 的循环压力下依然可以保持结构平整。采用这种编织薄膜构建应变传感体系, 可以在保持碳纳米管可拉伸性优势的前提下对小应变产生单调线性的电学响应。通过对比这种编织薄膜与碳纳米管薄膜在检测手指运动时的性能, 可以发现复合编织薄膜表现出明显的优势。因此, 这种碳纳米管-石墨烯复合结构在可穿戴电子器件中有着广阔的应用前景。

3.2 基于碳纳米管-石墨烯复合编织薄膜的制备与基本表征

在本论文中，以碳纳米管网络作为生长模板，通过 CVD 法进行原位石墨烯的生长。具体方法如下：首先，我们利用上一章中介绍的方法，采用镍片作为承接基底，采用 CVD 法制备碳纳米管薄膜。随后我们将碳纳米管薄膜先转移到乙醇中，然后通过滴管将卷曲的碳纳米管连同液体转移到水中。由于表面张力的变化，卷曲的碳纳米管会在被展平，从而获得漂浮于水面的单层、均匀的薄膜结构。将碳纳米管薄膜捞取到铜箔表面，再将铜箔放入管式炉中，采用与上一章 CVD 制备石墨烯相同的条件进行石墨烯的原位生长，最终获得彼此无缝连接接的碳纳米管-石墨烯的编织薄膜（图 3.1）。我们发现这种复合薄膜的结构与叶片结构非常类似。碳纳米管网络像叶脉一样构成体系的基本骨架，石墨烯如同叶肉填充到骨架内，给体系以必要的力学支撑（图 3.2）。这种仿生的结构设计也是实现体系独特性能的基础。

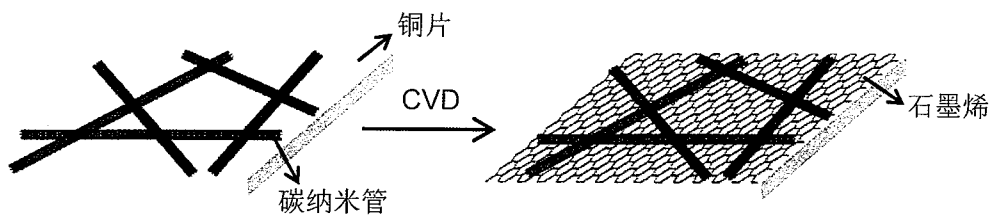


图 3.1 采用碳纳米管网络作为模板的 CVD 法进行碳纳米管-石墨烯复合薄膜制备的示意图。

Figure 3.1 Schematic illustration of the CVD synthesis of a CNT embroidered graphene (CeG) film by using a CNT network as template.

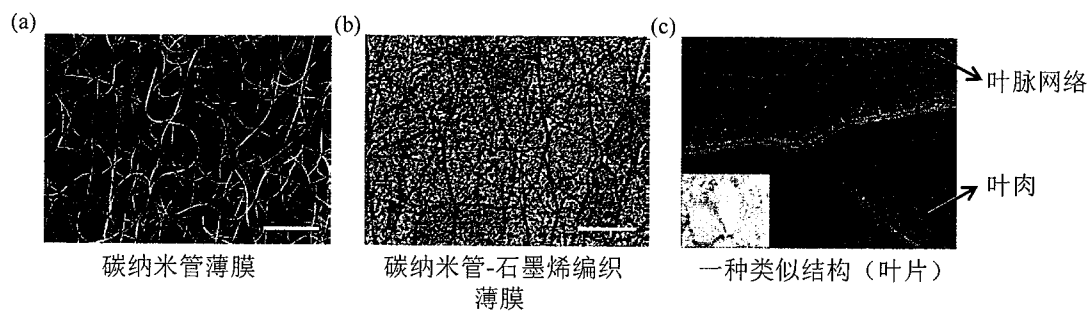


图 3.2 (a) 超薄碳纳米管的 SEM 照片。(b) 碳纳米管-石墨烯编织薄膜 SEM 照片。(a)与(b)中的标尺长度：1 微米。(c) 与编织薄膜结构类似的梧桐叶表面光学照片。

Figure 3.2 (a) SEM image of ultra-thin CNT network. (b) SEM image of CeG. Scale bar for (a) and (b): 1 μm . (c) Optical image of a phoenix tree leaf, which is a structural resemblance to CeG.

由于石墨烯的自限制生长模式，编织薄膜中石墨烯的层数非常有限（考虑到碳纳米管在高温下会提供一部分生长石墨烯的碳源使石墨烯高于单层）。为了更好的体现石墨烯在复合体系中的作用，我们选用了较薄的碳纳米管薄膜作为石墨

烯的生长模板。初始碳纳米管薄膜的透过率达到 90.2%。经过石墨烯的复合，透过率略微下降至 87.1%（图 3.3），而薄膜电阻由 4 k Ω 下降到 3.2 k Ω 。这一结果体现了编织薄膜在透明导电器件中潜在的优势。事实上，在本工作之后，这种编织薄膜也在其他课题组被用于太阳能电池的制备^[151]。

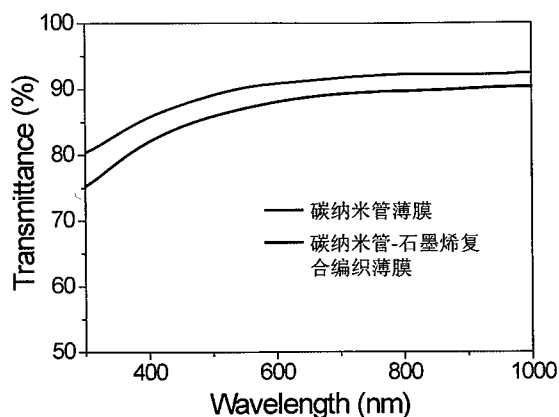


图 3.3 碳纳米管与碳纳米管-石墨烯编织薄膜的透过率谱图。

Figure 3.3 Transmittance spectra of CNT and CeG films.

3.3 石墨烯增强碳纳米管网络的结构表征与作用机理

3.3.1 石墨烯对碳纳米管薄膜弯曲褶皱的克服

为了研究复合石墨烯的作用，我们将碳纳米管薄膜与碳纳米管-石墨烯编织薄膜转移到 PDMS 基底表面，分别研究了两种结构在循环应变下的形貌变化。在转移过程中，我们采用基体与固化剂 10:1 混合的 PDMS 浇筑到生长有编织薄膜的铜片表面，然后将 PDMS 加热固化，再将体系浸泡于氯化铁溶液中进行刻蚀（图 3.4）。采用这种先转移后固化的过程，可以显著提高 PDMS 与编织薄膜的作用力，从而在铜片被刻蚀后对复合薄膜产生必要的力学支撑，防止液体张力对编织薄膜结构的破坏。我们对 10%、20% 循环应变后的碳纳米管薄膜与碳纳米管-石墨烯编织薄膜分别进行了 SEM 表征，结果如下图所示。碳纳米管薄膜在 10% 的循环应变下产生了周期性的波浪形结构。这种整体波浪形结构的产生来源于单根碳纳米管的弯曲褶皱，也增加了结构表面的粗糙度。而随着循环应变提高到 20%，碳纳米管的弯曲褶皱现象更加明显，波浪高度增加，周期变短（图 3.5a）。而碳纳米管-石墨烯编织薄膜结构在相同的循环应变下依然可以保持薄膜的平整。尽管编织薄膜结构在拉伸下会产生裂纹，但我们发现这些裂纹多沿着碳纳米管与

石墨烯之间的晶界，而非垂直于拉伸方向。这一结果说明了碳纳米管与石墨烯之间产生了有效的耦合，石墨烯的复合也从根本上改善了碳纳米管网络循环应变下的结构稳定性（图 3.5b）。

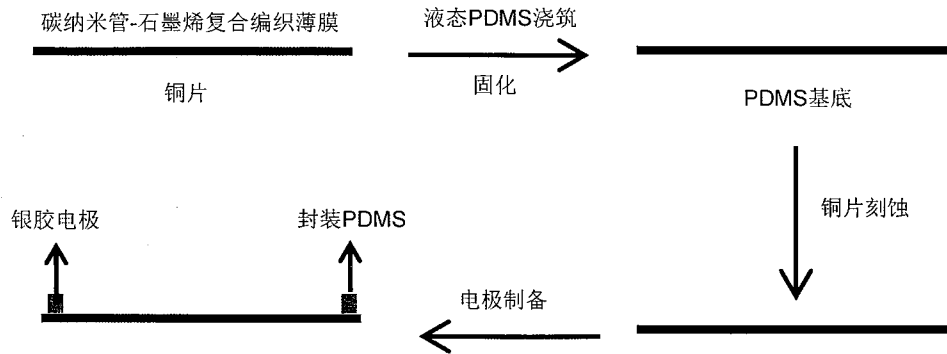


图 3.4 基于碳纳米管-石墨烯复合薄膜的应变传感器制备过程示意图。

Figure 3.4 Schematic illustration of the fabrication process of CeG based strain sensor.

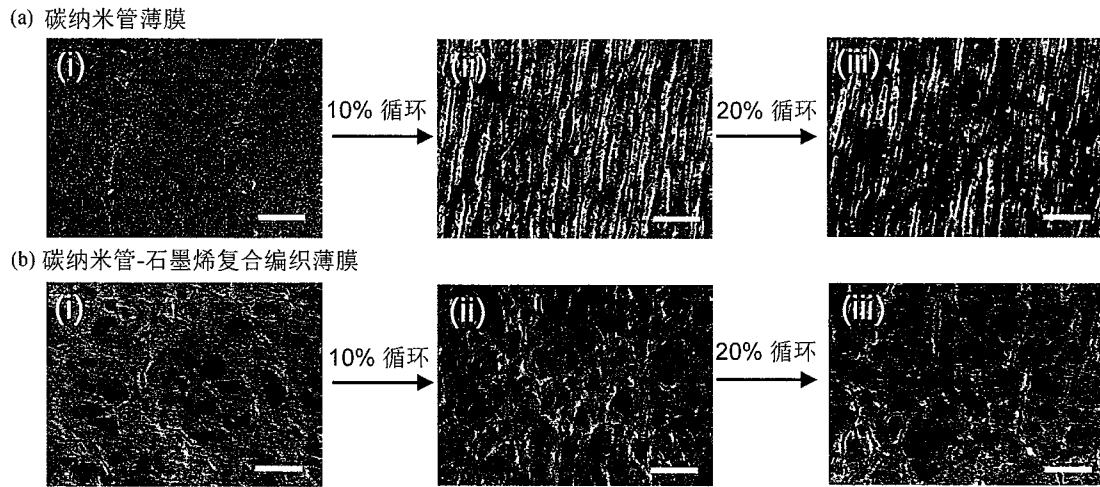


图 3.5 碳纳米管薄膜与碳纳米管-石墨烯复合编织薄膜在循环应变下的结构表征。(a) 碳纳米管在无应变 (i)、10%循环应变 (ii)与 20%循环应变下 (iii)的 SEM 照片。(b) 碳纳米管-石墨烯复合编织薄膜在无应变 (i)、10%循环应变 (ii)与 20%循环应变下 (iii)的 SEM 照片。标尺长度：2 微米。

Figure 3.5 Morphological analysis of both CNT film and CeG film under cyclic tensile strain. (a) SEM images of a CNT film before stretch (i), after cyclic stretch and release at a strain of 10% (ii), after cyclic stretch and release at a strain of 20% (iii). (b) SEM images of a CeG film before stretch (i), after cyclic stretch and release at a strain of 10% (ii), after cyclic stretch and release at a strain of 20% (iii). Scale bar: 2 μm .

3.3.2 石墨烯增强碳纳米管网络的机理

为了从理论上验证石墨烯的增强作用，我们通过三维有限元分析对石墨烯复合前后碳纳米管网络内部应力分布进行表征（图 3.6）。为了简化模型，我们采用贴附于 PDMS 基底上，搭接成正三角形的碳纳米管网络作为研究对象，用于模

拟实际的无序碳纳米管薄膜。我们设定碳纳米管的弹性模量为 1 TPa, 泊松比 0.19; PDMS 基底的弹性模量为 1.8 MPa, 泊松比 0.49。对于无石墨烯复合的碳纳米管网络, 当基底承受 x 方向 20% 的拉伸应变时, 底边碳纳米管由于本身的高弹性模量几乎不产生变形。而由于泊松效应, 三角形左右两边的碳纳米管会因 PDMS 基底在 y 方向的压缩而产向外弯曲。碳纳米管-石墨烯编织结构的构建是通过在网络结构的孔隙中完全填充石墨烯来实现。设定石墨烯的弹性模量 250 GPa, 泊松比 0.16。相对于碳纳米管薄膜, 复合薄膜中的左右两根碳纳米管几乎没有发生变形, 体现出了体系更好的结构刚性。此外, 复合薄膜中碳纳米管搭接节点处的最大正应变相对于纯碳纳米管网络也有了一个数量级的下降, 表明石墨烯对碳纳米管搭接节点处的增强作用。通过结点处的增强, 碳纳米管网络在应变下的不可逆滑移得到了显著的改善, 从而增强了结构的稳定性与保形性。这一结果也与碳纳米管网络中加入垫片结构, 可以提升结构刚性与回复能力的分子动力学模拟结果相一致^[152]。

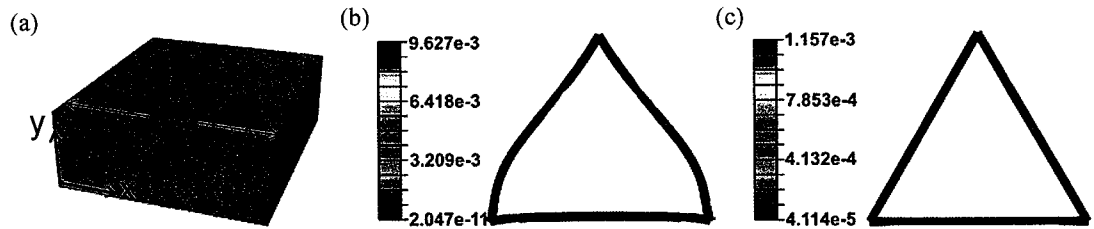


图 3.6 通过 FEA 力学模拟验证石墨烯对碳纳米管网络的结构增强作用。(a) 构成等边三角形的碳纳米管网络贴附于 PDMS 基底的结构示意图。拉伸方向由箭头所标注。(b,c) 碳纳米管网络 (b) 与碳纳米管-石墨烯复合薄膜 (c) 最大正应变的平面分布。

Figure 3.6 Finite Element Analysis (FEA) to reveal the mechanism for graphene enhanced mechanical properties of CNT network. (a) Schematic of an equilateral triangular CNT network unit attached on a PDMS substrate, and the direction of the tensile strain is marked by the arrows.

(b,c) The spatial distribution of the maximum principal strain for the CNT network (b) and CNT-graphene hybrid (c).

除了增强网络节点, 防止碳纳米管在拉伸下的不可逆滑移, 石墨烯还可以作为粘结剂, 从而对应变回复时碳纳米管的侧向变形产生有效的限制, 避免了循环应变下碳纳米管的弯曲褶皱 (图 3.7)。相对于高分子或其他填料的机械填充, 原位复合的石墨烯与碳纳米管网络有更强的结合力, 在体系中的分布也更加均匀, 因此对碳纳米管变形行为的抑制作用更加有效, 也不会发生因结构不均匀而造成的局部破坏。

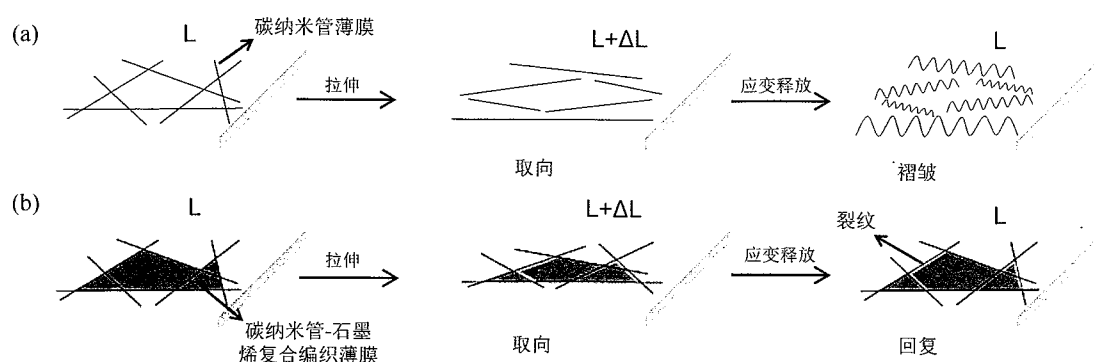


图 3.7 碳纳米管薄膜 (a)与碳纳米管-石墨烯复合编织 (b)薄膜在拉伸应变与应变释放时结构变化示意图。

Figure 3.7 Schematic illustration of the microstructural evolution of CNT network (a) and CeG (b) under stretch and release.

此外, 为了验证原位复合编织薄膜中碳纳米管与石墨烯的强相互作用, 我们制备了碳纳米管与石墨烯物理贴合的复合薄膜。具体方法是碳纳米管薄膜捞取到 CVD 生长过石墨烯的铜片上, 进而采用与转移编织薄膜相同的方法将这种贴合结构转移到 PDMS 基底上。由于碳纳米管对贴合的石墨烯可以进行一定的力学支撑, 因此转移过程无需 PMMA 的辅助。制备的贴合结构 SEM 照片如图 3.8 所示。石墨烯位于结构的上层, 碳纳米管薄膜的轮廓可以从石墨烯表面的痕迹中清晰可见。

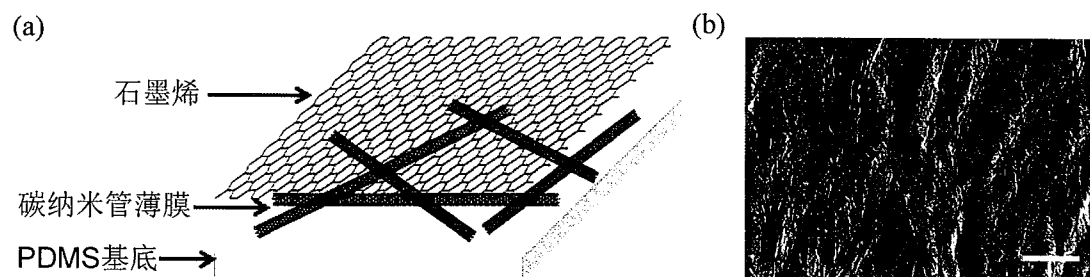


图 3.8 (a) PDMS 基底上碳纳米管-石墨烯贴合薄膜的结构示意图。(b) 碳纳米管-石墨烯贴合薄膜的 SEM 照片。标尺长度: 2 微米。

Figure 3.8 (a) Schematic of a layered CNT-graphene hybrid on PDMS substrate. (b) The SEM image of a layered CNT-graphene hybrid. Scale bar: 2 μm .

我们对碳纳米管-石墨烯贴合薄膜同样进行了 10% 的循环应变, 发现结构上层的石墨烯在循环应变过后会发生明显的裂缝。而与编织薄膜结构不同, 这种贴合结构石墨烯裂纹的方向几乎完全垂直于拉伸方向。我们采用一台可以放入 SEM 腔体内的小型力学拉伸台, 可以在保持应变状态下对样品形貌进行观察。我们对比了碳纳米管-石墨烯复合编织薄膜与碳纳米管-石墨烯贴合薄膜在单向

拉伸过程随应变增加时的形貌变化(图 3.9)。我们发现复合编织薄膜在应变下会在多个碳纳米管-石墨烯界面处产生裂纹,应变增加过程中,既有裂纹数目的变化,又有裂纹宽度的变化,且裂纹方向平行于碳纳米管-石墨烯界面而非拉伸方向。这一现象说明编织薄膜结构中有着均匀的应力分布。而对于碳纳米管-石墨烯贴合薄膜,裂纹方向则平行于拉伸方向,且裂纹宽度随应变显著增加,表明拉伸应变下应力集中于石墨烯薄膜已有的裂纹或者薄弱的位置。这一结果表明,贴合结构中的碳纳米管无法分散石墨烯的受力,提供应力的去局域化。此外,我们也通过在转移过程中将 PDMS 浇筑于铜片的背面,制备了 PDMS 表面碳纳米管在上,石墨烯在下的贴合薄膜。在循环应变后,薄膜依然出现明显的波浪形形貌(图 3.10)。对比纯碳纳米管薄膜循环应变后的表面结构,我们发现贴合薄膜中薄膜褶皱的程度相对较低,这可能是由于石墨烯层介于 PDMS 与碳纳米管薄膜之间,引起应力传递效率下降所引起。总之,石墨烯物理贴附于碳纳米管薄膜表面无法对结构产生有效的增强作用。

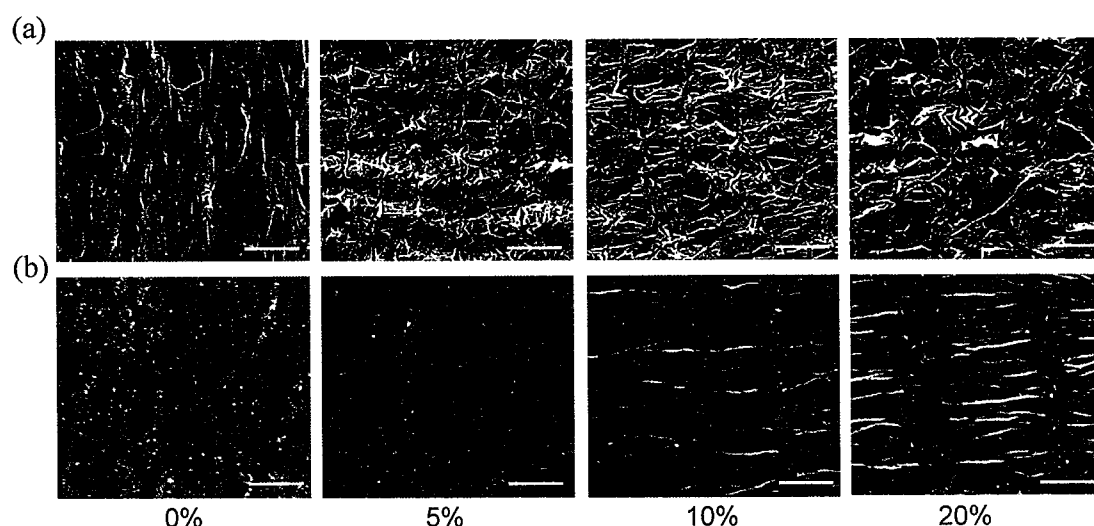


图 3.9 碳纳米管-石墨烯复合编织薄膜 (a) 与碳纳米管-石墨烯贴合薄膜 (b)在 0%到 20%单向拉伸应变下的 SEM 照片。标尺长度: 1 微米。

Figure 3.9 SEM images of CeG (a) and layered CNT-graphene hybrid (b) under tensile strain from 0% to 20%. Scale bar: 1 μm .

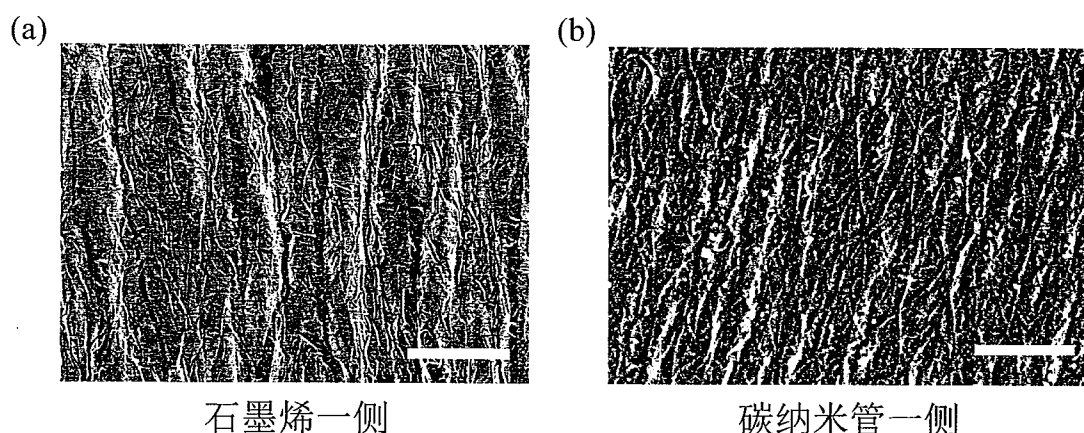


图 3.10 碳纳米管-石墨烯贴合薄膜在 20%循环应变后石墨烯一侧 (a)与碳纳米管一侧 (b)的 SEM 照片。标尺长度：2 微米。

Figure 3.10 SEM images at the graphene-rich side (a) and the CNT-rich side (b) of a layered CNT-graphene hybrid after cyclic stretch and release at a strain of 20%. Scale bar: 2 μm .

3.4 基于碳纳米管-石墨烯编织薄膜应变传感器的性能与应用

3.4.1 基于碳纳米管-石墨烯编织薄膜应变传感器的制备与测试方式

为了构建基于碳纳米管-石墨烯编织薄膜的应变传感器，我们将转移到 PDMS 基底上的薄膜两端搭接银胶电极，通过直径 0.5 毫米的超细银丝连接到 Keithley 4200 电学测试系统上。为了在拉伸应变下保持电极与薄膜的良好接触，我们在银胶表面采用 PDMS 进行封装，从而使电学测量能够实时反映薄膜本身电阻的变化（图 3.11）。我们将器件夹持于一台动态力学分析仪上，通过施加应变时同时记录薄膜电阻，来表征器件的力电响应行为。

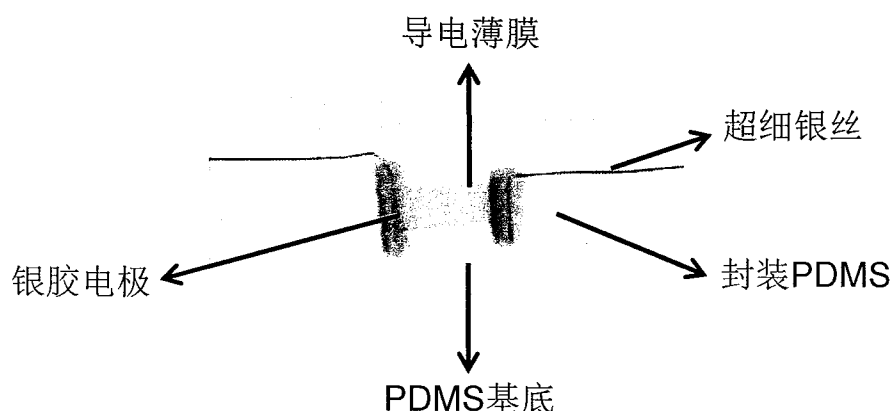


图 3.11 基于碳纳米管-石墨烯复合编织薄膜应变传感器的光学照片。

Figure 3.11 Photo of a CeG based flexible pressure sensor.

3.4.2 基于碳纳米管-石墨烯编织薄膜应变传感器的性能

我们对比了碳纳米管薄膜与碳纳米管-石墨烯编织薄膜的应变传感行为（图 3.12）。为了体现碳纳米管的弯曲褶皱对力电响应性能的影响，我们对基于两种结构的应变传感器都预先进行了 10% 的循环拉伸。在正式测试中，我们对两种薄膜分别施加从 1%、2%、3%...到 10% 的循环应变，每个应变进行 5 次循环，应变施加速率为 20%/min。我们发现，碳纳米管薄膜对于 6% 以下的循环应变只能产生非常微弱且非单调的电学响应。甚至在每次循环中，电阻的最大值反而出现在应变降低为 0% 的位置。这是因为对于已经产生褶皱结构的碳纳米管薄膜，拉伸应变会拉直弯曲的碳纳米管，从而轻微增加碳纳米管之间的接触面积，降低薄膜电阻。当循环最大应变高于 6% 时，薄膜在相对高应变下可以发生碳纳米管彼此分离，搭接点数目下降的过程，因此会在应变最大值处产生第二个电阻峰值，然而对于每一次循环过程，0% 应变下的电阻峰值依然存在，压力传感器在拉伸过程电阻先降低后增加，而应变回复过程则正好相反。因此，碳纳米管的褶皱行为导致了薄膜随应变的电阻非单调变化，从而制约了其应变传感的可靠性。而碳纳米管-石墨烯复合编织薄膜在 1% 到 10% 的所有应变下都可以产生对应变的单调线性响应，表现出更加优异的应变传感性能。我们可以计算出，基于碳纳米管-石墨烯编织薄膜的应变传感器应变灵敏系数为 0.36，与之前报道的碳纳米管-PDMS 体系较为接近。此外，编织薄膜的最大承受应变依然可以在 20% 以上（图 3.13），继承了碳纳米管薄膜优异的可拉伸性，因此在应变传感领域有着广阔的应用前景。

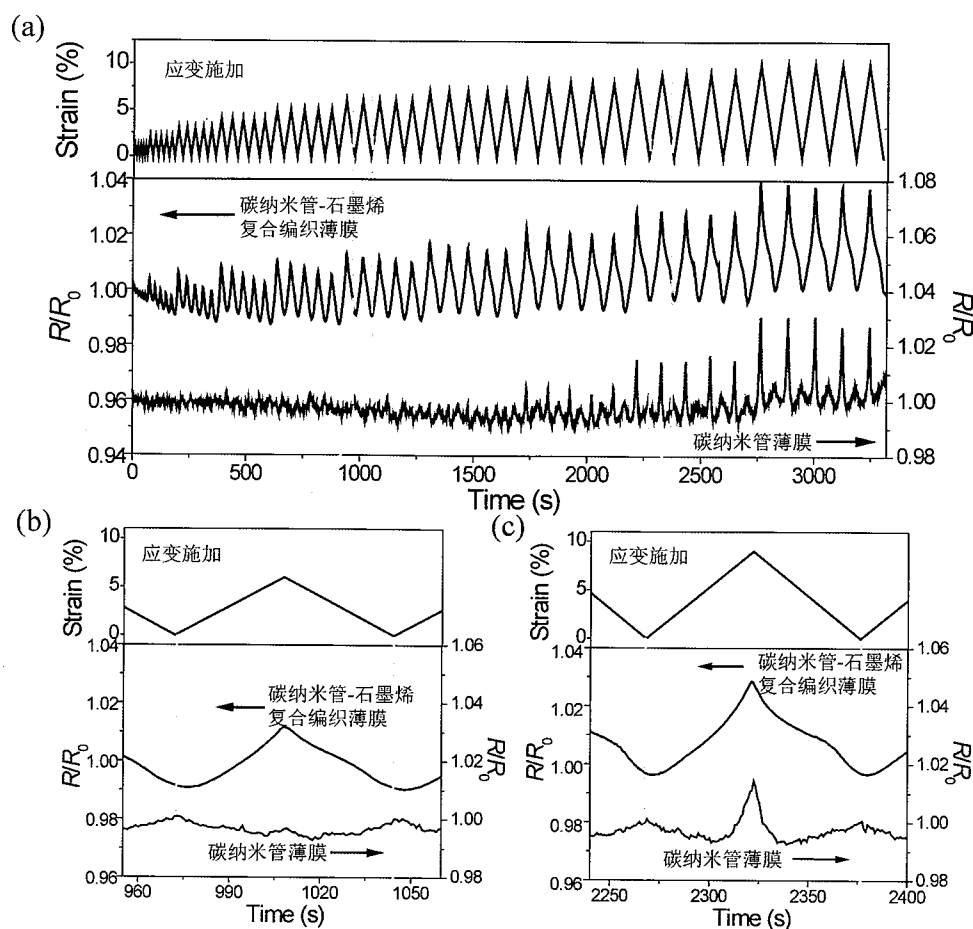


图 3.12 碳纳米管薄膜与碳纳米管-石墨烯复合编织薄膜在循环应变下的电学响应。(a) 碳纳米管薄膜与复合编织薄膜在从 1% 到 10% 连续三角波循环应变过程中的电阻记录。同一应变值下进行 5 次循环测试。(b) 6% 应变单次测试的放大曲线。(c) 9% 应变单次测试中的放大曲线。

Figure 3.12 Resistance response of CNT film and CeG film during cyclic tensile stretch. (a) Resistance recording of a CNT film and a CeG film under continuous triangular waves with increasing peak strain from 1% to 10%. Five triangle wave tests were conducted for each peak strain level. (b) The magnified view of a triangle wave test with the peak strain of 6%. (c) The magnified view of a triangle wave test with the peak strain of 9%.

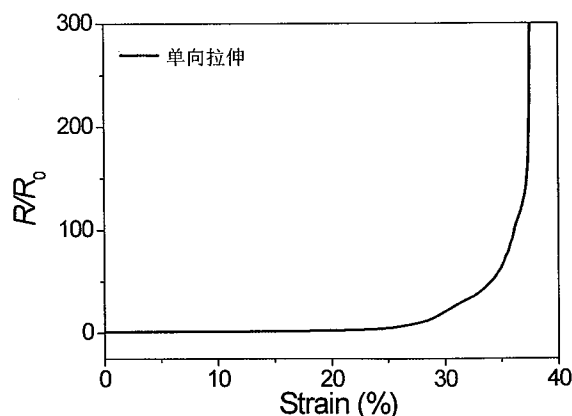


图 3.13 碳纳米管-石墨烯复合编织薄膜电阻随单向拉伸应变的响应。

Figure 3.13 Relative resistance change versus unidirectional strain for CeG.

3.4.3 基于碳纳米管-石墨烯编织薄膜应变传感器的应用

碳纳米管-石墨烯编织薄膜具有优异的应变传感性能，同时又拥有良好的透明度与力学柔性，因此可以被用于可穿戴柔性器件的构建。我们将基于碳纳米管薄膜与碳纳米管-石墨烯编织薄膜的应变传感器分别用于对人体手指运动的检测（图 3.14）。我们发现，基于编织薄膜的应变传感器可以对手指弯曲产生迅速灵敏的电学响应。当手指拉直时，传感器电阻又可以迅速回复原有状态。而基于碳纳米管薄膜的应变传感器对于同样的手指弯曲过程只能产生微弱的反向电学响应，对应于应变电学曲线中褶皱被拉直的阶段。根据碳纳米管-石墨烯编织薄膜应变传感器的电阻变化率可以推算出，手指弯曲过程的最大应变约为 3%，因此这一现象与应变传感性能表征中的结论相一致。此外，我们也制备了基于这种编织薄膜的三通道应变传感器，如图 3.15 所示。我们将三片大小接近的碳纳米管-石墨烯编织薄膜薄膜从上到下转移到 PDMS 基底表面，通过分别的电极搭接获得了三个独立的应变传感元件。将制备有传感器阵列的 PDMS 基底贴附于食指背面，并使中间器件位于关节正中央，上下两器件分别贴附于关节两端的皮肤上。当手指弯曲时，关节处产生最大形变，并带动两边的皮肤产生微弱的拉伸。通过在手指进行五次拉伸-回复循环过程中三个器件的同步测试，我们发现器件的电阻变化与该处所产生的应变大小相对应，说明基于编织薄膜的应变传感器阵列可以对人体运动时不同位置的应变分布进行表征，从而有利于对运动过程更加详尽细致的分析，体现出这种结构在可穿戴力学器件中性能优势。

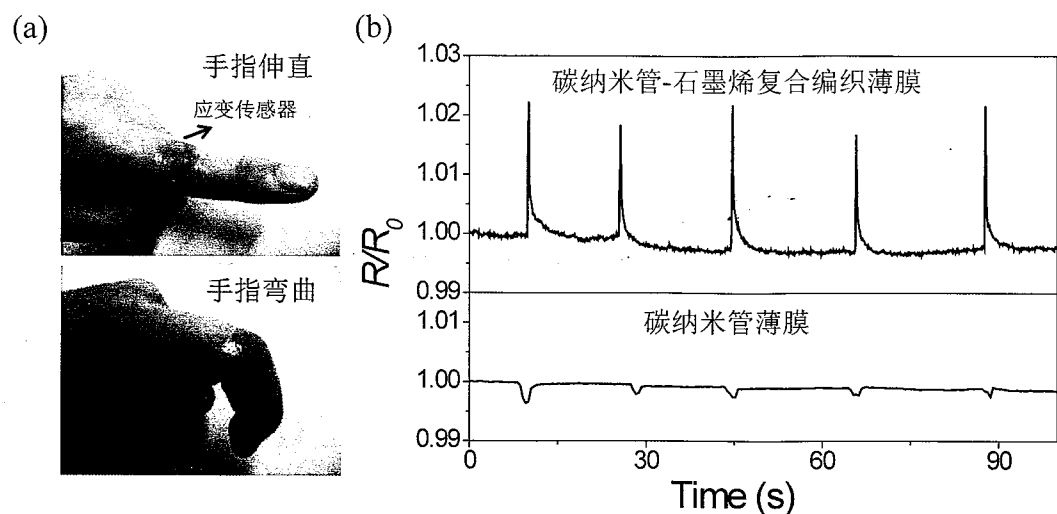


图 3.14 碳纳米管-石墨烯复合编织薄膜应用于运动检测的性能表征。(a) 贴有应变传感器的手指弯曲/拉直状态的光学照片。(b) 基于编织薄膜与碳纳米管薄膜的应变传感器在 5 次手指弯曲回复过程中的电阻记录。

Figure 3.14 Demonstration of the motion sensing application of CeG. (a) The photos of the unbending/bending state of a finger, with the strain sensor adhered on the finger joint. (b) The resistance recording during five bending-releasing process using CeG and CNT network based strain sensor, respectively.

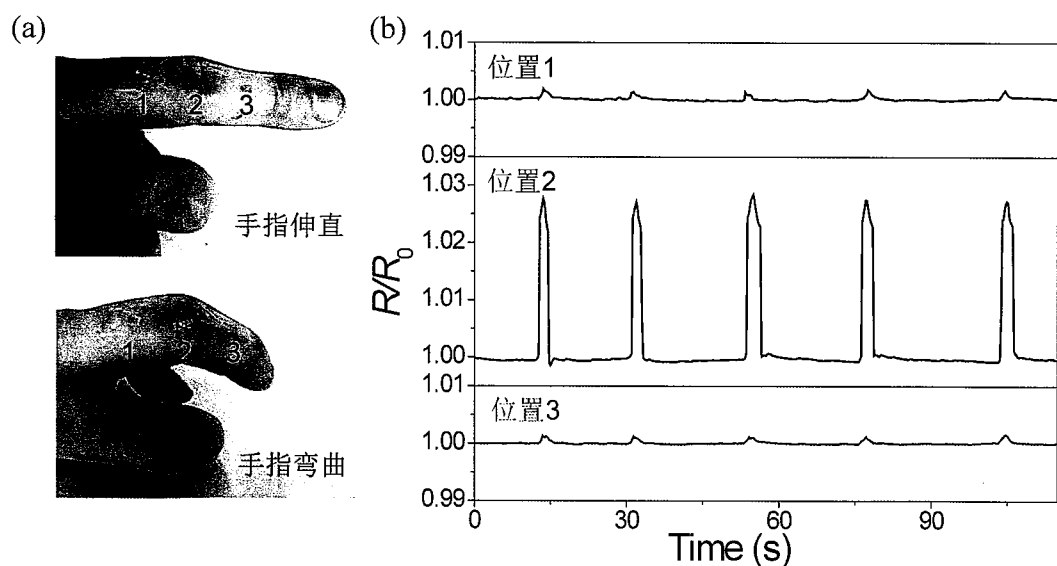


图 3.15 (a) 三通道应变传感器阵列贴附于食指背面的光学照片。三个器件分别由数字标注。(b) 阵列中三个传感器在手指弯曲过程中分别的电学记录。

Figure 3.15 (a) A three-channel CeG strain sensor attached to the dorsal side of the index finger. (b) Resistance changes of the CeG devices at Position 1-3 during five finger bending-unbending cycles.

3.5 结论与展望

在本工作中, 我们通过 CVD 法制备了原位杂化的碳纳米管-石墨烯编织薄膜。结构中, 碳纳米管与石墨烯之间产生了紧密的化学连接。碳纳米管网络构成了结

构的基本骨架,石墨烯的复合有效提高了碳纳米管薄膜的结构刚性,改善了碳纳米管之间的应力传递,通过降低结点处的受力减少了碳纳米管在拉伸下的不可逆滑移,也避免了碳纳米管在循环应变下的弯曲褶皱与薄膜波浪形结构的产生。基于这种编织薄膜的应变传感器可以对应变产生单调线性的电学响应,避免了碳纳米管薄膜在小应变下的反常电阻变化。这种复合结构可以用于对人体关节运动的检测,体现出显著的性能优势,从而在可穿戴与可植入器件的构建中有着广阔的应用前景。同时,本工作也体现出仿生结构设计与智能材料结合对于提升材料性能的重要意义,为复合材料的设计与研究提供了宝贵的参考。

第四章 石墨烯粘接垂直搭接碳纳米管阵列及其应变传感研究

4.1 本章引言

在上一章中，我们制备了无序碳纳米管-石墨烯的复合编织薄膜并获得了单调线性的应变-电阻响应。然而，正如上一章所提到的，这种传感器的灵敏系数只有 0.36，在目前报道的应变传感器中属于较低的水平。而基于无序碳纳米管的应变传感器应变灵敏系数普遍在 0.5 以下^[101,102,104]，因此在对小应变的灵敏检测中受到了严重的限制。无序碳纳米管薄膜应变传感灵敏度低的最主要原因如下：在拉伸应变的初始阶段，拉伸力的法向分量会导致碳纳米管发生转动，进而产生沿拉伸方向的取向。这一过程会很大程度上补偿搭接点的损失与导电通路的下降，从而导致电阻随应变的增加较为微弱。这一过程可以通过对无序碳纳米管薄膜在大应变范围内的应变-电阻曲线（图 4.1）以及形变下形貌的演变（图 4.2）来进行研究。由应变-电阻曲线可以看出，无序碳纳米管薄膜的电阻随应变响应行为主要分三个阶段：微弱响应阶段（0%-3%），低响应阶段（3%-40%）与高响应阶段（40%以上）。在第一阶段，碳纳米管网络主要发生弹性变形，电导损失非常小。通过对比 0%应变与 5%应变时碳纳米管薄膜的形貌，也可以发现这一过程中松弛的碳纳米管被拉直。而后续拉伸过程中明显的两个阶段的存在，也说明了小应变与大应变拉伸时，碳纳米管网络不同的结构响应。通过结构表征可以看出，在 20%应变下，薄膜中碳纳米管产生了明显的沿拉伸方向的取向。而 40%应变下，取向的碳纳米管产生了显著的分离，视野中碳纳米管的密度明显下降。因此，在拉伸应变下，无序碳纳米管网络的取向与分离发生在两个不同的阶段。这一过程也曾在其他报道中有所提及^[104]。

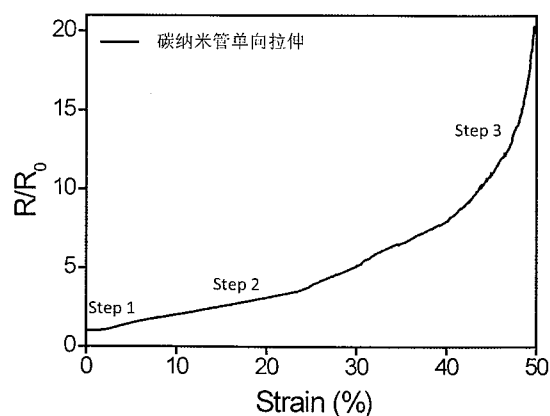


图 4.1 碳纳米管薄膜单向拉伸下应变-电阻变化曲线（电阻变化的每个阶段在图中标注）。

Figure 4.1 The strain-resistance change curve of CNT film under uniaxial tensile stretch (Each step of resistance change is marked in the graph).

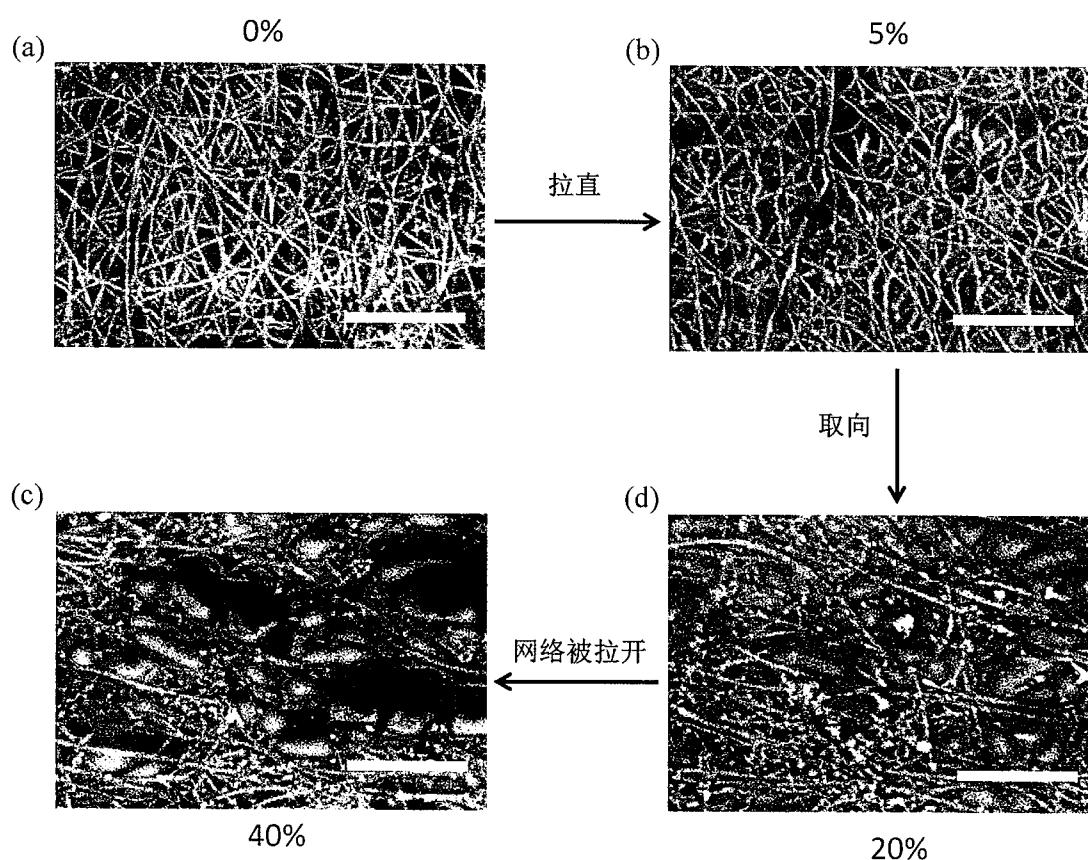


图 4.2 碳纳米管薄膜在单向拉伸不同应变下的 SEM 照片。

Figure 4.2 The SEM image of CNT film with increased strain upon tensile stretch.

由前面的分析可以看出，提高碳纳米管网络应变响应的灵敏度的一种方式是通过调节碳纳米管网络的微观结构，可以避免碳纳米管的取向过程。近年来，定向排列的碳纳米管阵列结构得到了广泛的制备与应用。2002 年，清华大学范守善课题

组将 CVD 生长的竖直碳纳米管阵列进行拉丝，制备了大面积高度定向的水平多壁碳纳米管阵列薄膜^[110]。这之后，许多课题组通过机械刮擦^[106]、高电压^[107]以及催化剂图案化 CVD 生长^[109]等方法，也制备了高度取向的碳纳米管阵列。相对于无序碳纳米管薄膜，碳纳米管阵列结构在取向方向有着更好的导电性与导热性^[153]，在透明导电薄膜^[112]，声音信息存储^[154]等领域有着广泛的应用。另外，将两层碳纳米管阵列进行垂直搭接，可以获得具有电学各向同性的碳纳米管网络^[155]。这种垂直搭接结构在沿两个取向方向的拉伸应变下将不再产生进一步取向，而是发生垂直搭接碳纳米管的分离（如图 4.3）。因此理论上会实现更加灵敏的应变-电阻响应。

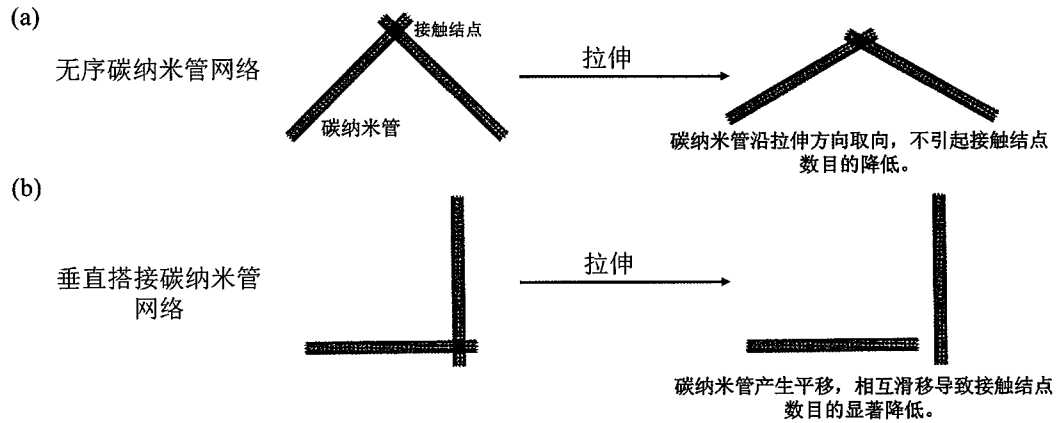


图 4.3 无序碳纳米管网络(a)与垂直搭接碳纳米管网络(b)在拉伸时结构变化示意图及电阻变化机理描述。

Figure 4.3 The schematic of structural change for random CNT network (a) and cross-stacked CNT arrays (b) upon tensile stretch, with the description of resistance change mechanisms.

在本章中，我们对垂直搭接碳纳米管网络的应变传感性能进行了系统的研究，我们发现在转移到柔性基底后，两层碳纳米管阵列之间的应力传递效率远小于基底与下层碳纳米管阵列之间，从而导致结构沿两取向方向拉伸时行为不一致。另外由于整体松散结构导致较低的变形效率，体系应变传感灵敏系数依然较低。我们采用 CVD 法将石墨烯原位复合于垂直搭接碳纳米管网络结构中。石墨烯改善了两层碳纳米管阵列之间的应力传递，从而使结构在沿两个取向方向具有类似的单调线性响应。另外，石墨烯的结合使体系在应变下产生整体的变形，从而使两个取向方向应变传感的灵敏度有了 5 到 10 倍的提高。基于垂直搭接碳纳米管-

石墨烯复合薄膜的应变传感器既可以应用于对声波等小应变的检测,又可以对手指运动等大应变进行可靠的记录。此外我们制备了基于这种复合薄膜的多通道触觉传感器,可以对平面内压力的分布进行表征。

4.2 垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜的制备

采用拉丝法进行大面积碳纳米管阵列的制备目前已经达到了比较成熟的工艺水平。首先通过常压 CVD 法生长出垂直基底的洁净多壁碳纳米管阵列。随后采用连接电动机的夹具从阵列顶端进行抽丝。由于洁净的碳纳米管之间有着较强的范德华作用,因此抽丝过程中相邻的碳纳米管可以首尾相接从基底上脱离。将抽出的碳纳米管连续平铺于目标基底上,可以制备出高度取向的碳纳米管阵列。重复这一过程,将第二层碳纳米管阵列沿垂直方向铺在第一层阵列的上方,即可制备出垂直搭接碳纳米管网络结构。

在制备碳纳米管-石墨烯复合薄膜时,我们采用铜片作为垂直搭接碳纳米管网络的承接基底。通过滴加乙醇溶液,可以提高碳纳米管阵列与基底的作用力,从而防止碳纳米管在 CVD 过程中受气流影响与基底脱离。随后,我们采用与上一章相同的条件将转移有垂直搭接碳纳米管阵列的铜片放入管式炉中,进行石墨烯的生长,从而得到垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜(图 4.4)。

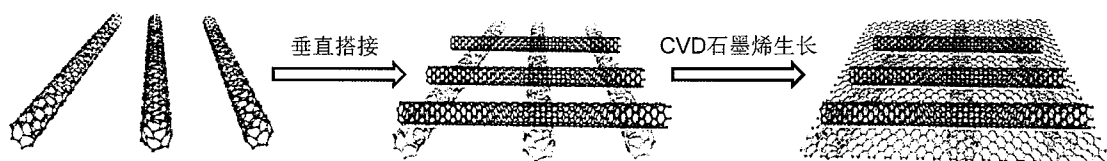


图 4.4 垂直搭接碳纳米管-石墨烯制备过程示意图。

Figure 4.4 The schematic of the preparation process for cross-stacked CNT-graphene film.

由于石墨烯在 CVD 过程中会在铜片表面生长,而垂直搭接碳纳米管阵列又存在这一定厚度,因此我们推断复合薄膜上下表面可能存在着不同的形貌。我们分别从上表面(生长过程远离铜片的一面)和下表面对复合薄膜进行了形貌表征(如图 4.5)。我们发现上层碳纳米管阵列部分嵌入石墨烯内,而下层碳纳米管阵列完全进入石墨烯层中。两层搭接碳纳米管阵列被石墨烯紧密粘连在了一起,这也为薄膜在后续力学测试中表现出的整体性提供了结构上的基础。此外,石墨烯的复合为体系提供了额外的导电通路,薄膜方块电阻也从 1335Ω 降低到 902Ω 。

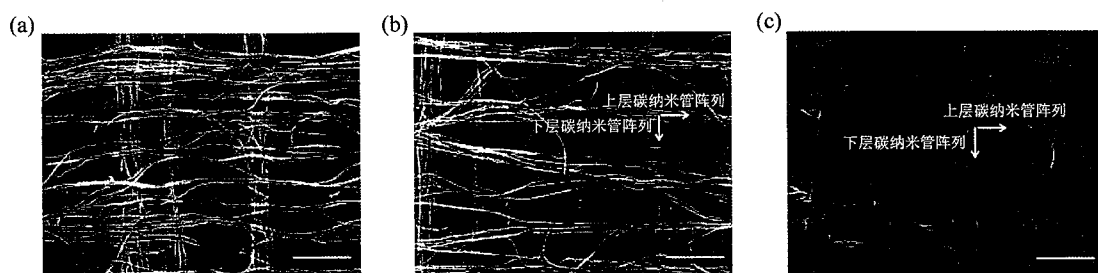


图 4.5 (a) 铜微栅基底上垂直搭接碳纳米管网络的 SEM 照片。(b,c) 垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜从上表面 (b)和下表面 (c)观察时的 SEM 照片。不同碳纳米管层的取向方向用箭头标注。标尺长度：2 微米。

Figure 4.5 (a) SEM image of a cross-stacked CNT film on Cu grid. (b,c) The SEM images of cross-stacked CNT/graphene hybrid film on Cu grid from the view of the top (b) and bottom (c). The alignment direction of different CNT layers is marked by arrows. Scale bar: 2 μm .

垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜有着优异的结构柔性，可以在溶液中自支撑以及共形转移到粗糙基底表面（图 4.6a）。相对于垂直搭接碳纳米管薄膜，复合薄膜结构强度有了明显提升。将水中的垂直搭接碳纳米管薄膜与复合薄膜分别转移到中间镂空的框型基底上，我们发现由于这一过程中碳纳米管薄膜会沿两个取向方向收缩成纤维束，从而失去了薄膜的完整性。这一现象主要是由于垂直搭接碳纳米管薄膜被捞起时，气液界面巨大的表面张力变化所引起。但这也同时说明了薄膜结构松散，刚性不足。而经过石墨烯的复合，薄膜在转移到镂空基底时依然可以保持结构的完整，体现出石墨烯对体系强度与稳定性的提升作用（图 4.6b）。

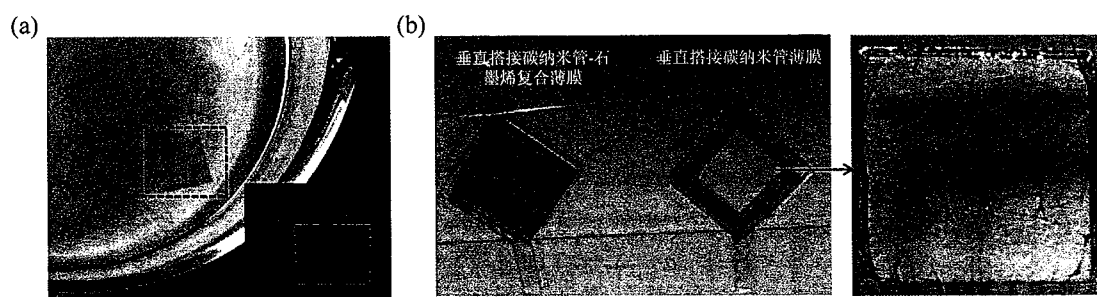


图 4.6 (a) 自支撑的垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜漂浮于水面的光学照片。插图：一片垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜共形转移到树叶粗糙表面的照片。(b) 垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜与垂直搭接碳纳米管薄膜湿法转移到中空基底时的光学照片（左）以及垂直搭接碳纳米管薄膜中碳纳米管产生纤维化收缩的放大照片（右）。

Figure 4.6 (a) The optical image showing a freestanding cross-stacked CNT/graphene film on water. Inset: a cross-stacked CNT/graphene film conformally contacted onto the rough surface of a leaf. (b) The photograph of a cross-stacked CNT film and a cross-stacked CNT/graphene film wet transferred onto a hollowed-out frame (left), with the magnified view of CNT fibrillation for the cross-stacked CNT film (right).

4.3 基于垂直搭接碳纳米管-石墨烯薄膜应变传感性能及其分析

4.3.1 垂直搭接碳纳米管网络的应变传感行为

我们首先研究了垂直搭接碳纳米管网络在循环应变下的结构变化。我们将薄膜转移到 PDMS 基底上，并施加若干次 10% 的循环应变。我们对比了应变沿两个垂直取向方向时薄膜的最终形貌（图 4.7）。当应变方向平行于上层碳纳米管阵列时，循环应变过后上层碳纳米管产生明显的弯曲褶皱。另一方面，若应变方向平行于下层碳纳米管阵列，上下两层碳纳米管都会保持平直。这种各向异性的结构响应来源于整体非对称的层状结构以及两层碳纳米管之间不佳的应力传递。当应变方向平行于上层阵列时，拉伸应变会导致上层碳纳米管的不可逆滑移，从而在应变回复时因其自身的柔性产生弯曲。而当应变方向平行于下层阵列，本应产生弯曲的下层碳纳米管的法向运动同时受到了基底与上层碳纳米管的限制，因此原有形态得以保持。

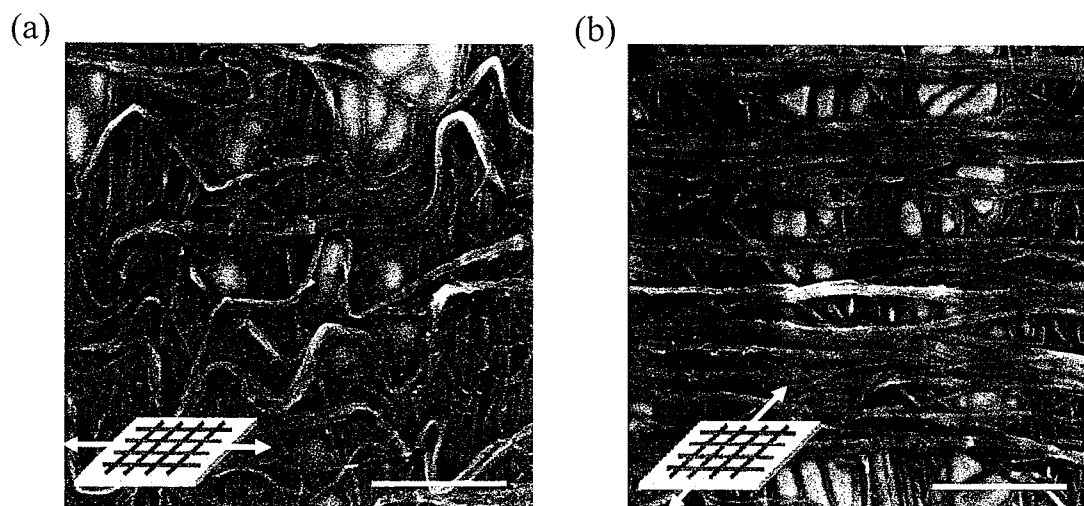


图 4.7 垂直搭接碳纳米管网络在 10% 循环应变后的 SEM 照片。(a) 拉伸方向平行于上层碳纳米管阵列。(b) 拉伸方向平行于下层碳纳米管阵列。标尺长度：2 微米。

Figure 4.7 The SEM image of cross-stacked CNT film after cyclic stretch with 10% strain when the stretching direction is parallel to the top (a) and bottom (b) CNT array. Scale bar: 2 μm .

由于垂直搭接碳纳米管网络应变下各向异性的结构响应，薄膜在沿两个取向方向随应变的电学响应也有着显著的区别。我们分别研究了薄膜沿两个取向方向在 10% 循环应变下的应变传感性能（图 4.8）。当拉伸方向平行于上层碳纳米管阵列，薄膜电阻随应变产生非单调的微弱变化。这与形貌表征中碳纳米管的弯曲褶皱现象相一致。而当拉伸方向平行于下层碳纳米管阵列，薄膜电阻随应变可以产

生单调的变化, 对应于形貌表征中碳纳米管弯曲褶皱的抑制。另一方面, 我们发现沿两个方向拉伸时, 垂直搭接碳纳米管网络的应变灵敏系数分别为 0.22 和 0.62, 相对于无序碳纳米管薄膜并没有产生明显的提高。因此, 由于垂直搭接碳纳米管网络力电响应中的显著各向异性与低灵敏度, 这种结构在应变传感领域的应用受到了严重的限制。

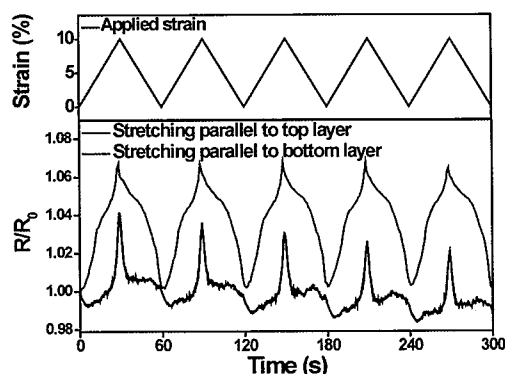


图 4.8 垂直搭接碳纳米管网络在两取向方向连续 5 次 10% 循环拉伸下的电阻记录曲线。

Figure 4.8 The resistance recordings of the cross-stacked CNT film during cyclic stretch with a strain of 10%, with representative 5 consecutive cycles.

4.3.2 石墨烯对垂直搭接碳纳米管网络应变传感性能的改善

我们将垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜转移到 PDMS 基底, 我们对比了 10% 的拉伸应变下垂直搭接碳纳米管网络与碳纳米管-石墨烯复合薄膜的形貌 (图 4.9)。我们发现对于垂直搭接碳纳米管网络, 基底拉伸导致了下层碳纳米管的滑移与上层碳纳米管的侧向分离。我们也可以观察到上层碳纳米管由于泊松效应导致的轻微弯曲 (图 4.9a)。而碳纳米管-石墨烯复合薄膜中, 由于石墨烯使两层碳纳米管紧密结合, 从而导致上层碳纳米管在结点处产生显著的扭曲 (图 4.9b)。此外, 在沿两个取向方向的循环应变下, 垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜都可以保持结构平整, 而不会出现沿拉伸方向的弯曲褶皱 (图 4.10)。

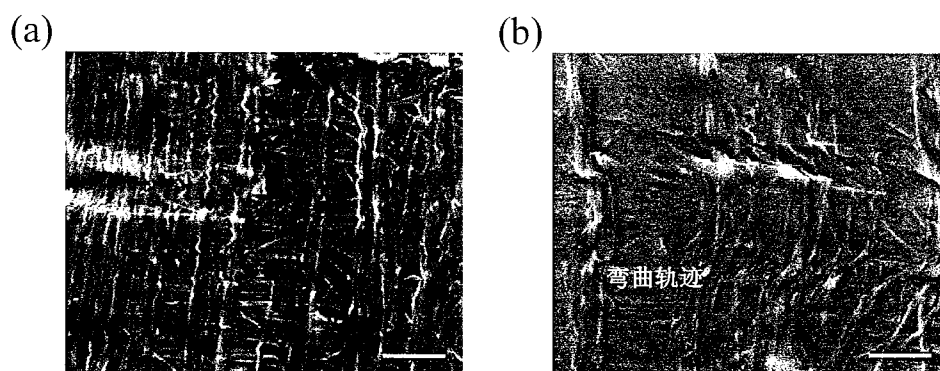


图 4.9 垂直搭接碳纳米管网络 (a)与垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜 (b)在 10%拉伸应变下的 SEM 照片 (拉伸方向平行于底面碳纳米管阵列)。标尺长度: 2 微米。

Figure 4.9 The SEM images of cross-stacked CNT film (a) and cross-stacked CNT/graphene film (b) upon tensile stretch with a strain of 10%, with stretching direction parallel to the bottom CNT array. Scale bar: 2 μm .

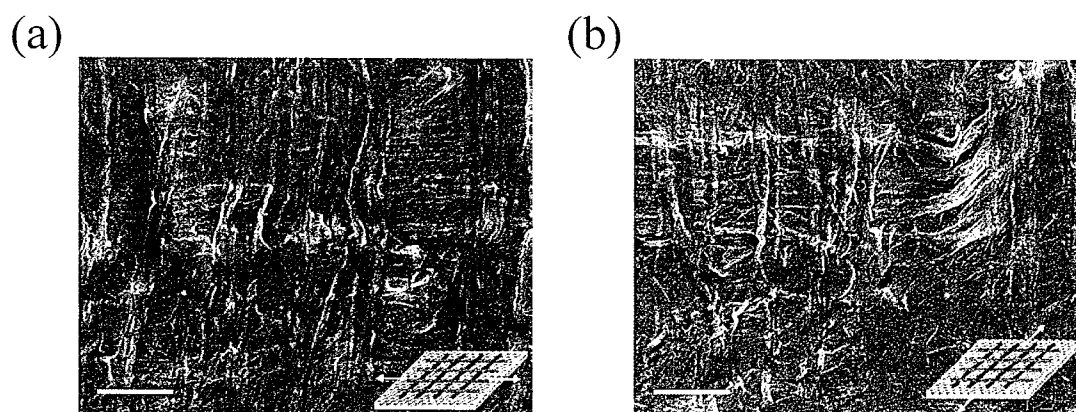


图 4.10 垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜在 10%循环应变下后的 SEM 照片。(a) 拉伸方向平行于上层碳纳米管阵列。(b) 拉伸方向平行于下层碳纳米管阵列。

Figure 4.10 The SEM images of cross-stacked CNT/graphene film after cyclic stretch with 10% strain. (a) The stretching direction is parallel to the upper layer CNT. (b) The stretching direction is parallel to the bottom layer CNT.

我们通过有限元分析法对复合石墨烯提高碳纳米管阵列间的应力传递的现象进行了探究 (图 4.11)。在简化模型中, 垂直搭接碳纳米管网络由构成正方形的四根碳纳米管所代表。碳纳米管的弹性模量设置为 1TPa, 泊松比设置为 0.16。石墨烯复合前, 碳纳米管之间有着近乎光滑的界面。而复合的石墨烯可以与碳纳米管及 PDMS 基底之间形成紧密的分子相互作用。将网络结构转移到 PDMS 基底上, 通过施加 8%的应变, 我们对比了石墨烯复合前后上下两层碳纳米管受到的应力。我们发现石墨烯复合前, 上下两层碳纳米管的应力有四个数量级的差距, 而经过石墨烯的复合, 两层碳纳米管的应力在同一个数量级, 从而说明了石墨烯

对两层碳纳米管阵列应力传递的改善。此外，我们也模拟了垂直搭接碳纳米管网络受到扭曲应力时的结构响应。在没有石墨烯的复合时，下层碳纳米管通过界面剪切力带动上层碳纳米管产生平动。而对于石墨烯复合后的阵列结构，这种扭曲应力会带动上层碳纳米管的弯曲变形，这与我们在 SEM 表征中观察到的现象相一致，从而再一次验证了石墨烯复合后两层碳纳米管阵列的强相互作用。

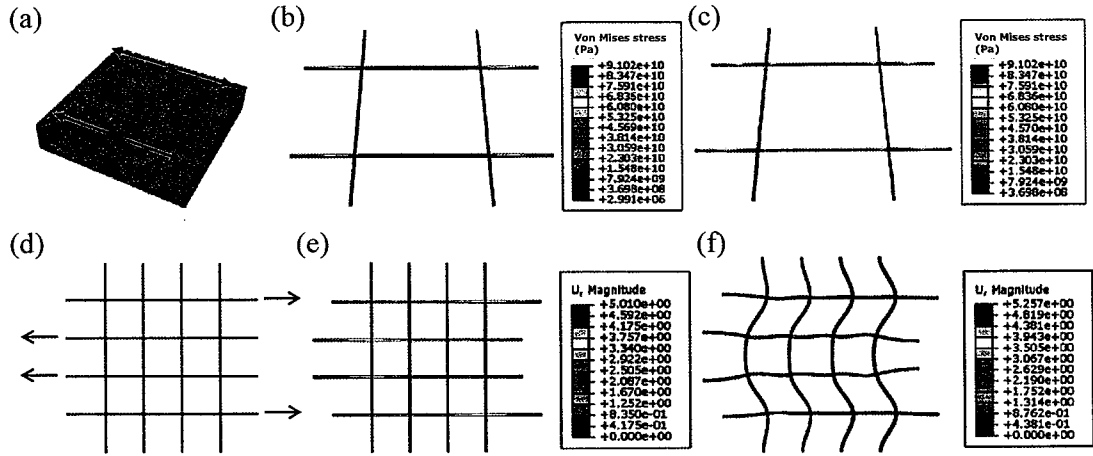


图 4.11 FEA 模型对于应变下碳纳米管网络行为的力学模拟。(a) PDMS 基底上的正方形碳纳米管网络示意图，拉伸方向与下层碳纳米管阵列平行，由箭头标注。(b,c) 正方形碳纳米管网络在石墨烯复合前 (b)与复合后 (c) Mises 应力的分布图。(d) 碳纳米管网络在扭曲变形下的结构模型，用于研究下层碳纳米管的变形对上层碳纳米管的影响。石墨烯复合前后的位移分布如图 (e)与图 (f)所示。拉伸应变为 10%。

Figure 4.11 FEA modeling to simulate the deformation behavior of CNT network. (a) Representative model of PDMS supported square CNT networks, with the stretching direction marked by arrows, which is set to be parallel to the bottom layer. (b,c) The distribution of Mises stress amongst the square CNT network before (b) and after (c) graphene hybridization. (d) Original model to reveal the influence of bottom layer on the upper layer in torsional deformations. Displacement distributions of cross-stacked CNT network and cross-stacked CNT/graphene hybrid upon a tensile stretch of the bottom layer with a strain of 10% are shown in (e) and (f), respectively.

我们进一步研究了垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜沿两取向方向分别的应变传感行为（图 4.12）。在 10% 的循环应变下，复合薄膜沿两个方向都可以产生单调线性的电学响应，灵敏系数分别达到了 2.38 和 2.98，相对于石墨烯复合前分别有 5 倍与 10 倍的提高。两条循环应变-电阻曲线的接近重合表明先前垂直搭接碳纳米管网络的各向异性有了明显的改善。此外，基于复合薄膜的应变传感器可以在 100 次循环应变下保持几乎一致的电学响应，体现了体系优异的工作稳定性。

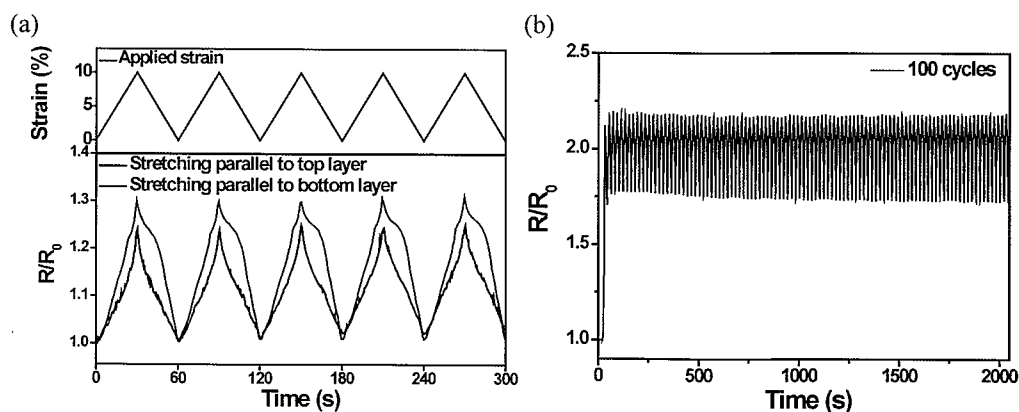


图 4.12 垂直搭接碳纳米管-石墨烯薄膜应变传感性能表征。(a) 垂直搭接碳纳米管-石墨烯薄膜在 10% 循环拉伸下的力电响应。(b) 薄膜应变传感稳定性测试 (通过 100 次 10% 循环拉伸时的电学记录)。

Figure 4.12 The strain sensing performance of cross-stacked CNT-graphene film. (a) The electromechanical response of cross-stacked CNT-graphene film upon cyclic stretch with a strain of 10%. (b) The durability test of cross-stacked CNT/graphene based strain sensor, by cyclic stretching for 100 times with a strain of 10%.

垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜应变传感灵敏度的提升机理目前还没有确凿的证据支持。我们暂时只能给出一种可能的解释。我们把垂直于拉伸方向的碳纳米管认为是结构的导电“桥梁”。在没有石墨烯时,垂直方向的碳纳米管阵列在拉伸下主要产生平动,从而只会产生“桥梁”位置的改变而不会过多影响“桥梁”运输载流子的效率。而石墨烯复合后,拉伸应变导致了垂直方向碳纳米管阵列的弯曲,从而导致了“桥梁”沿垂直方向投影长度的下降,从而降低了载流子的运输性能,产生更加显著的电阻增加。

4.4 基于垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜的应用

经过垂直搭接碳纳米管网络的设计与石墨烯的复合,我们制备了具有较高灵敏度的应变传感体系。而体系本身也继承了碳纳米管薄膜较高的可拉伸性(图 4.13),因此同时适合于对小应变与大应变的检测。前面介绍,声波振动产生的压强在 1 Pa 以下,是一种很小的力学输入。我们将基于垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜的应变传感器粘贴在蓝牙音箱表面,通过手机控制音箱中音乐播放的种类与音量。我们首先通过播放钢琴标准音(A1, 55Hz)对手机每个音量下的所对应的分贝数进行标定,发现分贝数随阶梯音量的增加而线性增加(图 4.14a)。当播放的声音为一段歌曲片段时,传感器的电阻可以随着音乐的抑扬顿挫而发生

上下的波动。音量降低时，传感器电阻波动的幅度有所降低，但是形状几乎保持一致（图 4.14b）。表明了基于垂直搭接碳纳米管-石墨烯薄膜的传感体系对于记录声音波形的可靠性以及对小应变的检测能力。

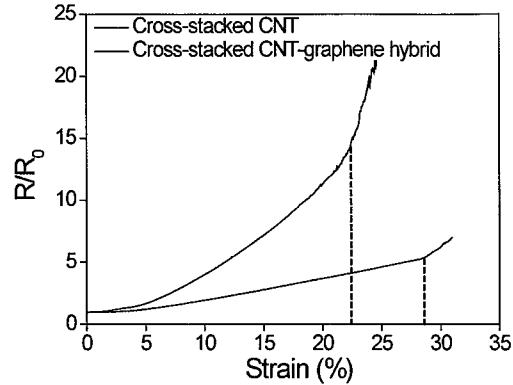


图 4.13 PDMS 基底的垂直搭接碳纳米管薄膜与碳纳米管-石墨烯复合薄膜在单向拉伸过程的电阻变化。虚线代表非线性响应出现的起始应变（复合薄膜约为 28%，碳纳米管薄膜约为 23%）。

Figure 4.13 The resistance recording of PDMS supported cross-stacked CNT film and cross-stacked CNT-graphene film under unidirectional stretch. The dashed line indicates the critical value for non-linear electromechanical response, which is ~28% for CNT film and ~23% for CNT/graphene film.

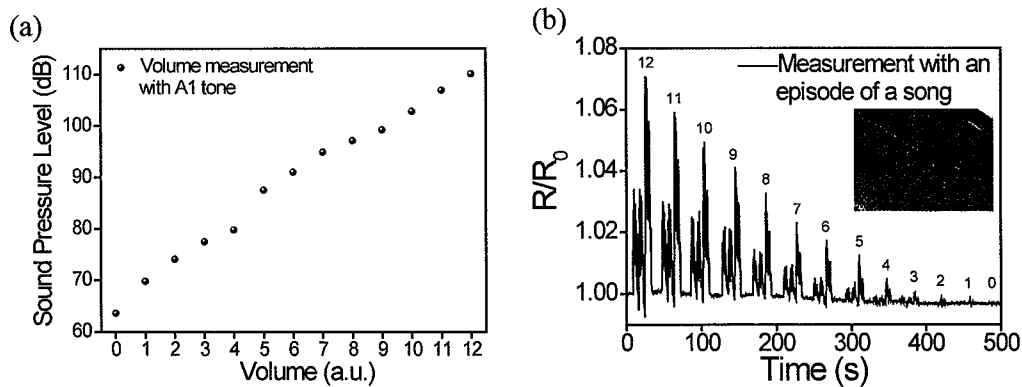


图 4.14 垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜用于声音检测的性能表征。(a) 用国际标准音 A1 (55Hz) 所测试的不同阶梯音量（通过手机控制，从 0 到 12）的声压级。(b) 重复播放一段音乐过程中的电阻记录，每一次相对于前一次声音减低一个阶梯单位。插图：基于垂直搭接碳纳米管-石墨烯的应变传感器贴附于音箱扬声器的照片。

Figure 4.14 The sound sensing performance of cross-stacked CNT-graphene based strain sensor. (a) The measured sound pressure level (SPL, dB) of a standard A1 tone (55Hz) with different sound volumes (controlled stepwise by a mobilephone, from 0 to 12). (b) The resistance recording during the repeated broadcast of a song clip, with the sound volume dropping 1 unit each time. Inset: The photo of a cross-stacked CNT/graphene based strain sensor adhered on the loudspeaker of a soundbox.

基于垂直搭接碳纳米管-石墨烯薄膜的应变传感器也可以对较大的应变进行

稳定可靠的记录。我们将传感器贴附于手指关节表面，在手指发生不同程度弯曲时，传感器的电阻也可以发生相应的变化（图 4.15a）。而在手指进行相同程度的反复弯曲-拉直动作时，传感器也可以对这些过程进行灵敏稳定的记录（图 4.15b）。因此，基于垂直搭接碳纳米管-石墨烯薄膜的应变传感器在大应变检测中也有着不俗的表现。

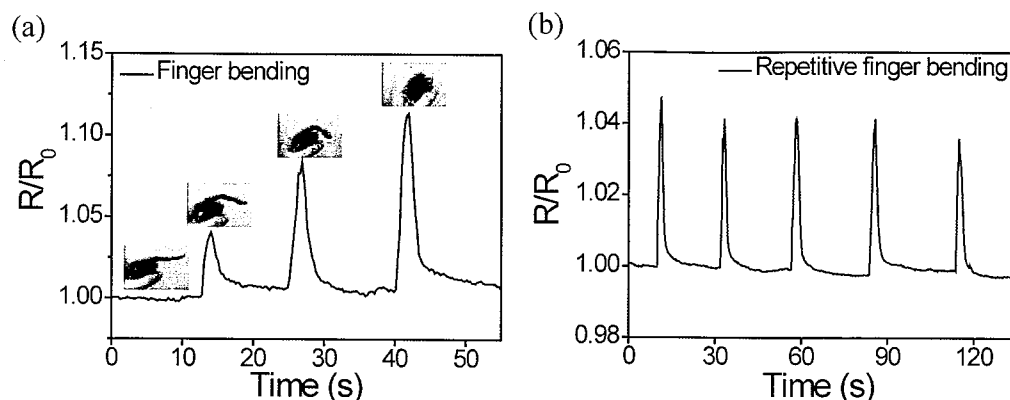


图 4.15 基于垂直搭接碳纳米管-石墨烯薄膜的应变传感器应用于运动检测。(a) 应变传感器在手指不同角度弯曲时的电学响应。(b) 应变传感器在 5 次连续手指弯曲-拉直过程中的电学响应。

Figure 4.15 The application of cross-stacked CNT-graphene based strain sensor in motion sensing. (a) The resistance recording of a cross-stacked CNT/graphene strain sensor during the bending of a finger with different degrees. (b) The resistance recording during five consecutive bending-unfolding processes of the finger.

制备多通道力学检测系统对于电子皮肤的构建非常重要。我们采用漏板印刷的方法，制备了九宫格形状的 3×3 应变传感器阵列（图 4.16）。传感器的形状均为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的正方形，相邻器件的中心间隔为 4 mm 。通过对九通道应变传感器的同步检测，我们可以实时得到平面内压力的分布。例如，我们用手指按压整个阵列结构的中心（图 4.16b 蓝色箭头所示），发现中心位置产生的形变较为剧烈，而相邻的四个器件产生了微弱的形变。而当我们用手指按压右下角四个器件的中心（图 4.16b 棕色尖头所示），则会发现相邻的四个器件产生显著形变，而其他位置的器件几乎没有变化。因此，这种应变传感器阵列结构可以被用于多通道触觉传感系统，从而为人机界面构建提供更加丰富的信息。

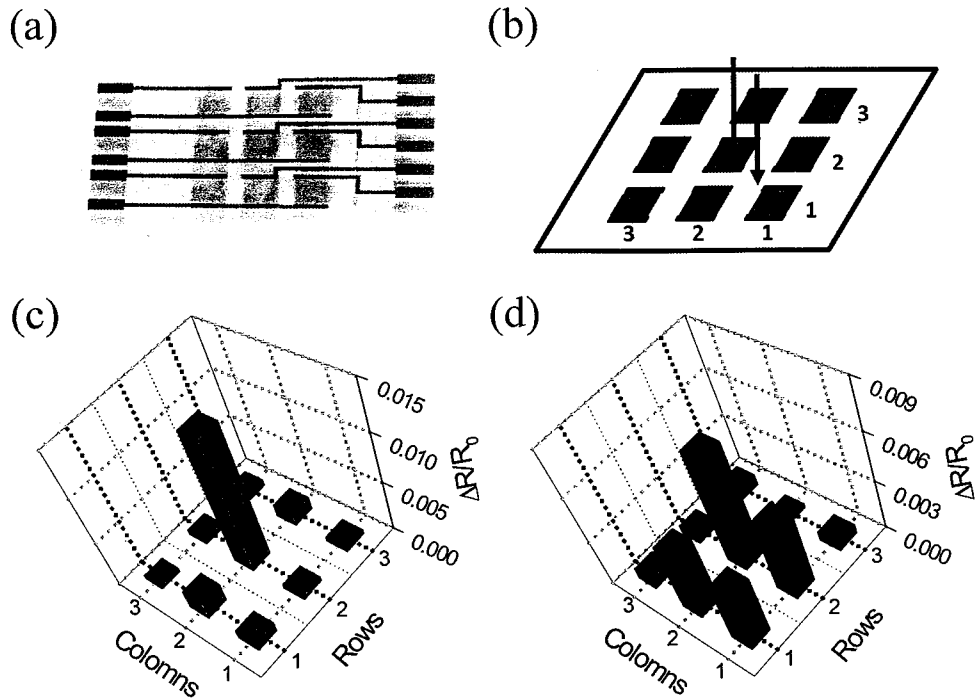


图 4.16 基于垂直搭接碳纳米管-石墨烯的多通道触觉传感阵列。(a) 3×3 触觉传感阵列的照片。(b) 3×3 触觉传感阵列的示意图（包括电极）。手指按压位置由箭头所示。(c,d) 手指如(b)图按压阵列时器件电学响应的平面分布。

Figure 4.16 The application of cross-stacked CNT/graphene film for multichannel touch sensing. (a) The photo of a 3×3 panel of cross-stacked CNT/graphene film. (b) The schematic of the 3×3 touch panel, including the position of electrodes and the representative touch position, indicated by colored arrows. (c,d) The electrical response of the touch panel when a point press is applied, with the correspondence of colors in (b).

4.5 结论与展望

本章中，我们将两层高度取向的碳纳米管阵列沿垂直方向搭接，进而通过 CVD 法进行石墨烯的复合，制备了垂直搭接碳纳米管-石墨烯复合薄膜。石墨烯将两层碳纳米管阵列粘接到一起，从而提高了结构的力学强度与两层阵列间的应力传递。这种复合结构可以沿两层碳纳米管阵列的取向方向都具有单调线性的电学响应，应变传感灵敏度相对于石墨烯复合前也分别有 5 倍和 10 倍的提高。这种复合结构可以同时实现对小应变（声波振动）与大应变（手指弯曲）的可靠检测，也可以用于多通道触觉传感器的制备，在电子皮肤的构建中有着广阔的应用前景。

第五章 基于多级次结构设计提高接触式压力传感器的工作范围

5.1 本章引言

在前面两章的工作中,我们主要针对于平行于器件的拉伸应变的检测。应变传感器对于检测人体运动或物体移动等过程产生的横向变形有着显著的优势。然而,在很多实际力学检测中,力学输入为垂直于器件的正压力。尽管这种正压力也可以导致器件的应变。但正压力产生的应变传感器的变形量相对较低,并且换算方式相对复杂。因此,制备适合于正压力检测的压力传感器可以拓展电子皮肤的功能,实现更加丰富的力学检测。这也是我研究压力传感体系最本质的原因。第一章中我们提到过,接触式压力传感器有着较为简单的传感机理与信号处理方式。近年来,碳纳米管、石墨烯、金属纳米线等纳米材料被广泛用于接触式压力传感器的电极材料,这些材料具备良好的导电性与力学柔性,可以保证压力传感过程中上下电极的充分接触与体系良好的导电性。为了增加初始接触电阻,提高体系的可压缩性与压力传感灵敏度,柔性电极基底需要图案化。常用的图案化方法包括采用微加工方式在基底表面制备圆柱^[31]、圆球^[121]、金字塔^[156]等图形的阵列或采用树叶、丝绸等具有天然微观图形的模板进行结构的复刻。然而,由于电极图案在低压力下即可产生啮合,在此基础上增加压力将主要发生已有接触表面压强的增加,而很难进一步增加两电极的接触面积,从而导致这一阶段电学响应迅速下降到很低的水平。因此,接触式压力传感器的检测范围通常不高。我们发现,大多数接触式压力传感器的线性范围低于 3 kPa (如下表)。而日常按压产生的压强一般在 10 kPa 以上^[58,132],而人体血管收缩压在 13 kPa 到 26 kPa 之间^[157]。这为电阻式压力传感器应用于人体生理活动的检测带来了严峻的挑战。

为了提高接触式压力传感器的工作范围,在柔性电极表面修饰多级次图案被证明是一种很好的方式。具有多级次图案的两层柔性电极接触时,相互嵌合的过程可以从大图形到小图形分步进行,从而大大提高了图形完全啮合所需要的压力。Bae 等人通过微加工刻蚀的方式在铜片表面制备微米级凹坑阵列,进一步通过可控氧化在铜片表面形成纳米级表面褶皱。随后他们将图案化的基底通过 CVD 生长石墨烯,并将未固化 PDMS 倾倒在生长有石墨烯的铜片表面,从而在 PDMS

固化后获得了具有多级次结构的柔性石墨烯电极^[158]。基于这种结构的接触式应变传感器可以在 0-12 kPa 范围内对压力产生线性的电学响应。此外, Shu 等人采用商用具有高斯分布的突起图案的基底制备柔性电极, 将压力线性范围提高到 14 kPa^[159]。尽管这些工作有效提高了接触式压力传感器的工作范围, 但是目前依然缺少一种简单低成本的方式制备具有表面多级次结构的柔性电极。另外, 为了更好覆盖日常压力检测范围, 接触式压力传感器的工作区间还有进一步提高的需求。

在本章中, 我们通过一种简单易行的方式制备了具有多级次结构的接触式压力传感器。我们首先通过具有天然多级次结构的荷叶表面对 PDMS 基底进行图案化, 然后通过喷涂石墨烯溶液完成柔性电极的制备。荷叶的表面图形与石墨烯的层片搭接都提高了表面的粗糙度, 为实现体系优异的压力传感性能提供了结构上的保证。通过这种方式制备的压力传感器在 0-25 kPa 范围内随压力产生 1.2 kPa^{-1} 线性响应, 并且具有低达 5 Pa 的检测极限与高的检测稳定性(高于 1000 次)。通过有限元分析模拟, 我们发现多级次表面结构有利于两电极在压力下产生迅速稳定的压力面积的增加。进而产生相应的电流变化。我们将制备的压力传感器用于脉搏、声音与手指按压的检测, 体现出优异的检测性能。此外, 我们也制备了多通道压力传感器阵列, 从而可以对平面内压力分布进行表征。

5.2 多级次结构压力传感器的制备与结构表征

如图 5.1 中 SEM 表征所示, 天然荷叶表面具有微米级的乳状小凸起与纳米级的绒毛结构。这种天然多级次表面使荷叶具备良好的疏水性与自清洁能力。我们通过两步转移将荷叶上的图案复刻于 PDMS 表面(图 5.2)。首先, 我们将环氧基体与固化剂 3:1 混合均匀, 倾倒入荷叶表面, 在 60℃ 下固化环氧, 取掉荷叶, 可以获得具有荷叶相反图形的阴模板。随后, 我们将 PDMS 前驱体与固化剂以 10:1 混合, 倾倒入环氧阴模板上。由于环氧阴模板为多孔结构, 易贮存气体, 因此 PDMS 的固化过程需要在高真空下进行。经过 60℃ 下 2 小时的固化, 我们可以得到表面具有荷叶图形的 PDMS 基底。随后, 我们在图案化基底表面喷涂石墨烯溶液。这里用到的石墨烯溶液是购买于先丰纳米公司的水性导电石墨烯浆料, 自身具有较高的导电性。溶液中的石墨烯层片为液相剥离的 5 到 10 层的, 横向

尺寸约为 100 nm 的多层薄片(图 5.3), 具备较好的导电性。溶液中的水蒸发后, 石墨烯层片彼此搭接形成一层完整的导电薄膜。薄膜的厚度可以通过调整溶液浓度与喷涂时间来进行调节。由图 5.4 可以看出, 荷叶表面的乳状凸起结构被完整转移到 PDMS/石墨烯表面。而通过对单一凸起结构的放大保证可以看出, 石墨烯层片完全覆盖 PDMS 基底表面, 而层片搭接的结构也进一步提高了结构粗糙度, 使整个表面拥有微米级凸起与纳米级褶皱共存的多级次结构。通过三维共聚焦显微镜的表征(图 5.5), 我们可以得到每个乳状凸起的高度在 7 到 18 微米之间, 而相邻凸起的距离约为 20 微米。

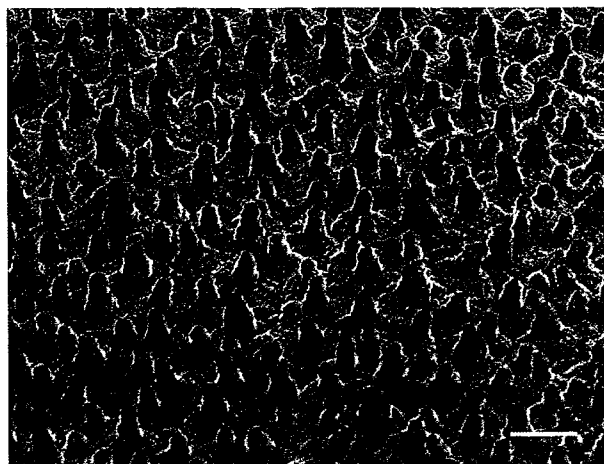


图 5.1 荷叶表面 SEM 照片。标尺长度: 20 微米

Figure 5.1 The SEM image of a lotus leaf surface. Scale bar: 20 μm .

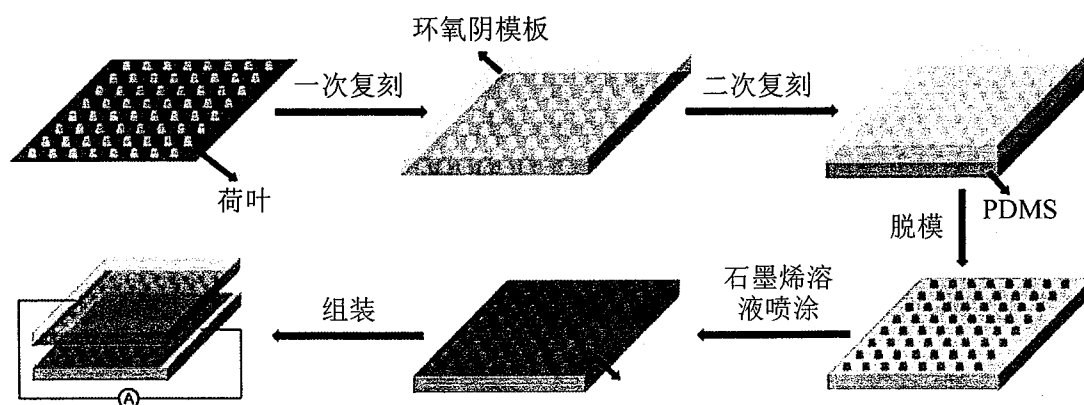


图 5.2 多级次结构压力传感器制备流程图。

The processing flow of the multiscale hierarchical pressure sensor.

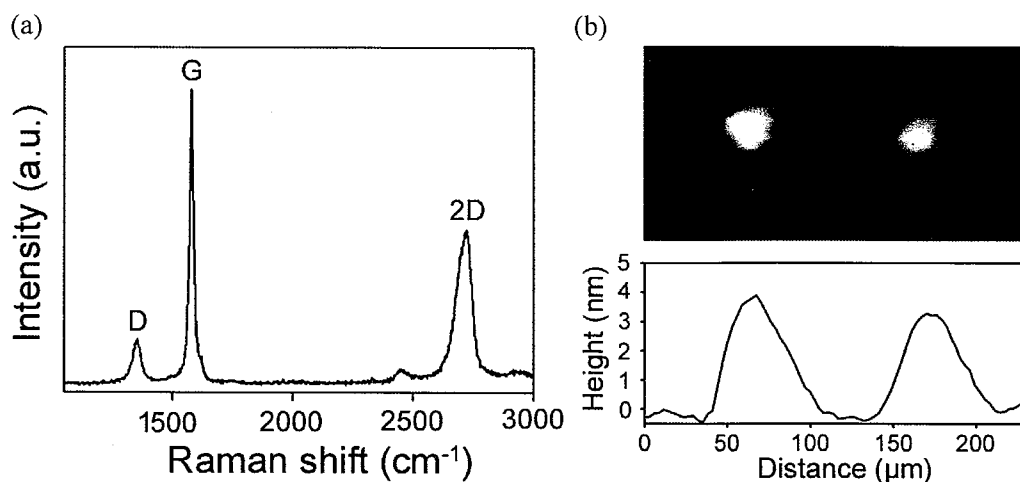


图 5.3 (a) 喷涂石墨烯薄膜的拉曼光谱。(b) 硅片基底上石墨烯 AFM 照片 (上) 以及高度分布图 (下)。

Figure 5.3 (a) The Raman spectrum of spray coated graphene film. (b) Top: AFM image of graphene flakes on SiO₂/Si substrate. Bottom: The height profile of the graphene flakes.

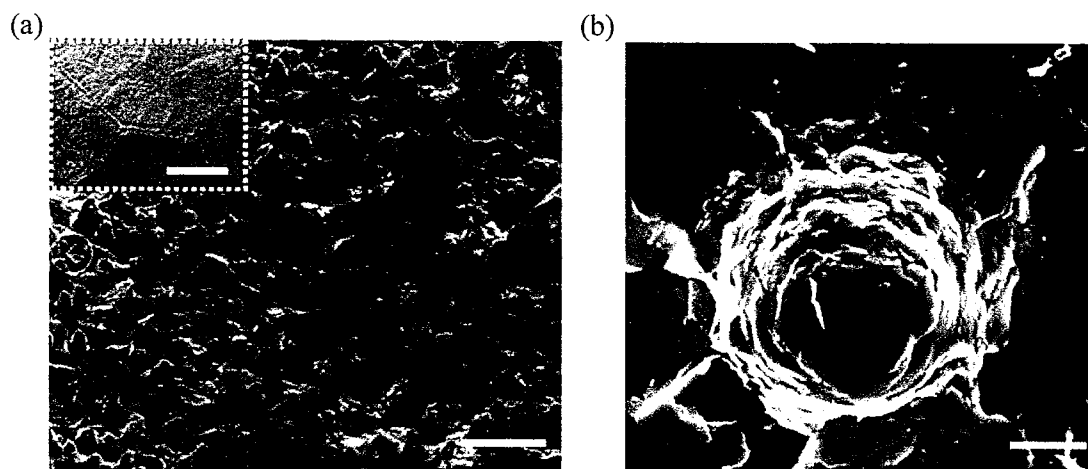


图 5.4 多级次柔性电极形貌表征。(a) 图案化 PDMS/石墨烯表面 SEM 照片。标尺长度：50 微米。左上插图：图案化 PDMS/石墨烯表面光学照片。标尺长度：5 毫米。(b) 图案化 PDMS/石墨烯表面单根柱形凸起的 SEM 照片。标尺长度：5 微米。

Figure 5.4 The surface morphology of a multiscale hierarchical flexible electrode. (a) SEM image of a patterned graphene/PDMS. Scale bar: 50 μm. Inset: Photograph of the patterned graphene/PDMS. Scale bar: 5 mm. (b) SEM image of a single papilla on the graphene/PDMS surface. Scale bar: 5 μm.

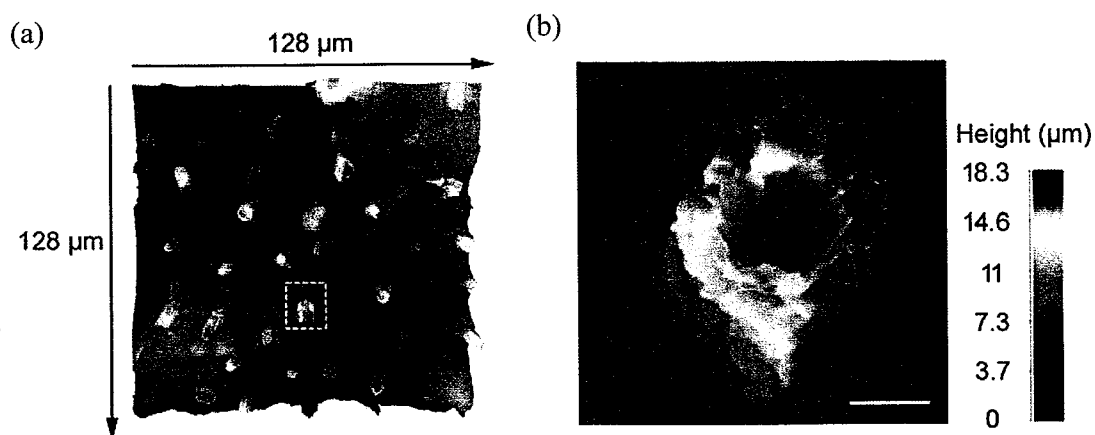


图 5.5 (a) 多级次 PDMS/石墨烯柔性电极表面高度分布图。(b) 单根柱形凸起上的高度分布图 (对应于(a)中虚框内标注位置)。标尺长度: 5 微米

Figure 5.5 (a) The height distribution profile of a hierarchical graphene/PDMS film. (b) Magnified view of a single papilla (corresponding to the position within the white blank in (a)). Scale bar: 5 μm .

5.3 多级次结构压力传感器的压力传感性能

我们通过将两层具有多级次结构的 PDMS/石墨烯柔性电极面对面相接触, 通过两电极间施加 0.2 V 的电压测量流经两电极之间的电流。我们通过预先放置一块薄玻璃片, 保证两片电极的稳定接触。后续压力的施加也是在这个基础上进行。在压力为 0 时, 两电极间的电流传导主要依靠乳状凸起尖端之间的微弱接触来进行。由于接触面积非常低, 带来了很高的接触电阻 R_0 以及很小的电流 I_0 。通过施加垂直于接触界面的正压力, 两层 PDMS/石墨烯柔性电极之间的接触得以改善, 从而产生接触面积与电流的增加。我们定义体系压力传感的灵敏度 $S=(\Delta I/I_0)/P$, 其中 P 为施加的正压力对应的压强, ΔI 为这一压力下流经两电极的电流与初始电流的差值。我们选取了初始接触电阻为 480 k Ω 的压力传感器, 在 0-25 kPa 压力范围内, 选取若干压力值对体系进行压力施加-释放的循环 (图 5.6a,b)。如下图所示, 在每个测试压力下, 这种基于多级次结构的压力传感器的电流都可以迅速随压力的施加而上升, 并在压力释放后回复到原来的电流值。并且电流响应随压力的增加而单调上升。我们研究了电流响应与施加压力之间的关系, 可以计算出这一体系在 0-25 kPa 范围内可以稳定保持 1.2 kPa⁻¹ 的线性电学响应, 线性相关系数高达 0.998 (图 5.6c)。而高达 25 kPa 的压力线性区间, 相对于先前的报道有着显著的提高 (表 5.1)。我们进一步在 1 kPa、5 kPa 和 10 kPa 下对体系施加了 1000 次压力循环, 展示了体系压力传感出色的稳定性 (图 5.7)。

此外, 我们通过将 100 mg 的砝码放置于面积为 2 cm^2 的压力传感器表面来研究体系对小压力 (5 Pa) 的响应行为 (图 5.8)。我们发现体系可以对这一过程产生灵敏并可逆的电学响应, 表明我们制备的压力传感器可以用于对微小压力的可靠检测。

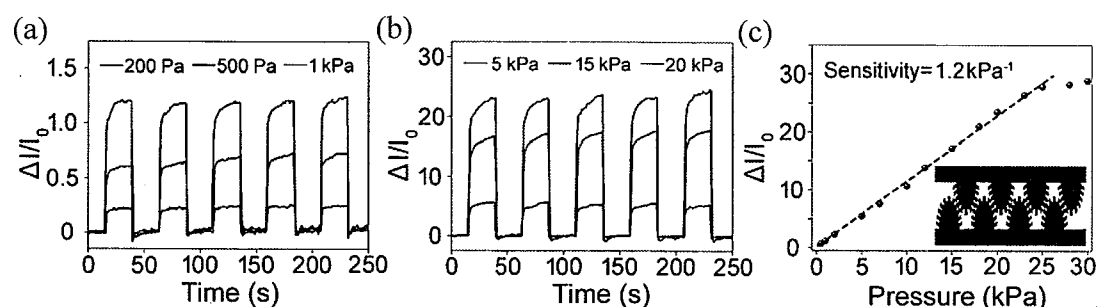


图 5.6 多级次 PDMS/石墨烯压力传感器的性能表征。(a,b) 初始电阻 480 k Ω 的样品在 6 组特定循环压力下的电流响应。(c) 器件 0.2-30 kPa 范围内压力-电流响应的关系。插图: 两层多级次石墨烯/PDMS 电极接触表面的示意图。

Figure 5.6 Pressure sensing performance of patterned graphene/PDMS pressure-sensor devices. (a, b) Real-time current response of a pressure-sensor device with an initial resistance of 480 k Ω . (c) the relationship between applied pressure and current change of the device from 0.2 to 30 kPa.

Inset: Schematic of contact between two hierarchical graphene/PDMS films.

接触式压力传感器报道	线性区间	接触式压力传感器报道	线性区间
Adv. Mater. 2014, 26, 3451–3458	6kPa	Nanoscale, 2016, 8(24): 12105-12112	500Pa
Adv. Mater. 2014, 26, 1336–1342	300Pa	Adv. Funct. Mater. 2017, 1606066	300Pa
ACS nano, 2014, 8(5): 4689-4697	500Pa	Small, 2017, 1702422	Maximum 5kPa
small 2014, 10 (18) 3625–3631	100Pa	ACS Appl. Mater. & Interfaces, 2017, 17499–17507	1kPa
small 2014, 10 (8) 1466–1472	350Pa	ACS Appl. Mater. & Interfaces 2017, 9(43), 35968–35976	300Pa
J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 9594-9602	2kPa	ACS Appl. Mater. & Interfaces, 2017, 9(28): 24111-24117	1.5kPa
Nanoscale, 2015, 7, 8636–8644	14kPa	ACS Appl. Mater. & Interfaces, 2017, 9(17): 14911-14919	500Pa
small 2015, 11 (16) 1886–1891	70Pa	本工作	25kPa

Adv. Mater. 2016, 28, 5300–5306	12kPa		
------------------------------------	-------	--	--

表 5.1 石墨烯-PDMS 压力传感器与先前报道的接触式压力传感器线性区间的比较。

Table 5.1 The comparison of linearity range between as-prepared graphene-PDMS pressure sensor and other reported contact-based pressure sensors.

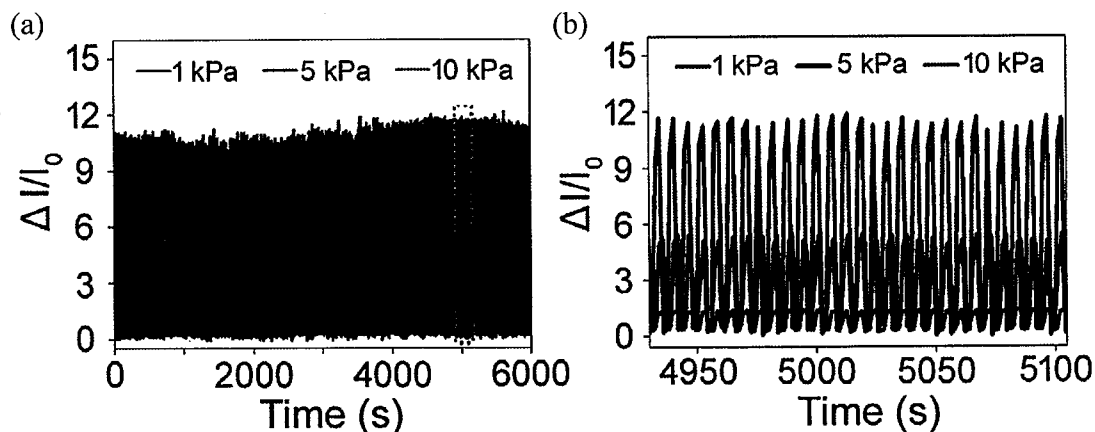


图 5.7 (a) 多级次 PDMS/石墨烯压力传感器在 1 kPa、5 kPa、10 kPa 下稳定性测试 (1000 次循环)。(b) (a) 中虚框内部分的放大图。

Figure 5.7 (a) Stability test (1000 cycles) of the hierarchical PDMS/graphene pressure sensor under pressure of 1, 5, and 10 kPa. (b) Magnified view of the dashed box in (a).

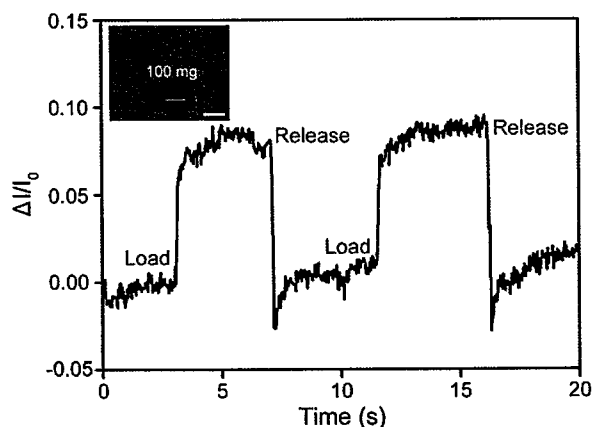


图 5.8 初始电阻为 480 kΩ 的压力传感器对于 5 Pa 压力的响应。左上插图：100 mg 的砝码放置于面积为 2 cm² 的压力传感器上的照片。标尺长度：1 mm。

Figure 5.8 Response of a pressure-sensor device, with an initial resistance of 480 kΩ, to a pressure of 5 Pa. Inset: An image showing a 100 mg mass placed on the pressure-sensor device of ~2 cm² in area. Scale bar: 1 cm.

我们通过改变压力传感器的制备条件,研究了这一体系下压力传感性能的一些影响因素。我们首先通过改变石墨烯溶液的喷涂时间,制备了具有不同初始电阻的压力传感器。我们发现,压力传感器的灵敏度随着初始电阻的升高而下降(图 5.9a)。当压力传感器初始电阻分别为 110、50 和 18 kΩ 时,压力传感器的灵敏度分别是 0.42、0.21、和 0.14 kPa⁻¹。我们通过对结构表征(图 5.9 b,c)来解析体

系灵敏度随初始电阻的降低而下降。对于初始电阻较低的力学传感体系,电极表面的粗糙度有着明显的下降,从而提高了两层电极的初始接触面积,也降低了体系的可压缩性。此外,我们对比了相同石墨烯喷涂时间下 PDMS 表面有无图形所带来的压力传感性能差异。我们发现对于表面无荷叶图形的压力传感器,体系应变传感的灵敏度只有 0.2kPa^{-1} ,只有具备荷叶图形的压力传感器的六分之一(图 5.10)。从这两组对比实验可以看出,电极表面多级次结构对于提高体系应变传感性能有着决定性的作用。

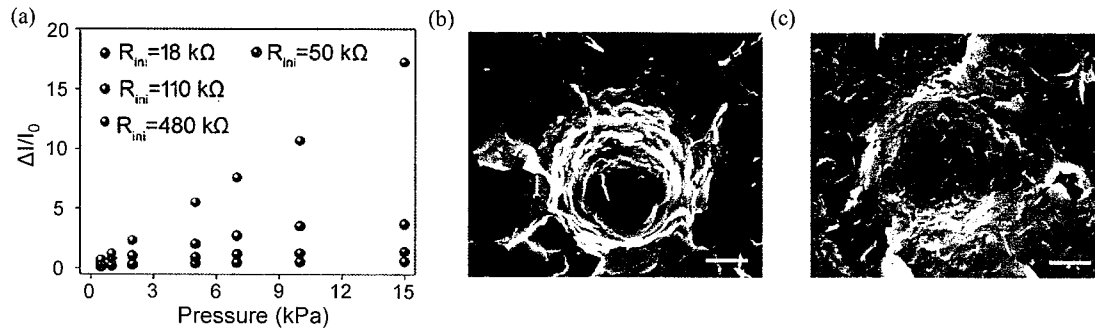


图 5.9 (a) 不同初始电阻的样品压力传感灵敏度比较。(b,c) 初始电阻 $480\text{ k}\Omega$ (b)与 $18\text{ k}\Omega$ (c) 的样品的形貌比较。标尺长度: $5\text{ }\mu\text{m}$

Figure 5.9 (a) Sensitivity of devices with different initial resistances. (b,c) Morphological comparison between pressure-sensor devices with initial resistance of $480\text{ k}\Omega$ (b) and $18\text{ k}\Omega$ (c). Scale bar: $5\text{ }\mu\text{m}$.

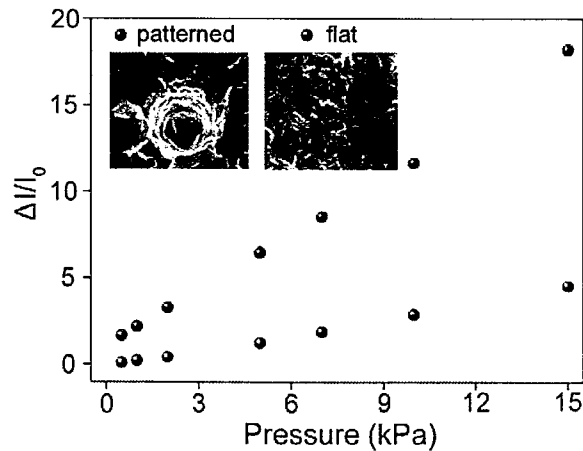


图 5.10 图案化基底与平基底压力传感器的性能比较。

Figure 5.10 Performance comparison between a patterned and a planar pressure-sensor device.

5.4 多级次结构压力传感器的性能提升机理

为了研究体系表面图案对压力传感性能,尤其是对提高压力传感线性范围的影响,我们通过有限元分析法来模拟不同表面结构下体系的变形行为。三维有限元模型如图 5.11a,b 所示。双电极结构中,上表面为三个具有微米尺度新胡克型

弹性的半球,在垂直于界面正压力下与下表面表面两个同样的半球以及相连的平板基底相接触。通过在半球表面叠加纳米尺度的拱顶结构^[160],可以进行多级次结构的构建。模型特征尺寸如图 5-11(c)标志所示。图 5.12 表征了在相同压力下(以 PDMS 的弹性模量与半球大圆面积的乘积归一化),结构具有光滑表面图形与多级次表面图形时上方半球压力分布。在接触式压力传感器的力学模拟中,大家普遍认为流过传感器的电流正比于两电极的接触面积。因此,我们将压强大于 0 的区域(非蓝色的所有区域)定义为形成有效接触的区域,通过外加压力产生接触面积的变化来研究体系压力传感的灵敏度。对于由光滑半球构成的体系,上方半球与下方半球以及底面平板之间形成的是单点接触。压力增加时,上下表面接触面积的增加主要由接触点处的压缩变形所贡献。由代表压强大小的体系颜色变化可以看出,外加压力的提高主要引起了已有接触表面压强的增大。因此,两表面接触面积的增加速率随着压力的增加而产生显著的下降,从而产生显著的灵敏度降低以及压力传感线性的偏移。而对于多级次结构的传感体系,上方半球可以与下方半球及所连平板基底形成多点接触。由于微凸起结构的存在,上下表面的接触结点数目随压力增大而迅速增加,从而产生显著的接触面积变化。另外,由于上下表面接触压力较低且分布较为均匀,接触面积也可以在较大压力范围内产生迅速的增加(图 5.13),从而在压力传感中具有更高的灵敏度与线性范围。

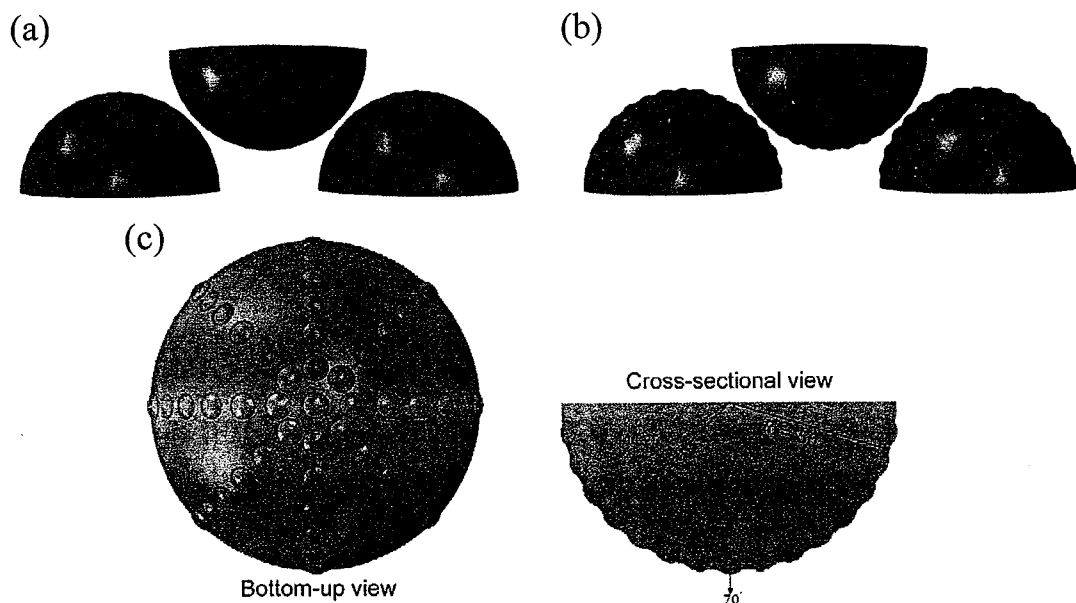


图 5.11 (a,b) FEA 模拟中平面结构 (a)与多级次结构 (b)的接触模型。(c) 多级次图案修饰半球的底面(左)与截面(右)示意图。截面图中有特征尺寸的标注。

(a,b) Schematic illustrations for the contact of the smooth (a) and hierarchical (b) structure, respectively in FEA modeling. (c) Bottom-up (left) and cross-sectional (right) view of the microdome patterned hemisphere, with the marking of characteristic lengths.

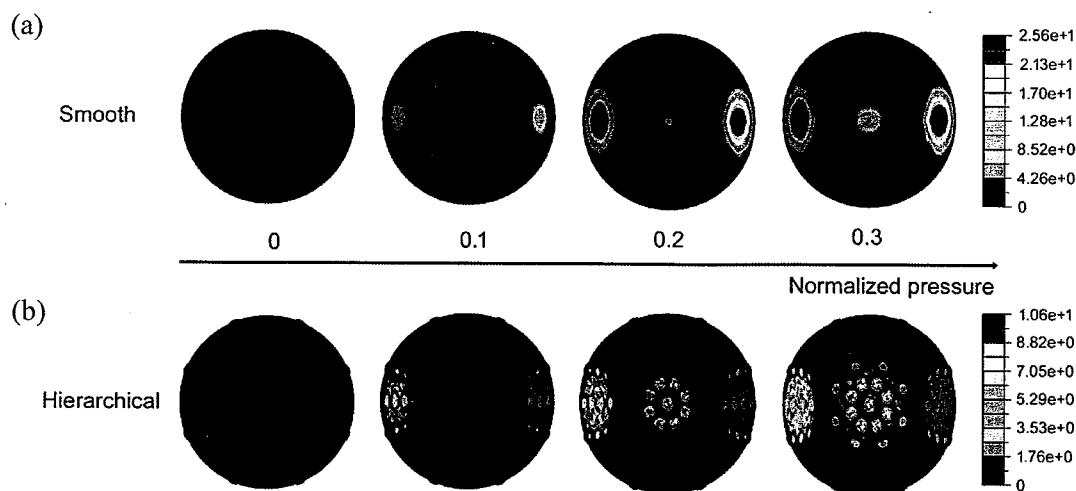


图 5.12 FEA 力学模拟中平滑结构 (a)与多级次结构 (b)的上方半球随施加压力增加时表面压强的分布图。

Figure 5.12 Contact pressure distribution with increased applied pressure for the smooth (a) and hierarchical (b) structure in FEA modeling.

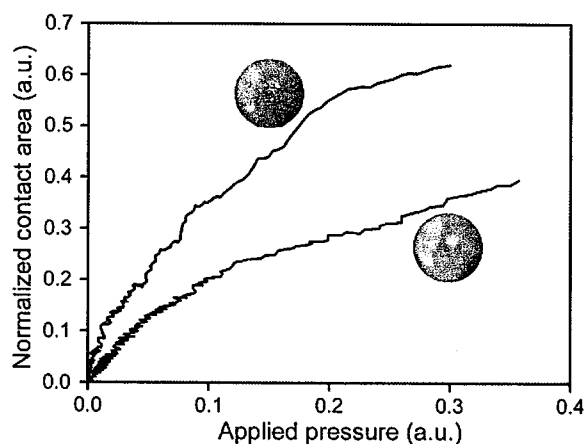


图 5.13 FEA 模拟中平滑结构与多级次结构接触面积随施加压力的变化曲线。

Figure 5.13 Change of contact area of the smooth and hierarchical structures in response to the applied pressure.

5.5 多级次结构压力传感器的应用

由 5.3 节可知, 我们制备的具有多级次结构的压力传感器具有高灵敏度与低检测极限, 因此可以被用于生理健康的实时监测。脉搏检测在医学诊断中有着重要的作用。脉搏的形态可以提供许多关于人体身体状况的信息, 尤其能为心血管疾病的预防提供必要的参考。在本工作中, 我们将制备的压力传感器贴附于手腕表面, 并采用薄胶带进行固定, 可以实时记录人体脉搏的形态 (图 5.14)。通过

测试者静息状态与运动后的脉搏数据的对比,我们可以得到运动前后脉搏速率分别为 78 次/分钟与 93 次/分钟,从而正确显示了运动所带来的新陈代谢速率的提高。此外,单次脉搏跳动的三个阶段,包括主波(P1)、潮波(P2)与重搏波(P3)也可以从电学记录中清晰可见。

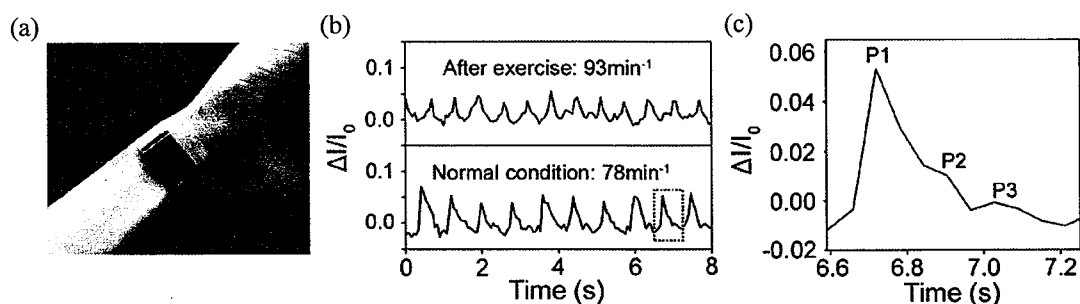


图 5.14 多级次结构压力传感器应用于健康监测。(a) 压力传感器贴附于手腕表面的光学照片。(b) 运动前(下)后(上)压力传感器对脉搏的实时监测。(c) 单次脉搏记录的放大表征。

Figure 5.14 The application of the hierarchical pressure sensor in health monitoring. (a) Photograph of a pressure-sensor device attached on the wrist. (b) Real-time recording of wrist pulses before and after exercise. (c) Magnified view of a single pulse.

此外,这种压力传感器还可以用于对声音的检测与识别。如图 5.15 所示,我们将压力传感器贴在蓝牙音箱的扬声器表面。通过依次播放“NCNST”“Graphene”“Pressure sensor”“Lotus leaf”四个不同的英文单词或短语来研究传感器对不同语音所产生的响应。我们发现,压力传感器电学响应在播放四种不同语音时有着明显的区别。而当我们重复播放五次“Pressure sensor”短语时,传感器将产生可重复的电学响应。因此,这种压力传感体系在语音识别中有着潜在的应用前景。

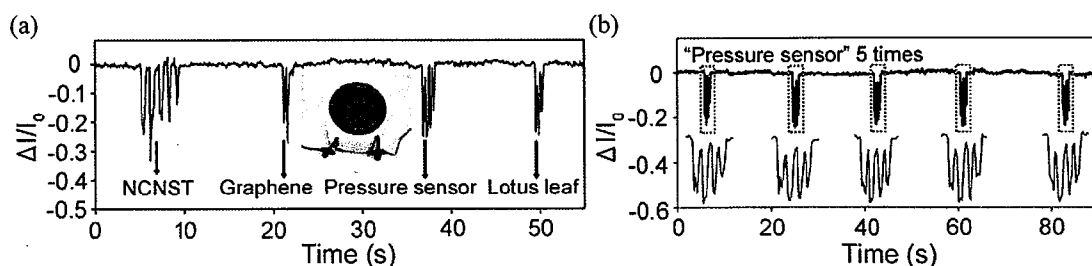


图 5.15 多级次结构压力传感器应用于声音识别。(a) 压力传感器在不同单词或短语的声音下的电学响应。插图: 压力传感器贴附于音箱扬声器的照片。(b) 压力传感器在 5 次重复播放“Pressure sensor”的声音下的电学响应。

Figure 5.15 The application of the hierarchical pressure sensor in sound recognition. (a) Response of a pressure sensor to acoustic vibration by different words. Inset: Photograph of the pressure sensor attached onto a loud speaker. (b) Response of the pressure sensor to repeated phrase

“pressure sensor”.

除了对小应变的灵敏检测,我们也利用体系的高压力检测范围,构建了一个大范围的压力显示体系(图 5.16)。我们将压力传感器与一个发光二极管进行串联。在固定电压下,通过对传感器施加压力,可以增加体系电流,从而使发光二极管的亮度得以提高。我们发现这个体系可以在大范围内通过亮度变化来反映施加压力的大小,相对于电流检测更加方便与直观。此外,手指按压所产生的动态压力变化也可以在这个系统中实时显示。

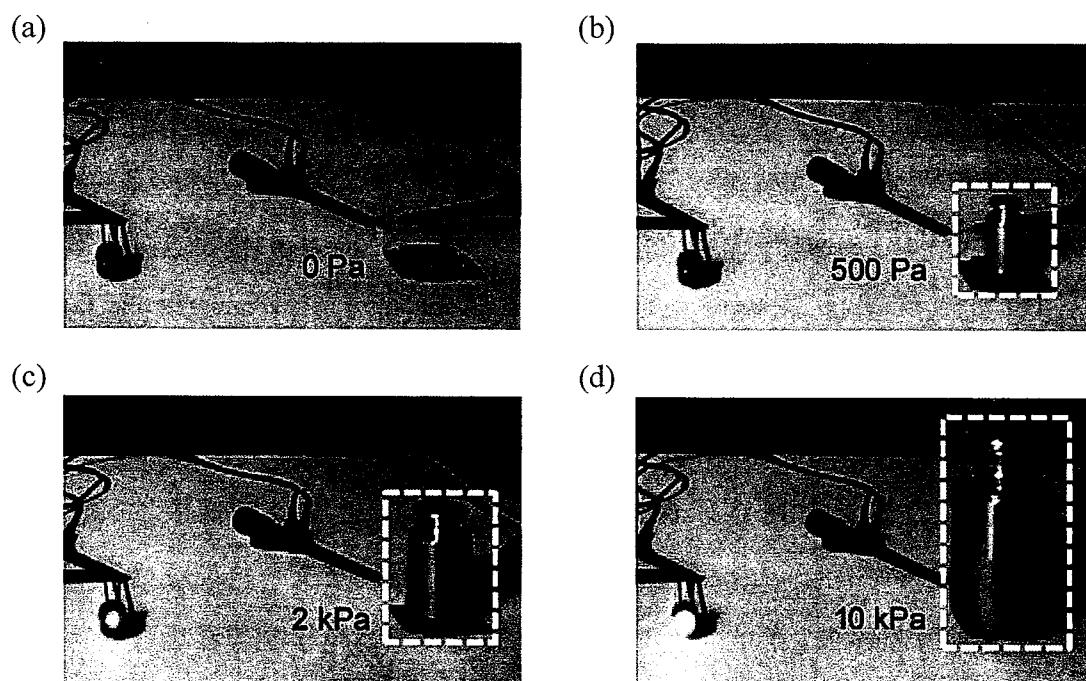


图 5.16 通过压力传感器连接 LED 构建压力显示装置。LED 亮度随压力增加的变化分别于 a-d 所示。

Figure 5.16 Visual detection of the applied pressure by linking a light emitting diode (LED) with the pressure sensor. The brightness of LED with the increased applied pressure is demonstrated in a-d.

在电子皮肤应用中,通过制备传感器阵列可以对平面压力分布进行表征,相对于单一器件可以在检测中提供更加丰富的信息。我们将这种多级次结构压力传感器制备成 3×3 像素阵列结构(图 5.17a)。每个像素点的尺寸为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,相邻像素点的中心距离 4.5 mm 。我们通过漏板印刷的方式,分别在两片 PDMS 基底表面特定位置进行电极的蒸镀以及石墨烯的喷涂,从而使每个传感器像素都能分别从上下两基底引出电极(图 5.17b)。为了评价阵列对平面压力分布的表征性能,我们将不同形状的金属块放置于像素阵列上。这一过程中,金属块可以对覆盖区域的单体传感器产生挤压,进而产生显著的电学响应,而未被覆盖的单体

传感器则保持电流不变。我们发现在放置长方体金属块和圆柱体金属块时，像素阵列都能对金属块的形状进行清晰的显示（图 5.17c）。此外，我们制备的像素阵列也可以用于动态压力轨迹的检测。我们用玻璃棒在阵列表面沿传感器像素写了一个阿拉伯数字“7”。通过对这一过程中每个传感器像素的最大电流响应进行平面分布表征，我们发现得到的点亮像素的形状与实际玻璃棒划过的轨迹相一致（图 5.17d）。因此，传感器像素阵列可以有效解析静态与动态的平面压力分布，从而在复杂运动检测以及触摸屏领域有着一定的应用前景。

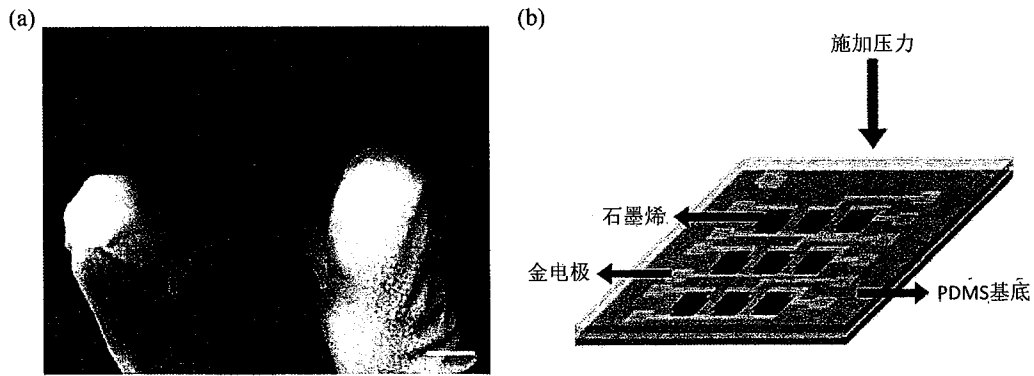


图 5.17 (a) 柔性压力传感器阵列光学照片。标尺长度：5 毫米。(b) 器件阵列的示意图。
Figure 5.17 (a) Photograph of a flexible pressure sensor array. Scale bar: 5 mm. (b) The schematic of the sensor array.

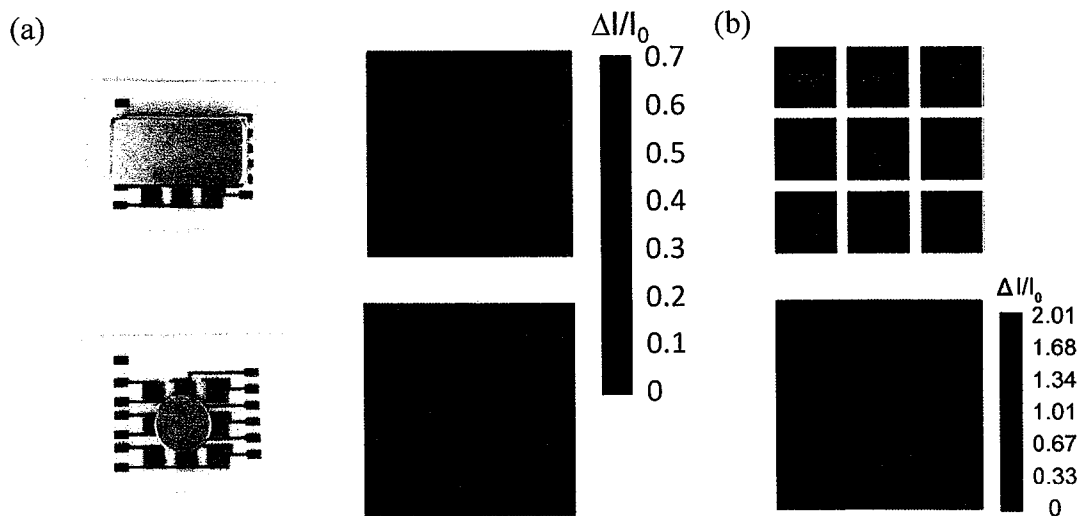


图 5.18 压力传感器阵列对压力分布的表征。(a) 压力传感器阵列在放置长方体（上）与圆柱体（下）金属块时的电学响应。(b) 压力传感器阵列在被划过数字“7”的轨迹过程中最大电学响应的分布。

Figure 5.18 The pressure mapping demonstration of the pressure sensor array. (a) Response of the pressure sensor array to a square (top) and a round (bottom) metal block. (b) The distribution of the maximum electrical response for the pressure sensor array as the number “7” was written on it.

5.6 总结与展望

在本章中，我们采用荷叶模板复刻与石墨烯喷涂的方法，制备了具有表面多级次结构的接触式压力传感器。这种压力传感器可以在 0-25 kPa 范围内对外加压力产生 1.2 kPa^{-1} 的灵敏电学响应。并有着低至 5 Pa 的检测极限与高达 1000 次以上的循环稳定性。因此，制备的压力传感器可以用于对脉搏形态的检测以及对声音的识别。通过将压力传感器与发光二极管串联，可以构建大范围的压力显示体系。此外，基于这个体系的像素阵列结构可以对静态与动态的平面压力进行准确的解析。本章中制备的压力传感器相对于先前报道的电阻式压力传感器，线性范围有着明显提高，而相对于电容式压力传感器与压电式压力传感器，电阻式压力传感器有着更高的灵敏度，简单的结构与电路设计，并对动态与静态压力都有着灵敏的响应。这种低成本，工艺简单，又有着高灵敏度与检测范围的压力传感装置在未来的健康监测与人机界面构建方面有着广阔的应用前景。

第六章 论文总结与展望

6.1 论文总结

基于碳纳米材料的力学传感体系有着低廉的制备成本与优异的性能,是目前电子皮肤研究中的重要分支。尽管这一领域的研究目前集中于碳纳米管与石墨烯两种材料,然而这两种材料的聚集形态,加工与后处理工艺以及基底种类、设计等都可以用于传感器的性能的调控。本论文在对简单碳纳米材料力学传感性能进行系统研究的前提下,以碳纳米材料及柔性器件的制备为基础,通过巧妙设计电学功能材料与基底的结构,制备新型力学传感体系,从而提升已有体系的传感性能,包括灵敏度、检测线性与检测范围等。我们通过有限元分析,系统研究了通过结构设计实现性能提升的机理。同时,我们也尽力挖掘每一种力学传感体系的应用潜能,包括运动检测、声音识别、健康检测与多通道触觉传感器制备等。主要结论如下:

(1) 针对碳纳米管薄膜应变传感体系在循环应变下产生弯曲褶皱以及小应变下因褶皱碳纳米管拉直过程而产生的反常力电响应。我们通过 CVD 法原位制备了无序碳纳米管-石墨烯编织薄膜。通过石墨烯的复合提高碳纳米管网络的结构刚性,从而抑制了碳纳米管在应变下的不可逆滑移与应变回复时的弯曲变形,进而使体系在循环应变下产生单调线性的电学响应。

(2) 针对无序碳纳米管薄膜在应变下沿拉伸方向的取向所带来的低灵敏度,我们通过垂直搭接高度取向的碳纳米管阵列,并采用石墨烯原位复合对两层阵列进行粘接。石墨烯的复合提高了两层碳纳米管阵列的应力传递效率,从而复合薄膜在转移到 PDMS 基底后沿两取向方向对应变都有着单调线性电学响应,灵敏度相比复合前也分别有 5 和 10 倍的提高。

(3) 针对接触式压力传感器普遍线性范围较低的问题,我们采用荷叶模板对 PDMS 基底进行图案化,进而在基底表面喷涂石墨烯溶液,制备具有表面多级次结构的接触式压力传感器。这种压力传感体系在压力下可以分步建立电极接触,从而获得了高达 25 kPa 的线性区间, 1.2 kPa^{-1} 的灵敏度以及 5 Pa 的检测极限。

6.2 研究展望

在碳基电子皮肤领域已有进展以及本论文工作的基础上,我们认为这一研究方向未来应该从以下方面进行发展:

(1) 由于目前力学传感器的传感性能已经达到了很高的水平,也基本可以满足实际的应用需求。因此,一味追求单一力学传感器的极限传感性能意义较为有限。目前,力学传感体系工作的创新点更多的在于材料的创新与应用的拓展。此外,以力学传感性能为工具,通过表征某种材料或体系在应变或压力下产生的结构与电学响应,可以对材料内部结构以及不同组分之间相互作用进行研究,从而为材料制备工艺的优化与复合材料的设计提供重要的参考。

(2) 针对于力学传感器的实际应用场合,通过引入特定功能的材料或元件,赋予体系更加丰富的功能特性,从而拓宽体系的应用范围。目前,将力学传感体系中通过引入电容结构或压电材料实现自发电性能,可以降低体系的能量消耗。通过蓝牙、NFC 等无线传输模块的引入,可以避免体系对导电数据线的依赖,提高体系数据传输的便捷性。通过显示装置的引入,可以更加方便的对压力传感器的检测数据进行读取。此外,通过引入氢键、悬挂键等化学结构,可以在力学传感体系中实现自修复性能,从而提高应用的耐久性。此外,设计轻薄、柔软、透气的结构可以提高可穿戴检测的舒适性,从而利于检测装置的商用推广。另外,目前报道的力学传感器大多针对于体外应用。将力学传感器与植入式电极相结合,可以在内环境检测中提供更加丰富的信息。而用于植入式器件时,体系的生物相容性与生物可降解性也需要加以考虑。

(3) 目前力学传感体系的报道中,运动检测与心率检测是两种常见的应用。而目前商用手环一般也具备这两种功能。然而在传感原理上与力学传感器不尽相同。商用手环一般将刚性检测装置通过机械嵌合的方式集成于柔性腕带上。对于运动检测,商用手环一般通过三维加速度计来完成。结合加速度的记录数据与人体体重、身高、年龄等信息,商用手环可以对人体的运动状况进行分析,得到行走步数、消耗能量等信息。而力学传感装置则可以从关节与肌肉形变的角度,对运动信息进行更加精确的表征。而商用手环对心率的测试是通过主动发射绿光到手腕内,利用腕部血管在脉搏跳动时产生局部反射状态的波动来进行,这种方式

稳定而不会受到运动的干扰,但是只能记录脉搏频率,功能较为局限。而力学传感装置通常可以实现对单次脉动中不同阶段特征的记录,从而有助于较为准确的解析脉搏信息。目前,商用手环采用刚性检测元件最重要的原因是保证长期检测的稳定性。而压力传感器在功能与穿戴舒适度方面有着一定的优势,目前多应用于医学检测中。未来如果能够克服长期检测稳定性不足与信号串扰、噪音较高等问题,压力传感器也是有机会在商用运动、健康监测中占据一席之地的。

(4) 从设计多功能甚至全功能、超功能电子皮肤的角度,后续研究中需要设计在同一体系中集成对多种力学输入进行响应的复合检测系统,并且可以保证信号独立,不发生串扰。此外,可以通过温敏材料与湿敏材料的复合,赋予体系对温度与湿度的响应,从而全方位模拟人体皮肤的功能。通过引入自修复功能,提高电子皮肤对于结构损伤的抗性,最终制备可以用于损伤恢复的人造皮肤假体。在此基础上,可以通过设计神经接口,使皮肤损伤者通过人造皮肤实现感觉功能以及对外界刺激的响应。目前,科学家们已经制备了可以接入人体神经系统的人造假肢^[14]。四肢麻痹者可以通过神经-电极界面对假肢进行控制,通过意念实现拉伸与抓取等动作。然而目前人造皮肤假体还存在着制备工艺复杂、成本高昂以及使用舒适度较低等问题。此外,人工皮肤植入过程涉及到的医疗安全与伦理等问题也不可忽视(前面提到的人工假肢在植入一年后被美国食品及药物管理局要求移除)。因此,植入式人工皮肤的设计、制备与应用依然任重道远。